



Duften af nåletræer skyldes bl.a. monoterpener f.eks.  $\alpha$ -pinen og  $\beta$ -pinen. Disse forbindelser er meget reaktive i luft, og oxidationsprodukterne kan give partikeldannelse under meget rene forhold eller massetilvækst af eksisterende aerosoler.

# Grantræer eller luftforurening - hvad betyder mest for organiske aerosoler i luft

**Organiske aerosoler findes i luften overalt på Jorden, men det er stadig uklart præcist hvordan de dannes og omsættes, samt hvor stor betydning de har for klimaet**

*Af Marianne Glasius, lektor, Kemisk Institut, Aarhus Universitet*

Indenfor de seneste år har man opdaget at spillet mellem organiske forbindelser fra naturlige og menneskeskabte udslip, atmosfære og klima er mere kompliceret end man troede, bl.a. ved opdagelsen af nye reaktionsmekanismer og nye polymere strukturer i partikler.

## Organiske aerosoler i luft

Organiske forbindelser udgør 20-40 % af massen af fine aerosoler (partikler med en diameter mindre end  $2,5 \mu\text{m}$ ) i luft, i både forurenede og mere uberørte områder i Europa<sup>1</sup>. Den resterende del af massen består hovedsageligt af uorganiske salte, såsom ammoniumsulfat, ammoniumnitrat og havsalt, og sod.

Organiske aerosoler kan enten være primære dvs. fra direkte kilder (typisk planterester, pollen, og direkte partikeludslip fra menneskeskabte kilder) eller de kan være sekundære, dvs. dannet i atmosfæren ved fotokemisk oxidation af flygtige organiske forbindelser. En del af oxidationsprodukterne er mindre flygtige end udgangsstofferne og bidrager til dannelse eller massetilvækst af aerosoler. Disse kaldes generelt for sekundære organiske aerosoler (SOA), og man ved nu at SOA findes overalt i den nederste del af atmosfæren. Men der mangler meget viden, før man præcist kan beskrive spillet mellem naturlige og menneskeskabte kilder til SOA.

## Naturlige og menneskeskabte kilder til VOC

Flygtige organiske forbindelser ("volatile organic compounds", forkortet VOC) kan stamme fra både naturlige og menneskeskabte kilder. De naturlige kilder til VOC er typisk træer og planter, som udsender VOC i store mængder, specielt i tropen hvor der både er en stor omsætning og stor fordampning, mens kilderne på vore breddegrader bl.a. er nåletræer. Nåletræer udsender især monoterpener, som er substituerede cykliske alkener med den generelle sammensætning  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  (Figur 2). Disse flygtige forbindelser er med til at give nåletræerne deres velkendte duft. Der er flere teorier for årsagen til at nåletræer producerer monoterpener, og undersøgelser tyder bl.a. på at de udsendes i større grad som reaktion på insektangreb<sup>2</sup>. Oxidation af monoterpener giver dannelse af SOA i laboratoriestudier og det har været muligt at identificere en del af oxidationsprodukterne som multifunktionelle syrer og hydroxy-forbindelser<sup>3</sup>.

De menneskeskabte kilder til VOC er typisk udslip fra forbrænding af fossile brændsler og biomasse til energiproduktion og transport. Brande antændt af mennesker i naturen og på landbrugsområder befinder sig i et grænseområde mellem naturlige og menneskeskabte kilder, men henregnes ofte som menneskeskabte.

På verdensplan udsender naturlige kilder en større mængde flygtige organiske forbindelser til atmosfæren end menneske-

## C. I-Analyse

Gasanalyse – Gasalarmer – CEM systemer – Rådgivning – Service – Nanopartikler – Aerosoler - IAQ

### Håndholdt

Røggasanalytator Madur 12/12-Plus

Standard O<sub>2</sub>-CO måling

Optioner NO-SO<sub>2</sub> & Sod

Øvrige malinger:

Temperatur-proces & omgivelse

Tryk-differenstryk- flowmåling- rH

Beregning af CO<sub>2</sub> samt alle relevante

Forbrændingsparameter

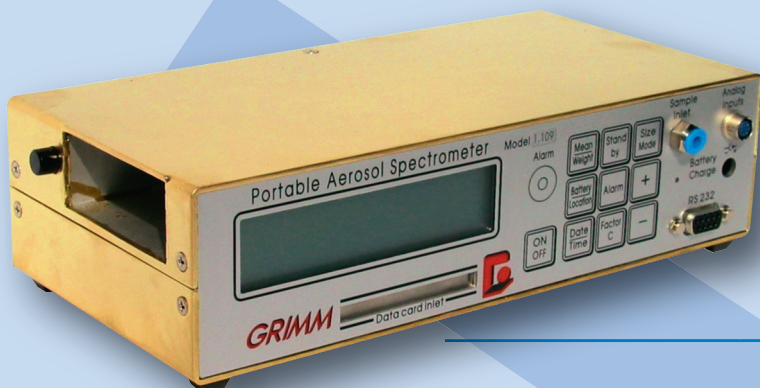
Udlæsning af diverse kurver. Lagring af op til 16 målinger

IR dataoverførsel samt kraftfuldt PC program for instrument

indstillinger

Og data kommunikation.

Priser fra 6.800,-



### Grimm-Spectrometer

- Transportabel
- Måling i real time
- Data udlæsning i µg/m<sup>3</sup>, partikler/liter (P/I), (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1.0</sub>)
- On-line måling, med datalogger
- Windows baseret software
- Vægt kun 2,5 kg

### Servomex 4100

Trace gasanalytator

Samtidig måling af op til 4 gasser

FDA valideret for medicinsk ilt & nitrogen

Europæisk pharmacopoeia compliant

FM/CSA godkendt for – proces kontrol



### Aeroqual IAQ gasanalytatorer

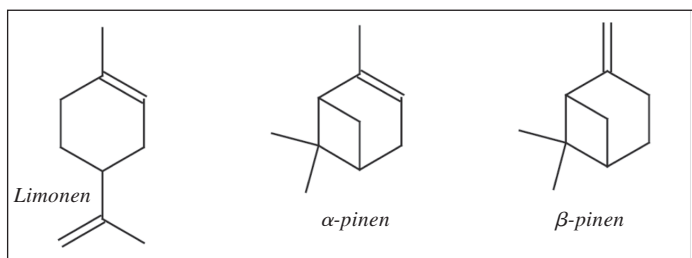
Stationære & håndholdte

For måling af bl.a. O<sub>3</sub>-VOC-CO<sub>2</sub>-rH-temperatur

Data logger 8000 pkt.

PC software og meget mere

Priser fra 5.900,-



Limonen udsendes fra f.eks. appelsintræer (og findes desuden i rengøringsmidler der dufter af »citronfrisk«). Nåletræer udsender bl.a.  $\alpha$ -pinen og  $\beta$ -pinen.

skabte kilder. Det er derfor vigtigt at forstå omsætningen af naturlige VOC i atmosfæren og samspillet med den menneskeskabte forurening. Fotokemisk oxidation af VOC fra naturlige kilder er ofte hurtigere end fotokemisk oxidation af VOC fra menneskeskabte kilder, idet naturlige VOC typisk er mere reaktive og dermed har en kortere levetid i atmosfæren. Reaktionsprodukterne kan bidrage til mængden af SOA i luft.

## Overraskende kilder til SOA

Beskrivelsen af dannelse og omdannelse af SOA er utilstrækkeligt kendte, og målinger tyder på at dannelse af SOA er langt større end modellerne i dag kan forklare.

Et eksempel på problematikken illustreres af nye opdagelser af isoprens kemi i luft. Isopren (2-methyl 1,3-butadien) er den vigtigste naturlige VOC (bortset fra metan), da der udsendes



I "Kulstofprojektet" (ledet af Katherine Richardson, KU) blev der opsamlet aerosolprøver på Galathea 3. En high-volume sampler suger ca. 800 L luft pr. minut gennem et kvarts-filter, og der skal opsamles i flere døgn for at få materiale nok. Disse filtre analyseres nu for organiske sporforbindelser på Danmarks Miljøundersøgelser og AU.

så store mængder som 500 Tg pr år. Tidligere målinger har ikke tydet på at oxidationsprodukter af isopren bidrager væsentligt til SOA, men man har for nyligt fundet ud af, at omkring to procent omdannes til SOA. Pga. de store mængder isopren der udsendes, har selv en lille ændring i vores forståelse af omsætningen en stor betydning for modellernes nøjagtighed i forhold til målinger<sup>4</sup>.

## Polymere strukturer

Man har for nyligt påvist at der dannes polymere strukturer i aerosoler<sup>5</sup>. Disse polymere strukturer kaldes også humuslignende forbindelser, da de ligesom humusstoffer i jord har en meget kompliceret struktur og sammensætning. De kan desuden give en brun-farvning af partiklerne, hvilket kan have betydning for refleksion af sollys (den direkte klimaeffekt af aerosoler). Heterogene processer menes at have betydning for dannelse af polymere strukturer. Det er vigtigt at få mere viden om dannelse af disse forbindelser og deres betydning for kemiske reaktioner i partikler. Dette har betydning for forståelsen af atmosfærekemiske processer og dermed også vores forståelse af partiklers klimaeffekter.

## Klimaeffekter af aerosoler

Aerosoler har både direkte og indirekte klimaeffekter. De direkte klimaeffekter skyldes aerosolers absorption, spredning og emission af stråling. De indirekte klimaeffekter skyldes aerosolers påvirkning af dannelse og levetid af skyer, hvilket også påvirker jordens strålingsbudget. Det er gennem de seneste år lykkedes at få en bedre forståelse af samspillet mellem aerosoler og klima, men der mangler stadig meget viden, før man give en nøjagtig beskrivelse af aerosolers klimaeffekter.

## Nye studier af organiske aerosoler

På AU er vi i gang med at etablere et nyt laboratorium til avancerede analyser af organiske aerosoler. Her skal HPLC koblet til et quadrupol-time-of-flight massespektrometer anvendes i samarbejde med danske og internationale forskergrupper til at studere den kemiske sammensætning af organiske aerosoler. Disse aerosolprøver indsamles enten i udendørs luft (Figur 3) eller ved laboratoriestudier, hvor udvalgte VOC oxideres, hvorefter reaktionsprodukterne opsamles og identificeres. Undersøgelserne skal bidrage til at besvare det indledende spørgsmål – om det er naturlige eller menneskeskabte kilder der betyder mest for mængden af organiske aerosoler i luft.

Marianne Glasius: [glasius@chem.au.dk](mailto:glasius@chem.au.dk)

## Referencer

- Putaud, J. P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M. C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., og Wiedensohler, A. (2004): A European aerosol phenomenology 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595.
- A. Priemé, T.B. Knudsen, M. Glasius og S. Christensen (2000) Herbivory by the weevil, *Strophosoma melanogrammus*, causes several-fold increase in emission of monoterpenes from young Norway spruce (*Picea abies*), *Atmospheric Environment*, 34, 711-718.
- M. Glasius, M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N.R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias og B.R. Larsen (2000) Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environmental Science and Technology*, 34, 1001.
- A. van Donkelaar, R.V. Martin, R.J. Park, C.L. Heald, T.-M. Fu, H. Liao og A. Guenther (2007) Model evidence for a significant source of secondary organic aerosol from isoprene. *Atmospheric Environment*, 41, 1267–1274
- M. Kalberer et al., (2004) Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659.