



UNIVERSITY OF
EASTERN FINLAND

ILMAKEHÄN EPÄORGAANISTA KEMIAA LUKION KEMIAN OPETUKSEN TUEKSI

Henna Porras

Pro gradu -tutkielma
Kemian laitos
Epäorgaaninen kemia
682/2021

Ilmakehän epäorgaanista kemiaa lukion kemian opetuksen tueksi

Porras, Henna Emilia

Ohjaajat: Dosentti Leila Alvila, Dosentti Pipsa Hirva ja Dosentti Kari Sormunen

Itä-Suomen yliopisto, Luonnontieteiden ja metsätieteiden tiedekunta

Kemian laitos, kemian aineenopettajan koulutusohjelma

Huhtikuu 2021

Tiivistelmä

Teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden käytön myötä ihmisen vaikutus ilmakehään on voimistunut erityisesti kahden alimman kerroksen osalta, troposfäärin ja stratosfäärin, joissa sijaitsee suurin osa ilmakehän kaasuista. Ilmansaasteiksi luokitellaan kaasut, joiden pitoisuudet ilmakehässä ovat kasvaneet luonnollista suuremmaksi tai niitä ei ole ilmakehässä alun perin esiintynyt. Ihmisen toiminta on lisääntynyt huomattavasti ilmansaasteiden määrä ilmakehässä.

Kasvaneet ilmansaastepitoisuudet ovat monen ilmastonmuutoksen osailmiön voimistumisen taustalla. Otsonikadossa kasvaneet ilmansaastepitoisuudet ovat lisänneet otsonin hajoamista stratosfäärissä, joka on johtanut otsonikerroksen ohentumiseen. Parhaiten otsonikadon vaikutukset ovat nähtävissä napaseuduilla, joissa otsonikerroksen ohentuminen on voimakkainta alkukeväästä. Kasvihuoneilmaston voimistuminen on puolestaan seurausta infrapuna-aktiivisten molekyylien pitoisuuksien kasvamisesta ilmakehässä. Tämä havaitaan myös ilmakehän ikkunan pienentymisenä. Näitä IR-aktiivisia molekyyliä ovat esimerkiksi hiilidioksidi CO_2 , dityppioksidi N_2O ja troposfäärin otsoni. Happosateissa sadeveden pH on alle 5 ja sen suurimmat aiheuttajat ovat typen ja rikin oksidit, joista muodostuu typpi- ja rikkihappoa. Sekä typpi- että rikkihapon muodostuminen ilmakehässä voi tapahtua useaa eri reaktioreittiä pitkin.

Päätöksenteon ja ilmastonmuutoksen ajankohtaisuuden vuoksi aiheeseen tulee kiinnittää huomiota opetuksessa. Ilmiöiden teorioiden kemialliseen tarkasteluun lukio-opetus tarjoaa soveltuvan tarkkuuden ja taustatiedot. Lukion opetussuunnitelman perusteissa (LOPS2019) ilmiöiden tarkastelua varten tarvittavat taustatiedot ovat hajallaan useassa eri kemian moduulissa. Tämän hajanaisuuden vuoksi tutkielmassa käsiteltävästä teoriasta on koottu opettajien käyttöön lukiotasoiset tiivistelmät otsonikadosta, kasvihuoneilmästä ja happosateista. Lisäksi tutkielmassa tarkastelluista epäorgaanisista ilmansaasteista on koottu taulukko, jossa esitellään kunkin kaasun luonnollisia ja ihmisen aiheuttamia lähteitä sekä niiden kontrollointia.

Atmospheric inorganic chemistry to support high school chemistry education

Porras, Henna Emilia

Supervisors: Docent Leila Alvila, Docent Pipsa Hirva and Docent Kari Sormunen

University of Eastern Finland, Faculty of Science and Forestry
Department of Chemistry, Chemistry Teacher Education Program
April 2021

Abstract

With industrialization and fossil fuels, human influence on the atmosphere has intensified, especially for the bottom two layers. Most of atmospheric gases are in the bottom two layers, the troposphere and the stratosphere. As a result of human activity, air pollution has increased in the atmosphere. Gases whose concentration in the atmosphere has increased or were not originally present in the atmosphere are classified as air pollution.

The intensification of many climate change sub-phenomena has been caused by increased air pollution concentrations. Increased levels of air pollution in ozone depletion have increased the degradation of ozone in the stratosphere, thus depleting the ozone layer. The effects of ozone depletion can best be seen in the polar region, where the formation of the ozone hole is strongest in early spring. The intensification of the greenhouse effect is the result of an increase in infrared-active molecules in the atmosphere, which reduces the atmospheric window. These IR-active molecules include carbon dioxide CO_2 and nitrous oxide N_2O . Ozone also acts as a greenhouse gas in the troposphere. In acid rains, the pH of rainwater is less than 5 and its main causes are nitrogen and sulphur oxides, which form nitrogen and sulphuric acid. The formation of both nitrogen and sulphuric acid in the atmosphere can occur along several different reaction pathways.

Due to decision-making and the topicality of climate change, attention should be paid to the topic in teaching. For chemical examination of the theory of phenomena, high school education provides a suitable accuracy and basis. In the basics of the high school curriculum, LOPS19, the background information needed to look at phenomena is distributed in several modules. Due to this fragmentation, the theory discussed in the thesis has been compiled for teachers with high school-level summaries of ozone depletion, greenhouse effect, and acid rain. In addition, a table of inorganic air pollution examined in the thesis presents the natural and man-made sources of each gas and how the gases can be controlled.

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	1
Abstract	2
Sisällysluettelo	3
Lyhenteet.....	4
1. Johdanto	5
2. Ilmakehä.....	6
2.1 Ilmakehän kerrokset.....	6
2.2 Ilmakehän kaasukoostumus	8
3. Yleisimpiä epäorgaanisia ilmansaasteita	10
3.1. Hiilidioksidi CO ₂ ja hiilimonoksidi CO	10
3.2. Otsoni O ₃	11
3.3. Rikkidioksidi SO ₂ ja rikkiatrioksidi SO ₃	11
3.4. Typpimonoksidi NO ja typpidioksidi NO ₂	13
4. Epäorgaanisten ilmansaasteiden aiheuttamia ilmiöitä	15
4.1 Otsonikato.....	15
4.2 Kasvihuoneilmiö.....	18
4.3 Happosade.....	21
5. Tukea ilmakehän epäorgaanisen kemian lukio-opetukseen.....	24
6. Yhteenveto	26
7. Lähteet.....	27
8. Liitteet	28
Liite 1. Kooste kaasujen lähteistä ja kontrolloinnista.....	29
Liite 2. Opetuskokonaisuus osa 1: Otsonikato.....	31
Liite 3. Opetuskokonaisuus osa 2: Kasvihuoneilmiö.....	38
Liite 4. Opetuskokonaisuus osa 3: Happosade.....	43

Lyhenteet

CFC-yhdiste	Chlorofluorocarbon, Kloorifluorihiihivety, Freoni
DNA	Deoksiribonukleinihappo
GWP	Global-warming potential, Lämmityspotentiaali
h	Planckin vakio
IR-säteily	Infrapunasäteily
LOPS19	Lukion opetussuunnitelman perusteet 2019
MS-tauti	Multippeliskleroosi
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PSC	Polar stratospheric clouds, Stratosfääriset polaaripilvet
RIRF	Relative instantaneous radiative forcing, Suhteellinen hetkellinen säteilyn vahvistuminen
UV-säteily	Ultraviolettisäteily
v	Valon nopeus
VOC	Volatile organic compound, Helposti haihtuva orgaaninen yhdiste

1. Johdanto

Ilmastonmuutos on yksi nykyihmiskunnan suurimpia haasteita, mutta näin ei ole aina ollut. Ilmastonmuutos on kehittynyt ihmisen toiminnan seurauksena ja varsinaisen sysäyksen se on saanut teollisuuden vallankumouksen aikana. Teollisuuden vallankumouksen myötä fossiilisten polttoaineiden käyttö lisääntyi huomattavasti niiden halvan hinnan vuoksi, minkä seurauksena ihmisten päästöt ilmakehään alkoivat kasvamaan eksponentiaalisesti.¹

Ilmastonmuutos on nähty vain ympäristöongelmana 2000-luvulle asti, mutta sen jälkeen tietoisuus ilmastonmuutoksen moninaisista vaikutuksista on lisääntynyt.¹ Tämän myötä ilmastonmuutos nähdään nykyään globaalina ongelmana, josta palautuminen voi viedä yhtä pitkän ajan kuin sen muodostuminen. Vaikka jotkut edelleen näkevät ilmastonmuutoksen tulevaisuuden ongelmana, niin hitaan palautumisen vuoksi päätöksiä sen hillitsemiseksi tulee tehdä nyt. Jotta päätöksiä tulevaisuuden vuoksi voitaisiin tehdä, niin ilmastonmuutoksen kemiaan tulisi perehtyä opintojen aikana.

Pro gradu -tutkielman tarkoituksena on tarjota uutta tutkimustietoa ilmastonmuutoksen osailmiöistä lukio-opetukseen hyödynnettäväksi. Tutkielman teoria voidaan jakaa kolmeen osaan. Ensimmäisessä osassa käydään läpi ilmakehän rakennetta ja kaasukoostumusta normaalia koulutasoa tarkemmin. Toisessa osassa tutustutaan yleisimpiin epäorgaanisiin ilmansaasteisiin, niiden lähteisiin ja ylimääräisen pitoisuuden ehkäisyyn. Kolmannessa osiossa esitellään kolmen ilmastonmuutokseen liittyvän ilmiön (otsonikato, kasvihuoneilmiö ja happosade) kemiaa. Tutkielman lopussa tarkastellaan vielä ilmiöiden teorioiden soveltuvuutta lukion opetussuunnitelman perusteiden (LOPS2019) mukaiseen opetukseen.

Käsiteltyjen ilmiöiden pohjalta on tehty lukiotasoiset tiivistelmät kokoamaan kemian eri moduuleihin liittyviä tietoja yhtenäiseksi kokonaisuudeksi. Tiivistelmät on toteutettu kolmena Power Point -esityksenä, joissa jokaisessa esitellään yksi ilmiö. Lisäksi tutkielmassa tarkastelluista epäorgaanisista ilmansaasteista on koottu taulukko, jossa esitellään kunkin kaasun luonnollisia ja ihmisen aiheuttamia lähteitä sekä niiden kontrollointia. Tiivistelmät ja taulukko ovat vapaasti käytettävissä opetukseen ja ne ovat saatavilla peda.net-sivustolla.¹

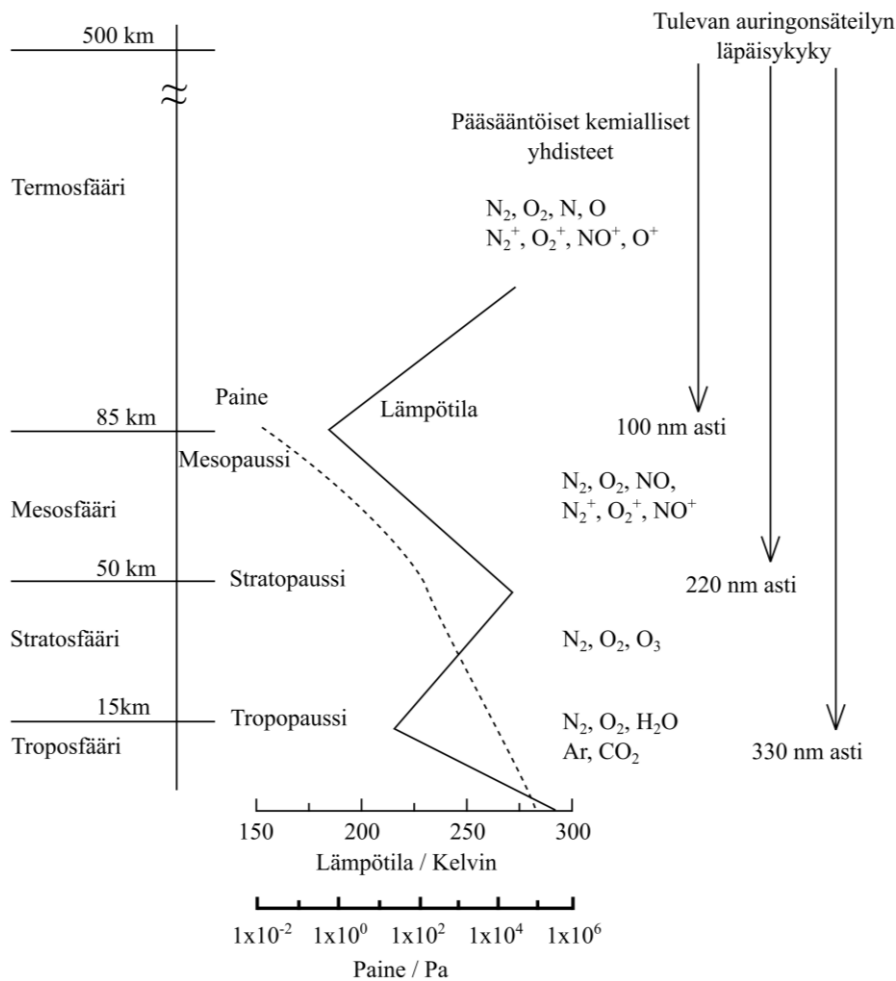
¹ <https://peda.net/p/henna.porras>

2. Ilmakehä

Maapallon ilmakehä on ainutlaatuinen verrattuna muihin planeettoihin, sillä se koostuu erilaisista kerroksista. Myös maapallon ilmakehän kaasukoostumus poikkeaa muista planeetoista sen monipuolisuuden vuoksi. Ilmakehän kaasukoostumus myös vaihtelee kerroksesta riippuen. Suurin osa ilmakehän kaasuista on keskittynyt kahteen alimpaan kerrokseen, troposfääriin ja stratosfääriin.

2.1 Ilmakehän kerrokset

Maapallon ilmakehä voidaan jakaa osiin erilaisten ominaisuuksien perusteella. Yksi tällaisista luokiteluista perustuu lämpötilan muuttumissuunnan vaihtumiseen korkeuden kasvaessa.² Tällä luokittelulla syntyneitä alueita kutsutaan sfääreiksi ja pauseiksi. Sfäärit ovat alueita, joissa lämpötilan muuttumissuunta pysyy vakiona. Paussi on puolestaan alue, jossa lämpötilan muuttumissuunta vaihtuu ennen seuraavaa sfääriä. Sfäärien rajat eivät ole yksiselitteiset, vaan ne vaihtelevat ilmapaineen, sään ja muiden tekijöiden vaikutuksesta. Kuvassa 1 nähdään kaaviokuva sfääreihin perustuvasta ilmake-

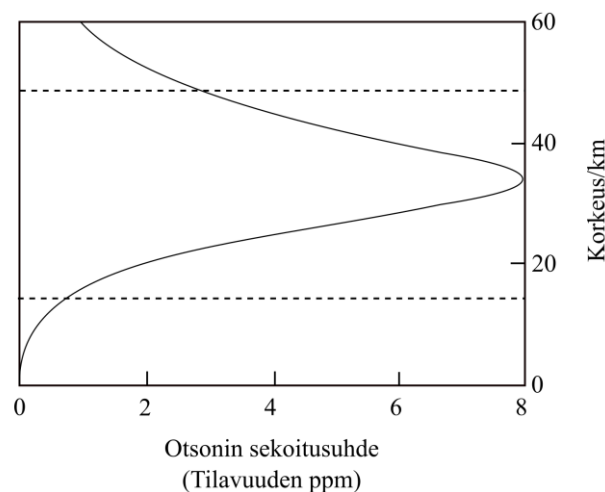


Kuva 1. Ilmakehän kerrokset³

hän osa-alueiden luokittelusta.³ Toisin kuin lämpötila, niin paineen muuttumissuunta ei vaihdu eri sfäärien välillä.

Sfäärijaottelussa ilmakehän alimpana kerroksena on troposfääri, joka alkaa heti maapallon pinnasta ja ulottuu noin 15 km korkeuteen.² Ilmakehän kaasuista suurin osa sijaitsee troposfäärissä ja sen vuoksi paine kasvaa lähestyttäessä maanpintaa.² Troposfääri on kerroksista tutkituin, sillä sen kaasut ja partikkelit vaikuttavat suoraan ihmisten terveyteen, sääilmiöihin ja erilaisiin maaperällä havaittuihin reaktioihin. Troposfäärissä lämpötila laskee ylöspäin mentäessä ja matalimmillaan se on tropopaussissa, johon troposfääri rajautuu.⁴ Tropopaussin kylmäkerros estää kaasumaisen veden pääsyn kerrokseen, jossa se hajoaishi fotolyysin seurauksena hapeksi ja vedyksi.⁴

Tropopaussin jälkeen alkaa ilmakehän toinen kerros, stratosfääri, joka ulottuu noin 50 km:n korkeuteen.² Stratosfäärissä lämpötilan muuttumissuunta kääntyy päinvastaiseksi verrattuna troposfääriin. Toisin sanoen stratosfäärissä lämpötila kasvaa, kun otsoni absorboi aallonpituudeltaan alle 300 nm:n ultraviolettisäteilyä (UV-säteily).⁵ Elämän kannalta välttämätön otsonikerros sijaitsee stratosfäärissä noin 25-30 km:n korkeudella (kuva 2).^{2,6} Nykytekniikasta lentokoneet, televisio- ja radiokommunikaatio hyödyntävät stratosfääriä toimiessaan.⁴ Stratosfääri rajautuu stratopaussiin, josta lämpötila lähtee taas laskemaan noustessa kohti kolmatta kerrosta mesosfääriä.



Kuva 2. Otsonipitoisuus ilmakehässä korkeuden funktiona. Otsonipitoisuus on suurimmillaan otsonikerroksen kohdalla³

Mesosfääri on ilmakehän kolmas kerros, joka ulottuu noin 80–90 km korkeuteen. Mesosfäärissä lämpötila jälleen laskee, kun UV-säteilyä absorboivien molekyylien määrä vähenee korkeuden kasvaessa.⁴ Stratosfäärin jälkeen ilmanpaine laskee erittäin nopeasti ja mesosfäärin yläosassa se on käytännössä olematon. Tämän vuoksi mesosfäärin yläosa voidaan luokitella osaksi avaruutta ja kaasujen on mahdollista karata avaruuteen mesosfäärin yläosasta.⁴ Mesosfäärin päällä sijaitseva mesopaussi on viimeinen paussi, jossa tapahtuu lämpötilan muutossuunnan kääntymisen.

Termosfääri sijaitsee mesosfäärin yläpuolella ja siellä lämpötila jälleen kasvaa. Kuitenkin stratosfääristä poiketen termosfäärin lämpötilan nousu ei selity pelkästään ultraviolettisäteilyn absorboitumisella.⁵ Termosfäärin alaosissa typpi ja happi absorboivat lyhytaaltoista (<100 nm) UV-säteilyä, joka näkyy atomeissa ja ioneissa kineettisenä energiana.^{5,7} Kineettinen energia ei katoa hiukkasista nopeasti, sillä ne pääsevät liikkumaan vapaasti termosfäärin pienen tiheyden vuoksi. Tämän vuoksi termosfäärin lämpötila on hiukkasten nopeuksista johtuvaa kineettistä lämpöä.⁷ Korkeista lämpötiloista huolimatta termosfäärillä ei juurikaan ole lämmittävää vaikutusta.^{4,7} Termosfäärin alaosa, jossa ultraviolettisäteilyn absorboituminen tapahtuu, voidaan joissain yhteyksissä kutsua ionosfääriksi.⁴ Muun muassa radioaallot hyödyntävät ionosfääriä heijastumisessaan.⁴

2.2 Ilmakehän kaasukoostumus

Ilmakehä koostuu erilaisista kaasuista ja partikkeleista, joista suurin osa sijaitsee troposfäärissä. Ilmakehän massasta noin 75 %:a sijaitsee alle 20 km:n korkeudella.⁴ Taulukossa 1 on esitetty osa ilmakehän epäorgaanisista kaasuista ja niiden pitoisuudet ilmakehässä.⁵ Ilmakehän kaasuista yleisimmät ovat typpi ja happi, joita esiintyy kaikissa ilmakehän kerroksissa (kuva 1). Veden pitoisuus ilmakehässä vaihtelee huomattavasti ajan ja maantieteellisen sijainnin perusteella.

Taulukko 1. Ilmakehän yleisimmät epäorgaaniset kaasut⁵

Kaasu	Osuus ilmakehän kaasuista
Typpi (N ₂)	78,1 %
Happi (O ₂)	20,9 %
Argon (⁴⁰ Ar)	0,93 %
Vesi (H ₂ O)	< 4 %
Hiilidioksidi (CO ₂)	0,34 %
³⁶ Ar, ³⁸ Ar	37 ppm
²⁰ Ne, ²² Ne	18,2 ppm
Dityppioksidi (N ₂ O)	0,31 ppm
Hiilimonoksidi (CO)	0,04–0,2 ppm
Otsoni (O ₃)	0,01–0,1 ppm
Typhen oksidit (NO, NO ₂)	0,02–0,5 ppb
Rikkidioksidi (SO ₂)	0,3 ppb

Kaikkia taulukon 1 epäorgaanisia kaasuja esiintyy ilmakehässä luonnollisesti, mutta niiden esiintyvyydet ovat muuttuneet ihmisen toiminnan myötä. Mikäli kaasun pitoisuus on lisääntynyt ilmakehässä syystä tai toisesta huomattavasti luonnollista korkeammaksi, niin kaasua kutsutaan ilmansaasteeksi. Ilmansaasteiksi voidaan luokitella myös kaasut, jotka eivät kuulu luonnollisesti ilmakehään, kuten freonit (CFC-yhdisteet).⁸ Ilmansaasteiden määriä ilmakehässä on pyritty rajoittamaan erilaisilla kansainvälisillä sopimuksilla.

Ilmansaasteet voidaan jakaa primäärisiin ja sekundäärisiin saasteisiin. Primääriset saasteet tulevat suoraan lähteestä ilmakehään, kuten typen oksidit ja rikkidioksidi. Sekundäärisiä saasteita puolestaan ovat saasteet, jotka muodostuvat primäärisistä saasteista ilmakehässä, esimerkiksi typpi- ja rikkihappo.⁸ Ilmansaasteita voi päätyä ilmakehään luonnollista lähteistä (tulivuoret, metsäpalot) tai ihmisen aiheuttamana (liikenteen pakokaasut, tehtaan päästöt, lannoitteet). Yleisimpinä kaupunkialueilta löytyviä ilmansaasteita ovat hiilimonoksidi, typen oksidit ja rikkidioksidi.⁹

3. Yleisimpiä epäorgaanisia ilmansaasteita

Ilmakehässä on useita merkittäviä ilmansaasteita, jotka voidaan jakaa erilaisiin ryhmiin. Epäorgaanisista ilmansaasteista yleisimpiä ovat erilaiset epämetallioksidit. Epämetallioksidien pitoisuudet ilmakehässä ovat nousseet huomattavasti teollistumisen ja fossiilisten polttoaineiden käytön yleistymisen myötä. Esiteltyjen epäorgaanisten ilmansaasteiden lähteet ja niiden pitoisuuksien kontrollointi on koottu liitteeseen 1.

3.1. Hiilidioksidi CO₂ ja hiilimonoksidi CO

Hiilimonoksidi ja hiilidioksidi toimivat ilmakehässä kasvihuonekaasuina.⁸ Hiilimonoksidin määrä ilmakehässä vaihtelee lähteestä riippuen 0,04-0,5 ppm välillä.^{4,5} Hiilidioksidia on ilmakehässä puolestaan kaasusta viidenneksi eniten noin 0,34 %.⁵ Hiilidioksidin määrä ilmakehässä on kasvanut teollisuuden vallankumouksesta lähtien, mutta vuodesta 1950 lähtien hiilidioksidin määrä on lisääntynyt noin 9 miljardia tonnia vuodessa.⁴ Hiilidioksidi kestää ilmakehässä hiilimonoksidia huomattavasti pidemmän ajan. Hiilidioksidin elin-aika on noin 10⁵ vuotta, kun vastaavasti hiilimonoksidin elin-aika on vain 0,3 vuotta.⁴

Kummatkin kaasut päätyvät ilmakehään suurimmaksi osaksi erilaisten palamisreaktioiden tuotteina, niin luonnollisten kuin ihmisten aiheuttamien. Hiilidioksidia syntyy täydellisessä palamisessa, mutta hiilimonoksidi puolestaan on epätäydellisen palamisen reaktiotuote. Luonnollisista lähteistä hiilen oksideja päätyy ilmakehään pääsääntöisesti tulivuorten purkausten seurauksena. Ihmisten aiheuttamana suurin osa hiilen oksideista päätyy ilmakehään ajoneuvojen pakokaasujen ja teollisuuden seurauksena.¹⁰

Hiilidioksidia on luonnollisesti sitoutuneena kalsium- ja magnesiumkarbonaatteina niin maaperään kuin vesistöihin.⁴ Hiilidioksidi ei osallistu fotokemiallisiin reaktioihin, joten poistaminen ilmakehästä riippuu biologisista ja kemiallisista keinoista.⁴ Luonnosta on löydetty 16 erilaista sientä, jotka poistavat hiilimonoksidia ilmakehästä.⁴ Mikäli sienet olisivat jakautuneet maaperään tasaisesti, niin ne pystyisivät poistamaan ilmakehästä viisinkertaisesti vuosittaiset hiilimonoksidipäästöt. Jakautuminen maaperässä ei kuitenkaan ole tasaista kaupungistumisen takia, kun asfaltti ja rakennukset vähentävät luonnonmukaisen maaperän määrää.⁴ Ihmiset voivat omilla toimillaan vähentää hiilen oksidien pääsyä ilmakehään liikennesuunnittelulla, energian säästämisellä sekä kehittämällä parempia ja tehokkaampia polttomoottoreita.^{4,8}

Hiilen oksideista hiilimonoksidi on ihmiselle vaarallisempi ja myrkyllisempi kuin hiilidioksidi.¹⁰ Hiilimonoksidin suurin terveyteen vaikuttava tekijä on sen sitoutuminen hemoglobiiniin heikentäen hapen kuljetusta soluihin.¹⁰ Hiilimonoksidi aiheuttaa kuoleman neljän tunnin altistumisella 0,1 % pitoisuudelle.⁴ Hiilimonoksidin myrkyllisyys kasvaa entisestään vetysulfidin H₂S tai typpidioksidin NO₂ seurassa.⁴

Kasvillisuudessa hiilidioksidin pitoisuuden kasvu lisää fotosynteesin tehokkuutta, mutta maailmanlaajuisella tasolla tämän vaikutus ilmakehän hiilidioksidipitoisuuteen on vähäinen. Hiilidioksidi puolestaan vaikuttaa negatiivisesti kalastukseen, sillä kalat ovat herkkiä merivirtojen lämpötilojen muutoksille. Ilmakehän hiilidioksidipitoisuuden kasvaessa myös vesistöjen CO₂-pitoisuus kasvaa, sillä tämä liukenee paremmin lämpimään veteen. Vesistöjen hiilidioksidipitoisuuden kasvaessa myös vesistöjen happamuus kasvaa.⁴ Hiilimonoksidi puolestaan vaikuttaa negatiivisesti kasvillisuuteen aiheuttaen lehtien irtoamista ja ennen aikaista vanhentumista.⁴

3.2. Otsoni O₃

Otsoni on ilmakehässä sekä välttämätön että ongelmallinen kaasu. Välttämätöntä otsoni on stratosfäärissä, jossa se muodostaa UV-säteilyltä suojaavan otsonikerroksen. Ongelmallista otsoni puolestaan on troposfäärissä, jossa se toimii kolmanneksi suurimpana kasvihuonekaasuna ja on varsin myrkyllistä elolliselle luonnolle.⁹ Eri lähteiden mukaan ilmakehän otsonipitoisuus vaihtelee 0,01-0,1 ppm välillä.^{4,5} Otsonin elinaika troposfäärissä on noin 24 päivää.⁹

Stratosfäärissä otsonia muodostuu happiatomista ja happimolekyylistä. Reaktio vaatii toimiakseen joko korkean lämpötilan tai UV-säteilyä saatavaa energiaa. Jotta UV-säteilyä saatava energia riittää reaktion tarpeisiin, on säteilyn aallonpituuden oltava enintään 260 nm.^{4,9} Troposfäärissä otsoni on lähinnä sekundäärinen saaste, joka muodostuu helposti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (Volatile organic compounds, VOC) ja typen oksidien välisenä reaktiona.¹⁰ Lisäksi hyvin pieni määrä otsonia syntyy ajoneuvojen polttomoottoreissa.

Otsoni on haitallista ja myrkyllistä jo pieninä määrinä. Jo yhden tunnin altistuminen 1,25 ppm pitoisuuksille otsonia voi aiheuttaa hengitysvaikeuksia.⁴ Korkeammat pitoisuudet voivat aiheuttaa muun muassa keuhkopöhön ja kaasujen vaihtumisen heikentymistä keuhkorakkuloissa. Otsoni vaarallisin vaikutus elimistössä voi olla sen kyky hapettaa lipidejä varsinkin E-vitamiinin puutoksen vallitessa. E-vitamiinin puutostila herkistää tappavalle määrälle otsonia helpommin kuin jos E-vitamiinia olisi elimistössä tarvittava määrä.⁴

Otsoni aiheuttaa ongelmia myös kasveissa, joissa ensimmäiset oireet ilmenevät jo 0,08 ppm pitoisuuksissa tunnin jälkeen. Toiset kasvit ovat herkempiä otsonimyrkytykselle kuin toiset ja tämän vuoksi esimerkiksi eräät tupakkakasvit toimivat herkinä indikaattoreina maataason otsonille. Otsonimyrkytyksen oireet näkyvät kasveissa päälimmäisissä lehdissä täplinä, viiruina ja ennen aikaisena kellastumisena. Otsonin myrkyllisyys kasveille voimistuu rikkidioksidin läsnä ollessa.⁴

3.3. Rikkidioksidi SO₂ ja rikkiatrioksidi SO₃

Rikkidioksidi ja rikkiatrioksidi ovat erittäin haposateiden suurimpia aiheuttajia. Rikkidioksidia on ilmakehässä noin 0,3 ppb ja sen elinaika on 3-5 päivää.^{2,5} Rikkiatrioksidia löytyy ilmakehänkoostumus-

näytteistä korkeintaan äärimmäisen pieniä määriä, sillä se reagoi helposti ilmakehän veden kanssa rikkihapoksi.

Luonnollisista lähteistä rikkidioksidia päätyy ilmakehään eniten tulivuorten purkauksista.⁴ Ihmisten aiheuttamat rikkioksidipäästöt on pieniä verrattuna luonnollisiin lähteisiin, mutta ne aiheuttavat ongelmia sillä ne muodostuvat suurimmaksi osaksi pistemäisistä lähteistä. Suurin osa (75-82 %) ihmisen aiheuttamista rikkidioksidipäästöistä on peräisin tehtaista ja voimalaitoksista, joissa poltetaan fossiilisia polttoaineita.^{4,10} Metalliteollisuus on yksi suurimpia rikkidioksidipäästöjä aiheuttavia teollisuuden osa-alueita. Liikenne aiheuttaa rikkioksidipäästöistä lähes 3 %. Toisin kuin rikkidioksidi, niin rikkitrioksidi esiintyy ilmakehässä pääsääntöisesti sekundaarisena ilmansaasteena. Esimerkiksi teollisuudessa poltetusta kivihielestä vain 1-2 % päätyy ilmakehään rikkitrioksidina.⁴ Pääsääntöinen lähde rikkitrioksidilla on fotolytyttinen konversio rikkidioksidista ja hapestä reaktion 1 mukaisesti. Muodostuneen rikkitrioksidin määrään vaikuttaa muun muassa ilman suhteellinen kosteus, valon intensiteetti ja ammoniakkin määrä ilmakehässä.⁴



Liikenteessä syntyneitä rikkioksidipäästöjä voidaan hallita käyttämällä matalarikkisiä energialähteitä tai vaihtamalla energialähde rikkivapaaseen.^{4,8} Polttoaineiden rikkipitoisuutta voidaan pienentää desulfuraation avulla.⁴ Desulfuraatiota voidaan tehdä myös teollisuudessa käytetylle kivihiehellä, jossa puolet rikistä on läsnä pyriittinä FeS_2 ja toinen puoli orgaanisena rikkinä.⁴ Kivihielessä läsnä olevasta pyriitistä voidaan poistaa kivihiehlen jauhamisen ja erilaisten erotusmenetelmien avulla noin 80 %. Orgaaninen rikki kivihielestä voidaan poistaa ainoastaan muokkaamalla kivihiehlen kemiallista rakennetta.⁴ Vaikka desulfuraatio on mahdollinen keino rikkioksidipäästöjen hallitsemiseen, se on kallista.

Rikkidioksidi on vaarallista ihmiselle ja sen vaikutus riippuu konsentraatiosta. Suurimmaksi osaksi altistuminen rikkidioksidille erilaisia hengitysongelmia.^{4,8,10} Pienin havaittava määrä rikkidioksidia vaihtelee 1-5 ppm välillä ihmisestä riippuen. Jo tunnin altistuminen 12 ppm pitoisuudelle aiheuttaa tukehtumisen tunnetta. Yli 500 ppm pitoisuudet rikkidioksidia ovat ihmiselle tappavia jo lyhytaikaisina altistumisina. Suurin sallittu pitoisuus pidentyneelle altistumiselle on 20 ppm.⁴

Rikkidioksidi aiheuttaa ongelmia ihmisten terveyden lisäksi kasvillisuudessa ja materiaaleissa.^{4,8,10} Korkeiden kasvien rikkidioksidimyrkytys on usein ensimmäinen merkki saastuneesta ilmasta, mutta myrkytysoireet ovat vaikeasti havaittavissa.⁴ Kasveissa rikkidioksidin aiheuttamat myrkytysoireet ovat usein muiden tekijöiden kaltaisia, kuten auringonpolttamat, jäätyminen ja vanhentuminen.⁴ Suuret fyysikaalisen aktiivisuuden omaavat kasvit ovat eräitä herkimpiä kasveja rikkidioksidipäästöille. Vahalehtiset kasvit ja havupuut puolestaan kestävät paremmin rikkioksidipäästöjä. Materiaaleissa rikkidioksidi vaikuttaa maaleihin ja metalleihin. Osalla maaleista kuivumisaika kasvaa rikkidioksidin läsnä ollessa ja toiset maalit voivat puolestaan pehmentyä tai haurastua.⁴ Useissa metalleissa rikkidioksidit nopeuttavat korroosiota, varsinkin raudassa, teräksessä ja sinkissä.

3.4. Typpimonoksidi NO ja typpidioksidi NO₂

Typpimonoksidi ja typpidioksidi vaikuttavat ilmakehässä niin happosateiden muodostumiseen kuin otsonikerroksen tuhoutumiseen. Typen oksidien määrä ilmakehässä vaihtelee 0,02-0,5 ppb välillä.⁵ Typpimonoksidin keskimääräinen elinaika ilmakehässä on noin neljä päivää puhtaassa ilmassa ja pienenee muutamaan tuntiin saastuneilla alueilla.⁴ Sekä typpimonoksidilla, että typpidioksidilla on taipumus esiintyä dimeereinä (reaktiot 2 ja 3), mikäli niiden konsentraatiot ovat riittävän suuret.⁴



Sekä typpimonoksidi että typpidioksidi ovat primaarisia ilmansaasteita, mutta NO₂:a voi myös muodostua sekundäärisesti NO:sta (reaktio 4). Typpidioksidin fotolytyttinen hajoaminen tarvitsee tapahtuakseen valoa, joka on aallonpituudeltaan enintään 400 nm. Tästä johtuen typpidioksidin hajoamisreaktio lisääntyy suhteessa sen muodostusreaktioon, kun nouseaan ilmakehässä ylöspäin.³ NO-päästöjen syntyessä muodostuu myös aina typpidioksidia.⁴ Typen oksidit voivat muodostua joko suoraan ilmakehän tuestä ja hapestä (reaktio 5) tai tyypeä sisältävien orgaanisten yhdisteiden korkean lämpötilan (yli 1200 °C) palamisreaktioiden tuotteina.⁴ Ihmisten aiheuttamana suurin osa NO- ja NO₂-päästöistä syntyy liikenteessä fossiilisten polttoaineiden palamisreaktioiden seurauksena. Luonnossa typen oksideja muodostuu muun muassa metsäpaloissa, ukkosilla ja maaperässä erilaisten biologisten reaktioiden seurauksena.^{4,6,8,10}



NO on väritön kaasu ja NO₂ on puolestaan punaruskeaa kaasua, joka haittaa näkyvyyttä merkittävästi saastuneilla alueilla. Typpimonoksidi ja typpidioksidi ovat kumpikin eräitä ilmakehän reaktiivisimpia yhdisteitä, jonka vuoksi niiden määrää ilmakehässä tulee hallita. Typen oksidien pitoisuutta voidaan hallita karkeasti jaettuna kahdella eri tavalla, joko hillitsemällä niiden pääsyä ilmakehään tai poistamalla jo ilmakehässä olevia kaasuja. Ilmakehään pääsevien typen oksidien määriä voidaan parhaiten hillitä pienentämällä reaktiolämpötilaa, jolloin reaktionenergia ei riitä niiden muodostumiseen. Liikenteessä myös pakokaasujen uudelleenkierrätys vähentää muodostuneiden NO:n ja NO₂:n määriä.⁸ Jo ilmakehään päätyneitä typen oksideja voidaan poistaa typpihappona, nitraatteina ja orgaanisena typpinä. Näistä kuitenkin typpihapon muodostuminen on hidas prosessi, jonka vuoksi se ei ole merkityksellinen typen oksidien poistamistapa.⁴

Typpidioksidin aiheuttamien näkyvyyshaittojen lisäksi sekä NO₂ että NO ovat myrkyllisiä ihmisille. Myrkyllisyydestään huolimatta typpimonoksidi ei ole aiheuttanut tunnettuja kuolemantapauksia. Elimistössä NO käyttäytyy hiilimonoksidin tavoin sitoutuen hemoglobiiniin estäen hapen kuljetuksen. Erona hiilimonoksidin käyttäytymiseen on se, että typpimonoksidin sitoutuminen hemoglobiiniin on reversiibeli reaktio ja voi poistua elimistöstä ilman NO-pitoisuuden pienentyessä.⁴ Typpidioksidi on

typpimonoksidia neljä kertaa myrkyllisempi. NO₂-myrkytyksen oireet vaihtelevat altistumisen keston ja typpidioksidipitoisuuden mukaan. NO₂-myrkytyksen oireet vaihtelevat hengitysongelmista erilaisiin ärsytyksiin ja mahdollisiin kroonisiin sairauksiin. Altistuminen 500 ppm pitoisuudelle viikon ajan voi johtaa NO₂-myrkytyskuolemaan.⁴

Luonnossa typen oksidit aiheuttavat paljon erilaisia ongelmia. Typpimonoksidi aiheuttaa suurimmat ongelmat otsonikerroksessa, jossa yksittäinen NO-molekyyli voi tuhota 10³-10⁵ otsonimolekyyliä.¹¹ Kasveissa kasvaneet NO-pitoisuudet alentavat reversiibelisti fotosynteesin määrää.⁴ Heikentyneen näkyvyyden lisäksi typpidioksidi on yhtenä suurena tekijänä maatasen otsonin muodostuksessa.¹⁰ NO₂ heikentää kasvien kasvua ja pahimmillaan hajottaa kasvukudosta.⁴ Vesistöissä kasvaneet typpidioksidikonsentraatiot pahentavat rehevöitymistä.¹⁰ Tekstiileissä typen oksidien 1-2 ppm pitoisuudet voivat himmentää värejä ja heikentää kasvukuitujen voimakkuutta. Typen oksidien korkeat konsentraatiot voivat myös aiheuttaa korroosiota nikkeli-messinkijohdoissa, joita esimerkiksi puhelinyhtiöt käyttävät.⁴

4. Epäorgaanisten ilmansaasteiden aiheuttamia ilmiöitä

Samalla kun epäorgaanisten ilmansaasteiden pitoisuudet ilmakehässä ovat lisääntyneet, niin niiden aiheuttamat ilmiöt ja ongelmat ovat voimistuneet. Näistä ilmiöistä kolme suurinta ja tunnetuinta ovat otsonikato, kasvihuoneilmiö ja haposade.

4.1 Otsonikato

Stratosfäärissä sijaitsevan otsonikerroksen ohentumiseen alettiin kiinnittämään entistä enemmän huomiota vuoden 1974 jälkeen, kun Molina ja Rowland esittivät hypoteesinsa klorofluorometaanipäästöjen otsonia tuhovasta vaikutuksesta.⁴ Ilmakehän otsonipitoisuuksia on kuitenkin seurattu jo 1950-luvun puolesta välistä lähtien.³ Tätä otsonikerroksen ohentumista kutsutaan otsonikadoksi ja sitä voi tapahtua niin luonnollisesti kuin nopeutettuna eri katalyyttien vaikutuksesta. Otsonikerroksen ohentuminen lisää vaarallisen ultraviolettisäteilyn (UV-säteily) määrää ilmakehässä, joka puolestaan aiheuttaa erilaisia ongelmia elolliselle luonnolle.

Auringosta tuleva UV-säteily voidaan jakaa kolmeen kategoriaan: UV-A-, UV-B- ja UV-C-säteilyyn (taulukko 2).³ UV-A-säteily on ultraviolettisäteilystä määrältään suurinta ja vähiten haitallista. Otsonikerroksen ohentuessa maanpinnalla lisääntyy UV-B-säteily, joka absorboituu otsonikerrokseen vain osittain. Lisääntyvä UV-B aiheuttaa otsonikadon aiheuttamat ympäristöongelmat ja lisää muun muassa ihosyöprien riskiä. UV-säteilystä määrältään pienin, mutta vaarallisin on UV-C, joka aiheuttaa tuhoa ja muutoksia DNA:ssa.³ Vaarallisuudesta huolimatta UV-C absorboituu kokonaan otsonikerrokseen aiheuttaen otsonin luonnollisen hajoamisen.

Taulukko 2. UV- säteilyn luokittelua ja ominaisuuksia³

Säteily	Aallonpituus (nm)	Osuus koko auringonsäteilystä (%)	Mahdollisia vaikutuksia elolliselle luonnolle
UV-A	315–400	7	-
UV-B	280–315	1,5	Melanooma (pidentyneenä altistumisena)
UV-C	< 280	0,5	Tuhoaa ja muuttaa DNA:ta

Chapmanin kierroksi kutsutaan luonnollista otsonin hajoamista ja muodostumista.⁴ Chapmanin kierroksen mukainen otsonin fotolyttinen hajoaminen tapahtuu, kun UV-säteily absorboituu otsonikerrokseen. Pääsääntöisesti absorboituva UV-säteily sijoittuu UV-C:n aallonpituudelle, sillä otsonin hajoamiseen tarvittava aallonpituus on välillä 200 -320 nm.² Tällöin muodostuu reaktion 6 mukaisesti happimolekyylit ja happiatomi. Reaktio 7 kuvaa Chapmanin kierron otsonin muodostusta happimolekyylit-

listä ja happiatomista. Luonnollisessa tilassa reaktiot 6 ja 7 pitävät otsonikerroksen otsonipitoisuuden suhteellisen vakiona.^{3,4,6,9}



Ihmisen toiminnan seurauksena ilmakehässä lisääntyneet ilmansaasteet nopeuttavat otsonin hajoamisreaktiota moninkertaisesti Chapmanin kiertoon nähden.^{3,6} Reaktioyhtälöissä 8-10 on esitetty yksinkertaistetut ilmansaasteiden katalysoimat otsonin hajoamisreaktiot, joissa ei tarvita erikseen UV-säteilyä rikkomaan otsonin rakennetta etukäteen.⁴ Reaktioyhtälöissä 8 ja 9 X kuvaa ilmansaasteista muodostunutta radikaalia, joka toimii reaktion katalyyttinä. Yleisimpiä katalyyttinä toimivia ilmansaasteita ovat HO_x-, NO_x- ja ClO_x-yhdisteet.^{3,6} ClO_x-yhdisteet päätyvät ilmakehään pääsääntöisesti freonien (CFC-yhdisteiden) kautta, joita käytettiin aikoinaan muun muassa jääkaappien kylmäaineina.³



Netto



Aina ei välttämättä tapahdu reaktion 9 mukaista XO-yhdisteen hajoamista, vaan hajoamisreaktio voi tapahtua valon katalysoimana. Tällöin nettoreaktiona tapahtuu reaktion 6 mukainen otsonin hajoaminen. Tällaista reaktioketjua kutsutaan nollasykliksi, sillä ketjussa ei hajoa normaalia enempää otsonimolekyylejä.^{3,6} Pitokierrossa (holding cycle) kaksi ilmansaasteradikaalia reagoi keskenään muodostaen yhdisteen, joka ei reagoi otsonin kanssa.^{3,6} Näiden yhdisteiden muodostuminen ei kuitenkaan poista ilmakehästä pysyvästi otsoninhajottajia, sillä ne voivat hajota takaisin alkuperäisiksi komponenteikseen termisesti tai fotokemiallisesti.⁶

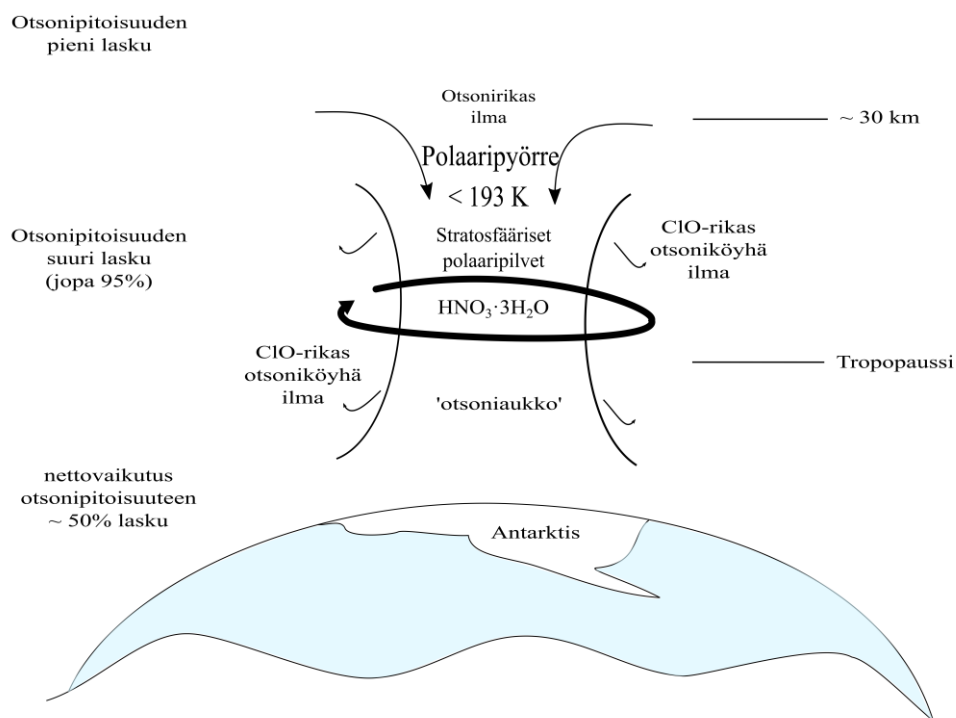


Netto



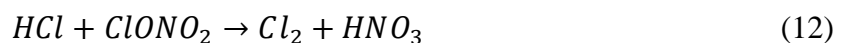
CFC-yhdisteet ovat aiheuttaneet ongelmia varsinkin napaseuduilla, joissa otsonikerros on luonnollisesti ohuempi kuin muualla ilmakehässä. Napaseutujen yllä ilmakehän kemiallinen käyttäytyminen eroaa muusta ilmakehän käyttäytymisestä niillä esiintyvän polaaripyörteen takia, joka syntyy talven aikana maapallon pyörimisen seurauksena (kuva 3).³ Polaaripyörre toimii kemiallisen reaktorin tavoin nopeuttaen luonnollisia reaktioita ja mahdollistaen muualta löytämättömien reaktioiden onnistumisen.³ Ilmiö on havaittu niin pohjois- kuin etelänavalla, mutta etelänavalla ilmiön vaikutus on voimakkaampi kuin pohjoisnavalla.³

Polaaripyörre ylettyy troposfääristä otsonikerrokseen ja pyörteen sisälle muodostuu stratosfäärisiä polaaripilviä (PSC, polar stratospheric clouds), jotka toimivat tarvittaessa reaktioiden katalyyttisenä pintana. Muodostuvia polaaripilviä on kahta eri tyyppiä, jotka eroavat toisistaan ilman lämpötilan ja koostumuksen puolesta. Ensimmäisen tyyppin polaaripilvet muodostuvat, kun lämpötila on alle 193 K (-80,15 °C) ja koostuvat noin 1 µm:n kokoisista typpihappo- ja vesipartikkeleista, joiden välinen suhde on 1:3. Toisen tyyppin polaaripilvet puolestaan muodostuvat, kun lämpötila laskee alle 187 K (-86,15 °C) ja koostuvat pääsääntöisesti ainoastaan vesi-jääpartikkeleista, jotka voivat olla jopa 10 µm kokoisia.³

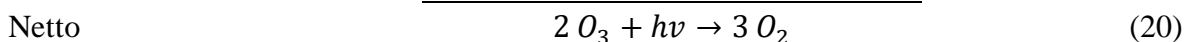
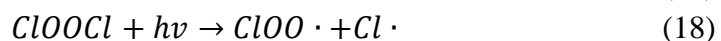
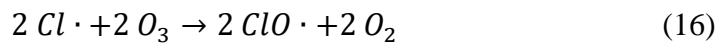


Kuva 3. Polaaripyörteeseen otsonirikasta ilmaa tulee sen yläpäästä. Pyörteessä otsonirikas ilma reagoi klooriradikaalien kanssa ja tällöin otsoniaukko muodostuu pyörteen kohdalle.³

Polaaripyörteessä on polaaripilvien lisäksi kasaantunut erilaisia kaasuja. Pyörteeseen kertyy varsinkin suolahappoa HCl ja kloorinitraattia ClONO₂, jotka reagoivat katalyyttisesti polaaripilvien päällä muodostaen klooria ja vetyhypokloriittia HOCl (reaktiot 12 ja 13). Valon lisääntyessä, muodostuneet kloori ja vetyhypokloriitti hajoavat klooriradikaaleiksi (reaktiot 14 ja 15).³



Muodostuneet klooriradikaalit hajottavat polaaripyörteeseen päätynyttä otsonia reaktioiden 16–20 mukaisesti. Reaktioon osallistunut klooriradikaali toimii ainoastaan katalyyttinä, joten se voi hajottaa useamman otsonimolekyylin ennen kuin polaaripyörre hajoaa myöhemmin keväällä. Tämä johtaa otsonipitoisuuden rajuun laskuun napaseuduilla alkukevään aikana. Kun myöhemmin keväällä polaaripyörre hajoaa lisääntyvän auringonvalon seurauksena, vapaana olevat klooriradikaalit alkavat sitoutua takaisin inerteiksi klooriyhdisteiksi ja otsonipitoisuus palautuu hiljaa ennalleen.³

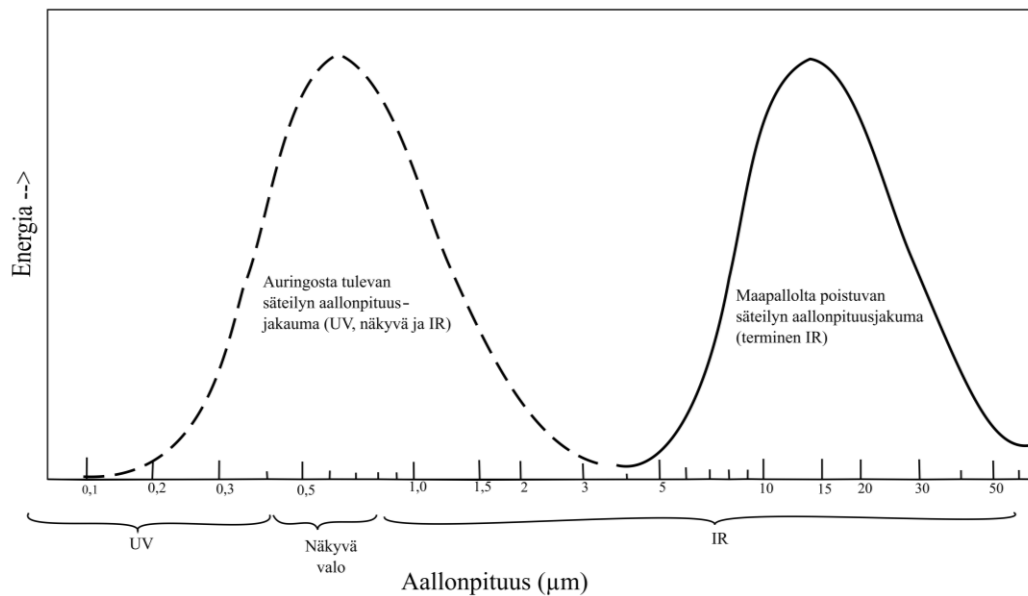


Otsonikato lisää maaperälle pääsevän ultraviolettisäteilyn määrää ja muuttaa sen aallonpituutta, mikä aiheuttaa suurimmat otsonikadon ongelmat. Elollisessa luonnossa UV-säteily vaikuttaa muun muassa kasvien kasvuun ja merien pieneliöstöön. Jäätiköiden sulaminen ja merenpinnan nouseminen on sekundaarinen seuraus ultraviolettisäteilyn lisääntymisestä. Ihmisille UV-säteily aiheuttaa useita erilaisia sairauksia.⁴ Tunnetuimpana seurauksena ihmisellä on UV-säteilyn aiheuttamat ihosyövät ja näistä varsinkin melanooma. Ultraviolettisäteily aiheuttaa ihmisellä lisäksi muitakin sairauksia kuten kaihia, autoimmuunisairauksia ja monia muita.¹² Lisäksi UV-säteilyllä epäillään olevan jonkunlainen yhteys astmaan ja MS-tautiin.¹²

4.2 Kasvihuoneilmiö

Kasvihuoneilmiö on elollisen luonnon kannalta tärkeä ilmiö, sillä ilman sitä maapallon keskilämpötila olisi alle 0 °C ja elämä olisi mahdotonta.⁶ Teollistumisen myötä erilaisten kasvihuoneilmiötä aiheuttavien kaasujen määrä on ilmakehässä kasvanut, jonka vuoksi kasvihuoneilmiö on alkanut voimistumaan ja maapallon keskilämpötila on noussut entisestään. Ilmaston lämpenemisestä (global warming) puhutaan, kun maapallon keskilämpötila kasvaa.

Auringosta maapallolle saapuva säteily sijoittuu aallonpituudeltaan UV-säteilyn pisimmistä aallonpituuksista infrapunasäteilyn (IR-säteily) lyhyimpiin aallonpituuksiin (kuva 4).¹³ Maapallolta avaruuteen poistuva säteily puolestaan on aallonpituudeltaan pidempää ja kokonaan IR-säteilyn puolella. Maahan tulevasta säteilystä vain 50 % pääsee maanpinnalle asti ja loput joko heijastuvat suoraan takaisin ilmakehän eri hiukkasista tai absorboituvat eri yhdisteisiin ilmakehässä.¹³



Kuva 4. Auringosta saapuvan (katkoviiva) ja maapalloilta poistuvan (kokoviiva) säteilyn aallonpituusjakaumat (μm)¹³

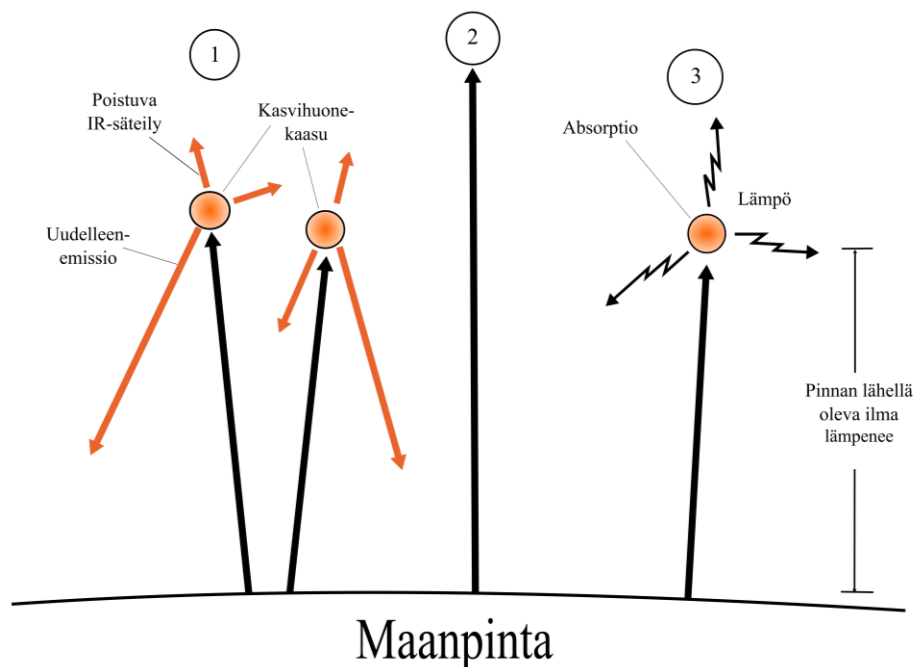
Maanpinnan emittoimasta IR-säteilystä kaikki ei pääse suoraan avaruuteen, vaan osa siitä absorboituu infrapuna-aktiivisten molekyylien eli kasvihuonekaasujen vaikutuksesta. Kasvihuonekaasu voi poistaa absorboituneen IR-säteilyn joko nopeasti emittoimalla sen uudestaan tai ilmakehän muut hiukkaset törmäävät absorbaattoriin, jolloin syntyy lämpöä (kuva 5).¹³ Vaikka kasvihuonekaasusta säteilyn energia poistuisi lämmön muodossa, niin siihen törmänneet hiukkaset emittoivat myöhemmin IR-säteilyä poistaakseen ylimääräisen energian. Huolimatta siitä missä vaiheessa IR-säteilyä emittoituu hiukkasesta ulos, niin sen suunta on täysin sattumanvarainen eikä sitä voida ennustaa. Kasvihuoneilmästä puhutaan, kun IR-säteilyn energia poistuu kasvihuonekaasusta lämmön muodossa.¹³

Kaikki kasvihuonekaasut eivät toimi samalla tavalla ja samoilla aallonpituuksilla, vaan niissä on havaittavissa kaasukohtaisia eroja. Kasvihuonekaasusta pitoisuuksiltaan suurimmat ovat vesi ja hiilidioksidi, joita on ilmakehässä neljänneksi ja viidenneksi eniten.¹⁴ Sekä vesi että hiilidioksidi absorboivat IR-säteilyä usealla eri aallonpituudella ja luovat raamit kasvihuoneilmäölle. Kaikki kasvihuonekaasut eivät absorboi veden ja hiilidioksidin tavoin, vaan osa absorboi IR-säteilyä vain hyvin pienellä aallonpituusalueella, esimerkiksi otsoni.²

Koska kasvihuonekaasuilla on erilaiset IR-säteilyn absorptioaallonpituudet, IR-säteilyn alueelle jää ”reikiä”, joista säteily pääsee avaruuteen. Näitä ”reikiä” kutsutaan ilmakehän ikkunoiksi ja niitä pitkin tietyn aallonpituuden säteily pääsee häiritsemättä avaruuteen. Suurin ilmakehän ikkuna sijaitsee aallonpituusvälillä 7,7-13 μm , jossa kumpikaan vedestä tai hiilidioksidista ei absorboi säteilyä.² Kasvihuoneilmäön voimistuessa ilmakehän ikkunoiden määrä ja suuruus on pienentynyt.¹³ Muun muassa dityppioksidin N_2O noin 300-kertainen vaikutus kasvihuoneilmäöön verrattuna hiilidioksidin, perus-

tuu sen kykyyn absorboida IR-säteilyä voimakkaasti ilmakehän ikkunan alueella.^{2,11} Dityppioksidipäästöt ovat kuitenkin suhteellisen pienet verrattuna muihin kasvihuonekaasujen päästöihin. Euroopassa N₂O-päästöt kattavat noin 7 % nettokasvihuonepäästöistä 27 maassa.¹⁵

Kasvihuonekaasujen vaikutusta kasvihuoneilmistöön voidaan kuvata kahdella eri laskennallisella arvolla. Ensimmäinen arvo on GWP-arvo (Global-warming potential), jolla voidaan vertailla eri kasvihuonekaasujen kokonaisvaikutusta ilmaston lämpenemiseen tietyllä aikavälillä.² Toinen arvo on RIRF-arvo (relative instantaneous radiative forcing), joka kertoo kuinka paljon kyseistä kasvihuonekaasua voidaan lisätä ilmakehään asteittain IR-säteilyn absorboitumisen parantumiseksi. Hiilidioksidille sekä GWP-arvoksi, että RIRF-arvoksi on sovittu 1,0. Muiden kasvihuonekaasujen arvoja verrataan hiilidioksidiin.²



Kuva 5. Maanpinnan emittoimalle IR-säteilylle voi käydä kolmella eri tavalla. 1) Säteily absorboituu kasvihuonekaasuun, joka uudelleenemittoi sen nopeasti johonkin suuntaan. 2) Säteily pääsee suoraan avaruuteen ilmakehän ikkunaa pitkin. 3) Absorboitunut säteily poistuu kasvihuonekaasusta lämmön muodossa ja lämmittää lähellä olevaa ilmaa (kasvihuoneilmistö)¹³

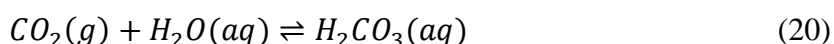
Arvojen laskemisessa on otettu huomioon kolme tekijää.² Ensimmäinen laskemiseen vaikuttava tekijä on kyseisen kaasun alkuperäinen pitoisuus ilmakehässä. Mitä vähemmän kaasua esiintyy ilmakehässä, niin sitä suurempi vaikutus sen lisäämisellä on kasvihuoneilmistöön. Toisaalta, jos IR-säteilystä joku aallonpituus absorboituu kokonaan, niin kyseisen kaasun lisääminen lisää säteilyn absorboitumista ainoastaan aallonpituuden rajoilla. Tällöin kaasun lisääntymisen vaikutus kasvihuoneilmistöön on hyvin rajallinen. Toinen vaikuttava tekijänä on kysytyn kaasun absorboimat aallonpituudet. Mikäli

kaasu absorboi aallonpituudella, joka on lähes kokonaan absorboitu, niin sen vaikutus kasvihuoneilmiöön on vähäinen. Vastaavasti, jos kaasu absorboi aallonpituudella, jota ei ole aikaisemmin absorboitu, niin sen vaikutus kasvihuoneilmiöön on merkittävä. Viimeisenä tekijänä vaikuttaa kaasun säteilyn absorptiokyky. IR-säteilyn absorptiokyky vaihtelee kaasusta riippuen. Tällöin pieni määrä suuren absorptiokyvyn omaavaa kaasua vaikuttaa kasvihuoneilmiöön voimakkaammin kuin sama määrä heikommin absorboivaa kaasua.²

4.3 Haposade

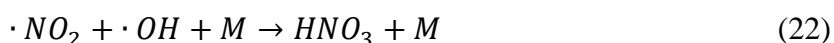
Ensimmäisen kerran haposade-ilmion löysi Angus Smith 1800-luvun puolivälissä, mutta sen tutkiminen aloitettiin vasta 1950-luvulla.¹³ Vastaavasti kuin otsonikato ja kasvihuoneilmiö, niin myös haposateet ovat voimistuneet teollistumisen myötä. Haposateet ovat globaali ongelma, mutta varsinkin Kiinassa niiden vaikutus on ollut huomattavaa.¹⁶

Luonnollisen sadeveden pH:ta laskee ilmakehässä oleva hiilidioksidi, joka veteen liuetessaan muodostaa heikkona happona toimivaa hiilihappoa (reaktio 20).¹³ Hiilidioksidi ei kuitenkaan ole ainoa sadeveden pH:n vaikuttava tekijä, vaan siihen vaikuttaa useampi eri osapuoli, jonka vuoksi pH voi vaihdella alueesta riippuen välillä 5,5-8. Haposateista puhutaan, kun sadeveden pH laskee alle 5:een.¹³ Haposateissa pääasiallisesti vaikuttavina happoina ovat typpi- ja rikkihappo, jotka kumpikin syntyvät epämetallioksidoista useamman reaktion seurauksena.



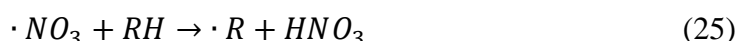
Typpihappoa muodostuu ilmakehässä typen oksideista ja varsinkin typpimonoksidista NO ja typpidioksidista NO₂. Typpihapon muodostuminen ilmakehässä voidaan jakaa kahteen erilaiseen kemialliseen prosessiin, päivä- ja yöajan kemiaan.² Typpihapon kemialliset prosessit on jaettu sen mukaan milloin suurin osa reaktioista tapahtuu. Ensimmäisen kemiallisen prosessin reaktioiden osapuolista muodostuu typpihappoa fotokemiallisten prosessien avulla päivällä, kun taas toisessa kemiallisessa prosessissa tarvittava nitraattiradikaali hajoaa päivällä herkästi fotolyysin seurauksena. Tämän vuoksi toisen prosessin reaktiot tapahtuvat pääsääntöisesti yöllä.²

Päivällä typpihappoa muodostuu typpimonoksidista kahdessa eri vaiheessa.² Ensimmäisessä vaiheessa NO hapettuu typpidioksidiksi hapen O₂, otsonin O₃, hydroksyyli- ·OH tai karboksyyli- ·OO· seurauksena (esimerkkinä reaktio 21). Typpihapon muodostuksen toisessa vaiheessa muodostunut NO₂ hapettuu edelleen hydroksyyli- ·OH seurauksena katalyytin pinnalla typpihapoksi (reaktio 22).²



Yöllä typpihappoa puolestaan muodostuu usean erilaisen reaktiosarjan avulla nitraattiradikaalista. Ensimmäisessä vaiheessa typpidioksidi hapettuu nitraattiradikaaliksi (reaktio 23).² Vaikka nitraat-

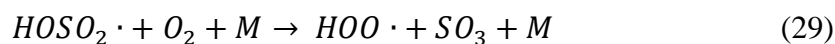
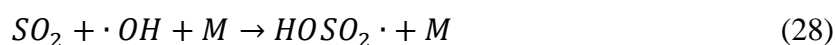
tiradikaaleja muodostuu sekä päivällä että yöllä, niin niiden määrä ilmakehässä kasvaa vasta yöllä nitraattiradikaalien hajotessa päivällä fotolyysin seurauksena. Muodostunut nitraattiradikaali voi osallistua useaan erilaiseen reaktioon, joissa osassa se voi hajota typen oksidien välisissä reaktioissa ja toisissa taas siitä muodostuu typpihappoa. Typpihappoa muodostuu nitraattiradikaaleista, kun se vetää puoleensa vedyn aldehydeiltä (reaktio 24) tai alkaaneilta (reaktio 25). Reaktioissa 24 ja 25 muodostuneet alkyyliradikaalit voivat edelleen osallistua erilaisiin kemiallisiin reaktioihin.²



Yöllä typpihappoa voi myös muodostua nitraattiradikaalista siten, että se reagoi typpidioksidin kanssa muodostaen ensin dityppipentoksidia (reaktio 26). Muodostuneesta dityppipentoksidista voi muodostua typpihappoa veden kanssa (reaktio 27).² Suurin osa yöllä muodostuneesta typpihaposta muodostuu reaktioiden 23, 26 ja 27 avulla.

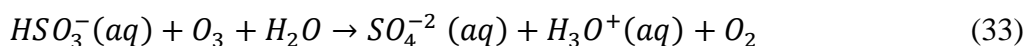
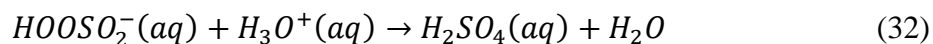
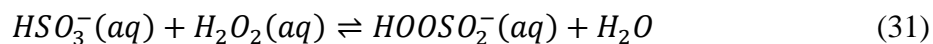


Happosateiden toisen komponentin, rikkihapon, muodostumisprosessi on monimutkaisempi kuin typpihapon, mutta se voidaan vastaavasti jakaa kahteen pääkategoriaan, homogeeninen ja heterogeeninen reaktioreitti. Rikkihapon muodostumisprosessi voi alkaa usean eri rikkiyhdisteen reaktioista.² Hapettomat tai vähähappiset rikkiyhdisteet hapettuvat ensin usean reaktion kautta rikkidioksidiksi. Rikkidioksidi hapettuu tämän jälkeen hydroksyyliiradikaalin ja katalyytin M (yleensä joko typpi N₂ tai happi O₂) avulla hydroksisulfonyyliksi, $HOSO_2 \cdot$ (reaktio 28), joka hapettuu edelleen rikkitrioksidiksi, SO₃ (reaktio 29).² Lopulta rikkitrioksidi reagoi veden kanssa muodostaen rikkihappoa (reaktio 30).² Reaktiot 28- 30 toimivat homogeenisenä reaktioreittinä rikkihapon muodostumiseen.



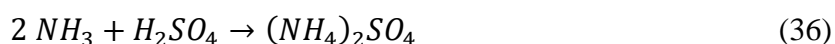
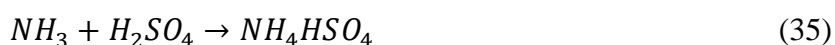
Heterogeenisiä reittejä rikkihapon valmistukseen on kaksi. Molemmissa reiteissä rikkihapon valmistus tapahtuu hapettamalla vetysulfiitti-ioneita, HSO_3^- vesipisaroiden toimiessa reaktiopintana.² Ensimmäisessä reitissä vetysulfiitti-ioni hapetetaan vetyperoksidilla peroksimonosulfiitiksi, $HOOSO_2^-$ (reaktio 31). Peroksimonosulfiitin rakenne on lähellä vetysulfaatin rakennetta, joten se uudelleen järjestyy nopeasti vetysulfaatiksi. Happamissa olosuhteissa vetysulfaatti protonoituu rikkihapoksi (reaktio 32). Toisessa reitissä vetysulfiittia puolestaan hapetetaan otsonilla, jolloin siitä muodostuu suoraan sulfaatti-ioneita (reaktio 33).² Vaikka vetyperoksidi ja otsoni pystyvät hapettamaan vetysulfiitti-

ioneita, niin reaktiot itsessään varsin hitaita. Hapetusvaikutusta pystytään nopeuttamaan pienillä määrillä tiettyjä metallikatalyyttejä. Tällaisina katalyytteinä voi toimia muun muassa rauta (II & III), mangaani (II), kupari (II) ja koboltti (II).²



Happosateiden vaikutuksia on tutkittu paljon Kiinassa, jossa ne ovat voimistuneet lisääntyvien SO₂-päästöjen myötä. Kiinan sisälläkin happosateiden voimakkuudessa on alueellisia eroja, sillä pohjois-Kiinassa ilmassa on emäksisiä partikkeleita, jotka neutralisoivat muodostuneita happoja ennen niiden laskeutumista maaperälle.¹³ Laskeutuessaan happosateet vaikuttavat sekä elolliseen luontoon kuin elottomaan luontoon. Elollisessa luonnossa vaikutukset näkyvät kasveissa eri tavoin: hienojuurien kasvu heikkenee, lehtien klorofyllin määrä vähenee, kuusien kasvu häiriintyy ja lisäksi happosateet voivat vaikuttaa kasvien entsyymitoimintaan.^{16–19} Happosateet vaikuttavat elollisessa luonnossa lisäksi sekä maaperän että vesistöjen happamuuteen ja ihmisten terveyteen. Elottomassa luonnossa happosateiden vaikutukset näkyvät korroosiona erilaisilla pinnoilla. Korroosio vaikuttaa niin luonnollisissa kuin kulttuurisissa kohteissa.²⁰

Happosateiden torjuminen perustuu typpi- ja rikkihapon poistamiseen ilmakehästä. Typpihappo reagoi ilmakehässä pienissä määrissä ammoniakkin kanssa (reaktio 34). Reaktiossa muodostunut ammoniumnitraatti voi toimia vesipisaroiden tiivistymiskeskuksena tai se voi toimia kiinteän aerosolin osana.² Rikkihappo puolestaan reagoi ammoniakkin kanssa muodostaen kahta erilaista yhdistettä (reaktiot 35 ja 36). Ammoniakki toimii ilmakehässä luonnollisena happojen neutralisoijana, mutta pysyvämmät vaikutukset happojen pitoisuuksiin saadaan poistamalla ilmakehästä epämetallioksideja, joista ne syntyvät.²



5. Tukea ilmakehän epäorgaanisen kemian lukio-opetukseen

Lukion opetussuunnitelman perusteissa (LOPS2019) on otettu käyttöön kuusi eri laaja-alaisen osaamisen tavoitetta, jotka ovat lukion oppiaineiden yhteisiä tavoitteita.²¹ Tiedollisesti ilmakehän epäorgaanisten yhdisteiden aiheuttamien ilmiöiden tarkasteluun sopii neljä eri laaja-alaisen osaamisen tavoitetta. Ilmiöiden syiden tunteminen kehittää *eettisyyttä ja ympäristöosaamista*, mikä auttaa opiskelijoita ottamaan vastuuta omasta toiminnastaan ja ympäristöstä. Ilmiöiden historian ja kehityskaaren osaaminen kehittää puolestaan *globaali- ja kulttuuriosaamista*. Ilmiöiden aiheuttamien seurausten tietäminen auttaa opiskelijoita kehittämään *hyvinvointiosaamista*, joka helpottaa tekemään oman arjen ja terveyden kannalta parempia valintoja. Kokonaisuuden hahmottaminen kehittää opiskelijoiden *yhteiskunnallista osaamista*, joka antaa valmiuksia yhteiskunnallista keskustelua ja päätöksentekoa varten.²¹

Lukion opetussuunnitelman perusteissa opetus koostuu moduuleista, joita on kemiassa kuusi. Kemian moduuleista kaksi ensimmäistä on pakollisia niitä seuraavat neljä vapaaehtoisia. Otsonikadon, kasvihuoneilmiön ja happosateiden tiedollinen sisältö on hajallaan useassa eri moduulissa. Moduuleissa 1 (*Kemia ja minä*) ja 4 (*Kemiallinen reaktio*) käsitellään ilmiöiden kannalta oleellisia taustatietoja, kuten seoksia ja palamisreaktioita.²¹ Seosten yhteydessä voidaan käsitellä ilmankoostumusta ja palamisreaktioiden avulla voidaan käsitellä yleisimpien ilmansaasteiden lähteitä. Moduuleissa 5 (*Kemiallinen energia ja kiertotalous*) ja 6 (*Kemiallinen tasapaino*) puolestaan käsitellään ilmiöiden varsinaista tiedollista sisältöä. Moduulissa 5 käsitellään hapettumista, pelkistymistä, reaktiosarjoja ja energiaa, jotka soveltuvat otsonikadon ja kasvihuoneilmiön esiin tuomiseen.²¹ Moduulissa 6 puolestaan käsitellään hapot, palamistuotteiden reaktiot vedessä ja pH, jotka soveltuvat erityisesti happosateiden käsittelyyn.²¹ Tämän hajanaisuuden vuoksi luvun 4 pohjalta on tehty lukiotasoiset tiivistelmät, joissa esitellään kukin ilmiö. Lisäksi luvun 3 esitellyistä epäorgaanisista ilmansaasteiden lähteistä ja kontrolloinnista on koottu yhteenvetotaulukko (liite 1).

Tiivistelmät kokoavat eri moduuleissa hajallaan olevat tiedot yhdeksi kokonaisuudeksi ja tarjoavat opiskelijoille kattavan kokonaiskuvan kustakin ilmiöstä. Tiivistelmissä tarkastellaan kemian näkökulmasta ilmiöiden taustaa, mekanismeja ja vaikutuksia. Tiivistelmät on jaettu kolmeen PowerPointesitykseen, joissa jokaisessa esitellään yksi ilmiö. Ensimmäisessä osassa käsitellään otsonikatoa (liite 2), toisessa kasvihuoneilmiötä (liite 3) ja kolmannessa happosadetta (liite 4). Diasarjat on ensisijaisesti ajateltu opettajien käyttöön, sillä joissain kohdissa käsiteltävä tieto voi ylittää lukiotason. Esimerkiksi otsonikadon reaktiomekanismeissa ilmenevät radikaalit eivät kuulu lukiotasoiseen kemiaan, mutta ne ovat asian käsittelyn kannalta oleellisessa osassa. Diat soveltuvat myös edistyneempien opiskelijoiden itseopiskelumateriaaliksi, ja niitä voidaan hyödyntää mahdollisessa ylöspäin eriyttämisessä.

Otsonikadon diasarjassa (liite 2) käsitellään muun muassa Chapmanin kiertoa, nopeutettua otsonin hajoamista ja napaseutujen otsonikatoa. Dioissa on esitetty oleelliset reaktioyhtälöt ja kuvat selventämään teoriaa. Esimerkiksi napaseutujen otsonikadon yhteydessä on tilannetta selventävä kuva. Lo-

pussa vielä tarkastellaan lyhyesti otsonikadon seurauksia. Toisessa diasarjassa, kasvihuoneilmiössä (liite 3), tarkastellaan infrapunasäteilyä ja kasvihuonekaasuja. IR-säteilyn heijastumista maanpinnasta on selvennetty kuvalla, josta näkee IR-säteilyn käyttäytymisen kolme eri vaihtoehtoa. Happosateiden (liite 4) kohdalla tutustutaan luonnolliseen sadeveteen sekä typpi- ja rikkihapon muodostumiseen. Sekä typpi- että rikkihapon muodostumiselle on esitetty vaihtoehtoiset muodostumisreitit vaiheittain ja näihin kuuluvat reaktioyhtälöt. Lopussa tarkastellaan vielä happosateiden vaikutuksia ja torjumista. Jokaisen diasarjan dioista löytyy tieto käytetyistä lähteistä otsikkoon merkittynä yläindeksinä ja lähdekokoelma löytyy jokaisen diasarjan lopusta.

Otsonikato, kasvihuoneilmiö ja happosade ovat maailmanlaajuisesti merkittäviä ilmiöitä, joiden suhteen tehdään päätöksiä nyt ja tulevaisuudessa. Tämän vuoksi opiskelijoiden on tärkeä saada tietoa ilmiöistä, jotta sitä voidaan soveltaa päätöksenteon vaiheessa. Näiden diasarjojen (liitteet 2–4) tarkoituksena on tarjota opiskelijoille alustava pohjatieto näistä ilmiöistä tulevaisuutta varten. Diat auttavat myös opiskelijoita pohtimaan oman toiminnan vaikutuksia ilmastonmuutokseen. Diasarjoja voidaan soveltaa moduulien opetuksessa tai oppiainerajat ylittävässä opintojaksossa, jolloin ilmiöitä voidaan tarkastella laajemmin eri oppiaineiden näkökulmista.

6. Yhteenveto

Teollisuuden vallankumouksesta lähtien ihmisen toiminnan vaikutus ilmakehään on lisääntynyt entisestään. Vaikka ihmisen aiheuttamat päästöt ovat pienet verrattuna luonnollisiin päästöihin, niin ne muuttavat ilmakehän koostumusta kasvattamalla tiettyjen kaasujen pitoisuutta, mikä puolestaan johtaa voimistuneisiin ilmastonmuutoksen osailmiöihin (otsonikato, kasvihuoneilmiö ja happosade). Otsonikadon kiihtyminen on johtanut läpipääsevän UV-säteilyn määrän kasvamiseen ja aallonpituusjakautumisen muuttamiseen. Kasvihuoneilmiössä IR-säteilyä absorboivien kaasujen määrät ilmakehässä ovat kasvaneet, mikä on aiheuttanut maapallon keskilämpötilan kasvamisen. Happosateiden yleistyminen on puolestaan johtanut sekä arvokkaan kulttuurin vaurioitumiseen että laajoihin ja monenlaisiin ympäristöongelmiin. Näiden ilmiöiden aiheuttamien ongelmien hillitsemiseksi tulee tehdä päätöksiä nyt ennen kuin vauriot ovat korjaamattomissa.

Jotta päätöksiä ilmastonmuutoksen hidastamiseksi pystytään tekemään, tulee aiheeseen perehtyä jo koulumaailmassa. Perehtymiseen lukio-opetus tarjoaa parhaimmat mahdollisuudet, sillä ilmiöitä voidaan tarkastella riittävällä tarkkuudella. Ei kuitenkaan riitä ainoastaan tutustua ilmastonmuutoksen ilmiöihin, vaan näiden aiheuttajia ja seurauksia on hyvä tarkastella mieluusti monesta eri näkökulmasta. Kemian näkökulman tarkastelu tarjoaa opiskelijoille selkeän kuvan ilmansaasteiden ja ilmiöiden yhteydestä. Tämän tarkastelun tueksi otsonikadosta, kasvihuoneilmiöstä ja happosateesta on koottu lukiotasoiset tiivistelmät (liitteet 2–4), jotka tarjoavat kattavan kokonaiskuvan ilmiöiden aiheuttajista ja oleellisimmista reaktioista. Tiivistelmiä voidaan soveltaa niin sopivan kemian moduulin opetuksessa kuin oppiainerajat ylittävien opintojaksojen kokonaisuuksissa. Pääsääntöisesti tiivistelmät ovat tarkoitettu opettajien käyttöön, mutta ovat myös hyödynnettävissä edistyneempien opiskelijoiden itseopiskelumateriaalina. Ilmiöiden lisäksi liitteen 1 taulukkoon on koottu yleisimpien epäorgaanisten ilmansaasteiden lähteitä ja niiden mahdollista kontrollointia.

7. Lähteet

- (1) Reid, H. *Climate Change and Human Development*, 1st ed.; Zed Books: Lontoo, **2014**, s. 1-8.
- (2) vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. *Environmental Chemistry - a Global Perspective*, 3rd ed.; Oxford university press: New York, **2011**, s. 21-204.
- (3) VanLoon, G. W.; Duffy, S. J. *Environmental Chemistry : A Global Perspective*, 1st ed.; Oxford : Oxford University Press, **2000**, s. 21-204.
- (4) Bhagi, A. K.; Chatwal, G. R. *Environmental Chemistry*; Global Media, **2009**, s. 44-218.
- (5) Visconti, G. *Fundamentals of Physics and Chemistry of the Atmospheres*, 2nd ed.; Springer: Sveitsi, **2016**, s. 140-154. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-29449-0>.
- (6) Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed.; Oxford : Oxford University Press: New York, **2000**, s. 11-422.
- (7) Karttunen, H.; Koistinen, J.; Saltikoff, E.; Manner, O. *Ilmakehä ja sää*, 1st ed.; Tähtitieteellinen yhdistys Ursa: Vaasa, **1997**, s. 62-85.
- (8) Sharma, S.; Sharma, P. Environmental Pollution. In *Environmental Chemistry*; Alpha Science Internation Limited: New Delhi, **2014**; pp 6.1-6.14.
- (9) Sharma, S.; Sharma, P.; Khare, M. Photo-Chemical Transport Modelling of Tropospheric Ozone: A Review. *Atmos. Environ.* **2017**, *159* (x), 34–54. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.047>.
- (10) Pryor, S. C.; Crippa, P.; Sullivan, R. C. Atmospheric Chemistry. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*; Elsevier, 2015; pp 1–7. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09177-6>.
- (11) Pauleta, S. R.; Carepo, M. S. P.; Moura, I. Source and Reduction of Nitrous Oxide. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 436–449. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.02.005>.
- (12) Lucas, R. M.; Norval, M.; Neale, R. E.; Young, A. R.; De Gruijl, F. R.; Takizawa, Y.; Van Der Leun, J. C. The Consequences for Human Health of Stratospheric Ozone Depletion in Association with Other Environmental Factors. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14* (1), 53–87. <https://doi.org/10.1039/c4pp90033b>.
- (13) Baird, C.; Cann, M. *Environmental Chemistry*, 1st ed.; W. H. Freeman and Company: New York, **2008**, s. 147-256.
- (14) Ramanathan, V.; Feng, Y. Air Pollution, Greenhouse Gases and Climate Change: Global and Regional Perspectives. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 37–50. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.063>.
- (15) Winiwarter, W.; Klimont, Z. The Role of N-Gases (N₂O, NO_x, NH₃) in Cost-Effective Strategies to Reduce Greenhouse Gas Emissions and Air Pollution in Europe. *Curr. Opin. Environ. Sustain.* **2011**, *3* (5), 438–445. <https://doi.org/10.1016/j.cosust.2011.08.003>.
- (16) Yu, H.; He, N.; Wang, Q.; Zhu, J.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Jia, Y.; Yu, G. Development of Atmospheric Acid Deposition in China from the 1990s to the 2010s. *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.08.014>.
- (17) Liu, X.; Fu, Z.; Zhang, B.; Zhai, L.; Meng, M.; Lin, J.; Zhuang, J.; Wang, G. G.; Zhang, J. Effects of Sulfuric, Nitric, and Mixed Acid Rain on Chinese Fir Sapling Growth in Southern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *160*, 154–161. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.04.071>.

- (18) Liu, X.; Zhao, W.; Meng, M.; Fu, Z.; Xu, L.; Zha, Y.; Yue, J.; Zhang, S.; Zhang, J. Comparative Effects of Simulated Acid Rain of Different Ratios of SO₄²⁻ to NO₃⁻ on Fine Root in Subtropical Plantation of China. *Sci. Total Environ.* **2018**, *618*, 336–346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.073>.
- (19) Du, E.; Dong, D.; Zeng, X.; Sun, Z.; Jiang, X.; de Vries, W. Direct Effect of Acid Rain on Leaf Chlorophyll Content of Terrestrial Plants in China. *Sci. Total Environ.* **2017**, *605–606*, 764–769. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.044>.
- (20) Zhang, G.; Liu, D.; He, X.; Yu, D.; Pu, M. Acid Rain in Jiangsu Province, Eastern China: Tempo-Spatial Variations Features and Analysis. *Atmos. Pollut. Res.* **2017**, *8* (6), 1031–1043. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2017.02.001>.
- (21) *Lukion opetussuunnitelman perusteet 2019*, 1st ed.; Opetushallitus: Helsinki, **2019**, s. 60, 258-266.

8. Liitteet

1. Kooste kaasujen lähteistä ja kontrolloinnista
2. Opetuskokonaisuus osa 1: Otsonikato
3. Opetuskokonaisuus osa 2: Kasvihuoneilmiö
4. Opetuskokonaisuus osa 3: Happosade

Liite 1. Kooste kaasujen lähteistä ja kontrolloinnista

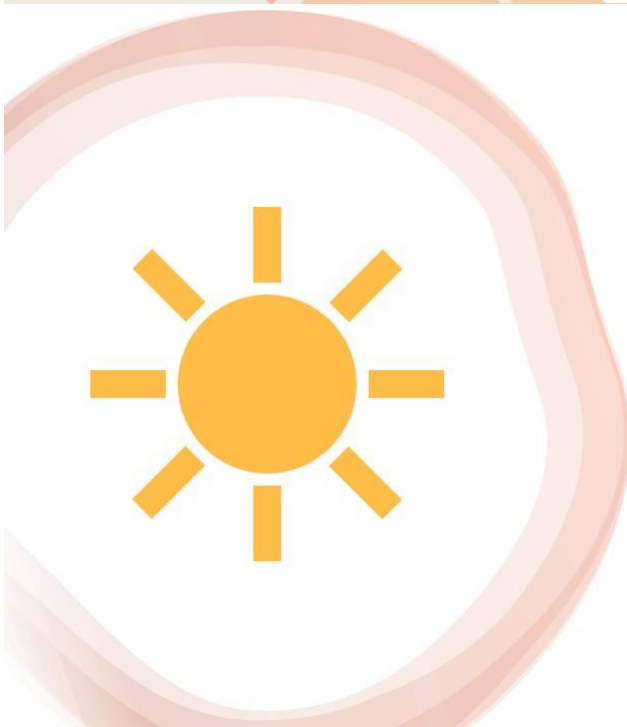
Kaasu	Luonnollinen lähde	Ihmisten aiheuttama lähde	Kontrollointi
CO ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Meret • Metsäpalot • Luonnollisen metaanin hapettuminen • Tulivuorten purkaukset 	<ul style="list-style-type: none"> • Epätäydellinen palamisreaktio (puu, kaasu ja hiili) • Liikenne • Teollisuus 	<ul style="list-style-type: none"> • Liikennesuunnittelu • Ajoneuvojen päästötutkimukset • Energian säästö • Tehokkaammat polttomoottorit • Luonnossa 16 erilaista sientä, jotka poistavat CO:ta ilmakehästä
CO ₂ ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Hiilimonoksidin hapettuminen • Metsän tuhoutuminen • Soluhengitys • Tulivuorten purkaukset 	<ul style="list-style-type: none"> • Puun, öljyn, kaasun, hiilen ja kalkkikiven täydellinen palamisreaktio • Liikenne • Teollisuus 	<ul style="list-style-type: none"> • Sitoutuu maaperään ja vesistöihin kalsium- ja magnesiumkarbonaatteina • Fotosynteesi
O ₃ ^{1,4,5}	<ul style="list-style-type: none"> • Stratosfäärissä happiatomin ja happimolekyylin välinen reaktio • Luonnollinen NO-NO₂-konversio 	<ul style="list-style-type: none"> • Ihmisten aiheuttama NO-NO₂-konversio • Helposti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden ja typen oksidien välinen reaktio • Pieni määrä ajoneuvojen polttomoottoreissa 	
SO ₂ ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Tulivuorten purkaukset • Vetysulfidin hapettuminen 	<ul style="list-style-type: none"> • Öljyn ja hiilen palamisreaktio • Rikkimalmien pasutus • Tehtaat ja voimalaitokset, joissa poltetaan fossiilisia polttoaineita (75–82 %) • Liikenne (3 %) 	<ul style="list-style-type: none"> • Vähärikkinen polttoaine. • Päästöjen kontrollointilaitteet • Rikkivapaat energialähteet
SO ₃ ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • SO₂-konversio ilmakehässä 	<ul style="list-style-type: none"> • Rikkipitoisten polttoaineiden palaminen 	<ul style="list-style-type: none"> • Vähärikkinen polttoaine • Rikkivapaat energialähteet

NO ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Metsäpalot • Anaerobiset prosessit maaperässä • Ukkoset 	<ul style="list-style-type: none"> • Korkean lämpötilan palamisreaktiot, yli 1200 °C (kaasu, öljy ja hiili) • Liikenne 	<ul style="list-style-type: none"> • Pakokaasujen uudelleenkierätyksessä ajoneuvoissa • Teollisuuden palamisreaktioiden lämpötilojen laskeminen • Energian säästö • Typpihapon, nitraattien ja orgaanisen typen muodostuminen
NO ₂ ¹⁻⁴	<ul style="list-style-type: none"> • Metsäpalot • Ukkoset 	<ul style="list-style-type: none"> • Korkean lämpötilan palamisreaktiot, yli 1200 °C (kaasu, öljy ja hiili) • NO-konversio ilmakehässä • Liikenne 	<ul style="list-style-type: none"> • Pakokaasujen uudelleenkierätyksessä ajoneuvoissa • Teollisuuden palamisreaktioiden lämpötilojen laskeminen • Energian säästö • Typpihapon, nitraattien ja orgaanisen typen muodostuminen

Lähteet:

- (1) Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3rd ed.; Oxford : Oxford University Press: New York, **2000**, s. 11-422.
- (2) Pryor, S. C.; Crippa, P.; Sullivan, R. C. Atmospheric Chemistry. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*; Elsevier, **2015**; s. 4.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09177-6>.
- (3) Sharma, S.; Sharma, P. Environmental Pollution. In *Environmental Chemistry*; Alpha Science International Limited: New Delhi, **2014**; s. 6.1-6.14.
- (4) Bhagi, A. K.; Chatwal, G. R. *Environmental Chemistry*; Global Media, **2009**, s. 44-218.
- (5) Sharma, S.; Sharma, P.; Khare, M. Photo-Chemical Transport Modelling of Tropospheric Ozone: A Review. *Atmos. Environ.* **2017**, *159* (x), 34–54.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.03.047>.

Liite 2. Opetuskokonaisuus osa 1: Otsonikato

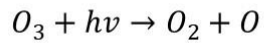


Ultraviolettisäteily (UV-säteily)¹

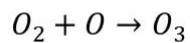
- Voidaan jakaa kolmeen kategoriaan:
 - UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) ja UV-C (<280 nm)
- UV-A vähiten haitallinen
 - Läpäisee otsonikerroksen kokonaan
- UV-B-säteilyn määrä maaperällä lisääntyy otsonikadon seurauksena
- UV-C vaarallisin
 - Aiheuttaa muutoksia DNA:ssa
 - Absorboituu kokonaan otsonikerrokseen

Chapmanin kierto¹⁻⁴

- Otsoni hajoaa luonnollisesti UV-C- ja UV-B-säteilyn (200-320 nm) absorboituessa siihen



- Muodostuneet happimolekyyli ja happiatomi reagoivat takaisin otsoniksi



- Chapmanin kierrossa otsonipitoisuus pysyy suhteellisen vakiona

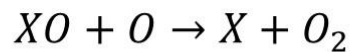
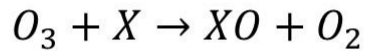


Nopeutunut otsonin hajoaminen¹⁻³

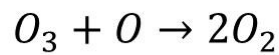
- Ihmisten toiminta on nopeuttanut otsonin hajoamisreaktiota moninkertaisesti
- Nopeutunut hajoaminen on katalyyttien seurausta
 - Ei tarvita UV-säteilyä rikkomaan otsonia
- Yleisimmät katalyytit
 - HO_x
 - NO_x
 - ClO_x (freonien kautta)



Nopeutuneen hajoamisen reaktioyhtälöt²



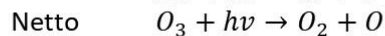
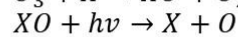
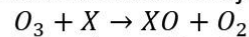
Netto



Nollasykli ja pitokierto^{1,3}

- Nollasyklissä XO-yhdisteen hajoaminen voi tapahtua valon katalysoimana -> kierrossa ei hajota normaalia enempää otsonia

- Tällöin nettoreaktiona tapahtuu Chapmannin kierron mukainen otsonin hajoaminen



- Pitokierrossa kaksi ilmansaasteradikaalia reagoi keskenään muodostaen yhdisteen, joka ei hajota otsonia
 - Muodostunut yhdiste voi myöhemmin hajota takaisin komponentteikseen termisesti tai fotokemiallisesti



Napaseutujen otsonikato¹

- Poikkeaa muun ilmakehän otsonikadosta
- Voimakkaampaa etälä- kuin pohjoisnavalla
- Napaseutujen poikkeava otsonikato on seurausta niiden pitkistä, pimeistä ja kylmistä talvista
- Otsonikato tapahtuu napaseuduille muodostuneen ilmapyörteen (polaaripyörre) sisällä
 - Maan pyöriminen vetää ilmavirtausta kohti napoja

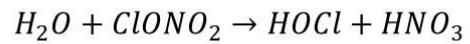
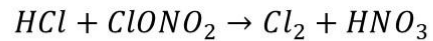


Polaaripyörre¹

- Kemiallinen reaktori
- Ylettyy troposfääristä otsonikerrokseen
- Pyörteen sisälle muodostuu stratosfäärisiä polaaripilviä
- Hajoaa keväällä lisääntyvän auringonvalon seurauksena
- Polaaripyörteen hajoamisen jälkeen otsonipitoisuus palautuu hitaasti ennalleen

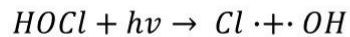
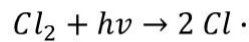
Stratosfääriset polaaripilvet¹

- Kahta eri tyyppiä
 1. tyypin pilvet muodostuvat alle 193 K lämpötilassa ja koostuvat noin 1 µm kokoisista typpihappo- ja vesipartikkeleista (näiden suhde 1:3)
 2. tyypin pilvet muodostuvat alle 187 K lämpötilassa ja koostuvat pääsääntöisesti vesi-jääpartikkeleista, jotka voivat olla jopa 10 µm kokoisia
- Toimivat katalyyttisenä pintana, jossa muodostuu klooria ja vetyhypokloriittia



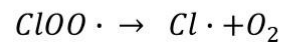
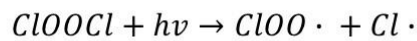
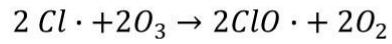
Polaaripyörteen toiminta¹

- Valon lisääntyessä keväällä muodostuneet kloori- ja vetyhypokloriittimolekyylit hajoavat klooriradikaaleiksi

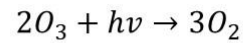


- Klooriradikaalit hajottavat pyörteen sisällä olevaa otsonia usean reaktion sarjan avulla
- Yksi klooriradikaali voi hajottaa useamman otsonimolekyylin ennen polaaripyörteen hajoamista

Otsonin hajoaminen polaaripyörteen sisällä¹



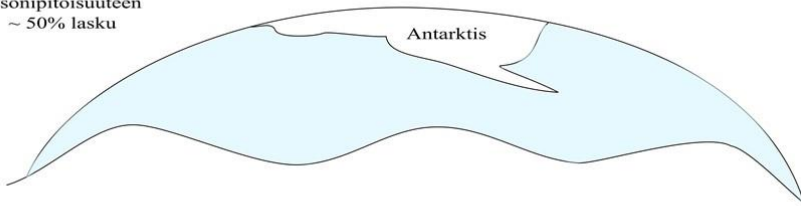
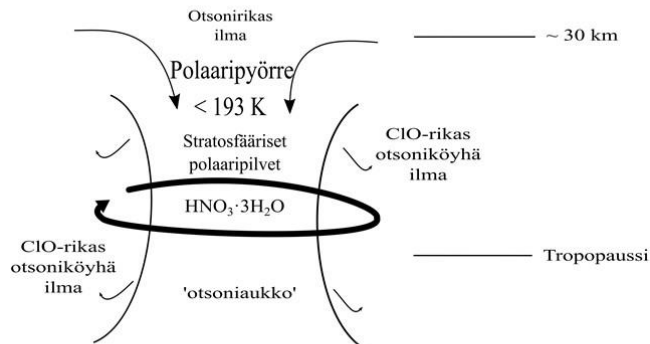
Netto



Otsonipitoisuuden
pieni lasku

Otsonipitoisuuden
suuri lasku
(jopa 95%)

nettovaikutus
otsonipitoisuuteen
~ 50% lasku



vanLoon, G. W.; Duffy, S. J.
Environmental Chemistry : A
Global Perspective, 1. painos,
Oxford : Oxford University
Press, 2000, s. 58.

Otsonikadon seuraukset^{1,2,5}

- UV-B-säteilyn määrä lisääntyy maaperällä
- Ihmisillä UV-säteily voi aiheuttaa useita erilaisia sairauksia
 - Ihosyöpä (tunnetuin melanooma)
 - Kaihi
 - Autoimmuunisairaudet, jne.
- UV-säteily vaikuttaa myös kasveihin ja merien pieneliöstöön
- Jäätiköillä otsonikato vaikuttaa sekundäärisesti ilmaston lämpenemisen kautta

Lähteet

1. vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. *Environmental Chemistry : A Global Perspective*, 1. painos, Oxford : Oxford University Press, **2000**, s. 21-204.
2. Bhagi, A. K.; Chatwal, G. R. *Environmental Chemistry, Global Media*, **2009**, s. 44-218.
3. Wayne, R. P. *Chemistry of Atmospheres*, 3. painos, Oxford : Oxford University Press, New York, **2000**, s. 11-422.
4. Sharma, S.; Sharma, P.; Khare, M. Photo-Chemical Transport Modelling of Tropospheric Ozone: A Review. *Atmos. Environ.* **2017**, *159* (x), 34–54.
5. Lucas, R. M.; Norval, M.; Neale, R. E.; Young, A. R.; De Gruijl, F. R.; Takizawa, Y.; Van Der Leun, J. C. The Consequences for Human Health of Stratospheric Ozone Depletion in Association with Other Environmental Factors. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2015**, *14* (1), 53–87.

Liite 3. Opetuskokonaisuus osa 2: Kasvihuoneilmiö

Kasvihuoneilmiö

Opetuskokonaisuus osa 2

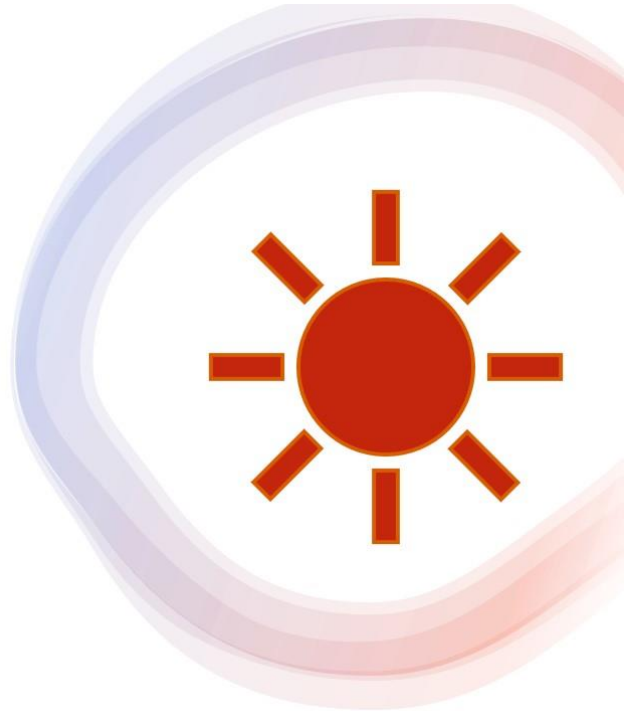
Henna Porras

Yleistä¹⁻³

- Kasvihuoneilmiö on maapallolla luonnollisesti esiintyvä ilmiö
- Ilman kasvihuoneilmiötä maan keskilämpötila olisi alle 0 °C
 - Päivällä noin 82 °C
 - Yöllä noin -140 °C
- Perustuu IR-säteilyn absorboitumiseen
- Maapallon keskilämpötilan noustessa puhutaan ilmaston lämpenemisestä

Infrapunasäteily (IR-säteily)³

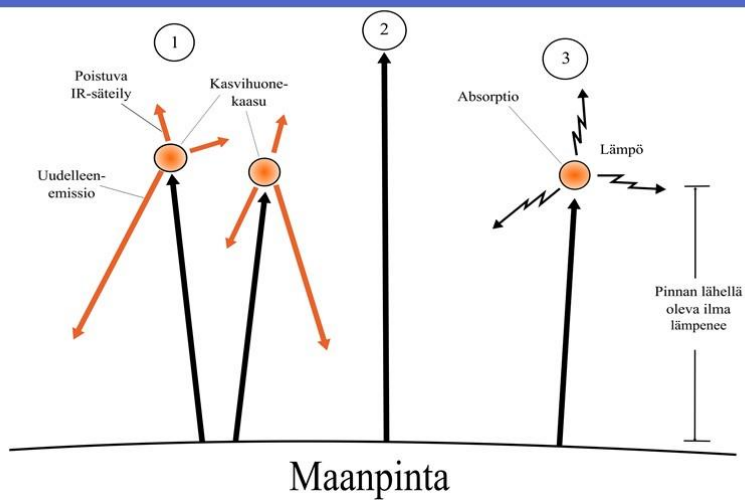
- Auringosta saapuva säteily on aallonpituudeltaan 0,1 - 4 μm
 - UV-säteily 0,1 - 0,4 μm
 - Näkyvä valo 0,4 - 0,8 μm
 - IR-säteily 0,8 μm ->
- Maapallolta poistuva säteily on kokonaan IR-säteilyä (4 μm ->)
- Kasvihuoneilmiossa infrapuna-aktiiviset kaasut (kasvihuonekaasut) absorboivat IR-säteilyä



IR-säteilyn käyttäminen³

- Maaperän emittoimalla IR-säteilyllä on kolme mahdollista tapahtumaa
 1. Säteily absorboituu kasvihuonekaasuun, joka emittoi säteilyn uudelleen lähes heti
 - Emittoidun säteilyn suunta on täysin summittainen
 2. Säteily ei absorboitu kasvihuonekaasuihin ja pääsee suoraan avaruuteen ilmakehän ikkunaa pitkin
 - Ilmakehän ikkuna: aallonpituusalue, jossa ei tapahdu IR-säteilyn absorboitumista
 3. Säteily absorboituu kasvihuonekaasuun, josta se poistuu lämpönä
 - Lämpöä muodostuu ilmakehän hiukkasten törmätessä kasvihuonekaasuun
 - Törmänneet kaasut emittoivat myöhemmin IR-säteilyä
 - Kasvihuoneilmiö

Baird, C.; Cann, M. Environmental Chemistry, 4. painos, W. H. Freeman and Company, New York, 2008, s. 210.



Kasvihuonekaasut^{3,4}

- Infrapuna-aktiivisia kaasuja, jotka absorboivat IR-säteilyä
- Kasvihuonekaasujen välillä on eroja
 - Osa kaasuista absorboi IR-säteilyä useammalla aallonpituudella (vesi, hiilidioksidi)
 - Osa puolestaan vain tietyillä aallonpituuksilla (otsoni)
- Kasvihuonekaasuista pitoisuuksiltaan suurimmat ovat vesi ja hiilidioksidi, jotka luovat raamit kasvihuoneilmälle
- Yleisimpiä kasvihuonekaasuja
 - Metaani CH_4
 - Dityppioksidi N_2O (ilokaasu)
 - Otsoni O_3
 - CFC-yhdisteet



Kasvihuonekaasun voimakkuuden määrävät tekijät (3 kpl)⁵

1. Kasvihuonekaasun alkuperäinen pitoisuus ilmakehässä
 - Mitä pienempi alkuperäinen pitoisuus, niin sitä voimakkaampi sen pitoisuuden kasvun vaikutus kasvihuoneilmioon
 - Jos jokin aallonpituus absorboituu kokonaan, niin kaasun lisäys lisää absorboitumista lähinnä kyseisen aallonpituuden ala- ja ylärajalla
2. Kaasun absorboimat aallonpituudet
 - Mikäli kaasu absorboi IR-säteilyä aallonpituudella, joka on lähes kokonaan absorboitunut, niin sen vaikutus kasvihuoneilmioon ei ole merkittävä
3. Kasvihuonekaasun absorptiokyky
 - Jokaisella kaasulla on erilainen kyky absorboida IR-säteilyä
 - Pieni määrä suuren absorptiokyvyn omaavaa kaasua vaikuttaa kasvihuoneilmioon voimakkaammin kuin sama määrä heikon absorptiokyvyn omaavaa kaasua

Kasvihuonekaasun voimakkuus^{5,6}

- Kasvihuonekaasut vaikuttavat kasvihuoneilmioon eri voimakkuuksilla
- Voidaan kuvata kahdella eri arvolla
 1. GWP-arvo: kokonaisvaikutus ilmaston lämpenemiseen tietyllä aika välillä (GWP = Global-warming potential, lämmityspotentiaali)
 2. RIRF-arvo: kuinka paljon kyseistä kasvihuonekaasua voidaan lisätä ilmakehään IR-säteilyn absorboitumisen voimistumiseksi (RIRF = relative instantaneous radiative forcing, suhteellinen hetkellinen säteilyn vahvistuminen)
- Hiilidioksidin GWP- ja RIRF-arvoiksi on sovittu 1, ja muita kasvihuonekaasuja verrataan hiilidioksidiin
- Esimerkiksi N₂O noin 300-kertaa voimakkaampi kasvihuonekaasu kuin CO₂ (GWP-arvo)

Eräiden kasvihuonekaasujen GWP- ja RIRF-arvoja⁵

Kaasu	GWP	RIRF
Hiilidioksidi CO ₂	1	1
Metaani CH ₄	25	25
Dityppioksidi N ₂ O	298	220
CFC-11	4 750	17 000
CCl ₄	1 400	9 300
SF ₆	22 800	19 000

Lähteet

1. Wayne, R. P. Chemistry of Atmospheres, 3. painos, Oxford : Oxford University Press, New York, **2000**, s. 11-422.
2. Bhagi, A. K.; Chatwal, G. R. Environmental Chemistry, Global Media, **2009**, s. 44-218.
3. Baird, C.; Cann, M. Environmental Chemistry, 4. painos, W. H. Freeman and Company, New York, **2008**, s. 147-256.
4. Ramanathan, V.; Feng, Y. Air Pollution, Greenhouse Gases and Climate Change: Global and Regional Perspectives. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 37.
5. vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. Environmental Chemistry - a Global Perspective, 3. painos, Oxford university press, New York, **2011**, s. 21-204.
6. Pauleta, S. R.; Carepo, M. S. P.; Moura, I. Source and Reduction of Nitrous Oxide. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 436-449.

Liite 4. Opetuskokonaisuus osa 3: Happosade

Happosade

Opetuskokonaisuus Osa III

Henna Porras

Luonnollinen sadevesi¹

- Luonnollinen sadevesi on yleensä hieman hapanta, mutta pH voi vaihdella
 - pH 5,5 – 8
 - pH on alueriippuvainen
- Happamuus johtuu sadeveteen liuenneesta hiilidioksidista, joka muodostaa heikkona happona toimivaa hiilihappoa
$$CO_2(g) + H_2O(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$
- Mahdollinen emäksisyys voi johtua sadeveteen sekoittuvista emäksistä partikkeleista

Yleistä¹

- Ilmiön löysi ensimmäisen kerran Angus Smith 1800-luvun puolivälissä
 - Varsinainen tutkiminen aloitettiin vasta 1950-luvulla
- Voimistunut teollistumisen myötä
- Happosateissa sadeveden pH alle 5
- Sadevesi sisältää hiilihapon lisäksi typpi- ja rikkihappoa
- Kummankin hapon muodostusprosessit sisältävät radikaaleja,
- Radikaalit ovat yhdisteitä, joilla pariton elektroni
 - Kuvataan yhdisteen viereen merkittävällä -merkinällä

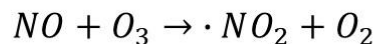
Typpihapon muodostuminen²

- Typpihappoa voi muodostua ilmakehässä kahden eri prosessin kautta
 1. Päiväkemia
 2. Yökemia
- Prosessit ovat saaneet nimensä vuorokauden ajasta, jolloin ne suurimmaksi osaksi tapahtuvat
- Kummankin prosessin lähtöaineina toimii typpimonoksidi NO tai typpidioksidi NO₂

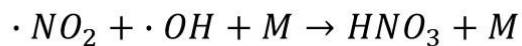
Päiväkemia²

Typpihappo muodostuu kahdessa vaiheessa:

1. vaihe: NO hapettuu NO₂:ksi ulkoisen hapettimen (O₂, O₃, ·OH tai ROO·) avulla

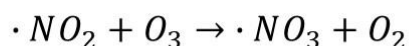


2. vaihe: NO₂ hapettuu hydroksyyli-radikaalin seurauksena katalyytin (M) pinnalla typpihappoksi



Yökemia²

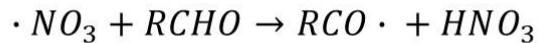
- Typpihapon muodostus alkaa NO₂ hapettumisella nitraattiradikaaliksi ·NO₃
 - Nitraattiradikaalien muodostuminen on pysyvämpää yöllä, sillä ne hajoavat herkästi fotolyysin seurauksena



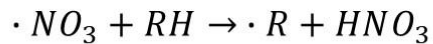
- Muodostunut nitraattiradikaali osallistuu useaan erilaiseen kemialliseen reaktioon, joissa osassa se voi hajota tai sitoutua muihin yhdisteisiin
- Typpihappoa nitraattiradikaaleista voi muodostua kolmea eri reittiä pitkin

Typpihapon muodostus nitraattiradikaalista²

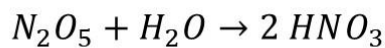
1. Nitraattiradikaali vetää aldehydiltä vedyn itselleen



2. Nitraattiradikaali vetää alkaanilta vedyn puoleensa



3. Nitraattiradikaali muodostaa ensin typpidioksidin kanssa dityppipentoksidia, josta muodostuu edelleen veden kanssa typpihappoa

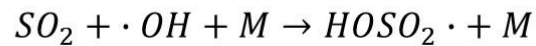


Rikkihapon muodostuminen²

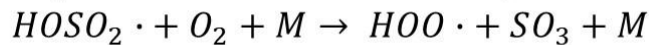
- Rikkihapon muodostuminen on monimutkaisempi kuin typpihapon
- Prosessi voi alkaa usean eri rikkiyhdisteen reaktioista
- Ensimmäiseksi hapettomat tai vähähappiset rikkiyhdisteet hapettuvat rikkidioksidiksi SO_2
- Rikkihapon muodostuminen voidaan jakaa kahteen eri reittiin katalyytin olomuodon perusteella
 - Homogeeninen (samassa olomuodossa kuin lähtöaineet)
 - Heterogeeninen (eri olomuodossa kuin lähtöaineet)

Homogeeninen rikkihapon muodostuminen²

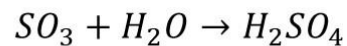
1. Rikkidioksidi hapettuu hydroksyyliiradikaalin ja katalyytin avulla hydroksisulfonyyliksi, HOSO_2



2. HOSO_2 hapettuu rikkiatrioksidiksi SO_3

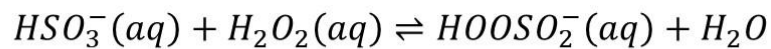


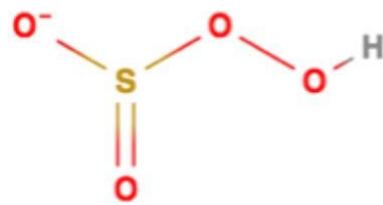
3. Rikkiatrioksidi muodostaa veden kanssa rikkihappoa



Heterogeeninen rikkihapon muodostuminen²

- Heterogeenisiä reaktioreittejä on kaksi erilaista
- Kummassakin reitissä reaktiot tapahtuvat vesipisaroissa ja lähtöaineena toimii vetysulfaatti-ionit, HSO_3^-
- Ensimmäisessä reaktioreitissä vetysulfaatti-ioneita hapetetaan vetyperoksidilla, jolloin muodostuu peroksimonosulfiittia, HOOSO_2^-





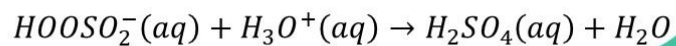
Peroksimonosulfiitti



Vetysulfaatti

Heterogeeninen rikkihapon muodostuminen²

- Peroksimonosulfiitin rakenne on lähellä vetysulfaatin rakennetta, joten se järjestyy uudelleen vetysulfaatiksi
- Happamissa olosuhteissa vetysulfaatti protonoituu rikkihapoksi



Heterogeeninen rikkihapon muodostuminen²

- Toisessa heterogeenisessä reitissä vetysulfiitti-ioneita hapetetaan otsonilla O_3
- Reaktiossa muodostuu sulfaatti-ioni, joka on rikkihapon deprotonoitu muoto



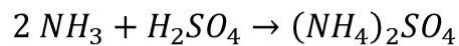
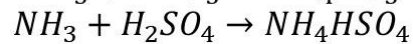
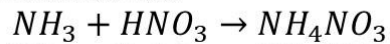
- Kumpikin katalyyteistä (vetyperoksidi ja otsoni) toimii varsin hitaasti, mutta reaktiota voidaan nopeuttaa metallikatalyyteillä
 - Esim. Fe(II), Fe(III), Mn(II), Cu(II) ja Co(II)

Happosateiden vaikutukset³⁻⁷

- Kasveissa happosateiden seuraukset voivat olla monenlaisia
 - Hienojuurien kasvu heikkenee
 - Lehtien klorofyllin määrä vähenee
 - Kuusien kasvu häiriintyy
 - Kasvien entsyymitoiminta voi häiriintyä
- Maaperän ja vesistöjen happamuudet voivat muuttua
- Korroosio erilaisilla pinnoilla
 - Marmori
 - Metallit

Torjuminen²

- Torjutaan rajoittamalla muodostusreaktioiden lähtöaineiden pääsyä ilmakehään
- Jo muodostuneita happoja voidaan poistaa ilmakehästä antamalla niiden reagoida ammoniakin kanssa



- Muodostunut ammoniumnitraatti tai -sulfaatti voi toimia vesipisaroiden tiivistymiskeskuksena tai kiinteän aerosolin osana

Lähteet

1. Baird, C.; Cann, M. Environmental Chemistry, 4. painos, W. H. Freeman and Company, New York, **2008**, s. 147-256.
2. vanLoon, G. W.; Duffy, S. J. Environmental Chemistry - a Global Perspective, 3. painos, Oxford university press, New York, **2011**, s. 21-204.
3. Yu, H.; He, N.; Wang, Q.; Zhu, J.; Gao, Y.; Zhang, Y.; Jia, Y.; Yu, G. Development of Atmospheric Acid Deposition in China from the 1990s to the 2010s. *Environ. Pollut.* **2017**, *231*, 182–190.
4. Liu, X.; Fu, Z.; Zhang, B.; Zhai, L.; Meng, M.; Lin, J.; Zhuang, J.; Wang, G. G.; Zhang, J. Effects of Sulfuric, Nitric, and Mixed Acid Rain on Chinese Fir Sapling Growth in Southern China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *160*, 154–161.

Lähteet

5. Liu, X.; Zhao, W.; Meng, M.; Fu, Z.; Xu, L.; Zha, Y.; Yue, J.; Zhang, S.; Zhang, J. Comparative Effects of Simulated Acid Rain of Different Ratios of SO₄²⁻ to NO₃⁻ on Fine Root in Subtropical Plantation of China. *Sci. Total Environ.* **2018**, *618*, 336–346.
6. Du, E.; Dong, D.; Zeng, X.; Sun, Z.; Jiang, X.; de Vries, W. Direct Effect of Acid Rain on Leaf Chlorophyll Content of Terrestrial Plants in China. *Sci. Total Environ.* **2017**, *605–606*, 764–769.
7. Zhang, G.; Liu, D.; He, X.; Yu, D.; Pu, M. Acid Rain in Jiangsu Province, Eastern China: Tempo-Spatial Variations Features and Analysis. *Atmos. Pollut. Res.* **2017**, *8* (6), 1031–1043.