



Die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) - eine wichtige Quelle von OH-Radikalen in der Atmosphäre

Jörg Kleffmann, Wuppertal; kleffman@uni-wuppertal.de

Peter Wiesen, Wuppertal; wiesen@uni-wuppertal.de

Zusammenfassung

In den letzten Jahren wurden mit neuen, empfindlichen Meßgeräten tagsüber unerwartet hohe Konzentrationen salpetriger Säure (HONO) in der Atmosphäre beobachtet, die sich mit bisher bekannten Quellen und Senken dieser Verbindung nicht erklären lassen. Diese Messungen zeigen, dass die Bedeutung der HONO-Photolyse als primäre OH-Radikalquelle in der bodennahen Grenzschicht bislang deutlich unterschätzt wurde. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde eine starke Quelle von HONO in der Atmosphäre am Tage postuliert. Mit Hilfe von Laborexperimenten konnten mehrere photochemische Bildungsmechanismen entdeckt werden, die die hohen Tageskonzentrationen zum Teil erklären können. Auf Grund der großen Bedeutung der HONO-Photolyse für die Bildung von OH-Radikalen in der Atmosphäre, sollte in Zukunft bei Feldmessungen HONO quantifiziert und atmosphärische Modelle bezüglich der Chemie der salpetrigen Säure verbessert werden.

Einleitung

Das Hydroxylradikal (OH) ist als sogenanntes „Waschmittel der Atmosphäre“ ihr wichtigstes Oxidationsmittel und bestimmt den Abbau schädlicher Spurenstoffe. Die Chemie des OH-Radikals führt aber auch zur Bildung schädlicher Photooxidantien, wie z.B. dem bodennahen Ozon (O₃) im „Sommersmog“. Daher ist die mechanistische Beschreibung und Quantifizierung der verschiedenen OH-Radikalquellen von großer Bedeutung, um atmosphärisch-chemische Prozesse besser verstehen und modellieren zu können.

Es ist schon seit längerem bekannt, dass die Photolyse salpetriger Säure (HONO) eine wichtige OH-Radikalquelle in der Atmosphäre ist:



Auf Grund wenig ausgeprägter Senken reichert sich HONO nachts in der Atmosphäre an und die schnelle Photolyse (1) führt dann insbesondere in den frühen Morgenstunden zu einer Beschleunigung photochemischer Reaktionen, wenn andere Radikalquellen, wie z.B. die Ozonphotolyse, noch eine geringe Bedeutung haben.[1] Bislang ging man jedoch davon aus, dass die HONO-Photolyse im späteren Verlauf des Tages nur noch von geringer Bedeutung ist, [2] weil zum einen der Beitrag anderer OH-Radikalquellen deutlich zunimmt und zum anderen die HONO-Konzentration am Tage als sehr niedrig angenommen wurde. Die am Tage theoretisch zu erwartenden Konzentrationen von einigen wenigen ppt (parts per trillion) waren in guter Übereinstimmung mit älteren Feldmessungen, bei denen die

beobachteten Messwerte am Tage unterhalb der Nachweisgrenzen der seinerzeit verwendeten Instrumente von etwa 100-200 ppt lagen. [2]

Die Bildungsmechanismen von HONO in der Atmosphäre sind bisher nur unzureichend verstanden. Direkte Emissionen, [3] z. B. von Kraftfahrzeugen, können die nächtlich in der Atmosphäre beobachtete HONO-Bildung nur teilweise erklären. Da zudem auch alle bekannten Gasphasenreaktionen, die zur HONO-Bildung führen, zu langsam sind, geht man inzwischen davon aus, dass HONO hauptsächlich über heterogene Prozesse gebildet wird, wie z.B. durch die Umwandlung von NO₂ an verschiedenen Oberflächen. [4,5]. Mit Hilfe dieser bekannten Quellen läßt sich der nächtliche Anstieg der HONO-Konzentration in der Atmosphäre gut beschreiben. [6]

Feldmessungen zur Unterschung der HONO-Quelle am Tage

In den letzten Jahren wurden mehrere hochempfindliche, chemische HONO-Messgeräte mit Nachweisgrenzen von bis zu 0,2 ppt entwickelt, [7] die es nun ermöglichen, HONO auch während des Tages mit hoher Genauigkeit nachzuweisen. Mit Hilfe dieser neuen Messgeräte wurden für polare, [8] ländliche, [9] stadtnahe [10] und städtische Bedingungen [7,11] unerwartet hohe HONO-Konzentrationen am Tage beobachtet. Diese sind deutlich größer als mit Hilfe bekannter Quellen und Senken theoretisch berechnet wurde. [10] Auf Grund dieser Diskrepanz wurde eine starke, bisher aber nicht eindeutig identifizierte Quelle von HONO in der Atmosphäre am Tage postuliert. Auf Grund der hohen HONO-Konzentrationen am Tage lässt sich schlussfolgern, dass die Photolyse von HONO nicht nur in den frühen Morgenstunden für die OH-Radikalbildung von Bedeutung ist, sondern auch im späteren Verlauf des Tages die wichtigste primäre OH-Radikalquelle in der bodennahen Grenzschicht darstellen kann. Mit Hilfe der neuen Messungen wurde für die integrierte OH-Radikalproduktion z. B. in New York ein Beitrag der HONO-Photolyse von bis zu 56 % abgeschätzt [11], der damit deutlich wichtiger als die Ozonphotolyse sein kann [6]. Weiterhin konnte für stadtnahe Bedingungen gezeigt werden, dass die postulierte zusätzliche Quelle von HONO am Tage ca. 60 mal effizienter sein muß, als die bekannte HONO-Produktion über Emissionen und die heterogene Umwandlung von NO₂. [10] Zur Zeit wird angenommen, dass diese zusätzliche HONO-Bildung hauptsächlich über photochemische Prozesse in Bodennähe abläuft und auf Grund der schnellen HONO-Photolyse nur in der untersten

Schicht der Atmosphäre von bis zu wenigen hundert Metern von Bedeutung ist [12]. Bislang sind aber nur wenige und zum Teil widersprüchliche Messungen vertikaler Gradienten in diesem Höhenbereich bekannt, [12] die diese Vermutung stützen könnten. In zukünftigen Feldmessungen, z. B. auf einer Ballonplattform, könnte diese Annahme aber überprüft werden.

Laboruntersuchungen photochemischer HONO-Quellen

Die beschriebenen neuen Ergebnisse aus Feldmessungen motivieren mehrere Laborstudien, photochemische Reaktionen, die zur Bildung von HONO führen, zu studieren. Bislang wurden drei Quellen identifiziert, die in der Atmosphäre von Bedeutung sein können. Dabei handelt es sich zum einen um die Gasphasenphotolyse von *ortho*-Nitrophenolen, [13] die insbesondere in städtischen Regionen von Bedeutung sein könnte und helfen würde, fehlende vertikale Gradienten der HONO-Konzentration am Tage zu erklären. [12] Zum anderen wurde basierend auf Feldmessungen [8,9] und Laborstudien [14,15] die Photolyse adsorbierter Salpetersäure als HONO-Quelle postuliert:



Der Mechanismus dieses Prozesses ist allerdings bisher nicht verstanden, da die benötigten Quantenausbeuten ca. zwei Größenordnungen größer sein müssten, als die in der Gas- und Flüssigphase bekannten Werte. [14,15] Daher wurden basierend auf einer Studie in einer großen Simulationskammer ein alternativer Mechanismus zu Reaktion (2) postuliert. [16] Darüber hinaus wurde ein dritte Quelle identifiziert, bei der HONO durch die heterogene Reaktion von NO_2 an photosensibilisierten Kohlenwasserstoffen, wie z.B. Huminstoffen, gebildet wird. [17,18] Der Mechanismus dieser HONO-Bildung ist vereinfacht in Abbildung 1 dargestellt.

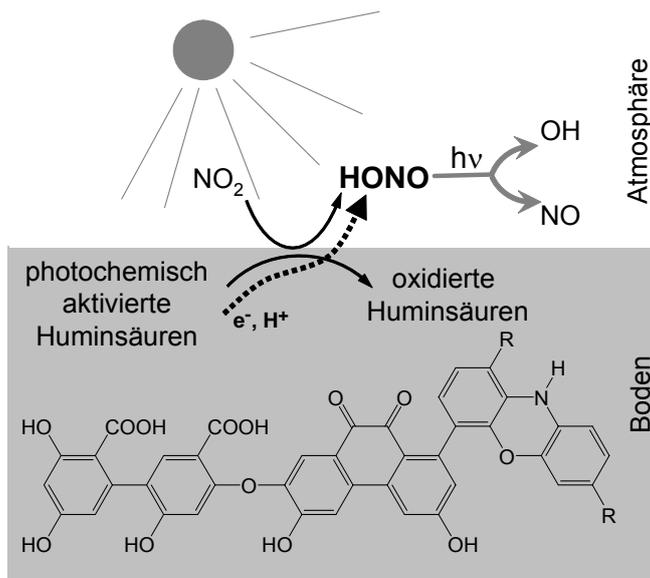


Abb. 1: Vereinfachter Mechanismus der photosensibilisierten HONO-Bildung an organischen Oberflächen. [17,18]

Es zeigte sich in den beiden erwähnten Studien, dass die Bildungsrate der photosensibilisierten heterogenen HONO-Bildung 1-2 Größenordnungen schneller als die der heterogene Umwandlung von NO_2 im Dunkeln sind. Dieses Resultat ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus der weiter oben zitierten Feldmessung, bei der ein Faktor 60 abgeschätzt wurde. Dieser Mechanismus könnte somit die in der Atmosphäre beobachteten hohen HONO-Konzentrationen am Tage recht gut erklären.

Ausblick

Um das Verständnis der „HONO-Chemie“ in der Atmosphäre weiter zu verbessern, sollte in weiteren Labormessungen versucht werden, zum einen den Mechanismus der photochemischen HONO-Bildung an mit HNO_3 behandelten Oberflächen aufzuklären. Zum anderen sollte die photochemische HONO-Bildung bei der Reaktion von NO_2 mit photosensibilisierten Huminstoffen [18] an realen Bodenproben in Simulationskammern oder prozessorientierten Feldstudien besser parametrisiert werden. Darüber hinaus sollten auch weitere photochemische Gasphasenprozesse untersucht werden, die helfen könnten, fehlende vertikale Gradienten in der Atmosphäre zu erklären.

Feldmesskampagnen sollten zukünftig in jedem Fall auch HONO umfassen, wenn die Oxidationskapazität der Atmosphäre untersucht wird, da sonst unter Umständen eine große OH-Radikalquelle nicht quantifiziert werden kann, mit entsprechenden Konsequenzen für Modellrechnungen.

Letztlich müssen aber *alle* Informationen zur salpetrigen Säure dann in Modellen zur Beschreibung der Chemie der Atmosphäre Eingang finden, um damit ihrer großen Bedeutung besser gerecht zu werden.

Referenzen:

- [1] R. M. Harrison, J. D. Peak, G. M. Collins, *J. Geophys. Res.*, **1996**, *101*, 14429-14439.
- [2] B. Alicke, U. Platt, J. Stutz, *J. Geophys. Res.*, **2002**, *107* (D22), 8196, doi:10.1029/2000JD000075.
- [3] R. Kurtenbach, K. H. Becker, J. A. G. Gomes, J. Kleffmann, J. C. Lörzer, M. Spittler, P. Wiesen, R. Ackermann, A. Geyer, U. Platt, *Atmos. Environ.*, **2001**, *35*, 3385-3394. [1] B. J. Finlayson-Pitts, L. M. Wingen, A. L. Sumner, D. Syomin, K. A. Ramazan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2003**, *5*, 223-242.
- [4] M. Ammann, E. Rössler, R. Strekowski, C. George, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 2513-2518.
- [5] B. Vogel, H. Vogel, J. Kleffmann, R. Kurtenbach, *Atmos. Environ.*, **2003**, *37*, 2957-2966.
- [6] J. Kleffmann, J. C. Lörzer, P. Wiesen, C. Kern, S. Trick, R. Volkamer, M. Rodenas, K. Wirtz, *Atmos. Environ.*, **2006**, *40*, 3640-3652.
- [7] X. Zhou, H. J. Beine, R. E. Honrath, J. D. Fuentes, W. Simpson, P. B. Shepson, J. W. Bottenheim, *Geophys. Res. Lett.*, **2001**, *28*, 4087-4090.
- [8] K. Acker, D. Möller, W. Wieprecht, F. X. Meixner, B. Bohn, S. Gilge, C. Plass-Dülmer, H. Berresheim, *Geophys. Res. Lett.*, **2006**, *33*, L02809, doi:10.1029/2005GL024643.

- [10] J. Kleffmann, T. Gavriloaiei, A. Hofzumahaus, F. Holland, R. Koppmann, L. Rupp, E. Schlosser, M. Siese, A. Wahner: Daytime Formation of Nitrous Acid: A Major Source of OH Radicals in a Forest, *Geophys. Res. Lett.*, **2005**, 32, L05818, doi:10.1029/2005GL022524.
- [11] X. Ren, H. Harder, M. Martinez, R. L. Lesher, A. Oligier, J. B. Simpas, W. H. Brune, J. J. Schwab, K. L. Demerjian, Y. He, X. Zhou, H. Gao, *Atmos. Environ.*, **2003**, 37, 3639-3651.
- [12] S. Trick, Dissertation, University of Heidelberg, Germany, **2004**.
- [13] I. Bejan, Y. Abd El Aal, I. Barnes, T. Benter, B. Bohn, P. Wiesen, J. Kleffmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, 8, 2028 - 2035, DOI: 10.1039/b516590c.
- [14] X. Zhou, H. Gao, Y. He, G. Huang, S. B. Bertman, K. Civerolo, J. Schwab, *Geophys. Res. Lett.*, **2003**, 30 (23), 2217, doi: 10.1029/2003GL018620.
- [15] K. A. Ramazan, D. Syomin, B. J. Finlayson-Pitts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, 6, 3836-3843.
- [16] F. Rohrer, B. Bohn, T. Brauers, D. Brüning, F.-J. Johnen, A. Wahner, J. Kleffmann, *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5, 2189-2201.
- [17] C. George, R. S. Strekowski, J. Kleffmann, K. Stemmler, M. Ammann, *Faraday Discuss.*, **2005**, 130, 195-210, doi:10.1039/b417888m.
- [18] K. Stemmler, M. Ammann, C. Dondors, J. Kleffmann, C. George, *Nature*, **2006**, 440 (7081), doi:10.1038/nature04603, 195-198.

Korrespondenzadresse:

Jörg Kleffmann
Physikalische Chemie / FB C
Bergische Universität Wuppertal
42097 Wuppertal