

## Alltags- und Umweltchemie

*Vorlesung*

# *Chemie der Atmosphäre*

*Prof. Dr. Thorsten Hoffmann*

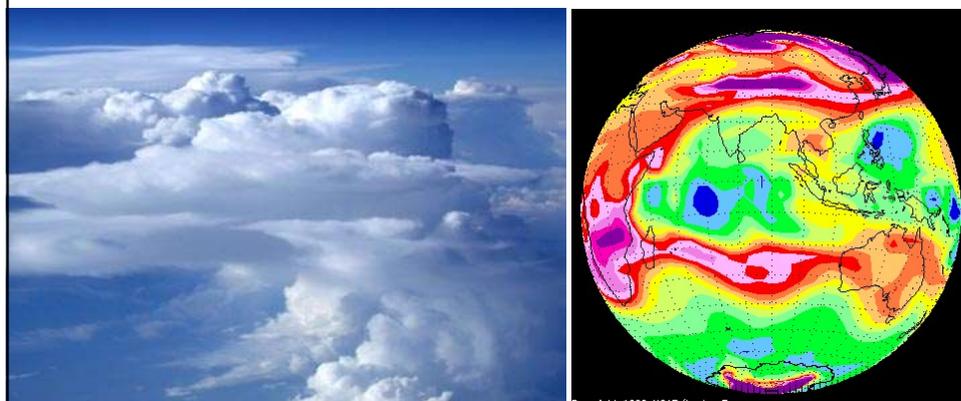
Institut für Analytische und Anorganische Chemie

Johannes Gutenberg Universität Mainz

Januar 2020

*Teil I*

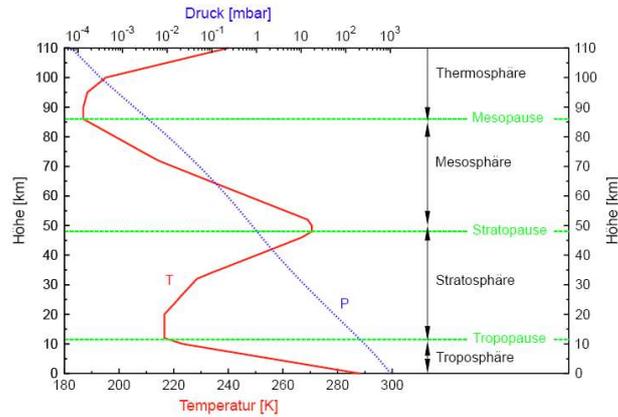
## Gasphasenprozesse



## Einführung in die Chemie und Physik der Atmosphäre

### Aufbau der Atmosphäre

U.S. Standard Atmosphäre 1976



**Abbildung 1-1:** Aufbau der Atmosphäre. Auf der linken Seite ist der Verlauf von Temperatur (rot durchgezogene Linie) und Druck (blau gepunktete Linie) als Funktion der Höhe für die U.S. Standard Atmosphäre von 1976 aufgetragen. Letztere wird als einheitliche Referenz in vielen Atmosphärenmodellen eingesetzt. Auf der rechten Seite sind die einzelnen Stockwerke der Atmosphäre aufgetragen. Sie werden durch die sogenannten Pausen (grün gestrichelt) getrennt, die durch Minima bzw. Maxima im Temperaturverlauf definiert sind.

**Tabelle 1.4: Die Stockwerke der Atmosphäre**

<b>Troposphäre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• von Erdoberfläche bis ~8–18 km (abhängig von Jahreszeit und Breitengrad: Pol ~8 km, Äquator ~18 km)</li> <li>• Temperaturabfall mit der Höhe (mit Abstand zur sonnengewärmten Erdoberfläche)</li> <li>• sehr gute vertikale Durchmischung</li> <li>• "Wetter"</li> <li>• Troposphäre wird noch unterteilt, siehe unten</li> </ul>
<b>Tropopause</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturminimum</li> </ul>
<b>Stratosphäre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• von Tropopause bis ~45–50 km</li> <li>• Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption von UV-Strahlung in der Ozonschicht)</li> <li>• geringe vertikale Durchmischung</li> </ul>
<b>Stratopause</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Temperaturmaximum</li> </ul>
<b>Mesosphäre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• von Stratopause bis ~80–90 km</li> <li>• Temperaturabfall mit der Höhe</li> </ul>
<b>Mesopause</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• kältester Punkt in der Atmosphäre</li> </ul>
<b>Thermosphäre</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• oberhalb der Mesopause</li> <li>• Temperaturanstieg mit der Höhe (durch Absorption kurzwelliger Strahlung durch <math>N_2</math> und <math>O_2</math>)</li> </ul>

**Troposphäre und Stratosphäre stellen zusammen etwa 99,9 % der Gesamtmasse der Atmosphäre dar!**

Tabelle 1.2: Zusammensetzung der Luft.

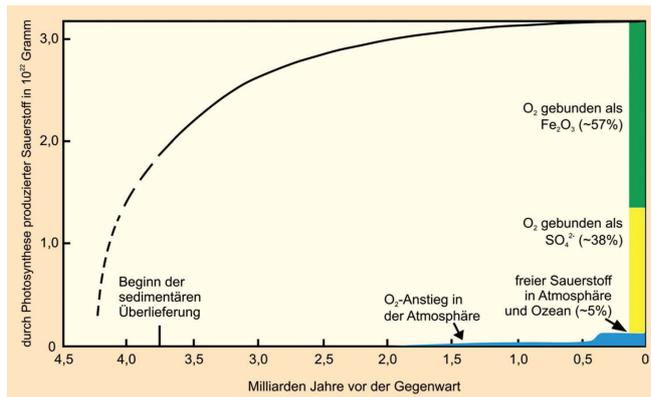
Gas	Molare Masse [g mol <sup>-1</sup> ]	Mischungsverhältnis <sup>‡</sup>		Partialdruck bei 288,15 K und 1013,25 mbar [mbar]	Anzahl Moleküle bei 288,15 K und 1013,25 mbar [cm <sup>-3</sup> ]	Hauptquellen und Anmerkungen <sup>†</sup>
		[mol mol <sup>-1</sup> ] <sup>*</sup>	[mol mol <sup>-1</sup> ] <sup>*</sup>			
Stickstoff	N <sub>2</sub>	28.013	0,78084 = 78,1 %	791,2	2,0 · 10 <sup>19</sup>	Biologisch
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	31,999	0,209476 = 20,9 %	212,3	5,3 · 10 <sup>18</sup>	Biologisch
Argon	Ar	39,948	9,34 · 10 <sup>-3</sup> = 0,9 %	9,5	2,4 · 10 <sup>17</sup>	Inert
Neon	Ne	20,179	1,818 · 10 <sup>-5</sup> = 18,2 ppm	1,8 · 10 <sup>-2</sup>	4,6 · 10 <sup>14</sup>	Inert
Krypton	Kr	83,800	1,1 · 10 <sup>-6</sup> = 1,1 ppm	1,1 · 10 <sup>-3</sup>	2,8 · 10 <sup>13</sup>	Inert
Xenon	Xe	131,300	9 · 10 <sup>-8</sup> = 90 ppb	9,1 · 10 <sup>-5</sup>	2,3 · 10 <sup>12</sup>	Inert
Helium	He	4,003	5,24 · 10 <sup>-6</sup> = 5,2 ppm	5,3 · 10 <sup>-3</sup>	1,3 · 10 <sup>14</sup>	Inert
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	44,010	3,6 · 10 <sup>-4</sup> = 360 ppm	3,6 · 10 <sup>-1</sup>	9,2 · 10 <sup>15</sup>	Anthropogen, Biogen
Methan	CH <sub>4</sub>	16,043	1,7 · 10 <sup>-6</sup> = 1,7 ppm	1,7 · 10 <sup>-3</sup>	4,3 · 10 <sup>13</sup>	Anthropogen, Biogen
Kohlenmonoxid	CO	28,010	5 · 10 <sup>-8</sup> – 2 · 10 <sup>-7</sup> = 50–200 ppb	5 · 10 <sup>-5</sup> – 2,0 · 10 <sup>-4</sup>	1,3 · 10 <sup>12</sup> – 5,1 · 10 <sup>12</sup>	Anthropogen, Chemisch
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	2,016	5,5 · 10 <sup>-7</sup> = 550 ppb	5,6 · 10 <sup>-4</sup>	1,4 · 10 <sup>13</sup>	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Lachgas	N <sub>2</sub> O	44,013	3,1 · 10 <sup>-7</sup> = 310 ppb	3,1 · 10 <sup>-4</sup>	7,9 · 10 <sup>12</sup>	Anthropogen, Biogen
Stickstoffmonoxid	NO	30,006	10 <sup>-12</sup> – 10 <sup>-8</sup> = 1 ppt–10 ppb	10 <sup>-9</sup> – 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>7</sup> – 2,6 · 10 <sup>11</sup>	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Stickstoffdioxid	NO <sub>2</sub>	46,006	10 <sup>-12</sup> – 10 <sup>-8</sup> = 1 ppt–10 ppb	10 <sup>-9</sup> – 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>7</sup> – 2,6 · 10 <sup>11</sup>	Anthropogen, Biogen, Chemisch
Ozon (trop.)	O <sub>3</sub>	47,998	10 <sup>-8</sup> – 5 · 10 <sup>-7</sup> = 10–500 ppb	10 <sup>-5</sup> – 5,1 · 10 <sup>-4</sup>	2,6 · 10 <sup>11</sup> – 1,3 · 10 <sup>13</sup>	Chemisch
Ozon (strat.)	O <sub>3</sub>		5 · 10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-5</sup> = 0,5–10 ppm	5,1 · 10 <sup>-4</sup> – 1 · 10 <sup>-2</sup>	1,3 · 10 <sup>13</sup> – 2,6 · 10 <sup>14</sup>	Chemisch
Ammoniak		17,031	10 <sup>-11</sup> – 10 <sup>-9</sup> = 10 ppt–1 ppb	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>8</sup> – 2,6 · 10 <sup>10</sup>	Biogen
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34,015	10 <sup>-10</sup> – 10 <sup>-8</sup> = 0,1–10 ppb	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-5</sup>	2,6 · 10 <sup>9</sup> – 2,6 · 10 <sup>11</sup>	Chemisch
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> O	30,026	10 <sup>-10</sup> – 10 <sup>-9</sup> = 0,1–1 ppb	10 <sup>-7</sup> – 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>9</sup> – 2,6 · 10 <sup>10</sup>	Chemisch
Schwefeldioxid	SO <sub>2</sub>	64,065	10 <sup>-11</sup> – 10 <sup>-9</sup> = 10 ppt–1 ppb	10 <sup>-8</sup> – 10 <sup>-6</sup>	2,6 · 10 <sup>8</sup> – 2,6 · 10 <sup>10</sup>	Anthropogen, Chemisch, Vulkanisch
Wasser	H <sub>2</sub> O	18,015	stark variabel			Wasserkreislauf
Σ Gase = Luft	M <sub>L</sub> = 28,964	1,0	= 100 %	1013,25	2,55 · 10 <sup>19</sup>	

M<sub>L</sub> ist die molare Masse von Luft.

\* bedeutet mol Gas pro mol Luft = Moleküle Gas pro Luftmoleküle = Partialdruck Gas pro Gesamtdruck.

† Quellen: Seinfeld und Pandis [1997]; Brasseur, Orlando, und Tyndall [1999]

### Entwicklung des irdischen Sauerstoffs seit der Entstehung der Erde vor 4,5 Milliarden Jahren



#### Ursache der Sauerstoffzunahme: biogen durch Photosynthese

Problem: höhere organische Moleküle sowie Biomoleküle wie Aminosäuren und Proteine, wurden in der frühen Atmosphäre durch die energiereiche Sonnenstrahlung (keine Ozonschicht) photolysiert.

Daher entstanden erste Organismen wahrscheinlich im Wasser (photosynthetisierende Purpurbakterien – Schutz vor der kurzwelligen Sonnenstrahlung durch Wasser). Erst nachdem die Erdatmosphäre genügend Sauerstoff angesammelt hatte und das Ozon als UV-Schutzfilter aufgebaut war, konnten sich terrestrische Pflanzen ausbreiten.

Aus: *Chemie über den Wolken*. Reinhard Zellner · Copyright © 2011 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim · ISBN: 978-3-527-32651-8

## Atmosphärischer Transport

### Temperaturinversion

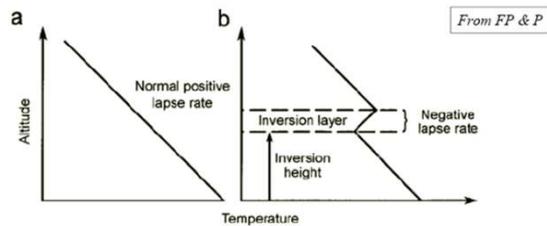


FIGURE 2.18 Variation of temperature with altitude within the troposphere: (a) normal lapse rate; (b) change in lapse rate from positive to negative, characteristic of a thermal inversion.

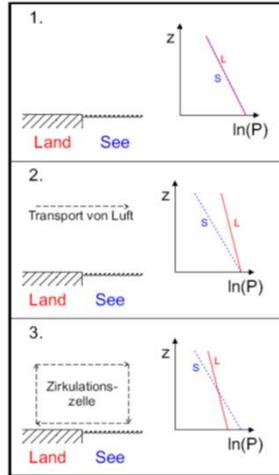
## Atmosphärischer Transport

### Temperaturinversion



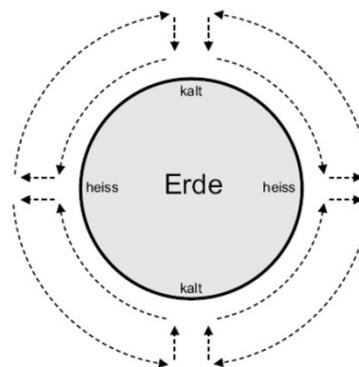
Blick vom Lerchenberg (Mainz) in Richtung Frankfurt (20 Januar 2017; 12 Uhr)

## Atmosphärischer Transport



**Abbildung 3-1:** Entstehung einer lokalen Zirkulationszelle am Beispiel von Land- und Seewind.  
 1. Über Land und See herrschen die gleichen Bedingungen.  
 2. An einem sonnigen Tag heizt sich das Land schneller auf als das Meer..

## Atmosphärischer Transport



**Abbildung 3-2:** Modell der globalen Zirkulation nach Hadley. Nach diesem Modell bauen sich Zirkulationszellen wie im Falle des Land-/Seewinds aus, da die Pole kälter und die Tropen wärmer sind. Das Modell vermag das Aufsteigen von Luftmassen in den Tropen und damit das Auftreten der innertropischen Konvergenzzone zu erklären.

## Atmosphärischer Transport

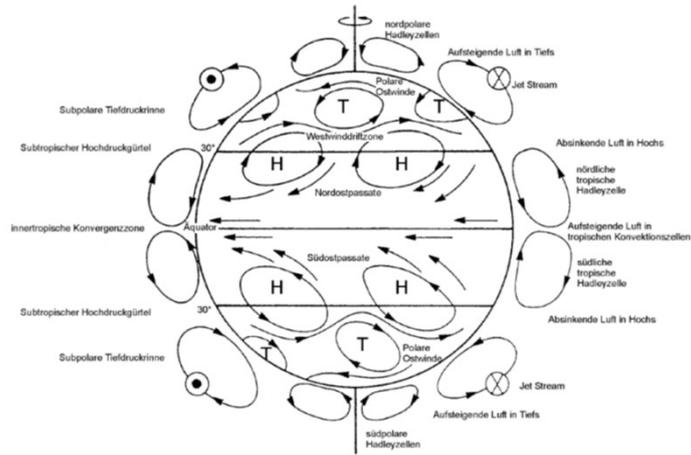


Abbildung 3-3: Tatsächlich beobachtete mittlere globale Zirkulation. Diese ist viel komplizierter als das einfache Modell von Hadley. Die tropische Zirkulationszelle reicht nicht bis zu den Polen sondern nur etwa bis jeweils zum 30. Breitengrad. Man erkennt den Aufbau mehrerer Zirkulationszellen sowie viele horizontale (nicht in Nord-Süd-Richtung verlaufende) Luftströmungen.

## Atmosphärischer Transport und Chemie

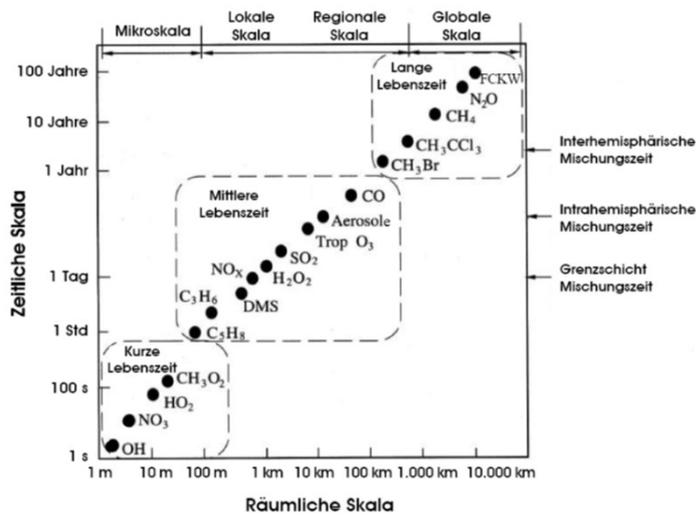
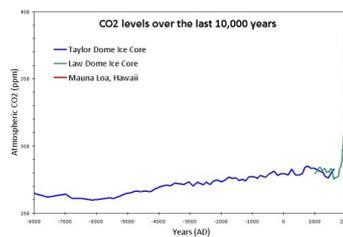
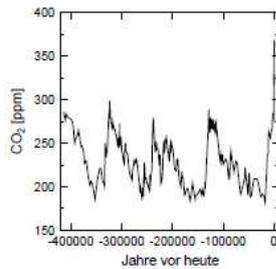


Abbildung 5-2: Skizze zur Verbreitung verschiedener Spurenstoffen in Abhängigkeit ihrer chemischen Lebenszeit in der Atmosphäre. Während sich kurzlebige Stoffe ( $\tau \lesssim 1$  h) nur auf einer Skala von maximal wenigen hundert Metern verbreiten, können sich langlebige Stoffe ( $\tau \gtrsim 1$  Jahr) global ausbreiten.

## Wissenschaftliche Themen der Atmosphärenforschung

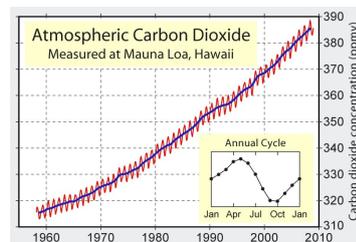
- London smog
  - Primary pollutants
- Photochemical (“LA”) smog
- Global tropospheric pollution
- Particles
  - Health
  - Visibility
- Acid deposition
- Stratospheric ozone depletion
- Global climate change

## Klima und Treibhauseffekt



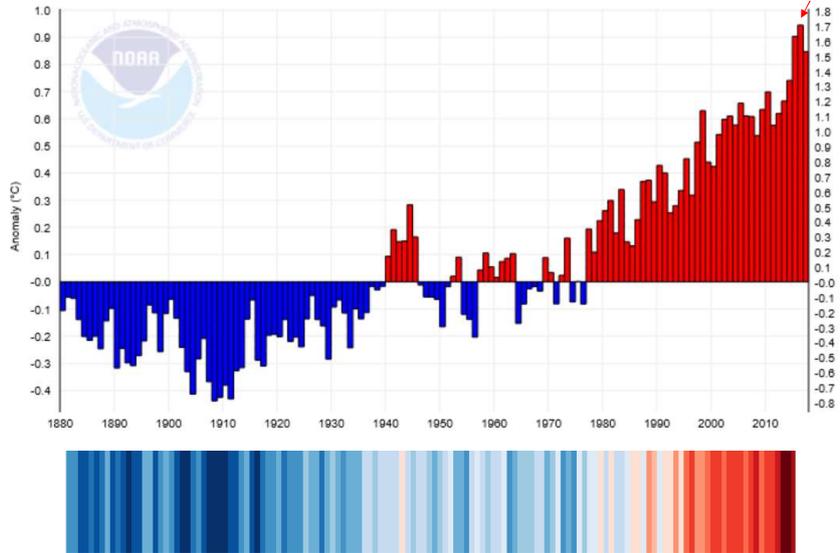
Zeitliche Entwicklung der atmosphärischen Konzentration von CO<sub>2</sub> auf verschiedenen Zeitskalen.

Die historischen Daten gehen auf Messungen von Eisbohrkernen zurück, die neueren Daten auf direkte Messungen. Die periodischen jahreszeitlichen Schwankungen der CO<sub>2</sub>-Konzentration in Mauna Loa spiegeln den Jahresgang der Vegetation wieder, d.h. die starke Aufnahme von CO<sub>2</sub> im Frühling und die Abgabe von CO<sub>2</sub> im Herbst.



## Klima und Treibhauseffekt

Global Land and Ocean Temperature Anomalies, January-December 2016



## Klima und Treibhauseffekt

### Twelve Warmest Years (1880–2016)

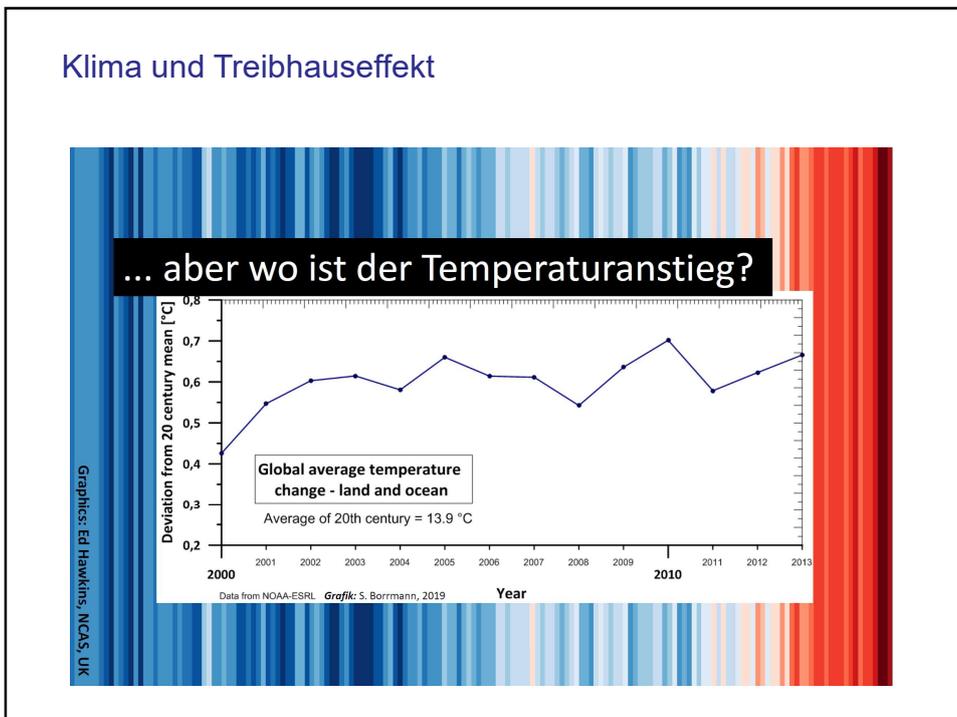
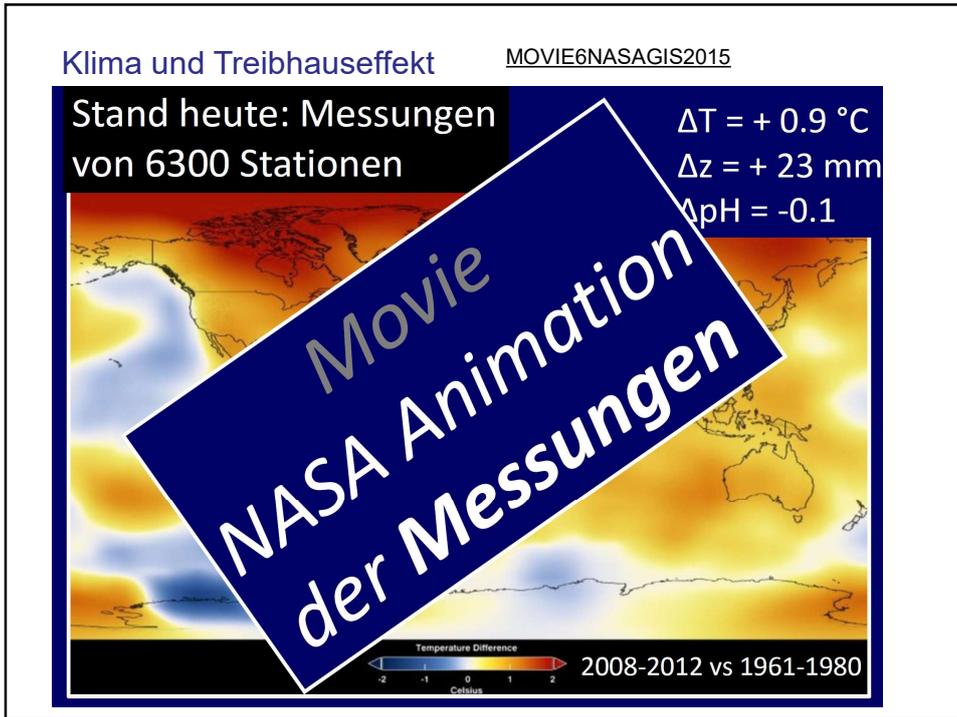
The following table lists the global combined land and ocean annually-averaged temperature rank and anomaly for each of the 12 warmest years on record (2003, 2006, and 2007 tie as 10<sup>th</sup> warmest).

RANK 1 = WARMEST PERIOD OF RECORD: 1880–2016	YEAR	ANOMALY °C	ANOMALY °F
1	2016	0.94	1.69
2	2015	0.90	1.62
3	2014	0.74	1.33
4	2010	0.70	1.26
5	2013	0.67	1.21
6	2005	0.66	1.19
7	2009	0.64	1.15
8	1998	0.63	1.13
9	2012	0.62	1.12
10 (tie)	2003	0.61	1.10
10 (tie)	2006	0.61	1.10
10 (tie)	2007	0.61	1.10

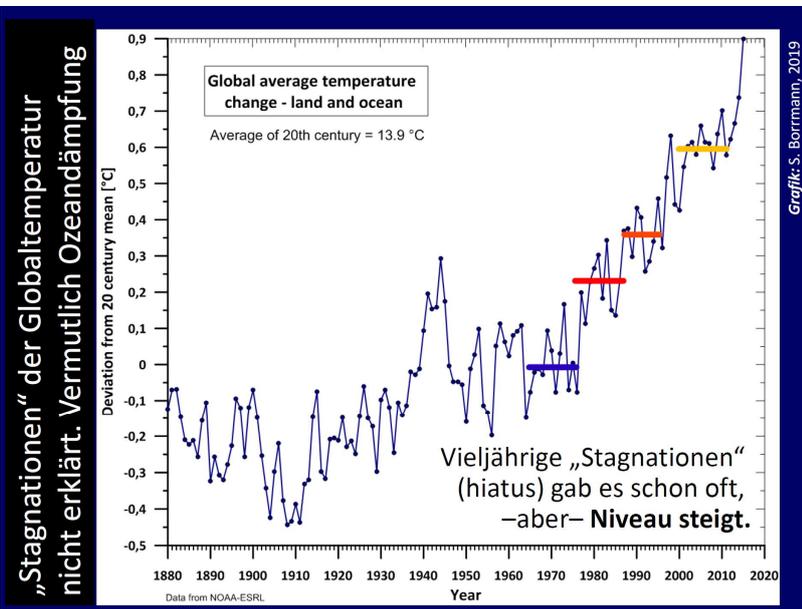


Quelle: NASA.gov

<https://svs.gsfc.nasa.gov/4435>



## Klima und Treibhauseffekt



## Klima und Treibhauseffekt

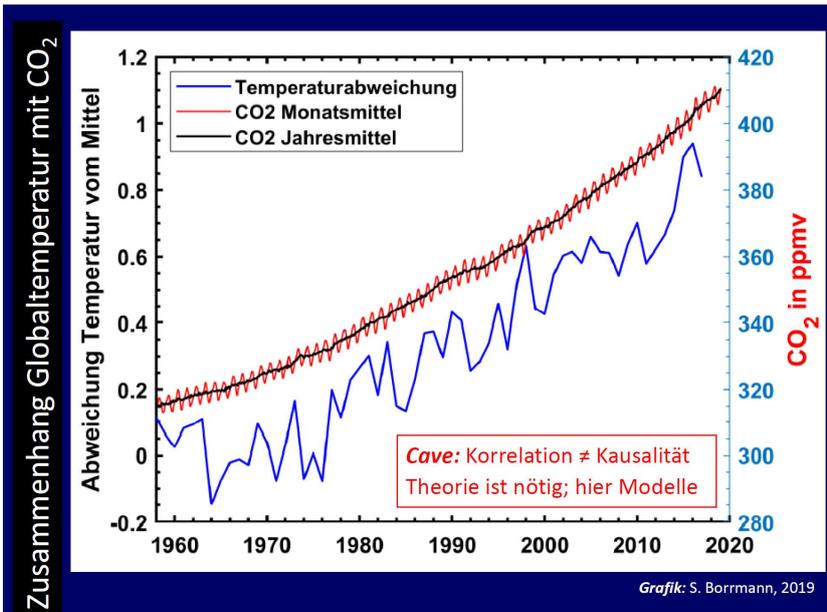
- \* Nordhemisphäre: 1993-2018 wärmste 25 Jahr-Periode seit 1400 Jahren.
- \* 2005 -2018 global wärmste Dekade seit 1850. 2019 ist auf gutem Weg dazu zu passen.
- \* Konzentrationen an CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O heute so hoch, wie seit 800 000 Jahren nicht.
- \* CO<sub>2</sub> Anstieg seit der vorindustriellen Zeit > 40%
- \* Ozeane haben etwa 1/3 der anthropogenen CO<sub>2</sub> Emissionen aufgenommen. Dabei angesäuert pH Wert global 0,1 abgenommen.

IPCC 2018 Ergebnisse

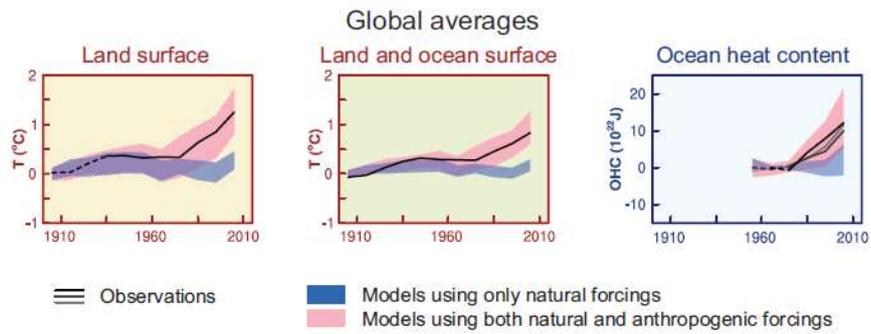
Klima und Treibhauseffekt



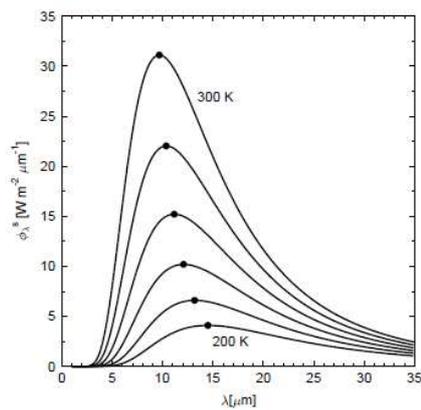
Klima und Treibhauseffekt



## Klima und Treibhauseffekt

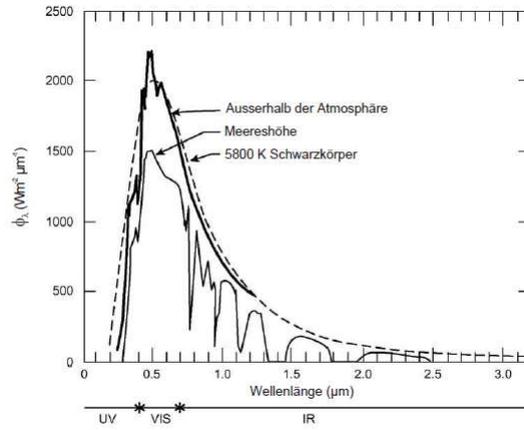


## Klima und Treibhauseffekt



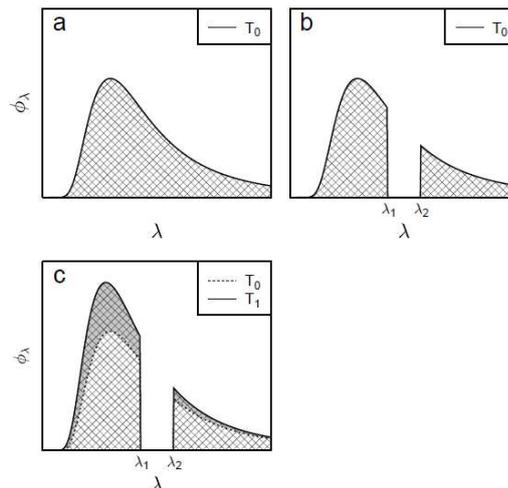
Emission von Strahlung durch einen schwarzen Körpers bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Wellenlänge. Aufgetragen ist der Strahlungsleistungsfluss pro Wellenlängen-interval [ $\text{Wm}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$ ] als Funktion der Wellenlänge [in  $\mu\text{m}$ ].

## Klima und Treibhauseffekt



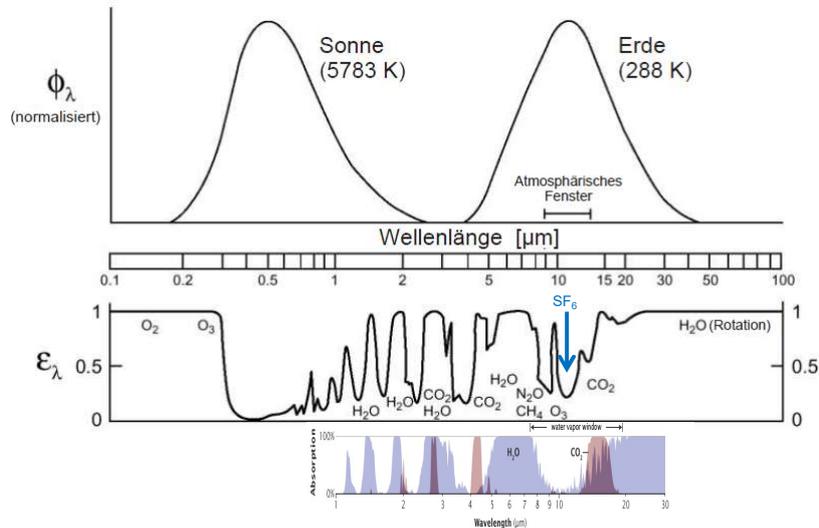
Das Spektrum der Sonne (aufgetragen als wellenlängenabhängiger Strahlungsleistungsfluss, wie man es am Erdboden und ausserhalb der Atmosphäre misst. Zum Vergleich ist das Spektrum eines schwarzen Körpers bei Sonnentemperatur (etwa 5800 K) gezeigt.

## Klima und Treibhauseffekt



Eine vereinfachte schematische Erklärung des Treibhauseffekts. (a) Die Erde strahlt angenähert wie ein schwarzer Körper bei einer Temperatur  $T_0$  eine bestimmte Leistung (schraffierte Fläche) aus. In (b) wird die Emission durch Absorption der Atmosphäre zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  vollständig verhindert. Die abgestrahlte Leistung ist deshalb kleiner als in (a). Deshalb erwärmt sich die Erde so lange, bis sie die Temperatur  $T_1$  in (c) erreicht hat. Nun strahlt sie die gleiche Leistung wie in (a) aus, indem sie in den Wellenlängenbereichen  $< \lambda_1$  und  $> \lambda_2$  mehr Leistung abstrahlt. Die atmosphärische Absorption hat also dazu geführt, dass sich die Erdoberfläche von  $T_0$  auf  $T_1$  erwärmt hat. Dies ist das physikalische Grundprinzip des Treibhauseffekts.

## Klima und Treibhauseffekt



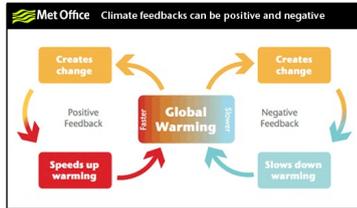
Absorptionseffizienz der Atmosphäre als Funktion der Wellenlänge (unten). Man erkennt, dass die Atmosphäre beim Maximum der Sonnenstrahlung (ca.  $\lambda$  0.5  $\mu$ m) und im gesamten sichtbaren Bereich von  $\lambda$  0.3–0.7  $\mu$ m praktisch nicht absorbiert. UV-Strahlung < 0.3  $\mu$ m wird allerdings vollständig absorbiert. Im Wellenlängenbereich der Erde absorbieren verschiedene Gase sehr stark, nur im sogenannten "atmosphärischen Fenster" von etwa 8–13  $\mu$ m kann ein Grossteil der Strahlung die Atmosphäre durchdringen.

## Klima und Treibhauseffekt

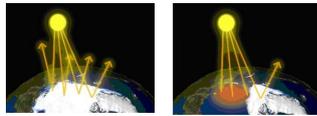
Gas	Lebenszeit [Jahre]	Globales Erwärmungspotential über den Zeitraum		
		20 Jahre	100 Jahre	500 Jahre
CO <sub>2</sub>	50-200	1	1	1
CH <sub>4</sub>	12	62	23	7
N <sub>2</sub> O	114	275	296	156
CCl <sub>3</sub> F (F-11)	45	6300	4600	1600
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (F-12)	100	10200	10600	5200
CHClF <sub>2</sub> (HF-22)	12	4800	1700	540
CHF <sub>3</sub> (HF-23)	260	9400	12000	10000
SF <sub>6</sub>	3200	15100	22200	32400
CF <sub>4</sub>	50000	3900	5700	8900

Atmosphärische Lebenszeit und globales Erwärmungspotential verschiedener Treibhausgase. Die Werte für CO<sub>2</sub> sind per definitionem auf 1 normiert. Jedes kg CH<sub>4</sub> ist also über einen Zeitraum von 20 Jahren betrachtet 62 mal effektiver als ein kg CO<sub>2</sub>, jedes kg N<sub>2</sub>O 275 mal effektiver usw.

## Klima und Treibhauseffekt – Rückkopplungen (feedback loops)



### Eis-Albedo-Rückkopplung



Weitere positive Rückkopplungen

- Wasserdampf-Rückkopplung
- Löslichkeit von Gasen

Negative Rückkopplungen: Stefan-Boltzmann-Gesetz; Vegetation; Wolken

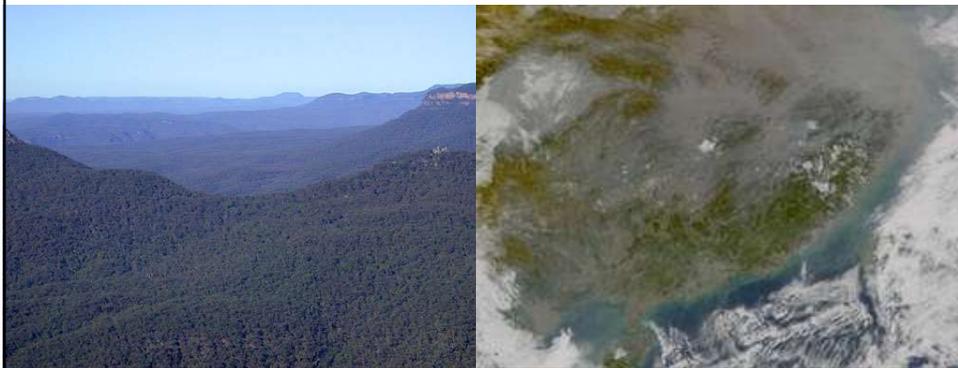
### Methan-Rückkopplung



Vereinfachte Darstellung der gegenwärtigen wichtigsten Kohlenstoffreservoir und -Flüsse in der arktischen Region, einschließlich der Permafrostgebiete an Land, der Festlandssockel und des Ozeans. (nach McGuire et al., 2009)  
 TgC =  $10^{12}$  gC und PgC =  $10^{15}$  gC.

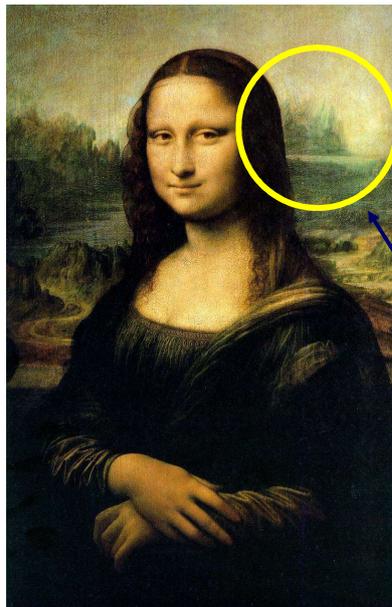
## Teil II

## Aerosolpartikel



## Introduction and Fundamentals

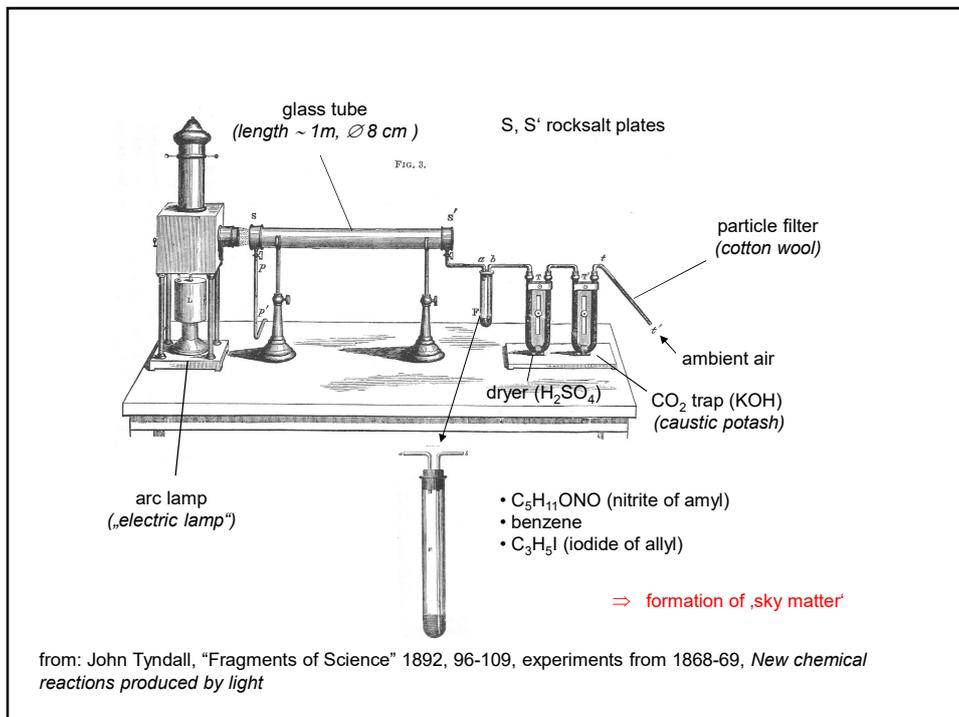
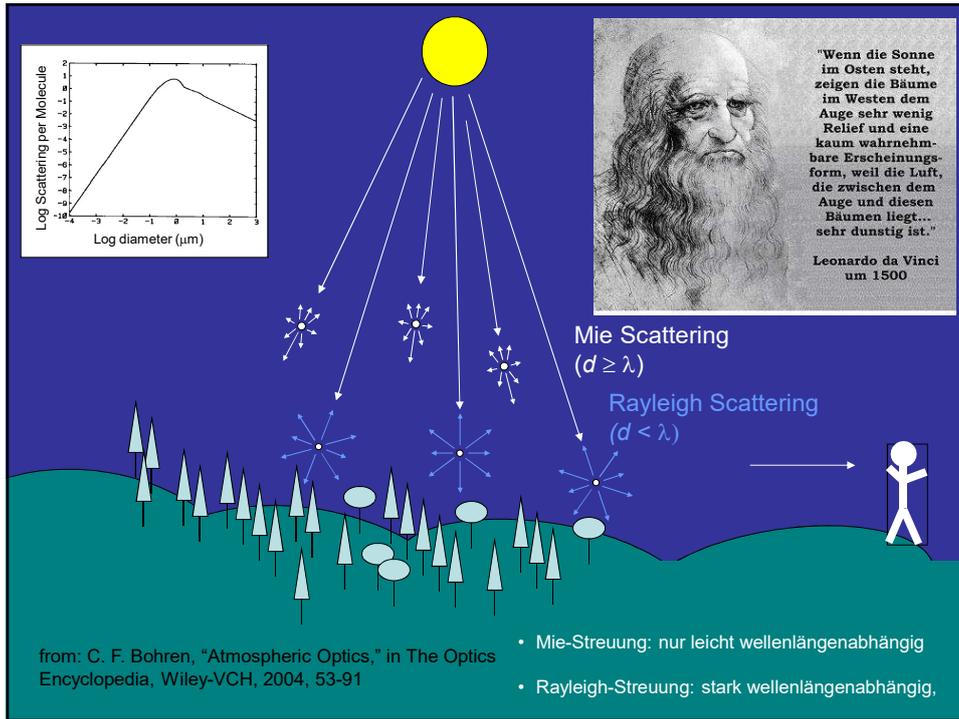
Historical and visual observations



Landschaftgemälde (Mitte 19tes Jhd)

**„aerial perspective“  
Luftperspektive**

Leonardo da Vinci (1492-1519)  
Portrait der Mona Lisa



Life cycle of atmospheric aerosols  
The birth of secondary biogenic aerosols



**Kohlenwasserstoffe**  
Als Vorläufer zur  
Aerosolbildung

**Biogene NMHCs**  
Non-Methan HydroCarbons

**Emissionsrate**  
Pflanzenspezies  
Temperatur  
Strahlung  
physiologischer Zustand

**Cuticula**  
**Spaltöffnungen**  
**Harzkanäle**

Waldkiefer  
(*Pinus sylvestris*)

**Hemiterpene (C<sub>6</sub>)**  
Isopren

**Monoterpene (C<sub>10</sub>)**  
*α*-Pinen, *d*-Limonen, Ocimen

**Sesquiterpene (C<sub>15</sub>)**  
Humulen, *β*-Farnesen

**Diterpene (C<sub>20</sub>)**

**Tetraterpene (C<sub>40</sub>)**  
Carotin (Provitamin A)

$$3 \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CoA} \end{array} \xrightarrow[2 \text{ NADPH}]{2 \text{ NADP}^+} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[3 \text{ ATP}]{\text{DMADP OPP}} \text{IDP OPP}$$

Acetyl-CoA

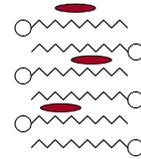
**“aktives Isopren”**

## Kohlenwasserstoffe als Vorläufer zur Aerosolbildung

### - Biogene NMHCs

Hypothesen zur Rolle und Funktion flüchtiger biogener Kohlenwasserstoffe

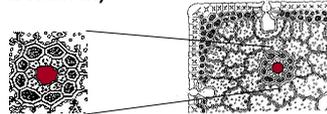
- Erhöhung der Hitzetoleranz von Pflanzen  
(Beeinflussung der Stabilität der Zellmembranen)



- Anlockung von Bestäubern  
(z.T. durch chemische Täuschung)

Freisetzung von insektenspezifischen Signal- und Lockstoffen (*Pheromone*) durch Blüten ⇒ Anlockung des Bestäubers

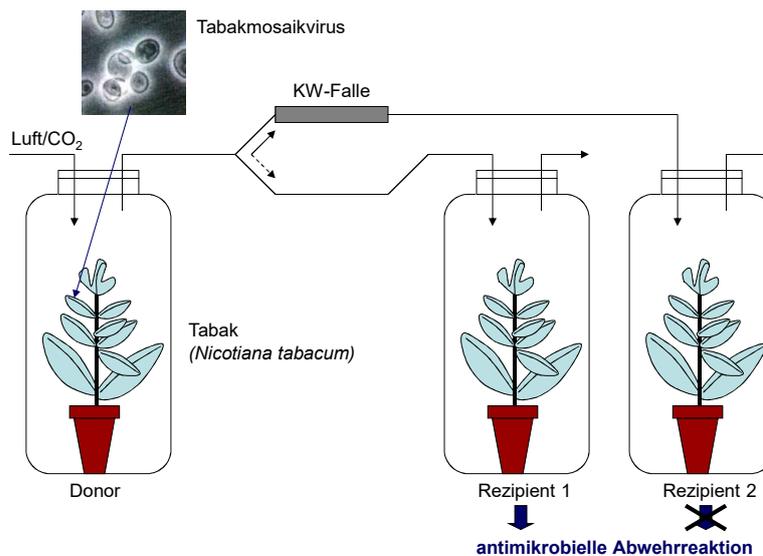
- Verteidigung - Fraßschutz  
(hohe Monoterpengehalte in jungen Nadeln)



## Kohlenwasserstoffe als Vorläufer zur Aerosolbildung

### - Biogene NMHCs

Flüchtige Kohlenwasserstoffe als Botenstoffe zur pflanzlichen Kommunikation ?



## Kohlenwasserstoffe als Vorläufer zur Aerosolbildung - Biogene NMHCs

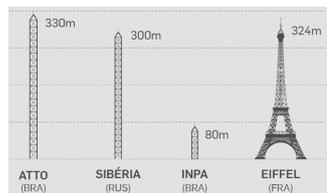


Um die Nettoemission an reaktiven biogenen flüchtigen organischen Verbindungen abschätzen zu können, wurden Freilandmessungen durchgeführt. Hier ein Blick auf den während des ECHO-Projektes Eingesetzten Messturm im Stettener Forst in Jülich. Die Messungen erfolgten höhenaufgelöst vom Boden bis oberhalb des Kronenraums.

## ATTO in Brasilien

ATTO (Amazon Tall Tower Observatory)

Area	3 x 3 m
Height	330 m
Weight	142 t
Steps	1500



Height comparison [online image]. Retrieved January 16, 2010 from <http://infograficos.estadao.com.br/public/cidades/torre-amazonia/atto/#>



## ATTO Standort in Brasilien



Map data © 2018 Google, Digital Globe

## Kohlenwasserstoffe als Vorläufer zur Aerosolbildung

### - Anthropogene NMHCs

#### Hauptquellen:

##### Individual- und Berufsverkehr

- direkte Emission der Treibstoffkomponenten während der Produktion und Verteilung
- Freisetzung unverbrannter oder bei der Verbrennung gebildeter Kohlenwasserstoffe

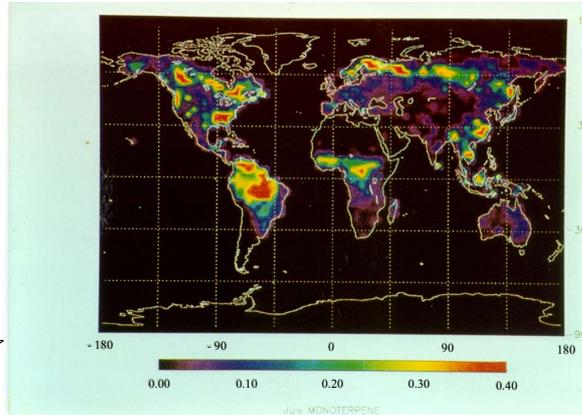
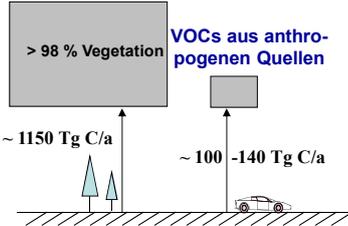
##### Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger zur Energie- und Wärme Gewinnung

##### Brennholznutzung und Brandrodungsaktivitäten

## Kohlenwasserstoffe als Vorläufer zur Aerosolbildung - Anthropogene & Biogene NMHCs

Bedeutung von VOCs  
für die Chemie der  
Atmosphäre

VOCs aus natürlichen  
Quellen



Emissionsraten von biogenen Kohlenwasserstoffen  
[g C m<sup>-2</sup> month<sup>-1</sup>]

## Los Angeles Smog (secondary organic aerosols - SOA)



First recorded photo of smog  
in Los Angeles, July 26, 1943



### Anthropogenic Aerosols

(organic and inorganic)  
(Pasadena, CA)

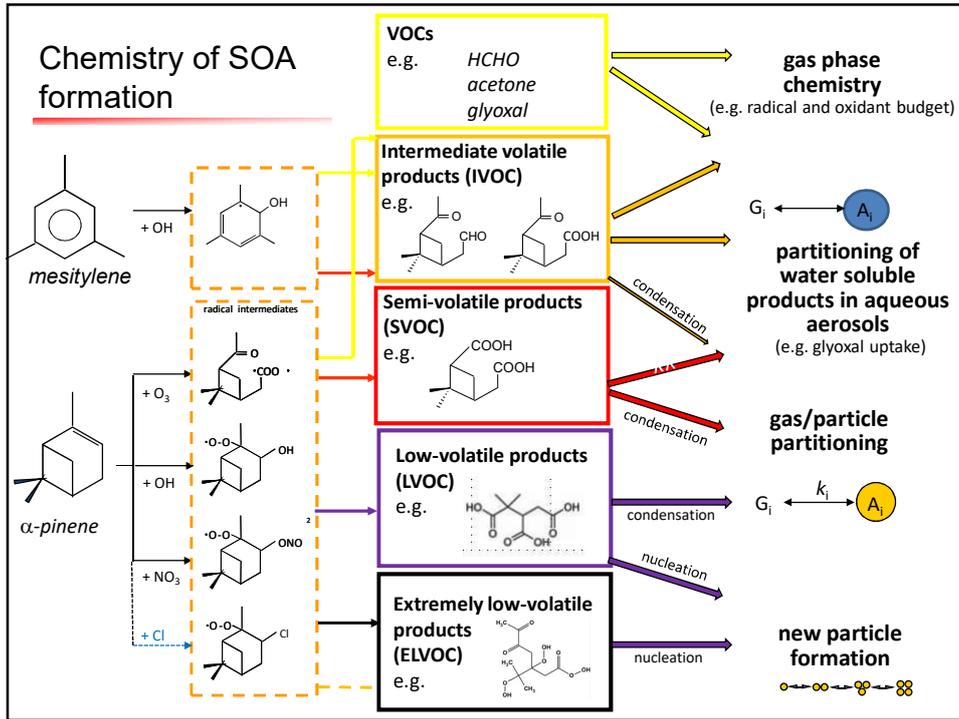


### Atmospheric Aerosols (biogenic SOA) - blue haze



Blue Mountains, Australia





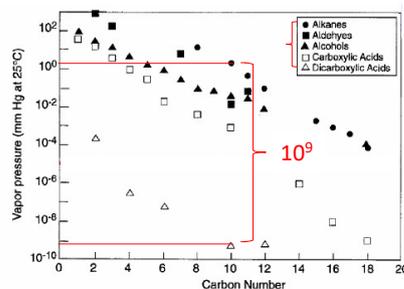
### Volatility of oxidation products

Mechanisms:

**Volatility is the key!**

VOC  $\xrightarrow{\text{rxn}}$  higher polarity, lower volatility products  $\xrightarrow{\text{G-P conversion}}$  SOA material

- Typically VOC  $\geq C_5$  are effective SOA precursors
  - aromatic hydrocarbons (e.g. toluene, ethylbenzene, xylenes)
  - terpenic biogenic hydrocarbons (e.g.  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene)
- Oxidation mechanisms for large VOCs are very complex



$\Rightarrow$  tremendous decrease in volatility

Vapor pressure depends on:

- the number of carbon atoms in the molecule.
- the number and type of polar functional groups.
- Adding O and/or N atoms reduce volatility.

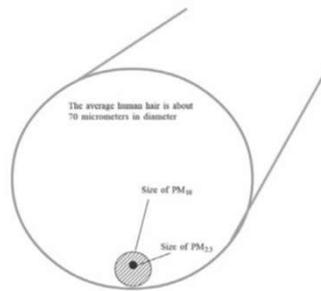
Jose Jimenez Atmospheric chemistry lecture  
CHEM-5151/ATOC-5151

## Definition

An aerosol is a relatively stable suspension of fine solid or liquid particles in a gas

Aerosol = Particles = Particulate Matter (PM)

PM<sub>x</sub>: Particles with diameters smaller than x μm (e.g., PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>)



## Particle Concentration

### Particle number concentration (Partikelanzahlkonzentration)

is defined analogous to gas density, that is, the number of particles per unit volume of gas – often denoted as particles/cm<sup>3</sup>.

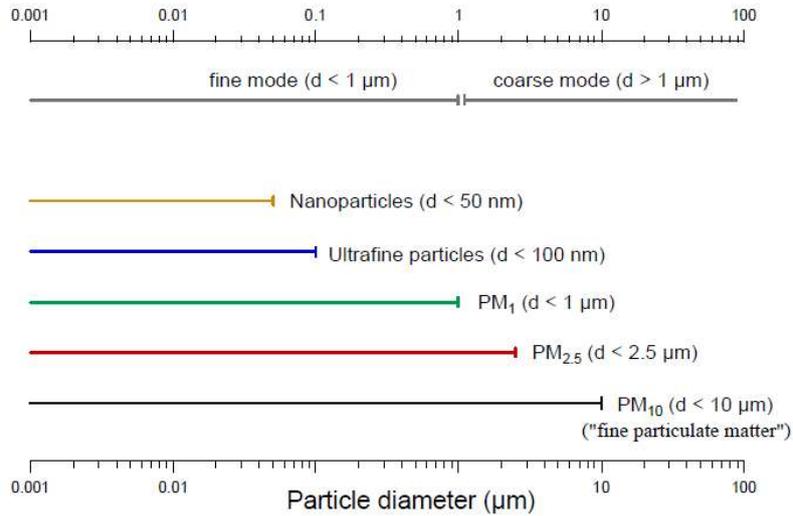
- ⇒ polluted urban atmosphere about 10<sup>5</sup> cm<sup>-3</sup> or higher
- ⇒ less polluted regions about 10<sup>4</sup> cm<sup>-3</sup>

### Particle mass concentration (Partikelmassenkonzentration)

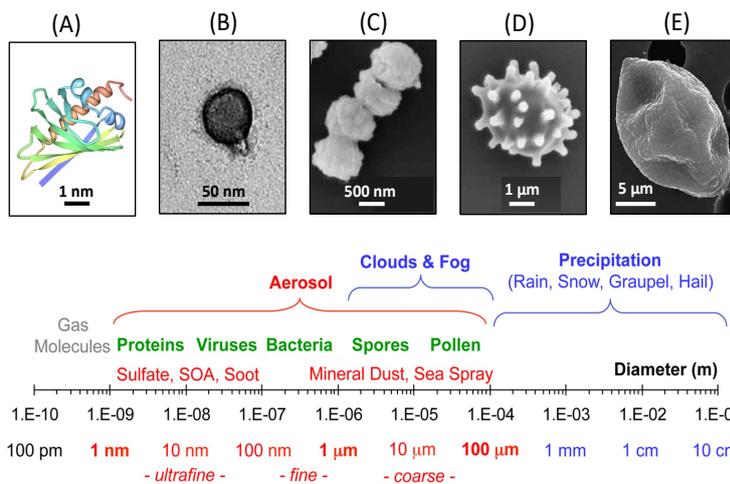
is usually determined by filtering a known volume of air and weighing the collected particles. The average mass concentration over the measurement time is obtained by dividing the measured particulate mass by the volume of gas filtered. The most common units for mass concentration are μg/m<sup>3</sup>.

- ⇒ Atmospheric aerosol mass concentrations range from about
- ⇒ 10 μg m<sup>-3</sup> for unpolluted air to
- ⇒ 200 μg m<sup>-3</sup> for polluted air

## Terminology for particle size ranges

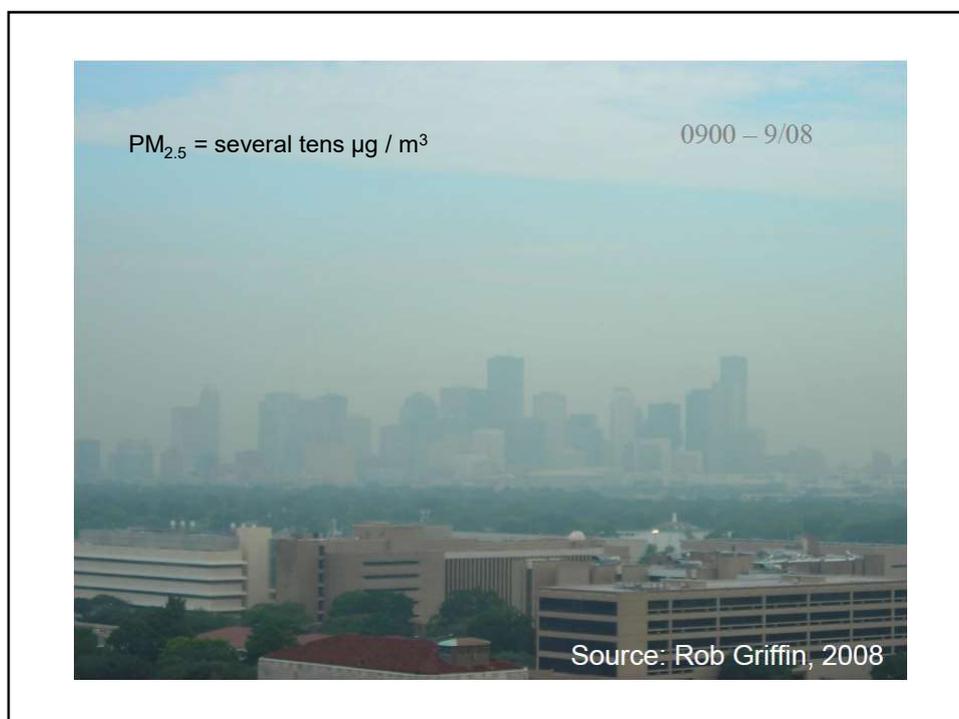
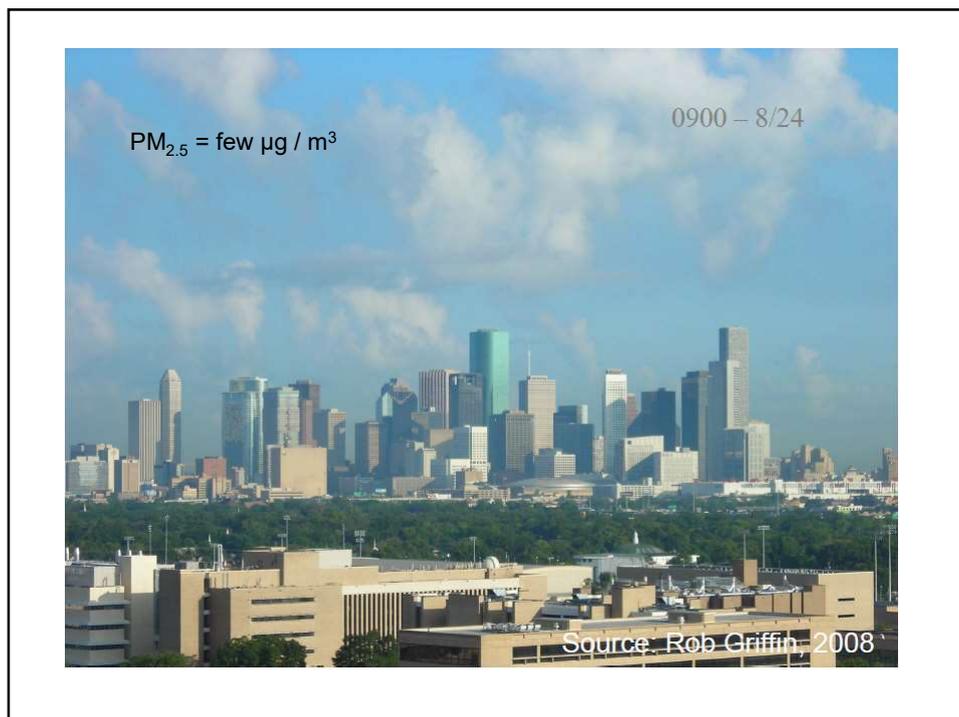


## Particle size ranges and bioaerosols



(A) protein, (B) virus, (C) bacteria, (D) fungal spore and (E) pollen grain

from: Fröhlich et al. 2016

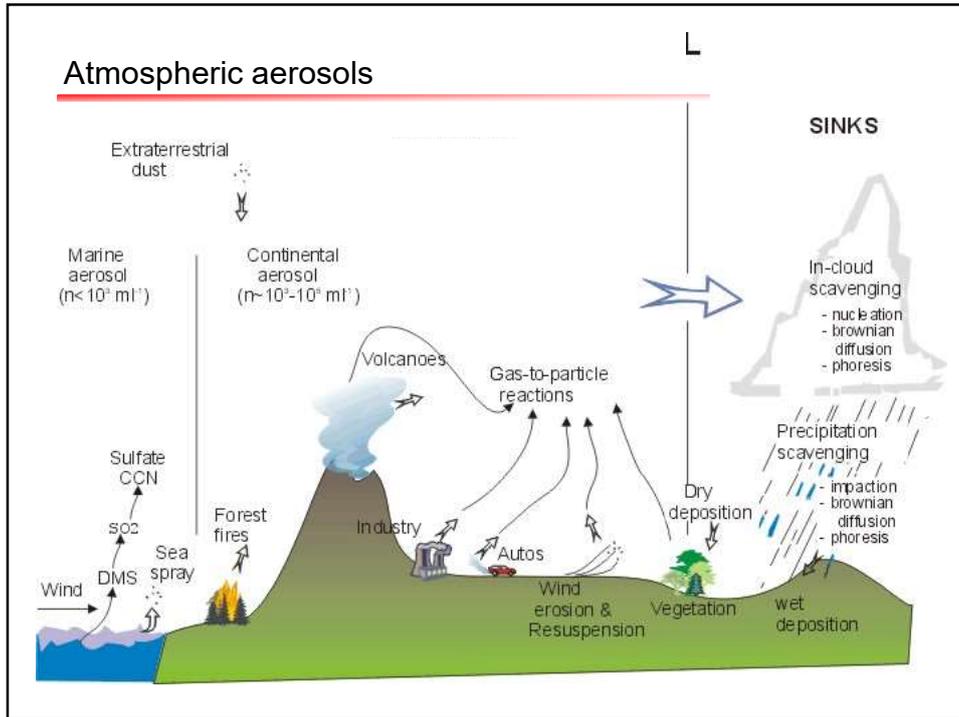




## Introduction and Fundamentals

---

Sources



### Sources and estimates of global emissions of atmospheric aerosols

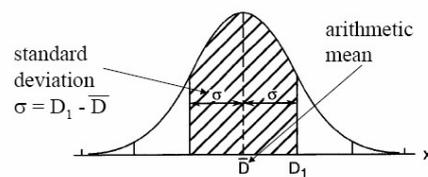
Source	Amount, Tg/yr [ $10^6$ metric tons/yr]	
	Range	Best Estimate
<i>Natural</i>		
Soil dust	1000–3000	1500
Sea salt	1000–10000	1300
Botanical debris	26–80	50
Volcanic dust	4–10000	30
Forest fires	3–150	20
Gas-to-particle conversion <sup>b</sup>	100–260	180
Photochemical <sup>c</sup>	40–200	60
<b>Total for natural sources</b>	<b>2200–24000</b>	<b>3100</b>
<i>Anthropogenic</i>		
Direct emissions	50–160	120
Gas-to-particle conversion <sup>d</sup>	260–460	330
Photochemical <sup>e</sup>	5–25	10
<b>Total for anthropogenic sources</b>	<b>320–640</b>	<b>460</b>

## Introduction and Fundamentals

Size distribution

### Mathematical description of size distributions

Normal distribution (bell shaped)



- A normal distribution is fully characterized by the  $\bar{D}$  and the  $\sigma$
- 68% of the particles have sizes in the range of  $\bar{D} \pm \sigma$

FIGURE 9.12 Meaning of standard deviation for a normal distribution. The hatched area represents 68% of total area under curve. *Finlayson-Pitts & Pitts*

The size distributions of atmospheric aerosols are best described by lognormal distributions (i.e., the logarithm of particle sizes is normally distributed).

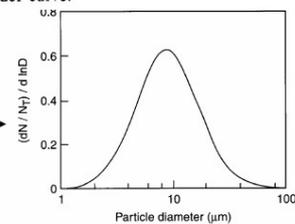
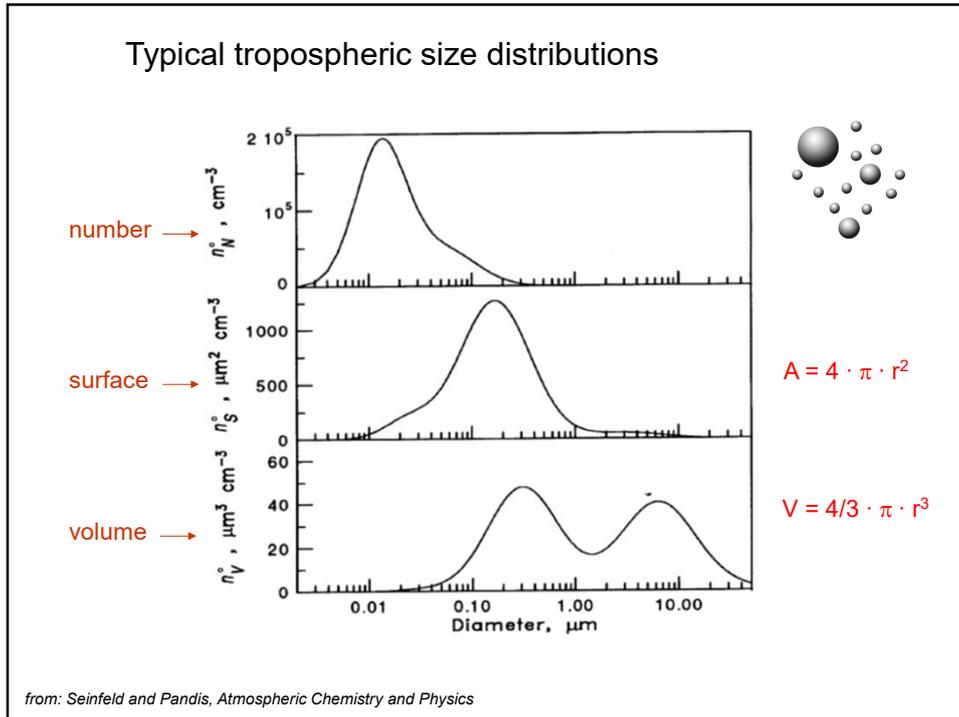
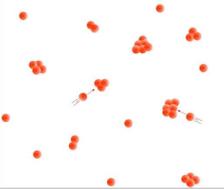
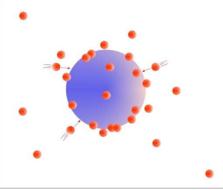
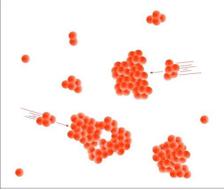
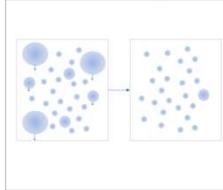


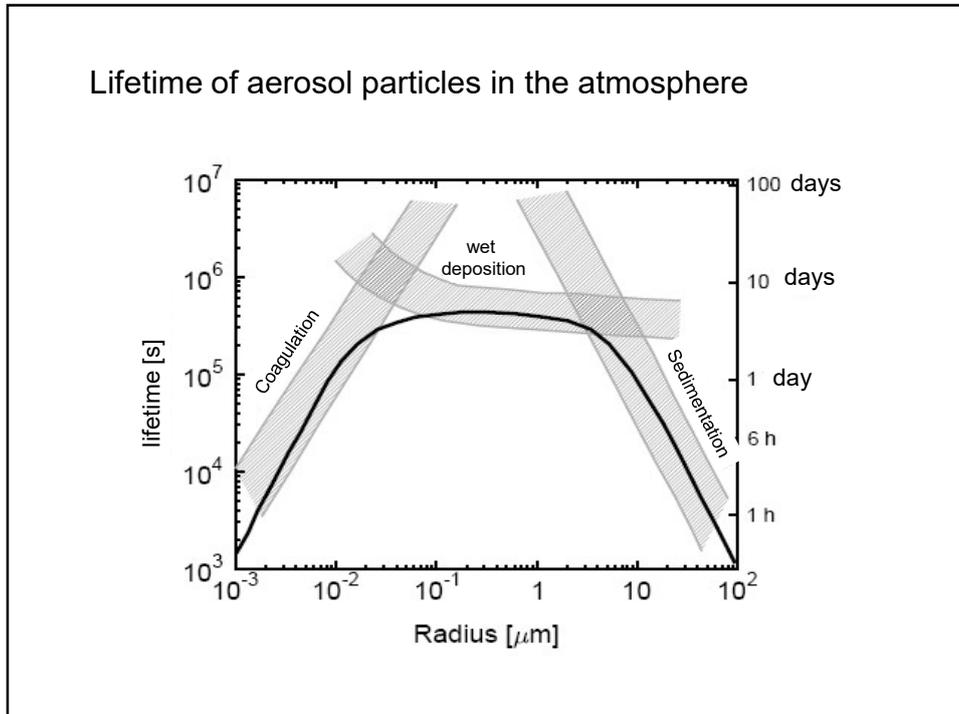
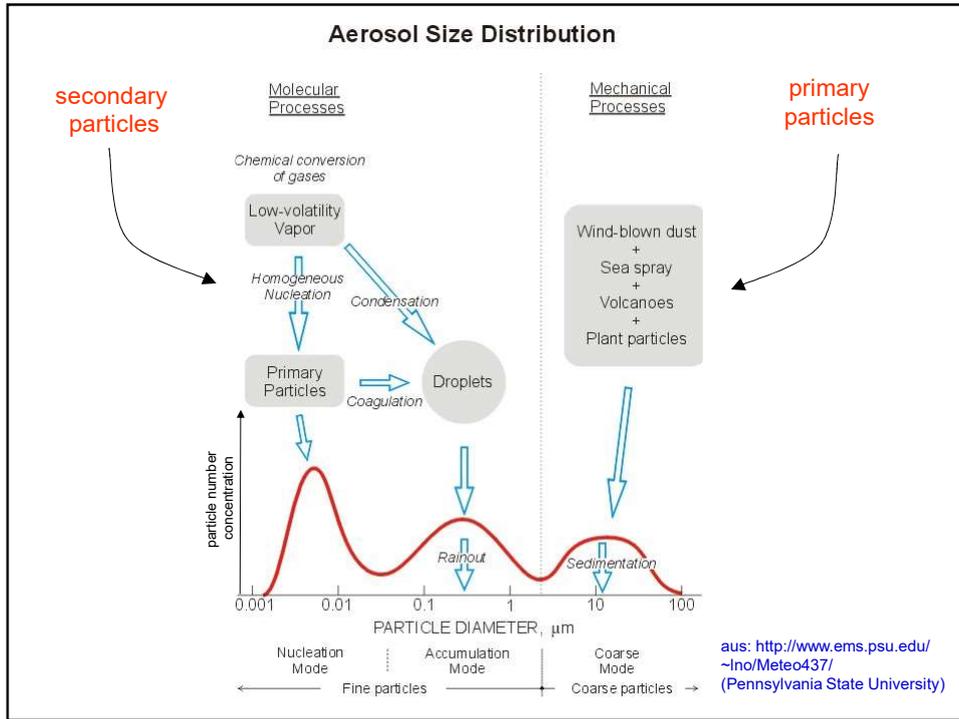
FIGURE 9.13 Frequency distribution curve (logarithmic size scale) (adapted from Hinds, 1982). *Finlayson-Pitts & Pitts*



### Typical tropospheric size distributions

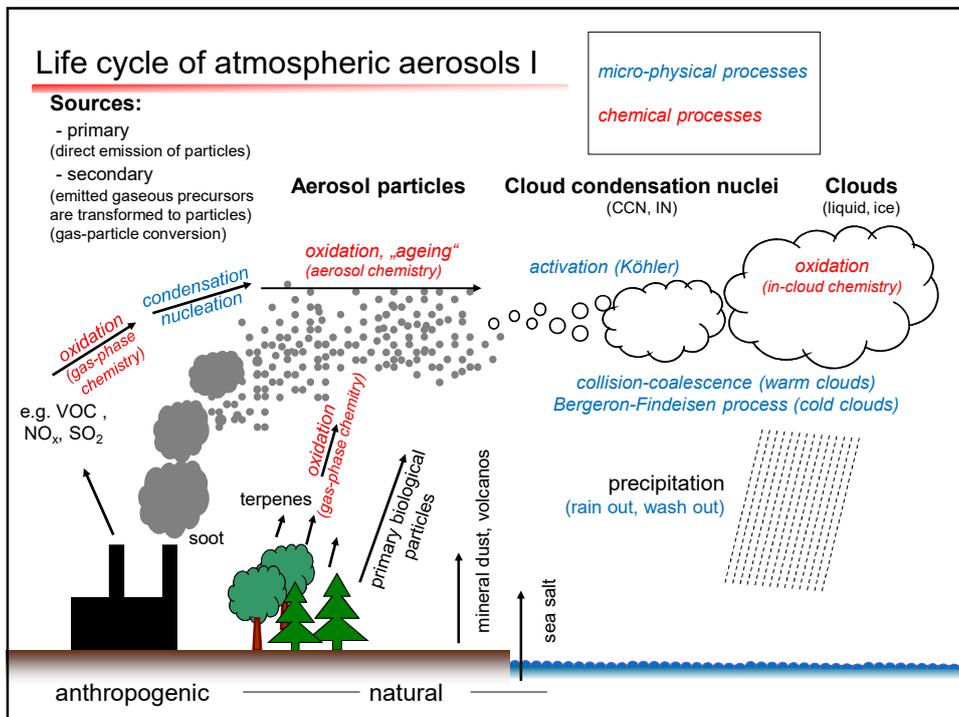
#### Mechanisms for altering the size distribution

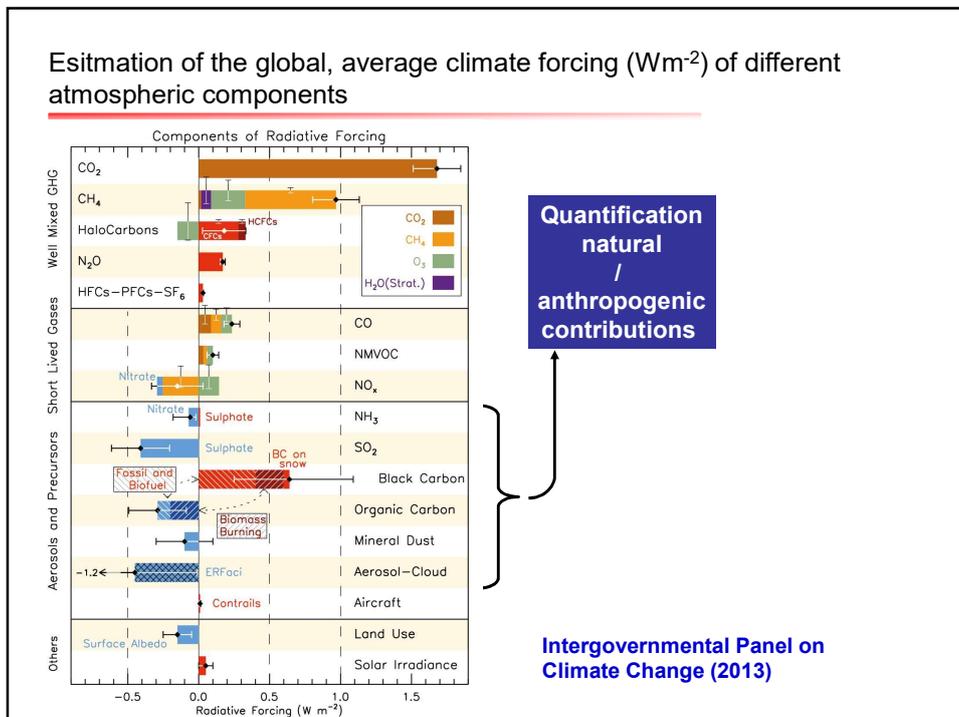
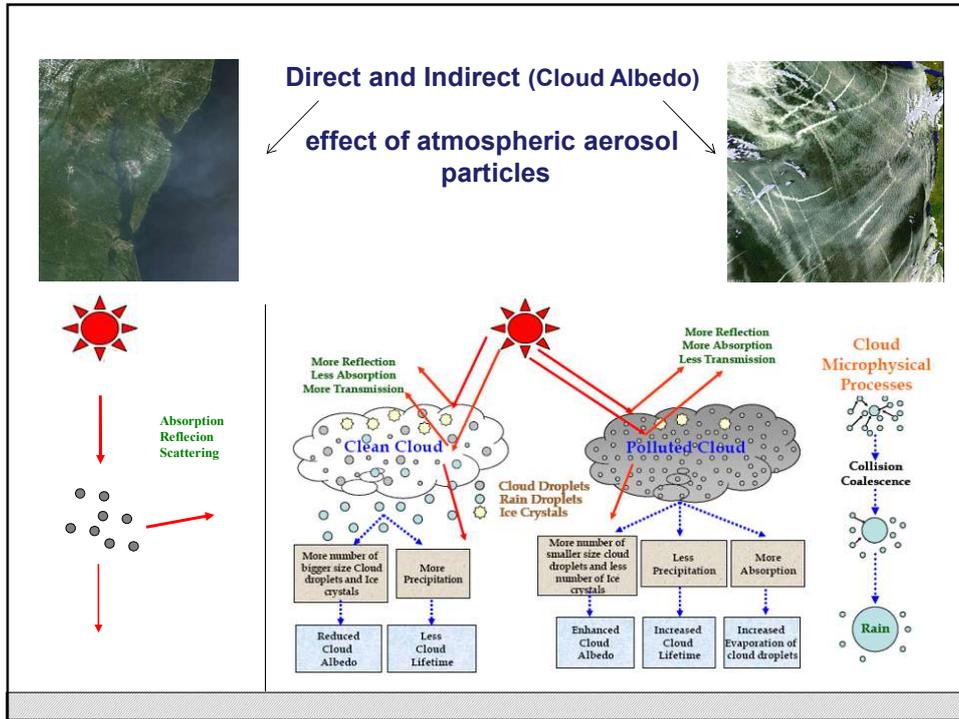
			
<b>Nucleation</b>	<b>Condensation</b>	<b>Coagulation</b>	<b>Sedimentation</b>
formation of new particles from self-nucleation of gas phase molecules (e.g. $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) ⇒ affects especially number concentration of aerosol particles	gas phase molecules condense on existing aerosol surfaces ⇒ affects size distribution (growth of particles)	collision of particles – forming larger particles (diffusion of particles) ⇒ affects size distribution (growth of particles) and number concentration (decrease)	gravitational setting ⇒ affects especially concentration of larger aerosol particles



# Introduction and Fundamentals

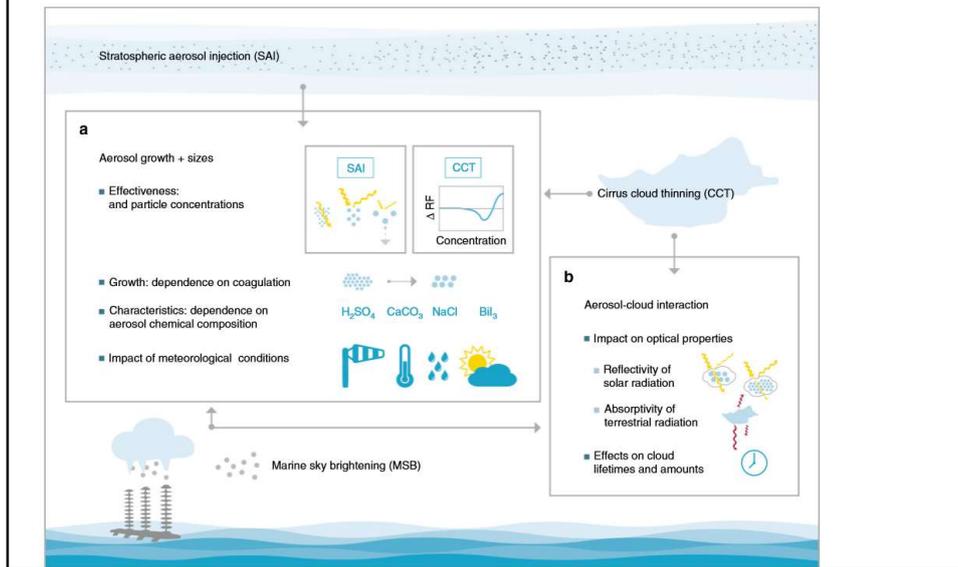
## Life cycle of atmospheric aerosols





Schlüsselprozesse der Aerosol- und Wolkenmikrophysik im Zusammenhang mit atmosphärischen RFG Techniken (Radiative Forcing Geoengineering).

Die beteiligten Aerosol- und Wolkenmikrophysikalischen Prozesse sind allerdings schlecht verstanden und schwer zu simulieren - eines der Haupthindernisse für eine sichere Vorhersage der möglichen Klimaeffekte.



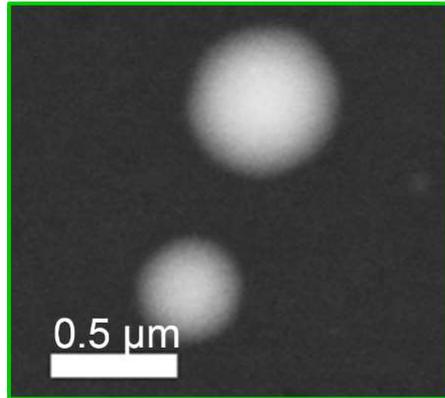
## Introduction and Fundamentals

Morphology and shape

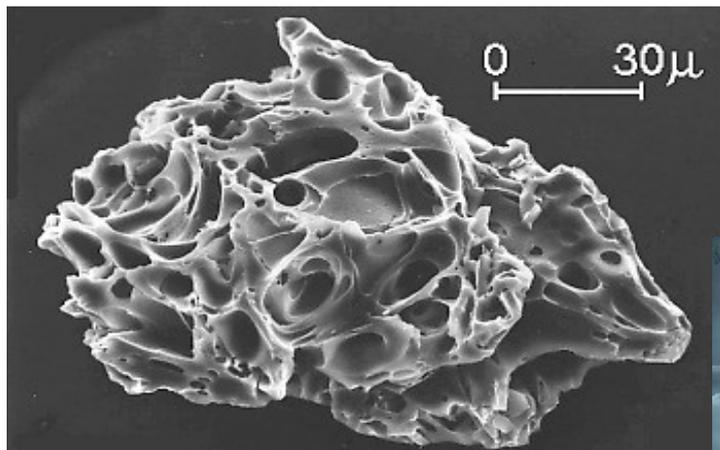
## Secondary organic aerosols (SOA)

(sekundäres organisches Aerosol)

spherical shape



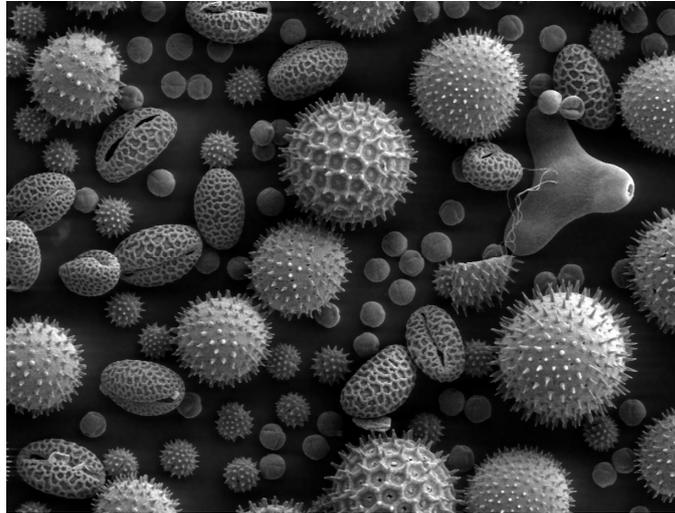
## Volcanic ash Mt. St. Helens



<http://volcanoes.usgs.gov/Products/Pglossary/ash.html>



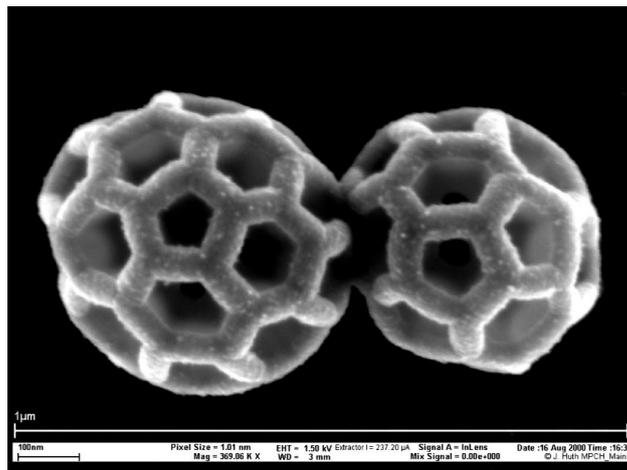
## Pollen – airborne biological particles I



Pollen from a variety of common plants: [sunflower](#) (*Helianthus annuus*), [morning glory](#) *Ipomea purpurea*, [hollyhock](#) (*Sidalcea malviflora*), [lily](#) (*Lilium auratum*), [primrose](#) (*Oenothera fruticosa*) and [castor bean](#) (*Ricinus communis*).  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Misc\\_pollen.jpg](http://en.wikipedia.org/wiki/Image:Misc_pollen.jpg)

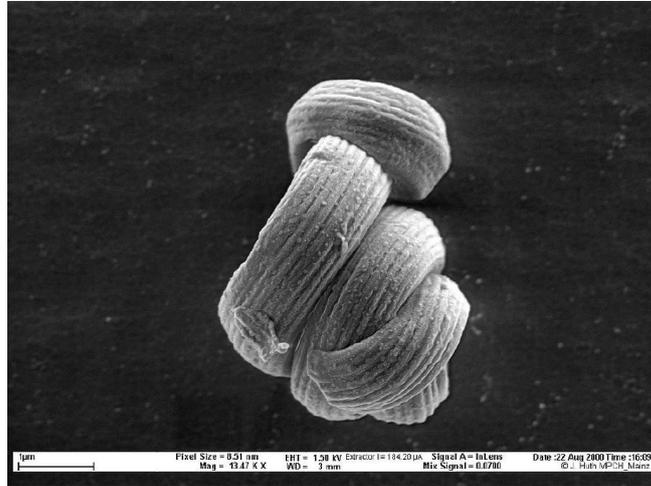
## Brochosomes – airborne biological particles II

Leafhoppers secrete intricately structured microscopic granules, which probably function as a water repellent



<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Plant fiber ? - airborne biological particles III  
(mechanical erosion (wind driven) of plant material)



<http://www.mpch-mainz.mpg.de/~kosmo/remgallery/medsea/medsea.htm>

Ammoniumsulfate and soot

Buseck and Posfai, 1999, PNAS

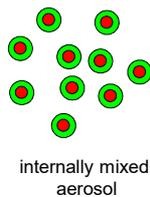
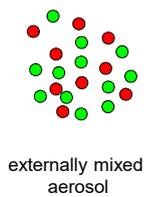
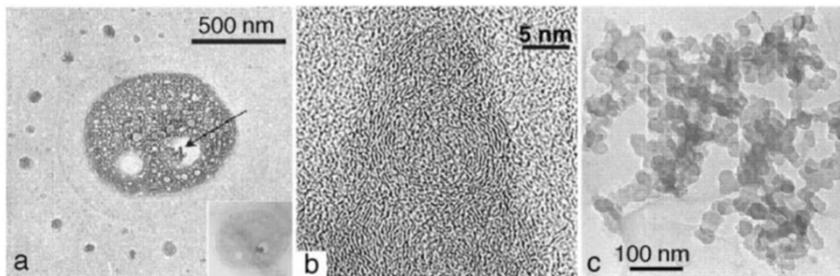
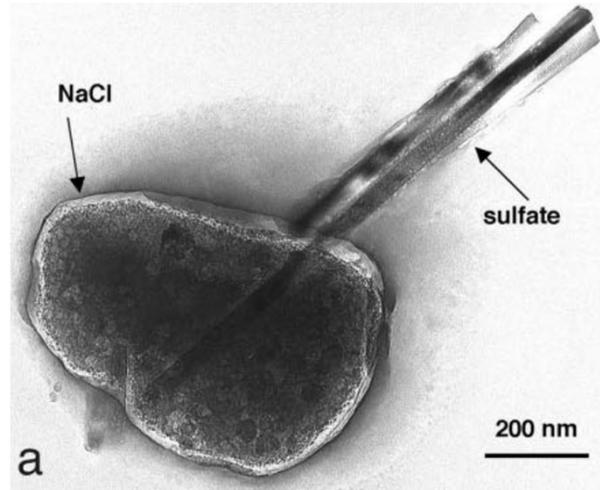
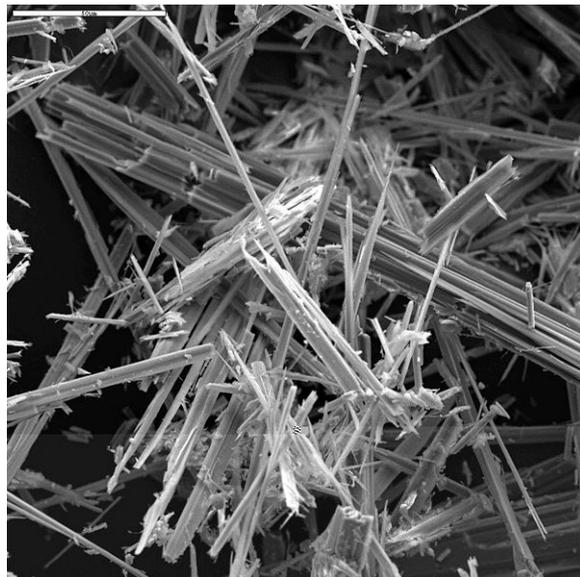


FIG. 2. TEM images of an internal mixture of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and soot. (a) The halo is similar to those in Fig. 1. The arrow points to a soot aggregate. (Southern Ocean, ACE-1); (b) High-resolution image of the arrowed tip of the soot aggregate in a. A degree of ordering is evident in the onion-like graphitic layers, seen edge on. (c) A large branching soot aggregate; such aggregates are typical of combustion processes (95). (Southern Ocean, ACE-1.)

Sea salt particle internally mixed with sulfate

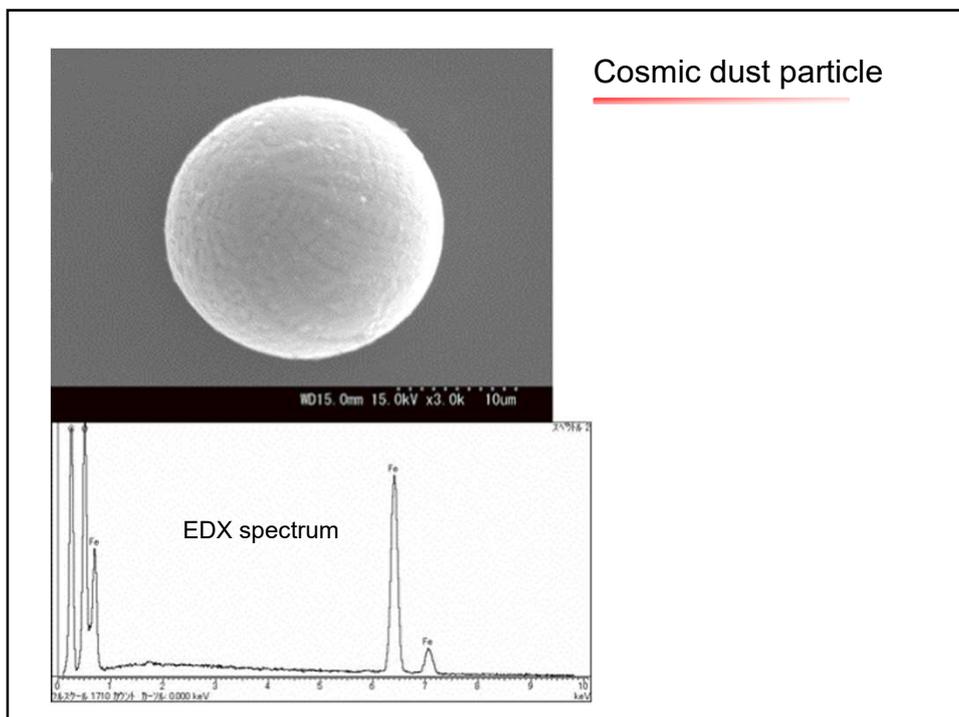
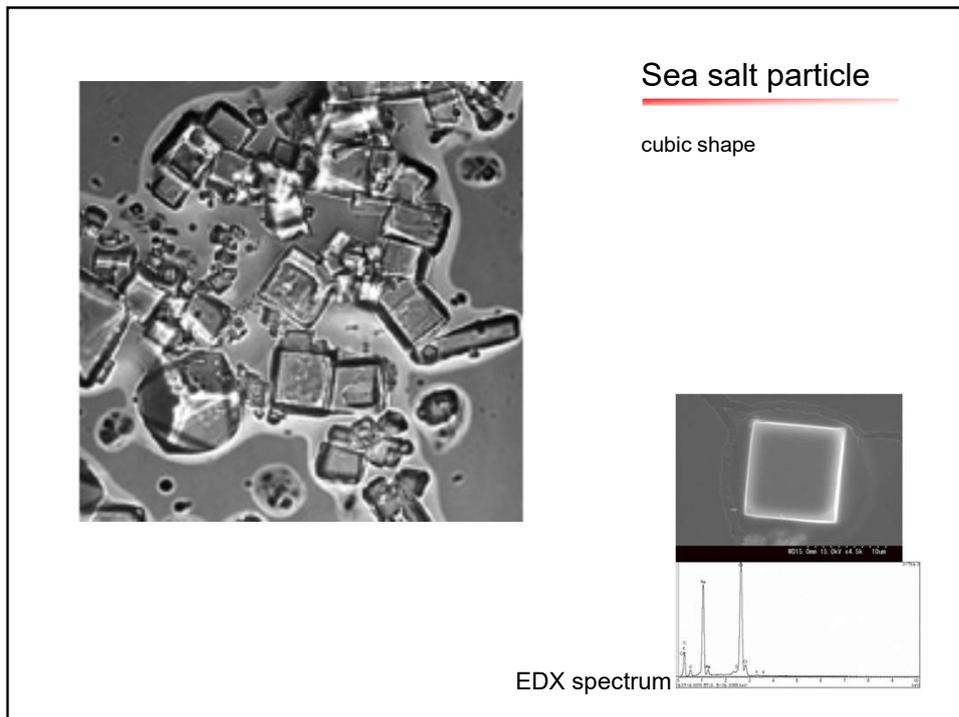


Buseck and Posfai, 1999, PNAS

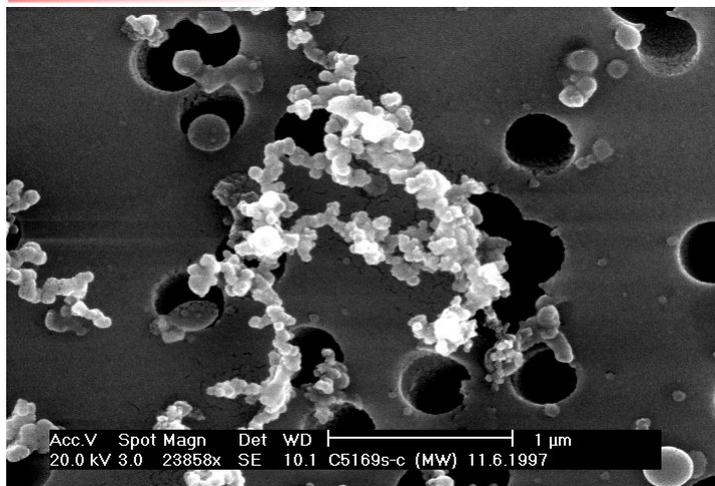


Mineral dust particles

(asbestos)



### Soot particles



Soot often appears as chains of spherules with diameters close to 10 nm.  
The particles were deposited on Nuclepore® filters whose pores can be seen.  
[http://www.mpch-mainz.mpg.de/~gth/soot\\_aerosol.htm](http://www.mpch-mainz.mpg.de/~gth/soot_aerosol.htm)