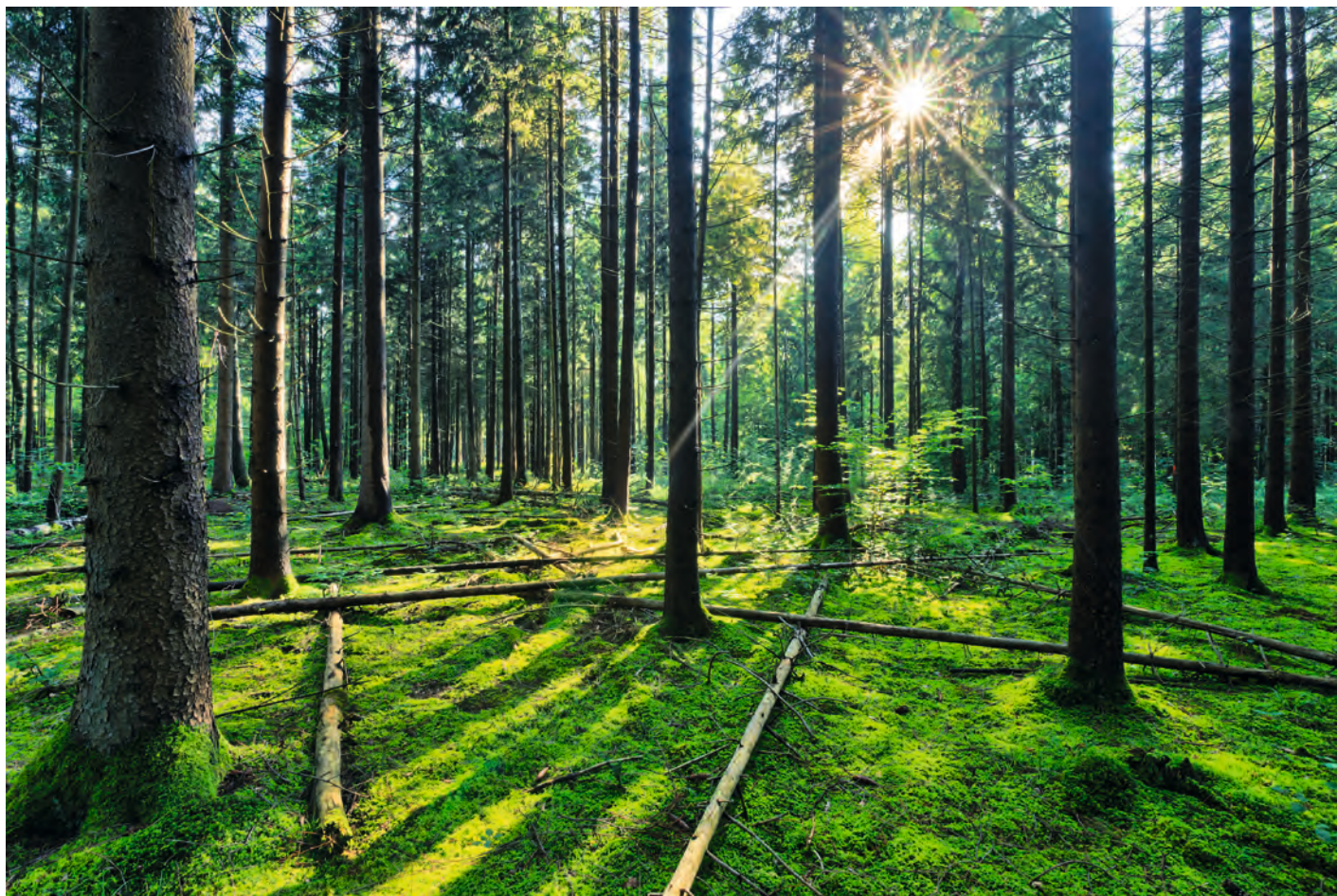




Organosulfater af isopren og monoterpener

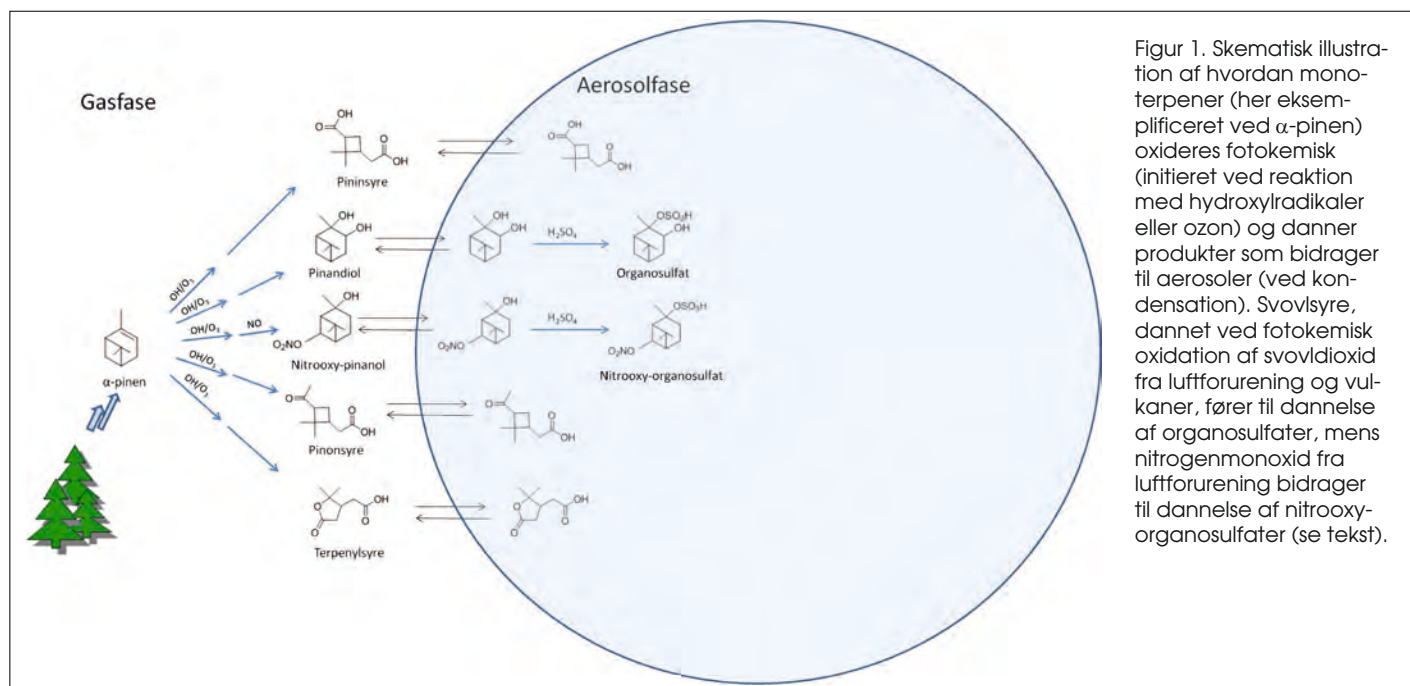
Organosulfater og nitrooxy-organosulfater er molekylære eksempler på, at luftforurening kan øge dannelse af aerosoler fra naturligt emitterede organiske forbindelser som isopren og monoterpener.

Af Kasper Kristensen, Anne Maria Kaldal Hansen og Marianne Glasius, Aarhus Centre for Analytical Chemistry, Atmosphere and Climate (AC)3, Institut for Kemi, Aarhus Universitet

Luftforurening i form af sulfat-aerosoler med lav pH og nitrogenoxider, kan øge mængden af organiske aerosoler i atmosfæren ved dannelse af organosulfater og nitrooxy-organosulfater, hvor den organiske del stammer fra de biogene forbindelser isopren (2-methyl-1,3-butadien) og monoterpener (generel brutoformel $C_{10}H_{16}$). En kulstof-14-analyse af disse aerosoler vil vise, at de indeholder "nutidigt" carbon (i modsætning til fossile brændsler), men deres dannelse er katalyseret af luftforurening. Organosulfater og nitrooxy-organosulfater er dannet ved en af de mekanismer, der forklarer, hvorfor man kan observere højere niveauer af "naturlige" organiske aerosoler i områder med meget luftforurening [1-3].

Monoterpener og organosulfater

Den årlige emission af monoterpener fra nåletræer og anden vegetation, ca. 130 Tg/år (130 mio. tons/år) [4], er af omtrent samme størrelse som mængden af organiske gasser (bortset fra methan) fra menneskers aktiviteter. Det er af stor betydning at forstå omdannelsen af disse vigtige forbindelser i atmosfæren. Monoterpener, som f.eks. α -pinen, oxideres fotokemisk i atmosfæren ved reaktion med ozon eller hydroxyl-radikaler. Oxidationen resulterer i en lang række produkter, heraf en del med lavt damptryk som typisk vil kondensere på eksisterende aerosoler i atmosfæren og dermed bidrage til den samlede mængde af aerosoler (figur 1). Her er dannelse af organosulfater interessant, idet aerosoler med sur pH vil kunne optage monoterpener og isopren samt deres oxidationsprodukter effektivt i aerosolfasen ved heterogene processer [5]. Da organosulfater har lave damptryk, vil produkterne forblive i aerosolfasen uden at fordampe igen ved en højere temperatur.



Isopren

Fotokemi af isopren og monoterpener har været studeret i årtier, men det er under 10 år siden, man for alvor blev opmærksom på dannelse af organosulfater, fordi de fleste tidligere forsøg i laboratoriet, i såkaldte "smog-kamre", var udført uden tilstedeværelse af sulfat-aerosoler med lav pH. Desuden har man først gennem-

det seneste årti opdaget, at isoprens oxidationsprodukter bidrager til aerosoler, og selvom denne andel kun udgør nogle få procent af den samlede isopren-emission har det stor global betydning, da emissionen estimeres til ca. 500 Tg/år [4], næsten fire gange så meget som emissionen af monoterpener. Isopren emitteres fra vegetation, herunder løvtræer, især i tropiske og subtropiske områder. ►

Dräger

Overlad ikke din
sikkerhed til
tilfældighederne!



Dräger X-zone® 5000: Alarmgiver med moderne trådløs kommunikation.

Moderne områdeovervågning - Dräger X-zone 5000 er i kombination med Dräger X-am 5000 eller X-am 5600 i stand til at måle op til 6 gasser med moderne teknologi. Denne robuste og vandtætte enhed, er let at transportere, og udvider mobil gasmåleteknologi med et unikt og fleksibelt system med mange muligheder.

FOR YDERLIGERE INFORMATION, GÅ TIL WWW.DRAEGER.DK, ELLER RING TIL +45 4450 0000

Dräger. Teknik for Livet.

Faktaboks

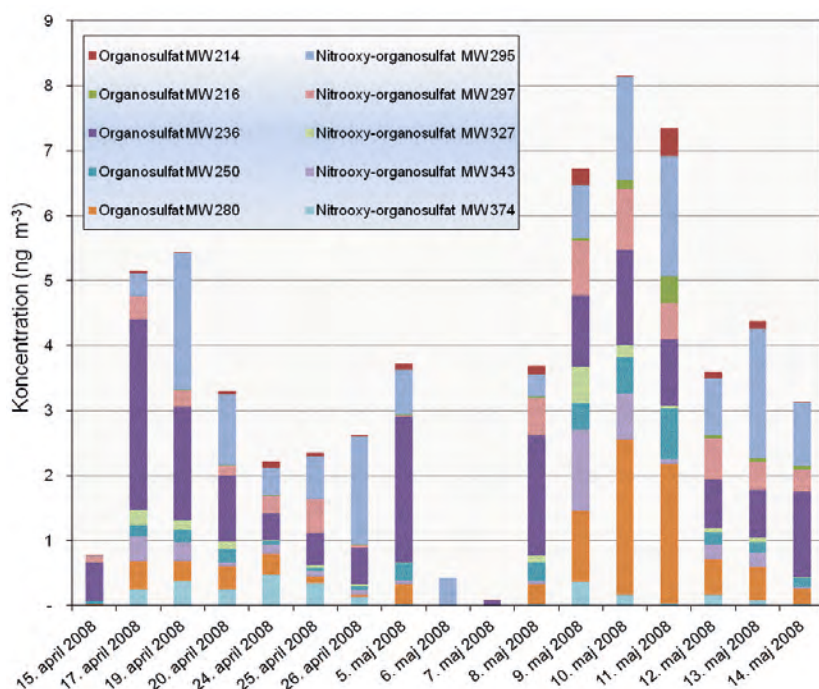
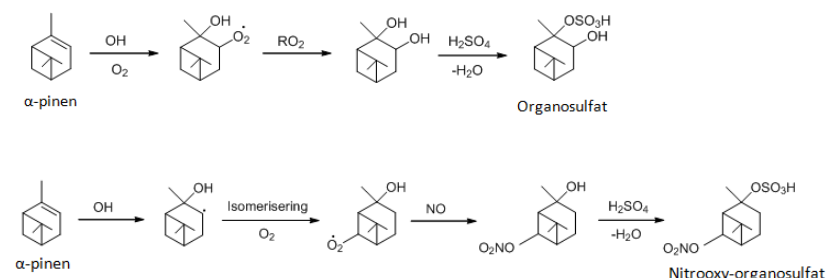
”Electrospray ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry” (ESI-qTOF-MS) er en analysemetode, der anvendes til at bestemme masse og give information om struktur af molekyler opløst i væske. ESI-qTOF-MS anvendes typisk som detektor efter væskrokromatografi (HPLC). Ved elektrospay-ionisering dannes en fin aerosol af ladede molekyler. I disse eksperimenter monitoreres negative ioner. Ionerne accelereres i et magnetisk felt til samme kinetiske energi, hvorved de opnår en vis hastighed afhængig af deres masse/ladning (m/z)-forhold, og ideelt set vil ioner med samme m/z -forhold ramme detektoren på samme tid, hvorved massen bestemmes (TOF-MS). Desuden kan molekyler isoleres og fragmenteres yderligere i en kollisionsscelle før TOF-MS (qTOF-MS), hvilket giver mere information om struktur og substituer.

Aerosoler og klima

Aerosoler i atmosfæren påvirker klimaet direkte ved refleksion af indkommende sollys og indirekte ved påvirkning af dannelse og levetid af skyer. Der er brug for en bedre forståelse af klimaprocesserne for at kunne beskrive jordens nuværende og fremtidige klima så nøjagtigt som muligt i bl.a. klimamodeller.

Prøveindsamling og -analyse

Ved Aarhus Centre for Analytical Chemistry, Atmosphere and Climate, (AC)3, har vi udviklet metoder til analyse af organo-



Figur 2. Koncentration af 10 organosulfater og nitrooxy-organosulfater identificeret i aerosoler fra et skovområde ved Silkeborg. MW står for Molecular weight (molekylvægt g/mol).

sulfater i atmosfæriske aerosoler. Aerosolprøver indsamles ved at suge en kendt mængde luft gennem et filter (kvarts eller teflon), typisk 100 liter - 400 m³ luft, afhængigt af den forventede koncentration på målestedet og hvorvidt prøven skal bruges til øvrige analyser. Organiske forbindelser ekstraheres fra aerosoler på filteret og analyseres med high-performance liquid chromatography (HPLC) koblet gennem et elektrospay inlet til et quadrupol time-of-flight massespektrometer (qTOF-MS). Metoden er optimeret til detektion af oxidationsprodukter fra isopren og monoterpener, herunder organiske syrer og organosulfater. De organiske syrer identificeres ud fra autentiske standarder, mens organosulfater og nitrooxy-organosulfater detekteres ved deres specifikke fragmentering i MS-MS-analyse (tab af HSO_4^- , SO_3^- og HNO_3^-) samt isotopmønstre af svovl og nitrogen [6]. Der er ingen kommercielle standarder tilgængelige for organosulfater, så et syntetiseret organosulfat af β -pinen anvendes som kvantifikationsstandard for alle organosulfater.

Resultater og diskussion

De første målinger af organosulfater og nitrooxy-organosulfater i Danmark viser, at forbindelserne er til stede i aerosoler indsamlet både forår, sommer og vinter.

Figur 2 viser koncentrationer af organosulfater og nitrooxy-organosulfater i aerosoler indsamlet i et skovområde ved Silkeborg i foråret 2008. Koncentrationerne af de enkelte forbindelser er generelt lave, og de identificerede organosulfater og nitrooxy-organosulfater udgør kun ca. 1 til 8 ng/m³. Oxidationsprodukter af isopren udgør en mindre del af organosulfaterne i dette studie, fordi emissionen af isopren er meget lav på vore breddegrader på denne årstid.

Som ventet er koncentrationerne lavest om vinteren, men det var overraskende, at oxidationsprodukterne i det hele taget var til stede i en frostperiode med lave regionale emissioner af monoterpener. Observationen kædes sammen med transport af luftmasser fra Rusland, hvor der både er store områder med nåleskov og høje koncentrationer af sulfataerosoler.

Organosulfater dannes i regionale fotokemiske processer under transport af luftforurening og naturlige emissioner og skyldes derfor ikke nødvendigvis lokale emissioner af monoterpener og isopren. Studier af organosulfater giver således et indblik i processer af betydning for aerosoler og deres klimaeffekter.

Igangværende undersøgelser

Ud over de resultater, som er beskrevet her, er vi i gang med yderligere undersøgelser af dannelse af organosulfater i atmosfæren (figur 3). Disse omfatter indsamling af aerosolprøver på Station Nord i Grønland og Svalbard for at undersøge forekomsten af organosulfater i arktiske områder og i et finsk nåleskovsområde for at studere dannelsen i et miljø med høje emissioner af monoterpener. Desuden samarbejder vi med kolleger ved University of California, Berkeley og University of North Carolina om videreudvikling af analysemetoder og studier af dannelse af organosulfater i Californien.

Taksigelse

Tak til VILLUM FONDEN for økonomisk støtte til projektet.

E-mail adresse:
Marianne Glasius: glasius@chem.au.dk



Figur 3. På disse lokaliteter er der indsamlet aerosolprøver til analyse for organosulfater af isopen og monoaterpener.

Referencer

1. Goldstein, A.H., C.D. Koven, C.L. Heald and I.Y. Fung, Biogenic carbon and anthropogenic pollutants combine to form a cooling haze over the southeastern United States. 2009. 106, 8835-8840.
2. Hoyle, C.R., M. Boy, N.M. Donahue, J.L. Fry, M. Glasius, A. Guenther, A.G. Hallar, K.H. Hartz, M.D. Petters, T. Petaja, T. Rosenoern and A.P. Sullivan, A review of the anthropogenic influence on biogenic secondary organic aerosol. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011. 11, 321-343.
3. Glasius, M., A. la Cour and C. Lohse, Fossil and nonfossil carbon in fine particulate matter: A study of five European cities. Journal of Geophysical Research-Atmospheres, 2011. 116, D11302.
4. Guenther, A. et al., A global model of natural volatile organic compound emissions. J.Geophys.Res., 1995. 100, 8873-8892.
5. Surratt, J.D., Y. Gomez-Gonzalez, A.W.H. Chan, R. Vermeylen, M. Shahgholi, T.E. Kleindienst, E.O. Edney, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, W. Maenhaut, M. Claeys, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol. Journal of Physical Chemistry A, 2008. 112, 8345-8378.
6. Kristensen, K. and M. Glasius, Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring. Atmospheric Environment, 2011. 45, 4546-4556.



YARA PRAXAIR

Gas-teknologier med kant

Yara Praxair A/S tilbyder teknologier for anvendelse af nitrogen og ilt i farmaceutiske- og biotech industrier. Teknologierne, der ofte kan eftermonteres bestående udstyr, medfører: større proceskontrol, mindre omkostninger, større kapacitet og et mere ensartet produkt.

Fermentering

»Direkte Oxygen Injection« (DOI) giver en betydelig højere kapacitetsudnyttelse af ilt i aerobiske processer og er 1,5 til 2 gange mere effektiv end simpel iltberigelse.

Frysetørring

Med *ControlLyo™ Nucleation on Demand* introducerer Praxair en ny og unik teknologi til frysetørring, der forbedrer slutproduktets ensartethed og optimerer procestiden med op til 40%.

Reaktor køling

Forskellige teknologier der tilbyder, at du kan opnå meget lave temperaturer uden isdannelser, op til 25% reduceret batch tid og en helt præcis temperaturstyring.

Genvinding af opløsningsmidler

Unikke løsninger, der sikrer dig meget lave driftomkostninger, høj driftsikkerhed og samtidig en særdeles høj renhed i genvinding. Herudover er der mulighed for separering af sammenblandede opløsningsmidler, således at de kan genvindes.

Se det med dine egne øjne!
Bestil Praxair's informative video om *ControlLyo™* (se nedenfor).

Yara Praxair A/S er en del af Praxair Inc, en af verdens største gasproducenter, og er totalleverandør af diverse gasser, herunder special- og medicinske gasser, industrielle gasser samt tøris.

Du kan få yderligere oplysninger, herunder *ControlLyo™* -videoen hos:
Ole Jensen: Dir. Tlf. +45 4033 2927
Email: ole.jensen@yarapraxair.com

ControlLyo™
- et Praxair registreret varemærke

Yara Praxair A/S
Røde Banke 120
7000 Fredericia
Tlf. 7620 8800
www.yarapraxair.com