

Untersuchungen zur Stabilität von Markerverbindungen atmosphärischer Partikel in wässriger Lösung

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 andere Polyole wie Erythritol, Arabitol und Mannitol sind wichtige Markerverbindungen in atmosphärischen Partikeln [1,2]. Levoglucosan, welches aus der Pyrolyse von Cellulose stammt, dient beispielsweise als Marker für Biomasseverbrennungsprozesse. Die anderen untersuchten Alkohole stammen aus biogenen Quellen [2]. Aus diesem Grund lässt der Nachweis dieser Verbindungen in atmosphärischen Partikeln Rückschlüsse auf deren Herkunft zu.
- Trotz ihrer Anwendung als Markersubstanzen gibt es kaum Studien zur Stabilität dieser Verbindungen in der Atmosphäre. Lediglich im Falle des Levoglucosans gibt es einige wenige Untersuchungen [3,4,5]. Allerdings wurde in den bisherigen Abschätzungen zur Lebenszeit des Levoglucosans die Reaktivität dieser Verbindung gegenüber Radikalen in wässriger Phase nicht berücksichtigt [3,4]. Da Labordaten über die Effektivität dieser wichtigen atmosphärischen Senke fehlen, sind die bisher in der Literatur angegebenen Lebenszeiten eventuell überschätzt.
- Daher wurde in dieser Arbeit die Stabilität oben genannter Markerverbindungen gegenüber OH, NO_3 und SO_4^- Radikalen in wässriger Phase als Funktion der Temperatur untersucht. Durchgeführt wurden die Messungen sowohl mittels einer Laserphotolyse-Langweg-Absorptionsanordnung (Abb. 1) als auch mit Hilfe einer Hg/Xe Lampe (Abb. 2).

Experimenteller Teil

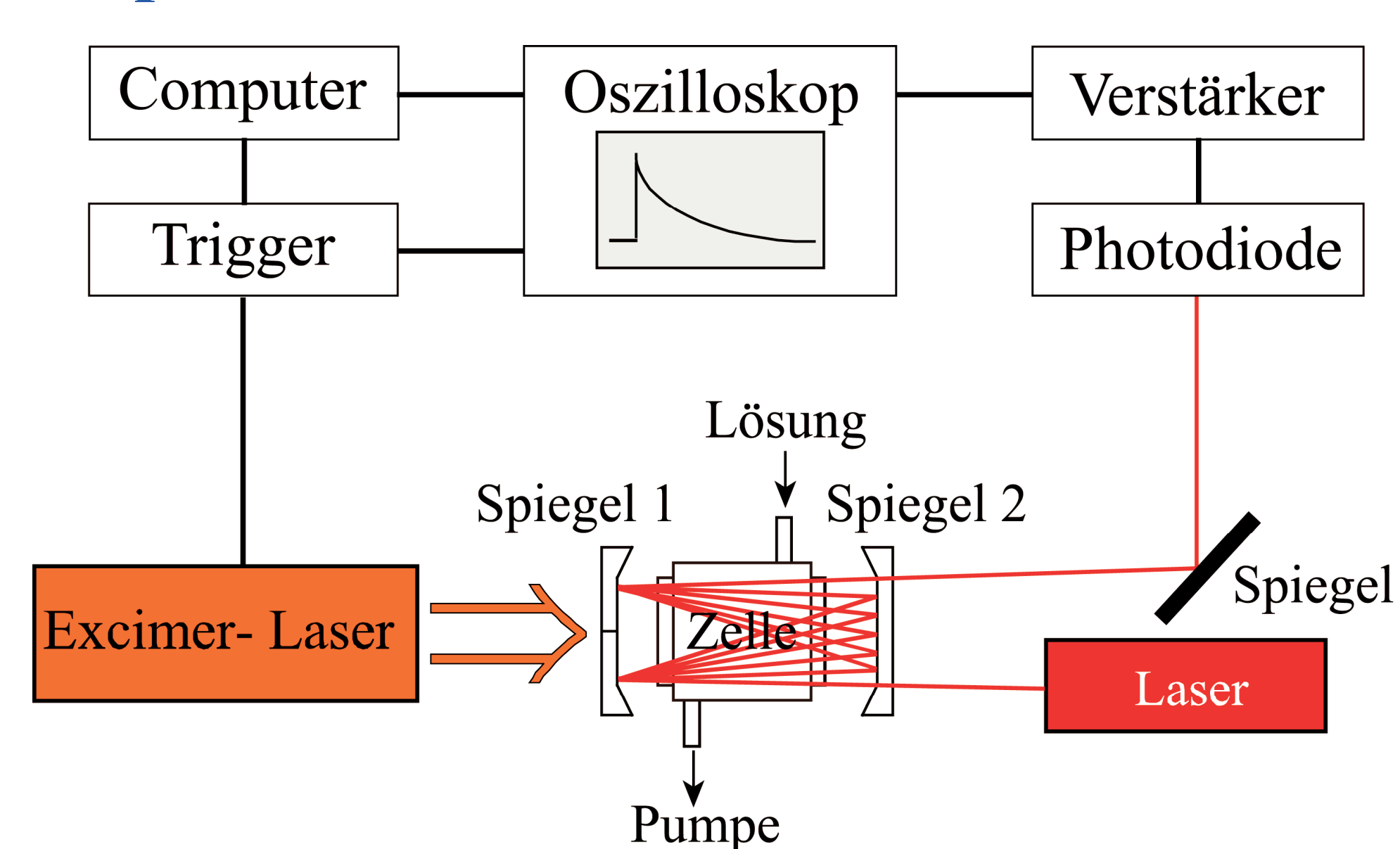


Abb. 1: Laserphotolyse – Langweg-Absorptionsanordnung für die kinetischen Untersuchungen in wässriger Phase.

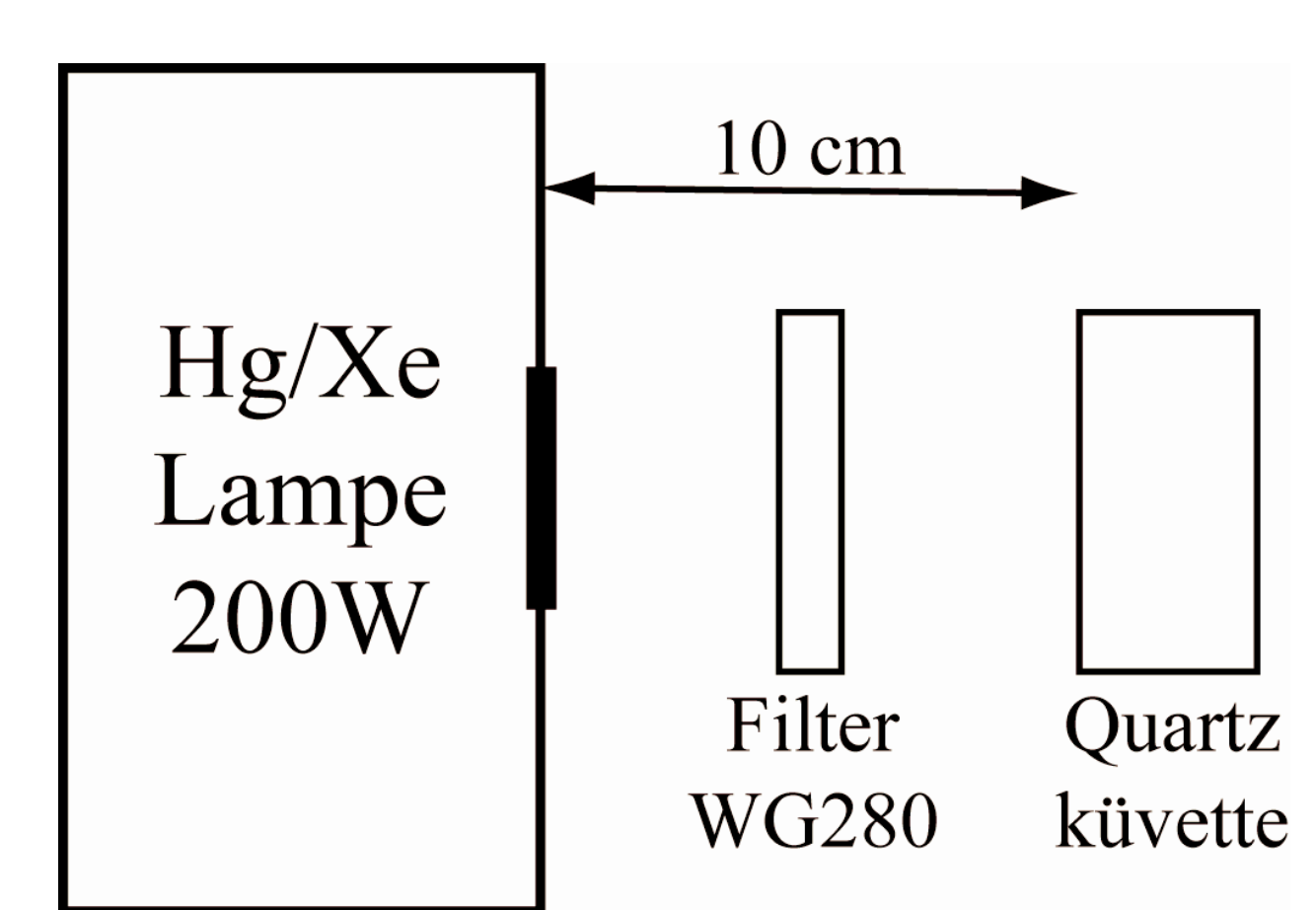
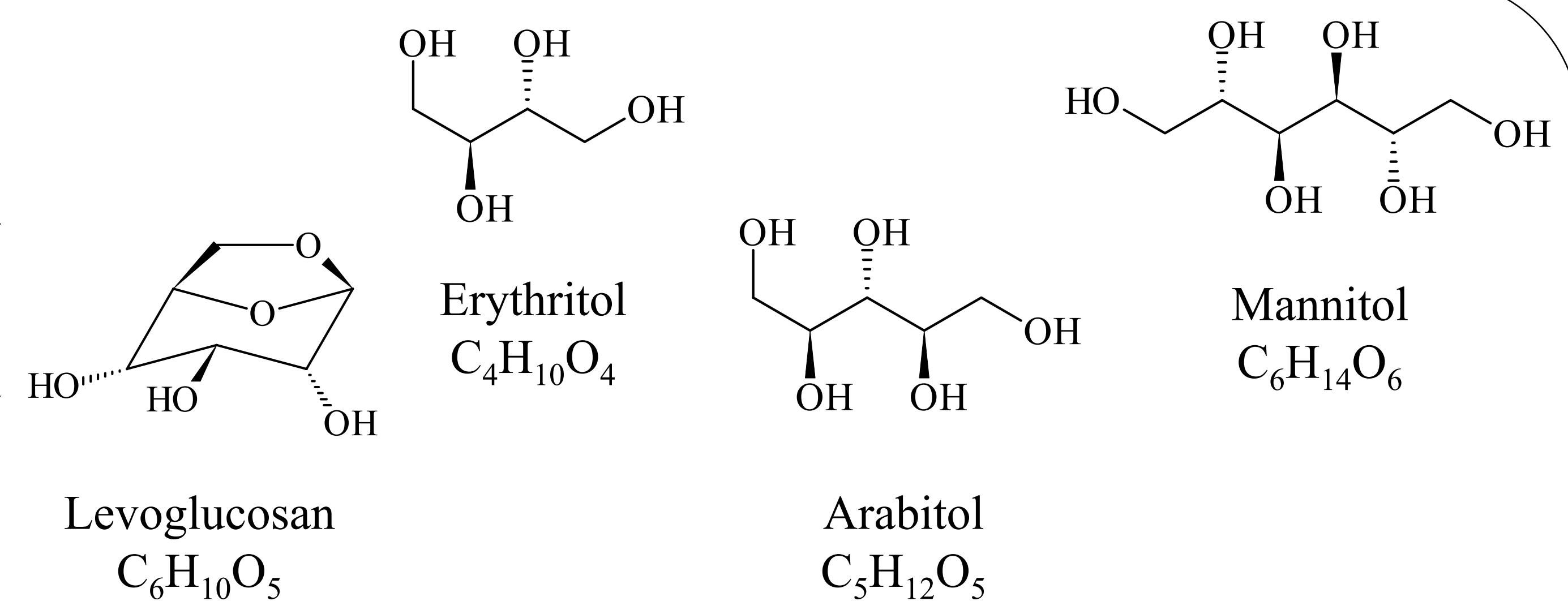


Abb. 2: Experimenteller Aufbau bestehend aus Quartzglassküvette, Hg/Xe-Lampe (L2423, Hamamatsu) und Filter (WG280, Schott) zur Untersuchung von Abbaureaktionen in wässriger Phase.

Ergebnisse und Diskussion - Laserphotolyseexperimente

Tabelle 1: Übersicht über die, mit der Laserphotolyseapparatur in Abb. 1, gemessenen Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter in wässriger Lösung.

Radikal	Verbindung	k_{2nd} [$M^{-1}s^{-1}$]	Literatur	Aktivierungsparameter					
				E_A [kJ/mol]	A [$M^{-1}s^{-1}$]	ΔH^\ddagger [kJ/mol]	ΔG^\ddagger [kJ/mol]	ΔS^\ddagger [$J/K mol$]	
				T = 298K					
				[$M^{-1}s^{-1}$]					
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	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$1.5 \cdot 10^9$ [6]	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	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^9$	$1.8 \cdot 10^9$ [6]	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	$(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^9$	$1.7 \cdot 10^9$ [7]	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	$-(58.1 \pm 4.5)$	



- Übereinstimmung der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten des OH Radikals mit den Ergebnissen von Pulsradiolysestudien. Literaturdaten für die anderen untersuchten Radikale nicht verfügbar.
- OH Radikale reagieren am schnellsten mit den untersuchten Markerverbindungen in wässriger Lösung. Reaktivitätsreihenfolge: $OH \gg SO_4^- > NO_3$
- Berechnete Lebenszeiten der Markerverbindungen gegenüber OH Radikalen sind kleiner als eine Stunde.

Ergebnisse und Diskussion - Küvettenexperimente

- Zeitabhängige Messung des Levoglucosanabbaus ($c = 4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) in Reinstwasser in Anwesenheit von H_2O_2 ($c = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/L).
- Erzeugung von OH Radikalen ($c = 1 \cdot 10^{-12}$ mol/L) aus H_2O_2 Photolyse.

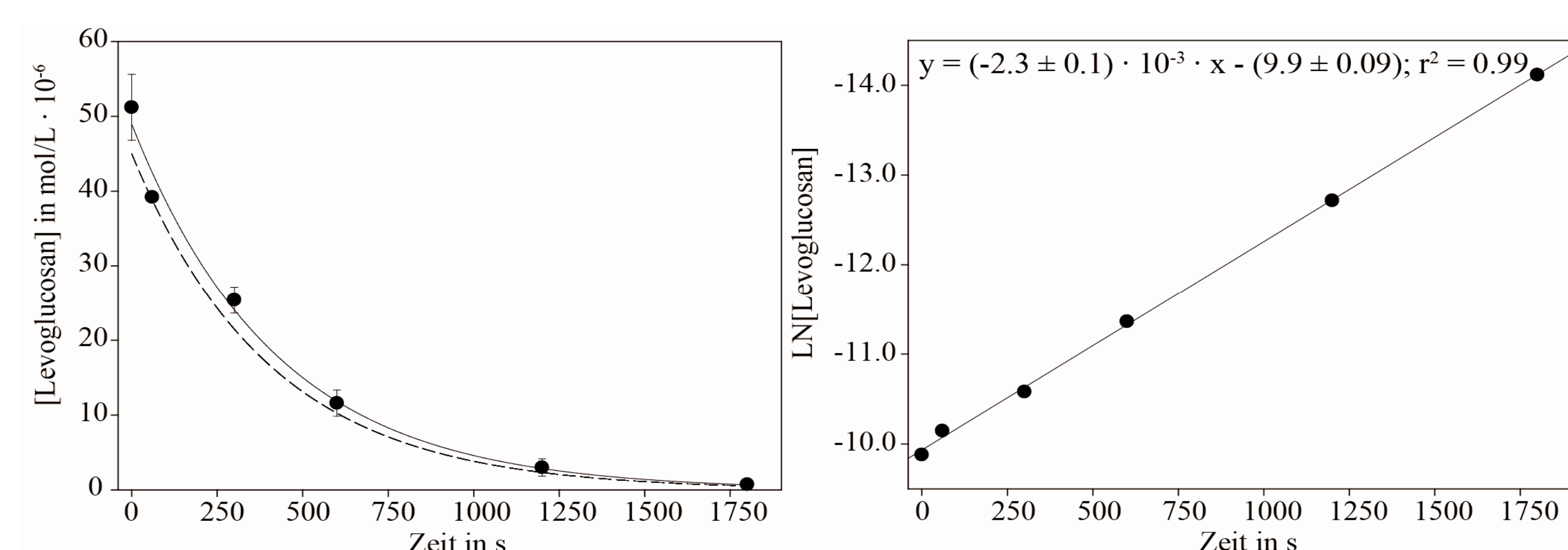
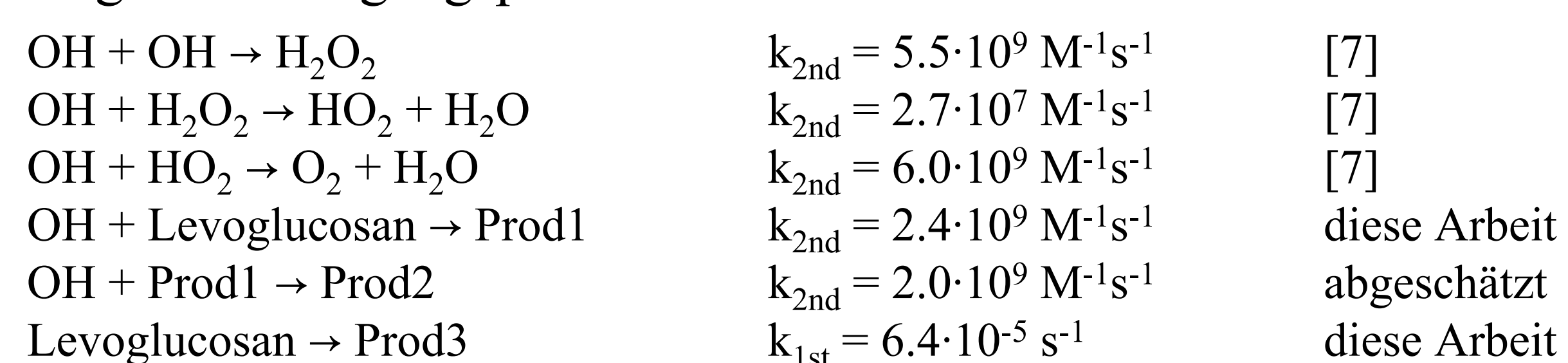


Abb. 3: Gemessene (—) und modellierte (---) Konzentrations-Zeit Verläufe für die Oxidation von Levoglucosan durch OH in Reinstwasser (MilliQ-grade).

- Modellierung des Levoglucosanabfalls mittels GEPASI 3.30 [8] mit folgenden Eingangsparametern:



- Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von $t = 301$ s.

- Größere Halbwertszeiten in atmosphärischen Proben durch konkurrierende Reaktionspartner.
- Untersuchung des Levoglucosanabbaus in einem wässrigen Filterextrakt (versetzt mit H_2O_2) einer Realprobe \rightarrow Einfluss der wasserlöslichen Reaktionspartner auf die Lebenszeit.

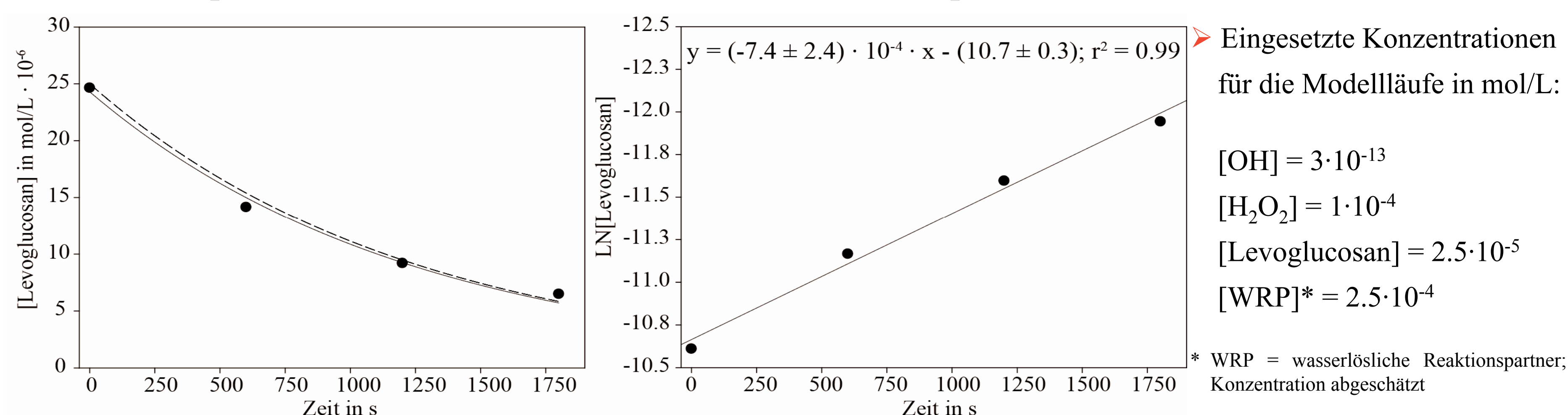
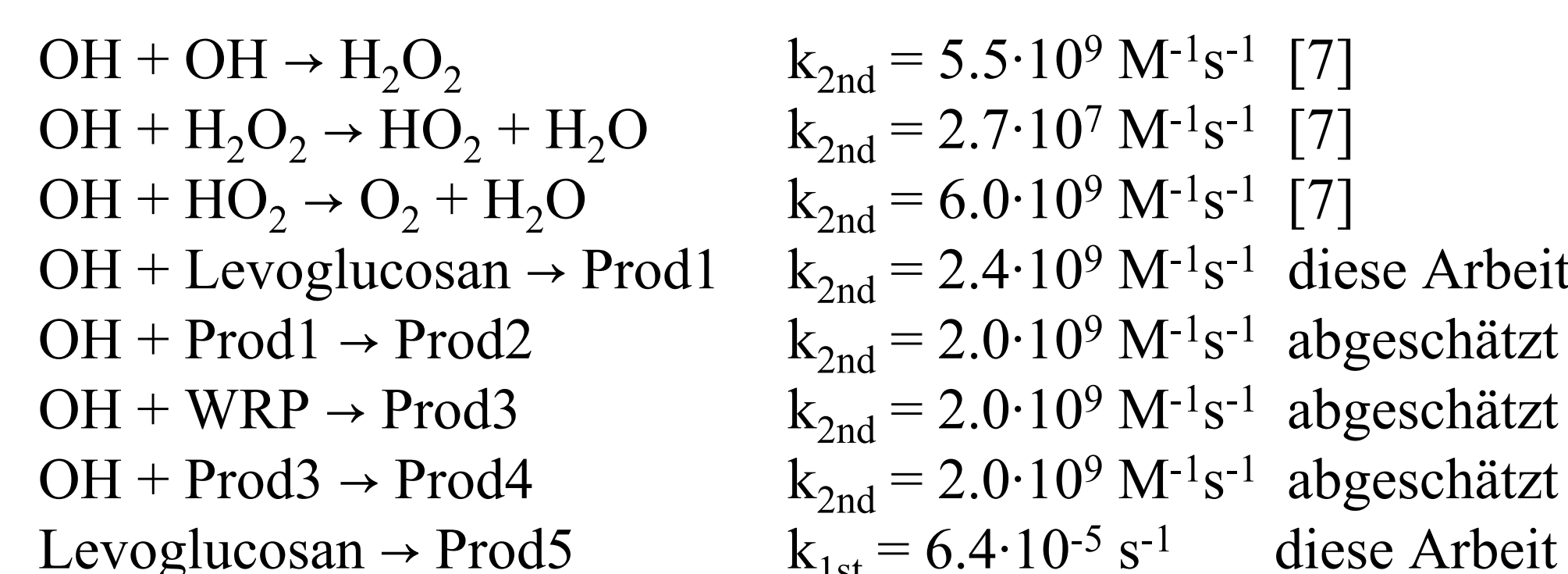


Abb. 4: Gemessene (—) und modellierte (---) Konzentrations-Zeit Verläufe für die Oxidation von Levoglucosan durch OH im wässrigen Extrakt einer realen Filterprobe.



- Modellierung des Levoglucosanabfalls im wässrigen Extrakt der Realprobe.

- Kleinere OH Konzentration im Vergleich zum Experiment im Reinstwasser, aufgrund einer reduzierten H_2O_2 Photolyseeffizienz durch Co-Absorber.

- Schnelle Konzentrationsabnahme des Levoglucosans durch OH Oxidationsreaktionen im wässrigen Extrakt der Filterprobe trotz der Anwesenheit konkurrierender Reaktionspartner.
- Reaktion erster Ordnung mit einer Halbwertszeit von $t = 937$ s.

Zusammenfassung und Ausblick

- Berechnete Lebenszeiten und Halbwertszeiten der Markerverbindungen gegenüber OH Radikalen deuten einen schnelleren Abbau der Verbindungen in der Atmosphäre an als bisher angenommen. Radikalreaktionen in wässriger Phase können den dominierenden Abbauweg für diese Verbindungen darstellen, solange der Massenfluss in die wässrige Phase nicht geschwindigkeitsbestimmend ist.
- In zukünftigen Laborexperimenten sollen die entstehenden Oxidationsprodukte identifiziert werden.
- Ergänzung der bisherigen Laborexperimente durch Modellstudien und Vergleich der Modellläufe mit Ergebnissen von Feldexperimenten.

Literatur

- B.R.T. Simoneit et al., *Atmos. Environ.*, **1999**, 33, 173-182.
- A. Caseiro et al., *J. Chrom. A.*, **2007**, 1171, 37-45.
- H.B. Locker, *Ph.D. Thesis*, **1988**, Dartmouth College, Hanover, NH.
- M.P. Fraser and K. Lakshmanan, *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34, 4560-4564.
- B.J. Holmes and G.A. Petrucci, *J. Atmos. Chem.*, **2007**, 58, 151-166.
- J.S. Moore et al., *Radiation Biology and Chemistry. Research Developments*, H.E. Edwards (ed.), Elsevier, New York, **1979**.
- G.V. Buxton et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1988**, 17, 813-886.
- <http://www.gepasi.org/>