

Atmosphäre – ein chemischer Reaktor: Bildungsmechanismus sekundärer organischer Aerosole

Wolfgang Schrader*

Stichwörter:

Aerosole · Atmosphärenchemie · Schwefelsäure · Umweltchemie

Professor Dieter Klockow

zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von Atmosphärenprozessen ist wegen der Komplexität des „chemischen Reaktors“ Atmosphäre eine äußerst schwierige Aufgabe. Schon einfache Vorgänge werden von vielen Parametern beeinflusst – daher ist die Suche nach geeigneten Laborexperimenten zur Erklärung solcher Prozesse manchmal schwer, und man muss Kompromisse eingehen, z. B. indem man mit höheren Substanzkonzentrationen arbeitet als in der Atmosphäre vorkommen. Dadurch wird allerdings die Aussagekraft dieser Experimente beeinträchtigt. Die Chemie der Atmosphäre ist spätestens seit den grundlegenden Arbeiten von Went^[1] aus den frühen sechziger Jahren, in denen die biogenen Emissionen von Pflanzen mit dem Phänomen des „blauen Dunstes“ (blue haze) korreliert wurden, ein wichtiges Forschungsgebiet. In den letzten Jahren wurden die Emissionen von anthropogenen^[2] und biogenen^[3] Quellen sowie ihre Reaktionen in der Atmosphäre untersucht. Der Schwerpunkt waren dabei die Identifizierung^[4] und die Bestimmung der Ausbeuten^[5] bestimmter Produkte dieser Reaktionen. Kürzlich wurden auch Reaktionen eingehender untersucht, die bei der Bildung sekundärer organischer Aerosole (SOAs) eine Rolle spielen.^[6]

Atmosphärenpartikel haben andere Eigenschaften als ihre gasförmigen Vorstufen: Sie streuen, absorbieren oder reflektieren die Sonnenstrahlung und

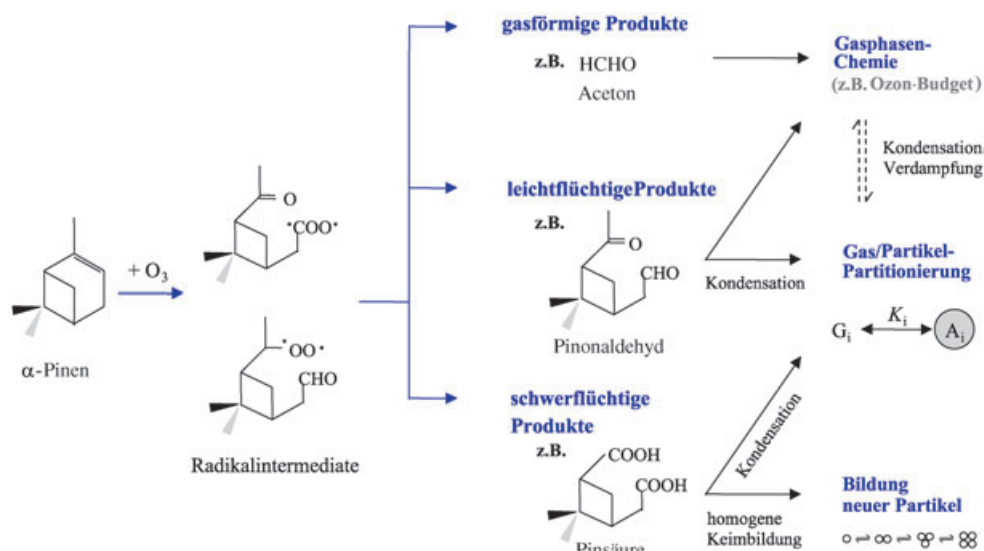
können zudem eine wichtige Rolle bei der Bildung von Regentropfen spielen.^[7] Die Untersuchung dieser Partikel und – noch wichtiger – ihrer Entstehungsweise – ist daher von besonderem Interesse. Die Bildung der Partikel und ihre Größenverteilung sind abhängig von der chemischen Zusammensetzung der sie umgebenden Luft. Dementsprechend können auch Industrieabgase oder andere gasförmige Komponenten einen Einfluss auf das Aerosol haben.^[8] So wird der Einfluss unterschiedlicher schwerflüchtiger Atmosphärenkomponenten, unter anderem biogener Verbindungen und ihrer Reaktionsprodukte, auf die Aerosolbildung diskutiert. Schema 1 zeigt die Gasphasen-Oxidation von α -Pinen als Beispiel für die unterschiedlichen Prozesse, die zur Partikelbildung führen können.

Das zentrale Problem bei der Aerosolbildung ist, dass ihre grundlegenden Mechanismen noch nicht völlig verstanden sind. Es werden unterschiedliche Theorien diskutiert, die die Bildung von Atmosphärenpartikeln auf der molekularen Ebene entweder direkt ausgehend von gasförmigen Vorstufen^[12] oder auf der Oberfläche von bereits existierenden Partikeln erklären.^[9] Eine dieser Theorien beschreibt die Gasphasen-Ozonolyse von biogenen Vorstufen, besonders Monoterpenen, die zu hochoxidierten Reaktionsprodukten führen und häufig eine Carboxy-Gruppe enthalten. Experimentelle und theoretische Studien von Terpenoiden lassen auf die Bildung von stabilen Heterodimeren aus organischen Säuren als erste Stufe einer Aerosolbildung schließen.^[12] Eine weitere Theorie zur SOA-Entstehung verwendet die Modelle der homogenen Keimbildung in einem binären System

aus Wasser und Schwefelsäure (BHN, binary homogeneous nucleation) oder einem ternären System aus Wasser, Schwefelsäure und Ammoniak (THM, ternary homogeneous nucleation), die jeweils ein stabiles Aerosol bilden. Hier wird angenommen, dass eine Kondensation von schwerflüchtigen organischen Spezies, z. B. Säuren, zu einem Partikelwachstum führen kann.^[13] Das BHN-Modell wurde zur Erklärung von Aerosolen mit einem Partikeldurchmesser von 5–100 nm verwendet. In einigen Regionen wurden allerdings aufgrund lokaler Effekte höhere Partikelbildungsgeschwindigkeiten beobachtet, die dann mit dem THN-Modell erklärt wurden.^[14] Im THN-Modell, das Ammoniak einbezieht, ist die Geschwindigkeit der Keimbildung viel größer als im BHN-Modell. Es gibt allerdings immer noch viele Unbekannte in der Modellierung, was teilweise daran liegt, dass die klassische Theorie der homogenen Keimbildung das Flüssigtropfen-Modell^[11] enthält, das aber für kleine Molekülcluster nicht gültig ist.^[10] Der größte Klärungsbedarf besteht also noch beim ersten Schritt der Aerosolbildung.

Zhang et al. haben versucht, den ersten Schritt der Aerosolbildung aufzuklären.^[15] Sie untersuchten die Gasphasenreaktion und die Partikelbildung von anthropogenen Verbindungen unter Verwendung aromatischer Säuren, z. B. Benzoesäure sowie 4- und 3-Methylbenzoesäure, in der Gegenwart von gasförmigem H_2SO_4 und erhielten so Partikel mit Durchmessern von > 3 nm. Es zeigte sich, dass die Partikelgrößen und die Bildungsgeschwindigkeiten sowohl von der Konzentration an H_2SO_4 als auch von jener der organischen Säuren abhängen. Es wurde bereits berichtet, dass

[*] Dr. W. Schrader
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser Wilhelm Platz 1
45470 Mülheim/Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2982
E-mail: wschrader@mpi-muelheim.mpg.de



Schema 1. Die Bildung des sekundären organischen Aerosols am Beispiel der α -Pinen-Ozonolyse.^[9]

Sulfat möglicherweise als Katalysator der Aerosolbildung wirkt.^[13] Zhang et al. konnten zeigen, dass der Einfluss von Schwefelsäure auf die Bildung neuer Partikel ähnlich groß ist wie der von Ammoniak.

Zur weiteren Untersuchung der komplexen Vorgänge bei der Partikelbildung verwendeten Zhang et al. auch Rechnungen auf theoretischer Basis. Demnach ist der kritische Schritt der Partikelbildung die Generierung eines Embryos vor dem eigentlichen Wachstum des Partikels. Zur Bildung eines solchen Embryos muss eine Energiebarriere überwunden werden, was dazu führt, dass in einem Einkomponentensystem nur unter übersättigten Bedingungen Partikel entstehen.^[15] In vorherigen, in Smog-Kammern durchgeführten Studien waren die Vorgänge bei der homogenen Keimbildung schwerflüchtiger Verbindungen bereits beobachtet worden, allerdings war hier häufig mit Konzentrationen gearbeitet worden, die höher als jene in natürlicher Umgebung waren. Gestützt durch ihre quantenchemischen Rechnungen schlugen Zhang et al. einen Bildungsmechanismus vor, der über einen stabilen Komplex aus der aromatischen Säure und der Schwefelsäure verläuft. Dieser Komplex scheint aus einem planaren, achteckigen, über zwei Wasserstoffbrücken verbundenen Ringsystem zu bestehen, bei dem sowohl die organische Säure wie auch die Schwefelsäure zugleich als Wasserstoff-Donor und -Acceptor auftreten

(Abbildung 1). Seine Stabilität lässt vermuten, dass die aromatischen Säuren irreversibel an die Schwefelsäure gebunden sind, was die Energiebarriere für die folgende heteromolekulare Keimbildung verringert.^[15]

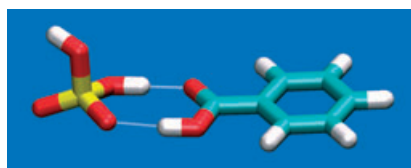


Abbildung 1. Mögliche Struktur des Komplexes aus Benzoessäure und Schwefelsäure als Ausgangspunkt für eine heteromolekulare Keimbildung.^[16]

Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass unter Atmosphärenbedingungen möglicherweise keine homomolekulare Keimbildung stattfindet – die Bildung des Komplexes aus Schwefelsäure und aromatischer Säure spricht eher für eine heteromolekulare Keimbildung. Dieser Mechanismus erklärt die SOA-Bildung in Gebieten mit hoher Luftverschmutzung, da dort sowohl organische Säuren wie auch Schwefelsäure als photochemische Zersetzungsprodukte auftreten, und bietet zudem einen anderen Ansatz zur Erklärung der SOA-Bildung als das THN-Modell. Das Modell aus aromatischer Säure und Schwefelsäure kann auch mit Beobachtungen aus Feldmessungen^[17] in Verbindung gebracht werden, um den

Einfluss dieser Säuren auf das Partikelwachstum zu erklären. Der wichtige erste Schritt der Partikelentstehung, die Bildung eines neutralen stabilen Clusters, könnte mithilfe dieser Theorie erklärt werden.

Je mehr Aspekte der Bildung der sekundären organischen Aerosole bekannt sind, desto besser können bestehende Modelle optimiert werden. Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die Partikelbildung sowohl bei anthropogenen als auch bei biogenen Verbindungen über den gleichen Mechanismus verläuft. Wichtige Beiträge wären in diesem Zusammenhang der direkte Nachweis des Komplexes aus organischer Säure und Schwefelsäure und die Untersuchung seines Wachstums in der Atmosphäre. Vom Verständnis dieser essenziellen Prozesse wird auch die Entwicklung neuer Klimamodelle profitieren.

[1] F. W. Went, *Nature* **1960**, 187, 641.

[2] a) I. C. Burkow, R. Kallenborn, *Toxicol. Lett.* **2000**, 112, 87; b) A. M. Hough, C. E. Johnson, *Atmos. Environ. Part A* **1991**, 25, 1819; c) J. F. Müller, *J. Geophys. Res.* **1992**, 97, 3787.

[3] a) F. Fehsenfeld, J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. Guenther, C. N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg, P. Zimmerman, *Global Biogeochem. Cycles* **1992**, 4, 389; b) A. Guenther, C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, *J. Geophys. Res.* **1995**, 100, 8873.

- [4] a) J. Yu, D. R. Crocker III, R. J. Griffin, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *J. Atmos. Chem.* **1999**, *34*, 207; b) H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, R. Atkinson, *J. Atmos. Chem.* **1994**, *18*, 75; c) Y. Yokouchi, Y. Ambe, *Atmos. Environ.* **1985**, *19*, 1271; d) W. Schrader, J. Geiger, T. Hoffmann, D. Klockow, E. H. Korte, *J. Chromatogr. A* **1999**, *864*, 299; e) W. Schrader, J. Geiger, M. Godejohann, B. Warscheid, T. Hoffmann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4129; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3998.
- [5] P. Ciccioli, E. Brancaleoni, A. Cecinato, R. Sparapani, M. Frattoni, *J. Chromatogr.* **1993**, *643*, 55.
- [6] a) M. Kalberer, D. Poulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, U. Baltensperger, *Science* **2004**, *303*, 1659; b) J. R. Odum, T. P. W. Jungkamp, R. J. Griffin, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *Science* **1997**, *276*, 96.
- [7] a) M. O. Andreae, P. J. Crutzen, *Science* **1997**, *276*, 1052; b) A. R. Ravishankara, *Science* **1997**, *276*, 1058.
- [8] M. Kulmala, *Science* **2003**, *302*, 1000.
- [9] W. Schrader, J. Geiger, M. Godejohann, T. Hoffmann, B. Warscheid, U. Marggraf, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **2001**, *221*, 129-ENVIR, Part 1.
- [10] S.-H. Lee, J. M. Reeves, J. C. Wilson, D. E. Hunton, A. A. Viggiano, T. M. Miller, J. O. Ballenthin, L. R. Lait, *Science* **2003**, *301*, 1886.
- [11] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, Wiley, New York, **1998**.
- [12] a) T. Hoffmann, R. Bandur, U. Marggraf, M. Linscheid, *J. Geophys. Res.* **1998**, *103*, 25 569; b) U. Kückelmann, B. Warscheid, T. Hoffmann, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 1905.
- [13] a) A. Laskin, D. J. Gaspar, W. H. Wang, S. W. Hunt, J. P. Cowin, S. D. Colson, B. J. Finlayson-Pitts, *Science* **2003**, *301*, 340; b) M. Jang, N. M. Czoschke, S. Lee, R. M. Kamens, *Science* **2002**, *298*, 814.
- [14] M. Kulmala, L. Pirjola, M. Mäkelä, *Nature* **2000**, *404*, 66.
- [15] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, M. J. Molina, *Science* **2004**, *304*, 1487.
- [16] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33.
- [17] R. Gasparini, R. Li, D. R. Collins, *Atmos. Environ.* **2004**, *38*, 3285.