

Ozon i højarktisk, klimaforandringer og brom kemi

Danske og internationale forskerhold studerer atmosfærekemi ved Villum Research Station i Nordgrønland.

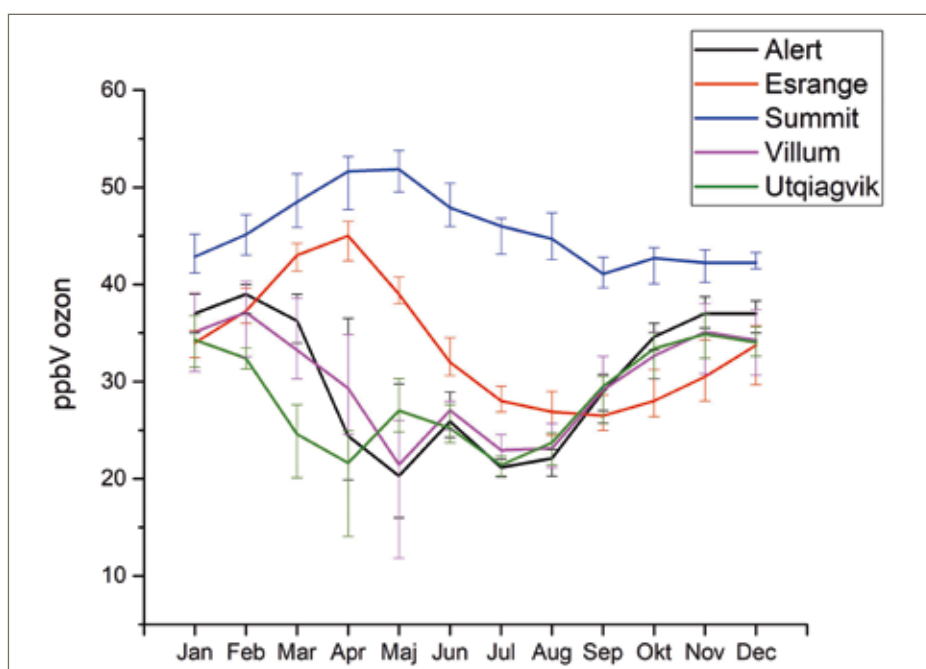
Af Jens Hjorth, Jakob Boyd Pernov, Claus Nordstrøm og Henrik Skov, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

Ozon i den nedre del af atmosfæren (troposfæren) er en ofte overset, men betydningsfuld drivhusgas, der også spiller en rolle i opvarmningen af Arktis [1]. På den danske Villum Research Station (i det følgende kaldt Villum) følges udviklingen i koncentrationerne af ozon og andre kemiske komponenter i luften, blandt andet med henblik på at forstå hvordan de påvirkes af klimaforandringerne. Her og ved andre højarktiske, kystnære målestationer viser ozonmålinger en årstids variation, som er helt forskellig fra, hvad der observeres andre steder: Om foråret, hvor koncentrationerne forventes at have et maksimum, ses der tværtimod ofte meget lave koncentrationer. Hvorfor det? Svaret ser ud til at ligge i den halogenkemi, der også kan forklare, at meget kviksølv forsvinder fra atmosfæren i samme periode.

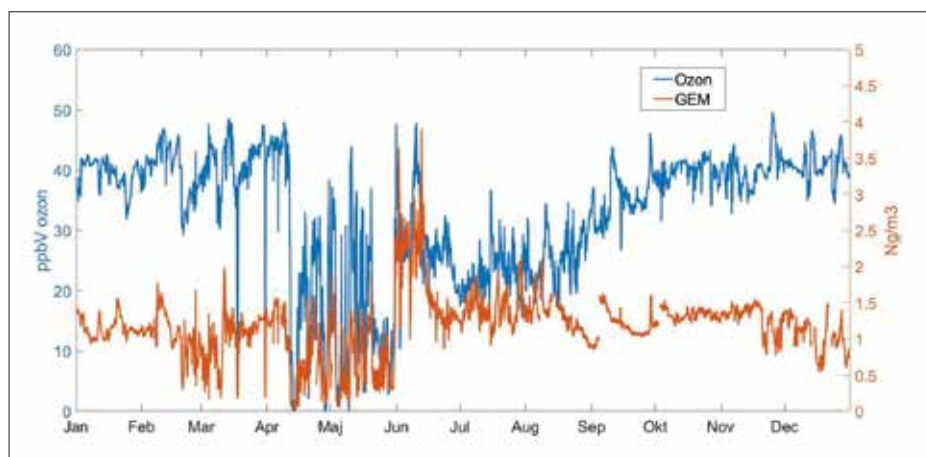
Ozon i troposfæren

Der er to kilder til forekomsten af ozon i troposfæren: fotokemiske processer i troposfæren og udveksling af luftmasser mellem troposfæren og stratosfæren. Sidstnævnte kilde menes at svare til omkring 10 procent af den ozon, der dannes i troposfæren [2], men stratosfæreozonens bidrag er varierende og kan i perioder have meget stor indflydelse på ozonkoncentrationerne i troposfæren.

Udgangsstofferne for den fotokemiske dannelse af ozon i troposfæren er nitrogenoxider (NO_x , $\text{NO} + \text{NO}_2$) sammen med metan og andre flygtige organiske forbindelser (VOC, "Volatile Organic Compounds") eller med kul monoxid, CO. Det sker ved en række radikal-reak-



Figur 2. Månedlige medianværdier af ozon ved Villum og andre arktiske målestationer. Fejlbjælkerne angiver øvre og nedre kvartil. Utqiagvik (Alaska) og Alert (Canada) er, som Villum, højarktiske, kystnære stationer. Summit er placeret midt på den grønlandske indlandsis i 3.211 meters højde, mens Esrange ligger ved Kiruna i Sverige, tæt på den Arktiske Cirkel og langt fra kysten.



Figur 3. Observerede koncentrationer af ozon og metallisk kviksølv (på engelsk, "gaseous elemental mercury", GEM). Her er året 2017 valgt som eksempel.

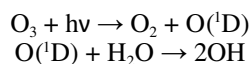
■ Ozon i atmosfæren

Ozon (O_3) i atmosfæren er mest alment kendt i forbindelse med stratosfæren, hvor den dannes ved processer, der starter med fotolytisk spaltning af ilt. Det resulterer i en høj koncentration i "ozonlaget", som hjælper med at beskytte os mod stråling i den mest energirige del af UV-spektret. Ozon findes imidlertid også i den nedre del af atmosfæren, troposfæren, hvor den har væsentlig betydning på tre områder:

- Den er en komponent i fotokemisk "smog" og vides at have skadelige virkninger på både menneskers helbred og på vegetation.
- Den er en vigtig drivhusgas, da den både absorberer sollys og infrarødt lys (varmestråling) fra jorden.
- Den har en nøglerolle i kemiske og frem for alt fotokemiske processer. Blandt andet leder fotolyse af ozon til dannelse af hydroxyl-radikalet, som er hovedansvarlig for at igangsætte de oxidationsprocesser, der fjerner de fleste forurenende stoffer fra atmosfæren.

tioner, der involverer OH-radikalet. Dannelsen af ozon konkurrerer med andre reaktioner, så hvis NO_x -koncentrationen er lav, dannes der ikke ozon.

OH dannes først og fremmest ved fotolyse af ozon, efterfulgt af en reaktion med H_2O :



Hvis NO_x -koncentrationen er lav, så OH-reaktionerne ikke fører til dannelse af ozon, vil fotokemien nedbryde ozon. Man kan altså forvente at se et ozon-minimum om sommeren på steder, hvor NO_x -koncentrationen er lav, som den oftest er i Arktis på denne årstid. På arktiske målestationer er der generelt lavere forureningsniveauer om sommeren på grund af, at den polare front er placeret højt mod nord og dermed hindrer transport af forurening, herunder NO_x , fra de store kildeområder ved vore breddegrader til Arktis.

I mere forurenede, smogplagede områder ser man tværtimod de højeste ozonkoncentrationer om sommeren. På målestationer i mindre forurenede områder på den nordlige halvkugle ses derimod generelt et maksimum om foråret (figur 2). På mange arktiske målestationer ses et ozonmaksimum i april måned.

Ozon forårsmaksima og -minima

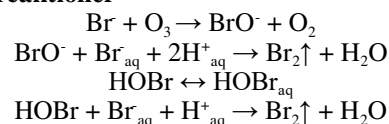
Forårsmaksima er et meget udbredt fænomen, men årsagerne til det er stadig omdiskuterede: Der kan være tale om en større indflydelse af stratosfære-ozon om foråret, men der er også klare tegn på, at fotokemisk dannelse af ozon i troposfæren er en del af forklaringen. Et fænomen, der formentlig spiller ind, er ophobning af både ozon og fotokemiske aktive forbindelser i troposfæren om vinteren, hvor deres levetid i atmosfæren, specielt i Arktis, er meget længere end om sommeren. Når solen får magt, kan det føre til relativt høje ozonkoncentrationer.

Den målte årstidsvariation af ozon ved Villum er vist i figur 3. Det ses, at i stedet for et forårs maksimum er der et lokalt minimum i maj. En lignende opførsel ses på de andre højarktiske, kystnære stationer i Canada, Alaska og Rusland. De lave ozon-middelværdier hænger sammen med en række episoder, hvor ozonkoncentrationerne pludseligt reduceres kraftigt (på engelsk "ozone depletion events"). Samme mønster ses for metallisk kviksølv i luften, og de to fænomener er kraftigt korrelerede (figur 3).

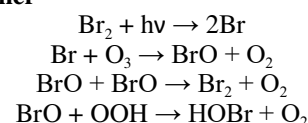
Brom kemi og ozon

En lang række studier [3,4,5,6] peger på, at årsagen er brom kemi. Mange observationer har vist forekomsten af episoder med høje koncentrationer af bromoxid (BrO) i luften over arktiske områder; satellitobservationer viser BrO -"skyer", der kan dække flere tusinde kvadratkilometer [3,7,8]. Brom findes i havvand og derfor også i havis og i de snefnug, der dannes, når en kraftig vind blæser over havisen. Kædereaktioner, der involverer både gasfase og overflade ser ud til at forårsage episoder med høje BrO -koncentrationer. Følgende mekanisme menes at kunne føre til de såkaldte "brom-eksplosioner" [5,6].

Heterogene reaktioner



Gasfase reaktioner



hvor først heterogene reaktioner mellem atmosfærisk O_3 og bromid fører til udsendelsen af brom, der herefter katalytisk nedbryder ozon. Brom-atomer reagerer ikke blot med ozon, men også med kviksølv og det forklarer sammenhængen mellem de to fænomener [4].

Når der observeres et minimum i stedet for et maksimum i ozonkoncentration om foråret, tyder det på, at brom-kemien har stor indflydelse på ozonkoncentrationerne i kystnære højarktiske områder. Det vil derfor være væsentligt at forstå, om de klimaforandringer, der nu foregår i Arktis, vil have en indflydelse på ozonkoncentrationerne om foråret. Undersøgelser, blandt andet observationer på Villum, viser, at ozon-nedbrydnings-episoderne ofte finder sted ved høje vindhastigheder, men et andet maksimum findes ved meget lave vindhastigheder. Sammen med andre observationer og modelberegninger peger det på, at snefnug fra havis skabt af kraftig vind spiller en væsentlig rolle, men også reaktioner på havis-overflader og specielt på våger, der fryser til igen, kan være væsentlige processer. Der er også formodninger om, at førsteårs havis er mere reaktiv end ældre havis. Det er nogle brikker i et større puslespil, men der mangler stadigvæk en samlet forståelse af, hvordan brom-kemien i Arktis påvirkes af klimaforandringerne.

Tendenser i ozonkoncentrationen ved Villum

Ozon-målingerne på Villum startede allerede i 1996 og fortsætter stadig, dog har der været en afbrydelse fra 2003-2007. Den ►

Pipettecenteret

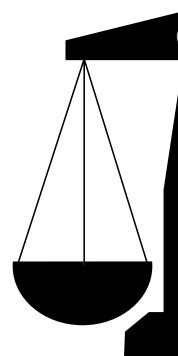
Kalibrering og service af alle fabrikater pipetter.

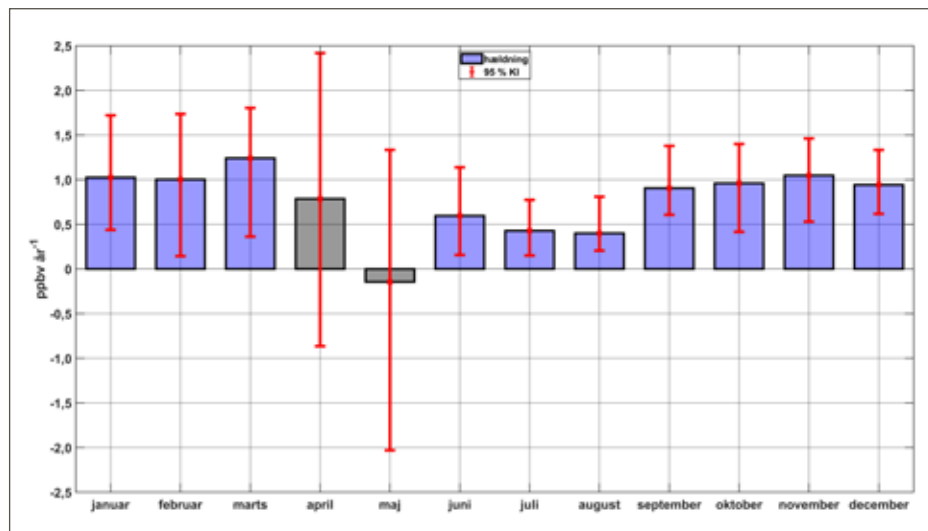
Vi kalibrerer både ved indsendelse eller på kundens adresse.

Salg af pipetter og laboratorie varer.



Pipettecenteret
Skovkanten 41 · 4700 Næstved
Tlf. 55 73 62 05 · Mobil 30 33 32 49
Email: nielslindgaard@stofanet.dk
www.pipettecenteret.dk

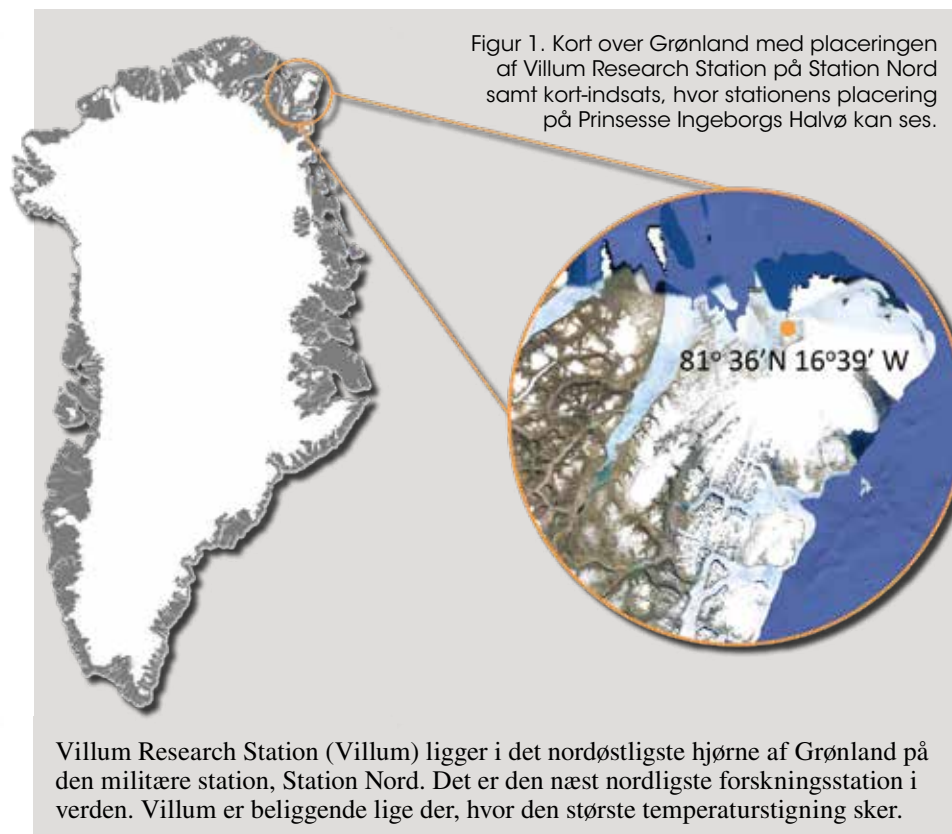




Figur 4. Hældninger af de månedlige medianværdier af ozon over årene 2007-2019 ved Villum, beregnet med Theil Sens metode. Fejlbjælkerne angiver øvre og nedre 95 procent konfidens intervaller, beregnet med Mann Kendalls test.

lange tidsserie har gjort det muligt at undersøge tendenser i koncentrationerne målt over en årrække (figur 4). Mens der ikke er nogen signifikant tendens over hele perioden, så er der en klart stigende tendens over perioden fra målingerne blev genstartet i 2007 frem til i dag. Hvis man ser på de enkelte måneder, så er det tydeligt, at stigningen er kraftigst om vinteren. Mere ozon om vinteren kan forklares med, at der er færre udledninger af NO_x, som reagerer med ozon [9]. Mere ozon om sommeren kan derimod

ikke forklares på samme måde, fordi lavere NO_x-koncentrationer nærmere skulle føre til lavere ozonkoncentrationer. Ozon-kemi i troposfæren er kompleks og der er stadig meget, vi ikke fuldt ud forstår. Heldigvis har der i de allersejeste år foregået en række avancerede målinger, som vil kunne bidrage betydeligt til en bedre forståelse. Blandt andet har vi netop fået de første resultater af målinger af både bromoxyl og jodoxyl radikaler i luften ved Villum. Det er spændende resultater, som vil kunne



Figur 1. Kort over Grønland med placeringen af Villum Research Station på Station Nord samt kort-indsats, hvor stationens placering på Prinsesse Ingeborgs Halvø kan ses.

Villum Research Station (Villum) ligger i det nordøstligste hjørne af Grønland på den militære station, Station Nord. Det er den næst nordligste forskningsstation i verden. Villum er beliggende lige der, hvor den største temperaturstigning sker.

gøre os klogere også på både halogen- og ozon-kemien.

Taksigelse

Miljøstyrelsen takkes for finansiell støtte fra DANCEA-midler til dette arbejde. Forsvaret takkes for hjælp med logistikken på Station Nord. Endelig takkes ERA-Planet projektet iGOSP for økonomisk støtte.

E-mail:

Jens Hjorth: jens.hjorth@envs.au.dk

Referencer

1. IPCC. (2013). *IPCC Fifth assessment report*. <https://pubs.giss.nasa.gov/abs/ip02000c.html>. Downloaded 8. marts 2021.
2. Monks, P.S., Archibald, A.T., Colette, A., Cooper, O., Coyle, M., Derwent, R., . . . Williams, M.L. (2015). Tropospheric ozone and its precursors from the urban to the global scale from air quality to short-lived climate forcers. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(15), 8889-8973. doi:10.5194/acp-15-8889-2015.
3. Skov, H., Christensen, J.H., Goodsite, M.E., Heidam, N.Z., Jensen, B., Wählin, P., & Geernaert, G. (2004). Fate of elemental mercury in the arctic during atmospheric mercury depletion episodes and the load of atmospheric mercury to the arctic. *Environmental Science & Technology*, 38(8), 2373-2382.
4. Skov, H., Hjorth, J., Nordstrom, C., Jensen, B., Christoffersen, C., Poulsen, M.B., . . . Christensen, J. H. (2020). Variability in gaseous elemental mercury at Villum Research Station, Station Nord, in North Greenland from 1999 to 2017. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(21), 13253-13265. doi:10.5194/acp-20-13253-2020.
5. Wang, S.Y., McNamara, S.M., Moore, C.W., Obrist, D., Steffen, A., Shepson, P.B., . . . Pratt, K.A. (2019). Direct detection of atmospheric atomic bromine leading to mercury and ozone depletion. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 116(29), 14479-14484. doi:10.1073/pnas.1900613116.
6. Yang, X., Blechschmidt, A.M., Bognar, K., McClure-Begley, A., Morris, S., Petropavlovskikh, I., . . . Zhao, X. Y. (2020). Pan-Arctic surface ozone: modelling vs. measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20(24), 15937-15967. doi:10.5194/acp-20-15937-2020.
7. Blechschmidt, A.M., Richter, A., Burrows, J.P., Kaleschke, L., Strong, K., Theys, N., . . . Zien, A. (2016). An exemplary case of a bromine explosion event linked to cyclone development in the Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16(3), 1773-1788. doi:10.5194/acp-16-1773-2016.
8. Christensen, J.H., Brandt, J., Frohn, L.M., & Skov, H. (2004). Modelling of mercury in the Arctic with the Danish Eulerian Hemispheric Model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 2251-2257.
9. AMAP 2021 Assessment: Air Pollution in the Arctic with a Focus on Short-Lived Climate Forcers (SLCFs) in press 2021.