

Biogene Kohlenwasserstoffe und ihre Rolle in der Luftchemie – außer angenehmen Düften

Bei einem Sommerspaziergang durch den Nadelwald nehmen wir charakteristische Gerüche wahr – Terpene. Diese von Pflanzen emittierten Kohlenwasserstoffe (= biogene Kohlenwasserstoffe oder biogene VOC) werden als Duftstoffe auch Kosmetika und Reinigungsmitteln zugesetzt. Doch außer ihrem angenehmen Duft beeinflussen sie auch in einem besonderen Maße die Chemie der Atmosphäre.

Die Monoterpene ($C_{10}H_{16}$) bestehen aus zwei Isopren-Molekülen (C_5H_8). Die „Terpenoide“ werden aus Vorläufersubstanzen, die bei der Photosynthese entstehen, in den Nadeln und Blättern gebildet und direkt oder über Verdampfung aus Reservoirs in die Atmosphäre abgegeben. Am Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg werden im Rahmen des GAW Programms kontinuierliche Messungen der Konzentrationen von verschiedenen Monoterpenen und Isopren seit dem Jahr 2000 durchgeführt.

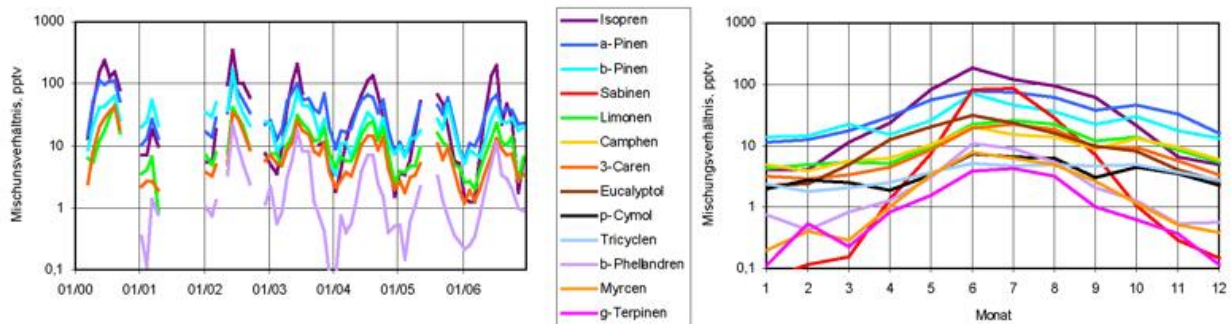


Abb. 1: Zeitreihen der Monatsmittelwerte (13:00 MEZ) ausgewählter Terpene und mittlere Jahrgänge (rechts)

Die Daten zeigen eine hohe Variabilität der Monatsmittel der Konzentrationen mit minimalen Konzentrationen im Winter von unter 10 ppt, häufig unter 1 ppt (parts per trillion= 10^{-12}), Höchstwerten im Sommer von bis zu 100 ppt, und deutlichen Unterschieden zwischen den verschiedenen Verbindungen. Die höchsten Konzentrationen wurden für die Monoterpene α -Pinen, β -Pinen, Sabinen und Limonen und für Isopren gemessen. Die

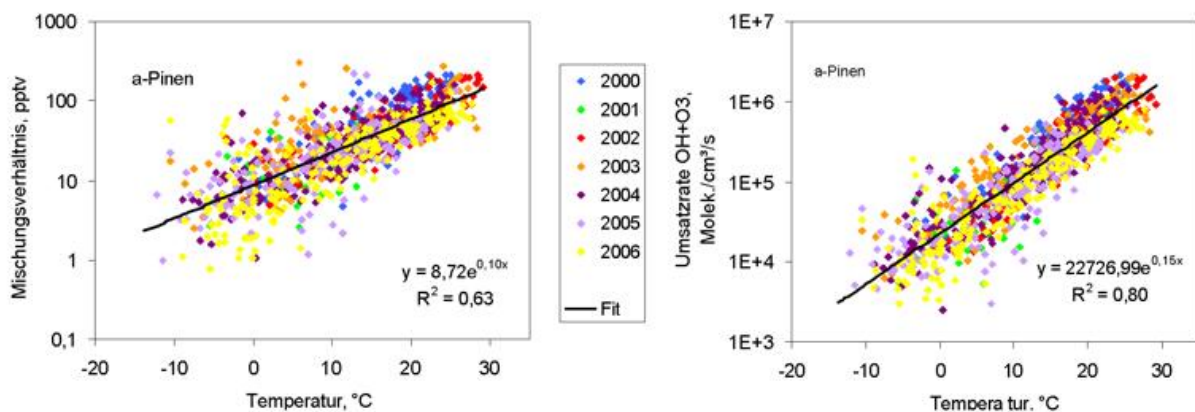


Abb. 2: Mischungsverhältnisse α -Pinen (13:00 MEZ) gegen Temperatur (links), und entsprechende Umsatzraten in Reaktionen von α -Pinen mit OH und Ozon (rechts)

meisten Monoterpene sind recht gut miteinander korreliert und ihre Mischungsverhältnisse hängen exponentiell von der Temperatur ab, was am Beispiel von α -Pinen in Abb. 2 gezeigt wird (s.a. GAW Brief 27). Noch besser ist die Korrelation, wenn anstelle der Mischungsverhältnisse die Umsatzraten der Terpene in Reaktionen mit OH-

Radikalen und Ozon betrachtet werden (OH und O₃ werden am MOHp kontinuierlich gemessen). In einer vereinfachten Erklärung gleichen die Senken (chemischer Abbau durch OH und O₃) die Quellen aus (Verdampfung als exponentielle Funktion der Temperatur). Somit ist der Umsatz der biogenen VOC durch einen einfachen meteorologischen Parameter, die Temperatur, zu beschreiben. Eine Klimaänderung mit steigenden Temperaturen lässt einen steigenden Einfluss der biogenen VOC auf die atmosphärische Chemie erwarten.

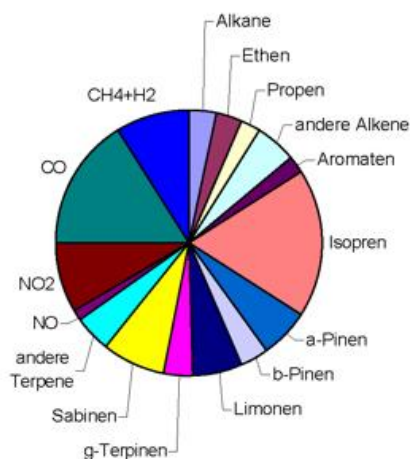


Abb. 3: Umsätze mit OH (Sommer, Mittag)

Anteil und sind wichtiger für chemische Prozesse als die wesentlich höher konzentrierten anderen Spurengase. Damit haben sie im Sommer eine herausragende Rolle bei der Ozonbildung, aber auch bei den zunehmend ins Bewusstsein rückenden Aerosolkonzentrationen (Feinstaub). Bei der atmosphärischen Oxidation der biogenen VOC entstehen u.a. teiloxidierte organische Verbindungen (z.B. Dicarboxylsäuren), die aufgrund ihres niedrigen Dampfdrucks an Aerosolen oder Oberflächen deponiert werden können. Addiert man die Masse an umgesetzten Kohlenwasserstoffen auf (Abb. 4) und nimmt an, dass ein Anteil von 1-10% davon in die Aerosolphase übergeht (Ergebnisse von Kammerexperimenten), ergibt sich ein Massenfluss von 0.02-0.2 µg/m³/h. Nimmt man weiterhin für das gebildete sekundäre organische Aerosol (SOA) einen Sauerstoff-Massenanteil von 50% an und eine Bildung über einen Zeitraum von 6 Stunden (photochemisch aktive Zeit des Tages), ergibt sich eine photochemische SOA Tagesproduktion von 0.2-2.5 µg/m³. Am MOHp wurden im Rahmen der HAZE Kampagne (Hock et al., ACP, 2008) tatsächlich Zahlen in dem Bereich gefunden: mit Aerosol-Massenspektrometrie wurde ein mittlerer Massenzuwachs von SOA von ca. 1 µg/m³ zwischen 9 und 17:00 gefunden, bei einer mittleren SOA-Masse von 3,3 µg/m³ und Gesamtmasse von 6,6 µg/m³ (alles PM1). Somit tragen die biogenen VOC signifikant zur Aerosolmasse bei und beeinflussen Strahlungsbilanz, Wolkenbildung, und Klima. Im Gegensatz zu dem gezeigten klaren Einfluss auf die Partikelmasse ist ein direkter Einfluss auf die Partikelneubildung zweifelhaft. Der Jahresgang der Häufigkeit von Tagen mit Bildungsereignissen neuer ultrafeiner Partikel (3-11 nm) (Abb. 4 (unten) in 3 „Event“-Klassen mit Anzahlkonzentrationen der 3-11 nm Partikel entsprechend der Abbildungslegende) ist mit seinem klaren Maximum im Frühjahr und Minimum im Sommer gegenläufig zu den Umsatzraten der biogenen VOC mit Maximum im Sommer und Minimum im Winter.

Wie groß ist nun der Einfluss der biogenen VOC? Die Mischungsverhältnisse (ppt-Bereich) sind extrem niedrig verglichen mit anderen Spurengasen in der Atmosphäre wie z.B. NO₂ (typisch 2 ppb, ppb=parts per billion=10⁻⁹), CO (150 ppb) oder Methan (1800 ppb). Dennoch spielen die biogenen VOC aufgrund ihrer enormen Reaktivität eine herausragende Rolle für atmosphären-chemische Prozesse, die sich anhand des Anteils an den chemischen Umsetzungen in der Atmosphäre mit OH-Radikalen (Abb. 3) darstellen lässt. Hierbei wurde vereinfachend angenommen, dass die Reaktionsprodukte von VOC nach der initialen Reaktion mit OH noch 1-2 weitere Reaktionen mit OH durchlaufen, also im Mittel 2,5 Reaktionen mit OH pro VOC Molekül. Im Sommer dominieren die biogenen Kohlenwasserstoffe die Umsetzungen (Summe: 4,5 · 10⁷ Moleküle/cm³/s) mit etwa 50%

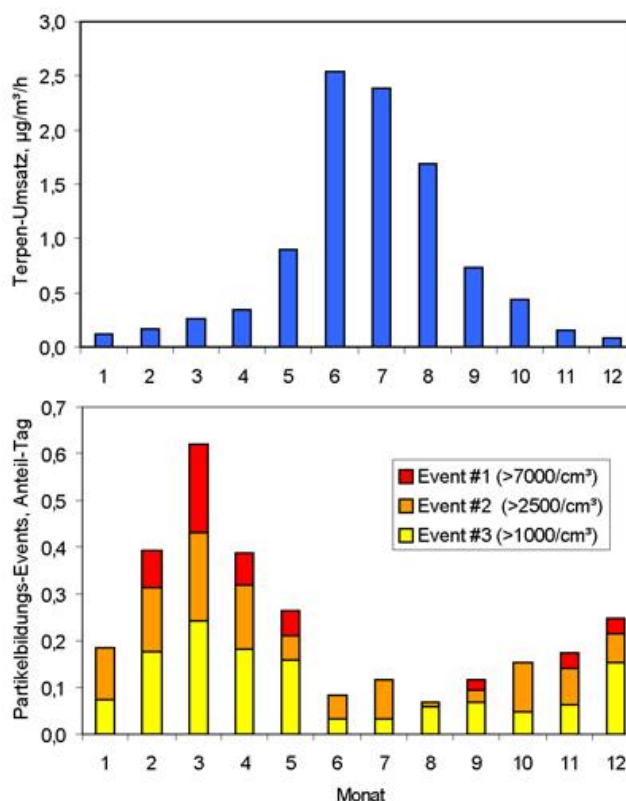


Abb. 4: Jahresgang der Massen-Umsatzraten der biogener VOC und der Häufigkeit von Partikelbildungsereignissen (unten)