

Akvatisk fotokemi



UPPSALA
UNIVERSITET

Birgit Koehler

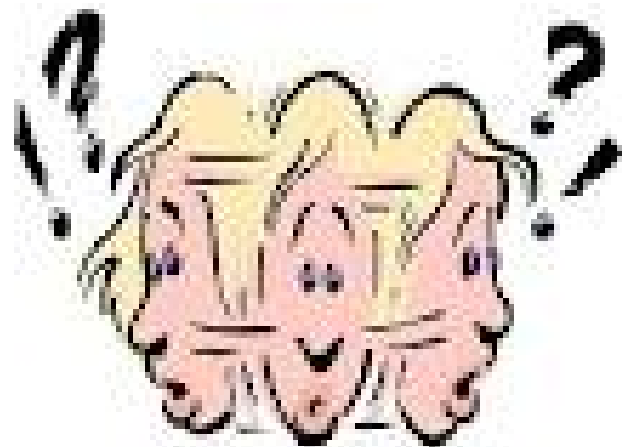
Evolutionsbiologiskt Centrum, Limnologi

Struktur

- Spelarna i fotokemiska reaktioner:
 - Strålning
 - Absorbans och dämpning
 - Fotokemisk reaktivitet: Skenbart kvantutbyte (Apparent quantum yield)
- Fotokemisk blekning
- Effekter på biotillgängligheten av löst organiskt material
- Fotokemisk mineralisering

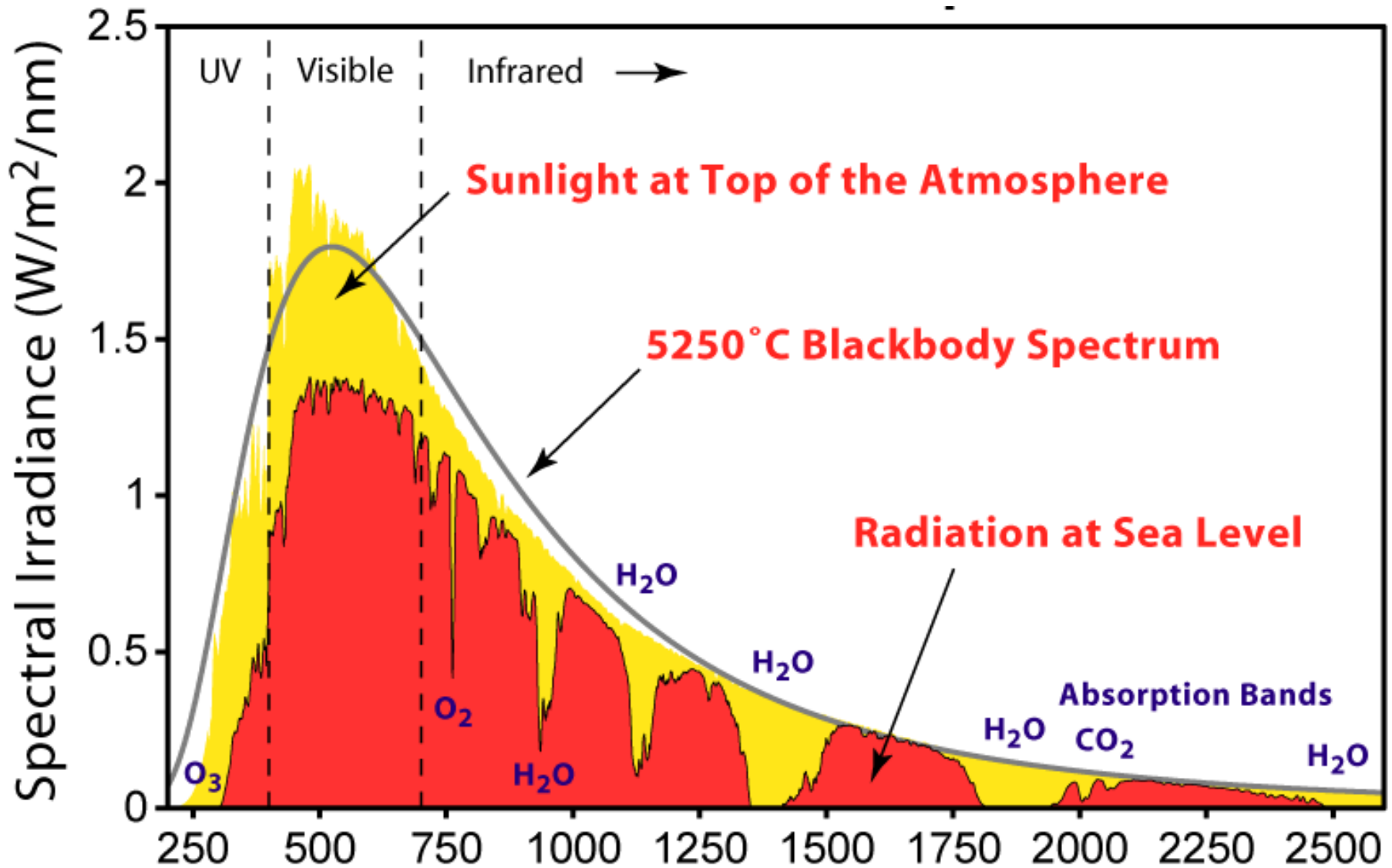


Frågor är alltid välkomna!



Exempel på fotokemiska reaktioner i miljön?

STRÅLNING

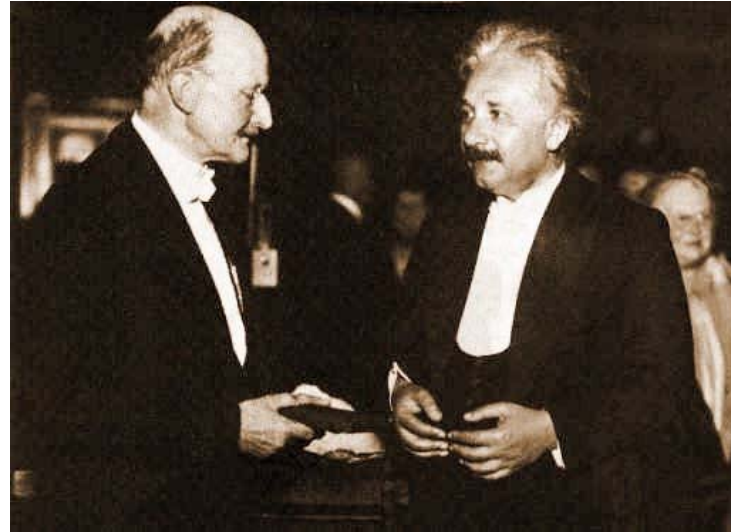


Solarconstant: 1373 W m^{-2}

Våglängdsberoende energiinnehåll hos fotoner

Planck-Einsteins ekvation

$$E = h\nu N_A = \frac{hc}{\lambda} N_A$$



E: Energiinnehåll i en mol fotoner (J mol⁻¹)

h: Planck's konstant (6.63 x 10⁻³⁴ J s)

u: Frekvens (cycles s⁻¹)

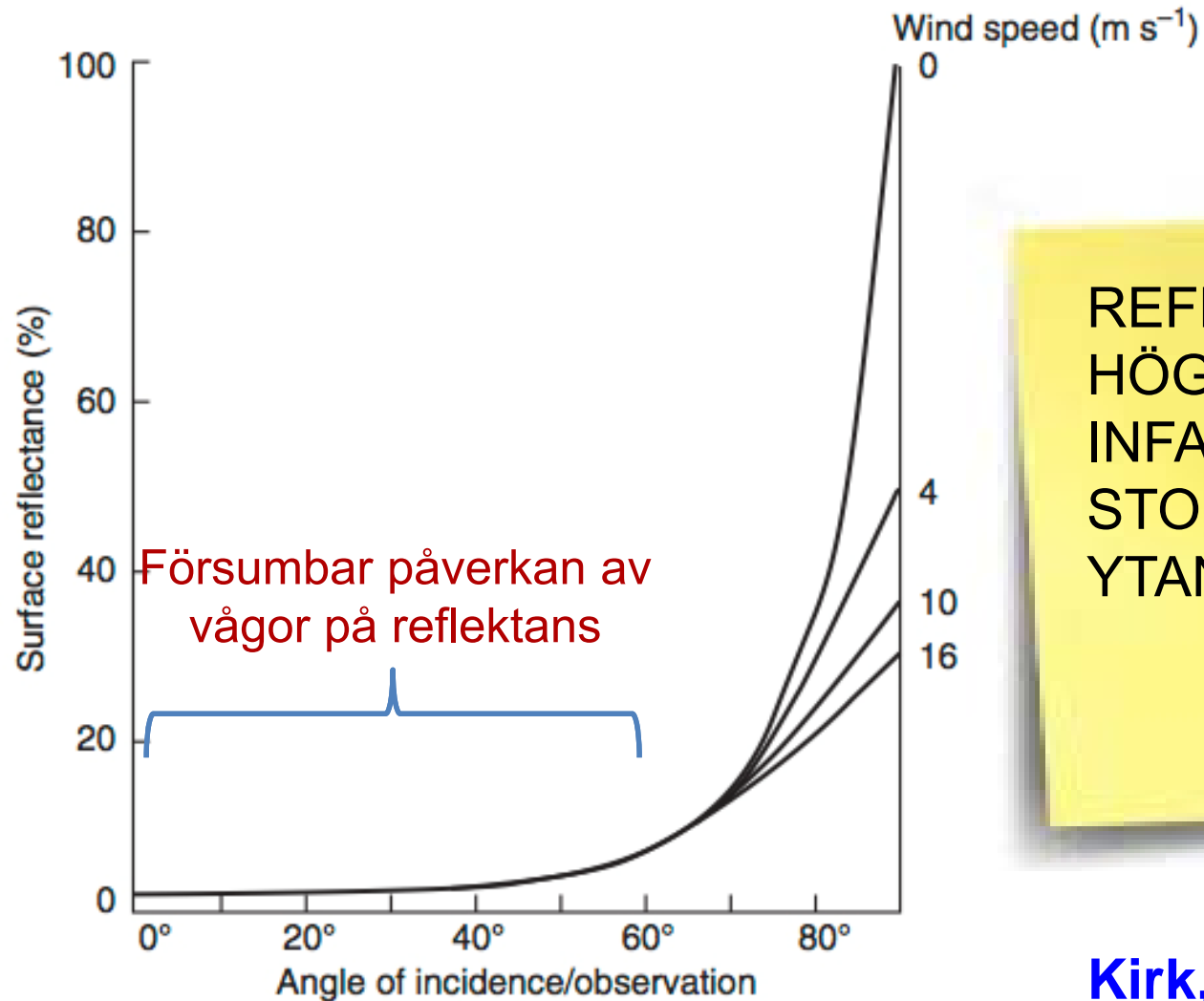
c: Ljusets hastighet (3,0 x 10⁸ m s⁻¹ i vakuum)

λ: Våglängd (m)

N_A: Avogadros konstant (6.022 x 10²³ mol⁻¹)

JU KORTARE
VÅGLÄNGD
DESTO
FOTONENERGI.

Reflektans av direkt strålning



REFLEKTANS ÄR
HÖGST NÄR
INFALLSVINKELN ÄR
STOR OCH VATTEN-
YTAN LUGN.

Kirk, 1994; Morris, 2009

Transmittans genom gränssytan luft-vatten

Fresnels ekvation

$$r = \frac{1}{2} \frac{\sin^2(\theta_a - \theta_w)}{\sin^2(\theta_a + \theta_w)} + \frac{1}{2} \frac{\tan^2(\theta_a - \theta_w)}{\tan^2(\theta_a + \theta_w)}$$

r = Reflektans (fraktion av det infallande ljuset)

Θ_a = Zenitvinkel (vinkel från vertikalplanet) av det infallande ljuset i luft ($^\circ$)

Θ_w = Zenithvinkel av irradiansen under vattenytan ($^\circ$),
beräknat som $\text{asin}(1/1.33 \times \sin(\theta_a))$


ABSORBANS OCH DÄMPNING

Absorbans i inlandsvatten

Absorption: Överföring av fotonenergin till den absorberande molekylen, elektroner går från grundtillståndet till högre energinivåer ('exciterat tillstånd').

Potentiella effekter: Avges som värme, fluorescens, fotolys, ...

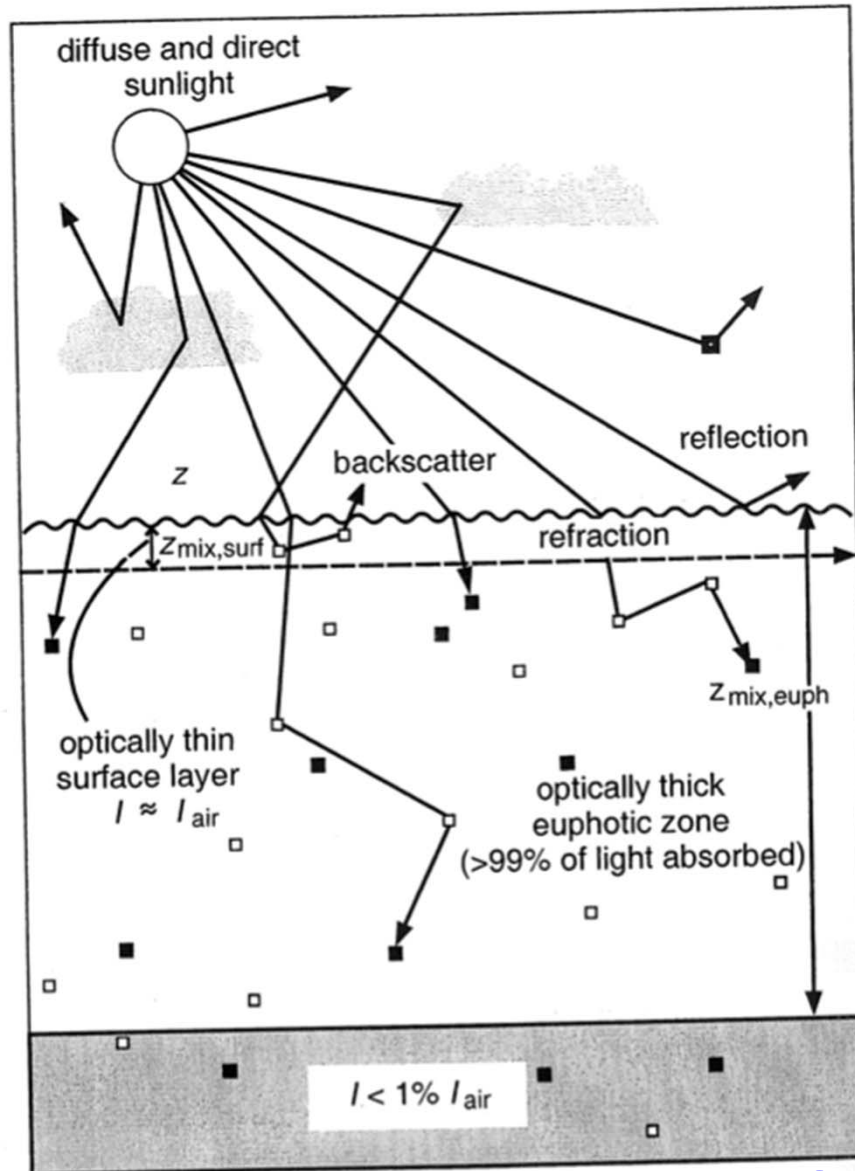
1. Vatten
2. **Kromofora löst organiskt material** (och andra lösta ämnen)
3. Växter (alger och makrofyter)
4. Oorganiska partiklar (,tripton', t.ex. lera)



ABSORPTION AV
KROMOFORA LÖST
ORGANISKT
MATERIAL (CDOM)
DOMINERAR I DE
FLESTA NATURLIGA
VATTEN.

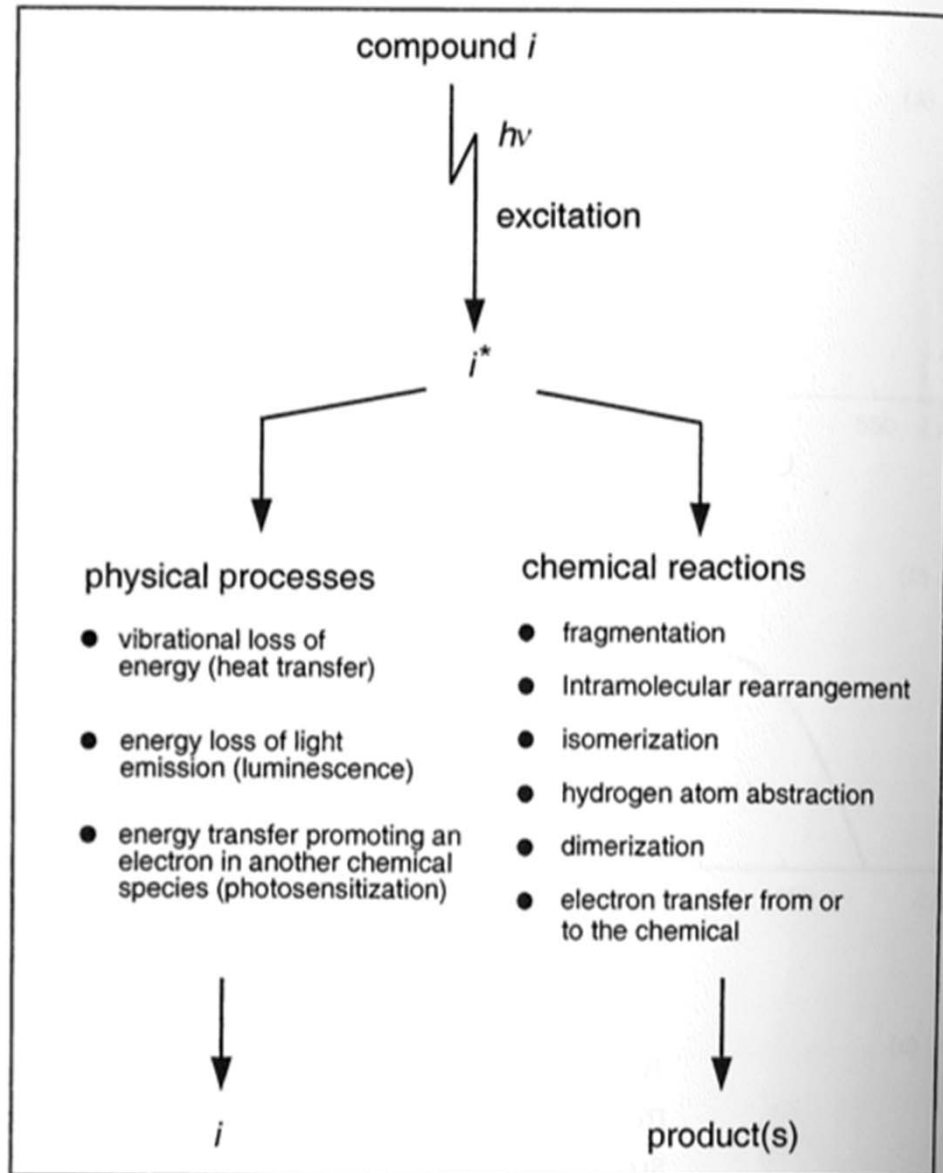
Dämpning = Absorption plus partikel interaktioner, främst spridning

Fotoners öde i akvatiska system



Schwarzenbach *et al.*, 2003

Möjliga reaktioner på fotonabsorbktion



Schwarzenbach *et al.*, 2003

Exempel på bindningsenergier

| Bond | Bond Energy E^b (kJ·mol ⁻¹) | Wavelength λ (nm) |
|-------|---|---------------------------------|
| O-H | 465 | 257 |
| H-H | 436 | 274 |
| C-H | 415 | 288 |
| N-H | 390 | 307 |
| C-O | 360 | 332 |
| C-C | 348 | 344 |
| C-Cl | 339 | 353 |
| Cl-Cl | 243 | 492 |
| Br-Br | 193 | 620 |
| O-O | 146 | 820 |

Schwarzenbach *et al.*, 2003

Spektrofotometer för mätning av absorbans

Beer-Lamberts ekvation

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$$

A: Absorbans (dimensionlös)

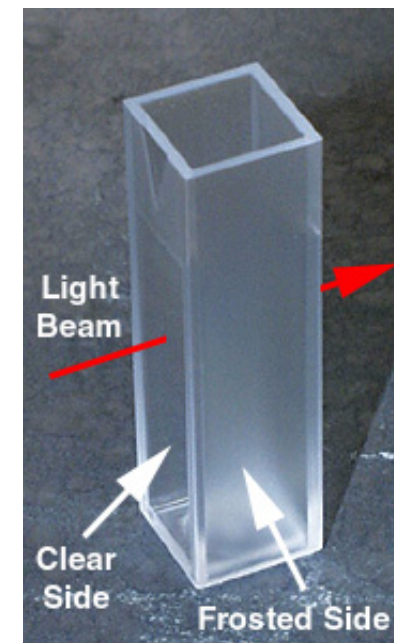
I: Ljusintensitet (t.ex. $\text{W cm}^{-2} \text{s}^{-1}$)

λ : Våglängd (nm)

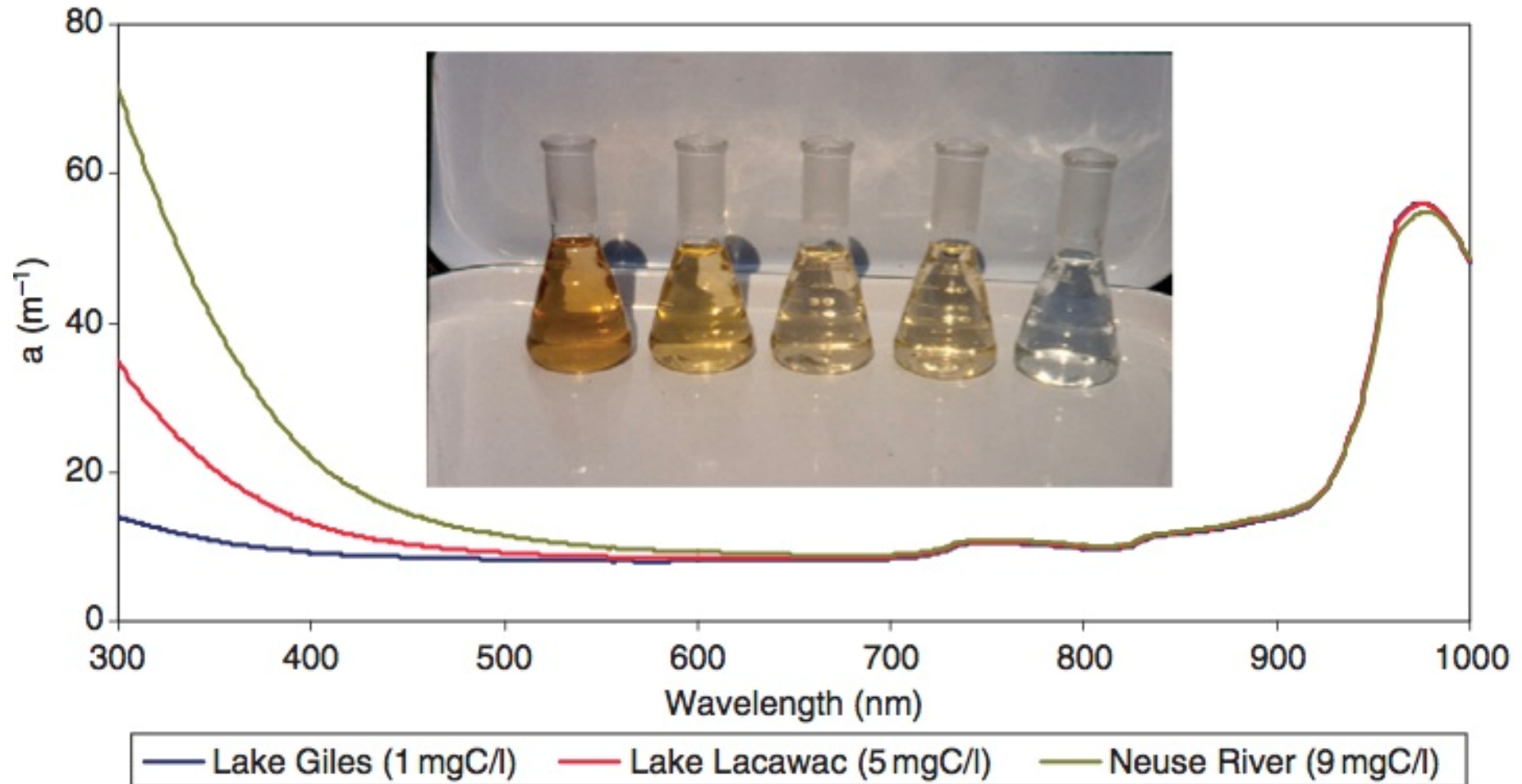
a: Absorptionskoefficient (m^{-1})

L: Kyvettens ljuslängd (m)

$$a = \frac{A \ln 10}{L}$$



Exempel på absorbansspektra



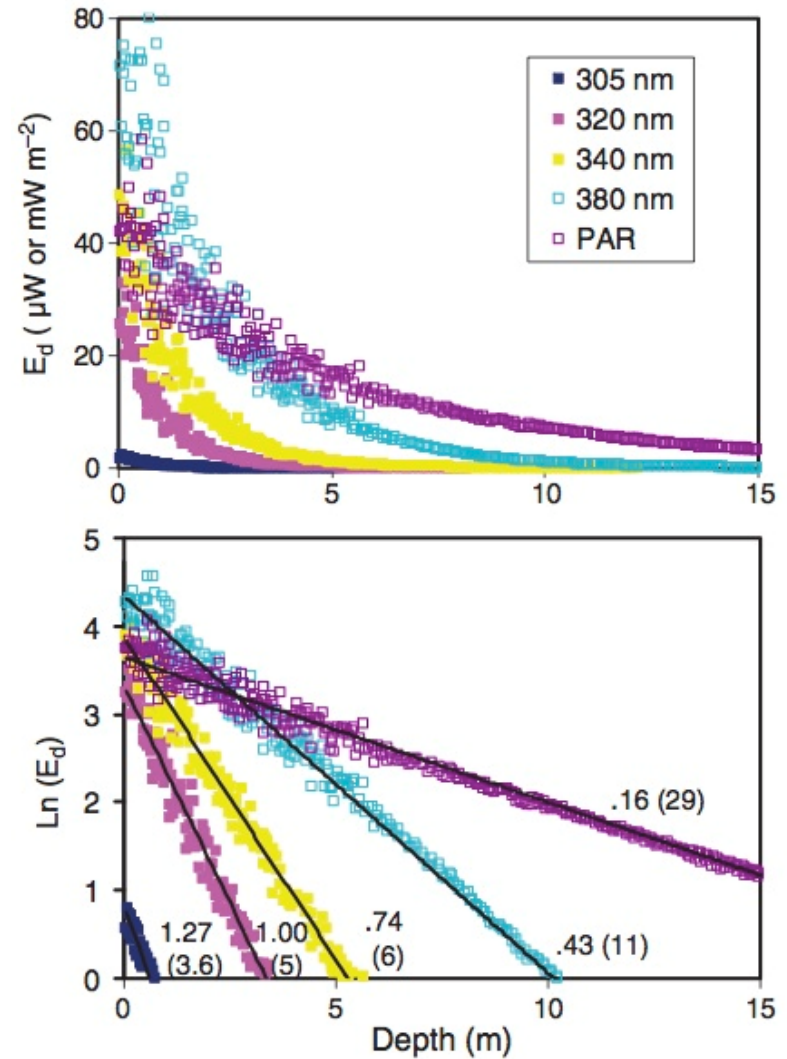
Morris, 2009

Dämpning av diffus irradians

$$E_{dz}(\lambda) = E_{d0}(\lambda) e^{-K_d(\lambda)z}$$

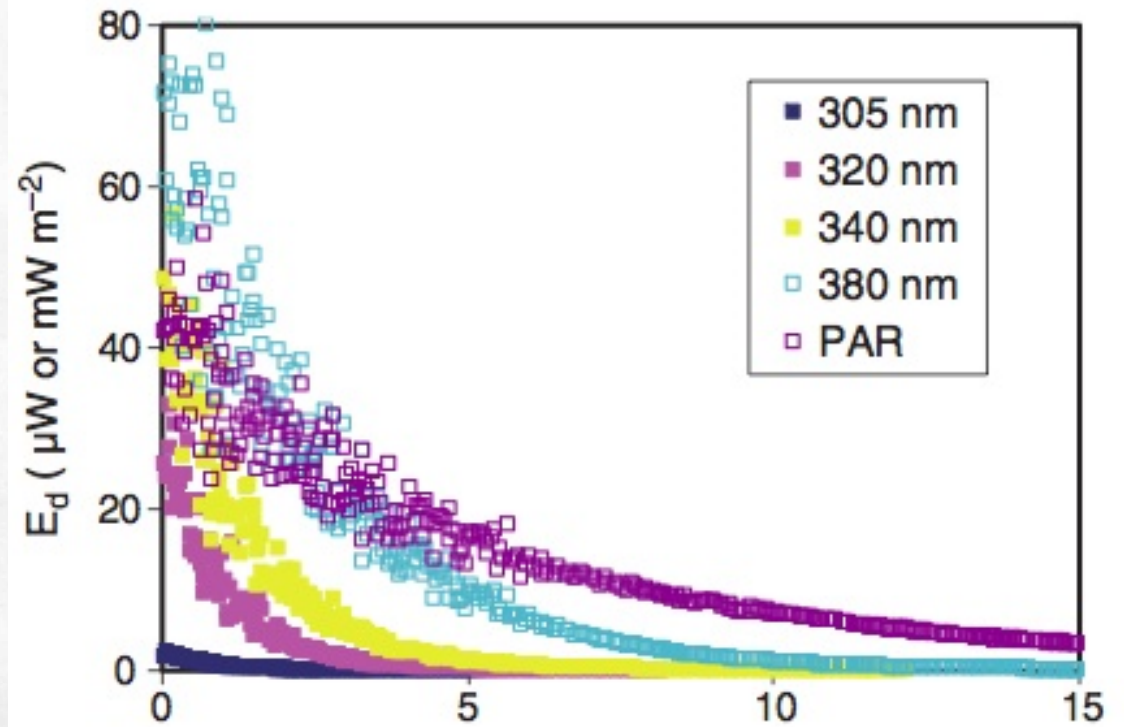
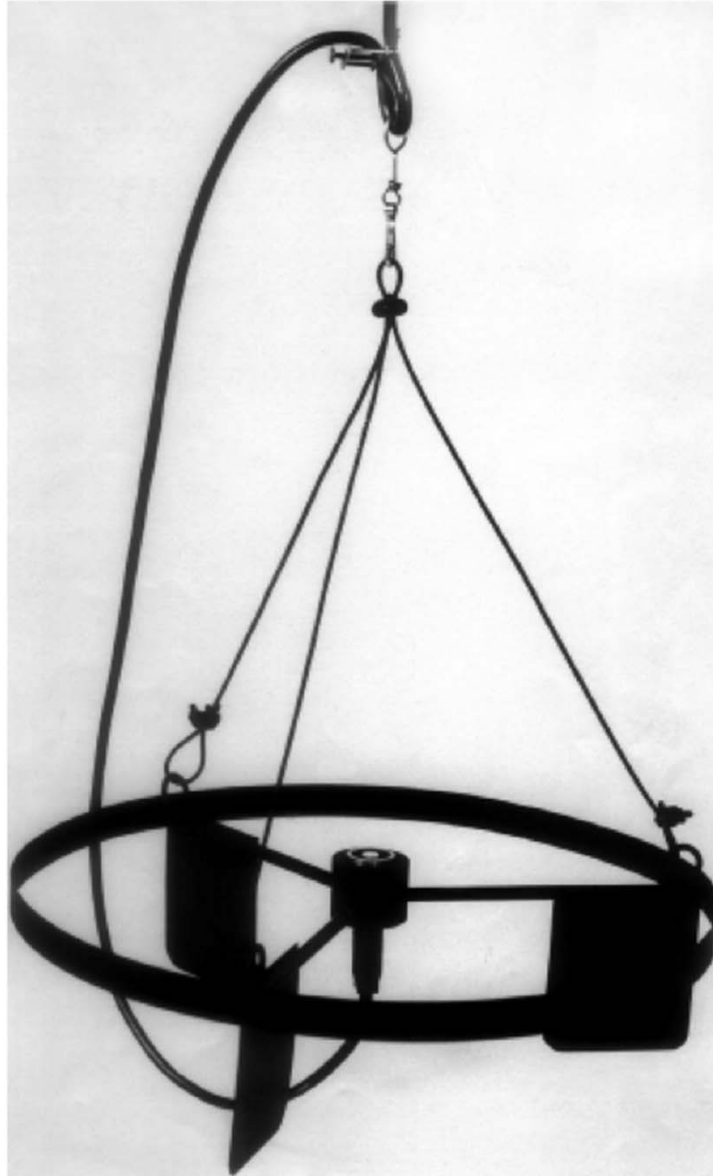
E_{dz} : Nedåtgående irradians vid djupet z
(t.ex. mol photons $m^{-2} \text{ day}^{-1} \text{ nm}^{-1}$)

K_d : Dämpningskoefficient (m^{-1})



Morris, 2009

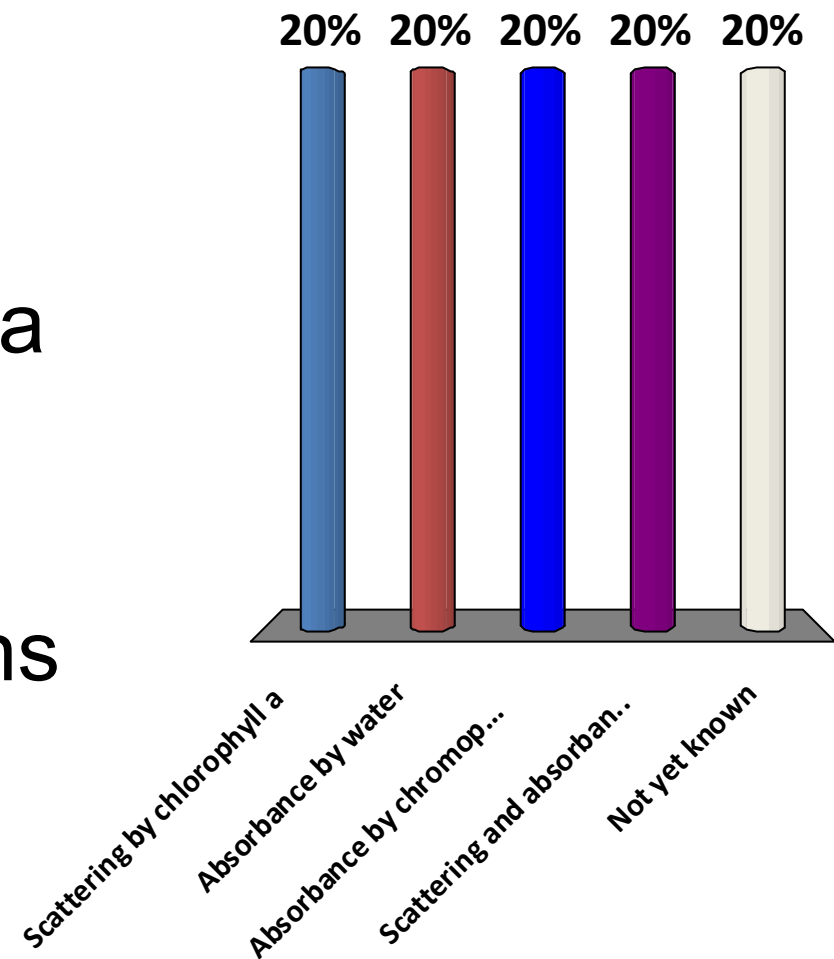
Mätning av irradiansdämpning in situ



Kirk, 1994; Morris, 2009

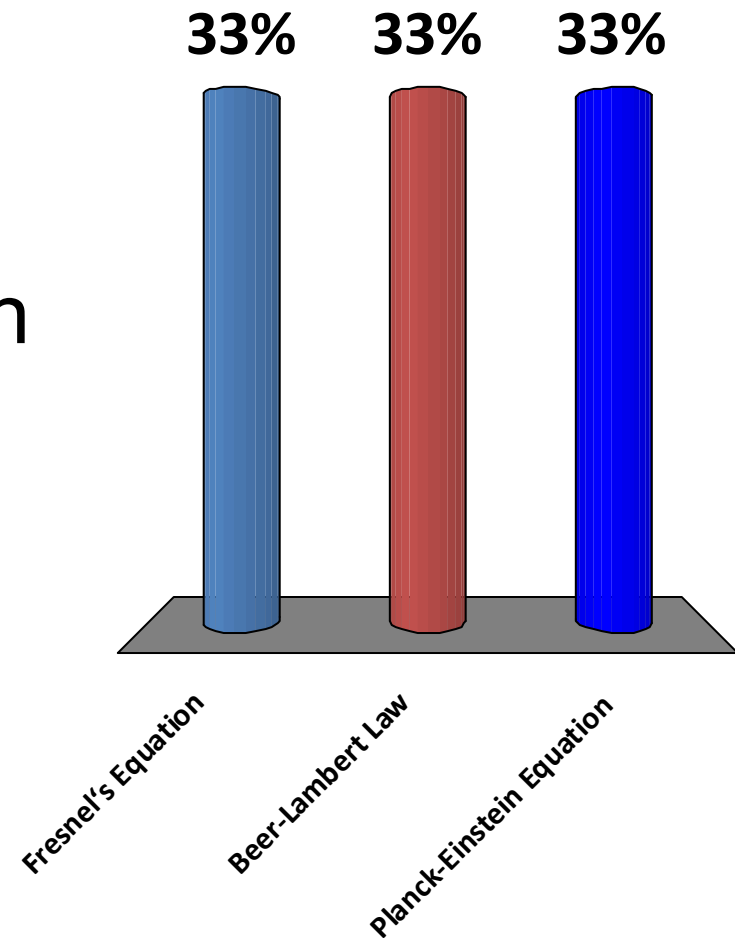
Dämpning av diffus irradians i inlandsvatten brukar domineras av:

1. Spridning av klorofyll
2. Absorbans av vatten
3. Absorbans av kromofora löst organiskt material (CDOM)
4. Spridning och absorbans av jordpartiklar
5. Ännu inte känt



Ju längre våglängd desto lägre energi per foton. Den fotonenergi kan beräknas med hjälp av ...

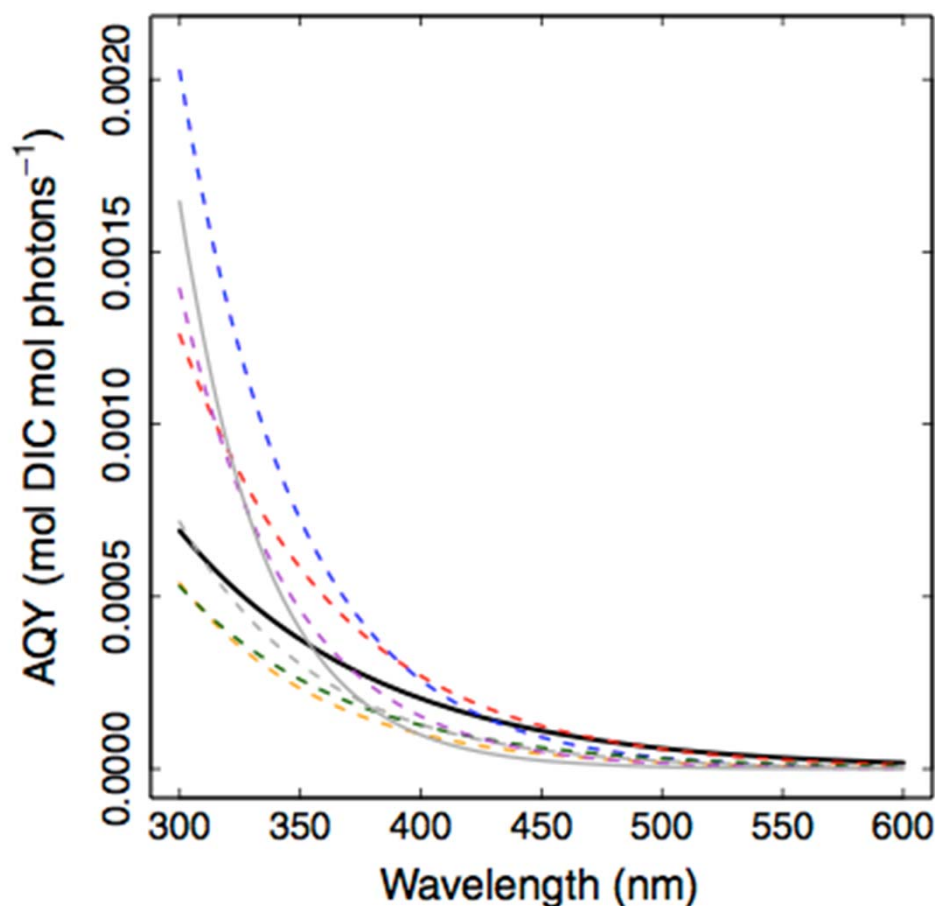
1. Fresnel's Ekvation
2. Beer-Lambert Ekvation
3. Planck-Einstein Ekvation



FOTOKEMISK REAKTIVITET

Skenbart kvantutbyte (‘Apparent quantum yield’)

‘Reagerande mol per mol absorberade fotoner’,
t. ex. mol producerad per mol fotoner absorberas



$$\phi = e^{-(m_1 + m_2(\lambda - 290))}$$

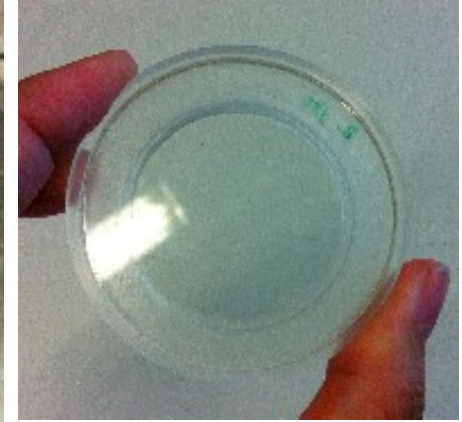
Φ : Apparent quantum yield
(här mol löst oorganiskt kol
per mol absorberade fotoner)

λ : Våglängd (nm)

m_1, m_2 : Anpassningsparametrar

Koehler et al., 2014

Mätning av skenbart kvantubyte



Bilder: Nanako Machida; http://www.mcrl.co.jp/products/p_tester/Q-SUN.html

Exempel på fotokemiska processer i akvatiska system

Effekter av irradians på färg och biotillgänglighet av löst organiskt material

➤ ‚Fotoblekning‘



- Klyva stora aromatiska molekyler till mindre och mer biotillgängliga molekyler, t.ex. karboxylsyror
- I närvaro av CDOM förvandla autoktont DOM till mindre biotillgängliga molekyler (indirekt fotokemisk reaktion)
- ‚Alloktont‘ löst organiskt material: Stimulering av mikrobiell aktivitet
- ‚Autoktont‘ löst organiskt material: Minskning av mikrobiell aktivitet

Ytterligare fotokemiska reaktioner i inlandsvatten

➤ Fotokemisk produktion av t.ex.:

- Löst oorganisk kol (DIC; Fotomineralisering)
- Kolmonoxid (CO)
- Ammonium (NH_4^+ ; Fotoammonifikation)
- Väteperoxid (H_2O_2)
- Klorerade organiska ämnen (Fotoklorination)

2 gånger 2 minuters speed dating med din granne

a) Vad var det mest oklara hittills?

2 minuter

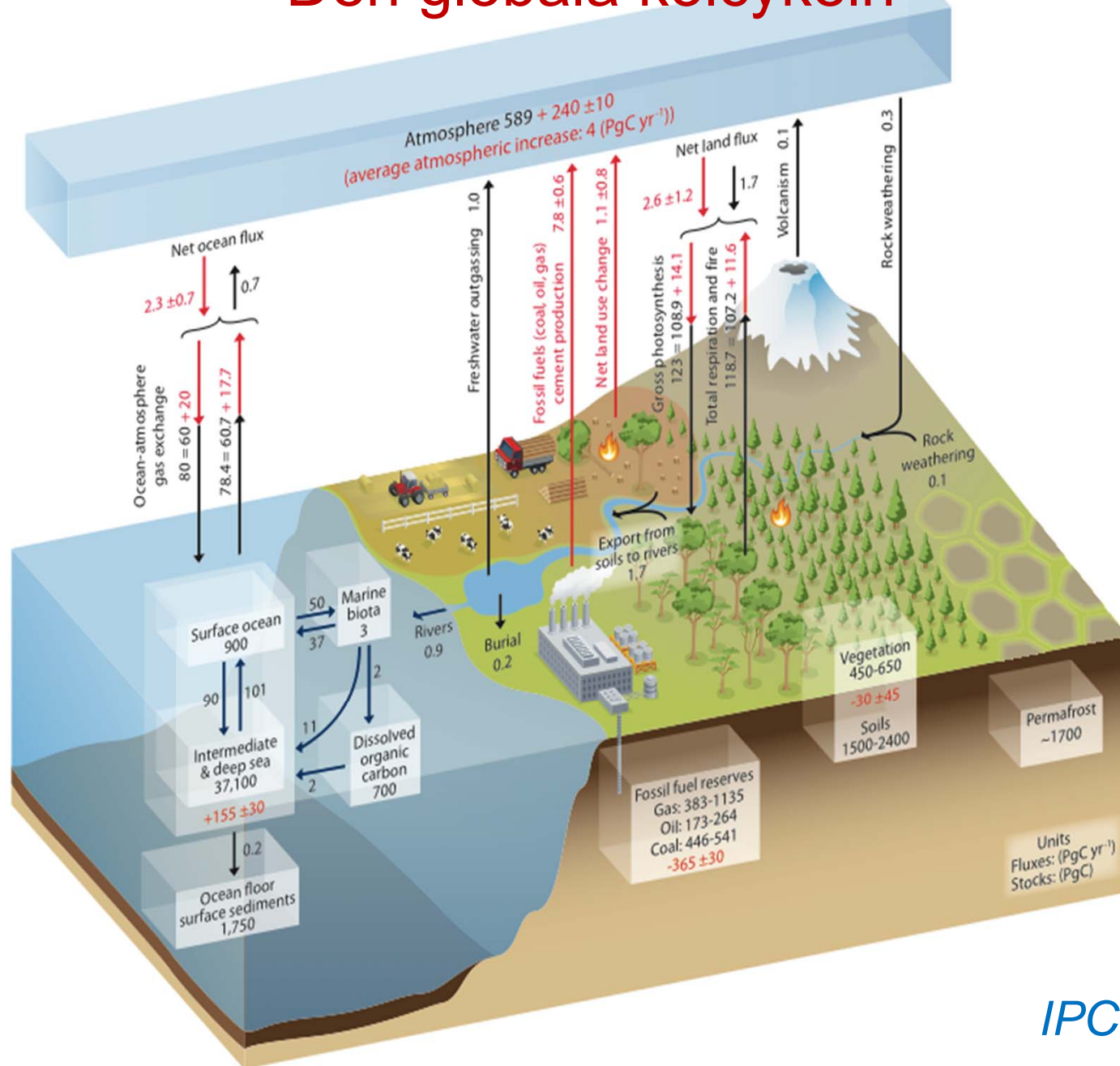
b) Vad var det mest intressanta hittills?

2 minuter

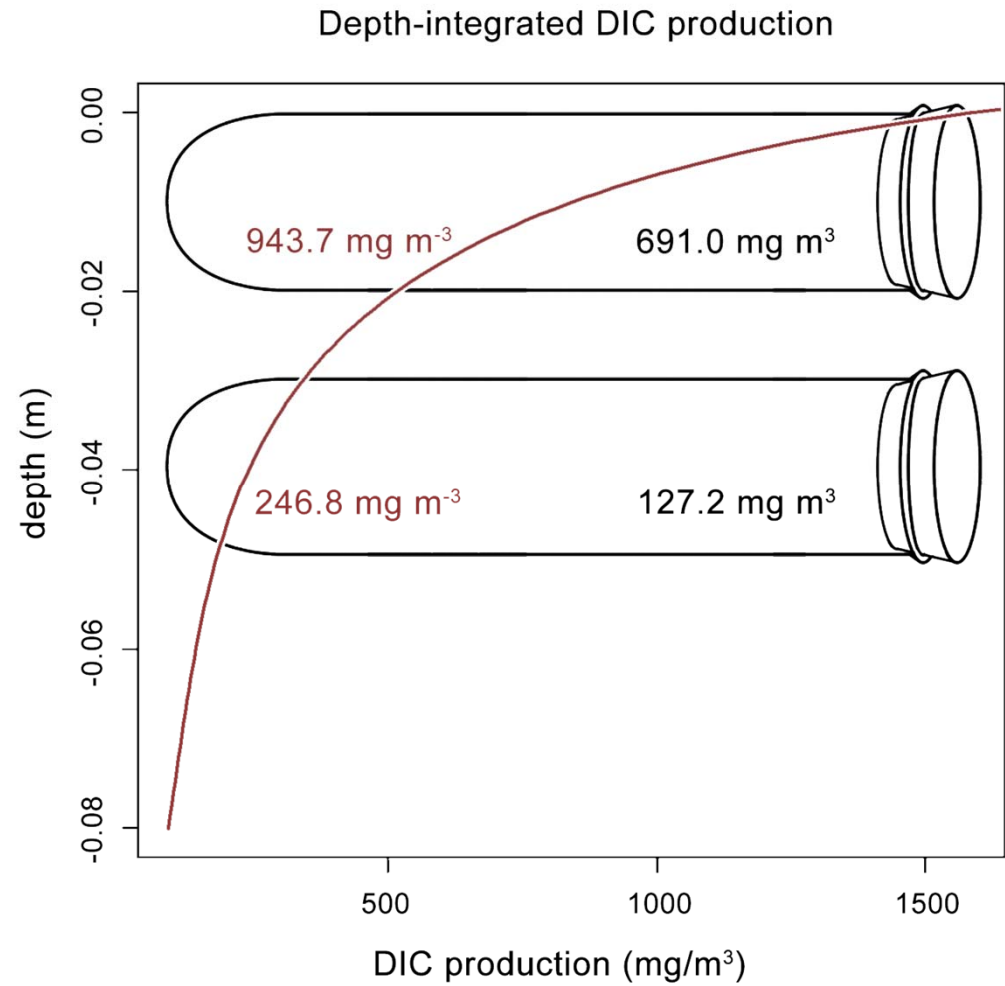
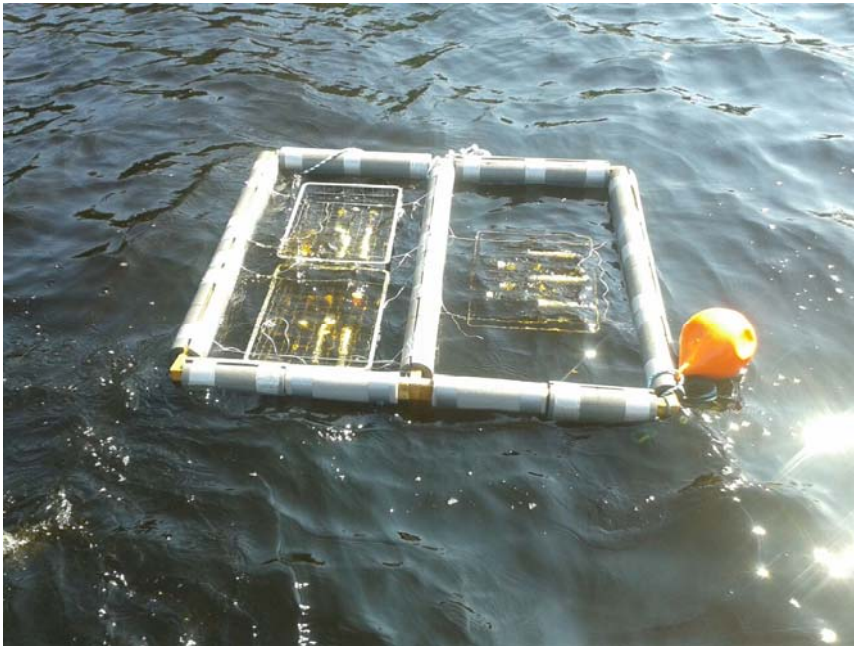
Frågor att ställa i den stora gruppen?

**,SUNLIGHT-INDUCED CARBON DIOXIDE
EMISSIONS FROM INLAND WATERS‘**

Den globala kolcykeln



Mätning av fotokemisk DIC-produktion in situ




DIC: Löst oorganiskt kol

Pågående examensarbete M. Groeneveld

Vilka parametrar behöver vi för att kunna modellera en fotokemisk reaktion över vattendjup i en sjö?
Hur kan vi få dem?

Modellering av fotokemisk hastighet

$$\Psi_{DIC}^{Day}(z) = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_{od}^{Day}(\lambda, 0^-) a_g(\lambda) e^{-(K_d(\lambda)z)} \Phi(\lambda) d\lambda$$


Fotonabsorptionshastighet

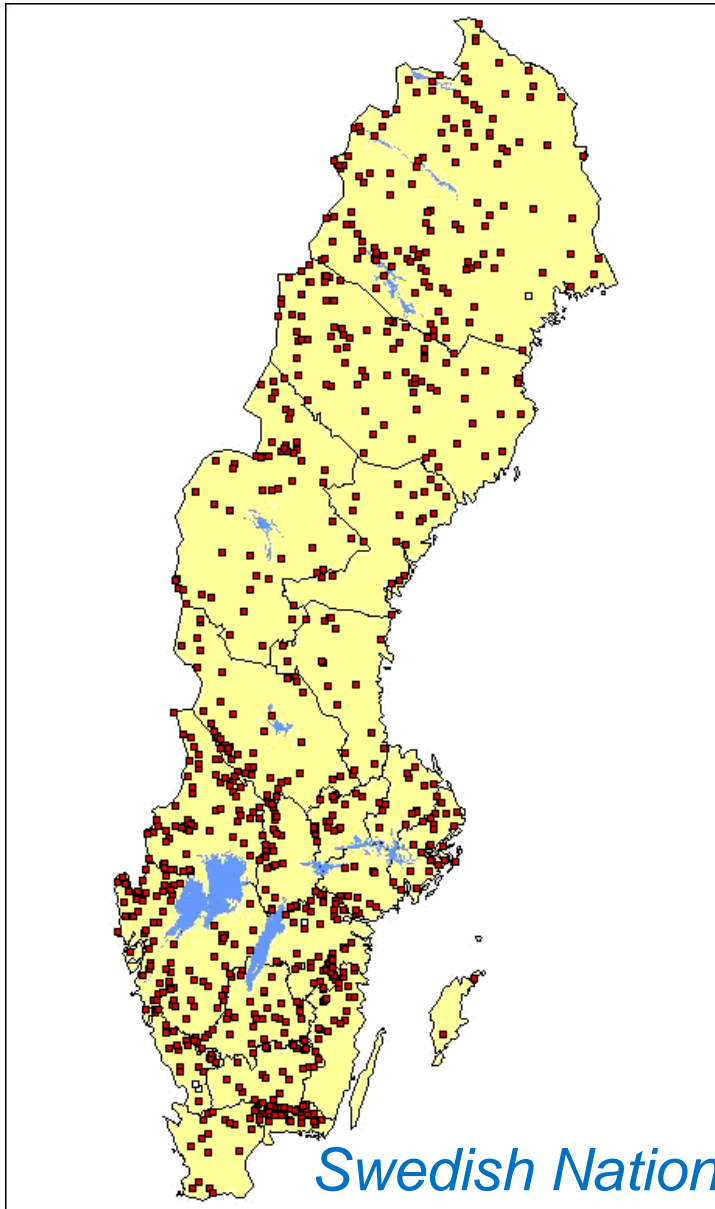
Ψ_{DIC}^{Day} : DIC fotoproduktion ($\text{mol C m}^{-3} \text{ dag}^{-1}$)

Φ : Skenbart kvantutbyte av DIC fotoproduktion
($\text{mol C mol fotoner}^{-1}$)

Typiskt våglängdsområde 280-600 nm.

Fichot & Miller, 2010; Koehler et al., 2014

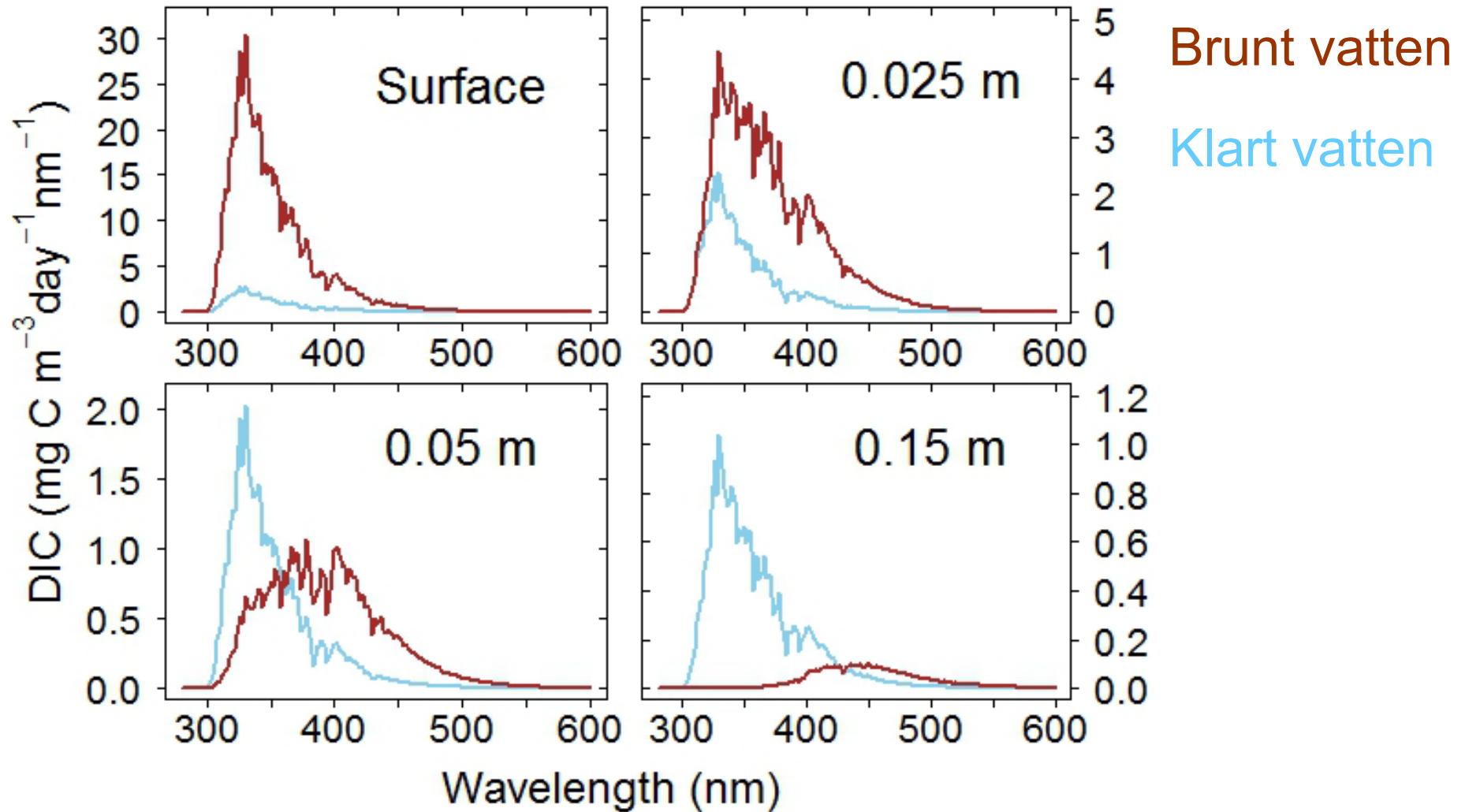
Landsomfattande modelleringsstudie (1086 sjöar)



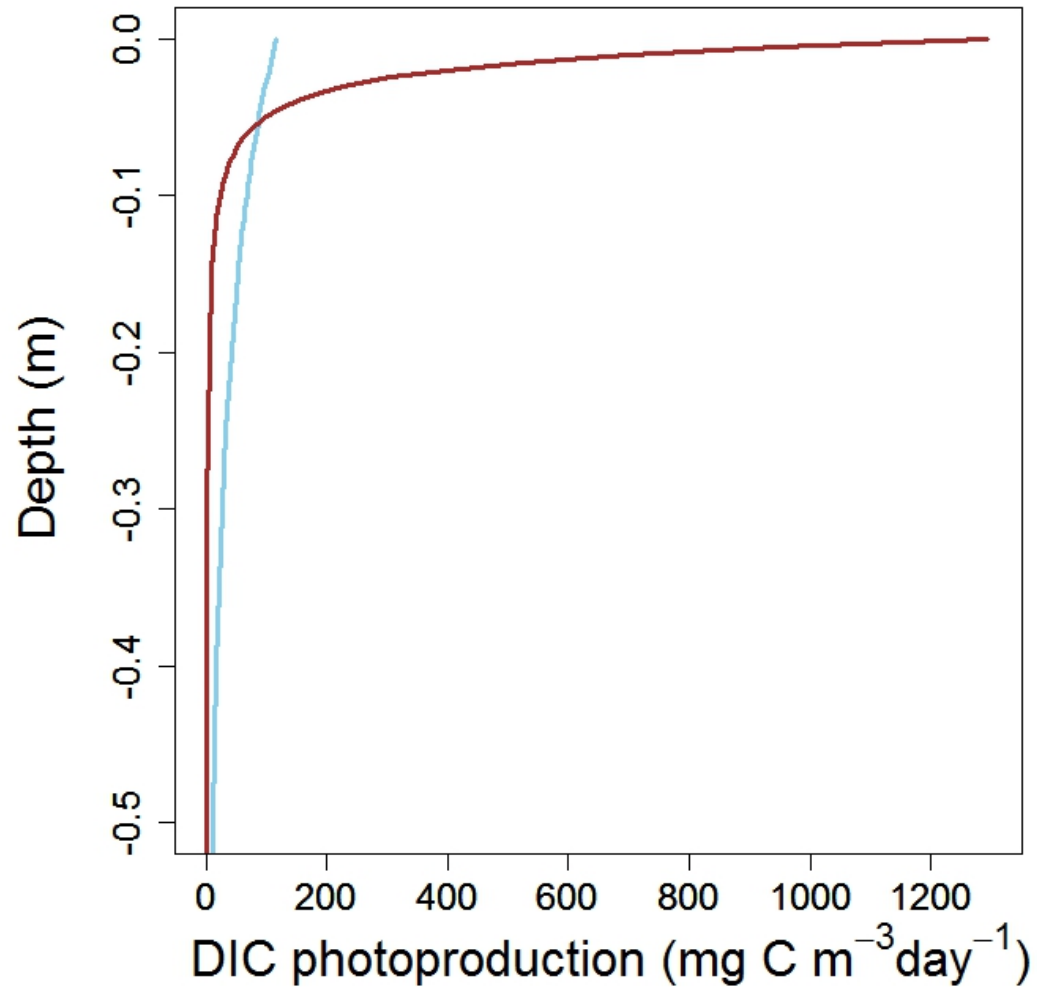
- Absorbansspektra uppmättes på hösten
- Dämpningsspektra beräknades baserat på absorbansspektra
- Irradiansspektra modellerades med strålningsoverföringsmodell
- Skenbart kvantutbyte uppmättes i laboratoriet för olika sjöar

Swedish National Lake Inventory 2009; Koehler et al., 2014

Spektra av DIC fotoproduktion



Djupprofiler av DIC fotoproduktion



Brunt vatten vs. klart vatten

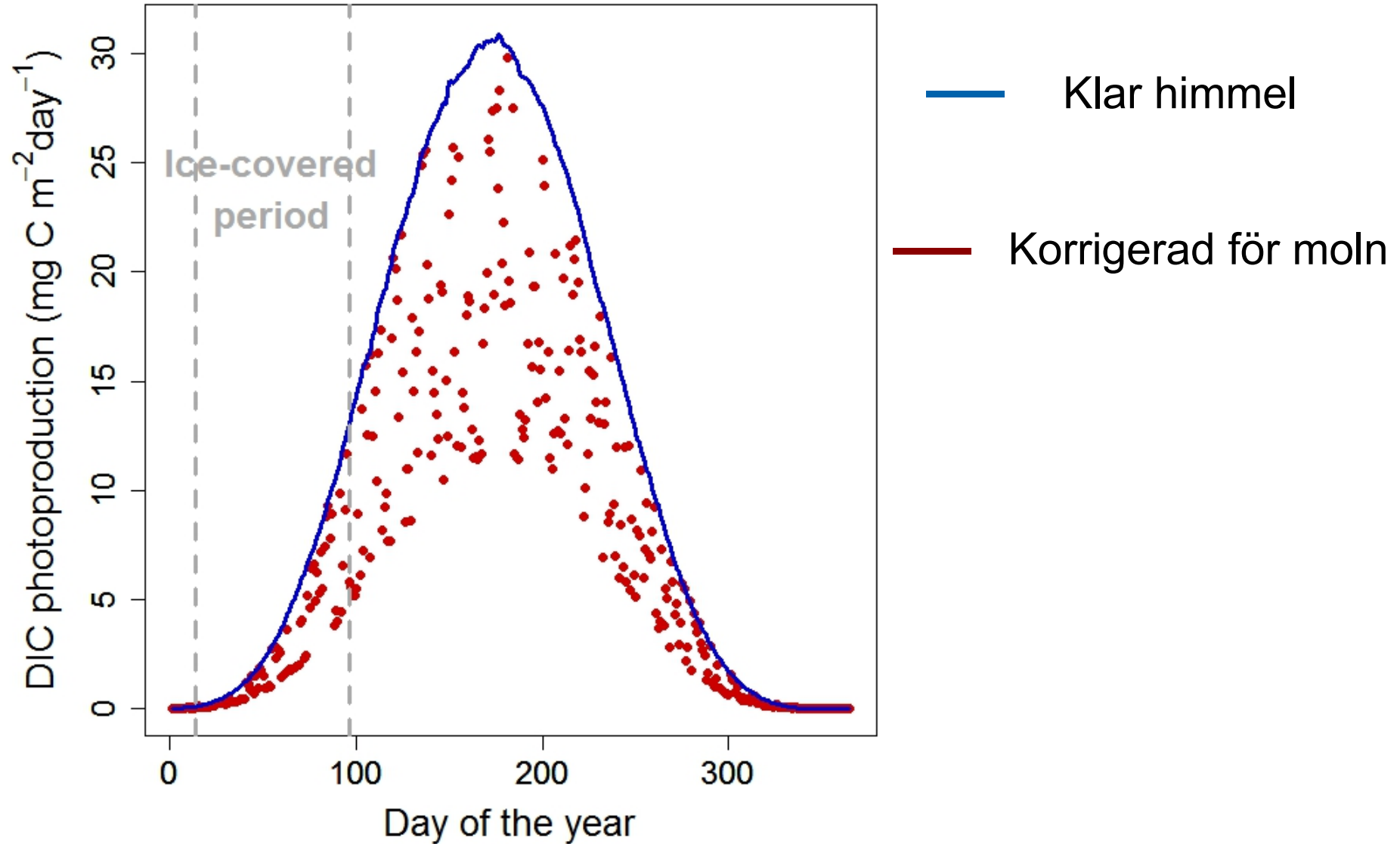
~12-faldig skillnad i a_{350} :

4.9 vs. 60.5 m⁻¹






Liknande DIC fotoproduktion:

26.9 vs. 25.5 mg C m⁻² dag⁻¹

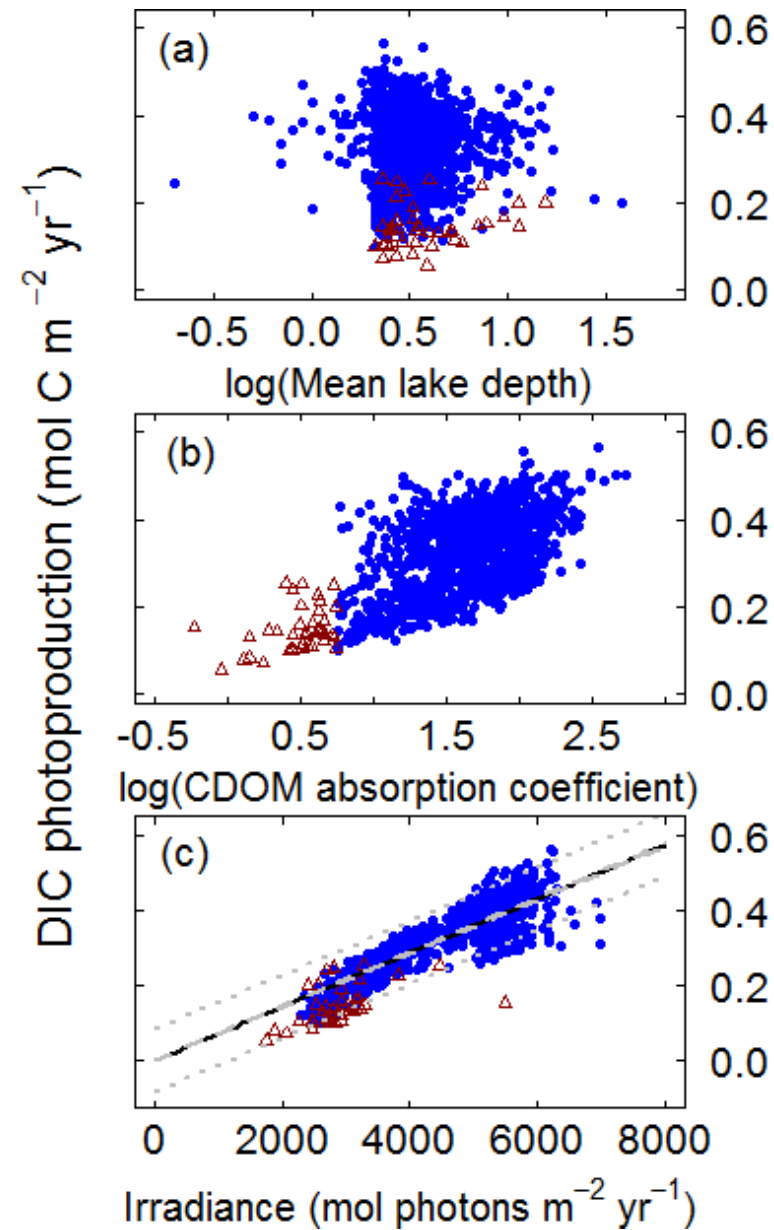
Årligt förlopp av DIC fotoproduktion



Relevans i den akvatiska kolcykeln i Sverige

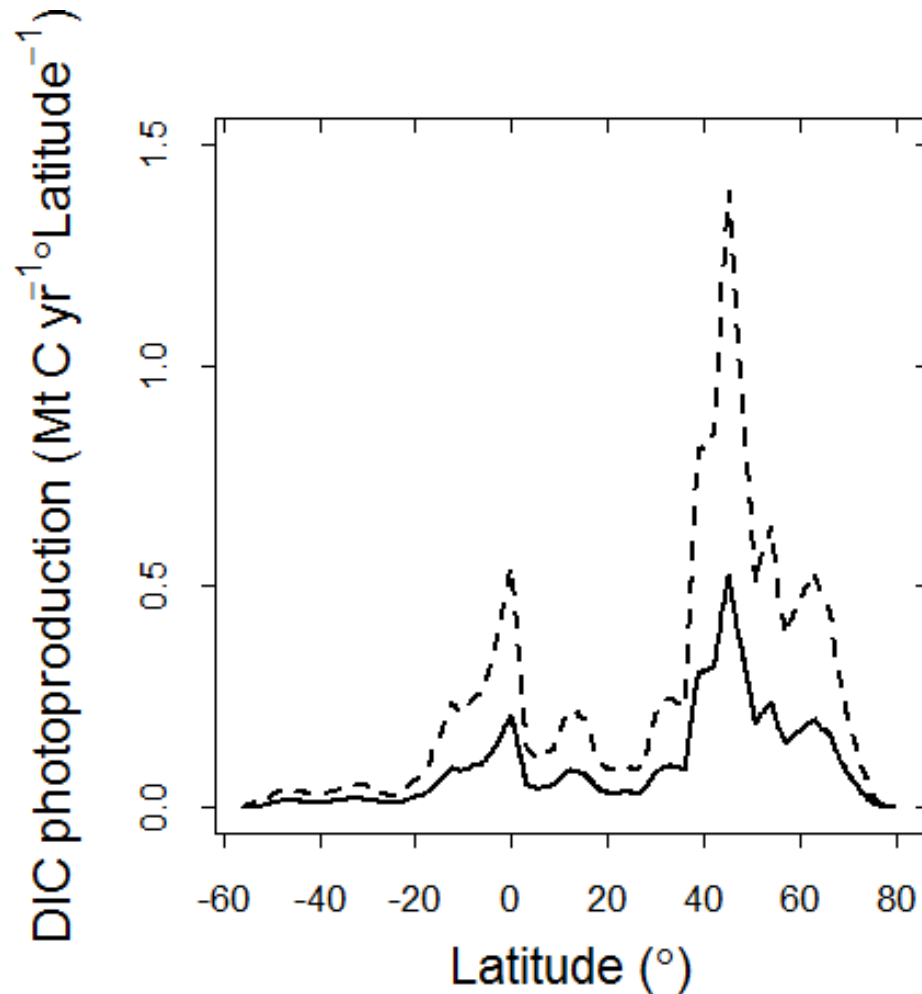
-  $3.8 \pm 0.04 \text{ g C m}^{-2} \text{ sjö område yr}^{-1}$
-  $151 \pm 1 \text{ kt C yr}^{-1}$ i svenska sjöar
-  95% av DIC fotoproduktionen inom 0.8 m under vattenytan
-  Cirka 12% av de årliga CO_2 -utsläppen från svenska sjöar direkt soljusinducerade
-  Samma storleksordning som begravningen av organiskt kol i svenska sjösediment

Reglering av DIC fotoproduktion



Global uppskalning

- Sjöarea över latitud
- Kumulativa årliga irradiansen utifrån strålningsöverföringsmodell
- Två molnscenarier



13-35 Mt C yr^{-1} i sjöar
och reservoarer i hela
världen,
vilket motsvarar upp
till cirka en tiondel av
de globala CO_2 -
utsläppen från
inlandsvatten

Sammanfattning

- I inlandsvatten domineras dämpning av irradians vanligtvis av kromofora löst organiskt material
- Fotonabsorbtion kan framkalla fotokemiska reaktioner med våglängdsspecifik hastighet: Skenbart kvantutbyte
- Viktiga fotokemiska reaktioner i inlandsvatten inkluderar fotoblekning, effekter på mikrobiell tillgänglighet av DOM, fotomineralisering
- Fotokemisk produktion är svår att mäta in situ, därför är modellering en lämplig metod
- Fotokemisk mineralisering är relevant i vattenmiljöns kolcykel



birgit.koehler@ebc.uu.se

för t.ex. frågor, intresse för examensarbete, ...

Vänligen fäst en “mini-feedback“ på tavlan innan du går!

- 1) Ett förslag till förbättringar
- 2) En positiv punkt

Tack!

Litteratur

1. Böcker/bokkapitel och rapporter

Morris, DP 2009. Optical properties of water. In: Encyclopedia of inland waters (Likens et al., ed.) p 682-689.

Vähätalo, AV 2009. Light, photolytic reactivity and chemical products. In: Encyclopedia of inland waters (Likens et al., ed.)

Kirk, JTO 1994. Light and Photosynthesis in Aquatic Ecosystems.

IPCC (2013) Climate Change: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change (eds Stocker TF, Qin D, Plattner G-K, Tignor M, Allen SK, Boschung J, Nauels A, Xia Y, Bex V, Midgley PM), Cambridge, United Kingdom and New York, USA.

2. Artiklar:

Fichot, C. G., and W. L. Miller (2010), An approach to quantify depth-resolved marine photochemical fluxes using remote sensing: Application to carbon monoxide (CO) photoproduction, *Remote Sens. Environ.*, 114(7), 1363-1377.

Koehler, B., T. Landelius, G. A. Weyhenmeyer, N. Machida, and L. J. Tranvik (2014), Sunlight-induced carbon dioxide emissions from inland waters, *Global Biogeochemical Cycles*, 28(7), 696-711.

Tranvik, L., and S. Bertilsson (2001), Contrasting effects of solar UV radiation on dissolved organic sources for bacterial growth, *Ecology Letters*, 4(5), 458-463.