

# Polar-stratosfæriske skyer og ozonnedbrydning.

Niels Larsen, Danmarks Meteorologiske Institut, (nl@dmi.dk)

## Indledning.

Tildelingen af nobelprisen 1995 i kemi til P. Crutzen, M. Molina og F. Sherwood Rowland markerer betydningen af forskningen i årsagerne til nedbrydningen af det stratosfæriske ozonlag. På et tidligt tidspunkt blev der fokuseret på, hvordan menneskeskabte tilførsler af klor- og nitrogenforbindelser til stratosfæren kunne give anledning til en række katalytiske kemiske reaktioner, der nedbryder ozon i den øvre stratosfære. Siden britiske forskere i 1985 henledte opmærksomheden på, at egentlige huller i ozonlaget forekommer over Antarktis, har der været gennemført en massiv forskningsindsats, navnlig fra amerikansk og europæisk side, for at klarlægge årsagerne til den konstaterede ozonnedbrydning. Satellitmålinger siden 1978 og jordbaserede målinger længere tilbage i tiden viser, at ozonlagets tykkelse over mellembreddegrader aftager med omkring 0.3-0.6 %/år, kraftigst i vinter og forårsmånederne, og med større fald i ozonlagets tykkelse nærmere mod polerne. Hvert sydpolart forår udvikles et ozonhul af næste samme udstrækning som det antarktiske kontinent, hvor mere end halvdelen af den samlede ozonmængde forsvinder, og hvor ozonen mellem ca. 16 og 19 km fuldstændigt nedbrydes. Medens der stadig er uklarhed om årsagerne til den konstaterede ozonnedbrydning på mellembreddegrader, har de senere års forskningsindsats bragt megen forståelse af processerne i polarområderne. Det har her vist sig, at skydannelse i den polare stratosfære, ud over tilstedeværelsen af høje klorconcentrationer, er en forudsætning for den kemiske ozonnedbrydning, når sollyset vender tilbage i de tidlige forårsmåned.

## Forekomst af partikler i stratosfæren.

Navnlig to typer partikler i stratosfæren er af betydning, når man studerer ændringerne i ozonlaget, nemlig de globalt og altid forekommende sulfataerosoler samt de polare stratosfæriske skyer, der dannes ved meget lave temperaturer over begge polområder i vintermånederne.

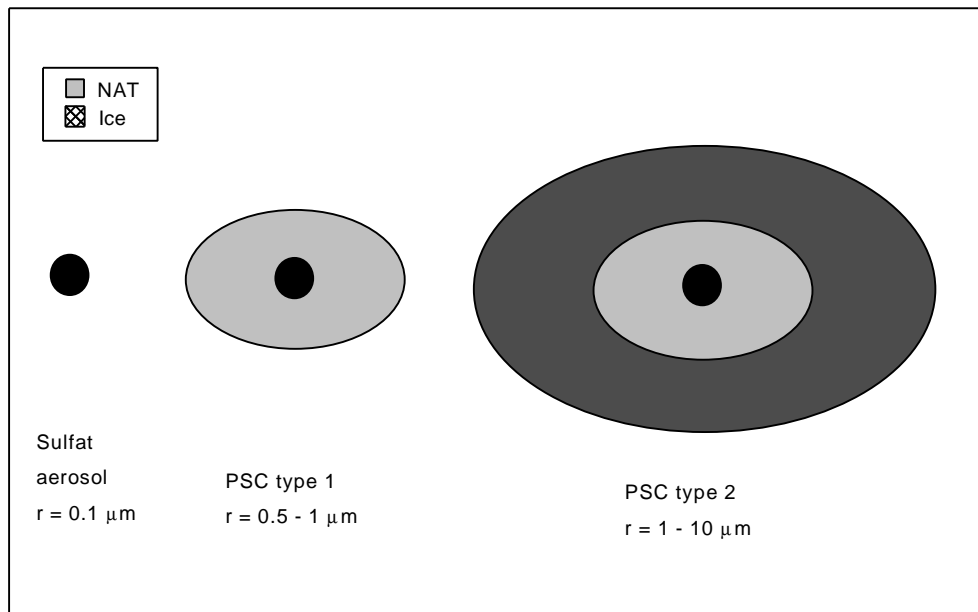
Sulfataerosolerne består af flydende dråber af koncentreret svovlsyre med typiske partikelradier omkring 0.1 mikrometer. Partiklerne forekommer i det såkaldte Junge-lag, der strækker sig vertikalt fra tropopausen til 25-35 km højde med maksimale partikelkoncentrationer, svarende til ca. 1- 10 partikler/cm<sup>3</sup>, omkring 7 km over tropopausen. Sulfataerosolerne dannes ved samtidig kondensation af svovlsyre (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) og vanddamp, hvor de detaljerede nukleationsmekanismer dog stadig er uafklarede. Da partiklerne er i termodynamisk ligevægt med den omgivende vanddamp, vil syrekoncentrationen i partiklerne være afhængig af luftens temperatur med en typisk syrevægtprocent omkring 75 %, aftagende til ca. 50 % ved lavere stratosfæretemperaturer, hvor partiklerne optager mere vanddamp for at opretholde ligevægten. Ved de laveste temperaturer i de polare vintermåned optages endvidere store mængder salpetersyre (HNO<sub>3</sub>), som derfor dominerer partiklernes stofsammensætning under disse forhold. Svovlsyren i stratosfæren hidrører fra oxidering af svovlforbindelser, der tilføres fra troposfæren. Disse svovlforbindelser er navnlig karbonylsulfid (OCS) og svovldioxid (SO<sub>2</sub>) hidrørende bl.a. fra afbrænding af biologiske og fossile brændsler samt biologiske processer. Endvidere kan stratosfæren direkte tilføres store mængder SO<sub>2</sub> og OCS efter kraftige vulkanudbrud, hvilket man bl.a. oplevede i 1982 og 1991 med udbrudene af henholdsvis den mexicanske El Chichon og den filippinske Pinatubo vulkan. Forekomsten af sulfataerosoler forøges betydeligt ved sådanne begivenheder, hvor partiklerne spredes globalt med virkning på atmosfærens strålingsbalance og ozonlagets kemi til følge. Efter enkeltstående kraftige vulkanudbrud aftager partikelkoncentrationerne i løbet af 2-3 år til baggrundsniveauet, der opretholdes gennem en balance mellem tilførelserne af de gasformige svovlforbindelser og nedsynkningen af partiklerne pga. af tyngdekraften, hvor partiklerne udvaskes i troposfæren. Det stratosfæriske aerosollag er blevet studeret i mange år og en meget fin men lidt ældre sammenfatning er givet af Turco et al. (1982), medens Hitchman et al. (1994) har foretaget en nyere klimatologisk undersøgelse af de stratosfæriske aerosoler. En oversigt over de atmosfæriske virkninger af Pinatubo-aerosolerne findes i McCormick et al. (1995).

Polar-stratosfæriske skyer (forkortet fra engelsk til PSCs) er blevet observeret og beskrevet langt tilbage i tiden, navnlig forekommende over den skandinaviske halvø, hvor skyerne kan dannes om vinteren i bjergbølger (lee-waves), når luften afkøles adiabatisk ved passage over fjeldene. Senere og mere systematiske satellitmålinger har vist, at denne skydannelse i stratosfæren er et udpræget og tilbagevendende fænomen ved lave temperaturer (mindre end  $195\text{ K} = -78^\circ\text{C}$ ) i store områder over Antarktis hver vinter i perioden fra begyndelsen af juni til sidst i september. PSC dannelse i de arktiske egne er mere sporadisk i områder af synoptisk skala eller over bjergkæder med hyppigste forekomster i januar og begyndelsen af februar (Poole & Pitts, 1994). Skyerne dannes i højdeområdet mellem ca. 16 og 22 km og vil derfor ofte være belyst på undersiden ved solopgang- og nedgang, hvorfor de kan forekomme lysende mod en mørkere himmel (jvf. figur 1) og ofte med et farvespil i skyernes kant på grund af partiklernes lille størrelse (perlemorsskyer).



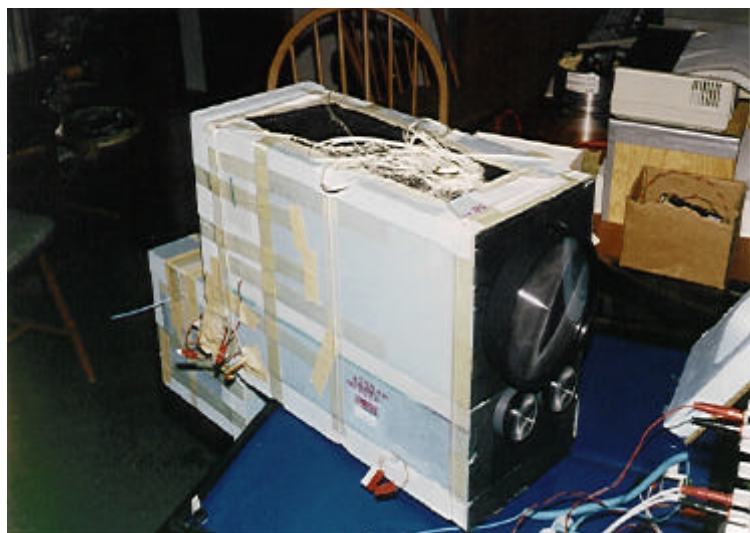
**Figur 1** Polar-stratosfærisk sky observeret umiddelbart efter solnedgang, februar 1996, fra Illoqqortoormiut (Scoresbysund) i Grønland. Foto: T. Andreassen.

Nærmere undersøgelser har vist, at PSCs eksisterer  $5-7^\circ$  over frostpunkt temperaturen (dvs. den temperatur hvor vanddamps mætningstryk over is bliver mindre end vanddampens partialtryk), medens en kraftigere PSC dannelse ses under frostpunkttemperaturen. Sammenholdt med at undersøgelser har vist tilstedeværelsen af salpetersyre ( $\text{HNO}_3$ ) i partiklerne, førte dette til antagelsen om eksistensen af to typer PSC. Salpetersyre antages at kondensere  $5-7^\circ$  over frostpunkttemperaturen med vanddamp til dannelse af termodynamisk stabile salpetersyre-trihydrat krystaller (på engelsk: nitric acid trihydrate; forkortet NAT); dvs. krystallinske partikler bestående af et molekyle  $\text{HNO}_3$  for hver tre molekyler  $\text{H}_2\text{O}$ . Disse PSCs betegnes type 1 i modsætning til de egentlige iskrystal type 2 PSCs, der dannes under frostpunkttemperaturen. Det formodes, at frosne sulfataerosol partikler udgør nukleationskerner under dannelsesprocessen for type 1 PSCs, medens disse i sig selv vil udgøre nukleationskerner for type 2 ispartiklerne, jvf. figur 2. Senere laboriemålinger af  $\text{HNO}_3$ -mætningstryk over NAT, sammenholdt med målinger af de stratosfæriske gaskoncentrationer af salpetersyre og størrelsen af PSC partiklerne, har dog ført til et mere kompliceret billede af sammensætningen og den fysiske tilstand af de salpetersyreholdige type 1 partikler, hvilket beskrives mere detaljeret nedenfor i afsnittet om PSC dannelse.



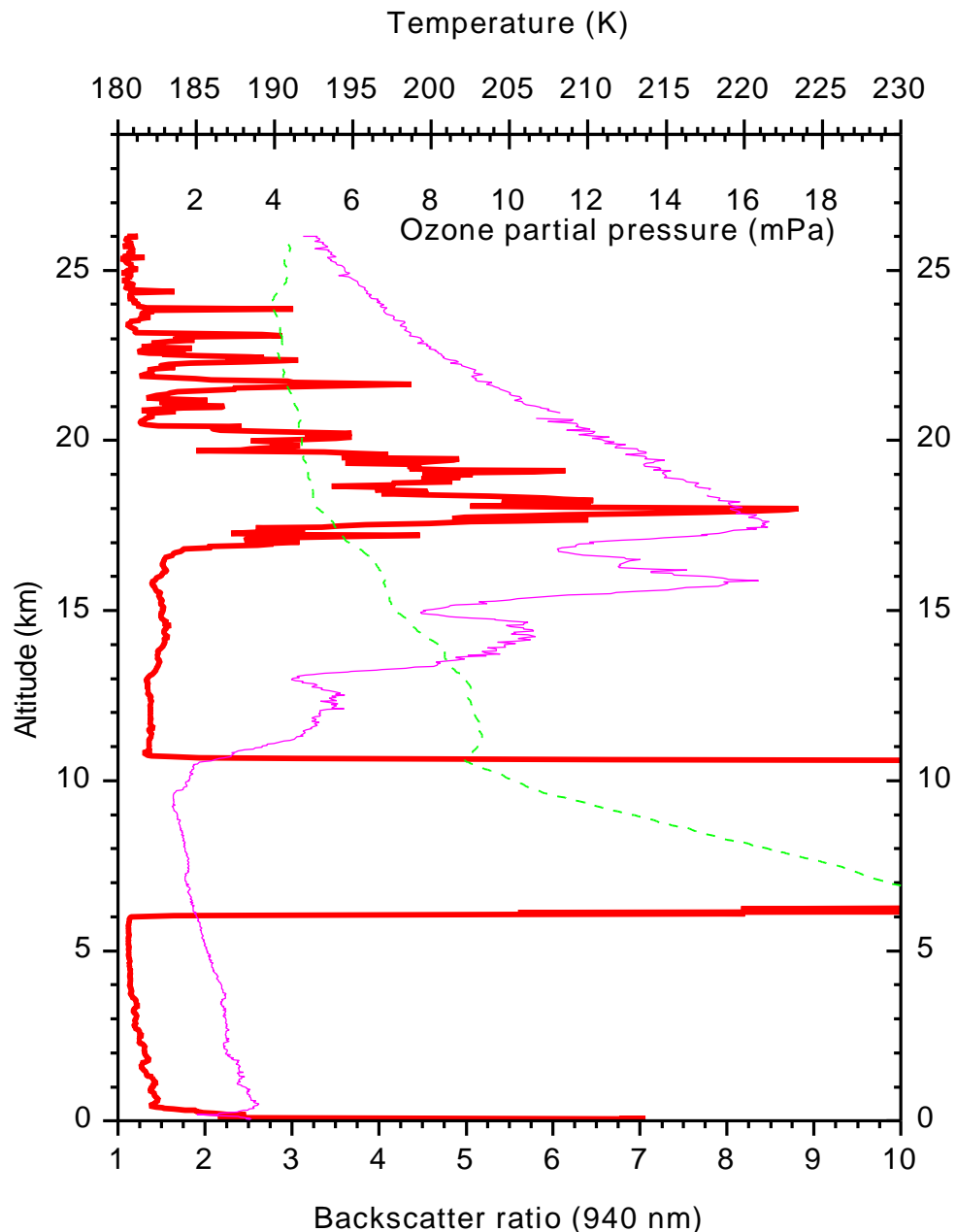
**Figur 2** Tre typer partikler i stratosfæren af betydning for ozonnedbrydningen. Frosne sulfataerosolpartikler tænkes at udgøre kondensationskerner for type 1 PSC, der består af en skal af salpetersyre-trihydrat (NAT). Type 2 PSC partikler tænkes at bestå af en tyk isskal med en type 1 PSC som kondensationskerne. Der findes dog flere type 1 nitratholdige partikler, jvf. figur 6. Formen af de faste PSC-partikler er antagelig ikke-sfærisk.

Ved DMI har vi gennem flere år foretaget målinger af stratosfæriske aerosoler og PSCs med ballonbårne instrumenter fra Grønland og Nordskandinavien i samarbejde med University of Wyoming. Ved disse undersøgelser anvendes backscattersonder (figur 3), der under ballonens opstigning til ca. 27 km højde måler det af partiklerne tilbagereflekterede lys udsendt fra sonden i to bølgelængder omkring 940 og 480 nm. Dermed fastlægges den vertikale fordeling af partikel-koncentrationen, og man får visse informationer om partiklernes størrelse. Samtidigt måles ozon-koncentrationen og luftens temperatur og tryk med en vertikal opløsning på ca. 30 m. I figur 4 er vist et eksempel på denne type måling fra Pituffik (Thule) den 21. januar 1996. Den fedt optrukne kurve viser backscatter-forholdet, dvs. det totalt tilbagespredte lys fra partikler og luft i forhold til det af luftens molekyler tilbagespredte lys. Der ses dannelse af et tykt lag af PSC mellem ca. 17 og 24 km højde med udpræget vertikal lagdeling og størst tæthed



**Figur 3.** University of Wyoming backscatter sonde forsynet med en flashlampe, der udsender horisontale lysglimt ca. hvert 7. sekund under ballonens opstigning. Det tilbagekastede lys måles med de to fotodetektorer. Bagerst er monteret sensorer til tryk, temperatur og ozonmålinger.

omkring 18 km. Desuden ses et tykt skylag i troposfæren mellem ca. 6.2 km og 11 km. Den stiplede kurve viser den målte temperatur, hvor PSCs dannes under ca. 195 K (ca.  $-78^{\circ}\text{C}$ ), idet tærskeltemperaturen falder med højden pga. aftagende koncentration af salpetersyre og vand. Tropopausen ligger ved ca. 11 km, hvor temperaturens fald med højden ændres, og hvor samtidig ozonkoncentrationen (tyndt optrukne kurve) begynder at stige op til sin maksimale værdi i 18 km højde. De tre laminae i ozonprofilen i den nederste del af stratosfæren skyldes formentlig indtrængning af luftparceller i den polare vortex fra lavere breddegrader med mindre ozonkoncentration.



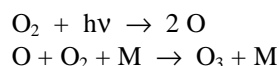
**Figur 4** Vertikal profil fra backscattersondring i Pituffik (Thule) d. 16 januar 1996. Den fedt optrukne kurve viser backscatterforholdet ved 940 nm med dannelse af PSC mellem 17 og 24 km, hvor temperaturen (stiplet kurve) er under  $195\text{ K} = -78^{\circ}\text{C}$ . Den tyndt optrukne kurve viser det samtidigt målte ozonpartialtryk.

## Heterogen kemi og ozonnedbrydning i polarområderne.

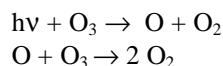
Dannelsen af polar stratosfæriske skyer har betydning for den kemiske nedbrydning af ozonlaget på to måder. For det første kan der på overfladen af de enkelte skyepartikler foregå kemiske reaktioner, hvorved de stratosfæriske klorforbindelser omdannes til en kemisk reaktiv form, der efterfølgende kan nedbryde ozonen. For det andet indebærer kondensationsprocesserne ved skyernes dannelse, at salpetersyre og vand i luften bindes som det faste eller flydende stof, der udgør skyepartiklerne. Hvis skyepartiklerne vokser sig tilstrækkeligt store, vil de pga. af tyngdekraften falde til lavere højder og eventuelt forsvinde fra stratosfæren til den underliggende troposfære. Herved reduceres koncentrationerne af nitrogenforbindelser i den nederste del af stratosfæren. Dette medfører igen, at de reaktive klorforbindelser får længere levetid og dermed forøger ozonnedbrydningen. I det følgende gives et meget kortfattet oprids af de vigtigste kemiske reaktioner, der fører til ozonnedbrydning i den polare stratosfære. For en mere detaljeret gennemgang og videre referencer henvises til Solomon (1988, 1990) samt WMO (1995).

Stratosfæren tilføres klor- og bromforbindelser fra bl.a. menneskeskabte CFC- og halongasser samt methylbromid. Medens disse gasser i troposfæren er kemisk meget inaktive og dermed i besiddelse af en lang levetid, vil gasserne, når de trænger op i den øvre stratosfære, på lave og mellembreddegrader blive fotolyseret fra solens kraftige ultraviolette stråling. Herved fraspaltes kloratomer, som hurtigt reagerer med luftens nitrogenforbindelser og metan med dannelsen af klornitrat ( $\text{ClONO}_2$ ) og saltsyre ( $\text{HCl}$ ) til følge. Disse to forbindelser er ikke i sig selv ozonnedbrydende og betegnes sædvanligvis som *reservoir-forbindelser*, idet den polare vinterstratosfæres klor sædvanligvis befinder sig som bundet i disse stoffer. På lavere breddegrader vil sollys fotolysere reservoirforbindelserne, således at en del af klormængden befinder sig i en kemisk reaktiv form som  $\text{Cl}$  og  $\text{ClO}$ . Tilsvarende gælder for bromforbindelserne.

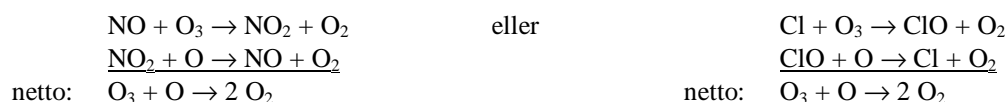
Stratosfærens ozonindhold opretholdes fundamentalt set gennem en balance mellem naturlig dannelse af ozon ved fotolyse af ilt og naturlig nedbrydning gennem flere kemiske reaktioner, medens den horizontale fordeling af ozon hovedsagelig er et resultat af transport. Ozon dannes i den øvre stratosfære på lavere breddegrader ved ultraviolet fotolyse af ilt ved bølgelængder mindre end 242 nm:



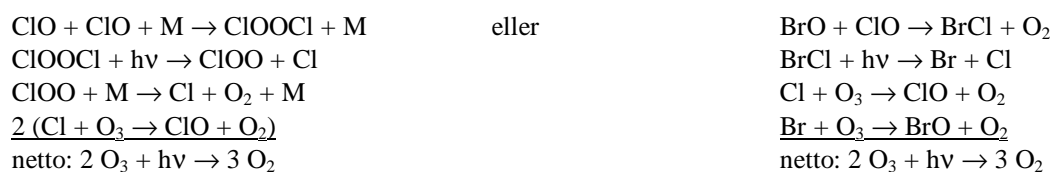
hvor M er et luftmolekyle ( $\text{N}_2$  eller  $\text{O}_2$ ), der tilføres den afsatte strålingsenergi i form af termisk energi (varme).  $h\nu$  symboliserer fotonenergi. Tilsvarende nedbrydes ozon ved



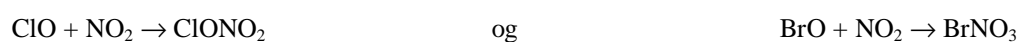
samt gennem de katalytiske reaktioner af formen



hvor også Br eller OH kan indgå i stedet for NO eller Cl med samme nettoresultat. En forøget forekomst af klor og bromforbindelser i stratosfæren vil dermed forskubbe ozonbalancen mod større nedbrydning. Ozonnedbrydningen af nettoformen  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$  forudsætter imidlertid eksistensen af atomar ilt og vil derfor kun foregå i større højder på lave og mellembreddegrader, hvor intensiteten af kortbølget UV-stråling er forholdsvis høj. Modelberegninger viste allerede for 10 år siden, at denne type reaktioner ikke kunne forklare den kraftige ozonnedbrydning i den laveste del af stratosfæren over polområderne i vinter- og forårsmånederne. Derfor blev der navnlig fokuseret på reaktioner af følgende form:



hvor også reaktionen med OH i stedet for Br har stor betydning. Det bemærkes, at denne type reaktioner ikke kræver tilstedeværelsen af atomar ilt. Reaktionerne fordrer blot sollys i det synlige område og vil navnlig foregå ved lave temperaturer, idet andre reaktionsveje uden ozonnedbrydning vil være mere sandsynlige ved højere temperaturer. Således vil mellemprodukterne (f.eks. dimermolekylet ClOOC) termisk dekomponere, hvorved den første reaktion forløber den modsatte vej uden ozontab til følge. Endvidere fordres det selvsagt, at klor og brom befinder sig i den *reaktive form* (ClO og BrO) og ikke i ovennævnte reservoirformer (ClONO<sub>2</sub>, HCl og BrNO<sub>3</sub>). Det er således en forudsætning, at halogenforbindelserne aktiveres og forbliver reaktive i en vis periode, for at ozonnedbrydningen kan finde sted. De reaktive former omdannes imidlertid hurtigt til reservoirformerne ved reaktion med nitrogendioxid NO<sub>2</sub>:



hvorfor lave koncentrationer af NO<sub>2</sub> er en forudsætning for rigelig forekomst af reaktivt Cl og Br. Omvendt står NO<sub>2</sub> i ligevægt med salpetersyre HNO<sub>3</sub> og salpetersyreanhydrid N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:



Herved ses, at en lav forekomst af HNO<sub>3</sub> og N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> betyder lave koncentrationer af NO<sub>2</sub>, som vil forlænge de reaktive halogenforbindelsers levetid. Sluttelig mangler vi at se på, hvordan halogenforbindelserne aktiveres i polområderne, og hvordan koncentrationerne af NO<sub>2</sub> formindskes.

Som beskrevet ovenfor kan temperaturerne i stratosfæren over begge polområder gennem vintermånederne blive så lave, at polare stratosfæriske skyer dannes. På overfladen af PSC-skypartiklerne samt på overfladerne af flydende og frosne sulfat-aerosoler (SA) vil bl.a. følgende heterogene kemiske reaktioner kunne foregå:

	Type 1 PSC	Type 2 PSC	Flydende SA	Frosne SA
ClONO <sub>2</sub> + HCl → Cl <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	Hurtig	Hurtig	Temp.afh.	Hurtig
ClONO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → HOCl + HNO <sub>3</sub>	Langsom	Hurtig	Temp.afh.	Langsom
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HNO <sub>3</sub>	Langsom	Hurtig	Hurtig	Langsom

I de to første reaktioner aktiveres reservoirformen ClONO<sub>2</sub> i gasfasen ved reaktion med HCl, optaget i partiklernes overflade eller med vand, der indgår i partiklerne, med frigivelse af reaktivt klor til følge, idet de klorholdige produkter (Cl<sub>2</sub> og HOCl) hurtigt fotolyses, hvorved reaktivt klor frigives til gasfasen. I den tredje reaktion omdannes N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ved reaktion med vand i partiklerne til salpetersyre, som sammen med det øvrige HNO<sub>3</sub> i gasfasen kondenserer til dannelse af partiklerne. Herved udtømmes gasfasekoncentrationerne af NO<sub>2</sub> og HNO<sub>3</sub> på grund af ovenstående ligevægte mellem de nitrogenholdige forbindelser. I tabellen er givet nogle skøn over reaktionsraterne af de heterogene reaktioner. Endvidere vil hastigheden af reaktionerne være proportionale med overfladearealet af partiklerne.

I polarnatten vil luften i stratosfæren synke ned, og den polare hvirvelstrøm med kraftige vestenvinde i højder over ca. 16 km vil dannes omkring polområderne. Den polare hvirvelstrøm virker som en barriere mod transport af luft fra lave breddegrader ind mod polområderne. Derved vil den stratosfæriske luft over vinterpolerne i udstrakt grad være isoleret mod tilførelser af ozon og nitrogenforbindelser fra lavere breddegrader. Inden for den polare hvirvelstrøm falder temperaturerne i løbet af vinteren med mere eller mindre udbredt PSC dannelse til følge. Herved vil de heterogene kemiske reaktioner kunne aktivere det meste af klor- og bromforbindelserne. Da

nitrogenforbindelserne samtidigt er bundet i skypartiklerne, vil levetiden af den reaktive klor blive forlænget, indtil sollyset vender tilbage i de tidlige forårsmåneder. Derefter vil de katalytiske kemiske reaktioner kunne nedbryde store mængder ozon i den nedre stratosfære. Samtidig hindrer tilstedeværelsen af den polare hvirvelstrøm, at ozontabet kompenseres af tilførelser af ozonrig luft fra lavere breddegrader. Dersom de lave temperaturer har en længere varighed, vil PSC partiklerne falde til lavere højder, inden stigende temperaturer får salpetersyren i partiklerne til at fordampe. Herved vil koncentrationerne af  $\text{NO}_2$  forblive lave, hvorved den reaktive klor får forlænget levetid til ozonnedbrydning. Denne proces standser først hen på foråret, når den polare hvirvelstrøm opløses med tilførelse af luft fra lavere breddegrader til følge.

Ovenstående scenarium er navnlig gældende over Antarktis, hvor den polare hvirvelstrøm er meget stabil og uigennemtrængelig for transport fra lavere breddegrader, samtidig med at PSC-dannelsen er meget udbredt og langvarig. Her vil næsten al salpetersyre vaskes ud af den nedre stratosfære sammen med en betragtelig del af vanddampen på grund af PSC-partiklernes gravitationelle sedimentation. Disse processer betegnes som denitrifikation og dehydrering. Samtidig aktiveres hele mængden af klor på reservoirform, og al ozon mellem ca. 16 og 19 km nedbrydes kemisk med dannelsen af det velkendte antarktiske ozonhul til følge. Over de arktiske egne er den polare hvirvelstrøm mindre stabil, og temperaturerne er højere med mindre PSC dannelse til følge. I perioder konstateres dog ozonnedbrydningsrater som over Antarktis med samme høje koncentrationer af aktiveret klor. Ligeledes er der konstateret denitrifikation, dog ikke ledsaget af dehydrering som over Antarktis.

### Detaljer vedrørende dannelse af PSCs.

Flere observationer af PSC dannelse i de arktiske områder gennem de sidste 5 år har antydnet, at den tidligere forståelse af type 1 PSC partiklernes opbygning og dannelsesproces som vist i figur 2 er meget forsimplet. En del målinger i det arktiske område har således vist tilstedeværelsen af type 1 PSC partikler i luft med høje gasfasekoncentrationer af salpetersyre, hvilket ikke kan forklares, hvis PSC partikler, bestående af fast salpetersyretrihydrat (NAT), skulle befinde sig i termodynamisk ligevægt med gasfasen. En vigtig parameter til forståelsen heraf er mætningsforholdet  $S = P_{\text{partial}}/P_{\text{mætning}}$  mellem gassens (dvs.  $\text{HNO}_3$ ) partialtryk ( $P_{\text{partial}}$ ) og mætningstrykket ( $P_{\text{mætning}}$ ) over den kondenserede fase (NAT). Mætningstrykket aftager kraftigt med faldende temperatur, og når mætningsforholdet  $S$  bliver større end 1 kan kondensation finde sted, medens partikler fordamper ved højere temperatur, når  $S$  er mindre end 1. Partiklerne eksisterer i ligevægt med gasfasen når  $S=1$ . Mætningstrykket af  $\text{HNO}_3$  over NAT, målt i laboratoriet, er relativt lavt, og PSC type 1 partikler observeres ofte i de arktiske områder ved mætningsforhold  $S_{\text{NAT}}$  større end 10, længe efter at partikeldannelsen har fundet sted. Tilsvarende ses, at partiklerne først begynder at vokse ca.  $3-4^\circ$  under NAT's kondensationstemperatur.

Et andet problem består i at forklare den observerede denitrifikation i de arktiske områder. Hvis salpetersyre i kondenseret form effektivt skal kunne transporteres ned gennem den laveste del af stratosfæren gennem partiklernes fald, skal disse opnå en radius på mere end  $1 \mu\text{m}$ . Mikrofysiske modelberegninger viser (Larsen, 1991), at dette kun finder sted, hvis kondensationen foregår under meget langsomt aftagende temperaturer (kølerater på mindre end ca.  $1^\circ/\text{dag}$ ). Under sådanne betingelser stiger  $S$  langsomt, og kondensation vil finde sted på de få største nukleationskerner blandt de frosne sulfat aerosoler, som dermed optager al tilgængelig gasfase- $\text{HNO}_3$  og vokser sig store. Partialtrykket vil dermed aftage langsomt i takt med mætningstrykkets fald, således at  $S$  kun svagt overstiger 1. Sådanne lave kølerater er imidlertid usandsynlige i individuelle luftparceller, hvor temperaturfluktuationer svarende til mere end  $50^\circ/\text{dag}$  ikke er ualmindelige. Hvis temperaturen aftager hurtigt, vil kondensationsprocessen ikke kunne reducere partialtrykket i takt med faldet i mætningstrykket,  $S$  stiger til store værdier, og kondensation vil finde sted på selv de mindste nukleationskerner. Hermed fordeles den tilgængelige gasfase- $\text{HNO}_3$  på mange små partikler, der hver især ikke vokser nævneværdigt.

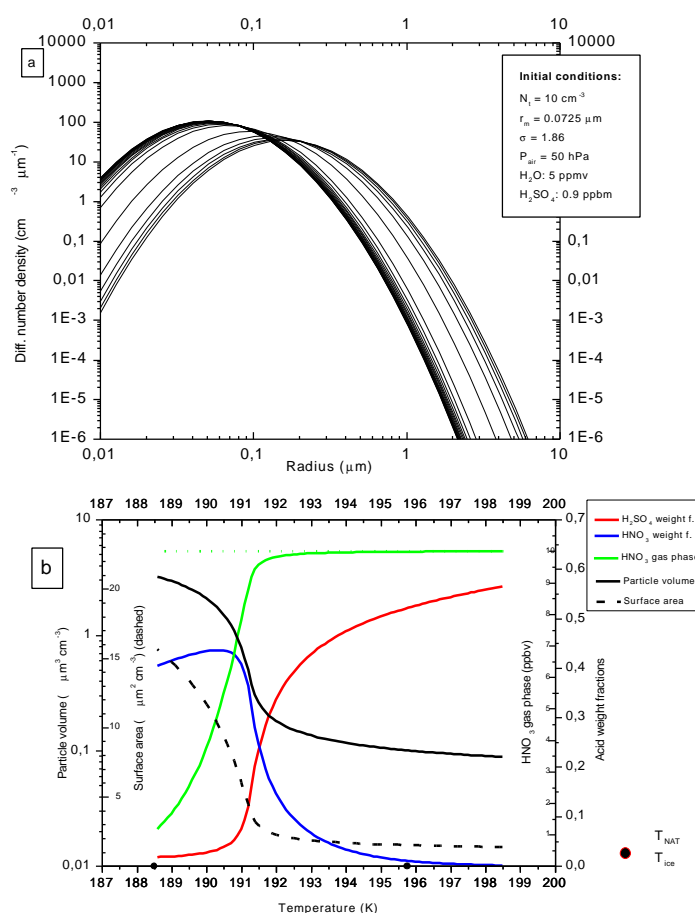
Lidar (laser-radar) målinger af nitratholdige type 1 PSCs har vist, at der eksisterer to undergrupper af disse skypartikler. Type 1a PSCs giver anledning til depolarisation af det tilbagespredte lasersignal, som i sig selv er relativt svagt, hvilket fortolkes derhen, at skyen indeholder et forholdsvis lille antal store ikke-sfæriske partikler. Type 1b PSC giver derimod en kraftigt lidarreflektion uden depolarisation, hvilket tilskrives et stort antal mindre sfæriske partikler.

Laboratorieundersøgelser har vist, at de koncentrerede svovlsyre aerosoler kun meget

vanskeligt fryser til stabile svovlsyre-tetrahydrat krystaller (forkortet fra engelsk til SAT), hvilket ellers kunne forventes i betragtning af underafkølinger på mere end  $40^\circ$ . I stedet synes de underafkølede flydende aerosoler at optage betydelige mængder salpetersyre og vand, hvorved partiklerne vokser, samtidig med at stofsammensætningen ændres kontinuerligt fra svovlsyre til ternære  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  opløsninger. Figur 5 viser en ligevægtssimulering med DMI's mikrofysiske PSC-model af væksten af flydende ternære partikler. Øverste grafer viser, hvordan størrelsesfordelingen af en typisk sulfataerosol population ændres mod større radier ved afkøling fra 200 K til 190 K i 50 hPa trykhøjde. Nederste grafer angiver stofsammensætningen og overfladearealet af partiklerne. Under ca. 191 K bliver  $\text{HNO}_3$  den dominerende syre, stigende til en vægtprocent på over 40, samtidig med at  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vægtprocenten aftager. Blandingsforholdet af salpetersyre i gasfasen aftager fra over 8 ppbv (part per billion by volume;  $10^{-9}$ ) til under 5 ppbv på grund af optag i partiklerne, som forøger deres overfladeareal betydeligt. Det bemærkes, at ændringerne i partiklernes størrelse og sammensætning sker i et relativt snævert temperaturinterval omkring 191 K =  $-82^\circ\text{C}$ , hvilket er ca.  $4^\circ$  under NAT-kondensationstemperaturen. Flere målinger af type 1b partikler udviser disse egenskaber, og det antages, at type 1b PSCs består af flydende ternære opløsninger. Disse partikler vokser imidlertid ikke så meget i størrelse, at de kan være ansvarlige for den observerede denitrifikation, og der savnes stadig teorier, der kan forklare, hvordan større faste type 1a PSC partikler dannes.

Flere teorier er blevet fremsat til beskrivelse af fryseprocessen for PSCs (Tolbert, 1994). I følge en af disse teorier (Tabazadeh et al., 1995) vil afkøling af ternære partikler til nogle få grader over frostpunkttemperaturen kunne inducere dannelsen af mikroskopiske kimer af faste SAT-krystaller i dråben. Viskositeten i dråben ved disse lave temperaturer er imidlertid så høj, at dette hindrer væksten af de faste kimer, og dermed at hele dråben fryser. Først hvis temperaturen derefter forøges, vil viskositeten falde og dråben fryse, evt. først efter flere temperatursvingninger, jvf. figur 6. Salpetersyren kunne tænkes at danne en metastabil fast tilstand med inklusioner af SAT-krystaller, enten som en fast  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  amorf opløsning eller som salpetersyredihydrat (NAD).

Begge tilstande er karakteriseret ved et betydeligt højere mætningstryk end NAT og vil derfor kunne eksistere i ligevægt med gasfasen. Dersom den metastabile tilstand i enkelte partikler efter nogen tid ændres til stabile NAT-krystaller, vil der være stor overmætning over disse partikler (pga. det relativt lave NAT mætningstryk). Disse få først-dannede NAT partikler vil derfor vokse, idet salpetersyren kondenserer på disse partikler, således at partialtrykket sænkes.



**Figur 5** Simulering af vækst af type 1b PSC, bestående af flydende ternære  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  opløsning, ved afkøling af partiklerne fra 200 K til 190 K i 50 hPa trykhøjde (ca. 20 km). Øverste del viser ændringen mod større radier af den differentielle størrelsesfordeling af partiklerne, optegnet ved hver 0.5 K. Nederste kurve viser  $\text{HNO}_3$  og  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vægtprocent, blandingsforholdet af  $\text{HNO}_3$  i gasfasen angivet i ppbv ( $10^{-9}$ ), samt partiklernes overfladeareal angivet i  $\text{mm}^2$  pr  $\text{cm}^3$  luft og volumen ( $\text{mm}^3$  pr  $\text{cm}^3$  luft).

Derved vil de resterende metastabile og flydende partikler fordampe, idet den fordampede  $\text{HNO}_3$  kondenserer på de få NAT partikler. Ved denne mekanisme gives dermed mulighed for dannelse af et lille antal store type 1a NAT partikler, der kan optage næsten al  $\text{HNO}_3$  fra gasfasen. Ved efterfølgende stigende temperaturer fordampes type 1a partiklerne ved NAT-kondensationstemperaturen (ca. 195 K =  $-78^\circ\text{C}$ ). Laboratorieeksperimenter bekræfter at dannelse af stabile NAT-krystaller ofte indledes med dannelse af en metastabil tilstand med et relativt højt mætningstryk.

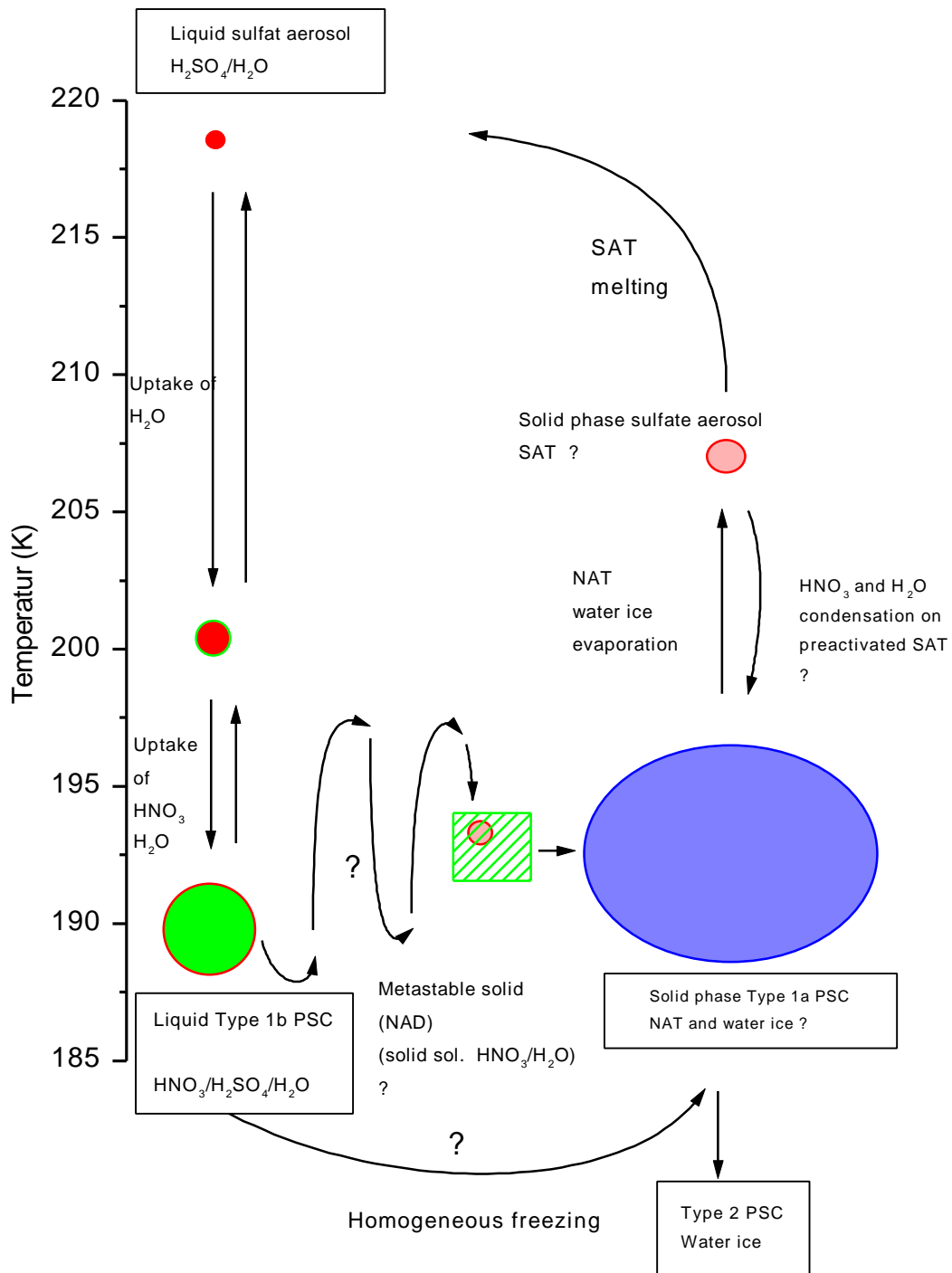
Ved dette antydede scenarium for dannelse af type 1 PSC ses, at partikelvæksten først starter ved ca. 191 K med vækst af flydende sfæriske type 1b ternære opløsninger. Hvis disse partikler gennemløber temperatursvingninger tæt ved frostpunkttemperaturen, kan der muligvis dannes faste partikler, som efter nogen tid, ca. 1 døgn, omdannes til stabile type 1a NAT-partikler, der først forsvinder ved fordampning over 195 K. Undersøgelser af PSC med backscattersonder gennem flere år synes at bekræfte denne hypotese (Larsen et al., 1996, 1997). Store type 1a partikler med radier omkring 1  $\mu\text{m}$  eller mere vil kunne føre til denitrifikation. Kravet om, at temperaturerne synker næsten til frostpunkttemperaturen opfyldes imidlertid mindre hyppigt over de arktiske områder end over Antarktis, hvor faste type 1 og type 2 ispartikler næsten altid dannes med udbredt dinitrifikation og dehydrering til følge.

Ved meget hurtige temperatursvingninger, f.eks. i forbindelse med luftens og partiklernes passage over bjergkæder, kan luften afkøles adskillige grader pr. minut. Ved så hurtige afkølinger vil de store ternære PSC type 1b partikler ikke opnå ligevægt med gasfasens  $\text{HNO}_3$  (som det er vist i simuleringen i figur 5). Optag af  $\text{HNO}_3$  vil fortrinsvis finde sted blandt de mindste partikler i størrelsesfordelingen, som vil opnå en meget lav  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -vægtprocent, hvilket formentlig favoriserer frysning, hvorimod de større partikler under hurtige temperatursvingninger forbliver med næsten uforandret kemisk sammensætning (Meilinger et al., 1995; Tsias et al., 1997). Dette kan muligvis betyde, at frysning i sådanne situationer starter blandt de mindste partikler i størrelsesfordelingen .

## **Afslutning.**

Et detaljeret kendskab til dannelsen af de polare stratosfæriske skyer er nødvendig for en bedre modellering af denitrifikationsprocessen og aktivering af klorreservoirforbindelserne og dermed for beregninger af den kemiske ozonnedbrydning over begge poler. Der er stadig mange uafklarede spørgsmål, navnlig hvad angår frysning af de flydende ternære opløsninger og dannelse af større type 1a NAT partikler. Både laboratorieeksperimenter og feltmålinger af partiklerne er nødvendige for at klarlægge disse forhold.

Årsagen til, at der endnu ikke er dannet et ozonhul om foråret i de arktiske områder af samme dimension som over Antarktis skyldes en svagere og mere gennemtrængelig polar hvirvelstrøm samt højere temperaturer med mindre PSC dannelse. Klorconcentrationer i stratosfæren, der forventes at toppe omkring årtusindskiftet, er de samme over begge poler, og forekomsten af reaktivt klor i de arktiske egne har i kortere perioder være sammenligneligt med forholdene over Antarktis. Spekulationer går på, om yderligere tilførelser af drivhusgasser til atmosfæren som f.eks.  $\text{CO}_2$ , der forventes at have en afkølede effekt i stratosfæren, vil føre til dannelse af en mere stabil polar hvirvelstrøm over den nordlige halvkugle med mere udbredt PSC dannelse og dermed større ozonnedbrydning til følge (Austin et al., 1992, Shindell et al., 1998).



**Figur 6** Skematisk illustration af dannelse af type 1b PSC (venstre del af figuren), frysning under temperatursvingninger til en metastabil fast tilstand, evnt. bestående af en amorf fast  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ -opløsning eller salpetersyre-dihydrat (NAD), samt overgang til type 1a PSC, bestående af stabilt salpetersyre-trihydrat (NAT) med inklusioner af svovlsyre-tetrahydrat (SAT) krystaller. Dannelsen af faste type 1a PSC partikler kunne også foregå ved frysning af de flydende type 1b PSC partikler, formentlig ved temperaturer flere grader under frostpunkttemperaturen. De faste type 1a PSC partikler kan udgøre nukleationskerner for de større type 2 PSC partikler, der hovedsagelig består af is. Tegningen skal ikke illustrere partiklernes virkelige form og størrelse.

## Referencer og forslag til videre læsning.

- Austin, J., N. Butchart, og K.P. Shine, Possibility of an Arctic ozone hole in a doubled-CO<sub>2</sub> climate, *Nature*, 360, 211-225, 1992.
- Fiocco, G., N. Larsen, S. Bekki, C. David, A.R. MacKenzie, T. Peter, A. di Sarra, and S. Spreng: Particles in the stratosphere, cp. 3, in *European Research in the Stratosphere: The contribution of EASOE and SESAME to our current understanding of the ozone layer*, European Commission, 1997.
- Hitchman, M. H., M. McKay og C.R. Trepte, A climatology of stratospheric aerosol, *J. Geophys. Res.* 99, 20689-20700, 1994.
- Larsen, N., *Polar Stratospheric Clouds: A microphysical Simulation Model*, DMI Sc. report 91-2, 1991.
- Larsen, N., The Impact of Freezing of Sulfate Aerosols on the Formation of Polar Stratospheric Clouds, *Geophysical Research Letters*, 21, 425-428, 1994.
- Larsen, N., J.M. Rosen, N.T. Kjome and B. Knudsen, Deliquescence and freezing of stratospheric aerosol observed by balloonborne backscattersondes, *Geophysical Research Letters*, 22, 1233-1236, 1995.
- Larsen, N., B. Knudsen, J.M. Rosen, N.T. Kjome, and E. Kyrö, Balloonborne backscatter observations of type 1 PSC formation: Inference about physical state from trajectory analysis, *Geophysical Research Letters* 23, 1091-1094, 1996.
- Larsen, N., B.M. Knudsen, J.M. Rosen, N.T. Kjome, R. Neuber, and E. Kyrö: Temperature histories in liquid and solid polar stratospheric cloud formation, *Journal of Geophysical Research* , 102, 23505-23517, 1997.
- McCormick, M.P., L. W. Thomason og C.R. Trepte, Atmospheric effects of the Mt. Pinatubo eruption, *Nature* 373, 399-404, 1995.
- Meilinger, S., Koop, T., Luo, B.P., Huthwelker, Th., Carslaw, K.S., Krieger, U., Crutzen, P.J., Peter, Th., Size-dependent Stratospheric Droplet Composition in Mesoscale Temperature Fluctuations and their Potential Role in PSC Freezing, *Geophys. Res. Lett.*, 22, 3031-3034, 1995.
- Poole, L.R. and M.C. Pitts, Polar stratospheric cloud climatology based on Stratospheric Aerosol Measurement II observations from 1978 to 1989, *J. Geophys. Res.* 99, 13083-13089, 1994.
- Shindell, D.T., D. Rind, and P. Lonergan, Increased polar stratospheric ozone loss and delayed eventual recovery owing to increasing greenhouse-gas concentrations, *Nature*, 392, 589-592, 1998
- Solomon, S., The Mystery of the Antarctic Ozone "Hole", *Rew. Geophys.* 26, 131-148, 1988.
- Solomon, S., Progress towards a quantitative understanding of Antarctic ozone depletion, *Nature* 347, 347-354, 1990..
- Tabazadeh A., O.B. Toon, og P. Hamill, Freezing behaviour of stratospheric sulfate aerosols inferred from trajectory studies, *Geophys. Res. Lett.* 22, 1725-1728, 1995.
- Tolbert, M.A., Sulfate aerosols and polar stratospheric cloud formation, *Science* 264, 527-528, 1994
- Tsias, A., A.J. Prenni, K.S. Carslaw, T.P. Onasch, B.P. Luo, M.A. Tolbert, and Th. Peter, Freezing of polar stratospheric clouds on orographically induced strong warming events, *Geophys. Res. Lett.* 24, 2303-2306, 1997.
- Turco, R.P., R.C. Whitten, og O.B. Toon, Stratospheric Aerosols: Observation and Theory, *Rew. Geophys. Sp. Phys.* 20, 233-279, 1982.
- WMO, Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report No. 37, World Meteorological Organization (WMO), 1995.