



Ein kurzer Einblick in die Chemie der sekundären organischen Aerosole

Lars Müller (muellel@uni-mainz.de); Marc-Christopher Reinnig (reinnig@uni-mainz.de); Thorsten Hoffmann (hoffmant@uni-mainz.de)

Zusammenfassung

Der Einfluss atmosphärischer Aerosole reicht von der lokalen Luftqualität bis hin zu klimatischen Faktoren wie Strahlungshaushalt und Wolkenbildung. Besonders die Rolle der sekundären organischen Aerosole (SOA) ist bislang noch nicht vollständig geklärt. Nach seiner Entstehung aus flüchtigen, meist biogenen Vorläufern unterliegt das SOA zahlreichen chemischen Einflüssen, die seine Eigenschaften verändern können. Den Prozessen, die im Partikel selbst und an seiner Oberfläche ablaufen, gilt seit einigen Jahren besondere Aufmerksamkeit, da sie eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie des SOA spielen. Dieser Artikel soll einen kleinen Einblick in die chemischen Prozesse geben und anhand der Untersuchung einer Realprobe eine analytische Technik zur Identifizierung einzelner Aerosolkomponenten vorstellen.

Einleitung

Über den großen Waldregionen der Erde kann, vor allem in den Sommermonaten, ein bläulich schimmernder Dunst beobachtet werden. Auch über stark anthropogen geprägten Regionen, wie z. B. dem Großraum Los Angeles, wird an Tagen mit hohen Temperaturen und starker Sonneneinstrahlung eine Dunstwolke beobachtet. Die ersten Arbeiten zur Klärung dieser Phänomene wurden bereits in den 50er und 60er Jahren des letzten Jahrhunderts veröffentlicht. A. J. Haagen-Smit vermutete in seiner richtungsweisenden Veröffentlichung „Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog“ [1], dass die Oxidation flüchtiger Kohlenwasserstoffverbindungen in der Atmosphäre zur Bildung von Partikeln führt. Hierbei schrieb er den ungesättigten, cyclischen Verbindungen eine besondere Rolle zu, da durch Oxidation dieser Stoffe Produkte mit besonders niedrigen Dampfdrücken entstehen. Einige Jahre später schlug F. W. Went in seiner Veröffentlichung „Blue hazes in the atmosphere“ [2] vor, dass die Oxidation flüchtiger Pflanzenemissionen zur Bildung eines organischen Aerosols führt. Heute ist bekannt, dass Wälder, insbesondere bei hohen Temperaturen, große Mengen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOCs, *volatile organic compounds*) emittieren (Isopren, Monoterpene, Sesquiterpene) [3]. In Reaktionen dieser VOCs mit atmosphärischen Oxidantien wie z.B. Ozon, Hydroxylradikalen (OH) oder Nitratradikalen (NO₃) werden schwerflüchtige Produkte gebildet. Diese können aufgrund ihres geringen Dampfdruckes von der Gasphase in die Partikelphase wechseln. Dieser Prozess, der auch als Gas zu Partikel-Umwandlung (*gas-to-particle conversion*) bezeichnet wird, kann sich entweder durch das Aufkondensieren der

Verbindungen auf bereits vorhandene Partikel vollziehen oder es können, durch homogene Nukleation, neue Partikel gebildet werden. Das auf diese Weise gebildete Aerosol wird als sekundäres organisches Aerosol bezeichnet (SOA, *secondary organic Aerosol*). Derartige Aerosolbildungsprozesse können unter bestimmten Bedingungen optisch als blauer Dunst (blue haze) wahrgenommen werden. Dieselben Mechanismen führen auch im Fall von anthropogenen Emissionen zur Bildung von Aerosolen. Dieses anthropogene SOA spielt im Vergleich zu den enormen Mengen an biogenen Emissionen jedoch auf globaler Ebene eine geringere Rolle, wohl aber für die regionale Luftqualität. Im Zusammenhang mit der Diskussion der globalen Klimaentwicklung hat die Untersuchung der biogenen und anthropogenen Aerosole in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Der Grund hierfür liegt im doppelten Einfluss der Aerosole auf den globalen Strahlungshaushalt. Zum einen beeinflussen Aerosole das Strahlungsbudget der wolkenlosen Atmosphäre direkt durch Streuung und Absorption, zum anderen spielen sie eine gewichtige Rolle als Kondensationskeime (CCN, *cloud condensation nuclei*) bei der Wolkenbildung und wirken somit indirekt auf das Strahlungsbudget [4],[5]. Terpene gelten bei der Entstehung von SOA als eine der wichtigsten biogenen Substanzklassen. Dies begründet sich in ihren hohen Emissionsraten und vor allem in der geringen Flüchtigkeit ihrer Oxidationsprodukte und deren hohem Potential zur Partikelbildung.

Die Prozesse der Aerosolbildung sind seit vielen Jahren Gegenstand systematischer Untersuchungen. Sie umfassen die physikalische und chemische Charakterisierung sowohl von Aerosolproben der Atmosphäre, als auch von Simulationsexperimenten im Labor [6]. Es besteht jedoch weiterhin ein großer Forschungsbedarf, da durch die große Komplexität des Analyten „Aerosol“ viele Prozesse noch unzureichend geklärt sind. Weiterhin beobachtet man einen bisher unverstandenen Unterschied in den Eigenschaften von Aerosolen aus Simulationsexperimenten und atmosphärischen Aerosolen [7].

Die detaillierten Mechanismen der VOC – Oxidation sind an anderer Stelle beschrieben [8]-[12], hier sei nur eine kurze Übersicht der ablaufenden Prozesse am Beispiel des α -Pinen gegeben: Das α -Pinen reagiert im ersten Schritt schnell mit Hydroxyl- und Nitratradikalen sowie, aufgrund seines ungesättigten Charakters, mit Ozon. Welches der Oxidantien hauptsächlich in der Atmosphäre vorliegt, hängt unter anderem von der Tageszeit ab. Am Tage müssen hauptsächlich Reaktionen mit OH-Radikalen als oxidierende Spezies in Betracht gezogen werden, wohingegen NO₃-

Radikale aufgrund ihres schnellen photochemischen Zerfalls nur in der Nacht den Abbau von Kohlenwasserstoffen maßgeblich beeinflussen. Die Alken/Ozon-Reaktion hingegen muss zu jeder Tageszeit berücksichtigt werden. Zu Beginn der Oxidationsreaktionen entstehen zunächst radikalische Zwischenstufen, die in schnellen Radikalfolgereaktionen stabile Oxidationsprodukte bilden. Hierbei haben alle drei Oxidationsmechanismen gemein, dass sie zur Bildung einer Vielzahl multifunktionaler Produkte wie z.B. Hydroxycarbonsäuren, Ketocarbonsäuren und Dicarbonsäuren sowie Peroxiden führen [13]-[18]. Die Produktverteilung kann jedoch je nach Oxidationsmittel unterschiedlich ausfallen. Einige wichtige Produkte der α -Pinen Oxidation sind in Abb. 1 dargestellt. Hierbei finden sich höher oxidierte Spezies, wie beispielsweise die Pinsäure, vornehmlich in der Partikelphase, weniger hoch oxidierte Substanzen, wie Pinonaldehyd oder Pinonsäure liegen aufgrund ihres höheren Dampfdruckes zu einem größeren Anteil in der Gasphase vor. Sie werden daher auch als semivolatile Verbindungen bezeichnet.

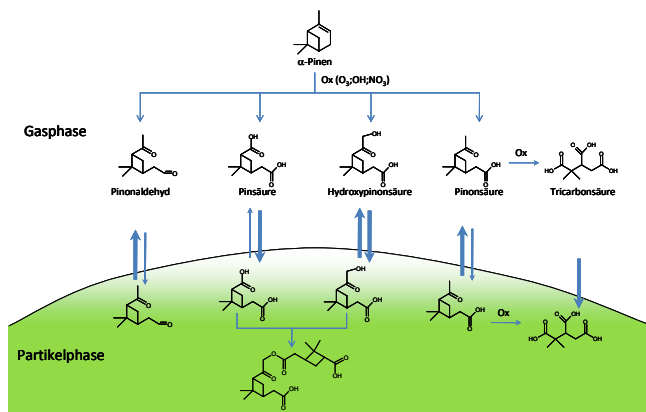


Abb.1: (→ [Grafik vergrößern](#)) Bildung semivolatiler und schwerflüchtiger Verbindungen durch Gasphasenoxidation von α -Pinen

Chemie der sekundären organischen Aerosole

Die Komponenten des sekundären organischen Aerosols sind keineswegs chemisch inerte Verbindungen, deren Verbleib in der Atmosphäre nur von physikalischen Prozessen bestimmt wird. Vielmehr unterliegen gerade organische Verbindungen während ihres Aufenthalts in der Atmosphäre chemischen Reaktionen. Es wird vermutet, dass diese chemischen Prozesse auch einen Einfluss auf die physikochemischen Eigenschaften der Partikel haben, wie Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit, sowie auch die Aerosolmassenausbeute beeinflussen [7]-[19].

In den letzten Jahren wurden wesentliche Fortschritte zum Verständnis dieser Reaktionen gemacht, die sowohl homogen in der Partikelphase ablaufen können, als auch heterogen in Multiphasenreaktionen. Hierbei können die Prozesse oxidierend, unter Erhöhung der Oxidationsstufe verlaufen (Abb. 2a-c) oder nicht-oxidierend unter Erhalt der Oxidationsstufe (Abb. 2d-f). Die Oxidation organischer Verbindungen in der Partikelphase durch atmosphärische

Oxidationsmittel wird auch als oxidative Aerosolalterung bezeichnet. Hierbei werden die Oxidantien (O_3 , OH , NO_3) reaktiv aus der Gasphase in die Partikelphase aufgenommen [20]. Abbildung 2a zeigt schematisch die Oxidation ungesättigter Verbindungen in der Partikelphase durch die reaktive Aufnahme von Ozon. Die hier am besten verstandene Reaktion ist die Oxidation von Ölsäure mit Ozon [21]. Die Ozonolyse ungesättigter Alkene liefert durch den anfänglichen Bruch der C-C Doppelbindung kleinere Produkte höherer Flüchtigkeit, aber auch schwerflüchtige, höhermolekulare Verbindungen, die durch Folgereaktionen der Radikalzwischenstufen entstehen können. Die Oxidation von organischen Verbindungen in der Partikelphase durch Hydroxylradikale wird auch als photochemische Alterung bezeichnet. Ähnlich der Ozonolyse werden so auch die Hydroxylradikale reaktiv in die Partikelphase aufgenommen. Der erste Schritt der Oxidation durch Hydroxylradikale ist im Allgemeinen die Abstraktion eines Protons. Hieraus resultiert die Bildung eines Alkoxyradikals. Weitere Folgereaktionen führen hier zu sehr sauerstoffreichen Verbindungen mit niedrigen Dampfdrücken wie beispielsweise der in Abb. 1 gezeigten Tricarbonsäure [22]. Diese Reaktionen laufen jedoch nicht nur in der Partikelphase ab. Die Oxidation von Pinonsäure zur eben erwähnten Tricarbonsäure (Abb. 1) ist hierfür ein Beispiel. Da es sich bei Pinonsäure um eine semivolatile Verbindung handelt, die zu einem großen Teil in der Gasphase vorliegt, ist zu vermuten, dass die Oxidation verstärkt auch in der Gasphase abläuft. Es wird vermutet, dass auf diese Weise oxidative Reaktionen zu einer Zunahme der Aerosolmasse, einer Verringerung der Flüchtigkeit und einer Erhöhung der Wasserlöslichkeit führen. Durch den Zerfall bzw. Weiteroxidation dieser teilweise instabilen Verbindungen können neben den schwerflüchtigen auch kleinere, flüchtige Verbindungen wie Kohlendioxid, Formaldehyd oder Essigsäure entstehen, welche die Partikelphase schließlich verlassen (Abb. 2c). Dies kann wiederum zu einer Reduzierung der Aerosolmasse führen.

Zur Gruppe der nicht-oxidativen Reaktionen in der Partikelphase zählen in erster Linie Oligomerisierungs- und Polymerisationsprozesse (Abb. 2d-e). Die Existenz von einigen höhermolekularen Verbindungen in der Partikelphase ist seit einigen Jahren bekannt. So konnten beispielsweise in verschiedenen Laborstudien höhermolekulare Verbindungen im SOA von α -Pinen [14]-[23], verschiedenen anderen Alkenen [24],[25] und von aromatischen Verbindungen [26] nachgewiesen werden. Diese Verbindungen könnten eine wesentliche Rolle bei der Partikelneubildung (homogene Nukleation) spielen [14]-[27]. Da die Dampfdrücke der gebildeten primären Oxidationsprodukte häufig zu hoch sind um eine Nukleation auszulösen, wird vermutet, dass gerade höhermolekulare Oxidationsprodukte aufgrund ihrer sehr geringen Flüchtigkeit die Partikelneubildung initiieren können, wobei diese dann allerdings durch Gasphasenreaktionen gebildet werden müssen. Gerade die genauen Bildungsmechanismen dieser höhermolekularen Verbindungen sind noch zu großen Teilen ungeklärt. Ein möglicher Bildungsweg

für eine höhermolekulare Verbindung ist in Abb. 1 angedeutet. Hierbei bilden die beiden Oxidationsprodukte des α -Pinen Pinsäure und Hydroxy-pinonsäure eine Esterverbindung, welche wiederum einen deutlich niedrigeren Dampfdruck als die Ausgangsverbindungen besitzt. Die Veresterung ist jedoch nur eine der möglichen Oligomerisierungsreaktionen. Zahlreiche Studien zeigen Hinweise auf Oligomerisierungsprozesse, wobei allerdings verschiedene Bildungsmechanismen diskutiert werden. [9], [23], [25], [26], [28]-[31].

Eine weiterer Reaktionsweg von Aerosolkomponenten in der Partikelphase ist die Bildung von Organosulfaten [32], [33], wie in Abb. 2f schematisch gezeigt. Hierbei reagieren organische Oxidationsprodukte z.B. aus der Terpenoxidation mit dem vorhandenen sauren Sulfataerosol unter Bildung von Sulfateestern. Organosulfate konnten bereits in Umwelt-aerosolproben nachgewiesen werden. Auch diese Umwandlung von primären Oxidationsprodukten führt zu wesentlichen Änderungen in den physikalischen Eigenschaften des Aerosols.

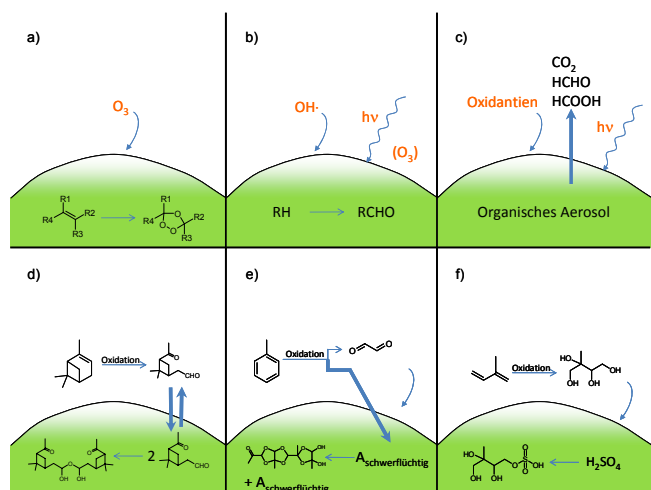


Abb 2: (→ [Grafik vergrößern](#)) Mögliche Folgereaktionen in der Partikelphase

- Reaktive Aufnahme von Ozon und anschließende Reaktion mit ungesättigten Komponenten in der Partikelphase [34]
- Photochemische Alterung durch Hydroxylradikale. Oxidation gesättigter Kohlenwasserstoffe [20].
- Abbau von Aerosolkomponenten durch atmosphärische Oxidantien. Bildung von gasförmigen Oxidationsprodukten. Oligomerisierung von nicht flüchtigen und semi-volatilen Oxidationsprodukten in der Partikelphase [31], [35].
- Reaktive Aufnahme von flüchtigen Oxidationsprodukten in die Partikelphase.
- Bildung von Oligomeren und Polymeren [26], [36].
- Bildung von Organosulfaten durch Reaktion mit Schwefelsäure in der Partikelphase [32], [33].

Analytik von Aerosolen mittels HPLC-ESI/MS

Die Untersuchung von atmosphärischen Aerosolen ist auch eine chemisch-analytische Herausforderung, da es sich um ein komplexes Multikomponenten-System handelt, wobei die Konzentrationen von Einzelverbindungen im Nanogramm pro

Kubikmeterbereich liegen. Daher sind die eingesetzten Probe- und Analysetechniken ebenso vielseitig wie die Analyten selbst. Dabei ist das Ziel der chemischen Charakterisierung durch molekulare Kenntnis der Zusammensetzung des Aerosols Rückschlüsse auf die zu Grunde liegenden Gesetzmäßigkeiten der Aerosolbildung zu erhalten. Bei der von uns eingesetzten Technik handelt es sich um die etablierte Kopplung aus Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Ionenfallenmassenspektrometrie, ausgestattet mit einer Elektrospray-Ionenquelle (HPLC-ESI-IT/MS). Bei den im folgenden exemplarisch präsentierten Ergebnissen handelt es sich sowohl um eine Umweltprobe als auch um eine Proben aus einem α -Pinen/Ozon Simulationsexperiment. Die Aerosolproben wurden hierfür auf PTFE-beschichteten Borosilikatfiltern (PALLFLEX, T60A20, Pal Life Science, USA) gesammelt und zweimalig mit 2,5mL eines Wasser/Methanol Gemischs (1:10 (V/V)) extrahiert. Die erhaltenen Extrakte wurden nach Filtration im Stickstoffstrom auf 0,2mL eingengt und mit einem Ionenfallenmassenspektrometer (HCT+, Bruker Daltonics, Bremen, Deutschland) untersucht. Das Gerät ist mit einer HPLC Anlage ausgestattet (Agilent 1100; Agilent Technologies GmbH, Deutschland). Die chromatographische Trennung erfolgte auf einer Umkehrphasen C_8 -Säule (Pursuit XRs3 150x2mm, Varian GmbH Deutschland) mit einem Standardgradienten bestehend aus Wasser (A) und Acetonitril (B) (1%B-99%B 30min)

Ergebnisse

In Abb. 3a sind die HPLC/ESI-IT/MS Massenspur-Chromatogramme (negativer Ionenmodus) einer Filterprobe eines Simulationskammerexperimentes von α -Pinen mit Ozon zu sehen. Gezeigt sind die sauren Reaktionsprodukte Norpin-säure (m/z 171), Pinonsäure (m/z 183), Pinsäure (m/z 185) und einer Tricarbonsäure (m/z 203) [22], welche über authentische Referenzverbindungen identifiziert werden konnten. Ebenfalls in Abb. 3a zu sehen sind die Signale der beiden höhermolekularen Produkte (Dimere) mit m/z 357 und m/z 367. In den vergangenen Jahren haben sich zahlreiche Studien mit dieser Verbindungsgruppe beschäftigt. Verschiedene Vorschläge zum Bildungsweg und Strukturen dieser Verbindungen existieren in der Literatur, aber ein Nachweis in Proben des atmosphärischen Aerosols oder eine molekulare Identifizierung konnte bisher nicht erbracht werden. In Abb. 3b sind Massenspuren der deprotonierten Reaktionsprodukte mit m/z 171, m/z 183, m/z 185, m/z 203 sowie m/z 357 und m/z 367 einer Filterprobe aus Hyttiälä, Finnland gezeigt. Mit Hilfe der verwendeten Referenzsubstanzen bzw. der Signale aus dem Experiment der Reaktionskammer, konnten verschiedene Carbonsäuren zweifelsfrei als Reaktionsprodukte dem Monoterpen α -Pinen zugeordnet werden. Ebenfalls zu sehen sind weitere Signale in den Massenspuren mit m/z 183 (18,1min) und m/z 185 (16,5min). Hierbei handelt es sich um zur Pinsäure und Pinonsäure isobare Substanzen, welche analog zum α -Pinen, aus der Ozonolyse weiterer Monoterpene stammen [17]. Weiterhin sind die Massenspuren der beiden höher-

molekularen Produkte mit m/z 357 und m/z 367 gezeigt. Diese konnten erstmals in einer Realprobe nachgewiesen und über den Vergleich mit den zuvor gezeigten Produkten aus der Reaktionskammer eindeutig α -Pinen zugeordnet werden.

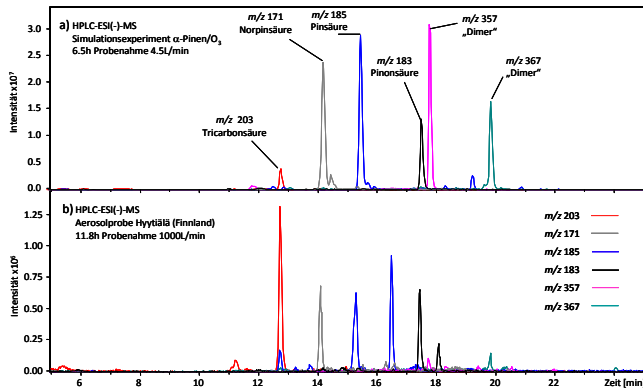


Abb. 3: (→ [Grafik vergrößern](#)) HPLC/ESI(-)-MS Massenspur-Chromatogramme von Reaktionsprodukten einer Aerosolprobe aus einem α -Pinen/Ozon-Reaktionskammerexperimentes (a) und einer Aerosolprobe aus Hyytiälä, Finnland (b)

Fazit

Atmosphärische Aerosolpartikel sind keine chemisch inerten Systeme. Chemische Prozesse wie Oxidations- oder Kondensationsreaktionen spielen während ihrer Lebenszeit in der Atmosphäre eine wesentliche Rolle. Diese Reaktionen laufen sowohl im Inneren des Partikels als auch an seiner Oberfläche bzw. in der Gasphase ab. Inwieweit chemische Reaktionen über die Beeinflussung der physikochemischen Eigenschaften der organischen Einzelkomponenten, wie Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit, die Gesamtaerosolmasse oder die Eignung von Aerosolpartikeln als Wolkenkondensationskerne wesentlich beeinflussen, bleibt zukünftig zu klären. Sicherlich trägt dabei die Kenntnis der genauen chemischen Zusammensetzung der organischen Partikelphase durch Entwicklung und Einsatz geeigneter chromatographischer und massenspektrometrischer Techniken maßgeblich zum Verständnis der Wirkungsweise von Aerosolen in der Atmosphäre bei.

Literatur

- [1] Haagen-Smit, A.J., *Industrial and Engineering Chemistry*, 1952. **44**(6): p. 1342-1346.
- [2] Went, F.W., *Nature*, 1960. **187**: p. 641-643.
- [3] Kesselmeier, L. and M. Staudt, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1999. **33**: p. 23-88.
- [4] Satheesh, S.K. and K.K. Moorthy, *Atmospheric Environment*, 2005. **39**(11): p. 2089-2110.
- [5] Yu, H., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006. **6**: p. 613-666.
- [6] Kroll, J.H. and J.H. Seinfeld, *Atmospheric Environment*, 2008. **42**(16): p. 3593-3624.
- [7] Rudich, Y., N.M. Donahue, and T.F. Mentel, *Annual Review of Physical Chemistry*, 2007. **58**: p. 321-352.
- [8] Atkinson, R. and J. Arey, *Atmospheric Environment*, 2003. **37**: p. S197-S219.
- [9] Docherty, K.S., et al., *Environmental Science & Technology*, 2005. **39**(11): p. 4049.

- [10] Barnes, I., et al., *Journal of Physical Chemistry*, 1990. **94**: p. 2413-2419.
- [11] Calogirou, A., B.R. Larsen, and D. Kotzias, *Atmospheric Environment*, 1999. **33**(9): p. 1423-1439.
- [12] Ng, N.L., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008. **8**(14): p. 4117-4140.
- [13] Glasius, M., et al., *Environmental Science & Technology*, 2000. **34**: p. 1001-1010.
- [14] Hoffmann, T., et al., *Journal of Geophysical Research*, 1998. **103**(D19): p. 25569-25578.
- [15] Koch, S., et al., *Atmospheric Environment*, 2000. **34**(23): p. 4031-4042.
- [16] Larsen, B.R., et al., *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2001. **38**(3): p. 231-276.
- [17] Warnke, J., R. Bandur, and T. Hoffmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006. **385**(1): p. 34-45.
- [18] Yu, J.Z., et al., *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1999. **34**(2): p. 207-258.
- [19] Donahue, N.M., A.L. Robinson, and S.N. Pandis, *Atmospheric Environment*, 2009. **43**(1): p. 94-106.
- [20] George, I.J., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007. **7**(16): p. 4187-4201.
- [21] Zahardis, J. and G.A. Petrucci, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007. **7**: p. 1237-1274.
- [22] Szmigielski, R., et al., *Geophysical Research Letters*, 2007. **34**(24).
- [23] Gao, S., et al., *Journal of Physical Chemistry A*, 2004. **108**(46): p. 10147-10164.
- [24] Hamilton, J.F., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006. **6**: p. 4973-4984.
- [25] Müller, L., et al., *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008. **8**(5): p. 1423-1433.
- [26] Kalberer, M., et al., *Science*, 2004. **303**(5664): p. 1659-1662.
- [27] Lee, S. and R.M. Kamens, *Atmospheric Environment*, 2005. **39**(36): p. 6822.
- [28] Barsanti, K.C. and J.F. Pankow, *Atmospheric Environment*, 2006. **40**(34): p. 6676-6686.
- [29] Tolocka, M.P., et al., *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(5): p. 1428-1434.
- [30] Ziemann, P., *Journal of Physical Chemistry A*, 2002. **106**(17): p. 4390-4402.
- [31] Iinuma, Y., et al., *Atmospheric Environment*, 2004. **38**: p. 761-773.
- [32] Surratt, J.D., et al., *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(2): p. 517-527.
- [33] Iinuma, Y., et al., *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(19): p. 6678-6683.
- [34] Shilling, J.E., et al., *Journal of Physical Chemistry A*, 2007. **111**: p. 3358-3368.
- [35] Czoschke, N.M. and M. Jang, *Atmospheric Environment*, 2006. **40**: p. 5629-5639.
- [36] Offenberg, J.H., et al., *Geophysical Research Letters*, 2006. **33**: p. L03816.

Korrespondenzadresse:

Lars Müller
 Institut für Anorganische und Analytische Chemie
 Johannes Gutenberg Universität Mainz
 Duesbergweg 10-14
 55128 Mainz