

# Saisonale Variation von leicht flüchtigen aliphatischen Aminen in marinen Aerosol Partikeln auf den Kapverdischen Inseln

Conny Müller, Y. Iinuma, J. Karstensen, D. van Pinxteren, S. Lehmann, T. Gnauk und H. Herrmann



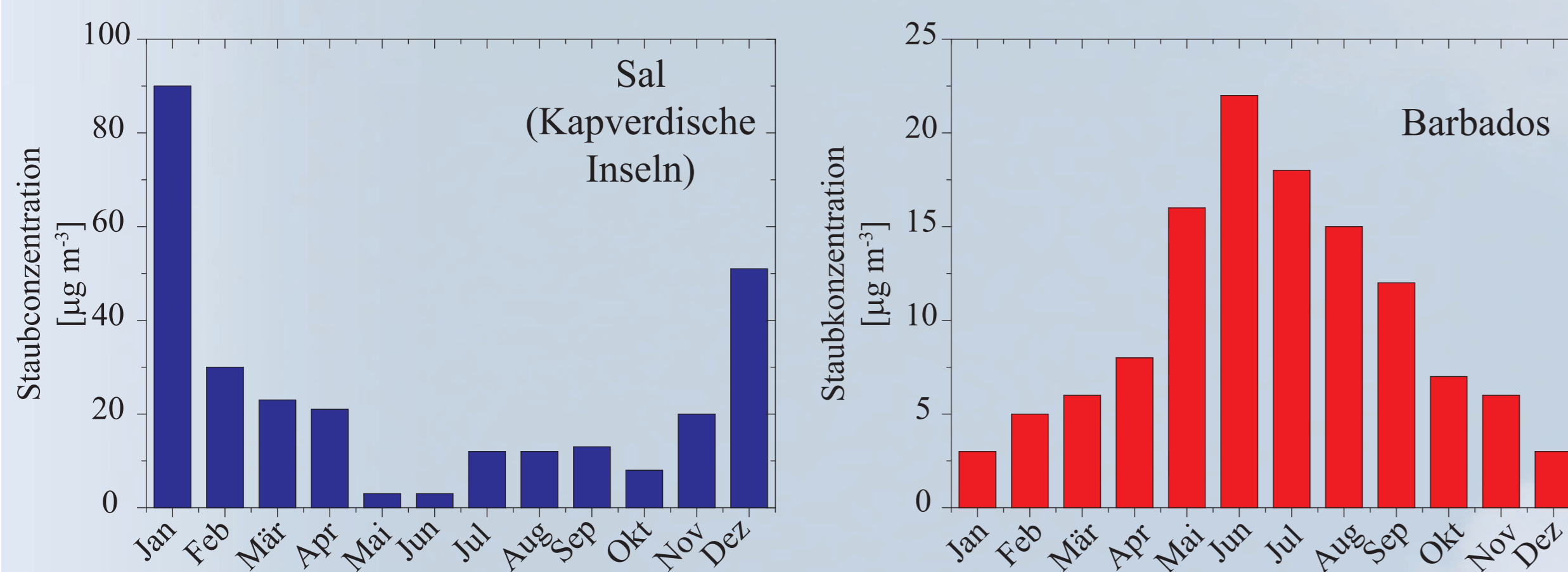
LEIBNIZ-INSTITUT FÜR TROPOSPHÄRENFORSCHUNG

Leibniz-Institut für Troposphärenforschung, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig, Germany  
muellerc@tropos.de



## Einleitung

Die Erdoberfläche ist zu über 70% mit Meerwasser bedeckt. Daher spielen Austauschprozesse zwischen den Ozeanen und der Atmosphäre eine wichtige Rolle für den Wasserhaushalt, die marine Aerosolproduktion und deren physikochemischen Eigenschaften, das atmosphärische Oxidationsbudget, der CCN Aktivierung und sind deswegen von massgeblicher Bedeutung für das globale Klima. Ein bedeutender Austauschprozess, die Emission von Dimethylsulfid (DMS), ist Grundlage für die Bildung von Nicht-Seesalz-Aerosol (nss, non sea salt) in der marinen Umwelt. Über die ternäre Nukleation von Schwefelsäure (Oxidationsprodukt von DMS), Ammoniak und Wasser werden marine nss  $\text{SO}_4^{2-}$  Partikel gebildet. Theoretische Berechnungen haben jedoch ergeben, dass die Partikelneubildung zwischen kleinen aliphatischen Aminen und Schwefelsäure, in der Präsenz von Ammoniak, bevorzugt wird (Barsanti et al., 2009; Kurten et al., 2008). Stimmen die theoretischen Berechnungen, stehen die aliphatischen Amine in der direkten Konkurrenz zu Ammoniak. Wie auch immer, aliphatische Amine kommen ubiquitär in der Umwelt vor. Für das marine System wird angenommen, dass kleine Amine von marinen Mikroorganismen, wie dem Phytoplankton, gebildet werden (Gibb et al., 1999; Facchini et al. 2008; Müller et al., 2009). Auf Grund ihres geringen effektiven Henry Koeffizienten diffundieren sie folglich in die Atmosphäre. In Allem kann man jedoch sagen, dass die exakte marine Quelle, der Phasentransfer und die Rolle der Amine im Kohlenstoff- und Stickstoff-Zyklus noch nicht vollständig verstanden sind. Hier präsentieren wir die Ergebnisse einer Feldstudie, durchgeführt auf den Kapverdischen Inseln. In dieser Studie konnte eine saisonale Variation, an partikulär detektierten aliphatischen Aminen, beobachtet werden. Darüber hinaus wurde ein Zusammenhang zwischen der marinen Biochemie und der gemessenen Aminkonzentration gefunden, welcher die Bedeutung der Amine am C- und N-Zyklus verdeutlicht (Müller et al. 2009).



## Sammelstation

Die Kapverdischen Inseln sind eine Inselgruppe nordwestlich des afrikanischen Kontinentes, im subtropischen Nordatlantik, gelegen. Die durchschnittliche Temperatur auf den Inseln liegt bei 24-25°C. Über das Jahr dominiert der Wind aus östlicher Richtung und der mittlere Jahresniederschlag beträgt 55 mm yr<sup>-1</sup>. Interessant für die Forschung ist die Inselgruppe durch ihre Lage in der nördlichen Passatwindzone und der damit verbundene Einfluss von Sahara-Staub in den Wintermonaten (Fig. 1) (Chiapello et al., 1995, Schepanski et al., 2009). Auf den Kapverden, auf São Vicente, befindet sich die atmosphärische (16°51'49" N, 24°52'02" W) und 60 nautische Seemeilen vor der Küste, im Mauretanium Upwelling gelegen, die ozeanische (17°35' N, 24°15' W) Forschungsstation (Fig. 2, 3).

Fig. 1: Der saisonale Zyklus der Staubkonzentration (Chiapello et al., 1995).

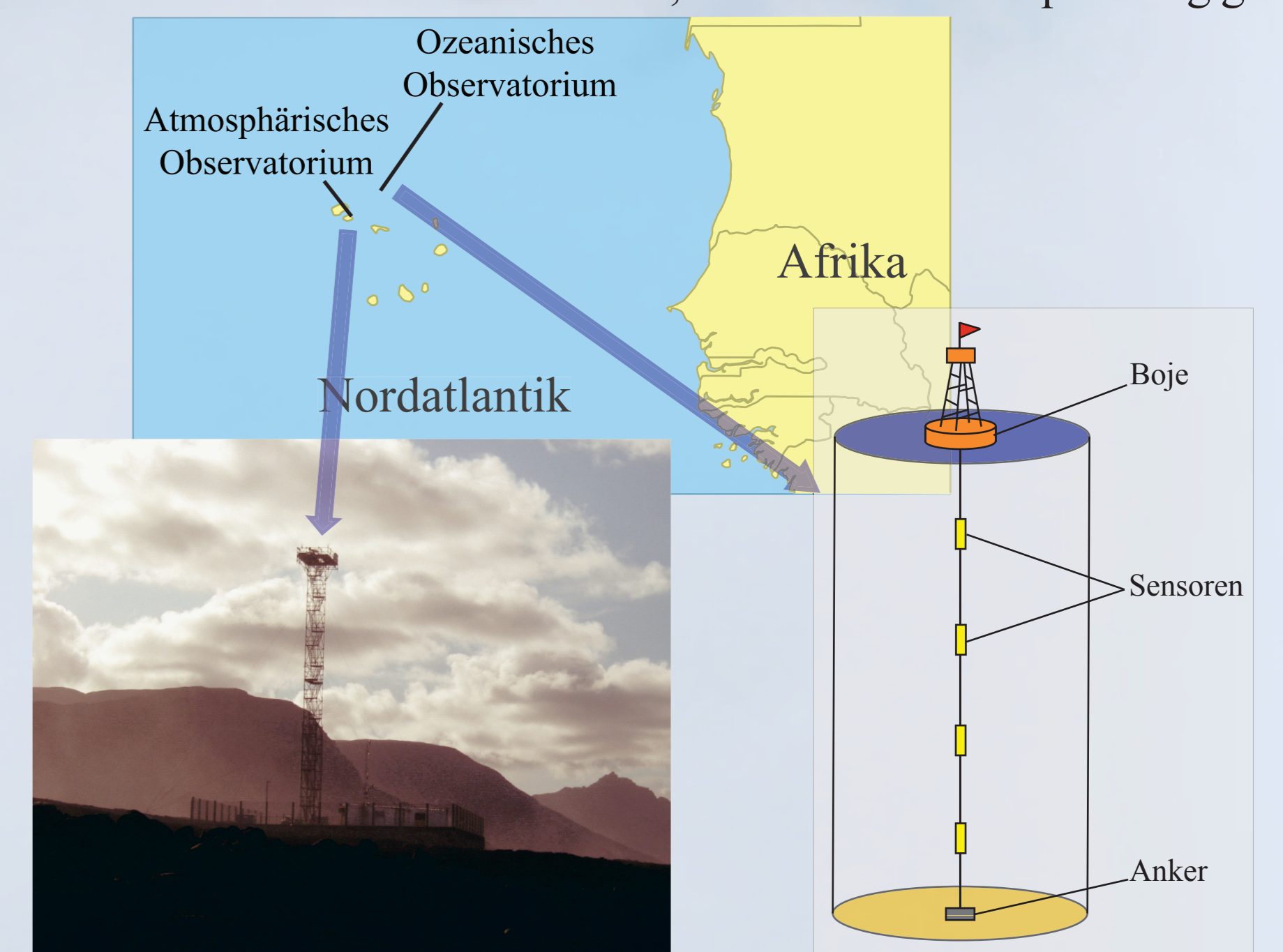


Fig. 2: Die Aerosolproben wurden an der atmosphärischen Station in 30m Höhe gesammelt.

Fig. 3: Die ozeanische Station bestand aus einer in 3600m Tiefe fest verankerten

## Probenahme

Die Aerosolproben für die saisonale Betrachtung und die größen aufgelösten Proben wurden an der atmosphärischen Station gesammelt. Zur saisonalen Probenahme wurde ein high volume (HV) Sammler (DIGITEL DAH 80), ausgerüstet mit einem PM<sub>10</sub> Einlass, verwendet. Der HV Sammler arbeitete mit einer Flussrate von 500 l min<sup>-1</sup> und die Partikel wurden auf vorgeglühten Quarzfiltern (150mm, Munktel, 110°C für 24h) gesammelt. Die Probenahme erfolgte von Mai 2007 bis Juni 2008. Mittels eines fünfstufigen Berner Impaktors (0,14µm, 0,42µm, 1,2µm, 3,5µm und 10µm) wurden die größen aufgelösten Untersuchungen durchgeführt. Der Impaktor arbeitete mit einer Flussrate von 75 l min<sup>-1</sup> und die Partikel wurden auf vorgeglühten (300°C für 24h) Aluminiumfolien abgeschieden. Die größen aufgelösten Untersuchungen wurden in zwei Intensivmesskampagnen durchgeführt (17. Mai – 14. Juni 2007 und 28. November 2007 – 5. Januar 2008). Die Probenahme betrug 48h und 24h während der Intensivmesskampagnen und die Aerosolproben wurden bis zur chemischen Analyse bei -20°C gelagert.

Die ozeanische Station bestand aus einer in 3600m Tiefe fest verankerten Boje, an deren Stahlseil verschiedene autonom arbeitende Messinstrumente angebracht waren (Fig. 3). Das Temperatur-Tiefen-Profil (27m, 49m, 68m, 90m und 116m) wurde im Zeitraum von Juli 2006 bis Februar 2008, mit einer zeitlichen Auflösung von 30min, erfasst (SeaBird).

Als weitere Datenquelle dienten MODIS Satellitenmessungen (NASA Goddard Space Flight Center) für die Bestimmung von Chlorophyll-a, als Indikator für die marine Bioaktivität.

## Ergebnisse und Diskussion

Die aliphatischen Amine Methylamin (MA), Dimethylamin (DMA), Diethylamin (DEA) und Morpholin wurden in den gesammelten marinen Aerosolproben detektiert. Es muss darauf hingewiesen werden, dass MP nur in den HV Proben, also auf den Quarzfiltern, gefunden wurde. Zudem lagen die gemessenen Aminkonzentrationen in den HV Proben um einen Faktor 10 über den Impaktor Proben. Wahrscheinlich hängt dies mit der Gasphasenabsorption der basischen aliphatischen Amine an der sauren Oberfläche der Quarzfilter zusammen. Trotz dieser Diskrepanz wurden die HV Proben zur Diskussion der saisonalen Variation der Amine herangezogen, da beide, HV und Impaktor Proben, gleiche prozentuale und saisonale Verteilungen der Amine aufwiesen.

### a) Größen aufgelöste Probenahme

Die erste größen aufgelöste Intensivmesskampagne wurde vom 17. Mai – 14. Juni 2007 und die zweite vom 28. November 2007 – 5. Januar 2008, mit einem fünfstufigen Berner Impaktor, durchgeführt.

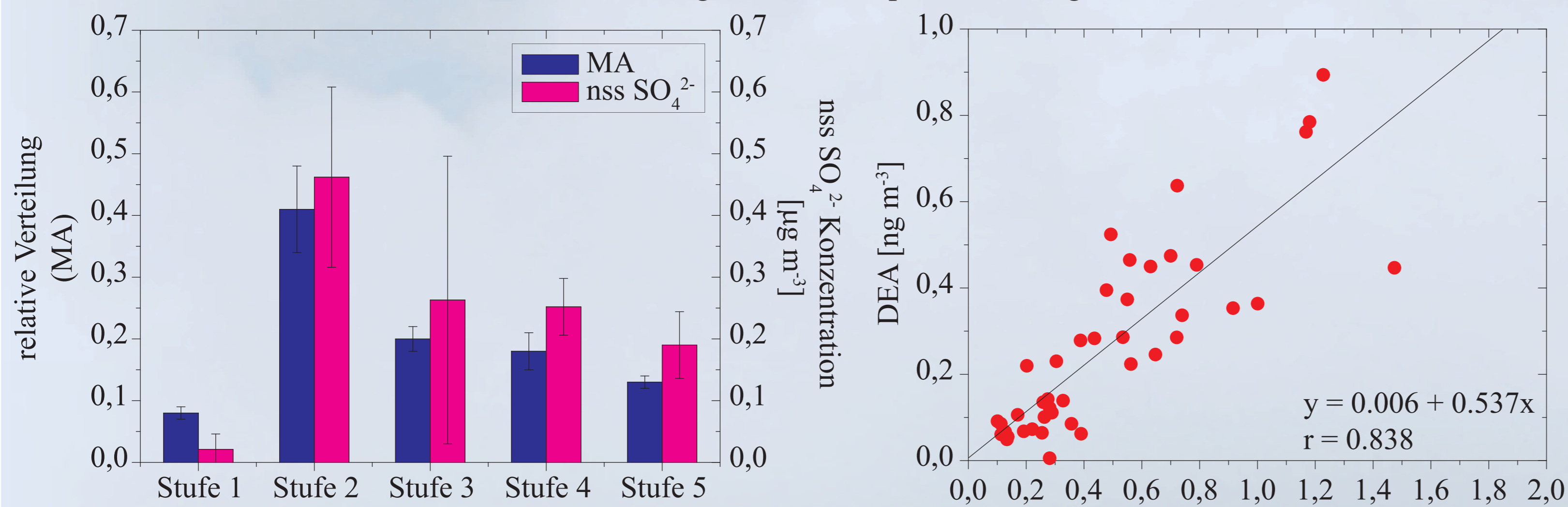


Fig. 4: Relative Verteilung der Amine auf den einzelnen Stufen des Impaktors, am Beispiel von Methylamin (blaue Balken, MA) und nss  $\text{SO}_4^{2-}$  (pinkfarbene Balken), welches überwiegend als Ammoniumsulfat vorliegt.

Fig. 5: Korreliert wurden die gemessenen Konzentrationen [ng m<sup>-3</sup>] von Dimethylamin (DMA) und Diethylamin (DEA) von der Stufe 2 der Impaktor Proben.

- Höchste Aminkonzentration wurde auf Stufe 2 detektiert (Fig. 4) (sub-mikrometer Partikelgröße)
- Vergleichbarer Befund zu Facchini et al. (2008)
- Annahme, dass Amine als organische Sulfatsalze vorliegen (Facchini et al., 2008)
- In dieser Studie keine Korrelation zwischen Aminen und nss  $\text{SO}_4^{2-}$  erkennbar
- Mögliche Konkurrenz zu Ammoniumsulfat Partikelbildung
- Das am häufigsten detektierte Amin ist Dimethylamin (DMA), gefolgt von Diethylamin (DEA) und Methylamin (MA) (Fig. 6)
- DMA und DEA zeigen gute Korrelation zueinander (Fig. 5)
- Annahme der gleichen marinen biogenen Quelle
- MA zeigte keine Korrelation, aber ähnlichen saisonalen Zyklus
- Andere marine biogene Quelle als DMA und DEA
- Wesentlicher Beitrag zum marinen C- und N-Zyklus (Tab. 1)

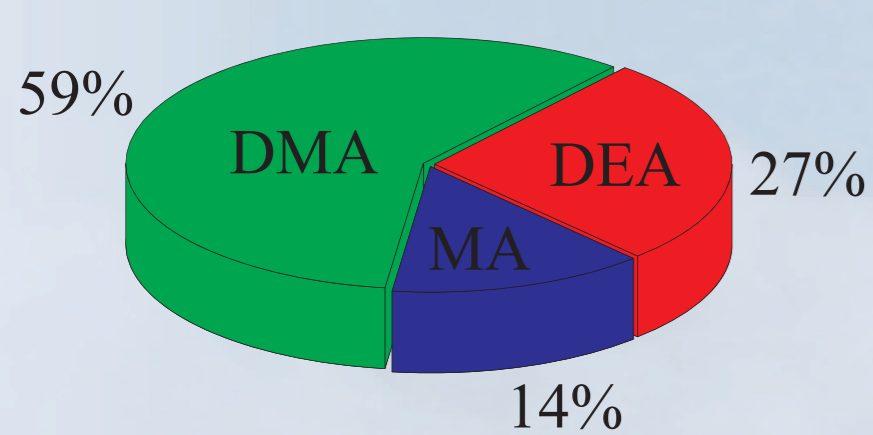


Fig. 6: Dargestellt ist die prozentuale Verteilung der detektierten aliphatischen Amine Methylamin (blau, MA), Dimethylamin (grün, DMA) und Diethylamin (rot, DEA). Verwendet wurden die Konzentrationen der Stufe 2 der Impaktor Proben.

Tab. 1: Beitrag der aliphatischen Amine zum gesamtgemessenen organischen Kohlenstoff- und totalen Stickstoffgehalt (Summe aus Ammonium, Nitrat und Aminen) in %, von Stufe 2 Impaktor Proben.

	Sommer (n = 19)			
	Mittel	Median	Minimum	Maximum
Kohlenstoffgehalt (%)	0,2	0,2	0,02	0,5
Stickstoffgehalt (%)	0,2	0,1	0,02	0,7
	Winter (n = 26)			
	Mittel	Median	Minimum	Maximum
Kohlenstoffgehalt (%)	0,8	0,6	0,2	2,5
Stickstoffgehalt (%)	0,8	0,7	0,1	1,5

## Referenzen

- Barsanti et al., 2009. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 2949-2957.  
Chiapello et al., 1995. Geophysical Research Letters, 22, 3191-3194.  
Facchini et al., 2008. Environmental Science & Technology, 42, 9116-9121.  
Gibb et al., 1999. Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography, 46, 593-615.  
Kurten et al., 2008. Atmospheric Chemistry and Physics, 8, 4095-4103.  
Müller et al., 2009. Atmospheric Chemistry and Physics Discussion, 9, 14825-14855  
Schepanski et al., 2009. Atmospheric Chemistry and Physics, 9, 1173-1189

### b) Saisonale aliphatische Amin-Variation

In einer einjährigen Messkampagne (Mai 2007 – Juni 2008) wurden Aerosolproben mittels eines high volume (HV) Sammler genommen, um den Einfluss saisonaler Besonderheiten charakterisieren zu können.

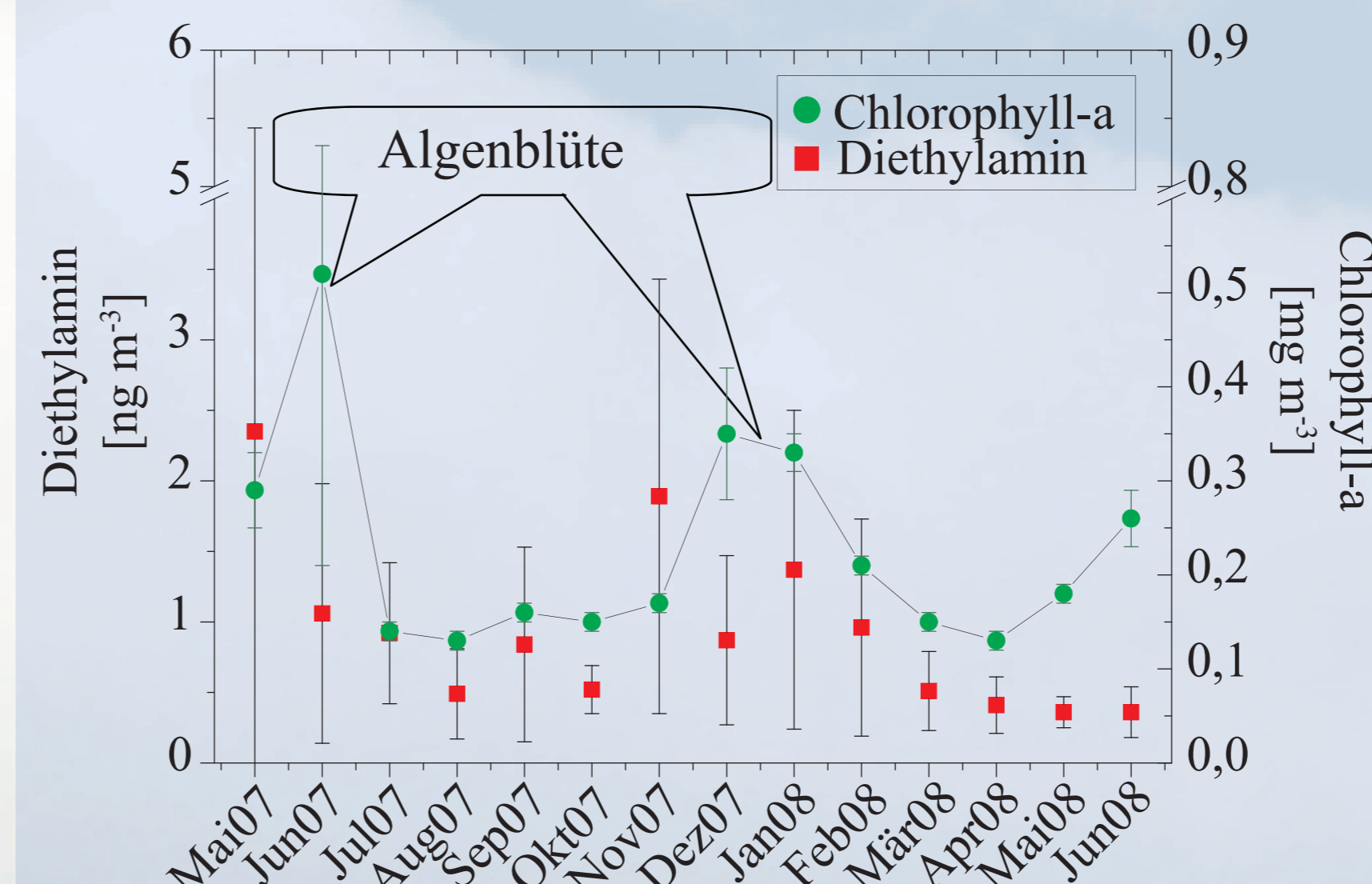
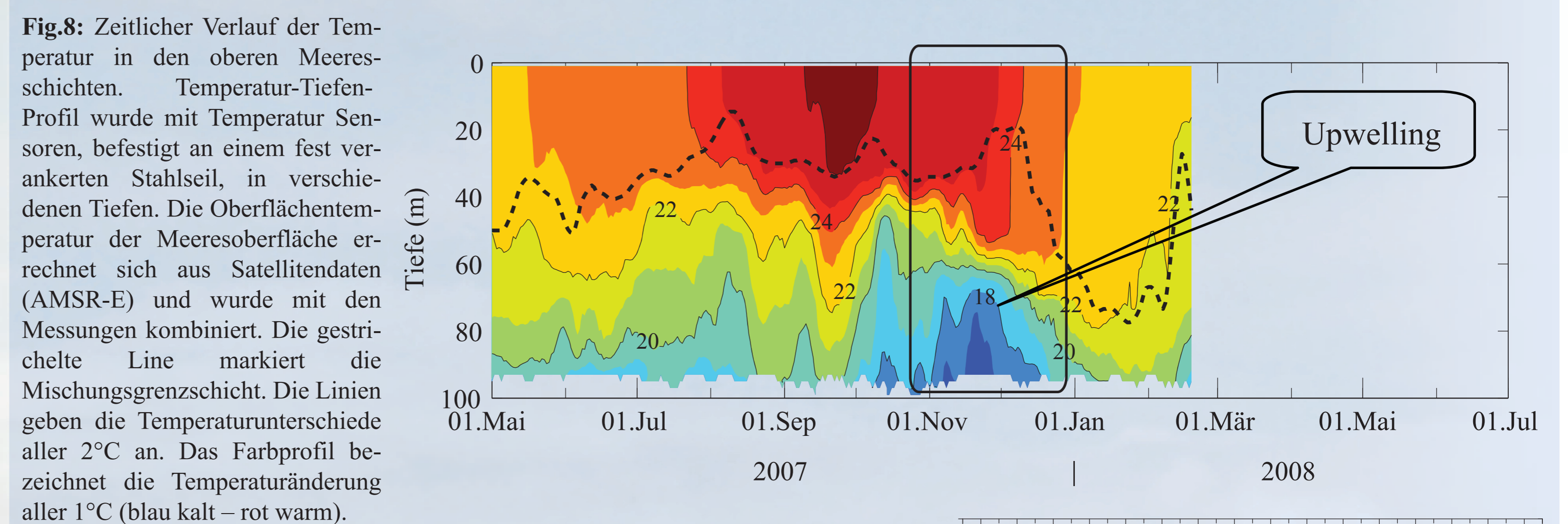


Fig. 7: Monatsmittel und Standardabweichung der Diethylaminkonzentration (rote Quadrate, DEA) gemessen von den HV Proben. Die Chlorophyll-a Konzentration (grüne Kreise, Chlo-a) ist als Monatsmittel dargestellt und wurde aus MODIS Satellitendaten berechnet (12,5-20,5°N / 20,5-28,5°W).

- MA, DMA, DEA und Morpholin wurden von den HV Proben detektiert
- Alle detektierten Amine zeigen ähnliche saisonale Variation (Fig. 7)
- Hohe Aminkonzentrationen im Frühjahr 2007 und im Winter 2007/2008
- Die hohen Aminwerte treten bei erhöhter biologischer Aktivität auf
- Hohe marine Bioaktivität drückt sich aus durch erhöhte Chlorophyll-a Konzentrationen (Fig. 7)
- Zusammenhang zwischen erhöhter Bioaktivität und erhöhter partikulärer Aminkonzentration

### c) Beeinflussende Faktoren der marinen biologischen Aktivität

Der marine biologische Zyklus ist geprägt durch erhöhte Biomasseproduktion in den Frühjahrsmonaten und erniedrigter Produktion in den Wintermonaten. Jedoch kann die biologische Aktivität, durch die Erhöhung des Nährstoffangebotes, auch in den Wintermonaten gefördert werden. Dies kann durch verschiedene Prozesse geschehen. Ein möglicher Prozess der Nährstoffhöhung ist das Upwelling. Upwelling bezeichnet den Transport von kaltem nährstoffreichem Tiefseewasser an die Meeresoberfläche. Ein weiterer Prozess zum Nährstoffeintrag ist die Deposition von Wüstenstaub, z.B. Sahara-Staub.



- Beide Prozesse des Nährstoffeintrages wurden in der durchgeführten Feldstudie beobachtet
- Tiefentransport (Upwelling) begann im November 2007 und dauerte bis Mitte Dezember 2007 an (Fig. 8)
- Vermehrte Staubdeposition in den Wintermonaten November 2007 – Februar 2008 (Fig. 9)
- Höchste Partikelmasse wurde im Januar 2008 detektiert
- Welcher Prozess die Winteralgenblüte förderte, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht klar

Fig. 9: Monatsmittel und Variabilität der Partikelmasse in  $\mu\text{g m}^{-3}$  bestimmt von HV Quarzfiltern.

