

Entwicklung und Anwendung eines Verfahrens zur
Bestimmung von halogenierten Kohlenwasserstoffen in
Luft mittels anreichernder
Probenahme/Thermodesorption und GC/MS mit negativer
chemischer Ionisation

Dissertation zur Erlangung des Grades
"Doktor der Naturwissenschaften"

im Promotionsfach Chemie
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von Ute Rita Thorenz
geboren in Bad Kreuznach

Mainz, 2013

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 22.8.2013

Für Andy

„Hast du Glück, ist es gut.

Hast du kein Glück, ist es auch gut.

Hast du eben Pech.

War vielleicht dein Glück“

(Kurt Tucholsky)

Zusammenfassung

Flüchtige organische Halogenverbindungen übernehmen in der Chemie der Troposphäre eine Schlüsselrolle. Photolytisch gebildete Halogenatome reagieren mit troposphärischem Ozon und können durch Oxidation, vor allem von Iod, zur Neubildung von Partikeln beitragen. Auf diese Weise beeinflussen Halogenalkane den Strahlungshaushalt der Atmosphäre.

Aus analytischem Blickwinkel ist es wichtig die Konzentration der einzelnen Spezies zu untersuchen um Rückschlüsse auf deren biotische oder abiotische Quellen ziehen und die Emissionswege besser verstehen zu können. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde daher eine sensitive Methode zur Untersuchung von halogenierten Kohlenwasserstoffen entwickelt, basierend auf anreichernder Probenahme mit anschließender Thermodesorption und der Analyse mittels Massenspektrometrie mit negativer chemischer Ionisation. Die Kennwerte der Methode sind: Nachweisgrenzen zwischen 0.11 pg und 5.86 pg bzw. zwischen 1.0 ppq_v und 44.7 ppq_v, Linearität zwischen $R^2=0.993$ und $R^2=1.000$, Reproduzierbarkeit (Triplikate) RSD < 15 % und ein sicheres Probenahmevolumen von 10 L. Die Methode wurde im Anschluss im Rahmen von zwei Feldmessungen, in Mace Head, Irland und auf einer Schiffskampagne im antarktischen Amundsen-Meer, angewendet. Durch die Ergebnisse aus Irland kann gezeigt werden, dass die Mischungsverhältnisse der Iodalkane mit denen früherer Studien vergleichbar sind, und dass die verschiedenen untersuchten Algenarten deutlich unterschiedliche Emissionsraten zeigen. Die Ergebnisse der Kampagne im Amundsen-Meer zeigen einen großen Einfluss der Windrichtung auf die Halogenalkan-Konzentrationen. So sind die Mischungsverhältnisse der Halogenalkane deutlich höher, wenn der Wind zuvor über die antarktischen Eisflächen strömt.

Für die biotischen Quellen wurden die Emissionsraten ausgewählter Makroalgen unter dem Einfluss von Ozon untersucht. Die Emissionsrate der Iodalkane zeigt einen exponentiellen Zusammenhang, sowohl zur I₂-Emission als auch zum Gesamtiodgehalt der Algen. Unter oxidativen Bedingungen zeigt *L. Digitata* eine linear steigende Iodalkanemission. Mit diesem Verhalten wird die These der Bildung von Iodalkanen als Nebenprodukt beim Abbau reaktiver Sauerstoffspezies unterstützt. Neben den Makroalgen wurden auch Mikroalgen als biotische Quellen untersucht. Hierbei können zwei unterschiedliche Emissionsmuster der Halogenalkane für Diatomeen und *Phaeocystis sp.* gezeigt werden. Im Gegensatz zur Iodalkan-Emission hängt die I₂-Emission der Mikroalgenproben von der Ozonkonzentration der Luft ab. Durch die lineare Korrelation der I₂-Emission mit der Iodid-Konzentration der wässrigen Phase einerseits, und dem Ozonverbrauch andererseits, kann die Bildung von I₂ durch Oxidation von Iodid durch Ozon bestätigt werden. Für das Emissionsverhalten der Mikroalgenprobe aus dem Sylter Wattenmeer, welche keine Korrelation mit dem verbrauchten Ozon zeigt, gibt es zwei Erklärungen: Zum einen kann I₂ durch den hohen Gehalt an organischen Verbindungen an diesen adsorbiert bzw. chemisch gebunden werden und wird dann nicht mehr in die Gasphase

emittiert. Zum anderen können aktive organische Verbindungen das Gleichgewicht zwischen HOI und I₂ in Richtung HOI verlagern.

Im Versuch zur abiotischen Bildung von Iodalkanen aus Partikeln, bestehend aus I₂O₅ und verschiedenen Alkoholen, kann gezeigt werden, dass die Bildung von Iodmethan und Diiodmethan abläuft, dass jedoch die Emission bis zu zwei Größenordnungen kleiner ist als die von I₂. Somit trägt die Bildung von Iodalkanen nur in einem sehr eingeschränkten Rahmen zum Recycling des Iods in der Atmosphäre bei. Der vorgestellte abiotische Bildungsweg hängt sowohl vom pH-Wert als auch vom Mischungsverhältnis im Partikel ab.

Abstract

Volatile organohalogen compounds play a key role in atmospheric chemistry. The halogen radicals, formed by photolysis of halocarbons, deplete tropospheric ozone. Halogen oxides, especially iodine polyoxides, formed during this reaction can serve as cloud condensation nuclei and therefore affect earth's radiative balance.

The analytical challenge is to measure the concentrations of the individual halocarbon species to investigate biotic and abiotic sources and to understand emission pathways into the atmosphere. Within the scope of this thesis a sensitive analytical method was developed, using adsorptive preconcentration followed by thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry with negative chemical ionization. The analytical parameters of the developed method were defined. The limit of detection was in the range of 0.11 pg and 5.86 pg or 1.0 ppq_v and 44.7 ppq_v, respectively. The linearity was $R^2=0.993$ to $R^2=1.000$. The reproducibility given by the standard deviation of triplicate measurements was $RSD < 15\%$. The safe sampling volume was 10 L. The final method was used in field measurements in Mace Head, Ireland and during a ship campaign in the Antarctic Amundsen-Sea. The results of the Ireland campaign were comparable with previous studies done at Mace Head, showing the applicability of the analytical method. Additionally, it was shown that different algae species have different emission patterns. The results of the ship campaign in the Amundsen Sea show the impact of wind direction to the halocarbon mixing ratios in the atmosphere. The mixing ratios of all halocarbons were elevated for wind directions coming from ice covered surfaces of Antarctica.

The emission rates of different macro algae species were measured depending on the ozone concentration of the surrounding air to gather information about biotic pathways of halocarbon formation. The emission rates of iodocarbons were exponentially related to the I₂-emission and the total iodine content of the algae. For oxidizing conditions *L. digitata* showed a linear increase in iodocarbons emission rates. Micro algae were investigated regarding biotic sources of halocarbons. Two different emission patterns were found, one emitted by diatoms (*P. Glacialis* and *M. Helysia*) and one by a natural sample of *phaocystis sp.*. The iodocarbons emission rate of the microalgae suspensions were not dependent on the ambient ozone concentration, however, the I₂-emission rate was. A linear correlation of the I₂-emission rate on the iodide concentration in the aqueous phase and on the ambient ozone concentration proved the formation of I₂ by oxidation of iodide by ozone at the air-water interface. The emission rate of the natural plankton sampled in the Wadden Sea of Sylt did not show a linear correlation with the ambient ozone concentration. This may be explained by adsorption/chemical reaction of I₂ with organic compounds in the water or at the air-water interface. Another explanation may be the influence of organic substances on the I₂-HOI-equilibrium, which shifts the equilibrium towards HOI.

To investigate abiotic sources of halocarbons, particles of iodine polyoxides and organic alcohols were synthesized. The formation of iodomethane and diiodomethane was measured, though their emission rate is almost two orders of magnitude smaller than the I_2 emission rate. Therefore, the contribution of iodocarbon formation to the atmospheric recycling of iodine is limited. Furthermore, it was shown that the formation of iodomethane and diiodomethane depends on the pH value and on the mixing ratio of the educts in the particles.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung.....	8
Abstract	10
Inhaltsverzeichnis	12
1 Einleitung	16
1.1 Leichtflüchtige Halogenverbindungen in der Atmosphäre.....	16
1.1.1 Quellen leichtflüchtiger Halogenverbindungen.....	17
1.1.1.1 Anthropogene Quellen flüchtiger Halogenverbindungen	18
1.1.1.2 Biogene Quellen – biotische Bildungswege	18
1.1.1.3 Biogene Quellen – abiotische Bildungswege	22
1.1.2 Halogenalkane im Ozean.....	24
1.1.3 Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre	25
1.1.4 Halogenchemie in der Atmosphäre	26
1.1.4.1 Einfluss der Halogene auf den Ozonabbau	27
1.1.4.2 Einfluss der Halogene auf das HO _x - und NO _x -Kreisläufe	29
1.1.4.3 Entstehung von atmosphärischem Aerosol durch Iodoxide	30
2 Analytische Methoden.....	32
2.1 Herstellung von Gas-Standards.....	32
2.2 Probenahme flüchtiger Verbindungen.....	34
2.3 Thermodesorption und Elution.....	38
2.4 Gas Chromatographie	39
2.5 Massenspektrometrie	41
2.5.1 Ionisierungsmethoden EI und NCI.....	42
2.5.2 Massenanalytoren linearer Quadrupol und dreidimensionale Ionenfalle	45
3 Experimententeil.....	50
3.1 Verwendete Chemikalien	50
3.2 Geräte und Einstellungen.....	52
3.2.1 Testgas-Quellen.....	52
3.2.2 Adsorptionsröhrchen und Denuder	54
3.2.3 Messung von Halogenalkanen mittels TD-GC-MS	55

3.2.4	Messung von I ₂ , Iodid und Iodat GC-MS	57
3.3	Methodenentwicklung	59
3.3.1	Test des Durchbruchvolumens.....	59
3.3.2	Test zur Luftfeuchtigkeit.....	59
3.4	Feldmessungen.....	60
3.4.1	Irland 2009	60
3.4.2	Antarktis 2011	62
3.5	Inkubationsexperimente	63
3.5.1	Messaufbau der Inkubationsexperimente mit Makroalgen	63
3.5.2	Makroalgenexperimente - Mainz.....	64
3.5.3	Makroalgenexperimente - Helgoland	64
3.5.4	Messaufbau der Inkubationsexperimente mit Mikroalgen	66
3.5.5	Mikroalgenexperimente - Helgoland	66
3.5.6	Mikroalgenexperimente - Sylt.....	68
3.6	Kammerexperimente abiotische Bildungswege	69
3.6.1	Fulvosäurepartikel mit HIO	69
3.6.2	Kammerexperimente mit I ₂ O ₅ und organische Verbindungen	70
4	Motivation.....	72
5	Ergebnisse	73
5.1	Methodenentwicklung	73
5.1.1	Testgaserzeugung mit Diffusionsquellen und Permeationsquellen	75
5.1.2	Kalibrierung und Nachweisgrenze.....	80
5.1.2.1	Kalibrierung im EI-Modus.....	80
5.1.2.2	Kalibrierung im NCI-Modus	82
5.1.3	Die Reproduzierbarkeit und die Wahl der passenden Adsorbentien	86
5.1.4	Die Wiederfindungsrate	88
5.1.4.1	Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Wiederfindungsrate.....	89
5.1.4.2	Einfluss der Lagerung auf die Wiederfindungsrate.....	91
5.1.5	Das Durchbruchvolumen.....	92
5.1.6	Zusammenfassung der Methodenentwicklung	93

5.2	Feldmessungen.....	94
5.2.1	Feldmessungen Kampagne 2009 Mace Head	95
5.2.2	Feldmessungen Kampagne 2011 Amundsen-Meer (Antarktis)	98
5.3	Biotische Quellen	102
5.3.1	Kammerexperimente Makroalgen Mainz	102
5.3.1.1	Emissionsverlauf.....	103
5.3.1.2	Ozonabhängigkeit der Emission der Halogenalkane.....	104
5.3.2	Makroalgen Experimente Helgoland.....	106
5.3.2.1	Emissionsmuster der Halogenalkane	107
5.3.2.2	Korrelation der Halogenalkanemission mit dem Gesamtjodgehalt.....	109
	Korrelation zwischen Halogenalkanemission und emittiertem I ₂	111
5.3.2.3	Ozonabhängige Emission der Iodalkane	112
5.3.3	Zusammenfassung der Makroalgenexperimente	114
5.3.4	Mikroalgen Experimente.....	115
5.3.5	Vorversuch Halogenalkanemission der Mikroalgen auf Helgoland	116
5.3.5.1	Berechnung des Kohlenstoffgehalts	116
5.3.5.2	Messung der Iodalkane	117
5.3.5.3	Messung des I ₂	118
5.3.6	Mikroalgenexperimente Sylt (2012)	120
5.3.6.1	Halogenalkanemission der Mikroalgensuspension.....	121
5.3.6.2	Iodid- und Iodat-Konzentration der Mikroalgensuspension.....	123
5.3.6.3	Ozon Verbrauch.....	124
5.3.6.4	I ₂ -Emission der Mikroalgensuspension	124
5.3.7	Zusammenfassung der Mikroalgenexperimente	128
5.4	Abiotische Quellen	130
5.4.1	Experimente mit Fulvosäure und HOI.....	131
5.4.2	I ₂ O ₅ und Phenylethanol	133
5.4.3	I ₂ O ₅ und 2-Methyltetrol.....	135
5.4.4	Zusammenfassung abiotische Bildungsreaktionen.....	137
6	Ausblick	138

7	Anhang.....	139
7.1	Zusatzmaterial.....	139
7.1.1	Probenahme:.....	139
7.1.2	Synthese	144
7.1.3	Diffusionsquellen/Permeationsquellen	145
7.1.4	Trajektorien.....	146
7.1.5	Ergebnisse - Makroalgen Helgoland.....	147
7.1.6	Berechnung des Ozonverbrauchs- Mikroalgen Sylt.....	148
7.2	Abkürzungsverzeichnis:.....	150
7.3	Abbildungsverzeichnis.....	152
7.4	Tabellenverzeichnis.....	156
7.5	Literaturverzeichnis.....	158
8	Tagungsbeiträge und Publikationen	171
8.1	Posterbeiträge und Vorträge	171
8.2	Publikationen.....	172
	Lebenslauf	173
	Danksagung.....	174

1 Einleitung

1.1 Leichtflüchtige Halogenverbindungen in der Atmosphäre

Verschiedene Halogene und Halogenverbindungen spielen in der Atmosphäre eine wichtige Rolle aufgrund ihrer hohen Reaktivität und starken Elektronegativität. Für die Atmosphärenchemie relevante Verbindungen werden von Chlor, Brom und Iod gebildet. Die natürliche Chemie des Fluors in der Atmosphäre beschränkt sich auf die Bildung von einfachem Fluorwasserstoff und auf einige wenige anthropogene Fluorverbindungen, für die zwar ein Beitrag zum Treibhauseffekt vermutet wird, deren Konzentration aber noch zu gering ist um einen globalen Effekt hervorzurufen (Glasow und Crutzen, 2003).

Es gibt verschiedene Quellen für Halogene in der Atmosphäre, zum Beispiel ist die Freisetzung von leichtflüchtigen Halogenalkanen und die daraufhin stattfindende photolytische Spaltung eine Möglichkeit. Eine Weitere ist die Emission von elementarem Iod durch Makroalgen oder durch die Oxidation von Iodid an der Meeresoberfläche (Huang *et al.*, 2010; Wevill and Carpenter, 2004; Saiz-Lopez und Plane, 2004). Die leichtflüchtigen Halogenalkane, die in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich untersucht wurden, lassen sich nach ihren Quellen oder den jeweiligen Substituenten einordnen. Als Substituenten unterscheidet man nach den Halogenen, Fluor- Chlor- Brom- und Iod-organische Verbindungen und als weitere Klasse die Verbindungen die unterschiedliche Halogene enthalten. Ein wichtiges Beispiel für diese gemischten Verbindungen sind die Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe, die FCKWs. Als Quellen unterscheidet man anthropogene und biogene Quellen, wobei viele Komponenten, die vom Menschen synthetisiert werden, auch biogene Ursprünge haben können. Biogene Quellen können noch einmal in biotische und abiotische Bildungsmechanismen unterteilt werden. Biotische Mechanismen sind Reaktionswege von biologischen Organismen wie z.B. Algen unter Zuhilfenahme von Enzymen oder anderen biologischen Verbindungen. Zu den abiotischen Quellen gehören z.B. Emissionen von Vulkanen, in welchen über 130 verschiedene leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe gefunden werden können (Jordan *et al.*, 2000). Chemische Reaktionen an Grenzflächen zählen ebenfalls zu den abiotischen Bildungswegen (Carpenter *et al.*, 2005).

Die freigesetzten reaktive Halogenspezies (RHS engl. reactive halogen species) gehen in der Troposphäre verschiedenen Reaktionen ein (Glasow und Crutzen, 2003; Platt und Hönniger, 2003), sie beeinflussen indirekt das Oxidationspotential der Atmosphäre durch Reaktionen mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon, HOx und NOx. Iodhaltige RHS können daneben auch zur Partikelneubildung und zur Bildung von Wolkenkondensationskeimen beitragen (CCN, engl. cloud condensation nuclei) und damit den globalen Strahlungshaushalt und das Klima beeinflussen (McFiggans *et al.*, 2006). Ein Überblick über die wichtigsten Reaktionen der RHS ist in Abbildung 1 gezeigt.

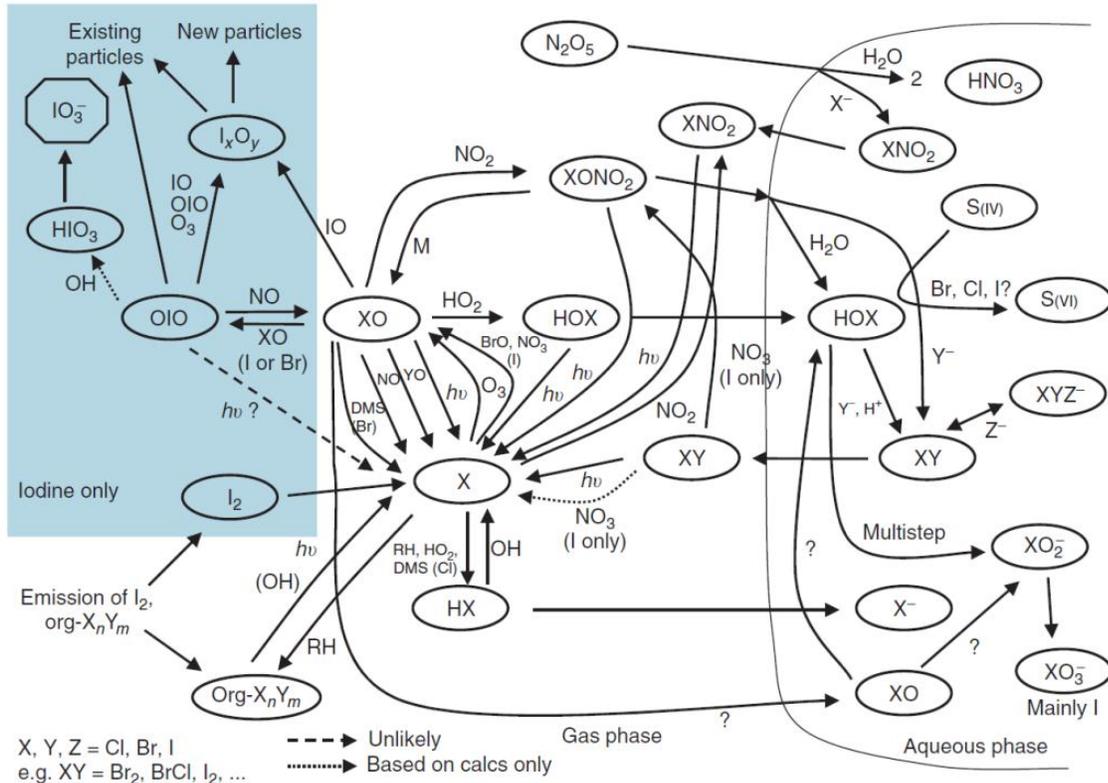


Abbildung 1: Reaktionskreisläufe reaktiver Halogenspezies in der Atmosphäre (von Glasow und Crutzen, 2007)

Im folgenden Teil der Einleitung werden erst die anthropogenen und biogene Quellen der Halogene in der Atmosphäre gezeigt, danach werden die wichtigsten halogenbasierten Reaktionen in der Troposphäre vorgestellt und der Einfluss der Halogene auf den Ozonhaushalt, auf den HO_x - NO_x Zyklus und die Partikelneubildung.

1.1.1 Quellen leichtflüchtiger Halogenverbindungen

Die Hauptquelle von reaktiven Halogenverbindungen sind biogene Emissionen von photolabilen Halogenkohlenwasserstoffen und molekularem Iod (I_2). Daneben existieren noch eine Reihe abiotischer Bildungswege, wie vulkanische Emission, und auch anthropogene Emission (Mahajan *et al.*, 2010). Die biogene Emission von CH_3I wird dabei auf 4 Gg a^{-1} und von CH_3Br auf $100\text{-}400 \text{ Gg a}^{-1}$ geschätzt (Moore und Groszko, 1999), daneben wird die anthropogene Emission von CH_3Br auf $10\text{-}50 \text{ Gg a}^{-1}$ geschätzt (Manö und Andreae, 1994).

1.1.1.1 Anthropogene Quellen flüchtiger Halogenverbindungen

Die bekanntesten Vertreter der anthropogenen leichtflüchtigen Halogenverbindungen in der Atmosphäre sind die als Kälte-, Treib- und Reinigungsmittel eingesetzten FCKWs, welche für das 1985 erstmals über der Antarktis entdeckte Ozonloch (Farman *et al.*, 1985) verantwortlich gemacht werden (Glasow und Crutzen, 2003). Diese, seit dem Montreal-Protokoll von 1987 geregelten Stoffe, können aber auch biogenen Ursprungs sein, zum Beispiel wurde in Vulkannähe das FCKW CFCl_3 (FCKW-11) gefunden. Bei der Untersuchung der Vulkanemission war die Konzentration jedoch deutlich geringer als der anthropogene Eintrag dieser Komponenten in die Atmosphäre (Jordan *et al.*, 2000). Eine wichtige Eigenschaft der FCKW ist ihre hohe atmosphärische Lebensdauer und die katalytische Wirkungsart. Die FCKWs greifen durch verschiedene Reaktionen in den Ozonhaushalt in der Stratosphäre und Troposphäre ein.

Eine weitere anthropogene Quelle sind Verbrennungsprozesse von Biomasse, Rudolph *et al.* untersuchten die Emissionsverhältnisse von CH_3Cl und CO_2 und schlossen darüber auf eine jährliche Emission von 226 - 904 Gg a^{-1} CH_3Cl aus Bränden (Rudolph *et al.*, 1995). Die Emission anderer Halogenverbindungen ist deutlich geringer, sie nimmt ab mit steigender Anzahl an Halogenatomen und der Komplexität der Struktur. Daher sind Brände vorwiegend für CH_3Cl und CH_2Cl_2 global als wichtige Quelle zu nennen.

1.1.1.2 Biogene Quellen – biotische Bildungswege

Die biogene Bildung der leichtflüchtigen Halogenalkane ist bei verschiedenen Pflanzen bekannt, wobei hauptsächlich die Makroalgen und Mikroalgen zu nennen sind. Diese werden schon seit den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts untersucht (Fenical, 1975; Moore, 1977; Moore und Tokarczyk, 1993; Tokarczyk und Moore, 1994). Die physiologische Funktion der Halogenalkane ist immer noch nicht eindeutig geklärt. Es werden zwei verschiedene Gründe für die Bildung der Halogenalkane diskutiert, zum Einen dass die Algen sich mit der Bildung der Halogenverbindungen vor Bakterien und Fressfeinde schützen, zum Anderen dass die Bildung als Nebenprodukt bei der Abbaureaktion von überschüssigem Wasserstoffperoxid, bzw. $\text{OH} \cdot$ Radikalen entsteht (Palmer *et al.*, 2005; Kundel *et al.*, 2012b). Es ist nicht geklärt, ob die einfachen Halogenalkane auch beim Zerfall höherer Alkane entstehen oder hier ein anderer Bildungsweg eine Rolle spielt (Carpenter, 2003). Neben der Bildung der Halogenalkane aus Algen sind auch verschiedene terrestrische Quellen wie Pflanzen, Bakterien und Pilze zu nennen. Wobei zwischen den verschiedenen Halogenalkanen unterschieden werden muss, Iodmethan und Bromoform haben hauptsächlich ozeanische Quellen, wohingegen Chlormethan, Brommethan und Dichlormethan signifikante terrestrische Quellen haben (Cox *et al.*, 2004). Da im Allgemeinen die ozeanischen Emissionen die terrestrischen überwiegen (Laternus *et al.*, 2004) werden nachfolgend als biogenen Quellen die Bildungsmechanismen der Mikro- und Makroalgen vorgestellt.

Grundsätzlich gibt es vier biologisch relevante Halogenierungsreaktionen: Erstens die Methyltransferase katalysierte Methylierung mittels S-Adenosylmethionin (SAM), zweitens die elektrophile Halogenierung, katalysiert durch Haloperoxidasen, drittens die radikalische Reaktion von α -Ketoglutarat abhängige Eisen Halogenasen an nicht aktivierten C-H Bindungen und viertens Flavin katalysierte Reaktionen. Die beiden ersten Reaktionen sind dabei die wichtigsten für die Emission leichtflüchtiger Halogenverbindungen und werden daher hier mechanistisch vorgestellt (Butler und Sandy, 2009).

Die Reaktion mittels SAM wird durch die Halogenmethyltransferasen katalysiert und SAM wird zum S-Adenosyl-Homocystein abgebaut (Abbildung 2) (Harper, 2000). Diese Biosynthese wurde zuerst im Pilz *Phellinus promaceus* nachgewiesen, ist aber auch in der marinen Rotalge *Endocladia muricata* bekannt (Wuosmaa und Hager, 1990), dabei wurde in beiden die Methylchloridtransferase nachgewiesen. Experimente mit einem gereinigtem Extrakt des marinen Bakteriums *Salinospora tropica* haben gezeigt dass die SAM abhängige Chlorinase (SaII) sowohl Chlorid, als auch Bromid und Iodid methylieren kann (Butler und Sandy, 2009). Allgemein ist die Affinität der Halogenmethyltransferasen gegenüber Halogeniden äußerst gering. Dies wird in den hohen Michaelis-Menten-Konstanten (Manley, 2002) und der höheren Affinität der Enzyme zu Thiocyanaten ausgedrückt. Die Reaktivität bei den Halogenen nimmt von I^- über Br^- zum Cl^- ab (Schmidberger *et al.*, 2010) Diese allgemein geringe Reaktivität wird durch eine hohe Konzentration der Halogenide im Algengewebe ausgeglichen (Paul und Pohnert, 2011).

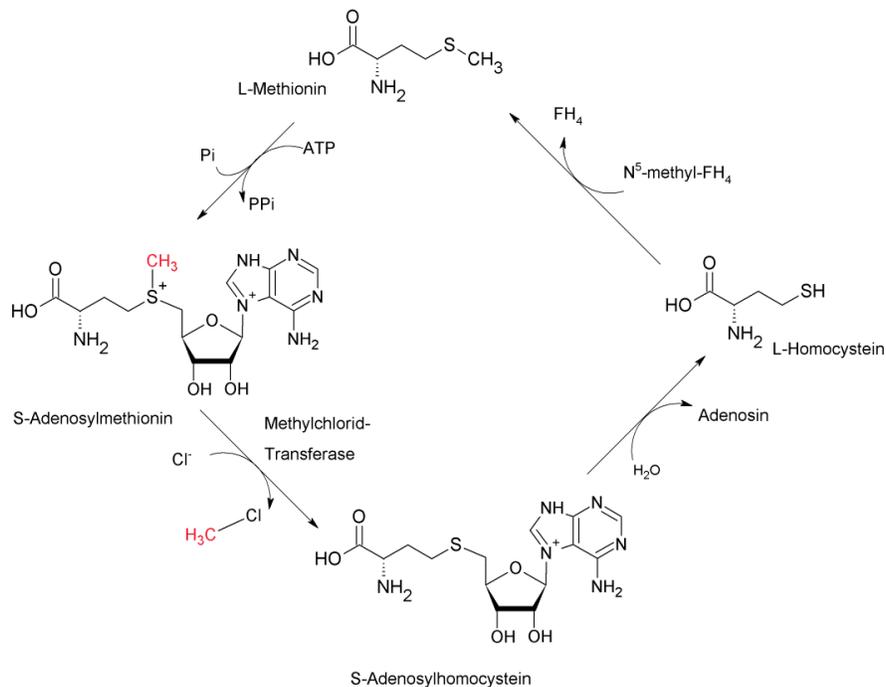


Abbildung 2: Mechanismus der Halogenmethylierung durch Halogenmethyl-Transferase katalysierte Reaktion mit SAM als Co-Substrat

Für die enzymatische Halogenierung mittels Haloperoxidasen stehen drei verschiedene Enzyme zur Verfügung, die Fe-Häm-Haloperoxidase, die Vanadium-(V)-Haloperoxidase und die metallfreie Haloperoxidase, wobei gerade im marinen Umfeld die Vanadium-(V)-Haloperoxidase die überwiegende Form ist (Butler und Carter-Franklin, 2004). Die Haloperoxidasen katalysieren die Oxidation der Halogenide (I^- , Br^- , Cl^-) mittels Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Das Enzym wird klassifiziert nach dem elektronegativsten Element welches oxidiert werden kann. Daher kann die Vanadium-(V)-Chlorperoxidase (VCIPOs) sowohl Chlorid, als auch Bromid und Iodid oxidieren. Die Vanadium-(V)-Iodperoxidase (VIOP) kann nur Iodid oxidieren (Butler und Carter-Franklin, 2004). Da das Oxidationspotential von Fluorid zu hoch ist können keine Fluoralkane auf diese Weise gebildet werden. Das Vorkommen der Enzyme in Algen ist unterschiedlich, so wurde die VIPOs ausschließlich in den Iodid akkumulierenden Laminarien, einer Klasse der Braunalgen, gefunden (Küpper *et al.*, 1998). Vanadium-(V)-Bromperoxidase (VBrPO) wurde aus allen Klassen der marinen Algen isoliert und charakterisiert, kommt jedoch in den Rotalgen am häufigsten vor (Butler und Sandy, 2009). Die VCIPO wurde aus Pilzen isoliert und es wird vermutet das marine Bakterien dieses Enzym enthalten (Winter *et al.*, 2007). In Abbildung 3 ist das Enzym der VBrPO gezeigt, in Rot erkennt man die beiden reaktiven Vanadium-Zentren des Enzyms. Die Häm-Haloperoxidase (Fe(III)-haemHPO) wurde zum ersten Mal 1966 in dem Pilz *Caldariomyces fumago* isoliert (Hager *et al.*, 1966), heute sind Häm-Haloperoxidasen aber auch in der Grünalge *Penicillus capitatus* (Butler und Sandy, 2009) und im marinen Wurm *Notomastus lobatus* (Roach *et al.*, 1997) bekannt.

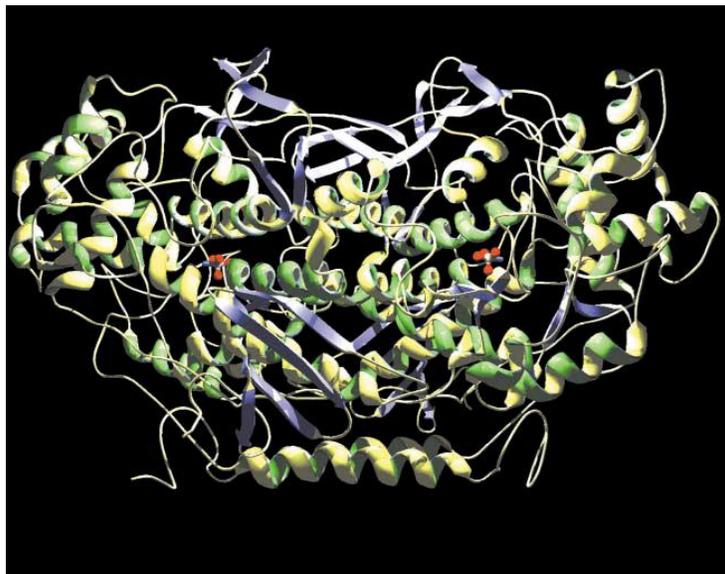


Abbildung 3: Struktur des Dimers der Vanadium- Bromperoxidase aus *Ascophyllum Nodosum*. [(Butler und Carter-Franklin, 2004)]

Der Reaktionsmechanismus der Vanadium-(V)-Haloperoxidase wird in Abbildung 4 gezeigt, wobei die katalytische Reaktion durch die Anlagerung von H_2O_2 an den Vanadium-(V)-Komplex beginnt. Der wahrscheinlichste Weg ist die Anlagerung der Peroxo-Gruppe an das Vanadiumzentrum, wobei eine Erhöhung des Oxidationspotentials der Oxo-Peroxo-Vanadium Liganden durch die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zu einer Lysin Seitenkette erfolgt. Intermediär bildet sich nach einer Zwei-Elektronen-Übertragung formal X^+ , bzw. OX^- , diese Verbindung kann dann mit einem Alkan weiterreagieren zum Halogenalkan (rot) oder ein weiteres Äquivalent H_2O_2 oxidieren und O_2 bilden (blau) (Butler und Sandy, 2009). Der letzte Schritt der Halogenierung des Alkans, die Reaktion von XO^- und R läuft ohne die Beteiligung des Enzyms ab. Neben den dargestellten Reaktionen des OX^- mit einem Alkan oder einem Äquivalent H_2O_2 , kann es im Falle von IO^- bei einer hohen Iodid-Konzentration, wie sie in den Zellwänden der Laminarien vorliegt (Küpper *et al.*, 2008), zur Bildung von molekularem Iod kommen (grün) (Colin *et al.*, 2005). Die Bildung von I_2 ist bei verschiedenen Braunalgen, besonders bei den Laminarien, die häufigere Reaktion, was aus höheren I_2 Emissionen im Vergleich zur Summe der iodorganische Verbindungen geschlossen werden kann (Huang *et al.*, 2010). Einflüsse auf die enzymatische Bildung von Halogenalkanen, durch oxidativen Stress und Fressfeinde, wurde bei verschiedenen marinen Organismen untersucht. So konnten Palmer *et al.* feststellen, dass Ozon die Bildung von I_2 begünstigt (Palmer *et al.*, 2005); Die Zugabe eines Oligoguluronats (1,4-verknüpfte Einheiten der α -L Guluronsäure-Einheiten), welches bei der Pflanze einen pathogenen Angriff von Bakterien simuliert, führt zur Erhöhung der Iodalkane. Die Reaktion von Makroalgen auf UV-Bestrahlung wurde von Laturnus *et al.* untersucht, dabei wurde eine Erhöhung der Emission von Chloroform, Bromoform, Dibrommethan und Iodmethan bei fünf verschiedenen Makroalgen gefunden (Laturnus *et al.*, 2004).

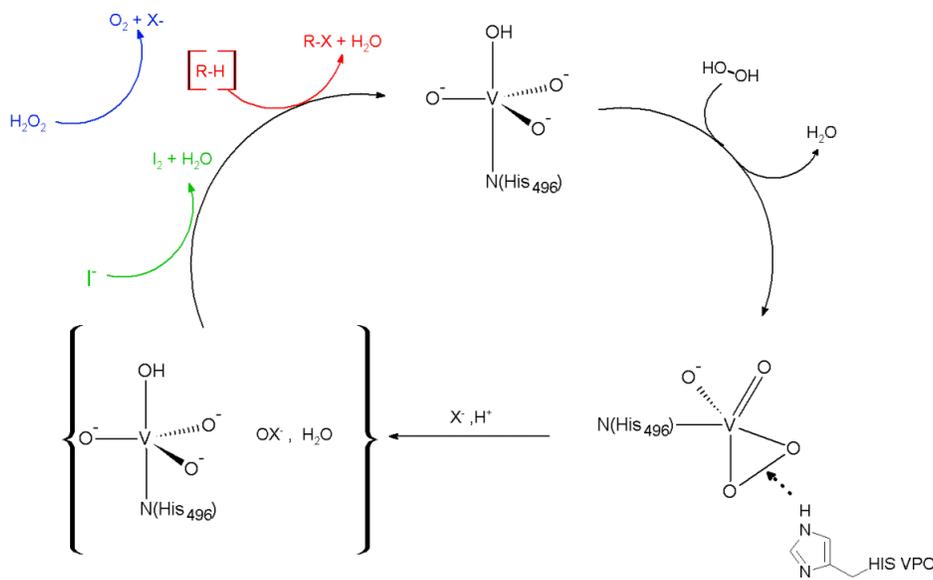


Abbildung 4: Reaktionszyklus der V-Haloperoxidase zur Bildung von Halogenalkanen und molekularem I_2

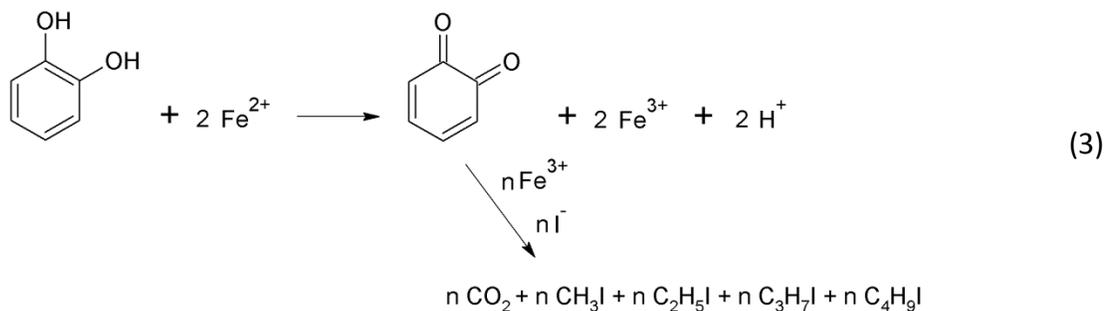
1.1.1.3 Biogene Quellen – abiotische Bildungswege

Die wichtigsten biogenen, abiotischen Bildungswege von flüchtigen Halogenspezies im terrestrischen Umfeld sind vulkanische Emissionen, Verbrennung von Biomasse und die Freisetzung aus dem Boden.

Die Emission von verschiedenen halogenierten Spezies aus Vulkanen wurde von Jordan *et al.* untersucht (Jordan *et al.*, 2000). Dabei wurde festgestellt, dass Fumarole- und Lava-Gase einige fluorierte, 100 chlorierte, 25 bromierte und vier iodierte Verbindungen enthalten. Die meisten Verbindungen sind dabei beim Ausbruch des Vulkans Ätna gemessen worden. Der Bildungsmechanismus geht davon aus, dass die Alkane aus dem Crack- und katalytischem Reforming-Prozess des hydrothermalen Methans bei hohen Temperaturen entstehen (Capaccioni *et al.*, 1995). Die somit in der direkten Umgebung der Lava freigesetzten Alkane reagieren dann unter katalytischer Halogenierung durch die vulkanischen Halide in Anwesenheit von stark aktivierten Oberflächen der erkaltenden Lava (Jordan *et al.*, 2000).

Andreae und Merlet zeigten für die Verbrennung von Biomasse, anhand einer Zusammenfassung verschiedener Experimente, dass die Emission von Monohalogen-Methanen stark von pyrogenen Spezies abhängt, so werden bei Bränden in der Savanna $240 \text{ Gg a}^{-1} \text{ CH}_3\text{Cl}$, $6 \text{ Gg a}^{-1} \text{ CH}_3\text{Br}$ und $1.6 \text{ Gg a}^{-1} \text{ CH}_3\text{I}$ freigesetzt, in Waldbränden in den außertropischen Wäldern dagegen nur jeweils 30 Gg a^{-1} , 2 Gg a^{-1} und 0.4 Gg a^{-1} (Andreae und Merlet, 2001).

Die Bildung von Halogenalkanen in Böden erfolgt durch das Redox-Paar Fe-(II) und Fe-(III) als Katalysator. Das Redox-System des Eisens reduziert dabei die organischen Komponenten. In Anwesenheit von Halogeniden werden dann die entsprechenden Halogenalkane gebildet. Dieser Mechanismus (3) wurde von Keppler *et al.* in verschiedenen Studien untersucht (Keppler *et al.*, 2006), (Keppler *et al.*, 2003), (Keppler *et al.*, 2000)).



In der marinen Umwelt gibt es verschiedene Ansätze zur abiotischen Bildung von flüchtigen Halogenverbindungen. So fanden Moore und Zafiriou 1994 heraus, dass die im Meerwasser vorliegenden Halogenide (Cl^- , Br^- , I^-) von photochemischen Oxidantien (O_3 , $\text{OH}\cdot$, NO_x) zu den entsprechenden Radikalen oxidiert werden können, um dann mit Alkanradikalen, die photochemisch aus gelöster organischer Materie (DOM, engl dissolved organic matter) gebildet werden, zu Iodmethan zu reagieren (Gleichung (4)) (Moore und Zafirou, 1994). Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus passt am besten zu den erzielten Ergebnissen, welche eine höhere Emission von Iodmethan bei Zugabe von Iodid zeigen und eine geringere Emission unter Zugabe von Sauerstoff, welcher die Konkurrenzreaktion (5) unterstützt.



Ein photochemische Reaktionsmechanismus wird unterstützt durch die Studie von Happel et al. (Happell und Wallace, 1996), die sowohl im tropischen Atlantik als auch im grönländischen und norwegischen Atlantik die Abhängigkeit der Iodmethan-Emission von der Lichtintensität zeigen konnten. Der Mechanismus wird ebenfalls durch die Ergebnisse von Swanson et al. bestätigt, es wurde gezeigt, dass es im Oberflächenschnee zu einer photochemischen Bildung von Halogenalkanen kommt (Swanson *et al.*, 2002).

Garland und Curtis fanden heraus, dass eine Oxidation des Iodids im Meerwasser durch Ozon an der Meeresoberfläche stattfinden kann und die Produktion von I_2 proportional zum eingesetzten Ozon ist (Garland und Curtis, 1981). Der genaue Mechanismus dieser abiotischen Bildung von I_2 und HOI wurde von Sakamoto et al. aufgeklärt, welche die Oxidation von Iodid an der Luft/Wasser Grenzschicht genauer untersuchten (Sakamoto *et al.*, 2009). Die Oxidation, wie in Abbildung 5 gezeigt, läuft über mehrere Zwischenstufen von Intermediaten wie IOOO^- und HOI und der Bildung der flüchtigen Emission Produkte IO und I_2 . In weiteren Experimenten konnte gezeigt werden, dass verschiedene organische Verbindungen die Reaktion beeinflussen, so unterstützt ein Zusatz von Fulvosäuren die Bildung von I_2 , nicht aber die von IO (Hayase *et al.*, 2012; Hayase *et al.*, 2010).

Die Bildung von Chlormethan aus Iodmethan wird von Moore und Zafirou ausführlich beschrieben (Moore und Zafirou, 1994).



Man geht heute bei vielen gemischt-halogenierten Alkanen von Substitutionsreaktionen aus. Durch die Korrelation der Konzentration von CH_2I_2 und CH_2ICl im Meerwasser konnte so auf die Substitutionsreaktion geschlossen werden (Yamamoto *et al.*, 2001). Weiterhin konnte die Substitutionsreaktionen von CHBr_3 mit Cl^- zu CHBr_2Cl und CHBrCl_2 gezeigt werden.

Neben der Substitution durch Halogenide kann es auch zur Hydrolyse der Halogenalkane kommen, wobei diese Reaktion vergleichsweise langsam abläuft. Die Hydrolysegeschwindigkeit von Brommethan im Meerwasser liegt bei etwa 100 Tagen (Elliot und Rowland, 1995)(8).



1.1.3 Austausch zwischen Ozean und Atmosphäre

Der Austausch der Halogenverbindungen zwischen Ozean und Atmosphäre kann gut mit dem sogenannten Zwei-Schichten-(Film)-Modell erklärt werden (Abbildung 6). Dabei wird angenommen, dass der Hauptanteil der Schichten (Ozean und Atmosphäre) gut durchmischt ist (turbulenter Transfer) und der Austausch zwischen den beiden Kompartimenten hauptsächlich durch den molekularen Prozess an der Grenzschicht beeinflusst wird (Molekulare Transfer) (Carpenter, 2003; Liss und Slater, 1974).

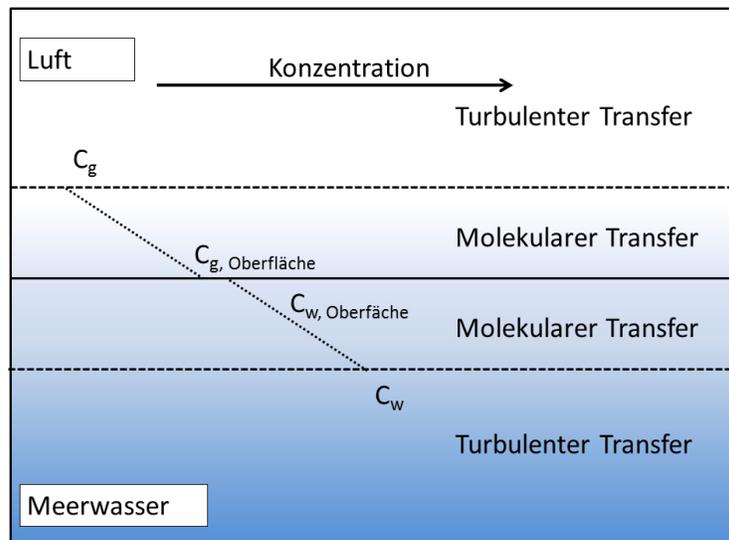


Abbildung 6: Zwei Phasen Modell für den Transport flüchtiger Verbindungen an der Atmosphäre-Meerwasser-Grenzschicht.

Mit Gleichung (9) wird der Fluss (F) von einem Kompartiment ins andere mit der Konzentrationen in der Gasphase (C_g) und der wässrigen Phase (C_w) und der Henry Konstanten (H) berechnet. Die Henry-Konstante drückt dabei das Verhältnis der Konzentration der Substanz im Wasser zu deren Partialdruck aus. Die Größe k beschreibt die Gastransfer-Geschwindigkeit und ist abhängig von der Windgeschwindigkeit und der Temperatur.

$$F = k (C_w - C_g H) \quad (9)$$

Da der Wind für den Transport eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielt wurde das Zwei-Schichten-Modell von Liss und Merlivat für drei verschiedene Windregime angepasst, sanfter Wind, rauher Wind und brechende Wellen (Liss und Merlivat, 1986). Neben dem Einfluss von der Windstärke beeinflussen auch weitere Faktoren den Transport, wie der Wellentyp, Temperaturgradienten und Oberflächenfilme.

Eine akkurate globale Schätzung des Transports in die Atmosphäre bedarf, neben einer genauen Parametrisierung des Flusses, einer Vielzahl von Messungen der Konzentrationen in der Atmosphäre und dem Ozean. Für Iodmethan, welches schon lange an verschiedenen Örtlichkeiten gemessen wurde, gibt es eine Schätzung von Moore und Groszko mit einer Emission aus dem Meer in die Atmosphäre von $0.9 - 2.5 \times 10^9 \text{ mol a}^{-1}$ (Moore und Groszko, 1999).

1.1.4 Halogenchemie in der Atmosphäre

Die atmosphärischen Konzentrationen der flüchtigen Halogenverbindungen variieren stark zwischen den verschiedenen Substanzen, so wurde für das FCKW CCl_3F ein atmosphärisches Mischungsverhältnis von 252 ppt gemessen (Gentner *et al.*, 2010), während eine Verbindung wie Chloriodmethan ein atmosphärisches Mischungsverhältnis von 0.005 ppt zeigt (Schall *et al.*, 1997). In Tabelle 1 ist das Mischungsverhältnis (in ppt) verschiedener Halogenalkane und I_2 für verschiedene marine Regionen aufgeführt.

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse (ppt) verschiedener Halogenalkane und I_2 in Küstenregionen

	Roscoff (Jones <i>et al.</i> , 2009), (Leigh <i>et al.</i> , 2010)	Mace Head (Carpenter <i>et al.</i> , 1999), (McFiggans, 2005)	Dagebüll (Peters <i>et al.</i> , 2005)	Spitzbergen (Schall und Heumann, 1993)
CH_2I_2	0.03 - 0.17	<0.02 - 0.21	0.1 - 3.0	<0.004 - 0.18
CH_2I_2	0.01 - 0.07	0.02 - 0.36	0.3 - 3.1	<0.08 - 1.02
CH_3I	---	0.12 - 1.47	4.7 - 23.5	<0.004 - 2.12
CH_2Br_2	0.28 - 1.36	0.28 - 3.39	0.4 - 2.0	---
CHBr_3	0.56 - 5.35	1.9 - 16.3	1.1 - 11.2	---
I_2	50 (berechnet)	20 - 200	---	---

Die aus den verschiedenen Quellen freigesetzten flüchtigen Halogenverbindungen (Halogenalkane: R-X und I₂) werden in der Atmosphäre photochemisch gespalten (Gleichung (10)), daneben ist als Konkurrenzreaktion ist auch die Reaktion mit dem OH-Radikalen möglich (11).



Die Photolytische Lebensdauer der verschiedenen halogenierten Verbindungen in der Atmosphäre variiert stark von 4.8 Sekunden für I₂ bis 1.3 Jahre für CH₃Cl (Tabelle 2).

Tabelle 2: Photolytische Lebensdauer verschiedener flüchtiger Halogenverbindungen

Verbindung	Photolytische Lebenszeit	Quelle
I ₂	4.8 s	(Saiz-Lopez <i>et al.</i> , 2004)
CH ₂ I ₂	3.6 min	(C. Mossinger <i>et al.</i> , 1998)
CH ₃ I	2-6 d	(Roehl <i>et al.</i> , 1997)
CH ₂ Br ₂	47d	(C. Mossinger <i>et al.</i> , 1998)
CH ₂ Cl ₂	5-6 m	(Yvon und Butler, 1996)
CH ₂ I ₂	9.5 m	(Carpenter <i>et al.</i> , 1999)
CH ₃ Cl	1.3 a	(Yvon und Butler, 1996)

Die durch die Photolyse gebildeten Halogenatome und deren atmosphärischen Folgeprodukte (RHS) sind sehr reaktive Verbindungen und spielen eine große Rolle im Ozonabbau und für Reaktionskreisläufe, die das Oxidationspotential der Atmosphäre beeinflussen. Dabei nehmen sie direkten Einfluss auf OH Radikale und die NO_x-Chemie in der Atmosphäre.

1.1.4.1 Einfluss der Halogene auf den Ozonabbau

Die Rolle der Halogenatome und ihrer Monoxide im Abbau von Ozon ist gut untersucht (Glasow und Crutzen, 2003). Das Halogenatom reagiert direkt mit Ozon und bildet das zugehörige Monoxid (12), welches selbst photolytisch gespalten wird (13).



Der atomare Sauerstoff O reagiert augenblicklich mit O₂ (14); Daraus resultiert dass die Reaktionen (12) und (13) nicht zur netto Senkung des Ozons führen.



Der eigentlichen Ozonsenkung liegen zwei weitere Reaktionszyklen zugrunde.

Zyklus I:

Zuerst bildet sich das Halogenmonoxid (15, 16), welches dann in einer Kreuzreaktion mit einem anderen Halogenmonoxid reagiert. (17 - 19). Dies führt in der Nettoreaktion (20) zu einem Abbau von zwei Ozonmolekülen.



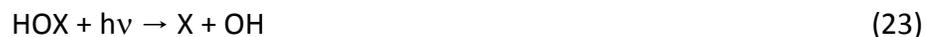
Welche Verzweigungsreaktion dominant ist (Reaktion (17); (18) oder (19)) hängt stark von den betrachteten Halogenen ab. Reaktion (17) und (18) sind in Bezug auf die Ozonsenkung gleichwertig, da XY photochemisch gespalten wird. In Reaktion (19) wird photochemisch atomarer Sauerstoff gebildet, der mit O₂ reagieren und Ozon bilden kann. Die Reaktion von IO mit BrO liefert OIO und Br (19) mit 80% Ausbeute und I, Br und O₂ mit 20% (17) Ausbeute (Saiz-Lopez *et al.*, 2012).

Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kreuzreaktion eine wichtige Rolle bei der Ozonsenkung in arktischen Gebieten spielt. Hierbei findet eine Selbst-Reaktion von BrO statt (Barrie *et al.*, 1988, McElroy *et al.*, 1999) (polar sunrise). In der Troposphäre sind vor allem die Reaktionen von IO und BrO von Bedeutung, in der Stratosphäre dagegen dominiert die Selbstreaktion von ClO, wobei sich intermediär das Dimer Cl₂O₂ bildet.

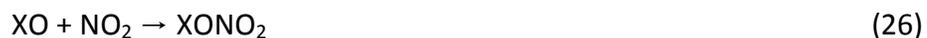
Bei niedrigeren Konzentrationen der Halogenoxide spielt Zyklus II die größere Rolle:

Zyklus II:

Das Halogenmonoxid reagiert mit dem HO₂-Radikal (22) zu HOX, das HOX-Molekül wird danach photolytisch gespalten (23). Das gebildete OH-Radikal oxidiert dann CO (24) oder auch andere organische Moleküle, z.B. CH₄.



Ein dritter Zyklus spielt eine Rolle zur Ozonsenkung in Gebieten mit einer hohen NO₂ Belastung, industrie- und verkehrsreiche Regionen.



1.1.4.2 Einfluss der Halogene auf das HO_x - und NO_x -Kreisläufe

Atmosphärische Halogenoxide beeinflussen das Verhältnis von NO₂/NO und von HO₂/OH und damit das Oxidationspotential der Atmosphäre.

Das NO₂/NO Verhältnis wird durch die Reaktion von NO mit O₃ und der nachfolgenden Photolyse bestimmt.



Durch Halogenoxide wird das Gleichgewicht in Richtung NO₂ verschoben. (McFiggans *et al.*, 2000; Saiz-Lopez *et al.*, 2008).



Durch das gleichzeitige Auftreten des Halogenatoms, welches zum Ozonabbau beiträgt, und des NO_2 , welches zur Ozonbildung beiträgt, resultiert kein Nettobeitrag zum Ozonbudget.

In der zivilisationsfernen marinen Umwelt wird das HO_2 Radikal aus OH durch die Reaktion (32) gebildet (Saiz-Lopez *et al.*, 2012).



In der Anwesenheit von XO wird das HO_2 /OH Verhältnis gesenkt, wobei diese Reaktion vor allem für Iod wichtig ist, da Reaktion (33) in diesem Fall sehr schnell abläuft und HOI schneller photolysiert wird als z.B. HOBr (Saiz-Lopez *et al.*, 2012).



1.1.4.3 Entstehung von atmosphärischem Aerosol durch Iodoxide

Atmosphärisches Aerosol, welches als dispergiertes System aus flüssigen oder festen Partikeln in Luft definiert ist (Mészáros, 1999), schließt sowohl Gas- als auch Partikelphase ein. Im deutschsprachigen Raum ist der partikuläre Anteil auch als Fein- oder Schwebstaub bekannt. Die Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols variiert stark, so kommen neben Ruß, Meersalz und Mineralstaub auch verschiedene organische Substanzen im Aerosol vor. Der Größenbereich des Aerosols umspannt Partikel mit einem Durchmesser weniger Nanometer bis 100 μm . Der gesamte Bereich wird dabei in Größenfraktionen eingeteilt, wobei die Partikel je nach ihrer Herkunft einer der drei Fraktionen angehören. Primäre Partikel, freigesetzt durch mechanische Prozesse, gehören zu der groben Fraktion (Partikel > 2.5 μm), sekundäre Partikel, die aus gasförmigen Vorläufern gebildet werden gehören zur feinen Fraktion (100 nm < Partikel < 2.5 μm) und primäre Partikel aus Verbrennungsprozessen gehören zu der ultrafeinen Fraktion (Partikel < 100 nm) (Graedel und Crutzen, Akad Verl, 1994). Atmosphärische Aerosole beeinflussen je nach ihrer Zusammensetzung das Klima, da sie entweder die solare Einstrahlung auf die Erde absorbieren oder reflektieren und so entweder einen aufheizenden oder abkühlenden Effekt auf die Erdatmosphäre haben. Daneben wird das Klima auch durch den indirekten Effekt der Aerosole beeinflusst, da sie als CCN fungieren können und so zur Rückstreuung der solaren Wärmestrahlung beitragen (Mészáros, 1999).

Die Partikelbildung aus gasförmigen Komponenten, z.B. Reaktionsprodukten der gasförmigen Halogenverbindungen, wird „gas to particle conversion“ genannt (Finlayson-Pitts und James N. Pitts, 1999). Dabei werden aus den flüchtigen gasförmigen Verbindungen durch Reaktionen in der Atmosphäre (vor allem Oxidationen) schwerer flüchtige Verbindungen, die dann durch

Nukleation neuer Partikel bilden oder auf bereits gebildete Partikel aufkondensieren. Im Falle der Halogene werden feine, neu gebildeten, Partikeln in Küstennähe seit langem beobachtet. Schon in den ersten Messungen von Partikeln wurde 1895 von Aitken festgestellt, dass an der Küste Schottlands bei auflandigem Wind neue Partikel gebildet werden (Aitken, 1895). Es folgten noch viele Messungen von feinen Partikeln in Küstengebieten von Frankreich bis Australien und der Antarktis (Saiz-Lopez *et al.*, 2012; Bigg und Turvey, 1978; O'Dowd *et al.*, 1997), dabei wurde eine sekundäre Partikelbildung postuliert. Die Beobachtung der täglichen Zyklen der Iodalkan-Produktion, der Photolyse zu I-Atomen, der Bildung von IO und das Auftreten von Partikelneubildung zeigt einen Zusammenhang mit der Atmosphärenchemie des Iods (Saiz-Lopez *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2010; Carpenter *et al.*, 1999; Alicke *et al.*, 1999; O'Dowd *et al.*, 2002b; O'Dowd *et al.*, 2002c). Verschiedene Kammerexperimente mit CH_2I_2 , I_2 oder inkubiertem Tang (Laminarien und Fucus-Spezies), zeigen dass es nach der Photooxidation der Iodspezies zur Partikelneubildung kommt (Sellegri *et al.*, 2005; McFiggans *et al.*, 2004; O'Dowd *et al.*, 2002a; Jimenez *et al.*, 2003; Hoffmann *et al.*, 2001).

Der Mechanismus welcher der Partikelbildung zu Grunde liegt wird seitdem erforscht. Aus massenspektrometrischen Untersuchungen von Partikeln aus CH_2I_2 und O_3 kennt man die Fragmente IO^- , IO_2^- und IO_3^- . Diese Fragmente gelten als Hinweis für Polymere der aufeinanderfolgenden Oxidation von OIO oder dem I_2O_4 Dimer (Saiz-Lopez *et al.*, 2012). Nachdem Saunders *et al.* in einem Versuch gezeigt haben dass die Oxidation nicht nur mit O_3 , sondern auch mit O-Radikalen abläuft wird für die Partikelbildung angenommen (Saunders *et al.*, 2010), dass die Polymerisation von I_2O_3 und I_2O_4 ausgeht.



Die Bildung der beiden Iodoxide wurde von Gomez Martin *et al.* untersucht (Gómez Martín *et al.*, 2006) und beinhaltet die Reaktion von IO und OIO bzw. die OIO Selbstreaktion mit einem Stoßpartner (M).



2 Analytische Methoden

2.1 Herstellung von Gas-Standards

Um die Verlässlichkeit einer analytischen Methode zu prüfen oder die verschiedenen Phasen der Methode, wie Probenahme, Aufarbeitung und Analyse, zu testen sind gasförmige Substanzstandards unerlässlich (Naganowska-Nowak *et al.*, 2007; Tokarczyk und Moore, 1994; Barratt, 1981). Diese Standards sollten präzise auf die atmosphärische Konzentration der Zielsubstanzen verdünnt werden, um somit potentielle analytische Fehler zu minimieren (Thorenz *et al.*, 2012). Zur Herstellung von Testgasen stehen verschiedene Methoden zur Verfügung, eingeteilt in statische und dynamische Methoden. In der statischen Testgasproduktion wird ein bekanntes Volumen des reinen Analyten in ein bekanntes Volumen eines Verdünnungsgases gegeben. Der Vorteil dieser Methode ist die bequeme Handhabung, Nachteile sind zum einen, der mögliche Verlust des Analyten an den Wänden des Verdünnungsgefäßes und zum anderen können mit dieser Methode nur relative hohe Konzentrationen eingestellt werden (Namiesnik, 1984). Daher wurde in dieser Arbeit mit sogenannten dynamischen Testgasen gearbeitet. In dieser Methode werden die Analyten kontinuierlich in einem Verdünnungsstrom gegeben. Die Abgabe der Analyten wird durch sogenannte Diffusionsquellen oder Permeationsquellen gewährleistet (Slominska *et al.*, 2010). Durch die Wahl der Diffusionsbarriere (z. B. von Kapillaren) oder Permeationsbarrieren (Membranen) kann die Konzentration der Analyten in der Gasphase über einen weiten Bereich geregelt werden. Die Diffusions-Technik wird besonders oft bei flüchtigen und semiflüchtigen Spurenverbindungen eingesetzt, zudem kann man durch die Anwendung einfacher Formeln die Ausstoßrate dieser Quellen berechnen, indem man die Summenformel und den Siedepunkt kennt. So kann man durch Verwendung der Formel von Altshuller und Cohen den Ausstoß berechnen (Altshuller und Cohen, 1960).

$$r = \frac{2.303 DMP}{RT} \times \frac{A}{L} \times \log \frac{P}{P-p} \quad (38)$$

r : Ausstoßrate (g s^{-1}); D : Diffusionskoeffizient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); M : Molmasse;
 P : Gesamtdruck (atm); R : Gaskonstante ($\text{cm}^3 \text{atm mol}^{-1} \text{K}^{-1}$); T : Temperatur (K);
 p : Dampfdruck (atm) A : Querschnitt (cm^2) und L : Länge (cm) der Kapillare

Um den Diffusionskoeffizienten des Analyten zu berechnen kann folgende Näherung verwendet werden.

$$D_{AB} = \frac{1 \cdot 10^{-3} T^{1,75} \sqrt{(1/M_A + 1/M_B)}}{p [(v_A)^{1/3} + (v_B)^{1/3}]^2} \quad (39)$$

D_{AB} : Diffusionskoeffizient des Trägergases (B) und des Analyten (A) ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$);
 T : Temperatur (K); p : Dampfdruck des Analyten (atm); M_{AB} : Molmasse (g mol^{-1}) des
 Trärgases (B) und des Analyten (A); v_{AB} : Molvolumen ($\text{m}^3 \text{ mol}$) des Trägergases (B) und
 des Analyten (A)

Die Berechnung des Ausstoßes aus der Diffusionsquelle hängt nun nur noch von leicht zugänglichen Größen, wie der molare Masse des Trägergases und der Analyten, sowie deren Molvolumen, der Temperatur und dem Dampfdruck ab. Dabei kann das Molvolumen einfach aus der Gruppentheorie berechnet werden (Fuller *et al.*, 1966). Ist der Dampfdruck der Substanz unbekannt kann dieser mit der Schätzung von Mackay *et al.* berechnet werden (Mackay *et al.*, 1982).

$$p = \exp \left[-(4.4 + \ln(T_b)) \times [1,803 \left(\frac{T_b}{T} - 1 \right) - 0.803 \ln \left(\frac{T_b}{T} \right)] \right] \quad (40)$$

p Dampfdruck (atm); T_b : Siedepunkt (K) ; T : Temperatur (K)

Damit ist der Ausstoß der Diffusionsquellen einfach zu berechnen. Dieser Typ der Testgasquelle eignet sich besonders für semiflüchtige Verbindungen.

Um den Ausstoß der Permeationsquellen zu berechnen muss das Lösungsverhalten des Analyten im Membranmaterial bekannt sein; Dies ist technisch schwer zu bestimmen. Die Permeationsquellen haben aber andere Vorteile, so ist der Ausstoß dieser Quellentechnik nicht so Drucksensibel, außerdem ist damit auch die Handhabung von reaktiven Verbindungen wie z.B. Brom möglich (Thorenz *et al.*, 2012). Die Permeationsrate zeigt proportionalen Zusammenhang zwischen zur Oberfläche und Schichtdicke der Permeationsmembran (Tumbiolo *et al.*, 2005).

$$q = B p \frac{A}{L} \quad (41)$$

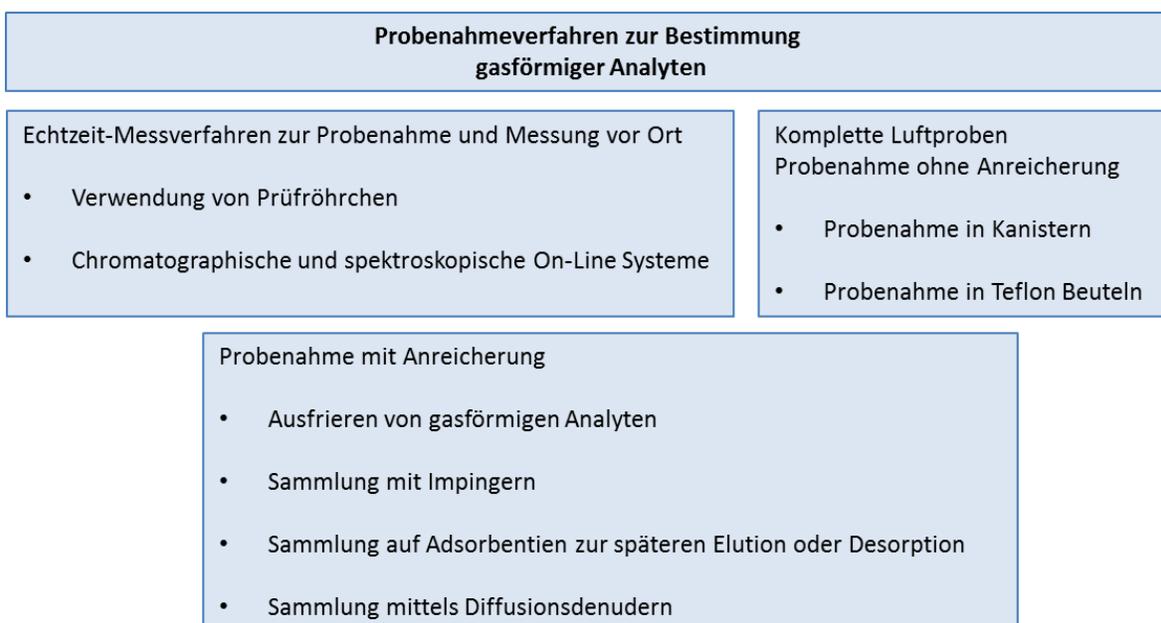
q = Permeationsrate ($\text{g cm}^{-2} \text{ s}^{-2}$); B : Permeationskoeffizient; A : Oberfläche der Membran (cm^2); L : Schichtdicke der Membran (cm)

2.2 Probenahme flüchtiger Verbindungen

Für die Untersuchung der flüchtigen Halogenverbindungen ist die adäquate Probenahme genauso wichtig wie die spätere Methode zur Analyse. Dabei muss zum einen die photolytische und oxidative Empfindlichkeit der Analyten beachtet werden, wie auch deren geringe Konzentration im Ultraspurenbereich in der Atmosphäre (ppq - ppt). Für die Wahl der Probenahme stehen grundsätzlich drei wichtige Techniken zur Verfügung. Zum einen die Echtzeit-Methoden zur Messung vor Ort, daneben die Sammlung von Luftproben in Kanistern oder Kunststoffsäcken (engl. whole air sampling) und zum dritten die Adsorbentien basierte anreichernde Probenahme in Proberöhrchen (Kim *et al.*, 2012; U.S. EPA, 1999) oder Gaswaschflaschen. Ein Überblick über die Verschiedenen Arten der Probenahme ist in Tabelle 3 gegeben. Die Vorteile der Adsorbentien basierten Probenahme sind die hohe Wiederfindung und niedrigen Nachweisgrenzen (NWG). Da in der anreichernden Probenahme der Analyt im Vergleich zu störenden Bestandteilen der Luft angereichert wird, kommt es hier zu einer Verbesserung des Signal-zu-Rausch Verhältnisses (engl signal to noise ratio S/N). Diese Verbesserung des S/N ist mit der Verbesserung der Nachweisgrenze gleichbedeutend. Die eingeschränkte Reproduzierbarkeit ist ein Nachteil der Adsorbentien-Methode. Da jedes Adsorptionsröhrchen nur einmal gemessen werden kann muss zum Testen der Reproduzierbarkeit immer eine parallele Probenahme durchgeführt werden.

Bei der Probenahme mit Adsorbentien wird zusätzlich zwischen aktiver und passiver Probenahme unterschieden. Die aktive Probenahme beschreibt die Probenahme mittels Pumpe, diese wird häufiger verwendet als die passive Probenahme, wobei der Analyt nur durch Diffusion den Adsorbentien erreicht (Patil und Lonkar, 1994).

Tabelle 3: Unterschiedliche Arten der Probenahme in der Luftanalytik, entwickelt nach (Cammann, 2010).



Da die in dieser Arbeit untersuchten Iodverbindungen nur in Spuren vorliegen bietet sich eine anreichernde, Adsorptions-basierte Probenahme, zum Beispiel mit Adsorbtionsröhrchen, an und wird im Folgenden beschrieben. Adsorptionsröhrchen sind mit Adsorbentien gefüllte Glasrohre. Während der Probenahme werden die Analyten in den Röhrchen adsorbiert, die Hauptbestandteile der Luft hingegen passieren die Adsorptionsröhrchen ohne Retention. Für eine akkurate Probenahme ist dabei eine vollständige Adsorption der Analyten zwingend erforderlich, es sollte zu keinem Zeitpunkt zum Durchbruch der Analyten kommen. Daneben sollte während der Probenahme keine Rück-Diffusion herrschen (Woolfenden, 2010). Der Durchbruch einer Komponente kann durch die geeignete Wahl von Adsorbentien, Flussraten und die Dauer der Probenahme beeinflusst werden. Die Rück-Diffusion wird bestimmt durch die Geometrie am Einlass des Röhrchens und die Flussrate, welche nicht zu niedrig gewählt werden sollte.

Adsorbtionsröhrchen, die mit kommerziellen TD-GC-MS Apparaturen verwendet werden, sind 89 mm lang und haben einen Innendurchmesser von 4 oder 5 mm. Sie haben eine Lebensdauer von mindestens 100 Adsorptions- und Thermodesorptionszyklen (Ciccioli *et al.*, 1976; Ciccioli *et al.*, 1986). Die Röhrchen sind dabei mit bis zu vier unterschiedlichen Adsorbentien gefüllt in aufsteigender Sorptionsstärke. Dies ist besonders wichtig, um eine Überladung der starken Adsorbentien, mit schwer flüchtigen Komponenten zu vermeiden. Gleichzeitig wird so der Memory-Effekt minimiert, da bei der Verwendung von verschiedenen Adsorbentien bei einem großen Flüchtigkeitsbereich die Desorption in einem Zyklus gewährleistet wird (Woolfenden, 2010). Die Wahl der Adsorbentien, die Menge des Adsorbens, die Zahl der unterschiedlichen Adsorbentien und der Art der Röhrchen richtet sich nach den Analyten und der Art der Desorption. So ist bei der Thermodesorption die thermische Stabilität und bei der bei Lösungsmittelextraktion das inerte Verhalten gegenüber dem Lösungsmittel entscheidend. Daneben ist es wichtig, dass die Adsorbentien inert sind gegenüber reaktiver Luftbestandteile, wie Oxidationsmittel wie O_3 , OH oder NO_x . Eine kleine Übersicht der am Markt bereitgestellten Adsorbentien ist in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 4: Häufig verwendete Adsorbentien und ihre Eigenschaften

Adsorbens	Adsorptions- stärke	Eigenschaften
Glaswolle	sehr schwach	sehr inert, nicht Wasser anreichernd
Carbograph™ 2TD, Carbotrap C, Carbopack™ C	schwach	hydrophob, minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng)
Tenax® TA	schwach	hydrophob, geringe Artefaktbildung (< 1.0 ng) inert-passend für instabile Verbindungen
Carbograph™ 1TD, Carbograph™ B, Carbotrap	schwach/mittel	hydrophob, minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng)
Chromosorb 102, PoraPak Q, Chromosorb 106, PoraPak N, HayeSep D	mittel	hydrophob, hohe Artefaktbildungstendenz (10 - 50 ng), inert-passend für instabile Verbindungen
Carbograph™ 5TD, Carbopack™ X	mittel/stark	hydrophob, minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng)
Carboxen 569,	stark	inert-passend für instabile Verbindungen, minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng), weniger hydrophil als andere graphitierte Molsiebe
Unicarb, Carboxen 1003	stark/sehr stark	inert, nicht hydrophob, minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng) langsame Probenahme und Desorption
Carbosieve SIII, Molekularsieb 5 Å, Molekularsieb 13×	sehr stark	minimale Artefaktbildung (< 0.1 ng), inert-passend für instabile Verbindungen, deutlich hydrophil, nicht bei hoher Luftfeuchte anwendbar

Die Wahl eines geeigneten Adsorbens richtet sich stark nach dem betrachteten Analyten und der Desorptionsmethode. In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Adsorbentien zur Probenahme der flüchtigen Halogenalkane untersucht, wobei Adsorptionsröhrchen mit unterschiedlichen Adsorbentien zum Einsatz kamen, sogenannte Mehrbett-Röhrchen. Für diese Röhrchen ist eine korrekte Probenahmerichtung wichtig. Der Probenahmestrom wird zunächst über die schwächeren Adsorbentien geleitet, welche die weniger flüchtigen Analyten adsorbieren, danach über die stärkeren Adsorbentien, welche die flüchtigeren Analyten adsorbieren. Würde man umgekehrt arbeiten würden die schwere flüchtigen Analyten von den starken Adsorbentien adsorbiert und man könnte keine 100%ige Desorption erwarten. Aus dem

gleichen Grund muss die Desorption umgekehrter Flussrichtung zur Probenahme stattfinden, da sonst die schwerer flüchtigen Analyten auf die starken Adsorbentien getrieben würden.

Neben den klassischen Probenahmetechniken (Tabelle 3) besteht für hochreaktive und kurzlebige Verbindungen die Möglichkeit zur Probenahme mittels Diffusionsdenuder. In dieser Methode macht man sich zunutze, dass gasförmige Substanzen aufgrund ihres hohen Diffusionskoeffizienten mit der Innenwand des Denuders in Kontakt kommen. Zwei wichtige Kräfte wirken auf die Gasmoleküle in einem Denuder, zum einen die laminare Kraft des Gases entlang der Denuderachse (F_f) und zum andere die senkrecht dazu wirkende Radial-Diffusion (F_d). Wird die Innenwand des Denuders mit einer aktiven Oberfläche beschichtet können gasförmige Analyten durch physikalische oder chemische Wechselwirkung im Denuder zurückgehalten werden. Aerosolpartikel passieren den Denuder ohne die Berührung der Innenwand, werden somit nicht im Denuder zurückgehalten und damit von der Gasphase abgetrennt. Die in einem Denuder auftretenden Kräfte sind in Abbildung 7 gezeigt.

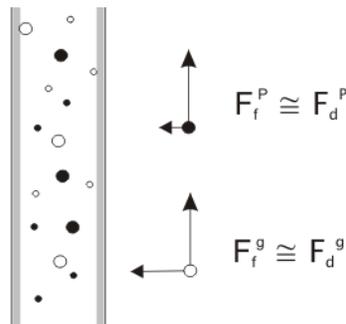


Abbildung 7: Kräfteverhältnisse bei der Denuder-Probenahme, F_f = Kraft in Strömungsrichtung, F_d =Diffusionskraft, g Gas und P Partikel, nach (Kloskowski et al., 2002)

Mehrere Kriterien müssen zur Verwendung von Denudern erfüllt werden. Es muss ein stabiler, laminarer Gasfluss gewährleistet sein ohne merkbare Longitudinaldiffusion, zudem dürfen Druck und Temperatur nicht schwanken und das Beschichtungsmaterial muss den Analyten ohne chemische Umwandlung gut einfangen. Die Abtrennung von der Partikelphase ist im Fall der I_2 Messung essentiell, da für die GC-Messung I_2 in Iodid überführt wird und diese Spezies ebenfalls in der Partikelphase vertreten ist. Wegen der undifferenzierten Derivatisierung ist neben der Denudertechnik ein sehr selektives Absorptionsmittel nötig, im Falle von I_2 eignet sich α -Cyclodextrin (α -CD) besonders gut. Bei der Probenahme bildet sich hierbei ein Wirt-Gast-Komplex aus, dabei wird I_2 in die konusförmige Käfigstruktur des α -CD mittels Komplexbildung gebunden. α -CD, aufgebaut aus 6 Glucoseeinheiten α -1-4-glykosidisch verknüpft, bildet einen Makrozyklus, welcher durch die freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome das I_2 -Molekül stabil bindet und gleichzeitig dessen Wasserlöslichkeit zur späteren Derivatisierung erhöht.

2.3 Thermodesorption und Elution

Nach der anreichernden Probenahme von Halogenalkanen und I_2 auf Adsorbentien oder beschichteten Denudern, erfolgt die Analyse der Analyten. Hierfür müssen die Analyten erst vom Probenmaterial extrahiert und gegebenenfalls derivatisiert werden (I_2), um anschließend mittels GC-MS untersucht zu werden.

Für die Überführung der Halogenalkane und anderer flüchtiger Verbindungen stehen prinzipiell zwei mögliche Methoden zur Wahl, zum einen kann mittels eines Lösungsmittels oder eines Lösungsmittelgemisches die Probe extrahiert werden. Nachteile dieser Extraktionsmethode sind die mögliche Kontamination durch verunreinigte Lösungsmittel bzw. Umgebungsluft und die Verdünnung durch das Lösungsmittel. Neben der Extraktionsmethode besteht die Möglichkeit zur Thermodesorption. Da die GC-Analyse von I_2 einen Derivatisierungsschritt im wässrigen Milieu einschließt, werden die eingesetzten I_2 -Denuder, trotz der genannten Nachteile, mit einem Lösungsmittel extrahiert. Den Nachteil der Verdünnung umgeht man dabei durch einen Wechsel des Lösungsmittels, das wässrige Lösungsmittel wird gegen eine organische Phase getauscht, dabei kommt es zur Anreicherung der derivatisierten I_2 -Verbindung in der organischen Phase. Der Kontamination durch das Lösungsmittel begegnet man durch die Verwendung hochreiner Lösungsmittel und der mehrfachen Blindwertbestimmung.

Die Thermodesorption, die zweite Möglichkeit Proben in das Analysesystem zu überführen, hat keinen der genannten Nachteile. Bei dieser Desorptionsmethode wird das Adsorptionsröhrchen unter einem stetigen Fluss eines Trägergases erhitzt, dabei wird die Wechselwirkung zwischen Adsorbens und Adsorbat thermisch aufgehoben und der Analyt kann, z.B. in die GC-MS, überführt werden. Zwischen Thermodesorptionseinheit und GC-MS wird dabei häufig eine Kühlfalle angebracht, da so ein fokussierter Probenauftrag (Kryofokussierung) in die GC gewährleistet werden kann. Dabei werden die zuvor in der Kühlfalle kondensierten Analyten durch einen schlagartigen Temperaturanstieg verdampft, dadurch können sie augenblicklich in die GC überführt werden. Die Thermodesorption hat mehrere Vorteile, so wird kein Lösungsmittel benötigt, welches die Probe kontaminieren könnte, außerdem werden durch weniger manuelle Operationen Kontaminationen und Fehler des Anwenders minimiert. Der größte Vorteil gegenüber der Extraktion durch Lösungsmittel liegt darin, dass die hohe Anreicherung, die aus der Adsorbens basierten Probenahme folgt, nachträglich nicht verdünnt wird. Durch dieses Vorgehen können deutlich bessere Nachweisgrenzen der flüchtigen Spurengase erreicht werden. Diese Methode wurde daher in der vorliegenden Arbeit für die Halogenalkane verwendet.

2.4 Gas Chromatographie

Die Chromatographie als wichtigste Trenntechnik in der analytischen Chemie wurde von Mikhail Tswett zu Beginn des 20. Jahrhunderts entwickelt (Tswett, 1906). Seit dieser Zeit ist die Zahl der unterschiedlichen chromatographischen Methoden stetig gewachsen. Dabei ist die Grundlage jeder chromatographischen Technik, die wiederholte Einstellung des Gleichgewichts zwischen einer mobilen und einer stationären Phase und die relative Bewegung der beiden Phasen zueinander (Skoog und Leary, 1996), unverändert beibehalten worden. Zur Trennung werden die Analyten in der mobilen Phase gelöst, die mobile Phase bewegt sich dann an der stationären Phase vorbei, wobei beide Phasen direkten Kontakt haben. Die Analyten verteilen sich je nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und werden getrennt durch die wiederholte Einstellung des Verteilungsgleichgewichts zwischen den beiden Phasen. Komponenten mit einer hohen Affinität zur mobilen Phase eluieren schneller als Analyten mit einer erhöhten Affinität zur stationären Phase, welche länger retardieren. Durch die unterschiedliche Mobilität werden die Analyten in diskreten Banden getrennt (Skoog *et al.*, 2007; Cammann, 2010). Chromatographische Trenntechniken werden entweder nach den verwendeten Phasen eingeteilt (Flüssigchromatographie LC, oder Gaschromatographie GC) oder nach dem Trennprinzip (Adsorptionschromatographie, Verteilungs-, Affinitäts- oder chirale Chromatographie).

In der Gas Chromatographie wird die Probe entweder gasförmig injiziert oder im sogenannten „Liner“ vor der GC-Säule verdampft und dann von einem Gasstrom auf die GC-Säule geleitet. Da in der GC inerte Gase als mobile Phase verwendet werden interagieren die Analytmoleküle nicht mit der mobilen Phase und die Retention beruht allein auf den Wechselwirkungen der Analyten mit der stationären Phase. Es gibt zwei mögliche stationäre Phasen in der GC: Feststoffe (GSC) und Flüssigkeiten (GLC oder GC). Die in der Arbeit verwendete GLC ist die häufigste GC Technik (Gross, 2012; Cammann, 2010) und soll hier beschrieben werden. Die Entwicklung der GLC geht zurück auf die Arbeit von James und Martin im Jahre 1952 (James and Martin, 1952). Seit dieser Zeit dauerte es eine Dekade bis die GLC zur Trennung komplexer Stoffgemische weitgehend etabliert war. Heute ist die GLC die am häufigsten veröffentlichte Trennmethode in der Wissenschaft, mit über 30.000 verkauften kommerziellen Geräten pro Jahr (Hoffmann, 2011).

Ein Gaschromatograph ist aufgebaut aus dem Trägergas Vorrat, dem Injektionssystem, der chromatographischen Säule in einem Kühl- und/oder Heizsystem und einem Interface zum Detektor. Der Aufbau ist in Abbildung 8 gezeigt.

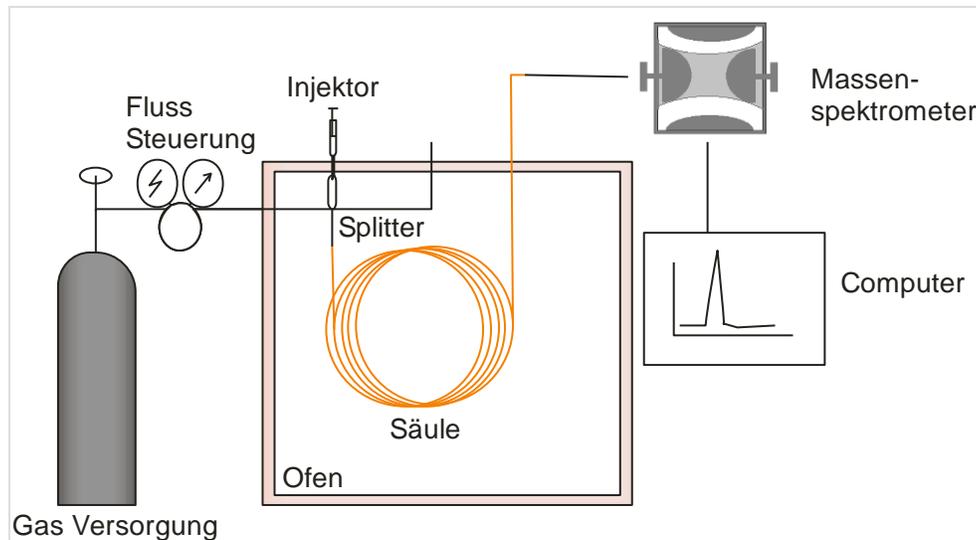


Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer GC-MS Anlage

Das Trägergas sollte chemisch inert und zum Detektor passend sein. Für den leistungsstärksten Detektor, das Massenspektrometer sind die häufigsten Gase: Helium, Stickstoff und Wasserstoff (Skoog *et al.*, 2007). Die Auswahl des Gases hängt neben wirtschaftlichen Faktoren vor allem von den Diffusionseigenschaften ab, beschrieben durch die van-Deemter Gleichung. Helium wird oft bevorzugt, da es zwar teurer ist als Stickstoff aber dennoch gute Diffusionseigenschaften hat und nicht explosiv wie Wasserstoff ist. Injektor und Splitter sind wichtige Bauteile für die Reproduzierbarkeit der Messung, außerdem unterdrücken sie, bei richtiger Einstellung, Signalverbreiterung resultierend aus zu langsamer Injektion oder Überbeladung der Säule. Das Injektionssystem für Flüssigkeiten besteht aus einer gasdichten Spritze oder Mikrospritze und einem durch ein Septum verschlossenen Verdampfungsraum (Liner), in welchem die aufgetragene Probe augenblicklich verdampft und durch den Trägergasstrom auf die Trennsäule aufgebracht wird. Dieser Aufbau wird in vielen kommerziellen Geräten verwendet. Da in dieser Arbeit jedoch eine Thermodesorptionseinheit verwendet wird wurden die Injektionseinheit mit Liner im verwendeten Gerät still gelegt und stattdessen die beschriebene Thermodesorptionseinheit verwendet (Abschnitt 2.3). Die Temperatur der Säule während der Gleichgewichtseinstellung ist eine wichtige Variable für die Trenneffizienz und Trennzeit, daher befindet sich die Säule in einem temperierten Ofen. So können sogenannte Temperaturprogramme eine möglichst effektive Trennung bei gleichzeitig kurzer Laufzeit ermöglichen. Die in der GLC verwendeten flüssigen stationären Phasen werden entweder an Substraten gebunden, die dann die Säule ausfüllen, oder häufiger als dünner Film in einer Quarzkapillare auf die Innenoberfläche aufgetragen. Die Kapillarsäulen haben den Vorteil, dass sie für verschiedenste Komponenten eingesetzt werden können, da sie durch den hohen Massentransfer und die hohe Permeabilität sehr gut verlängert werden können und so die Zahl der theoretischen Böden ohne Anforderungen an die Selektivität erhöht wird. So unterscheidet man nur wenige Säulenmaterialien in der GLC, am häufigsten wird

Polydimethylsiloxan als Säulenmaterial verwendet, welches durch Ersetzen einzelner Methylgruppen durch Phenylgruppen unpolarer wird. Durch die Substitution der Methylgruppen durch Cyano- oder Cyanopropylgruppen wird die stationäre Phase polarer. Für die Wahl des Säulenmaterials sollte man von dem Leitspruch „*similia similibus solventur*“ also Gleiches löst sich in Gleichem ausgehend die Polarität des Säulenmaterials in Abhängigkeit von der Polarität der Analyten wählen.

2.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektrometrie (MS) basiert auf der Bildung gasförmiger Fragment- oder Molekülionen aus den verwendeten Analyt-Substanzen, die Trennung dieser Ionen in Abhängigkeit von ihrem Masse zu Ladungsverhältnisses (engl. mass to charge ratio: m/z) und der qualitativen und quantitativen Messung derselben. Die Ergebnisse dieser Messung werden in einem Massenspektrum, welches die relative Häufigkeit der Ionen als Funktion ihres m/z Verhältnis darstellt, angegeben. Der prinzipielle Aufbau eines Massenspektrometers aus Einlasssystem, Ionisierungsquelle, Massenanalysator, Detektor und der Dateneinheit ist in Abbildung 9 gezeigt. Der Analyt wird durch das Einlasssystem in die Ionenquelle eingebracht, wo er ionisiert wird. Im Masseanalysator werden die Analyt-Ionen nach ihrem m/z Verhältnis getrennt und im Detektor wird die Häufigkeit der einzelnen m/z Verhältnisse gemessen. Die Dateneinheit, üblicherweise ein Computer, errechnet aus den Messgrößen das Massenspektrum. Es gibt eine Vielzahl von möglichen Instrumenten, die diese 5 Teile repräsentieren, passend zu der Vielzahl an möglichen Fragestellungen.

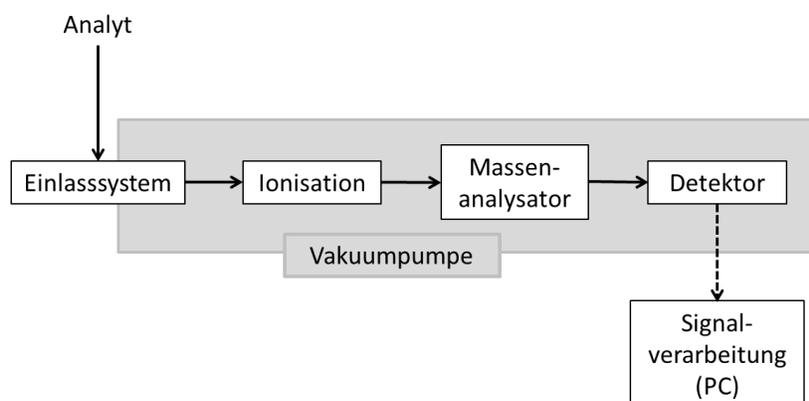


Abbildung 9: Schematischer, allgemeiner Aufbau von einem Massenspektrometer

Der Aufbau eines Massenspektrometers beginnt mit dem Einlasssystem, häufig eine Kombination zwischen einer chromatographischen Trenntechnik und einem MS. Der Einlass ist dann mit dem Übergang aus einer Hochdruckregion im chromatographischen System in eine Hochvakuumregion im Massenspektrometer verbunden. Dieses Hochvakuum ist nötig um eine ausreichende mittlere freie Weglänge zu gewährleisten. Zur Ionisierung der Analytmoleküle

stehen verschiedenste Möglichkeiten zur Verfügung, so sind für gasförmige Analyten Elektronenstoßionisation (EI) und chemische Ionisation (CI) die häufigsten Methoden. Feststoffe werden häufig mit Lasern (MALDI, SELDI) oder dem Bombardement schneller Atome (FAB) ionisiert. Für Flüssigkeiten wird oft die Elektrospray-Ionisation (ESI) oder die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck verwendet (APCI).

Neben den verschiedenen Ionisationstechniken werden auch verschiedene Massenspektrometern verwendet, diese werden in zwei Kategorien unterteilt, gepulste und kontinuierliche Massenspektrometern. Zu den kontinuierlichen Massenspektrometern gehört neben dem linearen Quadrupol auch der elektromagnetische Sektorfeld-Massenspektrometer. Zu den gepulsten Massenspektrometern gehört das Flugzeitmassenspektrometer (TOF), die Ionenfalle (IT) und das Fourier Transform Massenspektrometer (FTICR) (Mermet *et al.*, 2004; Gross, 2012).

Der Detektor überführt die Ionen, welche nach ihrem m/z -Verhältnis getrennt wurden, in ein elektronisches Signal. Als Detektor wird häufig ein Elektronenmultiplier verwendet. Die Ionen dringen nach der massenselektiven Trennung durch einen Schlitz in den Elektronenmultiplier ein und werden durch ein Potentialgefälle zu einer Dynode hin beschleunigt. An dieser Dynode werden mehrere sekundäre Elektronen herausgeschlagen aufgrund der hohen Einschlagsenergie der Ionen. Diese werden dann zur nächsten Dynode beschleunigt und setzen beim Einschlag wiederum mehr Elektronen frei. Diese Vervielfältigung der Elektronen wird fortgesetzt bis an der Empfängerdynode ein messbarer elektrischer Strom auftritt und als Signal abgelesen wird. Die Leistung eines Elektronenmultipliers hängt in erster Linie vom Vakuum und von der Stabilität des Beschleunigungspotentials ab.

2.5.1 Ionisierungsmethoden EI und NCI

Die Ionisierung durch Stöße von Elektronen (EI) wurde zu Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts entwickelt. Diese Technik wird häufig eingesetzt um semipolare gasförmige Komponenten bis zu einem Molgewicht von 1000 Da zu ionisieren (Gross, 2012). Die Ionisierung erfolgt durch die Kollision von Elektronen mit einer kinetischen Energie von mehreren Elektronenvolt (eV) mit den neutralen Analytmolekülen. Das neutrale Molekül (M) wird ionisiert durch die Abgabe eines Elektrons und bildet das positiv geladene Radikalion ($M^+ \cdot$), die Bildung negativer Radikationen ist deutlich unwahrscheinlicher (1/1000). Die Bildung der Radikalkationen ist nur möglich, wenn die Energie vom neutralen Molekül nach dem Zusammenstoß mit dem Elektron die Ionisierungsenergie (IE) überschreitet, welche für die meisten Moleküle im Bereich von 7-15 eV liegt (Gross, 2012).

In der Ionenquelle wird durch thermo-ionische Emission aus einem beheizten Filament ein Elektronenstrahl produziert, durch Anlegen einer Beschleunigungsspannung wird dessen kinetische Energie bestimmt. Neutrale Moleküle werden in dem vertikal fokussierten primären Elektronenstrahl ionisiert, wie in Abbildung 10 gezeigt ist. Um eine möglichst effektive

Ionisierung zu gewährleisten wird eine kinetische Energie gewählt die deutlich höher als die benötigte IE ist. Da die Funktion der Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Energie der primären Elektronen bei 70 eV ein Maximum hat wird häufig diese Energie gewählt. Zudem ist bei 70 eV ein Plateau in der Ionisierungseffizienz, daher sind Spektren auch bei leicht unterschiedlichen primären Elektronenenergien gut vergleichbar. Diese vergleichbare Ionisierung wird wiederum zur Auswertung mittels Fragment-Bibliotheken verwendet. Denn neben der Bildung der Molekülionen (M^+) kommt es in der EI häufig zu anderen Reaktionen zwischen den Elektronen und neutralen Molekülen, so werden auch fragmentierte Ionen, mehrfach geladenen Ionen, metastabile Ionen, umgelagerte Ionen und Ionenpaare gebildet. Insgesamt kann die EI gut zur Identifizierung unbekannter Substanzen verwendet werden und hat aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit auch Vorteile in der Quantifizierung. Ein Nachteil der EI ist der hohe Untergrund, insbesondere bei Proben mit schwierigen Matrices.

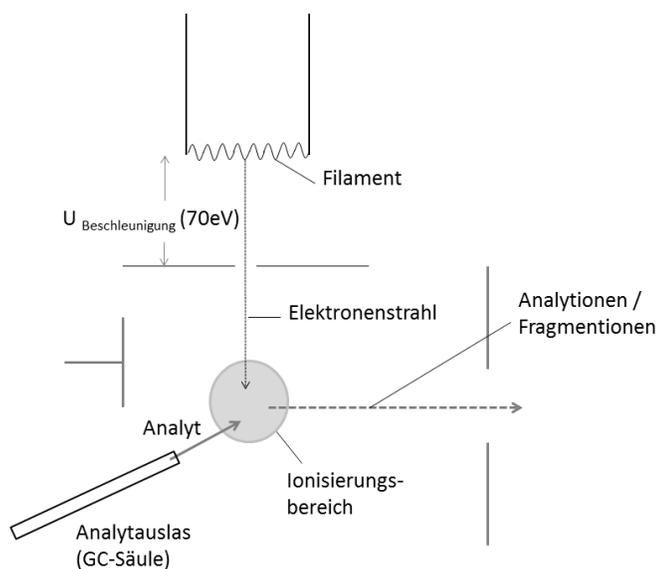
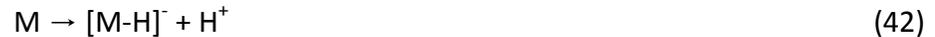


Abbildung 10: Schematischer Aufbau der EI Ionisation

Die Entwicklung der chemischen Ionisation (CI) geht zurück auf die Experimente von Tal'roze und Ljubimova und der Weiterentwicklung der Ergebnisse durch Munson und Field (Tal'roze und Ljubimova, 1998; Munson und Field, 1965). Die Ionisierung des Analyten in der CI beruht auf der Übertragung von Elektronen, Protonen oder anderen geladenen Spezies von einem zuvor durch EI ionisierten Reaktandgas. Da es zu einer bimolekularen Wechselwirkung zwischen dem Reaktandgas und dem Analyten kommt, sorgt ein hoher Überschuss (100- bis 1000-facher Überschuss) an Reaktandgas für eine effektive Ionisierung und unterdrückt zusätzlich die direkte Ionisierung des Analyten durch EI. Es werden in der CI zwei Fälle unterschieden, positive CI und negative CI (NCI).

Die NCI beschreibt Prozesse in welchen negative Ionen erzeugt werden, unter der Zuhilfenahme der Dissoziation von sauren Analyten (M) (42), der nucleophilen Addition (43) oder der Ionenpaarbildung (44) (Gross, 2012) nach der Reaktion mit dem Reaktandgas.



Daneben gibt es noch eine Möglichkeit zur Erzeugung negativer Ionen, der besonders für Komponenten mit hoher Elektronenaffinität (E_A), wie halogenierten Verbindungen, eine besondere Rolle spielt. Dieser Prozess ist der Elektroneneinfang (EC, engl. electron capture). Dabei wird ein freies, thermisches Elektron in ein Orbital des Analyten eingebaut. Streng genommen handelt es sich beim EC nicht um eine chemische Ionisierung, da die Elektronen nicht vom Reaktandgas zur Verfügung gestellt werden, sondern wie bei der EI von einem Filament geliefert werden. Das Reaktandgas bremst die Elektronen lediglich ab. Die Ionisierung beim EC kann durch folgende Reaktionsgleichungen beschrieben werden (45) - (47).



Beim resonanten Elektroneneinfang kommt es direkt zur Bildung des Molekülradikalanions (45), beim dissoziativen Elektroneneinfang (46) und der Ionenpaarbildung (47) hingegen wird ein Ion mit gerader Elektronenzahl gebildet. Welcher der Ionisierungsprozesse abläuft hängt in erster Linie von der kinetischen Energie der Elektronen ab, so ionisieren Elektronen bis 2 eV bevorzugt unter resonanten Elektroneneinfang, bei 10 bis 15 eV kommt es zum dissoziativen Elektroneneinfang und zur Ionenpaarbildung (Gross, 2012; Stemmler und Hites, 1988).

Der Energieverlauf des Elektroneneinfangs wird durch die E_A bestimmt, je höher die E_A eines Moleküls, desto effektiver ist EC. Die E_A eines organischen Moleküls richtet sich nach dem Atom mit der höchsten E_A (Gross, 2012; Todd, 1995). Da die Halogene eine vergleichsweise hohe E_A aufweisen ($EA_F = 3,40$; $EA_{Cl} = 3,62$; $EA_{Br} = 3,36$ und $EA_I = 3,06$ (Riedel, 2002)), sollte diese Ionisierungsform gerade bei Halogenalkanen sehr effektiv sein.

2.5.2 Massenanalytoren linearer Quadrupol und dreidimensionale Ionenfalle

Die Entwicklung des linearen Quadrupols wie auch der dreidimensionalen Ionenfalle beruht auf der mit dem Nobelpreis in Physik ausgezeichneten Entdeckung, dass zwei- oder dreidimensionale elektrische Quadrupolfelder zur Massenanalyse oder dem Einfangen von Ionen dienen können (Paul, 1990; Gross, 2012). Die Entwicklung dieser beiden Massenanalytoren hat seitdem stetig zugenommen und wurde mehrfach weiterentwickelt und verbessert, so liegt der Massenbereich heutiger Quadrupole bei m/z 2000. Der Quadrupol zeigt außerdem eine vergleichsweise hohen Transmission und hohen Scangeschwindigkeit und ist damit ein „Standardgerät“ in der GC-MS (Gross, 2012). Die Ionenfalle hingegen ermöglicht MS^n Messungen mittels „Tandem-in-Time“ und wird häufig zur chemischen Ionisation im Ionenfallenvolumen verwendet.

Der lineare Quadrupol besteht aus vier zylindrischen oder hyperbolischen Stabelektroden, die in z -Richtung gestreckt sind und deren quadratische Grundfläche in der xy -Ebene liegt. Die gegenüberliegenden Elektroden werden auf gleicher Spannung gehalten, welche sich aus einem Gleich- und einem Wechselspannungspotential zusammensetzt. Das Potential führt insgesamt zur Ausbildung eines hyperbolischen elektrischen Feldes, welches auf eintretenden Ionen wechselnd anziehende und abstoßende Kräfte in der xy -Ebene ausübt. Der Aufbau ist in Abbildung 11 gezeigt.

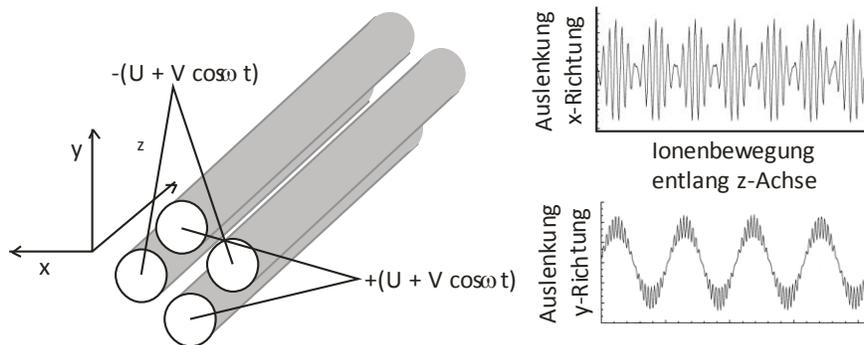


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Quadrupols mit runden Stabelektroden und die dazugehörigen Ionenbewegungen aus (Blaum et al., 1998)

Das allgemein hyperbolische Feld ist inhomogen, daher wirkt auf das Ion eine schwache Kraft, die es in z -Richtung, also in Richtung Detektor, schiebt. Das Ion kann so den Quadrupol durchqueren, ohne an Wände zu stoßen, wenn es sich auf einer stabilen Trajektorie bewegt (Abbildung 11). Die Bedingungen für eine stabile Flugbahn kann aus den Mathieu Gleichungen (48) bestimmt werden. Diese liefern dann die Mathieu Parameter a und q .

$$a_x = -a_y = \frac{8zeU}{mr_0^2\omega^2}, q_x = -q_y = \frac{4zeV}{mr_0^2\omega^2} \quad (48)$$

U = Gleichspannung, V = Wechselspannung, ω = Frequenz von V ,

r = Abstand zwischen den Elektroden

Wenn U , V , w und r gegeben sind, hängt die stabile Trajektorie vom m/z Verhältnis ab. Diese Abhängigkeit ist essentiell für den Betrieb des Quadrupols als Massenanalysator. Für ein bestimmtes m/z Verhältnis hängt die stabile Trajektorie von V und dem Verhältnis U/V ab.

Aus der Mathieu Gleichung ergibt sich durch Auftragen vom a (Ordinate zeitvariantes Feld) gegen q (Abszisse zeitvariantes Feld) das sogenannte Stabilitätsdiagramm für Ionen in einem zweidimensionalen Quadrupol Feld, das Diagramm zeigt wo die x - und y - Trajektorien stabil sind, bzw. eine der beiden stabil ist. Das Stabilitätsdiagramm des Quadrupols ist in Abbildung 12 gezeigt.

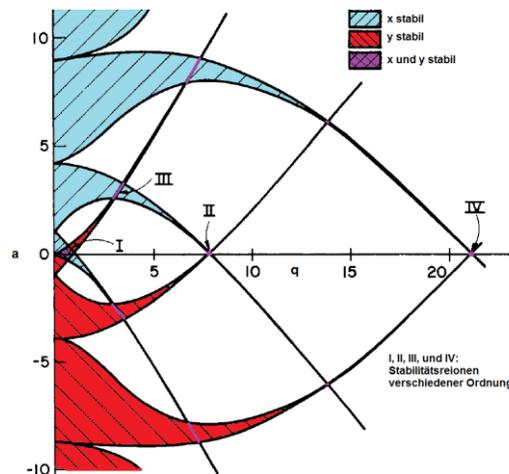


Abbildung 12: Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupols, mit den stabilen Regionen I, II, III und IV.
Modifiziert nach (Dawson, 1986)

Wenn man U - und V - bei konstantem U/V Verhältnis variiert können Ionen mit ansteigendem m/z Verhältnis den Quadrupol passieren, dieses stabile Durchqueren einzelner m/z Verhältnisse nennt man Massenscan. Der Quadrupol fungiert somit wie ein Massenfilter und wird daher auch Quadrupol-Massenfilter genannt. Die Stabilitätsregion I ist in Abbildung 13 für verschiedene Massen gezeigt. Ein Massenscann ist dabei das Entlangfahren an der Arbeitsgeraden. Die Auflösung des Quadrupols wird durch das Verhältnis a/q bestimmt, daher liefert ein höheres Verhältnis von a/q ein höheres Auflösungsvermögen und damit eine steilere Arbeitsgerade.

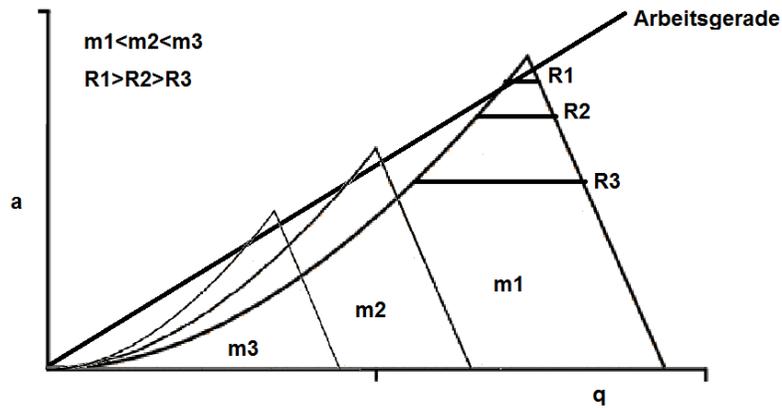


Abbildung 13: Scann mit dem linearen Quadrupol für drei Massen m_1 , m_2 und m_3 entlang der Arbeitsgerade. Mit R_1 , R_2 und R_3 sind zusätzlich drei verschiedene Auflösungen gegeben.

Die Ionenfalle, genauer die dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle (QIT, engl. quadrupole ion trap), basiert auf einem dreidimensionalen Quadrupol-Feld, dabei kann die Ionenfalle Ionen speichern und induziert durch Stoß-Fragmentierung auch MS^n . Die technische Entwicklung dieses Geräts begann in den 1980-iger Jahren, wobei in den früheren Geräten die Analytmoleküle innerhalb der Ionenfalle durch EI ionisiert wurden. Nachdem der Transfer von Ionen in die Falle optimiert wurde und externe Ionenquellen verwendet werden können, werden Ionenfallen heute mit verschiedensten Ionisierungsformen versehen.

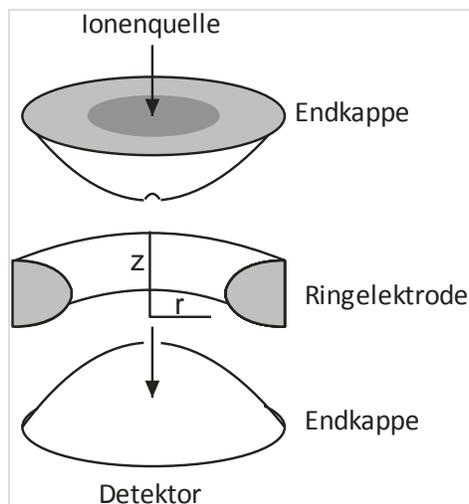


Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer QIT

Der Aufbau der Ionenfalle, in Abbildung 14 gezeigt, besteht aus zwei hyperbolischen Elektroden, die als Endkappen dienen und einer dazwischen liegenden Ringelektrode, die zwei Quadrupol Elektroden ersetzt. Das alternierende Wechselstrom-Feld der Endkappen und Ringelektrode erzeugt das dreidimensionale Quadrupol-Feld. Dieses erzeugt in der QIT stabile Flugbahnen für die Ionen eines bestimmten m/z Verhältnissen, Ionen mit anderen m/z Verhältnissen kollidieren an den Elektrodenwänden oder werden axial aus der Falle ausgestoßen. Auch im

dreidimensionalen Fall können die Mathieu-Gleichungen für die Trajektorien aufgestellt werden, diese lauten in der Zylinderkoordinaten-Form.

$$a_z = -2a_r = \frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\dot{U}^2}, \quad q_x = -2q_r = \frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\dot{U}^2} \quad (49)$$

U = Gleichspannung, V = Wechselspannung, $\Omega = 2\pi f$

F = Frequenz von V, r, z = Zylinderkoordinaten

Aus diesen Gleichungen können dann ebenfalls Stabilitätsdiagramme berechnet werden. Dabei wird die Bewegung der Ionen auf stabilen Trajektorien in Abbildung 15 gezeigt, hierfür wurde die Massenspur geladener Aluminiumstaubpartikeln beobachtet.

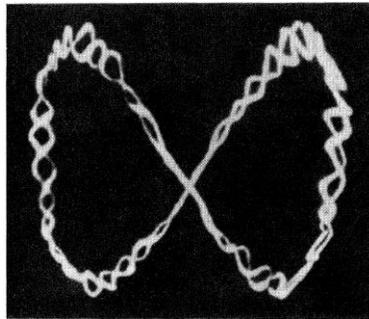


Abbildung 15: Massenspur geladener Aluminiumpartikeln in einer Ionenfalle aus (Paul, 1990).

Um verschiedene m/z Verhältnisse zu messen gibt es drei mögliche Betriebsmodi der Ionenfalle: den Modus der massenselektiven Stabilität, der massenselektiven Instabilität und den resonanten Ionenauswurf. Im Modus der massenselektive Stabilität werden Ionen über den interessierenden m/z -Bereich der QIT zugeführt, diese speichert durch die Einstellungen der Felder nur Ionen mit einem bestimmten m/z -Verhältnis, welche nach dem Auswurf durch eine Endkappe das Signal bei diesem m/z -Verhältnis ergeben. Das gesamte Massenspektrum erhält man durch Addition der einzelnen Massenspektren, für jedes nominelle m/z -Verhältnis. Dieser Modus wird heute kaum noch verwendet, da er sehr langsam ist und eine sehr geringe Empfindlichkeit ausweist. Im Modus der massenselektiven Instabilität werden Ionen über den gesamten m/z Bereich gespeichert und durch Anlegen einer zusätzlichen Wechselspannung werden die Ionen in Abhängigkeit von ihrem m/z Verhältnis auf ihren stabilen Trajektorien destabilisiert und verlassen so die Ionenfalle in Richtung Detektor. Der Massenscan beruht auf einem kontinuierlichen Anstieg der Wechselspannung. Beim resonanten Ionenauswurf, macht man sich zunutze, dass die axiale und radiale Bewegung der Ionen voneinander unabhängig sind. Durch Anlegen eines Wechselfeldes kann die axiale Bewegung resonant verstärkt werden, abzulesen in den Mathieu Parametern a und q , und so können die Ionen in Abhängigkeit ihres m/z -Verhältnis die Falle in Richtung Detektor verlassen.

In der vorliegenden Arbeit, wurde sowohl mit einem Quadrupol, wie auch mit einer Ionenfalle gearbeitet. Der Quadrupol wurde zur Messung des derivatisierten Iods verwendet, hierbei wurde im sogenannten SIM-Modus gemessen, dabei wird das Feld so eingestellt das nur einige wenige Ionen den Quadrupol auf stabilen Flugbahnen durchqueren können (SIM, engl single ion monitoring). Die Ionenfalle wurde für die Messung der Halogenalkane mit TD-GC verwendet. Dabei wurde die QIT im Modus der massenselektiven Instabilität betrieben, ebenfalls im SIM Modus. Beide Analysatoren zeichneten sich in der vorliegenden Arbeit durch sehr stabile und zuverlässige Messungen aus.

3 Experimentalteil

3.1 Verwendete Chemikalien

Die Verwendeten Standards der Halogenalkane, die in den Testgas-Quellen generiert wurden, sind in Tabelle 5 mit Hersteller und Reinheit aufgelistet.

Tabelle 5: Verwendete Halogenalkane

Substanz	Reinheit	Hersteller
1-Brom-2-chlorethan	98%	Alfa Aeser
1-Brompropan	99%	Aldrich
2-Brom-1-chlorpropan	95%	Sigma
2-Brompropan	99%	Fluka
Bromchlormethan	99%	Sigma
Bromdichlormethan	98%	Aldrich
Bromethan	p.a.	Sigma
Bromiodmethan	p.a.	Aldrich
Brommethan	p.a.	Fluka
Bromoform	99+%	Aldrich
1-Chlor-3-brompropan	99%	Alfa Aeser
Chlordibrommethan	98%	Aldrich
Chloriodmethan	98%	Alfa Aeser
Chloroform	99+%	Sigma
1,2-Dibromethan	99%	Sigma
1,2-Dibrompropan	97%	Aldrich
1,2-Dichlorethan	99,8%	Sigma
1,3-Dibrompropan	99+%	Fluka
Dibrommethan	99%	Alfa Aeser
Diiodmethan	99%	Aldrich
1-Iod-2-methylpropan	98%	Alfa Aeser
1-Iodbutan	99%	Alfa Aeser
1-Iodpropan	99%	Aldrich
2-Iod-2-methylpropan	95%	Alfa Aeser
2-Iodbutan	99%	Alfa Aeser
2-Iodpropan	99%	Aldrich
Iodethan	99,5%	Fluka
Iodmethan	99%	Sigma
Iodoform	99%	Aldrich

Verschiedene Substanzen wurden als Adsorbentien in den Adsorptionsröhrchen verwendet, neben Tenax (Tenax TA, Partikelgröße: 60-80 mesh; Oberfläche: $\sim 35\text{m}^2/\text{g}$, Sigma-Aldrich) und Carbotrap (Graphitierte Kohlenstoff B, Partikelgröße: 20-40 mesh, Sigma-Aldrich) auch Carbosieve (Carbosieve III, Partikelgröße 60/80 mesh, Sigma-Aldrich). Alle Adsorbentien wurden vor der Verwendung im Soxhlet-Extraktor für 24 Stunden mit Methanol gereinigt.

Die Chemikalien, die für die Messungen von I_2 mittels Diffusionsdenudern und für die Bestimmung von Iodid und Iodat aus der wässrigen Phase benötigt wurden, sind in Tabelle 6 aufgelistet.

Tabelle 6: Verwendete Chemikalien zu Messung von I_2 , Iodid und Iodat.

Substanz	Reinheit	Hersteller
α -Cyclodextrin (α -CD)	> 98%	Fluka
Cyclohexan	<i>p.a.</i>	Fisher Scientific
Dichlormethan	<i>p.a.</i>	Fluka
Dikaliumhydrogenphosphat	$\geq 99,5\%$	Fluka
Dimethylsulfoxid	$\geq 99,5\%$	Sigma Aldrich
EDTA-dinatriumsalz-dihydrat	99%	Acros Organics
Iod	99,99%	Sigma Aldrich
2-Iodosobenzoessäure	-	Sigma Aldrich
Kaliumdihydrogenphosphat	$\geq 99\%$	Fluka
Methanol	<i>HPLC Grade</i>	Fisher Scientific
N,N-Dimethylanilin (DMA)	99%	Acros Organics
Natriumacetat Trihydrat	99,5%	Acros Organics
Natriumbisulfit	99,0%	Sigma
Natriumhydroxid	> 98,0%	Acros Organics
Natriumsulfat	99%	Acros Organics
Natriumthiosulfat	> 98%	Sigma Aldrich
Phosphorsäure	85 Gew%	Acros Organics
Salzsäure	<i>p.a.</i>	Merck KGaA
Schwefelsäure	95-97%	Fluka
2,4,6-Tribromoanilin	98%	Acros Organics

3.2 Geräte und Einstellungen

3.2.1 Testgas-Quellen

Zwei unterschiedliche Arten der Testgasquellen wurden in der Arbeit verwendet, zum einen Diffusionsquellen und zum anderen Permeationsquellen

Als Diffusionsquellen wurden kommerzielle GC-Vials aus Braunglas mit 1.5 mL Innenvolumen (VWR, Darmstadt, Deutschland) verwendet, als Reservoir für den flüssigen Standard. Eine deaktivierte Quarzglas Kapillare (CS Chromatographie, Langerwehe, Deutschland) wurde durch das Septum des kommerziellen Schraubdeckels gestochen und die Einstichstelle wurde mit Zwei-Komponenten-Kleber versiegelt, um zusätzlich Permeation durch das Septum zu verhindern. Der Aufbau der Diffusionsquelle ist in Abbildung 16 gezeigt. Das eigentliche Quellgefäß wurde in eine doppelwandige, silanisierte Glaskammer gestellt und bei einer konstanten Temperatur von 25 °C gehalten. Die Kammer wurde kontinuierlich mit Stickstoff durchströmt. Der so entstandene Gasstandard wurde für die Methodenentwicklung verwendet.

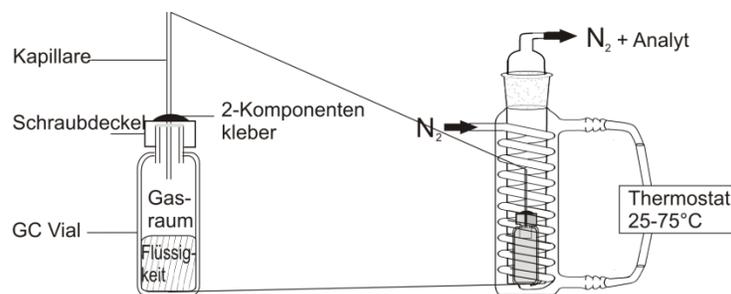


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Diffusions-Testgasquelle

Neben den Diffusionsquellen kamen in dieser Arbeit auch Permeationsquellen zum Einsatz. Hierfür wurde ein PTFE Schlauch mit einem Innendurchmesser von 3 mm und einem Außendurchmesser von 4 mm in verschiedenen Längen (1.5 cm bis 3 cm) abgeschnitten. Die Enden des Schlauchs wurden mit Edelstahlkugeln (Durchmesser 4 mm) durch Einpressen mit einem Schraubstock versiegelt, nachdem zwischen 100 µL und 150 µL Flüssigkeit eingefüllt waren. Danach wurden diese Permeationsquellen wie die Diffusionsquellen in einem thermostatisierten Glasgefäß mit Stickstoff umspült, um so den Gasstandard zu erhalten.

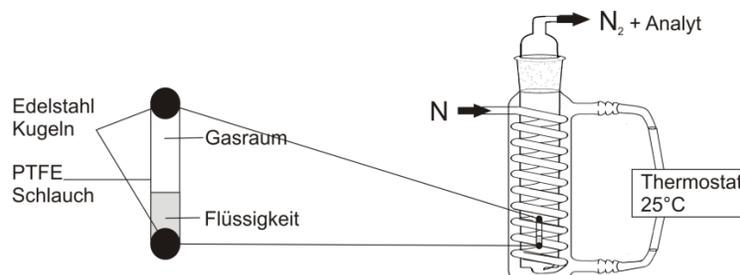


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Permeation-Testgasquelle

Um die Ausstoßrate bzw. die Gasphasenkonzentration zu bestimmen wurden die Quellen regelmäßig mit einer Mikrowaage (Precisa Gravimetrics, Schweiz) gewogen, über den Gewichtsverlust wurde die Ausstoßrate bestimmt und unter der Einbeziehung des Stickstoffstroms die Gasphasenkonzentration.

Zur Probenahme an der Permeationsquelle wurde diese mit einer Verdünnungskammer (500 mL Dreihalskolben) mit Druckausgleich (Rotameter) verbunden. Dieser Druckausgleich war notwendig, da ein großer Verdünnungsstrom an Stickstoff verwendet wurde (1.2 L min^{-1}) um die entsprechenden niedrigen Gasphasenkonzentrationen zu erreichen und gleichzeitig der Probenahmefluss auf einen Bereich zwischen 25 mL min^{-1} und 150 mL min^{-1} begrenzt war. Für die eigentliche Probenahme wurde ein Bypass-System verwendet mit einem Proberöhrchen und einem Röhrchen, das nicht gemessen wurde, so konnten Flussschwankungen der Pumpe beim Ein- und Ausschalten umgangen werden. Zudem hat das System den Vorteil, dass auch bei sehr kurzer Probenahme von z.B. 30 s ein schnelles Umschalten der Probenahme bei konstantem Fluss gewährleistet war.

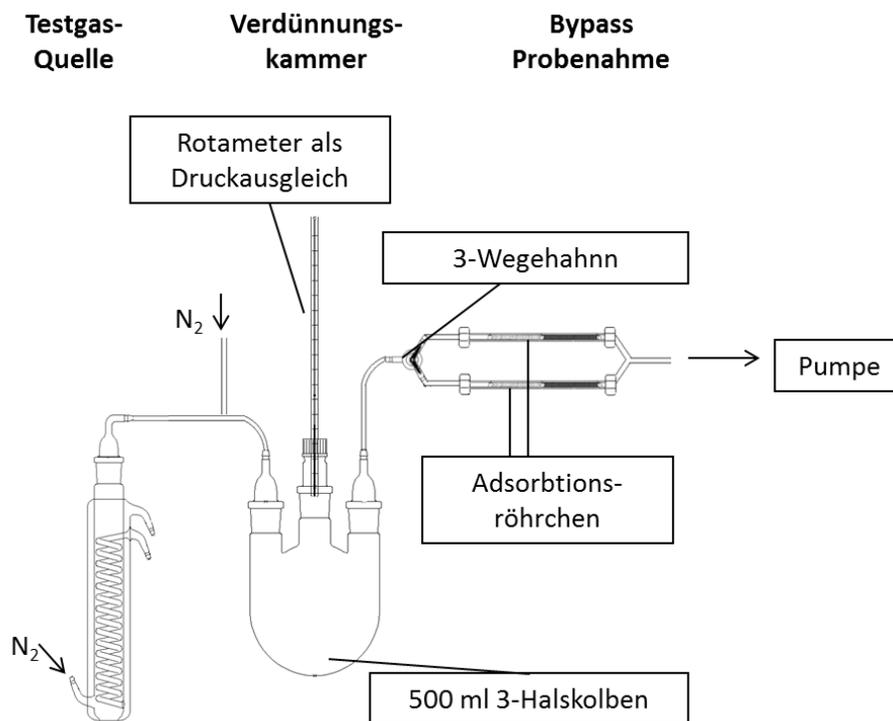


Abbildung 18: Aufbau der Probenahme und der Testgas-Quelle

3.2.2 Adsorptionsröhrchen und Denuder

Als Adsorptionsröhrchen wurden Glasrohre mit 3 mm Innendurchmesser und 1 mm Wandstärke verwendet, diese wurden in ca. 15 cm lange Stücke geschnitten und an den Enden abgeschmolzen. Nach der Reinigung mit Reinstwasser wurden die Rohre über Nacht getrocknet und am nächsten Tag wurde die Oberfläche durch Silanisierung deaktiviert. Dazu wurden die noch heißen Röhrchen (ca. 50°C) in eine 5%ige Lösung aus Dichlorodimethylsiloxan in Hexan getaucht, nach 5 Minuten herausgenommen, mit Methanol gespült und über Nacht getrocknet. Die nun silanisierten Adsorptionsröhrchen wurden mit den verschiedenen Adsorbentien gefüllt. Es wurden drei unterschiedliche Adsorptionsröhrchen getestet, zum einen Röhrchen mit 100 mg Tenax und mit 150 mg Carbotrap (Zwei-Bett-Röhrchen) und zum anderen Röhrchen mit 50 mg Tenax, 100 mg Carbotrap und 50 mg Carbosieve (Drei-Bett-Röhrchen). In Abbildung 19 sind die verschiedenen Röhrchen gezeigt. Zusätzlich wurden auch kommerzielle Metallröhrchen getestet, ebenfalls als 2-Bett-Röhrchen mit Tenax und Carbograph 1TD von der Firma Markes international (Cincinnati, USA).

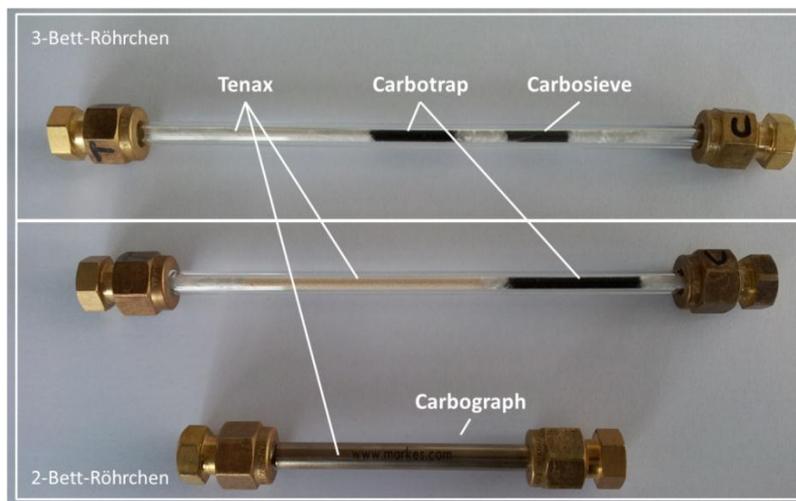


Abbildung 19: Verschiedene in dieser Arbeit verwendete Adsorptionsröhrchen

Nach dem Füllen der Röhrchen wurden je 10 Stück in einem umgebauten GC-Ofen konditioniert, das heißt, unter einem mittleren Stickstoffstrom von 50 mL min^{-1} je Röhrchen für 12-18 h bei 250°C ausgeheizt. Damit wurden mögliche adsorbierte Fremdstoffe wieder desorbiert. Die befüllten und konditionierten Adsorptionsröhrchen wurden mit Alufolie umwickelt, um die Photolyse des polymeren Tenax zu verhindern, anschließend wurden sie bis zur Probenahme im Kühlschrank aufbewahrt. Bei der eigentlichen Probenahme ist die Flussrichtung vom schwächeren zum stärkeren Adsorbens sehr wichtig.

Die Diffusionsdenuder zur Messung von I_2 bestanden aus 50 cm langen Braunglasröhrchen mit einem Innendurchmesser von 6 mm und einer Wandstärke von 1.5 mm. Zunächst wurden die Denuder gründlich mit Wasser gereinigt, um danach in ein Salpetersäurebad eingelegt zu

werden. Nach mindestens 12 Stunden wurden die Glasröhrchen mit Reinstwasser gründlich gespült, mit Aceton entfettet und abschließend im Trockenschrank bei 60°C getrocknet. Die Beschichtung der Denuder erfolgte mit einer α -CD Suspension, hierfür wurden 25 mg α -CD in 10 mL Methanol gegeben und danach für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. 500 μ L dieser Suspension wurden in den Denuder pipettiert, dieser wurde dann kontinuierlich um die Längsachse gedreht und ein sanfter Stickstoffstrom, der durch den Denuder geleitet wurde, beschleunigt das Verdampfen des Lösungsmittels. Diese Prozedur des Pipettierens und Trocknens im Stickstoffstrom wurde 10-mal wiederholt. Es wurde strengstens darauf geachtet, dass die α -CD Schicht gleichmäßig aufgebracht wurde.

3.2.3 Messung von Halogenalkanen mittels TD-GC-MS

Für die Analyse der Halogenalkane mittels Thermodesorption wurden die Proben in die selbstgebaute Thermodesorptionseinheit eingebaut. Der Aufbau ist in Abbildung 20 gezeigt. Die Thermodesorptionseinheit bestand aus einem Ofen, in diesem Fall zwei Messingheizbacken, welche von zwei Heizelementen auf die Desorptionstemperatur (250°C) aufgeheizt wurden. Der in den Ofenteilen befindliche PT-100 Temperaturfühler und die von Julia Münz entwickelte Regeltechnik regulierten die Temperatur (Münz, 2010). Das beladene Adsorptionsröhrchen wurde nun so eingebaut, dass es von den Heizbacken im Betrieb umschlossen wurde, gleichzeitig wurde es von Helium durchströmt, welches als Trägergas die Probe nach der Desorption in die Kühlfalle transportierte. Die Kühlfalle wurde vor dem Einbau des Adsorptionsröhrchens abgekühlt, indem ein Stickstoffstrom durch flüssigen Stickstoff geleitet wurde und danach die Transferkapillare in der Kühlfalle umspülte, dabei wurde die Temperatur von -170°C erreicht. Die Temperatur in der Kühlfalle wurde ebenfalls durch einen PT-100 und ein Ventil am Stickstoffstrom geregelt. Während des Desorptionsprozesses (6 min) ist das Split-Ventil offen. Bei offenem Split-Ventil wurden Substanzen die deutlich flüchtiger sind als die Analyten vor der GC aus dem System entfernt. War die Desorption abgeschlossen und die Analyten vollständig in der Kühlfalle kondensiert, wurde diese schlagartig mit einem heißen Stickstoffstrom aufgeheizt (270°C). Gleichzeitig wurde das Split-Ventil geschlossen um die gesamte Probe der GC zuzuführen. Der kritische Schritt des Aufheizens der Kühlfalle musste möglichst schnell gehen um einen zeitgleichen Probenauftrag auf die GC-Säule zu gewährleisten, welcher für eine effektive Trennung der Analyten in der GC essentiell ist.

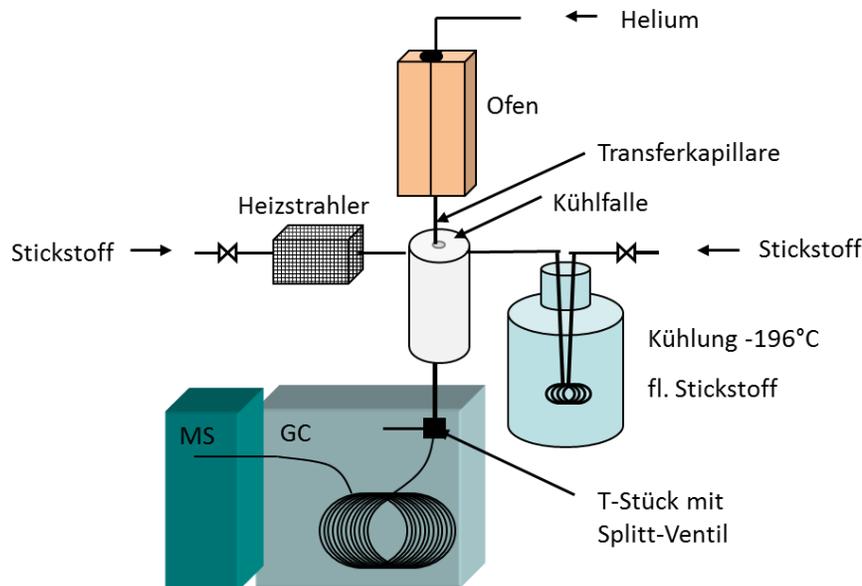


Abbildung 20: Aufbau der Thermodesorptionseinheit

Die gaschromatographische Trennung der Analyten wurde an einem kommerziellen Gerät durchgeführt (TraceGC, Thermo Scientific, Dreieich, Deutschland). Es wurde eine semipolare GC-Kapillarsäule von 60 m Länge, einem Innendurchmesser von 0.32 mm und einer Filmdicke von 1.8 μm verwendet. Die stationäre Phase war mit 6% Cyanopropyl-phenyl 94% Dimethylpolysiloxan (DB 624 Durabond, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) semipolar. Diese Art der Trennsäule eignete sich daher gut für flüchtige und gleichzeitig polare Verbindungen, wie Halogenalkane. Als Trägergas wurde Helium 5.0 verwendet mit einem konstanten Vordruck von 0.5 bar. Zur verbesserten Trennung wurde ein Temperaturprogramm verwendet. Begonnen wurde mit 55°C für 4 min konstant gehalten, danach wurde aufgeheizt mit 5°C min^{-1} bis 120°C, diese Temperatur wurde ebenfalls für 4 min gehalten. Danach wurde mit 8°C min^{-1} bis 200°C geheizt und diese Temperatur wurde ebenfalls für 4 min gehalten. Die getrennten Komponenten wurden von der GC über eine beheizte Transferkapillare (250°C) in das Massenspektrometer überführt.

Zur Detektion der Analyten im Massenspektrometer wurde die Ionisierungsformen EI und NCI getestet. Die verschiedenen Einstellungen in der Ionenquelle sind in Tabelle 7 angegeben. Die Messung in der EI erfolgte als extrahiertes Ionen Chromatogramm (XIC). Zur Quantifizierung wurden die m/z Verhältnisse des Qualifiers und Quantifiers gewählt, diese entsprechen dem höchsten und zweithöchsten Signal im Gesamt-Chromatogramm (Full Scan) und es wurde eine Einzelionenmessung-Messung (SIM-Messung) durchgeführt. Qualifier und Quantifier der einzelnen Verbindungen sind in Tabelle 10 gezeigt. Die Messungen im NCI-Modus wurden ebenfalls SIM Modus betrieben. Als m/z -Verhältnisse wurden die, der häufigsten Ionen in der NCI, die Halogenidionen X^- gewählt, für Bromverbindungen m/z 79 und 81 im Verhältnis 1:1 und für Verbindungen von Iod, welches in der Natur anisotop auftritt, m/z 127.

Tabelle 7: Einstellungen der Ionenquelle in den verschiedenen Betriebsmodi

Ionisierungsform	EI	NCI
Modus	SIM	SIM
Beschleunigungsspannung	70 eV	250 eV
Temperatur der Ionenquelle	150°C	150°C
Emissionstrom des Filaments	250 mA	50 mA
Vakuum	$1.6 \cdot 10^{-6}$ mTorr	$4.3 \cdot 10^{-5}$ mTorr
Fluss des Reaktandgases	---	3.5 ml min^{-1}

3.2.4 Messung von I_2 , Iodid und Iodat GC-MS

Die Messung von atmosphärischem I_2 erfolgte mit den in Absatz 3.2.2 beschriebenen Denudern. Um die Konzentration von I_2 mit einem GC-MS System zu messen wurde zunächst die komplette α -CD-Iod Beschichtung eluiert. Hierfür wurden 2.5 mL Reinstwasser in den Denuder gefüllt und danach geschüttelt, dieser Vorgang wurde 8 mal wiederholt und die gesammelten Extrakte wurden in einen 25 mL Messkolben gefüllt. Um eine Photolyse des I_2 zu verhindern wurde der Kolben zuvor in Alufolie gewickelt. Zur Derivatisierung wurden 25 μ L N,N-Dimethylanilin (DMA) ($1 \mu\text{g mL}^{-1}$ in Methanol), 500 μ L Phosphat Puffer (pH 6.4) und 500 μ L 2-Iodosobenzoat (4 mg mL^{-1}) zugesetzt. Danach wurde die Lösung für 2 Stunden geschüttelt. Dabei reagierte I_2 mit DMA durch elektrophile Substitution zu 4-Iodo-N,N-dimethylanilin (4-I-DMA) wie in Abbildung 21 gezeigt (Mishra *et al.*, 2000). Um gleichzeitig Iodid zu bestimmen wurde 2-Iodosobenzoat zugegeben, welches Iodid zu I_2 oxidiert.

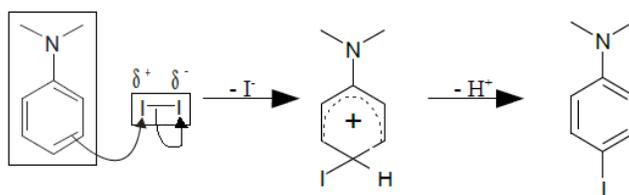


Abbildung 21: Elektrophile Substitution von DMA zur Derivatisierung von Iod

Nach dem Schütteln wurden 3 mL Natriumacetatlösung (20%ig) und der interne Standard 2,4,6-Tribromanilin (250 ppb in Cyclohexan) zugegeben und mit 100 μ L Cyclohexan extrahiert.

Iodid und Iodat wurden direkt aus dem Seewasser derivatisiert und extrahiert, wobei das gleiche Produkt gebildet wurde wie bei der Messung von I_2 . Daher wurde Iodid oxidiert zu I_2 und Iodat wurde zunächst reduziert zu I^- und dann oxidiert zu I_2 . So wird nicht direkt Iodid und Iodat bestimmt viel mehr wird Iod in den verschiedenen Oxidationsstufen bestimmt, also zunächst I_2 , dann I_2 sowie I^- und zum Schluss I_2 , I^- und IO_3^- (I_{gesamt}). In der Annahme, dass die Fraktion von I_2 im Meerwasser vernachlässigt werden kann, gilt Gleichung (50).

$$I_{\text{Meerwasser}} = I^- + IO_3^- \rightarrow IO_3^- = I_{\text{gesamt}} - I^- \quad (50)$$

Daher folgt, dass man zur Messung von Iodid und Iodat je zwei Aliquote der gleichen Probe untersucht, in einem den Iodidgehalt bestimmt und in dem anderen den Gesamtgehalt an Iod und dann den Iodatgehalt berechnet. Die Methode zur Derivatisierung von Mishra et al (Mishra *et al.*, 2000) wurde variiert, es wurde Natriumhydrogensulfit verwendet um Iodat zu reduzieren (Schwehr und Santschi, 2003).

Um Iodid zu messen wurde ein Aliquot von 10 mL Meerwasser mit 1 mL 0.5%iger EDTA-Lösung versetzt, 500 μ L Phosphat Puffer, 500 μ L DMA und 500 μ L Iodosobenzoat in einen in Alufolie gewickelten 25 ml-Messkolben gegeben. Die Lösung wurde kurz geschüttelt (2min) und dann mit 3 mL Natriumacetatlösung (20%ig) versetzt und abschließend durch Zugabe von 100 μ L des internen Standards 2,4,6-Tribromanilin (250 ppb in Cyclohexan) und 100 μ L Cyclohexan extrahiert.

Die Fraktion von I_{gesamt} wurde ebenfalls in einem 10 mL Aliquot bestimmt. Die Probe wurde mit 0.5%iger EDTA, 1 mL HCl (3.7%) und 500 μ L Natriumhydrogensulfitlösung (283 μ mol L^{-1}) versetzt um Iodat zu Iodid zu reduzieren. Danach wurden 500 μ L Natriumacetatlösung (25%ig), 500 μ L DMA und 500 μ L Iodosobenzoat zugegeben. Nach dem Schütteln (2min) wurden wiederum 100 μ L des internen Standards 2,4,6-Tribromanilin (250 ppb in Cyclohexan) und 100 μ L Cyclohexan zugeben und extrahiert.

Für die Messung an einer GC-MS (6850 GC & 5973 MS, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany) wurde je Probe 1 μ L des Cyclohexan-Extraktes injiziert. Die GC lief mit einem konstanten Fluss von 1 $mL\ min^{-1}$ von Helium 5.0. Es wurde eine klassische Kapillarsäule verwendet mit 5% Phenyl- und 95% Dimethylsiloxan als stationäre Phase und einer Länge von 30 m, einem Innendurchmesser von 0.25 mm und einer Filmdicke von 0.25 μ m (CS Chromatographie Service, Langenwehe, Germany). Es wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: 50°C für 3 min, dann aufheizen mit 30°C min^{-1} bis 220°C und für 3 min Temperatur halten. Die MS-Detektion wurde ausschließlich im EI-Modus durchgeführt mit einer Beschleunigungsspannung von 70 eV und einer Ionenquellentemperatur von 250°C. Der massenselektive Detektor war ein Quadrupol, der im „Full Scan“ Modus (im Massenbereich von m/z 45 - 450) lief. Zur quantitativen Analyse wurden folgende m/z -Verhältnisse genutzt: 4-I-DMA m/z 247 und 2,4,6-Tribromannilin m/z 329 (interner Standard)

3.3 Methodenentwicklung

3.3.1 Test des Durchbruchvolumens

Für die Methodenentwicklung einer Thermodesorptions-(TD) Methode ist das sichere Volumen der Probenahme essentiell (SSV, safe sampling volume), daher wurde das Durchbruchvolumen (DBV) der verwendeten Adsorptionsröhrchen getestet. Das DBV gibt dabei das Volumen der Probe an, bevor 5% der Testgas-Konzentration hinter der adsorptiven Probenahme gemessen werden. Für die Bestimmung des Durchbruchvolumens wurde die indirekte Methode von Ruan et al leicht variiert (Ruan *et al.*, 2010). Zunächst wurde ein Adsorptionsröhrchen mit den verschiedenen Halogenalkanen an der Testgasquelle beprobt (siehe Abbildung 18), wobei ein zweites Adsorptionsröhrchen direkt dahinter montiert war. Dann wurde durch beide Röhrchen ein reiner Stickstoffstrom von 200 mL min^{-1} geleitet (Abbildung 22), nach verschiedenen Zeitintervallen (30 min, 50 min, 60 min, 75 min, 100 min und 125 min) wurden beide Röhrchen vermessen.



Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Durchbruchvolumens

3.3.2 Test zur Luftfeuchtigkeit

Die Luftfeuchtigkeit kann auf die Probenahme einen Einfluss haben, falls Adsorbentien H_2O adsorbieren. Zwei mögliche Probleme können daraus entstehen, zum einen belegen adsorbierte H_2O Moleküle freie Adsorptionsplätze, wodurch kein Analyt mehr aufgenommen werden kann und das DBV stark verringert wird. Zum anderen kann es bei der Kryofokussierung in der Kühlfalle zum Zufrieren derselben kommen. Dann findet keine Thermodesorption der Analyten mehr statt, da der Heliumstrom blockiert wird. In beiden Fällen kommt es zu starken Analytverlusten vor der Messung und damit zur Unterschätzung der tatsächlichen Konzentration. Zum Testen der Luftfeuchtigkeit wurde der Aufbau in Abbildung 23 genutzt, zusätzlich zum normalen Aufbau wurde ein dritter Stickstoffstrom vor der Verdünnungskammer zugesetzt. Dieser Stickstoffstrom wurde zuvor durch eine Gaswaschflasche geleitet die ungefähr zur Hälfte mit Reinstwasser gefüllt war, der so erhaltene Strom war angefeuchtet. Durch Variation des Verhältnisses zwischen dem trockenen Stickstoffstrom und dem angefeuchteten Stickstoffstrom konnten verschiedene Luftfeuchtigkeit eingestellt werden. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit wurde für folgende Werte der Luftfeuchtigkeit getestet: 50%, 70% und 90%.

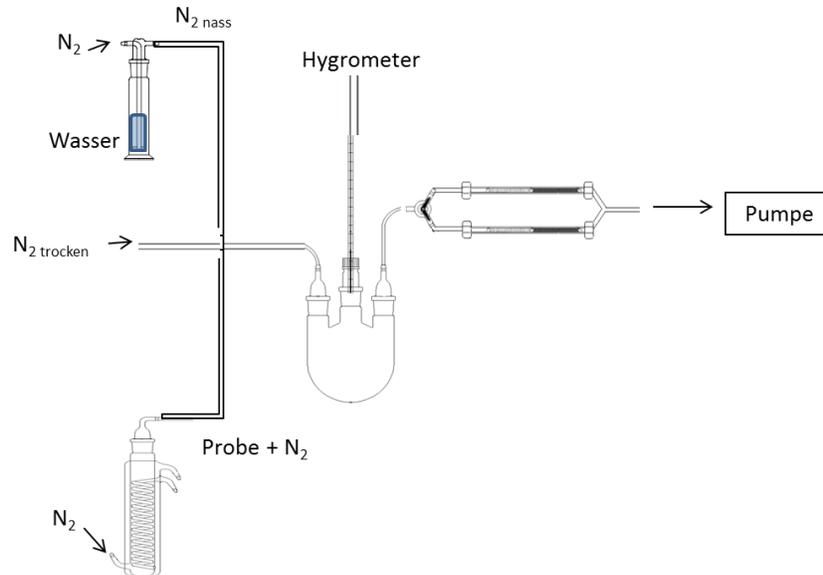


Abbildung 23: Versuchsaufbau zum Test des Einflusses der Luftfeuchtigkeit

3.4 Feldmessungen

3.4.1 Irland 2009

Die Messkampagne an der irischen Westküste fand Ende September 2009 statt. Es wurden insgesamt drei Standorte zur Probenahme ausgewählt, die Bucht des Ryan Instituts in Carna, die Bucht von Mweenish und die Bucht im kleinen Ort Glynsk. Diese Standorte wurden gewählt, da es dort unterschiedliche Arten von Makroalgen gab. Die verschiedenen Standorte zeichneten sich zudem durch unterschiedliche Windverhältnisse aus, während der Wind an der Bucht von Mweenish sehr stark übers Meer wehte, war die Bucht von Carna durch ihre von der Küste zurückgesetzten Lage eher geschützt, die Bucht von Glynsk lag sehr geschützt in einer Senke, so dass hier kaum starke Winde wehten. Am Ryan Institut wurden Proben an der gleichen Stelle zu verschiedenen Tidehöhen genommen, um einen Zeitverlauf der Emission zu erhalten. Außerdem wurde zu verschiedene Tageszeiten während der Ebbe Probe genommen um den Einfluss der Photolyse, die nachts nicht stattfindet, zu untersuchen. Die genauen Angaben zu den Probenahmen finden sich im Anhang dieser Arbeit (Tabelle 21).

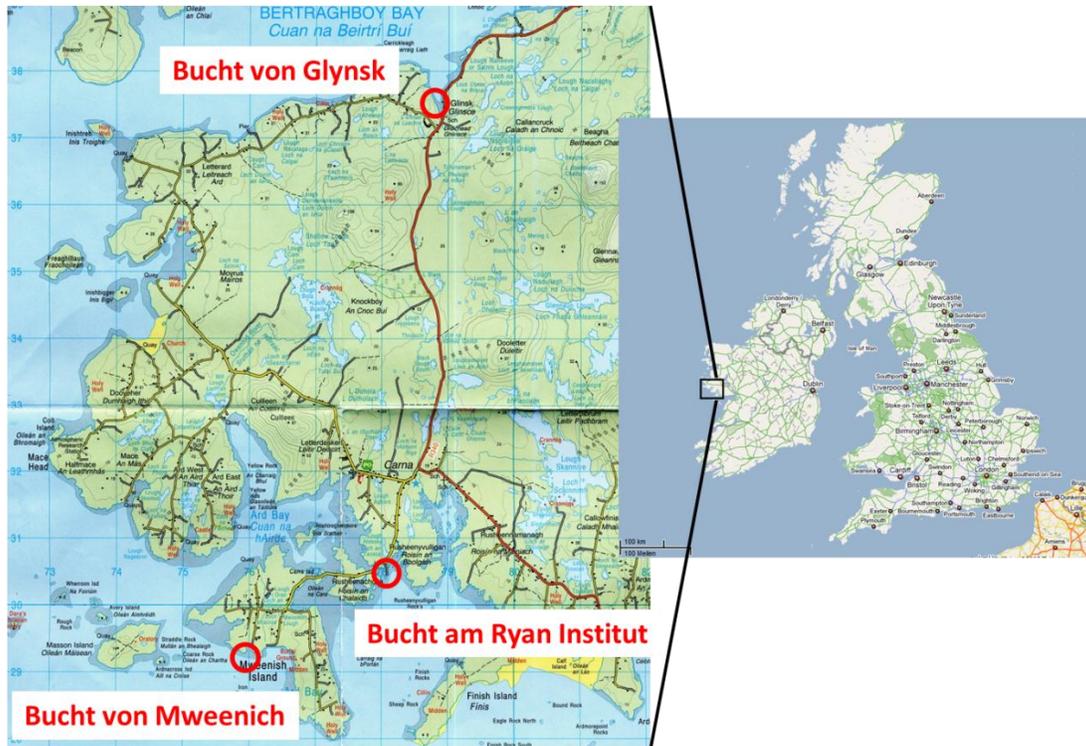


Abbildung 24: Überblick über das Probenahmegebiet in Irland

Die eigentliche Probenahme fand mit einer portablen Probenahmepumpe statt, die gut geschützt in einem Werkzeugkoffer montiert war. Das Adsorptionsröhrchen wurde mittels Stativ und Klemmen in einer nahezu waagerechten Position montiert. Die Öffnung des Adsorptionsröhrchens war leicht nach unten geneigt, damit wurde verhindert, dass Regenwasser in das Adsorptionsröhrchen gelangt (Abbildung 25).



Abbildung 25: Beispiel der Probenahme im Algenfeld

3.4.2 Antarktis 2011

Zwischen dem 28.12.2010 und dem 12.1.2011 fand im südlichen Ozean, im Bereich der Amundsensee eine Schiffskampagne statt. Dabei wurden ebenfalls Halogenalkanproben, mit den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Adsorptionsröhrchen, genommen. In Abbildung 26 sind die Start und Zielpunkte der einzelnen Messungen markiert, anders als in Irland wurde hier die Probe über einem weiten geographischen Bereich genommen, da das Schiff während der siebenstündigen Probenahme seine Fahrt fortsetzte. Die längere Zeitspanne der Probenahme erforderte einen geringeren Fluss, er wurde zwischen 50 mL min^{-1} und 60 mL min^{-1} eingestellt. Die genauen Daten zu den Probenahmen sind im Anhang in Tabelle 22 aufgelistet.

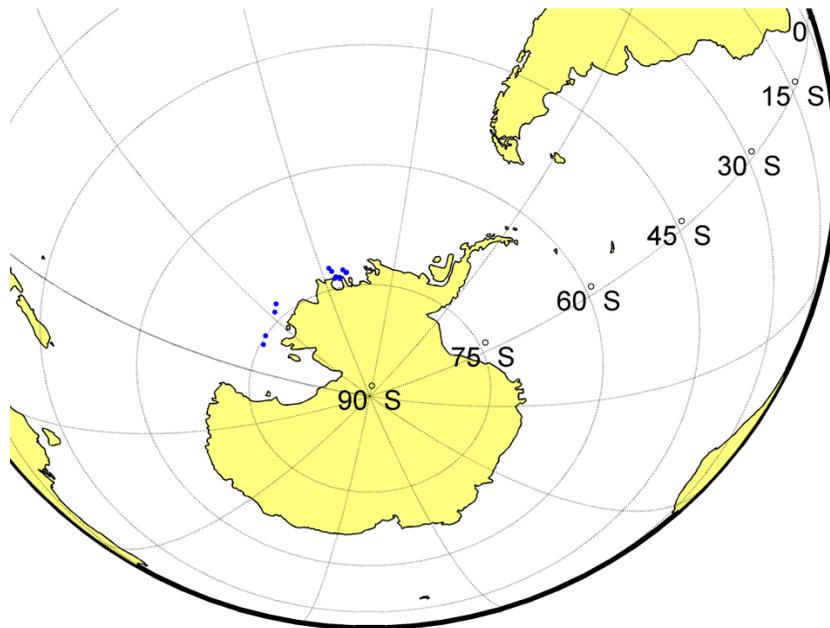


Abbildung 26: Karte der Probenahme in der Antarktis, die blauen Punkte markieren den Start- und Zielpunkt der einzelnen Schiffrouten während der Probenahme.

3.5 Inkubationsexperimente

3.5.1 Messaufbau der Inkubationsexperimente mit Makroalgen

Durch die Inkubationsexperimente sollte die Emission von gasförmigen I_2 und den verschiedenen Iodalkanen von Makroalgen untersucht werden. Dabei sollte vor allem die direkte Emission in die Atmosphäre bei Ebbe beurteilt werden, somit wurden nur die Algen untersucht, nicht aber das Meerwasser. Um neben der Trockenheit keinen zusätzlichen Stress auf die Pflanzen auszuüben wurde sorgsam darauf geachtet, dass die Pflanzen ohne sie zu beschädigen in die Glaskammer gebracht wurden. Die Kammer war ein 4 L-5-Hals-Rundkolben, welcher eine besonders große Öffnung zum Befüllen hatte. Die Kammer wie auch die Teflonschläuche waren mit Alufolie umwickelt um einen möglichen photolytischen Abbau der Iodverbindungen zu verhindern. Nachdem die Algen in die Kammer gebracht waren wurde ozonhaltige synthetische Luft mit einem Fluss zwischen $4.0 - 4.5 \text{ L min}^{-1}$ eingebracht. Die ozonhaltige Luft wurde mit dem integrierten Ozongenerator und Ozonmonitor (Dasibi Environmental Corp. Modell 1008-RS, Glendale, USA) im Bereich zwischen 0 ppb und 200 ppb erzeugt. Die Probenahme der Iodalkane fand mit Adsorptionröhrchen statt, die Analyse mittels TD-GC-MS (Kapitel 3.2.3). Die zeitaufgelösten Emissionsprofile von I_2 wurden mit einer Echtzeitmethode aufgenommen, diese wurde von Kundel et al. unter Verwendung eines Aerosolmassenspektrometer entwickelt (Kundel *et al.*, 2012a; Kundel *et al.*, 2012b). Zusätzlich wurde die I_2 Emission durch die Messung mit Denudern bestimmt (Kapitel:3.2.4). Des Weiteren wurde im Minutentakt der Ozongehalt in der Kammer gemessen mit dem schon erwähnten Ozonmonitor. Um Druckschwankungen durch die verschiedenen Probenahmesysteme zu vermeiden herrschte in der Kammer ein permanenter, kontrollierter Überdruck. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 27 gezeigt.

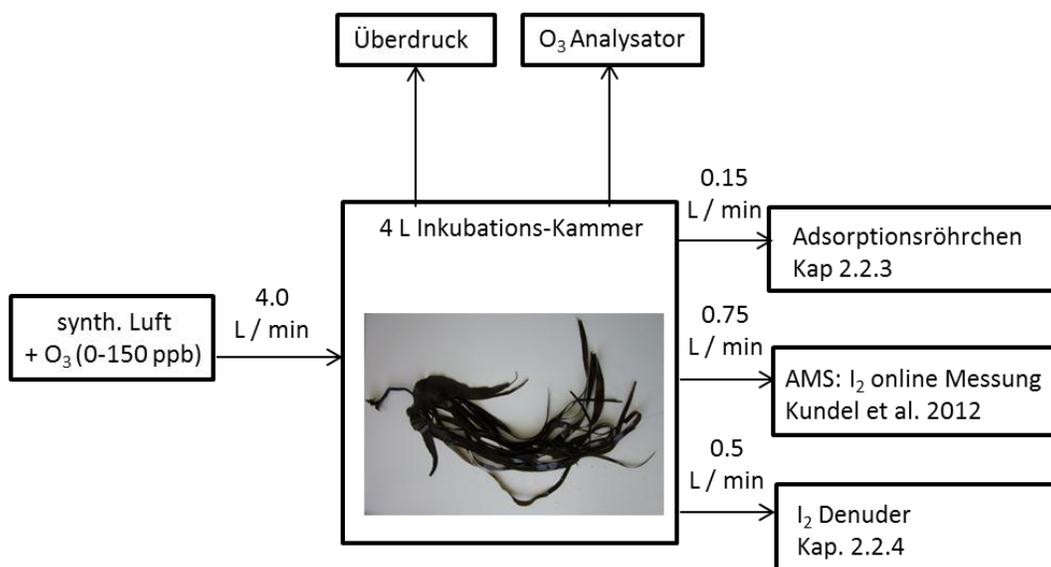


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Inkubationsexperimente von Makroalgen

3.5.2 Makroalgenexperimente - Mainz

Um das zeitliche Verhalten der Makroalgen zu untersuchen wurden Inkubationsexperimente in Mainz durchgeführt (Oktober 2010, März 2011), hierfür wurden die Braunalgen *Laminaria Saccharina*, von der Sylter Algenfarm zur Verfügung gestellt. Daneben wurden noch Algen vom Alfred Wegener Institut (AWI) Helgoland untersucht: *Fucus Serratus* (Braunalge), *Laminaria Hyperborea* (Braunalge) und *Ascophyllum Nodosum* (Braunalge) Die Algen wurden noch feucht in wärmeisolierende Styroporboxen verpackt und schnellstmöglich nach Mainz verschickt. Nach der Ankunft in Mainz wurden die Algen in ein zuvor vorbereitetes 110 L Meerwasseraquarium gegeben. Die Temperatur des Meerwassers wurde mit einem Umlaufkühler (Neslab CFT-75, Newington, USA) auf die natürliche Nordseetemperatur von 9°C gekühlt. Um den Algen eine möglichst natürlich Umgebung zu schaffen, wurde das Wasser mit einer Aquarien-Umwälzpumpe (IN 800 Plus, Tetratec, Steinenbronn, Deutschland) kontinuierlich durchmischt und mit Tageslicht-Leuchtstoffröhren (Juwel Duolux 80, Rotenburg, Deutschland) ein 12 Stunden Tag und Nacht Rhythmus simuliert. Die Algen wurden direkt nach der Ankunft in diesem System für mindestens 3 h und höchstens 12 h belassen, danach wurden die Experimente durchgeführt. Während der Experimente wurde nach je 10 min bzw. nach 15 min das Adsorptionsröhrchen gewechselt, um so den Emissionsverlauf der Halogenalkane zu erfassen.

3.5.3 Makroalgenexperimente - Helgoland

Die Messkampagne an der Biologischen Anstalt Helgoland (BAH) des Alfred Wegener Instituts (AWI) umfasste sechs verschiedene Braunalgen und zwei Rotalgen die im Helgoländer Felswatt zu finden sind. Die folgende Algen wurden untersucht: *L. Saccharina*, *Laminaria Digitata*, *L. Hyperborea*, *A. Nodosum*, *Fucus Vesiculosus*, *F. Serratus*, die alle zu den Braunalgen gehören, und die Rotalgen *Chondrus Crispus* und *Delessaria Sanguinea*, welche in den verschiedenen litoralen Zonen vorkommen (Abbildung 28). Die Litoralen Zonen oder Uferzonen gliedern sich dabei in Supralitoral (Zone oberhalb der Hochwasserlinie), dem Eulitoral, (der Gezeitenzone, welche bei Ebbe trocken liegt und bei Flut unter Wasser steht) und dem Sublitoral (Schelfregion, unterhalb der Niedrigwasserlinie)

Die verwendeten Makroalgen wurden zwischen dem 13.5.2011 und dem 20.5.2011 gesammelt, wobei *Fucus sp.* und *A. Nodosum* bei Ebbe direkt im Felswatt zugänglich waren, die Laminarien und die Rotalgen wurden durch die Forschungstaucher des AWI eingesammelt. Die Algen wurden nach der Probenahme in die Hälterungsbecken des AWI gebracht. Die Algen wurden unter folgenden Bedingungen ausbewahrt: Raumtemperatur von 10°C, einem steten Wasseraustausch mit frischem gefiltertem Meerwasser, ständiger Sauerstoffversorgung durch Einblasen von Umgebungsluft und einer Beleuchtungszyklus von 12 Stunden. Die Hälterungsbecken und der Kühlraum sind in Abbildung 29 gezeigt. Die Inkubationsexperimente fanden nach spätestens 4 Tagen statt. Bei den Experimenten auf Helgoland wurden pro Alge zwei

Adsorptionsröhrchen beprobt, nach 30 min wurde mittels Bypass umgeschaltet. Die weiteren Daten zur Probenahem sind in Tabelle 23 im Anhang angeben.

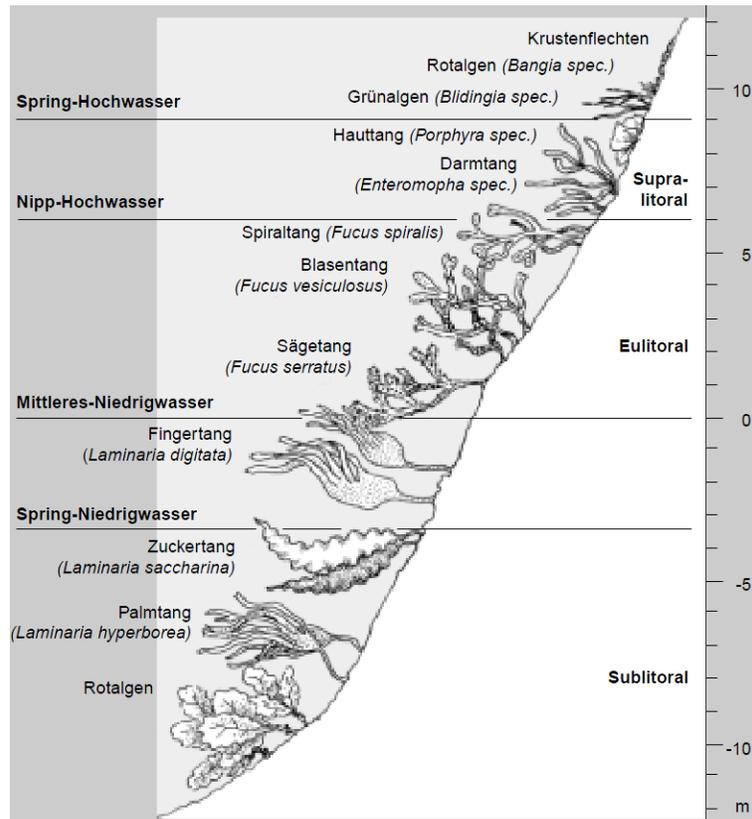


Abbildung 28: Verschiedene Algen im Felswatt (Friedrich Lüttke Twenhöven, 1997)



Abbildung 29: Halterungsbecken der BAH zur Aufbewahrung frischer Makroalgen.

3.5.4 Messaufbau der Inkubationsexperimente mit Mikroalgen

Für die Inkubationsexperimente der Mikroalgen wurde je eine 1.5 L homogenisierte Probe der Mikroalgensuspension in eine 10 L Glaskammer gefüllt (Glasrohr 150 cm Lang und 9.2 cm Innendurchmesser). Ein kontinuierlicher Strom ozonhaltiger synthetischer Luft wurde über die Algensuspension geleitet (3.4 L). Die Suspension wurde dabei mit Magnetrührern durchmisch, um so die Oberflächenbewegung im Meer zu simulieren. Zu jedem Experiment gehörte je eine Messung mit 0 ppb Ozon und eine mit 100 ppb Ozon, wobei immer eine neue Probe der Suspension benutzt wurde. Ozon wurde mit dem Ozongenerator und Monitor zugesetzt und gemessen. Die I₂-Emission wurde mit der Denuder-Technik gemessen (Probenahme 500 mL min⁻¹), die Halogenalkane mit den Adsorptionsröhrchen und der TD-GC-MS Methode (Probenahme 150 mL min⁻¹) (Kapitel 3.2.4 und 3.2.3). Der Überdruck wurde in der Mitte des Aufbaus hydrostatisch gemessen. Der gesamte Aufbau wurde lichtdicht verpackt um die Photolyse der Halogenkomponenten zu verhindern.

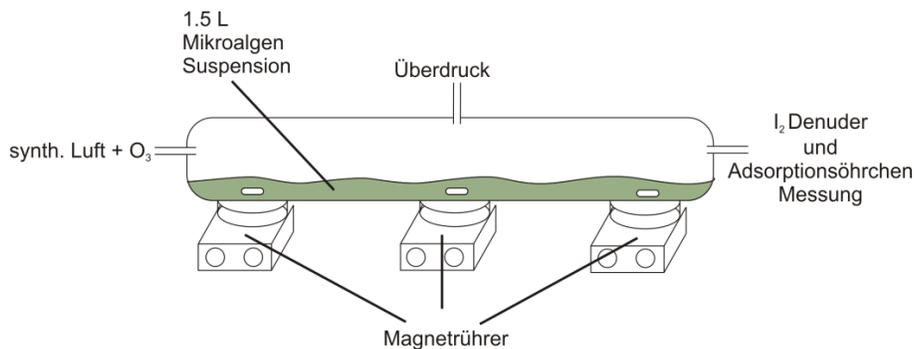


Abbildung 30: schematischer Aufbau der Mikroalgenexperimente

3.5.5 Mikroalgenexperimente - Helgoland

Auf Helgoland wurden zwei verschiedene Reinkulturen und eine sogenannte Netzprobe verwendet. Die Reinkulturen, *Coscinodiscus Wailesii* und *Mediopyxis Helysia* wurden in der BAH angesetzt. Hierfür wurde zunächst das sogenannte F/2-Medium (Guillard und Ryther, 1962) als Nährlösung für die Mikroalgen angesetzt. Dieses Medium bestand aus 10 mL filtriertem Meerwasser (<3.0 µm; H₂S), versetzt mit 10 mL NaNO₃ (75 g L⁻¹), 10 mL NaH₂PO₄ x 12H₂O (5 g L⁻¹), 20 mL Na₂SiO₃ x 9 H₂O (30 g L⁻¹), 0.1 mL 2%ige HCl und 10 mL Metall Mix (Tabelle 8). Danach wurde der pH Wert mit 2%iger HCl auf 7.2 - 7.5 eingestellt und ein Vitamin Mix (Tabelle 8) zugegeben, danach wurde die Lösung auf 1 L aufgefüllt und mit einem 0.2 µm Cellulose Filter filtriert. In diesem Medium wurden die einzelnen Mikroalgenstämme für 2.5 Wochen herangezogen und vermehrt, so dass für die Versuche eine Suspension mit hoher Zelldichte zur Verfügung stand.

Die Zellkonzentration der Mikroalgensuspension wurde für die Reinkulturen (*C. Wailesii* und *M. Helysia*) mit der Utermöhl-Zählmethodik bestimmt (Hans Utermöhl, 1958; Lund *et al.*, 1958). Hierfür wurde zu einem 10 mL Aliquot der Mikroalgensuspension einige Tropfen Lugo-Lösung gegeben (gesättigte Lösung aus Iod in einer Iodid-Lösung) zur Fixierung der Mikroalgen. Die Lösung wird dann in eine Sedimentierkammer gegeben und das abgetötete und eingefärbte Phytoplankton sedimentierte über 24 Stunden auf den Kammerboden. Dieser Kammerboden dient danach als Objektträger für das Zählen der Zellen mit einem inversen Mikroskop (Axiovert 135, Zeiss, Oberkochen, Deutschland). Neben der Bestimmung der reinen Zellzahl ist es wichtig auch die Zellgröße zu bestimmen, daher wurde mit der Software Axiovision LE (Zeiss, Oberkochen, Deutschland) ein Bild der vergrößerten Zellen gemacht, welches dann mit der Software Image J vermessen wurde.

Tabelle 8: Zusammensetzung des Metall- und Vitamin-Mix im F/2-Medium für die

F/2-Metall Mix		F/2-Vitamin Mix	
Konz.	g L ⁻¹	Konz.	g L ⁻¹
FeCl ₃ * 6 H ₂ O	3.150	Vitamin B 12	1.000
Na ₂ EDTA * 2 H ₂ O	4.360	Biotin	0.100
CuSO ₄ * 5 H ₂ O	9.800	Thiamin HCl	0.200
Na ₂ MoO ₄ * 2 H ₂ O	6.300		
ZnSO ₄ * 7 H ₂ O	22.000		
CoCl ₂ * 6 H ₂ O	10.000		
MnCl ₂ * 4 H ₂ O	180.000		

Die Netzproben, eine Probe der vor Ort herrschenden Mikroalgenpopulation, wurde mit einem 80 µm und einem 200 µm Apstein-Planktonnetz am 13.5. und 22.5.2011 in der Helgoländer Reede im Oberflächenwasser genommen. Durch die Netze werden alle Zellen, welche größer als 80 µm bzw. 200 µm sind, angereichert. Da Netzproben eine Vielzahl verschiedener Zellen enthalten kann die Bestimmung des organischen Kohlenstoffs hier nicht durch das Auszählen und Vermessen der Mikroorganismen bestimmt werden, daher wurde die Messung des Chlorophyllgehalts vorgezogen. Hierfür wurde ein spezielles Fluorometer (bbe Algae Lab Analyzer, bbe Moldaenke, Kiel) verwendet, welches bei verschiedenen, den Pigmenten der einzelnen Mikroalgenarten angepassten Wellenlänge die Farbstoffe in den Zellen zur Fluoreszenz anregt. Unterschieden wurden Grünalgen, Blaualgen (Cyanobakterien), Braunalgen (Diatomeen und Dinoflagellaten) und Cryptophyceae. Zur Messung wurde die Probensuspension 1:1 mit gefiltertem Meerwasser verdünnt und in eine Küvette gefüllt. Das Fluorometer maß die Fluoreszenz und berechnete automatisch den Gehalt an Chlorophyll α (chlα), welcher dann durch verschiedene Modelle zur Berechnung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (C_{org}) verwendet wurde.

3.5.6 Mikroalgenexperimente - Sylt

Auf Sylt wurden ebenfalls zwei Reinkulturen und eine Netzprobe untersucht, in diesem Fall waren die Reinkulturen *M. Helysia* und *Porosia Glacialis*. Die Mikroalgenproben für die Experimente auf Sylt wurden ebenfalls in dem F/2-Medium angesetzt und für 4 Wochen vermehrt. Neben den Reinkulturen wurde auch eine Blindwertprobe des F/2-Mediums untersucht und eine Netzprobe aus dem Sylter Wattenmeer. Diese Netzprobe wurde am 24.5.2012 mit einem 80 µm und einem 200 µm Apstein Planktonnetz im Wattenmeer vor List (55° 01.562 Nord und 8°27.113 Ost) genommen. Für die Messung wurden aufgrund der geringen Zelldichte beide Größenfraktionen vereinigt. Die dominante Art in der Netzprobe war die Spezies der Haptophyta *Phaeocystis*. Ein Überblick über die Mikroalgen-Experimente ist in Tabelle 25 im Anhang gegeben.

Für das Experiment wurde, neben der Algensuspension, ein interner Standard zugegeben, welcher die Verdunstung der Halogenalkane zeigt und als Bezug für den experimentellen Aufbau dienen sollte. Dieser Standard wurde in Form von 500 µL 1,3-Dibrompropan ($0,94 \mu\text{g L}^{-1}$) zu den 1.5 L der Algensuspension zugegeben. 1,3-Dibrompropan wurde gewählt, da es in den Voruntersuchungen auf Helgoland nicht vorkam.

Für die Bestimmung von C_{org} wurde zunächst die chl α -Konzentration der einzelnen Proben untersucht (Edler, 1979). Es wurden 50 – 100 mL der Probe durch Glasfaser-Filter (GF/F – Whatman) gegeben. Von den trockenen Filtern wurde mit je 7.5 mL Aceton das Chl α extrahiert, hierfür wurde ein PP-Vial mit dem Filter und dem Aceton über Nacht in einem dunklen Kühlschrank bei 3°C gegeben. Danach wurde der Extrakt zentrifugiert (5500 U min^{-1} , 7 min, 5°C). Die Absorption der überstehende Lösung wurde gegen einen Aceton Hintergrund mittels eines Zweistahlphotometer (Uvikon XL, Goebel Analytical Instruments, Hallertau, Deutschland) bei den Wellenlängen: $\lambda = 750 \text{ nm}$, 663 nm, 645 nm und 630 nm gemessen. Um die Konzentration des chl α zu bestimmen wurde die Berechnung von Jeffrey und Humphrey benutzt (Jeffrey und Humphrey, 1975).

3.6 Kammerexperimente abiotische Bildungswege

Um die verschiedenen abiotischen Bildungswege zu untersuchen wurde ein experimenteller Aufbau gewählt, in welchem die verschiedenen Edukte, aus welchen sich Halogenalkane bilden, in Partikeln vorliegen. Hierfür wurde ein pneumatischer Zerstäuber („Atomizer“) verwendet um ein künstliches polydisperses Aerosol zu erzeugen (Nachbau der Modells 3076, TSI, Shoreriver Inc., Minnesota, USA). Die Funktionsweise des Zerstäubers beruht auf dem Bernoulli-Effekt: Das durch die Einlassdüse einströmende Gas erzeugt einen Unterdruck, dieser führt dazu, dass die Lösung in der Vorratsflasche angesaugt wird.

Neben dem Atomizer wurde zum Probeneintrag eine peristaltische Pumpe verwendet (Minipuls 2, Gilson, Middleton, USA), damit wurde Partikel hergestellt, die aus einer Mischung aus zwei unterschiedlichen Lösungen bestanden. Durch das Zusammenführen der Lösungen kurz vor dem Aufbau wurde gewährleistet, dass die Reaktion nicht in Lösung abläuft sondern erst im Aerosol. Nachdem der Zerstäuber die Mischung der zwei Lösungen zerstäubt hatte wurden die Partikel mit einem 45 cm langen Diffusionstrockner getrocknet. Die Partikel wurden dann in eine Simulationskammer geleitet. Der Überdruck in der Kammer wurde pneumatisch überprüft. Hinter der Kammer waren, zur Probenahme der gasförmigen Komponenten, Adsorptionsröhrchen und Denuder angebracht. Der Aufbau ist in Abbildung 31 gezeigt.

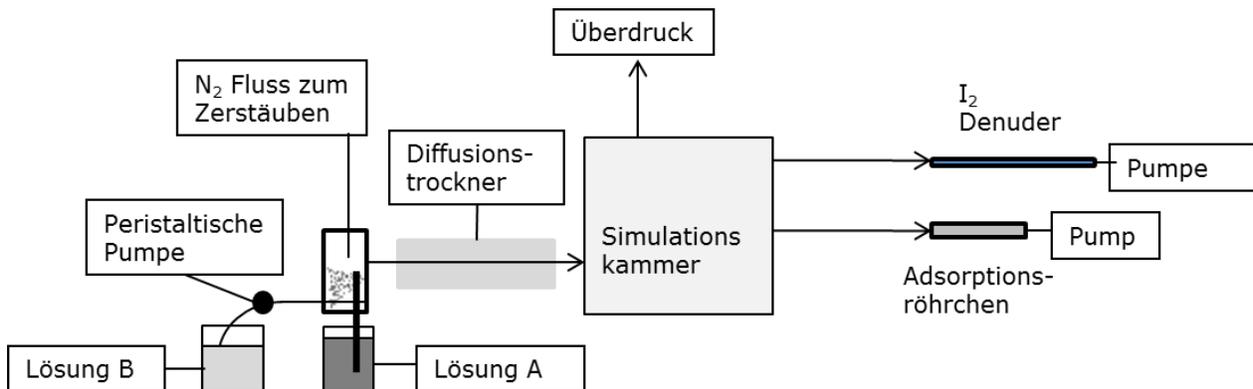


Abbildung 31: Schematischer Aufbau der abiotischen Simulationsexperimente

3.6.1 Fulvosäurepartikel mit HIO

Um die abiotische Bildung von Iodalkanen zu untersuchen wurden Partikel aus organischen Komponenten und I₂ synthetisiert. Dabei wurde Fulvosäure als Modellsubstanz für organische Verbindungen benutzt und HOI als Iod Quelle, welches in wässrigen Lösungen im Gleichgewicht mit I₂ vorliegt (Riedel, 2002).



Für die Kammerexperimente wurde eine wässrige $12.61 \mu\text{mol L}^{-1}$ I_2/HOI Lösung angesetzt und zerstäubt (Lösung A). Es wurde eine 0.4%ige Fulvosäurelösung (Diamond Nectar, General Hydroponics Europe, Biopole, Fleurance, Frankreich) über die peristaltische Pumpe kurz vor dem Zerstäuben zugesetzt (Lösung B). Der Fluss des Zerstäubergases (N_2) war 1800 mL min^{-1} . Die Geschwindigkeit der peristaltischen Pumpe wurde so eingestellt, dass ungefähr das gleiche Volumen an Lösung A (84 mL h^{-1}) und B (72 mL h^{-1}) zerstäubt wurde. Die Simulationskammer war ein Plexiglaszylinder in Alufolie eingewickelt, mit einem Volumen von 70 L. Der Probenahmefluss für die Adsorptionsröhrchen lag bei 150 mL min^{-1} . Zur Blindwertbestimmung wurden beide Lösungen (A und B) durch Reinstwasser ersetzt. Zur Untergrundbestimmung der Halogenalkane in der Fulvosäure wurde die HOI-Lösung durch Reinstwasser ersetzt.

3.6.2 Kammerexperimente mit I_2O_5 und organische Verbindungen

Im ersten Set der Experimente wurde neben I_2O_5 als Iod Quelle Phenylethanol als organische Modellschubstanz verwendet. In den Experimenten wurde der Einfluss des Mischungsverhältnis, des pH-Werts und der Zugabe von Br^- untersucht.

Die Phenylethanol-Lösung wurde zerstäubt mit 1.5 L min^{-1} N_2 (Lösung A: 40 mL h^{-1}). Die I_2O_5 Lösung wurde über die peristaltische Pumpe zugegeben (Lösung B: 54 mL h^{-1}). Im ersten Set der Experimente wurde das Mischungsverhältnis von 1-Phenylethanol zu I_2O_5 variiert, dann wurde bei gleichbleibendem Mischungsverhältnis der pH Wert zwischen pH 2 und pH 6 mit 2 mol L^{-1} NaOH oder 2 mol L^{-1} H_2SO_4 in der alkoholischen Lösung eingestellt. Beide Experimente wurden noch einmal wiederholt mit der Zugabe von Br^- in der alkoholischen Lösung. Als Simulationskammer wurde ein 10 L Rundkolben verwendet.

Da das Phenylethanol nicht zu den häufigen Verbindungen in organischem Aerosol gehört wurden in einem zweiten Set Kammerexperimente mit 2-Methyltetrol durchgeführt, welches ein Oxidationsprodukt von Isoprene ist (Kourtchev *et al.*, 2005). Dabei wurde die Tetrol-Lösung zerstäubt mit 1.5 L min^{-1} N_2 (Lösung A: 60 mL h^{-1}). Die I_2O_5 Lösung wurde über die peristaltische Pumpe zugegeben (Lösung B: 74 mL h^{-1}). Die verwendeten Konzentrationen sind in Tabelle 9 angegeben. Da im 2-Methyltetrol vier OH-Gruppen für die Reduktion des Iods zur Verfügung stehen beziehen sich die Mischungsverhältnisse auf den molaren Umsatz bei der Reaktion.

Tabelle 9: Verwendete Konzentrationen in den Kammerexperimenten (Tetrol und I_2O_5)

Versuch		I	II	III
I_2O_5	mol L^{-1}	98.03	1015.18	5175.79
2-Methyltetrol	mol L^{-1}	19.63	19.63	19.63
Mischungsverhältnis (I_2O_5/2-Methyltetrol)		1:1	10:1	50:1

3.6.2.1.1 Herstellung 2-Methyltetrol

Da 2-Methyltetrol nicht kommerziell erhältlich ist, wurde nach Wang et al. 2004 synthetisiert (Wang *et al.*, 2004). Hierfür wurde zunächst durch Hydrolyse von 2-Methyl-2-vinylloxirane das 2-Methyl-3-butendiol erzeugt, welches wiederum mit N-Methylmorpholin-4-oxid und OsO_4 als Katalysator zum 2-Methyltetrol oxidiert wurde. Zur Reinigung wurden die Extrakte mit dem Essigsäureanhydrid zum Essigsäureester umgesetzt, dieser konnte dann mittels Säulenchromatographie gereinigt werden.

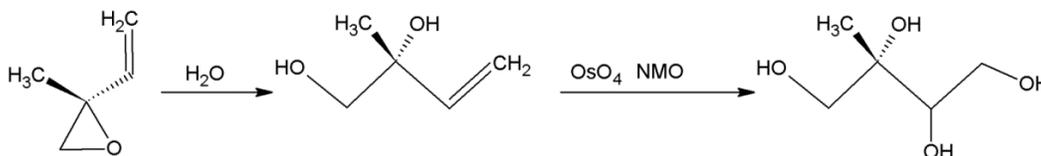


Abbildung 32: Syntheschema des 2-Methyltetrols

Die Reinheit des 2-Methyltetrols wurde mittels GC-MS (full scan) gemessen. Hierfür wurde der gereinigte Extrakt mit BSTFA (99%, Supelco) derivatisiert. Mittels des Massenspektrums wurde festgestellt dass keine vollständige Derivatisierung vorlag, daher wurden die Signale des einfach, des zweifach, des dreifach und des komplett derivatisierten Signals zusammengenommen. Das Chromatogramm des 2-Methyltetrols ist im Anhang gezeigt (Abbildung 71). Zur Berechnung wurde die Summe der Tetrol-Signale durch die Summe aller Signale geteilt, damit betrug die Reinheit 81%.

4 Motivation

Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe in der Atmosphäre übernehmen eine Schlüsselrolle in der Chemie der Troposphäre und der Stratosphäre. Die Halogenkohlenwasserstoffe werden zu Halogenradikalen photolysiert, welche den Ozonabbau in der Atmosphäre vorantreiben. Iodradikale können außerdem die ozonsenkende Wirkung anderer Halogene steigern (Read *et al.*, 2008). Zudem tragen die Iodradikale zur Partikelbildung sowie der Bildung von Wolkenkondensationskeimen bei (Hoffmann *et al.*, 2001). Quellen der Halogenalkane sind verschiedenen Mikro- und Makroalgen (Colomb *et al.*, 2008; Laturus *et al.*, 2004). Obwohl diese Quellen schon lange bekannt sind, ist noch nicht abschließend geklärt, warum Algen Halogenalkane freisetzen. Neben den biotischen Quellen wurden vor kurzem auch abiotische, anorganische Bildungsreaktionen der Halogenkohlenwasserstoffe gefunden (Carpenter *et al.*, 2005; Manley und La Cuesta, 1997).

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer sensitiven und reproduzierbaren TD-GC-MS Methode zur Messung der Halogenkohlenwasserstoffe. Die Entwicklung der analytischen Methode erfolgt mit Hilfe der dynamischen Testgaserzeugung mittels Permeationsquellen. Da die Halogenalkane in der Atmosphäre im Ultraspurenbereich (unterer ppt-Bereich) vorliegen, wurde die sensitive NCI Ionisierungsmethode verwendet. Die Tauglichkeit der Methode im Feld wurde durch die Bestimmung des sicheren Probenahmeverolumens und Versuchen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit nachgewiesen. Das Ziel der Methodenentwicklung lag in der Anwendung der Methode in Feldmessungen (Irland, Antarktis) und die Untersuchung der biotischen und abiotischen Bildungsmechanismen der Halogenalkane.

Die Untersuchung der biotischen Bildungsmechanismen der Halogenalkane von Mikroalgen und Makroalgen sollte klären warum die Pflanzen Halogenalkane freisetzen. In jüngsten Studien werden zwei Gründe für die Halogenalkanemission diskutiert, zum einen die Freisetzung der Halogenalkane zum Schutz vor Feinden und zum anderen die Produktion der Halogenalkane als Nebenprodukt im Abbau von oxidativen Spezies. Zur Untersuchung der zweiten Hypothese wurden verschiedenen Makroalgen- und Mikroalgenarten mit ozonhaltiger Luft behandelt und die Emission der Halogenalkane in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration gemessen. Zusätzlich wurde die abiotische Bildung von I_2 durch die Reaktion von Ozon mit Iodid, welches von Mikroalgen gebildet wird, untersucht.

Die Aufklärung der abiotischen Bildungsmechanismen von Halogenalkanen wurde motiviert durch die Ergebnisse von Mahajan *et al.* (Mahajan *et al.*, 2010), welche sehr hohe IO-Konzentrationen über dem tropischen Atlantik aufzeigen. Die hohen IO-Konzentration können nicht durch die Emission von Halogenalkanen erklärt werden, hieraus lässt sich schlussfolgern, dass es eine weitere Quelle für Iod geben muss, wie zum Beispiel abiotisch gebildete Iodalkane oder I_2 . Zur Untersuchung dieser abiotischen Bildungsprozesse wurden Partikel erzeugt, welche sowohl Iodoxide als auch organische Vorläufer enthielten.

5 Ergebnisse

5.1 Methodenentwicklung

Eine analytische Methode wird durch verschiedene Größen charakterisiert, diese sind neben der Präzision und Genauigkeit, die Empfindlichkeit, die Selektivität, die Robustheit, die Wiederfindung und das Nachweisvermögen (Danzer, 2007, Skoog *et al.*, 2007). Im Rahmen der Methodenentwicklung werden diese analytischen Kenngrößen bestimmt und optimiert. Als erstes wird geprüft, ob die Empfindlichkeit einer analytischen Methode der Anwendung derselben gerecht wird. Die Empfindlichkeit ist definiert als die Änderung des gemessenen Signals im Verhältnis zur korrespondierende analytische Größe, z.B. die Masse oder die Konzentration (Skoog *et al.*, 2007). Je höher die Sensitivität ist desto empfindlicher ist die Methode und desto geringere Mengen an Analyt können nachgewiesen werden. Für die Messung der Halogenalkane ist eine hohe Empfindlichkeit erforderlich, da diese Komponenten im Spuren- bis Ultraspurenbereich in der Atmosphäre vorkommen. Um die Empfindlichkeit der Methode zu bestimmen wird die Steigung der Kalibriergeraden festgestellt. Um eine verlässlich Kalibrierung zu gewährleisten wird vor der Kalibrierung die Möglichkeit zur Erzeugung von definierten Analytgas-Konzentrationen in sogenannten Testgasquellen geprüft. Zwei Systeme werden untersucht, die Testgaserzeugung durch Diffusionsquellen und durch Permeationsquellen (Thorenz *et al.*, 2012).

In der Anwendung der Methode ist die Nachweisgrenze (LOD, engl. limit of detection) sehr wichtig, sie definiert den kleinsten Gehalt des Analyten der ein Signal erzeugt, welches mit ausreichend hoher statistischer Wahrscheinlichkeit vom Untergrund unterschieden werden kann. Da bei Realproben immer ein Untergrund vorhanden ist, ist die Bestimmung des LOD ebenso wichtig wie die der Empfindlichkeit für die Beschreibung der Güte der analytischen Methode. Für die Quantifizierung wichtig ist die Bestimmungsgrenze (LOQ, engl. limit of quantification), der kleinste Gehalt des Analyten, der mit einer bestimmten statistischen Zuverlässigkeit als quantitatives Ergebnis angegeben werden kann (Danzer, 2007). Diese Größe wird direkt oder indirekt aus der Nachweisgrenze bestimmt. Zur Berechnung des LOD existieren verschiedene Möglichkeiten, in der vorliegenden Arbeit wird die Nachweisgrenze mit der Formel (50) berechnet, diese wurde von Kaiser eingeführt und erreicht ein Signifikanzniveau von $P = 0.95$, d.h. ein Signal wird mit 95% Wahrscheinlichkeit erkannt (Kaiser, 1965).

$$LOD = y_b + 3 \sigma_b \quad (50)$$

y_b = Mittelwert des Untergrundsignals, σ_b = Standardabweichung des Untergrundsignals

Das LOQ wird berechnet mit der Formel (51), eingeführt von Keith et al. (Gibbons *et al.*, 1997, Keith *et al.*, 1983). Der Wert 10σ korrespondiert dabei mit einer Unsicherheit von 30% bei einem Konfidenzintervall von 99%.

$$LOQ = y_b + 10 \sigma_b \quad (51)$$

In beiden Formeln (50,51) spielt das Untergrundsignal y_b und dessen Streuung σ_b die entscheidende Rolle. In der Methodenentwicklung der vorliegenden Arbeit wird versucht das LOD zu verbessern und hierfür den Untergrund zu senken ohne gleichzeitig das Signal im gleichen Umfang zu verringern, also das Signal zu Rausch (S/N) Verhältnis zu maximieren (Gross, 2012). Eine Möglichkeit für die elektrophilen Halogenalkane liegt in einer gezielten Ionisierung der Analytmoleküle im Massenspektrometer mit negativer chemischer Ionisation.

Die Präzision der Methode wird durch mehrfaches Wiederholen der gleichen Messung als maximale Abweichung der voneinander unabhängigen Experimente definiert und wird oft als Reproduzierbarkeit oder Standardabweichung zwischen Replikaten angegeben (Danzer, 2007). In der vorliegenden Arbeit wird die Reproduzierbarkeit der gesamten analytischen Methode bestimmt (Probenahme mit Adsorptionsröhrchen, Thermodesorption, Gas Chromatographie und Massenspektrometrie) durch die Messung von Replikaten von Röhrchen. Die Reproduzierbarkeit wird dann als Standardabweichung der Messungen angegeben. In der Methodenentwicklung fällt auf, dass besonders verschiedene Adsorbentien einen signifikanten Einfluss auf die Reproduzierbarkeit haben.

Die Robustheit einer analytischen Methode definiert die Variabilität bestimmter physikalischer Parameter während der Messung. Zum Testen der Robustheit der Probenahme auf die Luftfeuchte, welche gerade bei der Messung in der marinen Grenzschicht von erheblicher Bedeutung ist, werden Testgasproben bei verschiedenen Luftfeuchten genommen, um dann die Wiederfindungsrate zu bestimmen. Daneben wird der Einfluss der Lagerung auf die Methode geprüft, da zwischen Probenahme und Messung der Adsorptionsröhrchen Wochen oder Monate liegen können. Neben der Robustheit ist für die Probenahme mit Adsorptionsröhrchen das Durchbruchsvolumen (DBV) eine analytische Kenngröße und muss bestimmt werden.

5.1.1 Testgaserzeugung mit Diffusionsquellen und Permeationsquellen

Für die Methodenentwicklung der TD-GC-MS Methode ist es zunächst wichtig eine zuverlässige Generierung von Gasstandards zu gewährleisten. Es werden zwei unterschiedliche Arten von Testgasquellen untersucht, zum einen die Diffusionstestgasquellen, welche eine deaktivierte GC-Kapillare als Diffusionsbarriere nutzen, und zum anderen eine Permeationstestgasquellen, welche eine Teflon-Membran als Permeationsbarriere nutzen. Die Diffusionstestgasquellen haben den Vorteil, dass die Emissionsrate mathematisch erfassbar ist, vgl. Abschnitt 2.1, der Vorteil der Permeationsquelle ist, dass aufgrund des abgeschlossenen Systems auch hochreaktive Verbindungen wie z.B. Brom verwendet werden können. Daneben bietet die Permeation niedrigere Emissionsraten für die Substanzen im Vergleich zur Diffusion, was gerade in der Ultraspurenanalytik zu weniger Verdünnungsstufen führt (Thorenz *et al.*, 2012).

In dieser Arbeit wird die Effizienz von Diffusionstestgasquellen für verschiedene Halogenalkane untersucht. Daneben wird für vier weitere Gruppen an flüchtigen und semiflüchtigen atmosphärisch relevanten Verbindungen die Anwendbarkeit der Diffusionsquellen überprüft, diese Gruppen sind: Aromaten, Terpene, Sesquiterpene und Hexan. Ein Überblick über die verschiedenen Quellgefäß und die verschiedenen Komponenten ist im Anhang in Tabelle 26 gegeben.

Zur Berechnung der theoretischen Ausstoßrate werden die Gleichungen 38 bis 40 verwendet (Kapitel 2.1), für die Bestimmung der gemessenen Ausstoßrate werden Differenzwägungen der Diffusionsquellen vorgenommen. Die berechneten und gemessenen Ausstoßraten der 27 verschiedenen Diffusionsquellen sind in Abbildung 33 gezeigt. Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, können die tatsächlichen Ausstoßraten der verschiedenen Komponenten mit ihren unterschiedlichen chemischen Eigenschaften durchaus akkurat durch die einfachen mathematischen Formeln abgeschätzt werden, obwohl keine weiteren chemischen Eigenschaften als der Siedepunkt in der Berechnung berücksichtigt wird. Die gemessenen Ausstoßraten fallen über drei Größenordnungen hinweg in den Bereich $\pm 20\%$ der berechneten Werte, gegeben durch die gepunktete Linie oberhalb und unterhalb der 1:1 Linie in Abbildung 33. Das Ergebnis zeigt, dass für die verschiedenen Komponenten: Halogenalkane, Sesquiterpene, Terpene, Aromaten und Hexan die Ausstoßrate eingestellt werden kann, durch die einfache Variation der Kapillarlänge, des Kapillardurchmessers und der Temperatur des Thermostaten.

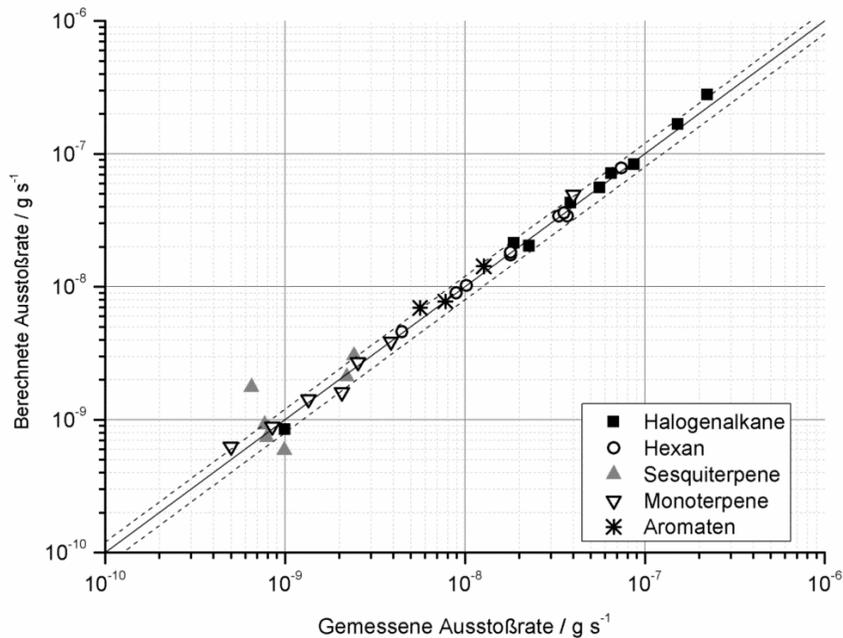


Abbildung 33: Gemessene und berechnete Ausstoßrate der 27 Komponenten, systematisch eingeteilt in fünf Gruppen, die 1:1 Linie ist als durchgezogene Linie angegeben, der 20% Bereich als gepunktete Linie.

Trotz der guten Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte zeigt die Berechnung eine systematische Abweichung je dünner der Kapillardurchmesser wird. Als Beispiel dieser Abweichung zwischen Rechnung und Experiment ist in Abbildung 34 Hexan gezeigt, wobei die Innendurchmessern der verwendeten Kapillare im Bereich von 0.025 mm bis 0.53 mm und Kapillarlängen zwischen 5 cm und 15 cm liegen. In Abbildung 34 ist gezeigt, dass bei sehr kleinen Ausstoßraten der tatsächlich freigesetzte Gasausstoß deutlich größer ist als der mit den Gleichungen 38 – 40 berechnete Gasausstoß. Dieses Verhalten kann auf Schwankungen im Umgebungsdruck zurückgeführt werden. Während eines Druckabfalls in der Umgebung der Kapillare, hervorgerufen durch meteorologische Druckschwankungen, wird der Ausstoß nicht nur durch die Diffusion durch die Kapillare beeinflusst, sondern durch die im Inneren des Diffusionsquellgefäßes herrschenden Druckschwankungen. Dies hat zur Folge, dass ein Teil des Testgases das Quellgefäß verlässt. Somit wird gesättigter Dampf durch die Kapillare in den Trägergasstrom ausgestoßen und erhöht damit die Ausstoßrate, die Quelle „läuft über“. Aus Abbildung 34 ist ersichtlich, dass dieser Effekt einen größeren Einfluss auf kleinere Ausstoßraten hat, wobei auch das innere Volumen der Kapillare eine Rolle spielt, genauer gesagt das Verhältnis des Kapillarvolumens zum Head Space, dem Gasraum über der Flüssigkeit in der Testgasquelle. Dieser Effekt der Druckschwankungen auf die tatsächliche Ausstoßrate kann ebenfalls berechnet werden.

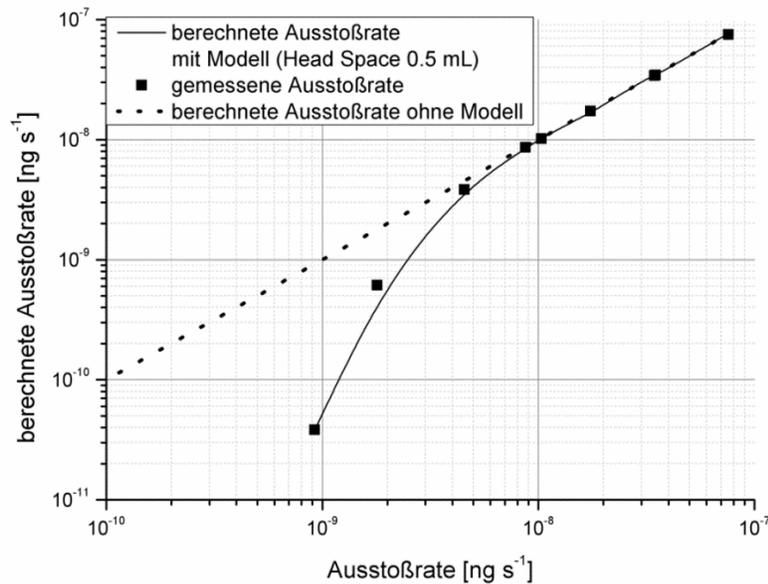


Abbildung 34: Gemessene und berechnete Ausstoßrate für Hexan; Diffusionsquellen mit Kapillardurchmessern von 0.025 mm bis 0.53 mm und Kapillarlängen von 5 cm bis 15 cm

Da ein Druckabfall außerhalb der Testgasquelle zur Volumenausdehnung des Testgases im GC-Vial führt, kann unter Zuhilfenahme des idealen Gasgesetzes der zusätzliche Ausstoß Δm berechnet werden. Dabei wird ein linearer Konzentrationsgradient entlang der Kapillare angenommen. Für den Fall, dass die Volumenausdehnung kleiner ist als das Volumen der Kapillare gilt Gleichung (52), für den Fall dass die Volumenausdehnung größer ist als das Kapillarvolumen wird auch Gas aus dem Head Space der Quelle zusätzlich ausgestoßen, damit gilt Gleichung (53) (Thorenz *et al.*, 2012).

$$\Delta V \leq V_{cap} : \quad \Delta m = \frac{M}{RT} \left[\left(\frac{\Delta V}{V_{cap}} \right)^2 \left(\frac{p}{2} \right) V_{cap} \right] \quad (52)$$

$$\Delta V > V_{cap} : \quad \Delta m = \frac{M}{RT} \left[\left(\frac{p}{2} \right) V_{cap} + (\Delta V - V_{cap}) p \right] \quad (53)$$

ΔV : Volumenänderung (cm^3); V_{cap} : Innenvolumen der Kapillare (cm^3);

p : Dampfdruck des Analyten (atm); M : Molmasse des Analyten (g mol^{-1})

R : Gaskonstante ($\text{cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T : Temperatur (K);

Berechnet man für Hexan den zusätzlichen Ausstoß unter der Annahme von Druckschwankungen im Bereich von $\pm 0.011 \text{ atm h}^{-1}$, welche im Bereich meteorologischer Schwankungen liegt, erhält man die durchgezogene Linie in Abbildung 34. Dabei wird klar, dass das Modell der Druckschwankungen sehr gut die tatsächlich gemessenen Werte beschreibt. Das Ergebnis zeigt, dass Diffusionsquellen basierend auf offenen Kapillaren durch

Druckschwankungen beeinflusst werden und dass dieser Effekt größer wird, je länger und dünner die Kapillaren werden. Außerdem ist der Effekt größer, je höher die Gleichgewichtskonzentration im GC-Vial ist, das heißt je flüchtiger die Komponenten sind.

Da Druckschwankungen im Labor nur sehr schwer zu kontrollieren sind und die Halogenalkane zu den sehr flüchtigen Komponenten zählen sind die Diffusionsquellen zur Herstellung von Kalibriergas ungeeignet. Der Ausstoß würde zwischen den einzelnen, wöchentlichen Wägungen zu stark variieren. Daher wurden Permeationsquellen als Alternative zur Erzeugung von Kalibriergas untersucht. Da die Permeationsquellen mathematisch nicht so einfach beschrieben werden können wurde die Ausstoßrate nur experimentell bestimmt. Bei den Experimenten konnte festgestellt werden, dass der Gewichtsverlust und damit die Ausstoßrate über einen langen Zeitraum für die verschiedenen Komponenten stabil ist. Als Beispiel ist der Gewichtsverlust von Iodmethan, Iodbrommethan, 1,2-Dibrommethan, Dibrommethan und 1,3-Bromchlorpropan über 3500 Stunden in Abbildung 35 gezeigt.

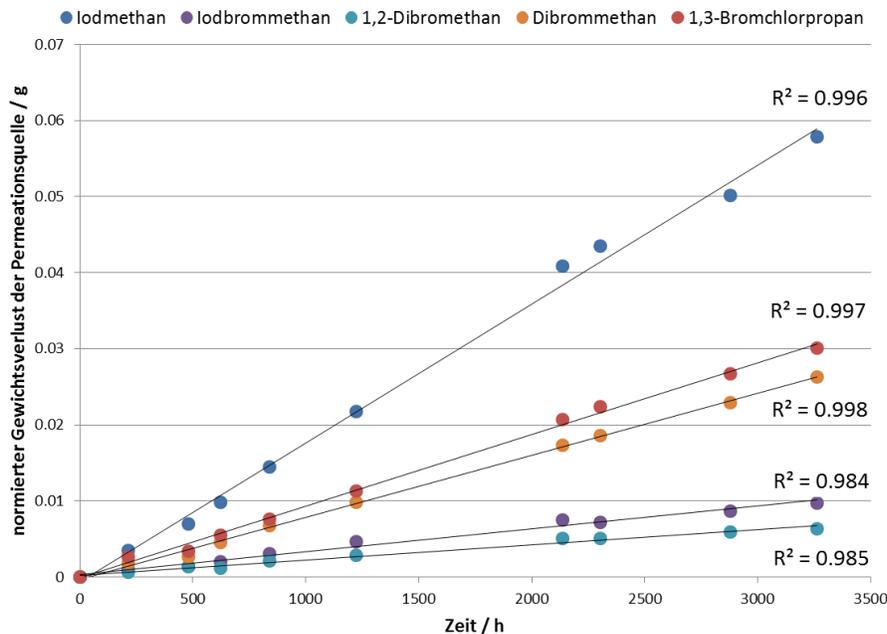


Abbildung 35: Gewichtsverlust der Permeationsquellen innerhalb von 3500 Stunden

Anders als die Diffusionsquellen zeigen die Permeationsquellen keine Abweichungen der Ausstoßrate bei kleinen Druckschwankungen und der Ausstoß ist auch über einen längeren Zeitraum stabil, aus diesem Grund werden die Permeationsquellen den Diffusionsquellen vorgezogen. Die niedrigen atmosphärischen Konzentrationen der Halogenalkane lassen sich sehr gut durch zwei Verdünnungsschritte mit den Permeationsquellen erreichen.

Wie die Diffusionsquellen sind die Ausstoßraten der Permeationsquellen abhängig von verschiedenen geometrischen Faktoren des Quellgefäßes. Die Ausstoßrate der Permeationsquellen hängt von der Länge und der Schichtdicke des verwendeten Teflonschlauchs ab (Tumbiolo *et al.*, 2005).

$$q = B p \frac{A}{L} \quad (54)$$

q: Analytmenge, die durch die Membran permeiert ($\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-2}$); B: Permeationskoeffizient

A: Fläche der Membran (cm^2); L: Schichtdicke der Membran (cm)

Der Effekt der Schlauchlänge auf die Permeationsrate wurde am Beispiel von Dibrommethan untersucht, das Ergebnis ist in Abbildung 36 gezeigt. Es konnte ein linearer Zusammenhang gefunden werden, wie Gleichung (54) erwarten lässt. Somit ist die Schlauchlänge eine einfach zu handhabende Größe mit einem direkten Einfluss auf die Ausstoßrate der Permeationsquelle.

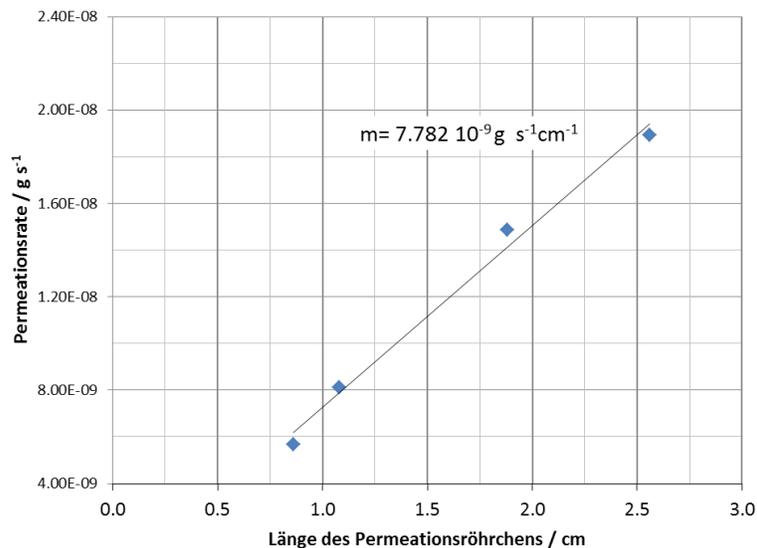


Abbildung 36: Einfluss der Länge der Permeationsquelle auf die Ausstoßrate am Beispiel von Dibrommethan

Aufgrund des gleichmäßigen Ausstoßes und der einfachen Handhabung werden für die Kalibrierung und weitere Entwicklung der Methode zur Messung der flüchtigen Halogenalkane ausschließlich Permeationsquellen verwendet. Für das weniger flüchtige Iod wird eine Diffusionsquelle verwendet, in welcher das feste Iod im GC-Vial sublimiert.

5.1.2 Kalibrierung und Nachweisgrenze

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode wird extern kalibriert. Mittels Gasstandards aus den vorgestellten Permeationsquellen werden durch unterschiedlich lange Probenahmezeiten verschiedene Mengen der Halogenalkane auf die Adsorptionsröhrchen aufgebracht. Die Kalibrierung wird mit 5 Punkten über drei Größenordnungen als Dreifachmessung durchgeführt. Für die Methodenentwicklung stehen zwei unterschiedliche Ionisierungsformen zur Wahl, zum einen die EI und zum anderen die NCI, für beide werden zunächst die Kalibrierfunktionen aufgenommen, dann wird die Nachweisgrenze berechnet und die nachweisstärkere Ionisierungsmethode ausgewählt.

5.1.2.1 Kalibrierung im EI-Modus

Die Kalibrierung im EI-Modus hat den Vorteil, dass die Massenspektren der einzelnen Analyten durch einen MS-Spektren-Datenbankvergleich gut zur Identifizierung herangezogen werden können. So wird die Elutionsreihenfolge der Analyten zunächst mit der Datenbank NIST 08 aufgestellt, wobei die Übereinstimmung der gemessenen Spektren und der Spektren der Datenbank über 90% betragen. Danach werden die häufigsten Fragment-Ionen der einzelnen Analyten bestimmt (Qualifier und Quantifier-Ionen). Für die Kalibrierung werden dann die Gesamtionenchromatogram (TIC, engl. total ion current) die ausgewählten Ionen extrahiert (XIC, engl. extracted ion current) und über die Signale integriert. Das Intensitätssignal wird gegen die Menge an Analyt auf dem Adsorptionsröhrchen aufgetragen. Ein Beispiel für die Kalibrierung der Halogenalkane ist in Abbildung 37 für Iodmethan gezeigt, wobei das 95%-Konfidenzintervall als gestrichelte Linie angegeben ist. Aus der Kalibriergeraden wird deutlich, dass sich die lineare Kalibrierung gut eignet und der dynamische Bereich über die drei Größenordnungen stabil ist, wobei alle Messpunkte innerhalb des 95%-Konfidenzintervalls liegen.

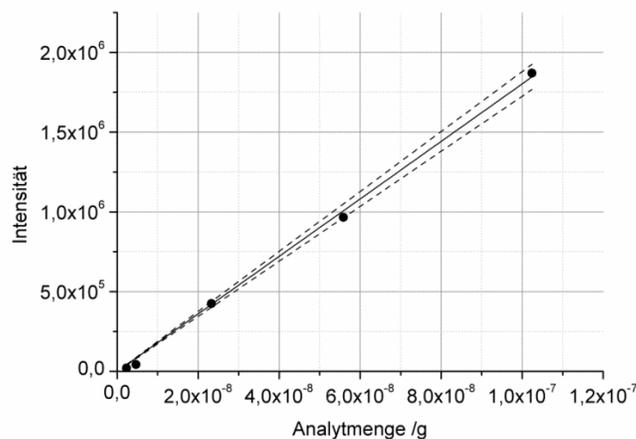


Abbildung 37: Kalibrierkurve von Iodmethan im EI-Modus, die durchgezogene Linie gibt den linearen Fit an und die gestrichelten Linien das 95% Konfidenzintervall

Die Kalibrierung der übrigen Halogenalkane kann ebenfalls über eine lineare Funktion erfolgen, die Geradengleichung und der Korrelationskoeffizient sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Ergebnisse der Kalibrierung im EI-Modus, Retentionszeiten, häufige Ionen, Kalibriergerade und Korrelationskoeffizient

RT min	Substanz	Qualifier m/z	Quantifier m/z	Kalibriergerade	R ²
7.79	Iodmethan	142	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.802 \times 10^{13}$	0.998
10.76	Iodethan	156	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.568 \times 10^{13}$	0.994
12.24	2-Iodpropan	127	170	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 4.805 \times 10^{11}$	0.997
14.57	Dibrommethan	174	95	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.501 \times 10^{13}$	0.997
14.78	1-Iodpropan	170	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 5.436 \times 10^{12}$	0.998
14.87	Bromdichlormethan	83	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 5.992 \times 10^{11}$	0.994
15.59	Iodchlormethan	176	141; 127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.088 \times 10^{13}$	0.996
15.71	1-Brom-2-chlorethan	63	143	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.297 \times 10^{13}$	0.997
17.56	2-Iodbutan	127	57; 184	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.599 \times 10^{12}$	0.995
17.73	1-Iodisobutan	127	57; 184	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.374 \times 10^{14}$	0.992
19.11	1-Iodbutan	127	57; 184	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.921 \times 10^{14}$	0.995
19.11	Chlordibrommethan	129	208	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.352 \times 10^{14}$	0.995
19.55	1,2-Dibromethan	107	188	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 8.854 \times 10^{12}$	0.997
19.78	Iodbrommethan	222	95; 127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.973 \times 10^{13}$	0.997
22.09	1,2-Dibrompropan	120	123; 280	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 9.802 \times 10^{12}$	0.998
22.88	1-Brom-3-chlorpropan	77	158	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 3.743 \times 10^{12}$	0.997
24.07	Bromoform	173	171; 175	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.484 \times 10^{14}$	0.997
25.55	Diiodmethan	268	141; 127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.136 \times 10^{13}$	0.995
26.87	1,3-Dibrompropan	121	123; 201	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.241 \times 10^{14}$	0.999

Für die Berechnung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze mit den Formeln 50 und 51 werden zunächst Blindwerte gemessen, das heißt es werden Adsorptionsröhrchen verwendet, welche nicht an den Permeationsquellen beprobt werden, sondern auf welche reiner Stickstoff geleitet wird. Dann werden zu den zuvor bestimmten Retentionszeiten die einzelnen Massespuren, in der Signalbreite des untersten Kalibrierpunktes, integriert. Der Untergrund wird sechsmal gemessen und der Mittelwert liefert γ , die Standardabweichung liefert σ , welche dann in die Formel 50 und 51 eingesetzt werden können. Bei der Durchführung der Integration ist dabei darauf zu achten, dass die Signale immer bei der gleichen Retentionszeit für die gleiche

Zeitspanne integriert werden. Die ermittelte Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze ist in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze im EI-Modus

Substanz	LOD / μg	LOQ / μg
Iodmethan	85.9	166.3
Iodethan	68.8	168.2
2-Iodpropan	212.2	6143.1
Dibrommethan	122.7	52.7
1-Iodpropan	42.8	80.4
Bromdichlormethan	137.6	267.9
Iodchlormethan	70.2	172.7
1-Brom-2-chlorethan	80.5	181.2
2-Iodbutan	95.4	195.3
1-Iodisobutan	11.3	29.1
1-Iodbutan	20.1	56.9
Chlordibrommethan	52.5	152.6
1,2-Dibromethan	43.9	100.0
Iodbrommethan	23.7	67.5
1,2-Dibrompropan	123.4	326.3
1-Brom-3-chlorpropan	299.1	730.0
Bromoform	4.0	871.9
Diiodmethan	6.5	14.8
1,3-Dibrompropan	11.7	28.0

5.1.2.2 Kalibrierung im NCI-Modus

Durch die Identifizierung der Retentionszeiten und der minimalen Schwankung der Retentionszeiten zwischen den Messungen ($SD_{\text{Retentionszeit}} < 0.14 \text{ min}$) der verschiedenen Analyten im EI-Modus können diese für die Kalibrierung im NCI-Modus einfach übernommen werden. Im NCI-Modus selbst können die MS-Spektren der einzelnen Verbindungen nicht über Datenbanken identifiziert werden, da lediglich die Halogenidionen (I^- und Br^-) gebildet werden. Im Vergleich zum Elektroneneinfangdetektor (ECD), der schon lange für die Untersuchung von Halogenalkanen in der Atmosphäre verwendet wird (Reifenhäuser und Heumann, 1992), kann aber mit dem MS zwischen bromierten und iodierten Verbindungen unterschieden werden und so auch coeluerende Signale der beiden Halogene getrennt werden. Gemischte Halogenalkane setzen fast ausschließlich das leichter ionisierbare und damit das weniger elektronegative Halogenid frei, also bei Brom-Iodmethan wird zu 98% Iodid gebildet. Die Kalibrierung in der NCI ist sehr praktikabel in zwei Schritten durchzuführen, zunächst werden die beiden Massespuren

$m/z=127$ (I^-) und $m/z=79, 81$ (Br^-) aus dem SIM extrahiert, dann werden alle Signale der iodhaltigen Verbindungen bei den entsprechenden Retentionszeiten integriert, danach die Signale der bromhaltigen Verbindungen. Als Einschränkung gilt bei den Bromalkanen, dass ein Signal das natürliche Isotopenverhältnis von $m/z 79/81 = 1/1$ enthält, andere Verhältnisse gelten nicht als Signal. Die Kalibriergeraden von Iodmethan und Bromoform ist in Abbildung 38 gezeigt. Die Ergebnisse der Kalibrierung der übrigen Halogenalkane ist in Tabelle 12 zusammengefasst.

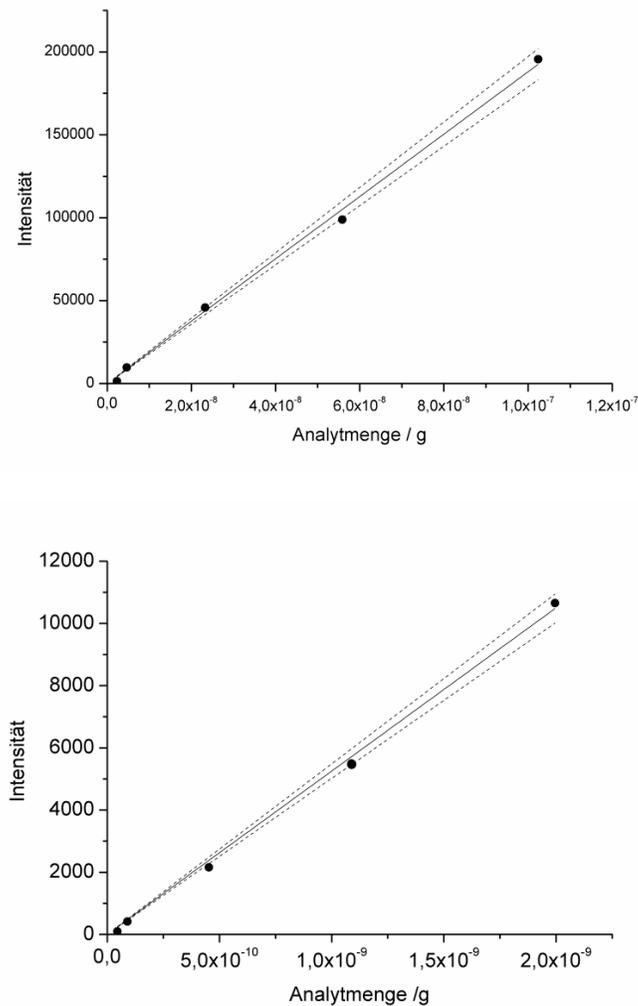


Abbildung 38: Kalibrierkurve von Iodmethan (oben) und Bromoform (unten) im NCI-Modus, die durchgezogene Linie gibt die lineare Regression an und die gestrichelten Linien das 95% Konfidenzintervall

Tabelle 12: Ergebnisse der Kalibrierung im NCI-Modus, Retentionszeiten, Target Ionen, Kalibriergerade und Korrelationskoeffizient

RT min	Substanz	NCI-Ion m/z	Kalibriergerade	R ²
7.79	Iodmethan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 9.279 \times 10^{11}$	0.990
10.76	Iodethan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.976 \times 10^{12}$	0.998
12.24	2-Iodpropan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 5.370 \times 10^{11}$	0.994
14.57	Dibrommethan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.496 \times 10^{12}$	0.984
14.78	1-Iodpropan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.779 \times 10^{12}$	0.998
14.87	Bromdichlormethan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 5.161 \times 10^{11}$	0.986
15.59	Iodchlormethan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 8.661 \times 10^{12}$	0.995
15.71	1-Brom-2-chlorethan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.357 \times 10^{11}$	0.995
17.56	2-Iodbutan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.687 \times 10^{12}$	0.998
17.73	1-Iodisobutan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 4.542 \times 10^{12}$	0.995
19.11	1-Iodbutan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.455 \times 10^{12}$	0.996
19.11	Chlordibrommethan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.400 \times 10^{12}$	0.997
19.55	1,2-Dibromethan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 9.372 \times 10^{11}$	0.998
19.78	Iodbrommethan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 6.474 \times 10^{12}$	0.994
22.09	1,2-Dibrompropan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.277 \times 10^{12}$	0.998
22.88	1-Brom-3-chlorpropan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 2.831 \times 10^{11}$	0.997
24.07	Bromoform	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 5.256 \times 10^{12}$	0.998
25.55	Diiodmethan	127	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 8.334 \times 10^{11}$	0.990
26.87	1,3-Dibrompropan	79/81	Int. = $m_{\text{Analyt}} \cdot 1.654 \times 10^{12}$	0.995

Die Berechnung der Nachweisgrenze für den NCI-Modus erfolgt auf gleiche Art wie die Berechnung für den EI-Modus (Absatz 5.1.2.1), es werden sechs Blindwertmessungen in Signalbreite bei den entsprechenden Retentionszeiten gemessen und der Mittelwert \bar{y} und die Standardabweichung σ in Gleichung 50 und 51 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 gezeigt. Es wird deutlich, dass die Nachweisgrenzen im NCI-Modus um mindestens eine Größenordnung niedriger liegen als im EI-Modus. Dieses Resultat kann durch die deutlich niedrigeren Untergrundsignale im NCI-Modus erklärt werden. Unter NCI-Bedingungen werden die Komponenten mit einer hohen Elektronenaffinität, wie z.B. Halogenalkane, sehr viel selektiver ionisiert (Gross, 2012) und weniger stark Verbindungen, welche den Untergrund ausmachen. Da die Signale der Analyten im NCI-Modus in der gleichen Größenordnung wie im EI-Modus liegen, gleichzeitig aber deutlich weniger Untergrund ionisiert und gemessen wird,

folgt eine deutliche Verbesserung des S/N-Verhältnis und damit der Nachweisgrenze. Die NCI wird daher für die weitere Methodenentwicklung und die Anwendung der Methode gewählt. Auch in der Literatur wurde eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze für die Verwendung des NCI-Modus im Vergleich zum EI-Modus für halogenhaltige Verbindungen gefunden (Worton *et al.*, 2008, Thorenz *et al.*, 2010).

Tabelle 13: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze im NCI-Modus

Substanz	LOD / pg	LOQ / pg
Iodmethan	4.91	5.44
Iodethan	3.22	6.57
2-Iodpropan	2.22	45.22
Dibrommethan	4.96	11.84
1-Iodpropan	2.84	57.93
Bromdichlormethan	5.16	12.32
Iodchlormethan	5.83	4.94
1-Brom-2-chlorethan	2.05	4.90
2-Iodbutan	1.88	39.65
1-Iodisobutan	11.12	0.75
1-Iodbutan	3.47	0.54
Chlordibrommethan	0.20	0.47
1,2-Dibromethan	3.01	7.18
Iodbrommethan	1.70	3.47
1,2-Dibrompropan	2.72	6.48
1-Brom-3-chlorpropan	7.12	16.98
Bromoform	0.11	25.59
Diiodmethan	2.37	4.82
1,3-Dibrompropan	0.21	0.51

Zum Vergleich der Nachweisgrenze mit Literaturwerten wird die Aufkonzentrierung der Analyten auf den Adsorbentien in der Probenahme noch berücksichtigt. Für die Probenahme von 10 L, welches dem sicheren Probenahmenvolumen der hier vorgestellten Adsorptionsröhrchen entspricht ergibt sich die eine methodische Nachweisgrenze vom 1.0 ppq bis 44.7 ppq für die Halogenalkane, im Vergleich mit den Literaturwerten von Carpenter *et al.* von 20 - 40 ppq wird deutlich dass diese Werte in der gleichen Größenordnung liegen bzw. eine Größenordnung darunter (Carpenter *et al.*, 2000). Der gewählte NCI-Modus ist daher gut geeignet für die Anwendung der Methode in Feldmessungen, genauso wie in Kammerexperimenten.

5.1.3 Die Reproduzierbarkeit und die Wahl der passenden Adsorbentien

Nach der Wahl der geeigneten Ionisierungsform kann die analytische Methode zur Messung von Halogenalkanen in Luftproben in Bezug auf die Reproduzierbarkeit getestet werden. Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit werden Triplikate von Röhrcchen angefertigt und dann vermessen (mittels TD-GC-NCI-MS) und die Standardabweichung der Messsignale wird als Maß für die Reproduzierbarkeit angegeben. Im Verlauf der Methodenentwicklung zeigt sich, dass besonders die verschiedenen Adsorbentien einen hohen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit haben. Die relative Standardabweichung der Triplikat-Versuche ist für die drei verwendeten Adsorptionsröhrcchen-Typen: Röhrcchen-A 100 mg Tenax und mit 150 mg Carbotrap; Röhrcchen-B mit 50 mg Tenax, 100 mg Carbotrap und 50 mg Carbosieve und Röhrcchen-C Metallröhrcchen der Firma Markers (vgl. Abschnitt 3.2.2) für die verschiedenen Halogenalkane in Abbildung 39 angegeben.

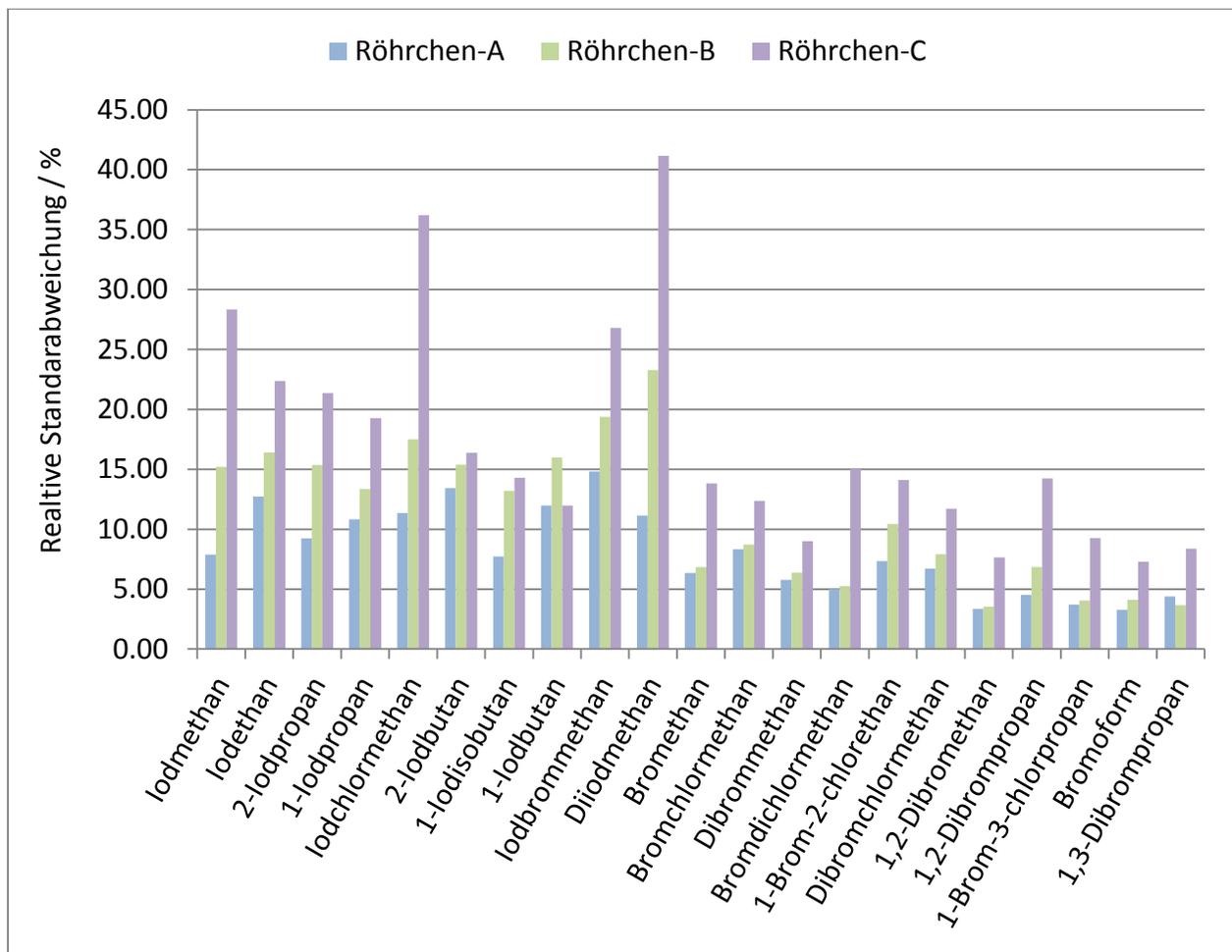


Abbildung 39: Relative Standardabweichung (RSD) der Messung von je drei vorbereiteten Adsorptionsröhrcchen von drei unterschiedlichen Röhrcchen-Arten (A, B, C)

Im Vergleich der Röhrcchen wird deutlich, dass Röhrcchen-A, die Zweibettrohrcchen gefüllt mit Tenax und Carbotrap, die niedrigste relative Standardabweichung und damit die beste Reproduzierbarkeit aufweisen (RSD < 15%). Röhrcchen-B, die zusätzlich zu Tenax/Carbotrap mit Carbosieve gefüllt sind, zeigen gerade bei den Iodalkanen eine deutlich schlechtere Reproduzierbarkeit. Die kommerziellen Metallrohrcchen zeigen bei den atmosphärisch relevanten Halogenalkanen: Iodmethan, Iodchlormethan, Iodbrommethan und Diiodmethan eine RSD > 25% aufweisen. Ein Grund für die sehr schlechte Reproduzierbarkeit der Röhrcchen-B und -C ist das Auftreten eines Memory Effekts. Dieser Effekt zeigt sich, wenn während eines Thermodesorptionszyklus nicht alle Komponenten von den Adsorbentien desorbiert werden konnten. Für die gewählte Desorptionsmethode ist Carbosieve ein zu starkes Adsorbens, was dazu führt das nach dem durchgeführten Desorptionszyklus noch Analyt auf dem Adsorbtionsrohrcchen verbleibt. Dieser Anteil des Analyten wird erst im nächsten Analysezyklus desorbiert. Dies ist in Abbildung 40 gezeigt, die Punkte repräsentieren die summierte Wiederfindung in % nach einem Desorptionszyklus bei 6 min, nach zwei Desorptionszyklen bei 12 min usw. (ein Desorptions-Zyklus dauert sechs min), wobei die Wiederfindung in Bezug auf Röhrcchen-A berechnet wurde.

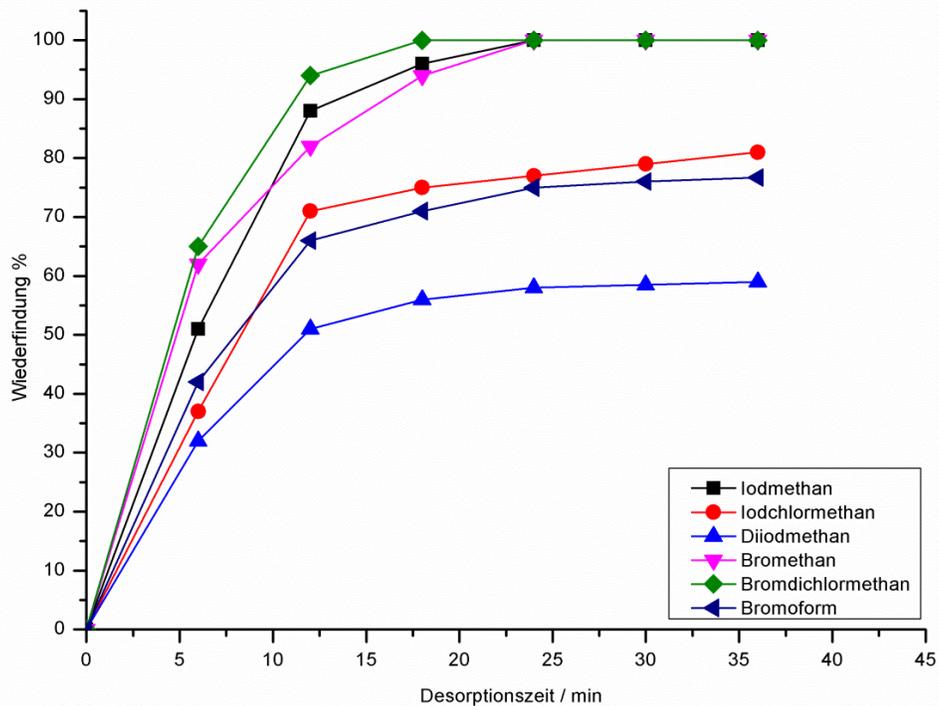


Abbildung 40: Prozentuale Wiederfindung von Röhrcchen-B normiert für Röhrcchen-A in sieben Desorptions-Zyklen (1 Zyklus je 6 min)

Für die leichtflüchtigen Komponenten Bromethan, Iodmethan und Bromdichlormethan wird nach dreimaliger Thermodesorption eine Wiederfindung von 100% erreicht, also der Menge die bei Röhrchen-A schon nach einer Heizperiode desorbiert. Für die schwerer flüchtigen Komponenten wie Iodchlormethan, Bromoform und Diiodmethan wird auch nach sieben Heizperioden keine hundertprozentige Wiederfindung erreicht. Aus den Ergebnissen der Wiederfindungsexperimente wird deutlich, dass die Röhrchen-A sich am besten zur Messung von Halogenalkanen eignen, daher werden in der weiteren Methodenentwicklung und in der Anwendung der Methode ausschließlich die Röhrchen mit 100 mg Tenax und 150 mg Carbotrap verwendet.

Vergleicht man die mittlere RSD der Iodalkane und Bromalkane zeigt sich in jedem der drei Röhrchen, dass die Iodalkane (mittlere RSD je 11.11; 16.50 und 23.81) deutlich schlechter reproduzierbare Messungen liefern als die bromierten Komponenten (mittlere RSD je 5.34; 6.16 und 11.17). Der Grund ist in den verwendeten Massespuren zu suchen. Für die Integration der Iod Signale wird die Masse $m/z=127$ verwendet, da Iod anisotop auftritt. Die Brom-Signale werden nur integriert, wenn sie beide Massen $m/z=81$ und $m/z=79$ im natürlichen Isotopenverhältnis 1:1 aufweisen, dieses zusätzliche Kriterium sorgt dafür, dass seltener isobare Signale falsch als Bromsignale identifiziert werden. Die Reduktion der Falschintegration sorgt für die Senkung der Streuung der Replikate.

5.1.4 Die Wiederfindungsrate

Die Wiederfindungsrate beschreibt das Verhältnis aus der Menge des Analyten der auf ein Röhrchen aufgegeben wurde zu der Menge an Analyt welches als Messergebnis gefunden wird (Gross, 2012) und wird in % angegeben.

$$WFR = \frac{\text{Analytmenge ist}}{\text{Analytmenge soll}} \quad (55)$$

In der vorgestellten Methode wird die Kalibrierung über die Menge an Analyt, welches auf das Röhrchen aufgegeben wird (Gewichtsverlust der Quelle) und anschließend wieder desorbiert wird, durchgeführt. Auf diese Weise fließt der Wiederfindungsfaktor der Röhrchen direkt in die Kalibrierung ein. Der absolute Soll-Wert kann daher nicht einfach rechnerisch bestimmt werden. Daher wird folgend der Soll-Wert als der Wert festgelegt, welcher mit einem direkt an der Quelle beproben und im Anschluss gemessenen Röhrchen erzielt wird. Der Ist-Wert wird als der Wert festgelegt, welcher nach Lagerung oder dem Zusatz von feuchter Luft gemessen wird. Die Berechnung der Analytmenge vor der Berechnung der Wiederfindung ist gerade bei den Experimenten zur Lagerung wichtig, da die gemessenen Intensitäten Langzeitschwankungen unterliegen und sich nach jeder Geräteoptimierung um bis zu zwei Größenordnungen ändern.

5.1.4.1 Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Wiederfindungsrate

Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Probenahme ist in der Anwendung dieser Methode sehr wichtig, da zum einen Adsorbentien wie Carbotrap empfindlich auf Wasser reagieren und zum anderen die Real-Probenahme oft in der Nähe der Küste oder auf Schiffkampagnen erfolgt und dort meistens eine hohe relative Luftfeuchtigkeit (RH, engl.: relative humidity) herrscht.

Um den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Probenahme zu bestimmen wurde die Wiederfindungsrate berechnet, in Bezug zur Messung bei 0% Luftfeuchtigkeit. Gleichzeitig sollte durch Wiederholmessungen (drei Replikate) der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Reproduzierbarkeit untersucht werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 41 für die Iodalkane und in Abbildung 42 für die Bromalkane gezeigt.

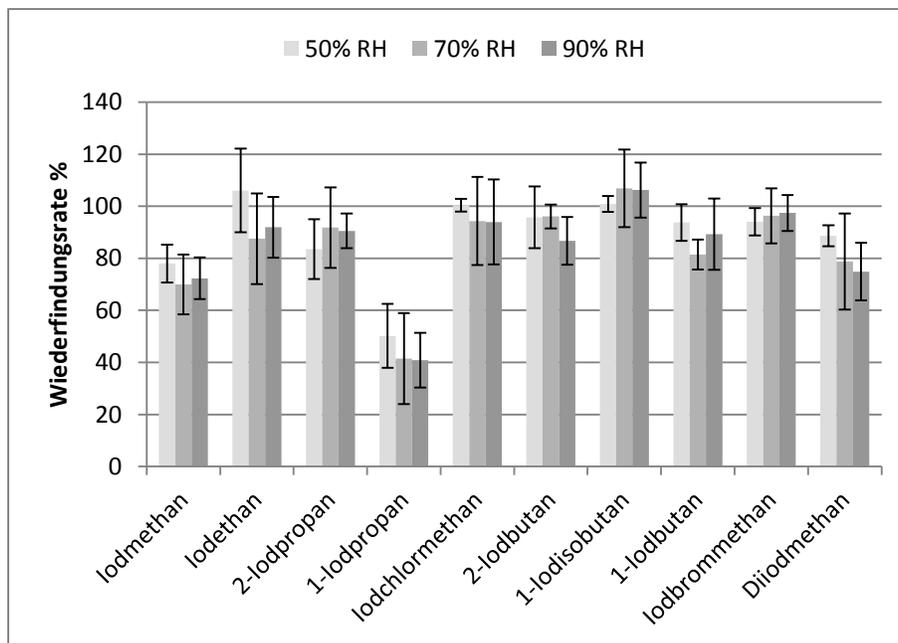


Abbildung 41 : Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Iodalkane von der Luftfeuchte, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Triplikate

Die Wiederfindungsrate der Iodalkane ist für die verschiedenen Komponenten unterschiedlich, so wird bei einer 50% RH oder höhere RH weniger als 80% Iodmethan auf dem Röhrchen wiedergefunden. Bei 1-Iodpropan ist die Senkung der Wiederfindungsrate noch drastischer, hier werden bei erhöhter RH ($\geq 50\%$) weniger als 50% des Analyten gefunden. Die Wiederfindungsrate der weiteren Iodalkane wird deutlich weniger beeinflusst, so zeigen die Komponenten Iodethan, 2-Iodpropan, Iodchlormethan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan und Iodbrommethan keine signifikante Absenkung der Wiederfindungsrate bei erhöhter RH. Diiodmethan zeigt eine leichte Senkung der Wiederfindungsrate bei erhöhter RH.

Der Einfluss der RH auf die Wiederfindungsrate der Bromalkane ist ebenfalls als nicht so hoch zu bewerten, lediglich Bromchlormethan und 1,2-Dibrompropan zeigen sich beeinflusst und

wurden abgesenkt auf 80% - 90% bei einer RH von 70% - 90%. Dibrommethan, Bromchlormethan, 1-Brom-2-chlorethan, Dibromchlormethan, 1,2-Dibrommethan, 1,2-Dibrompropan, Bromoform und 1,3-Dibrompropan zeigen sich in der Wiederfindung nahezu unbeeinflusst.

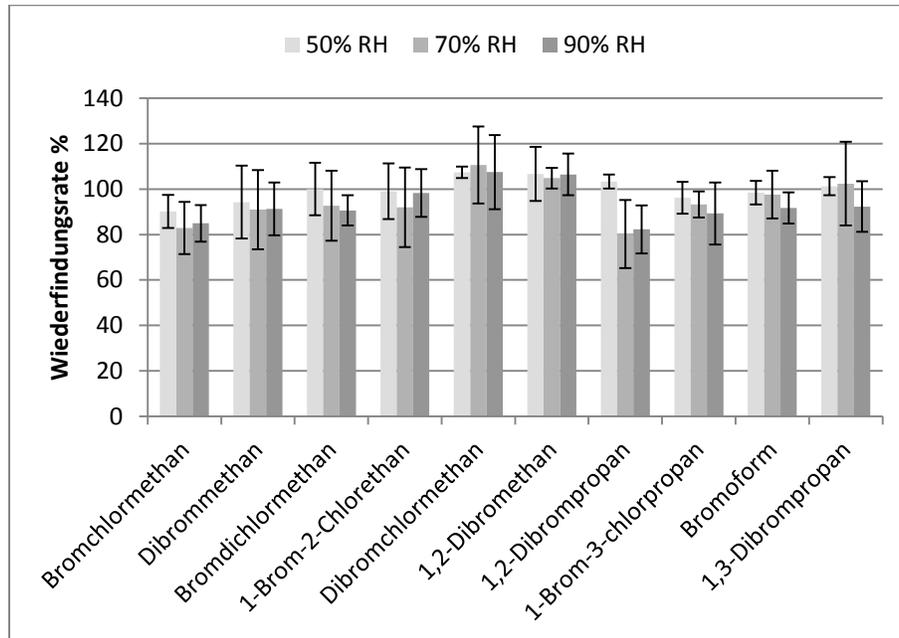


Abbildung 42: Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Bromalkane von der Luftfeuchte, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Triplikate

Die Ergebnisse der Messungen zeigen, dass der Einfluss der RH auf die Messung der Halogenalkane nur einen kleinen Einfluss hat, dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen von Wevill et al., in deren Studie war die Trocknung der Probeströme unerlässlich, da es sonst zu Problemen bei der Anreicherung und bei der Thermodesorption kam (Wevill und Carpenter, 2004). Eine Nafion-Membran wurde in der Studie zum Trocknen verwendet, das Funktionsprinzip dieser Filme ist die selektive Aufnahme von H₂O in das Membranmaterial (Pleil et al., 1987) aufgrund der hohen Polarität von Wasser. Ein Trocknungsschritt bietet die Möglichkeit der Artefaktbildung, vor allem wenn die Polarität der Halogenalkane bedacht wird. Wegen dieser möglichen Artefaktbildung und der hohen Wiederfindung auch ohne Trocknungsschritt wird in der Anwendung der Methode auf die Trocknung des Luftstroms verzichtet.

Bei allen Halogenalkanen wird deutlich, dass eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit zu einer schlechteren Reproduzierbarkeit führt. Dieses Verhalten zeigt sich in einer Vergrößerung der Standardabweichung, in Abbildung 41 und Abbildung 42. In der Praxis bedeutet dies, dass bei Messungen in Umgebungen mit hoher RH eine größerer Fehler in Kauf genommen werden muss (Feldkampanien in Irland und der Antarktis).

5.1.4.2 Einfluss der Lagerung auf die Wiederfindungsrate

Da nach der Probenahme, vor allem bei Schiffskampagnen, noch einige Monate vergehen bevor die Analyse der Proben erfolgt, wird der Einfluss der Lagerung auf die Wiederfindungsrate untersucht, hierbei werden Duplikate vermessen die, nach der Probenahme, einen Tag, sieben Tage, zwei Monate und sechs Monate im Kühlschrank lagern, dabei sind sie luft- und lichtdicht verschlossen und auf 6°C gekühlt, zusätzlich war eine Probe bei -20°C in der Tiefkühltruhe gelagert. Die gemittelte Wiederfindungsrate der Halogenalkane lag für die Lagerung im Kühlschrank bei 96%, 95%, 92% und 94 % für die vier unterschiedlichen Lagerzeiten, für die Probe aus der Tiefkühltruhe lag die mittlere Halogenalkan-Konzentration bei 93 %. Die Werte der Wiederfindung der einzelnen Halogenalkane ist in Tabelle 14 gegeben. Unter Berücksichtigung der zuvor bestimmten Reproduzierbarkeit (Abschnitt 5.1.3) von bis zu 15% kann keine signifikante Senkung der Wiederfindungsrate festgestellt werden somit ist die Lagerung der Adsorptionsröhrchen auch über einen Zeitraum von einigen Monaten im Kühlschrank oder der Tiefkühltruhe möglich.

Tabelle 14: Prozentuale Wiederfindung der Halogenalkane nach der Lagerung im Kühlschrank (3 - 5 °C) oder der Gefriertruhe *** (-18°C)

	1 Tag	7 Tage	2 Monate	6 Monate	2 Monate ***
Iodmethan	89 ± 8%	85 ± 12%	89 ± 8%	91 ± 12%	83 ± 15%
Iodethan	90 ± 11%	91 ± 9%	88 ± 14%	90 ± 13%	92 ± 11%
2-Iodpropan	99 ± 9%	94 ± 11%	96 ± 6%	96 ± 11%	87 ± 10%
Dibrommethan	92 ± 5%	88 ± 8%	91 ± 5%	96 ± 3%	93 ± 5%
1-Iodpropan	93 ± 8%	94 ± 6%	88 ± 12%	98 ± 8%	95 ± 12%
Bromdichlormethan	98 ± 3%	96 ± 6%	87 ± 11%	96 ± 5%	91 ± 6%
Iodchlormethan	90 ± 10%	94 ± 8%	95 ± 12%	91 ± 11%	91 ± 13%
1-Brom-2-chlorethan	101 ± 5%	98 ± 7%	95 ± 5%	99 ± 6%	89 ± 4%
2-Iodbutan	97 ± 15%	99 ± 11%	94 ± 9%	95 ± 14%	98 ± 11%
1-Iodisobutan	89 ± 11%	92 ± 12%	86 ± 11%	91 ± 9%	84 ± 13%
1-Iodbutan	99 ± 8%	88 ± 13%	99 ± 8%	94 ± 6%	92 ± 11%
Chlordibrommethan	100 ± 4%	96 ± 8%	92 ± 4%	94 ± 8%	99 ± 6%
1,2-Dibromethan	97 ± 6%	98 ± 6%	90 ± 10%	90 ± 6%	93 ± 4%
Iodbrommethan	93 ± 12%	96 ± 14%	91 ± 10%	90 ± 12%	96 ± 10%
1,2-Dibrompropan	101 ± 3%	96 ± 8%	95 ± 3%	98 ± 5%	99 ± 7%
1-Brom-3-chlorpropan	100 ± 5%	104 ± 5%	98 ± 6%	99 ± 7%	97 ± 9%
Bromoform	105 ± 8%	106 ± 4%	95 ± 8%	95 ± 6%	101 ± 4%
Diiodmethan	96 ± 4%	99 ± 4%	93 ± 4%	96 ± 3%	91 ± 7%
1,3-Dibrompropan	96 ± 3%	94 ± 6%	92 ± 5%	90 ± 8%	94 ± 6%

5.1.5 Das Durchbruchvolumen

Da die natürlichen Konzentrationen der Halogenalkane in den Realproben so gering sind, dass eine vollständige Besetzung der Adsorptionsplätze der Proberöhrchen unmöglich ist, ist die entscheidende Größe für die maximale Anreicherung auf den Adsorbentien das Durchbruchvolumen (DBV). Das DBV ist definiert als das Volumen des Trägergases welches den Analyten durch das Adsorbens spült. Für die Berechnung des DBV wurde eine indirekte Messung verwendet (Abschnitt 3.3.1) wobei geprüft wurde ob bei einem bestimmten Volumen mehr als 5% der Probe auf dem zweiten Röhrchen zu finden sind. Die Ergebnisse sind für die verschiedenen Komponenten in Tabelle 15 gegeben.

Tabelle 15: Prozentuale Wiederfindung der Halogenalkane auf dem 2ten Röhrchen im Test zum Durchbruchvolumen

Probenahmevermögen	6 L	10 L	12 L	15 L	20 L	25 L	DBV / L
Iodmethan	n.d.	n.d.	5.98%	8.74%	11.84%	15.38%	> 10
Iodethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.59%	7.98%	>15
2-Iodpropan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.30%	8.09%	>15
1-Iodpropan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.16%	6.98%	>15
Iodchlormethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.28%	>20
2-Iodbutan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.83%	>20
1-Iodisobutan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.74%	>20
1-Iodbutan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.88%	>20
Iodbrommethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25
Diiodmethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25
Brommethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.18%	7.53%	>15
Bromchlormethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.04%	7.98%	>15
Chloroform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.15%	8.11%	>15
Dibrommethane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.03%	>20
Bromdichlormethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.93%	>20
1-Brom-2-chlorethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.01%	>20
Dibromchlormethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.99%	>20
1,2-Dibromethan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.03%	>20
1,2-Dibrompropan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25
1-Brom-3-chlorpropan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25
Bromoform	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25
1,3-Dibrompropan	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	>25

n.d. = nicht detektiert, Wert unterhalb der Nachweisgrenze

Diese indirekte Methode zur Bestimmung des Durchbruchvolumens ist weniger akkurat als eine Echtzeit-Methode, bei welcher kontinuierlich die Konzentration der Komponenten hinter einem Adsorbentienröhrchen bestimmt wird. Die indirekte Methode ermöglicht dennoch die Abschätzung des SSV. Das sichere Volumen zur Probenahme wird für die verschiedenen

Halogenalkane durch die am schnellsten durchbrechende Verbindung bestimmt, also Iodmethan. Da Iodmethan bei 10 L noch nicht durchgebrochen ist kann dieses Volumen als sicheres Probenahmevervolumen angesehen werden. Das SSV von 10 L wurde für die verschiedenen Inkubationsexperimente (Mikro- und Makroalgen) und die Kammerexperimente eingehalten (zwischen 2,5 und 6,5 L). Bei den Feldmessungen in Irland war das Probenahmevervolumen im Durchschnitt mit 9 L ebenfalls unterhalb des SSV. Für die Antarktische Kampagne wurde das SSV deutlich überschritten. Da ein Ziel der Antarktischen Kampagne die Identifizierung neuer Verbindungen war, wurde ein Überschreiten des SSV in Kauf genommen um das Probenahmevervolumen zu erhöhen und eine höhere Anreicherung gerade der weniger flüchtigen Verbindungen zu erzielen.

Neben der Bestimmung des DBVs bei einem Probenahmefluss von 200 mL min^{-1} wurde mit Iodchlormethan als Beispielsubstanz, eine Versuchsreihe zur Abhängigkeit des DBVs vom Probenahmefluss untersucht, hierfür wurden je 20 L Probe genommen. Der Test wurde mit den Flüssen: 50 mL min^{-1} , 100 mL min^{-1} , 200 mL min^{-1} und 500 mL min^{-1} durchgeführt, dabei konnte kein signifikanter Einfluss auf das Durchbruchsvolumen gefunden werden.

5.1.6 Zusammenfassung der Methodenentwicklung

Für die Methodenentwicklung wurden Permeationsquellen zur Testgaserzeugung verwendet, da diese gerade bei den flüchtigen Halogenalkanen kleine und stabile Emissionsraten zeigen. Der Vergleich der beiden in der GC gängigen Ionisierungsformen EI und NCI zeigt, dass die Verwendung von letzterer die Nachweisgrenze im Mittel um eine Größenordnung verbessert. Als Adsorptionsröhrchen haben sich Zwei-Bett-Röhrchen, gefüllt mit Tenax und Carbotrap bewährt. Dieser Röhrchen-Typ zeigt in der Dreifachbestimmung für alle Analyten die kleinste Standardabweichung und damit die höchste Reproduzierbarkeit. Der Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Wiederfindung und die Reproduzierbarkeit zeigt sich als nicht signifikant. Daher wird auf die Trocknung der Probe vor der Probenahme verzichtet, um der Artefaktbildung durch die Trockenmaterialien vorzubeugen. Die Lagerung der Proben im Kühlschrank zeigt auch nach sechs Monaten keine signifikanten Verluste. Der letzte Schritt der Methodenentwicklung war die Bestimmung des sicheren Probenahmevervolumens, welches 10 L beträgt. Dieses Probenahmevervolumen konnte dann für die Anwendung der Methode eingehalten werden (außer bei der Feldmessung in der Antarktis).

5.2 Feldmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Messkampagnen durchgeführt. Die erste im Rahmen der Untersuchung von Halogenalkan Emissionen von Makroalgen an der irischen Westküste (Mace Head, Galway, Irland). Ziel dieser Kampagne war die Untersuchung von natürlichen Faktoren, welche die Emission von Halogenalkanen beeinflussen, hierzu gehört neben der Sonneneinstrahlung die Temperatur welche die Aktivität der Pflanzen erhöhen kann und damit auch die Emission von Halogenalkanen (Palmer *et al.*, 2005; Nightingale *et al.*, 1995; Klick, 1992). Neben diesen Faktoren haben auch der Ozonwert und die Gezeiten Einfluss auf die Emission der Halogenalkane, wobei durch einen erhöhten Ozonwert und eine lange Zeit der Trockenheit bei Ebbe sich die Emission von Iodalkanen verstärkt (Pedersen *et al.*, 1996, Carpenter *et al.*, 1999). Auch die einzelnen Algenarten emittieren unterschiedlich stark und in verschiedenen Emissionsmustern Halogenalkane (Gschwend *et al.*, 1985), sind die Pflanzen zusätzlich Stress durch Fraßfeinden ausgesetzt verstärkt sich die Emission ebenfalls (Baker *et al.*, 2001). Bei der Feldmessung in Irland gibt es viele Faktoren die Einfluss nehmen können auf die Emission der Halogenalkane.

Die zweite Messkampagne fand als Schiffskampagne im Amundsen-Meer der antarktischen See statt. Dabei sollte Einblick in die Quellen der relativ hohen Iodalkan- und Bromalkan-Emissionen im Frühling in der Antarktis gewonnen werden. Das Phänomen wurde schon mehrfach beobachtet, wobei es verschiedene Theorien über mögliche Quellen gibt. Eine mögliche Erklärung ist die Emission von Iodalkanen (Fogelquist und Tanhua, 1995) und Bromalkanen (Sturges *et al.*, 1992) durch die sogenannten Meereisalgen (Schall und Heumann, 1993), diese werden zwischen den Eiskristallen oder in Salzwasserkanälen zwischen den Kristallen gefunden. Eine weitere Erklärung können die in der Einleitung schon vorgestellten abiotischen Bildungsmechanismen an Oberflächen sein, wie Eis (Carpenter *et al.*, 2005) oder Schnee (Atkinson *et al.*, 2012).

5.2.1 Feldmessungen Kampagne 2009 Mace Head

Das mittlere Mischungsverhältnis der Iodalkane (Iodmethan, Iodbrommethan, Iodchlormethan und Diiodmethan), die in der Kampagne in Mace Head gemessen wurden, ist in Tabelle 16 aufgeführt. Die Ergebnisse werden als mittleres Mischungsverhältnis und als Bereich angegeben, wobei hier über alle Standorte gemittelt wurde. Die mittlere Konzentration liegt dabei zwischen 0,27 ppt für Diiodmethan und 7,07 ppt für Iodmethan. Der Vergleich mit zuvor durchgeführten Studien in Mace Head (Carpenter *et al.*, 2000, Carpenter *et al.*, 1999) zeigt das gleiche Muster der Emission (Iodmethan>Iodchlormethan>Iodbrommethan>Diiodmethan), die absoluten Mischungsverhältnisse sind jedoch leicht erhöht. Dies kann zum einen an der Art der Probenahme liegen, in dieser Studie wurde zwischen 30 und 50 cm über dem Boden und direkt im Algenfeld gemessen, in den Studien von Carpenter *et al.* wurden die Proben 2 m über dem Boden 100 m hinter der Hochwasserlinie genommen, das heißt deutlich weiter von den Algen entfernt. Außerdem wurden die Proben in der Nähe der Messstation Mace Head genommen, welche deutlich windexponierter liegt als die Messpunkte dieser Studie, beides ist eine Erklärung für die leicht höheren Messwerte der vorliegenden Studie im Vergleich zu denen von Carpenter *et al.* (Carpenter *et al.*, 1999).

Tabelle 16: Vergleich der Iodalkan-Konzentrationen von dieser Studie und von vorangegangenen in Mace Head, Irland

Komponente	Jahreszeit	Konzentration ppt,				Literatur
		Mittelwert	von	-	bis	
CH ₃ I	Frühling	0,43	0,12	-	1,47	(Carpenter <i>et al.</i> , 1999)
	Sommer	3,78	1,30	-	12,03	(Carpenter <i>et al.</i> , 2000)
	Herbst	7,07	1,67	-	33,02	diese Studie (2010)
CH ₂ ICl	Frühling	0,11	<0,02	-	0,21	(Carpenter <i>et al.</i> , 1999)
	Sommer	0,16	<0,02	-	0,05	(Carpenter <i>et al.</i> , 2000)
	Herbst	0,48	<0,02	-	0,98	diese Studie (2010)
CH ₂ IBr	Frühling	0,08	<0,02	-	0,21	(Carpenter <i>et al.</i> , 1999)
	Sommer	0,06	<0,02	-	0,50	(Carpenter <i>et al.</i> , 2000)
	Herbst	0,37	<0,05	-	0,89	diese Studie (2010)
CH ₂ I ₂	Frühling	0,05	<0,02	-	0,36	(Carpenter <i>et al.</i> , 1999)
	Sommer	0,10	<0,02	-	0,46	(Carpenter <i>et al.</i> , 2000)
	Herbst	0,27	< 0,12	-	0,78	diese Studie (2010)

Zur Untersuchung der Emissionsmuster der unterschiedlichen Algen werden die Emissionen der Standorte mit den dominanten Algenspezies *Fucus sp.* und *Laminaria sp.* gemittelt und aufgetragen, dies ist in Abbildung 43 gezeigt.

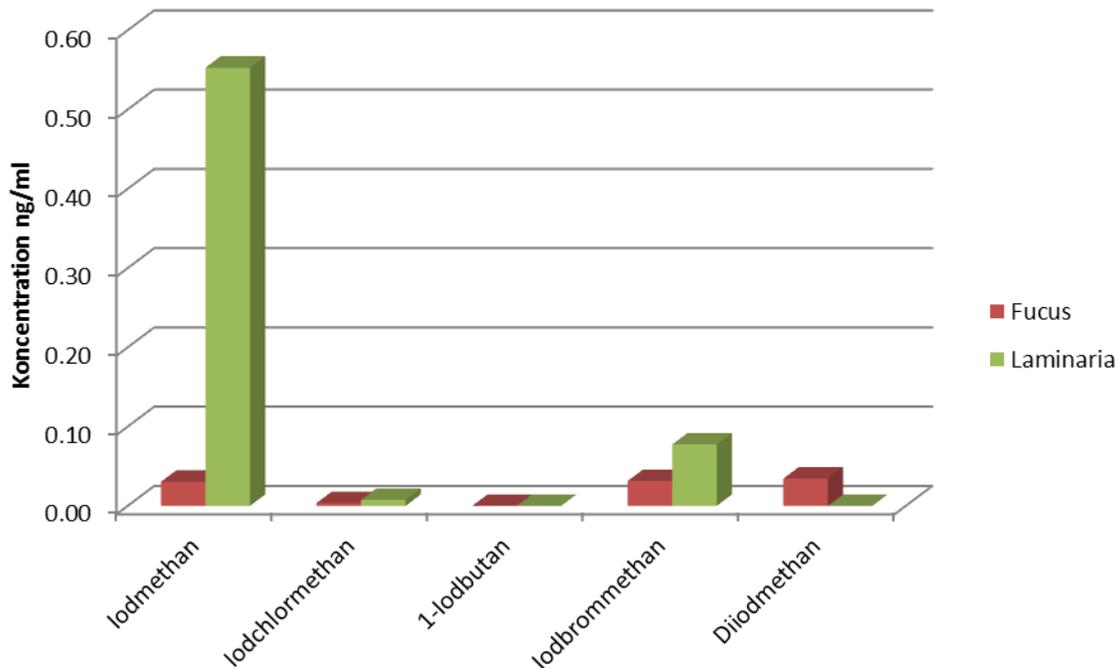


Abbildung 43: Iodalkan-Konzentration in Abhängigkeit von der Algen Gattung

Es wird deutlich, dass die Laminarien mehr Iodmethan, 1-Iodbutan, Iodbrommethan und Iodchlormethan emittieren als die verschiedenen Fucus Arten. Diiodmethan, das photolabilste der Iodalkane, dagegen wird stärker von den *Fucus sp* emittiert als von den Laminarien. Im Vergleich der vorliegenden Studie mit den Werten von Carpenter et al. fällt ebenfalls die geringe Emissionsrate von Diiodmethan der Laminarien auf (Carpenter et al., 2000). Im Vergleich werden in der vorliegenden Studie 0.3% der Summe der Iodalkane als Diiodmethan freigesetzt in der Carpenter Studie dagegen 58%. In der vorliegenden Studie ist die hauptsächliche Emissionsform der Iodalkane Iodmethan (87%) in der Studie von Carpenter et al. waren es nur 21%. Die Emission der Fucus sp. dagegen ist in beiden Studien vom Emissionsmuster sehr ähnlich: 30% bzw. 48% als Iodmethan, 31% bzw. 14% als Iodbrommethan und in beiden Fällen 34% als Diiodmethan. Beiden Studien liegen unterschiedliche Experimente zugrunde im Fall der vorliegenden Studie wurde eine Feldmessung durchgeführt und im Fall der Carpenter Studie wurden einzelne Algen unter Lichtausschluss inkubiert. Da in Feldmessungen die Photolyse des Diiodmethan nicht verhindert werden kann ist es verständlich, dass an den sonnigen Messtagen, an welchen die Laminarien zugänglich waren, Diiodmethan deutlich stärker abgebaut wurde als an den eher trüben Tagen der Fucus sp. Messungen.

Zur Messung des Einflusses der Tide wurde an einem Standort bei verschiedenen Tidehöhen gemessen, die Ergebnisse sind in Abbildung 44 gezeigt. Es wurden je 3 Messungen für ablaufendes und auflaufendes Wasser gemittelt, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung. Die Messungen der drei gezeigten Iodalkane unterscheiden sich stark,

während die Höhe der Tide keinen Einfluss auf die Iodchlormethan-Konzentration hat, ist bei Iodbrommethan ein leichtes, wenn auch nicht signifikantes Absinken der Konzentration bei Flut zu beobachten. Die Iodmethan-Konzentration dagegen zeigt eine starke Abhängigkeit von der Tide.

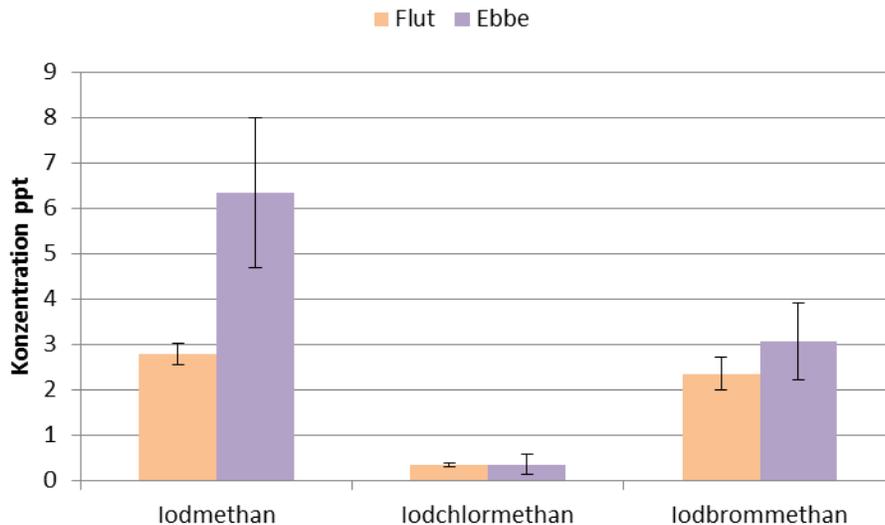


Abbildung 44: Konzentration der verschiedenen Iodalkane in Abhängigkeit von Ebbe und Flut

Die Abhängigkeit der Iodalkan-Konzentration von der Tide ist gut mit den jeweiligen atmosphärischen Lebenszeiten zu erklären. Die photolytische Lebenszeit von Iodchlormethan liegt mit 3.6 min deutlich unterhalb der Zeitskala der Ebbe, daher kommt es nicht zu einer Anreicherung dieser Verbindung in der Atmosphäre über dem Algenfeld. Die photolytische Lebenszeit von Iodmethan liegt mit 2-6 Tagen deutlich über der Zeitskala der Tide (6 h), daher kann sich Iodmethan während der Ebbe in der Luft direkt über dem Algenfeld anreichern. Die Theorie der Photolyse wird unterstützt von Carpenter et al., die in einem Feldexperiment die Tideabhängigkeit der Iodalkan-Konzentration nur nachts messen konnten, da tagsüber ein Großteil der Analyten durch solare Photolyse verloren ging (Carpenter *et al.*, 1999).

Die Abhängigkeit der Iodalkanemission von weiteren Faktoren konnte mit dem vorhandenen Datensatz nicht untersucht werden. Neben der Tide und der Algenart nehmen viele weitere Faktoren, wie Wind, Sonneneinstrahlung und Ozonkonzentration Einfluss auf die Emission der Iodalkane. So sind weitere Untersuchungen nötig, um eine Aussagen über die Emissionsstärke verschiedener Algen zu treffen. Um die Abhängigkeit der Emission von der Ozonkonzentration und der zeitlichen Verlauf der Emission zu analysieren sind Inkubationsexperimenten unerlässlich, da in diesen Experimenten gezielt ein Faktor verändert werden kann und die Emission somit systematischer untersucht wird.

5.2.2 Feldmessungen Kampagne 2011 Amundsen-Meer (Antarktis)

In dieser Kampagne sollte untersucht werden ob Iodalkane und Bromalkane nachgewiesen werden können und welche meteorologischen Faktoren Einfluss auf die atmosphärische Konzentration haben. Die Ergebnisse der Halogenalkanmessungen sind in Abbildung 45 als Mischungsverhältnisse an den verschiedenen Messtagen gezeigt.

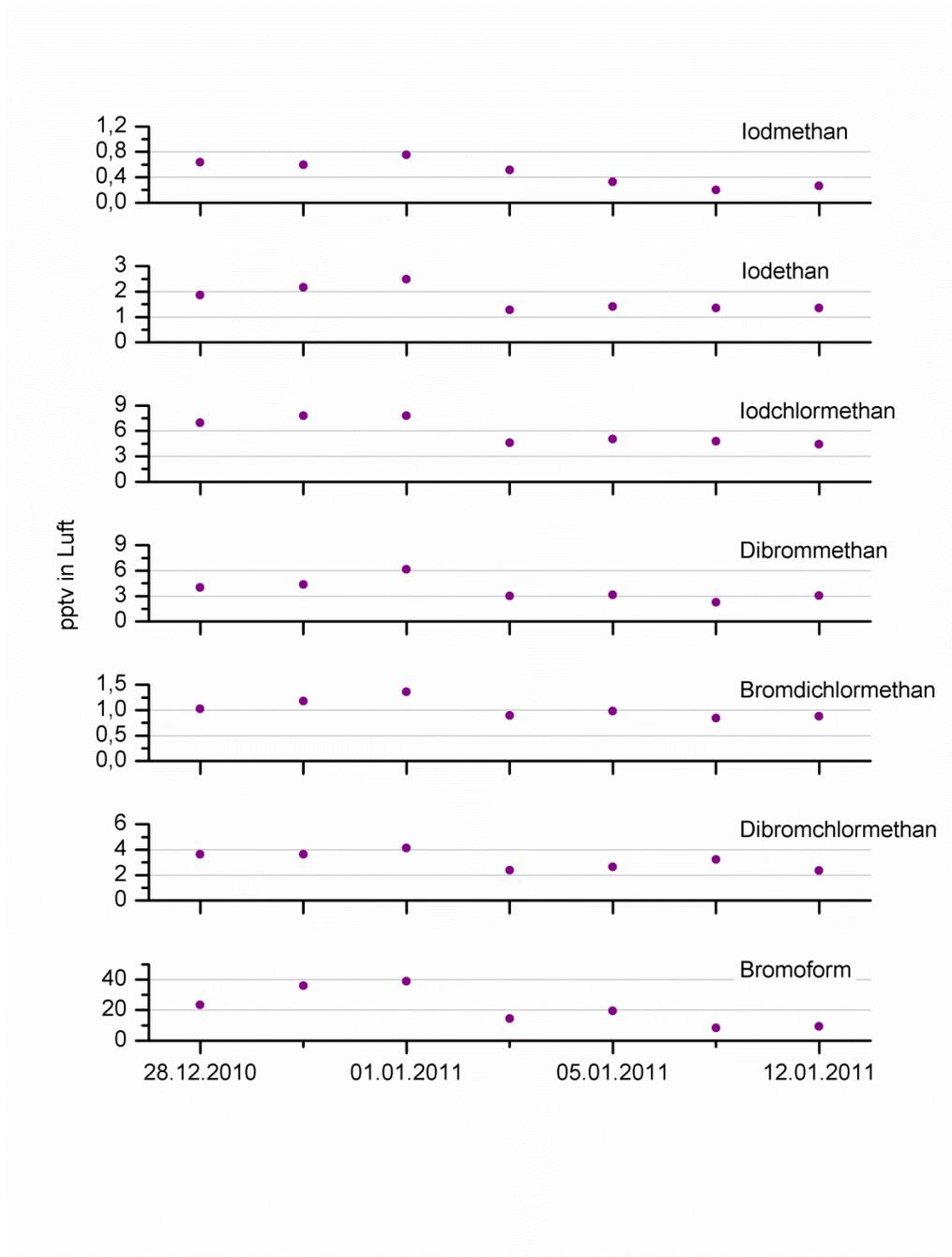


Abbildung 45: Mischungsverhältnisse der Halogenalkane in Luft auf der Antarktischen Schiffskampagne zwischen dem 28.12.2010 und dem 21.1.2011

An den sieben Tagen der Messkampagne, an welchen mit Adsorptionsröhrchen Proben genommen wurde, wurden Iodmethan, Iodethan und Iodchlormethan mit mittleren Mischungsverhältnissen von je 0.59 ppt, 1,77 ppt und 5.92 ppt gemessen. Am 1.1.2011 konnte auch das Mischungsverhältnis von Diiodmethan von 0.02 ppt gemessen werden. Neben den Iodalkanen wurden auch Dibrommethan, Bromdichlormethan, Dibromchlormethan und Bromoform mit mittleren Mischungsverhältnissen von je 3.71 ppt, 1.02 ppt, 3.14 ppt und 21.81 ppt gemessen. Diese Ergebnisse sind Vergleichbar mit den Messungen von Atkinson et al. aus dem Weddell Meer. Die Ergebnisse der Untersuchung dort waren mittleren Mischungsverhältnisse der Iodalkane im Bereich von 0.1 ppt (Iodmethan) bis 31 ppt (Iodethan) und mittleren Mischungsverhältnisse der Bromalkane zwischen 22 ppt (Dibrommethan) und 270 ppt (Bromoform) (Atkinson *et al.*, 2012).

Die biogene Bildung der Halogenalkane ist eng mit der Aktivität von Mikro- und Makroalgen und damit mit der Photosynthese Rate verknüpft (Abrahamsson *et al.*, 2004). In polaren Gebieten wird dabei von der Bildung durch sogenannte Eisalgen ausgegangen (Sturges *et al.*, 1992), welche im Wasser unter der gefrorenen Eisschicht wachsen. Dieser Zusammenhang kann geprüft werden durch eine Korrelation zwischen dem chl α -Konzentration und der Halogenalkanemission an den verschiedenen Messtagen. Die Daten zeigen keinerlei Korrelation zwischen der Halogenalkan und chl α -Konzentration. Diese fehlende Korrelation wurde auch von Mattson et al. in ihren Messkampagnen im Amundsen-Meer bestätigt (Mattson *et al.*, 2012), wobei hierbei die Konzentration im Meerwasser selbst bestimmt wurde. In dieser Studie konnte gezeigt werden, dass eine Verbindung der Halogenalkan-Konzentration und der Anwesenheit von Eis besteht, dabei gehen die Forscher davon aus, dass die unter der Eisfläche durch Eisalgen gebildeten Halogenalkane durch Luftkanäle im Eis an die Oberfläche wandern und daher das Oberflächenwasser in der Nähe von Eis höhere Halogenalkan-Konzentrationen aufweist. Die Bildung der Halogenalkane in Abhängigkeit von Wind über Eisflächen konnte auch von Carpenter et al. bestätigt werden, dabei wird von der abiotischen Bildung der Halogenalkane in dem Quasi-Flüssigkeitsfilm über ausgedehnten Eisflächen ausgegangen (Carpenter *et al.*, 2005).

Die Konzentration der Iodalkane in Abhängigkeit zu der Konzentration der Bromalkane zeigt in den vorliegenden Proben aus dem Amundsen-Meer eine gute Korrelation, daraus folgt, dass eine gemeinsame Quelle sehr wahrscheinlich ist (Abbildung 46). Eine ähnlicher Verlauf der Iod- und Bromalkane ist auch bei Atkinson et al. zu beobachten (Atkinson *et al.*, 2012). Als Quelle der Halogenalkane kommen biotische und abiotische Quellen in Betracht. Um die mögliche Quelle weiter einzugrenzen wurde die Summe der Halogenalkane unter Berücksichtigung der Richtung der Rückwärtstrajektorien betrachtet, um somit auf die geographische Ursprungsregion der Halogenalkane zu schließen. Die berechneten Rückwärtstrajektorien sind im Anhang in Abbildung 72 gezeigt. In Abbildung 47 ist die Konzentration der Halogenalkane gegen die Richtung der Trajektorein aufgetragen. Da die Werte mit nach Osten führenden

Rückwärtstrajektorie signifikant höher sind als der Rest, liegt die Vermutung nahe, dass die Quelle der Halogenalkane im Osten liegt.

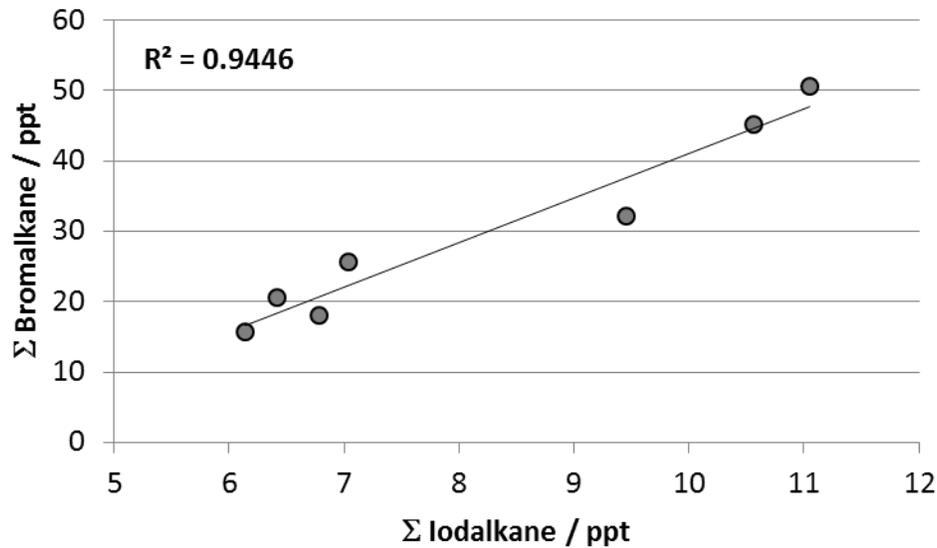


Abbildung 46: Korrelation der Summe der Iodalkane mit der Summe der Bromalkane für die Messungen aus dem Amundsen-Meer

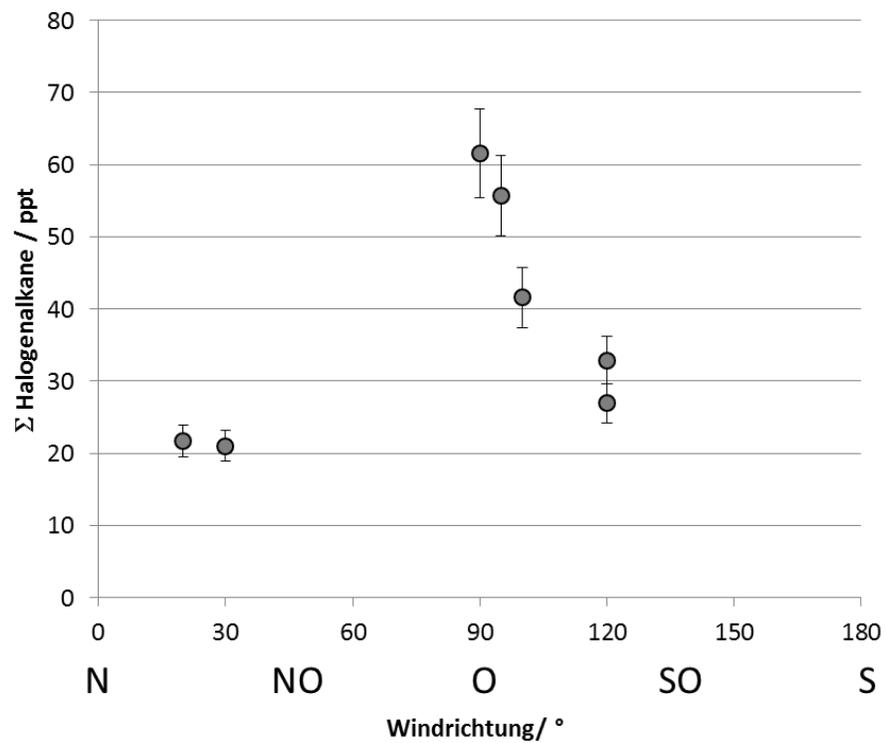


Abbildung 47: Abhängigkeit der Summe der Halogenalkane von der Richtung der Rückwärtstrajektorie (Windrichtung)

Zieht man eine Karte des Meereises der Antarktis zum Zeitpunkt der Probenahme zu Rate (Abbildung 48) wird klar, dass im Osten ein Gebiet mit viel Meereis liegt. In Übereinstimmung mit Mattson et al und Carpenter et al. kann also davon ausgegangen werden, dass die Quelle der Halogenalkane im Meereis liegt. Die Einschätzung ob diese Quelle biotisch oder abiotisch ist kann mit den vorliegenden Daten nicht erfolgen, da weder Daten über die Konzentration der Eisalgen unter der Eisoberfläche vorliegen, noch über die Konzentration der anorganischen Vorläufer (Bromit, Iodid, Iodat).

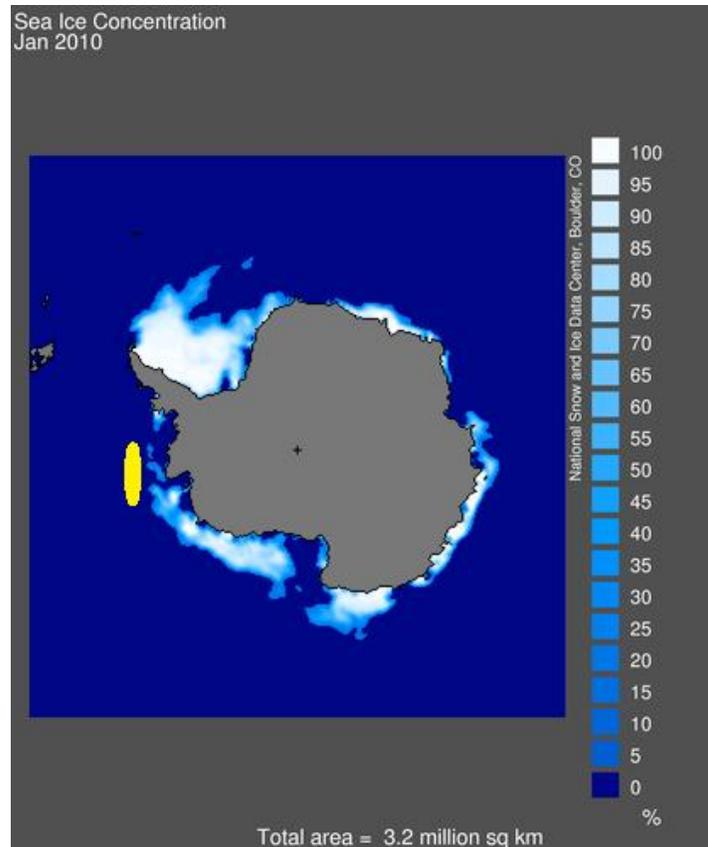


Abbildung 48: Karte der Meereiskonzentration (in weiß ist die höchste Konzentration des Meereises gezeigt) der Antarktis im Januar 2010 des National Snow and Ice Data Center der University of Colorado, Boulder, Stand 12.12.2012 http://nsidc.org/data/seaice_index/archives/image_select.html

5.3 Biotische Quellen

Um den Emissionsverlauf und die Abhängigkeit der Emission der Iodalkane aus Makroalgen zu untersuchen sind Experimente im Feld ungeeignet, daher werden zu diesem Zweck Kammerexperimente durchgeführt. Kammerexperiment bedeutet in diesem Fall, dass je eine Algenpflanze in ein Glasgefäß eingebracht wird und von Luft umströmt wird. Dieses Experiment beruht auf der Beobachtung, dass während der Ebbe die Algenpflanzen direkt der Atmosphäre ausgesetzt sind. Im Fokus der Kammerexperimente liegen dabei zum einen die Untersuchungen des zeitlichen Emissionsverlaufs und zum anderen die Ozonabhängigkeit der Emission. Die Experimente gliedern sich in zwei Teile, zuerst werden Kammerexperimente in Mainz im Labor durchgeführt. Diese Experimente zeigen zwar repräsentativ den Emissionsverlauf, jedoch ist zur Untersuchung der Ozonabhängigkeit eine Messreihe direkt vor Ort auf der Insel Helgoland notwendig.

Neben den Makroalgen werden auch Mikroalgen untersucht. In Kammerexperimenten werden Reinkulturen und sogenannte Netzproben untersucht. Da für verschiedene Mikroalgen eine Freisetzung von Iodid in das umgebende Meerwasser bekannt ist (Bluhm *et al.*, 2010), wird angenommen dass durch die Oxidation mit Ozon I_2 gebildet wird. I_2 kann mit organischen Verbindungen, die im Meerwasser oder dem Nährmedium gelöst sind, zu iodorganische Verbindungen reagieren. Die Untersuchung der Mikroalgen umfasst daher neben der Messung der Halogenalkane die Messung des elementaren Iods, mittels der Denuder-Technik und der Messung des im Meerwasser gelösten Iodid und Iodat (Abschnitt 3.2.4). Die Experimente mit Mikroalgen finden in den Gastlaboren der biologischen Anstalt Helgoland (BAH) und des Alfred Wegener Instituts Sylt (AWI) statt, in beiden Instituten wurden zuvor die Reinkulturen gezüchtet und vor Ort Netzproben genommen.

5.3.1 Kammerexperimente Makroalgen Mainz

Im Blickpunkt der Kammerexperimente in Mainz liegt neben dem zeitlichen Emissionsverlauf der Halogenalkane und des Iods aus Makroalgen bei Trockenheit, die mögliche Abhängigkeit der Emission der flüchtigen Iod-Spezies von den vorliegenden Ozonwerten. Der Aufbau der Experimente ist in Absatz 3.5.1 beschrieben, neben der Probenahme auf Adsorptionsröhrchen wurde gleichzeitig die online Messung von I_2 durch die Methode von Kundel *et al.* durchgeführt ((Kundel *et al.*, 2012a) und die Probenahme mittels Denudern (Absatz 3.2.4). Der zeitliche Verlauf der Emission wurde durch eine kurze Probenahme von nur 10 min bei 200 mL/min untersucht. In den Experimenten zur Ozonabhängigkeit werden die Algen verschiedenen Ozonkonzentrationen ausgesetzt: 0 ppb, 50 ppb, 100 ppb und 150 ppb.

5.3.1.1 Emissionsverlauf

Die Emissionsrate der *L. Saccharina* wird nach Formel 56 berechnet mit einer Probenahmezeit von 10 min und dem Nassgewicht der Alge von 74 g.

$$E = \frac{A}{\bar{f}/F t m} \quad (56)$$

E = Emissionsrate [$\text{ng min}^{-1} \text{g}^{-1}$], A = Analytmasse auf dem Röhrchen,

t = Probenahmezeit [min], f = Probenahmefluss [mL min^{-1}],

F = Fluss in die Kammer [mL min^{-1}], m = Nassgewicht der Alge [g]

Die Emissionsrate der Laminaria ist für 50 ppb Ozon in Abbildung 49 gezeigt. Für Iodmethan und Chloriodmethan sind keine signifikanten Änderungen in der Emissionsrate während des Experiments zu beobachten. Die Emissionsrate von Bromiodmethan erreicht nach 40-50 min ein lokales Maximum und sinkt nach 60 min wieder auf den zuvor gemessenen Wert ab, dieser kurze Anstieg ist aber im Vergleich zur Standardabweichung der Replikatmessung, repräsentiert durch die Fehlerbalken, zu vernachlässigen.

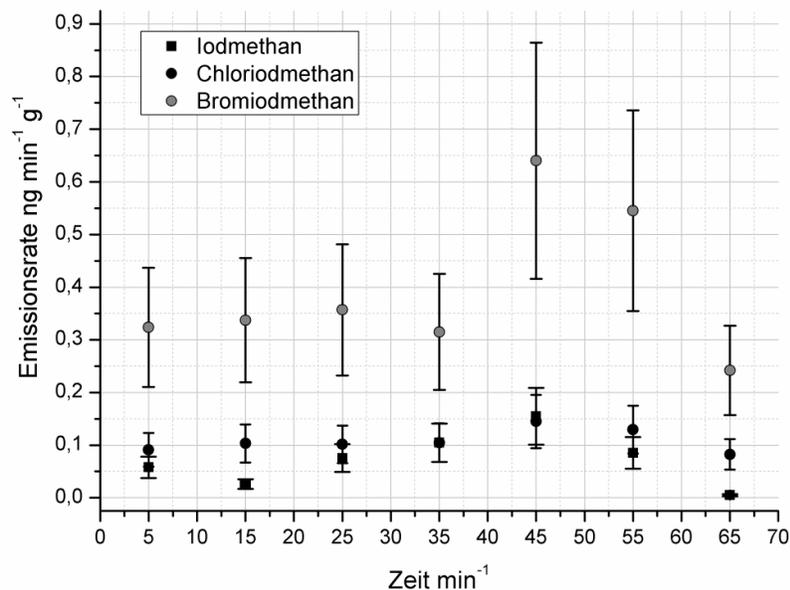


Abbildung 49: Emissionsrate der Iodalkane in Abhängigkeit von der Zeit für *L. Saccharina*, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Duplikate.

Die Emissionsrate des elementaren Iods und der Summe der Iodalkane ist in Abbildung 50 gezeigt. Im Vergleich der beiden Emissionsraten wird deutlich, dass zum einen die Emissionsrate des I_2 bis zu einer Größenordnung größer als die der Iodalkane und zum anderen dass die

Emissionsrate bei I_2 einem starken zeitlichen Trend folgt. Die I_2 -Emissionsrate fällt nach dem Beginn des Experiments stetig ab. Die Emissionsrate der Iodalkane zeigt keine zeitliche Änderung. Diese Ergebnisse stimmen überein mit den Messungen von Saiz-Lopez et al. und Huang et al. die ebenfalls eine deutlich höhere Emission von elementarem Iod im Vergleich zu den Halogenalkanen zeigen (Saiz-Lopez und Plane, 2004, Huang *et al.*, 2010).

Die Emissionsrate der Iodalkane zeigt auch in den Experimenten bei 0 ppb, 100 ppb und 150 ppb Ozon keine signifikante zeitliche Änderung. Für die Experimente zur Ozonabhängigkeit der Emission werden daher für die weiteren Algenarten nur noch zwei Proben pro Messung genommen und auf die höhere Zeitauflösung der zehn-Minuten Messung, zugunsten des deutlich geringeren experimentellen Aufwands, verzichtet.

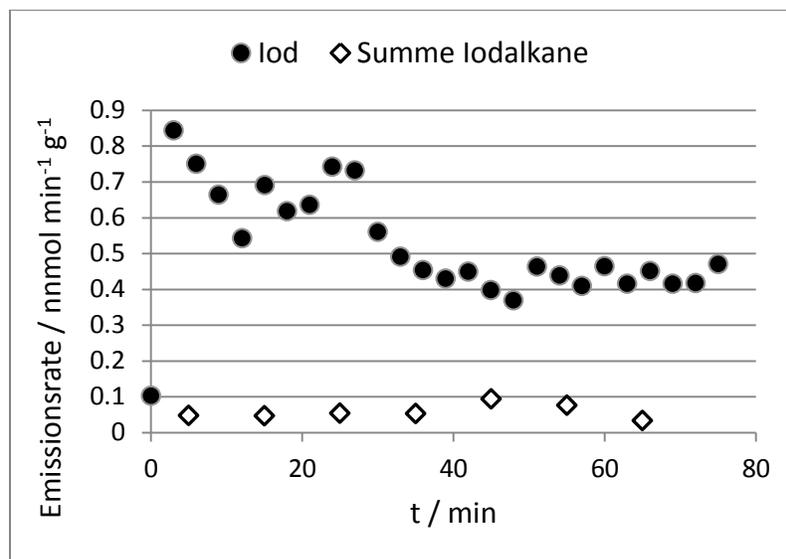


Abbildung 50: Emissionsrate von Iod und der den Halogenalkanen

5.3.1.2 Ozonabhängigkeit der Emission der Halogenalkane

Zur Untersuchung der Emission der Halogenalkane von verschiedenen Makroalgen bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen, werden folgende Algen untersucht: *L. Hyperborea*, *F. Serratus* und *A. Nodosum*. Die Ergebnisse der Messungen von 50 ppb und 100 ppb sind in Abbildung 51 gezeigt.

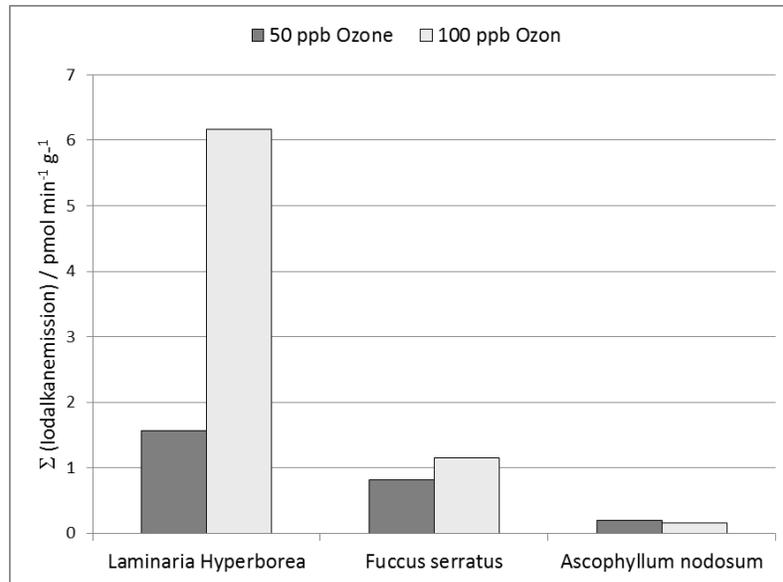


Abbildung 51: Emissionsrate der Iodalkane in Abhängigkeit von der Algengart und der Ozonkonzentration in der Messkammer

A. *Nodosum* zeigt die geringste Emissionsrate der Iodalkane und zusätzlich keine Abhängigkeit der Emissionsrate von der Ozonkonzentration. Die Emissionsrate von *L. Hyperborea* ist am höchsten gefolgt von *F. Serratus*, beide Braunalgen zeigen eine erhöhte Emissionsrate bei erhöhten Ozonkonzentrationen. Diese Ergebnisse decken sich mit den Beobachtungen von Palmer et al., die in einer Studie die Auswirkung verschiedener oxidativer Stressfaktoren, wie H_2O_2 , Oligoguluronate und Ozon untersuchten und eine signifikante Erhöhung der Iodalkane zeigen konnten (Palmer et al., 2005). Die erhöhte Emissionsrate der Iodalkane bei höheren Ozonkonzentrationen bestätigt die Vermutung, dass die Iodalkane als Nebenprodukt der Detoxifizierung oxidativer Verbindungen entstehen.

Die Untersuchung zur Abhängigkeit der Emissionsrate von der Ozonkonzentration ist ein wichtiger Schritt in der Aufklärung der Frage: Warum emittieren Algen Iodalkane/Halogenalkane? Wie in der Einleitung in Abschnitt 1.1.1.2 gezeigt sind die unterschiedlichen Bildungswege der Iodalkane in den Algen weitgehend aufgeklärt, der eigentliche Grund für die Emission der Halogenalkane hingegen ist noch nicht klar. Zwei Möglichkeiten werden in der Literatur diskutiert (Malin et al., 2001), zum einen die Freisetzung der Halogenalkane als Teil eines chemischen Abwehrsystems der Pflanze gegen verschiedene Feinde (Epiphyten, Bakterien,) (La Barre et al., 2010) und zum zweiten die Freisetzung der Iodalkane als Nebenprodukte bei den Reaktionen zur Vernichtung reaktiver Sauerstoffspezies in der Pflanzenzelle (Palmer et al., 2005, Gall; Erwan et al., 2005). Die Ergebnisse der Iodalkanemission von *L. Hyperborea* und *F. Serratus* lassen auf die Nebenproduktion der Iodalkane bei der Reaktion oxidativer Spezies im Pflanzengewebe schließen, da bei einer Erhöhung der Ozonkonzentration, die reaktiven Sauerstoffspezies im Pflanzengewebe erhöht

werden und durch vermehrte Reaktion mittels Haloperoxidase auch mehr Iodalkane gebildet werden.

Bei den Versuchen in Mainz sind verschiedene Probleme aufgetreten, welche die Aussagekraft der Experimente einschränken. Der Transport stellt sich als problematisch heraus, so haben sich die *L. Hyperborea* Pflanzen während des Transports so zersetzt, dass starke Schleimbildung der Pflanzen und übler Fäulnisgeruch wahrzunehmen waren. In Versuchen zur Emission des Iods kann dabei auch eine sehr starke Emission festgestellt werden, die auf eine bereits stattgefundenen Zellzerstörung schließen lässt. Daneben ist die Lagerung in dem Meerwasseraquarium problematisch, so kann in zwei Experimenten, die mit der Rotalgenart *C. Crispus* durchgeführt wurden, gezeigt werden dass die Experimente mit der gleichen Probe am nächsten Tag eine deutlich geringere Emissionsrate zeigen. Aus den Problemen die sich aus dem Transport und der Lagerung in Mainz ergaben bot sich eine Kooperation mit der BAH unter der Schirmherrschaft des AWI an um in einer Kampagne auf der Insel Helgoland als Gastwissenschaftler die Algen direkt und frisch zu vermessen.

5.3.2 Makroalgen Experimente Helgoland

Zur Untersuchung der Iodalkanemission verschiedener Makroalgen und dem Einfluss der Ozonkonzentration auf diese Emission fand auf Helgoland eine Messkampagne statt, bei welcher die verschiedenen Algenarten, *L. Saccharina*, *L. Digitata*, *L. Hyperborea*, *A. Nodosum*, *F. Vesiculosus*, *F. Serratus*, *C. Crispus* und *D. Sanguinea*, im Helgoländer Felswatt frisch gesammelt und im Anschluss in einem der Gastlabore der BAH inkubiert werden konnten. Die Messkampagne auf Helgoland fand in Kooperation mit Michael Kundel statt, welcher die online Messung des I_2 durchführte und die Bestimmung des Gesamtiodgehalts mittels ICP-MS mit Jan Petersen koordinierte (Kundel *et al.*, 2012b). Die Messung der Halogenalkane fand im Rahmen dieser Arbeit statt und soll hier detailliert betrachtet werden. Dabei soll vor allem auf folgende drei Punkte eingegangen werden:

1. Emissionsmuster der Halogenalkane für die verschiedenen Algenarten
2. Gibt es eine Korrelation zwischen Halogenalkanemission und Gesamtiodgehalt/emittiertem I_2
3. Ist die Emission der Iodalkane ozonabhängig

5.3.2.1 Emissionsmuster der Halogenalkane

Die Emissionsraten der Halogenalkane für die Messung bei 50 ppb sind im Anhang in Tabelle 27 gegeben, berechnet pro Stunde und normiert auf das Frischgewicht (FW, fresh weight) der Algen. Die aus den Emissionsraten berechneten Emissionsmuster sind für die verschiedenen Algenarten in Abbildung 52 gezeigt. Die Muster der einzelnen Arten variieren, wobei für alle Arten Bromoform die höchste Emissionsrate zeigt mit 61% bis 82% Anteil an der Gesamtemission der Halogenalkane. Die Summe der Iodalkane liefert nur einen kleinen Beitrag zur Gesamtemission der Halogenalkane (2.2% - 13.2%), jedoch sind gerade die Iodalkane von besonderem atmosphärischen Interesse, da nur sie Vorläufer der Partikelbildung sind (Abschnitt 1.1.4.3). Der Fokus dieser Arbeit liegt daher auf den iodhaltigen Alkanen.

Die Laminarien, *L. Digitata*, *L. Saccharina* und *L. Hyperborea*, emittieren den größten Anteil der Iodverbindungen von allen gemessenen Algenarten, mit je 10.2%, 7.5% und 13.1% Iodverbindungen im Verhältnis zu allen gemessenen Halogenverbindungen. Dabei sind die häufigsten Verbindungen Iodmethan und Diiodmethan mit im Mittel je 3.0% und 3.5%. *A. Nodosum* ist ebenfalls ein guter Emittierer für Iodalkane mit 9.5% Iodverbindungen, wobei die absolute Emission der Iodalkane hier deutlich geringer ist als bei den Laminarien, nur $1.0 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Vergleich man diese Emissionsrate mit den Emissionsraten der *L. Digitata*, *L. Saccharina* und *L. Hyperborea* mit $7.98 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$, $5.40 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und $13.91 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ wird deutlich, dass *A. Nodosum* nur eine untergeordnete Rolle in der Iodalkanemission spielt. Die beiden Fucus-Arten, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus* emittieren ebenfalls deutlich weniger Iodalkane als die Laminarien, 5.6% und 3.9% Iodalkane im Verhältnis zu den Halogenalkanen beziehungsweise $0.42 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ und $0.15 \text{ pmol h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ Iodalkane. Alle bisher genannten Algen (Braunalgen) emittieren zu einem relativ großen Anteil Diiodmethan, 23% - 56%. Dieses Verhalten unterstützt die These, dass Diiodmethan der vorherrschende organische Vorläufer von Iod Atomen in den Regionen ist, in welchen Braunalgen die dominierende Spezies sind (Carpenter *et al.*, 2000). Die beiden Rotalgen *C. Crispus* und *D. Sanguinea* emittieren nur zu einem geringen Anteil Iodalkane 2.9% bzw. 2.23%. Auffällig bei den Rotalgen ist, dass die Emission der Iodalkane fast ausschließlich durch Iodmethan erfolgt, die mehrfachhalogenierten Iodverbindungen werden nur zu einem sehr kleinen Prozentteil gebildet.

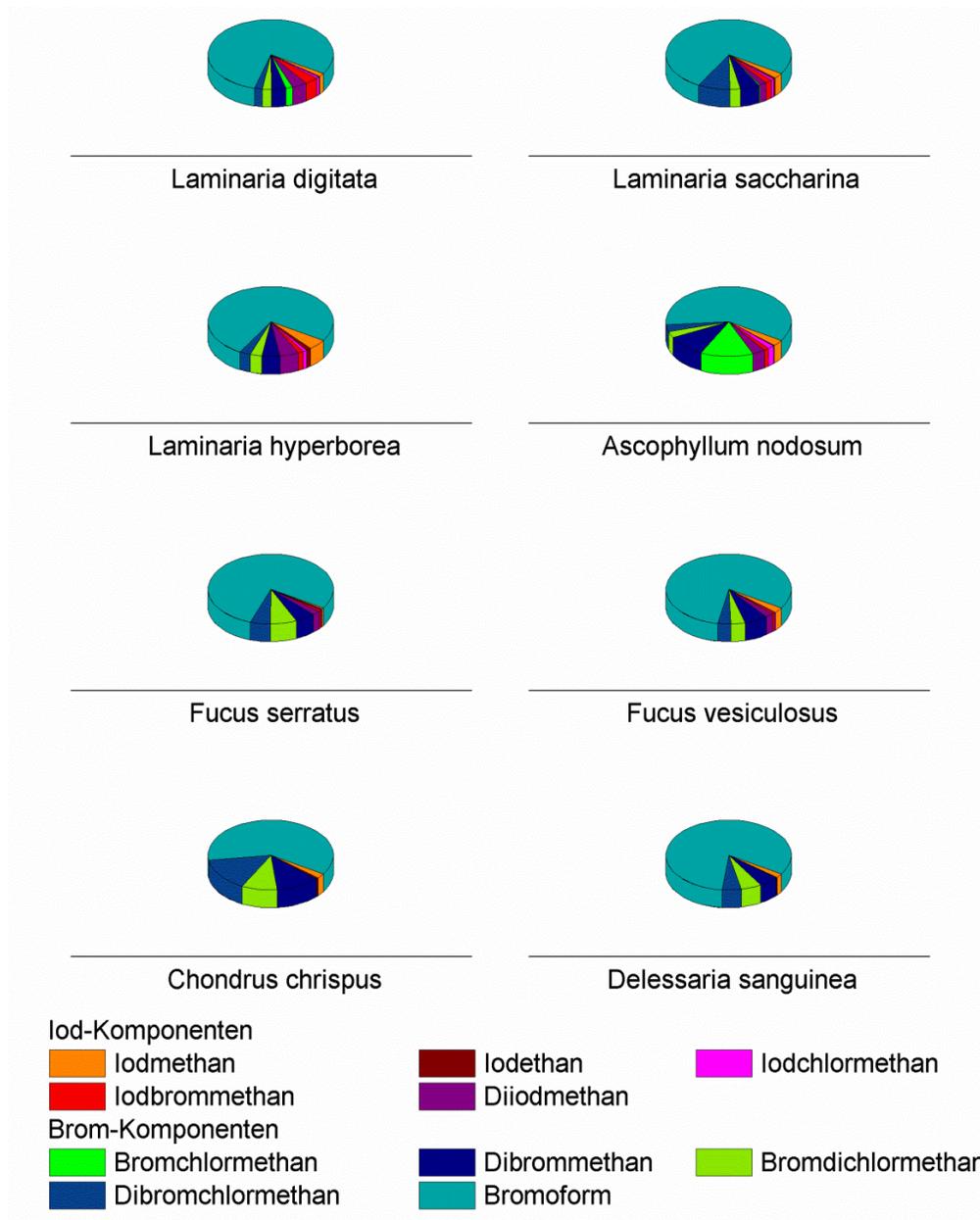


Abbildung 52: Emissionsmuster der Halogenalkane für die verschiedenen Algenspezies

Die Emissionsmuster der Iodalkane sind speziesspezifisch, eine Beobachtung die Carpenter et al. ebenfalls gemacht haben (Carpenter *et al.*, 2000). Auch die Emissionsraten der verschiedenen Algenarten sind vergleichbar mit Literaturdaten von Carpenter et al und Baker et al (Carpenter *et al.*, 2000, Baker *et al.*, 2001). Bei dem Literaturvergleich ist darauf zu achten, dass alle Experimente in dieser Arbeit im Dunkeln durchgeführt wurden, die Ergebnisse der erwähnten Studien hingegen wurden bei verschiedenen Lichteinflüssen durchgeführt, dieser experimentelle Unterschied beeinflusst möglicherweise die Emissionsrate der Iodalkane (Carpenter *et al.*, 2000).

5.3.2.2 Korrelation der Halogenalkanemission mit dem Gesamtiodgehalt

Der Gesamtiodgehalt wird mit einer ICP-MS Methode aus einem Mikrowellenextrakt bestimmt (Kundel *et al.*, 2012b) und auf das Trockengewicht, nach dem Gefriertrocknen, bezogen. Der Iodgehalt variiert für die verschiedenen Algenarten zwischen 110 - 1946 $\mu\text{g g}^{-1}$. Wie bei den Iodalkanen haben die Laminarien den höchsten Iodgehalt und nehmen in der Reihe *L. Hyperborea* > *L. Digitata* > *L. Saccharina* ab. Im Vergleich zu den Laminarien mit durchschnittlich 1704 $\mu\text{g gDW}^{-1}$ liegt der Iodgehalt der übrigen Braunalgen (*A. Nodosum*, *F. Serratus* und *F. Vesiculosus*) deutlich niedriger, noch niedriger ist der Iodgehalt der beiden Rotalgen *C. Crispus* und *D. Sanguinea*. Vergleicht man innerhalb der Braunalgen den Iodgehalt mit der Lage des Habitats der unterschiedlichen Arten (die Laminarien wachsen im Helgoländer Felswatt ausschließlich im Sublitoral, die Fucus-Arten und *A. Nodosum* wachsen im Eulitoral) wird deutlich dass die Algen die tiefer in der litoralen Zone wachsen einen höheren Iodgehalt besitzen. Dass die Laminarien sehr gute Iodspeicher sind, ist in der Literatur bekannt (Küpper *et al.*, 2008, Teas J. *et al.*, 2004). Außerdem verfügen die Laminarien als einzige über die Vanadium-Iodperoxidase, welche selektiv Iodid in I_2 oder Iodalkane überführt (Colin *et al.*, 2005). Noch weniger erstaunen die hohen Iodgehalte der Laminarien bedenkt man die Entdeckung des Elements Iod aus der Asche dieser Algen durch Bernhard Courtois 1811 (Swain P.A.).

Tabelle 17: Iodgehalt der verwendeten Algenarten in den Versuchen auf Helgoland

Algengart	Gesamtiod $\mu\text{g gDw}^{-1}$
<i>L. Digitata</i> (n=10)	1886±544
<i>L. Hyperborea</i> (n=2)	1946±914
<i>L. Saccharina</i> (n=3)	1281±206
<i>A. Nodosum</i> (n=3)	553±186
<i>F. Serratus</i> (n=3)	365±31
<i>F. Vesiculosus</i> (n=3)	494±175
<i>C. Crispus</i> (n=2)	271±77
<i>D. Sanguinea</i> (n=2)	110±17

Da die Messungen des Gesamtiodgehalts auf das Trockengewicht der Algen normiert sind (DW, dry weight) und die Emission der Halogenalkane auf das Frischgewicht, wird zur Bestimmung der Korrelation die Iodalkanemission auf das Trockengewicht umgerechnet und die Emission der Iodalkane aufsummiert. In Abbildung 53 ist der exponentielle Zusammenhang zwischen den Emissionsraten der Iodalkane und dem Gesamtiodgehalt der Algenarten gezeigt, dabei wurde für die x-Achse eine logarithmische Skala gewählt. Für die exponentielle Korrelation ($y=0.0205e^{0.0026x}$; $R^2=0.9464$) sind die Konfidenzintervalle bei 95% gestrichelt gezeigt, wobei fast alle Werte innerhalb dieser Intervalle liegen, bis auf den Wert von *A. Nodosum*.

Die Korrelation zeigt, dass die Algenarten die am meisten Iod akkumulieren, die Laminarien, auch die stärksten Emittierer von Iodalkanen sind. Die Laminarien enthalten das Enzym Vanadium-Iodperoxidase, welches spezifisch nur Iodid oxidieren kann. Dies kann eine Erklärung dafür sein, dass die Laminarien zum einen sehr gut Iodid akkumulieren, bis zu 30 000 mal die Konzentration des Iodids im Seewasser (Küpper *et al.*, 1998) und zum anderen auch, dass sie unter oxidativem Stress in hoher Kapazität Iodid oxidieren, welches dann Iodalkane bildet (Ball *et al.*, 2009).

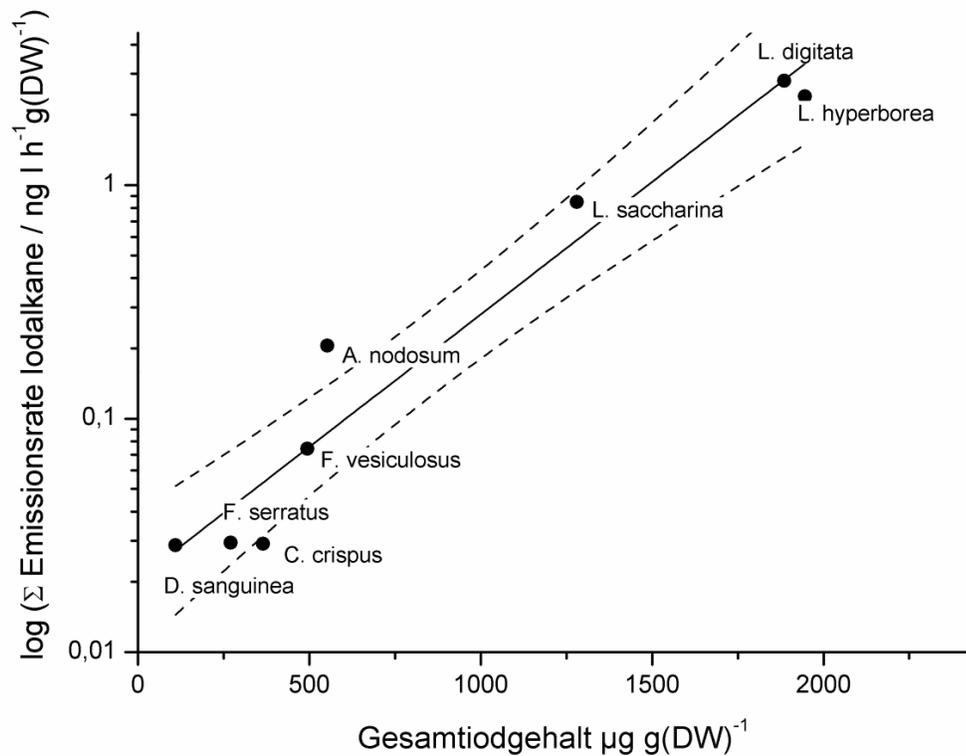


Abbildung 53: Korrelation zwischen der Summe der emittierten Iodalkane und dem Gesamtiodgehalt der verschiedenen Algenarten bei dem Versuch mit 50 ppb Ozon auf Helgoland

Korrelation zwischen Halogenalkanemission und emittiertem I₂

Die Messungen des elementaren Iods in den Makroalgenexperimenten auf Sylt wurden von Michael Kundel durchgeführt. Hierfür wurde die von ihm entwickelte GTRAP-AMS (gaseous compound trapping in artificially generated particles-AMS) Methode angewendet (Kundel *et al.*, 2012a).

Tabelle 18: Emissionsraten und prozentualer Anteil des Gesamtiodgehalts der Algen von I₂ bei 50 ppb Ozon für die acht verschiedenen Algenarten

Algenart	I ₂ pmol h ⁻¹ gFw ⁻¹	% of total iodine
<i>L. Digitata</i> (n=3)	159.3	0.0129
<i>L. Hyperborea</i> (n=1)	167.1	0.0119
<i>L. Saccharina</i> (n=1)	131.3	0.0138
<i>A. Nodosum</i> (n=2)	68.7	0.0106
<i>F. Serratus</i> (n=1)	38.9	0.0123
<i>F. Vesiculosus</i> (n=1)	18.5	0.0036
<i>C. Crispus</i> (n=1)	5.7	0.0017
<i>D. Sanguinea</i> (n=1)	0.5	0.0009

In Abbildung 54 ist die Iodalkanemission ebenfalls auf einer logarithmischen Achse gegen die I₂ Emissionsraten aufgetragen, wobei sich beide Größen als molare Raten auf I-Atome beziehen und auf das Frischgewicht der Algen normiert sind. Die exponentielle Korrelation ($y=0.198e^{0.028x}$, $R^2= 0.942$) ist wieder als durchgezogene Linie eingetragen und das 95% Konfidenzintervall als gestrichelte Linie. Von den acht Algen liegt *F. Serratus* außerhalb des Konfidenzbandes. Dieser exponentielle Zusammenhang zeigt, dass die stärksten I₂-Emitter auch die stärksten Iodalkanemitter sind. Dabei ist zu beachten, dass die I₂-Emission um 2-3 Größenordnungen höher ist als die Iodalkanemission. Die Iodalkanemission macht damit nur 0.3% bis 10% der Emission flüchtiger, iodhaltiger Verbindungen aus. Neben der geringeren Emissionsrate ist auch die deutlich kürzere photolytische Lebenszeit des I₂ in der Atmosphäre, von 10 s unter Tageslichtbedingungen, zu beachten. Insgesamt bestätigen diese Ergebnisse, dass I₂ die wichtigste Iodverbindung für die Bildung von Iodatomen in der marinen Grenzschicht ist (Palmer *et al.*, 2005; McFiggans *et al.*, 2004).

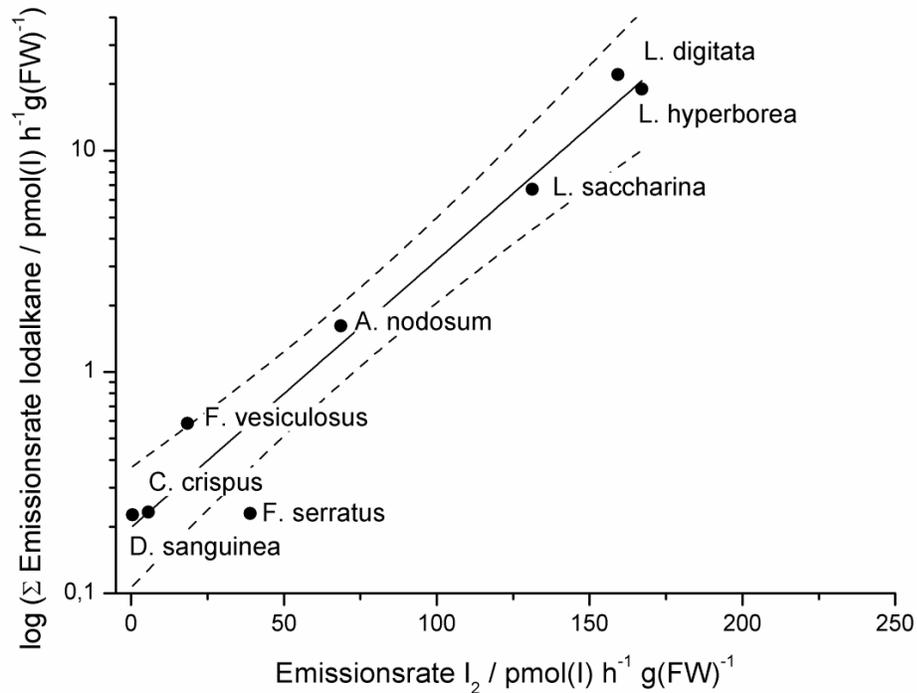


Abbildung 54: Korrelation zwischen der Summe der emittierten Iodalkane und dem emittierten I₂ der verschiedenen Algenarten bei dem Versuch mit 50 ppb Ozon auf Helgoland

5.3.2.3 Ozonabhängige Emission der Iodalkane

Um Herauszufinden ob Iodalkane als Teil des ökologisch/chemischen Abwehrsystems der verschiedenen Algen freigesetzt werden oder als Nebenprodukte zur Entfernung der giftigen oxidativen Spezies wie H₂O₂, wie von Palmer et al. gezeigt (Palmer *et al.*, 2005), wird eine Versuchsreihe mit der Art *L. Digitata* durchgeführt. Als Ozonlevel werden 0 ppb, 50 ppb, 100 ppb und 150 ppb gewählt. Alle Messungen werden als Duplikate oder Triplikate durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 55 gezeigt, dabei repräsentieren die Fehlerbalken die Standardabweichung der Replikate. Wie in der Abbildung deutlich wird, beeinflusst die Ozonkonzentration ganz deutlich die Iodalkanemission der *L. Digitata*. Basierend auf einem 5%-Konfidenzintervall ist die beobachtete Korrelation zwischen Ozonkonzentration und Iodalkanemission statistisch signifikant. Diese Beobachtung wurde auch von Palmer et al. (Palmer *et al.*, 2005) für deutlich höhere Ozonkonzentrationen gemacht, welche über den atmosphärischen Konzentrationen liegen.

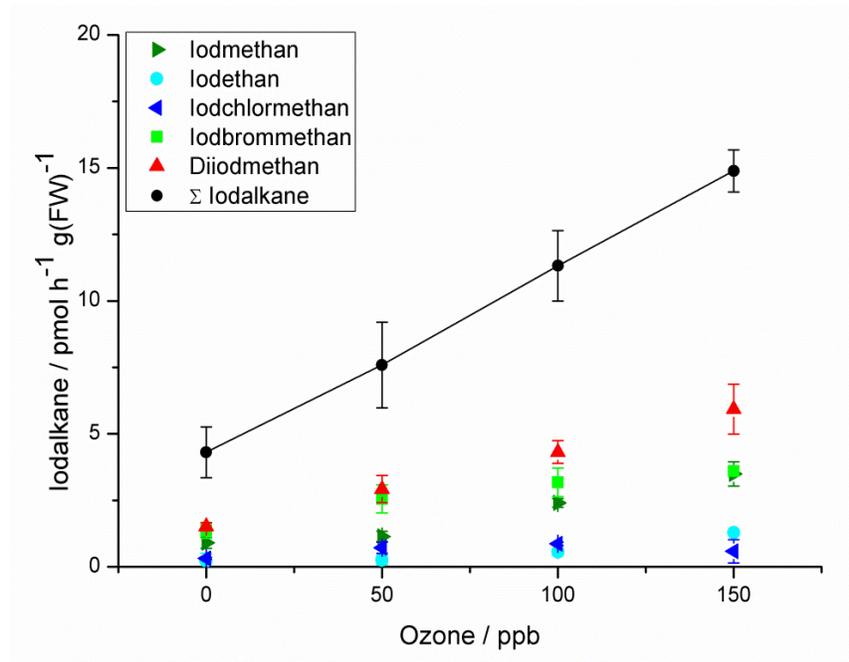


Abbildung 55: Iodalkanemission von *L. Digitata* aufgetragen als Funktion der Ozonkonzentration (0 ppb, 50 ppb, 100 ppb und 150 ppb O₃)

Neben der Summe der Iodalkane zeigen auch die einzelnen Verbindungen diesen deutlichen Trend, so beeinflusst die Ozonkonzentration nur die Menge der Emission nicht aber das Emissionsmuster. Zusammenfassend kann man sagen, dass der beobachtete Effekt der Ozonkonzentration auf die Emission von Iodalkanen zeigt, dass diese als Nebenprodukt bei der Reaktion der Pflanze auf aktive Oxidantien freigesetzt werden (Kundel *et al.*, 2012b).

Für die weiteren Algenarten liegen Ergebnisse bei zwei Ozonkonzentrationen vor, 50 ppb und 100 ppb Ozon. Um die Ergebnisse der hohen und niedrigeren Ozonkonzentration zu vergleichen wurde die Iodalkanemissionen der verschiedenen Algen normalisiert für die jeweilige Messung bei 50 ppb Ozon (Abbildung 56). Aus der Abbildung wird deutlich, dass für die Laminarien, *A. Nodosum* und *F. Vesiculosus* eine erhöhte Ozonkonzentration zu einer erhöhten Iodalkanemission führte. Keinen Einfluss kann man bei *F. Serratus* und *D. Sanguinea* erkennen. Die Messung von *C. Crispus* bei 100 ppb Ozon schlug fehl. Leider ist die Anzahl der Experimente zu klein um eine endgültige Schlussfolgerung zu ziehen. Die Ergebnisse bieten jedoch Anlass für weitere Experimente mit mehreren Ozonkonzentrationen und einer höheren Anzahl an Replikaten.

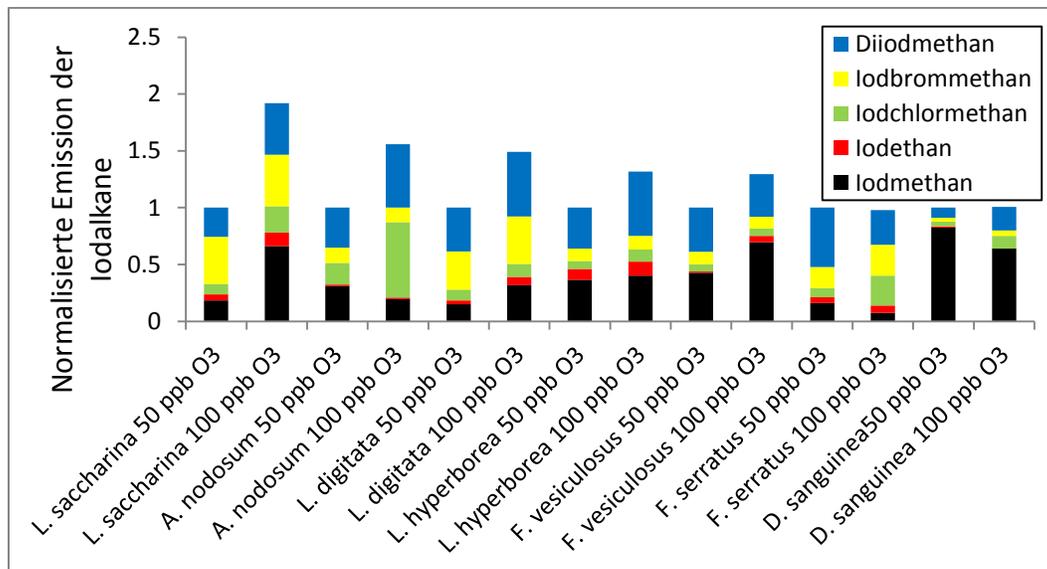


Abbildung 56: Ozonabhängige Emission der verschiedenen Algenarten bei 50 ppb und 100 ppb Ozon, normiert auf die jeweilige Messung bei 50 ppb Ozon

5.3.3 Zusammenfassung der Makroalgenexperimente

In Inkubationsexperimenten in Mainz konnte mit einer Zeitauflösung von zehn Minuten das Emissionsprofil von *L. Saccharina* aufgenommen werden, so kann für diese Art gezeigt werden, dass die Emission der Iodalkane nicht zeitabhängig ist. Ein Versuch mit verschiedenen Ozonkonzentrationen zeigt eine Abhängigkeit der Emissionsrate der Iodalkane von *L. Saccharina* von dem Ozongehalt, dieses Experiment wurde zum Anlass genommen eine Messkampagne auf Helgoland durchzuführen. Für acht verschiedene Algenarten: *L. Saccharina*, *L. Digitata*, *L. Hyperborea*, *A. Nodosum*, *F. Vesiculosus*, *F. Serratus*, *C. Crispus* und *D. Sanguinea* wurde das Emissionsmuster der Halogenalkane aufgenommen, wobei Bromoform in allen Fällen die dominante flüchtige Spezies ist. Alle Algen emittierten auch in charakteristischer Größenordnung Iodalkane, wobei die Laminarien die stärksten Emitter sind. Die Emission der Iodalkane zeigt ein speziesspezifisches Muster. Zwischen der Emission der Iodalkane und dem Gesamtiodgehalt der Makroalgen konnte ein exponentieller Zusammenhang gefunden werden, ebenso besteht zwischen der Emissionsrate von I_2 und der Emissionsrate der Iodalkane ein exponentieller Zusammenhang. Dabei zeigt sich, dass die Emission der Iodalkane ein bis zwei Größenordnung kleiner ist als die Emissionsrate von I_2 , somit spielt I_2 eine deutlich wichtigere Rolle für die Bildung von Iodatomen in der marinen Grenzschicht. In einem Experimente mit Triplikaten/Dublikaten von *L. digitata* konnte eine signifikante Korrelation zwischen der Iodalkanemission und dem Ozongehalt der Luft gezeigt werden und somit konnte bestätigt werden, dass Iodalkane emittiert werden als Nebenprodukt in der Abbaureaktion von Ozon in der Zelle. Auch die weiteren Arten scheinen eine Ozonabhängige Emission der Iodalkane zu zeigen, wobei hier weitere Versuche notwendig sind, um eine statistisch signifikante Aussage zu treffen.

5.3.4 Mikroalgen Experimente

Neben den Experimenten mit Makroalgen sollten auch die Emission flüchtiger Iodverbindungen von Mikroalgen untersucht werden, da Makroalgen als Quelle iodorganischer Verbindungen nur in den Küstenregionen eine Rolle spielen (Carpenter *et al.*, 2001). Die Emission von Iodverbindungen aus dem Meer in die Atmosphäre erfolgt über die gesamte Meeresoberfläche (Schall *et al.*, 1997), daher werden Mikroalgen als ozeanische Quelle von atmosphärischen Iodverbindungen angesehen. In den Experimenten sollen verschiedene reine Mikroalgenstämme untersucht werden und daneben auch Proben natürlicher Zusammensetzung aus dem Ozean. Die Experimente sind so aufgebaut, dass eine angereicherte Suspension der Mikroalgen Lösung in einer Kammer eingebracht wird und die Kammer dann von einem ozonhaltigen Luftstrom durchströmt wird, wobei bei dem Aufbau darauf geachtet wird eine möglichst große Wasseroberfläche zu erhalten, da die Reaktion ausschließlich an der Grenzfläche flüssige Phase/Gasphase abläuft. Der Aufbau des Experiments sollte zum einen die Bildung flüchtiger Iodverbindungen in der wässrigen Phase und zum anderen den Transport von der wässrigen Phase in die darüber liegende Gasphase zeigen. In anderen Studien wurde bisher nur die Konzentration der Iodalkane in der Lösung selbst untersucht (Colomb *et al.*, 2008; Hughes *et al.*, 2006; Scarratt und Moore, 1999).

In den Experimenten mit den Mikroalgen ist neben der Halogenalkan-Emission die Bildung von I_2 interessant. In Studien wurde belegt, dass Mikroalgen in der Lage sind das im Meerwasser stabile Iodat zu Iodid zu reduzieren. Seit 1981 ist bekannt, dass gelöstes Iodid durch Ozon in einer Grenzphasenreaktion zu I_2 oxidiert werden kann (Garland und Curtis, 1981). Daher sollte durch die oberflächennahe Produktion von Iodid durch Mikroalgen (Bluhm *et al.*, 2010) die Bildung von I_2 durch die Reaktion mit Ozonhaltiger Luft, die über die wässrige Phase strömt, messbar sein (Sakamoto *et al.*, 2009; Hayase *et al.*, 2010; Hayase *et al.*, 2012). Die Vermutung, dass die Emission des I_2 durch Mikroalgen einen Beitrag zur atmosphärischen Iodchemie liefert wird gestützt durch die Messungen von Mahajan *et al.*, die zeigen konnten, dass vor allem über dem tropischen Atlantik die gemessene Emission der Iodalkane nur 10 – 25 % der beobachteten IO-Konzentration erklärt (Mahajan *et al.*, 2010; Jones *et al.*, 2010). Die Emission des I_2 aus Mikroalgenfilmen an der Meeresoberfläche kann hier als weiterer Vorläufer von IO dienen.

Zur Messung des I_2 wurde die Denudertechnik von Huang *et al.* benutzt (Huang und Hoffmann, 2009). Für die Messung des Iodids und Iodatds, wurde ebenfalls eine GC-MS Methode verwendet (Mishra *et al.*, 2000, Schwehr und Santschi, 2003). Um die Emission auf die Mikroalgen zu normieren wurde sowohl auf Helgoland als auch auf Sylt die Konzentration von Chlorophyll oder organischem Kohlenstoff (C_{org}) bestimmt.

5.3.5 Vorversuch Halogenalkanemission der Mikroalgen auf Helgoland

In einem Vorversuch auf Helgoland sollte zunächst der Aufbau des Experiments zur Emission flüchtiger Iodverbindungen geprüft werden. Es soll gezeigt werden ob die Mikroalgenproben genug Iodalkane und I₂ emittieren um die LOQ der Messmethoden zu überschreiten. Für die Experimente auf Helgoland standen zwei Proben von reinen Mikroalgenkulturen zur Verfügung, *M. Helysia* und *C. Wailesii*. Daneben wurden zwei Proben mit dem Planktonnetz (80 µm und 200 µm) in der Helgoländer Reede genommen.

5.3.5.1 Berechnung des Kohlenstoffgehalts

Um die Ergebnisse der einzelnen Proben vergleichen zu können wird zunächst der Kohlenstoffgehalt der beiden Reinkulturen ermittelt. Hierfür wird die Utermöhl-Zählmethode verwendet. Nach dem Sedimentieren werden die Algen im inversen Mikroskop gezählt und vermessen. Anschließend kann durch Literaturwerte für Diatomeen der Kohlenstoffgehalt pro Zelle und durch die Zählung der Zellen der Kohlenstoffgehalt in der Mikroalgensuspension berechnet werden (Menden-Deuer und Lessard, 2000).

$$C_{org} = 0.288 V_{Phyto}^{0,811} N_{Phyto} / V \quad (57)$$

C_{org} = organische Kohlenstoff [$\mu\text{g C/L}$]; V_{Phyto} = Volumen Phytoplankton [μm^3];
 N_{Phyto} = Anzahl der Zellen in der Probe; V = Volumen der Probe [L]

Das Ergebnis der Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Suspension war $2302 \mu\text{g C L}^{-1}$ für *C. walesii* und $2890 \mu\text{g C L}^{-1}$ für *M. Helysia*.

Der Kohlenstoffgehalt der Netzproben aus der Helgoländer Reede wird nicht durch Auszählen bestimmt, da in diesen Proben zu viele verschiedene Kulturen vorliegen. Daher wird der Chlorophyllgehalt der Probe photometrisch gemessen und eine zur Berechnung folgende Näherung verwendet (Sathyendranath *et al.*, 2009).

$$\log (C_{org}) = 1.81 + 0.63 \log (Chl) \quad (58)$$

Chl = Konzentration des Chlorophylls [$\mu\text{g/L}$]

Die Konzentration des organischen Kohlenstoffs der beiden Netzproben liegt bei etwa der Hälfte der Konzentration der Algenkulturen. Für die Netzprobe 1 mit dem 200 µm Netz bei $1162,6 \mu\text{g C L}^{-1}$ und für die Netzprobe 2 mit dem 80 µm Netz bei $1040,4 \mu\text{g C L}^{-1}$. Die Klassenzusammensetzung der beiden Proben war dabei sehr ähnlich mit 40,7% und 37,7% Grünalgen 0% und 1,9% Cyanobakterien, 59,3% und 58% Diatomeen/Dinoflagellaten und 0% und 2,4% Cryptophytoceae. So sind in beiden Netzproben hauptsächlich Diatomeen/Dinoflagellaten welche für die Bildung von Iodid aus Iodat verantwortlich gemacht werden (Bluhm *et al.*, 2011).

5.3.5.2 Messung der Iodalkane

Die Ergebnisse der Messung der Iodalkane sind in Abbildung 57 gezeigt. Die Emissionsrate wird normiert auf die Konzentration des organischen Kohlenstoffs der Mikroalgensuspensionen angegeben, die Fehlerbalken repräsentieren in diesem Fall den Fehler der Kalibrierung, da in der Voruntersuchung jede Messung nur einfach durchgeführt wurde. Aus dem Versuch wird dennoch deutlich, dass der gewählte Versuchsaufbau ausreicht um die Iodalkane oberhalb der LOQ zu messen. Die Ergebnisse sind ohne Wiederholmessungen nicht aussagekräftig, jedoch könne zwei Vermutungen angestellt werden, die in weiteren Versuchen noch bestätigt werden müssen:

1. Die Emission der Iodalkane zeigt keine signifikante Ozonabhängigkeit, daher ist zu vermuten, dass die Iodalkane im Falle der Mikroalgen nicht durch oxidativer Substanzen gebildet werden.
2. Die Emission der Iodalkane zeigt verschiedene Muster bei den verschiedenen Mikroalgenkulturen, daher ist die Bildung der verschiedenen Iodalkane wahrscheinlich Speziesabhängig.

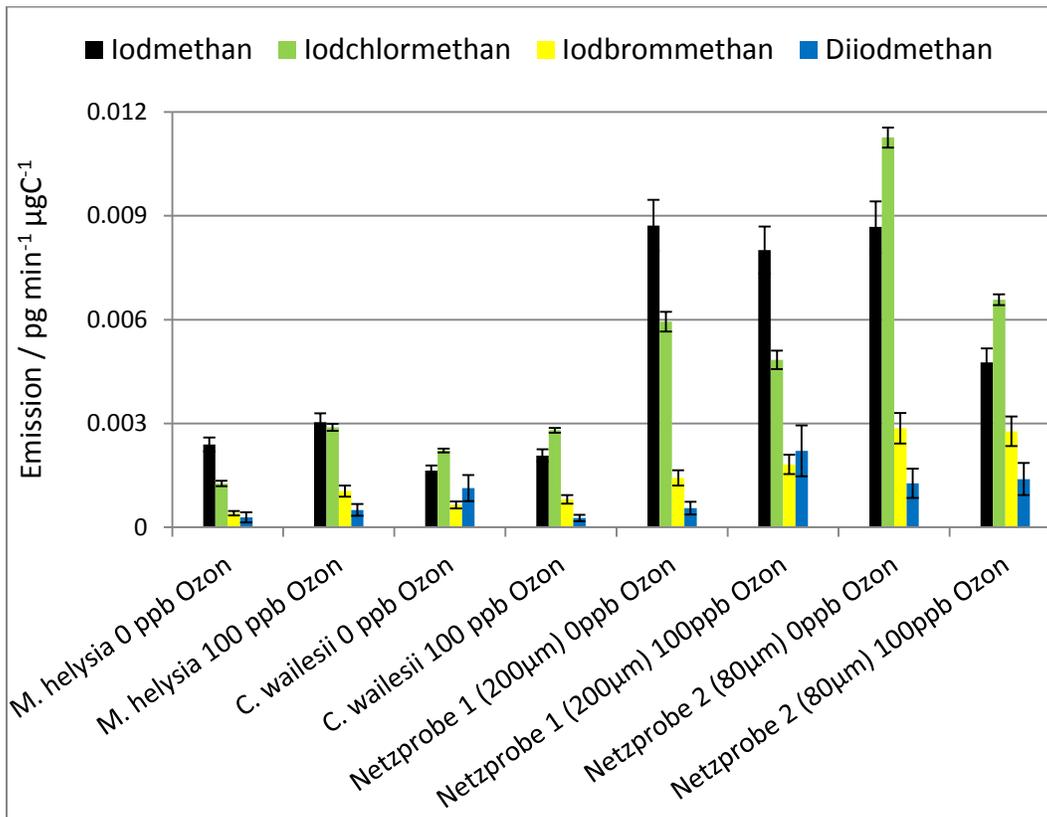


Abbildung 57: Emissionsraten der Iodalkane im Vorversuch der Mikroalgenexperimente auf Helgoland, die Fehlerbalken repräsentieren den Messfehler der Kalibrierung, da keine Replikate gemessen wurden.

Die Emissionsraten lassen sich nur schwer mit Literaturdaten vergleichen, da in vorherigen Experimenten zur Bildung von Iodalkanen durch Mikroalgen die Konzentrationen im Meerwasser gemessen wurden nicht die Emission oder die Gasphasenkonzentration. Hughes et al zeigen das Licht keinen Einfluss auf die Konzentration der Iodalkane in wässrigen Proben der drei Mikroalgenstämme *Emiliana huxleyi*, *Tetraselmis sp.* und *Thalassiosira pseudomonas* hat (Hughes et al., 2006), dabei lagen die Konzentrationen jeweils bei $0.2 - 0.4 \text{ pmol L}^{-1}$, $2.0 - 3.0 \text{ pmol L}^{-1}$ und $0.2 - 0.3 \text{ pmol L}^{-1}$. Colomb et al zeigten, dass Iodmethan in einer Konzentration von 0.5 pmol mL^{-1} normalisiert zu chl_a in Kulturen der Haptophyta *Calcidiscus leptoporus* vorliegt (Colomb et al., 2008). Auch Mikroalgen vom Stamm der Rotalgen produzieren Iodmethan, so haben Scarratt und Moore festgestellt das *Porophydrum purpureum* zwischen $200 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{chl}_a}$ und $1200 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{chl}_a}$ Iodmethan pro Tag produziert (Scarratt und Moore, 1999). Vergleicht man diesen Wert mit einer Emission von je $1.72 - 1.87 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{chl}_a}$ und $0.77 - 1.40 \text{ nmol g}^{-1}_{\text{chl}_a}$ am Tag für die Netzprobe 1 und 2 in dieser Studie zeigt sich, dass die Emission im durchgeführten Experiment um zwei Größenordnungen niedriger liegt als die Konzentration in der wässrigen Phase bei Scarratt et al. (Scarratt und Moore, 1999).

5.3.5.3 Messung des I₂

Die Ergebnisse der I₂-Emission werden ebenfalls normiert auf die Konzentration des organischen Kohlenstoffs der Mikroalgensuspensionen (Abbildung 58). Die Fehlerbalken repräsentieren Wiederholungsmessungen, welche direkt hintereinander für die gleiche Probe genommen wurden. Es wird deutlich, dass die Ergebnisse über der LOQ liegen. So zeigt das Vorexperiment, dass der experimentelle Aufbau ausreicht auch die I₂-Emissionsrate zu messen. Die Ergebnisse lassen außerdem vermuten, dass die I₂-Emissionsrate erhöht ist, bei erhöhter Ozonkonzentration der überströmenden Luft. Dieses Verhalten ist besonders deutlich in der Probe von *C. Wailesii*. Aufgrund der schlechten Reproduzierbarkeit der Duplikate der Netzprobe 1 kann leider keine signifikante Aussage getroffen werden und wegen Messfehlern während der Analyse kann die Emissionsrate der Netzprobe 2 bei 0 ppb Ozon nicht festgestellt werden. *M. Helysia* zeigt keine Abhängigkeit der I₂-Emissionsrate von der Ozonkonzentration, daher bleibt die Korrelation zwischen I₂-Emission und Ozonkonzentration eine Vermutung, die in den systematischen Experimenten auf Sylt geklärt werden soll.

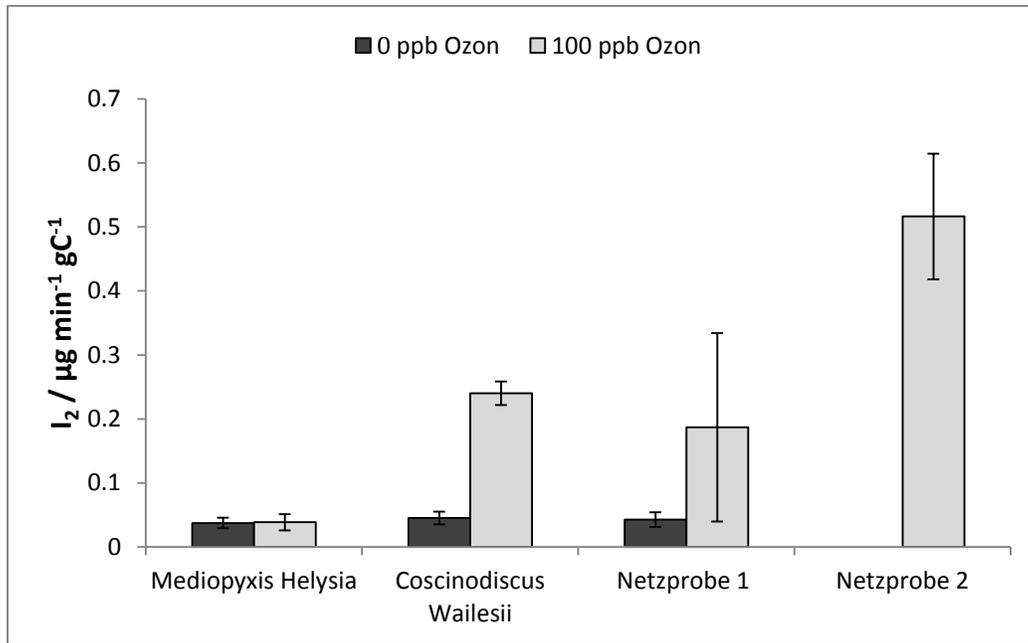


Abbildung 58: I₂- Emissionsrate der verschiedenen Mikroalgensuspensionen in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration der Luft

Vergleicht man für die Mikroalgenproben die Iodalkanemission mit der I₂-Emission wird deutlich, dass die Iodalkanemission, wie bei den Makroalgen zuvor, eher eine untergeordnete Rolle spielt (Abbildung 59). Dabei macht die Iodalkanemission 16.24% aus bei *M. Helysia*, 7.37% bei *C. Wailesii*, 2.68% bei der Netzprobe 1 und 2.92% bei der Netzprobe 2, die Werte der beiden Netzproben sind dabei vergleichbar mit den Emissionsverhältnissen die für die verschiedenen Makroalgen gemessen wurden (Kundel *et al.*, 2012b).

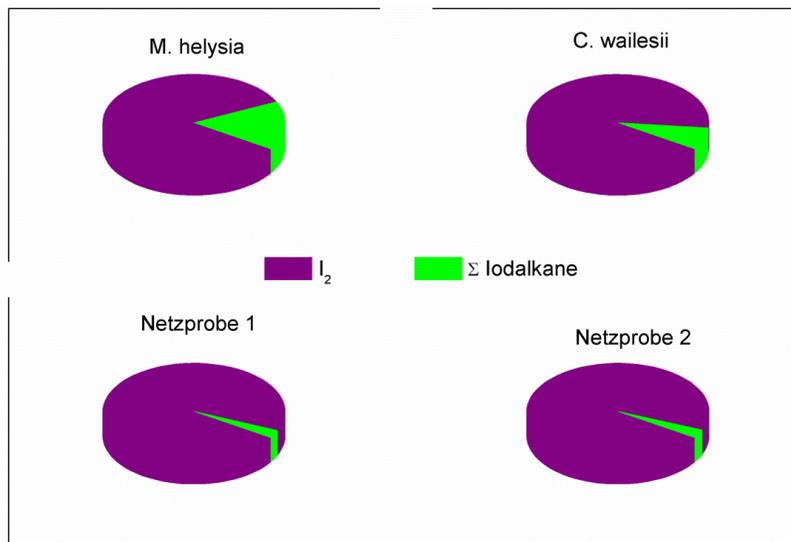


Abbildung 59: Verhältnisse der Iodalkanemissionsrate zur I₂-Emissionsrate für die verschiedenen Mikroalgensuspensionen bei 100 ppb Ozon.

5.3.6 Mikroalgenexperimente Sylt (2012)

In dem Vorversuch auf Helgoland konnte gezeigt werden dass der gewählte Messaufbau geeignet ist, um sowohl Iodalkan- wie auch I₂-Emissionen von Mikroalgensuspensionen zu quantifizieren. Für die Messung auf Sylt werden zwei reine Mikroalgenkulturen gewählt, welche zu den Diatomeen gehören, *P. Glacialis* und *M. Helysia*. Daneben wird auch eine kombinierte Netzprobe (80 µm + 200 µm) aus dem Königshafen bei List untersucht (55°01.562N; 8°27.113O), welche von *Phaeocystis* sp. dominiert wurde und nur wenige Diatomeen Arten enthielt. Um den Einfluss der Mikroalgen abzuschätzen wird auch das Nährmedium (F/2-Medium) untersucht. Um die statistische Aussagekraft der Ergebnisse im Vergleich zu den Experimenten auf Helgoland zu erhöhen, werden alle vier Proben in Triplikaten untersucht, sowohl für die niedrige Ozonkonzentration (kein O₃) wie auch für die hohe Ozonkonzentration (100 ppb O₃). Die relativ hohe SD der I₂-Messung auf Helgoland hat gezeigt, dass die Probenahme der Gasphase noch verbessert werden kann, daher wurde zu den untersuchten Algensuspensionen ein interner Standard zugegeben, welcher die kontinuierliche Verdunstung der flüchtigen Spezies aus der wässrigen Phase überwachen soll und gleichzeitig eventuell auftretende Schwankungen in der Probenahme aufzeigen soll. Als Standardsubstanz wurde 1,3- Dibrompropan gewählt. Dieser Standard kam in keiner zuvor gemessenen Probe vor und er enthält kein Iod, welches durch verschiedene Redox-Reaktionen die übrige Iodspeziation stören könnte (I₂, Iodid und Iodat). 1,3-Dibrompropan wird in einem 100 fachen Überschuss, verglichen mit der typischen Konzentrationen von Bromoform im Meerwasser, zugegeben (Carpenter *et al.*, 2000). Neben der Messung von Ozon, Chl α, der Iodalkane und I₂ wird in den Experimenten auch die Konzentration von Iodat und Iodid im Meerwasser gemessen, mittels der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen GC-MS Methode.

Diese umfassende Speziation von Iod in der wässrigen Phase und der Gasphase soll die Mikroalgen als Quelle von I-Atomen in der Atmosphäre systematisch beleuchten und die Reaktionswege untersuchen. Die folgenden Punkte sind dabei von besonderem Interesse.

- Wie hoch ist die Emissionsrate der Iodalkanen und I₂ in den untersuchten Mikroalgensuspensionen?
- Gibt es einen Zusammenhang zwischen I₂-Emission und Iodid/Iodat-Konzentration in der wässrigen Probe?
- Gibt es einen Zusammenhang zwischen der Ozonsenkung an der Meeresoberfläche und der I₂Emission und wie groß ist der Anteil der Iodioxidation auf die gesenkte Ozonkonzentration?

5.3.6.1 Halogenalkanemission der Mikroalgensuspension

Die Emissionsraten der freigesetzten Halogenalkane und des internen Standards, welche in Tabelle 19 angegeben sind, werden berechnet aus dem Halogenalkan-Gehalt auf den Adsorptionsröhrchen geteilt durch die Probenahmezeit (45 min) und die Oberfläche der Mikroalgensuspension in der Reaktionskammer (2250 cm²). Die Ozonkonzentration der überströmenden Luft zeigt für die unterschiedlichen Proben auch in den Versuchen auf Sylt keinen Einfluss auf die Halogenalkane-Emission, daher werden die Messungen bei hoher und niedriger Ozonkonzentration gemittelt. Die Unabhängigkeit der Halogenalkan-Emission von der Ozonkonzentration zeigt, dass anders als bei den Makroalgen Iodalkane nicht als Nebenprodukt der Reaktion aktiver Sauerstoffspezies in der Zelle gebildet werden.

Die Emissionsrate des internen Standards dominiert die Emission der Halogenalkane, dieses nicht weiter überraschenden Verhalten war vorherzusehen, da der Standard in einem 100-fachen Überschuss, im Vergleich zur natürlichen Bromoform-Konzentration (Carpenter *et al.*, 2000), zugegeben wurde. Die hohe Konzentration des internen Standards wurde gewählt, falls doch natürliches 1,3-Dibrompropan auftreten sollte. So stellt der hohe Überschuss sicher, dass die Konzentration des natürlichen 1,3-Dibrompropans unter 1% des internen Standards liegt. Die stabile Emission des 1,3-Dibrompropan, gezeigt durch die kleine Standardabweichung zwischen den Replikaten der einzelnen Proben, veranschaulicht die Reproduzierbarkeit des experimentellen Aufbaus in Bezug auf die Freisetzung der flüchtigen Verbindungen aus der wässrigen Phase.

Tabelle 19: Halogenalkane und Interner Standard (Verdunstungsstandard) 1,3-Dibrompropan sind als Mittelwert \pm SD für 6 Replikate angegeben in $\text{ng min}^{-1} \text{m}^{-2}$. $\text{chl } \alpha$ ist in $\mu\text{g L}^{-1}$ aus der Bestimmung eines Aliquots angegeben

	F/2-Medium	<i>P. Glacialis</i>	<i>M. Helysia</i>	Netzprobe
CH₃I	0.050 \pm 0.003	0.064 \pm 0.003	0.075 \pm 0.028	0,027 \pm 0.002
CH₂ICI	0.019 \pm 0.006	0.028 \pm 0.002	0.031 \pm 0.008	0.013 \pm 0.001
CH₂I₂	0.020 \pm 0.004	0.096 \pm 0.012	0.098 \pm 0.004	0.019 \pm 0.001
CHBr₃	0.457 \pm 0.001	0.528 \pm 0.016	0.529 \pm 0.002	0.461 \pm 0.002
chl α	n.g.	257.27	926.59	2.53
1,3-C₃H₆Br₂*	1.568 \pm 0.009	1.570 \pm 0.12	1.569 \pm 0.200	1.552 \pm 0.014

n.g. = nicht gemessen

Der Vergleich der Messergebnisse der natürlich vorkommenden Halogenalkane zeigt, dass Bromoform deutlich höhere Emissionsraten hat als die Iodalkane; dieses Ergebnis ist vergleichbar mit früheren Studien, welche die natürlich Häufigkeit der Halogenalkane in Meerwasser untersuchten (Roy *et al.*, 2011; Schall *et al.*, 1997). Die Bromoform-Emission ist höher für die beiden Diatomeen Kulturen als für die Netzprobe, in welcher *Phaeocystis sp.* dominierte, und das F/2-Medium. Dieses Ergebnis stimmt mit Feld- und Labordaten überein, die

eine Verbindung zwischen Bromoform Konzentration im Meerwasser und der gleichzeitigen Anwesenheit von Diatomeen den Quellen des Bromoforms zeigen (Colomb *et al.*, 2008; Quack *et al.*, 2007; Moore *et al.*, 1996).

Die Emission der Iodalkane zeigt zwei unterschiedliche Muster. Das erste Emissionsmuster wird dominiert von Iodmethan, gefolgt von Chloriodmethan und Diiodmethan und wird von der Netzprobe und dem F/2-Medium emittiert. Das zweite Emissionsmuster wird dagegen von Diiodmethan dominiert; Iodmethan und Iodchlormethan werden zu einem kleineren Anteil von den beiden Diatomeen-Kulturen emittiert. Zusätzlich zur Änderung im Emissionsmuster ist auch die absolute Emissionsrate bei den beiden Diatomeen Proben erhöht im Vergleich zum F/2-Medium. Dieses Ergebnis deutet ebenfalls darauf hin, dass die Diatomeen Iodalkane produzieren, wie von Moore *et al.* bereits 1996 gezeigt (Moore *et al.*, 1996). Vergleicht man die Netzprobe mit den Proben von *P. Glacialis* und *M. Helysia* sollte man die Konzentration des chl α beachten, da diese als Tracer für die Aktivität des Phytoplanktons gilt. Die Ergebnisse der chl α Messung (Abschnitt 3.5.6), welche ebenfalls in Tabelle 19 gegeben sind, zeigen deutlich das die Netzprobe deutlich weniger aktives Plankton enthält, als die beiden Reinkulturen, daher kann angenommen werden, dass die niedrigere Emissionsrate zum Teil auf der geringeren Aktivität des Planktons in der Probe beruht.

Um die Ergebnisse des Kammerexperiments mit Felddaten zu vergleichen, werden die Mischungsverhältnisse der Iodalkane für die vier Planktonproben berechnet. Die Mischungsverhältnisse für Iodmethan, Iodchlormethan und Diiodmethan sind je 1.23 - 13.24 ppt, 0.24 - 3.55 ppt und 0.039 ppt – 8.12 ppt. Diese Mischungsverhältnisse sind eine Größenordnung höher als die Ergebnisse, die von Jones *et al.* in Roscoff, Frankreich gemessen wurden, hier zeigt Iodchlormethan und Diiodmethan jeweils im Bereich von 0.03 ppt – 0.17 ppt und 0.01 – 0.07 ppt gemessen. Carpenter *et al.* haben in Mace Head, Irland Iodmethan, Iodchlormethan und Diiodmethan mit je 0.12 ppt – 1.47 ppt; <0.02 ppt – 0.21 ppt und 0.02 ppt – 0.36 ppt, gemessen (Jones *et al.*, 2009; Carpenter *et al.*, 1999). Es wundert nicht das die Emissionsraten der vorliegenden Kammerexperimente deutlich von den Felddaten abweichen, da der der Luftfluss willkürlich auf 3.4 L min^{-1} festgelegt wurde und die Mikroalgensuspensionen deutlich höhere Zellzahlen aufweisen als im natürlichen Meerwasser zu finden sind.

5.3.6.2 Iodid- und Iodat-Konzentration der Mikroalgensuspension

Die Konzentration von Iodid und Iodat in der wässrigen Phase der Mikroalgensuspension, welche mittels der in Abschnitt 3.2.4 beschriebenen Methode gemessen wurde, ist in Tabelle 20 gezeigt. Da die Konzentrationen der beiden Ionen keine Abhängigkeit von der Ozonkonzentration der überströmenden Luft zeigen, werden die Ergebnisse über die sechs Replikate jeder Probe gemittelt. Die Iodat-Konzentration der vier Proben liegen alle in der gleichen Größenordnung, auch die mittlere Iodat-Konzentrationen weichen nur wenige voneinander ab und liegen im Bereich von 438 – 448 nmol L⁻¹. Diese Konzentration passt zu den Iodat-Konzentrationen von 400 – 500 nmol L⁻¹, welche in verschiedenen ozeanischen Gebieten gemessen wurden (Bluhm *et al.*, 2011). Die gleichbleibende Iodat-Konzentration im Untergrund (F/2-Medium) und den Mikroalgenproben zeigt, dass Iodat keine limitierende Wirkung auf den Reduktionsprozess und die Bildung von Iodid durch die Mikroalgen hat.

Tabelle 20: Iodid- und Iodat-Konzentration (nmol L⁻¹) der Bereich deckt die Messung der 6 Replikate ab (Mittelwert ± SD)

	F/2-Medium	<i>P. Glacialis</i>	<i>M. Helysia</i>	Netzprobe
Iodid	10.4 ± 0.3	12.7 ± 0.5	16.8 ± 0.4	6.5 ± 0.2
Iodat	428 ± 12	448 ± 8	446 ± 10	442 ± 10

Die Iodid-Konzentration in den beiden Proben der Diatomeen, *P. Glacialis* und *M. Helysia*, sind mit je 12.7 nmol L⁻¹ und 16.8 nmol L⁻¹ leicht erhöht im Vergleich zu der Untergrundkonzentration des F/2-Mediums mit 10.4 nmol L⁻¹. Diese Erhöhung der Iodid-Konzentration der beiden Proben deutet auf die Produktion von Iodid durch die Mikroalgen hin, die Reduktion von Iodat zu Iodid wurde bereits für verschiedene Mikroalgen untersucht, wobei Diatomeen oft hohe Iodid-Bildungsraten erzielten (Wong *et al.*, 2002, Bluhm *et al.*, 2010). Die Iodid-Konzentration der Diatomeen-Proben und des F/2-Mediums liegen im Bereich von natürlichem Oberflächenwasser, so haben Bluhm *et al.* im antarktischen Weddell-See Konzentrationen zwischen 10 nmol L⁻¹ und 30 nmol L⁻¹ gefunden (Bluhm *et al.*, 2011). Die Netzprobe hat verglichen mit den anderen Proben eine deutlich niedrigere Iodid-Konzentration von 6.5 nmol L⁻¹. Die Iodid-Konzentration der Netzprobe ist nicht nur die kleinste der vorgestellten Proben, sondern auch deutlich niedriger als die Felddaten von Bluhm *et al.* (Bluhm *et al.*, 2011). Die sehr geringe Konzentration von Iodid im Meerwasser um Sylt lässt sich den allgemein niedrigen Konzentrationen von Nährstoffen im Wattenmeer im Frühling zuordnen (Weisse T. *et al.*, 1986). Die geringe Nährstoffkonzentration des Meerwassers folgt auf die Mikroalgenblüte im Frühling, ausgelöst durch die steigende Sonneneinstrahlung und eine Durchmischung der verschiedenen Meeresschichten. Die Mikroalgenblüte hält üblicherweise so lange an bis die angesammelten Nährstoffe verbraucht sind (Summerhayes und Thorpe, 1996). Da die Mikroalgenblüte zwei Wochen vor der Messkampagne ihr Maximum erreichte (Kadel, persönliche Korrespondenz) ist davon auszugehen, dass allgemein nur kleine Nährstoffkonzentrationen im Meerwasser vorlagen.

5.3.6.3 Ozon Verbrauch

Der Verbrauch von Ozon durch Reaktionen mit den Mikroalgensuspensionen und dem F/2-Medium wurde normalisiert gegen eine Untergrundmessung, für welche hochreines Wasser in die Messkammer gefüllt wurde. Auf diese Weise wird die Senkung des Ozons aufgrund von Wandverlusten, Verlusten an der Wasseroberfläche und Verlusten an Tröpfchen, welche durch die Umwälzung der Probe entstehen, korrigiert. Die verbrauchte Stoffmenge an Ozon wird berechnet, indem die Differenz zwischen dem eingeleiteten Ozon und dem am Ende gemessenen Ozon gebildet wird, wobei $668 \text{ ng O}_3 \text{ min}^{-1}$ (100 ppb Ozon bei einem Fluss von 3.4 L min^{-1}) in die Kammer eingeleitet werden. In Abschnitt 7.1.6 im Anhang sind die Ergebnisse der Ozonmessung und die Berechnung der Stoffmenge an verbrauchtem Ozon gezeigt. Es wird davon ausgegangen, dass ein Teil des Ozons verbraucht wird um Iodid zu I_2 zu oxidieren, daneben können andere Reaktion zur Ozonsenkung nicht ausgeschlossen werden. Das F/2-Medium zeigt von allen Proben den geringsten Ozonverbrauch mit 58 nmol. *P. Glacialis* und die Netzprobe senken deutlich mehr Ozon mit je 186 nmol und 253 nmol. Den höchsten Ozonverbrauch zeigt die Probe von *M. Helysia* mit 335 nmol.

5.3.6.4 I_2 -Emission der Mikroalgensuspension

Die Emissionsrate von I_2 wird, wie die Emissionsrate der Halogenalkane, normiert auf die Oberfläche der Mikroalgensuspension in der Reaktionskammer angegeben. Außerdem werden zur Untergrundkorrektur der I_2 -Messung von den Ergebnissen der Mikroalgenexperimente die Werte unbeprobter Denuder abgezogen. Die Ergebnisse der I_2 -Emissionsraten sind in Abbildung 60 gezeigt. Es wird deutlich, dass die I_2 -Emissionsrate der Diatomeen (*M. Helysia* und *P. Glacialis*) und des F/2-Mediums bei erhöhter Ozonkonzentration (100 ppb) ebenfalls höher ist als bei den Messungen bei 0 ppb Ozon. Wobei die Differenz der I_2 -Emissionsrate für das F/2-Medium am kleinsten ist und von *P. Glacialis* zu *M. Helysia* ansteigt. Die Netzprobe zeigt keine signifikante Änderung der I_2 -Emissionsrate bei hohen und niedrigen Ozonkonzentrationen der Luft und auch keine I_2 -Emissionsrate die signifikant höher ist als der Untergrund. Der ozonabhängige Anstieg der I_2 -Emissionsrate der anderen Proben deutet darauf hin, dass Iodid an der Luft-Wasser Grenzschicht durch Ozon oxidiert wird und I_2 bildet. Dieses Phänomen wurde bereits für künstliches und natürliches Meerwasser gezeigt (Sakamoto *et al.*, 2009; Garland und Curtis, 1981). Da die Netzprobe keine ozonabhängige I_2 -Emission zeigt, lässt sich ein anderer Prozess vermuten, bei welchem Iod für die Emission verloren geht. Eine Möglichkeit ist die Einlagerung des I_2 in eine organische Phase (Carpenter *et al.*, 2013) oder einen organischen Oberflächenfilm auf der wässrigen Phase sein. Für Phaeocystis Arten ist bekannt, dass sie viel organische Materie bilden (Eberlein *et al.*, 1985), daher scheint diese Erklärung gut zu passen. Eine andere Erklärung kann die insgesamt sehr niedrige Iodid-Konzentration im Wasser sein, so dass diese hier einen limitierenden Faktor für die I_2 -Emission darstellt.

Für *P. Glacialis* ist auch bei 0 ppb Ozon eine I_2 -Emission oberhalb des Untergrunds messbar, dies lässt sich durch die Haltung der Mikroalgensuspensionen erklären. Zur Sauerstoffversorgung

wurde in die Mikroalgen-Suspensionen ozonhaltige Umgebungsluft eingeleitet, dies führt dann ebenfalls zur Oxidation von Iodid im Meerwasser und zur Freisetzung von I_2 während des Experiments. Für die weiteren Untersuchungen wird daher nur die Änderung in der I_2 -Emissionsrate betrachtet, also die Differenz der Messungen bei 100 ppb und 0 ppb Ozon (I_2 -Emissionsrate bei 100 ppb Ozon – I_2 -Emissionsrate bei 0 ppb Ozon)

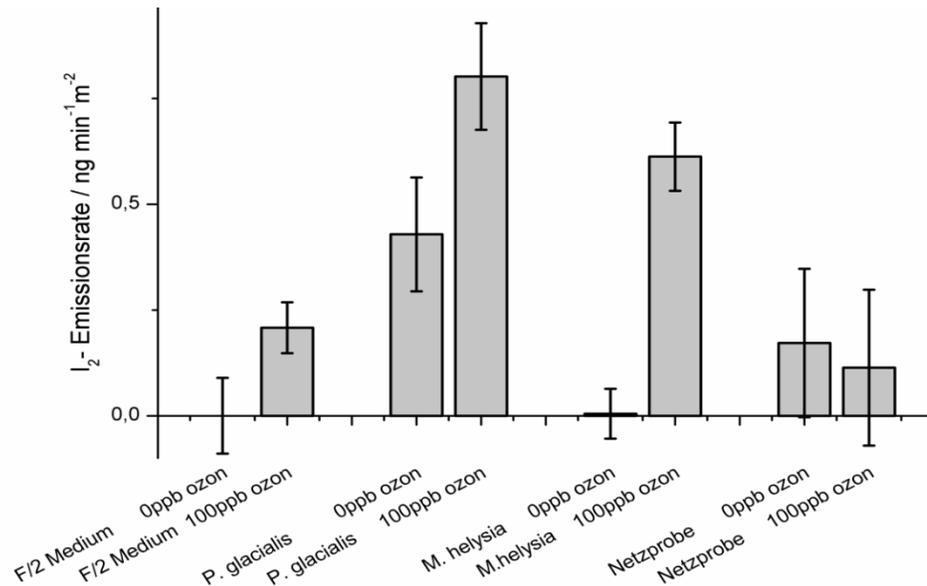
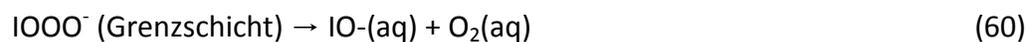


Abbildung 60: I_2 -Emissionsraten der Mikroalgenkulturen und des Blindwerts der Kampagne auf Sylt, Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.

Um die Abhängigkeit der I_2 -Emission von der Iodid-Konzentration der wässrigen Phase zu untersuchen wird die Änderung der I_2 -Emissionsrate für hohe und niedrige Ozonkonzentration gegen die Iodid-Konzentration in der wässrigen Phase doppellogarithmisch aufgetragen (Abbildung 61). Die Änderung in der I_2 -Emission ist linear korreliert mit der Iodid-Konzentration mit einem Korrelationskoeffizient von $R^2=0.998$. Dieses Verhalten deutet auf einen direkt proportionalen Zusammenhang der Iodid-Konzentration und der I_2 -Emission hin, welcher auch durch den von Sakamoto et al. vorgeschlagenen Bildungsmechanismus (Gleichungen (59) - (63)) bestätigt wird (Sakamoto *et al.*, 2009).



Neben den in dieser Arbeit gemessenen Werten sind auch die Ergebnisse von Carpenter et al in Abbildung 61 aufgetragen (Carpenter *et al.*, 2013). Obwohl sich die Iodid-Konzentration in den verschiedenen Experimenten um mehr als vier Größenordnungen unterscheidet folgen die Ergebnisse dem allgemeinen linearen Trend zwischen Iodid-Konzentration und der Emission von I_2 . Um eine statistisch signifikante Aussage über die Korrelation der unterschiedlichen Daten zu machen müssen deutlich mehr Iodid-Konzentrationen untersucht werden und zusätzlich muss eine Modellrechnung durchgeführt werden, was jenseits der Zielsetzung dieser Arbeit liegt.

Die Iodid-Konzentration in den Mikroalgenproben in den vorliegenden Experimenten entspricht den natürlichen Iodid-Konzentrationen im Meer, in der Studie von Sakamoto et al. wurden wie in der Studie von Carpenter et al deutlich höhere Iodid-Konzentrationen verwendet ($0,01 - 50 \text{ mmol L}^{-1}$) (Sakamoto *et al.*, 2009). Die vorliegende Arbeit zeigt daher, dass die Bildung von I_2 aus Iodid haltigem Meerwasser auch bei natürlichen Iodid-Konzentrationen abläuft.

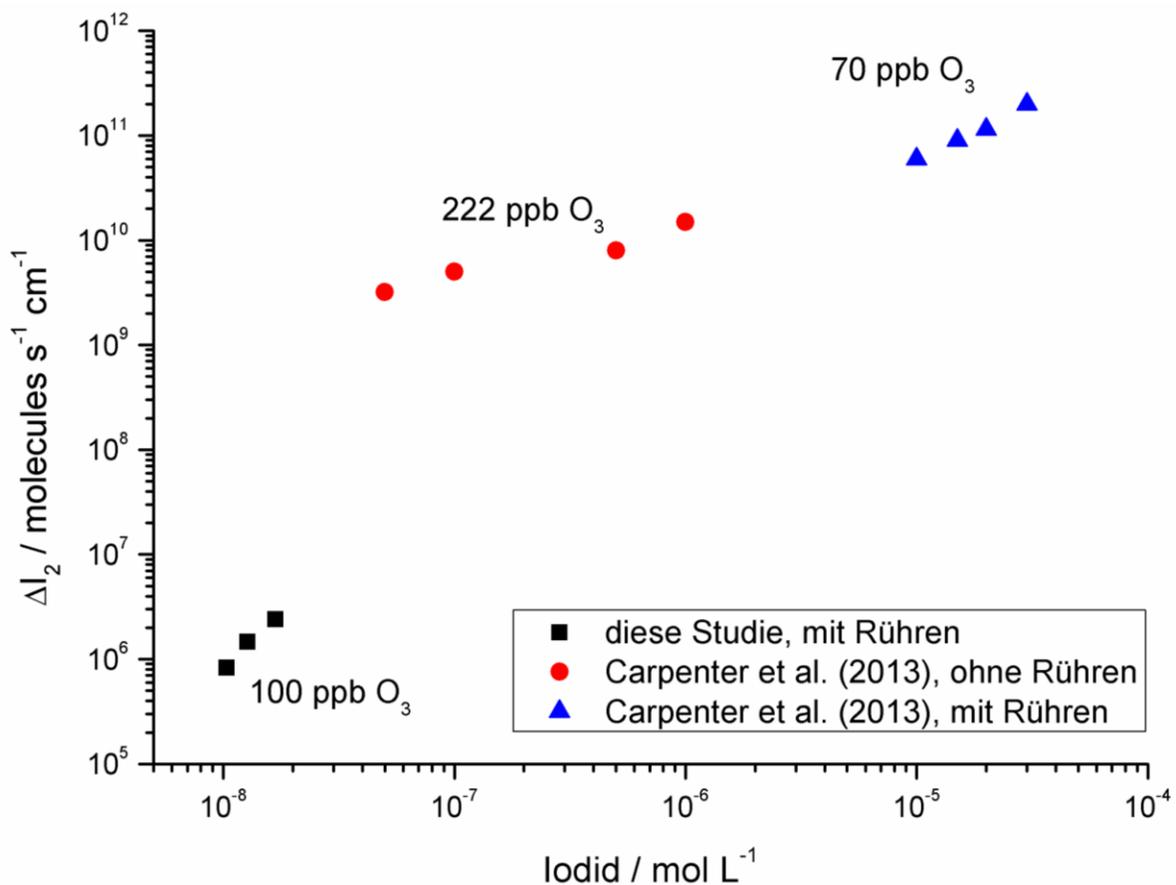


Abbildung 61: Differenz der I_2 -Emissionsrate der Mikroalgensuspensionen in Abhängigkeit von der Iodid-Konzentration in der wässrigen Phase

Neben dem Einfluss der Iodid-Konzentration auf die I_2 -Emissionsrate, sollte diese auch mit dem verbrauchten Ozon korrelieren (Gleichung 59 – 63). In Abbildung 62 ist die I_2 -Emissionsrate gegen die Stoffmenge des verbrauchten Ozons aufgetragen. Der Blindwert (F/2-Medium) und

die zwei Diatomeen (*P. Glacialis* und *M. Helysia*) zeigen einen linearen Zusammenhang von der I_2 -Emission zum verbrauchten Ozon. Dieses Verhalten folgt aus dem Reaktionsmechanismus der Oxidation des Iodids zu I_2 und bestätigt die Bildung von I_2 in den drei Proben. Die Netzprobe verbraucht ebenfalls Ozon, jedoch wird die I_2 -Emissionsrate nicht signifikant gesteigert. Daraus folgt, dass ein anderer Mechanismus zur Ozonsenkung abläuft, zum Beispiel können bioaktive Substanzen oder Zerfallsprodukte von *Phaeocystis sp.* durch Oberflächenreaktionen an der Phasengrenze die Ozonkonzentration senken. Neben der direkten Senkung der Ozonkonzentration durch organische Komponenten ist es auch möglich, dass diese das Gleichgewicht zwischen I_2 und HOI beeinflussen (Gleichung 62). So kann durch den Einfluss der aktiven, organischen Komponenten die Bildung von I_2 unterdrückt werden und vermehrt HOI freigesetzt werden, welches in dieser Arbeit nicht gemessen wurde. Die Vermutung, dass das Gleichgewicht beeinflusst wird, wird durch die Studie von Carpenter et al. unterstützt. Darin wurde bestätigt, dass im künstlichen der Anteil von I_2 im Vergleich zu HOI höher ist als im natürlichen Meerwasser, welches verschiedenste organische Komponenten enthält (Carpenter et al., 2013).

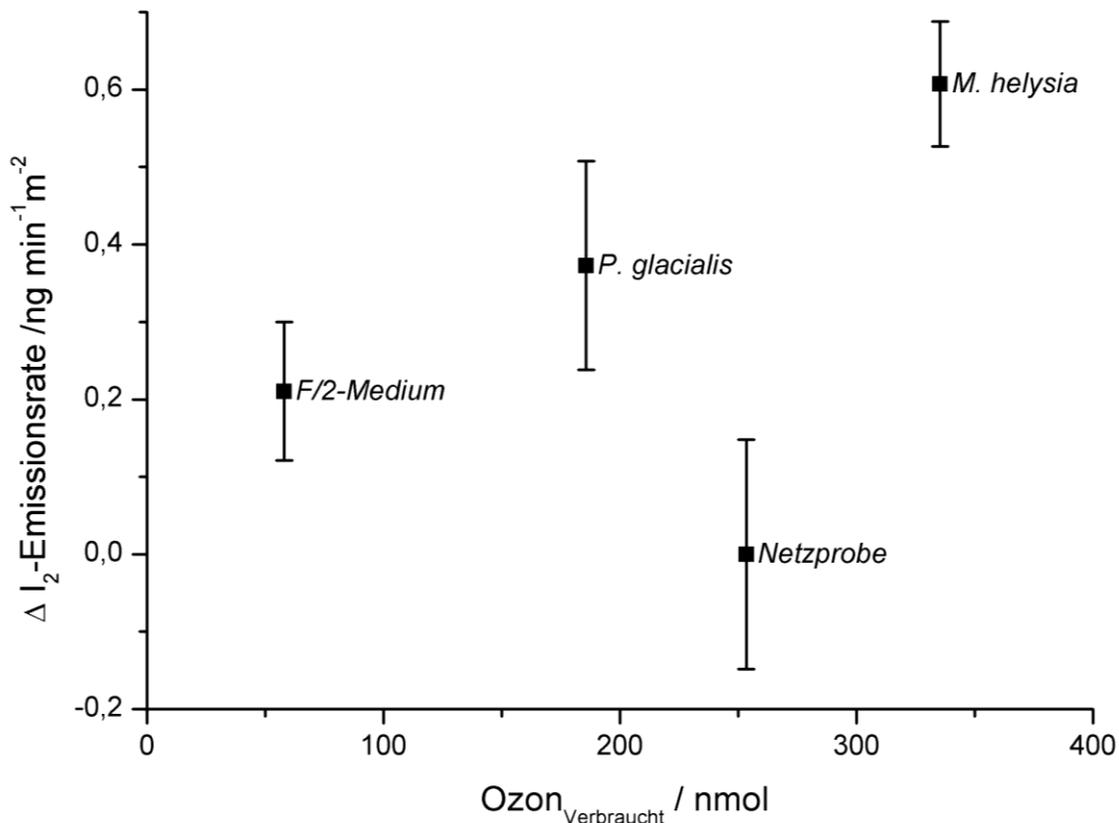


Abbildung 62: Differenz der I_2 -Emissionsrate in Abhängigkeit von der Stoffmenge des verbrauchten Ozons

Der Vergleich der Experimente von Sylt mit der Studie von Sakamoto et al. macht deutlich, dass natürliche Ozonkonzentrationen (100 ppb) ausreichen um I₂ zu bilden. Es müssen keine deutlich höheren Ozonkonzentrationen vorliegen (2 – 298 ppm; Sakamoto *et al.*, 2009).

Die Ausbeute der Bildung von I₂ durch die Oxidation mit Ozon kann berechnet werden aus dem Verhältnis der Stoffmenge des gebildeten I₂ und der Stoffmenge des verbrauchten Ozons, da diese die Oxidation des Iodids mit Ozon equimolar verläuft (Gleichungen (59) – (63)).

$$n(\text{I}_2) / n(\text{O}_3) \quad (64)$$

$$n(\text{I}_2) = \text{Stoffmenge I}_2 \text{ (gebildet) [nmol]; } n(\text{O}_3) = \text{Stoffmenge Ozon (verbraucht) [nmol]}$$

Die Berechnung der Ausbeute der Oxidation zeigt, dass F/2-Medium die höchste Ausbeute hat mit 0.14%. Die zwei Diatomeen *M. Helysia* und *P. Glacialis* zeigen fast die gleiche I₂-Ausbeute mit je 0.08% und 0.07%. Diese niedrigere Bildungseffizienz zeigt, dass neben der Ozonsenkung durch die Oxidation von Iodid zu Iod noch weitere ozonsenkende Reaktionen ablaufen. Der Vergleich der Ausbeute der Diatomeen mit dem Blindwert (F/2-Medium) zeigt, dass der höhere Grad an biologischer Aktivität in den Proben der Mikroalgen einen negativen Einfluss auf die Ausbeute von I₂ nimmt. Die Senkung der I₂-Emission durch die Mikroalgen kann durch die größere Menge an organischen Substanzen in der wässrigen Phase erklärt werden, die zum einen I₂ binden können und zum anderen die Bildung von HOI im Vergleich zur Bildung von I₂ begünstigen, wie von Carpenter et al. beschrieben (Carpenter *et al.*, 2013).

5.3.7 Zusammenfassung der Mikroalgenexperimente

Über drei verschiedenen Mikroalgenproben und ein Blindwert (F/2-Medium) wurden in einem Experiment ozonhaltige Luft geleitet um die Bildung flüchtiger iodhaltiger Verbindungen zu untersuchen. Der eingesetzte interne Standard (Verdunstungsstandard), der zur wässrigen Phase zugesetzt wurde, zeigt, dass der experimentelle Aufbau reproduzierbare Emission aus der wässrigen Phase gewährleistet. Die Emission der Halogenalkane Bromoform, Iodmethan, Iodchlormethan und Diiodmethan, zeigen keine Abhängigkeit von der Ozonkonzentration der Luft, genauso wenig wie die in der wässrigen Phase bestimmten Iodid- und Iodat-Konzentrationen. Die Emissionsrate der Halogenalkane wurde auf die Oberfläche der wässrigen Phase normiert und zeigt, dass Bromoform die höchste Emissionsrate aufweist. Die Diatomeen zeigen für die Iodalkane ein anderes Emissionsmuster als das F/2-Medium und die im Wattenmeer genommene Probe von Mikroalgen, im ersten Fall dominiert Diiodmethan, im zweiten Fall dominiert Iodmethan. Die Konzentration der Halogenalkane war im Vergleich zu natürlichen Proben leicht erhöht, dies kann durch die hohe Konzentration der Mikroalgen und fehlende Verdünnung in der Kammer erklärt werden. Die in der wässrigen Phase gemessene Iodid- und Iodat-Konzentration ist alle Proben vergleichbar mit Werten des arktischen Atlantik. Die I₂-Emission der Mikroalgenproben und des Blindwerts sind von der Ozonkonzentration der Luft abhängig. Durch die lineare Korrelation der I₂-Emission mit der Iodid-Konzentration der

wässrigen Phase einerseits, und dem Ozonverbrauch andererseits konnte der Mechanismus von Sakamoto et al. bestätigt werden (Sakamoto *et al.*, 2009) für den Blindwert und die beiden Diatomeen-Proben (*M. Helysia* und *P. Glacialis*). Der Mechanismus zeigt die Bildung von I₂ durch die Oxidation von Iodid mit Ozon. Die I₂-Emission der Mikroalgen aus dem Sylter Wattenmeer zeigt keine Korrelation mit dem verbrauchten Ozon, es wird zwar Ozon gesenkt, jedoch wird kein I₂ gebildet. Für dieses Verhalten gibt es zwei mögliche Erklärungen. Zum einen kann I₂ durch den hohen Gehalt an organische Verbindungen an diesen adsorbiert werden und wird dann nicht mehr in die Gasphase emittiert. Zum anderen können aktive organische Verbindungen das Gleichgewicht: $\text{HOI} \rightleftharpoons \text{I}_2$ in Richtung HOI verlagern. Da HOI nicht gemessen wird, geht I₂ für unsere Messung einfach verloren. Das organische Verbindungen das Gleichgewicht beeinflussen wurde auch von Hayase et al. und Carpenter et al. gezeigt (Hayase *et al.*, 2010; Carpenter *et al.*, 2013). Um eine abschließende Aussage über die I₂-Emission zu treffen sind daher weitere Experimente nötig, in denen gleichzeitig HOI gemessen wird.

5.4 Abiotische Quellen

Neben den biogenen Quellen von atmosphärischen Halogenalkanen (Makro- und Mikroalgen) ist die Untersuchung abiotischer Bildungsmechanismen ebenfalls Teil dieser Arbeit. Verschiedene abiotische Bildungsreaktionen sind bereits bekannt (Absatz 1.1.1.3) in welchen Redoxreaktionen mit Iodid und organischen Komponenten an verschiedenen Oberflächen eine wichtige Rolle spielen. Daher ist die Überlegung naheliegen, dass auch iodhaltige, atmosphärische Partikel als Quelle für Iodalkane dienen können. So wird in einer ersten Experimentserie geprüft, ob sich in einer Haloformartigen Reaktion Iodalkane bilden, wenn in den Partikeln sowohl organische Vorläufer (Fulvosäure) wie auch I_2/HOI enthalten sind. Die Haloform-Reaktion beinhaltet dabei zwei Schritt, erstens die Disproportionierung des I_2 in Iodid und Hypiodid und der Gleichgewichtsreaktion des Methylketons und dem α -Enolat. Im zweiten Schritt reagiert das α -Enolat unter Abspaltung eines Protons mit HOI und es bildet sich Produkt (I). Produkt (I) reagiert je nach den Bedingungen (z. B. pH-Wert, Lösungsmittel) weiter unter der Addition weiterer Iodatome zum zweifach iodierten Produkt (II) bzw. dem dreifach iodierten Produkt (III). Damit kann sich ja nach der Anzahl der Additionsschritte Iodmethan, Diiodmethan und Iodoform bilden (Laue und Plagens, 2006, Carey und Sundberg, 1995). Der Mechanismus dieser Reaktion ist in Abbildung 63 gezeigt.

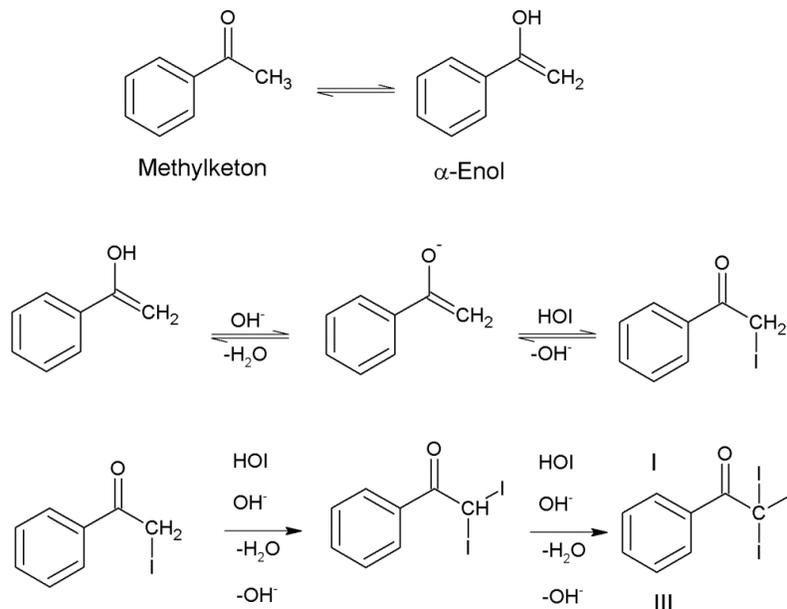


Abbildung 63: Reaktionsmechanismus der Iodoform-Reaktion am Beispiel des Phenylalkohols Teil 1

Die Produkte I, II und III können jeweils nach dem gleichen Mechanismus gespalten werden, als Beispiel ist die Bildung des Diiodmethan aus Verbindung II gezeigt (Abbildung 64).

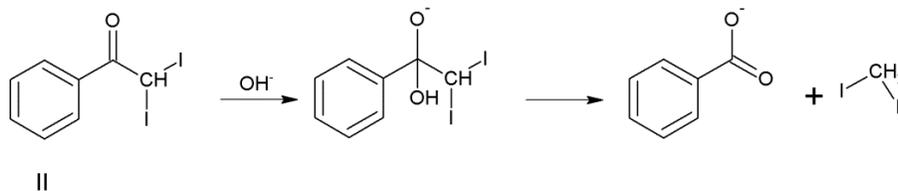


Abbildung 64: Reaktionsmechanismus der Iodoform-Reaktion am Beispiel des Phenylalkohols, Teil 2 Eliminierung des Diiodmethans,

Im Anschluss wird das Reaktionsmodell den in Küstenregionen vorkommenden Partikeln angepasst, welche vor allem Polyiodoxide enthalten mit dem Elementverhältnis von I_2O_5 (Saunders und Plane, 2006b). Es werden Partikel erzeugt, welche I_2O_5 als Iodquelle und Phenylethanol, als organische Vorläufer, enthalten. Zusätzlich wird Bromid zugegeben, welches als Redox-Katalysators für die Bildungsreaktion von I_2 und dem 1-Methylketon fungiert (Liu *et al.*, 2007), (Abbildung 65). Die Produkte dieser vorgelagerten Redox-Reaktion können dann in einem zweiten Schritt die Haloform-Reaktion eingehen und Halogenalkane bilden.

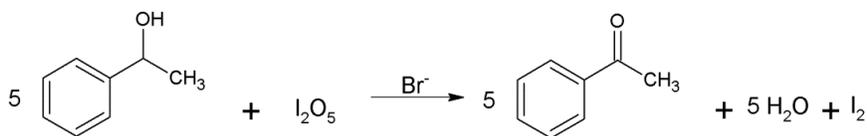


Abbildung 65: Redoxreaktion zur Bildung von elementarem Iod mittels Alkoholen und Bromid

Da Phenylethanol keine in der Natur vorkommende, organische Vorläufersubstanz ist, werden die Experimente erweitert mit einem Oxidationsprodukt des Isoprens, dem 2-Methyltetrol (Anttila *et al.*, 2010; Boge *et al.*, 2006), welches zunächst synthetisiert (Absatz: 3.6.2.1.1) und dann mit I_2O_5 zerstäubt wurde.

5.4.1 Experimente mit Fulvosäure und HOI

Im ersten Experimente zur abiotischen Bildung von Methyljodid-Verbindungen wird Fulvosäure als organische Modellsubstanz gewählt, da sie den löslichen Teil der Huminstoffe darstellt und gut zerstäubt werden kann. Huminstoffe sind eine komplexe Klasse organische Makromoleküle, welche durch die mikrobielle Zersetzung von Pflanzenmaterial entstehen. Fulvosäure ist dabei der leichtere Molekulargewichtsbereich von 500 - 5000 amu (Tabazadeh, 2005). In verschiedenen Aerosolen wurden verschiedene Huminstoffe nachgewiesen (Havers *et al.*, 1998), daher dient die Fulvosäure als gute Näherung einer organischen Fraktion im Aerosol. Als Iodhaltige Komponente wird I_2 gelöst in Wasser verwendet, unter der Voraussetzung der Disproportionierung in Wasser, hat man so das Edukt der Haloform-Reaktion HOI. Das Experiment ist eine Weiterentwicklung des Experiments von Carpenter *et al.* welche in ihrer Studie die abiotischen Bildung von Methylbromid- und Methyljodid-Verbindungen durch die Reaktion von I_2 und Fulvosäure in wässriger Phase untersuchten (Carpenter *et al.*, 2005).

In Abbildung 66: Massespur $m/z=127$, schwarz für den Kammerversuch mit Fulvosäure und I_2 , rot für reine Fulvosäure ohne I_2 . Abbildung 66 ist die Massenspur 127 m/z , welche die charakteristische Massenspur für Iodverbindungen in der NCI-MS ist, gezeigt. In schwarz ist die Messung während des Kammerexperiments nach der Mischung der beiden Komponenten gezeigt. In Rot die Messung als des Hintergrundwerts der Fulvosäure.

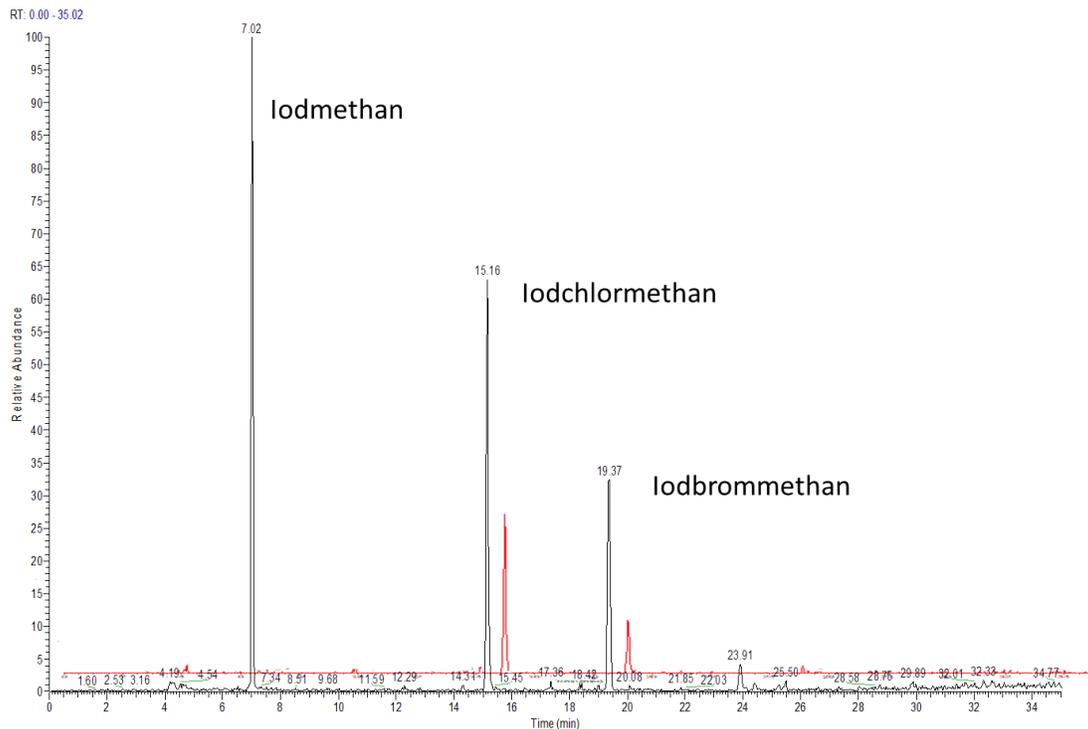


Abbildung 66: Massespur $m/z=127$, schwarz für den Kammerversuch mit Fulvosäure und I_2 , rot für reine Fulvosäure ohne I_2

Es wird deutlich, dass Iodmethan während des Versuchs gebildet wird (Signal bei 7.02 min), da das Signal in der Messung der I_2 -Fulvosäure-Partikel auftritt, im Untergrund der reinen Fulvosäure jedoch nicht. Die Signale des Kammerexperiments bei $t=15.16$ min und $t=19.37$ min entsprechen den Signalen von Iodchlormethan und Iodbrommethan. Beide Signale treten sowohl bei den Partikeln der Mischung wie auch in Partikeln reiner Fulvosäure auf, daher ist davon auszugehen, dass die Fulvosäure mit Iodchlormethan und Iodbrommethan kontaminiert ist. Da diese beiden Komponenten durch Halogenaustauschreaktionen (Finkelstein-Reaktion) oder photolytische Spaltung in die Bildungschemie weiterer Iodverbindungen eingreifen, wird der Plan Fulvosäure als Modellsubstanz zu verwenden verworfen und es werden andere organische Vorläufer gesucht, die keine Verunreinigung durch Iodalkane aufweist. Die Messung des Hintergrundwerts von HOI ist nicht gezeigt da hier keine signifikanten Signale gemessen wurden.

5.4.2 I₂O₅ und Phenylethanol

Die Suche nach einer organischen Modellschubstanz geht mit der Frage des iodhaltigen Vorläufers einher, so ist I₂ eher in der Gasphase als in der kondensierten Phase im Aerosol zu finden. Daher wird ein anderer iodhaltiger Vorläufer von Iodmethan und Diiodmethan gesucht. Eine gute Modellschubstanz sollte dabei I₂ bzw. HOI durch eine einfache chemische Reaktion bereitstellen und in der kondensierten Phase von Aerosolen vorkommen, wie I₂O₅ (Saunders und Plane, 2006). Die organische Schubstanz muss eine α -Methylcarbonylgruppe enthalten, wie z.B. Acetophenon, welches ein Oxidationsprodukt von 1-Phenylethanol ist.

Der neue Versuchsaufbau sieht daher vor, dass zunächst Partikel aus I₂O₅ und 1-Phenylethanol gebildet werden. Dabei oxidiert I₂O₅ in einer vorgelagerten Reaktion 1-Phenylethanol zu Acetophenon (Liu *et al.*, 2007), welches eine gute Modellschubstanz für die Iodoform-Reaktion darstellt (Becker und Beckert, 2004). Diese Reaktion wurde von Kundel in seiner Dissertation bestätigt (Kundel, 2012). Bei der Oxidation des organischen Reaktionspartners wird gleichzeitig I₂O₅ zu I₂ reduziert, die Bildung von I₂ wurde von Huang durch die I₂-Denudertechnik bestätigt (persönliche Korrespondenz). I₂ kann dann im H₂O-haltigen Partikel zu HOI und HI disproportionieren. Somit bildet die Redoxreaktion von I₂O₅ und 1-Phenylethanol genau die beiden Reaktionspartner, HOI und Acetophenon, welche für die Iodoform-Reaktion notwendig sind.

Im Experiment soll neben der einfachen Bildung von Iodmethan und Diiodmethan auch die Abhängigkeit der Iodoform-Reaktion vom pH-Wert des Partikels und von dem Mischungsverhältnis der beiden Vorläuferschubstanzen untersucht werden. Um die Ergebnisse vergleichen zu können, wird die Emission von Iodmethan und Diiodmethan auf die Iodatome bezogen, welche als I₂O₅ zerstäubt werden. Die Berechnung des partikulären Iods geht dabei von einer Effizienz des Zerstäubers von 1% aus, bezogen auf die verbrauchte Lösung aus dem Reservoir (Huang, persönliche Korrespondenz).

In Abbildung 67 ist die Emission von Iodmethan und Diiodmethan der zerstäubten 1-Phenylethanol/I₂O₅-Partikel bei verschiedenen Mischungsverhältnissen gezeigt. Dabei wird deutlich, dass die Emission der beiden Komponenten bei einem Mischungsverhältnis von 1:1 (1-Phenylethanol:I₂O₅) ihr Maximum von 0.254 ‰ Iodmethan und 2.60 · 10⁻³ ‰ Diiodmethan hat. Die Iodalkanemission bei höheren Mischungsverhältnissen liegt deutlich niedriger und im Bereich von 0.103 ± 0,002 ‰ und 0.9 · 10⁻³ ± 0,2 · 10⁻³ ‰ je für Iodmethan und Diiodmethan. Die Emission von Iodmethan dominiert die Gesamtemission der Iodalkane um mehr als eine Größenordnung und zeigt daher, dass häufig nach der einfachen Iodierung die hydrolytische Abspaltung der Methylgruppe erfolgt (Abbildung 63 und Abbildung 64).

Der Verlauf der I₂-Emission dagegen zeigt einen gegenläufigen Trend und liegt mit 10% - 45% (Huang, persönliche Korrespondenz) deutlich höher und in einem Rahmen, der für ein Recycling von Iod-Verbindungen in der Atmosphäre eine nicht zu vernachlässigenden Rolle spielt. Die Iodalkanemission dagegen ist zu gering um eine wesentliche Rolle für einen Recyclingprozess in der Atmosphäre zu spielen.

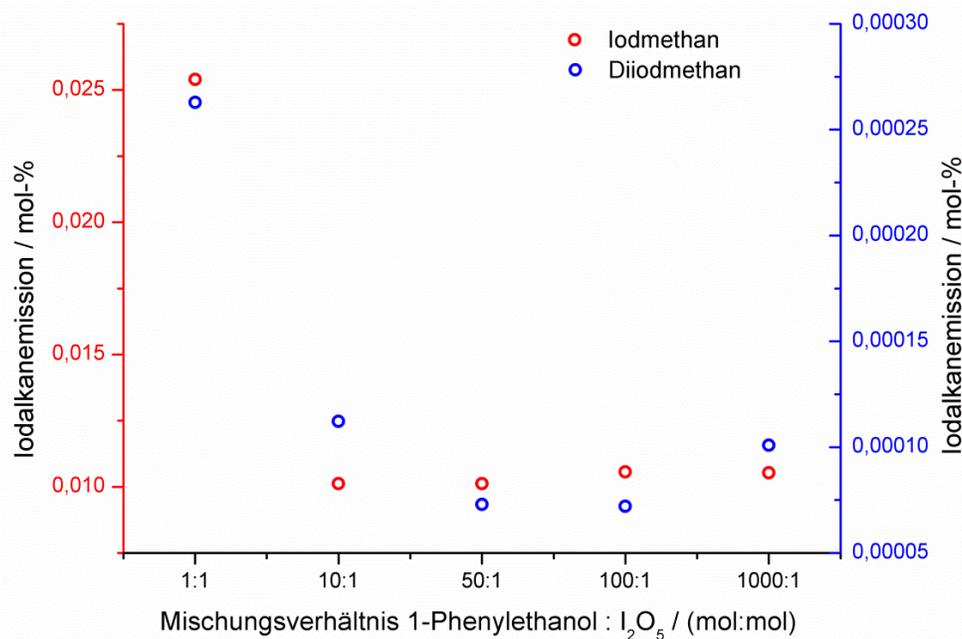


Abbildung 67: Iodalkanemission von I₂O₅/1-Phenylethanol-Partikeln bei verschiedenen Mischungsverhältnissen .

Um den Einfluss des pH-Wertes der Partikel zu untersuchen wurden dieser mittels NaOH und H₂SO₄ in der 1-Phenylethanol-Lösung vor dem Zerstäuben zwischen pH 1 und pH 6 eingestellt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 68 gezeigt, wobei die Ergebnisse als Summe der Iodalkanemission gezeigt sind (Iodmethan + Diiodmethan). Es wird deutlich, dass die Iodalkanemission bei niedrigerem pH-Wert höher ist. Dieses Ergebnis kann erklärt werden durch die katalytische Wirkung von Protonen auf die Keto-Enol-Tautomerie (Clayden *et al.*, 2012), welche die Grundlage der Iodoform-Reaktion ist. So zeigt sich, dass die begünstigte Bildung des α -Enols durch Protonen auch die Ausbeute von Iodalkanen erhöht.

Die Bildung der Iodalkane aus I₂O₅ und Alkoholen wird beeinflusst durch die Zugabe von Bromid (Liu *et al.*, 2007), daher wird in einer zweiten Versuchsreihe der Einfluss von Bromid auf die Bildung von Iodalkane aus den Partikeln untersucht. Dabei wird das Bromid der 1-Phenylethanol-Lösung zugesetzt. In Abbildung 68 ist die Abhängigkeit der Iodalkanemission aus 1-Phenylethanol/Br⁻/I₂O₅-Partikeln vom pH-Wert gezeigt. Der Verlauf zeigt ein Emissionsplateau von $0,49 \pm 0,06$ % von pH 2 bis pH 5. Außerdem wird durch den Zusatz von Bromid zu den Partikeln die Iodalkanausbeute um den Faktor 4,78 gesteigert (pH 2). Auch mit der gesteigerten

Emissionsrate liegen die Iodalkanemissionen im unteren Promillebereich bezogen auf das Iod im Partikel und sind damit um bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die I_2 Emission. Daher spielen die Iodalkane für den Recyclingprozess eher eine untergeordnete Rolle. Neben den Iodalkanen konnte vereinzelt auch Iodbrommethan gemessen werden, jedoch nur unterhalb des LOQ, dies deutet auf eine Halogenaustauschreaktion im Partikel hin.

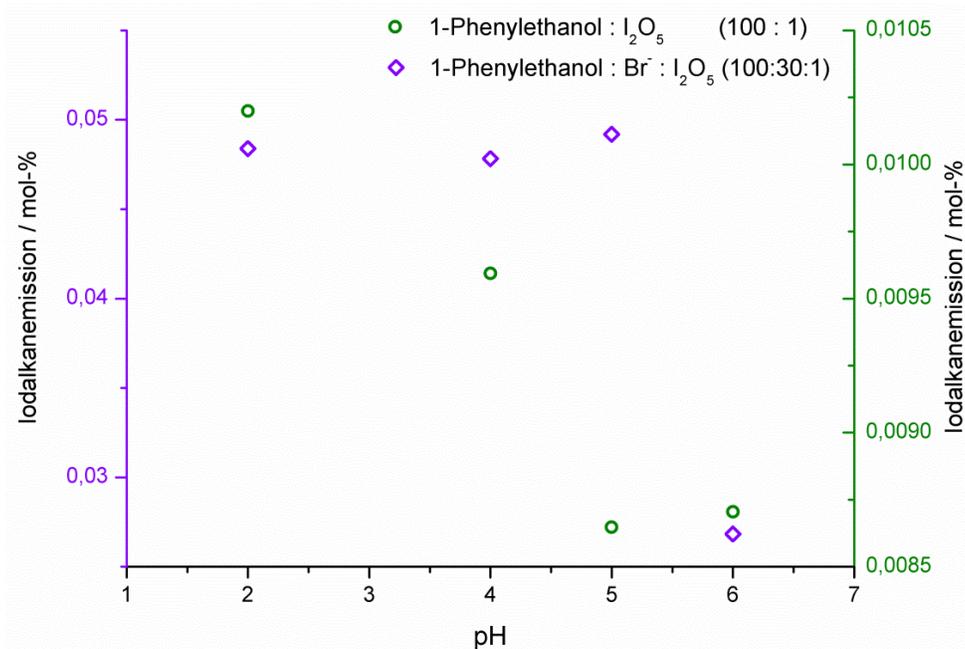


Abbildung 68: Iodalkanemission (Σ Iodmethan, Diiodmethan) von I_2O_5 /1-Phenylethanol-Partikeln und I_2O_5 / Br^- /1-Phenylethanol-Partikeln bei verschiedenen pH-Werten.

5.4.3 I_2O_5 und 2-Methyltetrol

Als iodhaltige Vorläufersubstanz entspricht I_2O_5 zwar den Iod-Spezies in realen Partikeln der marinen Grenzschicht, jedoch wird Phenylalkohol nicht häufig in Partikeln gefunden. Daher sollte in einer weiteren Versuchsreihe die Reaktion von I_2O_5 und 2-Methyltetrol untersucht werden, welches ein Oxidationsprodukt von Isopren ist (Surratt *et al.*, 2006; Claeys *et al.*, 2004). Isopren wiederum wird von verschiedenen Phytoplankton-Arten freigesetzt (Meskhidze und Nenes, 2006). 2-Methyltetrol ist damit eine gute Modellsubstanz von organischen Komponenten in Partikeln marinen Ursprungs. Da es anders als in der ersten Experimenten (I_2O_5 und 1-Phenylethanol) nun die Möglichkeit für Parallelmessung gibt, werden die Ergebnisse mit Fehlerbalken angegeben, welche der SD der drei parallelen Proben entsprechen. Wie in der ersten Versuchsreihe werden die Ergebnisse auf das Iod im zerstäubten I_2O_5 bezogen. Außerdem werden nun die Mischungsverhältnisse bei einem Überschuss an I_2O_5 untersucht, da die Messung mit 1-Phenylmethanol gezeigt hat, dass die Emission der Iodalkane steigt, bei steigendem I_2O_5 -Anteil (Abbildung 67)

In Abbildung 70 ist die Summe der Emission von Iodmethan und Diiodmethan in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis von I_2O_5 und 2-Methyltetrol gezeigt. Für die Berechnung der Mischungsverhältnisse wurde die komplette Oxidation des Tetrols zu Grunde gelegt, also werden pro einem mol 2-Methyltetrol vier mol I_2O_5 verbraucht, wodurch es zum Bindungsbruch zwischen C-2 und C-3 kommt (Abbildung 69) und zur Bildung von Methylglyoxal und Glyoxal. Für die anschließende Haloform-Reaktion steht somit das Methylglyoxal als organische Verbindung zur Verfügung.

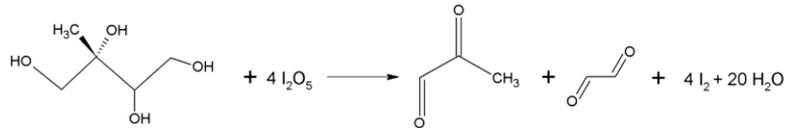


Abbildung 69: Postulierter Reaktionsmechanismus der Oxidation des 2-Methyltetrols mit I_2O_5

In Abbildung 70 ist der Untergrundwert der Iodalkane im 2-Methyltetrol durch den schraffierten Bereich gezeigt. Für die Iodalkanemission wird deutlich dass bei einem zehnfachen Überschuss von I_2O_5 eine Maximum erreicht wird, bei einem höheren I_2O_5 /2-Methyltetrol Verhältnis bleibt die Emission der Iodalkane auf einem etwas niedrigerem Niveau konstant. Der in Abbildung 67 schon erkannte Trend, dass die Bildung der Iodalkane durch einen größeren Anteil an I_2O_5 gesteigert wird, wird durch die Experimente mit dem 2-Methyltetrol bestätigt. Das dieser Trend gegenläufig zur I_2 -Emission ist, welche bei steigendem Anteil der organischen Fraktion steigt (Huang, persönliche Korrespondenz), zeigt das neben der Bildung der Edukte der Iodoform-Reaktion noch weitere Bedingungen die Bildung der Iodalkane beeinflussen. Die Emission von Iodalkanen aus Partikeln, bestehend aus I_2O_5 und einem organischen Vorläufer, kann zwar durch die Experimente bestätigt werden, aber wie in den Versuchen mit Phenylethanol ist der Anteil der Iodalkanemission im Vergleich zur I_2 Emission sehr klein und spielt daher nur eine Untergeordnete Rolle.

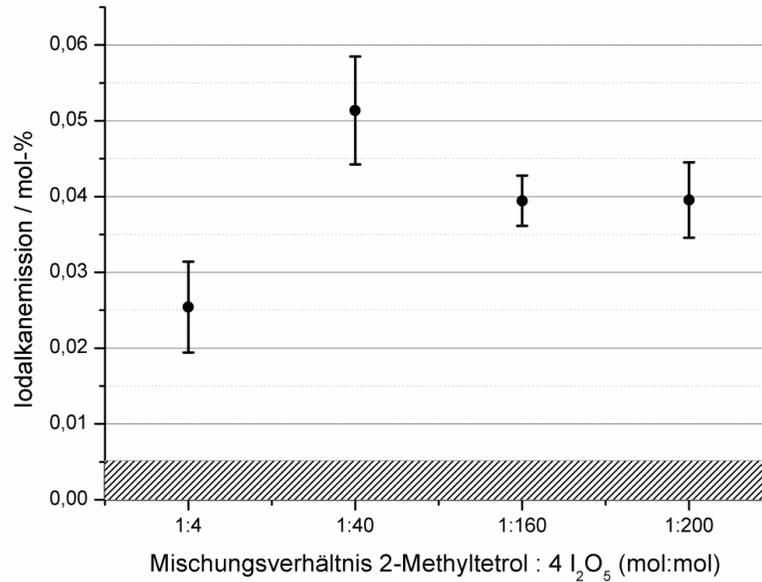


Abbildung 70: Iodalkanemission von I₂O₅/2-Methyltetrol-Partikeln bei verschiedenen Mischungsverhältnissen.

5.4.4 Zusammenfassung abiotische Bildungsreaktionen

Im Versuch zur abiotischen Bildung von Iodalkanen aus Partikeln bestehend aus Fulvosäure und HOI konnte gezeigt werden, dass die Bildung von iodierten Methanverbindungen vermutlich durch eine Iodoformartige-Reaktion möglich ist, dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Carpenter et al. (Carpenter *et al.*, 2005). Bei der Übertragung der Versuche auf Verbindungen, welche in marinem Aerosol angetroffen werden (I₂O₅ und 2-Methyltetrol), wird ebenfalls Iodmethan und Diiodmethan gebildet. Dabei ist die Emission bis zu zwei Größenordnungen kleiner als die Emission von I₂. Für den Recycling-Prozess des Iods in der Atmosphäre spielt die abiotische Bildung der Iodalkane im Aerosol daher nur eine untergeordnete Rolle. Der vorgestellte abiotische Bildungsweg hängt sowohl vom pH Wert, wie auch vom Mischungsverhältnis im Partikel ab. Es wird vermutet, dass der pH-Wert dabei einen Einfluss auf die Keto-Enol-Tautomerie der organischen Verbindung hat, da bei kleinerem pH-Wert deutlich mehr Iodalkane gebildet werden. Das Mischungsverhältnis zeigt, dass ein höherer Anteil I₂O₅ im Partikel zu einer höheren Iodalkanemission führt, bis sie ab einem Verhältnis > 1:10 (2-Methyltetrol/I₂O₅-Partikel) ein Plateau erreicht.

6 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Methode zur Messung von Halogenalkanen in der Atmosphäre zeigt eine ausreichende Nachweisstärke um die Analyten, welche im Ultraspurenbereich in der marinen Atmosphäre vorkommen, zu quantifizieren. Die gute Reproduzierbarkeit ermöglicht den Einsatz dieser Methode, sowohl bei Kammerexperimenten, als auch in Feldmessungen. Eine mögliche Weiterentwicklung der Methode zur Nutzung als Echtzeit-Methode wäre sinnvoll. Hierbei werden die Analyten direkt in einer mit Adsorbensmaterial gefüllten Kühlfalle gesammelt und automatisch mittels Thermodesorption in die vor Ort befindliche GC injiziert. Es muss beachtet werden, dass die Probenahmezeit der Analysedauer angepasst wird (Temperaturprogramm der GC). Durch Verwendung der modernen Fast-GC kann die Analyse auf wenige Minuten reduziert werden (Cammann, 2010). Die Probenahmezeit hängt damit von der LOQ des analytischen Systems ab und kann bei der vorgestellten NCI-Methode unter 10 Minuten liegen. Damit könnten mit einem solchen System, mit einer Zeitauflösung von unter 10 Minuten, Echtzeitmessungen realisiert werden. Die Echtzeitmessungen haben den Vorteil, dass ein Experiment deutlich schneller an die Messmethode angepasst werden kann und dass vor Ort (Schiffskampagnen oder Feldmessungen) entschieden werden kann die Probenahmezeit zu erhöhen, zu Gunsten der Quantifizierung von Verbindungen die knapp unterhalb der LOQ vorkommen oder dass die Probenahmezeit verkürzt wird, zu Gunsten einer höheren Zeitauflösung. Des Weiteren werden Artefakte durch Transport und durch die unsachgemäße Lagerung vermieden.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Makroalgen zeigten einen deutlichen Unterschied in der Emissionsrate der Iodalkane zwischen einzelnen Pflanzen der gleichen Art, obwohl die gleichen Bedingungen (Ozonkonzentration, Temperatur, Trockenheit) herrschten. Dies legt den Schluss nahe, dass weitere Untersuchungen mit Replikaten der gleichen Art sinnvoll wären, um aufzuklären, ob bestimmte Emissionsmuster für bestimmte Arten charakteristisch sind.

Das Recycling von Iod aus der Partikelphase in die Gasphase ist ebenfalls ein wichtiger Punkt zukünftiger Untersuchungen von flüchtigen Iodverbindungen in der Atmosphäre. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente zur abiotischen Bildung von Iodalkanen zeigen, dass Iodmethan und Diiodmethan aus Iodpolyoxiden und organischen Alkoholen in Partikeln gebildet werden, jedoch ist die Freisetzungsrates hier deutlich kleiner als von elementarem Iod. Die Relevanz der iodorganischen Verbindungen, welche in Partikeln gebildet werden, für die Ozonsenkung und Partikelneubildung ist damit eher als gering einzuschätzen. Die Experimente mit den Mikroalgensuspensionen zeigen, dass die Emission durch Redox-Reaktionen neben I_2 und organischen Iodverbindungen vor allem HOI liefert (Carpenter *et al.*, 2013). Es wäre daher wichtig die Bildung von HOI im Rahmen der durchgeführten Experimente mit I_2O_5 /Alkohol-Partikeln zu untersuchen um die atmosphärische Relevanz des Iod-Recyclings in der Atmosphäre abschätzen zu können.

7 Anhang

7.1 Zusatzmaterial

7.1.1 Probenahme:

Tabelle 21: Probenahme in Irland 2009; die Dauer ist in min und der Fluss in mL min⁻¹ angegeben

Datum -2009	Probe	Tide	Probenahme		Fluss	dominante Algenart	Wetter
			Zeit	Dauer			
17.8	UM 17	Ebbe	20.28	45	200	Fucus sp.	bewölkt, wenig Wind
18.8	UM 14	Ebbe	21.20	45	210	Asco- phyllum	Regen, bewölkt, windig
19.8	UM 11	Flut, Max	16.12	45	208	Fucus sp.	bewölkt, windig
20.8	UM 18	Ebbe, Start	9.05	45	198	Fucus sp.	bewölkt, wechselhaft, windig
20.8	UM 4	Ebbe	10.05	45	215	Helvetica	sonnig, wechselhaft, windig
20.8	UM 15	Ebbe, Max	11.07	45	194	Fucus sp.	sonnig, kurzer Schauer, Wind
20.8	UM 12	Ebbe, Ende	13.52	45	195	Fucus sp.	sonnig, wechselnd bewölkt, windig
20.8	UM 10	Ebbe, Max	21.20	40	199	Fucus sp..	sonnig, kurzer Schauer, windig
21.8	UM 19	Ebbe, Start	9.35	45	201	Fucus sp.	sonnig windig
21.8	UM 13	Ebbe	10.30	46	206	Fucus sp..	sonnig windig
21.8	UM 9	Ebbe, Max	13.00	45	210	Fucus sp.	sonnig windig
21.8	UM 2	Ebbe	13.55	45	206	Laminaria sp.	sonnig, mittlere Wind, windig
21.8	UM 7	Ebbe	21.56	45	203	Fucus sp.	erst bewökt, später sonnig, windig
23.8	UM 5	Ebbe, Ende	13.55	45	210	Laminaria sp.	Sprühregen, kein Wind
23.8	UM 16	Ebbe	14.45	30	205	Laminaria sp.	sonnig, trocken, kein Wind
23.8	UM 1	Flut, Max	16.26	43	204	Fucus sp.	sonnig, windig
23.8	UM 8	Ebbe	1.05	45	203	Fucus sp.	sternenklar, kaum Wind
23.8	UM 20	Flut, Start	17.20	45	205	Asco- phyllum	sonnig, windig
23.8	UM 6	Ebbe	1.15	45	199	Fucus sp.	sternenklar, kaum Wind

Tabelle 22: Probenahme in der Antarktis 2011/11

#	Datum	Zeit	Fluss	Länge	Breite	Luft T.	R.H.	Wind V	Wasser T.	ϕ
			mL min^{-1}	$^{\circ}$	$^{\circ}$	$^{\circ}\text{C}$	%	m s^{-1}	$^{\circ}\text{C}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
1	28.12.10	12:00	55	-72.3	-114.55	0.4	70	2	0.1	15
		19:00	55	-72.46	-113.05	-0.3	86	12.1	-0.4	18
2	30.12.10	14:30	56	-71.17	-110.66	-0.9	95	8.8	-1.6	0
		21:30	57	-72.75	-108.04	-2.1	91	10.2	-1.4	2
3	1.1.11	15:00	58	-72.3	-112.74	-0.7	71	10.2	-0.3	10
		22:00	58	-72.13	-112.64	-0.6	64	6.8	-0.2	8
4	3.1.11	15:15	52	-72.3	-112.61	-1.9	81	9.2	-0.3	16
		21:50	51	-72.74	-109.75	-2.5	92	3.9	-0.7	5
5	5.1.11	16:00	54	-71.26	-115.98	-0.5	87	2.7	-0.9	19
		23:00	54	-71.72	-115.18	-1.6	97	5.2	-1	3
6	11.1.11	14:15	53	-72.71	-143.59	-1.5	103	12.3	-1.3	1
		21:15	53	-72.05	-146.52	-1.7	103	10.6	-0.4	2
7	12.1.11	16:00	57	-73.01	-158.34	-0.7	79	6.2	-0.2	5
		23:00	58	-74.68	-163.69	-1.0	78	7.9	0.1	17

ϕ : Fluoreszenz des Chlorophylls im Meerwasser

R.H : relative Luftfeuchtigkeit

T.: Temperatur

V.: Geschwindigkeit

Tabelle 23: Inkubationsexperimente Makroalgen Helgoland

#	Datum 2011	Algenart	Frischgew. g	Ozon ppb	Fluss A mL min ⁻¹	Fluss B mL min ⁻¹	Probe I _{gesamt}
9	14.5	L. Saccharina	52	107	148	149	25
10	15.5	L. Digitata	221	0-5	193	152	58
11	15.5	L. Digitata	175	56	156	140	36
12	15.5	L. Digitata	181	104	151	152	59
13	15.5	L. Digitata	83	104	156	128	34
14	15.5	L. Digitata	145	155	153	173	25
15	16.5	L. Digitata	453	154	153	148	44
16	16.5	L. Digitata	354	102	181	153	59
17	16.5	L. Digitata	343	51	145	150	47
18	16.5	L. Digitata	390	0-8	158	130	67
19	18.5	L. Saccharina	111	59	186	138	29
20	18.5	L. Digitata	302	58	141	140	35
21	18.5	A. Nodosum	1232	58	157	146	43
22	18.5	A. Nodosum	1159	103	160	136	17
23	19.5	F. Vesiculosus	1099	60	143	144 *	19
24	19.5	F. Serratus	743	60	146	147	19
25	19.5	A. Nodosum	1063	60	152	178	18
26	20.5	C. Crispus	637	60	175	176	21
27	20.5	C. Crispus	772	100	159	153	13
28	20.5	Blindwert	----	----	150	171	0
29	20.5	D. Sanguinea	788	50	164	153	20
30	20.5	D. Sanguinea	971	100	146	163	12
31	21.5	L. Hyperborea	279	50	153	182	47
32	21.5	L. Hyperborea	280	100	168	135	29
33	21.5	Blindwert	----	----	181	180	0
34	21.5	F. Vesiculosus	1074	100	197	158	12
35	21.5	F. Serratus	758	100	132	192	5

Frischgew. = Frischgewicht;

Fluss A ist der Probenahmefluss für das erste Adsorptionsröhrchen (0-30 min) und Fluss B für das zweite (30-60 min). Probe I_{gesamt} steht für den Teil der Alge der auf Helgoland eingefroren wurde um dann in Mainz mittels ICP-MS auf den Gesamtiodgehalt hin untersucht wurde (Kundel *et al.*, 2012b).

Für Probe 23 wurden noch drei weitere Adsorptionsröhrchen genommen

C	D	E
151 ml min ⁻¹ 1	142 ml min ⁻¹	148 ml min ⁻¹

Die Einstellungen für die Denuderprobenahme und die Messung mit dem AMS änderten sich nicht für die verschiedenen Proben

Fluss I ₂ Denuder	Fluss AMS	Fluss in Kammer
300 - 305 ml min⁻¹	0.75 SL min ⁻¹	3655 SL min ⁻¹

Tabelle 24: Inkubationsexperimente Mikroalgen Helgoland

#	Datum -2011	Probe	Ozon eingestellt ppb	Ozon gemessen ppb	Fluss TD- RöhrchenA mL min ⁻¹	Fluss TD Röhrchen B mL min ⁻¹	T Anfang °C	T Ende °C
1	12.05.	F/2-Medium	0	28	140	138	15	21
2	12.05.	F/2-Medium	100	102	139	149	15	21
3	12.05.	M. Helysia	0	26	187	151	15	21
4	12.05.	M. Helysia	100	86	151	152	15	21
5	13.05.	Netzprobe 200 µm	0	79	157	149	15.5	20
6	13.05.	Netzprobe 200 µm	100	68	164	189	14.5	20.5
7	13.05.	C. Wailesii	0	27	148	152	15	21
8	13.05.	C Wailesii	100	99	197	189	15	21
36	22.05.	Netzprobe 80 µm	0	30	198	167	15	20
37	22.05.	Netzprobe 80 µm	100	75	167	184	15	20.5

Tabelle 25: Inkubationsexperimente Mikroalgen Sylt

#	Datum -2011	Probe	Ozon eingestellt ppb	Ozon gemessen ppb	Fluss TD- Röhrchen mL min ⁻¹	Fluss Denuder mL min ⁻¹
3	22.5.	F/2-Medium	100	152	152	500
4	22.5.	F/2-Medium	0	60	154	502
5	22.5.	F/2-Medium	0	64	136	501
6	23.5.	F/2-Medium	0	39	140	500
7	23.5.	P. Glacialis	100	142	141	503
8	23.5.	P. Glacialis	100	133	136	500
9	23.5.	P. Glacialis	100	135	119	500
10	23.5.	P. Glacialis	0	71	141	503
11	23.5.	P. Glacialis	0	57	150	504
12	23.5.	P. Glacialis	0	62	139	500
13	24.5.	Netzprobe	100	99	112	500
14	24.5.	Netzprobe	100	101	122	502
15	24.5.	Netzprobe	100	91	132	502
16	24.5.	Netzprobe	0	33	157	501
17	24.5.	Netzprobe	0	33	122	500
18	24.5.	Netzprobe	0	34	162	500
19	25.5.	M. Helysia	100	86	128	503
20	25.5.	M. Helysia	100	91	118	500
21	25.5.	M. Helysia	100	85	126	501
22	25.5.	M. Helysia	0	37	117	502
23	25.5.	M. Helysia	0	35	128	500
24	25.5.	M. Helysia	0	36	166	501

7.1.2 Synthese

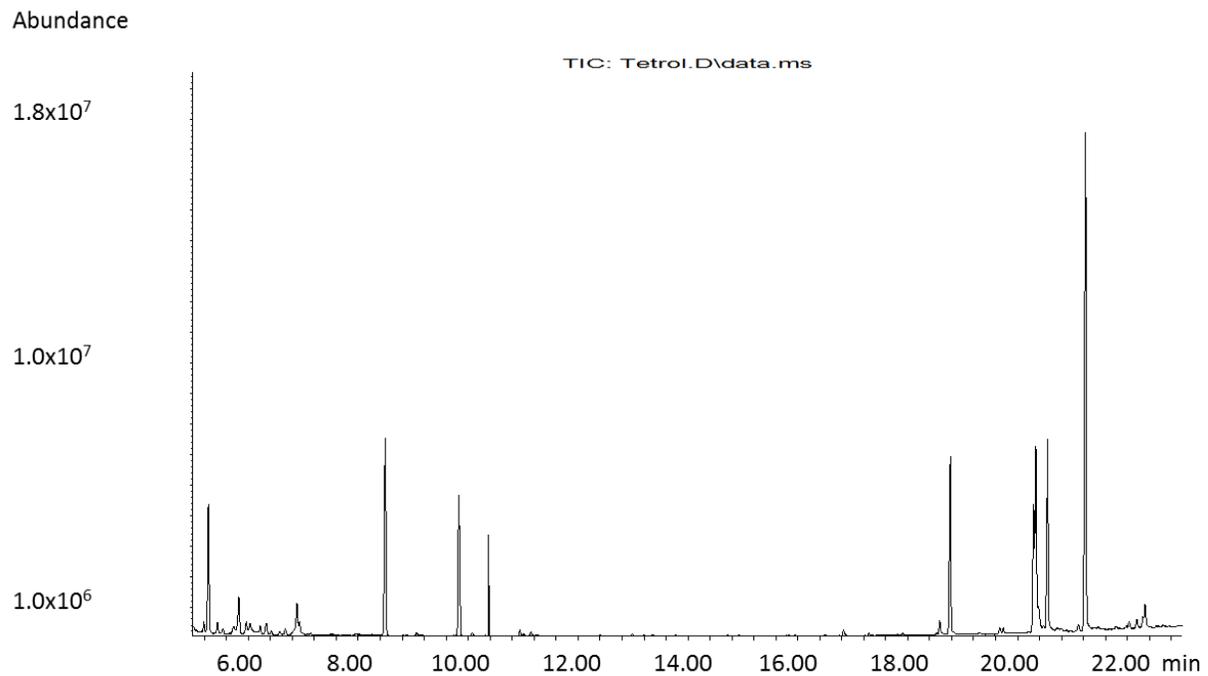


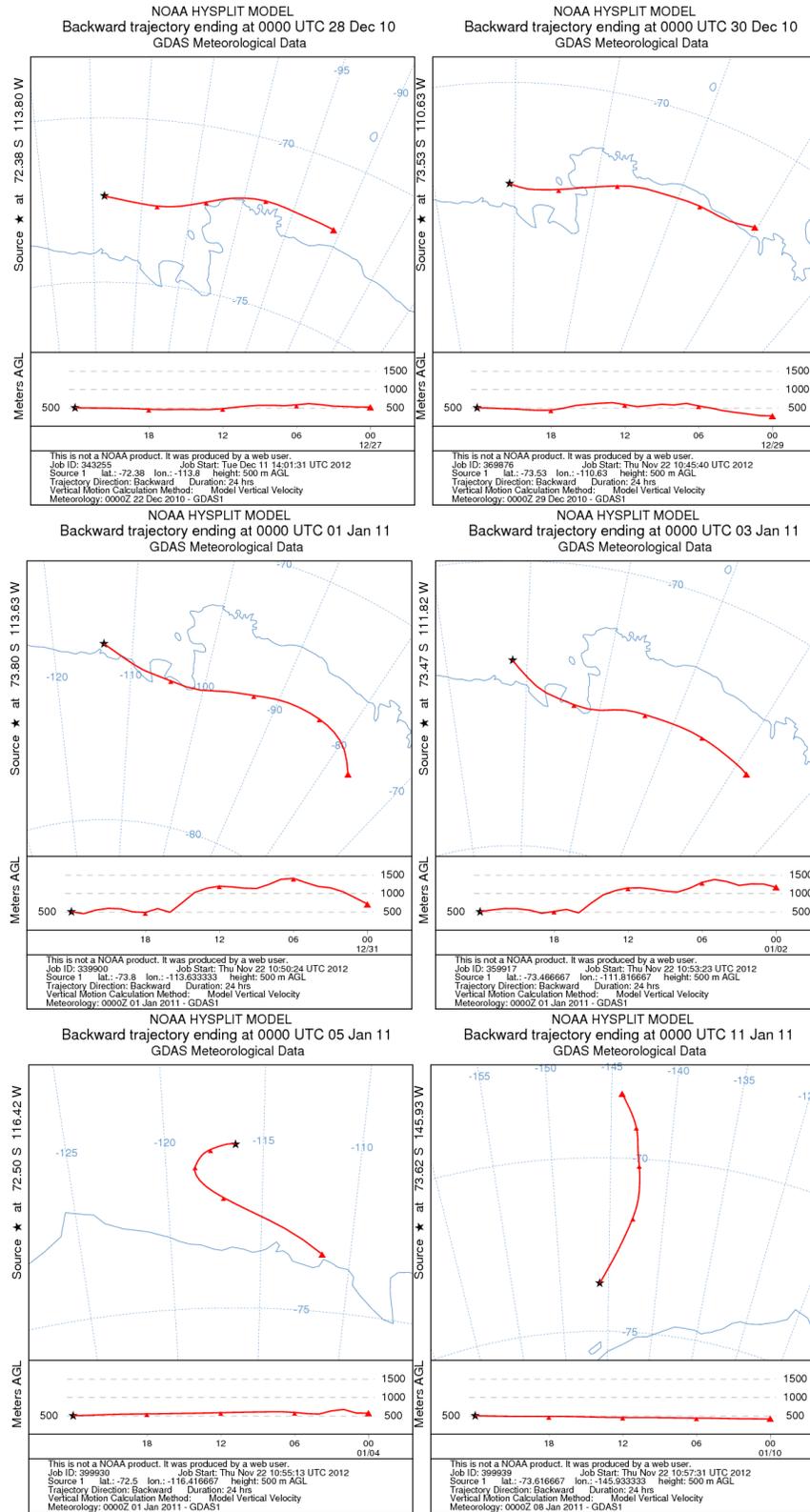
Abbildung 71: Chromatogramm des trimethylsilylierten Tetrols, die Signale gliedern sich wie folgt: einfach derivatisiert - Signal bei 9.82 min, zweifach derivatisiert - Signal bei 18.78 min, dreifach derivatisiert - Signal bei 20.33 min und vollständig derivatisiert - Signal bei 21.24 min.

7.1.3 Diffusionsquellen/Permeationsquellen

Tabelle 26: Diffusionsquellen Substanzen und Dimensionen

Substanzklasse	Analyt	Kapillarlänge cm	Kapillardurchmesser mm	Temperatur °C
Aromaten	Hexafluorbenzol	20.2	0.53	25
	Benzol	5	0.53	20
	Toluol	3	0.53	20
Terpene	a-Pinene	1.43	0.53	25
	Sabinene	2.1	0.53	25
	b-Pinene	1.7	0.53	25
	Norpinone	1.9	0.53	25
	g-Terpinene	2	0.53	25
	S - Limonene	2.5	0.53	30
			2.58	0.94
Sesquiterpene	Cedrol	5	0.84	75
	a-Cedren	5	0.86	75
	Aromadendren	5	0.97	75
	Isocaryophyllen	5	0.95	75
	Caryophyllen	5	1.8	75
	Triisopropylbenzol	5	0.84	75
Halogenalkane	Diiodmethan	3	0.53	20
		10	0.53	20
	Iodethan	3	0.53	20
		5	0.53	20
	Iodmethan	15	0.53	20
		15	0.25	20
		10	0.53	20
		5	0.53	20
		3	0.53	20
		3	0.53	20
Hexan	Hexan	20	0.53	30
		10	0.53	30
		10	0.53	20
		10	0.25	30
		5	0.53	30
		3	0.53	20
		2.3	0.53	30

7.1.4 Trajektorien



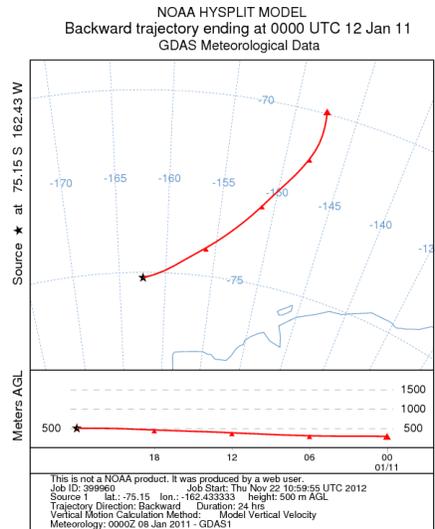


Abbildung 72: Berechnete Rückwärtstrajektorien von der Messkampagne im Amudsen Meer an den entsprechenden Messtagen 24 Stunden rückwärts. Die Berechnung der Trajektorie erfolgte mithilfe des meteorologischen Simulationsprogramms Hysplit der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA)

7.1.5 Ergebnisse - Makroalgen Helgoland

Tabelle 27: Emissionsraten der Halogenalkane für die acht unterschiedlichen Algenarten bei 50 ppb Ozon in $[\text{pmol g}^{-1}\text{h}^{-1}]^1$, für die Versuche auf Helgoland

	CH ₃ I	C ₂ H ₅ I	CH ₂ ICI	CH ₂ I ₂	CH ₂ I ₂	CH ₂ BrCl	CH ₂ Br ₂	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃
L.Digitata	1.19	0.23	0.73	2.71	3.1	1.31	2.97	1.74	1.56	62.47
L.Saccharina	1.87	0.33	0.65	1.27	1.28	0.24	3.57	1.92	5.95	54.66
L.Hyperborea	5.08	1.32	0.98	1.51	5.02	0.06	4.79	3.24	2.87	79.02
A.Nodosum	0.31	0.01	0.19	0.13	0.35	1.42	1.06	0.32	0.32	6.36
F.Vesiculosus	0.18	0	0.03	0.05	0.16	0	0.45	0.28	0.25	6.11
F. Serratus	0.02	0.01	0.01	0.03	0.08	0	0.2	0.26	0.2	3.04
C. Crispus	0.18	0.04	0.01	0	0	0	0.9	0.72	1.2	4.87
D. Sanguinea	0.17	0	0.01	0.01	0.02	0	0.47	0.49	0.47	7.71

7.1.6 Berechnung des Ozonverbrauchs- Mikroalgen Sylt

Tabelle 28: Zeitabhängige Ozonkonzentrationen der Mikroalgenexperimente auf Sylt

	F/2-Medium	<i>P. Glacialis</i>	<i>M. Helysia</i>	Netzprobe
Zeit [min]	Ozon [g min ⁻¹]			
0	6,50E-07	6,84E-07	5,66E-07	7,11E-07
1	5,96E-07	5,11E-07	2,92E-07	5,37E-07
2	5,34E-07	4,04E-07	1,38E-07	4,15E-07
3	5,40E-07	3,97E-07	1,11E-07	3,79E-07
4	5,34E-07	3,90E-07	1,27E-07	3,57E-07
5	5,60E-07	3,99E-07	1,49E-07	3,50E-07
6	5,65E-07	4,15E-07	1,67E-07	3,61E-07
7	5,84E-07	4,17E-07	1,87E-07	3,66E-07
8	5,86E-07	4,24E-07	2,16E-07	3,72E-07
9	5,77E-07	4,30E-07	2,23E-07	3,72E-07
10	5,91E-07	4,28E-07	2,39E-07	3,70E-07
11	6,00E-07	4,30E-07	2,50E-07	3,75E-07
12	6,00E-07	4,39E-07	2,52E-07	3,75E-07
13	5,95E-07	4,41E-07	2,63E-07	3,68E-07
14	6,03E-07	4,46E-07	2,72E-07	3,72E-07
15	5,95E-07	4,55E-07	2,85E-07	3,77E-07
16	6,06E-07	4,62E-07	2,99E-07	3,79E-07
17	6,05E-07	4,57E-07	3,08E-07	3,88E-07
18	6,12E-07	4,62E-07	3,17E-07	3,81E-07
19	6,16E-07	4,68E-07	3,23E-07	3,83E-07
20	6,12E-07	4,68E-07	3,28E-07	3,88E-07
21	6,15E-07	4,73E-07	3,26E-07	3,99E-07
22	6,05E-07	4,70E-07	3,37E-07	3,95E-07
23	6,12E-07	4,75E-07	3,34E-07	3,97E-07
24	6,18E-07	4,77E-07	3,46E-07	3,88E-07
25	6,13E-07	4,88E-07	3,46E-07	4,04E-07
26	6,08E-07	4,86E-07	3,50E-07	3,97E-07
27	6,14E-07	4,90E-07	3,57E-07	4,04E-07
28	6,18E-07	4,90E-07	3,57E-07	4,08E-07
29	6,22E-07	4,93E-07	3,59E-07	4,10E-07
30	6,26E-07	4,99E-07	3,63E-07	4,08E-07
31	6,12E-07	4,93E-07	3,63E-07	4,08E-07
32	6,25E-07	5,02E-07	3,63E-07	4,01E-07
33	6,31E-07	4,99E-07	3,68E-07	4,10E-07

34	6,19E-07	4,97E-07	3,75E-07	4,08E-07
	<i>F/2-Medium</i>	<i>P. Glacialis</i>	<i>M. Helysia</i>	<i>Netzprobe</i>
Zeit [min]	Ozon [g min ⁻¹]			
35	6,29E-07	4,95E-07	3,75E-07	4,15E-07
36	6,33E-07	5,02E-07	3,86E-07	4,10E-07
37	6,30E-07	5,04E-07	3,81E-07	4,24E-07
38	6,21E-07	5,15E-07	3,90E-07	4,12E-07
39	6,37E-07	5,11E-07	3,88E-07	4,15E-07
40	6,29E-07	5,13E-07	3,88E-07	4,21E-07
41	6,28E-07	5,17E-07	3,97E-07	4,26E-07
42	6,40E-07	5,08E-07	4,01E-07	4,26E-07
43	6,39E-07	5,15E-07	3,99E-07	4,21E-07
44	6,44E-07	5,15E-07	4,10E-07	4,30E-07
45	6,35E-07	5,17E-07	3,99E-07	4,33E-07

In die Kammer strömen $6.68 \cdot 10^{-7}$ g/min Ozon ($O_3(\text{in})$).

Die Rate an abreagiertem Ozon wurde berechnet aus:

$$O_3(\text{in}) - O_3(\text{aus}) = O_3(\text{Verbrauch})$$

Die Stoffmenge an Verbrauchtem Ozon wurde aus der Summierung über die Experimentdauer erhalten:

$$\sum_{45 \text{ min}} O_3(\text{Verbrauch})$$

7.2 Abkürzungsverzeichnis:

APCI	-	Atmospheric-pressure chemical ionization
AWI	-	Alfred Wegener Institut für Polar- und Meeresforschung
BAH	-	Biologische Anstalt Helgoland
CCN	-	Wolkenkondensationskeim
chl α	-	Chlorophyll α
CI	-	chemische Ionisation
C _{org}	-	organischer Kohlenstoff
DBV	-	Durchbruchvolumen
DW	-	Trockengewicht
E _a	-	Elektronenaffinität
EC	-	Elektroneneinfang
EI	-	Elektronenstoßionisation
ESI	-	Elektrospray-Ionisation
FAB	-	Fast atom bombardment
FCKW	-	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FW	-	Frischgewicht
GC	-	Gaschromatographie
GLC	-	Gas-Flüssigkeits-Chromatographie
GSC	-	Gas-Feststoff-Chromatographie
IE	-	Ionisierungsenergie
LC	-	Flüssigchromatographie
LOD	-	Nachweisgrenze
LOQ	-	Erfassungsgrenze
m/z	-	Masse zu Ladungs-Verhältnis

MALDI	-	Matrix-assisted laser desorption/ionization
MS	-	Massenspektrometrie
NWG	-	Nachweisgrenze
QIT	-	Quadrupol-Ionenfalle
RH	-	Relative Luftfeuchtigkeit
RHS	-	Reaktive Halogenspezies
S/N	-	Signal zu Rausch Verhältnis
SaIL	-	SAM abhängige Chlorinase
SAM	-	S-Adenosylmethionin
SELDI	-	Surface-enhanced laser desorption/ionization
SIM	-	Einzelionenmessung in der Massenspektrometrie
SSV	-	Sichere Probenahmevermögen
TIC	-	Totalionenstrom
VCIPO	-	Vanadiumchlor Peroxidase
VIPO	-	Vanadiumiod Peroxidase
XIC	-	extrahierte Ionenstrom
α -CD	-	α -Cyclodextrin

7.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionskreisläufe reaktiver Halogenspezies in der Atmosphäre (von Glasow und Crutzen, 2007).....	17
Abbildung 2: Mechanismus der Halogenmethylierung durch Halogenmethyl-Transferase katalysierte Reaktion mit SAM als Co-Substrat	19
Abbildung 3: Struktur des Dimers der Vanadium- Bromperoxidase aus <i>Ascophyllum Nodosum</i> . [(Butler und Carter-Franklin, 2004)].....	20
Abbildung 4: Reaktionszyklus der V-Haloperoxidase zur Bildung von Halogenalkanen und molekularem I ₂	21
Abbildung 5: Abiotische Bildung von I ₂ an der Meer/Luft Grenzschicht.....	24
Abbildung 6: Zwei Phasen Modell für den Transport flüchtiger Verbindungen an der Atmosphäre-Meerwasser-Grenzschicht.	25
Abbildung 7: Kräfteverhältnisse bei der Denuder-Probenahme, F _f = Kraft in Strömungsrichtung, F _d =Diffusionskraft, g Gas und P Partikel, nach (Kloskowski et al., 2002).....	37
Abbildung 8: Schematischer Aufbau einer GC-MS Anlage.....	40
Abbildung 9: Schematischer, allgemeiner Aufbau von einem Massenspektrometer	41
Abbildung 10: Schematischer Aufbau der EI Ionisation	43
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Quadrupols mit runden Stabelektroden und die dazugehörigen Ionenbewegungen aus (Blaum et al., 1998)	45
Abbildung 12: Stabilitätsdiagramm des linearen Quadrupols, mit den stabilen Regionen I, II, III und IV. Modifiziert nach (Dawson, 1986)	46
Abbildung 13: Scann mit dem linearen Quadrupol für drei Massen m ₁ , m ₂ und m ₃ entlang der Arbeitsgerade. Mit R ₁ , R ₂ und R ₃ sind zusätzlich drei verschiedene Auflösungen gegeben.....	47
Abbildung 14: Schematischer Aufbau einer QIT	47
Abbildung 15: Massenspur geladener Aluminiumpartikeln in einer Ionenfalle aus (Paul, 1990). 48	
Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Diffusions-Testgasquelle	52
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Permeation-Testgasquelle	52
Abbildung 18: Aufbau der Probenahme und der Testgas-Quelle.....	53
Abbildung 19: Verschiedene in dieser Arbeit verwendete Adsorbtorröhrchen.....	54
Abbildung 20: Aufbau der Thermodesorptionseinheit.....	56
Abbildung 21: Elektrophile Substitution von DMA zur Derivatisierung von Iod.....	57
Abbildung 22: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Durchbruchvolumens.....	59
Abbildung 23: Versuchsaufbau zum Test des Einflusses der Luftfeuchtigkeit.....	60
Abbildung 24: Überblick über das Probenahmegebiet in Irland.....	61
Abbildung 25: Beispiel der Probenahme im Algenfeld	61
Abbildung 26: Karte der Probenahme in der Antarktis, die blauen Punkte markieren den Start- und Zielpunkt der einzelnen Schiffrouten während der Probenahme.....	62
Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Inkubationsexperimente von Makroalgen.....	63

Abbildung 28: Verschiedene Algen im Felswatt (Friedrich Lüttke Twenhöven, 1997).....	65
Abbildung 29: Hälterungsbecken der BAH zur Aufbewahrung frischer Makroalgen.	65
Abbildung 30: schematischer Aufbau der Mikroalgenexperimente.....	66
Abbildung 31: Schematischer Aufbau der abiotischen Simulationsexperimente	69
Abbildung 32: Syntheschema des 2-Methyltetrols	71
Abbildung 33: Gemessene und berechnete Ausstoßrate der 27 Komponenten, systematisch eingeteilt in fünf Gruppen, die 1:1 Linie ist als durchgezogene Linie angegeben, der 20% Bereich als gepunktete Linie.	76
Abbildung 34: Gemessene und berechnete Ausstoßrate für Hexan; Diffusionsquellen mit Kapillardurchmessern von 0.025 mm bis 0.53 mm und Kapillarlängen von 5 cm bis 15 cm.....	77
Abbildung 35: Gewichtsverlust der Permeationsquellen innerhalb von 3500 Stunden	78
Abbildung 36: Einfluss der Länge der Permeationsquelle auf die Ausstoßrate am Beispiel von Dibrommethan.....	79
Abbildung 37: Kalibrierkurve von Iodmethan im EI-Modus, die durchgezogene Linie gibt den linearen Fit an und die gestrichelten Linien das 95% Konfidenzintervall.....	80
Abbildung 38: Kalibrierkurve von Iodmethan (oben) und Bromoform (unten) im NCI-Modus, die durchgezogene Linie gibt die lineare Regression an und die gestrichelten Linien das 95% Konfidenzintervall.....	83
Abbildung 39: Relative Standardabweichung (RSD) der Messung von je drei vorbereiteten Adsorptionsröhrchen von drei unterschiedlichen Röhrchen-Arten (A, B, C)	86
Abbildung 40: Prozentuale Wiederfindung von Röhrchen-B normiert für Röhrchen-A in sieben Desorptions-Zyklen (1 Zyklus je 6 min)	87
Abbildung 41 : Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Iodalkane von der Luftfeuchte, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Triplikate.....	89
Abbildung 42: Abhängigkeit der Wiederfindungsrate der Bromalkane von der Luftfeuchte, die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Triplikate.....	90
Abbildung 43: Iodalkan-Konzentration in Abhängigkeit von der Algen Gattung.....	96
Abbildung 44: Konzentration der verschiedenen Iodalkane in Abhängigkeit von Ebbe und Flut .	97
Abbildung 45: Mischungsverhältnisse der Halogenalkane in Luft auf der Antarktis Schiffs-kampagne zwischen dem 28.12.2010 und dem 21.1.2011.....	98
Abbildung 46: Korrelation der Summe der Iodalkane mit der Summe der Bromalkane für die Messungen aus dem Amundsen-Meer	100
Abbildung 47: Abhängigkeit der Summe der Halogenalkane von der Richtung der Rückwärtstrajektorie(Windrichtung)	100
Abbildung 48: Karte der Meereiskonzentration (in weiß ist die höchste Konzentration des Meereises gezeigt) der Antarktis im Januar 2010 des National Snow and Ice Data Center der University of Colorado, Boulder, Stand 12.12.2012 http://nsidc.org/data/seaice_index/archives/image_select.html	101

Abbildung 49: Emissionsrate der Iodalkane in Abhängigkeit von der Zeit für <i>L. Saccharina</i> , die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung der Duplikate.	103
Abbildung 50: Emissionsrate von Iod und der den Halogenalkanen	104
Abbildung 51: Emissionsrate der Iodalkane in Abhängigkeit von der Algengart und der Ozonkonzentration in der Messkammer	105
Abbildung 52: Emissionsmuster der Halogenalkane für die verschiedenen Algenspezies.....	108
Abbildung 53: Korrelation zwischen der Summe der emittierten Iodalkane und dem Gesamtiodgehalt der verschiedenen Algenarten bei dem Versuch mit 50 ppb Ozon auf Helgoland	110
Abbildung 54: Korrelation zwischen der Summe der emittierten Iodalkane und dem emittierten I ₂ der verschiedenen Algenarten bei dem Versuch mit 50 ppb Ozon auf Helgoland	112
Abbildung 55: Iodalkanemission von <i>L. Digitata</i> aufgetragen als Funktion der Ozonkonzentration (0 ppb, 50 ppb, 100 ppb und 150 ppb O ₃)	113
Abbildung 56: Ozonabhängige Emission der verschiedenen Algenarten bei 50 ppb und 100 ppb Ozon, normiert auf die jeweilige Messung bei 50 ppb Ozon.....	114
Abbildung 57: Emissionsraten der Iodalkane im Vorversuch der Mikroalgenexperimente auf Helgoland, die Fehlerbalken repräsentieren den Messfehler der Kalibrierung, da keine Replikate gemessen wurden.	117
Abbildung 58: I ₂ - Emissionsrate der verschiedenen Mikroalgensuspensionen in Abhängigkeit von der Ozonkonzentration der Luft	119
Abbildung 59: Verhältnisse der Iodalkanemissionsrate zur I ₂ -Emissionsrate für die verschiedenen Mikroalgensuspensionen bei 100 ppb Ozon.....	119
Abbildung 60: I ₂ -Emissionsraten der Mikroalgenkulturen und des Blindwerts der Kampagne auf Sylt, Die Fehlerbalken repräsentieren die Standardabweichung.	125
Abbildung 61: Differenz der I ₂ -Emissionsrate der Mikroalgensuspensionen in Abhängigkeit von der Iodid-Konzentration in der wässrigen Phase.....	126
Abbildung 62: Differenz der I ₂ -Emissionsrate in Abhängigkeit von der Stoffmenge des verbrauchten Ozons.....	127
Abbildung 63: Reaktionsmechanismus der Iodoform-Reaktion am Beispiel des Phenylalkohols Teil 1.....	130
Abbildung 64: Reaktionsmechanismus der Iodoform-Reaktion am Beispiel des Phenylalkohols, .. Teil 2 Eliminierung des Diiodmethans,	131
Abbildung 65: Redoxreaktion zur Bildung von elementarem Iod mittels Alkoholen und Bromid	131
Abbildung 66: Massespur m/z=127, schwarz für den Kammerversuch mit Fulvosäure und I ₂ , rot für reine Fulvosäure ohne I ₂	132
Abbildung 67: Iodalkanemission von I ₂ O ₅ /1-Phenylethanol-Partikeln bei verschiedenen Mischungsverhältnissen	134

Abbildung 68: Iodalkanemission (Σ Iodmethan, Diiodmethan) von I_2O_5 /1-Phenylethanol-Partikeln und I_2O_5/Br^- /1-Phenylethanol-Partikeln bei verschiedenen pH-Werten.	135
Abbildung 69: Postulierter Reaktionsmechanismus der Oxidation des 2-Methyltetrols mit I_2O_5	136
Abbildung 70: Iodalkanemission von I_2O_5 /2-Methyltetrol-Partikeln bei verschiedenen Mischungsverhältnissen	137
Abbildung 71: Chromatogramm des trimethylsilylierten Tetrols, die Signale gliedern sich wie folgt: einfach derivatisiert - Signal bei 9.82 min, zweifach derivatisiert - Signal bei 18.78 min, dreifach derivatisiert - Signal bei 20.33 min und vollständig derivatisiert - Signal bei 21.24 min.	144
Abbildung 72: Berechnete Rückwärtstrajektorien von der Messkampagne im Amudsen Meer an den entsprechenden Messtagen 24 Stunden rückwärts. Die Berechnung der Trajektorie erfolgte mithilfe des meteorologischen Simulationsprogramms Hysplit der National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA).....	147

7.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Mischungsverhältnisse (ppt) verschiedener Halogenalkane und I ₂ in Küstenregionen	26
Tabelle 2: Photolytische Lebensdauer verschiedener flüchtiger Halogenverbindungen	27
Tabelle 3: Unterschiedliche Arten der Probenahme in der Luftanalytik, entwickelt nach (Cammann, 2010)	34
Tabelle 4: Häufig verwendete Adsorbentien und ihre Eigenschaften	36
Tabelle 5: Verwendete Halogenalkane	50
Tabelle 6: Verwendete Chemikalien zu Messung von I ₂ , Iodid und Iodat	51
Tabelle 7: Einstellungen der Ionenquelle in den verschiedenen Betriebsmodi	57
Tabelle 8: Zusammensetzung des Metall- und Vitamin-Mix im F/2-Medium für die	67
Tabelle 9: Verwendete Konzentrationen in den Kammerexperimenten (Tetrol und I ₂ O ₅)	70
Tabelle 10: Ergebnisse der Kalibrierung im EI-Modus, Retentionszeiten, häufige Ionen, Kalibriergerade und Korrelationskoeffizient	81
Tabelle 11: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze im EI-Modus	82
Tabelle 12: Ergebnisse der Kalibrierung im NCI-Modus, Retentionszeiten, Target Ionen, Kalibriergerade und Korrelationskoeffizient	84
Tabelle 13: Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze im NCI-Modus	85
Tabelle 14: Prozentuale Wiederfindung der Halogenalkane nach der Lagerung im Kühlschrank (3 - 5 °C) oder der Gefriertruhe *** (-18°C)	91
Tabelle 15: Prozentuale Wiederfindung der Halogenalkane auf dem 2ten Röhrchen im Test zum Durchbruchsvolumen	92
Tabelle 16: Vergleich der Iodalkan-Konzentrationen von dieser Studie und von vorangegangenen in Mace Head, Irland	95
Tabelle 17: Iodgehalt der verwendeten Algenarten in den Versuchen auf Helgoland	109
Tabelle 18: Emissionsraten und prozentualer Anteil des Gesamtiodgehalts der Algen von I ₂ bei 50 ppb Ozon für die acht verschiedenen Algenarten	111
Tabelle 19: Halogenalkane und Interner Standard (Verdunstungsstandard) 1,3-Dibrompropan sind als Mittelwert ± SD für 6 Replikate angegeben in ng min ⁻¹ m ⁻² . Chlα ist in µg L ⁻¹ aus der Bestimmung eines Aliquots angegeben	121
Tabelle 20: Iodid- und Iodat-Konzentration (nmol L ⁻¹) der Bereich deckt die Messung der 6 Replikate ab (Mittelwert ± SD)	123
Tabelle 21: Probenahme in Irland 2009; die Dauer ist in min und der Fluss in mL min ⁻¹ angegeben	139
Tabelle 22: Probenahme in der Antarktis 2011/11	140
Tabelle 23: Inkubationsexperimente Makroalgen Helgoland	141
Tabelle 24: Inkubationsexperimente Mikroalgen Helgoland	142
Tabelle 25: Inkubationsexperimente Mikroalgen Sylt	143
Tabelle 26: Diffusionsquellen Substanzen und Dimensionen	145

Tabelle 27: Emissionsraten der Halogenalkane für die acht unterschiedlichen Algenarten bei 50 ppb Ozon in $[\text{pmol g}^{-1}\text{h}^{-1}]^1$, für die Versuche auf Helgoland	147
Tabelle 28: Zeitabhängige Ozonkonzentrationen der Mikroalgenexperimente auf Sylt.....	148

7.5 Literaturverzeichnis

- Abrahamsson, K., Bertilsson, S., Chierici, M., Fransson, A., Froneman, P.W., Lorén, A. and Pakhomov, E.A. (2004), "Variations of biochemical parameters along a transect in the Southern Ocean, with special emphasis on volatile halogenated organic compounds. The SWEDARP 1997/98 Expedition", *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, Vol. 51 22–24, pp. 2745–2756.
- Aitken, J. (1895), "III—On the Number of Dust Particles in the Atmosphere of certain Places in Great Britain and on the Continent, with Remarks on the Relation between the Amount of Dust and Meteorological Phenomena", *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, Vol. 37 No. 01, pp. 17–49.
- Alicke, B., Hebestreit, K., Stutz, J. and Platt, U. (1999), "Iodine oxide in the marine boundary layer", *Nature*, Vol. 397 No. 6720, pp. 572–573.
- Altshuller, A.P. and Cohen, I.R. (1960), "Application of diffusion cells to the production of known concentrations of gaseous hydrocarbons", *Analytical Chemistry*, Vol. 32 No. 7, pp. 802–810.
- Andreae, M.O. and Merlet, P. (2001), "Emission of trace gases and aerosols from biomass burning", *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 15 No. 4, pp. 955–966.
- Anttila, T., Langmann, B., Varghese, S., O'Connell and Dowd, C. (2010), "Contribution of Isoprene Oxidation Products to Marine Aerosol over the North-East Atlantic", *Advances in Meteorology*, Vol. 2010.
- Atkinson, H.M., Huang, R.-J., Chance, R., Roscoe, H.K., Hughes, C., Davison, B., Schönhardt, A., Mahajan, A.S., Saiz-Lopez, A., Hoffmann, T. and Liss, P.S. (2012), "Iodine emissions from the sea ice of the Weddell Sea", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 12 No. 22, pp. 11229–11244.
- Baker, J.M., Sturges, W.T., Sugier, J., Sunnenberg, G., Lovett, A.A., Reeves, C.E., Nightingale, P.D. and Penkett, S.A. (2001), "Emissions of CH₃Br, organochlorines, and organoiodines from temperate macroalgae", *Chemosphere*, Vol. 3 No. 1, pp. 93–106.
- Ball, S.M., Hollingsworth, A.M., Humbles, J., Leblanc, C., Potin, P. and McFiggans, G. (2009), "Spectroscopic studies of molecular iodine emitted into the gas phase by seaweed", *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, Vol. 9 No. 6, pp. 26329–26376.
- Barratt, R.S. (1981), "The preparation of standard gas mixtures - a review", *Analyst*, Vol. 106 No. 1265, pp. 817–849.
- Barrie, L.A., Bottenheim, J.W., Schnell, R.C., Crutzen, P.J. and Rasmussen, R.A. (1988), "Ozone destruction and photochemical reactions at polar sunrise in the lower Arctic atmosphere", *Nature*, Vol. 334 No. 6178, pp. 138–141.
- Becker, H.G.O. and Beckert, R. (2004), *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22nd ed., Wiley-VCH, Weinheim.
- Bigg, E.K. and Turvey, D.E. (1978), "Sources of atmospheric particles over Australia", *Atmospheric Environment* (1967), Vol. 12 No. 8, pp. 1643–1655.
- Blaum, K., Geppert, C., Müller, P., Nörtershäuser, W., Otten, E.W., Schmitt, A., Trautmann, N., Wendt, K. and Bushaw, B.A. (1998), "Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry", *International Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 181 1–3, pp. 67–87.

- Bluhm, K., Croot, P.L. and Huhn, O.R.G. (2011), "Distribution of iodide and iodate in the Atlantic sector of the southern ocean during austral summer", *Deep-Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography*, Vol. 58 25-26, pp. 2733–2748.
- Bluhm, K., Croot, P., Wuttig, K. and Lochte, K. (2010), "Transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton driven by cell senescence", *Aquatic Biology*, Vol. 11 No. 1, pp. 1–15.
- Boge, O., Miao, Y., Plewka, A. and Herrmann, H. (2006), "Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study", *Atmospheric Environment*, Vol. 40 No. 14, pp. 2501–2509.
- Butler, A. and Carter-Franklin, J.N. (2004), "The role of vanadium bromoperoxidase in the biosynthesis of halogenated marine natural products", *Natural product reports*, Vol. 21 No. 1, pp. 180–188.
- Butler, A. and Sandy, M. (2009), "Mechanistic considerations of halogenating enzymes", *Nature*, Vol. 460 No. 7257, pp. 848–854.
- C. Mossinger, J., E. Shallcross, D. and Anthony Cox, R. (1998), "UV-VIS absorption cross-sections and atmospheric lifetimes of CH₂Br₂, CH₂I₂ and CH₂BrI", *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans*, Vol. 94 No. 10, pp. 1391–1396.
- Cammann, K. (2010), *Instrumentelle Analytische Chemie: Verfahren Anwendungen und Qualitätssicherung*, 1st ed., Spektrum Akad. Verl, Heidelberg.
- Capaccioni, B., Martini, M. and Mangani, F. (1995), "Light-Hydrocarbons in hydrothermal and magmatic fumaroles - hints of catalytic and thermal reactions", *Bulletin of Volcanology*, Vol. 56 No. 8, pp. 593–600.
- Carey, F. and Sundberg, R. (1995), *Organische Chemie: Ein weiterführendes Lehrbuch*, Wiley VCH Verlag GmbH.
- Carpenter, L.J. (2003), "Iodine in the marine boundary layer", *Chemical Reviews*, Vol. 103, pp. 4953–4962.
- Carpenter, L.J., Hebestreit, K., Platt, U. and Liss, P.S. (2001), "Coastal zone production of IO precursors: a 2-dimensional study", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 1, pp. 9–18.
- Carpenter, L.J., Hopkins, JR, Jones, C.E., Lewis, A.C., Parthipan, R., Wevill, D.J., Poissant, L., Pilote, M. and Constant, P. (2005), "Abiotic source of reactive organic halogens in the sub-arctic atmosphere?", *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, pp. 8812–8816.
- Carpenter, L.J., MacDonald, S.M., Shaw, M.D., Kumar, R., Saunders, R.W., Parthipan, R., Wilson, J. and Plane, J.M.C. (2013), "Atmospheric iodine levels influenced by sea surface emissions of inorganic iodine", *Nature Geoscience*, Vol. 6 No. 2, pp. 108–111.
- Carpenter, L.J., Malin, G., Liss, P.S. and Kupper, F.C. (2000), "Novel biogenic iodine-containing trihalomethanes and other short-lived halocarbons in the coastal East Atlantic", *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 14, pp. 1191–1204.
- Carpenter, L.J., Sturges, W.T., Penkett, S.A., Liss, P.S., Alicke, B., Hebestreit, K. and Platt, U. (1999), "Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production", *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol. 104, pp. 1679–1689.
- Ciccioli, P., Bertoni, G., Brancaleoni, E., Fratarcangeli, R. and Bruner, F. (1976), "Evaluation of organic pollutants in the open air and atmospheres in industrial sites using graphitized carbon black traps and gas chromatographic-mass spectrometric analysis with specific detectors", *Journal of Chromatography A*, Vol. 126 No. 0, pp. 757–770.

- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Di Palo, C., Buttini, P. and Liberti, A. (1986), "Fractionation of polar polynuclear aromatic hydrocarbons present in industrial emissions and atmospheric samples and their determination by gas chromatography-mass spectrometry", *Journal of Chromatography A*, Vol. 351 No. 0, pp. 451–464.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., Cafmeyer, J., Guyon, P., Andreae, M.O., Artaxo, P. and Maenhaut, W. (2004), "Formation of Secondary Organic Aerosols Through Photooxidation of Isoprene", *Science*, Vol. 303 No. 5661, pp. 1173–1176.
- Clayden, J., Greeves, N. and Warren, S. (2012), *Organic Chemistry*, OUP Oxford.
- Colin, C., Leblanc, C., Michel, G., Wagner, E., Leize-Wagner, E., van Dorsselaer, A. and Potin, P. (2005), "Vanadium-dependent iodoperoxidases in *Laminaria Digitata*, a novel biochemical function diverging from brown algal bromoperoxidases", *Journal of biological inorganic chemistry JBIC a publication of the Society of Biological Inorganic Chemistry*, Vol. 10 No. 2, pp. 156–166.
- Colomb, A., Yassaa, N., Williams, J., Peeken, I. and Lochte, K. (2008), "Screening volatile organic compounds (VOCs) emissions from five marine phytoplankton species by head space gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC/MS)", *Journal of environmental monitoring*, Vol. 10 No. 3, pp. 325–330.
- Cox, M.L., Fraser, P.J., Sturrock, G.A., Siems, S.T. and Porter, L.W. (2004), "Terrestrial sources and sinks of halomethanes near Cape Grim, Tasmania", *Atmospheric Environment*, Vol. 38 No. 23, pp. 3839–3852.
- Danzer, K. (2007), *Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals, Chemistry and Materials Science*, Physica-Verlag.
- Dawson, P.H. (1986), "Quadrupole mass analyzers: Performance, design and some recent applications", *Mass Spectrometry Reviews*, Vol. 5 No. 1, pp. 1-37.
- Eberlein, K., Leal, M.T., Hammer, K.D. and Hickel, W. (1985), "Dissolved organic substances during a *Phaeocystis pouchetii* bloom in the German Bight (North Sea)", *Marine Biology*, Vol. 89 No. 3, pp. 311-316.
- Edler, L. (1979), *Phytoplankton and chlorophyll*, *Baltic Marine Biologists*, Vol. 5, Univ. of Stockholm [u.a.],
- Elliot, S. and Rowland, F.S. (1995), "Methyl halide hydrolysis rates in natural-waters", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 20 No. 3, pp. 229–236.
- Farman, J.C., Gardiner, B.G. and Shanklin, J.D. (1985), "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction", *Nature*, Vol. 315 No. 6016, pp. 207–210.
- Fenical, W. (1975), "Halogenation in Rhodophyta - Review", *Journal of Phycology*, Vol. 11 No. 3, pp. 245–259.
- Finlayson-Pitts, B. and James N. Pitts, J. (1999), *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*, Elsevier Science.
- Fogelquist, E. and Tanhua T. (1995), "Iodinated C1–C4 hydrocarbons released from ice algae in Antarctica. In Grimvall A & De Leers, E.W.B., eds. Naturally produced organohalocarbons.", *Dordrecht: Kluwer Academic Publishers*, pp. 295–307.
- Friedrich Lüttke Twenhöven (1997), "Algenzonierung", *Unterricht Biologie*, Vol. 21 No. 225, pp. 45–47.
- Fuller, E.N., Schettle, P.D. and Giddings, J.C. (1966), "A new method for the prediction of binary gas-phase diffusion coefficients", *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 58 No. 5, pp. 19- &

- Gall Erwan Ar, Küpper Frithjof C. and Kloareg Bernard (2005), "A survey of iodine content in *Laminaria Digitata*. *Botanica Marina*", *Botanica Marina*, Vol. 47, pp. 30–37.
- Garland, J.A. and Curtis, H. (1981), "Emission of iodine from the sea-surface in the presence of ozone", *Journal of Geophysical Research-Oceans and Atmospheres*, Vol. 86 NC4, pp. 3183–3186.
- Gentner, D.R., Miller, A.M. and Goldstein, A.H. (2010), "Seasonal variability in anthropogenic halocarbon emissions", *Environmental Science and Technology*, Vol. 44 No. 14, pp. 5377–5382.
- Gibbons, R.D., Coleman, D.E. and Maddalone, R.F. (1997), "An Alternative Minimum Level Definition for Analytical Quantification. *Environmental Science & Technology*", *Environmental Science and Technology*, Vol. 31 No. 7, pp. 2071–2077.
- Glasow, R. von and Crutzen, P.J. (2003), "Tropospheric Halogen Chemistry", in Editors-in-Chief: Heinrich D. Holland and Karl K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, pp. 1–67.
- Gómez Martín, J.C., Spietz, P. and Burrows, J.P. (2006), "Kinetic and Mechanistic Studies of the I₂/O₃ Photochemistry. The Journal of Physical Chemistry A", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 111 No. 2, pp. 306–320.
- Graedel, T.E. and Crutzen, P.J. (Akad Verl, 1994), *Chemie der Atmosphäre: Die Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Lehrbuch*, Spektrum, Heidelberg.
- Gross, J.H. (2012), *Massenspektrometrie: Ein Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin [u.a.].
- Gschwend, P.M., Macfarlane, J.K. and Newman, K.A. (1985), "Volatile halogenated organic compounds released to seawater from temperate marine macroalgae", *Science*, Vol. 227 No. 4690, pp. 1033–1035.
- Guillard, R.R. and Ryther, J.H. (1962), "Studies of marine planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* Hustedt, and *Detonula confervacea* (Cleve) Gran", *Canadian Journal of Microbiology*, Vol. 8, pp. 229–239.
- Hager, L.P., Morris, D.R., Brown, F.S. and Eberwein, H. (1966), "Chloroperoxidase. II. Utilization of halogen anions", *The Journal of Biological Chemistry*, Vol. 241 No. 8, pp. 1769–1777.
- Hans Utermöhl (1958), *Zur Vervollkommnung der quantitativen Phytoplankton Methodik*, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- Happell, J.D. and Wallace, D.W. (1996), "Methyl iodide in the Greenland/Norwegian Seas and the tropical Atlantic Ocean: Evidence for photochemical production", *Geophysical Research Letters*, Vol. 23 No. 16, pp. 2105–2108.
- Harper, D.B. (2000), "The global chloromethane cycle: biosynthesis, biodegradation and metabolic role", *Natural product reports*, Vol. 17 No. 4, pp. 337–348.
- Havers, N., Burba, P., Lambert, J. and Klockow, D. (1998), "Spectroscopic Characterization of Humic-Like Substances in Airborne Particulate Matter", *Journal of Atmospheric Chemistry*, Vol. 29 No. 1, pp. 45–54.
- Hayase, S., Yabushita, A. and Kawasaki, M. (2012), "Iodine Emission in the Presence of Humic Substances at the Water's Surface", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 116 No. 24, pp. 5779–5783.
- Hayase, S., Yabushita, A., Kawasaki, M., Enami, S., Hoffmann, M.R. and Colussi, A.J. (2010), "Heterogeneous Reaction of Gaseous Ozone with Aqueous Iodide in the Presence of Aqueous Organic Species", *Journal of Physical Chemistry A*, Vol. 114 No. 19, pp. 6016–6021.

- Hoffmann, T. (2011), "Skript zur Vorlesung: Organische Spurenanalytik-Chromatographische Techniken".
- Hoffmann, T., O'Dowd, C.D. and Seinfeld, J.H. (2001), "Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production", *Geophysical Research Letters*, Vol. 28 No. 10, pp. 1949–1952.
- Huang, R.-J. and Hoffmann, T. (2009), "Development of a Coupled Diffusion Denuder System Combined with Gas Chromatography/Mass Spectrometry for the Separation and Quantification of Molecular Iodine and the Activated Iodine Compounds Iodine Monochloride and Hypoiodous Acid in the Marine Atmosphere", *Analytical Chemistry*, Vol. 81 No. 5, pp. 1777–1783.
- Huang, R.-J., Seitz, K., Buxmann, J., Poehler, D., Hornsby, K.E., Carpenter, L.J., Platt, U. and Hoffmann, T. (2010), "In situ measurements of molecular iodine in the marine boundary layer: the link to macroalgae and the implications for O-3, IO, OIO and NOx", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 10, pp. 4823–4833.
- Hughes, C., Malin, G., Nightingale, P.D. and Liss, P.S. (2006), "The effect of light stress on the release of volatile iodocarbons by three species of marine microalgae", *Limnology and Oceanography*, pp. 2849–2854.
- JAMES, A.T. and MARTIN, A.J. (1952), "Gas-liquid partition chromatography - a technique for the analysis of volatile materials", *Analytical Chemistry*, Vol. 24, pp. 1522-1522.
- Jeffrey, S.W. and Humphrey, G.F. (1975), "New Spectrophotometric equations for determining Chlorophylls A, B, C1 and C2 in higher plants, algae and natural phytoplankton", *Biochemie und Physiologie der Pflanzen*, Vol. 167 No. 2, pp. 191–194.
- Jimenez, J.L., Bahreini, R., Cocker, D.R., III, Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., O'Dowd, C.D. and Hoffmann, T. (2003), "New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH₂I₂)", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 108 D10, p. 4318.
- Jones, C.E., Hornsby, K.E., Dunk, R.M., Leigh, R.J. and Carpenter, L.J. (2009), "Coastal measurements of short-lived reactive iodocarbons and bromocarbons at Roscoff, Brittany during the RHaMBLe campaign", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 9 No. 22, pp. 8757–8769.
- Jones, C.E., Hornsby, K.E., Sommariva, R., Dunk, R.M., Glasow, R. von, McFiggans, G. and Carpenter, L.J. (2010), "Quantifying the contribution of marine organic gases to atmospheric iodine", *Geophysical Research Letters*, Vol. 37.
- Jordan, A., Harnisch, J., Borchers, R., Le Guern, F. and Shinohara, H. (2000), "Volcanogenic Halocarbons. Environmental Science & Technology", *Environmental Science and Technology*, Vol. 34 No. 6, pp. 1122–1124.
- Kaiser, H. (1965), "Zum Problem der Nachweisgrenze", *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, Vol. 209 No. 1, pp. 1–18.
- Keith, L.H., Crummett, W., Deegan, J., Libby, R.A., Taylor, J.K. and Wentler, G. (1983), "Principles of environmental analysis. Analytical Chemistry", *Analytical Chemistry*, Vol. 55 No. 14, pp. 2210–2218.
- Keppler, F., Borchers, R., Elsner, P., Fahimi, I., Pracht, J. and Schöler, H.F. (2003), "Formation of volatile iodinated alkanes in soil: results from laboratory studies", *Chemosphere*, Vol. 52 No. 2, pp. 477–483.

- Keppler, F., Borchers, R., Hamilton, J.T., Kilian, G., Pracht, J. and Scholer, H.F. (2006), "De novo formation of chloroethyne in soil", *Environmental Science and Technology*, Vol. 40 No. 1, pp. 130–134.
- Keppler, F., Eiden, R., Niedan, V., Pracht, J. and Schöler, H.F. (2000), "Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter", *Nature*, Vol. 403 No. 6767, pp. 298–301.
- Kim, Y.-H., Kim, K.-H., Jo, S.-H., Jeon, E.-C., Sohn, J.R. and Parker, D.B. (2012), "Comparison of storage stability of odorous VOCs in polyester aluminum and polyvinyl fluoride Tedlar bags", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 712, pp. 162–167.
- Klick, S. (1992), "Seasonal Variations of Biogenic and Anthropogenic Halocarbons in Seawater from a Coastal Site", *Limnology and Oceanography*, Vol. 37 No. 7, pp. 1579–1585.
- Kloskowski, A., Pilarczyk, M. and Namieśnik, J. (2002), "Denudation — A Convenient Method of Isolation and Enrichment of Analytes. Critical Reviews in Analytical Chemistry", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 32 No. 4, pp. 301–335.
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M. and Claeys, M. (2005), "Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 5 No. 10, pp. 2761–2770.
- Kundel, M. (2012), "Entwicklung und Anwendung massenspektrometrischer Methoden zur Spurenanalytik iodhaltiger Verbindungen und aliphatischer Amine in der marinen Umwelt", Promotion, Johannes Gutenberg-Universität Mainz.
- Kundel, M., Huang, R.-J., Thorenz, U.R., Bosle, J., Mann, M.J.D., Ries, M. and Hoffmann, T. (2012a), "Application of time-of-flight aerosol mass spectrometry for the online measurement of gaseous molecular iodine", *Analytical chemistry*, Vol. 84 No. 3, pp. 1439–1445.
- Kundel, M., Thorenz, U.R., Petersen, J.H., Huang, R.-J., Bings, N.H. and Hoffmann, T. (2012b), "Application of mass spectrometric techniques for the trace analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by seaweed", *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 402 No. 10, pp. 3345–3357.
- Küpper, F.C., Carpenter, L.J., McFiggans, G.B., Palmer, C.J., Waite, T.J., Boneberg, E.-M., Woitsch, S., Weiller, M., Abela, R., Grolimund, D., Potin, P., Butler, A., Luther, G.W., III, Kroneck, P.M.H., Meyer-Klaucke, W. and Feiters, M.C. (2008), "Iodide accumulation provides kelp with an inorganic antioxidant impacting atmospheric chemistry", *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 105, pp. 6954–6958.
- Küpper, F.C., Schweigert, N., Ar Gall, E., Legendre, J.-M., Vilter, H. and Kloareg, B. (1998), "Iodine uptake in Laminariales involves extracellular, haloperoxidase-mediated oxidation of iodide", *Planta*, Vol. 207 No. 2, pp. 163–171.
- La Barre, S., Potin, P., Leblanc, C. and Delage, L. (2010), "The Halogenated Metabolism of Brown Algae (Phaeophyta), Its Biological Importance and Its Environmental Significance", *Marine Drugs*, Vol. 8 No. 4, pp. 988–1010.
- Laternus, F., Svensson, T., Wiencke, C. and Oberg, G. (2004), "Ultraviolet radiation affects emission of ozone-depleting substances by marine macroalgae: results from a laboratory incubation study", *Environmental Science and Technology*, Vol. 38 No. 24, pp. 6605–6609.
- Laue, T. and Plagens, A. (2006), *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Vieweg+Teubner Verlag.

- Leigh, R.J., Ball, S.M., Whitehead, J., Leblanc, C., Shillings, A.J., Mahajan, A.S., Oetjen, H., Lee, J.D., Jones, C.E., Dorsey, JR, Gallagher, M., Jones, R.L., Plane, J.M., Potin, P. and McFiggans, G. (2010), "Measurements and modelling of molecular iodine emissions, transport and photodestruction in the coastal region around Roscoff", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 10 No. 23, pp. 11823–11838.
- Liss, P.S. and Merlivat L. (Eds.) (1986), *The role of air-sea exchange in geochemical cycling: Proc. of the NATO Advanced Study Institute on the Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling, Bombannes, France, Sept. 1985*, Air-Sea gas exchange rates, NATO ASI series C, Vol. 185, Reidel, Dordrecht.
- Liss, P.S. and Slater, P.G. (1974), "Flux of Gases across the Air-Sea Interface", *Nature*, Vol. 247 No. 5438, pp. 181–184.
- Liu, Z.-Q., Zhao, Y., Luo, H., Chai, L. and Sheng, Q. (2007), "I2O5: mild and efficient reagents for the oxidation of alcohols in water", *Tetrahedron Letters*, Vol. 48 No. 17, pp. 3017–3019.
- Lund, J., Kipling, C. and Cren, E. (1958), "The inverted microscope method of estimating algal numbers and the statistical basis of estimations by counting", *Hydrobiologia*, Vol. 11 No. 2, pp. 143–170.
- Mackay, D., Bobra, A., Chan, D.W. and Shiu, W.Y. (1982), "Vapor-pressure correlations for low-volatile environmental chemicals", *Environmental Science and Technology*, Vol. 16 No. 10, pp. 645–649.
- Mahajan, A.S., Plane, J.M.C., Oetjen, H., Mendes, L., Saunders, R.W., Saiz-Lopez, A., Jones, C.E., Carpenter, L.J. and McFiggans, G.B. (2010), "Measurement and modelling of tropospheric reactive halogen species over the tropical Atlantic Ocean", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 10, pp. 4611–4624.
- Malin, G., Küpper F. C., Carpenter, L.J., Baker, A.R., Broadgate W., Kloareg, B. and Liss, P.S. (2001), "Trace Gas Production by Seaweeds: Defense, Oxidative Stress, Signalling and Atmospheric Significance", *Journal of Phycology*, Vol. 37, pp. 32–33.
- Manley, S.L. (2002), "Phytogenesis of halomethanes: A product of selection or a metabolic accident?", *Biogeochemistry*, Vol. 60 No. 2, pp. 163–180.
- Manley, S.L. and La Cuesta, J.L. de (1997), "Methyl iodide production from marine phytoplankton cultures", *Limnology and Oceanography*, pp. 142–147.
- Manö, S. and Andreae, M.O. (1994), "Emission of methyl bromide from biomass burning", *Science*, Vol. 263 No. 5151, pp. 1255–1257.
- Martino, M., Mills, G.P., Woeltjen, J. and Liss, P.S. (2009), "A new source of volatile organoiodine compounds in surface seawater", *Geophysical Research Letters*, Vol. 36.
- Mattson, E., Karlsson, A., Smith, W.O., JR. and Abrahamsson, K. (2012), "The relationship between biophysical variables and halocarbon distributions in the waters of the Amundsen and Ross Seas, Antarctica", *Marine Chemistry*, 140–141 No. 0, pp. 1–9.
- McElroy, C.T., McLinden, C.A. and McConnell, J.C. (1999), "Evidence for bromine monoxide in the free troposphere during the Arctic polar sunrise", *Nature*, Vol. 397 No. 6717, pp. 338–341.
- McFiggans, G. (2005), "Atmospheric science: marine aerosols and iodine emissions", *NATURE*, Vol. 433 No. 7026, pp. E13; Discussion E13-4.

- McFiggans, G., Artaxo, P., Baltensperger, U., Coe, H., Facchini, M.C., Feingold, G., Fuzzi, S., Gysel, M., Laaksonen, A., Lohmann, U., Mentel, T.F., Murphy, D.M., O'Dowd, C.D., Snider, J.R. and Weingartner, E. (2006), "The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 6 No. 9, pp. 2593–2649.
- McFiggans, G., Coe, H., Burgess, R., Allan, J., Cubison, M., Alfarra, Saunders, R., Saiz-Lopez, A., Plane, J.M., Wevill, D.J., Carpenter, L.J., Rickard, A.R. and Monks, P.S. (2004), "Direct evidence for coastal iodine particles from Laminaria macroalgae - linkage to emissions of molecular iodine", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 4, pp. 701–713.
- McFiggans, G., Plane, J.M., Allan, B.J., Carpenter, L.J., Coe, H. and O'Dowd, C. (2000), "A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer", *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol. 105 D11, pp. 14371–14385.
- Menden-Deuer, S. and Lessard, E.J. (2000), "Carbon to volume relationships for dinoflagellates, diatoms, and other protist plankton", *Limnology and Oceanography*, pp. 569–579.
- Mermet, J., Otto, M., Kellner, R. and Cases, M. (2004), *Analytical chemistry: a modern approach to analytical science*, Wiley-VCH.
- Meskhidze, N. and Nenes, A. (2006), "Phytoplankton and Cloudiness in the Southern Ocean", *Science*, Vol. 314 No. 5804, pp. 1419–1423.
- Mészáros, E. (1999), *Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry*, Akadémiai Kiadó.
- Mishra, S., Singh, V., Jain, A. and Verma, K.K. (2000), "Determination of iodide by derivatization to 4-iodo-N,N-dimethylaniline and gas chromatography-mass spectrometry", *Analyst*, Vol. 125 No. 3, pp. 459–464.
- Moore, R.E. (1977), "Volatile compounds from marine algae", *Accounts of Chemical Research*, Vol. 10 No. 2, pp. 40–47.
- Moore, R.M. and Groszko, W. (1999), "Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 104 C5, pp. 11163–11171.
- Moore, R.M. and Tokarczyk, R. (1993), "Volatile biogenic halocarbons in the northwest Atlantic", *Global Biogeochemical Cycles*, Vol. 7 No. 1, pp. 195–210.
- Moore, R.M., Webb, M., Tokarczyk, R. and Wever, R. (1996), "Bromoperoxidase and iodoperoxidase enzymes and production of halogenated methanes in marine diatom cultures", *Journal of Geophysical Research - Oceans*, Vol. 101 C9, pp. 20899–20908.
- Moore, R.M. and Zafirou, O.C. (1994), "Photochemical production of methyl-iodide in seawater", *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, Vol. 99 D8, pp. 16415–16420.
- Munson, M.S.B. and Field, F.H. (1965), "Reactions of Gaseous Ions. XV. Methane + 1% Ethane and Methane + 1% Propane. Journal of the American Chemical Society", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 87 No. 15, pp. 3294–3299.
- Münz, J., (2010) „Entwicklung einer Thermodesorptionseinheit für die GCMS zur Bestimmung hochreaktiver, biogener Kohlenwasserstoffe und deren Anwendung im Rahmen von Labor- und Feldstudien“. Promotion Johannes Gutenberg-Universität Mainz
- Naganowska-Nowak, A., Konieczka, P., Biernat, J.F., Szczygelska-Tao, J., Przyjazny, A. and Namiesnik, J. (2007), "Metal-coated fused silica fibers as a support for immobilized compounds yielding a volatile analyte (C₂H₄)", *Analytical and bioanalytical chemistry*, Vol. 388 No. 8, pp. 1725–1731.
- Namiesnik, J. (1984), "Generation of Standard Gaseous mixtures", *Journal of Chromatography*, Vol. 300 No. 1, pp. 79–108.

- Nightingale, P.D., Malin, G. and Liss, P.S. (1995), "Production of Chloroform and Other Low-Molecular-Weight Halocarbons by Some Species of Macroalgae", *Limnology and Oceanography*, Vol. 40 No. 4, pp. 680–689.
- O'Dowd, C.D., Hämeri, K., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G., Berresheim, H., Hansson, H.-C., Leeuw, G. de, Kunz, G.J., Allen, A.G., Hewitt, C.N., Jackson, A., Viisanen, Y. and Hoffmann, T. (2002a), "A dedicated study of New Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107 D19, p. 8108.
- O'Dowd, C.D., Hämeri, K., Mäkelä, J., Väkeva, M., Aalto, P., Leeuw, G. de, Kunz, G.J., Becker, E., Hansson, H.-C., Allen, A.G., Harrison, R.M., Berresheim, H., Kleefeld, C., Geever, M., Jennings, S.G. and Kulmala, M. (2002b), "Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 107 D19, p. 8107.
- O'Dowd, C.D., Jimenez, J.L., Bahreini, R., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Hämeri, K., Pirjola, L., Kulmala, M., Jennings, S.G. and Hoffmann, T. (2002c), "Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions", *Nature*, Vol. 417 No. 6889, pp. 632–636.
- O'Dowd, C.D., Lowe, J.A., Smith, M.H., Davison, B., Hewitt, C.N. and Harrison, R.M. (1997), "Biogenic sulphur emissions and inferred non-sea-salt-sulphate cloud condensation nuclei in and around Antarctica", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 102 D11, pp. 12839–12854.
- Palmer, C.J., Anders, T.L., Carpenter, L.J., Kupper, F.C. and McFiggans, G.B. (2005), "Iodine and halocarbon response of *Laminaria Digitata* to oxidative stress and links to atmospheric new particle production", *Environmental Chemistry*, Vol. 2, pp. 282–290.
- Patil, S.F. and Lonkar, S.T. (1994), "Determination of benzene, aniline and nitrobenzene in workplace air: a comparison of active and passive sampling", *Journal of Chromatography A*, Vol. 688 1–2, pp. 189–199.
- Paul, C. and Pohnert, G. (2011), "Production and role of volatile halogenated compounds from marine algae", *Natural product reports*, Vol. 28 No. 2, pp. 186–195.
- Paul, W. (1990), "Electromagnetic Traps for Charged and Neutral Particles (Nobel Lecture)", *Angewandte Chemie International Edition in English*, Vol. 29 No. 7, pp. 739–748.
- Pedersen, M., Collen, J., Abrahamsson, K. and Ekdahl, A. (1996), "Production of halocarbons from seaweeds: An oxidative stress reaction?", *Scientia Marina*, 60, s. 257–263.
- Peters, C., Pechtl, S., Stutz, J., Hebestreit, K., Honninger, G., Heumann, K.G., Schwarz, A., Winterlik, J. and Platt, U. (2005), "Reactive and organic halogen species in three different European coastal environments", *Atmospheric Chemistry and Physics*, Vol. 5, pp. 3357–3375.
- Platt, U. and Hönninger, G. (2003), "The role of halogen species in the troposphere", *Chemosphere*, Vol. 52 No. 2, pp. 325–338.
- Pleil, J.D., Oliver, K.D. and McClenny, W.A. (1987), "Enhanced Performance of Nafion Dryers in Removing Water from Air Samples Prior to Gas Chromatographic Analysis", *JAPCA*, Vol. 37 No. 3, pp. 244–248.
- Quack, B., Peeken, I., Petrick, G. and Nachtigall, K. (2007), "Oceanic distribution and sources of bromoform and dibromomethane in the Mauritanian upwelling", *Journal of Geophysical Research-Oceans*, Vol. 112 C10,
- von Glasow, R. and Crutzen, P.J. (2007), "Tropospheric Halogen Chemistry", in *Treatise on Geochemistry Update1*, Vol. 4.02, pp. 1–67.

- Read, K.A., Mahajan, A.S., Carpenter, L.J., Evans, M.J., Faria, B.V.E., Heard, D.E., Hopkins, J.R., Lee, J.D., Moller, S.J., Lewis, A.C., Mendes, L., McQuaid, J.B., Oetjen, H., Saiz-Lopez, A., Pilling, M.J. and Plane, J.M.C. (2008), "Extensive halogen-mediated ozone destruction over the tropical Atlantic Ocean", *NATURE*, Vol. 453, pp. 1232–1235.
- Reifenhäuser, W. and Heumann, K.G. (1992), "Determinations of methyl iodide in the Antarctic atmosphere and the south polar sea", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, Vol. 26 No. 16, pp. 2905–2912.
- Riedel, E. (2002), *Anorganische Chemie*, 5th ed., de Gruyter, Berlin.
- Roach, M.P., Chen, Y.P., Woodin, S.A., Lincoln, D.E., Lovell, C.R. and Dawson, J.H. (1997), "Notomastus lobatus chloroperoxidase and Amphitrite ornata dehaloperoxidase both contain histidine as their proximal heme iron ligand", *Biochemistry*, Vol. 36 No. 8, pp. 2197–2202.
- Roehl, C.M., Burkholder, J.B., Moortgat, G.K., Ravishankara, A.R. and Crutzen, P.J. (1997), "Temperature dependence of UV absorption cross sections and atmospheric implications of several alkyl iodides", *J. Geophys. Res.*, Vol. 102 D11, pp. 12819–12829.
- Roy, R., Pratihary, A., Narvenkar, G., Mochemadkar, S., Gauns, M. and Naqvi, S.W.A. (2011), "The relationship between volatile halocarbons and phytoplankton pigments during a Trichodesmium bloom in the coastal eastern Arabian Sea", *ESTUARINE COASTAL AND SHELF SCIENCE*, Vol. 95 No. 1, pp. 110–118.
- Ruan, T., Wang, Y., Zhang, Q., Ding, L., Wang, P., Qu, G., Wang, C., Wang, T. and Jiang, G. (2010), "Trace determination of airborne polyfluorinated iodine alkanes using multisorbent thermal desorption/gas chromatography/high resolution mass spectrometry", *Journal of chromatography. A*, Vol. 1217 No. 26, pp. 4439–4447.
- Rudolph, J., Khedim, A., Koppmann, R. and Bonsang, B. (1995), "Field study of the emissions of methyl chloride and other halocarbons from biomass burning in Western Africa. Journal of Atmospheric Chemistry", Vol. 22 1-2, pp. 67-80.
- Saiz-Lopez, A. and Plane, J.M. (2004), "Novel iodine chemistry in the marine boundary layer", *GEOPHYSICAL RESEARCH LETTERS*, Vol. 31 No. 4, pp. -.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Baker, A.R., Carpenter, L.J., Glasow, R. von, Martín, J.C.G., McFiggans, G. and Saunders, R.W. (2012), "Atmospheric chemistry of iodine", *Chemical reviews*, Vol. 112 No. 3, pp. 1773–1804.
- Saiz-Lopez, A., Plane, J.M.C., Mahajan, A.S., Anderson, P.S., Bauguitte, S.J.-B., Jones, A.E., Roscoe, H.K., Salmon, R.A., Bloss, W.J., Lee, J.D. and Heard, D.E. (2008), "On the vertical distribution of boundary layer halogens over coastal Antarctica: implications for O₃, HO_x, NO_x and the Hg lifetime", *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS*, Vol. 8 No. 4, pp. 887–900.
- Saiz-Lopez, A., Saunders, R.W., Joseph, D.M., Ashworth, S.H. and Plane, J.M.C. (2004), "Absolute absorption cross-section and photolysis rate of I₂", *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS*, Vol. 4 No. 5, pp. 1443–1450.
- Sakamoto, Y., Yabushita, A., Kawasaki, M. and Enami, S. (2009), "Direct Emission of 12 Molecule and IO Radical from the Heterogeneous Reactions of Gaseous Ozone with Aqueous Potassium Iodide Solution", *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A*, Vol. 113 No. 27, pp. 7707–7713.

- Sathyendranath, S., Stuart, V., Nair, A., Oka, K., Nakane, T., Bouman, H., Forget, M.-H., Maass, H., Platt, T. and others (2009), "Carbon-to-chlorophyll ratio and growth rate of phytoplankton in the sea", *Marine Ecology Progress Series*, Vol. 383.
- Saunders, R.W., Kumar, R., Gómez Martín, J.C., Mahajan, A.S., Murray, B.J. and Plane, J.M.C. (2010), "Studies of the Formation and Growth of Aerosol from Molecular Iodine Precursor. Zeitschrift für Physikalische Chemie", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 224 7-8, pp. 1095–1117.
- Saunders, R.W. and Plane, J.M.C. (2006a), "Formation pathways and composition of iodine oxide ultra-fine particles", *ENVIRONMENTAL CHEMISTRY*, Vol. 2 No. 4, pp. 299–303.
- Saunders, R.W. and Plane, J.M.C. (2006b), "Fractal growth modelling of nanoparticles", *Journal of Aerosol Science*, Vol. 37 No. 12, pp. 1737–1749.
- Scarratt, M.G. and Moore, R.M. (1999), "Production of Chlorinated Hydrocarbons and Methyl Iodide by the Red Microalga *Porphyridium purpureum*", *Limnology and Oceanography*, Vol. 44 No. 3, pp. 703–707.
- Schall, C. and Heumann, K.G. (1993), "GC-Determination of volatile organoiodine and organobromine compounds in arctic seawater and air samples", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 346 6-9, pp. 717–722.
- Schall, C., Heumann, K.G. and Kirst, G.O. (1997), "Biogenic volatile organoiodine and organobromine hydrocarbons in the Atlantic Ocean from 42 degrees N to 72 degrees S", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 359 No. 3, pp. 298–305.
- Schmidberger, J.W., James, A.B., Edwards, R., Naismith, J.H. and O'Hagan, D. (2010), "Halomethane biosynthesis: structure of a SAM-dependent halide methyltransferase from *Arabidopsis thaliana*", *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, Vol. 49 No. 21, pp. 3646–3648.
- Schwehr, K.A. and Santschi, P.H. (2003), "Sensitive determination of iodine species, including organo-iodine, for freshwater and seawater samples using high performance liquid chromatography and spectrophotometric detection", *Analytica Chimica Acta*, Vol. 482 No. 1, pp. 59–71.
- Sellegrì, K., Yoon, Y.J., Jennings, S.G., O'Dowd, C.D., Pirjola, L., Cautenet, S., Chen, H. and Hoffmann, T. (2005), "Quantification of Coastal New Ultra-Fine Particles Formation from In situ and Chamber Measurements during the BIOFLUX Campaign", *Environmental Chemistry*, Vol. 2 No. 4, pp. 260–270.
- Skoog, D.A. and Leary, J.J. (1996), *Instrumentelle Analytik: Grundlagen Geräte Anwendungen ; mit 86 Tabellen*, Springer, Berlin [u.a.].
- Skoog, D., Holler, F. and Crouch, S. (2007), *Intl Stdt Ed-Principles of Instrumental Analysis*, Brooks/Cole.
- Slominska, M., Konieczka, P. and Namiesnik, J. (2010), "Standard gas mixtures - indispensable reference materials in the analysis of gaseous media", *Trace-Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 29 No. 5, pp. 419–429.
- Stemmler, E.A. and Hites, R.A. (1988), "The fragmentation of negative ions generated by electron capture negative ion mass spectrometry: A review with new data", *Biological Mass Spectrometry*, Vol. 17 No. 4, pp. 311–328.
- Sturges, W.T., Cota, G.F. and Buckley, P.T. (1992), "Bromoform emission from Arctic ice algae", *Nature*, Vol. 358 No. 6388, pp. 660–662.
- Summerhayes, C. and Thorpe, S. (1996), *Oceanography*, Manson Publishing Limited.

- Surratt, J.D., Murphy, S.M., Kroll, J.H., Ng, N.L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H. (2006), "Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from the Photooxidation of Isoprene", *J. Phys. Chem. A*, Vol. 110 No. 31, pp. 9665–9690.
- Swain P.A., "Bernhard Courtois (1777-1838), Famed for Discovering Iodine (1811), and his Life in Paris from 1798".
- Swanson, A.L., Blake, N.J., Dibb, J.E., Albert, Blake and Rowland, F.S. (2002), "Photochemically induced production of CH₃Br, CH₃I, C₂H₅I, ethene, and propene within surface snow at Summit, Greenland", *Atmospheric Environment*, Vol. 36 15-16, pp. 2671–2682.
- Tabazadeh, A. (2005), "Organic aggregate formation in aerosols and its impact on the physicochemical properties of atmospheric particles", *Atmospheric Environment*, Vol. 39 No. 30, pp. 5472–5480.
- Tal'roze, V.L. and Ljubimova, A.K. (1998), "Secondary processes in the ion source of a mass spectrometer (presented by academician N.N. Semenov 27 viii 1952)—reprinted from report of the Soviet Academy of Sciences, Volume LXXXVI, -n5 (1952)", *Journal of Mass Spectrometry*, Vol. 33 No. 6, pp. 502-504.
- Teas J., Sam P., Critchley A. and Braverman E. (2004), "Variability of Iodine Content in Common Commercially Available Edible Seaweeds", *Thyroid*, Vol. 10 No. 14, pp. 836–841.
- Thorenz, U.R., Kundel, M., Müller, L. and Hoffmann, T. (2012), "Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic, and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point", *Analytical and bioanalytical chemistry*.
- Thorenz, U.R., Musa Bandowe, B.A., Sobocka, J. and Wilcke, W. (2010), "Method optimization to measure polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in soils of Bratislava, Slovakia", *Enironmental Pollution*, Vol. 158 No. 6, pp. 2208–2217.
- Todd, J.F.J. (1995), "Recommendations for nomenclature and symbolism for mass spectroscopy", *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, Vol. 142 No. 3, pp. 209–240.
- Tokarczyk, R. and Moore, R.M. (1994), "Production of volatile organohalogenes by phytoplankton cultures", *Geophysical Research Letters*, Vol. 21 No. 4, pp. 285–288.
- Truesdale, V.W., Canosamas, C.E. and Luther, G.W. (1995), "Disproportionation and reduction of molecular-iodine added to seawater", *Marine Chemistry*, Vol. 51 No. 1, pp. 55–60.
- Tswett, M.,(1906) "Physikalisch-Chemische Studien über das Chlorophyll: Die Adsorption", *Berichte der Deutschen botanischen Gesellschaft*, pp. 384–393.
- Tumbiolo, S., Vincent, L., Gal, J.F. and Maria, P.C. (2005), "Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis", *ANALYST*, Vol. 130 No. 10, pp. 1369–1374.
- U.S. EPA (1999), *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air: Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes*, Compendium Method TO-17, Cincinnati, USA.
- Wang, W., Vas, G., Domnisse, R., Loones, K. and Claeys, M. (2004), "Fragmentation study of diastereoisomeric 2-methyltetrols, oxidation products of isoprene, as their trimethylsilyl ethers, using gas chromatography/ion trap mass spectrometry", *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, Vol. 18 No. 16, pp. 1787–1797.

- Weisse T., Grimm N., Hickel W. and Martens P. (1986), "Dynamics of *Phaeocystis pouchetii* blooms in the Wadden Sea of Sylt (German Bight, North Sea)", *Estuarine Coastal and Shelf science*, Vol. 1986 No. 23, pp. 171–182.
- Wevill, D.J. and Carpenter, L.J. (2004), "Automated measurement and calibration of reactive volatile halogenated organic compounds in the atmosphere", *Analyst*, Vol. 129, pp. 634–638.
- Winter, J.M., Moffitt, M.C., Zazopoulos, E., McAlpine, J.B., Dorrestein, P.C. and Moore, B.S. (2007), "Molecular basis for chloronium-mediated meroterpene cyclization: cloning, sequencing, and heterologous expression of the napyradiomycin biosynthetic gene cluster", *The Journal of biological chemistry*, Vol. 282 No. 22, pp. 16362–16368.
- Wong, G.T., Piumsomboon, A.U. and Dunstan, W.M. (2002), "The transformation of iodate to iodide in marine phytoplankton cultures", *Marine Ecology-Progress*, Vol. 237, pp. 27–39.
- Woolfenden, E. (2010), "Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air Part 1: Sorbent-based air monitoring options", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1217, pp. 2674–2684.
- Worton, D.R., Mills, G.P., Oram, D.E. and Sturges, W.T. (2008), "Gas chromatography negative ion chemical ionization mass spectrometry: Application to the detection of alkyl nitrates and halocarbons in the atmosphere", *Journal of Chromatography A*, Vol. 1201 No. 1, pp. 112–119.
- Wuosmaa, A.M. and Hager, L.P. (1990), "Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites", *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 249 No. 4965, pp. 160–162.
- Yamamoto, H., Yokouchi, Y., Otsuki, A. and Itoh, H. (2001), "Depth profiles of volatile halogenated hydrocarbons in seawater in the Bay of Bengal", *Chemosphere*, Vol. 45 No. 3, pp. 371–377.
- Yvon, S.A. and Butler, J.H. (1996), "An improved estimate of the oceanic lifetime of atmospheric CH₃Br", *Geophys. Res. Lett.*, Vol. 23 No. 1, pp. 53–56.

8 Tagungsbeiträge und Publikationen

8.1 Posterbeiträge und Vorträge

- 04/2012 Posterpresentation:
Trace analysis of short-lived iodine-containing volatiles emitted by different types of algae. EGU Conference, Wien
- 10/2011 Vortrag im Rahmen des GRK-Jahresseminars:
Volatile short lived Iodocarbons from biotic and abiotic sources effecting atmospheres chemisty. Bad Münster am Stein
- 08/2011 Posterpresentation:
Volatile Iodocarbons from biotic and abiotic sources effecting atmospheres chemistry. Goldschmidt Konferenz, Prag
- 03/2011 Posterpresentation:
Biotische & abiotische Quellen von Halogenalkanen in der Atmosphäre: Messungen im Ultraspurenbereich mittels TD-GC-NCI-MS. ANAKON 2011, Zürich
- 11/2010 Vortrag im Rahmen des GRK-Jahresseminars:
Method development for measurements of halogenated volatile organic compounds using thermodesorption gas chromatography and mass spectrometry (TD-GC-MS). Oberwesel
- 10/2009 Vortrag im Rahmen des GRK-Jahresseminars:
Strategies for measuring halocarbons of marine origin using thermodesorption GC-MS. Bad Münster am Stein

8.2 Publikationen

Fucus and Ascophyllum seaweeds are significant contributors to coastal iodine emissions R.-J. Huang, U. R. Thorenz, M. Kundel, D. S. Venables, D. Ceburnis, J. Chen, A. L. Vogel, F. C. Küpper, P. P. A. Smyth, H. Berresheim, C. D. O'Dowd, and T. Hoffmann *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2012**, 12, 25915–25939

Effects of Sequence, Connectivity and Counter Ions in Novel Amide-Linked Ru(tpy)₂ – Re(bpy) Chromophores on Redox Chemistry and Photophysics. J. Dietrich, U. Thorenz, C. Förster, K. Heinze, *Inorg. Chem.* **2013** 52,1248-1264

Generation of standard gas mixtures of halogenated, aliphatic and aromatic compounds and prediction of the individual output rates based on molecular formula and boiling point. Ute R. Thorenz, Michael Kundel, Lars Müller, Thorsten Hoffmann *Anal. Bioanal. Chem.*, **2012**,404,2177-2183

(Under review **2013**) *Function and Use of Early Bronze Ceramics from Khirbet Al Batrawy, Zarqa Province, Jordan.* Mayyas, A. S., Douglas, K. A., Hoffmann, T., Thorenz, U. and Bany Yaseen, I *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*

Application of mass spectrometric techniques for the trace analysis of short-lived iodine containing volatiles emitted by seaweed. M. Kundel, U.R. Thorenz, J.H. Petersen, R.-J. Huang, N.H. Bings, T. Hofmann *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, 402, 3345-3357

Application of time-of-flight aerosol mass spectrometry for the online measurement of gaseous molecular iodine. M. Kundel, R.J. Huang, U.R. Thorenz, J. Bosle, M.J. Mann, M. Ries, T. Hofmann *Anal. Chem.* **2012**, 84, 1439-1445

Method optimization to measure polybrominated diphenyl ether (PBDE) concentrations in soils of Bratislava, Slovakia U.R. Thorenz, B.A.M. Bandowe, J. Sobocka, W. Wilcke *Enviro. Poll.* **2010**, 158, 2208-2217

Lebenslauf

In der elektronischen Version gelöscht

Danksagung

In der elektronischen Version gelöscht.