

Atmosfærens kemi og globale klimaforandringer

Camilla Bacher og Ole John Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet.

Vores syn på den atmosfære der omgiver os, har ændret sig ganske drastisk de sidste halvtreds år. Tidligere betragtede videnskabsfolk atmosfæren som værende en inaktiv kappe der omslutter Jorden. Man havde kvantificeret de hyppigst forekommende gasser i atmosfæren: Nitrogen, oxygen, ædelgasserne, kuldioxid, vand og ozon. Det er forholdsvis inaktive stoffer rent kemisk, og det regnede man derfor med at atmosfæren også var.

I 1960'erne kom de første systematiske målinger af CO_2 , som viste at koncentrationen var steget jævnt siden målingerne var påbegyndt i 1958. Sidenhen er tilsvarende stigninger konstateret for en lang række andre gasser som f.eks. metan og lattergas.

I begyndelsen af 1980'erne viste målinger af ozonsøjlen over Antarktis en kraftig formindskelse af ozonkoncentrationen i det Antarktiske forår. Det såkaldte ozonhul var forårsaget af menneskeskabte gasser. Nyere studier viser en sammenhæng mellem indholdet af luftbårne partikler i byluft og hyppigheden af lungekræft.

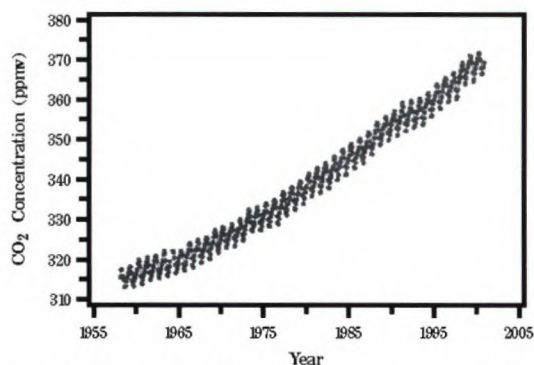
Fremkomsten af nye detektionsmetoder har afsløret et væld af kemiske forbindelser i atmosfæren, og vi begynder langsomt at forstå det komplicerede samspil der er mellem naturlige og menneskeskabte kemiske forbindelser, samt hvordan de nedbrydes – og det står fast, at atmosfæren ikke er en uendelig størrelse, men en størrelse som vi er i fuld gang med at ændre ved vore aktiviteter.

Drivhuseffekten

Solens gennemsnitlige energi-input ved toppen af Jordens atmosfære er 342 W m^{-2} . Der reflekteres ca. 107 W m^{-2} som giver 235 W m^{-2} til opvarmning af Jorden. For at opretholde energibalancen køler Jorden sig ved at udsende infrarød stråling som et sort legeme. Det har været kendt i over hundrede år at vanddamp, CO_2 og CH_4 , naturligt tilstede i Jordens atmosfære, bidrager til en opvarmning af Jorden ved deres absorption af Jordens varmestråling. Det er det, vi kalder for drivhuseffekten. I folkemunde har ordet fået en negativ klang, men uden drivhuseffekt ville gennemsnitstemperaturen ved jordoverfladen være ca. -20°C og verdenshavene være frosset til is. Vi skylder kort sagt drivhuseffekten vor eksistens!

Det er værd at bemærke, at de tre gasser der udgør 95% af atmosfæren (kvælstof, ilt og argon) slet ikke absorberer i det infrarøde område. De væsentligste drivhusgasser er vand og CO_2 , som indtager en fjerde og femteplads på listen over stoffers forekomst i atmosfæren. For at kunne absorbere i det infrarøde

kræver det, at molekylets dipolmoment ændrer sig, når molekylet vibrerer.



Source: Dave Keeling and Tim Whorf (Scripps Institution of Oceanography)

Figur 1. CO_2 indholdet i luften over Mauna Loa, Hawaii. Grafen viser en jævn stigning i CO_2 koncentrationen siden 1958 hvor målingerne påbegyndtes. Man ser desuden den sæsonafhængige variation der skyldes, at CO_2 om sommeren i stor stil optages i træer og græsser ved fotosyntese.

Menneskeheden har påvirket miljøet de sidste par tusinde år gennem afskovning og ændrede jordbrugsvaner, men det var først med den industrielle revolution i det 19. århundrede, at vores forandring af atmosfærens kemiske sammensætning for alvor tog fart. En af de første til at påpege, at udslippet af CO_2 ved afbrændingen af fossile brændstoffer kunne få den globale temperatur til at stige, var den svenske kemiker Svante Arrhenius, som i 1896 forudsagde, at en fordobling af indholdet af CO_2 i luften ville medføre en temperaturstigning på $5\text{--}6^\circ\text{C}$.

Siden 1958 har man foretaget systematiske målinger af atmosfærens indhold af CO_2 (se figur 1) som viser en jævn stigning af CO_2 -koncentrationen i atmosfæren. Også andre drivhusgasser forekommer hyppigere, f.eks. metan, lattergas, ozon (i troposfæren) og CFC/HCFC gasser (se figur 2).

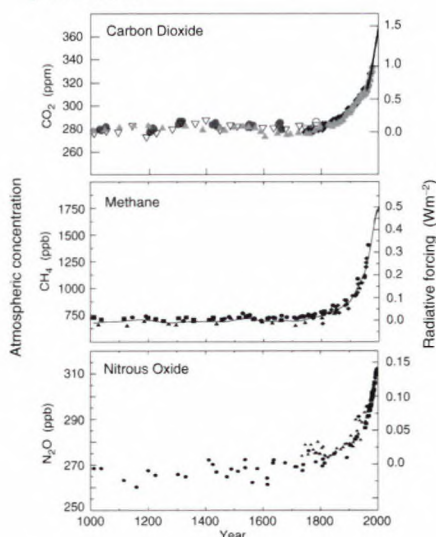
Isoleret set er der ingen tvivl om at stigningen i koncentrationen af drivhusgasser i atmosfæren vil få temperaturen til at stige.

Hvad gør en gas til en god drivhusgas?

For at bidrage til drivhuseffekten skal en gas helst absorbere i spektralområdet mellem $0,7$ og $1,5 \mu\text{m}$ hvor Jordens varmeudstråling topper. Men det betyder også meget, at absorptionen finder sted i områder, hvor der ikke findes stærke spektralbånd fra andre molekyler der i atmosfæren forekommer i høj koncentration, såsom CO_2 , O_3 , H_2O og CH_4 . Endvidere er det oplagt, at større koncentration giver mere absorption ligesom mole-

kylernes levetid spiller en afgørende rolle: Jo længere levetiden er, jo mere kan de nå at absorbere før de er forsvundet.

(a) Global atmospheric concentrations of three well mixed greenhouse gases



Figur 2. Den globale koncentration i atmosfæren af CO₂, CH₄ og N₂O over de sidste 1000 år.

Et eksempel på en "ny" drivhusgas er SF₅CF₃, der første gang blev identificeret i 2000. Med "ny" menes, at SF₅CF₃ ikke dannes naturligt, men formentligt er introduceret i atmosfæren som følge af menneskelige aktiviteter. På nuværende tidspunkt er det ikke klart hvad kilderne til SF₅CF₃ er.

Figur 3 viser det infrarøde spektrum af SF₅CF₃ sammen med en graf der viser Jordens varmestråling. Det meget stærke vibrationsbånd omkring 900 cm⁻¹ – falder netop i det spektralområde hvor varmestrålingen har maksimum. Endvidere er molekylet stort set inaktivt rent kemisk, og selvom levetiden endnu ikke er bestemt præcist, skønnes den at være mellem 100 og 1000 år – under alle omstændigheder meget lang! SF₅CF₃ er så stærk en drivhusgas, at den er i størrelsesordenen 20.000 gange mere effektiv som drivhusgas end CO₂ (per molekyle).

Molekylernes levetid

I atmosfæren er der – afhængigt af de pågældende molekylers kemiske egenskaber – adskillige måder hvorpå gasser fjernes. De vigtigste er

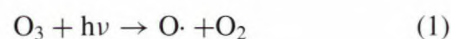
– optagelse i væskefasen

Stoffer der er opløselige i vand kan opløses i oceanerne og i dråber i atmosfæren som herefter udfældes som nedbør. CO₂, der stort set er kemisk inaktivt, forsvinder på sidstnævnte måde. Et andet eksempel er svovldioxid fra afbrænding af svovlholdigt kul, der omdannes til svovlsyre i atmosfæren. Svovlsyreholdig nedbør har på denne måde bidraget alvorligt til en forsurening af floder og søer op gennem 80'erne. I dag er problemet mindre,

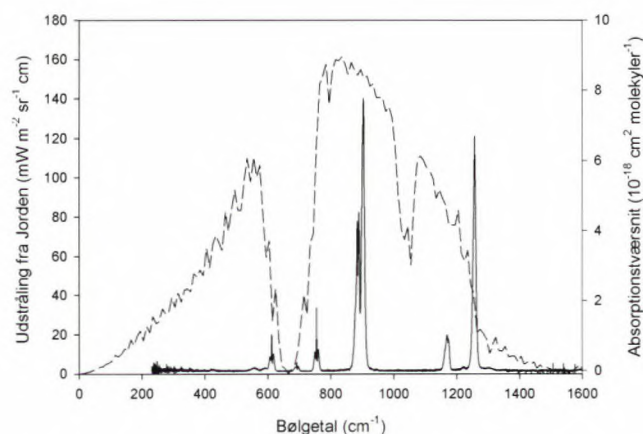
da miljøregulativer har ført til mindre udledning af SO₂.

– fotolyse

Mange kemiske bindinger kan brydes når de rammes af sollys. I stratosfæren absorberer ilt effektivt næsten al UV-stråling med en bølglængde mindre end 250 nm. Ozon fotolyses af stråling med bølglængde kortere end 310 nm. Selvom hovedparten af denne stråling fjernes i stratosfæren, trænger lys med denne bølglængde langt nok ned i atmosfæren til at kunne spalte ozon i troposfæren. Det fraspaltede ilt-atom kan reagere med vand og danne to OH radikaler, der er særdeles reaktive:



Det er den vigtigste kilde til hydroxyl-radikaler, som initierer nedbrydningen af mange stoffer i atmosfæren.



Figur 3. SF₅CF₃ er et eksempel på en særdeles effektiv drivhusgas. Molekylet har stærke absorptionsbånd netop i det område, hvor Jordens varmestråling topper. De områder i jordudstrålingen hvor der mangler stråling, skyldes adsorption fra hhv. CO₂ (omkring 650 cm⁻¹) og O₃ (omkring 1000 cm⁻¹).

– reaktion med stoffer som OH, O₃, NO_x, og Cl

De fleste af de organiske molekyler der er til stede i atmosfæren indeholder brint, og for dem er reaktion med OH det væsentligste dræn i troposfæren. Hvis et stof ikke indeholder brint, er det stort set inaktivt med hensyn til reaktion med OH, og så får stoffet en lang levetid hvorved det kan transporteres op i stratosfæren.

Når atmosfæreforskere skal bestemme hvor meget de enkelte drivhusgasser hver især bidrager til at forøge drivhuseffekten, må man således kende gassernes strålingsegenskaber samt hastigheden hvormed stoffet fjernes fra atmosfæren. Sidstnævnte foregår bl.a. ved at bestemme hastighedskonstanterne for de enkelte reaktioner, hvilket foregår i eksperimentelle kamre i laboratoriet, hvor man undersøger reaktionerne under varierede tryk- og temperaturforhold for at efterligne forholdene forskellige steder i atmosfæren.

Ozonlaget og de "farlige" molekyler

Stoffer som udsendes som følge af menneskelig eller anden form for biologisk aktivitet, frigives ved jordoverfladen. Som en tommelfingerregel kan man regne med, at molekyler med en levetid på mindre end et år vil nedbrydes fuldstændigt i troposfæren. Øvrige molekyler vil transporteres op i stratosfæren hvor intensiteten af det mere kortbølgede UV-lys stiger, således at der til sidst bliver mulighed for at bryde bindinger der ellers ikke kunne brydes i troposfæren.

Dette er nøglen til forståelse af problematikken omkring CFC-gasserne og ozonlaget. CFC-gasser er kemisk inaktive, og nedbrydes først ved fotolyse efter at de er transporteret højt op i stratosfæren. De frigjorte klor-, og bromatomer deltager så i en kredsløb hvor de fungerer som katalysatorer for nedbrydningen af ozon. Eksempelvis kan man sammenligne to molekyler: CF_2Cl_2 har en levetid på 102 år, men erstatter man et kloratom med et brintatom (CF_2HCl) bringes levetiden ned på 13 år. I industrien har man netop erstattet CFC-gasserne med gasser med de samme gode kemiske egenskaber, men med brintatomer i molekylet således at de kan nedbrydes allerede i troposfæren.

Ozon giver et temperaturfald og stigning

Nedbrydningen af ozon har som bekendt konsekvenser for mennesker, dyr og planter gennem den forøgede mængde UV-stråling der når Jorden fra Solen, men også klimaet påvirkes af ozonnedbrydningen. Normalt omdannes en del af den energi der optages i ozonmolekylet ved fotolysen i stratosfæren til termisk energi i produkterne, men når ozonen fjernes sker der færre spaltninger. Dette giver anledning til en lokal nedkøling, som igen medfører at en mindre mængde varme ledes nedad.

Siden år 1750 er ozonkoncentrationen i troposfæren steget med 30-40% på grund af forøget udledning af

organiske forbindelser og nitrogenoxider. Dette har forøget strålingsbalancen med ca. $0,35 \text{ W m}^{-2}$ (figur 4). Denne forandring af strålingsbalancen varierer stærkt med tid og sted og vil ændre sig hurtigt med ændringer i udledningen af ozondannende stoffer.

Ændring i strålingsbalancen forårsaget af ikke-drivhusgasser

Figur 4 viser den gennemsnitlige relative ændring i strålingsbalancen siden 1750 forårsaget af drivhusgasser og andre mekanismer. Der er 4 kilder til ændring af strålingsbalancen som ikke direkte har noget med drivhusgasser at gøre: partikler, ændring i brug af landområder, variationer som skyldes Solen samt vulkanudbrud. De første to kilder har direkte menneskeskabte komponenter hvorimod de sidste to er en helt igennem naturlig ændringer af strålingsbalancen, som vi mennesker ikke kan påvirke.

Den største usikkerhedsfaktor i vores nuværende forsøg på at kvantificere de enkelte bidrag til den temperaturforøgning vi har set, kommer fra partikler. Partikler kan køle ved at reflektere den indkommende stråling, eller de kan absorbere varmestråling og dermed bidrage til drivhuseffekten. Endvidere er partikler involveret i skydannelse, der også er med til at regulere temperaturen.

Status over atmosfærens tilstand

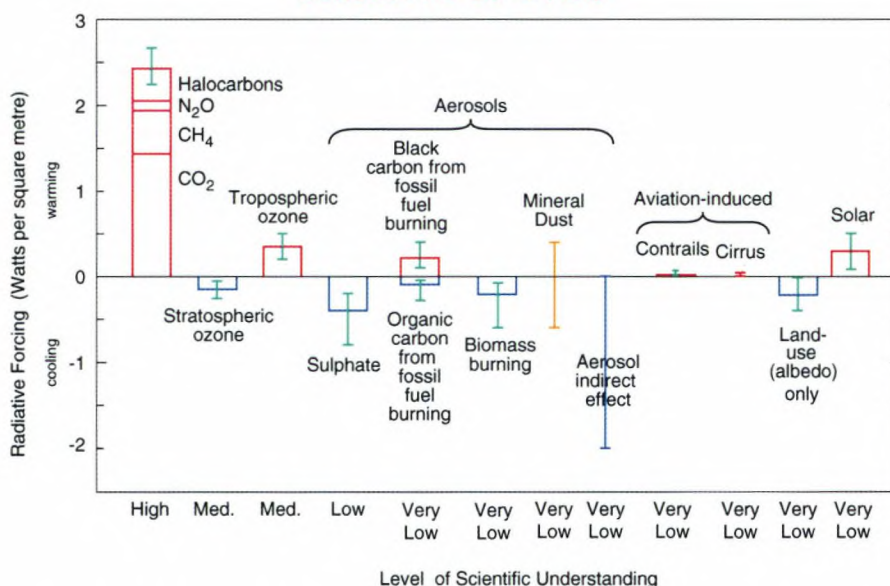
Der er mange forskellige måder hvorpå vores kemiske forandring af atmosfærens sammensætning påvirker det globale klima. I 1988 nedsatte de Forenede Nationer og den Internationale Meteorologiske Organisation et panel af højt anerkendte forskere med det formål at vurdere de informationer der er relevante for at opnå en vurdering af risikoen for at der faktisk finder en klimaforandring sted som følge af menneskelige aktivite-

Atmosfærens sammensætning.

Bestanddel	Kemisk formel	Indhold ¹	Kilder
Kvælstof	N_2	78,1%	Biologisk (fra bakterier)
Ilt	O_2	20,1 %	Biologisk (fotosyntese)
Vanddamp	H_2O	0-3%	Fordampning fra oceaner m.v.
Argon	Ar	0,93%	Fra Jordens indre
Kuldioxid	CO_2	360 ppm	Fra fossile brændstoffer, oceanerne og biosfæren
Neon	Ne	18,2 ppm	Fra Jordens indre
Helium	He	5,2 ppm	Fra Jordens indre
Metan	CH_4	1,7 ppm	Biogene og antropogene kilder
Brint	H_2	0,55 ppm	Biogene, antropogene og fotokemiske kilder
Lattergas	N_2O	0,31 ppm	Biogene og antropogene kilder
Kulmonooxid	CO	50-200 ppb	Fotokemiske og antropogene kilder
Ozon i troposfæren	O_3	10-500 ppb	Fotokemisk
Ozon i stratosfæren	O_3	0,5-10 ppm	Fotokemisk
Kulstofforbindelser (minus metan)		5-20 ppb	Biogene og antropogene kilder
Klorholdige stoffer		3,8 ppb	85% antropogene

[1] Tabellen viser atmosfærens sammensætning, og de intervaller, der er angivet under "indhold, afspejler den regionale og vertikale variation. F.eks. er mængden af vand meget varierende. Enheden ppm er "parts per million" altså millionte-dele per volumen hvor ppb tilsvarende er milliartende-dele. Koncentrationen angives i mol-brøk af gassen relativt til tør luft.

The Global Mean Radiative Forcing of the Climate System for the Year 2000, Relative to 1750



Figur 4. Strålingsforcingen der skyldes en række menneskeskabte og naturlige påvirkninger. Boksene angiver IPCCs vurdering af de enkelte størrelser, og bjælkerne usikkerhederne på de enkelte faktorer. Illustration fra IPCCs rapport fra 1996.

ter. Dette er *The Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC)*, som i år udgiver deres tredje rapport. IPCC konkluderer i rapporten:

“der er nye og stærkere beviser for, at hovedparten af den temperaturstigning der er observeret de sidste 50 år kan tilskrives menneskelige aktiviteter”.

Samtidig står det fast at vi bliver flere og flere mennesker på Jorden, og at alle ønsker en højere levestandard hvilket vil forøge presset på de begrænsede ressourcer der er til rådighed. Det vil blive en stor opgave for fremtidens ingeniører og videnskabsfolk at sikre, at disse problemer ikke sker på bekostning af det miljø som vi er en del af.

Referencer:

- [1] “Introduction to Atmospheric Chemistry” – en glimrende bog skrevet af Harvard professor Daniel Jacob. Bogen udkom i en trykt udgave på Princeton University Press i 2000. www-as.harvard.edu/people/faculty/djj/book
- [2] The International Panel for Climate Changes hjemmeside, hvor man blandt andet finder deres rapport fra 2001 med en evaluering af status for vor viden om de globale klimaforandringer, den såkaldte “Third Assessment Report”. www.ipcc.ch
- [3] J. Seinfeld og S. Pandis: “Atmospheric Chemistry and Physics. Wiley Interscience, 1998. En god og omfattende bog som benyttes på grundkurset i atmosfærekemi på fjerde studieår på miljøkemistudiet på Københavns Universitet.



Camilla Bacher er kemistuderende på Københavns Universitet og skriver speciale ved Ford Research Laboratories i Dearborn, Michigan og ved National Center for Atmospheric Research i Boulder, Colorado.



Ole John Nielsen er forskningsprofessor på Kemisk Institut under “the Copenhagen Global Change Initiative” – CoGCI programmet. Han interesserer sig især for eksperimentelle studier af atmosfærekemiske processer.