

Analys av tolv organiska syror i aerosolprover från Söderåsen i södra Sverige med GC-MS.

Kandidatarbete 15 hp
Analytisk Kemi
Lunds universitet 2012

Otto Larsson

Handledare. Murtaza Hyder, Jan Åke Jönsson
Examinator: Lo Gorton



LUNDS
UNIVERSITET

Populärvetenskaplig sammanfattning

Aerosoler är små partiklar i luften. Partiklarna är uppbyggda av föreningar som kommer från till exempel bilavgaser eller vedeldning. Föreningarna kan också bildas på naturlig väg i växter och avges då främst sommartid. Smog i storstäder är ett tydligt exempel där höga koncentrationer av aerosoler orsakar både försämrad sikt och hälsorisker. En del av aerosolpartiklarna är så små att de når ända ner i lungorna till alveolerna, vilket har negativa hälsoeffekter som bland annat kan ge astma och kronisk bronkit.

Det är av stort intresse att studera aerosolernas koncentrationer och hur de rör sig i atmosfären eftersom de har påverkan på klimatet. En stor del av aerosolerna består av polära organiska föreningar. Även vatten är en polär förening vilket gör att vattenånga i atmosfären lätt kondenserar på aerosolpartiklarna. Det gör att aerosoler påverkar molnbildningen och hur länge molnen kan hålla nederbörden, vilket i sin tur leder till att olika regioner kan få mer eller mindre nederbörd än de tidigare fått. Aerosoler påverkar också klimatet på liknande sätt som växthusgaser, de håller kvar värme i atmosfären och förskjuter jordens energibalans. Deras påverkan är dock betydligt svårare att bedöma då de har mycket kortare livstid.

I den här studien samlades aerosolproverna in på Söderåsen i Skåne, detta för att undvika närliggande antropogena föroreningskällor. Proven togs mellan 2009-12-13 och 2010-11-03. Proven togs vid olika vindriktningar för att kunna studera om aerosolkoncentrationerna varierar beroende på vilket väderstreck vindarna kommer ifrån.

Proverna samlades in på kvartsfilter med en provtagare som samlar in alla partiklar mindre än 10 mikrometer. Filterna extraherades med metanol och diklormetan. Slutanalysen gjordes med GC-MS (gaskromatografi-masspektrometri).

I studien analyserades tolv organiska syror. Azelainsyra och bärnstenssyra hade de högsta medelkoncentrationerna på 14,3 ng/m³ respektive 14,1 ng/m³. Studien visade inte på några tydliga trender för variationer vad gäller aerosolkoncentrationerna mellan olika vindriktningar. Det enda som statistiskt kunde styrkas var att koncentrationen för syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra var högre vid östliga vindar jämfört med nordliga vindar. De tre syror bildas vid förbränning av biomassa. En sak som stack ut var att de uppmätta koncentrationerna för samtliga syror var mycket högre i provet från 2010-10-01 jämfört med övriga datum (för vissa syror så mycket som 5 gånger högre).

Abstract

In this study 12 organic acids that are common in aerosols were analyzed. Of them there were seven aliphatic dicarboxylic acids (C3-C9). Also pinonic acid, pinic acid, syringic acid, vanillic acid and 4-hydroxybenzoic acid were analyzed. All the 19 samples were taken at Vavihill background station at Söderåsen between 2009-12-13 and 2010-11-03. The samples were collected with a PM₁₀-sampler on quartzfilters. The filters were extracted with methanol:dichloromethane 1:3. Analytes were derivatized with N-methyl-N-(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (MSTFA) containing 1 % trimethylsilylchloride before analyzed with GC-MS. Highest average concentrations were measured for azelaic acid with an average concentration of $14,3 \pm 14,2 \text{ ng/m}^3$ (maximum $70,3 \text{ ng/m}^3$) and succinic acid with an average concentration of $14,1 \pm 15,7 \text{ ng/m}^3$ (maximum $73,7 \text{ ng/m}^3$). Syringic acid, vanillic acid and 4-hydroxybenzoic acid were found to have the lowest concentrations; all with an average below 1 ng/m^3 . All 12 acids analyzed had their maximum concentration 2010-10-01. The wind conditions were different for the different sampling dates, all wind directions were represented. The results did not show a statistical significant difference in the total concentration of the 12 acids with different wind directions. The sum of concentrations for syringic acid, vanillic acid and 4-hydroxybenzoic acid were found to be significantly higher when the wind came from the east compared to northern winds (p-value 0.04). For the groups C3-C6 and C7-C9, no significant differences were found.

Innehållsförteckning

Populärvetenskaplig sammanfattning.....	ii
Abstract	iii
Introduktion	2
Metod.....	4
Kemikalier.....	4
Standardlösningar och kalibreringslösningar	4
Provtagning	4
Extraktion	4
Derivatisering	5
Slutanalys.....	5
Resultat och diskussion	6
Slutsats	12
Tack till.....	12
Bilaga 1	13
Referenser	14

Introduktion

Aerosoler kan beskrivas som små partiklar (i fast eller flytande form) suspenderade i luft (1,2). Aerosolers komposition är mycket varierande. De kan vara uppbyggda av hundratals olika organiska föreningar som härstammar från många olika källor och oorganiska föreningar som till exempel nitrater, sulfater och metalljoner (3). Aerosolpartiklar i atmosfären har varierande diameter, alltifrån några nanometer upp till tiotals mikrometer (1).

Aerosoler i atmosfären kommer från både naturliga och antropogena källor. De delas upp i primära och sekundära källor (1,2): Primära aerosoler kommer från källor som släpper ut partikulär materia direkt i atmosfären. Primära aerosoler kan bildas både av mänsklig aktivitet och naturliga processer. Antropogena källor är till exempel förbränning av fossila bränslen och biomassa medan naturliga källor kan vara luftburet damm från öknar, pollen från växter och salter från haven. Sekundära aerosoler bildas genom interaktion mellan olika flyktiga föreningar i atmosfären. Sekundära källor är alla de processer där flyktiga gasformiga föreningar reagerar kemiskt och fotokemiskt och bildar föreningar som lätt kondenserar till partikelfas. Vid bildningen av sekundära aerosoler deltar både oorganiska och organiska föreningar.

En stor del i organiska aerosoler består av polära föreningar (4). Dikarboxylsyror är viktiga då de förekommer i relativt höga koncentrationer, alltifrån några till flera hundra nanogram per kubikmeter (5,6,7). Eftersom de är starkt polära och har lågt ångtryck övergår de lätt till partikelfas i atmosfären (4). På grund av det höga innehållet av polära föreningar är organiska aerosoler hydrofila och fungerar som kondensationskärna för vattenånga i atmosfären och har därmed påverkan på molnbildningen (8,4). Att organiska aerosoler påverkar molnbildning och molnens förmåga att hålla kvar nederbörden innebär att de har en klimatpåverkande effekt (8). Olika aerosolkoncentration leder till olika antal och storlek på vattendropparna vilket i sin tur leder till att molnen kan hålla kvar nederbörden olika länge (8). Effekten av detta kan bli att olika regioner antingen får mer eller mindre nederbörd än de tidigare fått. Detta gör att det är av intresse att studera hur organiska aerosoler rör sig i atmosfären. Aerosoler påverkar också klimatet på liknande sätt som växthusgaser, de håller kvar värme i atmosfären (radiative forcing, RF) och förskjuter jordens energibalans (8,9). Deras påverkan är dock betydligt svårare att bedöma då de har mycket kortare livstid (10).

Det är viktigt att känna till aerosolers sammansättning för att kunna uppskatta deras hälsoeffekter och bestämma vilka källor de kommer ifrån (11). Partiklar mindre än $0,1 \mu\text{m}$ är farligast då de är så små att när vi andas in dem når de ända ner i andningsvägarna till alveolerna (12). En stor andel i bilavgaser består av partiklar mindre än $1 \mu\text{m}$ som innehåller höga halter av skadliga föreningar. Det kan ha skadliga hälsoeffekter och bland annat leda till astma och kronisk bronkit (13).

I studien analyserades 12 syror som är vanligt förekommande i organiska aerosoler. Det har tidigare studier från både stadsmiljö, landsbygd och marina områden visat (14,15). Där ingick sju stycken alifatiska dikarboxylsyror med kolskelett från tre till nio kol: malonsyra (C3), bärnstenssyra (C4), glutarsyra (C5), adipinsyra (C6), pimelinsyra (C7), suberinsyra (C8), azelainsyra (C9). I studien ingick också syringasyra, vanillinsyra, 4-hydroxybenzoesyra, pinonsyra och pininsyra (samtliga 12 molekylstrukturer, se bilaga 1).

Dikarboxylsyror härstammar ifrån både primära och sekundära källor, där en av de huvudsakliga källorna är foto-oxidering av flyktiga organiska föreningar (VOC) (16). Pininsyra och pinonsyra är sekundära aerosoler och har bildats från pinener (VOC) som avges naturligt från markbunden vegetation (16,17). Syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra är primära aerosoler och bildas vid förbränning av biomassa (18).

Proverna för den här studien var tagna vid Vavihill bakgrundstation i Skåne mellan 2009-12-13 och 2010-11-03. De 19 proverna som analyserades var tagna vid olika vindförhållanden för att undersöka om det finns variationer i aerosolkoncentrationerna beroende på vilket väderstreck det blåser ifrån.

Proverna togs med en PM_{10} -provtagare vilket innebär att bara de partiklar som är mindre än 10 μm samlas in. Större partiklar sorteras bort innan luften sugas genom filtret. Det görs med en cyklon vilket är en spiralformad cylinder som luften sugas igenom. Där utnyttjas att stora partiklar har en större tröghet och kommer slå i väggarna och inte följa med luftströmmen (19).

För att kunna analysera syror med GC-MS (gaskromatografi-masspektrometri) krävs först derivatisering så att föreningarna blir mer flyktiga och eluerar vid lämpliga retentionstider. I det här fallet användes trimetylsilylering av OH-grupperna med MSTFA (N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid) innehållandes 1 % trimetylsilylchlorid.

Metod

Kemikalier

De syrastandarder som användes var inköpta från Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) och var följande: malonsyra (malonic acid, renhet 99 %), bärnstenssyra (succinic acid, renhet 99,5 %), glutarsyra (glutaric acid, renhet 99 %), adipinsyra (adipic acid, renhet 99 %), pimelinsyra (pimelic acid, renhet 99 %), suberinsyra (suberic acid, renhet 98 %), azelainsyra (azelaic acid, renhet 98 %), syringasyra (syringic acid, renhet 99 %), vanillinsyra (vanillic acid, renhet 99 %), 4-hydroxybenzoesyra (4-hydroxybenzoic acid, renhet 99 %), pininsyra (pinic acid, renhet 99 %), pinonsyra (pinonic acid, renhet 98 %). Även N-metyl-N-(trimetylsilyl)-triflouroacetamid (MSTFA \geq 98 %) innehållandes 1 % trimetylsilylklorid, 1,4-dithioerythritol (DTE, renhet 99 %) och lösningsmedlen n-hexan (renhet, \geq 95 %) och diklormetan (torr, \geq 99,8 %) kom från Sigma-Aldrich. Metanol (renhet 99,9 %, HPLC grade) inköptes från Honeywell (Selze, Tyskland). Som intern standard användes 1-fenyldodekan (renhet 97 %) från Acros organics (Geel, Belgien). Som bärgas i gaskromatografen användes helium som tillhandahölls av Strandmøllen Lab Line (Danmark).

Standardlösningar och kalibreringslösningar

För varje syra gjordes en standardlösning med koncentrationen 100 $\mu\text{g/ml}$. Som lösningsmedel användes metanol. Från dessa gjordes en lösning innehållandes 10 $\mu\text{g/ml}$ av samtliga tolv syror i metanol. Kalibreringslösningarna gjordes genom att späda föregående lösning med en mix av metanol:diklormetan 1:3. Sju kalibreringslösningar i intervallet 0,05 $\mu\text{g/ml}$ - 2,5 $\mu\text{g/ml}$ preparerades. En lösning innehållandes 5 $\mu\text{g/ml}$ 1-fenyldodekan i n-hexan preparerades. Även en lösning med 0,5 $\mu\text{g/ml}$ 1,4-dithioerythritol i metanol preparerades. Alla lösningar förvarades i kylskåp vid 8 ° C. För att framställa kalibreringskurvorna analyserades varje koncentration av kalibreringslösningarna (efter derivatisering med MSTFA (se nedan)) i tre replikat med GC-MS.

Provtagning

Samtliga prover togs vid Vavihill bakgrundsstation i Skåne (56° 01' N, 13° 09' E). Platsen ligger på Söderåsens och är lämplig då man vill undvika att ha närliggande antropogena föroreningskällor som starkt kan påverka aerosolkoncentrationerna. Proverna togs med en PM₁₀-provtagare på 47 mm kvartsfilter (Pall, TissuquartzTM, binder free) . Luftflödet var 38 l/min och proverna samlades in över 72 h. Proverna togs mellan 2009-12-13 och 2010-11-03. Filtren förvarades i en Petriskål i aluminiumfolie i frysdisk vid -30 °C.

Extraktion

47 mm filtren delades i 0,5 cm² stora bitar. Från varje filter extraherades två sådana bitar separat. Filter från 19 provtagningstillfällen extraherades. En 0,5 cm² filterbit lades i en 25 ml E-kolv och 10 ml metanol:diklormetan tillsattes. Extraktionen gjordes med ultraljudsbad i 30 minuter. Extrakten överfördes sedan till separata provrör (filterbiten överfördes ej). Filterbitarna extraherades sedan på samma sätt ytterligare 2 gånger med 5 ml metanol:diklormetan i 15 minuter/gång. Däremellan överfördes extrakten till respektive

provrör. Extrakten (20 ml/filterbit) uppkoncentrerades genom indunstning vid 60 °C under ett lågt flöde av kvävgas. De uppkoncentrerade extrakten (cirka 1 ml) överfördes kvantitativt till vialer och torkades vid 60 °C under ett lågt flöde av kvävgas. Slutligen späddes extrakten med metanol:diklormetan 1:3 till 500 µl. Extrakten förvarades i kylskåp vid 8 °C.

Derivatisering

Från varje lösning, både kalibreringslösningar och extrakt togs 50 µl som överfördes till varsin 300 µl auto-sampler vial. Därtill tillsattes också 5 µl 1,4-dithioerythritollösning (0,5 µg/ml i metanol). Därefter torkades de i värmeblock vid 60 °C under ett lågt flöde av kvävgas. Sedan tillsattes 20 µl 1-phenyldodekanlösning (intern standard, 5 µg/ml i n-hexan) och 10 µl N-metyl-N-(trimetylsilyl)-trifluoroacetamid (MSTFA) innehållandes 1 % trimetylsilylklorid till varje vial. Vialerna tillslöts med skruvkork med teflonsepta och derivatisering skedde i ugn vid 80 °C i 1 h. Efter att vialerna fått svalna till rumstemperatur gjordes slutanalys med GC-MS.

Slutanalys

Slutanalysen gjordes med GC-MS. Gaskromatografen var en 6890 Series med en split/splitless 7683 Series injektor och detektorn en 5973-N Mass selective detector (Agilent Technologies, Palo Alto, USA). Kolonnen var en Agilent HP-5ms Capillary GC Column (Agilent Technologies 19091S-433). Kolonnen var 30 m * 0,25 mm med ett 0,25 µm tjockt lager stationärfas.

Temperaturprogrammet som användes var: 70 °C i 2 min, sedan höjning med 2,5 °C/min till 120 °C, höjning 10 °C/min till 220 °C, höjning 20 °C/min till 300 °C. Sammanlagda tiden för en körning var 36 minuter. Som bärgas användes helium med ett konstant flöde av 1,5 ml/min. Temperaturen vid injektorn var 290 °C. Injektionsvolymen var 1 µl och provet injicerades splitless. Temperaturen i övergången mellan kolonnen och detektorn var 280 °C, i quadrupolen 180 °C och vid jonkällan 250 °C. Som joniseringsmetod användes electron impact (EI) vid 70 eV.

För att kvantifiera syrorna användes selective ion monitoring (SIM) för att få en bättre känslighet. Vid kvantifiering användes den mest förekommande jonen för respektive syra. Kalibreringskurvornas regressionslinjer hade en anpassning (R^2) på 0,991-0,995 förutom pinic acid som hade sämre 0,951. Kurvorna tvingades genom origo. Repeterbarheten var dålig vid de koncentrationer där man önskar mäta på proverna med en relativ standardavvikelse (RSD) på 0,2-0,3 för flera av syrorna vid låga koncentrationer. Detektionsgränser (Limits of detection, LODs), där topphöjden är tre gånger högre än brusets nivå, varierar för de olika syrorna och bestämdes till 0,3-8,5 ng/ml vilket motsvarar en aerosolkoncentration på 0,1-1 ng/m³.

Resultat och diskussion

Extraktet från varje filterbit analyserades i två replikat vilket innebär att materialet som samlats in vid respektive provdatum analyserades i fyra replikat. Precis som vid mätningarna av kalibreringslösningarna var repeterbarheten sämre än önskat. Det är dock svårt att säga var felet ligger då det inte fanns tid att utreda det. Det skulle kunna vara så att extraktionen eller derivatiseringen fungerade sämre på vissa syror. Endast i ett fall 2010-07-03 är det helt olika resultat för extrakten från de två filterbitarna där ett visar på tydliga koncentrationer av samtliga syror medans för det andra är det under detektionsgränsen för samtliga syror. I resultaten som redovisas är det de två värden som visade på att syrorna fanns i provet som använts.

I tabell 1 redovisas uppmätta minimum- och maximumkoncentrationer, medelkoncentrationer och standardavvikelser för de tolv syrorna som analyserades. De syror som uppmättes i högst koncentrationer var azelainsyra med en medelkoncentration på $14,3 \pm 14,2 \text{ ng/m}^3$ (maximum $70,3 \text{ ng/m}^3$) och bärnstenssyra med en medelkoncentration $14,1 \pm 15,7 \text{ ng/m}^3$ (maximum $73,7 \text{ ng/m}^3$). Maximum för samtliga prover uppmättes 2010-10-01. Det som skiljde detta filterprov från övriga var att luftflödet stoppades redan efter 8 h eftersom filtret var fyllt medans resten av proverna samtliga har en insamlingstid på över 60 h (de flesta 72 h). En vecka senare var de uppmätta koncentrationerna betydligt lägre trots samma vindriktning vilket tyder på en lokal föroreningskälla som släppt ut en större mängd just då.

De alifatiska dikarboxylsyrorerna har tidigare analyserats med samma metod (20), även då var det azelainsyra som uppmättes i högst koncentrationer. Dock så uppmättes bärnstenssyra i betydligt lägre koncentrationer (medel $3,5 \text{ ng/m}^3$, maximum $12,5 \text{ ng/m}^3$). Men i andra studier har bärnstenssyra varit den som uppmätts i högst koncentrationer (6,21).

Figur 1 visar trenden för hur koncentrationen för de alifatiska dikarboxylsyrorerna varierar över året och med vindriktning. För azelainsyra fattas en mätpunkt då det var för mycket interferenser för att toppen skulle kunna integreras. Figur 2 visar hur den totala koncentrationen för de tolv analyserade substanserna varierar över året och med vindriktning. Figur 3 visar hur summan för koncentrationerna av syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra varierar över året och med vindriktning.

På figurerna 1-3 ser det ut som om aerosolkoncentrationerna ökar efter en tid då vinden ligger på från öst. Men för den totala aerosolkoncentrationen vid olika vindförhållanden finns det ingen statistiskt signifikant skillnad. Det finns en stark korrelation för koncentrationerna inom grupperna C3-C6 respektive C7-C9, de är dock en dålig korrelation mellan grupperna, vilket tyder på att de kommer från olika källor (20). Figur 4 visar hur koncentrationen för grupperna C3-C6 och C7-C9 varierar över året och med vindriktning.

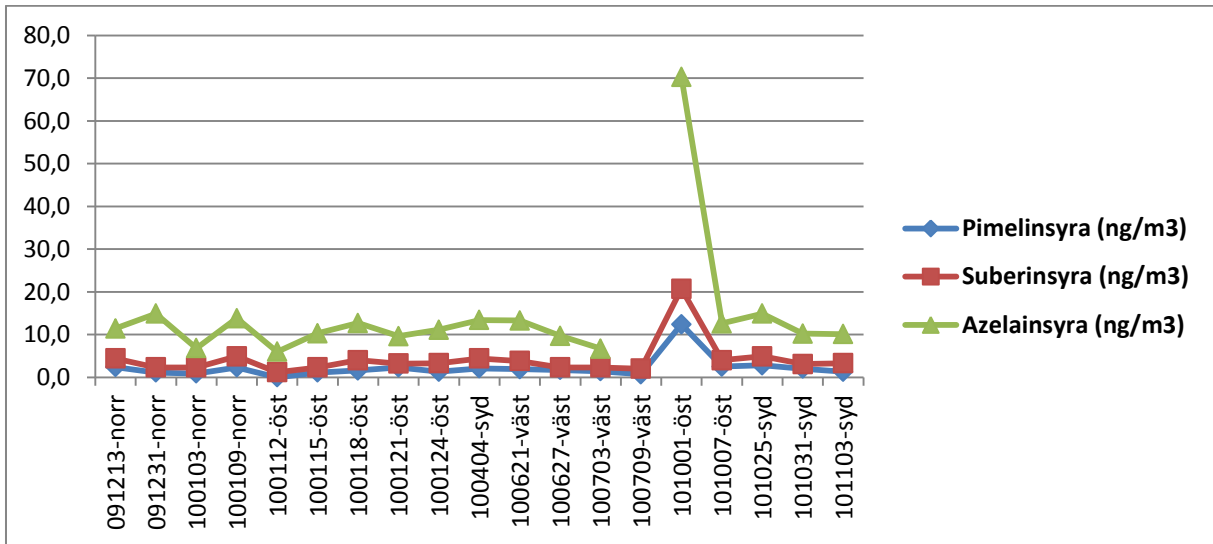
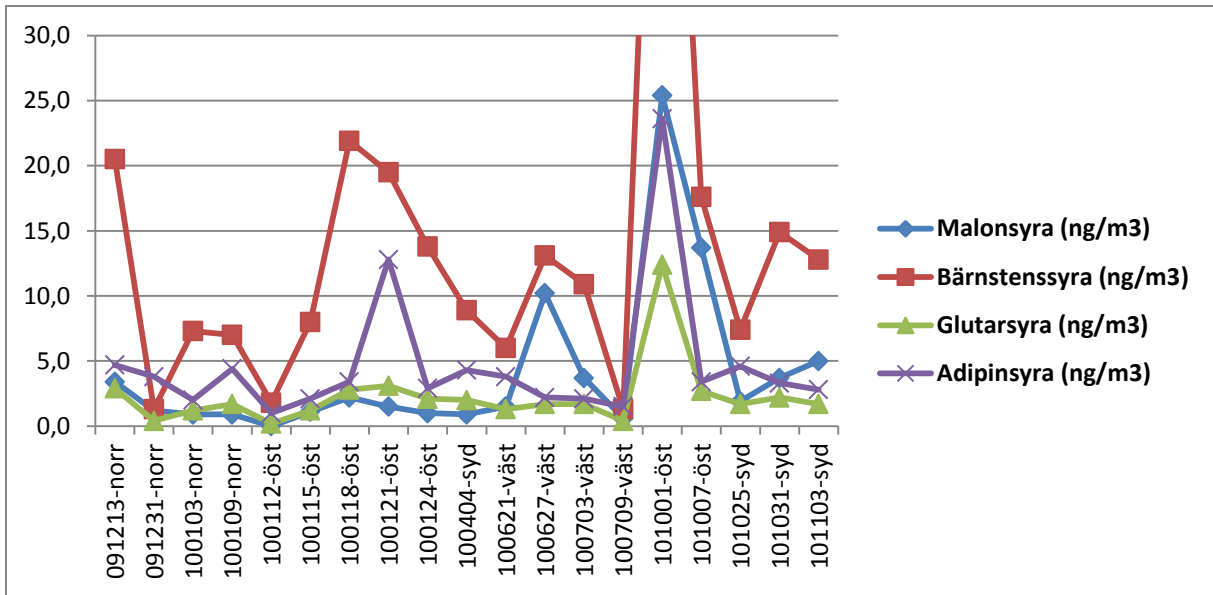
Koncentrationen för gruppen C3-C6 visar inga signifikanta skillnader vid olika vindförhållanden, inte heller för gruppen C7-C9 finns det några sådana skillnader. Det är relativt mer av de korta syrorna C3-C6 jämfört med de långa syrorna C7-C9 vid östliga vindar än nordliga vindar. För gruppen syringasyra, vanillinsyra, 4-hydroxybenzoesyra är koncentrationen högre vid östliga vindar jämfört med nordliga vindar (p-värde 0,04), mellan övriga vindriktningar finns inga signifikanta skillnader inom gruppen. I samtliga fall där koncentrationerna för olika vindriktningar jämförts är 2010-10-01 undantaget (outlier). Samtliga syror varierar mycket från datum till datum inom tidsintervall med samma vindförhållanden. Den här studien visar inte på någon tydlig trend vad gäller aerosolkoncentrationer vid olika vindförhållanden, koncentrationerna varierar lika mycket mellan datum med samma vindförhållanden som mellan datum med olika vindförhållanden. Det enda som riktigt sticker ut är de höga koncentrationerna som uppmättes för provdatum 2010-10-01.

Vid tidigare studie (20) syntes en tydlig ökning under sommarmånaderna vad gäller koncentrationerna för pininsyra och pinonsyra. Resultatet från mätningarna i det här fallet visar inte någon sådan trend (se figur 5).

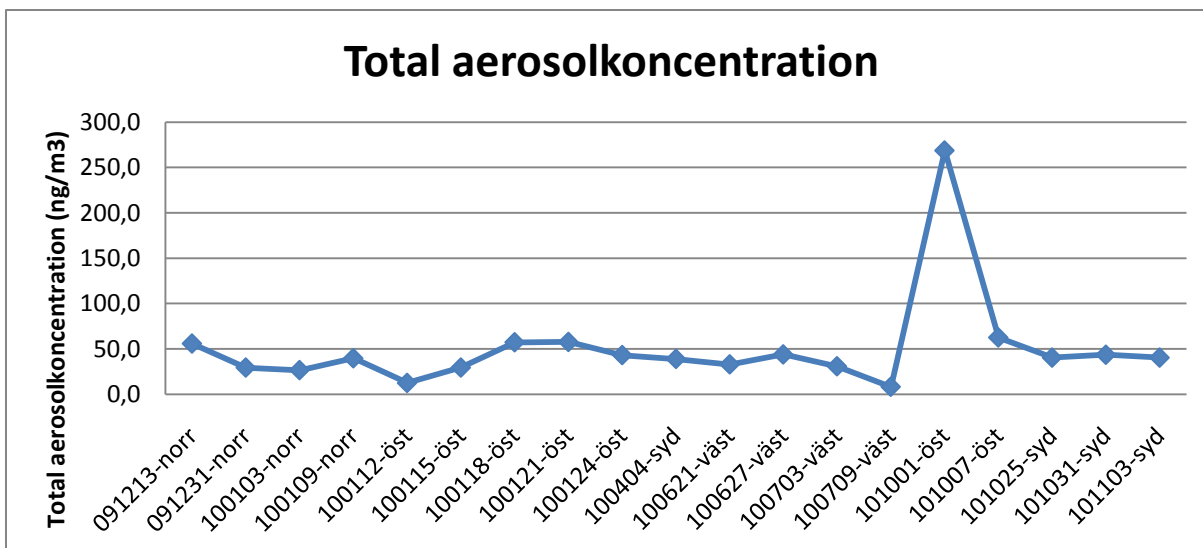
Med de prov som ingick i studien är det inte möjligt att se om det finns en trend för aerosolkoncentrationerna över året då de flesta prover är tagna sen höst och vinter. Även för att undersöka om det finns några variationer mellan olika vindriktningar hade det behövts fler provdatum.

Tabell 1: visar uppmätta minimum- och maximumkoncentrationer, medelkoncentrationer, standardavvikelser och relativ förekomst för de tolv syror. (BDL (below detection limit)= under detektionsgränsen)

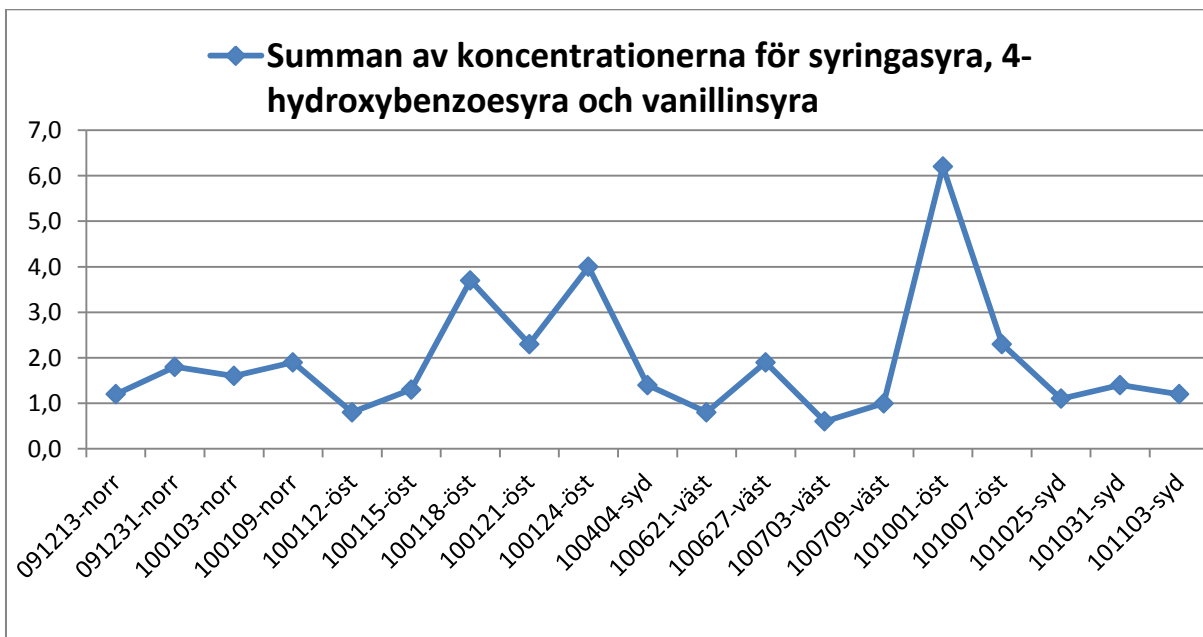
Förening (antal kol)	Minimum (ng/m ³)	Maximum (ng/m ³)	Medel (ng/m ³)	±SD (ng/m ³)	Relativ förekomst (%)	Relativ förekomst Medel±SD (%)
Malonsyra (C3)	BDL	25,4	4,1	±6,2	0-23,2	7,1±6,4
Bärnstenssyra (C4)	1,3	73,7	14,1	±15,7	4,5-38,4	26,0±9,0
Glutarsyra (C5)	0,2	12,4	2,3	±2,6	1,4-5,5	4,3±1,1
Adipinsyra (C6)	1,0	23,6	4,7	±5,2	5,0-22,2	9,7±4,4
Pimelinsyra (C7)	BDL	12,4	2,2	±2,6	0-8,8	4,3±1,8
Suberinsyra (C8)	1,2	20,7	4,1	±4,1	5,2-25,0	9,3±4,3
Azelainsyra (C9)	6,0	70,3	14,3	±14,2	16,7-51,0	27,9±11,8
C3-C6 (sum)	3,0	135,1	25,2	±28,5	22,9-64,1	47,1±12,0
C7-C9 (sum)	2,7	103,4	19,9	±20,8	26,2-62,7	41,6±11,3
Pinonsyra	0,3	7,8	1,4	±1,6	-	-
Pininsyra	BDL	16,3	2,1	±3,6	-	-
Syringasyra	0,1	1,1	0,4	±0,3	-	-
Vanillinsyra	0,2	2,3	0,6	±0,5	-	-
4-hydroxy- benzoesyra	0,3	2,8	0,9	±0,7	-	-



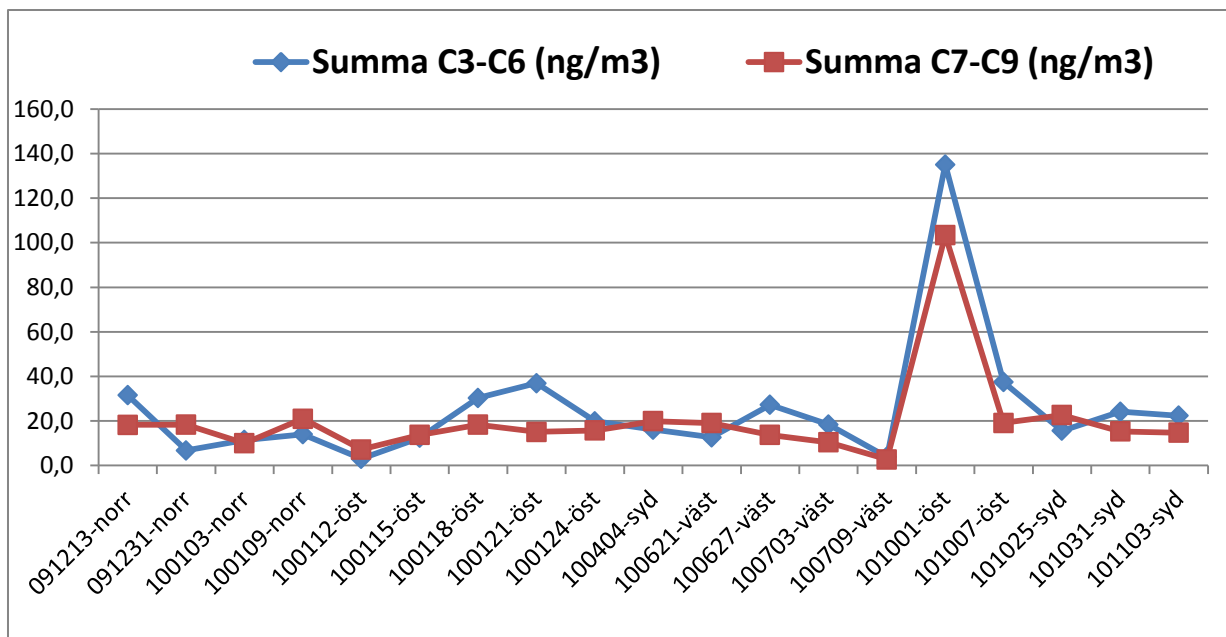
Figur 1: visar trenden för hur koncentrationen (ng/m³) för de alifatiska dikarboxylsyrorerna (C3-C9) varierar över året och med vindriktning.



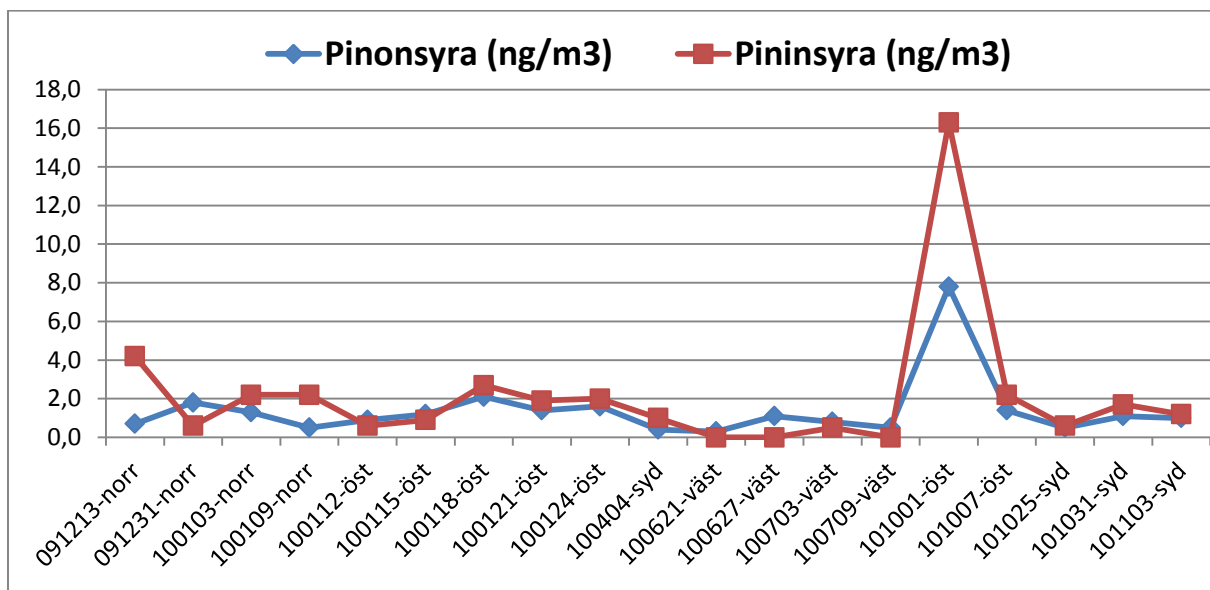
Figur 2: visar hur den totala koncentrationen (ng/m^3) för de tolv analyserade substanserna varierar över året och med vindriktning.



Figur 3: visar hur summan för koncentrationerna (ng/m^3) av syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra varierar över året och med vindriktning.



Figur 4: visar hur koncentrationen (ng/m^3) för grupperna C3-C6 och C7-C9 varierar över året och med vindriktning.



Figur 5: visar hur koncentrationen (ng/m^3) för pinonsyra och pininsyra varierar över året och med vindriktning.

Slutsats

Av de tolv organiska syror som analyserades uppmättes azelainsyra (C9) och bärnstenssyra (C4) i högst koncentrationer medan syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra förekom i lägst koncentrationer. Studien visade inga signifikanta skillnader vad gäller den totala koncentrationen för de tolv syrorna vid olika vindförhållanden (figur 2).

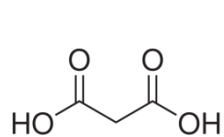
Koncentrationen för gruppen syringasyra, vanillinsyra och 4-hydroxybenzoesyra var signifikant högre vid östliga vindar jämfört med nordliga vindar (figur 3). De tre syrorna är primära aerosoler som bildas vid förbränning av biomassa, vilket innebär att aerosolerna från öst innehåller högre halter av rester från denna källa. Det finns en stark korrelation för koncentrationerna inom grupperna C3-C6 respektive C7-C9. Koncentrationen för gruppen C3-C6 visar inga signifikanta skillnader vid olika vindförhållanden, inte heller för gruppen C7-C9 finns det några sådana skillnader (figur 4). Det är relativt mer av de korta syrorna C3-C6 jämfört med de långa syrorna C7-C9 vid östliga vindar än nordliga vindar. Inte heller pinonsyra och pininsyra hade några signifikanta skillnader vad gäller koncentrationen vid olika vindriktningar (figur 5).

Tack till

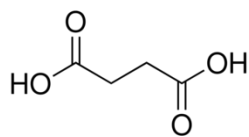
Murtaza Hyder och Jan Åke Jönsson för att de varit handledare och hjälp mig under projektet.

Bilaga 1

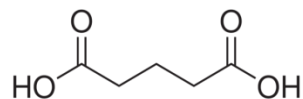
I figur 6 visas molekylstrukturer för de 12 organiska syror som analyserades.



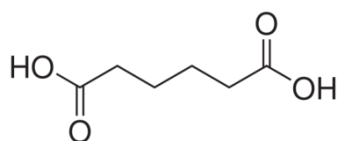
malonsyra



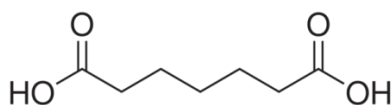
bärnstenssyra



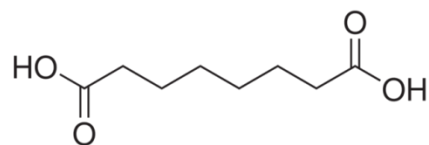
glutarsyra



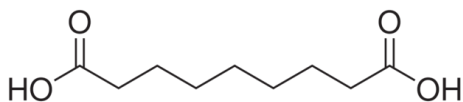
adipinsyra



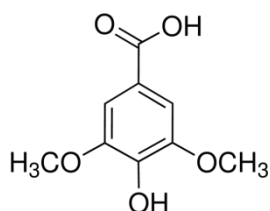
pimelinsyra



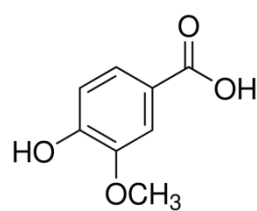
suberinsyra



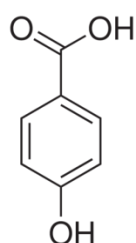
azelainsyra



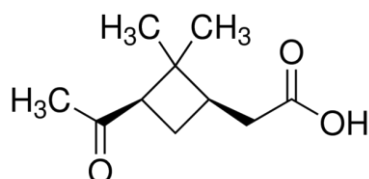
syringasyra



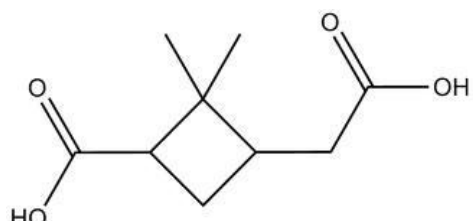
vanillinsyra



4-hydroxybenzoesyra



pinonsyra



pininsyra

Figur 6: visar molekylstrukturer för de 12 organiska syror som analyserades.

Referenser

1. Finlayson-Pitts, J.B. och N.P.J. James, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere, Theory, Experiments and Applications*. 1 ed. 2000, San Diego: Academic press. 969.
2. Jörgensen, S.E. och I. Johnsen, *Principles of environmental science and technology*. 2 ed. Studies in environmental science. 1989 Amsterdam: Elsevier. 628.
3. Pang, Y., B.J. Turpin, L.A. Gundel, *On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles*. *Aerosol Sci. Technol.*, 2006. 40: p. 128-133.
4. Saxena P. och L.M. Hildemann, *Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds*. *J. Atmos. Chem.*, 1996. 24: p. 57-109.
5. Kawamura, K. och R.I. Kaplan, *Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air*. *Environ. Sci. Technol.*, 1987. 21(1): p. 105-110.
6. Kawamura, K. och O.Yasui, *Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo atmosphere*. *Atmos. Environ.*, 2005. 39: p. 1945-1960.
7. Kippenberger, M., R. Winterhalter, och G.K. Moortgat, *Determination of higher carboxylic acids in snow samples using solid-phase extraction and LC/MS-TOF*. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2008. 392: p. 1459-1470.
8. Sun, J. och A.P. Ariya, *Atmospheric organic and bio-aerosols as cloud condensation nuclei (CNN): A review*. *Atmos. Environ.*, 2006 40: p. 795-820.
9. *Climate Change 2007: Working Group 1: The physical science basis, in IPCC Fourth assessment report*, S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, och H.L. Miller, Editors. 2007: Cambridge. p. 153-171.
10. Yoon, S.-C., J.-G. Won, A.H. Omar, S.-W. Kim och B.-J. Sohn, *Estimation of the radiative forcing by key aerosol types in worldwide locations using a column model and AERONET data*. *Atmos. Environ.*, 2005. 39: p. 6620-6630.
11. Alfarra, M.R., H. Coe, J.D. Allan, K.N. Bower, H. Boudries, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, J.T. Jayne, A.A. Garforth, S.M. Li och D.R. Worsnop, *Characterization of urban and rural organic particulate in the lower Fraser valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers*. *Atmos. Environ.*, 2004. 38: p. 5745-5758.
12. Pope, C.A., D.W. Dockery, *Health effects of fine particulate air pollution: Lines that connect*. *J. Air & Waste Manage. Assoc.* 2006. 56: p. 709-742.
13. Papapostolou, V., J.E. Lawrence, E.A. Diaz, J.M. Wolfson, et al, *Laboratory evaluation of a prototype photochemical chamber designed to investigate the health effects of fresh and aged vehicular exhaust emissions*. *Inhal. Toxicol.* 2001. 23. p. 495-505.
14. Kawamura, K. och K. Ikushima, *Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere*. *Environ. Sci. Technol.*, 1993. 27: p. 2227-2235.
15. Kawamura, K., R. Semere, Y. Imai, Y. Fujii och M. Hayashi, *Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in Antarctic aerosols*. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 1996. 101: p. 18721-18728.
16. Zhang, Y.Y., L. Muller, R. Winterhalter, G.K. Moortgat, T. Hoffmann och U. Pöschl, *Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter*. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010. 10: p. 7859-7873.

17. Hallquist, M., C.J. Wenger, U. Baltensperger, et al, *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues*. Atmos. Chem. Phys., 2009. 9: p. 5155-5236.
18. Mochida, M., K. Kawamura, *Hygroscopic properties of levoglucosan and related organic compounds characteristic to biomass burning aerosol particles*. Geophys. Res-Atmos. 2004. 109: D21202.
19. http://www.itm.su.se/reflab/metoder/Metoder_partikelmassa.pdf; Stockholms universitet, 25 maj 2012
20. Hyder, M., J. Genberg, M. Sandahl, E. Swietlicki, J.Å. Jönsson, *Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution*. Atmos. Environ. 2012. 57: p. 197-204
21. Mochida, M., A. Kawabata, K. Kawamura, H. Hatsushika och K. Yamazaki, *Seasonal variation and origins of dicarboxylic acids in the marine atmosphere over the western North Pacific*. J. Geophys. Res.-Atmos., 2003. 108: AAC 7.