

Sæsonvariation af flygtige organiske kemiske forbindelser målt i Højarktis

Resultatet fra nyt studie bidrager til, at vi kan forudse, hvordan Arktis vil reagere på den fremtidige klimaforandring.



Af Jakob Boyd Pernov, Rossana Bossi, Thibaut Lebourgeois, Christel Ege-Johansen og Henrik Skov, Aarhus Universitet, Institut for Miljøvidenskab

I denne artikel præsenteres den længst målte tidsserie af flygtige organiske forbindelser (fra engelsk Volatile Organic Compounds, VOCs).

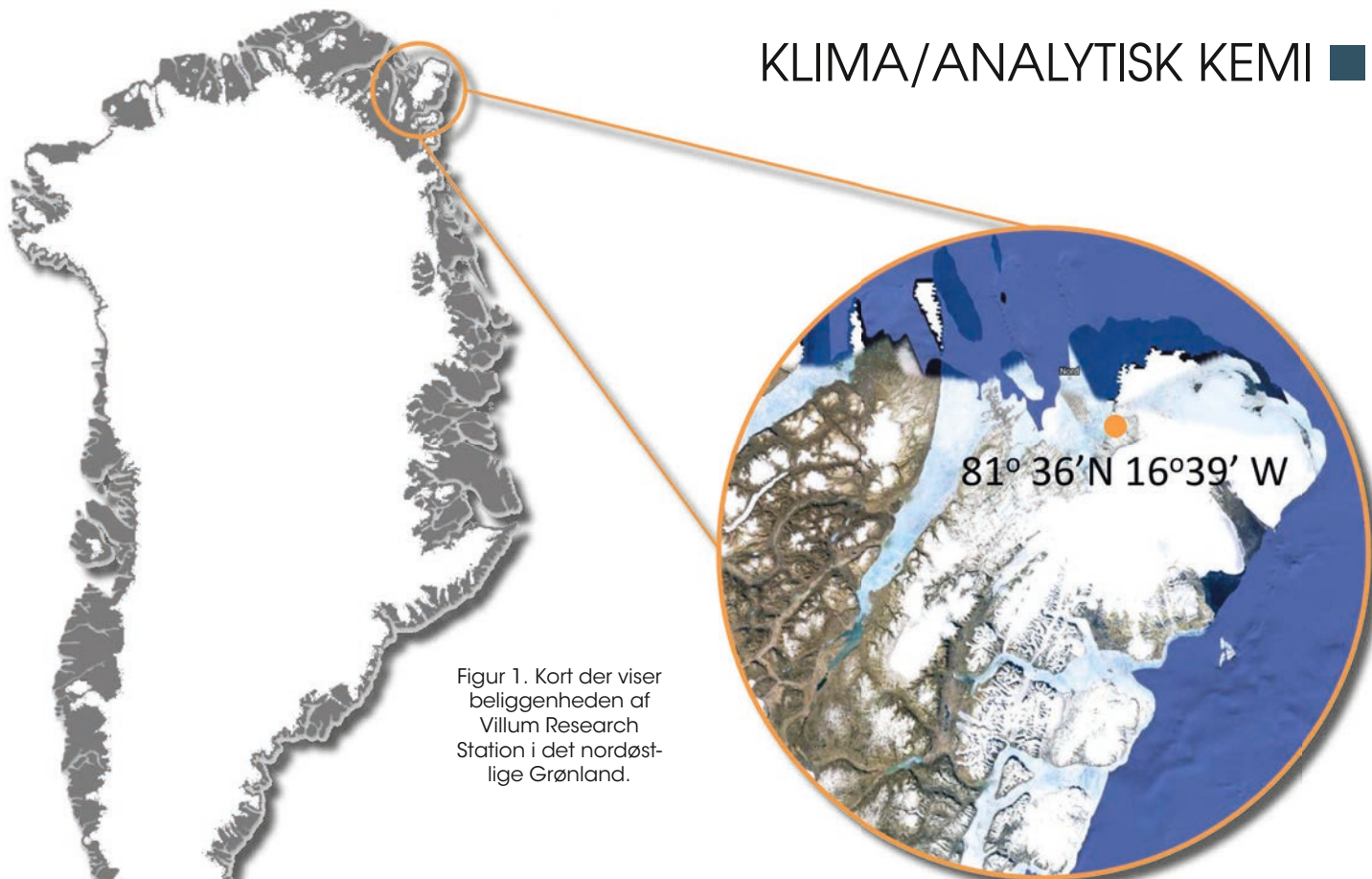
Målingerne er foretaget på den nordligste arktiske målestation i Grønland. Der blev observeret i alt 12 kemiske forbindelser, hvoraf 10 af dem blev entydigt identificerede. I serien påvises det, at luftkoncentrationer af nogle VOCs, for eksempel benzen, stammer fra menneskeskabt forurening, og kan bruges som sporstof for transport af luftforurening, der stammer fra vores breddegrader.

Vi ser, at koncentrationen af andre VOCs (for eksempel dimethylsulfid) er højest om sommeren, hvor naturlige biologiske processer er hovedkilder til disse koncentrationer. Der observeres således stoffer med enten antropogen eller biologisk oprindelse.

Disse data kan anvendes til at forstå de fysiske og kemiske processer, som finder sted i den arktiske atmosfære, og hvordan de vil påvirke ozon- og partikel-niveau, som begge påvirker jordens strålingsbalance. Studiet bidrager derfor til, at vi kan forudse, hvordan Arktis vil reagere på den fremtidige klimaforandring.

Hvorfor er VOCs interessante?

Atmosfærekemien i Arktis er styret af solindstråling, meteorologi, transport af luftmasser samt lokal naturlig emission. I løbet af vinteren og foråret udstrækkes den polare front (en luftmasse med



Figur 1. Kort der viser beliggenheden af Villum Research Station i det nordøstlige Grønland.

højt tryk og kold luft) sig fra Arktis ned til vores breddegrader, hvilket muliggør transport sydfra af menneskeskabt forurening. Dette resulterer i høje niveauer af luftforurening, også kaldet "Arctic Haze". "Arctic Haze" består primært af partikler i luften, der blandt andet indeholder sod og sulfat. Sammen med partiklerne findes også flygtige organiske forbindelser (fra engelsk Volatile Organic Compounds; VOCs). I løbet af sommeren trækker den polare front nordpå, hvilket isolerer Arktis fra luftforureningskilder på mere sydlige breddegrader. Det betyder, at menneskeskabte partikler og VOCs falder drastisk.

VOCs er et vigtigt element i at forstå de kemiske processer, der foregår i jordens atmosfære. De består hovedsageligt af kul og brintatomer, men kan også indeholde oxygen-, nitrogen- og svovl-atomer. De kan have mange forskellige kilder inklusiv menneskeskabte (for eksempel ufuldstændig afbrænding af fossile brændstoffer, brug af opløsningsmidler og industrielle processer), biogene for eksempel marin og terrestrisk biologisk aktivitet samt geofysiske kilder, såsom vulkaner og skovbrande.

VOCs er i atmosfæren en vigtig del af luftforurening og er med til at bestemme, hvordan luftforurening påvirker menneskers helbred og klima. For eksempel kan forøget udledning af VOCs påvirke

processer, der kontrollerer kviksølv og ozons koncentrationer og dermed lede til partikeldannelse. Disse forbindelser har konsekvenser for klimaet, de er skadelige for menneskers sundhed og de medfører planteskader. Derfor er det vigtigt at undersøge VOCs overalt i jordens atmosfære. I Arktis er der kun foretaget få og kortvarige studier.

Metodeafsnit

Aarhus Universitet driver Villum Research Station (VRS), som ejes af Grønlands Naturinstitut (se www.villumresearchstation.dk). VRS ligger på den danske militærbase, Station Nord, i det nordøstlige hjørne af Grønland. På

Navn eller tilegnet bruttoformel	m/z forhold	Gennemsnit mol blandingsforhold (pptv*)	Standardafvigelse
Formaldehyd	30.997	0.221	0.128
Acetonitril	42.011	0.067	0.025
Myresyre	47.000	0.454	0.371
Acetone	59.066	0.608	0.196
Trimethylamin	61.041	0.057	0.017
Eddikesyre	63.034	0.201	0.149
Dimethylsulfid	73.069	0.046	0.043
Methylvinylketon	75.058	0.011	0.002
C ₃ H ₆ O ₂	79.062	0.025	0.013
Benzen	60.072	0.027	0.016
C ₅ H ₈ O	85.066	0.027	0.008
Pentanon	30.997	0.012	0.003

*pptv står for volumenforhold eller molbrøk for en gas i luft og er lig med 10¹².
1 pptv = 0.001 ppbv.

Tabel 1. Oversigt over målte VOCer for hele prøvekampagnen.

figur 1 ses placeringen af Station Nord i Grønland. VRS ligger på koordinaterne; 81°36' N 16°39' W. VRS ligger nord for den polare front hele året, hvorfor langtransporteret forurening er dominerende i vinter- og forårsmånederne. Som tidligere nævnt hindrer fronten transport fra sydlige breddegrader om sommeren, da den nu er placeret langt mod nord.

Der blev målt VOCs på VRS fra 4. april til 25. oktober 2018, hvilket er den længste tidsserie for online-målinger af VOCs med høj tidsopløsning på en arktisk station.

Målingerne blev udført ved brug af "Proton Transfer Reaction-Time of Flight-Mass Spectrometry" (PTR-ToF-MS). En mere detaljeret beskrivelse af PTR-ToF-MS er publiceret tidligere i Dansk Kemi [1]. Tabel 1, side 17, viser en oversigt over de forbindelser, der blev målt under kampagnen. Oversigten omfatter identificerede forbindelser, der er tilordnet ved brug af målt højopløst molekyle masse-til-ladningsforhold (m/z)

og information fra litteraturen. Ikke alle stoffer kunne identificeres ud fra deres m/z -forhold på grund af flere isomeriske forbindelser. I stedet er angivet et bedste estimat på en bruttoformel. For alle stoffer er angivet m/z , gennemsnitlig molkoncentration for hele prøvekampagnen og den tilhørende standardafvigelse på målte koncentrationer.

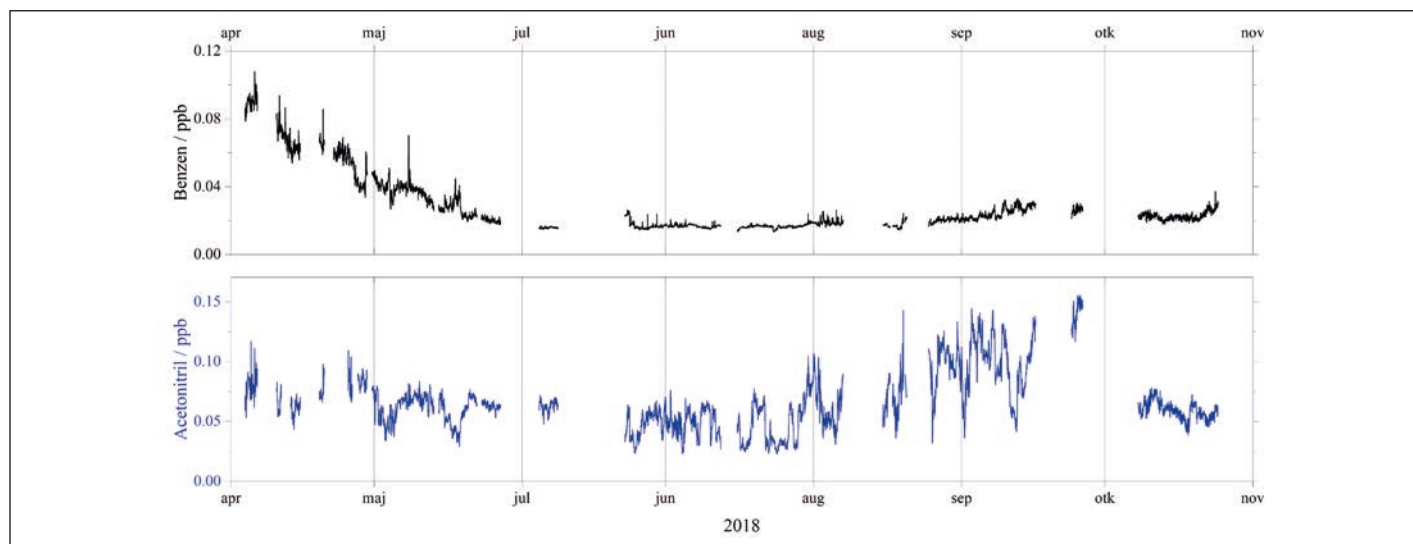
Resultater og diskussion

I den arktiske vinter og forår er den polare front placeret langt mod syd. Det gør det muligt for menneskeskabt forurening at blive transporteret fra vores breddegrader til Arktis. Om sommeren ligger den langt mod nord og blokerer for denne transport. Dette er beskrevet i mange studier for eksempel [2]. Dette kan også ses i tidsserien for benzen, figur 2, øverst. Fra april til slutningen af maj er luftkoncentrationer af benzen omkring 0,08 ppbv, mens den er omkring 0,002 ppbv resten af året. Benzen emitteres fra benzindrevne biler, hvor benzin i dag

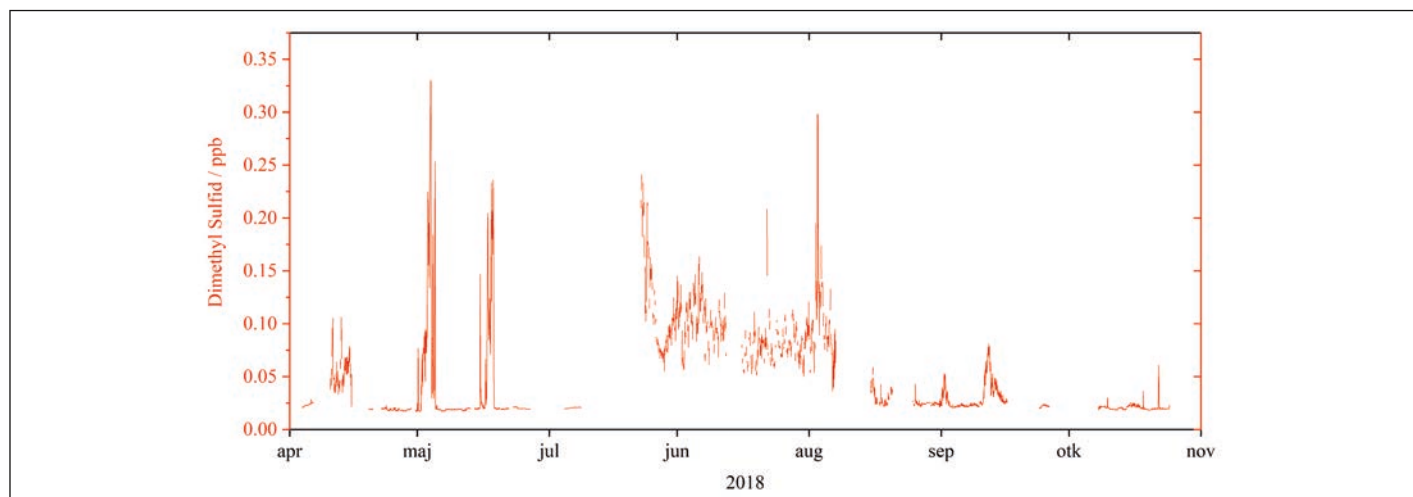
indeholder lige under 1 procent benzen. En anden kilde til benzen er biomasseafbrænding, enten menneskeskabt eller naturlig. Benzen viser en svag stigning i september (sammenfald mellem den største intensitet af biomasseafbrænding og start af perioden, hvor den polare front bevæger sig sydover).

Acetonitril emitteres ligeledes fra biomasseafbrænding og anvendes ofte som sporstof for biomasseafbrænding. Tidsserien for acetonitril, figur 2, nederst, viser, at den er relativt konstant i løbet af måleperioden, stiger i september og falder igen til baggrunds niveauer i oktober. Denne stigning er sammenfaldende med benzen og den observerede stigning af benzen i september skyldes hovedsageligt biomasseafbrænding.

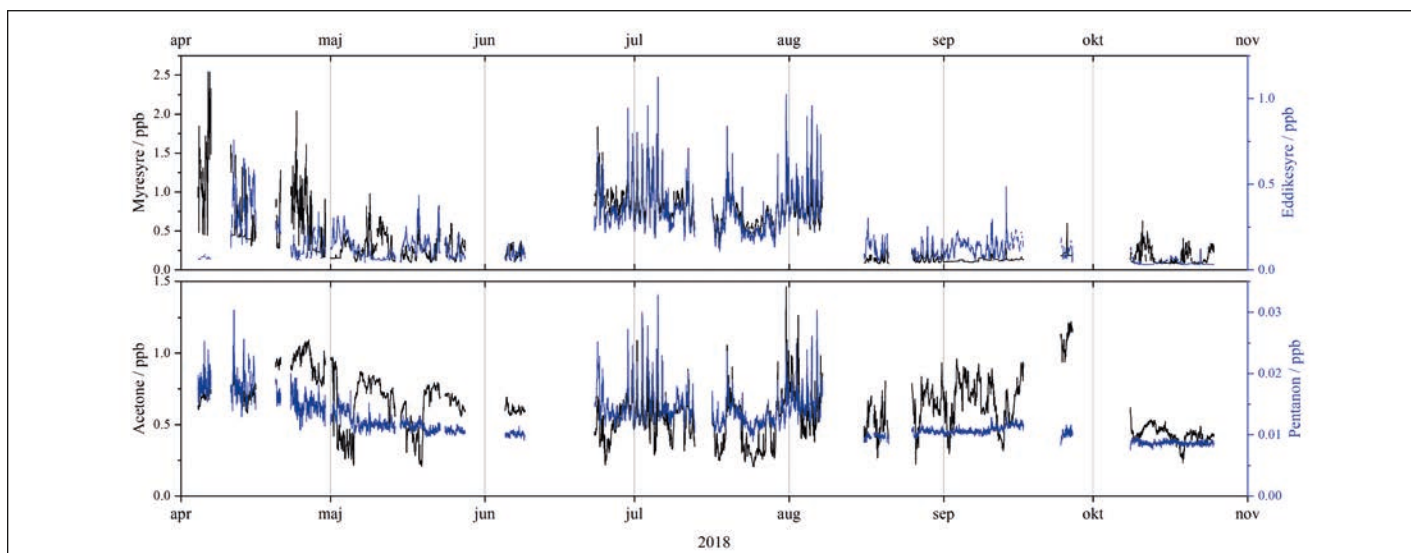
I løbet af sommeren flytter den polare front sig mod nord og sollysets intensitet øges. Dette fører til algevækst i åbent hav, der er kendt for at udsende naturlige VOCs. Ligeledes udsendes VOCs fra terrestriske planter. Et eksempel på en



Figur 2. Øverst: tidsserie af benzen (sort), nederst: tidsserie af acetonitril (blåt).



Figur 3. Tidsserie af DMS.



Figur 4. Øverst: Tidsserie for myresyre (sort) og eddikesyre (blå) (nederst): Tidsserie for acetone (sort) og pentanon (blå).

naturlig emission er dimethylsulfid (DMS), der dannes af alger. DMS-tidsserien, figur 3, viser niveauer tæt på detektionsgrænsen om foråret og efteråret med undtagelse af to episoder med høje vindhastigheder i løbet af maj, som muligvis er forårsaget af atmosfærisk transport af DMS emitteret fra åbne våger i isen.

Om sommeren er DMS luftkoncentrationerne højere og har en klar døgnvariation, der følger solindstrålingen.

Mens nogle VOCs har en entydig menneskeskabt eller naturlig kilde, viser mange VOCs både tidsmæssige tendenser, som indikerer, at disse forbindelser kommer fra en blanding af kilder, figur 4. Disse forbindelser dannes ofte ved fotokemisk oxidation, men de kan også have forskellige direkte emissionskilder. Organisk syre (såsom myresyre og eddikesyre) på VRS er bestemt til at komme fra terrestriske og marine kilder lokaliseret i Højarktis.

Ketoner (e.g. acetone og pentanon) har adskillige menneskeskabte kilder (primært fra brug af opløsningsmidler), men i Arktis dannes disse stoffer ved oxidation af alkaner og alkener, som emitteres fra for eksempel smeltende sne.

Vi er på nuværende tidspunkt ved at afslutte statistiske analyser, hvor vi anvender Positiv Matrix Factorisering (PMF) til, så entydigt som muligt at bestemme kildefordelingen af de observerede VOCs. Denne analyse vil give værdifulde informationer om, på hvilken måde Arktis er påvirket af menneskeskabte og naturlige VOC-kilder og hjælpe med at forbedre atmosfærekemiske transportmodeller, der beskriver kemien i den arktiske atmosfære, og hvordan den nu og i fremtiden påvirker ozon og partikler. Da disse har en stor påvirkning på vores klima, er det meget vigtigt for at kunne bestemme fremtidens klima i Arktis.

E-mail:

Henrik Skov: hsk@envs.au.dk

Referencer

1. Bossi, R. A. S., H. (2014). "PTR-Time-of-flight MS til målinger af afsætning og emission af organiske forbindelser fra og til atmosfæren". Dansk Kemi 95(12): 2.
2. Skov, H. M., A.; Nielsen, I.E.; Nordstrøm, C.; Bossi, R.; Vorkamp, K.; Christensen, J.; Larsen, M.m.; Hansen, K.M.; Lissberg J.B. and Poulsen M.B. (2017). AMAP CORE – ATMOSPHERIC PART from 1990 to 2015, Results from Villum Research Station. Aarhus University. Technical Report from DCE – Danish Centre for Environment and Energy Aarhus University: 77.

OPLEV VORES VAKUUMLØSNINGER TIL LABORATORIER OG R&D

Med det største udvalg af vakuum teknologier, er Busch en unik partner til at levere pålidelige og økonomiske løsninger, der er specielt udviklet til din applikation. **Stol på en pålidelig vakuum partner. Stol på Busch.**

Busch Vakuumenteknik A/S
+45 87 88 07 77
info@busch.dk
www.buschvacuum.com

