

Miika Sallinen

**Polaariset stratosfääripilvet Antarktisen otsoniaukon
synnyttäjänä**

**Aerosoli- ja ympäristöfysiikan
seminaariesitelmä Helsingin
yliopistossa 24.10.2001.**

Polaariset stratosfääripilvet Antarktiksens otsoniaukon synnyttäjänä

Miika Sallinen[✉]

Abstrakti. Antarktiksens otsoniaukon laukaisijana on pidetty halogenoitujen hiilivetyjen lisäntymistä ilmakehässä. Kuitenkaan ilmiötä ei vielääkään ole kyetty selittämään pelkästään klooriyhdisteiden - lähinnä ClOOCln - reaktioilla. Havainnot antavat ymmärtää, että on myös olemassa mekanismi, jolloin otsoni tuhoutuu suoraan polaaristen stratosfääripilvien (PSC) pinnalla, ja viimeaikaiset laboratoriotokokeet (Mu ym. 2000) tukevat havaintoja. Myös otsonikatoa aiheuttavien klooriyhdisteiden reaktiot vaativat PSC:den läsnäoloa. Antarktiksens stratosfäärissä 1970-luvun lopulla tapahtunut lämpötilan lasku, vesihöyrypitoisuuden nousu ja polaaripyörteen dynamiikassa tapahtuneet muutokset ovat kaikki lisänneet PSC:den määrää ja elinikää. Nämä muutokset tapahtuivat aikana, jolloin otsoniaukko syveni eniten. Siksi otsoniaukon synty voidaan yhdistää ennemmin PSC:den määrän lisääntymiseen kuin halogenoitujen hiilivetyjen lisääntymiseen ilmakehässä. Myös otsoniaukon tulevaisuutta on käsitelty tältä pohjalta.

Johdanto

Antarktiksens ilmakehän epänormaalit otsonivaihtelut ovat hämmästyttäneet tutkijoita siitä lähtien kuin ensimmäiset otsonitasoja mittaavat spektrofotometrit asennettiin Antarktikselle vuonna 1956. Otsonitutkimuksen uranuurtaja Gordon M. B. Dobson, kirjoittaa näistä kansainvälisen geofysikaalisen vuoden aikana saaduista tuloksista seuraavaa:

"Yksi kaikkein mielenkiintoisimmista ilmakehän otsoniin liittyvistä tuloksista, jotka saatiin IGY:n (=International Geophysical Year, kääntäjän huom.) aikana oli omalaatuisen vuotuisen otsonivaihtelun havaitseminen Halley Bayssa. Tämä kyseinen otsonimittauslaitteisto oli ollut Shotoverissa, ja oli tarkastettu välittömästi ennen kuin se lähti Englannista. Myöskin Evans, joka otti alkuperäiset havainnot Halley Bayssa oli myöskin ollut Shotoverissa, ja oli täten tottunut työskentelemään laitteen kanssa sen huoltamisen ohella. Otsonitasojen vuotuinen vaihtelu Huippuvuorilla oli hyvin tunnettua, joten olettamalla eroksi kuusi kuukautta, osattiin odottaa vastaavanlaisia tuloksia. Kuitenkin kun kuukausittaiset tulokset Halley Baysta saatiin, ja niitä verrattiin Huippuvuorten tuloksiin, havaittiin että syys- ja lokakuun arvot olivat noin 150 DU alempia kuin oletettiin. Me luonnollisesti oletimme, että Evans oli tehnyt jonkin suuren erehdyksen, tai tarkastuksissa Englannissa oli

juuri ennen laitteiston lähtöä tehty virhe. Marraskuussa otsoniarvot yllättäen hyppäsivät ylös niihin arvoihin, joita odotettiin Huippuvuorten tuloksista. Eikä mennyt kuin vuosi, kun samantyyppinen vuotuinen vaihtelu toistui, joten me ymmärsimme, että aikaisemmat tulokset olivat oikeita, ja että Halley Bay osoitti kaikkein kiinnostavimpia eroja muihin maailman paikkoihin nähden. Oli selvää, että talvinen pyörre Etelänavan yläpuolella oli läsnä myöhäiseen kevääseen, ja tämä piti otsoniarvot alhaalla. Kun se äkkiä hajosi marraskuussa, sekä otsoniarvot että stratosfäärin lämpötila nousivat äkisti." (Dobson 1968)

Antarktiksens keväässä on siis ilmeisesti kautta aikain ollut jonkinlaisia otsonivajeita. Varsinainen otsoniaukko oli kuitenkin Farmanin ym. (1985) Halley Bayssa tehty havainto, jonka mukaan otsonitasot Antarktiksens keväässä olivat kymmenen vuoden aikana laskeneet noin 40%. Molina ja Rowland (1974) olivat olettaneet, että CFC-yhdisteistä vapautunut kloori saattaisi aiheuttaa otsonikatoa stratosfäärissä. Lähinnä tämän teorian pohjalta halogenoituiden klooriyhdisteet syyllistettiin myös juuri havaitun otsoniaukon aiheuttajaksi.

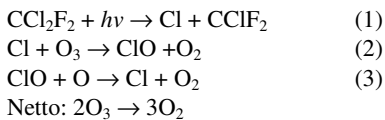
Kansainvälisiin toimiin ryhdyttiin ripeästi. Jo vuonna 1987 - vain reilut kaksi vuotta otsoniaukon löytymisen jälkeen - solmittiin niin sanottu Montrealin pöytäkirja, jolla CFC-yhdisteille ja monille muille halogenoituille hiilivedyille määrättiin tuotantorajoituksia ja myöhemmin jopa täydellinen

[✉] Kysymyksiä ja kommentteja voi lähettää osoitteeseen:
<miika.sallinen@helsinki.fi>

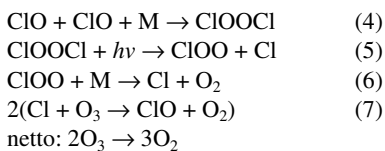
tuotantokielto. CFC-yhdisteet syyllistettiin lähinnä Molinan ja Rowlandin teorian pohjalta. Kuitenkaan kahdessa vuodessa ei saatu mitään sitovia todisteita juuri CFC-yhdisteiden syyllisyydestä. Ainoastaan jonkinlaisia viitteitä, joita sittemmin on alettu pitämään totuutena. Nykyäänkin otsoniaukon syntytekijät ovat vielä suurelta osin arvoituksia. Klooriyhdisteteorioista löytyy huomattavia aukkoja, ja toisaalta on myös esiintynyt muitakin kuin klooriyhdisteteorioita otsoniaukon synnystä. Tässä tutkimuksessa tarkastellaan eri teorioissa olevia puutteita, sekä esitellään myös muita - huomattavasti pienemmälle huomiolle jääneitä tutkimuksia - jotka esittävät toisenlaisia mekanismeja otsoniaukon syntyyn. Nämä teoriat perustuvat lähinnä polaaristen stratosfääripilvien (PSC) esiintymiseen ja niiden vaikutuksiin. Myös otsoniaukon tulevaisuutta on tarkasteltu tältä pohjalta.

Kemiallisten reaktioiden epäselvyyksiä

Alkuperäinen Molinan ja Rowlandin (1974) esittämä otsonia tuhoava katalyyttinen sykli on seuraavanlainen:

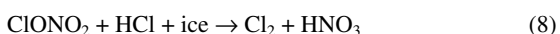


Antarktiksien stratosfäärissä tällä reaktiosarjalla ei kuitenkaan ole käytännön merkitystä, koska toimiakseen se vaatii vapaiden happiatomien läsnäoloa. Näiden syntyminen on käytännössä olematonta Antarktiksien kevään varsin vähävaloisissa olosuhteissa. Siksi Antarktiksien otsoniaukon selitykseksi on kehitettävä muita teorioita. L. T. Molina ja M. J. Molina esittivätkin vuonna 1987 teorian, jossa ei tarvita vapaita happiatomeita, vaan klooria vapautuisi ilmakehään kloorimonoksidin keskinäisten reaktioiden seurauksena. Reaktioyhtälöin sykli on seuraavanlainen:



Sittemmin juuri tämän L. T. Molinan ja M. J. Molinan esittämän dimeeriteorian on uskottu oleva pääsyyllinen Antarktiksien otsoniaukon syntyyn (esim. Solomon 1990).

On kuitenkin yleisesti tiedossa, ettei otsoniaukkoa synny ilman PSC:tä. Normaleissa ilmakehän olosuhteissa kloori esiintyy enimmäkseen HCl:na ta ClONO₂:na. Antarktiksien olosuhteissa kloori muuttuu ClO:ksi. Syyksi on mainittu heterogeeniset reaktiot PSC-kiteiden pinnalla, joissa ilmakehään vapautuu aktiivista klooria esimerkiksi seuraavien reaktioiden mukaisesti:



Tai



Näistä reaktioista syntyneet Cl₂ ja HOCl hajoavat valokemiallisesti ilmakehässä vapauttaen aktiivista klooria joka reagoi otsonin kanssa tuhoten sitä ja muodostaen ClO:ta

kuten edellä yhtälöissä (4-7) on kuvattu. Täten Molinan ja Molinan (1987) esittämä reaktiosarja vaatii PSC:den läsnäoloa ollakseen merkittävässä roolissa Antarktiksien keväisessä stratosfäärissä.

Reaktiosarjaan (4-7) liittyy kuitenkin paljon epäselvyyksiä. Tarkastellessaan näitä reaktioita Sander ym. (1989) toteavat, että ketjureaktion nopeuden määräävä vaihe on Cl₂O₂:n muodostumisreaktio eli reaktio (4). Tutkiessaan tämän reaktion nopeutta he toteavat että reaktion nopeus on huomattavasti hitaampi kuin aikaisemmin on uskottu. Heidän mukaansa enintään puolet (mahdollisesti vähemmänkin) havaitusta alkukevään otsonikadosta voidaan selittää tällä tavalla. Vaikka reaktiot ja niiden nopeusvakiot ovatkin kokeellisia, niin niiden vaikutukset Antarktiksien ilmakehän otsonikatoon ovat vain tietokoneiden mallilaskelmia. Joka tapauksessa Sander ym. (1989) toteavat, että Antarktiksien ilmakehässä on oltava myös muita otsonikatomekanismeja kuin ne jotka silloin tunnettiin.

Tämän reaktiosarjan merkitystä (reaktiot 4-7) voi vielä huomattavasti vähentyä. Vaikka ClOOCI:n syntyreaktio onkin ilmeisen hidas, sen hajoaminenkaan ei välttämättä tapahdu täysin oletusten mukaisesti. Molina ja Molina (1987) olettivat ClOOCI:n hajoavan reaktion (5) mukaisesti, jolloin syntyy otsonia tuhoavaa vapaata klooria. Esimerkiksi Cox ja Hayman (1988) huomioivat ainoastaan tämän hajoamistavan. Kuitenkin Eberstein (1990) olettaa ettei ClOOCI hajoakaan yleisesti hyväksytyllä tavalla. Hän pitää hajoamistapaa seuraavanlaisena:



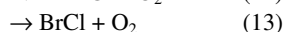
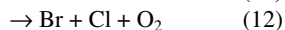
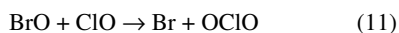
Tämän reaktion tuotteet eivät tuhoa otsonia. Eberstein perustelee väitteensä mm. siten että Cl-O sidoksen vahvuus on 63 kcal/mol, kun taas O-O sidoksen vahvuus on tässä tapauksessa vain 17 kcal/mol. Täten Cl₂O₂:n hajoaminen katkaisisi huomattavasti helpommin O-O sidoksen, jolloin reaktio ei tuhoaisi otsonia. Tässä Eberstein kuitenkin erehtyy, sillä hän olettaa, että Cl-O sidon ClOOCI molekyylissä sama kuin ClO:ssa, mutta todellisuudessa se onkin vain noin 21 kcal/mol (Huder & DeMore 1995). Joka tapauksessa O-O sidon on heikompi, ja täten energeettisesti edullisempi. Siksi myöskään tätä hajoamistapaa ei ole syytä jättää huomioimatta.

Huder ja DeMore (1995) toteavat kuitenkin että noin 40% ClOOCI:n hajoamisesta tapahtuu yhtälön (10) mukaisesti, jolloin tuotteena oleva ClO ei tuhoa otsonia, ja täten reaktiosarja (4-7) menettäisi vastaavasti edelleen merkitystä otsonin tuhoajana. Moore ym. (1999) ovat tosin saaneet tulokseksi, että ClO:n osuus olisi vain noin 10-12%. He kuitenkin havaitsivat tutkimuksissaan myös ClO⁺:n aiheuttaman signaalin. Mikäli tämä on peräisin ClOOCI:n valokemiallisesta hajoamisesta, ClO:n osuudeksi tulee 19% 248 nm:n alueella ja 31% 308 nm:n alueella. Tästä voidaan olettaa, että ClO:n osuus saattaa lisääntyä aallonpituuden kasvaessa.

Edellämainituissa tapauksissa on tutkittu ClOOCI:n hajoamista ainoastaan UV-alueella. Näin tekivät myös Burkholder ym. (1990). He kuitenkin toteavat, että suuremmasta fotonimäärästä johtuen hajoaminen myös näkyvän valon alueella saattaa olla merkittävä. He toteavat, että tällöin reaktio saattaa tapahtua yhtälön (10) mukaan jolloin syntyy otsonin tuhoutumisen kannalta merkityksetöntä ClO:ta. Myös Eberstein (1990) toteaa, että ilmakehässä

tehtyjen mittausten perusteella 600 nm:n ja 300 nm:n fotonien suhde on noin 600:1. Vaikka Cl₂O₂ absorboikin paremmin lyhytaaltoisempaa säteilyä, on erittäin todennäköistä, että näkyvän valon merkitys on jopa huomattavasti UV-aluetta suurempi. Hänkin olettaa reaktion tapahtuvan silloin yhtälön (10) mukaisesti. Valitettavasti ei kuitenkaan liene tutkimusta, jossa olisi kokeellisesti tutkittu ClOOCl:n hajoamista näkyvän valon alueella. Täten hajoaminen on siltä osin epäselvää, vaikka se saattaakin olla kaikkein merkittävin hajoamisalue.

Antarktiksien stratosfäärissä esiintyy muitakin mahdollisia otsonin tuhoajia. Myös bromiyhdisteillä on uskottu olevan huomattava vaikutus otsoniaukon syntyyn. Bromimimonoksidin katalysoivan otsonin tuhoamisreaktioiden on uskottu tapahtuvan seuraavasti (Hills ym. 1987):



Myös reaktiossa (13) syntyvä BrCl hajoaa bromi- ja klooriatomiksi. Täten bromiyhdisteet vapauttavat ilmakehään sekä kloori- että bromiatomeita, jotka molemmat tuhoavat katalyyttisesti otsonia. Näiden reaktioiden on uskottu olevan merkittäviä, koska ne eivät vaadi atomaarista happea tai auringon valoa tuhotakseen otsonia.

Bromiyhdisteiden syyllistämässä on kuitenkin muutamia ongelmia. Ensinnäkin ilmakehän bromiyhdisteet ovat pääasiassa luonnollista alkuperää, eli lähinnä valtameristä vapautuvaa metyylibromidia (esim. Solomon 1990). En ainakaan tiedä, että olisi julkaistua todistusaineistoa, joka osoittaisi, että ilmakehän bromipitoisuus olisi noussut. Tämän mittaaminenkin on vaikeaa, koska bromiyhdistemäärät ovat hyvin pieniä. Pienistä määristä johtuen bromiyhdisteiden syyllistäminen otsoniaukon syntyyn on vähintäänkin kyseenalaista. Esimerkiksi aivan viimeaikainenkin tutkimus (Avallone & Toohey 2001), myöntää, että tietämys stratosfäärin bromiyhdisteiden reaktioista ja määristä on vielä epätäydellistä. Mainittakoon vielä, että em. bromiyhdisteiden reaktiot oli kuitenkin huomioitu Sanderin ym. (1989) mallissa, jossa siis todettiin, ettei tunnetuilla reaktioilla voida selittää kuin enintään puolet havaituista otsonikadoista. Siksi bromiyhdisteitäkään ei ainakaan vielä nykyisen tiedon perusteella pidä syyllistää otsoniaukon aiheuttajaksi.

BrO:n on kuitenkin uskottu synnyttävän valtaosan ilmakehän ClOOCl:sta reaktion (11) mukaisesti. Tätä yhdistettä on havaittu Antarktiksien stratosfäärissä (Solomon ym. 1987), ja myös sen on uskottu tuhoavan otsonia. Lawrence ym. (1990) ovat kuitenkin laboratoriokokein kumonnet ClOOCl:n mahdollisen merkityksen keväiseen otsonikatoon, joten sitäkin yhdistettä ei nykyisellä tiedolla voi syyllistää.

Otsonin tuhoutumiseen vaikuttavia reaktioita on luonnollisesti vielä hyvin paljon. Esimerkiksi Shindell ja de Zafra (1996) listaavat yhteensä 131 kemiallista reaktiota tai valokemiallista hajoamista, joita tapahtuu Antarktiksien stratosfäärissä. Näistä tosin läheskään kaikki eivät sisällä halogeeneja. Näitä reaktioita ei kuitenkaan ole tarkoituksenmukaista käsitellä tässä yhteydessä. Oleellista on se, että otsoniaukon pääaiheuttajana pidetty oletus - eli Molinan ja Molinan (1987) dimeeriteoria - samoin kuin muutkin merkittävänä pidetyt teoriat ovat edelleenkin kyseenalaisia. Ne eivät vielä ole mikään totuus.

Klooriyhdisteiden osuus voi olla huomattavasti vähäisempi, kuin yleisesti on oletettu.

Kun Farman ym. (1985) raportoivat havaitusta otsoniaukosta, he yhdistivät sen lisääntyneisiin halogenoitujen hiilivetyjen päästöihin. Lähinnä tämän vuoksi syyllisiä alettiin etsiä kloori- ja bromiyhdisteistä. Sittenkin on kuitenkin löytynyt myös muita otsonia tuhoavia mekanismeja, jotka ovat ainakin toistaiseksi jääneet hyvin vähälle huomiolle. Näitä tutkimuksia on syytä tarkastella lähemmin.

Otsonin suora häviäminen polaarisisä stratosfääriluvissa

Hofmann (1989) raportoi, kuinka otsonin vähenemistä tapahtui Antarktiksella huomattavasti myös alle 17 kilometrin korkeudella. Näillä korkeuksilla kloorimonoksidin pitoisuus oli hyvin vähäinen, joten tätä katoa ei voitu selittää klooriyhdisteteorioilla. Kuitenkin palloista tehdyt mittaukset osoittivat, että otsonikatokorkeuksissa esiintyi polaarisisä stratosfääriluvissa (PSC) ja havainnot osoittivat että PSC:t aiheuttivat suoraa otsonikatoa näissä korkeuksissa. Otsonikato näytti oleva suoraan verrannollinen pienimpien - säteeltään noin 0,2 mikrometrin - jääketeiden määrään. Siis PSC:den pinta-alalla oli suora yhteys otsonin vähenemiseen. ClO:n pitoisuudella ei kuitenkaan näyttänyt olevan vaikutusta. Nämä mittaukset olivat ensimmäinen todistusaineisto otsonin vähenemisestä suoraan PSC-kiteissä. Tämä selitti, miksi otsonikatoa tapahtui myös alemmassa stratosfäärissä, missä aktiivisen kloorin määrän on uskottu olevan liian vähäinen sanottavalle otsonikatokemialle.

Lisäksi Fiocco ym. (1989) ovat mitanneet eri korkeuksien otsonitasoja Amundsen-Scottin tutkimusasemalla Etelänavalla. He havaitsivat myös voimakkaita minimejä otsonitasoissa niissä korkeuksissa, joissa PSC:den tiheys oli suurinta. Aerosoli ja otsoniprofiilin vertailu osoitti, että otsonitasot antikorreloivat PSC:den kanssa.

PSC:t vaikuttavat oleellisesti kloorikatalysoituihin otsonin tuhoutumisreaktioihin, kuten reaktioissa (8) ja (9) on esitetty. Kuitenkin näissä tapauksissa PSC:t toimivat ainoastaan aktiivisen kloorin vapauttajana, eikä otsonin tuhoutuminen täten tapahtuisi suoraan PSC-kiteissä. Kun kloori on päässyt johonkin muodoista: ClO, Cl₂O₂, HOCl tai Cl₂, niin PSC:tä ei enää teorian mukaan tarvita. Täten klooriyhdisteiden aiheuttama otsonikato voi tapahtua hyvinkin kaukana PSC:stä. Edellä mainituissa tutkimuksissa (Hofmann 1989, Fiocco ym. 1989) otsoni tuhoutui kuitenkin selkeästi juuri PSC-kiteissä tai niiden pinnalla. Lisäksi tuhoutumista tapahtui korkeuksissa, joissa aktiivisten klooriyhdisteiden määrät olivat hyvin pieniä, joten on oletettavaa, että tuhoutuminen tapahtui mekanismeilla joka ei vaadi klooriyhdisteitä.

Koska klooriyhdisteiden reaktioissa oli paljon epäselvyyksiä ja koska havainnot tukivat myös toisenlaisen otsonikadon mahdollisuutta, oli syytä laboratoriokokein tutkia: voisiko otsonikato aiheutua myös pelkästään jääketeiden pinnalla ilman klooriyhdisteitä? Dlukokenkyn ja Ravishankaran (1992) tutkimuksessa päädyttiin kuitenkin johtopäätökseen, että vaikka tuhoutumista tapahtuikin, se oli niin vähäistä, ettei sillä ollut merkittävää vaikutusta Antarktiksien otsoniaukon syntyyn. Ehkä juuri tämän tutkimuksen vuoksi muut teoriat

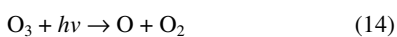
hylättiin, ja keskityttiin lähes yksinomaan kloori- ja bromiyhdisteiden vaikutusten tutkimiseen.

Tilanne kuitenkin muuttui kesällä 2000, kun Kiinan tiedeakatemian tutkijat julkaisivat tutkimuksen (Mu ym. 2000), jossa he olivat toistaneet D:n ja R:n kokeen. He olettivat D:n ja R:n menetelmissä olleen vajavaisuuksia. D. ja R. valmistivat PSC-kiteitä mallintavat jääkiteet puhalluttamalla liuoksen reaktiotilaan, ja täten heidän saamansa kiteet ovat lähinnä pieniä jääpaloja, jotka eivät voi kunnolla mallintaa PSC-kiteitä. Suuremmilla jääpaloilla kokonaispinta-ala on luonnollisesti pienempi kuin pienillä kiteillä. Kuitenkin kiteiden koko lienee kaikista tärkein otsonin tuhoutumiseen vaikuttava seikka. Esimerkiksi Hofmann (1989) toteaa otsonikadon olleen merkittävintä juuri niissä korkeuksissa joissa oli eniten pienikiteisiä PSC:tä. Jos D:n ja R:n menetelmillä kiteet olivat väärienlaisia, heidän saamiaan tuloksiakaan ei voida pitää luotettavina.

Omassa tutkimuksessaan Mu ym. (2000) valmistavat jääkiteensä jäädyttämällä vesihöyryä sekä sulfidi ja sulfaattiaerosoleja. Tällä tavoin saadut kiteet ovat hyvin lähellä PSC:den kaltaisia pieniä hiukkasia. Tutkimuksessaan D. ja R. arvioivat otsonin eliniäksi noin 150 päivää ja täten he pitivät suoraa tuhoutumista jääkiteiden pinnalla varsin merkityksellömänä. Samoissa olosuhteissa Mu ym. (2000) saivat otsonin eliniäksi noin 56 päivää, jolloin otsonin tuhoutuminen oli jo varsin merkittävää. Ei kuitenkaan niin merkittävää, että sillä voitaisiin yksin selittää otsoniaukon synty. Kuitenkin he käyttivät tutkinnallisista syistä paljon suurempia otsonipitoisuuksia kuin stratosfäärissä ja täten heidän tuloksensa voivat edustaa vain pienintä mahdollista otsonikatoa. Stratosfäärin olosuhteissa jääkiteiden pinnalla tapahtuva otsonikato voi olla paljon merkittävämpi. Sen vuoksi tutkimuksessa vielä todetaan, että otsonikatoa, joka aiheutuu pääasiassa jääkiteiden pinnalla, ei voi jättää huomioimatta.

On syytä huomauttaa, että tämä on ensimmäinen raportoitu laboratorioke, jossa otsoni itse tuhoutui merkittävästi. Klooriyhdisteiden reaktioita tutkittaessa on aina tutkittu eri yhdisteiden pitoisuuksien muutoksia ja tällä tavoin on arvoitu niiden mahdollisia vaikutuksia otsonikerrokseen. Tässä otsonipitoisuuden muutokset eivät kuitenkaan perustuneet arvioihin vaan suoriin havaintoihin, mikä nostaa tutkimuksen arvoa.

Tämä kiinalaistenkaan tutkimus ei kuitenkaan kaikilta osin ole kattava. Tutkimuksessa ei ole otettu huomioon valon vaikutusta. Hofmann (1989) toteaa, että vaikka mittaukset osoittavat otsonin suoraa tuhoutumista kappaleiden pinnalla, niin pelkästään näin selitettävä prosessi tapahtuisi myös talvella. Fiocco ym. (1989) tosin havaitsivat PSC:den aiheuttamaa otsonikatoa juuri talvella. Kuitenkaan varsinainen otsonikato ei ala kuin vasta syyskuun alussa ja se kiihtyy auringon noustessa. Täten valokemialla on selkeästi osuutensa. Havaittu otsonikato tapahtui myös korkeudessa, jossa ei liene merkittävästi klooriyhdisteitä, joten valokemiallisen prosessin täytyy olla toisenlainen. Mahdollisesti kyseessä on otsonin suora valokemiallinen hajoaminen PSC:ssä. Otsonihan hajoaa suoraan valon vaikutuksesta:



Tuotteena on siis happimolekyylin lisäksi myös happiatomi. Tämä atomi reagoi kuitenkin helposti ilman hapen kanssa takaisin otsoniksi:



Dlukokencky ja Ravishankara (1992) pohtivat myös mahdollisuutta, että otsoni voisi adsorboitua jääkiteen pinnalle ja täten ilman otsonikonsentraatio pienenesi. On kuitenkin huomattava, että otsoni on paljon tavallista happea liukoisempi niin veteen kuin jäähänkin. Siksi onkin oletettavaa, että PSC:ssä on adsorboituneena huomattavia määriä otsonia. Paljon enemmän kuin kaksiatomista happea. PSC:ssä otsonin valokemiallinen hajoaminen on kuitenkin täysin mahdollista yhtälön (14) mukaan. Kuitenkaan yhtälön (15) tapaista korvautumista uudelleen otsoniksi ei tapahdu, koska tavallisen hapen sijasta ympärillä onkin enemmän otsonia. Sen sijaan yhtälön (14) kaltaisessa hajoamisessa syntyvä happiatomi reagoikin PSC:ssä otsonin kanssa tuhoten sen:



Täten PSC-kiteissä auringon valo aiheuttaa otsonin tuhoutumista josta syntyvä happiatomi tuhoaa suurella todennäköisyydellä vielä toisenkin otsonimolekyylin. Siksi on ymmärrettävää, että otsonikato PSC-kiteiden pinnalla kiihtyy auringon noustessa.

Näiden tapahtumien merkityksestä on vielä vaikea sanoa mitään varmaa. Toistaiseksi ei liene julkaistua tietoa, että laboratoriokeissa olisi tutkittu jääkiteiden ja auringon valon yhteisvaikutuksia otsonin hajoamiseen. Kuitenkin havainnot (Hofmann 1989) tukevat tämänkaltaista teoriaa. Joka tapauksessa tutkimus (Mu ym. 2000) on osoittanut, että ainakin jonkinlainen otsonikato on mahdollinen ilman klooriyhdisteitäkin. Tarvitaan kuitenkin lisää tutkimuksia, jotta voitaisiin paremmin selvittää otsonin suoran tuhoutumisen osuutta PSC:ssä Antarktisen keväässä. Niin pitkään, kun teoriat ovat epäselviä, ei klooriyhdisteitä saa yksin syyttää otsoniaukon synnystä. Joka tapauksessa suoralla tuhoutumisella voidaan selittää, miksi otsoniaukon synty voi alkaa jo myöhään Elokuussa, vaikka aurinko ei vielä tuolloin ole noussut aiheuttamaan valokemiallisia reaktioita.

Mikäli otsonikadon aiheuttaja onkin PSC:t enemmän kuin klooriyhdisteet, on hyvä pystyä selittämään, miksi otsoniaukko sitten syveni merkittävästi vuosina 1975-1985. Farman ym. (1985) syyttivät CFC-yhdisteitä juuri sillä perusteella, että niiden pitoisuus ilmakehässä nousi eniten juuri kyseisenä ajankohtana. He eivät kuitenkaan ottaneet huomioon muita Antarktisen stratosfäärissä tapahtuneita muutoksia, joita on syytä tarkastella.

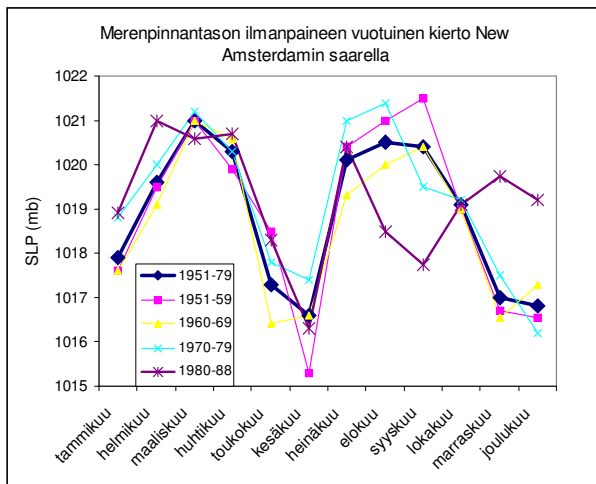
Antarktisen stratosfäärissä tapahtuneet muutokset

Otsonikerros sijaitsee tropopausin yläpuolella noin 12-50 kilometrin korkeudessa. Näissä korkeuksissa ilman lämpötilan nousee alhaalta ylöspäin -20°C :tä noin -50°C :hen. Tämä lämpeneminen johtuu otsonikerroksesta, joka absorboi auringon UV-säteilyä. Syyspäiväntasauksen jälkeen napa-alueille tulee pimeä, joten tämä UV-säteilyn aiheuttama lämmitys lakkaa. Tämän vuoksi myös stratosfääri viilenee nopeasti. Napa-alueiden ja keskeisimpien leveysasteiden

painegradienttien erot suurenevät ja kun tämä yhdistyy maapallon pyörimisliikkeen aiheuttamiin läntisiin ilmavirtauksiin, syntyy niin sanottu polaaripyörre, jossa tuulen nopeus voi ylittää jopa 100 m/s. Tämä pyörre myös rajoittaa otsoniaukon koon. (Schoeberl & Hartmann 1991). Polaaripyörre myös eristää tehokkaasti sisäpuolella olevan ilmassan muusta ilmakehästä. Lämpötila voi käytännössä vain pyörteen sisäpuolella laskea riittävän alhaiseksi, jotta PSC:t saattaisivat muodostua, koska lauhkeat tuulet eivät pääse keskeisimmiltä leveysasteilta tuomaan lämpöä pyörteen sisäpuolelle. Myöskin uuden otsonin tuleminen on täten estynyt.

Tämän otsonitasojen kannalta erittäin tärkeän polaaripyörteen luonne kuitenkin muuttui 1970-luvun lopulla. Hurrel ja Van Loon (1994) ovat tutkineet eteläisen pallonpuoliskon ilmavirtauksia. Tutkimuksen mukaan eteläisten valtamerien ja Antarktiksien ilmakehän niin ilmanpaineen kuin tuultenkin vuotuista kiertoa hallitsi ennen 1970-luvun loppua niin sanottu puolivuotinen värähtely (semiannual oscillation, SAO). SAO kuitenkin heikkeni 1970-luvun lopun jälkeen. Erityisesti tämä heikkeneminen on näkynyt syys-lokakuun aikoihin (kuva 1.). Juuri tämä SAO heikensi polaaripyörteen syys-lokakuun huipun jälkeen. SAO:n heikennyttä polaaripyörteen heikkeneminen estyi ja se pysyi vahvana marraskuuhun saakka.

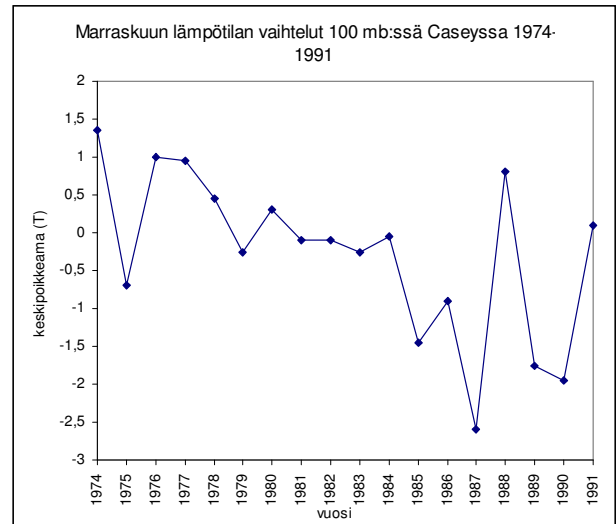
Hurrel ja Van Loon (1994) toteavat vielä, että marras/joulukuun korkeusgradientin nousu 500 mb:n korkeudella on selvä, ja juuri se merkitsee polaaripyörteen vahvistumista ja venymistä aina myöhäiseen kevääseen 1980-luvulla. Polaaripyörre siis paitsi vahvistui, myös venyi myöhemmäksi aikana, jolloin otsoniaukko syveni eniten.



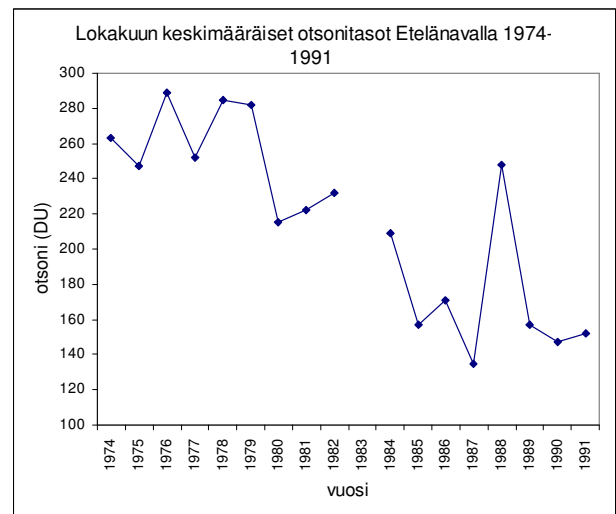
Kuva 1. Merenpinnan tasojen ilmanpaineen vuotuinen kierto New Amsterdamin saarella eri vuosina. Huomaa tasainen puolivuotinen kierto vuosina 1951-1979. Tämä kierto heikkeni jo 1970-luvun lopulla ja muutokset ovat olleet suurimpia juuri syyskuussa, jolloin SAO on normaalisti heikentänyt polaaripyörrettä. Seurauksena on ollut polaaripyörteen säilyminen myöhäiseen kevääseen asti (Hurrel & van Loon 1994).

Singer (1988) huomauttaa, ettei CFC-pitoisuus ole noussut niin nopeasti, että se olisi muutamassa vuodessa kyennyt laukaisemaan otsoniaukon kaltaisen ilmiön. Koska ilmiöön liittyy olennaisesti PSC:t, joiden muodostuminen vaatii hyvin kylmiä lämpötiloja, hän olettaa viilenneen stratosfäärin laukaiseen otsoniaukkoilmiön. Tämän perusteella Singer olettaa, että mikäli Antarktiksien stratosfääri lämpenee uudelleen, otsoniaukko saattaa hävitä tai ainakaan se ei

ilmesty niin selväpiirteisenä. Havainnot ovat sittemmin tukeneet Singerin oletusta. Esimerkiksi vuonna 1988 stratosfäärin äkillinen lämpeneminen aiheutti otsoniaukon sulkeutumisen, eikä ilmiö esiintynyt voimakkaana (ks. esim. Kanzawa & Kawaguchi 1990). Viileneminen lisää PSC:den määrää, sillä niiden muodostuminen vaatii hyvin alhaisen lämpötilan. Vesihöyryn jäätyminen PSC:ksi vaatii matalallakin (11,5 km) noin -80°C :n lämpötilaa ja korkealla vielä kylmempää. Typpihapon trihydraatista koostuvat PSC:t jäätyvät noin 7°C lämpimämmässä (Hofmann 1989).



Kuva 2a.



Kuva 2b.

Marraskuun lämpötilan vaihtelut 100 mb:n korkeudella Caseyssa (66°S , 111°E) (Hurrel & van Loon 1994), sekä lokakuun keskimääräiset otsonitasot Amundsen-Scottin tutkimusasemalla Etelänavalla (Harris ym. 1997) vuosina 1974-1991. Alemman stratosfäärin lämpötila korreloi hämmästyttävän paljon otsonitasojen kanssa siitä huolimatta, että asemat sijaitsevat suhteellisen kaukana toisistaan. Selvästi kuitenkin havaitaan, että juuri alemman stratosfäärin viileneminen laukaisi otsoniaukon vuosina 1976-1985.

Stratosfäärin viileneminen johtuu suurelta osin voimistuneesta ja jatkuneesta polaaripyörteestä. Siksi Antarktiksien stratosfääri viileni eniten juuri 1970-luvun puolenvälin jälkeen. Kuvissa 2a. ja 2b. on esitetty lämpötilan muutoksia 100 mb:ssä (noin 15,5 km) Caseyssa (66°S , 111°E) ja otsonitasoja Amundsen-Scottin tutkimusasemalla

Etelänavalla. Huolimatta näiden asemien huomattavasta etäisyydestä, korrelaatio on huomattava. Päinvastaista vertailua voidaan tehdä merenpinnan lämpötiloilla ja otsonitasoilla. Lämmennyt alailmakehään heijastuu viilenemisenä stratosfäärissä. Komhyr ym. (1991) ovat havainneet, että kylmä merenpinnan lämpötila itäisellä Tyynellämerellä kesä-elokuussa heijastuu alhaisina otsonitasoina Etelänavalla lokakuussa. Kaikki nämä havainnot osoittavat, että juuri stratosfäärin lämpötila on kaikista merkittävin otsonitasoihin vaikuttava asia.

Erityisen merkittävää viileneminen on ollut alemmassa stratosfäärissä noin 100 mb:n (n. 15,5 km) korkeudella. Ylempänä noin 50 mb:ssä (n. 20 km) viileneminen on ollut vähäisempää (ks. esim. Angell 1988 ja sen viitteet). Antarktiksella ilmaveikössä tropopaussi sijaitsee hyvin alhaalla, ja varsinkin keväisin valtaosa otsonista sijaitsee 10-20 kilometrin korkeudella (esim. Hofmann 1989). Myös PSC:t sijaitsevat valtaosin tällä korkeudella. Täten juuri tässä korkeudessa tapahtuneet lämpötilavaihtelut ovat hyvin merkittäviä.

Kuitenkaan pelkällä stratosfäärin viilenemisellä ei voida selittää otsoniaukon syntyä. Alhaisia lämpötiloja on Antarktiksella esiintynyt aikaisemminkin. Esimerkiksi Angell (1988) toteaa 100 mb:n lämpötilan korreloivan erittäin hyvin kevään otsonitasojen kanssa korrelaatiokertoimen ollessa 0,73 (5%:n virhemarginaalilla). Korrelaatio on erittäin merkittävä, muttei kuitenkaan täydellinen. Tietysti polaaripyörre on ollut erilainen aikaisemmin ja jo tämä saattaa olla syyllinen alentuneisiin otsonitasoihin 1980-luvulla. Todennäköisempi syyllinen on kuitenkin stratosfäärin vesihöyrypitoisuuden nousu.

Stratosfäärin vesihöyrypitoisuuden nousun vaikutusta ei juurikaan ole huomioitu otsoniaukon syvenemiseen. PSC:t koostuvat joko pelkästään jäätyneestä vedestä, tai typpihapon hydraateista, joissa niissäkin pääkomponenttina on vesi. Siksi stratosfäärin vesihöyrypitoisuudella on huomattava vaikutus Antarktiksella otsoniaukkoon.

Jo Singer (1971) totesi, kuinka stratosfäärin vesihöyrypitoisuus nousee ihmisen toiminnan seurauksena. Tämä nousu johtuu metaanipäästöjen noususta. Tärkein stratosfäärin vesihöyryyn lähde on metaani, jonka valokemiallinen hajoaminen ja hapettuminen stratosfäärissä tuottaa hiilidioksidia ja vesihöyryä. Ihminen on sadassa vuodessa yli kaksinkertaistanut ilmaveikön metaanipitoisuuden ja kaikista suurinta nousu on ollut 1960-luvun alusta 1990-luvulle (Khalil & Rasmussen 1994).

Antarktiksella ilmaveikön kosteudesta ei ole julkaistu trendejä, mutta Oltmans ja Hofmann (1995) havaitsivat vesihöyrypitoisuuden nousuksi Boulderissa Coloradossa korkeudesta riippuen 0,5-1% vuodessa vuosina 1981-1994. Tämä nousu näyttää korreloivan hyvin metaanipitoisuuksien nousun ($\sim 0,7\% \text{yr}^{-1}$) kanssa. Khalil ja Rasmussen (1994) arvioivat metaanimäärien nousuksi noin 1% vuodessa. Sittemmin Evans ym. (1998) ovat havainneet, että satelliittien mukaan vesihöyrypitoisuuksien nousu on ollut jopa suurempaa vuosina 1992-1996. He eivät kuitenkaan tieneet täsmällistä syytä tähän. Singer (1998) on kuitenkin laskenut, että tropopaussin yläpuolinen lentoliikenne on lisääntynyt huomattavasti ja siitä on tullut jopa metaaniakin tärkeämpi stratosfäärin vesihöyryyn lähde. Siksi stratosfäärin vesihöyrypitoisuudet ovat voineet nousta jopa metaanipitoisuuksia nopeammin.

Mikäli stratosfäärin vesihöyrypitoisuus on noussut metaanitasojen mukana noin 1% vuodessa, se tarkoittaa noin 35% nousua vuosina 1956-1986. PSC:den määrä on saattanut nousta jopa vielä enemmän, sillä nekin vaativat tietyn rajapitoisuuden ennen kuin alkavat muodostua. Tämän rajan ylittävä määrä on saattanut nousta vielä enemmän. Lisäksi stratosfäärin vesihöyrypitoisuutta nostava lentoliikenne on kiihtynyt varsinkin 1970-luvulla. Täten 35%:n nousu PSC:den määrässä on todennäköisesti liian pieni. Nousu voi olla huomattavasti suurempikin.

Vesihöyry vaikuttaa tehokkaasti otsonitasoihin vasta, kun se on PSC-muodossa. Täten alhainen lämpötila on välttämätön otsoniaukon syntyyn. Otsoniaukko laukesi 1970-luvun lopulla, jolloin stratosfäärin lämpötila laski ja polaaripyörre piti sitä yllä myöhäiseen kevääseen asti. Koska vesihöyrypitoisuudet olivat "piilossa" nousseet jo vuosikautia, ilmiöstä tuli ennennäkemättömän suuri. Täten Antarktiksella ilmaveikössä otsoniaukon syntyä tapahtuneet muutokset ovat olleet niin merkittäviä, ettei aukon synty välttämättä vaadi lisääntyneitä klooriyhdisteitä, mutta niidenkin roolia on tämän pohjalta hyvä tarkastella.

Klooriyhdisteet ja stratosfäärin muutokset

Kuten todettu, merkittävä otsoniaukko saattaa syntyä mekanismeilla, joka ei vaadi klooriyhdisteitä. Kuitenkaan kaikkia mahdollisia kloorikatalysoituja reaktioita ei vielä välttämättä tunneta, ja on myös myönnettävä, että nykyisissäkin tunnetuissa reaktioissa on paljon epäselvyyksiä. Myös tiede menee koko ajan eteenpäin.

Esimerkiksi uudet tiedot kosmisten säteiden vaikutuksesta otsonikerrokseen (Lu & Sanche, 2001), saattavat nostaa esille myös aivan uusia - vielä osittain tuntemattomia - mekanismeja. Siksi pääasiassa klooriyhdisteiden aiheuttama otsonikato ei saa sulkea pois laskuista. Lu ja Sanche (2001) havaitsivat otsonikato oli suurinta silloin kun kosmisen säteilyn intensiteetti oli suurinta. He myös havaitsivat, että CFC-yhdisteiden ja muiden klooriyhdisteiden hajoaminen oli rinnastettavissa kosmisen säteilyn ja PSC:den määrään. Tietenkin kosminen säteily saattaa vaikuttaa otsonikatoon myös muilla - vielä tuntemattomilla - mekanismeilla. Näiden tutkimusten mukaan aktiivisten klooriyhdisteiden pitoisuus ei riipu pelkästään CFC-yhdisteiden pitoisuudesta vaan ennemminkin vesihöyryyn ja sitä kautta PSC:den määrästä sekä kosmisen säteilyn intensiteetistä. Joka tapauksessa tämänkaltaiset löydöt saattavat johtaa nykyisten otsoniaukkomaallien rajuihin uudistuksiin.

Vaikka klooriyhdisteet olisivatkin merkittävimpiä otsonin tuhoajia, niin aiheutuiko otsoniaukko kuitenkaan niiden pitoisuuden lisääntymisestä, vai muista Antarktiksella stratosfäärissä tapahtuneista muutoksista? Vaikka klooriyhdisteet olisivatkin syypäitä otsonin tuhoutumiseen, on kuitenkin mahdollista, että niiden luonnollinen pitoisuus on kautta aikojen ollut riittävän suuri aiheuttaakseen ilmiön, jota nykyään kutsutaan otsoniaukoksi.

Edellä käsiteltiin Antarktiksella stratosfäärissä tapahtuneita muutoksia. Kaikki nämä muutokset ovat lisänneet PSC:den määrää ja elinikää. Myöskin kaikki klooriyhdisteteoriat vaativat PSC:den läsnäoloa. Esimerkiksi de Zafra ym. (1987) huomasiivat ClO:n määrään olevan suuruusluokaltaan satakertaisia verrattuna keskeisimpien leveysasteiden

määriin. Tällaiset määrät ovat mahdollisia ainoastaan PSC:den läsnäollessa, joten ilman niitä klooriyhdisteidenkin reaktiot Antarktiksella stratosfäärissä ovat merkityksettömän vähäisiä.

Otsoniaukon syntyminen ei siis minkään teorian mukaan tapahdu ilman polaarista stratosfääripilviä. Aktiivisen kloorin vapautuminen vaatii heterogeenisiä reaktioita PSC:den pinnalla (esim. Solomon 1990). Toisaalta Lu ja Sanchez (2001) osoittivat, että myös CFC-yhdisteiden hajoaminen kosmisten säteiden vaikutuksesta on merkityksettömän pieniä ilman PSC:den läsnäoloa. Siksi onkin oletettavaa, että myös klooriyhdisteteorioidenkin mukaan kaikista merkittävin tekijä on juuri PSC:den määrä, eikä niinkään ilmakehän klooripitoisuus.

Tämän asian tueksi löytyy paljon esimerkkejä. Esimerkiksi Antarktiksella otsoniaukon koko on käytännössä vakiintunut vuoden 1987 jälkeen, vaikka CFC-yhdisteiden pitoisuudet ilmakehässä ovat nousseet sen jälkeen vielä huomattavasti. Toisaalta otsoniaukon huomattava laajeneminen vuosina 1980-1985 ei voi selittyä pelkällä ilmakehän CFC-pitoisuuden nousulla, sillä aikaväli on niin lyhyt, ettei pitoisuuden nousu ollut kovinkaan merkittävää. Lisäksi, kun tarkastellaan Arktisen otsoniaukon syntyä, havaitaan myös, ettei CFC-pitoisuus ole kovinkaan merkittävässä roolissa. Halogenoitujen hiilivetyjen pitoisuus ilmakehässä alkoi pudota vuosien 1993-1994 paikkeilla (Simmonds ym. 1996, Montzka ym. 1999). Kuitenkin selviä merkkejä Arktisesta otsoniaukosta havaittiin vasta talvella 1995/96 (esim. Hansen ym. 1997), vaikka joitain viitteitä olikin saatu jo aikaisemmin. Arktisen otsoniaukon syntyminen on siis tapahtunut aikana, jolloin CFC-pitoisuuden ovat olleet jo laskussa. Tämäkin osoittaa, että CFC-pitoisuus ei ole merkittävin otsoniaukon syntyyn vaikuttava asia, vaan muutokset stratosfäärin lämpötilassa ja kosteudessa sekä polaaripyörteen dynamiikassa ovat selvästi merkittävämpiä.

Otsoniaukon tulevaisuus

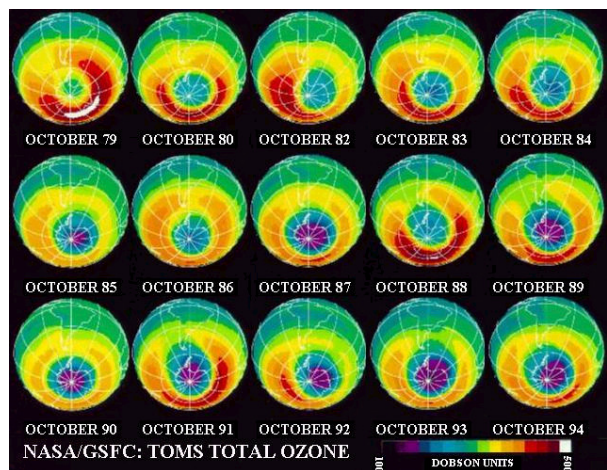
Koska otsonitasot riippuvat eniten stratosfäärin lämpötilasta, polaaripyörteen dynamiikasta ja stratosfäärin vesihöyrypitoisuudesta, Antarktiksella otsoniaukon merkittävä laajeneminen on mahdotonta. Otsoniaukon synty on mahdollista ainoastaan niissä ilmakehän osissa, joissa lämpötila pysyy alle -80°C :ssä kahdesta kolmeen kuukauteen. Tästäkin vähintään puolen pitää tapahtua aikana, jolloin stratosfääri altistuu auringon valolle. Käytännössä tällaisia olosuhteita esiintyy ainoastaan napa-alueiden keväisessä stratosfäärissä. Jo Ellsaesser huomautti vuonna 1990 puheessaan Hot Springsissä, että jo vuonna 1987 otsonitasot tässä kylmässä kerroksessa putosi lähes nollian - alle viiteen prosenttiin normaalista. Merkittävä kloorimääränkään lisäys ei olisi enää syventänyt tai laajentanut otsoniaukkoa. Suurin mahdollinen otsoniaukko esiintyi siis vuonna 1987.

Mikäli otsoniaukko esiintyisi suurempana kuin vuonna 1987, sen täytyy tapahtua muista syistä kuin klooriyhdisteiden määrän noususta. Mikäli lämpötila laskee entistä suuremmilla alueilla alhaiseksi, ja mikäli vesihöyrypitoisuus on riittävän suuri muodostaakseen PSC:tä, niin aukosta voi tulla vuoden 1987 aukkoa suurempi. Samoin suuren tulivuorenpurkauksen päästämät aerosolit voivat PSC:den tavoin pahentaa otsoniaukkoa. Vuosien 1993 ja 1994 syviin otsoniaukkoihin saattoi vaikuttaa Mount Pinatubon purkauksessa 1991 vapautuneet aerosolit. Kuitenkaan otsoniaukko ei silloinkaan

oleellisesti poikennut vuoden 1987 aukosta kuten kuvasta 3. Havaitaan. Voidaan siis täydellä syyllä puhua otsoniaukon koon vakiintumisesta vuoden 1987 jälkeen.

Vaikka Ellsaesser esitti puheensa jo vuonna 1990, kesti vuoteen 1995, ennen kuin julkisessa foorumissa kerrottiin, että aukon laajentuminen oli käytännössä mahdotonta. Tuolloin Richard Kerrin (1995) *Science*-lehdessä haastattelema Mark Schoeberl sanoo Ellsaesserin tavoin, ettei otsoniaukko enää voi laajeta, vaikka klooriyhdisteiden määrä vielä kasvaisi. Syynä oli, että siinä stratosfäärin kylmässä kerroksessa, missä otsonikatoa yleensä tapahtuu, kato on jo täydellinen, eikä se täten enää voisi pahentua. Schoeberl ei kuitenkaan ottanut huomioon stratosfäärin vesihöyrypitoisuuksien nousua ja polaaripyörteessä mahdollisesti tapahtuvia muutoksia. Täten alue, jossa kato tapahtuu, saattaa vielä laajeta ja otsoniaukko suurentua tai kasvaa. Tässä tapauksessa laajeneminen ei kuitenkaan johdu klooriyhdisteiden lisääntymisestä.

Ilmakehän metaanipitoisuus ja lentoliikenne ovat kasvussa, joten PSC:den määrä ei ainakaan ole putoamassa. Samoin mitkään todisteet eivät viittaa siihen, että polaaripyörteessä tai Antarktiksella stratosfäärin lämpötiloissa tapahtuisi oleellista muutosta. Tämän vuoksi ei ole oletettavaa että otsoniaukko lähitulevaisuudessa pieneneisi. Ei vaikka ihmislähtöisten orgaanisten klooriyhdisteiden määrä on jo pitkään ollut laskussa (Montzka ym. 1999). Arktisen otsoniaukon synty ja laajentuminen on kuitenkin täysin mahdollista, mikäli lämpötila vain laskee riittävän alas muodostaakseen PSC:tä. On kuitenkin hyvin epätodennäköistä että siitä muodostuisi yhtä vahva kuin Antarktiksella aukosta.



Kuva 3. Lokakuun keskimääräiset otsonitasot Antarktiksella vuosina 1979-1994. Huomaa keskellä oleva vuoden 1987 esiintynyt syvä aukko. Voidaankin todeta otsoniaukon koon vakiintuneen vuoden 1987 jälkeen (NASA 1996).

Johtopäätökset

Klooriyhdisteiden reaktioissa on sen verran epäselvyyksiä, ettei yksinomaan niillä voida selittää Antarktiksella otsoniaukon syntyä. Havainnot (Fiocco ym 1989, Hofmann 1989) antavat olettaa myös suorasta otsonin tuhoutumisesta PSC:den pinnalla. Myös viimeaikaiset laboratoriokokeet (Mu ym. 2000) tukevat näitä havaintoja. Lisäksi klooriyhdisteidenkin aiheuttama otsonikato vaatii PSC:den läsnäoloa. Siksi otsoniaukon synty voidaan rinnastaa

pääasiassa PSC:den lisääntymiseen. Tämä lisääntyminen on aiheutunut Antarktisen stratosfääriin viilenemisestä, vesihöyrypitoisuuden noususta ja polaaripyörteessä tapahtuneista muutoksista. Nämä muutokset tapahtuivat tarkalleen silloin kuin otsoniaukko laajeni eniten.

Halogenoitujen hiilivetyjen määrä ei tuona aikana noussut niin merkittävästi, että niitä voitaisiin pitää otsoniaukon laukaisijoina. Vaikka kloorikatalysoidut reaktiot olisivatkin merkittäviä osasyllisiä otsoniaukkoon, stratosfääriin klooripitoisuus on kuitenkin toissijainen seikka. Kloorikatalysoitu otsonin tuhoutuminen on merkittävää ainoastaan silloin kuin olosuhteet ovat sopivat PSC:den muodostukselle. Kun nämä olosuhteet vallitsevat, riittää pienempikin klooriyhdisteiden määrä aiheuttamaan lähes täydellisen otsonikadon. Esimerkkinä vuoden 1987 tilanne, jonka jälkeen otsoniaukko on käytännössä vakiintunut, vaikka ilmakehän halogenoitujen hiilivetyjen pitoisuudet nousivat vielä huomattavasti. Oletettavasti täydellinen kato on sopivissa olosuhteissa ollut mahdollista jo ennen vuotta 1987. Kun huomioidaan myös otsonin suora tuhoutuminen PSC:den pinnalla, on mahdollista, että täydellinen otsonikato voisi aiheutua myös PSC:den ja pelkkien luonnollisten klooriyhdisteiden vaikutuksesta ja täten ihmislähtöisen kloorin osuus olisi toissijainen.

Joka tapauksessa klooriyhdisteet eivät enää voi edes suurempina pitoisuuksina pahentaa otsoniaukkoa. Nykyinenkään otsoniaukko ei käytännössä ole lisännyt haitallisen UVB-steilyn määrää Antarktiksella (Sobolev 2000). Täten Antarktisen otsoniaukkoa ei voi pitää riittävänä perusteluna vuoden 1987 Montrealign pöytäkirjalle ja sen jälkeen solmituille tiukemmille halogenoitujen hiilivetyjen rajoituksille.

Viitteet

- Angell, J. K. (1988), Relation of Antarctic 100 mb temperature and total ozone to equatorial QBO, equatorial SST and sunspot number, 1957-87, *Geophys. Res. Lett.* **15**: 915-918.
- Avallone, Linnea M. & Darin W. Toohey (2001), Test of halogen photochemistry using in situ measurements of ClO and BrO in the lower polar stratosphere, *J. Geophys. Res.* **106**: 10411-10421.
- Burkholder, James B.; John J. Orlando & Carleton J. Howard (1990), Ultraviolet Absorption Cross Sections of Cl₂O₂ between 210 and 410 nm, *J. Phys. Chem.* **94**: 687-695.
- Cox, R. A. & G. D. Hayman (1988), The stability and photochemistry of precursors of the ClO radical and implications for Antarctic ozone depletion, *Nature* **332**: 796-800.
- de Zafra, R. L.; M. Jaramillo; A. Parrish; P. Solomon; B. Connor & J. Barrett (1987), High concentrations of chlorine monoxide at low altitudes in the Antarctic spring stratosphere: diurnal variation, *Nature* **328**: 408-411.
- Dlukokencky, Edward J. & A. R. Ravishankara (1992), Laboratory measurements of direct ozone loss on ice and doped-ice surfaces, *Geophys. Res. Lett.* **19**: 41-44.
- Dobson, G. M. B. (1968a), Forty Years' Research on Atmospheric Ozone at Oxford: a History, *Appl. Opt.* **7**: 387-405.
- Eberstein, Igor J. (1990), Photodissociation of Cl₂O₂ in the Spring Antarctic lower Stratosphere, *Geophys. Res. Lett.* **17**: 721-724.
- Ellsaesser, Hugh W. (1990), *Planet Earth: Are Scientists Undertakers or Caretakers?* Keynote Address to the National Council of State Garden Clubs meeting, Hot springs, Arkansas, Oct 7. Osa puheesta Löytyy myös: Rogelio A. Maduro & Ralf Schauerhammer (1992), *The Holes In the Ozone Scare*, s. 142-143, 21st Century Science Associates, Washington D. C.
- Evans, Simon J.; Ralf Toumi; John E. Harries; Martyn P. Chipperfield & James M. Russell III (1998), Trends in stratospheric humidity and the sensitivity of ozone to these trends, *J. Geophys. Res.* **103**: 8715-8725.
- Farman, J. C.; B. G. Gardiner & J. D. Shanklin (1985), Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction, *Nature* **315**: 207-210.
- Fiocco, Giorgio; Walter D. Komhyr & Daniele Fuá (1989), Is ozone destroyed during the Antarctic winter in the presence of polar stratospheric clouds? *Nature* **341**: 426-427.
- Hansen, Georg; Trond Svenøe; Martyn P. Chipperfield; Arne Dahlback & Ulf-Peter Hoppe (1997), Evidence of substantial ozone depletion in winter 1995/96 over Northern Norway, *Geophys. Res. Lett.* **24**: 799-802.
- Harris, N. R. P.; G. Ancellet; L. Bishop; D. J. Hofmann; J. B. Kerr; R. D. McPeters; M. Prende; W. J. Randel; J. Staehelin; B. H. Subbaraya; A. Volz-Thomas; J. Zavodny & C. S. Zerefos (1997), Trends in stratospheric and free tropospheric ozone, *J. Geophys. Res.* **102**: 1571-1590.
- Hills, Alan J.; Ralph J. Cicerone; Jack G. Calvert & John W. Birks (1987), Kinetics of the BrO + ClO reaction and implications for stratospheric ozone, *Nature* **328**: 405-408.
- Hofmann, D. J. (1989), Direct ozone depletion in springtime Antarctic lower stratospheric clouds, *Nature* **337**: 447-449.
- Huder, K. J. & W. B. DeMore (1995), Absorption Cross sections of the ClO Dimer, *J. Phys. Chem.* **99**: 3905-3908.
- Hurrell, James W. & Harry van Loon (1994), A Modulation of the Atmospheric Annual Cycle in the Southern Hemisphere, *Tellus* **46A**: 325-338.
- Kanzawa, Hiroshi & Sadao Kawaguchi (1990), Large stratospheric sudden warming in the Antarctic late winter and shallow ozone hole in 1988, *Geophys. Res. Lett.* **17**: 77-80.
- Kerr, Richard A. (1995), Ozone Hole Won't Worsen? *Science* **270**: 376.
- Khalil, M. A. K. & R. A. Rasmussen (1994), Trends of Atmospheric Methane, *Pure and Appl. Chem.* **66**: 143-147.
- Komhyr, W. D.; S.J. Oltmans; R. D. Grass & R. K. Leonard (1991), Possible influence of long-term sea surface temperature anomalies in the tropical Pacific on global ozone, *Can. J. Phys.* **69**: 1093-1102.
- Lawrence, W. G.; K. C. Clemitshaw & V. A. Apkarian (1990), On the Relevance of OClO Photodissociation to the Destruction of Stratospheric Ozone, *J. Geophys. Res.* **95**: 18591-18595.
- Lu, Q. -B & L. Sanche (2001), Effects of Cosmic Rays on Atmospheric Chlorofluorocarbon Dissociation and Ozone Depletion, *Phys. Rev. Lett.* **87**: 078501(1-4).
- Molina, L. T. & Molina M. J. (1987), Production of Cl₂O₂ from the Self-Reaction of the ClO Radical, *J. Phys. Chem.* **91**: 433-436.
- Molina, Mario J. & F. S. Rowland (1974), Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalyzed destruction of ozone, *Nature* **249**: 810-812.
- Montzka, S. A.; J. H. Butler; J. W. Elkins; T. M. Thompson; D. A. Clarke & L. T. Lock (1999), Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens, *Nature* **398**: 690-694.
- Moore, Teresa A.; Mitchio Okumura; James W. Seale; & Timothy K. Minton (1999), UV Photolysis of ClOOCl, *J. Phys. Chem. A* **103**: 1691-1695.
- Mu, Yu-jing; Xiao-shan Zhang; Ye Liu & Wen-xiang Yang (2000), Loss of ozone on sulfate and sulfide doped-ice surfaces, *J. Environ. Sci.* **12**: 189-193.
- NASA Goddard Space Flight Center World Wide Web Server (1996), The Ozone Hole: 1979-1994, haettu 13. 3. 2001 osoitteesta: <<http://www.meto.umd.edu/~owen/CHPI/IMAGES/o3hole.htm>>.
- Oltmans, S. J. & D. J. Hofmann (1995), Increase in lower-stratospheric water vapour at a mid-latitude Northern Hemisphere site from 1981 to 1994, *Nature* **374**: 146-149.
- Sander, Stanley P.; Randall R. Friedl & Yuk L. Yung (1989), Rate of Formation of the ClO Dimer in the Polar Stratosphere: Implications for Ozone Loss, *Science* **245**: 1095-1098.

- Schoeberl, Mark R. & Dennis L. Hartmann (1991), The Dynamics of the Stratospheric Polar Vortex and Its Relation to Springtime Ozone Depletions, *Science* **251**: 46-52.
- Shindell, D. T. & R. L. de Zafra (1996), Chlorine monoxide in the Antarctic spring vortex 2. A comparison of measured and modeled diurnal cycling over McMurdo Station, 1993, *J. Geophys. Res.* **101**: 1475-1487.
- Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. McCulloch, S.O'Doherty & A. Gaudry (1996), Long-term trends in concentrations of halocarbons and radiatively active trace gases in Atlantic and European air masses monitored at Mace Head, Ireland from 1987-1994, *Atmos. Environ.* **30**: 4041-4063.
- Singer, S. Fred (1971), Stratospheric Water Vapour Increase due to Human Activities, *Nature* **233**: 543-545.
- Singer, S. Fred (1988), Does the Antarctic Ozone Hole Have a Future? *EOS, Trans. AGU* **69**: 1588.
- Singer, S. Fred (1998), Effects of Air Traffic on Climate, Accepted for presentation at the Ninth Symposium on Global Change Studies, American Meteorological Society, January 11-16, 1998, Phoenix, Arizona, Haettu 18. 10. 2001 osoitteesta: <http://www.sepp.org/scirsrch/amsairtraf.html>
- Sobolev, Igor (2000), Effect of Column Ozone on the Variability of Biologically Effective UV Radiation at High Southern Latitudes, *Photochem. Photobiol.* **72**: 753-765.
- Solomon, S.; G. H. Mount; R. W. Sanders & A. L. Schmeltekopf (1987), Visible Spectroscopy at McMurdo Station, Antarctica 2. Observation of OclO, *J. Geophys. Res.* **92**: 8329-8338.
- Solomon, Susan (1990), Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature* **347**: 347-354.
-