

Kan klor i havet danne skyer?



Foto: Pixabay

Kvantekemiske beregninger giver ny information om skykernedannelse fra klorforbindelser i havet.

Af Morten Engsvang og Jonas Elm, Institut for Kemi, Aarhus Universitet

Den globale temperatur er steget markant siden industrialiseringen. Dette skyldes en øget udledning af drivhusgasser så som CO_2 og CH_4 . Aerosolpartikler spiller en vigtig rolle i vores klima, da de virker afkølede på jorden ved at bidrage til skydannelse. Nye aerosolpartikler via kernedannelse er en vigtig brik for skydannelse, men svært at kvantificere eksperimentelt.

Aerosolpartikler og globalt klima

Klimaet er et komplekst system af sammenflettede systemer og cyklusser, men det er dog lykkedes os at beskrive og kvantificere mange af dem. Men vi mangler stadig at kvantificere et meget vigtigt bidrag til den samlede klimapåvirkning, nemlig effekten af aerosoler, som er små partikler i atmosfæren. De fleste er nok bekendt med den direkte effekt af for mange partikler i luften i form af smog, hvor aerosolpartiklerne kan sprede og blokere for sollys. En anden, mindre kendt effekt, er aerosol-

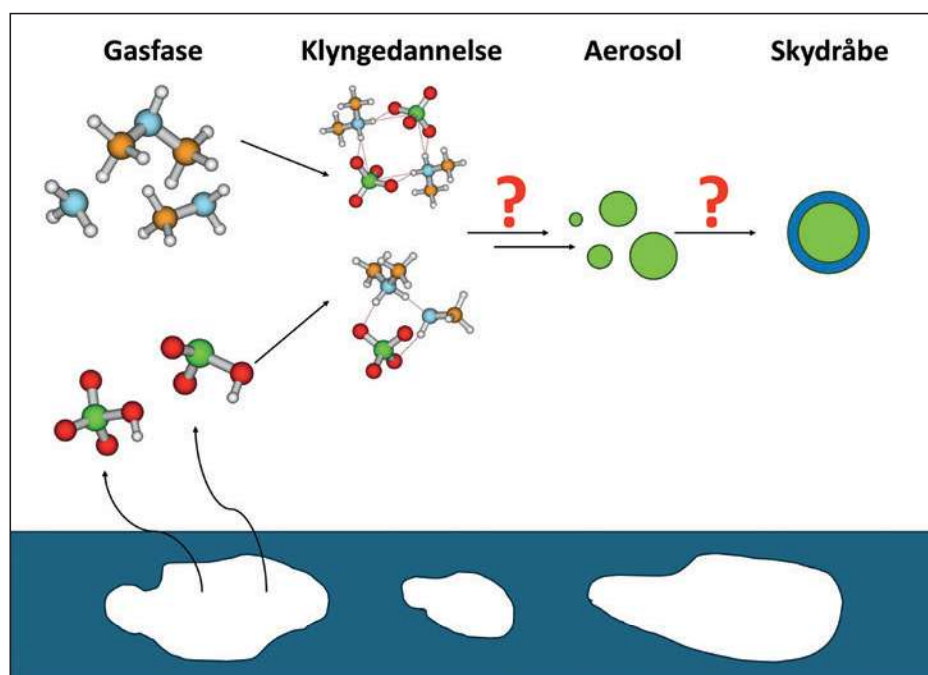
partiklernes evne til at danne grobund for vanddråber i atmosfæren. Hvis der ikke fandtes partikler i atmosfæren, ville det være tæt på umuligt for vand at danne vanddråber. Derfor vil mængden

■ Faktaboks 1: Kernedannelse

Kernedannelse er en fysisk proces, der beskriver de første trin i dannelsen af en ny termodynamisk fase inde i en eksisterende fase. Dette svarer til en første ordens faseovergang. Eftersom en global faseovergang ikke vil kunne ske øjeblikkeligt, vil kernedannelse forekomme via lokale klynger af molekyler. Når disse klynger når en vis kritisk størrelse, vil kernedannelse forekomme og den nye termodynamiske fase vil opstå spontant. Kernedannelse er derved defineret som, hvor hurtigt den nye fase opstår.

Et klassisk eksempel på kernedannelse er, når vand fryser til is. Dette sker ikke øjeblikkeligt, men ved at enkelte vandmolekyler danner små lokale klynger. Når disse klynger er store nok, vil iskrystaller spontant gro og danne den nye faste isfase. Kernedannelse er ikke begrænset til væske-til-fast-fase overgange. For eksempel vil et krus med øl danne bobler fra den opløste CO_2 . Bobler vil også opstå fra kernedannelse af CO_2 fra defekter i glasset. Dette ses ofte ved bobler, der stiger op fra bunden af glasset.

I atmosfærekemi bruges konceptet kernedannelse om ny aerosolpartikeldannelse og viser, hvordan nye aerosolpartikler opstår via klyngedannelse af gasfasemolekyler over tid i en given volumen ($\text{\#partikler cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$).



Figur 1. Skematisk oversigt over klorisyredrevet kernedannelse.

og størrelsen af aerosolpartikler direkte påvirke mængden og levetiden af skyer og sandsynligheden for nedbør.

Af den grund har det også været anerkendt i de seneste IPCC-rapporter som en af de største kilder til usikkerhed i præcist, hvor stor den menneskeskabte klimabelastning har været [1].

De fleste steder på Jorden har vi både naturlige og menneskeskabte kilder til aerosolpartikler. Det sker i form af direkte udsendte partikler og dannelsen af nye partikler i atmosfæren via kerner-dannelse (se faktaboks 1). Det betyder, at der altid er en mængde af partikler, som kan fungere som grobund for skydannelse. Men omkring polerne er effekten af biologisk og menneskelig aktivitet begrænset, så der er en meget lav mængde af partikler til at danne skyer. Derfor ser man også en voldsom forskydning af mængden af skydække over polerne ved selv små ændringer i transporten eller dannelsen af aerosolpartikler [2].

Skydække har normalt en overvejende kølende effekt på klimaet, da skyer under normale omstændigheder har en større effekt på synligt lys, som kommer ind fra solen i forhold til deres effekt på infrarød stråling, som bliver udsendt af Jorden. Men omkring polerne ser man ofte, at skyerne dannes af mindre aerosolpartikler og højere oppe i atmosfæren end normalt. Derfor kan skydannelse ved polerne faktisk bidrage til yderligere opvarmning [2].

Det er påvist, at for eksempel temperaturen i Arktis er steget fire gange hurtigere end det globale gennemsnit, hvor

nogle områder er steget helt op mod syv gange hurtigere. Det er derfor ekstremt vigtigt at forstå de bagvedliggende mekanismer for mængden af partikler omkring polerne [3].

Fra molekyler til partikler

Kernedannelse (se faktaboks 1) i atmosfæren er en vigtig kilde til nye aerosolpartikler. Det estimeres, at op mod 90 procent af antallet af aerosoler kommer fra kernedannelse, og at mellem 10-80 procent, afhængig af regionen, af skydråber er dannet via kernedannelse [4].

I det meste af verden er kernedannelse drevet af syre-base interaktionen mellem svovlsyre og baser såsom ammoniak og dimethylamin. Svovlsyre dannes ved oxidation af svovlholdige molekyler såsom svovldioxid, som udledes primært fra afbrænding af fossile brændstoffer og industrielle processer. Alternativt kan svovlsyre også dannes fra oxidation af dimethylsulfid, som frigives fra biologiske processer.

Men omkring polerne ser vi langt mindre udledning af svovlholdige molekyler, og derved også langt mindre svovlsyre. Man ser også langt mindre udledning af ammoniak og aminer fra havet, som så er erstattet af kraftige, lokale udledninger fra fuglekolonier. I stedet for svovlsyre måler man derimod et langt større indhold af halogener i partikler dannet omkring polerne.

Indtil for nylig var det primært jod (se faktaboks 2), som man anså som en mulig partikelkilde, men målinger har nu

Faktaboks 3: Kvantemekanik som et molekylært forstørrelsesglas

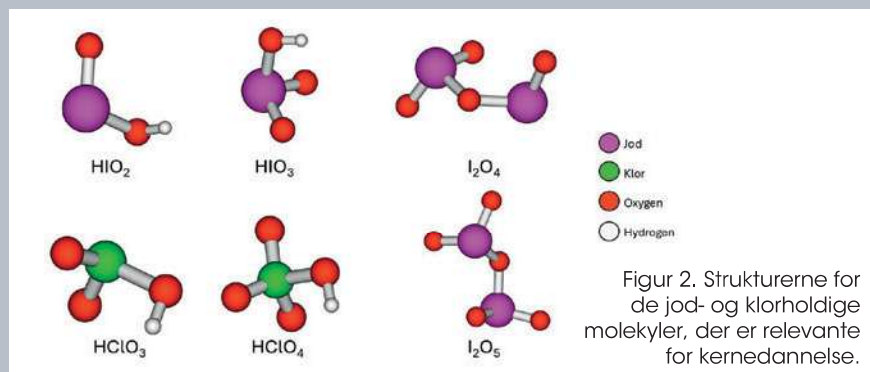
Det er ekstremt svært at måle kernedannelse i luften eksperimentelt. Dette skyldes de lave koncentrationer af de involverede gasfasmolekyler og klynger. Målinger kan foretages med et *Chemical Ionization Atmospheric Pressure interface Time-of-flight* (CI-API-TOF) massespektrometer, men man får kun information om massen af molekylet/klyngen, og detektion er derved svært at analysere. Kvantekemiske beregninger kan bruges til at finde de kemiske strukturer af klynger, der er lavest i energi og derved de mest sandsynlige at observere i luften.

Ved brug af klassisk statistisk mekanik kan termodynamiske parametre (ΔG , ΔH og ΔS) beregnes. De beregnede Gibbs-frie energier kan bruges til at beregne fordampningshastigheden (γ [s^{-1}]) for de fundne klyngestrukturer til at bestemme, hvor lang tid de lever i atmosfæren. Ved brug af kinetisk gasteori kan kollisionshastighederne (β [$cm^3 s^{-1}$]) mellem enkelte molekyler og klynger beregnes. Samlet kan γ og β bruges til at opstille førsteordens differentiaalligninger for koncentrationen af klynger og kan derved bruges til at simulere kernedannelseshastigheden. Herved kan kvantekemiske beregninger bruges til at simulere kernedannelse i luften - hele vejen - fra de enkelte molekyler og op til aerosolpartikler. På denne måde kan kvantemekanik agere som et molekylært forstørrelsesglas, der kan bruges til at forstå processer, der er svære at måle eksperimentelt.

vist, at der også er betydelige mængder af klorsyrer (se faktaboks 2) tilstede.

Det er foreslået, at klorsyrerne kan dannes ved fotolyse af uorganiske halogenforbindelser, der kan findes i sne og is, så det er derfor en proces uafhængig af biologisk aktivitet.

Vi har i en nylig artikel vist [6] ved brug af kvantekemiske metoder (se faktaboks 3), at klorsyrerne binder stærkt med baser i gasfasen i en grad, hvor de kan konkurrere med svovlsyredrevet kernedannelse. Fra vores beregninger kunne vi påvise, at specifikt perklorisyredrevet kernedannelse bliver aktiveret ved betydeligt lavere syrekoncentrationer end den svovlsyredrevende



Faktaboks 2: Klor- og Iodforbindelser udledt fra havet

Mange forskellige halogenforbindelser bliver udledt fra havet, og disse kan via fotolyse frigive halogenradikaler. Halogenradikalerne er meget følsomme over for oxidation i atmosfæren via eksempelvis ozon. De kan derfor danne både oxosyrer og oxidforbindelser, som er tilfældet for jod, som danner både jodsyrling (HIO_2), jodsyre (HIO_3), jodtetroxid (I_2O_4) og jodpentoxid (I_2O_5). Klor derimod danner primært syrer i form af klorsyre ($HClO_3$) og perklorisyre ($HClO_4$).

Strukturerne kan ses i figur 2.

Der dannes og udsendes selvfølgelig også saltsyre (HCl), men HCl er ikke anset som en vigtig brik i forhold til kernedannelse.

kernedannelse, hvorimod svovlsyredrevet kernedannelse vil overtage ved højere koncentrationer.

Perklorsyre kan derfor potentielt være et betydningsfuldt bidrag til baggrundskoncentration af aerosolpartikler i Arktis og kan derfor potentielt bidrage til den accelererede opvarmning, som observeres i Arktis.

Perklorsyre-drevet kernedannelse er en ny mekanisme, som ikke er påvist før, og vi har kun gransket overfladen af perklorsyres indflydelse på partikeldannelse og dannelse af skydække. I efterfølgende studier vil vi undersøge, om der er en potentiel synergistisk effekt mellem kernedannelse drevet af perklorsyre og jod-drevet kernedannelse. Dette vil give os en forøget forståelse af aerosoldannelse i Arktis. En nøjagtig bestemmelse af den allerede eksisterende baggrund af partikler er essentiel for en nøjagtig bestemmelse af menneskers indflydelse på klimaet, og muligheden for lokal forstærkning af den globale opvarmning.

E-mail:

Jonas Elm: jelm@chem.au.dk

Morten Engsvang: engsvang@chem.au.dk

Referencer

1. Intergovernmental Panel On Climate Change (Ippc). *Climate Change 2021 - The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, 1st ed.; Cambridge University Press, 2023. <https://doi.org/10.1017/9781009157896>.
2. Schmale, J.; Zieger, P.; Ekman, A.M.L. Aerosols in Current and Future Arctic Climate. *Nat. Clim. Change* **2021**, *11* (2), 95-105. <https://doi.org/10.1038/s41558-020-00969-5>.
3. Rantanen, M.; Karpechko, A. Yu.; Lipponen, A.; Nordling, K.; Hyvärinen, O.; Ruosteenoja, K.; Vihma, T.; Laaksonen, A. The Arctic Has Warmed Nearly Four Times Faster than the Globe since 1979. *Commun. Earth Environ.* **2022**, *3* (1), 168. <https://doi.org/10.1038/s43247-022-00498-3>.
4. Zhao, B.; Donahue, N.M.; Zhang, K.; Mao, L.; Shrivastava, M.; Ma, P.-L.; Shen, J.; Wang, S.; Sun, J.; Gordon, H.; Tang, S.; Fast, J.; Wang, M.; Gao, Y.; Yan, C.; Singh, B.; Li, Z.; Huang, L.; Lou, S.; Lin, G.; Wang, H.; Jiang, J.; Ding, A.; Nie, W.; Qi, X.; Chi, X.; Wang, L. Global Variability in Atmospheric New Particle Formation Mechanisms. *Nature* **2024**, *631* (8019), 98-105. <https://doi.org/10.1038/s41586-024-07547-1>.
5. Tham, Y.J.; Sarnela, N.; Iyer, S.; Li, Q.; Angot, H.; Quéléver, L.L.J.; Beck, I.; Laurila, T.; Beck, L.J.; Boyer, M.; Carmona-García, J.; Borrego-Sánchez, A.; Roca-Sanjuán, D.; Peräkylä, O.; Thakur, R.C.; He, X.-C.; Zha, Q.; Howard, D.; Blomquist, B.; Archer, S.D.; Bariteau, L.; Posman, K.; Hueber, J.; Helmig, D.; Jacobi, H.-W.; Junninen, H.; Kulmala, M.; Mahajan, A.S.; Massling, A.; Skov, H.; Sipilä, M.; Francisco, J.S.; Schmale, J.; Jokinen, T.; Saiz-Lopez, A. Widespread Detection of Chlorine Oxyacids in the Arctic Atmosphere. *Nat. Commun.* **2023**, *14* (1), 1769. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-37387-y>.
6. Engsvang, M.; Knattrup, Y.; Kubečka, J.; Elm, J. Chlorine Oxyacids Potentially Contribute to Arctic Aerosol Formation. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **2024**, *11* (2), 101-105. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.3c00902>.

Bliv fri for begroning: Del 1

I dag skal vi snakke uønsket begroning. På engelsk kaldet *fouling* - løst oversat er det *uønsket vækst af materialer på en overflade*.



Visuel illustration af opbygningsprocesser i industriel setting.

Af Isaac Appelquist Løge¹ og Benaiah U. Anabaraonye²

¹ DTU Kemiteknik, Center for Energy Resources Engineering (CERE)

² DTU Offshore

Fouling er måske et ydmygt ord, men med implikationer for milliarder. Uønskede materialer på overfladen kan opstå på mange måder og i mange

sammenhænge, fra vores tænder til rør, der transporterer olie. For at forstå konceptet *fouling* bedre tager vi tre eksempler, hvor begroning kan have store konsekvenser.

Varmen bliver blokeret

Et andet vigtigt eksempel på begroning er, når varmevekslere - for eksempel i fjernvarmesystemer - bliver