

Laboruntersuchungen zur atmosphärischen Stabilität von Levoglucosan und anderen Polyolen in wässriger Phase

D. Hoffmann und H. Herrmann

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany
hoffmann@tropos.de

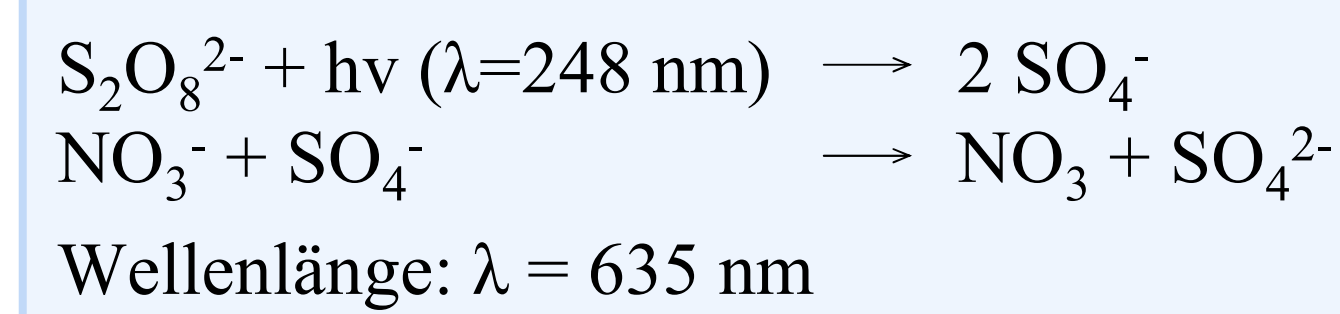
Leibniz
Gemeinschaft

Motivation

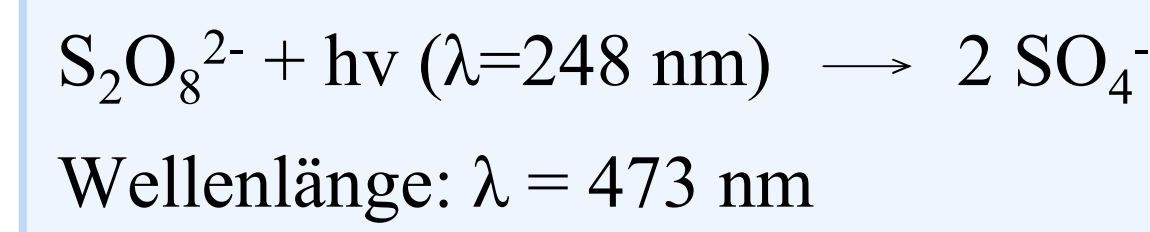
- Levoglucosan ($C_6H_{10}O_5$) und Polyalkohole (z.B. Erythritol, Arabitol und Mannitol) können einen wichtigen Anteil am wasserlöslichen organischen Kohlenstoff in atmosphärischen Partikeln bilden [1,3]. Während Levoglucosan eine wichtige Markerverbindungen für Biomasseverbrennungsprozesse darstellt und aus der Pyrolyse von Cellulose entsteht, stammen Erythritol, Arabitol und Mannitol aus biogenen Quellen. Aufgrund dieser Tatsache kann das Vorhandensein dieser Verbindungen wichtige Hinweise auf die Herkunft der Partikel liefern.
- Allerdings ist relativ wenig über die atmosphärische Stabilität dieser Verbindungen bekannt. Lediglich zur Stabilität des Levoglucosan gibt es einige wenige Studien und Abschätzungen [2,3,4]. Die Reaktivität dieser Verbindungen gegenüber atmosphärischen Radikalen in wässriger Phase ist dagegen bisher nicht systematisch untersucht worden. Aufgrund des Fehlens dieser Daten bei der Abschätzung der atmosphärischen Lebenszeit von Levoglucosan und den Polyolen sind die bisherigen Lebenszeiten eventuell überschätzt.
- Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kinetik der Oxidationsreaktionen von Levoglucosan, Erythritol, Arabitol und Mannitol gegenüber OH, NO_3 und SO_4^- Radikalen in wässriger Phase als Funktion der Temperatur untersucht. Durchgeführt wurden die Messungen mittels Laserphotolyse-Langweg-Absorptionsanordnungen.

Experimenteller Teil

NO_3 Radikal



SO_4^- Radikal



OH Radikal

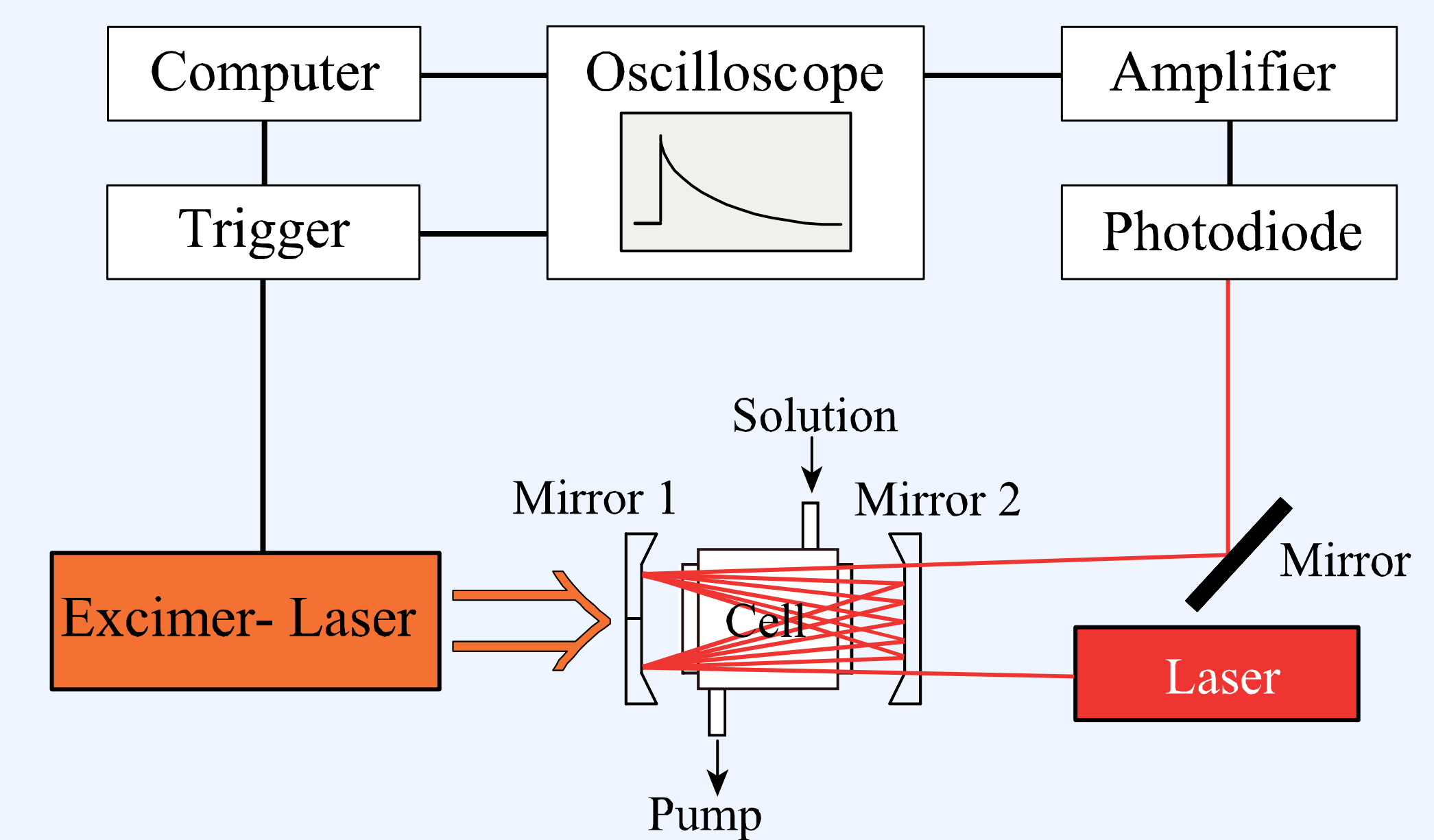
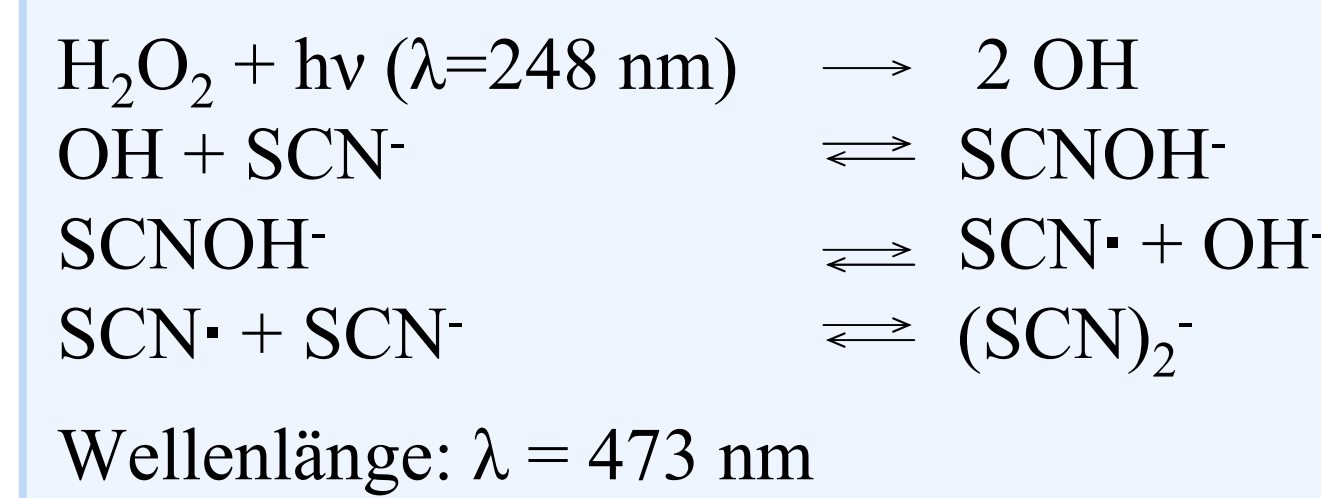


Abb. 1: Laserphotolyse – Langwegabsorptionsanordnung für die kinetischen Untersuchungen in wässriger Phase.

Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1: Zusammenfassung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter sowie Zusammenstellung der verfügbaren Bindungsdissoziationsenergien (BDE) und Geschwindigkeitskonstanten anderer Studien (Pulsradiolyse).

Radikal	Verbindung	k_{2nd} [$M^{-1}s^{-1}$]	Literatur	BDE*	Aktivierungsparameter				
					E_A [kJ/mol]	A [$M^{-1}s^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [J/K mol]
OH	Levoglucosan	$(2.4 \pm 0.3) \cdot 10^9$	-	-	9.0 ± 2.9	$(8.7 \pm 0.4) \cdot 10^{10}$	6.5 ± 2.1	19.6 ± 7.3	$-(43.8 \pm 2.1)$
	Erythritol	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$ [5]	379.5	16.2 ± 1.8	$(1.3 \pm 0.04) \cdot 10^{12}$	13.7 ± 1.5	20.0 ± 2.7	$-(21.1 \pm 0.6)$
	Arabitol	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^9$ [5]	379.4	6.6 ± 3.5	$(2.5 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$	4.2 ± 2.2	20.3 ± 11.9	$-(54.1 \pm 3.2)$
	Mannitol	$(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$1.7 \cdot 10^9$ [6]	379.3	6.1 ± 1.8	$(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$	3.6 ± 1.1	20.5 ± 6.7	$-(56.7 \pm 1.7)$
NO_3	Levoglucosan	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^7$	-	-	17.8 ± 2.6	$(2.3 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$	15.4 ± 2.2	31.7 ± 5.9	$-(54.9 \pm 2.4)$
	Erythritol	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^7$	-	-	19.3 ± 3.4	$(3.4 \pm 0.2) \cdot 10^{10}$	16.9 ± 3.0	32.3 ± 7.6	$-(51.7 \pm 2.9)$
	Arabitol	$(1.5 \pm 0.3) \cdot 10^7$	-	-	16.6 ± 3.6	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$	14.1 ± 3.1	32.2 ± 9.1	$-(60.7 \pm 3.8)$
	Mannitol	$(1.4 \pm 0.2) \cdot 10^7$	-	-	20.5 ± 6.6	$(5.1 \pm 0.6) \cdot 10^{10}$	18.0 ± 5.8	32.4 ± 13.9	$-(48.2 \pm 5.2)$
SO_4^-	Levoglucosan	$(5.2 \pm 0.8) \cdot 10^7$	-	-	9.0 ± 3.0	$(2.1 \pm 0.1) \cdot 10^9$	6.6 ± 2.2	28.9 ± 11.4	$-(74.8 \pm 4.3)$
	Erythritol	$(4.2 \pm 0.3) \cdot 10^7$	-	-	4.5 ± 1.6	$(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^8$	2.1 ± 0.7	29.5 ± 11.3	$-(91.9 \pm 3.1)$
	Arabitol	$(5.3 \pm 1.0) \cdot 10^7$	-	-	16.5 ± 5.4	$(3.9 \pm 0.4) \cdot 10^{10}$	14.0 ± 4.6	29.1 ± 12.1	$-(50.6 \pm 4.6)$
	Mannitol	$(5.0 \pm 0.7) \cdot 10^7$	-	-	14.4 ± 4.4	$(1.6 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$	11.9 ± 3.7	29.3 ± 11.3	$-(58.1 \pm 4.5)$

* Bindungsdissoziationsenergien wurden mittels Benson's Inkrementmethode berechnet [7].

- Gute Vergleichbarkeit der erhaltenen OH Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten von Pulsradiolyse Untersuchungen. Für die anderen Radikalreaktionen waren keine entsprechenden Vergleichswerte verfügbar.
- OH Radikale zeigen die höchste Reaktivität gegenüber den untersuchten Verbindungen. Reaktivitätsreihenfolge: $OH \gg SO_4^- > NO_3$
- Kein Effekt der Kettenlänge auf die erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten.

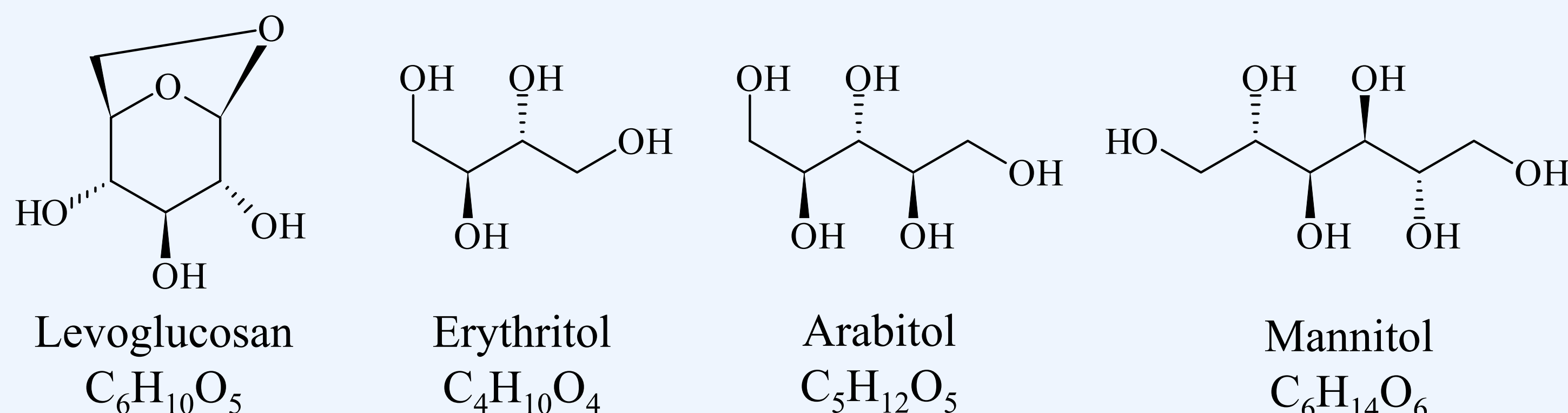


Table 2: Berechnete troposphärische Lebenszeiten (in Stunden) der untersuchten Verbindungen gegenüber OH, NO_3 und SO_4^- Radikalen in wässriger Partikeln unter verschmutzten (städtisch) und nicht verschmutzten (ländlich) Bedingungen. Radikalkonzentrationen stammen aus CAPRAM 3.0i [9].

Verbindung	Troposphärische Lebenszeit τ [h]					
	OH		NO_3		SO_4^-	
	$3.7 \cdot 10^{-12} M$	$7.3 \cdot 10^{-13} M$	$7.0 \cdot 10^{-13} M$	$2.0 \cdot 10^{-13} M$	$5.3 \cdot 10^{-13} M$	$6.0 \cdot 10^{-15} M$
	ländlich	städtisch	ländlich	städtisch	ländlich	städtisch
Levoglucosan	0.03	0.16	24.8	86.8	10.1	890.3
Erythritol	0.04	0.20	28.3	99.2	12.5	1102.3
Arabitol	0.05	0.24	26.5	92.6	9.9	873.5
Mannitol	0.05	0.24	28.3	99.2	10.5	925.9

Zusammenfassung und Ausblick

- Berechnete troposphärische Lebenszeiten für die untersuchten Verbindungen gegenüber OH Radikalen sind kleiner als eine Stunde. Ein Vergleich der berechneten Lebenszeiten mit den bisherigen Vorstellungen über die Stabilität von Levoglucosan in der Atmosphäre zeigt, dass Radikalreaktionen in wässriger Phase der dominierende Abbauweg für diese Verbindungen sein können, zumindest solange der Massenfluss in die wässrige Phase nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.
- Aufgrund der Ergebnisse sollte die atmosphärische Stabilität, insbesondere für Levoglucosan als wichtige Markerverbindung, sorgfältig mittels Modellstudien untersucht werden. In diesen Studien sollte die wässrige Radikalchemie unbedingt berücksichtigt werden.
- Ergänzung der kinetischen Untersuchungen durch detaillierte Produktstudien und Vergleich der Ergebnisse mit Feldexperimenten.

References

- [1] K.E.Yttri et al., *Atmos. Chem. Phys.*, **2007**, 7, 4267-4279.
- [2] M.P. Fraser and K. Lakshmanan, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 4560-4564.
- [3] B.R.T. Simoneit, *Appl. Geochem.*, **2002**, 17, 129-162.
- [4] B.J. Holmes and G.A. Petrucci, *J. Atmos. Chem.*, **2007**, 58, 151-166.
- [5] J.S. Moore et al., *Radiation Biology and Chemistry. Research Developments*, H.E. Edwards (ed.), Elsevier, New York, **1979**.
- [6] G.V. Buxton et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 813-886.
- [7] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics*, Wiley, New York, 2ndedn., **1976**.
- [8] P. Gaillard et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 958-968.
- [9] <http://projects.tropos.de/capram/>

- Die gemessenen OH und NO_3 Geschwindigkeitskonstanten korrelieren sehr gut mit den berechneten Bindungsdissoziationsenergien der Reaktanden.

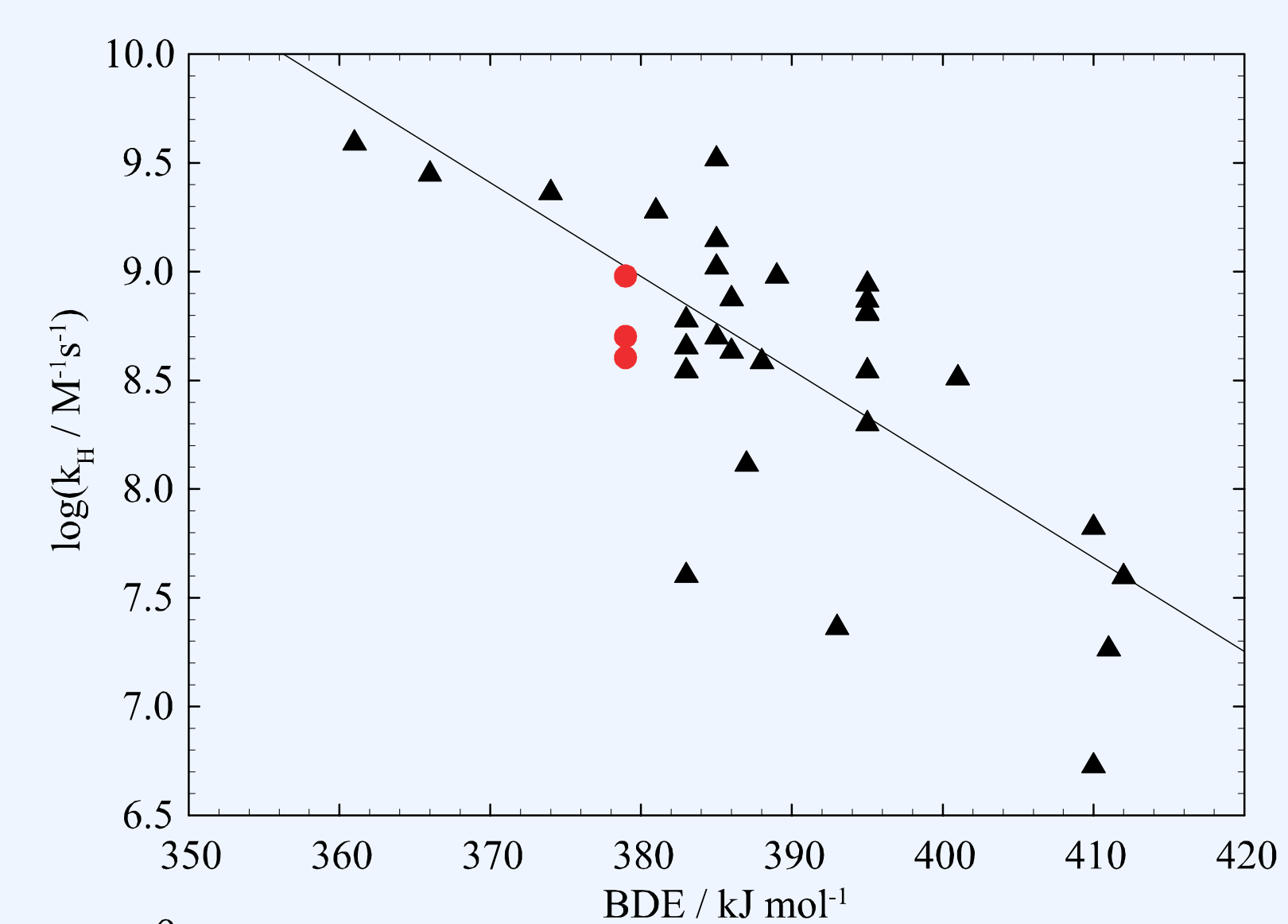


Abb. 2: Auftragung von $\log(k_{2nd})$ gegen die BDE's für verschiedene OH Radikalreaktionen. ● diese Arbeit; ▲ andere OH Reaktionen aus Gaillard et al., 2007 [8]

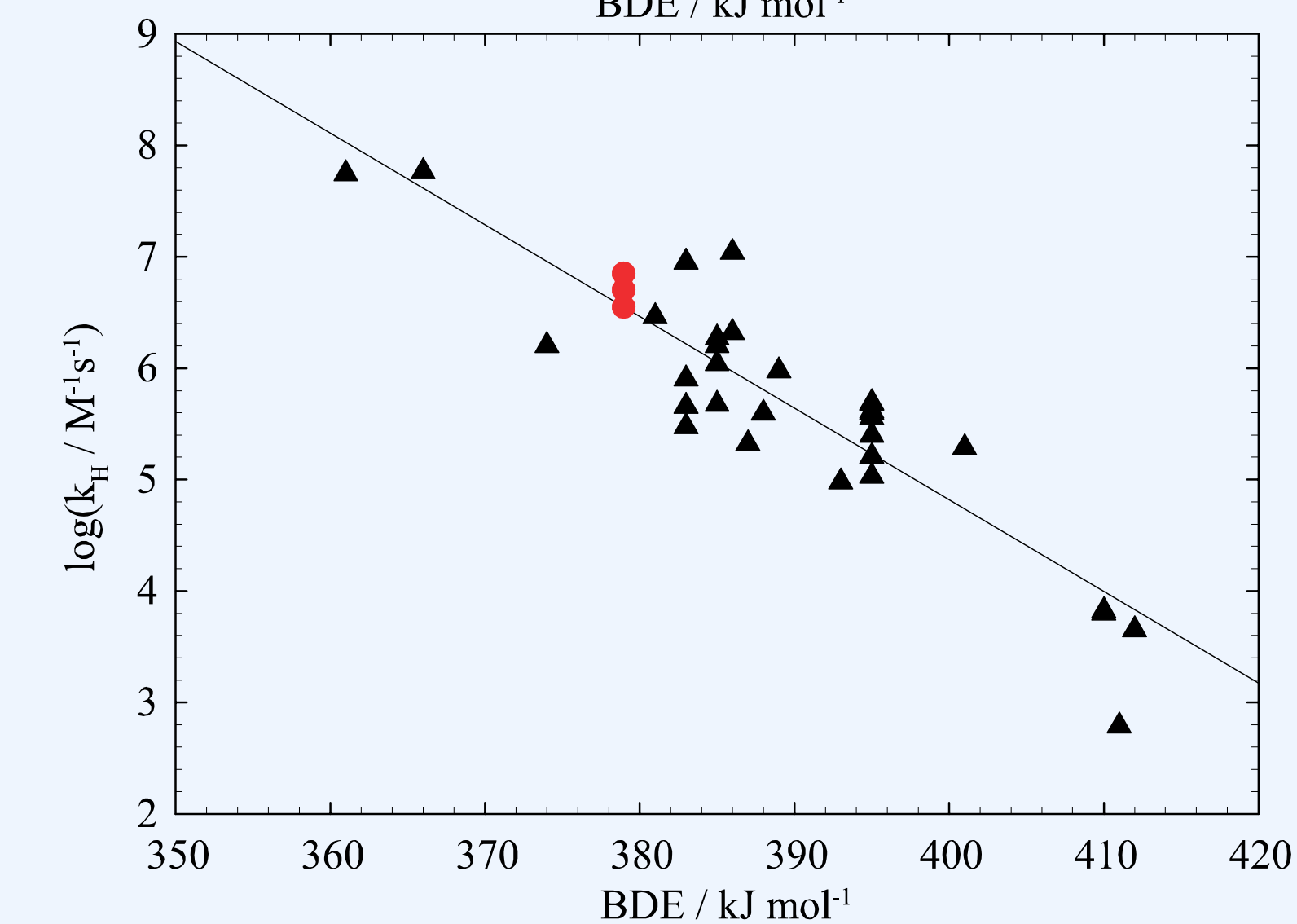


Abb. 3: Auftragung von $\log(k_{2nd})$ gegen die BDE's für verschiedene NO_3 Radikalreaktionen. ● diese Arbeit; ▲ andere NO_3 Reaktionen aus Gaillard et al., 2007 [8]

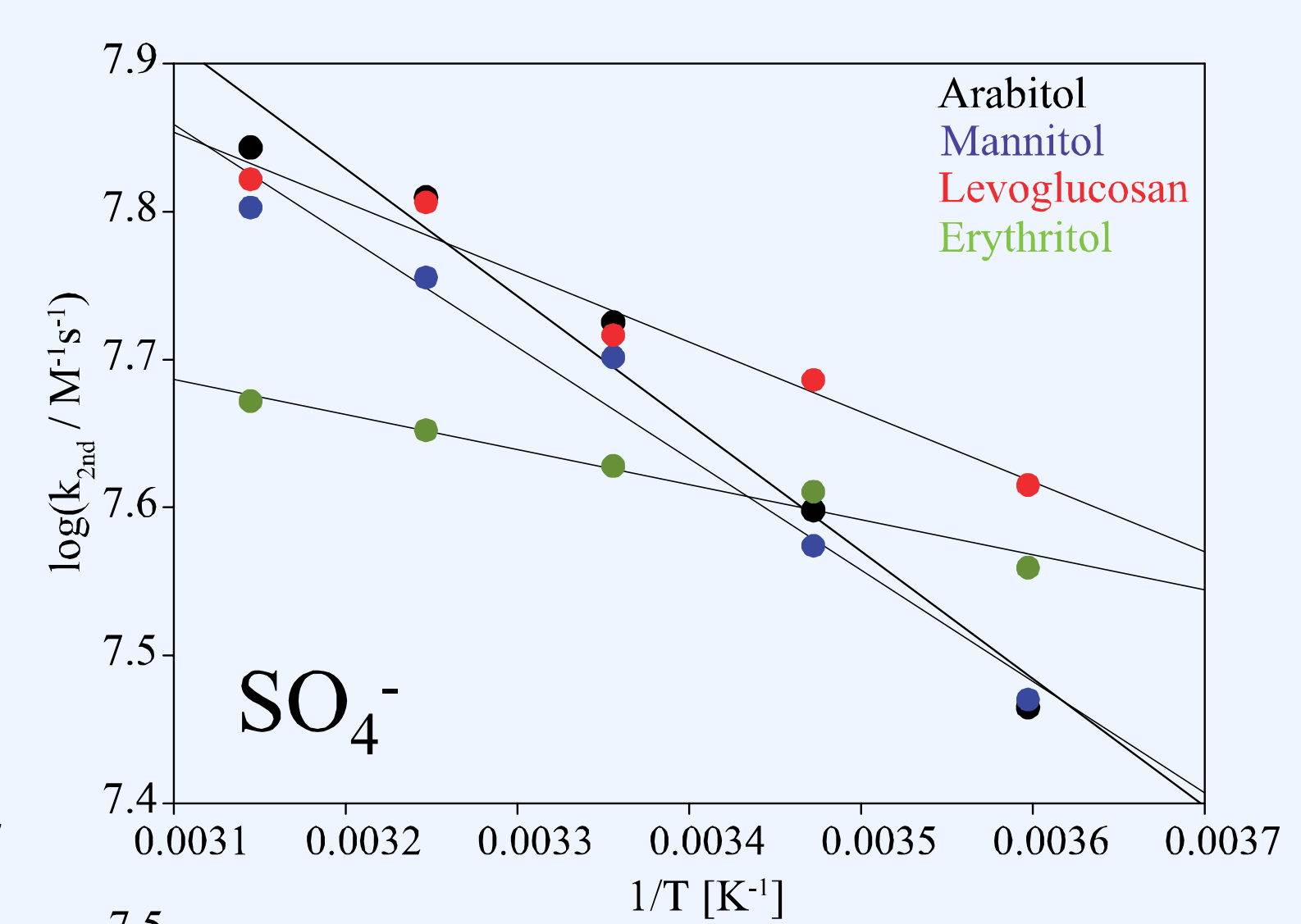
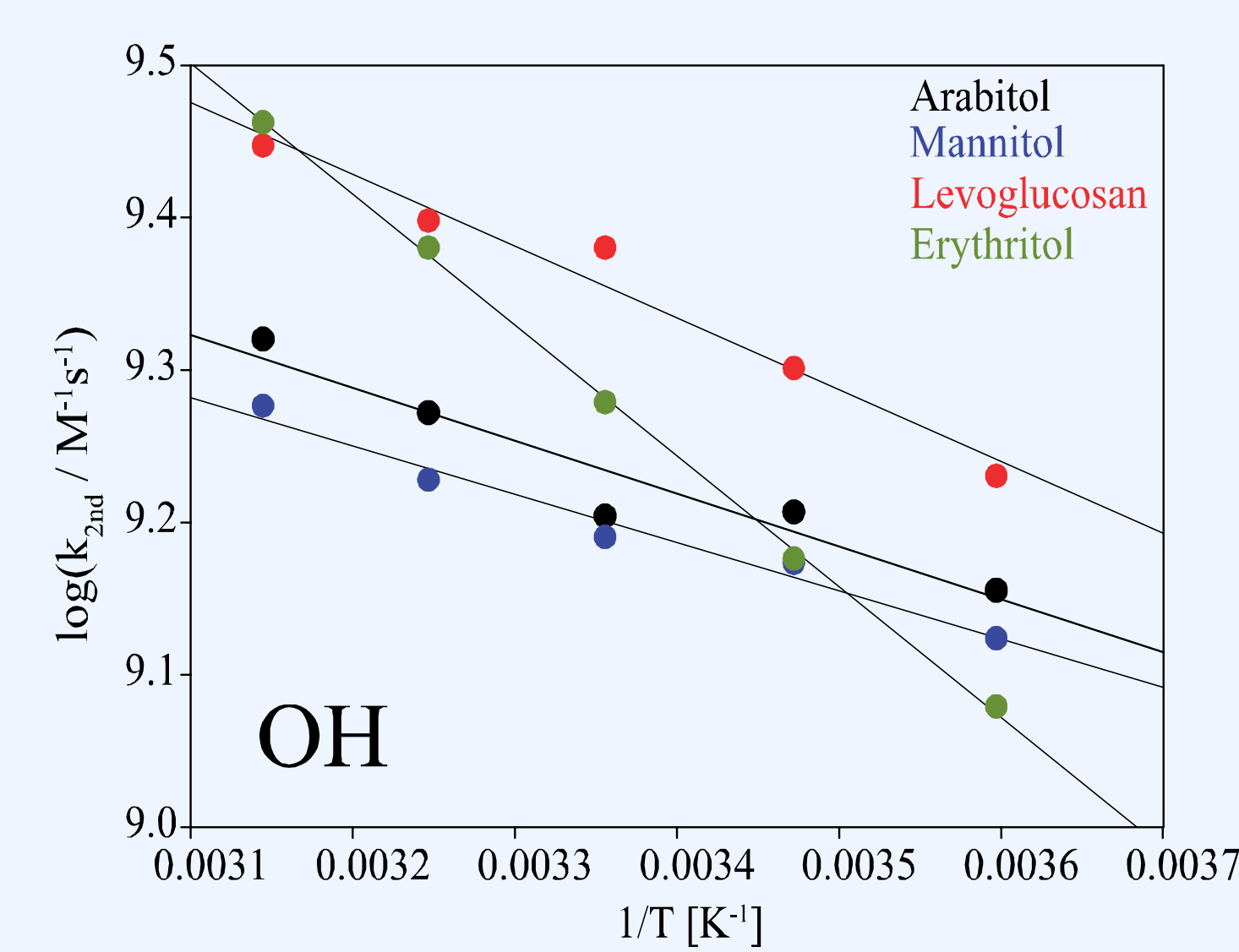


Abb. 4: Zusammenfassung der gemessenen Temperaturabhängigkeiten der untersuchten OH, SO_4^- und NO_3 Radikalreaktionen in wässriger Lösung.

