



EUPHORE-kammeret  
i Valencia, Spanien.

# Feltkampagner til bestemmelse af naturlig klordannelse fra jernsalt-aerosoler

Jernsalt-aerosoler er den største kilde til klorradikaler i Nordatlanten, men det globale omfang, effekten af støvkompositionen og interaktioner med luftforurening er indtil videre ukendt.

Af Luisa Pennacchio<sup>1</sup>, Marie K. Mikkelsen<sup>1</sup>, Chloe Brashear<sup>2</sup> og Matthew S. Johnson<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kemisk Institut, Københavns Universitet

<sup>2</sup> Institute for Marine and Atmospheric Research Utrecht, Utrecht University, Netherlands

Det er blevet vist, at når jernholdigt støv fra Sahara-ørkenen blæser ind over

Atlantehavet og blandes med havsalt-aerosoler, så dannes der jern(III)klorid-salte, som er i stand til at frigive  $\text{Cl}_2$  gennem fotolyse. Fotolysen af  $\text{Cl}_2$  giver klorradikaler, som er højt reaktive og i stand til at oxidere metan ( $\text{CH}_4$ ) og andre kulbrinteforbindelser. Dette er den største kilde af klorradikaler i Nordatlanten [1]. Mekanismen er katalytisk

ved genoptagelsen af saltsyre, da dette både genintroducerer klor og sænker pH af aerosolerne, som ellers ville stige. I havets grænseoverflade findes der høje koncentrationer af saltsyre, men det er også produktet af klorradikalernes reaktion med  $\text{CH}_4$  og andre kulbrinteforbindelser. Mekanismen er blevet fastlagt ved brug af isotopmålinger, global mo-

dellering, simplificeret fastfase laboratorieundersøgelser og aerosolforsøg med UV-lamper [1-5]. Matthew S. Johnson fra Kemisk Institut, Københavns Universitet er principal investigator af et vidtomspændende internationalt samarbejde kaldet ISAMO (Iron Salt Aerosol Methane Oxidation), som arbejder på at undersøge mekanismen og dens rolle på et globalt plan.

## EUPHORE atmosfærekammer

Nye forsøg er nu blevet udført i den Europæiske Photoreactor "EUPHORE", som er et 200 m<sup>3</sup> kammer på taget af CEAM forskningsinstitutionen i Valencia, Spanien. På grund af kammerets størrelse og brugen af naturligt lys, er det muligt at simulere atmosfærekemi under næsten virkelige forhold. Kammeret er en halvkuppel lavet af gennemsigtig fluor-ethen-propen (FEP), som lukker 80 procent af solens lys igennem. Inde i kammeret er der installeret to blæsere til at garantere grundig blanding inden for tre minutter, samt multipass spejle til Fourier-transform infrarød (FTIR) spektroskopi med en vejlængde på 553,5 meter. Direkte under kammeret findes kontrolrummet, hvor måleinstrumenter er installeret samt ekstra plads til mulighed for at medbringe egne instrumenter [6-8].

Målet med kampagnen var at eftervise og undersøge mekanismen under så realistiske forhold som muligt. Klorproduktionen af fotolysen af jern(III)

klorid-aerosoler blev derfor undersøgt under både tørre og fugtige forhold, samt under blanke forsøg hvor enten jern eller klor ikke var til stede i aerosolerne. Konstante målinger blev lavet med FTIR, Optical Particle Sizer, Scanning Mobility Particle Sizer, Proton-transfer-reaction mass spectrometer og Aerosol Chemical Speciation Monitor, samt af O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, HCHO, HCl og CH<sub>4</sub>. Dette muliggjorde målinger af udviklingen i gasfasekompositionen, såvel som ændringer i aerosolernes fysiske og kemiske egenskaber. Herudover blev der opsamlet gasprøver i løbet af forsøgene til efterfølgende isotopanalyse med isotop-ratio massespektrometri (IRMS). Indledende resultater viser en forøget CH<sub>4</sub> fjernelsesrate med 10 ppb/t under tørre forhold, når taget åbnes, hvilket indikerer fotolytisk dannelse af klor.

## Støv fra verdens ørkener

For at simulere mekanismen så realistisk som muligt, var det næste skridt at undersøge klorproduktionen fra interaktionen mellem salt-aerosoler og luftbårne støvpartikler. I kampagnen blev der brugt støv fra Gobi-ørkenen i Kina, hvilket indeholder store mængder jernoxid. ISAMO stræber efter en opfølgende kampagne ved samme faciliteter, hvor fokus vil være på effektiviteten af støv fra forskellige ørkener rundt i verden for at undersøge den globale indvirkning af mekanismen. Indtil nu er den naturlige forekomst af mekanis-

men kun målt over Atlanterhavet med støv fra Sahara [9], men mange flere steder i verden kunne give anledning til denne ekstra klorproduktion. Ud over støvtransport fra ørkener til havene, kan mekanismen også forekomme grundet menneskeskabt luftforurening fra skibstransport, da skibsbrændstof indeholder jern. Den næste kampagne vil derfor også undersøge mekanismens interaktioner med luftforurening, hvilket modellering har vist, kan resultere i enten kortere eller længere livstider for CH<sub>4</sub>, alt efter koncentrationerne [10].

## Målinger over Nordatlanten

Den naturlige forekomst af jernsalt aerosol-mekanismen kan måles via carbon monoxid (CO) isotop-sammensætningen. CH<sub>4</sub> oxidation af klorradikaler involverer nemlig en stærk kinetisk isotopeffekt, hvilket resulterer i overførelsen af et isotopisk let kulstof til det første stabile produkt af reaktionen: carbon monoxid (CO). Ved at analysere δ<sup>13</sup>C(CO) i den midt-Atlantiske grænseoverfladeluft, er det muligt at validere og indskrænke den naturlige forekomst af processen. I september 2022 påbegyndte ISAMO-projektet en toårig prøveudtagningskampagne, som består af 1) prøveudtagninger tre gange om ugen ved fire målestationer på tværs af Tenerife (IZO og IEO), Cape Verde (CVAO) og Barbados (RPB) og 2) transatlantiske prøveudtagninger ombord på kommercielle tankskibe. Data fra IZO, IEO, CVAO og RPB muliggør høj resolution ved de langsgående marginer af den transatlantiske støvtransport og ved kritiske lokationer, såsom Barbados, hvor sæsonale reduktioner i δ<sup>13</sup>C(CO) er blevet lænket til øget oxidation grundet jernsalt-mekanismen [1,9]. For at udfylde de geografiske datahuller mellem stationerne, samarbejder ISAMO med Mærsk og Stolt-Nielsen for at samle baggrundsluftprøver i nord-til-syd transekter af Sahara-luftlaget. Samlet giver disse luftprøver muligheden for at undersøge den sæsonbestemte og geografiske indflydelse af Sahara-støv på troposfærisk kloroxidation.

## Feltkampagne på Barbados

Mens målingerne fra skibe og målestationer giver værdifuld information om mekanismen, er det ikke muligt at undersøge den vertikale profil for processen. Dette er nødvendigt, da højden på støvskyen fra Sahara-ørkenen har stor variation gennem året. For at undersøge den vertikale profil er en feltkampagne planlagt til at starte i sommeren 2024 på Barbados, hvori et forskningsfly vil måle

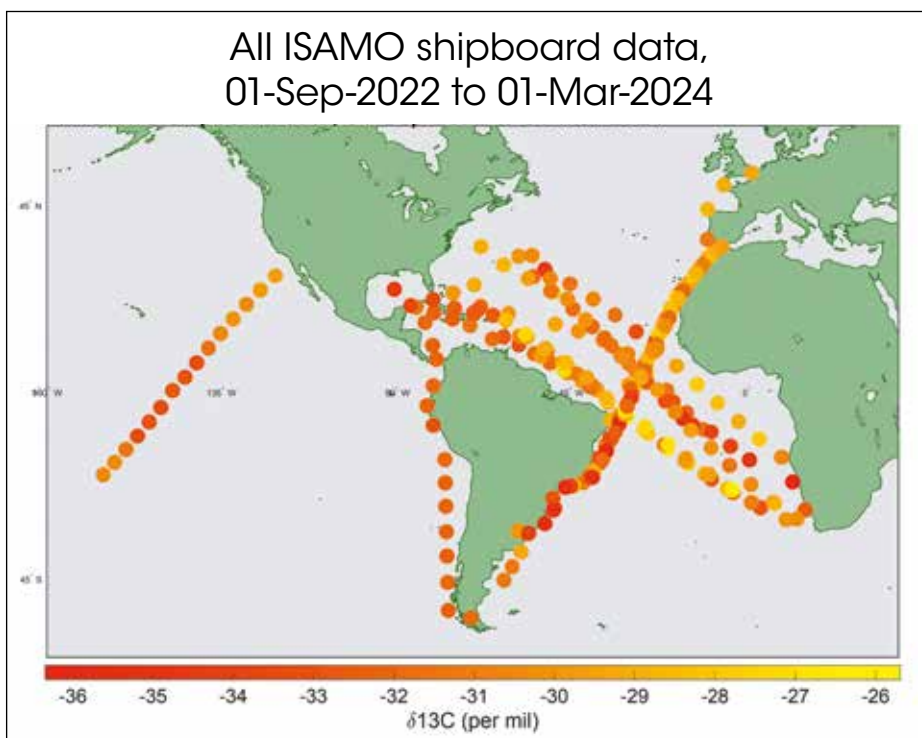


Illustration af geografisk lokation for prøver opsamlet af kommercielle tankskibe, samt deres δ<sup>13</sup>C(CO) værdier.



På billedet ses besætningsmedlem med prøveudtagningskit på et skib i Nordatlanten.

in situ aerosol-, CO-, CO<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O-, CH<sub>4</sub>- og HCl-koncentrationer, samt opsamle gasprøver til efterfølgende isotopanalyse og aerosolprøver til elementær analyse. Denne viden er essentiel for at forstå den naturlige mekanisme bedre, men også for at undersøge potentialet for at bruge mekanismen som et klimaindgreb. En af usikkerhederne her er nemlig, om det ville kunne påvirke ozonlaget i stratosfæren, hvilket kun kan besvares ved at undersøge den vertikale profil for processen.

## Konklusion

Fotolysen af jernsalt-aerosoler er den største kilde til klorradikaler i Nordatlanten. Disse aerosoler dannes ved interaktionerne mellem havsalt-aerosoler og jernholdige støvpartikler, men det globale omfang, effekten af støvkompositionen og interaktioner med luftforurening er indtil videre ukendt. ISAMO-projektet har til formål at udforske og kortlægge den naturlige forekomst, samt at undersøge mekanismens

potentiale som klimaindgreb. Dette arbejde er undervejs som en interdisciplinær kombination af feltkampagner, laboratorieforsøg og modellering verden over. Dataanalyse for alle de igangværende kampagner er undervejs og vi ser frem til at præsentere dem i kommende artikler.

E-mail:  
Matthew S. Johnson: [msj@chem.ku.dk](mailto:msj@chem.ku.dk)

## Litteratur

1. van Herpen, M.M.J.W., Li, Q., Saiz-Lopez, A., Liisberg, J.B., Röckmann, T., 871. Cuevas, C.A., Fernandez, R.P., Mak, J.E., Mahowald, N.M., Hess, P., Meidan, D., Stuut, J.-B. W. & Johnson, M., 2023. Photocatalytic chlorine atom production on mineral dust-sea spray aerosols over the north atlantic. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 120 (31), p. e2303974120.
2. Mikkelsen, M.K., Liisberg, J.B., van Herpen, M.M.J.W., Mikkelsen, K.V. & Johnson, M.S., 2024. Photocatalytic chloride to chlorine conversion by ionic iron in aqueous aerosols: A combined experimental, quantum chemical and

chemical equilibrium model study. *Aerosol Research*, under review.

3. Wittmer, J., Bleicher, S. & Zetzsch, C., 2015. Iron(III)-Induced Activation of Chloride and Bromide from Modeled Salt Pans. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119 (19), p.4373-4385.
4. Wittmer, J., Bleicher, S., Ofner, J. & Zetzsch, C., 2015. Iron (III)-induced activation of chloride from artificial sea-salt aerosol. *Environmental Chemistry*, 12 (4), p.461-475.
5. Wittmer, J. and Zetzsch, C., 2017. Photochemical activation of chlorine by iron-oxide aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 74, p.187-204.
6. Munoz, A., Vera, T., Sidebottom, H., Mellouki, A., Borrás, E., Ródenas, M., ... & Vazquez, M., 2011. Studies on the atmospheric degradation of chlorpyrifos-methyl. *Environmental science & technology*, 45(5), p.1880-1886.
7. Munoz, A., Borrás, E., Rodenas, M., Vera, T., & Pedersen, H.A., 2018. Atmospheric oxidation of a thiocarbamate herbicide used in winter cereals. *Environmental science & technology*, 52(16), p.9136-9144.
8. Feigenbrugel, V., Person, A.L., Calvé, S.L., Mellouki, A., Munoz, A., & Wirtz, K., 2006. Atmospheric fate of dichlorvos: photolysis and OH-initiated oxidation studies. *Environmental science & technology*, 40(3), 850-857.
9. Mak, J.E., Kra, G., Sandomenico, T., & Bergamaschi, P., 2003. The seasonally varying isotopic composition of the sources of carbon monoxide at Barbados, West Indies. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D20).
10. Pennacchio, L., van Herpen, M.M.J.W., Meidan, D., Saiz-Lopez, A & Johnson, M.S., 2024. Catalytic efficiencies for methane removal: Impact of HOx, NOx and chemistry in the high-chlorine regime. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, under review.

## From the 2023 Maersk Sustainability Report:

Supporting ocean and climate science Maersk continues to leverage our vessels and ocean networks in support of ocean and climate science through long-standing partnerships with research organisations. In 2023, Maersk supported the Oceans X - Xploration ISAMO project, an exploration of solutions that could one day recreate the natural process of methane oxidation, which removes methane (a greenhouse gas) from the atmosphere. Maersk crew on vessels crossing the Atlantic collected and returned 280 samples for analysis in 2023, helping scientists understand why methane oxidation occurs at an increased rate over the sea and in areas with high iron content, as well as the impact of dust from the Sahara Desert over the Atlantic Ocean.