

„Identifizierung und Quantifizierung von sauren
Markersubstanzen für troposphärisches sekundäres
organisches Aerosol aus biogenen Kohlenwasserstoffen
mittels Kapillar-HPLC-ESI-MSⁿ“

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von Jörg Warnke
geboren in Wolfhagen

Mainz, 2004

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung:

Die praktischen Arbeiten wurden am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund durchgeführt.

*Für Steffi,
in guten wie in schlechten Zeiten.*

*„Ich saß in meinem Zimmer und schrieb auf der
Schreibmaschine.(...) Und ich schrieb wahrscheinlich
eine Doktorarbeit, ich weiß jetzt nicht, ob es
Gynäkologie war oder Französisch.“*

Helge Schneider

Danksagung

(in der elektronischen Fassung gelöscht)

Kurzzusammenfassung

Sekundäres organisches Aerosol (SOA) ist ein wichtiger Bestandteil von atmosphärischen Aerosolpartikeln. Atmosphärische Aerosole sind bedeutsam, da sie das Klima über direkte (Streuung und Absorption von Strahlung) und indirekte (Wolken-Kondensationskeime) Effekte beeinflussen. Nach bisherigen Schätzungen ist die SOA-Bildung aus biogenen Kohlenwasserstoffen global weit wichtiger als die SOA-Bildung aus anthropogenen Kohlenwasserstoffen. Reaktive Kohlenwasserstoffe, die in großen Mengen von der Vegetation emittiert werden und als die wichtigsten Vorläufersubstanzen für biogenes SOA gelten, sind die Terpene.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode entwickelt, welche die Quantifizierung von aciden Produkten der Terpen-Oxidation ermöglicht. Die Abscheidung des gröbenselektierten Aerosols (PM 2.5) erfolgte auf Quarzfilter, die unter Zuhilfenahme von Ultraschall mittels Methanol extrahiert wurden. Nach Aufkonzentrierung und Lösungsmittelwechsel auf Wasser sowie Standardaddition wurden die Proben mit einer Kapillar-HPLC-ESI-MSⁿ-Methode analysiert. Das verwendete Ionenfallen-Massenspektrometer (LCQ-DECA) bietet die Möglichkeit, Strukturaufklärung durch selektive Fragmentierung der Quasimolekülonen zu betreiben. Die Quantifizierung erfolgte teilweise im MS/MS-Modus, wodurch Selektivität und Nachweisgrenze verbessert werden konnten.

Um Produkte der Terpen-Oxidation zu identifizieren, die nicht als Standards erhältlich waren, wurden Ozonolysexperimente durchgeführt. Dadurch gelang die Identifizierung einer Reihe von Oxidationsprodukten in Realproben. Neben schon bekannten Produkten der Terpen-Oxidation konnten einige Produkte erstmals in Realproben eindeutig als Produkte des α -Pinen nachgewiesen werden. In den Proben der Ozonolysexperimente konnten auch Produkte mit hohem Molekulargewicht (>300 u) nachgewiesen werden, die Ähnlichkeit zeigen zu den als Dimeren oder Polymeren in der Literatur bezeichneten Substanzen. Sie konnten jedoch nicht in Feldproben gefunden werden.

Im Rahmen von 5 Messkampagnen in Deutschland und Finnland wurden Proben der atmosphärischen Partikelphase genommen. Die Quantifizierung von Produkten der Oxidation von α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Sabinen und Limonen in diesen Proben ergab eine große zeitliche und örtliche Variationsbreite der Konzentrationen. Die Konzentration von Pinsäure bewegte sich beispielsweise zwischen etwa 0,4 und 21 ng/m³ während aller Messkampagnen. Es konnten stets Produkte verschiedener Terpene nachgewiesen werden. Produkte einiger Terpene eignen sich sogar als Markersubstanzen für verschiedene Pflanzenarten. Sabinen-Produkte wie Sabinsäure können als Marker für die Emissionen von Laubbäumen wie Buchen oder Birken verwendet werden, während Caren-Produkte wie Caronsäure als Marker für Nadelbäume, speziell Kiefern, verwendet werden können.

Mit den quantifizierten Substanzen als Marker wurde unter Zuhilfenahme von Messungen des Gehaltes an organischem und elementarem Kohlenstoff im Aerosol der Anteil des sekundären organischen Aerosols (SOA) errechnet, der von der Ozonolyse der Terpene stammt. Erstaunlicherweise konnten nur 1% bis 8% des SOA auf die Ozonolyse der Terpene zurückgeführt werden. Dies steht im Gegensatz zu der bisherigen Meinung, dass die Ozonolyse der Terpene die wichtigste Quelle für biogenes SOA darstellt. Gründe für diese Diskrepanz werden in der Arbeit diskutiert. Um die atmosphärischen Prozesse der Bildung von SOA vollständig zu verstehen, müssen jedoch noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

Identification and quantification of acidic marker compounds for tropospheric secondary organic aerosol from biogenic hydrocarbons by capillary-HPLC-ESI-MSⁿ

Summary

Secondary organic aerosol (SOA) is an important constituent of atmospheric aerosol particles. Atmospheric aerosols affect the climate by direct (scattering and absorption of solar radiation) and indirect (cloud condensation nuclei) effects. In a global scale the formation of SOA from biogenic hydrocarbons is estimated to be much more important than the formation of SOA from anthropogenic hydrocarbons. Terpenes are reactive hydrocarbons emitted by the vegetation in considerable amounts. They are regarded as important precursors for biogenic SOA.

A method for the quantification of acidic products from the oxidation of terpenes was developed. Size selected particles (PM 2.5) were collected on quartz fibre filters. The filters were extracted in an ultrasonic bath using methanol as solvent. After enrichment and changing the solvent to water the samples were analysed after standard addition using a capillary-HPLC-ESI-MSⁿ method. The advantage of the utilised ion trap mass spectrometer is the possibility of structure elucidation by selective fragmentation of the analyte molecules. Also the quantification of some analytes was performed in the MS/MS-mode to enhance the selectivity and detection limit.

For the identification of terpene oxidation products which are not commercially available ozonolysis experiments were performed in a simulation chamber. By doing so, the identification of terpene oxidation products in real samples of the ambient atmosphere was possible. Besides already known oxidation products, some new substances could be proved as products of the oxidation of α -pinene. Furthermore products with a high molecular mass (>300 u) could be detected in samples derived from chamber experiments. These products show a certain similarity to the dimers or polymers currently discussed in the literature. Nevertheless, these higher molecular weight substances could not be identified in atmospheric samples.

During 5 measurement campaigns in Germany and Finland numerous samples of the atmospheric particle phase were taken. Products of α -pinene, β -pinene, 3-carene, sabinene and limonene could be identified. The measurements revealed a large variability of the concentrations of these products. For example, the concentration of pinic acid ranged between 0.4 and 21 ng/m³ during all campaigns. Actually, products of different terpenes could be measured in all samples. Some of these products are suitable to be used as marker compounds for different plant-species. Products of sabinene, such as sabinic acid, can be used as markers for some broad leaved trees like beech and birch, whereas carene is mostly emitted by conifers and therefore its products, such as caronic acid, can be used as marker for conifers, especially pines.

The portion of the SOA that derived from the ozonolysis of terpenes was calculated using quantified products as markers together with measurements of the organic and elemental carbon content of aerosol samples. Amazingly, only 1% to 8% of the SOA could be assigned to the ozonolysis of terpenes. This is in contrast to the present opinion that the ozonolysis of terpenes is the most important source of biogenic SOA. Possible reasons of this discrepancy are discussed. A result of these discussions is that more efforts have to be done to sufficiently understand formation processes of biogenic SOA in the atmosphere.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Atmosphärische Aerosole	9
1.2	Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer von atmosphärischen Aerosolen.....	9
1.3	Auswirkungen von Aerosolen auf das Klima	10
1.4	Sekundäre Organische Aerosole	12
1.5	Sekundäre organische Aerosole aus biogenen Kohlenwasserstoffen	13
1.6	Chemische Analyse atmosphärischer Aerosole	18
1.7	Artefakte bei der Probenahme mit Filtern	19
1.8	Analysenmethoden für Filterproben.....	20
1.9	OC/EC-Messung	21
1.10	Feldmessungen von Terpen-Oxidationsprodukten.....	21
1.11	HPLC/MS Kopplung.....	23
1.11.1	Mechanismus der Elektrospray-Ionisation (ESI).....	23
1.11.2	Einflussfaktoren auf die Effizienz der Ionenbildung bei der Elektrospray-Ionisation	24
1.12	Ionenfallen-Massenspektrometrie	25
2	Motivation und Zielsetzung	28
3	Projekte und Feldmesskampagnen	28
3.1	OSOA	28
3.2	ECHO	29
3.3	QUEST	29
4	Experimentelles	30
4.1	Probenahme	30
4.2	Extraktion	30
4.3	Standardaddition.....	31
4.4	HPLC/MS.....	31
4.5	OC/EC-Analyse.....	32
4.6	Kammerversuche.....	32
4.7	Chemikalien	32
5	Laborexperimente zur Oxidation von Terpenen	33
5.1	HPLC-ESI-MS Methode	33
5.2	Standardsubstanzen	34
5.3	Oxidation von Terpenen in Simulationskammern	36
5.3.1	Pinsäure und Pinonsäure Analoga von 3-Caren, Sabinen und Limonen.....	36
5.3.2	Weitere Oxidationsprodukte	41
5.3.3	Höhermolekulare Produkte der Terpen-Oxidation.....	45
5.3.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Oxidationsexperimente im Labor	48
6	Quantifizierung acider Produkte der Oxidation von Terpenen in Realproben.....	49
6.1	Methode der Quantifizierung (Standardaddition)	49
6.2	Quantifizierung von Oxidationsprodukten ohne Standards	51
6.3	Untersuchungen zu möglichen Probenahmeartefakten bei der Probenahme mit Quarzfiltern	55

7	Ergebnisse der Feldmessungen	58
7.1	Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Realproben	58
7.1.1	Melpitz Frühjahr 2001	58
7.1.2	Finnland Sommer 2001	59
7.1.3	Jülich Sommer 2002	60
7.1.4	Finnland Frühjahr 2003	61
7.1.5	Jülich Sommer 2003	62
7.2	Ergebnisse der Bestimmung von organischem und elementarem Kohlenstoff.....	63
7.3	Zusammenfassung und Interpretation der Messergebnisse.....	68
8	Abschätzung des biogenen SOA-Anteils aus Messungen von Terpen Oxidationsprodukten	69
8.1	Berechnung des biogenen SOA-Anteils aus der Terpen Oxidation mittels Markersubstanzen.....	70
8.2	Parameter zur Berechnung des biogenen SOA	73
8.3	Ergebnisse der Berechnung des SOA für Hyytiälä 2003	78
8.4	Ergebnisse der Berechnung des SOA für Jülich 2002 und 2003	86
8.5	Anteil des aus den Terpenen gebildeten SOA am gesamten aus OC/EC-Messungen abgeschätzten SOA	89
8.6	Zusammenfassung der Ergebnisse der SOA-Schätzungen	90
9	Korrelationsanalysen und Tag-Nacht Konzentrations-verhältnisse	91
10	Zusammenfassung und Ausblick	95
11	Datenanhang.....	97
12	Literatur	105
13	Abkürzungen	114

1 Einleitung

1.1 Atmosphärische Aerosole

Als Aerosol bezeichnet man ein System von Partikeln, die in einem Gas (Luft) verteilt sind (Graedel und Crutzen 1994). Dabei können die Partikel sowohl fest (z.B. Rauch) als auch flüssig sein (z.B. Nebel) und eine Vielzahl an Bestandteilen enthalten, wie Mineralien, Salze, Ruß, organische Bestandteile verschiedener Funktionalität und Herkunft sowie Wasser. Das Interesse an der Untersuchung von atmosphärischen Aerosolen ist in dessen vielfältigen Wechselwirkungen mit Klima und Mensch begründet. Aerosole spielen eine wichtige Rolle in der Strahlungsbilanz der Erde. Sonnenlicht wird an ihnen gestreut und dadurch in den Weltraum zurückgeworfen, was zu einer Erhöhung des Albedo (Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Strahlung) und somit zu einer geringeren Erwärmung führt. Andererseits können „dunkle“ Aerosole durch Absorption von Strahlung zu einer Erwärmung führen. Weiterhin sind Aerosole für die Bildung von Wolken ein wichtiger Faktor. Gesundheitliche Aspekte von Aerosolen sind ebenso im Blickpunkt der Forschung, da sie durch Einatmen zu Erkrankungen führen können.

1.2 Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer von atmosphärischen Aerosolen

Aerosole werden normalerweise nach ihrer Entstehung in primär und sekundär unterteilt. Primäre Aerosole werden direkt in die Atmosphäre emittiert, während sekundäre Aerosole aus gasförmigen Vorläufersubstanzen erst in der Atmosphäre gebildet werden. Quellen für primäre Aerosole sind beispielsweise Winderosion, Verbrennungsprozesse von fossilen Brennstoffen und Biomasse, Abrieb, Vulkanismus und Partikelbildung über Wasserflächen durch Wellenbewegung (*sea spray*). Dabei können sowohl anorganische (Salz, Mineralien) als auch organische (Verbrennungsrückstände, Pflanzenwachse) Aerosole entstehen. Die Bildung sekundärer Aerosole geschieht durch Gas-Partikel-Umwandlung. Flüchtige gasförmige Vorläufersubstanzen werden durch chemische Reaktionen in schwerflüchtige Substanzen überführt, die dann entweder auf vorhandenes Aerosol aufkondensieren oder durch sogenannte Nukleation neue Partikel bilden. Vorläufersubstanzen für die Bildung sekundärer Aerosole sind zum Beispiel Schwefeldioxid (SO_2), Schwefelwasserstoff (H_2S), Dimethylsulfoxid ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) und Stickoxide (NO_x), die zur Bildung von Sulfat- und Nitrat-aerosolen führen oder flüchtige organische Verbindungen (VOCs, *volatile organic compounds*) aus biogenen oder anthropogenen Quellen, welche sekundäres organisches Aerosol (SOA) bilden. Tabelle 1-1 zeigt geschätzte Einträge von primären und sekundären Aerosolen aus verschiedenen Quellen in die Atmosphäre. Auffällig ist die hohe Unsicherheit, mit denen die Schätzungen behaftet sind.

Die verschiedenen Aerosole können sich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften stark unterscheiden. Ein Merkmal ist die Größe der Partikel. Sie kann von etwa 3 nm (aktuelle Grenze für Partikelmessungen) bis zu mehreren 10 μm reichen. Partikel größer 2 μm (oder 1 μm (Jacob 1999)) bilden den sog. *coarse mode* (Seinfeld und Pandis 1998a), vor allem primäre Aerosole natürlichen Ursprungs gehören zu dieser Größenklasse. Partikel mit Durchmessern kleiner 2 μm bilden den *fine mode*, der unterteilt ist in den sog. *accumulation mode* für Partikel zwischen etwa 0,1 und 2 μm und den *Aitken mode* oder *nucleation mode* für

Partikel kleiner 0,1 μm . Der *fine mode* wird vor allem von Partikeln sekundären Ursprungs gebildet. Die atmosphärische Lebensdauer der Aerosolpartikel hängt stark von ihrer Größe, ihrer Umgebung und ihrer Aufenthaltshöhe in der Atmosphäre ab (Graedel und Crutzen 1994; Raes et al. 2000; Williams et al. 2002). Je höher sich die Partikel in der Atmosphäre befinden, desto größer ist ihre Lebensdauer. Partikel des *coarse mode* haben eine relativ kurze atmosphärische Lebensdauer da sie bedingt durch ihre hohe Masse schnell sedimentieren, *Aitken mode* Partikel wiederum sind ebenfalls sehr kurzlebig, da sie aufgrund ihrer geringen Größe schnell miteinander Aggregate bilden (koagulieren) oder an größere Partikel adsorbiert werden. Partikel des *accumulation mode* besitzen größere Verweilzeiten in der Atmosphäre, sie werden meist durch Ausregnen aus der Atmosphäre entfernt, nachdem sie selbst als Kondensationskerne gedient haben. Die durchschnittliche Verweildauer von Partikeln in der unteren und mittleren Troposphäre beträgt etwa eine Woche (Graedel und Crutzen 1994).

Tabelle 1-1: Geschätzter Eintrag von primären und sekundären Aerosolen aus verschiedenen Quellen in die Atmosphäre (Jonas et al. 1995).

	geschätzter Eintrag in die Atmosphäre (Megatonnen / Jahr)	
	von	bis
Sekundäre Aerosole	259	650
<i>natürlichen Ursprungs:</i>		
Sulfate aus biogenen Gasen / SO ₂	64	155
Nitrate aus NO _x	10	40
organische Aerosole aus biogenen VOCs	40	200
<i>anthropogenen Ursprungs:</i>		
Sulfate aus SO ₂ und Nitrate aus NO _x	140	230
organische Aerosole aus anthropogenen VOCs	5	25
Primäre Aerosole	2125	23375
<i>natürlichen Ursprungs:</i>		
Mineral- und Vulkanstaub, Seesalz, organisches Material	2030	23080
<i>anthropogenen Ursprungs:</i>		
Ruß, Verbrennungsprozesse, industrielle Prozesse	94	295

1.3 Auswirkungen von Aerosolen auf das Klima

Aerosole können das Klima auf unterschiedliche Weise beeinflussen. Partikel wechselwirken direkt mit dem Sonnenlicht durch Streuung und Absorption der Strahlung. Eine Streuung der Sonnenstrahlung führt zu einem negativen Strahlungsantrieb durch Erhöhung der Albedo, Absorption dagegen zu einem positiven Strahlungsantrieb, was zu einer Erwärmung führt. Welcher Effekt überwiegt hängt von der chemischen Zusammensetzung des Aerosols und dem Ort der Bestrahlung ab. Sulfataerosol und organisches Aerosol führen im Mittel zu einem negativen Strahlungsantrieb (IPCC 2001a). Schätzungen belaufen sich dabei auf eine Verringerung der Strahlungsbilanz um 0,4 bis 0,3 W/m². Aerosol aus „schwarzem Kohlenstoff“ (*black carbon*) hingegen (z.B. Ruß) führen im Mittel zu einem positiven Strahlungsantrieb, der auf etwa 0,2 W/m² geschätzt wird (IPCC 2001b). Besonders Partikel

im Größenbereich des *accumulation mode* zeigen eine hohe Wechselwirkung mit der solaren Strahlung (Schwartz 1996), (IPCC 2001a).

Ein indirekter Effekt der Aerosolpartikel auf den Strahlungshaushalt der Erde ist ihr Beitrag zur Wolkenbildung. Partikel wirken, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit und Größe, als Wolkenkondensationskeime (*cloud condensation nuclei*, CCN). So führt eine Erhöhung der Partikelanzahlkonzentration in der Atmosphäre zu einer Begünstigung der Wolkenbildung. Troposphärische Wolken führen im Allgemeinen zu einer Rückstreuung von Strahlung in den Weltraum und so zu einer Abkühlung (Seinfeld und Pandis 1998a). Das Aerosol hat aber nicht nur einen Einfluss auf die Menge der Wolken, sondern auch auf ihre Eigenschaften. So führt eine Erhöhung der Anzahlkonzentration der Kondensationskeime zur Bildung kleinerer Tropfen. Dies ändert sowohl die Albedo der Wolken (Lohmann et al. 2000) als auch ihre Lebensdauer, da kleinere Tropfen weniger schnell abregnen (Rosenfeld 1999), wodurch der kühlenden Effekt des Aerosols noch verstärkt wird. Messungen (Rosenfeld 2000) und Modellrechnungen (Nöber et al. 2003) konnten diese Effekte bestätigen. Das wissenschaftliche Verständnis dieser komplexen Beziehungen ist jedoch noch sehr begrenzt und die Unsicherheiten im Bezug auf die Auswirkungen sind somit sehr hoch. Die Veränderungen der Wolkeneigenschaften haben aber nicht nur Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Erde, sie beeinflussen auch lokal das Wettergeschehen. Vor allem durch Brandrodung generiertes Aerosol führt im südamerikanischen Regenwald zu einer Verstärkung von heftigen Gewittern und Hagelbildung (Andreae et al. 2004), da die aufgrund der höheren Konzentration an Wolkenkondensationskeimen zunächst kleineren Tropfen durch Aufwinde in größere Höhen getragen werden. Dies führt zur Bildung von Hagel oder Graupel und einem verstärkten Energietransport in große Höhen. Durch sehr schnell aufschießende Wolken kommt es sogar zu einem verstärkten Energie- und Wassertransport in die Stratosphäre.

Die Fähigkeit von Kondensationskernen in einer übersättigten Dampf Atmosphäre zu wachsen, also Tropfen und damit Wolken zu bilden, hängt von ihrem Durchmesser und ihren physikochemischen Eigenschaften ab. Kleine Durchmesser erhöhen den Dampfdruck über der gekrümmten Tropfenoberfläche (Kelvin Effekt), verringern also die Fähigkeit Wasserdampf aufzunehmen, während gelöste Substanzen den Dampfdruck über dem Tropfen verringern. Dies kann mit der Köhler-Theorie beschrieben werden (Gleichung 1.1), die nach Pruppacher und Klett (Pruppacher und Klett 1980) die Übersättigung S , bei der ein Tropfen sich im Gleichgewichtszustand mit der Dampfphase befindet folgendermaßen beschreibt:

$$S = \frac{P}{P_\infty} - 1 = A_w \cdot e^{\frac{2\sigma_{\text{Lösung}} M_w}{r \rho_{\text{Lösung}} RT}} - 1 \quad (1.1)$$

wobei P der Dampfdruck über dem Tropfen, P_{∞} der Dampfdruck über einer ebenen Fläche, A_w die Aktivität des Wassers in der Lösung, $\sigma_{\text{Lösung}}$ die Oberflächenspannung der Lösung, M_w das Molgewicht des Wassers, r der Tropfendurchmesser, $\rho_{\text{Lösung}}$ die Dichte der Lösung, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur ist. Liegt die aktuelle Übersättigung oberhalb von S , so nimmt der Tropfen Wasser auf.

Es ist schnell zu erkennen, dass größere Kondensationskerne aufgrund des Kelvin Effekts leichter Tropfen bilden als kleine. Gelöste Substanzen können über die Veränderung der Oberflächenspannung, Dichte und Aktivität des Wassers Einfluss nehmen auf das Wachstum der Kondensationskeime. Partikel aus leicht löslichen anorganischen Salzen, wie z.B. Ammoniumsulfat ((NH₄)₂SO₄) haben die Fähigkeit schon bei einer geringen Wasserdampfübersättigung durch Aufkondensation von Wasser zu wachsen (hohe

Aktivierbarkeit). Untersuchungen von organischen Aerosolkomponenten zeigen jedoch, dass auch Aerosole aus Dicarbonsäuren eine ähnliche Aktivierbarkeit wie Aerosole aus gut löslichen anorganischen Salzen besitzen (Cruz und Pandis 1997). Weiterhin können Mono- und Dicarbonsäuren als Tenside wirken und so die Oberflächenspannung der sich bildenden Tröpfchen herabsetzen (Shulman et al. 1996). Yu (Yu 2000) schlussfolgert aufgrund vorliegender Studien, dass organische Verbindungen eine wichtige Rolle bei der Bildung von Wolkenkondensationskeimen spielen.

1.4 Sekundäre Organische Aerosole

Sekundäre organische Aerosole können aufgrund ihrer lichtstreuenden Eigenschaften mit bloßem Auge in der Natur beobachtet werden, zum Beispiel als Dunst über Wäldern an sonnigen Tagen, wie es auch schon Leonardo da Vinci oder die Namensgeber der „Blue Mountains“ oder „Smoky Mountains“ getan haben (Hoffmann und Klockow 1998). Aber erst in neuerer Zeit wurden diese Effekte von Went (Went 1960) („Blue hazes in the atmosphere“, 1960) der Bildung sekundärer organischer Aerosole zugeschrieben. Sekundäre organische Aerosole entstehen, wenn leichtflüchtige reaktive organische Verbindungen (meist ungesättigte Kohlenwasserstoffe) in der Atmosphäre zu mittel- oder schwerflüchtigen Verbindungen reagieren. Diese zunächst gasförmigen Produkte können entweder auf vorhandene Aerosolpartikel aufkondensieren oder neue Partikel bilden (Seinfeld und Pankow 2003). Ein weniger schönes Beispiel für die sichtbare Bildung sekundärer organischer Aerosole ist der Dunst über Städten hervorgerufen durch Oxidation von Kohlenwasserstoffen aus Abgasen.

Der Mechanismus der Partikelneubildung (Nukleation) ist bisher noch nicht endgültig geklärt (Kulmala 2003). Die Ansätze gehen von der Bildung thermodynamisch stabiler, nur wenige Moleküle enthaltende und etwa 1nm großer Cluster aus (Raes und Janssens 1985; Korhonen et al. 1999; Kulmala et al. 2000; Wilhelm et al. 2004). Die Clusterbildung kann ioneninduziert im H_2SO_4 - H_2O -System erfolgen oder durch eine ternäre Nukleation eines H_2SO_4 - NH_3 - H_2O -Systems. Nach der Bildung dieser „Kondensationskerne“ können schwerflüchtige Substanzen aufkondensieren und so neue, messbare Partikel mit einem Durchmesser von über 3nm Durchmesser entstehen. Angelehnt an die Köhler-Theorie zum Wachstum von Wolkenkondensationskeimen wird diese auch als Nano-Köhler-Theorie bezeichnet (Kulmala et al. 2004a). Andere aktuelle Arbeiten diskutieren außerdem die Möglichkeit der Bildung von SOA durch Polymerisation von leichtflüchtigen oder mittelflüchtigen Substanzen auf oder in Aerosolpartikeln (Limbeck et al. 2003; Kalberer et al. 2004).

Schätzungen für die Menge des jährlich in die Atmosphäre eingetragenen SOA reichen von 15 – 25 Megatonnen pro Jahr (Lack et al. 2004) bis 3 – 47 Megatonnen pro Jahr (Tsigaridis und Kanakidou 2003), wobei der weitaus größte Teil biogenen Ursprungs ist. Ein Problem für die Abschätzung ist neben der Unsicherheit für die Emission der Vorläufersubstanzen vor allem die Problematik der Verteilung von mittelflüchtigen Substanzen zwischen Gas- und Partikelphase. Pankow lieferte einen Ansatz zur Lösung dieses Problems (Pankow 1994b; Pankow 1994a). Danach ist die Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase von der Menge der vorhandenen Partikelphase abhängig und kann durch einen Verteilungskoeffizienten beschrieben werden. Dieser Verteilungskoeffizient ist aber stark von der Temperatur abhängig (Takekawa et al. 2003) (siehe auch Abschnitt 1.5). Momentan ist die Größe dieser Temperaturabhängigkeit noch eine der größten Unsicherheiten für die Modellierung der globalen SOA-Bildung.

Die Konzentration von SOA in der Partikelphase kann nicht direkt gemessen werden. Es existieren mehrere Ansätze zur Abschätzung des SOA-Anteils in der atmosphärischen Partikelphase (Seinfeld und Pankow 2003), und zwar (a) über Messungen von organischem (*organic carbon*, OC) und elementarem Kohlenstoff (*elemental carbon*, EC) (Gray et al. 1986; Turpin und Huntzicker 1991; Turpin et al. 1991); (b) durch Messung der funktionellen Gruppen mit Infrarotspektroskopie; (c) durch die Messung der Konzentrationen von sogenannten Markersubstanzen zur Abschätzung des Beitrags einzelner Vorläufersubstanzen zum SOA. Die Werte des bisher gemessenen SOA-Anteils am organischen Aerosol unterliegt dabei einer großen Variationsbreite. Es wurden Werte zwischen 10% in Los Angeles (Kleeman et al. 1999) und 80% in Kanada (Barthelmie und Pryor 1999) gemessen. Die absoluten Konzentrationen liegen zwischen etwa $0,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ in entlegenen Gebieten (Castro et al. 1999) und bis zu $20\mu\text{g}/\text{m}^3$ in Gebieten mit starken anthropogenen Emissionen (Strader et al. 1999).

1.5 Sekundäre organische Aerosole aus biogenen Kohlenwasserstoffen

Die Emission von Nichtmethankohlenwasserstoffen (*non-methane volatile organic compounds*, NMVOC) aus biogenen Quellen wird auf etwa 1150 Megatonnen pro Jahr geschätzt (Guenther et al. 1995). Bisher wurde davon ausgegangen, dass nur solche Moleküle signifikant zur Partikelbildung beitragen, die mehr als 6 Kohlenstoffatome enthalten (Seinfeld und Pandis 1998b), wie beispielsweise Terpene oder Sesquiterpene. Diese werden in Mengen von etwa 186 Megatonnen pro Jahr (Terpene inklusive oxigenierte Terpene), bzw. 15 Megatonnen pro Jahr (Sesquiterpene) emittiert (Guenther et al. 1995; Griffin et al. 1999b). Claeys et al. (Claeys et al. 2004) haben aber kürzlich nicht unerhebliche Mengen an C₅-Polyolen mit Isoprengerüst im Aerosol des südamerikanischen Regenwaldes gefunden. Da Isopren fast 50% der Gesamtemission biogener Nichtmethankohlenwasserstoffe ausmacht, ist die Entdeckung dieser Substanzen ein wichtiger Beitrag für die Modellierung des weltweiten SOA-Haushaltes. Nach Schätzungen beträgt die jährliche Produktion dieser Polyole etwa 2 Megatonnen.

Terpene sind aufgrund ihrer hohen Emissionsrate und vor allem ihres hohen Potentials zur Bildung von Partikeln (Hoffmann et al. 1997; Griffin et al. 1999a) wichtige Substanzen bei der Bildung von SOA. Diese Moleküle lassen sich strukturell aus Isopren-Einheiten ableiten. Tatsächlich werden sie bei der Biosynthese durch Pflanzen über die Zwischenstufe des „aktiven Isoprens“ (Isopentenylidiphosphat) gebildet (Gershenzon und Croteau 1993). Diese sekundären Pflanzeninhaltsstoffe dienen den Pflanzen zur Bewältigung von Hitzestress, als Locksubstanzen und Abwehrstoffe (Berryman 1988; Hoffmann und Klockow 1998; Loreto et al. 1998).

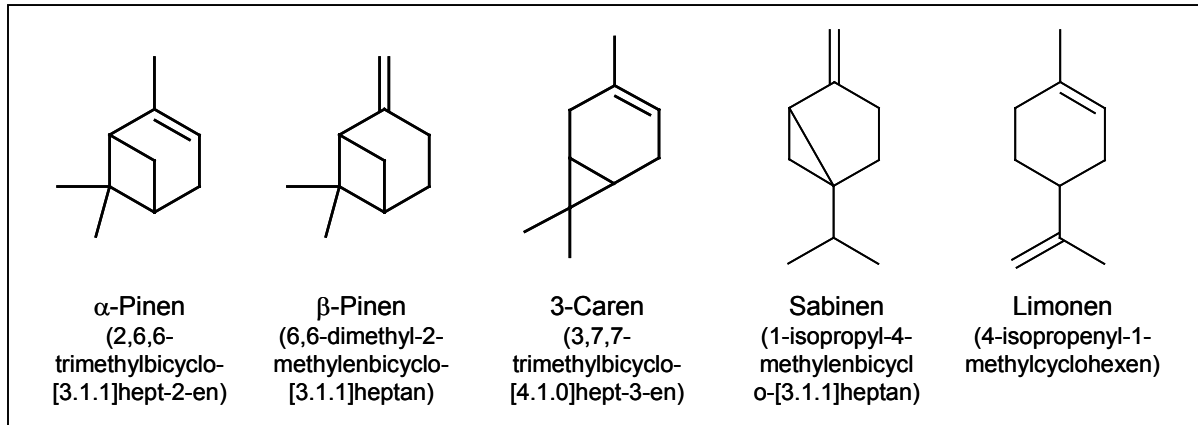


Abbildung 1-1: Struktur einiger häufig vorkommender Terpene.

Aufgrund ihrer Molekülstruktur (Abbildung 1-1) reagieren Terpene rasch mit Ozon, OH-Radikalen und NO_3 -Radikalen. Die Lebensdauer der Terpene beträgt teilweise nur wenige Minuten (NO_3) bis einige Stunden (O_3) bei durchschnittlicher atmosphärischer Konzentration der Oxidantien, siehe Tabelle 1-2. Daher spielen Terpene außer bei der Partikelbildung auch in der Gasphasenchemie der Atmosphäre eine wichtige Rolle (Hoffmann und Klockow 1998). Viele Studien haben sich mit der Produktbildung bei der Oxidation von Terpenen beschäftigt. Da eine Benennung der Oxidationsprodukte der Terpene nach IUPAC recht kompliziert ist, wird in der Literatur eine einfachere auf den Trivialnamen der Terpene basierende und von Larsen et al. (Larsen et al. 1998) eingeführte Nomenklatur verwendet. Durch Oxidation der Terpene werden Produkte von unterschiedlicher Flüchtigkeit gebildet, einen Überblick über die Gasphasenprodukte gibt Calogirou et al. (Calogirou et al. 1999).

Eine Vielzahl von Produkten konnte bisher in der Partikelphase bei Laborstudien zur Oxidation unterschiedlicher Terpene nachgewiesen werden, zum Beispiel in Arbeiten von Hoffmann et al. (Hoffmann et al. 1998) (α -Pinen/ O_3), Christoffersen et al. (Christoffersen et al. 1998) (α -Pinen / O_3), Larsen et al. (Larsen et al. 2001) (α -Pinen, β -Pinen, δ -3-Caren, Limonen, Sabinen / OH-Oxidation) Glasius et al. (Glasius et al. 2000) (α -Pinen, β -Pinen, δ -3-Caren, Limonen, Sabinen / O_3), Yu et al. (Yu et al. 1998) (α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Sabinen / O_3) Jaoui und Kamens (Jaoui und Kamens 2003a; Jaoui und Kamens 2003b; Jaoui und Kamens 2003c) (Humulen/ O_3 , α -Pinen, β -Pinen / Photosmog bzw. O_3), Koch et al. (Koch et al. 2000) (α -Pinen, β -Pinen, δ -3-Caren, Limonen, Sabinen, Terpinolen / O_3), Winterhalter et al. (Winterhalter et al. 2003) (α -Pinen / Photosmog, O_3 , OH-Radikale); weitere Literatur auch zur Oxidation von anthropogenen Kohlenwasserstoffen findet sich in (Seinfeld und Pankow 2003).

Aufgrund ihres geringen Dampfdruckes sind vor allem die sauren Produkte für die SOA-Bildung von Bedeutung. Abbildung 1-2 zeigt die wichtigsten aciden Produkte der Oxidation von α -Pinen. Die Summe der molaren Ausbeuten von sauren Produkten in der Partikelphase liegt im Bereich von einigen %. Dies wird später noch Gegenstand der Diskussion sein.

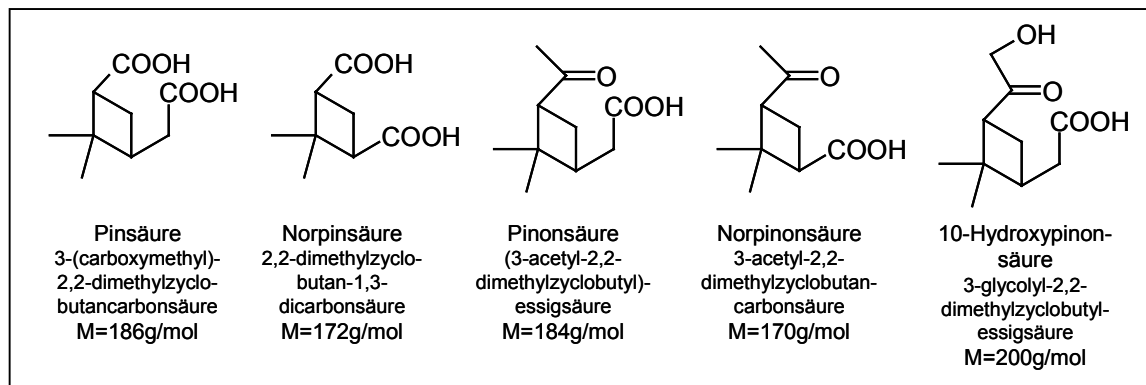


Abbildung 1-2: Saure Produkte der Oxidation von α -Pinen mit Nomenklatur nach Larsen et al. (Larsen et al. 1998) und IUPAC.

Tabelle 1-2: Atmosphärische Lebensdauer und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Monoterpenen, aus Römpp (Römpp 2003a) nach Winterhalter (Winterhalter 2002), Atkinson und Arey (Atkinson und Arey 2003) und Calvert et al. (Calvert et al. 2000).

Atmosphärische Lebensdauer^{a)} für die Reaktion mit (Geschwindigkeitskoeffizienten (k_i) für 298 K, in ($\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$))			
	OH	O₃	NO₃
α -Pinen	2,6 h ^{b)} ($5,37 \times 10^{-11}$)	4,3 h ^{b)} ($8,66 \times 10^{-17}$)	11 min ^{b)} ($6,16 \times 10^{-12}$)
β -Pinen	3,5 h ($7,89 \times 10^{-11}$)	24,7 h ($1,5 \times 10^{-17}$)	27 min ($2,51 \times 10^{-12}$)
Limonen	97 min ($1,71 \times 10^{-10}$)	111 min ($2,0 \times 10^{-16}$)	5 min ($1,22 \times 10^{-11}$)
Sabinen	2,4 h ($1,17 \times 10^{-10}$)	4,3 h ($8,6 \times 10^{-17}$)	7 min ($1,0 \times 10^{-11}$)
3-Caren	3,2 h ($8,8 \times 10^{-11}$)	10 h ($3,7 \times 10^{-17}$)	7 min ($9,1 \times 10^{-12}$)

^{a)} Atmosphärische Lebensdauer $\tau = 1/(k_i \cdot X_i)$, X_i : Konzentration in Moleküle / cm^3

^{b)} Mittlere Konzentrationen für die Berechnung (Atkinson und Arey 2003) (Moleküle / cm^3): OH = $2 \cdot 10^6$ (12h Tages-Mittelwert, O₃ = $7,5 \cdot 10^{11}$ (24h Mittelwert, ca. 30ppbv), NO₃ = $2,5 \cdot 10^8$ (12h Nacht-Mittelwert)

Die Mechanismen zur Reaktion von Terpenen mit atmosphärischen Oxidantien sind bisher noch nicht hinreichend verstanden (Jaoui und Kamens 2003b), was besonders für die Reaktion mit NO₃-Radikalen gilt. Vorschläge für den Mechanismus der Ozonolyse findet man zum Beispiel in Koch et al. (Koch et al. 2000), Jenkin et al. (Jenkin et al. 2000), Winterhalter et al. (Winterhalter et al. 2003), Mechanismen zur OH-Reaktion in Larsen et al. (Larsen et al. 2001). Die Ergebnisse aller Studien können zusammengefasst werden, um die Abläufe in der realen Atmosphäre zu simulieren (Griffin et al. 2002; Saunders et al. 2003). Die Ozonolyse von α -Pinen ergibt gegenüber der Reaktion mit OH- und NO₃-Radikalen eine wesentlich höhere Effizienz der Partikelbildung (Bonn und Moortgat 2002), deshalb soll auch nur auf den Mechanismus der Ozonolyse kurz eingegangen werden. Zunächst bildet das Alken mit dem Ozon ein Primärozonid (Abbildung 1-3), welches in zwei verschiedene angeregte

Folgeprodukte zerfallen kann (Criegee-Radikale). Nach Abgabe der überschüssigen Energie an einen Stoßpartner können diese weiterreagieren oder sie zerfallen. Reaktionsprodukte mit relativ hoher Kohlenstoffzahl sind neben den aciden Produkten vor allem Pinonaldehyd, ein Hauptprodukt der Ozonolyse von α -Pinen und andere Ketoaldehyde. Daneben entsteht eine Reihe von niedermolekularen Produkten, wie Formaldehyd, Aceton, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, usw.

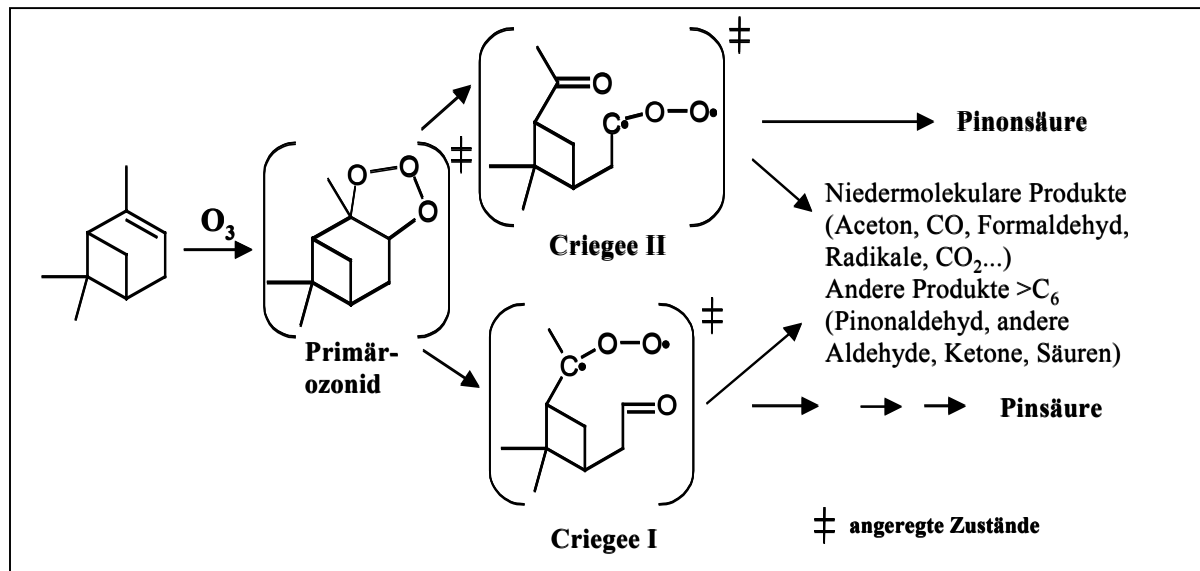


Abbildung 1-3: Ozonolyse von α -Pinen.

Neben der „einfachen“ Oxidation der leichtflüchtigen Vorläufersubstanzen und Kondensation der schwerflüchtigen Produkte sind auch andere Mechanismen der SOA-Bildung in der Diskussion. Zum einen wird die Möglichkeit einer Polymerisation von ungesättigten gasförmigen Kohlenwasserstoffen auf oder in Aerosolpartikeln gesehen (Limbeck et al. 2003). Diese heterogenen Reaktionen würden also ohne Umweg über eine Oxidation zu einer SOA-Bildung führen. Derartige Reaktionen könnten auch das Vorhandensein von hochmolekularen Substanzen im atmosphärischen Aerosol erklären, deren Identität bisher nicht geklärt werden konnte. Diese Fraktion von wasserlöslichen organischen Aerosolbestandteilen wurde bisher als HULIS (*humic like substances* – Huminstoff ähnliche Substanzen) bezeichnet und macht einen großen Anteil des organischen Aerosols aus. Ein zweiter Weg hochmolekulare Verbindungen zu erklären geht von der Polymerisation im Aerosol befindlicher oxidierte Verbindungen aus, wie z. B. Aldehyden oder Ketonen (Inuma et al. 2004; Kalberer et al. 2004; Tolocka et al. 2004). Die Mechanismen sind analog zu Aldolkondensationen bzw. Acetalbildungen.

Zur Abschätzung der Menge des in die Atmosphäre eingebrachten SOA durch die Oxidation von Terpenen sind quantitative Studien zur Aerosolbildung durchgeführt worden (siehe oben). Diese in Atmosphärensimulationskammern durchgeführten Experimente auf die Atmosphäre zu übertragen ist jedoch schwierig, da die Bedingungen nicht dieselben wie in der Atmosphäre sind. Vor allem die Konzentrationen sind in den Simulationskammern wesentlich höher und die Zusammensetzung von Gas- und Partikelphase weicht von der Realität ab. Das größte Problem ist die Vorhersage der Verteilung von gebildeten mittelflüchtigen Substanzen zwischen Gas- und Partikelphase, da hiervon die Menge an gebildetem Aerosol abhängt. Eine

von Pankow (Pankow 1994b; Pankow 1994a) vorgestellte Formel beschreibt die Verteilung von Substanzen zwischen der Gas- und Partikelphase:

$$K_{om,i} = \frac{c_{aer,i}}{c_{gas,i} M_0} = \frac{760R \cdot T \cdot f_{om}}{MW_{om} \cdot 10^6 \xi_i p_{L,i}^0} \quad (1.2)$$

$K_{om,i}$: Verteilungskoeffizient der Substanz i ($m^3/\mu g$)

$c_{aer,i}$: Konzentration der Substanz i in der absorbierenden Phase (M_0) (ng/m^3)

$c_{gas,i}$: Konzentration der Substanz i in der Gasphase (ng/m^3)

M_0 : Konzentration der absorbierenden organischen Phase im Aerosol ($\mu g/m^3$)

R : allg. Gaskonstante

T : absolute Temperatur

f_{om} : Bruchteil der Gesamtmasse des Aerosols, der die organische, absorbierende Phase darstellt

MW_{om} : mittleres Molekulargewicht der absorbierenden organischen Phase

ξ_i : Aktivitätskoeffizient der Substanz i in der absorbierenden organischen Phase

$p_{L,i}^0$: Dampfdruck der absorbierten Substanz als (eventuell unterkühlte) Flüssigkeit (torr)

Die Aerosolausbeute bezogen auf ein Produkt kann wie folgt berechnet werden:

$$Y_i = M_0 \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \quad (1.3)$$

mit

$$\alpha_i = J_i \frac{\bar{M}_i}{\bar{M}_E} \quad (1.4)$$

Y_i : Aerosolausbeute des Produktes i (dimensionslos)

J_i : Stöchiometrischer Faktor für die Bildung von Substanz i aus dem Edukt (z. B. α -Pinen)

\bar{M}_i, \bar{M}_E : Molekülmassen von Produkt i und Edukt

Durch Summierung aller Einzelprodukte erhält man die gesamte Aerosolausbeute Y:

$$Y = \sum_i Y_i = M_0 \sum_i \frac{\alpha_i K_{om,i}}{1 + K_{om,i} M_0} \quad (1.5)$$

und durch Multiplizieren der Aerosolausbeute Y mit der Menge (Masseneinheiten, μg) bzw. Konzentration (Massenkonzentration, $\mu g/m^3$) der abreagierten Vorläufersubstanz ΔHC erhält man die Menge bzw. Konzentration an neugebildetem Aerosol ΔM_0 :

$$\Delta M_0 = Y \cdot \Delta HC \quad (1.6)$$

Das Problem für die Berechnung der Aerosolabweite ist einerseits, dass die Menge des sich in der Partikelphase befindlichen Stoffes i von der Menge der bereits vorliegenden Aerosolmasse abhängt. Weiterhin ist der Verteilungskoeffizienten Temperaturabhängig, nicht nur direkt über T in Gleichung 1.2, sondern auch über den Dampfdruck $p_{L,i}^0$ und den Aktivitätskoeffizienten ξ_i . Selbst wenn man die molare Abweite der Gasphasenoxidation kennt, hängt es von der Temperatur (siehe auch (Takekawa et al. 2003)) und der Anfangsmenge des Aerosols (Yu et al. 1999a) sowie der Luftfeuchtigkeit (siehe auch (Cocker et al. 2001)) ab, wie viel SOA gebildet wird. Selbst bei relativ schwerflüchtigen Substanzen wie Pinsäure findet sich eine erhebliche Menge in der Gasphase. Die Problematik der Verteilung der Substanzen zwischen Gas- und Partikelphase betrifft auch die Probenahme zur Analyse von Aerosolen, siehe auch „Probenahmeartefakte“.

1.6 Chemische Analyse atmosphärischer Aerosole

Prinzipiell kann die chemische Analyse von Aerosolen kontinuierlich (online) oder diskontinuierlich (offline) erfolgen. Gewöhnlich werden diskontinuierliche Methoden eingesetzt, also Proben gesammelt, die später im Labor analysiert werden. Es stehen verschiedene Systeme für die Probenahme zur Verfügung, wie z. B. Filter, Impaktoren oder der sog. *steam jet aerosol collector (SJAC)* (Slanina et al. 2001), einen Überblick über aktuelle Technologien geben Turpin und Saxena (Turpin et al. 2000). Verbreitet ist die Verwendung von Quarz- oder Teflonfiltern, oft mit vorgeschalteten Größenselektoren (sog. Vorabscheider) zum Zurückhalten größerer Aerosolpartikel. Typische Größenklassen für Aerosolmessungen sind Partikel kleiner $10\mu\text{m}$ (PM 10), $2,5\mu\text{m}$ (PM 2,5) und $1\mu\text{m}$ (PM 1). Mit Impaktoren können Partikel in verschiedenen Größenklassen gleichzeitig gesammelt werden. Das Prinzip des Impaktors nutzt die Massenträgheit der Partikel aus. Ändert ein partikelbeladener Luftstrom die Richtung, so können nur die Partikel mit einem kleinen Verhältnis von Masse und Oberfläche (also „kleine“ Partikel) der Richtungsänderung folgen. Große Partikel fliegen aufgrund ihrer Trägheit in der ursprünglichen Richtung des Luftstromes weiter und treffen dort auf einen Probenträger, auf welchem sie sich abscheiden. Durch Variation der Geschwindigkeit des Luftstromes können Partikel verschiedener Größenklassen abgeschieden werden. In Kaskadenimpaktoren wie dem Berner-Impaktor (Berner und Luerzer 1980) wird das Aerosol gleichzeitig in mehreren Größenklassen gesammelt.

Der SJAC ist im Prinzip ein einstufiger Impaktor. Aerosolpartikel wachsen zunächst in einer übersättigten Dampfatmosfera und werden dann vollständig in einer Impaktorstufe abgeschieden. Die Proben liegen dann in flüssiger Phase vor und können gesammelt oder „online“ analysiert werden.

Aerosol-Massenspektrometer bieten die Möglichkeit der Analyse einzelner Aerosolpartikel in Echtzeit (Johnston 2000). Durch Düsen, Kapillaren oder aerodynamische Linsen werden Partikelstrahlen erzeugt und in ein Vakuum gebracht. Dort werden sie durch Laser verdampft (Laser Abtrag – *laser ablation*) und ionisiert. Für die Ionisation kann ein anderer Laser als für die Verdampfung verwendet werden. Zur Analyse werden Idealerweise Ionenfallen- oder Flugzeitmassenspektrometer verwendet. Problematisch für die Analyse ist die große Anzahl verschiedener Stoffe in den Aerosolen und die starke Fragmentierung durch die Ionisierung. Einzelne organische Komponenten können so nicht nachgewiesen werden, für manche anorganischen Bestandteile, wie Ammoniumsulfat oder Natriumchlorid, ist aber eine Quantifizierung möglich (Reents und Schabel 2001).

Eine gleichzeitige Messung der Größe und Zusammensetzung ist mit dem Aerosol-Massenspektrometer von Aerodyne möglich (Jayne et al. 2000). Der durch aerodynamische Linsen fokussierte Partikelstrahl wird durch einen Zerhacker in kurze Pulse unterteilt. Durch die Flugzeit der Partikel in der sich anschließenden Driftstrecke, in der ein Vakuum von etwa 10^{-5} torr herrscht, kann der aerodynamische Durchmesser der Partikel bestimmt werden. Die Verdampfung der Aerosolpartikel erfolgt kontinuierlich in einem beheizten Verdampfer (Jayne et al. 2000). Partikel können auch nach dem Eintritt in das Vakuum auf einem Träger gesammelt und diskontinuierlich verdampft werden, zum Beispiel durch einen Infrarotlaser (Oktem et al. 2004) oder durch Erhitzen des Trägers (Tobias und Ziemann 1999).

Online-APCI-MS bietet die Möglichkeit einer echten online Messung der Partikelphase wobei zusätzlich auch die Gasphase untersucht werden kann. Diese Methode wurde allerdings bisher nur zur Analyse von organischen Aerosolbestandteilen bei Kammerexperimenten eingesetzt (Kückelmann et al. 2000). Das Aerosol wird direkt in den Verdampfer einer APCI-Quelle (*atmospheric pressure chemical ionisation, APCI* – chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck) geleitet und anschließend massenspektrometrisch untersucht.

1.7 Artefakte bei der Probenahme mit Filtern

Alle genannten Analysemethoden können prinzipiell fehlerbehaftet sein. Hier soll kurz ein Überblick über mögliche Fehler (Artefakte) und Methoden zu deren Kompensation bei der Filterprobenahme gegeben werden. Mögliche Fehler bei der Filterprobenahme können sein (Kirchstetter et al. 2001; Mader et al. 2003; Tsapakis und Stephanou 2003; Volckens und Leith 2003):

- Adsorption von Substanzen aus der Gasphase auf die Filteroberfläche (positive Artefakte)
- Verdampfen von Substanzen aus der Partikelphase (negative Artefakte)
- Veränderung der chemischen Zusammensetzung durch Reaktionen (z. B. durch Ozon)
- unvollständiges Rückhaltevermögen der Filter für Partikel.

Während manche Autoren positive Artefakte durch Gasphasenadsorption als dominante Fehler angeben (Turpin et al. 1994), sehen andere negative Artefakte durch Verdampfung als größere Fehlerquelle (Cui et al. 1998). Zur Vermeidung positiver Artefakte gibt es mehrere Möglichkeiten. Hinter den Filter, der die Partikel abscheidet, wird ein zweiter gleicher Art angebracht (Backup-Filter). Dieser sammelt keine Partikel mehr, wird aber etwa gleich viel Substanzen aus der Gasphase adsorbieren. Beide Filter werden analysiert und der „Blindwert“ des Backup-Filters vom Wert des ersten Filters (Front-Filter) abgezogen. Bei negativen Artefakten führt diese Methode aber zu noch größeren Fehlern, da das negative Artefakt eventuell doppelt abgezogen wird. Zur Vermeidung der Adsorption von Gasphasenkomponenten kann vor dem Filter ein sogenannter Denuder (Diffusionsabscheider) installiert werden. Ein Denuder ist im Prinzip ein gerades Rohr, dessen Wände mit Adsorbentien belegt sind. Durchströmt ein Aerosol in laminarer Strömung den Denuder, so werden die gasförmigen Stoffe aufgrund ihrer hohen Diffusionskoeffizienten an den Wänden absorbiert, während Partikel diesen unbeeinträchtigt durchlaufen. Allerdings kann es auch hier zur Bildung negativer Artefakte kommen, wenn sehr flüchtige Bestandteile der

Partikelphase durch Veränderung des Gleichgewichtes im Denuder verdampfen (Kirchstetter et al. 2000). Zur Abschätzung negativer Artefakte können hinter dieses Denuder-Filter-System noch einmal Backup-Filter installiert werden, welche eventuell verdampfende Substanzen adsorbieren. Hierbei kann es sich um normale Quarzfaserfilter handeln oder um Filter mit speziellen Beschichtungen.

Welche Art von Artefakten auftritt hängt von den jeweiligen Parametern bei der Probenahme ab. Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Probenahmefluß, Art des Filters und Aerosoleigenschaften können eine Rolle spielen. Auch Änderungen der Umgebungsvariablen, vor allem der Temperatur, während der Probenahme wirken sich durch die Änderung der Gas-Partikel-Verteilung auf die Artefaktbildung aus. Bei der Probenahme in Flugzeugen ist die Temperaturänderung während des Fluges ein großes Problem.

1.8 Analysenmethoden für Filterproben

Je nach Fragestellung werden die unterschiedlichsten Analysenmethoden auf Filterproben angewendet (Turpin et al. 2000). OC/EC-Bestimmungen können ohne Probenvorbereitung erfolgen. Für viele andere Methoden müssen die Filterproben extrahiert werden. Die zu analysierenden Substanzen bestimmen die Wahl des Extraktionsmittels. Ein häufig verwendetes eher für weniger polare Analyten geeignetes Extraktionsmittel ist Dichlormethan (Stephanou und Stratigakis 1993). Diesem Extraktionsschritt können weitere folgen, z. B. mit Wasser (Alves et al. 2002), um auch polare Komponenten zu eluieren. Methanol (Spanke et al. 2001) ist eher für die Extraktion polarer Substanzen geeignet, ebenso Wasser (Facchini et al. 1999; Neuss et al. 2000). Teilweise werden Lösungsmittelgemische eingesetzt, Methanol-Wasser für Säuren (Römpp 2003a), Dichlormethan-Methanol (Gogou et al. 1998) für ein breites Spektrum an Analyten.

Die Analyse der Extrakte kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Es können Summenparameter, wie z. B. der wasserlösliche oder der gesamte extrahierbare organische Kohlenstoff bestimmt werden. Funktionelle Gruppen können durch NMR-Spektroskopie (Decesari et al. 2000) erfasst werden. Nachweis und Quantifizierung einzelner Molekülspezies werden normalerweise mit chromatographischen Techniken oder Kapillarelektrophorese (CE) durchgeführt, eventuell nach einer Vortrennung mittels Säulenchromatographie (Gogou et al. 1998). GC-MS eignet sich eher für flüchtige Verbindungen, jedoch können nach Derivatisierung auch polare Substanzen analysiert werden (Kawamura und Kasukabe 1996; Alves et al. 2002). Mit einfachen GC/MS-Methoden können nur etwa 10% des extrahierbaren organischen Kohlenstoffs bestimmten Substanzen zugeordnet werden, komplexere Methoden können etwa 50% oder mehr zuordnen (Decesari et al. 2000; Carvalho et al. 2003).

Besser geeignet für polare und vor allem höhermolekulare Verbindungen sind die HPLC und CE in Verbindung mit UV- und MS-Detektoren. UV-Detektoren sind günstig und robust, in Selektivität und Empfindlichkeit allerdings den Massenspektrometern weit unterlegen, was besonders in matrixbeladenen Proben problematisch ist. Obwohl bisher schon eine Reihe von HPLC/MS-Messungen von im Labor erzeugten Aerosolen durchgeführt worden sind (Hoffmann et al. 1998; Glasius et al. 1999; Glasius et al. 2000; Larsen et al. 2001), sind nur wenige Messungen von atmosphärischen Aerosolen mit diesen Methoden bekannt. Spanke et al. (Spanke et al. 2001) quantifizierten Pinsäure und Pinonsäure, Römpp quantifizierte verschiedene acide Verbindungen aus der Terpen-Oxidation und aliphatische Dicarbonsäuren sowie Oxodicarbonsäuren (Römpp 2003a). Es ist ebenfalls eine Arbeit zur Quantifizierung von niedermolekularen Dicarbonsäuren im atmosphärischen Aerosol mittels CE erschienen (Adler et al. 2003).

1.9 OC/EC-Messung

Zur Bestimmung der Summenparameter organischer und elementarer Kohlenstoff kommt als Filtermaterial fast ausschließlich Quarz in Frage, da die Filter während der Analyse hoch erhitzt werden müssen. Die grundlegende Methode für die OC/EC-Bestimmung ist immer die thermische Analyse. Organischer Kohlenstoff zeigt eine gewisse Flüchtigkeit und kann in Inertgasatmosphäre bei Temperaturen bis 700°C desorbiert werden. Anschließend wird der verbliebene elementare Kohlenstoff in sauerstoffhaltiger Atmosphäre verbrannt. Schwerflüchtige organische Substanzen pyrolysieren jedoch beim Erhitzen in Inertgas und erzeugen so elementaren Kohlenstoff (*charring*). Dies führt zu einer Überschätzung des Gehaltes an EC. Um zwischen pyrolysiertem OC und EC unterscheiden zu können, wurden optische Korrekturen entwickelt (thermo-optische Methoden) (Chow et al. 1993).

1.10 Feldmessungen von Terpen-Oxidationsprodukten

Bisher wurden erst einige Messungen von aciden Terpen-Oxidationsprodukten in der Partikelphase durchgeführt, vergleiche Tabellen 1-3 und 1-4. Die meisten Messungen basieren auf GC/MS-Messungen von Filterextrakten, Spanke et al. (Spanke et al. 2001) und Römpp (Römpp 2003a) nutzten HPLC/MS-Methoden. Die als Markersubstanzen quantifizierten Terpen-Oxidationsprodukte beschränkten sich auch auf Produkte des α - und β -Pinens. Römpp quantifizierte auch Produkte des 3-Carens, Limonens und Sabinens. Neben den sauren Produkten wurden auch einige Carbonyle, wie Pinonaldehyd und Nopinon, quantifiziert.

Auffällig sind die von Kavouras et al. (Kavouras et al. 1998; Kavouras et al. 1999b) gefundenen trans-Isomere von Pinonsäure und Norpinonsäure. Die Bildung dieser Produkte kann aus den Mechanismen der Terpen-Oxidation nicht erklärt werden, von den Autoren wird eine UV-induzierte Umlagerung als Bildungsweg vermutet. Die Identität dieser trans-Isomere scheint jedoch unwahrscheinlich, sie konnte in anderen Studien nicht belegt werden. Eventuell handelt es sich um die Produkte anderer Terpene mit gleicher Molekülmasse und ähnlicher Struktur.

Tabelle 1-3: Im troposphärischen Aerosol gefundene Konzentrationen von sauren Terpen-Oxidationsprodukten.

Ort	Zeit	Analytkonzentration (ng/m ³)			in:
		Pinsäure	Pinonsäure	Norpinonsäure	
Tabua, Portugal	Aug. 1996	0,39 - 83	7,1 – 98 cis 1,6 – 43 trans	0,14 – 38 cis 0 – 14 trans	(Kavouras et al. 1998; Kavouras et al. 1999b)
Nova Scotia, Kanada	Juli 1996	0,48 – 0,59	0,13 – 0,39	0,04 – 0,24	(Yu et al. 1999b)
San Bernadino, Kalifornien	Sep. 1998	0,5	0,8	-	(Yu et al. 1999b)
Pertouli, Griechenland	Aug. 1997	0,4 – 4,4	1 – 25,7	-	(Kavouras et al. 1999a)
Pertouli, Griechenland	Aug. 1997	1	1	-	(Pio et al. 2001a)
Giesta, Portugal	Aug. 1997	6,5	-	-	(Pio et al. 2001b)
Pertouli, Griechenland	Aug. 1998	2,4 ± 1,5	9,7 ± 11 (cis + trans)	1,9 ± 1,92 (cis + trans)	(Kavouras und Stephanou 2002)
Hyytiälä, Finnland	April 1998	0,6 - 3	-	-	(Spanke et al. 2001)

Tabelle 1-4: Von Römpp im troposphärischen Aerosol gefundene Konzentrationen von sauren Terpen-Oxidationsprodukten.

Ort	Zeit	Analytkonzentration (ng/m ³)					
		Pinsäure	Pinonsäure	Carinsäure	Caronsäure	Sabinsäure	Keto-Limonsäure
Waldstein	Juli 2001	1,9 – 6,2	-	-	-	-	-
Finokalia, Kreta	Aug. 2001	0,11 – 0,78	n. d.	-	-	-	-
Hyytiälä, Finnland	Aug. 2001	3 – 36	3 - 33	0,05 – 31	0,05 - 15	0,05 - 3	0,2 – 6,3
Hohenpreissenberg	Mai 2002	0,5 – 4,5	3 – 50	0,03 – 0,25	-	0,05 – 0,85	0,05 – 7,2

1.11 HPLC/MS Kopplung

Die für diese Arbeit hauptsächlich verwendete analytische Methode ist die HPLC-ESI-MS (*high performance liquid chromatography – electrospray ionisation - mass spectrometry*), sie soll deshalb nachfolgend kurz erläutert werden. Die HPLC selbst ist eine seit vielen Jahren etablierte Methode, die als Ergänzung zur Gaschromatographie (GC) für schwerflüchtige Analyten verwendet wurde. Da aber im Gegensatz zur GC anfangs keine online Kopplung an massenspektrometrische Detektoren möglich war, war die HPLC der GC an Selektivität, Empfindlichkeit und der Möglichkeit zur Strukturaufklärung weit unterlegen.

Seit der Einführung der ESI für die Ionisierung biologischer Makromoleküle durch Fenn et al. (Fenn et al. 1989) hat sie sich zur heute am häufigsten verwendeten Kopplungstechniken von HPLC und MS entwickelt. Da ESI eine sehr weiche Ionisierungsmethode darstellt, bilden sich fast ausschließlich (Pseudo-)Molekülionen, protonierte oder deprotonierte Moleküle, die bei hoher Molekülmasse auch mehrere Ladungen tragen können. Das Auftreten mehrfach geladener Moleküle ermöglicht die Detektion von Molekülen sehr hoher Masse, da das Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) relativ zu einfach geladenen Molekülen kleiner wird und der oft eingeschränkte Detektionsbereich von Massenspektrometern so „erweitert“ wird. Aufgrund der Bedeutung der ESI für die moderne Analytik von Proteinen wurde John Fenn (Fenn 2003) neben Koichi Tanaka für MALDI und Kurt Wüthrich für NMR mit dem Chemie-Nobelpreis 2002 geehrt.

1.11.1 Mechanismus der Elektrospray-Ionisation (ESI)

Als Analyten für die Elektrospray-Ionisation eignen sich alle Spezies, die von sich aus in Lösung Ladungen tragen, durch Säure-Base-Reaktionen Ladungen aufnehmen können oder durch Ion-Molekül-Reaktionen in der Gasphase geladene Addukte bilden können. Der Mechanismus der Elektrospray-Ionisation läuft folgendermaßen ab (Cole 2000; Kebarle 2000; Cech und Enke 2001): Eine Kapillare wird leitend mit einem Pol einer Hochspannungsquelle (ca. 2-5 kV) verbunden, der andere Pol befindet sich dem Auslass der Kapillare gegenüber nur einige Millimeter entfernt. Die den Analyt enthaltende Flüssigkeit durchströmt die Kapillare. An der Kapillarspitze wird die Flüssigkeit dem sehr großen elektrischen Feld ausgesetzt. In der Flüssigkeit befindliche Ladungen werden vom gegenüberliegenden Pol angezogen und sammeln sich an der Spitze der Kapillare. Durch die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Ladungen wird die Flüssigkeit zu dem gegenüberliegenden Pol hingezogen, der sogenannte Taylor-Konus (*Taylor-cone*) bildet sich, eine kegelförmige Spitze aus Flüssigkeit. An der Spitze des Taylor-Konus verlängert sich die Flüssigkeit zu einem dünnen Faden, der schließlich in kleine Tröpfchen auseinander fällt. Die ladungstragenden Tröpfchen werden zum Gegenpol beschleunigt. Während des Fluges verdampfen Lösungsmittelmoleküle, wodurch der Durchmesser des Tropfens sinkt. Dabei steigt aber das Verhältnis von Ladung und Oberfläche, weil die Ladung zunächst konstant bleibt. Wenn die Tropfen eine kritische Größe erreichen (Rayleigh-Limit), bei der die Oberflächenspannung der Flüssigkeit kleiner wird als die Abstoßungskräfte (Coulomb-Kraft) der Ladungen, kommt es zur Coulomb-Spaltung bzw. -Explosion. Es werden entweder mehrere etwa gleich große Tröpfchen gebildet oder es kommt, was häufiger der Fall ist, zum Ausstoß mehrerer kleiner Tröpfchen, die etwa 2% der Masse und 15% der Ladung des Tropfens tragen. Dieser Mechanismus findet mehrmals statt und führt so zur Bildung sehr kleiner Tröpfchen.

Es gibt zwei wesentliche Modelle, die die Entstehung gasförmiger Ionen aus den geladenen Tröpfchen beschreiben: den IEM (*ion evaporation mechanism* – Ionen

Verdampfungsmechanismus) (Irbane und Thomson 1976) und den CRM (*charge residue mechanism* – Restladungsmechanismus) (Dole et al. 1968). Der IEM wird vor allem für die Entstehung kleiner Ionen favorisiert. Wenn die Tröpfchen des Elektrosprays ein bestimmtes Ladung zu Oberflächen Verhältnis erreichen, beginnen gasförmige Ionen, teilweise mit Solvathülle, aus den Tropfen auszutreten, da sie von der hohen Ladung des Tropfens abgestoßen werden. Das kritische Ladung zu Oberflächen Verhältnis ist dabei kleiner als das Raleigh-Limit. Große Ionen, wie Proteine, entstehen eher nach dem CRM. Dabei setzt sich die Teilung der Tröpfchen so lange fort, bis nur noch ein Analytmolekül plus eine gewisse Überschussladung pro Tropfen zurückbleiben. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, bleibt das geladene Molekül zurück.

Bei der Elektrospray-Ionisation bilden sich vor allem protonierte (positiver Pol an der Spraykapillare, ESI(+)) oder deprotonierte Analytmoleküle (negativer Pol an der Spraykapillare, ESI(-)). Es können als Ladungsträger aber auch andere im Lösungsmittel befindliche Ionen agieren, wie $(\text{NH}_4)^+$, Acetat, usw. Die Ladungstrennung zur Erzeugung von Überschussladungen erfolgt durch Elektrodenprozesse ab der Spraykapillare, der ESI-Prozess kann mit einer elektrochemischen Zelle verglichen werden. Ausgehend vom Beispiel eines Elektrosprays im positiven Modus gibt es im wesentlichen drei Prozesse, die zur Erzeugung einer positiven Überschussladung führen können: (a) Im Lösungsmittel befindliche negative Ionen werden an der positiven Elektrode entladen und bilden neutrale Moleküle; (b) neutrale Moleküle, wie z. B. Lösungsmittelmoleküle oder Kontaminanten, werden oxidiert und bilden positive Ionen; (c) das Elektrodenmaterial wird oxidiert und bildet positive Ionen. Als Beispiele können dienen:



1.11.2 Einflussfaktoren auf die Effizienz der Ionenbildung bei der Elektrospray-Ionisation

Die Überschussladungen befinden sich in einer Schicht an der Oberfläche der durch Elektrospray erzeugten Tröpfchen, da sie versuchen, den größten Abstand zueinander einzunehmen. Wenn also gasförmige Ionen durch den Verdampfungsmechanismus entstehen, werden vor allem Ionen, die sich bevorzugt in der geladenen Oberflächenregion aufhalten, den Tropfen verlassen. Dies trifft insbesondere auf oberflächenaktive Ionen zu, also Ionen mit großen hydrophoben Resten (Enke 1997). Da in der Umkehrphasenchromatographie stärker hydrophobe Ionen längere Retentionszeiten besitzen, kann oft ein ansteigender Response mit steigender Retentionszeit beobachtet werden (Cech et al. 2001). Da alle im Tropfen befindlichen Analyten um die Überschussladungen konkurrieren, können Analyten mit hohem Response die übrigen im Tropfen befindlichen unterdrücken (Unterdrückungseffekt). Das selbe gilt für Matrixbestandteile, die ebenso den Response des Analyten unterdrücken können. Die Ionenbildung ist jedoch nach dem Austritt aus dem Tropfen noch nicht endgültig abgeschlossen. Da die Ionen sich anfangs noch in der Atmosphärendruck Region befinden und auch in der ersten Pumpstufe des Massenspektrometers noch Drücke um 10^{-2} Torr herrschen, finden viele Kollisionen der gasförmigen Ionen mit neutralen Molekülen statt. Hierbei kann es zu Protonenübertragungen kommen. Sind also z. B. im positiven Modus die Gasphasenbasizitäten einiger Lösungsmittelmoleküle oder anderer Komponenten größer als die des protonierten Analyten, so gibt der Analyt sein Proton ab und kann nicht mehr

detektiert werden (Amad et al. 2000). Wichtig ist zu bedenken, dass die relative Basizität von verschiedenen Molekülen in Lösung und Gasphase sehr unterschiedlich sein können. Schließlich spielen die Lösungsmiteigenschaften noch eine wichtige Rolle für die Effizienz der Ionenbildung. Die Oberflächenspannung γ , Dielektrizitätskonstante ϵ und Leitfähigkeit κ nehmen Einfluss auf den Radius R der Tröpfchen, die Überschussladung q und die Größe E des elektrischen Feldes, das für das Einsetzen des Sprays benötigt wird (de la Mora und Loscertales 1994):

$$E = (2\gamma \cos 49^\circ / (\epsilon_0 r_c))^{1/2} \quad (1.10)$$

$$R \approx (V_f \epsilon / \kappa)^{1/3} \quad (1.11)$$

$$q \approx 0,7 * 8\pi (\epsilon_0 \gamma R^3)^{1/2} \quad (1.12)$$

mit ϵ_0 =Dielektrizitätskonstante des Vakuums, r_c = Radius der Kapillarspitze, V_f = Volumenfluss des Lösungsmittels.

Für die ESI vorteilhaft sind kleine Tropfen mit hoher Ladung.

1.12 Ionenfallen-Massenspektrometrie

Die Möglichkeit Analyten zu ionisieren und (hoch)aufgelöst nach ihrer Masse zu detektieren, verleiht den Massenspektrometern eine von anderen Detektoren in der Chromatographie unerreichte Selektivität (Skoog und Leary 1996). Ionen können sich in ihrer Masse m und ihrer Ladung z unterscheiden. Von Massenspektrometern kann aber prinzipiell nur das Masse zu Ladungsverhältnis m/z bestimmt werden.

Es gibt Massenspektrometer unterschiedlicher Bauart und Wirkungsweise. Sektorfeldgeräte nutzen die Ablenkung von Ionen im magnetischen und elektrischen Feld, haben aber heute für die organische Massenspektrometrie an Bedeutung verloren. Quadrupol-Massenspektrometer sind günstig, haben aber eingeschränkte Massenbereiche und Auflösungen. Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) verbinden hohe Auflösungen mit hoher Massenpräzision und haben an Bedeutung gewonnen. Fourie-Transformations-Ionenzyklotron-Massenspektrometer (ICR-MS) nutzen die von den auf Kreisbahnen fliegende Ionen emittierten Radiowellen zur Bestimmung des Masse zu Ladungsverhältnisses. Sie sind die zur Zeit präzisesten und hochauflösendsten Massenspektrometer, sie sind aber vergleichsweise teuer in der Anschaffung. Ionenfallen (IT-MS) benutzen ein Quadrupolfeld, um Ionen auf stabilen Bahnen innerhalb der Ionenfalle zu halten und sequenziell nach ihrer Masse zu emittieren.

In der LC-MS werden weiche Ionisationsmethoden verwendet, die zur Bildung von (Quasi-) Molekülonen führen, je nach Polarität $(M+H)^+$ oder $(M-H)^-$. Obwohl die Molekülmasse eine wichtige Information darstellt, ist die Identifizierung basierend auf dem Vergleich mit Datenbank-Spektren oder die Ableitung der Struktur aufgrund der Fragmentierung wie bei der GC-MS mit Elektronenstoßionisation (GC-EI-MS) zunächst nicht möglich. Es wurden jedoch einige Geräte entwickelt, um die Analytionen selektiv zu fragmentieren und so Spektren zu erhalten, die Rückschlüsse auf Struktur oder funktionelle Gruppen zulassen. Eine Methode zur Fragmentierung von Analytmolekülen ist die Verwendung von gasgefüllten Stoßzellen zwischen zwei Massenanalytoren (Tandem-Massenspektrometer, MS/MS), wie bei sogenannten *Triple Quads*, einer Reihenschaltung von drei Quadrupolgeräten, bei denen das erste zur Selektion des Analytions genutzt wird, das zweite als Stoßzelle und das dritte als Massenanalytoren für die durch Kollision mit den Inertgasmolekülen entstandenen Ionen, die

sog. Tochterionen. Ein anderer häufig verwendeter Aufbau verwendet als zweiten Massenanalysator ein Flugzeitmassenspektrometer (QTOF-System).

Der spezielle Vorzug der in dieser Arbeit eingesetzten Ionenfallen-Massenspektrometer ist die Möglichkeit, mit nur einem Massenanalysator ausgewählte Ionen stufenweise, mit kontrollierter Energiezufuhr und über mehrere Generationen von Tochterionen hinweg zu fragmentieren (1995b; 1995a; Todd 1995). Der Produktskan der ersten Tochterionengeneration wird als MS/MS oder MS², der Produktskan der Fragmentierung eines Tochterions (nächste Generation) als MS³ usw. bezeichnet, es sind bis zu 10 Generationen möglich. Die Spektren aus Kollisionszellen enthalten normalerweise Ionen aus mehreren Generationen von Tochterionen. Trotz dieser Möglichkeit zur Fragmentierung haben sich bislang noch keine Datenbanken zur Identifikation durchgesetzt, was vor allem daran liegt, dass besonders bei Fragmentierungen, die nicht in Ionenfallen durchgeführt wurden, nur sehr schwer wohldefinierte Bedingungen eingehalten werden können, besonders über die Grenzen verschiedener Gerätehersteller hinweg.

Ionenfallen bestehen aus einer Ringelektrode und 2 Polkappen, die zueinander elektrisch isoliert sind (Abbildung 1-4). An die Ringelektrode wird eine Hochfrequenzspannung angelegt. Es resultiert ein alternierendes oder „rotierendes“ Quadrupolfeld, welches die Ionen mit seinen „Potentialwänden“ einschließt, so dass sie die Falle nicht verlassen können. Erhöht man die Amplitude der Spannung, so verlassen zuerst die leichten Ionen (genauer gesagt die mit dem kleinsten m/z -Verhältnis) die Falle und werden detektiert (Scanprozess). Für das Verständnis man kann sich vorstellen, dass die leichten Ionen eine geringere Trägheit besitzen und so stärker auf das Wechselfeld reagieren. Innerhalb der Falle befindet sich ein Inertgas, meist Helium mit einem Druck von 10^{-3} torr oder weniger, das zum Kühlen der eingefangenen Ionen vor Beginn des Scanprozesses genutzt wird. Ionen mit relativ hoher kinetischer Energie treffen auf die Heliumatome und geben einen kleinen Teil ihrer Translationsenergie an diese ab. Dies wiederholt sich, bis die Ionen nur noch eine geringe Energie besitzen. Eine niedrige Bewegungsenergie der zu analysierenden Ionen ist notwendig, um eine gute Auflösung zu erreichen.

Zur Erzeugung von Tochterionenspektren wird zunächst das gewünschte Ion in der Ionenfalle isoliert. Durch das Anlegen einer hochfrequenten Hilfsspannung an die Endcaps wird kinetische Energie auf die Ionen übertragen, die durch Kollision mit den Heliumatomen in der Ionenfalle zu Schwingungs- und Rotationsenergie umgewandelt wird, bis das Ion zerfällt (dissoziiert), dieser Vorgang wird als stoßinduzierte Dissoziation (*collision induced dissociation* – CID) bezeichnet. Nach Beendigung der Energiezufuhr kühlt das Heliumgas die nun entstandenen Tochterionen und eventuell verbliebene Elternionen wieder ab, bevor der Massenscanprozess beginnt. Statt einen Scanprozess einzuleiten kann auch ein beliebiges Tochterion isoliert und erneut fragmentiert werden. Diese Fragmentierungsmuster können benutzt werden, um mögliche Strukturen unbekannter Verbindungen zu entwickeln. Außerdem wird bei der Verwendung von Tochterionen zur Quantifizierung die Selektivität und das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht.

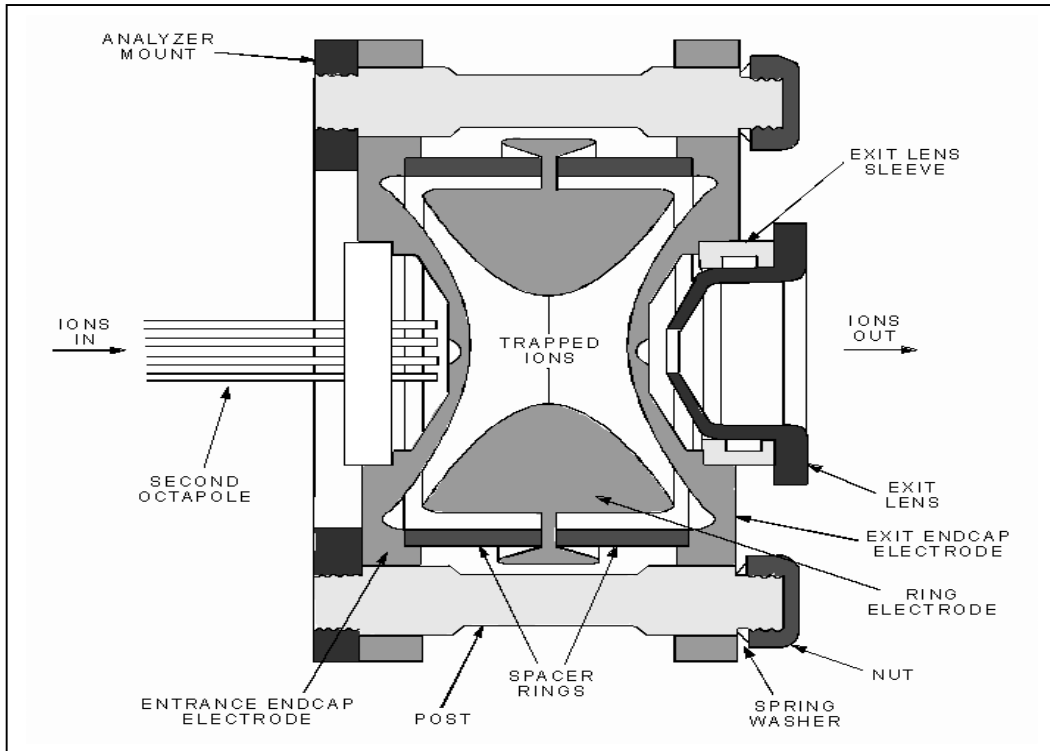


Abbildung 1-4: Querschnitt durch eine (sphärische) Ionenfalle, wie sie in Geräten der Firma Thermo-Finnigan verwendet wird.

2 Motivation und Zielsetzung

Sekundäre organische Aerosole (SOA) spielen in der Umwelt eine wichtige Rolle. Sie beeinflussen auf verschiedene Weise das Klima und die Gesundheit. Es ist bekannt, dass große Mengen SOA in die Atmosphäre eingebracht werden, jedoch weisen alle Schätzungen über Zusammensetzung und Menge eine erhebliche Unsicherheit auf. Dies liegt an den bisher noch nicht vollständig verstandenen Mechanismen, die zur Bildung von SOA führen, sowohl was die Bildung neuer Partikel betrifft, als auch die Bildung schwerflüchtiger Substanzen aus flüchtigen biogenen und anthropogenen Vorläufersubstanzen. Jedoch sind Kenntnis von Menge und Zusammensetzung unabdingbar, um die Auswirkungen des SOA auf Mensch und Natur abzuschätzen.

Terpene sind wichtige Vorläufersubstanzen für die Bildung von SOA. Sie werden in großen Mengen von der Vegetation emittiert und schnell in der Atmosphäre zu teilweise schwerflüchtigen Produkten abgebaut. Es gibt viele Modelle, die die SOA-Bildung aus Terpenen in der Atmosphäre simulieren. Was jedoch fehlt, sind umfangreiche Datensätze aus Messungen der realen Atmosphäre, die diese Modelle unterstützen oder Daten zu deren Korrekturen liefern können. Bisher wurden nur sehr wenige Messungen von Produkten aus der Terpen-Oxidation im troposphärischen Aerosol veröffentlicht.

In dieser Arbeit sollen schwerflüchtige Produkte aus der Terpen-Oxidation in der Partikelphase des atmosphärischen Aerosols als Markersubstanzen quantifiziert werden, um mit diesen den Beitrag dieser biogenen Kohlenwasserstoffe zum SOA abzuschätzen. Ergänzend werden teilweise Messungen des organischen und elementaren Kohlenstoffs durchgeführt, um die Gesamtmenge des SOA in der Troposphäre zum jeweiligen Zeitpunkt abzuschätzen. Durch Messungen an geographisch unterschiedlichen Orten und zu unterschiedlichen Zeiten kann der bisher bekannte Datensatz an Markersubstanzen für biogenes sekundäres organisches Aerosol erheblich erweitert werden. Die erhaltenen Daten können dann mit Modellrechnungen verglichen werden.

3 Projekte und Feldmesskampagnen

Diese Arbeit wurde im Rahmen mehrerer vom Bundesministerium für Bildung und Forschung und der Europäischen Union geförderten Forschungsprojekte durchgeführt. Durch die Teilnahme vieler verschiedener Arbeitsgruppen wurde gleichzeitig eine große Menge an Daten in bezug auf Wetter, Spurengase, physikalische Aerosolcharakterisierung usw. zugänglich. Nachfolgend werden die Projekte und örtlichen Charakteristiken der dazugehörigen Feldmesskampagnen kurz vorgestellt.

3.1 OSOA

Das EU-Projekt OSOA (*Origin and Formation of Secondary Organic Aerosol*) hatte die Erforschung der Herkunft und Entstehung von sekundärem organischen Aerosol als Zielsetzung. Hierfür wurden sowohl Laborexperimente in der EUPHORE (*European Photoreactor*) Atmosphärensimulationskammer in Valencia, Spanien, als auch Freilandmessungen in Melpitz nahe Torgau und Hyytiälä, Finnland, durchgeführt. Die

EUPHORE-Kammer besteht aus zwei halbkugelförmigen Einzelkammern aus Teflonfolie mit je 204m³ Rauminhalt. Beleuchtung und Gaszusammensetzung können kontrolliert werden. Es steht eine umfangreiche Instrumentierung für Gas- und Partikelanalyse zur Verfügung.

Die erste Feldmesskampagne fand vom 17. April bis 6. Mai 2001 in Melpitz (12°56'Ost, 51°32'Nord, 86m über NN) nahe der Stadt Torgau (Sachsen) auf einem vom Institut für Troposphärenforschung in Leipzig bewirtschafteten Gelände statt. In der Nähe befinden sich sowohl Großstädte (45km bis Leipzig) als auch größere Waldgebiete, die von Kiefern dominiert werden. Die zweite Messkampagne fand vom 30. Juli bis 19. August 2001 in der SMEAR II-Station (61°51' N, 24°17' O, 181m über NN) nahe der *Hyytiälä Forestry Field Station* der Universität Helsinki in Finnland statt. Die Lage zeichnet sich durch große zusammenhängende Waldflächen von vornehmlich Kiefer sowie Birke und Fichte aus. Der menschliche Einfluss ist gering. Ein Übersichtsartikel über diese Messkampagne mit ersten Ergebnissen ist vor kurzem erschienen (Boy et al. 2004).

3.2 ECHO

ECHO (*Emission and Chemical Transformation of Biogenic Volatile Organic Compounds*) ist ein vom Bundesministerium für Bildung und Forschung im Rahmen von AFO 2000 gefördertes Projekt. Es konzentriert sich auf die Emission von biogenen Kohlenwasserstoffen aus Waldbeständen sowie deren Reaktionen in der Atmosphäre und ihrer Deposition. Der Standort für die Feldmesskampagnen ist ein relativ kleiner Waldbestand im Forschungszentrum Jülich nahe Aachen, der hauptsächlich aus Laubbäumen, vornehmlich Buchen, besteht. Die Messkampagnen fanden vom 17. Juni bis 12. Juli 2002 und vom 23. Juni bis 1. August 2003 statt.

3.3 QUEST

QUEST (*Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer*), ein von der EU gefördertes Projekt des 5. Rahmenprogramms, befasst sich mit der Partikelneubildung in verschiedenen Regionen Europas. Dazu wurden 3 Feldkampagnen durchgeführt, wobei nur diejenige in Finnland für diese Arbeit herangezogen wurde. Die Messkampagnen fanden vom 17. März bis 11. April 2003 in Hyytiälä, Finnland, vom 15. September bis 6. Oktober 2003 in Mace Head, Irland (Westküste) und vom 12. März bis 7. April 2004 in San Pietro Capufiume (nahe Bologna in der Po-Ebene), Italien, statt.

4 Experimentelles

4.1 Probenahme

Für die Aerosolprobenahme wurden runde Quarzfilter der Firma Schleicher und Schuell (Typ QF 20) mit einem Durchmesser von 70mm verwendet. Zur Vermeidung von Blindwerten durchliefen diese einen Glühvorgang bei etwa 700°C in normaler Atmosphäre für mindestens eine Stunde. Als Filterhalter kamen von der Werkstatt des ISAS Dortmund gebaute Edelstahl-Filterhalter zum Einsatz. Diese sind gut zu reinigen und die Gefahr von Blindwerten ist gering. In den Filterhalter wurden zwei Filterscheiben direkt hintereinander gelegt. Dies dient zur Abschätzung möglicher Probenahmeartefakte (Kirchstetter et al. 2001). Zur Lagerung der Filter nach der Probenahme fanden Schnappdeckelgläser Verwendung, die Lagerung erfolgte bei circa 5°C im Kühlschrank.

Vor dem Filterhalter wurde ein PM 2,5 Vorabscheider der Firma DIGITEL (DIGITEL DPM Size Selective Filterhead) bezogen durch Walter Riemer Messtechnik, Hausen, installiert. Der Probenahmefluß musste nach Spezifikation 2,3 m³/h betragen. Da die verwendete Pumpe eine höhere Saugleistung aufwies, wurde über ein T-Stück hinter dem Filtersystem so viel Nebenluft eingesaugt, dass die Spezifikation eingehalten wurde. Zur Messung des Volumenstromes wurde eine Gasuhr benutzt.

4.2 Extraktion

Die Extraktion erfolgte unter Verwendung von Methanol (Suprasolv, Merck, Darmstadt) in einem Ultraschallbad. Hierzu wurde ein von T. Kühn (Kühn 2001) entworfenes Extraktionsgefäß eingesetzt. Nach dem Einbringen des Filters in das Gefäß wurde eine wässrige Camphersäure-Lösung als interner Standard zur Bestimmung der Wiederfindung zugesetzt, wobei das Volumen 10µL betrug und die Konzentration je nach Probe zwischen 2,5 und 5µg/mL variierte. Es wurde soviel Methanol zugegeben, dass der Filter gerade bedeckt war (etwa 5mL) und das Gefäß dann für 15min in das Ultraschallbad gestellt. Mit einer Glasspritze wurde die Flüssigkeit abgesaugt und sodann die Prozedur wiederholt. Die vereinigten Extrakte wurden unter leichtem Erwärmen mit Stickstoff auf etwa 150µL eingengt und mit einer Glasspritze aufgenommen. Das Gefäß wurde noch einmal mit 100µL Methanol nachgespült und dieses mit derselben Spritze aufgenommen. Sodann wurde die Flüssigkeit durch einen 0,45µm Teflon-Spritzenvorsatzfilter filtriert und in ein Probenfläschchen mit Mikroinsert gegeben. Die Flüssigkeit wurde wiederum unter Stickstoff und erwärmen auf einen Rest von unter 5µL eingedampft. Es wurde nicht bis zur Trockene eingedampft, um eventuelle Verluste von Analyten zu vermeiden. Anschließend erfolgte eine Zugabe von 180µL Reinstwasser und 20µL einer 1µg/mL 1,2-Cyclohexandiessigsäure-Lösung, als Standard für die zeitliche Stabilität des massenspektrometrischen Signals.

4.3 Standardaddition

Die Quantifizierung der Analyten erfolgte mithilfe des Standardadditionsverfahrens nach DIN 32633 (1998). Hierzu wurde ein bestimmtes Volumen (5 oder 10 μL) in je 5 Probenfläschchen mit Mikroinsatz gegeben. Zu 4 der Fläschchen wurden unterschiedliche Volumina eines Standardgemisches gegeben, meist 5, 10, 15 und 20 μL . Mit einer entsprechenden Menge an Reinstwasser wurde auf ein definiertes Volumen aufgefüllt.

Die Stammlösungen der Standards wurden in einer Mischung von gleichen Volumenanteilen Wasser und Methanol angesetzt und hatten eine Konzentration von 1 g/L. Die Verdünnung auf die benötigte Konzentration wurde mit Wasser durchgeführt. Für die Standardadditionen wurden Konzentrationen der Standards von 0,05 bis 0,2 mg/L verwendet.

4.4 HPLC/MS

Die Analyse der Proben erfolgte mit einer HPLC-ESI-MS Anlage der Firma Thermo-Finnigan, Egelsbach, bestehend aus folgenden Komponenten: Spectra System SCM 1000 Degaser, P4000 Gradientenpumpe, AS 3000 Autosampler mit 20 μL Probenschleife, Massenspektrometer LCQ^{DECA} mit Elektrospray-Ionenquelle. Die Trennsäule der Firma Grom, Herrenberg, hatte eine Länge von 125mm und einen Innendurchmesser von 300 μm . Die Stationäre Phase bestand aus einer C₁₈ - Umkehrphase mit polarem Endcapping und 5 μm Teilchendurchmesser (GromSil „Organic Acids“).

HPLC-Bedingungen

Der Fluss der mobilen Phase betrug 8 $\mu\text{L}/\text{min}$. Eluent A bestand aus Reinstwasser (siehe Abschnitt „Chemikalien“) mit 2,5% Acetonitril und 10mmol Ameisensäure, Eluent B aus Acetonitril mit 2,5% Wasser. Zu Beginn der Trennung startete ein linearer Gradient von 100% A bis 100% B in 25min, für 10min wurden 100% B gehalten, dann erfolgte die Rückkehr zu 100% A in 5min. Zur Equilibrierung der Säule wurde für 20min 100% A gehalten. Das Injektionsvolumen betrug 20 μL .

ESI-MS-Bedingungen

Für das Elektrospray wurden folgende Einstellungen als optimal ermittelt: Spray-Spannung 3,8kV; Hilfsgas (Stickstoff) 25 Einheiten (gerätespezifische Einstellung der LCQ^{DECA}). Die Temperatur der geheizten Kapillare wurde auf 200°C gesetzt, der „tube lens offset“, das ist eine Spannungsdifferenz zwischen der geheizten Kapillare und dem Skimmer, betrug -45V.

Diese Einstellungen wurden ermittelt, indem die einzelnen Variablen, teils automatisch, auf ein maximales Signal hin optimiert wurden während ein Analyt (Pinsäure, 10mg/mL) mit der Spritzenpumpe kontinuierlich über ein T-Stück dem Eluenten zugemischt wurde (1 bis 5 $\mu\text{L}/\text{min}$). Weitere variable Spannungen wurden ebenfalls automatisch optimiert. Da diese aber veränderlich sind, z. B. nach einer Gerätewartung, werden sie hier nicht angegeben.

Alle Tochterionenspektren wurden mit einer Kollisionsenergie von 35% (gerätespezifische Einstellung der LCQ^{DECA}) erzeugt. Die Isolationsbreite des Massenpeaks betrug gewöhnlich 1,5 Masseneinheiten. Nach jedem MS²-Scan wurde ein Fullscan durchgeführt, um keine Informationen zu verlieren.

4.5 OC/EC-Analyse

Vor der Extraktion wurden aus dem Filter mit einem Stanzwerkzeug aus Edelstahl 3 bis 6 Stücke zu je 6mm Durchmesser entnommen. Dies wurde derart durchgeführt, dass eine relativ zusammenhängende Fläche, die einen Durchschnitt des Filters repräsentieren sollte, ausgestanzt wurde. Diese Ausstanzstücke wurden mithilfe eines am ISAS-Dortmund entwickelten OC/EC-Analysators (Haiber und Barth 2001) in Anlehnung an VDI 2465 (1997) auf organischen (OC) und elementaren (EC) Kohlenstoff hin untersucht.

4.6 Kammerversuche

Experimente zur Ozonolyse von verschiedenen Terpenen wurden in einer Glaskammer mit einem Rauminhalt von 100 Litern durchgeführt. Das jeweilige Terpen wurde der Kammer über einen Stickstoffstrom zugeführt, der eine in einem Thermostatgefäß befindliche Testgasquelle umspülte. Diese Testgasquelle bestand aus einem Glasgefäß, welches eine verengte Öffnung aufwies (ca. 2mm Durchmesser). Ozon wurde durch einen im ISAS gebauten Ozongenerator aus synthetischer Luft (20.5 % O₂, 79.5 % N₂, Messer, Griessheim) erzeugt. Der verwendete Ozongenerator besteht aus einer UV-Lampe (Deuteriumlampe), um welche ein Quarzglasrohr in mehreren Windungen herumgeführt wird. Aus dem Sauerstoff der synthetischen Luft wird durch die UV-Strahlung der Lampe Ozon erzeugt. Ein zweiter, durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geführter Strom von synthetischer Luft sorgt für eine gewisse Luftfeuchte. Ein einfaches Wasserbarometer wurde zur Druckkontrolle eingesetzt und fungierte gleichzeitig als „Sicherheitsventil“. Die Entstehung von Aerosolpartikeln konnte mit einem Partikelzähler (*condensation particle counter*, CPC; Potra Count Plus 8020, TSI-Corp. St. Paul, MN, USA) verfolgt werden. Aus der Kammer wurden wie oben beschrieben Filterproben entnommen, wobei jedoch kein Vorabscheider benutzt und der Probenahmefluß niedriger als der Zufluss in die Kammer gehalten wurde, um Verunreinigungen durch die Laborluft zu vermeiden. Die Konzentration an Ozon wurde mit einem Ozonanalysator (Dasibi Environmental Corp., Model 1008-RS, Glendale, California) kontrolliert. Da es sich hierbei um rein qualitative Versuche handelte, war eine genaue Einstellung der Parameter (Konzentrationen, Druck, Temperatur, Aufenthaltsdauer, usw.) nicht erforderlich.

4.7 Chemikalien

Standards wurden von der Firma Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen (*cis*-Pinonsäure 98%, Pinsäure (Isomerenmischung, keine Gehaltsangabe), *trans*-Norpinsäure (keine Gehaltsangabe), (1S, 3R)-Campersäure 99%, 1,1-Cyclohexandiessigsäure 98%, Octandisäure 98%), Merck, Darmstadt (Phthalsäure 99,5%, Dodecandisäure >98%, Tridecandisäure >96%) und Fluka, Sigma-Aldrich Chemie, Taufkirchen (Nonandisäure >99%, Tetradecandisäure >98%) erworben. Ebenfalls von Merck bezogen wurden Methanol für Extraktionen und Standards sowie Ameisensäure p.a. 98-100%. Für die Eluentenherstellung fand Acetonitril der Firma Carl Roth, Karlsruhe (Rotisolv, Gradient Grade 99,9%) Verwendung. Mit dem Reinstwassersystem Seralpur DeltaUV (Seral-Reinstwassersysteme, Ransbach-Baumbach) wurde Wasser mit einer Leitfähigkeit kleiner 0,05µS hergestellt, welches für die Eluentenherstellung und Verdünnungen benutzt wurde. Für die Oxidationsexperimente in der 100L Glaskammer wurden α -Pinen (98%) und 3-Caren (95%) der Firma Merck, Sabinen (keine Gehaltsangabe) der Firma Roth und Limonen (>98%) der Firma Fluka eingesetzt.

5 Laborexperimente zur Oxidation von Terpenen

5.1 HPLC-ESI-MS Methode

Die Methode zur Analyse von sauren atmosphärischen Spurenstoffen sollte es ermöglichen, polare Moleküle mit ausreichender Empfindlichkeit nachzuweisen und auch die Möglichkeit bieten Strukturuntersuchungen vorzunehmen. Es wurde eine HPLC-ESI-MS-Methode entwickelt, die diesen Voraussetzungen entsprach. Als Trennmethode wurde HPLC gewählt, da sie bei polaren Substanzen vorteilhaft gegenüber der Gaschromatographie (GC) ist. Schwerflüchtige Substanzen lassen sich gaschromatographisch normalerweise nur nach Derivatisierung problemlos trennen. Derivatisierungen können aber Quellen für zusätzliche Fehler in der analytischen Prozedur sein. Flüssigkeitschromatographie bietet außerdem die Möglichkeit thermisch labile Substanzen zu trennen. Ionenfallen-Massenspektrometer erlauben neben einer selektiven Detektion über die Molekülmasse der Analytionen auch eine Untersuchung der Molekülstruktur mittels selektiver Fragmentierung. Gleichzeitig ist eine hohe Empfindlichkeit der massenspektrometrischen Detektion gegeben (Berger et al. 1999). Als Kopplungstechnik kam Elektrospray Ionisierung (ESI) zum Einsatz. Diese Methode zeichnet sich durch eine sehr weiche Ionisierung aus, wodurch eine Fragmentierung der Molekülionen vermieden wird.

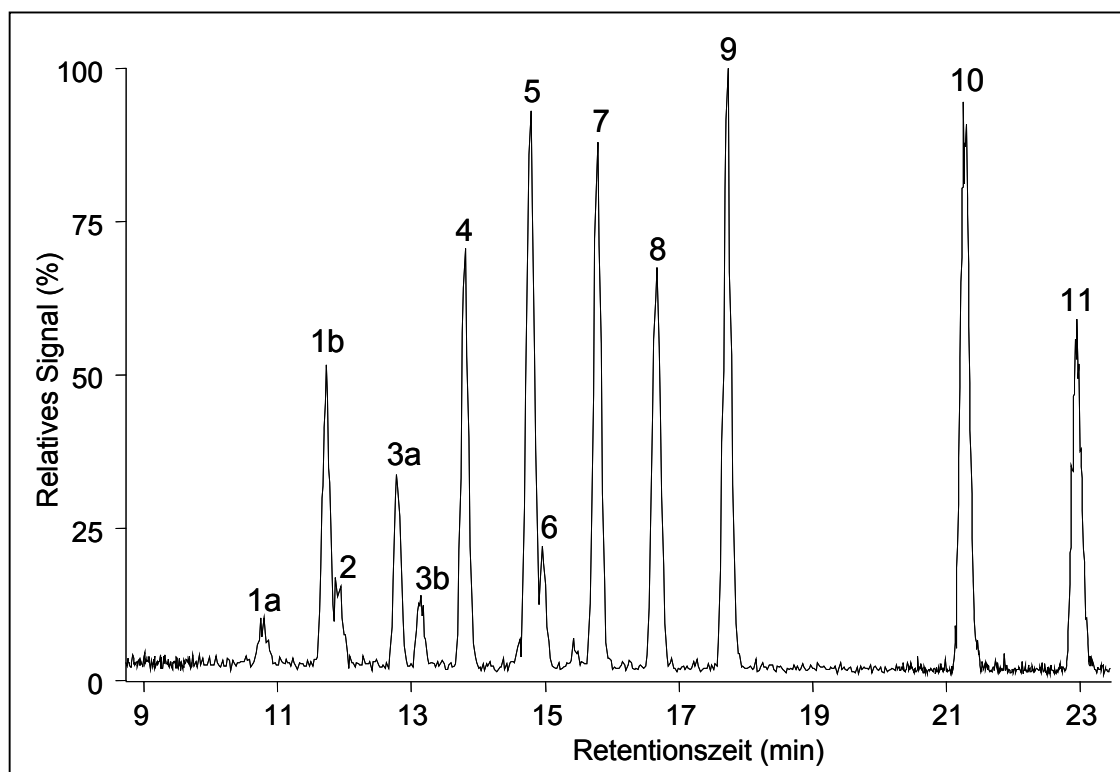


Abbildung 5.1: Base-Peak Chromatogramm einer Standardmischung zur Darstellung der Trennleistung der entwickelten HPLC-Methode. 1a,b: cis-, trans-Norpinsäure, 2: Phthalsäure, 3a,b: cis-, trans-Pinsäure, 5: Camphersäure, 6: Pinonsäure, 8: Cyclohexandiessigsäure, 4, 7, 9, 10, 11: Octan-, Nonan-, Decan-, Dodecan-, Tridecandicarbonsäure, je 0,02 mg/L, 20 µl Injektionsvolumen.

Die hier entwickelte HPLC-Methode bietet durch die Wahl der Eluenten den Vorteil, eine relativ große Menge an Probe injizieren zu können, wodurch die Nachweisstärke erhöht wird. Durch die sauren Anfangsbedingungen werden die Analyten zunächst auf der unpolaren stationären Phase angereichert, bevor sie durch den Lösungsmittelgradienten eluiert werden. So werden Peakbreiten von 20 Sekunden erreicht, obwohl der Injektionsprozess etwa 2 Minuten dauert, da bei einer Flussrate von etwa 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ 20 μL Probe injiziert werden. Die Methode erreicht dabei recht gute Auflösungen. Abbildung 5.1 zeigt das Base-Peak Chromatogramm einer Mischung von Standardsubstanzen mit einer Konzentration von je 0,02 mg/L. Die homologen Dicarbonsäuren Octan-, Nonan- und Decandicarbonsäure (Peak Nr. 4, 7 und 9) sind sehr weit aufgetrennt, ebenso die cis- und trans-Isomere von Pinsäure und Pinonsäure (Peak 1a, 1b, 2a, 2b).

Die verwendete stationäre Phase, eine C_{18} -Umkehrphase (RP-18) zeichnet sich durch polares *endcapping* aus. *Endcapping* bezeichnet die Absättigung der verbliebenen Silanolgruppen auf dem Silicamaterial der Säulenpackung durch kurzkettige Silanisierungsreagenzien. Durch die Verwendung von Molekülen mit polaren Resten wird einerseits die Wechselwirkung der stationären Phase mit polaren Analyten gegenüber einer stationären Phase mit klassischem unpolarem *endcapping* erhöht. Andererseits wird der Betrieb der Säule mit Eluenten mit bis zu 100% Wasseranteil möglich, ohne einen Phasenkollaps der stationären Phase befürchten zu müssen. Ein Phasenkollaps ist das Zusammenfallen der langkettigen Kohlenwasserstoffreste, die normalerweise „bürstenartig“ auf der Oberfläche der stationären Phase stehen. Normalerweise halten sich zwischen diesen Bürsten Lösungsmittelmoleküle auf, wodurch ein Zusammenfallen dieser Strukturen vermieden wird. Mit polarem *endcapping* könne sich auch Wassermoleküle innerhalb der Bürstenstruktur aufhalten und so den Kollaps der Struktur verhindern. Durch einen Phasenkollaps wird die Kapazität der Säule und damit auch ihre Trennleistung stark verringert.

5.2 Standardsubstanzen

Zur eindeutigen Identifizierung und Quantifizierung von Analyten sind auch in der HPLC/MS Standardsubstanzen erforderlich. Für einige der α -Pinen Oxidationsprodukte sind Standards im Handel erhältlich. Es standen Pinonsäure, Pinsäure und Norpinsäure zur Verfügung, wobei nur der Pinonsäure-Standard cis/trans-isomerenrein vorlag, obwohl nach Herstellerangabe auch die Norpinsäure isomerenrein als trans-Norpinsäure vorliegen sollte. Abbildung 5-2 zeigt das Chromatogramm einer Standardmischung der genannten Analyten. Die Auftrennung der cis- und trans-Isomeren von Norpinsäure und Pinsäure ist gut erkennbar. Herstellerangaben über die Isomerenverhältnisse waren nicht verfügbar.

Zur Abschätzung der Mengenverhältnisse von cis- und trans-Isomeren der Standards wurden die Verhältnisse der Peakflächen mehrerer Kalibrierreihen gebildet. Vorausgesetzt der Response (also das Signal pro Analytmenge) von cis- und trans-Isomer ist gleich, so ist das Verhältnis der Peakflächen gleich dem Verhältnis der Isomeren. Diese Annahme des gleichen Response stützt sich auf die chemische Ähnlichkeit der Isomeren. Absolutmethoden zur Bestimmung der Gehalte an cis-, trans-Isomeren in den Standards standen nicht zur Verfügung. Tabelle 5-1 gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse. Es ergeben sich 65,5% cis-Pinsäure und 23,5% cis-Norpinsäure. Spanke (Spanke 2001) gibt als Abschätzung für das Verhältnis der cis/trans-Isomeren für den gleichen Pinsäure-Standard basierend auf GC/IR-Messungen 60% cis und 40% trans an, was recht gut mit dem Ergebnis der eben beschriebener Methode übereinstimmt.

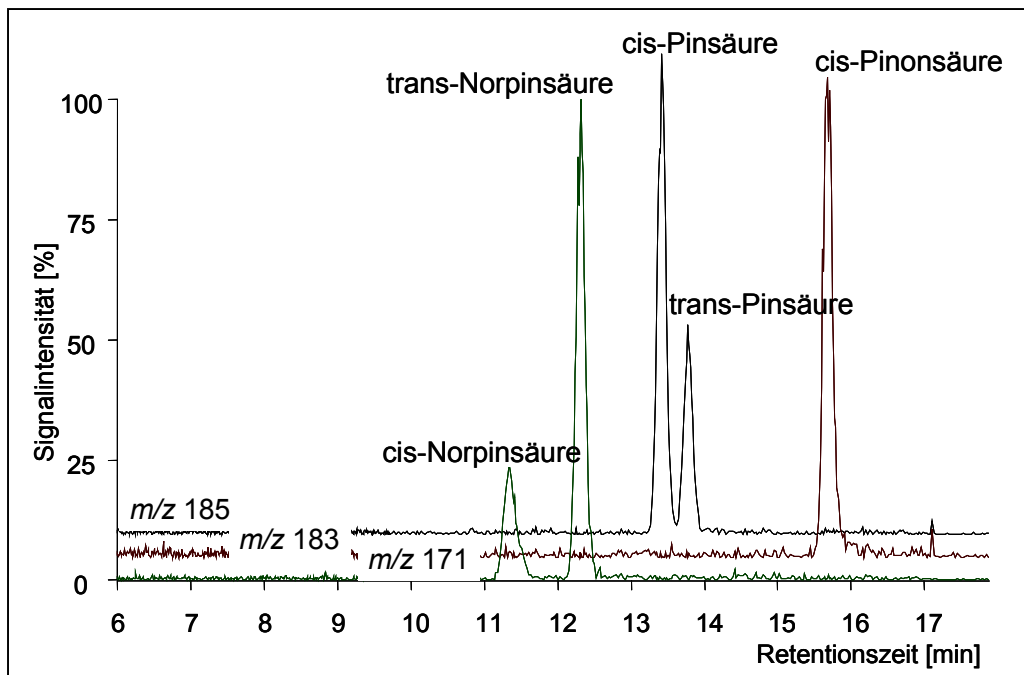


Abbildung 5-2: Massenspuren der (M-H)⁻-Molekülonen von Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure (je 0,05 mg/L).

Tabelle 5-1: Gehalt an cis-Isomer in den Standardsubstanzen Pinsäure und Norpinsäure.

Standardsubstanz	Norpinsäure	Pinsäure
% cis-Isomer	23,5 ± 1,8	65,5 ± 3,5
Anzahl der Messungen	15	36

5.3 Oxidation von Terpenen in Simulationskammern

Bei der Analyse von ersten Realproben wurden in den Chromatogrammen Peaks beobachtet, die dieselbe Molekülmasse zeigten wie Pinsäure und Pinonsäure. Es lag die Vermutung nahe, dass es sich um die analogen Oxidationsprodukte anderer Terpene handelte. Da Standards für Oxidationsprodukte von anderen Terpenen als α - und β -Pinen nicht zur Verfügung standen, wurden Experimente zur Ozonolyse von häufig vorkommenden Terpenen durchgeführt, um eine Identifizierung dieser Peaks zu ermöglichen. Tabelle 5-2 gibt einen Überblick über die experimentellen Bedingungen der Kammerversuche. Ein weiteres Experiment wurde in der EUPHORE-Kammer in Valencia, Spanien durchgeführt. α -Pinen wurde unter Photosmog-Bedingungen (hohe NO_x -Konzentration und Sonnenlicht) oxidiert. Folgende Bedingungen lagen dem Experiment zugrunde:

α -Pinen-Konzentration bei Beginn: 100 ppbv
Ozonkonzentration bei Beginn: 0 ppbv
Ozonkonzentration maximal: 56 ppbv
 NO_x -Konzentration: 11 ppbv
rel. Feuchte: 0%
Temperatur: 29°C

Tabelle 5-2: Reaktionsbedingungen bei der Ozonolyse von Terpenen in einer 100 L Glaskammer. Relative Feuchte ca. 10% bis 40%.

Terpen	α -Pinen	3-Caren	Limonen	Sabinen
Mischungsverhältnis Terpen (ppbv)	900	200	100	500
Mischungsverhältnis Ozon (ppbv)	200	80	80	200
mittlere Aufenthaltsdauer (min)	30	25	25	50

5.3.1 Pinsäure und Pinonsäure Analoga von 3-Caren, Sabinen und Limonen

In den Proben der Kammerversuche zur Oxidation von 3-Caren, Limonen und Sabinen konnten teilweise Analoga von Pinsäure und Pinonsäure nachgewiesen werden. Abbildung 5-3 zeigt die Massenspur von Pinsäure für die Chromatogramme von Filterextrakten aus Oxidationsexperimenten von α -Pinen (EUPHORE-Experiment/Photosmog), Limonen, 3-Caren und Sabinen sowie einer Probe aus Finnland (April 2003). Das Vorhandensein von Substanzen, die zu Pinsäure isobar sind, ist zu erkennen. Es handelt sich um Carensäure aus der 3-Caren Ozonolyse und Sabinsäure aus der Sabinen Ozonolyse. Der bei der Limonen Ozonolyse zu erkennende Peak bei etwa 15,5 min ist Carensäure, welche durch Kontamination in die Probe gelangt sein könnte. Das MS/MS-Spektrum ist identisch mit Carensäure, ebenso die Retentionszeit. Die MS^2 - und MS^3 -Spektren des bei etwa 11,5min zu erkennende Peaks, siehe Abbildung 5-4, deuten auf Ketolimononsäure (Abbildung 5-5). Ein entsprechendes Fragmentierungsmuster fand auch Warscheid (Warscheid 2002). Außer der Sabinsäure finden sich in der Realprobe aus Finnland alle Peaks der Ozonolyseexperimente wieder. Pinsäure ist in allen Chromatogrammen erkennbar, dies könnte auf eine Verunreinigung der Vorläufersubstanzen mit α - oder β -Pinen zurückzuführen sein.

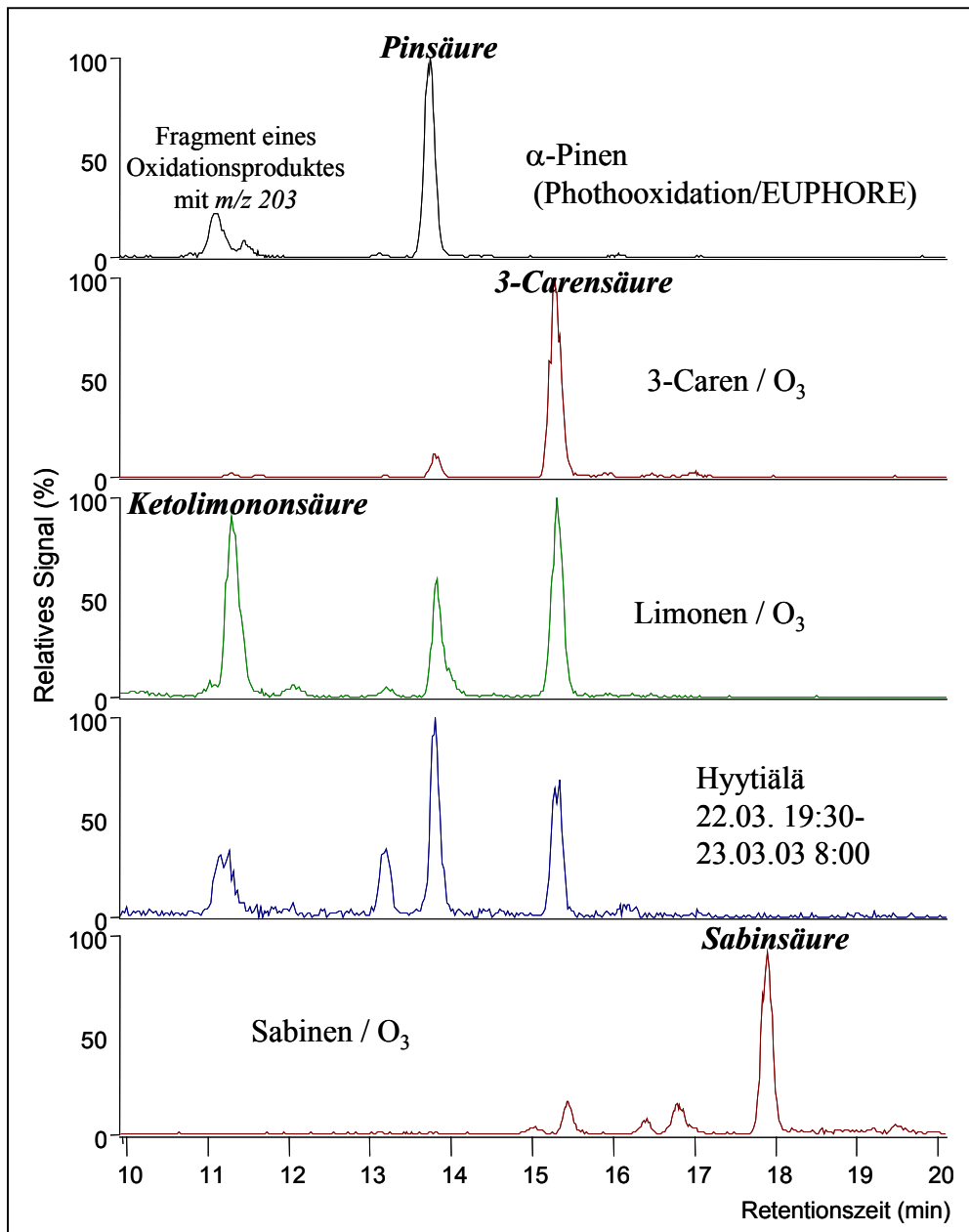


Abbildung 5-3: Massenspur m/z 185 der Chromatogramme verschiedener Filterextrakte aus Laborexperimenten und einer Realprobe aus Hyytiälä, Finnland.

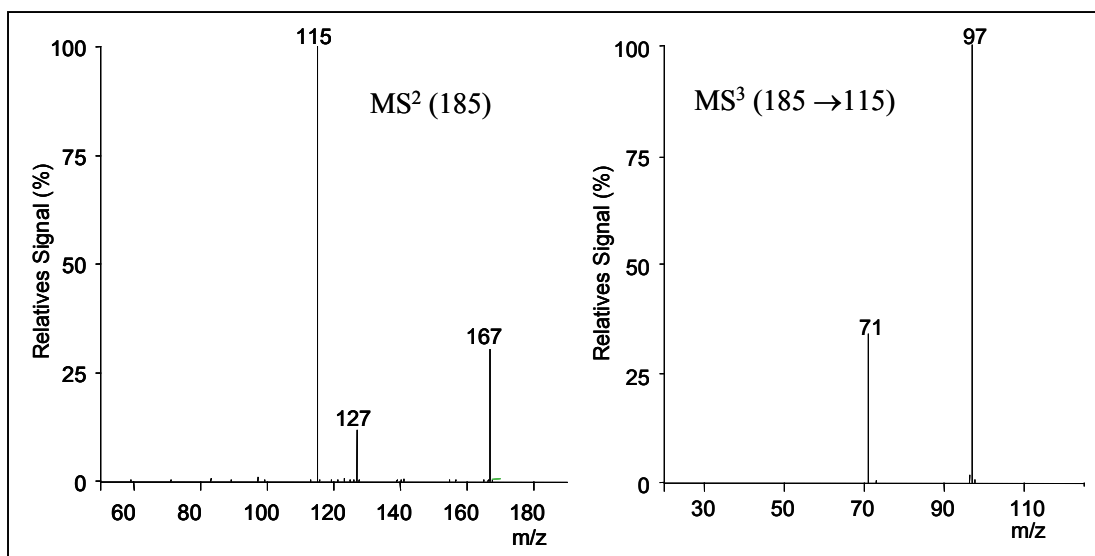


Abbildung 5-4: MS²- und MS³-Spektrum der als Ketolimononsäure identifizierte Substanz.

Ebenso konnte die analoge Verbindung zu Pinonsäure bei der Ozonolyse von 3-Caren, nämlich Caronsäure, nachgewiesen werden. Limonsäure dagegen konnte nicht identifiziert werden, jedoch wie schon erwähnt die Ketolimononsäure als Produkt der Oxidation beider Doppelbindungen des Limonenmoleküls. Bei der Ozonolyse von Sabinen ist ein Pinonsäure Analoges aufgrund der exozyklischen Doppelbindung nicht zu erwarten. Abbildung 5-6 zeigt die Massenspur m/z 183 der Chromatogramme der Ozonolyseexperimente und einer Probe aus Finnland. Wieder ist das α -Pinen Oxidationsprodukt Pinonsäure auch in den Chromatogrammen der anderen Terpen Oxidationsexperimente zu erkennen. Ebenso ist bei der Limonen-Oxidation der Caronsäure-Peak zu erkennen. Dass es sich hierbei um eine Kontamination handelt, lässt sich erstens aus den identischen Massenspektren schließen und aus der Tatsache, dass die Intensität der Peaks aus dem Limonen-Oxidationsexperiment um fast eine Größenordnung geringer ist, als bei den anderen Experimenten.

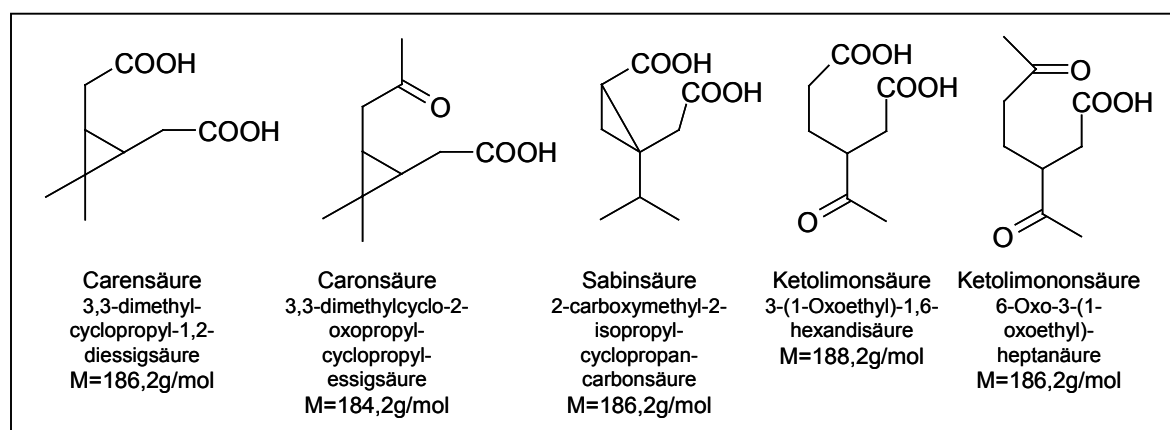


Abbildung 5-5: Oxidationsprodukte von 3-Caren, Sabinen und Limonen, die in den Ozonolyseexperimenten und in Freilandmessungen identifiziert werden konnten.

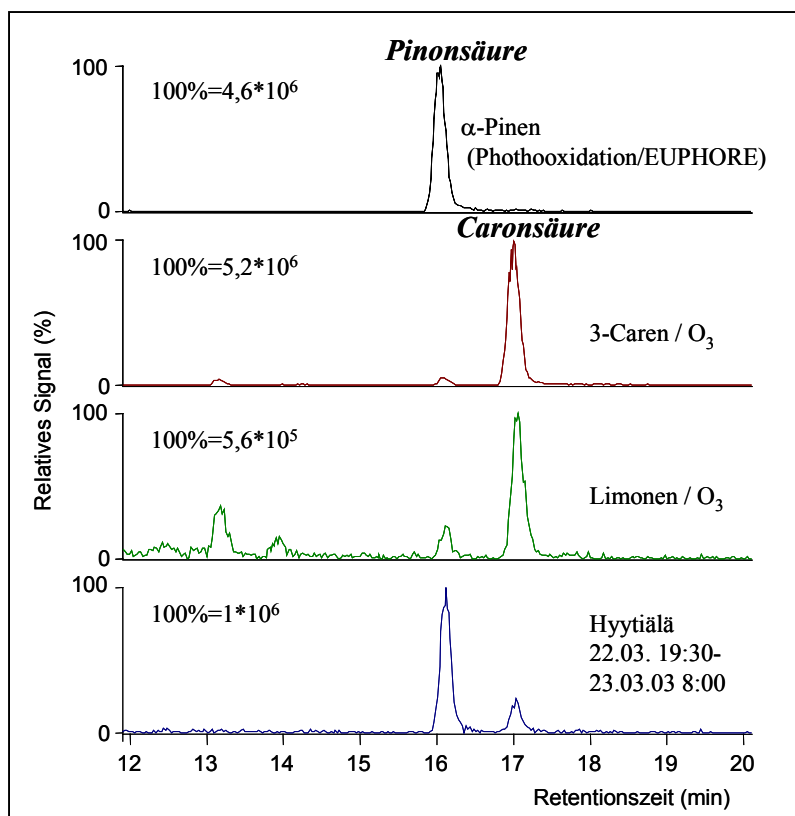


Abbildung 5-6: Massenspur m/z 183 der Chromatogramme verschiedener Filterextrakte aus Laborexperimenten und einer Realprobe aus Hyytiälä, Finnland.

Abbildung 5-7 zeigt die Tochterionen-Massenspektren der (M-H)⁻-Molekülonen aller gefundenen Pinsäure und Pinonsäure Analoga, sowie die der Standardsubstanzen Pinonsäure, cis- und trans-Pin- und Norpinsäure. Durch die Anwendung der MS/MS-Fähigkeit der Ionenfalle lassen sich so alle Analyten auch in Realproben identifizieren, selbst bei Veränderungen der Retentionszeiten.

Die Analyse von Terpen Oxidationsprodukten mittels HPLC/MS bzw. HPLC/MSⁿ ist schon früher für Ozonolyseprodukte (Hoffmann et al. 1998; Glasius et al. 1999; Glasius et al. 2000; Römpf 2003a; Winterhalter et al. 2003) und Produkte der OH-Reaktion (Larsen et al. 2001; Librando et al. 2003; Winterhalter et al. 2003) durchgeführt worden. Die dort beschriebenen Produkte stimmen mit den hier beschriebenen gut überein. Ein gewisser Unterschied ist die hohe Ausbeute von Ketolimonon- und Ketolimonsäure in dieser Arbeit bei gleichzeitiger Abwesenheit von Limon- und Limononsäure. Dies kann jedoch mit einer weiter fortgeschrittenen Oxidation erklärt werden, wodurch auch die verbliebenen Doppelbindungen in der Limon- und Limononsäure oxidiert worden sind. Im folgenden Abschnitt werden Produkte diskutiert, die bisher weniger gut charakterisiert wurden.

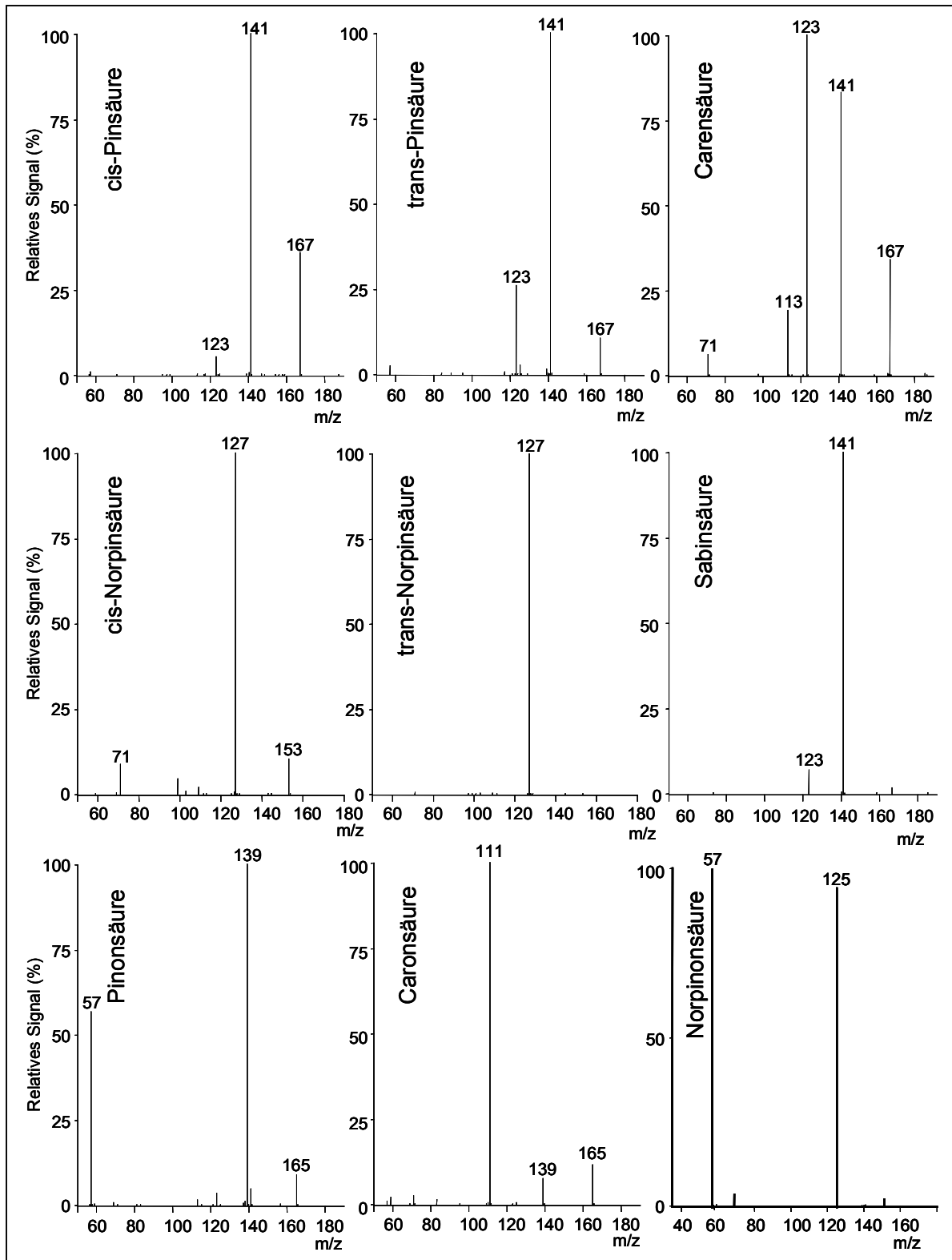


Abbildung 5-7: MS²-Spektren von Standardsubstanzen und einigen durch Ozonolyseexperimente identifizierte Substanzen.

5.3.2 Weitere Oxidationsprodukte

Eine weiteres Oxidationsprodukt des α -Pinen, welches in den Laborexperimenten und atmosphärischen Aerosolproben gefunden werden konnte, ist Norpinonsäure. Die Fragmentierung in der Ionenfalle ist analog zur Pinonsäure. Abbildung 5-10 zeigt die *Base Peak* Chromatogramme aller Oxidationsexperimente. Neben den bisher angesprochenen Substanzen sind noch einige andere hervorgehoben. Einige Peaks mit Massen von über 300u werden später noch Gegenstand der Diskussion sein. Peaks von Molekülonen mit m/z 199 sind wahrscheinlich den jeweiligen Hydroxyketocarbonsäuren zuzuordnen. Das Molekülion der Masse 187u im Limonen/ O_3 -Chromatogramm stammt von der Ketolimonsäure (vergleiche Abbildung 5-5).

Bei einer Retentionszeit von etwa 11min ist im Chromatogramm des Extraktes aus der α -Pinen Ozonolyse ein Peak zu erkennen, der ein Molekülion mit m/z 203 enthält. Dies ist durch sein Fragment mit m/z 185 auch in der Massenspur in Abbildung 5-3 sowohl im Chromatogramm der α -Pinen Photooxidation als auch im Extrakt der Aerosolprobe aus Finnland zu erkennen. Ebenso konnte es in den Aerosolproben aus Jülich gefunden werden. Dieser Peak wird von einer bisher in atmosphärischen Aerosolen nicht charakterisierten Verbindung hervorgerufen. Diese Verbindung konnte im einfachen Ozonolyseexperiment nur in sehr geringer Konzentration im Verhältnis zu Pinsäure entdeckt werden, das Verhältnis der Intensitäten der Peaks beträgt hier 1:50 gegenüber etwa 1:1 im Photosmogexperiment. Das bedeutet, dass diese Verbindung für ihre Entstehung Bedingungen benötigt, wie sie in der Atmosphäre und während des Experiments in der Atmosphärensimulationskammer EUPHORE vorkamen. Eventuell ist auch eine längere Reaktionsdauer entscheidend.

Zur Aufklärung der Struktur dieses Moleküls wurden MS^2 - und MS^3 -Experimente durchgeführt, in Abbildung 5-9 sind die Massenspektren dargestellt. Die in Abbildung 5-8 gezeigten Vorschläge zur Interpretation der aufgenommenen Massenspektren lassen auf eine Verbindung mit der Summenformel $C_9H_{15}O_5$ schließen, deren mögliche Struktur in Abbildung 5-8 dargestellt ist. Die Funktionalität ist neben der Carbonsäure ein Halbacetal am Cyclobutangerüst. Die Substanz wird daher im Folgenden als „ m/z 203“ oder „Norpinolsäurehalbacetal“ bezeichnet. Im MS^2 -Spektrum ist ausschließlich die Abspaltung von m/z 18, also Wasser erkennbar. Eine leichte Eliminierung von Wasser kann durch zwei benachbarte OH-Gruppen erklärt werden, dabei wird eine C-C-Doppelbindung gebildet. Das Fragmentierungsmuster im MS^3 -Spektrum ist komplizierter, es kann ohne weitere Informationen nicht eindeutig entschieden werden, ob es nur einen Fragmentierungsweg, nämlich die aufeinanderfolgende Abspaltung von 2 mal m/z 44 (CO_2 oder C_2H_4O) und einmal m/z 26 (C_2H_2) oder nach einer ersten Abspaltung von m/z 44 entweder eine weitere von m/z 44 oder eine von m/z 70. Beide Wege können durch die Vorschläge in Abbildung 5-8 erklärt werden.

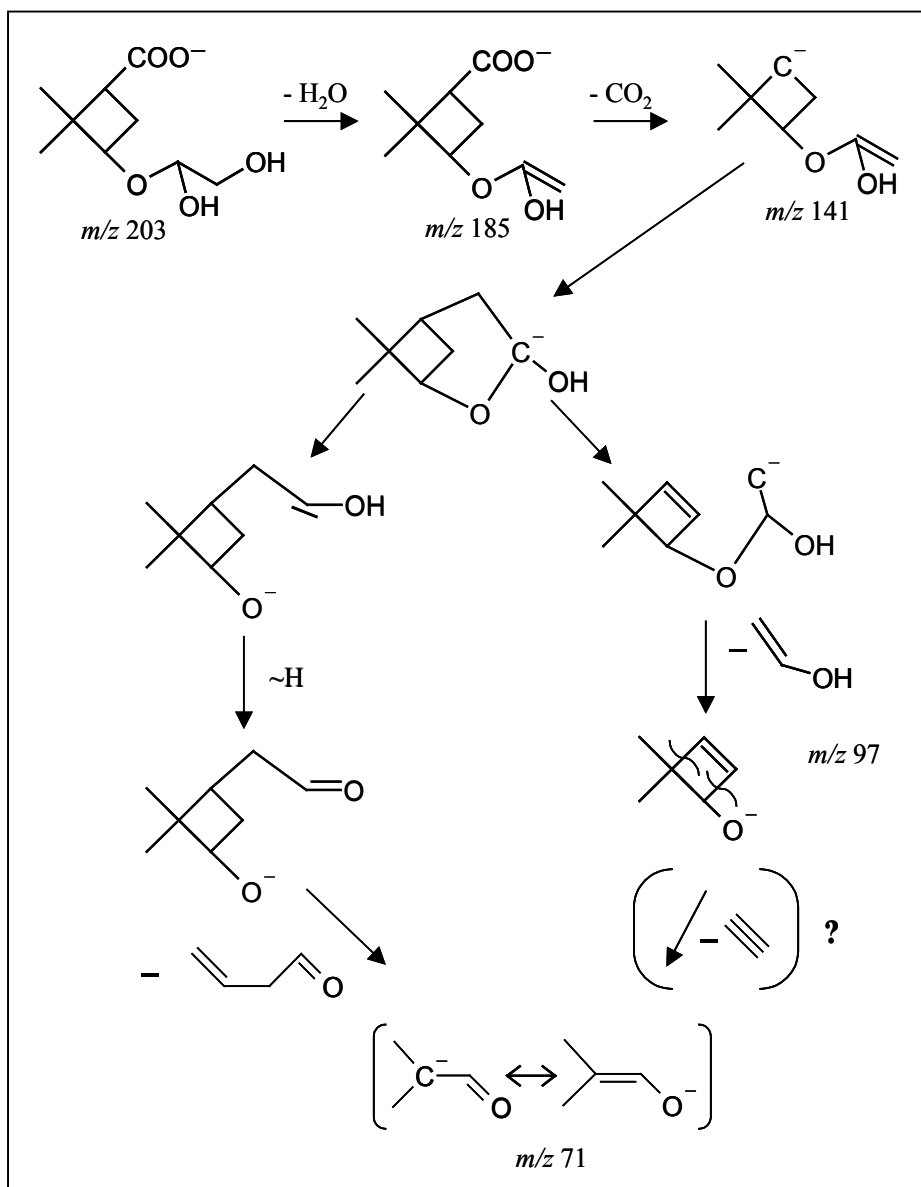


Abbildung 5-8: Vorschlag zur Fragmentierung des vermuteten Produkts der α -Pinen Ozonolyse mit der Molekülmasse 204u („Norpinolsäurehalbacetal“).

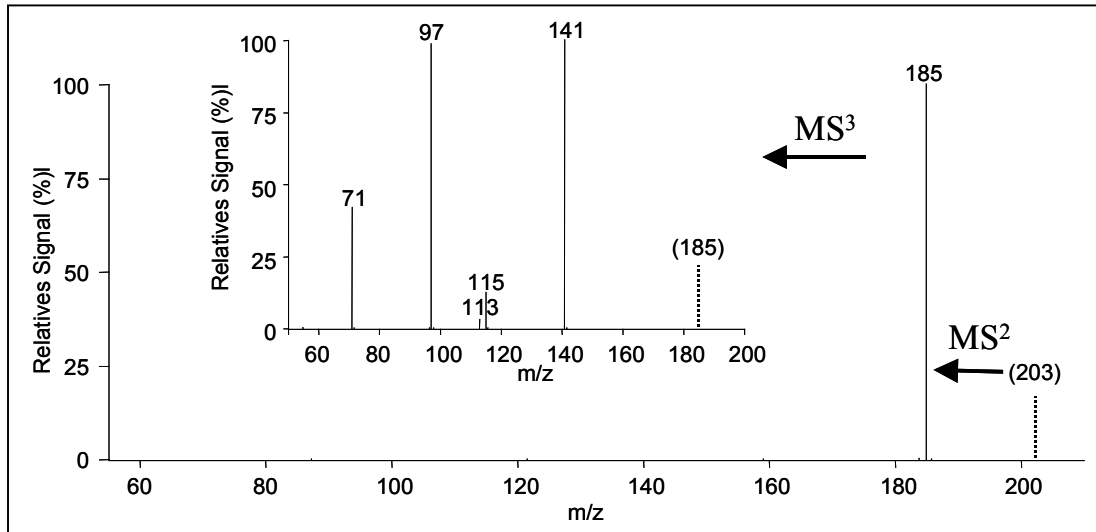


Abbildung 5-9: MS²- und MS³-Spektren des neu entdeckten α -Pinen Oxidationsproduktes.

Weiterhin ist bei einer Retentionszeit von etwa 14min ein verhältnismäßig kleiner Peak mit m/z 231 im Chromatogramm der α -Pinen Photooxidation zu erkennen (ein weiterer bei etwa 17min, der jedoch nicht weiter diskutiert wird, da er in Freilandmessungen nicht gefunden werden konnte). Im Base Peak Chromatogramm der Ozonolyse ist die Substanz nicht erkennbar, jedoch beim Betrachten der Massenspur von m/z 231. Wieder ist das Peakverhältnis der Substanz mit m/z 231 und Pinsäure sehr unterschiedlich, bei der Photooxidation etwa 1:4 und bei der Ozonolyse 1:35. Diese Substanz ist ebenso in Aerosolproben aus Finnland und Jülich zu finden. Sie ist bisher nur in Laborexperimenten, z.B. von Warscheid und Hoffmann (Warscheid und Hoffmann 2002) mit Online-APCI-MSⁿ und von Iinuma et al. (Iinuma et al. 2004) bei der α -Pinen Ozonolyse und noch nicht in Freilandmessungen gefunden worden. Auf diesen Hinweis fand auch Römpp (Römpp 2003b) diese Substanz in Realproben aus Hyytiälä und konnte durch Messungen mit HPLC-ESI-TOF-MS eine exakte Massenbestimmung durchführen, die zur Summenformel C₁₀H₁₆O₆ führt. Dies stimmt auch mit den Ergebnissen von Warscheid und Hoffmann überein, welche auf einen acidischen Perester deuten. Die MS² und MS³-Spektren aus der Online-APCI-MSⁿ-Analyse stimmen mit denen hier gefundenen überein, siehe Abbildung 5-11. Die angegebene Fragmentierung von Iinuma et al. ist jedoch unterschiedlich, obwohl sie ebenfalls in einer Ionenfalle durchgeführt wurde.

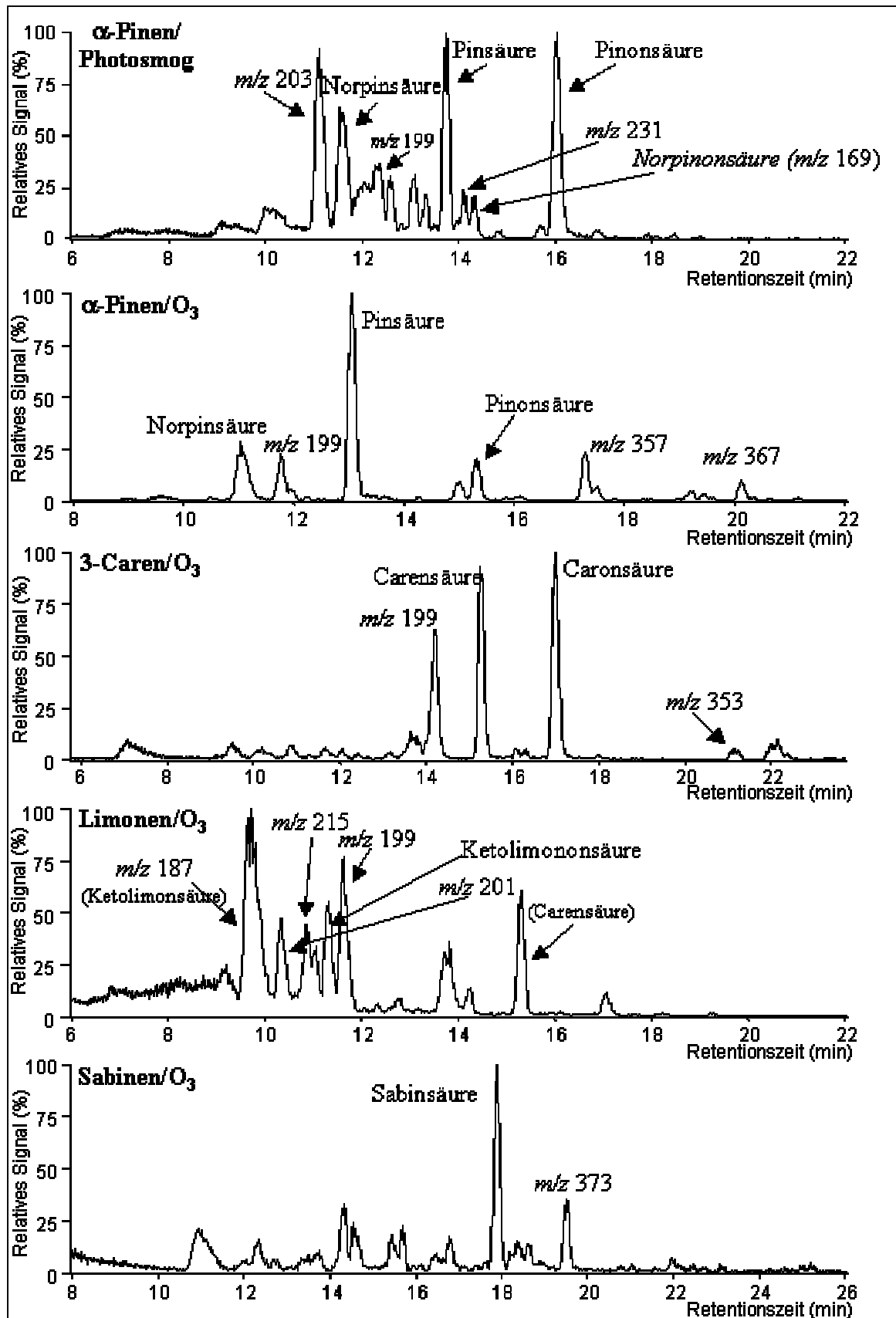


Abbildung 5-10: Base Peak Chromatogramme von Filterextrakten einiger Laborexperimente zur Ozonolyse bzw. Photooxidation verschiedener Terpene.

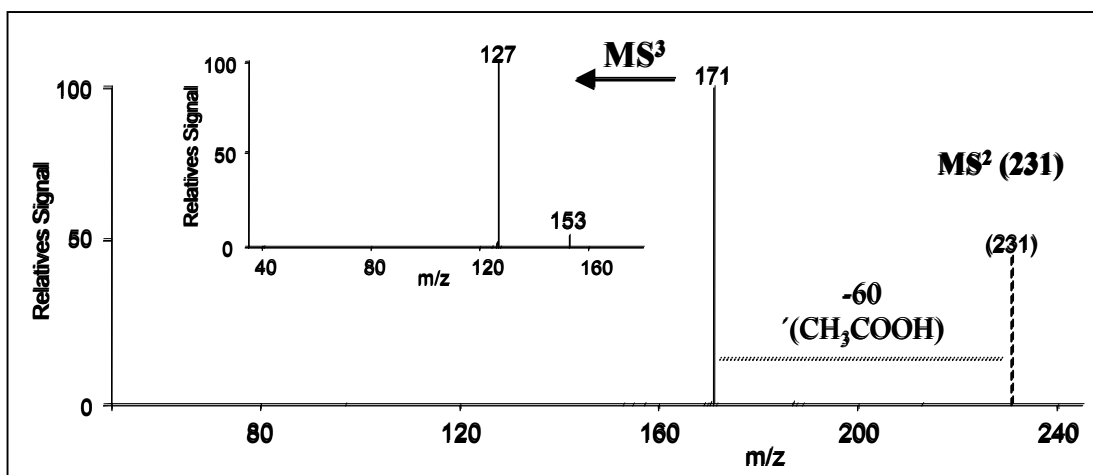


Abbildung 5-11: MS²- und MS³-Spektren der in Laborexperimenten und Freilandmessungen gefundenen Substanz mit m/z 231.

5.3.3 Höhermolekulare Produkte der Terpen-Oxidation

Obwohl sie in Messungen von atmosphärischen Aerosolen in dieser Arbeit nicht nachgewiesen werden konnten, sind auch die Verbindungen mit Massen von über 300u, welche in den Extrakten der Ozonolyseexperimente gefunden wurden, interessant. Hoffmann et al. (Hoffmann et al. 1998) fanden im Aerosol der α -Pinen Ozonolyse ein Molekülion mit m/z 357 sowohl bei Online-APCI-MSⁿ-Messungen als auch bei HPLC-ESI-MS-Messungen der bei diesen Versuchen gewonnenen Filterproben. Dies wurde mit der Bildung stabiler Dimere von Norpinsäure und Pinsäure über starke Wasserstoffbrücken erklärt und mit Messungen der Bindungsstärke und Berechnungen untermauert (Kückelmann et al. 2000). Glasius et al. (Glasius et al. 2000) versuchten zu zeigen, dass diese Messungen auf der Bildung von Artefakten bei der Ionisation beruhen, nämlich der Adduktbildung von Norpinsäure und Pinsäure. Die hier gefundenen Ergebnisse stützen jedoch die Erkenntnis, dass es sich bei den höhermolekularen Produkten nicht um Artefakte handelt. Im Chromatogramm werden Norpinsäure und Pinsäure klar vom Molekül mit m/z 357 abgetrennt, es kann sich also nicht um Adduktbildung dieser Substanzen handeln. Bei der Messung von Mischungen der gelösten Standardsubstanzen konnte das Molekülion mit m/z 357 allerdings nicht nachgewiesen werden.

In der Arbeit von Warscheid (Warscheid 2002) wurden noch weitere Dimere bei Ozonolyseexperimenten von α -Pinen und Sabinen gefunden und charakterisiert. Durch das hohe Molekulargewicht sind diese Dimere sehr schwer flüchtig und deshalb als wichtige Substanzen für die Partikelneubildung diskutiert worden. In letzter Zeit werden verstärkt Mechanismen zur Bildung höhermolekularer Stoffe diskutiert, die nicht über Wasserstoffbrücken sondern durch Polymerisationsreaktionen gebildet werden. Inuma et al. (Inuma et al. 2004) berichten von Molekülen über 300u bei Ozonolyseexperimenten von α -Pinen in Gegenwart von saurem Saataerosol mit charakteristischen Massen von m/z 371, m/z 369 und m/z 353, welche jedoch mit der verwendeten CE-ESI(-)-MS-Methode nur schlecht aufgelöst werden konnten. Ozonolyseprodukte mit diesen Massenpeaks wurden ebenfalls schon früher von Warscheid (Warscheid 2002) gefunden und als Dimere interpretiert. Sie konnten auch in dieser Arbeit nachgewiesen werden.

Abbildung 5-12 zeigt Massenspuren von einigen Produkten der α -Pinen Ozonolyse mit Massen über 300u, deren Fragmentierungsmuster in Tabelle 5-3 zusammengefasst sind. Stärkste Fragmente sind immer Massen von 185u, deren MS³-Spektren große Ähnlichkeit mit Pinsäure besitzen, mit Ausnahme der Verbindung mit m/z 357, welche als Hauptfragment m/z 171 aufweist. Dies wiederum hat ein sehr ähnliches Spektrum wie Norpinsäure. Diese Messungen stimmen recht gut mit den Ergebnissen von Warscheid (Warscheid 2002) überein.

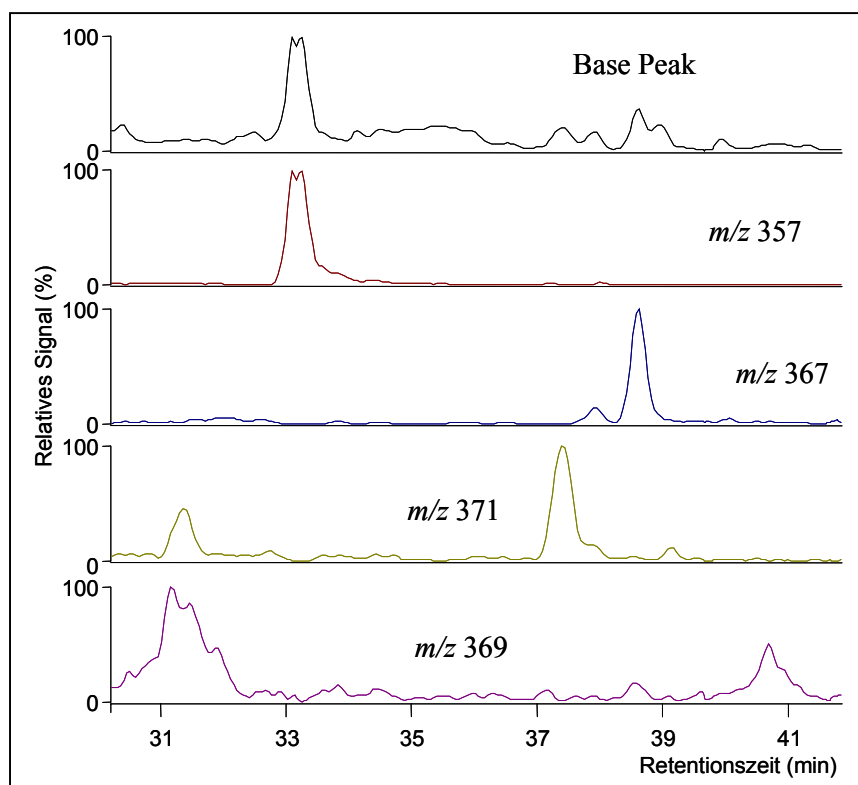


Abbildung 5-12: Massenspuren einiger hochmolekularer Verbindungen aus der α -Pinen Ozonolyse.

Tabelle 5-3: Fragmentierungen hochmolekularer Produkte der α -Pinen Ozonolyse im MS²- und MS³-Modus.

*****-100%, *****-70-99%, ***-30-70%, **-10-30%, *-1-10%

m/z -Mutterion MS ²	m/z -Mutterion MS ³	-18	-44	-(44+18)	4. Fragment	5. Fragment	m/z 185	weitere Fragmente
357		*	*	*			***	m/z 171 *****
	171	*	*****					
367		****		*	** m/z 199	** m/z 181	*****	m/z 167 **
	185	***	*****	**				
369		****	***	***			*****	
	185	***	*****					
371_1		**	**	*			*****	
	185	**	*****	*				
371_2					*** m/z 339	* m/z 295	*****	
	185	***	*****	*				

Die hier gezeigten Messungen lassen auf die Existenz von Substanzen schließen, die durch die Ozonolyse von Terpenen entstehen aber ein Molekulargewicht aufweisen, das nicht nur durch die einfache Oxidation von Terpenmolekülen erklärbar ist. Es scheinen Reaktionsprodukte zu sein, die das Molekülgerüst von zwei Terpenmolekülen enthalten. Da die Peaks dieser Substanzen von den einfachen Säuren der α -Pinen Ozonolyse chromatographisch gut getrennt sind, ist ein Artefakt durch Clusterbildung unwahrscheinlich. Die Fragmentierung dieser Molekülonen führt zu Tochterionen, die der Pinsäure und Norpinsäure in Masse und Spektrum analog sind. Ebenso sind jedoch häufig starke Abspaltungen von Wasser (-18u) oder CO₂ (-44u) zu beobachten. Diese Beobachtungen zusammen mit der Tatsache, dass diese Substanzen extrahiert und flüssigkeitschromatographisch getrennt werden konnten, lassen darauf schließen, dass hier kovalent gebundene Moleküle vorliegen. Ob die Bildung dieser Moleküle in der Gasphase oder der Partikelphase stattfindet ist unklar, ebenso wie der Bildungsmechanismus.

Tolocka et al. (Tolocka et al. 2004) untersuchten Aerosolproben aus der α -Pinen Ozonolyse und Atmosphäre mit MALDI-MS und ESI-QTOF-MS ohne vorherige HPLC-Trennung. Sie fanden Massen im Bereich um m/z 400, m/z 550 und m/z 750, die sie der Oligomerbildung von α -Pinen Produkten im sauren Saataerosol zuschrieben. Einzelne Massen wurden im ESI(+)-Modus durch Fragmentierung in der Kollisionszelle des QTOF-Massenspektrometers untersucht. Die Ergebnisse sind sehr unterschiedlich zu den in dieser Arbeit und denen von Warscheid (Warscheid 2002) gezeigten. Es konnten nur die Natriumaddukte der bei der Ozonolyse gebildeten Verbindungen massenspektrometrisch untersucht werden. Es ist nicht auszuschließen, dass es sich um zwei unterschiedliche Substanzklassen handelt, da die Selektivität der positiven Ionisierung anders ist als die der negativen. Bemerkenswert bei den Tochterionenspektren von Tolocka et al. ist das Vorhandensein des ¹³C-Massenpeaks der Analyten. Normalerweise wird dieser vor der Generierung eines Tochterionenspektrums ausgeblendet. Tolocka et al. berichten auch über Probleme bei der Fragmentierung, während die hier untersuchten Substanzen gut zu fragmentieren waren. Da die experimentellen Bedingungen der Aerosolerzeugung unterschiedlich waren, kein Saataerosol bei Warscheid, Kückelmann et al. und Hoffmann et al. sowie bei dieser Arbeit gegenüber saurem Saataerosol bei Tolocka et al., ist die Bildung unterschiedlicher Produkte nicht auszuschließen. Als Mechanismen für die Bildung der Oligomere werden säurekatalysierte Kondensationsreaktionen von Aldehyd- und Ketonfunktionen der Ozonolyseprodukte vorgeschlagen.

Ähnliche Mechanismen werden von Iinuma et al. vorgeschlagen. Die favorisierten Strukturen der gebildeten Moleküle enthalten jedoch keine aciden Protonen mehr. Die Trennung der Oxidationsprodukte erfolgt bei Iinuma et al. mittels CE-ESI(-)-MS. Besagte Produkte sind zeitlich nach dem Peak des elektroosmotischen Flusses (EOF) im Elektropherogramm zu erkennen. Wenn die favorisierten Produkte aber tatsächlich keine aciden Protonen mehr besitzen, lässt dies einerseits Zweifel aufkommen, warum diese Produkte im ESI(-) zu sehen sind und warum sie entgegen dem EOF wandern. In einer unbehandelten Quarzkapillare ohne oberflächenaktive Substanzen ist der EOF zur Kathode gerichtet. Infolgedessen sollten negative Spezies, wie z.B. deprotonierte Säuren, entgegen dem EOF zur Anode wandern. Neutrale Moleküle wie die hier vorgeschlagenen sollten zusammen mit dem EOF wandern.

Polymerisierung durch Acetalbildung geben Kalberer et al. (Kalberer et al. 2004) als Grund für ihre Beobachtung an, dass bei der Aerosolbildung aus Trimethylbenzol Ionen von m/z 500 und höher mittels Laser Desorption Ionisation (LDI)-MS beobachtet wurden. Sie konnten mit zunehmender Reaktionszeit auch eine Zunahme der gemessenen mittleren Molekülmasse beobachten, was ihre These unterstützt.

5.3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Oxidationsexperimente im Labor

Wichtige Produkte der Ozonolyse von Terpenen, welche als Standards nicht im Handel erhältlich sind, konnten durch HPLC/MS-Messungen der Proben aus den Oxidationsexperimenten identifiziert und auch in Realproben nachgewiesen werden. Als bereits in anderen Arbeiten nachgewiesene Substanzen konnten Caren- und Caronsäure aus der Ozonolyse von 3-Caren, Ketolimon- und Ketolimononsäure aus der Ozonolyse von Limonen und Sabinsäure aus der Ozonolyse von Sabinen identifiziert werden. Daneben wurde eine Substanz erstmals in Realproben nachgewiesen, die schon früher mittels Online-APCI-MSⁿ-Messungen während der Ozonolyse von α -Pinen gefunden wurde und vorläufig als acidischer Perester mit der Molekülmasse 232u identifiziert wurde. Eine weitere Substanz wurde bei der Ozonolyse von α -Pinen gefunden, deren Molekülmasse 204u beträgt. Eine halbquantitative Betrachtung zeigt eine Abhängigkeit der Ausbeute von der Reaktionsdauer oder dem Vorhandensein von Photosmog-Bedingungen. Sie konnte ebenfalls in Realproben nachgewiesen werden.

Auch im Massenbereich über 300u konnten Produkte der Ozonolyse von α -Pinen nachgewiesen werden. Tochterionenspektren dieser Moleküle lassen nicht immer den Schluss zu, dass es sich um Wasserstoffbrücken gebundene Dimere von Produkten der Ozonolyse handelt. In Kombination mit der Stabilität, die diese Substanzen während der Ultraschallextraktion und der flüssigkeitschromatographischen Trennung zeigen, lässt sich schließen, dass es sich um kovalent gebundene Spezies handelt. Da diese Produkte im negativen Modus des Elektrosprays zu sehen sind, sollten sie eine Säurefunktion beinhalten. In Realproben konnten diese Moleküle jedoch nicht nachgewiesen werden. Vermutlich handelt es sich um Produkte, die aufgrund der hohen Konzentration von Terpen und Produkten der Ozonolyse entstehen, vielleicht bei der Reaktion einer radikalischen Zwischenstufe mit einem Terpen- oder Produktmolekül.

6 Quantifizierung acider Produkte der Oxidation von Terpenen in Realproben

6.1 Methode der Quantifizierung (Standardaddition)

Zur Quantifizierung der Analyten wurde das Standardadditionsverfahren nach DIN 32633 (1998) angewendet. Dieses Verfahren bringt einen hohen Arbeitsaufwand und eine im Verhältnis hohe Standardabweichung mit sich. Trotzdem war die Anwendung des Verfahrens aufgrund der starken Matrixeffekte bei der Analyse der Realproben unverzichtbar, da eine andere Korrektur der Matrixeffekte nicht möglich war. Eine Korrektur des Matrix-Einflusses kann zum Beispiel durch die Erstellung einer Kalibrierreihe in einer analytfreien Standardmatrix, die Verwendung chemisch ähnlicher interner Standards oder die Verwendung isotopenmarkierter Standards erfolgen (Stuber und Reemtsma 2004). Eine analytfreie Standardmatrix oder isotopenmarkierte Standards waren jedoch nicht erhältlich. Ebenso konnte kein geeigneter chemisch ähnlicher interner Standard gefunden werden.

Abbildung 6-1 zeigt die Änderung des Detektor-Response durch den Einfluss der Probenmatrix am Beispiel einiger Proben aus Finnland (Sommer 2001). Das Signal wird erheblich unterdrückt, was bei einer nicht matrixkorrigierten externen Kalibrierung zu einer starken Unterschätzung der Analytgehalte führt. Zu erkennen ist auch der unterschiedliche Betrag der Unterdrückung, so dass Camphersäure nicht als interner Standard zur Quantifizierung herangezogen werden kann, obwohl eine starke Ähnlichkeit der Molekülstruktur zu den Analyten vorliegt.

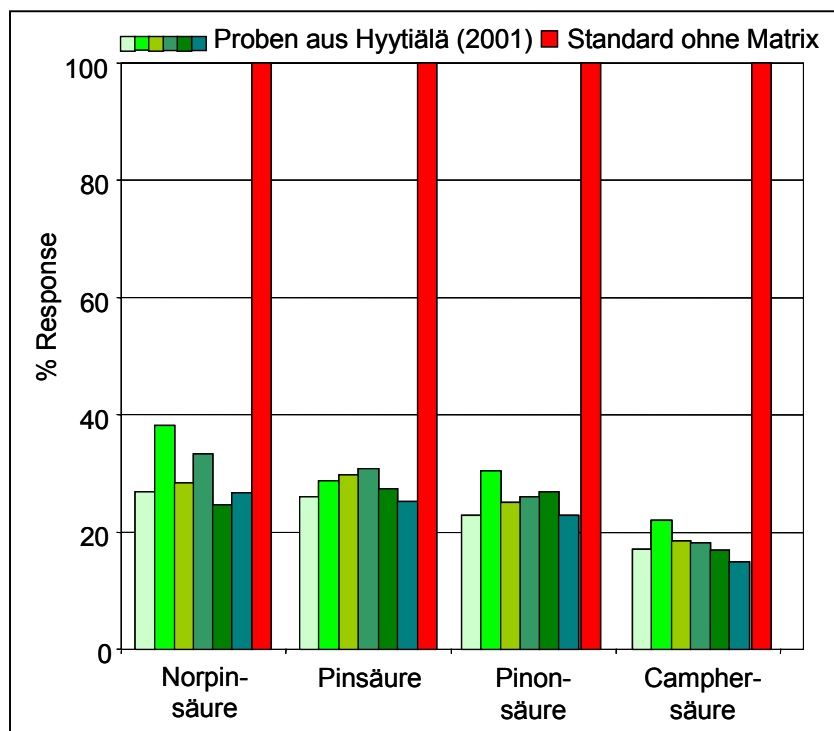


Abbildung 6-1: Änderung des Detektor-Response aufgrund des Unterdrückungseffektes der Probenmatrix am Beispiel einiger Proben aus Hyytiälä, Finnland (2001).

Nachweisgrenze

Ein weiterer Effekt der Matrix ist eine Veränderung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze durch die Verringerung des Signals und eine Erhöhung des Rauschens im Vergleich zu matrixfreien Messungen. In Tabelle X wird daher eine Abschätzung der Nachweisgrenzen (im MS/MS-Modus) nach dem Signal-Rausch-Verhältnis (Vial und Jardy 1999) für matrixfreie Kalibrierungen und Realproben aus Jülich (Sommer 2002) gegeben. Genaugenommen ändert sich die Nachweisgrenze mit jeder Probe, da sich auch die Matrix ändert. Durch den Einsatz der MS/MS-Möglichkeit der Ionenfalle kann eine deutliche Verbesserung der Nachweisgrenze insbesondere bei stark matrixbelasteten Proben erzielt werden. Obwohl die Signalintensität bei der Fragmentierung abnimmt, kann die Detektion über Tochterionenspektren den Untergrund und damit das Rauschen durch Erhöhung der Selektivität enorm verringern und damit das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessern (siehe auch Abbildung 6-2). Die Erhöhung der Selektivität hängt dabei stark von der Fragmentierung der Analytmoleküle ab. Bilden sich spezifische Tochterionen, wie zum Beispiel m/z 57 bei der Fragmentierung von Pinonsäure, so wird die Selektivität stärker erhöht als bei der Bildung unspezifischer Tochterionen, wie zum Beispiel durch die Abspaltung von Wasser oder CO_2 . Weiterhin kann durch die MS/MS-Spektren eine Identifizierung erfolgen.

Tabelle 6-1: Nachweisgrenzen in Pikogramm pro Injektion und ng/mL bei 20 μL Injektionsvolumen für Analyten ohne Matrix (Standards in Wasser) und mit Matrix (Realprobe aus Jülich 2002) im MS^2 -Modus.

Analyt	Norpinsäure		Pinsäure		Pinonsäure	
	ohne Matrix	mit Matrix	ohne Matrix	mit Matrix	ohne Matrix	mit Matrix
NWG (pg)	10	200	7,2	120	20	200
NWG (ng/mL)	0,51	10	0,36	6	1	10

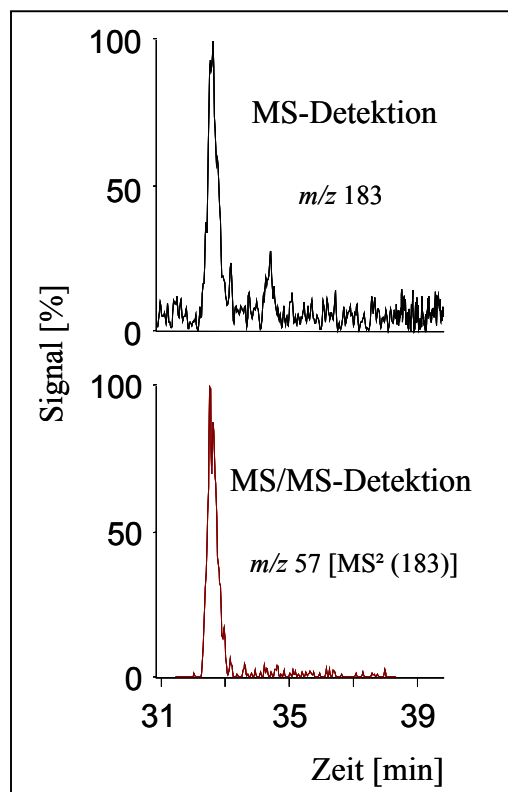


Abbildung 6-2: Vergleich der Detektion von Pinonsäure in einer Realprobe aus Jülich (Gehalt der Injektion 0,46 ng Pinonsäure) im MS und MS/MS-Modus. Es ist eine deutliche Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch Verwendung der MS/MS-Fähigkeit der Ionenfalle zu erkennen.

Linearität

Die Linearität der Kalibriergeraden ist bis mindestens 0,1 µg/mL (Standards in Wasser) bei maximaler Empfindlichkeit gegeben. Bei Realproben wurde aber auch ein durchaus wesentlich größerer linearer Bereich beobachtet. Dies ist wahrscheinlich durch die Wirkung der Probenmatrix begründet. Abbildung 6-3 zeigt die Einhaltung der Linearität bis mindestens 0,3 µg/mL bei einer Realprobe aus Hyytiälä am Beispiel einer Standardaddition. Proben wurden stets so verdünnt, dass die Einhaltung einer linearen Kalibrierfunktion gegeben war.

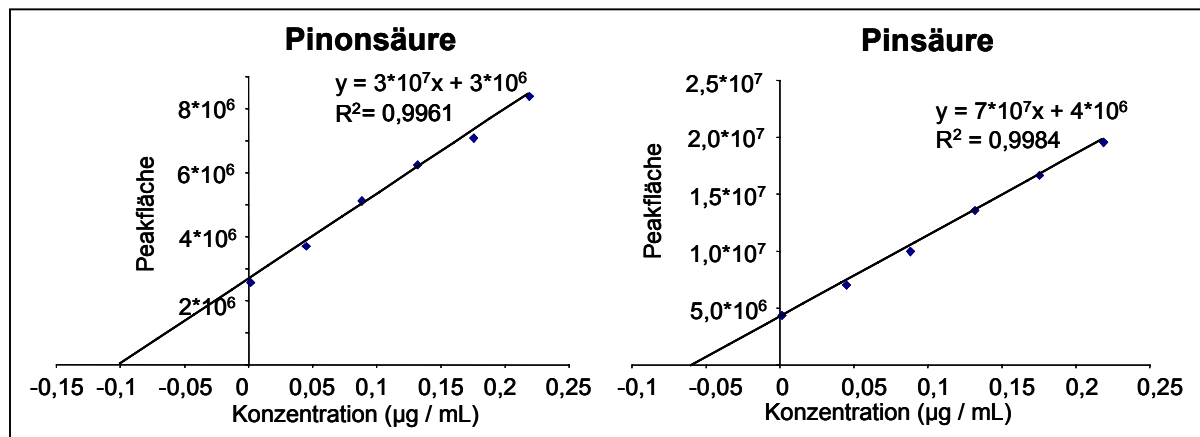


Abbildung 6-3: Beispiel für Regressionsgeraden der Standardaddition bei Realproben.

Wiederfindung

Zur Bestimmung der Wiederfindung wurden Filter mit je 100ng Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure sowie 25ng Camphersäure dotiert und analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-2 zusammengefasst. Die durchschnittliche Wiederfindung beträgt etwa 70%. Camphersäure wurde bei Realproben zur Bestimmung der Wiederfindung eingesetzt.

Tabelle 6-2: Wiederfindungsraten als Mittelwerte von 5 Analysen.

Substanz	Norpinsäure	Pinsäure	Pinonsäure	Camphersäure
Wiederfindung (%)	72±15	73±6	72±11	70±11
RSD (%)	21	9	15	16

6.2 Quantifizierung von Oxidationsprodukten ohne Standards

Obwohl für die Oxidationsprodukte außer Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure keine Standardsubstanzen zur Verfügung stehen, wurde eine Abschätzung ihrer Konzentrationen vorgenommen. Natürlich ist die Unsicherheit der Ergebnisse durch das Fehlen von Standards recht hoch, dennoch sind die Ergebnisse nützlich. Für die Quantifizierung der zu Pinsäure und Pinonsäure ähnlichen Substanzen wurden gleiche Responsefaktoren angenommen wie die von Pinsäure und Pinonsäure, d.h. Carensäure und Sabinsäure wurden über Pinsäure als internem Standard bestimmt, Caronsäure und Norpinonsäure über Pinonsäure, ebenso wie

Ketolimononsäure, wobei die Ergebnisunsicherheit durch die zusätzliche funktionelle Gruppe noch etwas größer ist. Die Substanzen mit m/z 203 und 231 enthalten wahrscheinlich nur eine Carbonsäurefunktion, sie wurden jedoch über Pinsäure quantifiziert. Dies beruht auf der Absicht, lieber eine vorsichtige Schätzung dieser Stoffe abzugeben und deren Beitrag nicht zu hoch zu bewerten, denn aufgrund der recht unterschiedlichen Funktionalität ist eine Abschätzung des Response relativ schwierig. Die Annahme, dass der Response eher höher ist als der von Pinonsäure, ist in der hohen Polarität der Moleküle und der damit zu erwartenden höheren Acidität begründet.

Abbildung 6-4 zeigt den relativen Response einiger Analyten bezogen auf Camphersäure als Ergebnis von Kalibrierreihen zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Die Reihen 1, 2 und 3 zeigen sehr gute Übereinstimmung und wurden auch unter praktisch gleichen Bedingungen erstellt, Reihe 4 wurde ohne die Verwendung von Hilfsflüssigkeit (*sheath liquid*) erstellt.

Der relative Response der Analyten hängt im wesentlichen von Ihren unterschiedlichen Oberflächenaktivitäten und der Gasphasenacidität (bzw. Protonenaffinität) ab (siehe Kapitel 1.11). Der Response wird aber auch wesentlich vom Lösungsmittel beeinflusst. Während der chromatographischen Trennung ändert sich aufgrund der Gradientenelution kontinuierlich die Lösungsmittelzusammensetzung von Wasser/10mM Ameisensäure (hohe Oberflächenspannung, protisch, sauer) zu Acetonitril (niedrige Oberflächenspannung, aprotisch). Durch Verwendung der Hilfsflüssigkeit (Isopropanol/Wasser 5:1, niedrige Oberflächenspannung, protisch) wird die Änderung der Laufmitteleigenschaft „abgefedert“.

Die Reihenfolge der Substanzen in der Abbildung ist auch die Elutionsreihenfolge im Chromatogramm. Der Response der homologen Reihe der Dicarbonsäuren nimmt mit steigender Zahl der Kohlenstoffatome zu (bis auf eine Ausnahme). Dieses Verhalten stimmt mit der Theorie überein (Enke 1997), da die unpolaren Anteile im Molekül größer werden. Die zyklische C_8 -Dicarbonsäure Norpinsäure hat einen etwas größeren Response als die zyklische C_9 -Dicarbonsäure Pinsäure, aber etwa den gleichen Response wie ihr lineares Gegenstück Octandicarbonsäure. Deutlich geringer ist der Response der zyklischen C_{10} -Ketocarbonsäure Pinonsäure. Dies könnte auf eine wesentlich geringere Gasphasenacidität der Monocarbonsäure gegenüber der Dicarbonsäure zurückzuführen sein. Der Response der zyklischen C_{10} -Dicarbonsäure Camphersäure zeigt nur wenig Unterschied zur Decandicarbonsäure. Das Verhalten des Response eines Analyten im Chromatogramm ist also besonders bei Gradientenelution aufgrund der vielfältigen Einflüsse nur schwer vorauszusagen. Die Unterschiede machen aber bei Verwendung der Hilfsflüssigkeit keinen Faktor 2 zwischen unterschiedlichen Dicarbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl aus. Diese Ergebnisse geben eine gute Grundlage für eine seriöse Abschätzung strukturell ähnlicher Keto- und Dicarbonsäuren mit gleicher Kohlenstoffzahl und ähnlicher Retentionszeit auch ohne Verwendung von Standards.

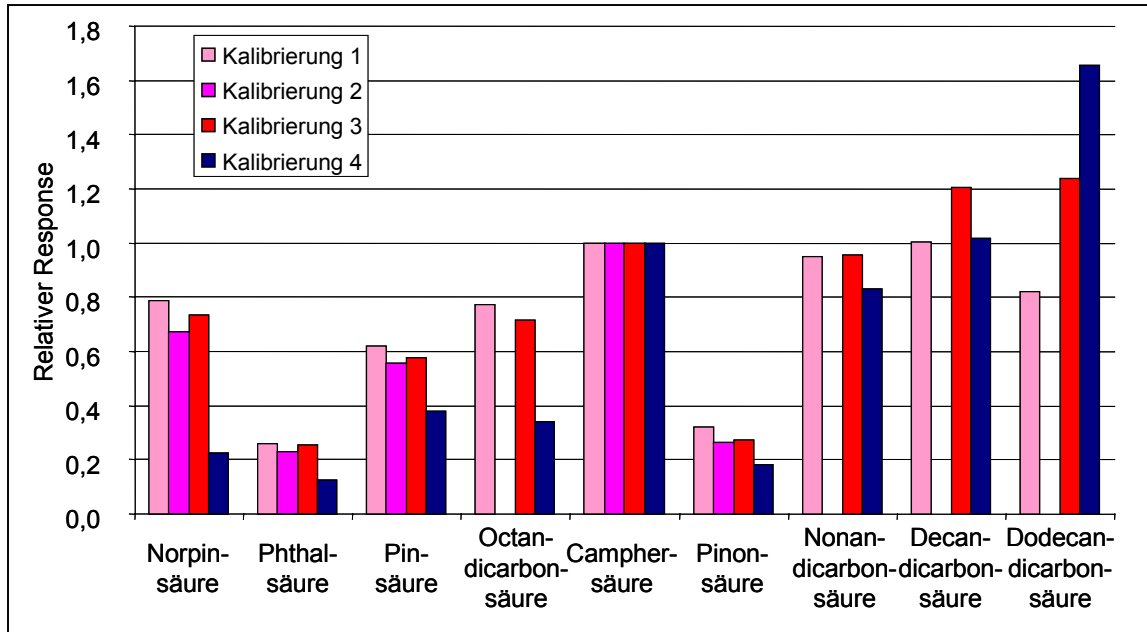


Abbildung 6-4: Response einiger Carbonsäuren relativ zu Camphersäure.

Da sich die Peaks von Ketolimononsäure (m/z 185) und dem „Norpinolsäureacetal“ (m/z 203) stark überschneiden und dies durch die Fragmentierung (m/z 203 \rightarrow m/z 185) die Detektion der Ketolimononsäure stört, musste eine etwas aufwendigere Methode zur Quantifizierung herangezogen werden. Das intensivste Tochterion der Ketolimononsäure ist im MS^2 -Modus m/z 115, allerdings ist es auch ein schwaches Fragment des Norpinsäureacetals im MS^3 -Spektrum. Das Fragment m/z 167 der Ketolimononsäure ist eindeutig vom Spektrum des Norpinolsäureacetals unterscheidbar, allerdings ist es gegenüber Matrixbestandteilen kein sehr selektives Fragment, da es auf die häufig auftretende Abspaltung von CO_2 zurückzuführen ist. Abbildung 6-5 zeigt, dass es geeigneter ist, Ketolimononsäure trotz der Störung durch das Norpinolsäureacetal über das Tochterion m/z 115 zu quantifizieren.

Durch mehrere Messungen der Proben aus der Limonen Ozonolyse wurde das Verhältnis des Fragments m/z 115 im MS^2 -Modus zur Intensität des (M-H)⁺ Molekülions der Ketolimononsäure im Fullscan-Modus errechnet. Durch diesen Faktor kann aus den Messungen der Realproben im MS^2 (185)-Modus die Intensität des Signals von m/z 185 errechnet werden, wenn es ausschließlich durch Ketolimononsäure hervorgerufen würde. Durch Annahme des selben Responsefaktors wie der Pinonsäure erfolgt schließlich die Abschätzung der Konzentration.

Die gleiche Methode wurde teilweise zur Quantifizierung von Carensäure und Caronsäure in Proben aus Jülich (2003) verwendet, wenn das Signal/Rausch-Verhältnis durch starke Matrixbelastung der Proben im einfachen MS-Modus zu schlecht war. Probleme mit coeluerenden Substanzpeaks gab es nicht. Für Bestimmung von Carensäure wurde das Fragment m/z 123, für Caronsäure m/z 111 verwendet. Die Messungen zur Verhältnisbestimmung von MS und MS^2 -Signal erfolgten für Carensäure und Caronsäure anhand wenig matrixbelasteter Proben aus Finnland (2003) und für Carensäure zusätzlich anhand von Proben aus der Ozonolyse von 3-Caren. Die Werte aus Labor- und Freilandproben stimmen sehr gut überein. Tabelle 6-3 zeigt die Ergebnisse der Responsefaktoren-Bestimmung für die Quantifizierung von Ketolimonon-, Caren- und Caronsäure im MS^2 -Modus.

Tabelle 6-3: Verhältnisse der Intensitäten von Molekülionen und ausgewählten Tochterionen zur Bestimmung einiger Substanzen im MS²-Modus.

Verhältnis der Intensitäten von Molekülion und Tochterion von	Ketolimononsäure (Laborproben)	Carensäure (Laborproben)	Carensäure (Finnlandproben)	Caronsäure (Finnlandproben)
Mittelwert	2	7,4	7,1	2,7
Anzahl der Messungen	4	4	18	20
RSD (%)	3	5	14	13
<i>m/z</i> (Tochterion)	115	123	123	111

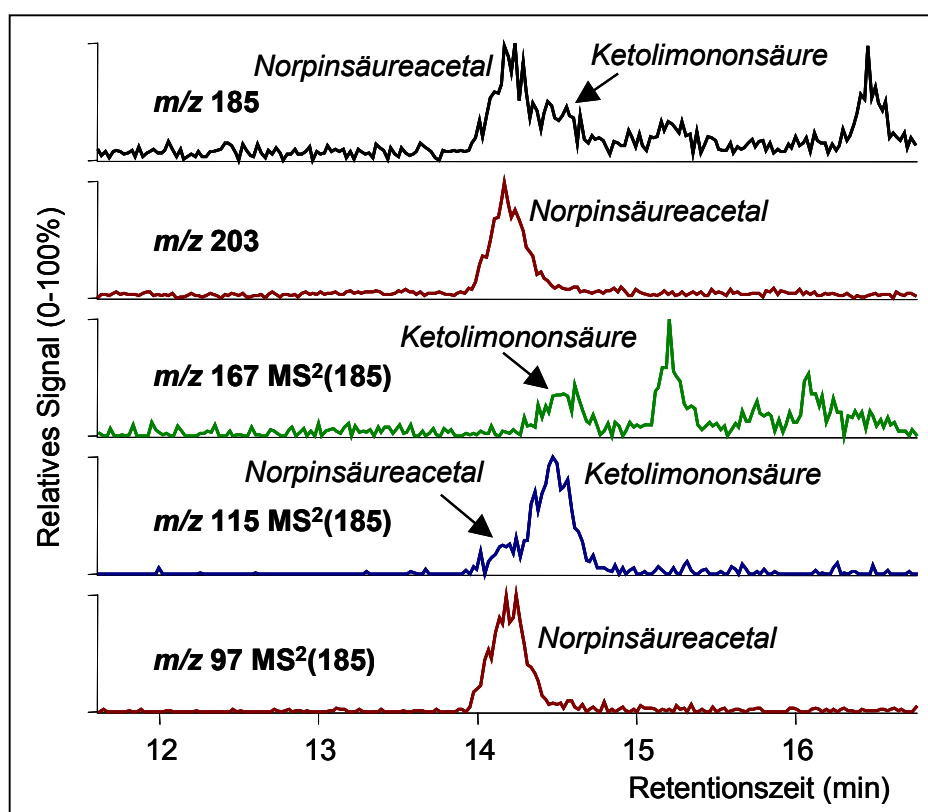


Abbildung 6-5: Massenspektren im MS und MS²-Modus zur Bestimmung der Ketolimononsäure neben dem störenden Norpinolsäurehalbacetal.

6.3 Untersuchungen zu möglichen Probenahmeartefakten bei der Probenahme mit Quarzfiltern

Bei der Probenahme mit Quarzfiltern kann es zu positiven Artefakten durch Adsorption von Gasphasenkomponenten oder negativen Artefakten durch Verdampfung von (flüchtigen) Aerosolbestandteilen kommen (vergleiche Kapitel 1.7). Um eine große Sicherheit für eine artefaktfreie Probenahme zu gewährleisten, sind relativ aufwendige Techniken notwendig. Sie bestehen meist aus Kombinationen von Denudern und Backup-Filtern (Mader et al. 2003). Da dies bei dieser Arbeit nicht durchführbar war, soll eine Abschätzung der möglichen Fehler durch Artefakte durch eine Analyse einiger Backup-Filter erfolgen. Backup-Filter sollen vor allem Aufschluss über positive Artefakte durch Adsorption gasförmiger Bestandteile geben. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass sie auch verdampfte Substanzen des ersten Filters (Front Filter), also negative Artefakte, aufnehmen. Eine einfache Subtraktion der Menge der Substanzen auf dem Backup-Filter vom Front-Filter würde dann zu einer Verstärkung des Fehlers durch Verdampfung führen. Die Analyse der Backup-Filter kann dennoch einen Überblick über die Größenordnung der möglichen Fehler geben.

Es wurden eine Reihe von Backup-Filtern der Kampagnen Hyytiälä 2001 und 2003 sowie Jülich 2002 sowohl in Bezug auf den Gehalt von Terpen-Oxidationsprodukten als auch den Gehalt an OC und EC (nicht Hyytiälä 2001) untersucht. Abbildung 6-6 zeigt die Mengen von OC auf Front- und Backup-Filter. Die Menge des OC auf dem Backup-Filter kann bis zu fast 90% der Menge des Front- Filters ausmachen, wenn die absolute Menge des OC gering ist. Bei anderen Proben ist das Verhältnis des OC-Gehalts von Backup-Filter und Front-Filter klein. Die maximale Menge an OC, die der Filter aus der Gasphase adsorbieren kann, hängt von seiner Oberfläche (Beschaffenheit und Größe), der Konzentration an gasförmigen Stoffen in der Gasphase sowie der Temperatur ab und kann ähnlich der Gas-Partikel-Verteilung beschrieben werden (McDow 1999). Da die Adsorption von flüchtigen Verbindungen nach einer gewissen Zeit im Gleichgewicht ist, kann eine Probenahme über einen langen Zeitraum diese Artefaktbildung minimieren, besonders wenn die Menge an organischem Aerosol groß ist.

In Abbildung 6-7 und 6-8 sind die Mengen von Pinonsäure und Pinsäure auf Front und Backup-Filter gegenübergestellt. Für größere Mengen an Substanz sind die prozentualen Fehler gering. Die größten möglichen Artefakte sind für die Proben aus Jülich (2002) zu erkennen und für Proben aus Hyytiälä (2003) mit besonders geringer Menge an Pinonsäure auf den Front-Filtern. Die mittleren prozentualen Anteile der Backup-Filter im Vergleich zu den Front-Filtern sind noch einmal in Tabelle 6-4 zusammengestellt.

Tabelle 6.4: Mittlerer prozentualer Anteil der Substanzmenge auf dem Backup-Filter in bezug auf den Front-Filter.

	Anzahl der Backup-Filter	% Substanzmenge auf Backup-Filter		
		Norpinsäure	Pinsäure	Pinonsäure
Hyytiälä 2001	3	7,4	7,6	19
Jülich 2002	5	-	26	45
Hyytiälä 2003	7	7,8	5,5	21

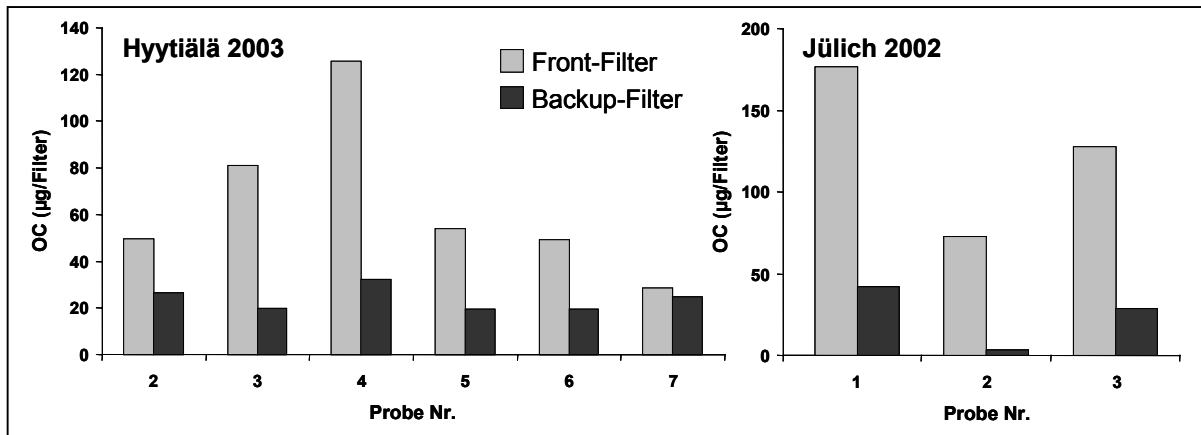


Abbildung 6-6: Vergleich der Mengen von organischem Kohlenstoff auf Front- und Backup-Filtern während verschiedener Kampagnen zur Beurteilung des Einflusses von Probenahme-artefakten.

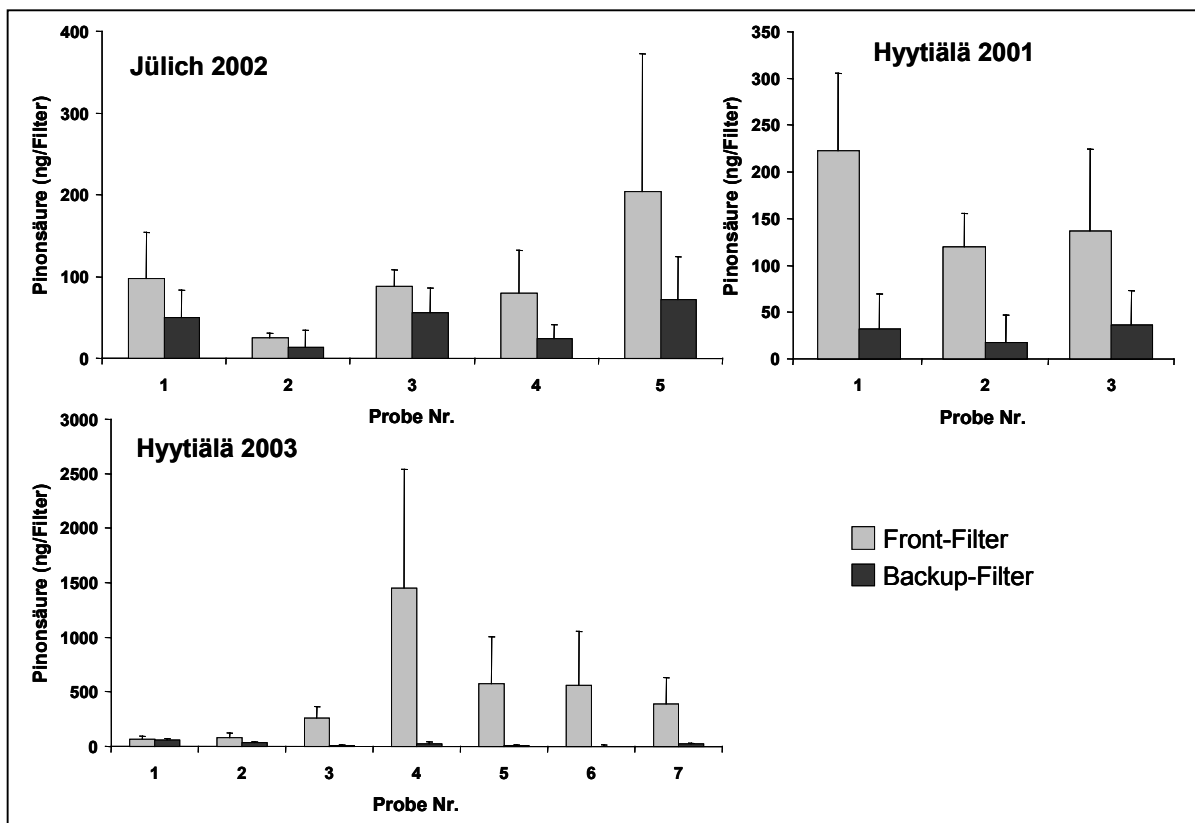


Abbildung 6-7: Vergleich der Mengen von Pinonsäure auf Front- und Backup-Filtern während verschiedener Kampagnen zur Beurteilung des Einflusses von Probenahme-artefakten.

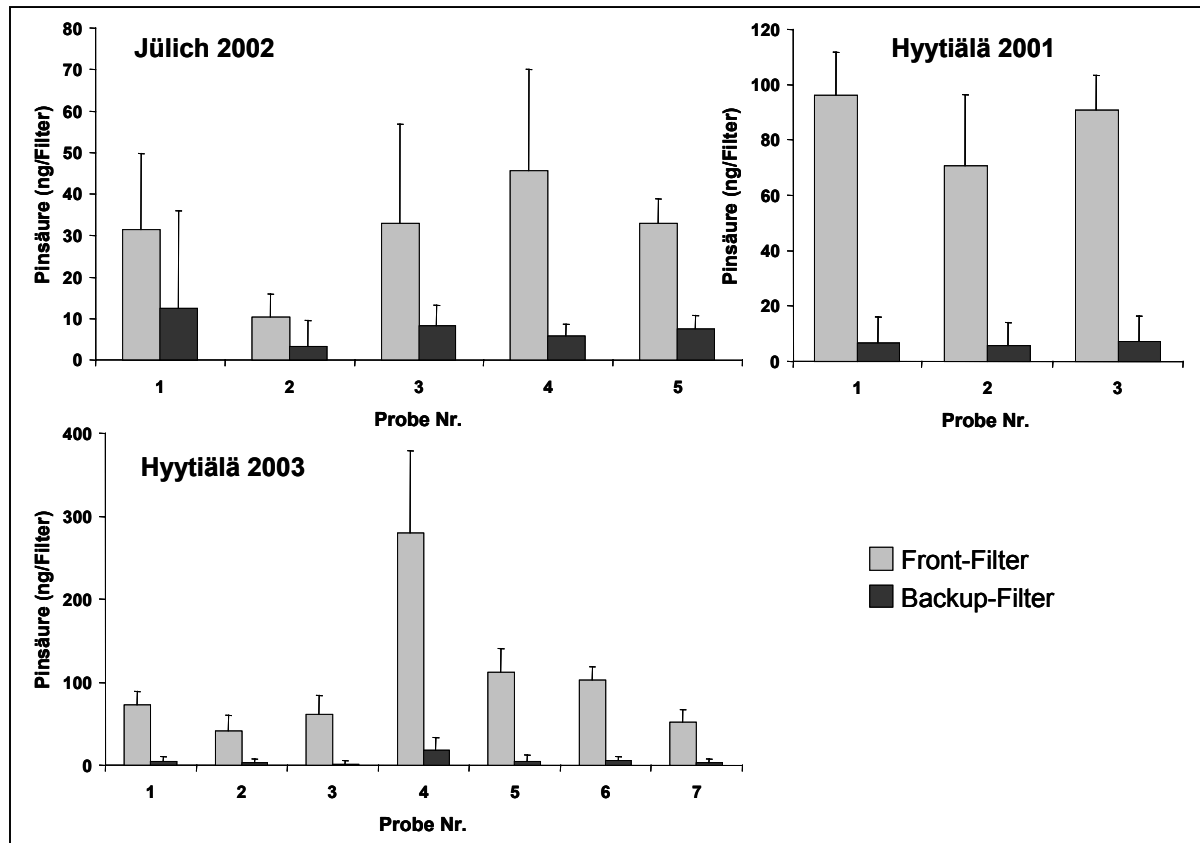


Abbildung 6-8: Vergleich der Mengen von Pinsäure auf Front- und Backup-Filtern während verschiedener Kampagnen zur Beurteilung des Einflusses von Probenahmeartefakten.

Schätzungen für die mögliche Größenordnung der Artefaktbildung liegen bei -80% für negative Artefakte durch Verdampfung und +50% bis +100% für positive Artefakte durch Adsorption (Eatough et al. 1990; Turpin et al. 1994; Turpin et al. 2000; Mader et al. 2003). Die hier gewonnenen Ergebnisse lassen ebenso auf eine Artefaktbildung schließen, die besonders bei geringen Mengen an OC relativ große Werte annehmen können. Die Artefaktbildung wirkt sich auf die gemessenen Einzelkomponenten weniger stark aus, obwohl auch hier in Einzelfällen bei kleinen Mengen große Artefakte möglich sind. Dies ist besonders bei der im Verhältnis zur Pinsäure flüchtigeren Pinonsäure der Fall. Wie schon erwähnt kann hier nicht entschieden werden, ob positive oder negative Artefakte vorherrschen. Während der Sammlerperioden können Änderungen der Umgebung, wie Temperaturwechsel oder eine Veränderung der Gasphasenkonzentration der Analyten auftreten, die wiederum eine Änderung der Artefaktbildung bewirken können.

7 Ergebnisse der Feldmessungen

7.1 Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Realproben

7.1.1 Melpitz Frühjahr 2001

In den Proben dieser Kampagne wurden nur Pinsäure, Pinonsäure und Norpinsäure quantifiziert, da die Entwicklung der Methode noch nicht vollständig abgeschlossen war, Abbildung 7-1 zeigt die Ergebnisse (vergleiche auch Tabelle X für Zahlenwerte und Messunsicherheit). Die Summe der quantifizierten Produkte lag zwischen 2,3 und 109 ng/m³. Pinsäure lag in Konzentrationen zwischen 0,8 und 18 ng/m³ und Pinonsäure zwischen 1,5 und 90 ng/m³ vor. Norpinsäure war häufig nicht detektierbar, gemessene Konzentrationen lagen zwischen 0,7 und 1,5 ng/m³. Der besonders starke Anstieg der Konzentrationen in der Nacht zum 3. Mai ist sehr auffällig. Er fällt in eine sehr warme Periode, die Periode vom 26.-29. April war deutlich kühler. Die Ausbildung einer niedrig liegenden Inversion während der Nacht zusammen mit einer erhöhten Emission von Terpenen der umliegenden Wälder könnte zu diesem starken Konzentrationsanstieg geführt haben.

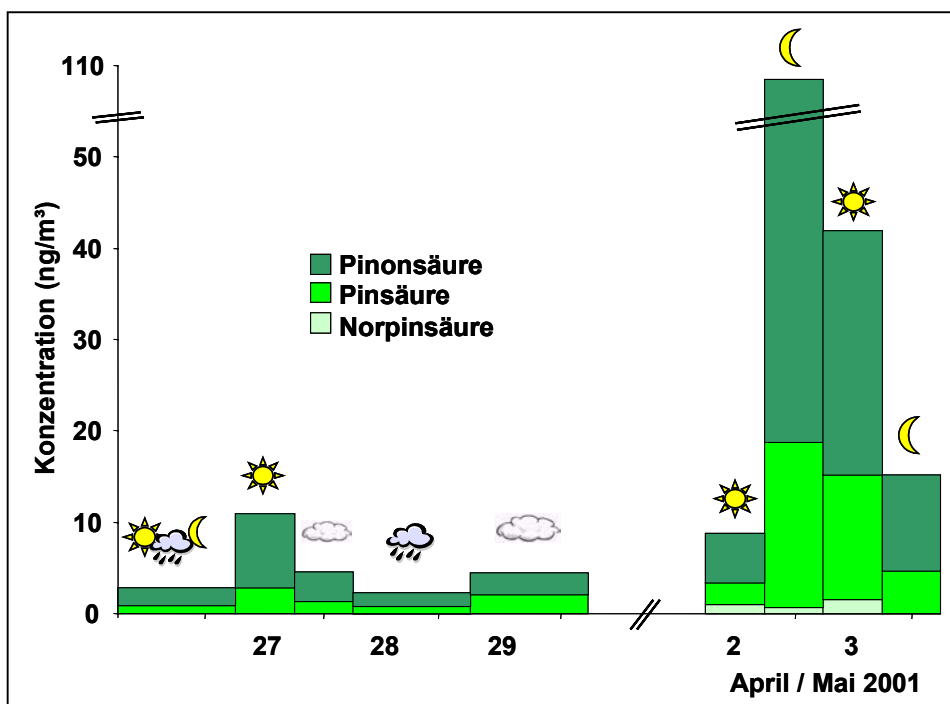


Abbildung 7-1: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Melpitz (bei Leipzig) im Frühjahr 2001.

7.1.2 Finnland Sommer 2001

Die HPLC/MS-Methode war zu diesem Zeitpunkt noch nicht für die Detektion des Norpinolsäurehalbacetals, der Norpinonsäure und der Ketolimononsäure geeignet. Caren-, Caron- und Sabinsäure konnten bestimmt werden. In Abbildung 7-2 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt (siehe auch Tabelle X). In der Nacht vom 8. zum 9. August 2001 führte der Ausfall der Pumpe zum Verlust der Probe. Die Summe der Konzentrationen aller quantifizierten Substanzen lag zwischen 2,8 und 28 ng/m³. Der Anteil der mit Standards quantifizierten α -Pinen Oxidationsprodukte lag zwischen 1,5 und 14 ng/m³ (zwischen 24% und 60% der Gesamtsumme). Zum ersten Mal wurde in diesen Proben der acidische Ester der Masse 232u gefunden. Die abgeschätzten Konzentrationen liegen zwischen 0,1 und 4 ng/m³ (2% und 29% der Gesamtsumme).

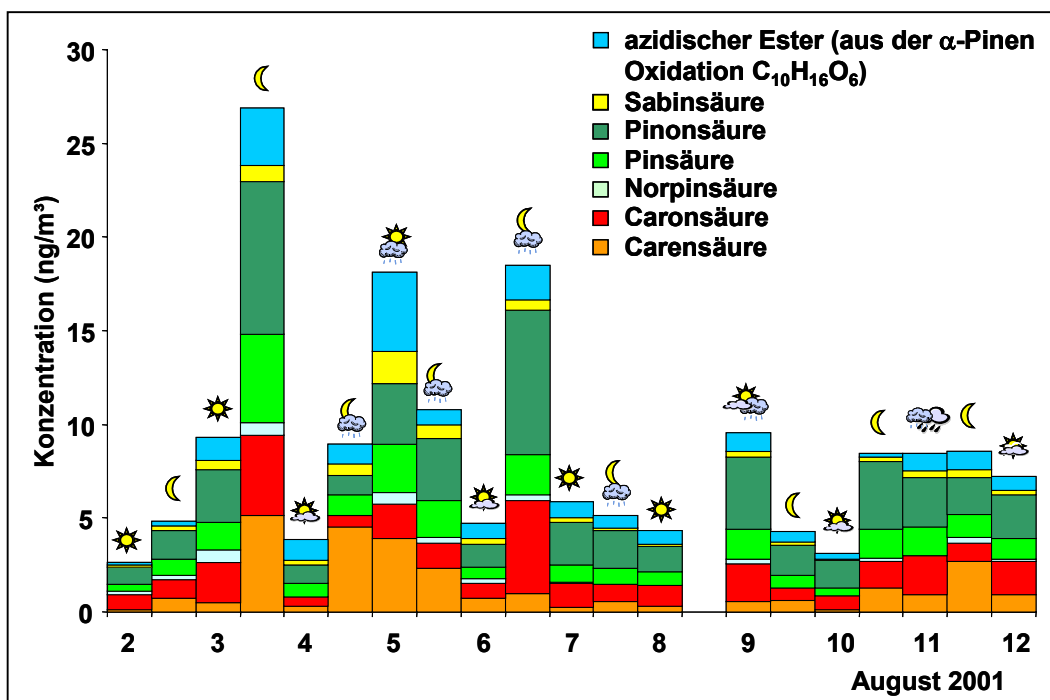


Abbildung 7-2: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Hyytiälä, Finnland im Sommer 2001.

7.1.3 Jülich Sommer 2002

Auch während dieser Messperiode war eine Quantifizierung des Norpinolsäurehalbacetals, der Norpinonsäure und der Ketolimononsäure noch nicht möglich. Norpinsäure lag stets unterhalb der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze. Pinsäure und Pinonsäure konnten während der gesamten Zeit detektiert werden, Caren-, Caron- und Sabinsäure lagen in wenigen Fällen unterhalb von Nachweis- oder Bestimmungsgrenze. Die Summe der durch Standards abgesicherten Substanzen Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure lag zwischen 1,5 und 9,4 ng/m³, die Summe aller Analyten zwischen etwa 2 und 15 ng/m³ (Abbildung 7-3).

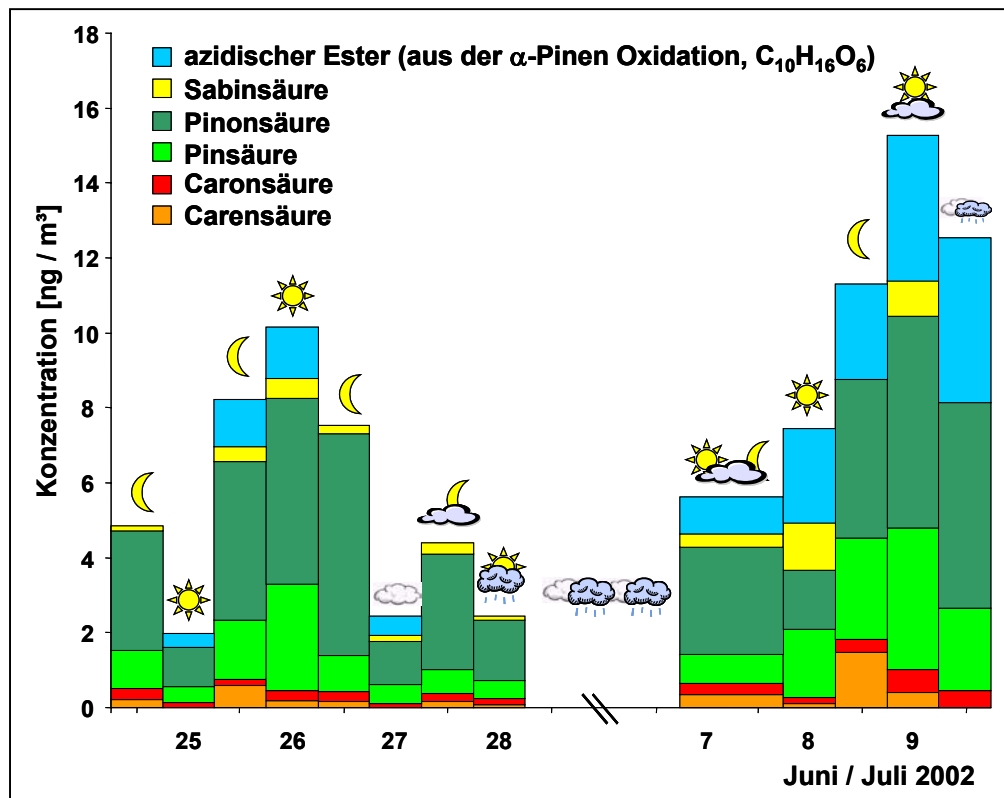


Abbildung 7-3: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Jülich (bei Aachen) im Sommer 2002.

7.1.4 Finnland Frühjahr 2003

Die inzwischen angepasste Methode war nun auch für die Messung des Norpinolsäurehalbacetals und der Norpinonsäure geeignet. Der spezielle MS/MS-Detektiionsmodus für Ketolimononsäure war noch nicht in die Methode implementiert. Interessanterweise lagen die Konzentrationen von Sabinsäure und dem acidischen Ester stets unter der Nachweis- oder Bestimmungsgrenze. Obwohl noch Schnee lag und die Temperaturen teilweise noch recht niedrig waren (nachts bis -15°C) fanden sich bemerkenswert hohe Konzentrationen an Terpen Oxidationsprodukten (Abbildung 7-4). Die Summe der Konzentrationen von Norpinsäure, Pinsäure und Pinonsäure lag zwischen 2,9 und 96 ng/m^3 , die Summe aller gemessenen Substanzen zwischen 3,5 und 130 ng/m^3 . Pinonsäure lieferte dabei den höchsten Beitrag (1 bis 74 ng/m^3).

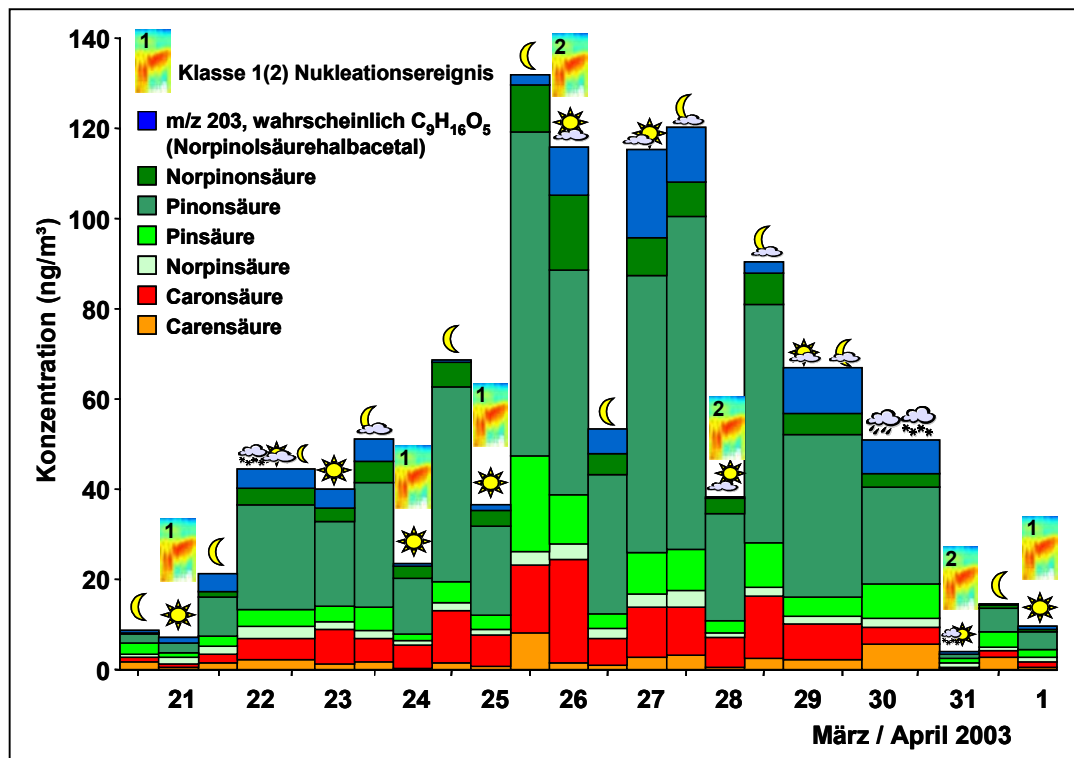


Abbildung 7-4: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Hyytiälä, Finnland im Frühjahr 2003.

7.1.5 Jülich Sommer 2003

In den im Sommer 2003 in Jülich gesammelten Aerosolproben konnten Norpinsäure, Pinsäure, Pinonsäure, Carensäure, Caronsäure, Sabinsäure, Ketolimononsäure und des weiteren der acidische Ester sowie das Norpinolsäurehalbacetal nachgewiesen und Quantifiziert werden. In einigen Fällen lagen die Konzentrationen für Carensäure, Sabinsäure, Ketolimononsäure und den acidischen Ester unterhalb von Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze. Norpinonsäure konnte nur in weniger als der Hälfte der Proben quantifiziert werden. Die Summe der mit Standards quantifizierten Substanzen lag zwischen etwa 4 und 96 ng/m³, die Summe aller gemessenen Terpen Oxidationsprodukte variierte zwischen 10 und 133 ng/m³ (Abbildung 7-5). Die Menge der auch im Jahr 2002 quantifizierten Produkte reichte von etwa 5 bis 110 ng/m³. Das ist erheblich mehr als im Jahr 2002 (2 bis 15 ng/m³), was mit biologischen bzw. meteorologischen Einflüssen zu erklären sein könnte. Der Sommer 2003 zeichnete sich durch lang anhaltende sehr warme und trockene Wetterperioden aus.

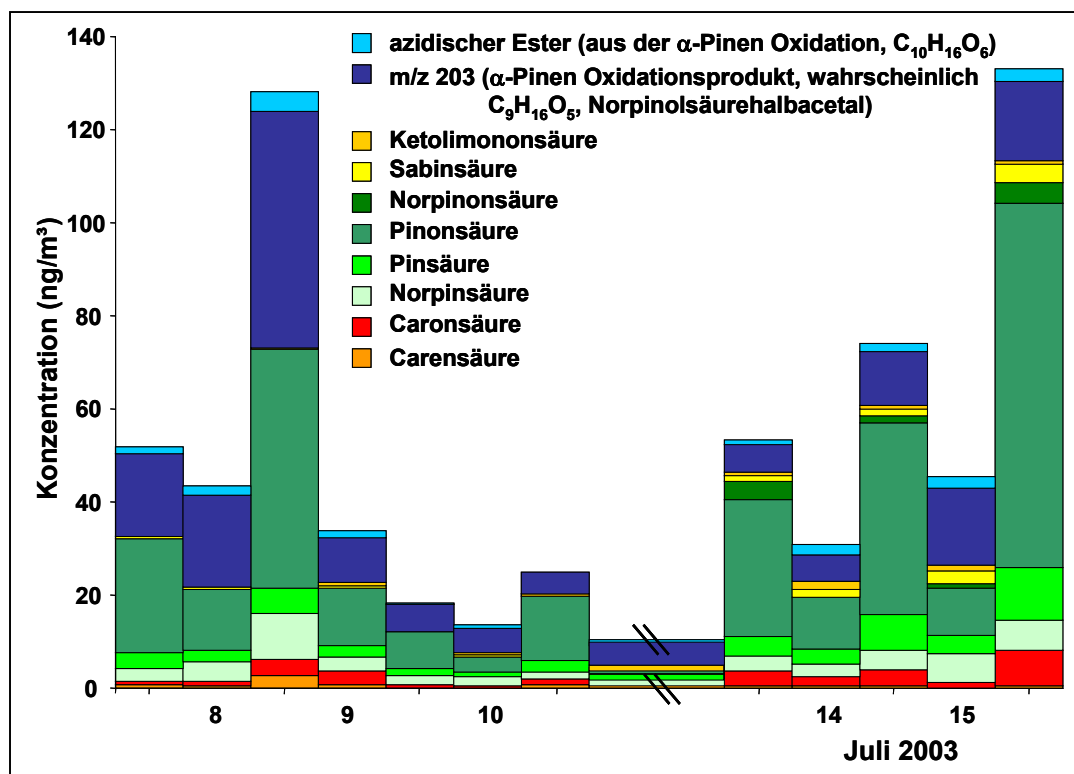


Abbildung 7-5: Konzentrationen von Terpen-Oxidationsprodukten in Jülich (bei Aachen) im Sommer 2003.

7.2 Ergebnisse der Bestimmung von organischem und elementarem Kohlenstoff

Die Messung des Gehalts an OC und EC wurde für Filterproben der Kampagnen Jülich 2002 und 2003 sowie Hyytiälä 2003 durchgeführt. Das Prinzip der Messung bedingt eine gewisse Überschätzung des Gehalts an EC besonders bei Proben mit hohem OC Gehalt. Dies ist durch Verkohlungsprozesse beim Erhitzen von schwerflüchtigen Substanzen in der Inertgasatmosphäre zu erklären (Schmid et al. 2001). Ziel der hier durchgeführten Messung von OC und EC ist die Abschätzung des Gehaltes an sekundärem organischen Aerosol. Dieser sekundäre Anteil kann nicht direkt gemessen werden. Zur Schätzung des sekundären OC wird davon ausgegangen, dass das Verhältnis von primärem OC und EC je nach Ort der Emission relativ konstant ist, da die Quellen für primären OC und EC diese in konstantem Verhältnis emittieren (Gray et al. 1986; Turpin et al. 1991). Dieses OC/EC-Verhältnis kann in Perioden ohne photochemische Aktivität gemessen werden (z. B. im Winter), da dann kein sekundärer OC gebildet wird. Das Verhältnis von OC und EC ist abhängig vom Ort und von der Meteorologie (Windrichtung). Oft wird das niedrigste gemessene OC/EC-Verhältnis als primäres Verhältnis angesehen. Die Problematik der hier durchgeführten Messungen ist der relativ kurze Zeitraum der Messungen, wodurch die Schätzung für das OC/EC-Verhältnis der primären Emissionen weniger genau wird. Die Menge an sekundärem organischen Kohlenstoff kann aus den Messdaten folgendermaßen bestimmt werden:

$$OC_{\text{sek}} = OC_{\text{total}} - OC_{\text{prim}} = OC_{\text{total}} - (EC \times (OC/EC)_{\text{prim}}) \quad (7.1)$$

mit OC_{sek} als sekundärem organischen Kohlenstoff, OC_{total} als gemessenem gesamten organischen Kohlenstoff, OC_{prim} als primärem organischen Kohlenstoff und $(OC/EC)_{\text{prim}}$ als Verhältnis von organischen und elementaren Kohlenstoff bei primären Emissionen.

Abbildung 7-6 zeigt Korrelationsplots von OC und EC während der verschiedenen Kampagnen. Die Gerade zeigt das jeweils niedrigste gemessene Verhältnis von OC und EC. Die jeweils niedrigsten Verhältnisse von OC und EC sind etwa 0,81 für Jülich 2002, 0,97 für Jülich 2003 und 0,98 für Hyytiälä 2003. Die Tage, an denen diese niedrigsten Werte gemessen wurden, fallen alle in Perioden mit wenig Sonnenschein und geringer Temperatur, was gut mit den vorausgesetzten Annahmen übereinstimmt. Für den Standort Jülich wurde zur Berechnung des sekundären Anteils des organischen Aerosols für beide Jahre das niedrige OC/EC-Verhältnis des Jahres 2002 gewählt, da sich die Quellen normalerweise nicht ändern. Da Hyytiälä in Finnland ein weniger von anthropogenen Quellen beeinflusster Standort ist, ist auch ein größerer Anteil an OC zu erwarten. Vergleiche mit der Literatur ergeben primäre OC/EC-Verhältnisse von 1,4 bis 2,4 (Gray et al. 1986; Turpin et al. 1991). Die kleineren OC/EC-Verhältnisse dieser Arbeit können von der Überschätzung des EC durch die Messmethode stammen. Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass der Gehalt an sekundärem OC wahrscheinlich unterschätzt wird, da die Abschätzung für das OC/EC-Verhältnis der primären Emissionen auf Messungen beruht, die während des Sommers durchgeführt wurden und somit wahrscheinlich immer ein gewisser Anteil an sekundärem OC im Aerosol vorhanden ist.

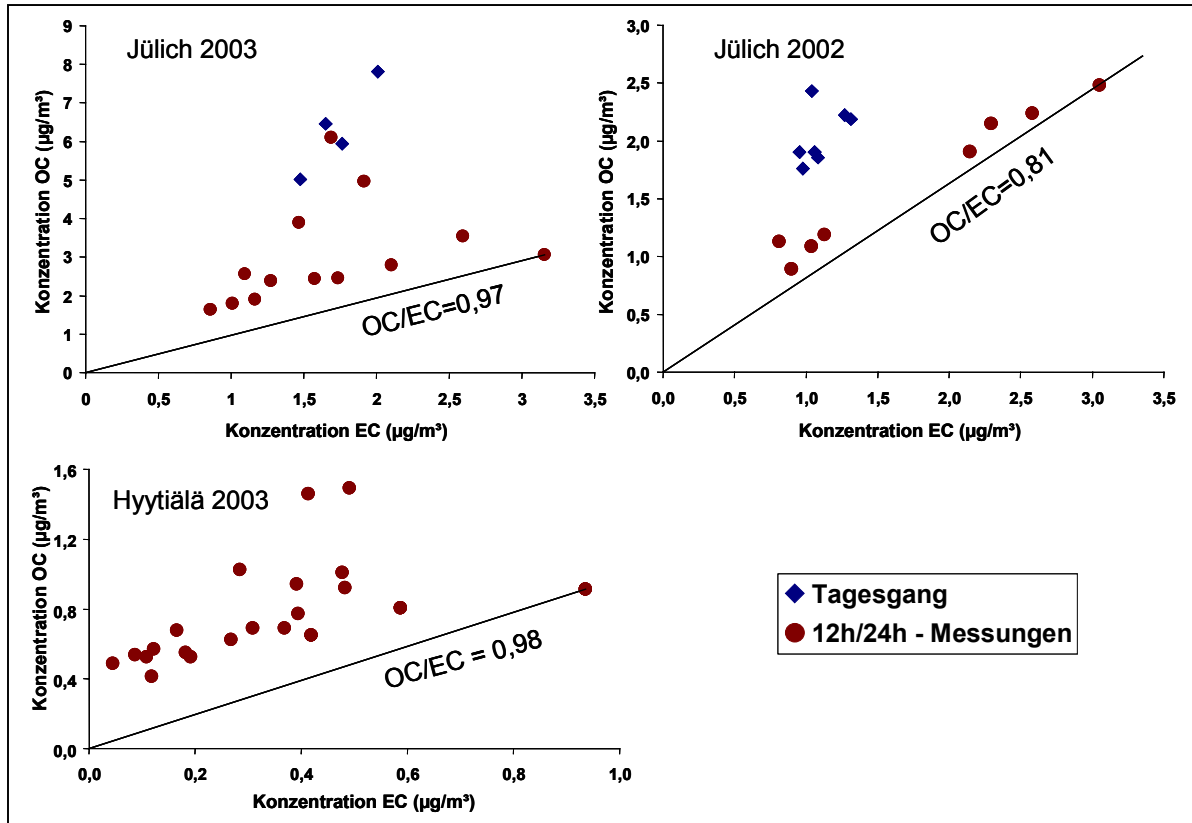


Abbildung 7-6: Korrelationsdiagramme der OC/EC-Messungen in Jülich 2002 + 2003 und Hyytiälä 2003.

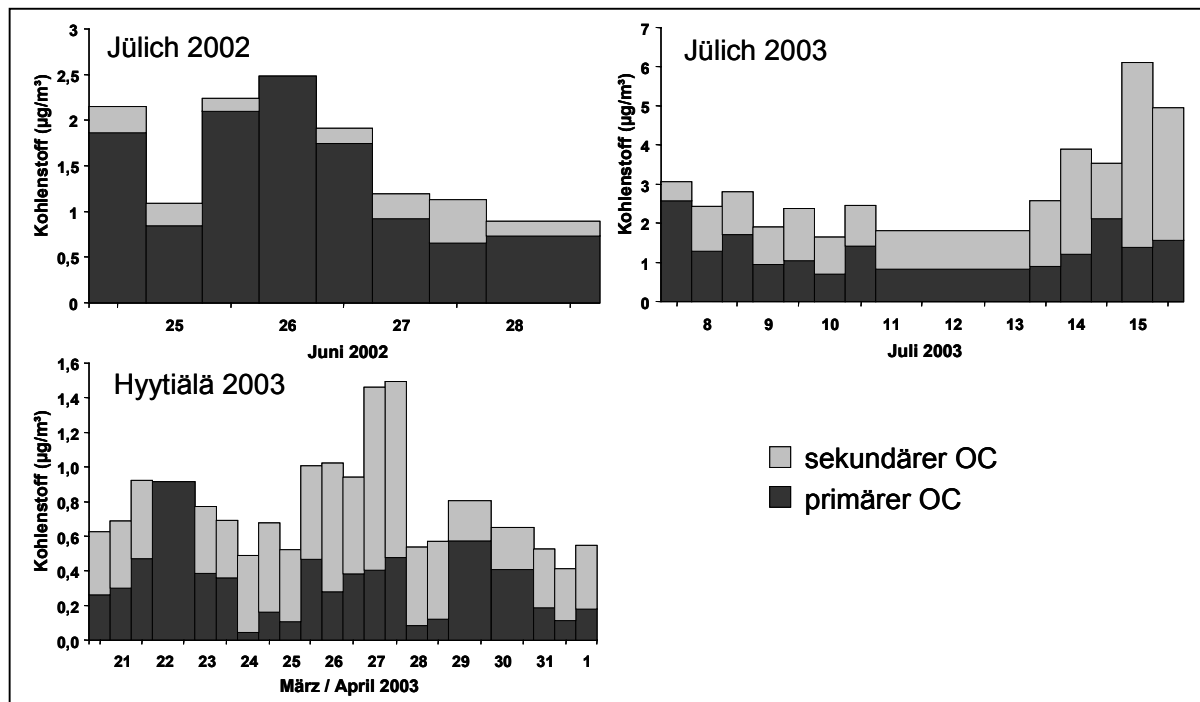


Abbildung 7-7: Primärer und sekundärer OC in Hyytiälä (Frühjahr 2003) und Jülich (Sommer 2002 und 2003)

Ein Vergleich der Absolutmengen für Jülich zeigt einen wesentlich höheren Anteil an OC während der Messungen 2003 gegenüber 2002 bei etwa gleichen EC-Anteilen. In Hyytiälä ist sowohl eine wesentlich geringere EC-Menge wie auch deutlich weniger OC zu erkennen. Dies ist durch den wenig anthropogen beeinflussten Standort zu erklären. Die aus den Messungen berechneten sekundären Anteile des organischen Kohlenstoffs sind in Tabelle 7-1 und im Anhang zusammengefasst. Um die absolute Masse des sekundären Anteils des organischen Aerosols zu erhalten, muss man diese Mengen mit einem Faktor multiplizieren, der den durchschnittlichen Massenanteil an Atomen wie Wasserstoff und Sauerstoff in den organischen Molekülen berücksichtigt. Dieser liegt bei etwa 1,4 bis 1,8 in anthropogen beeinflussten Gegenden und 1,9 bis 2,3 in nicht anthropogen beeinflussten Gegenden (Turpin und Lim 2001).

Tabelle 7-1: Mittelwerte von OC, EC und sekundärem OC sowie des Anteils aller jeweils quantifizierbaren Terpen Oxidationsprodukte am sekundären OC.

	Zeitraum	OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	EC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sek. OC ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	sek. OC (%)	Anteil Säuren am sek. OC (%)
Hyytiälä 2003	20.3.-1.4.	0,78	0,37	0,44	60	7,8
Jülich 2002	24.6.-28.6. + 8.7.	1,6	1,6	0,30	21	1,2
Jülich 2003	7.7.-15.7.	2,7	1,5	1,5	53	2,0

Die Mengen an sekundärem Kohlenstoff am Standort Jülich bewegen sich zwischen 0 und $1,6\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0-65%) im Jahr 2002 sowie 0,5 und $4,7\mu\text{g}/\text{m}^3$ (16% – 77%) im Jahr 2003. In Finnland wurden deutlich geringere absolute Mengen an sekundärem OC gefunden, die Werte lagen zwischen 0 und $1,1\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0% - 72%), siehe auch Abbildung 7-7. Die Mengen an primärem und sekundärem OC können von Tag zu Tag deutlich variieren. Es ist zu beachten, dass diese Werte nicht in bezug auf eventuelle Artefakte korrigiert wurden. Tabelle 7-2 und 7-3 zeigen Beispiele von OC- und EC-Mittelwerten bzw. primärem und sekundärem OC in verschiedenen Regionen der Welt. Zwischen den Standorten sind deutliche Unterschiede erkennbar, in Küstenregionen von Korea (Gwangju) und Portugal (Areao) wurden nur $1,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ OC gefunden, während in dicht besiedelten Gebieten fast das zehnfache an OC gefunden werden kann (Azusa, USA). Der Beitrag von sekundärem OC kann ebenfalls große Unterschiede je nach Ort und Jahreszeit aufweisen (17% Birmingham, Winter; 68% Tabua, Sommer). Die in Hyytiälä und Jülich gemessenen Werte befinden sich also im Rahmen der bisher in der Literatur berichteten Größenordnungen. Die Menge des in Hyytiälä gefundenen OC passt gut in Gebiete mit sehr geringem menschlichen Einfluss. Während der Messungen ergaben sich auch immer wieder Wettersituationen, in denen polare Reinluft in die Region transportiert wurde. Die Menge an in Jülich 2002 gefundenem OC scheint relativ gering zu sein für anthropogen beeinflusste Gebiete. Wie schon erwähnt können sich in dieser Arbeit durch das Messprinzip des OC und EC Verschiebungen zugunsten des EC ergeben. 2003 wurde in Jülich erheblich mehr primärer und sekundärer OC gefunden. Dies ist vermutlich durch die lange Hitzeperiode im Sommer 2003 zu erklären.

Tabelle 7-2: OC- und EC-Mittelwerte in verschiedenen Regionen.

Ort	Zeitraum	OC _{tot} (µg/m ³)	EC (µg/m ³)	Quelle
Lennox, USA	Jul – Sep 1984	6,3	1,7	(Turpin et al. 1991)
Azusa, USA	Jul – Sep 1984	13,5	4,1	
Gwangju, Korea	Jul – Aug 2002	1,4	0,3	(He et al. 2004)
Beijing, China	Jul – Aug 2002	12,4	5,4	
Kosnan, Korea	1996 - 1997	3,3	0,3	(Lee und Kang 2001)
Abbotsfort, Kan.	5/94 – 2/95	2,1	0,9	(Brook und Dann 1999)

Tabelle 7-3: Mittelwerte von primärem und sekundärem OC in verschiedenen Regionen.

Ort	Zeitraum	prim. OC (µg/m ³)	sek. OC (µg/m ³)	sek. OC (%)	Quelle
Birmingham, UK (Stadt)	01/94	3,95	0,63	17	(Castro et al. 1999)
	05/93	1,65	3,10	65	
Tabua, Portugal (Wald)	07/94 + 08/96	1,61	4,07	68	
Areao, Portugal (Küste)	Sommer 93/94	0,38	0,56	56	
Areao, Portugal (Küste)	Winter 93/94	0,70	0,71	45	
Mira Loma, USA (Landwirtschaft / Verkehr)	10/01 – 01/02	6,2	4,2	40	(Na et al. 2004)

Die quantifizierten Produkte der Terpen-Oxidation können im Mittel bis zu 2% des sekundären Kohlenstoffs erklären, in Finnland sogar 7,8%, vergleiche Tabelle 7-1. An einzelnen Tagen steigt der Anteil der gemessenen Terpen-Oxidationsprodukte bis auf etwa 7% in Jülich (2003) und bis auf 18% in Hyytiälä. Interessanterweise ist der Beitrag der Terpen Oxidationsprodukte zum sekundären OC an Tagen mit geringer Konzentration an sekundärem OC am höchsten, obwohl die photochemische Aktivität dann eher als gering einzustufen ist (siehe Abbildung 7-8). Eventuell werden an Tagen mit hoher photochemischer Aktivität bevorzugt andere Produkte oder vermehrt Produkte anderer Vorläufersubstanzen gebildet. Eine vermehrte Oxidation von schwerer oxidierbaren Substanzen an solchen Tagen könnte eine Erklärung sein, ebenso wie eine verstärkte weitere Oxidation von primären Produkten. Eine Abschätzung des gesamten Beitrags der Terpen-Oxidationsprodukte zum sekundären OC wird später mit Hilfe von Markersubstanzen (Pinsäure) auf Basis von Aerosolabscheibebestimmungen in Simulationskammern durchgeführt.

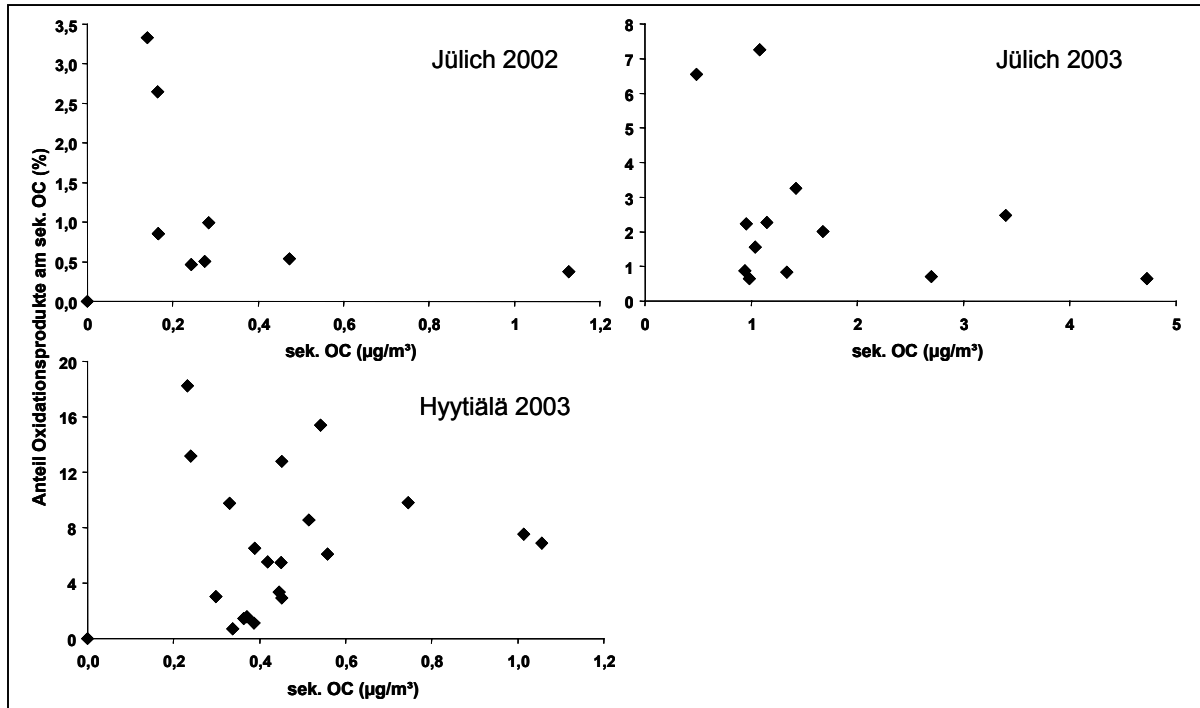


Abbildung 7-8: Auftragung von sekundärem OC und dem Anteil der Summe aller quantifizierten Terpen-Oxidationsprodukte am sekundären OC.

7.3 Zusammenfassung und Interpretation der Messergebnisse

Oxidationsprodukte von Terpenen waren an allen Standorten jederzeit messbar. Die Konzentrationen unterliegen großen zeitlichen Variationen innerhalb einer Messperiode. Ebenso sind große Unterschiede der mittleren Konzentrationen zwischen den Kampagnen sowohl in bezug auf den Zeitraum als auch den Standort zu erkennen. Meteorologische Parameter beeinflussen nicht nur Entstehung durch Oxidation, Gas-Partikel-Verteilung, Verweildauer und Transport der Oxidationsprodukte sondern auch die Quellstärke der Vorläufersubstanzen, also die Emissionen der Terpene durch Pflanzen. Emissionen von Terpenen durch Pflanzen werden durch Temperatur und Lichteinstrahlung gesteuert. In besonderen Stresssituationen kann die Emission von Terpenen durch Pflanzen erheblich von der Norm abweichen (Hitzestress, Ozonstress, Schädlinge, usw.).

Ein deutliches Beispiel für den Einfluss der Terpen-Quellen ist die Abwesenheit von Sabinsäure während der Kampagne im März und April 2003 in Hyytiälä. Zu dieser Zeit kamen nur Nadelbäume als Terpen emittierende Spezies in Frage, da Laubbäume noch unbelaubt waren und der Boden immer noch größtenteils schneebedeckt war. Sabinen als Vorläufersubstanz für Sabinsäure wird aber vorwiegend von Laubbäumen emittiert, besonders von Buche und Birke. Während der Kampagne im August 2001 konnte Sabinsäure nachgewiesen werden, da Birken als Quellen für Sabinen zur Verfügung standen. Messungen von Monoterpenen in Hyytiälä ergeben ein Maximum der Sabinenkonzentration im Juli/August (Hakola et al. 1998; Hakola et al. 2003). Sabinsäure kann also als Markersubstanz für die Emission von (bestimmten) Laubbäumen benutzt werden.

Überraschend waren die teilweise hohen Konzentrationen von Terpen Oxidationsprodukten in Hyytiälä im Frühjahr 2003. Die Verhältnisse waren noch winterlich, nachts teilweise strenger Frost, tagsüber teilweise nur wenig über 0°C, zeitweise Neuschnee. An einigen Tagen wurden tagsüber bei Sonnenschein aber auch Temperaturen über 10°C erreicht. Die Konzentrationen an Terpenen liegen zu dieser Zeit bei etwa 100 pptv. Das Produkt aus Terpen- und Ozonkonzentration hat im März ein (kleines) Maximum, welches aber noch unter dem Maximum des Sommers liegt. Die Bildungsrate von 3nm-Partikeln sind in dieser Zeit jedoch über das gesamte Jahr gesehen am größten (Kulmala et al. 2004b). Eine Erklärung für die hohen Konzentrationen in der Partikelphase trotz der relativ niedrigen Vorläuferkonzentrationen könne die niedrige Temperatur geben. Die Gas-Partikel-Verteilung wird dadurch in Richtung Partikelphase verschoben. Ebenso auffällig ist der Unterschied der Konzentrationen der Kampagnen Jülich 2002 und 2003. Dies geht einher mit einer deutlichen Zunahme an organischem Kohlenstoff, bzw. sekundärem organischen Kohlenstoff.

8 Abschätzung des biogenen SOA-Anteils aus Messungen von Terpen Oxidationsprodukten

Durch die Messung einer einzelnen Aerosolkomponente kann theoretisch der gesamte Anteil des SOA abgeschätzt werden, der durch die gleiche Vorläufersubstanz erzeugt wird (siehe nächster Abschnitt). Wenn man zum Beispiel den Gehalt an Pinsäure und die Konzentration des organischen Anteils der Aerosolpartikel kennt, kann man den gesamten SOA-Anteil errechnen, der durch α - und β -Pinen erzeugt wird. Dazu sind einige Voraussetzungen nötig:

1. Die Ausbeute an den einzelnen Produkten bei der Oxidation der Vorläufersubstanz muss bekannt sein, und zwar die gesamte Ausbeute von Gas- und Partikelphase.
2. Bei verschiedenen Oxidantien (OH, O₃) muss der relative Anteil der jeweiligen Reaktion am Abbau der Vorläufersubstanz bekannt sein.
3. Die Verteilung der Produkte inkl. der Markersubstanz zwischen Gas- und Partikelphase muss bekannt sein.

Punkt 1 wird durch die Literatur nur in punkto Ozonolyse durch eine Arbeit in zufriedenstellender Weise abgedeckt (Yu et al. 1999a). Andere Arbeiten kümmern sich entweder nicht um die einzelnen Molekülspezies, sondern geben nur Gesamtausbeuten an und modellieren die Aerosolentstehung durch Modelle mit abstrakten Produkten und Ausbeuten. Dies sind sog. 1-Produkt oder 2-Produkt Modelle (Odum et al. 1996; Hoffmann et al. 1997; Cocker et al. 2001; Sheehan und Bowman 2001; Takekawa et al. 2003). Andere Autoren geben nur Ausbeuten konkreter Produkte in der Partikelphase an, aber leider ohne Parameter zu bestimmen oder anzugeben, durch die eine Abschätzung der Gesamtausbeute durch die Berechnung der Gas- Partikelverteilung möglich wäre (z. B. Temperatur, organische Aerosolmasse) (Koch et al. 2000; Winterhalter et al. 2003). Für die OH-induzierte Oxidation (Larsen et al. 2001; Winterhalter et al. 2003) gibt es bisher keine Arbeit, die vollständige Angaben liefert.

Punkt 2 ist durch verschiedene Studien relativ gut abgedeckt. Es sind sowohl Geschwindigkeitskonstanten zugänglich (Calvert et al. 2000) als auch mittlere Konzentrationen an Oxidantien sowohl in der Literatur (Atkinson und Arey 2003), als auch durch Messdaten an den jeweiligen Orten der Probenahme. Der relative Anteil der jeweiligen Oxidationsreaktion, die zu den Produkten führt, kann so errechnet werden.

Punkt 3 steht auf der selben Datenbasis wie Punkt 1. Verteilungskoeffizienten für individuelle Produkte der Terpen Oxidation sind nur von Yu et al. erhältlich. Weiterhin besteht eine relativ große Unsicherheit in Bezug auf Dampfdrücke, Siedetemperaturen und Verdampfungsenthalpien, die für eine Errechnung der Verteilung von Substanzen zwischen Gas- und Partikelphase notwendig sind. Eine weitere Unbekannte stellen Sekundärreaktionen der gasförmigen Komponenten und Alterungsprozesse im Aerosol dar. Durch diese könnten sich Produktverteilungen im Laufe der Zeit verschieben.

Der Ansatz zur Berechnung des SOA-Anteils anhand von Markersubstanzen geht daher von den Messungen von Yu et al. aus, unter Zuhilfenahme der von Odum entwickelten Gas-Partikel-Verteilungsmethode. Eine weitere Problematik stellt die Abschätzung der Masse des organischen Aerosols dar. Aus den OC-Messungen muss die Masse der organischen Verbindungen durch einen Faktor abgeschätzt werden. Dieser beträgt je nach Aerosoltyp 1,4 bis 2,4. Hier wurde ein Wert von 2 angenommen, was relativ gut mit dem Kohlenstoffgehalt

der sauren Terpen-Oxidationsprodukte übereinstimmt (Pinsäure 58%C, Norpinsäure 56%C, Pinonsäure 65%C und m/z 231 52%C). Erstaunlicherweise ist die Tracermethode (die hier verwendete Methode) gegenüber der organischen Aerosolmasse (M_0) relativ unempfindlich, was im nächsten Abschnitt gezeigt wird.

8.1 Berechnung des biogenen SOA-Anteils aus der Terpen Oxidation mittels Markersubstanzen

Der hier verwendete Ansatz geht von der Gas-Partikel-Verteilung nach Odum et al. 1996 und den experimentellen Ergebnissen von Yu et al. 1999 aus. Ausgehend von der Formel für den Verteilungskoeffizienten wird durch Umformen ein Ausdruck zur Berechnung der Substanz i in der Aerosolphase erhalten.

$$K_{om,i} = \frac{c_{i,aer}}{c_{i,gas} M_0} \quad (8.1)$$

mit $c_{i,ges} = c_{i,aer} + c_{i,gas} \Rightarrow c_{i,gas} = c_{i,ges} - c_{i,aer}$ (8.2)

ergibt sich durch Einsetzen und Umformen

$$c_{i,aer} = \frac{c_{i,ges} K_{om,i} M_0}{K_{om,i} M_0 + 1} \quad (8.3)$$

Die Unbekannte $c_{i,ges}$ kann erhalten werden, wenn man zugrunde legt, dass alle Produkte aus einer gewissen Konzentration Kohlenwasserstoff, nämlich [HC], durch Oxidation erzeugt wurden. Unter Zuhilfenahme der Ausbeute J_i (stöchiometrischer Faktor, vgl. Gleichung 1.4) und Molmasse \bar{M}_i für das Produkt i erhält man

$$c_{i,ges} = [HC] J_i \bar{M}_i \quad (8.4)$$

Diese Konzentration [HC] kann aus der Gesamtkonzentration ($c_{ges,T}$) der Markersubstanz (englisch *Tracer*) in Gas- und Partikelphase, ihrer Molmasse (\bar{M}_T) und molaren Ausbeute bei der Oxidation (J_T) errechnet werden, die Gesamtkonzentration wiederum aus der gemessenen Konzentration der Markersubstanz in der Aerosolphase ($c_{aer,T}$).

$$[HC] = \frac{c_{ges,T}}{\bar{M}_T J_T} \quad (8.5)$$

$$c_{ges,T} = \frac{c_{aer,T} (K_{om,T} M_0 + 1)}{K_{om,T} M_0} \quad (8.6)$$

Gleichung 8.6 kann analog Gleichung 8.3 erhalten werden. Die Kombination dieser drei Gleichungen mit Gleichung 8.3 ergibt für die Konzentration der Substanz i in der Aerosolphase

$$c_{i,aer} = \frac{J_i \bar{M}_i}{J_T \bar{M}_T} \cdot \frac{K_{om,i}}{K_{om,T}} \cdot c_{aer,T} \cdot \frac{K_{om,T} M_0 + 1}{K_{om,i} M_0 + 1} \quad (8.7)$$

Die Verteilungskoeffizienten sind Temperaturabhängig. Man kann einen experimentell bei der Temperatur T^* (absolute Temperatur in K) bestimmten Verteilungskoeffizienten K_i^* auf eine andere Temperatur T umrechnen, indem man die Clausius-Clapeyronische Gleichung verwendet (Atkins 1990; Sheehan und Bowman 2001; Takekawa et al. 2003). Man erhält für den Verteilungskoeffizienten $K_i(T)$

$$K_i(T) = K_i^* \cdot \frac{T}{T^*} \cdot e^{\frac{\Delta H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)} \quad (8.8)$$

R ist die allgemeine Gaskonstante. Die notwendigen Verdampfungsenthalpien (ΔH_i) können nach Gleichung 8-13 geschätzt werden. Yu et al. liefern neben den errechneten Verteilungskoeffizienten Schätzungen für die Siedetemperaturen und Dampfdrücke (Tabelle 8-1). Alle diese Parameter sind nur sehr schwierig genau bestimmbar. Über die Richtigkeit bzw. Anwendbarkeit dieser Daten gibt es daher immer noch Diskussionen bzw. andere Schätzungen (Cocker et al. 2001; Takekawa et al. 2003).

Tabelle 8-1: Siedetemperatur, Dampfdruck und Gleichgewichtskonzentration über der kondensierten Phase für einige Substanzen im Zustand der unterkühlten Flüssigkeit (Yu et al. 1999b).

Substanz	T_b (K)	Dampfdruck / mm Hg	Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase (ppmv)
Hydroxypinonsäure	606	$1,9 \times 10^{-5}$	0,048
Pinsäure	601	$5,1 \times 10^{-5}$	0,067
Hydroxypinonaldehyd	577	$2,4 \times 10^{-4}$	0,32
Pinonsäure	572	$3,4 \times 10^{-4}$	0,45
Norpinonsäure	558	$8,4 \times 10^{-4}$	1,1
Hydroxypinaketon	542	$2,2 \times 10^{-3}$	2,9
Pinonaldehyd	530	$4,4 \times 10^{-2}$	58
3-Oxopinaketon	521	$6,9 \times 10^{-2}$	91
Nopinon	482	$4,7 \times 10^{-1}$	620

Ein weiterer kritischer Parameter in Gleichung 8.7 ist die Ausbeute der jeweiligen Molekülspezies J_i . Veränderungen wirken sich direkt proportional auf die Aerosolkonzentration der Komponente i aus. Ebenso ist die Ausbeute für die Markersubstanz J_T kritisch. Sie verhält sich zu c_i reziprok. Messfehler der Aerosolkonzentration der Markersubstanz wirken sich proportional auf c_i aus.

Interessant ist das Verhalten der Gleichung für Veränderungen von M_0 . Man kann den letzten Teil der Gleichung noch etwas umformen, um das Verhalten für M_0 gegen unendlich und null zu untersuchen.

$$\frac{K_{om,T} M_0 + 1}{K_{om,i} M_0 + 1} = \frac{K_{om,T} + \frac{1}{M_0}}{K_{om,i} + \frac{1}{M_0}} = F(M_0) \quad (8.9)$$

Man sieht, dass $F(M_0)$ für $M_0 \rightarrow 0$ gegen 1 geht, für $M \rightarrow \infty$ gegen das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten, siehe Abbildung 8-1. Das Verhalten von Gleichung 8.7 bei Werten von M_0 in Bereichen, die für die Atmosphäre wichtig sind, zeigt Abbildung 8-2. Hier sind K -Werte verwendet worden, die bei den realen Messungen bzw. Rechnungen auftreten. Für Substanzen mit ähnlichen K -Werten hat M_0 innerhalb der atmosphärischen Bandbreite kaum eine Auswirkung, wie z.B. Hydroxy-pinonaldehyd ($K_{om}=0,02\text{m}^3/\mu\text{g}$) oder Hydroxy-pinonsäure ($K_{om}=0,04\text{m}^3/\mu\text{g}$) mit Pinsäure als Marker ($K_{om}=0,03\text{m}^3/\mu\text{g}$). Ist der Verteilungskoeffizient gleich, hat M_0 gar keine Auswirkung.

Substanzen mit sehr kleinen K -Werten, wie Pinonaldehyd ($K_{om}=0,0012\text{m}^3/\mu\text{g}$), sind zwar stärker von M_0 abhängig, dies fällt jedoch aufgrund ihres kleinen Beitrags zum Aerosol kaum ins Gewicht. Substanzen, deren Verteilungskoeffizient wesentlich größer ($K_{om}=0,1\text{m}^3/\mu\text{g}$ oder $K_{om}=1\text{m}^3/\mu\text{g}$) ist als der der Markersubstanz (also potentiell schwerflüchtige Substanzen) zeigen eine starke Abhängigkeit von M_0 . Ist deren Ausbeute bei der Oxidation der Vorläufersubstanz groß, kann eine ungenaue Bestimmung von M_0 auch zu relativ großen Fehlern des berechneten SOA führen. Ist deren Ausbeute aber gering, so ist der zu erwartende Fehler für die Berechnung des SOA ebenfalls klein. Die schon diskutierten Dimere oder Polymere wären solche schwerflüchtigen Spezies mit großen K_{om} -Werten. Solche Substanzen sind allerdings im realen troposphärischen Aerosol noch nicht nachgewiesen worden. Die hier erwähnten Moleküle mit m/z 203 (Norpinolsäurehalbacetal) und m/z 231 (acidischer Perester) haben vermutlich Dampfdrücke, die vergleichbar sind mit denen der bekannten schwerflüchtigen Oxidationsprodukte, wie Hydroxy-pinonsäure.

Die Gesamtmenge des SOA eines Terpens ($c_{SOA, Terpen, j}$) erhält man, wenn man über die Aerosolkonzentrationen aller Produkte eines Terpens ($c_{aer, i}$) summiert. Die Menge des SOA aller Terpene ($c_{SOA, Terpene, gesamt}$) erhält man, indem man schließlich über die Konzentrationen des SOA jedes einzelnen Terpens summiert.

$$c_{SOA, Terpen, j} = \sum_i c_{aer, i} \quad (8.10)$$

$$c_{SOA, Terpene, gesamt} = \sum_j c_{SOA, Terpen, j} \quad (8.11)$$

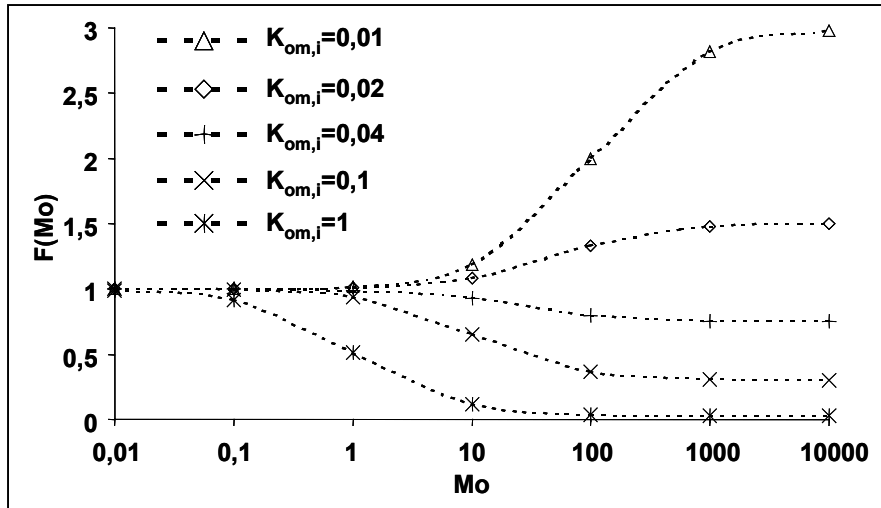


Abbildung 8-1: Auftragung des Funktionswertes von $F(M_0) = (K_{om,T}M_0+1)/(K_{om,i}M_0+1)$ gegen M_0 bei konstantem $K_{om,T}$ von $0,03\text{m}^3/\mu\text{g}$ (entspricht Pinsäure) und verschiedenen $K_{om,i}$ über einen sehr großen Bereich von M_0 (logarithmische Skalierung). Der Grenzwert von $F(M_0)$ für M_0 gegen unendlich entspricht dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten.

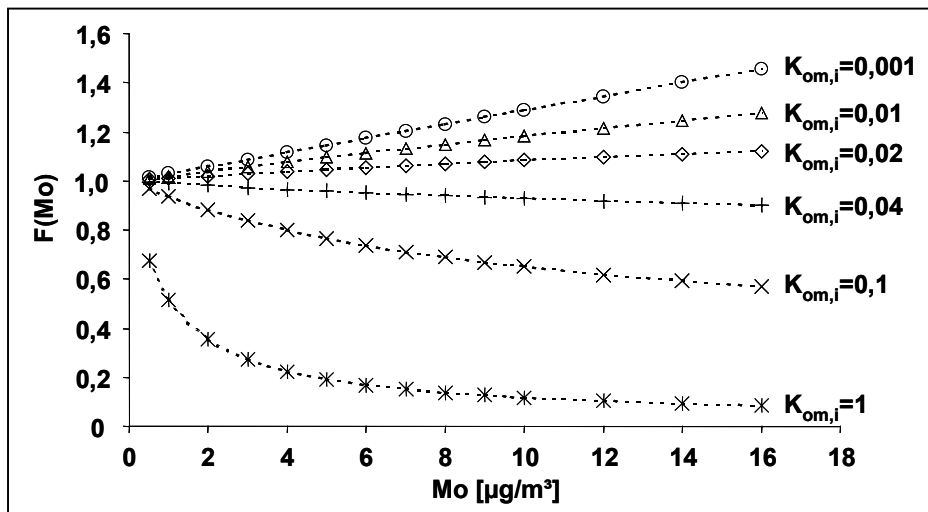


Abbildung 8-2: Auftragung des Funktionswertes von $F(M_0) = (K_{om,T}M_0+1)/(K_{om,i}M_0+1)$ gegen M_0 bei konstantem $K_{om,T}$ von $0,03\text{m}^3/\mu\text{g}$ (entspricht Pinsäure) und verschiedenen $K_{om,i}$. Die Skala von M_0 deckt hierbei atmosphärisch relevante Konzentrationen ab.

8.2 Parameter zur Berechnung des biogenen SOA

Die Berechnung des SOA aus der Oxidation der Terpene erfolgte mit Gleichung 8.7 anhand der Daten in Tabelle 8-2 und 8-3 sowie der gemessenen Konzentrationen an Markersubstanzen (Pinsäure bzw. Pinonsäure, Carensäure bzw. Caronsäure und Sabinsäure) und den Ergebnissen der OC-Bestimmung unter Verwendung des Faktor zwei für die Errechnung der Masse an organischem Aerosol aus den OC-Daten. Die Temperaturdaten

wurden von Projektpartnern aufgezeichnet und zur Berechnung des Verteilungskoeffizienten nach Gleichung 10 verwendet. Es wurde das Temperaturmittel über den 12/24h Probenahmezeitraum gebildet.

Tabelle 8-2: Produkte der α -Pinen und 3-Caren Ozonolyse, ihre Gas-Partikel Verteilungskoeffizienten K_{om} ($m^3/\mu g$) und Stöchiometriefaktoren J_i (molare Ausbeute, Mittelwerte aller Experimente) (Yu et al. 1999a).

α -Pinen / O_3			3-Caren / O_3		
Produkt	$K_{om,i}$	J_i	Produkt	$K_{om,i}$	J_i
Pinsäure	0,028±0,001	0,05	Carensäure	0,033	0,019
Hydroxypinonaldehyd	0,019±0,013	0,056	Hydroxycaronaldehyd	0,001	0,032
Pinonsäure	0,030±0,005	0,042	Caronsäure	0,009	0,042
Norpinonsäure und Isomere	0,013±0,005	0,09	Norcaronsäure	0,0047	0,023
Pinonaldehyd	0,0012±0,0003	0,12	Caronaldehyd	0,0014	0,085
Hydroxypinonsäure	0,040±0,01	0,027	Hydroxycaronsäure	0,0231	0,012

Tabelle 8-3: Produkte der β -Pinen und Sabinen Ozonolyse, ihre Gas-Partikel Verteilungskoeffizienten K_{om} ($m^3/\mu g$) und Stöchiometriefaktoren J_i (molare Ausbeute, Mittelwerte aller Experimente) (Yu et al. 1999a).

β -Pinen / O_3			Sabinen / O_3		
Produkt	$K_{om,i}$	J_i	Produkt	$K_{om,i}$	J_i
Pinsäure	0,035±0,009	0,0315	Sabinsäure	0,027	0,012
Hydroxypinaketon	0,0091±0,0054	0,082	Hydroxysabinaketon	0,0037	0,07
Norpinonsäure und Isomere	0,014±0,001	0,112	Norsabinonsäure und Isomere	0,018	0,047
3-Oxopinaketon	0,001±0,0005	0,048	3-Oxosabinaketon	0,0012	0,0051
Hydroxypinonsäure	0,066±0,026	0,01	Sabinaketon	0,00053	0,466
Hydroxynorpinonsäure	0,016±0,009	0,004			
Pinonsäure	0,030±0,005	0,0063			

Problematisch sind die fehlenden bzw. widersprüchlichen Daten in bezug auf die Ausbeuten der OH-Reaktion. Larsen et al. (Larsen et al. 2001) fanden wesentlich höhere Ausbeuten der Ketocarbonsäuren gegenüber den Dicarbonsäuren bei der OH-induzierten Oxidation von α -Pinen (Pinon- gegenüber Pinsäure), 3-Caren (Caron- gegenüber Carensäure) und Limonen (Ketolimonon- bzw. Limononsäure gegenüber Ketolimon- bzw. Limonsäure) (Tabelle 8-4 bis 8-8). Davon abweichend berichten Winterhalter et al. (Winterhalter et al. 2003) von ähnlichen Ausbeuten von Pinon- und Pinsäure bei der OH-Oxidation von α -Pinen. Koch et al. (Koch et al. 2000) finden wesentlich höhere Ausbeuten an Pinonsäure bei Ozonolyseexperimenten ohne OH-Radikalfänger als bei Experimenten mit OH-Radikalfänger. Auch die für diese Arbeit durchgeführten Experimente zur Oxidation von Terpenen (siehe Abschnitt 5.3), die jedoch lediglich als halbquantitativ gelten können, lassen auf eine deutlich höhere molare Ausbeute von Pinonsäure als von Pinsäure schließen, wenn Ozonolyseexperimente ohne Radikalfänger durchgeführt werden. Das Base-Peak Chromatogramm der α -Pinen Ozonolyse zeigt einen Pinonsäure-Peak, der größer ist als der Pinsäure-Peak. Zieht man mit in Betracht, dass der Response von Pinonsäure geringer ist als der von Pinsäure (etwa Faktor 2), ergibt sich eine deutlich höhere Ausbeute an Pinonsäure. Selbiges gilt für 3-Caren und Limonen.

Gemeinsam ist den Arbeiten von Larsen et al. und Winterhalter et al. jedoch, dass die Aerosolausbeuten der Reaktion von Terpenen mit OH-Radikalen wesentlich geringer sind als die Aerosolausbeuten bei der Ozonolyse.

Tabelle 8-4: Molare Ausbeuten der α -Pinen Oxidation mittels OH-Radikalen oder Ozon mit Radikalfänger (RF) bzw. ohne Radikalfänger.

Autor	molare Ausbeute in der Partikelphase (%)			
	Pinsäure		Pinonsäure	
	O ₃	OH	O ₃	OH
(Larsen et al. 2001)		0,03±0,003		0,44±0,11
(Winterhalter et al. 2003)	1,55	0,23	0,71	0,17
(Yu et al. 1999a)	2,8 ¹⁾ (RF)		1,5 (RF)	
(Gladius et al. 2000)	1,4 (RF)		1,5 (RF)	
	1,9		2,1	
(Koch et al. 2000)	3,2 (RF)		1,2 (RF)	
	4,5		5	

¹⁾Mittelwerte mehrerer Experimente

Tabelle 8-5: Molare Ausbeuten der 3-Caren Oxidation mittels OH-Radikalen oder Ozon mit Radikalfänger (RF) bzw. ohne Radikalfänger.

Autor	molare Ausbeute in der Partikelphase (%)			
	Carensäure		Caronsäure	
	O ₃	OH	O ₃	OH
(Yu et al. 1999a)	1,3 (RF)		1,5 (RF)	
(Larsen et al. 2001)		0,03±0,48		0,31±0,31
(Gladius et al. 2000)	0,67 (RF)		0,21 (RF)	
	2,3 ¹⁾		2,9 ¹⁾	
(Koch et al. 2000)	2,3 (RF)		1,5 (RF)	
	2,6		4,7	

¹⁾Mittelwerte mehrerer Experimente

Tabelle 8-6: Molare Ausbeuten der β -Pinen Oxidation mittels OH-Radikalen oder Ozon mit Radikalfänger (RF) bzw. ohne Radikalfänger.

Autor	molare Ausbeute in der Partikelphase (%)			
	Pinsäure		Pinonsäure	
	O ₃	OH	O ₃	OH
(Yu et al. 1999a)	1,1 ¹⁾ (RF)		0,15 ¹⁾ (RF)	
(Larsen et al. 2001)		0,19±0,1		-
(Gladius et al. 2000)	0,46 (RF)		0 (RF)	
	2,6 ¹⁾		0 ¹⁾	
(Koch et al. 2000)	2,1 (RF)		- (RF)	
	2,7		-	
(Jaoui und Kamens 2003c)	5		1,6	
	6,2 ^{p)}		3,5 ^{p)}	

¹⁾Mittelwerte mehrerer Experimente

^{p)}Photosmog

Tabelle 8-7: Molare Ausbeuten der Sabinen Oxidation mittels OH-Radikalen oder Ozon mit Radikalfänger (RF) bzw. ohne Radikalfänger.

Autor	molare Ausbeute in der Partikelphase (%)			
	Sabinsäure		Sabinonsäure	
	O ₃	OH	O ₃	OH
(Yu et al. 1999a)	0,39 (RF)		-	
(Larsen et al. 2001)		0,04±0,04		-
(Glasius et al. 2000)	1,5 ¹⁾ (RF)		-	
	0,7 ¹⁾		-	
(Koch et al. 2000)	0,8 (RF)			
	0,9			

¹⁾Mittelwerte mehrerer Experimente

Tabelle 8-8: Molare Ausbeuten der Limonen Oxidation mittels OH-Radikalen oder Ozon mit Radikalfänger (RF) bzw. ohne Radikalfänger.

Autor	molare Ausbeute in der Partikelphase (%)			
	Limon- (L) / Ketolimonensäure (K)		Limonon- (L) / Ketolimonensäure (K)	
	O ₃	OH	O ₃	OH
(Larsen et al. 2001)		0,07±0,07 (L) 0,04±0,08 (K)		0,3±0,36 (L) 0,99±0,81 (K)
(Glasius et al. 2000)	0,54 ¹⁾ (L) 0,03 ¹⁾ (K)		0,72 ¹⁾ (L) <0,01 ¹⁾ (K)	
	0,3 (RF) (L) 0,02 (RF) (K)		0,23 (RF) (L) 0 (RF) (K)	
(Koch et al. 2000)	1,4 ²⁾ (RF)		0,5 ²⁾ (RF)	
	1,3		0,6	

¹⁾Mittelwerte mehrerer Experimente

²⁾nur Limon- bzw. Limonensäure

Die Konzentration der Oxidantien OH und O₃, die zur Bestimmung des relativen Anteils der jeweiligen Abbaureaktion notwendig ist, muss ein räumlicher und zeitlicher Mittelwert sein, um die Lebensdauer der Partikel und den damit verbundenen Transport aus anderen Regionen zu berücksichtigen. Die Konzentration der OH-Radikale im 24h-Mittel wurde mit 10⁶ Moleküle/cm³ angenommen (Atkinson und Arey 2003). Diese ist vor allem von der Sonnenscheindauer aber auch von chemischen Faktoren in der Atmosphäre abhängig. Es existieren leider keine kontinuierlichen Messungen für die verschiedenen Gebiete der Probenahme. In Finnland ist die durchschnittliche Konzentration der OH-Radikale im Frühjahr eher noch niedriger. Die durchschnittliche Konzentration im 24h-Mittel wird auf etwa 2,5x10⁵ Moleküle/cm³ im Zeitraum von März bis April geschätzt (Hakola et al. 2003). Die mittlere Ozonkonzentration für Hyytiälä 2003 wurde als Mittelwert der dortigen Datenerfassung verwendet, sie beträgt etwa 40ppbv entsprechend 10¹² Moleküle/cm³. Die durchschnittliche Ozonkonzentration für die Messungen in Jülich wurde auf etwa 60 ppbv entsprechend ca. 1,5x10¹² Moleküle/cm³ als typischer mitteleuropäischer (Sommer-) Wert geschätzt. Die Abbaureaktion über NO₃-Radikale wurde dabei außer acht gelassen, da sie nicht zur Produktion von Säuren beiträgt. Die relativen Beiträge (r.B.) in (%) der Abbaureaktionen wurden nach folgender Gleichung berechnet:

$$r.B._{(O_3)} = \frac{k_{O_3} \cdot [O_3]}{k_{OH} \cdot [OH] + k_{O_3} \cdot [O_3]} \cdot 100 \quad (8.12)$$

Dabei ist k die jeweilige Geschwindigkeitskonstante in ($\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1} \text{s}^{-1}$) und $[\text{O}_3]$ bzw. die Konzentration der Oxidantien in (cm^3). Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten wurde dabei vernachlässigt.

Tabelle 8-9: Relativer Beitrag von O_3/OH zum Terpen-Abbau in der Troposphäre (%) bei einer Konzentration von $2,5 \times 10^5$ Moleküle/ cm^3 bzw. 10^6 Moleküle/ cm^3 OH und 40 ppbv bzw. 60ppbv O_3 (24h-Mittel) als typische Konzentrationen für das finnische Frühjahr bzw. den mitteleuropäischen Sommer.

Terpen	relativer Beitrag von O_3/OH zum Terpen-Abbau in der Troposphäre (%)			
	$2,5 \times 10^5$ Molek./ cm^3 OH, 40ppbv O_3 (Hyytiälä, Frühjahr)		10^6 Molek./ cm^3 OH, 60ppbv O_3 (Jülich, Sommer)	
	O_3	OH	O_3	OH
α -Pinen	87	13	70	30
β -Pinen	43	57	22	78
3-Caren	63	37	38	62
Sabinen	75	25	52	48
Limonen	82	18	63	37

Wie aus Tabelle 8-9 zu erkennen, wird α -Pinen überwiegend durch Ozon abgebaut, gleichzeitig ist die Ausbeute an Pinsäure bei der Ozonreaktion um einen Faktor 5-10 höher, ebenso die Ausbeute an Pinonsäure. Die OH-Reaktion fällt also bei der Bildung von Pinsäure oder Pinonsäure aus α -Pinen kaum ins Gewicht.

3-Caren wird unter den Bedingungen des finnischen Frühjahrs zu etwa 60% durch Ozon abgebaut, unter den Verhältnissen des mitteleuropäischen Sommers jedoch nur zu etwa 40%, wie jedoch auch beim α -Pinen ist die Ausbeute der Ozonolyse an Carensäure und Caronsäure um einen Faktor 5 höher (Tabelle 8-5). β -Pinen wird zu etwa 60% bis 80% durch OH-Radikale abgebaut. Die Ausbeute an Pinsäure ist bei der Ozonolyse um einen Faktor 2 bis 10 höher als beim Abbau durch OH. Pinonsäure wird bei der OH-Reaktion nicht beobachtet, bei der Ozonolyse in relativ geringen Mengen oder gar nicht (Tabelle 8-6). Bei Experimenten ohne Radikalfänger steigen die Ausbeuten der Ozonolyse ebenfalls an.

Sabinen wird unter den Bedingungen des mitteleuropäischen Sommers zu etwa gleichen Teilen von OH und O_3 abgebaut. Die Ausbeute an Sabinsäure bei der Ozonolyse ist gegenüber der OH-Reaktion um etwa einen Faktor 10 größer. Es ist kein Anstieg der Ausbeute bei Ozonolyseexperimenten ohne Radikalfänger zu beobachten (Tabelle 8-7).

Bei der Oxidation von Limonen überwiegt der Abbau durch die Ozonolyse mit 82% bzw. 63%. Die Ausbeuten jeweiligen Ausbeuten der verschiedenen Produkte sind sehr schwer vergleichbar, Ketolimononsäure scheint jedoch fast ausschließlich im Verlauf der OH-induzierten Reaktion gebildet zu werden (Tabelle 8-8).

Zusammenfassend kann aufgrund des oft höheren Beitrags der Ozonreaktion am jeweiligen Terpen-Abbau und insbesondere aufgrund der deutlich höheren molaren Produktausbeuten der Ozonreaktion für die Berechnung des SOA die OH-Reaktion für die meisten Terpene in erster Näherung zunächst vernachlässigt werden. Lediglich bei der Oxidation von β -Pinen hat die OH-Reaktion einen Anteil von etwa 10%-25% bei der Bildung von Pinsäure.

Die in Gleichung 8.8 benötigte Verdampfungsenthalpie ΔH_i wurde aus den Siedetemperaturen mit Hilfe des Troutonsche Regel berechnet (Atkins 1990). Danach ist die molare

Verdampfungsentropie für viele Flüssigkeiten etwa $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Zusammen mit der Gleichung für die Entropieänderung $\Delta_b S$ beim Phasenübergang (Verdampfung)

$$\Delta_b S = \frac{\Delta_b H}{T_b} \quad (8.13)$$

kann man die Verdampfungsenthalpie $\Delta_b H$ (äquivalent mit ΔH_i) bei bekannter Siedetemperatur T_b berechnen. Abweichungen von der Troutonschen Regel kann es insbesondere dann geben, wenn die Flüssigkeit eine besonders geordnete Struktur besitzt, wie z. B. Wasser. Dann ist die Entropieänderung bei der Verdampfung größer und damit auch die Verdampfungsenthalpie. Tabelle 8-10 zeigt die von Yu et al. 1999 bestimmten Siedetemperaturen und die daraus berechneten Verdampfungsenthalpien. Für nicht aufgeführte Substanzen wie Carensäure wurde die gleiche Verdampfungsenthalpie ihres Struktur-Analoges wie z.B. Pinsäure verwendet.

Tabelle 8-10: Siedetemperatur und berechnete Verdampfungsenthalpie nach der Troutonschen Regel.

Substanz	T_b (K)	ΔH_i (kJ/mol)
Hydroxypinonsäure	606	51,5
Pinsäure	601	51,1
Hydroxypinonaldehyd	577	49,0
Pinonsäure	572	48,6
Norpinonsäure	558	47,4
Hydroxypinaketon	542	46,1
Pinonaldehyd	530	45,1
3-Oxopinaketon	521	44,3
Nopinon	482	40,1

8.3 Ergebnisse der Berechnung des SOA für Hyytiälä 2003

Für die Berechnung des SOA in Hyytiälä 2003 wurde zur Unterscheidung des Anteils von Pinsäure aus der α -Pinen bzw. β -Pinen Oxidation ein festes Verhältnis angenommen, welches dem Verhältnis der durchschnittlichen Konzentration dieser beiden Terpene multipliziert mit der jeweiligen relativen Ausbeute an Pinsäure entspricht. Es ergibt sich ein Anteil von 88% Pinsäure, die aus der α -Pinen Oxidation stammt, wenn man ein Verhältnis α - zu β -Pinen von etwa 5:1 (Spanke 2001; Spanke et al. 2001; Hakola et al. 2003) und ein Ausbeuteverhältnis für Pinsäure von 1,53:1 (α -Pinen : β -Pinen) annimmt.

Da für die Ozonolyse von α -Pinen auch 1-Produkt-Modelle (Takekawa et al. 2003) und 2-Produkt-Modelle (Sheehan und Bowman 2001) für die SOA-Berechnung zur Verfügung stehen, wurden die hier berechneten SOA-Konzentrationen aus der α -Pinen Oxidation zunächst mit diesen Modellen verglichen. Diese Modelle versuchen die bei Experimenten in Simulationskammern beobachteten Aerosol ausbeuten durch ein oder zwei hypothetische Produkte zu modellieren. Dabei werden die α 's und K_{om} 's so gewählt, dass das Ergebnis des Modells möglichst gut mit der Beobachtung übereinstimmt. Für die Temperaturabhängigkeit der Aerosol ausbeute wird die Verdampfungsenthalpie der hypothetischen Produkte an die Beobachtung angepasst. Die Aerosol ausbeute wird analog Gleichung 1.5 und 1.6 berechnet.

Die zugrunde liegende α -Pinen Menge als Vorläufersubstanz wurde aus der Konzentration der gemessenen Pinsäure nach Gleichung 8.5 ermittelt. Abbildung 8-3 zeigt die Vergleiche der Modelle. Die verwendeten Parameter (Tabelle 8-11) führen bei einer festgelegten Menge an Vorläufersubstanz auch bei einer Variation von Temperatur und M_0 zu recht ähnlichen Ergebnissen.

Tabelle 8-11: Parameter zur Berechnung des aus α -Pinen erzeugten SOA nach einem 1- und einem 2-Produkt-Modell.

α_1	$K_{om,1}$ ($m^3/\mu g$)	ΔH_1 (kJ/mol)	α_2	$K_{om,2}$ ($m^3/\mu g$)	ΔH_2 (kJ/mol)	Autor
0,038	0,171	73,5	0,326	0,004	73,5	(Sheehan und Bowman 2001)
0,26	0,0069	83	-	-	-	(Takekawa et al. 2003)

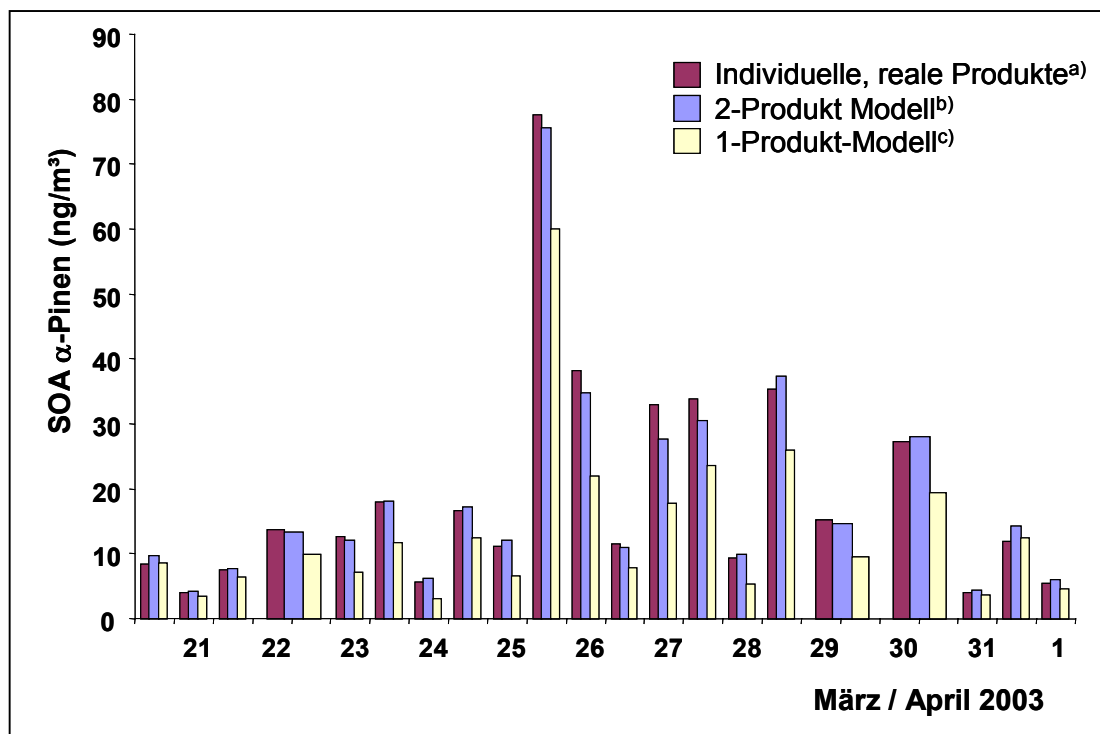


Abbildung 8-3: Vergleich des SOA berechnet nach verschiedenen Modellen mit Pinsäure als Markersubstanz. Durch die Markersubstanz wurde die jeweils zugrunde liegende Menge an α -Pinen mit den Daten nach (Yu et al. 1999a) bestimmt.

^{a)}nach (Yu et al. 1999a)

^{b)}nach (Sheehan und Bowman 2001)

^{c)}nach (Takekawa et al. 2003)

Abbildung 8-4 zeigt einen Vergleich der nach Gleichung 8.7 mit Pinsäure als Marker berechneten Pinonsäure Konzentration im Aerosol mit den realen Messwerten der Pinonsäure- Konzentration. Sehr auffällig ist die starke Unterschätzung der Pinonsäure durch die Berechnung. Abbildung 8-5 zeigt den selben Vergleich mit der aus Carensäure berechneten Caronsäure. Hier wird die tatsächlich gemessene Caronsäure durch die Berechnung mit Carensäure als Marker ebenfalls stark unterschätzt.

Betrachtet man die prozentuale Abweichung von Modell und Rechnung, so fällt auf, dass während der kurzen Perioden am Anfang und Ende des Messzeitraums die Abweichungen am kleinsten sind. Gleichzeitig ist die absolute Konzentration sehr niedrig. Während dieser Tage herrschte eine nördliche Strömung, die saubere polare Luftmassen herantransportierte. Man kann dies anhand der Windrichtung, den Temperaturen und Spurengaskonzentrationen erkennen.

Für die Abweichungen der Konzentrationen von Modell und Messungen kommen mehrere Gründe in Frage. Zum einen können die primären Ausbeuten, die für die Rechnung verwendet wurden, falsch sein. Andererseits kann es sich aber auch um einen Alterungseffekt der überwiegend gasförmigen Produkte handeln, z. B. einer weiteren Reaktion von Pinonaldehyd mit OH, was zu einer Bildung von Pinonsäure führt. Weiterhin könnte es sich um eine Alterung der kondensierten Produkte in der Partikelphase handeln, z. B. Reaktionen mit H₂O₂. In Tabelle 8-4 und 8-5 ist eine Erhöhung der Ausbeute besonders an Ketocarbonsäuren bei Experimenten ohne Radikalfänger zu erkennen. Hier werden also die Ausbeuten durch die Anwesenheit von Radikalen verändert.

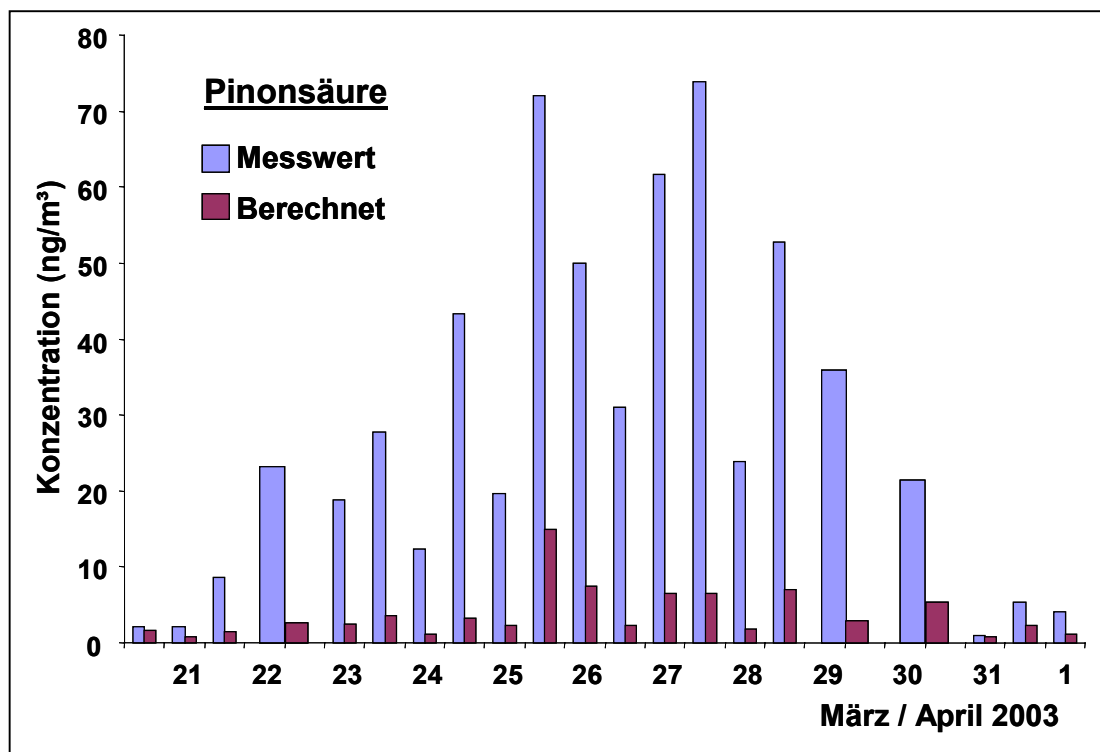


Abbildung 8-4: Gemessene Konzentration von Pinonsäure im Vergleich mit der berechneten Konzentration anhand von Pinsäure als Markersubstanz.

Da die bisher beschriebenen Ausbeuten der Terpen Oxidation offenbar nicht die Verhältnisse in der Atmosphäre zumindest in bezug auf das Verhältnis von Pinonsäure und Pinsäure widerspiegeln, muss natürlich auch das Gesamtergebnis der Berechnungen für das SOA kritisch gesehen werden. Abbildung 8-6 zeigt die mittels Caren- und Pinsäure als Marker berechnete Konzentration an SOA in Hyytiälä 2003.

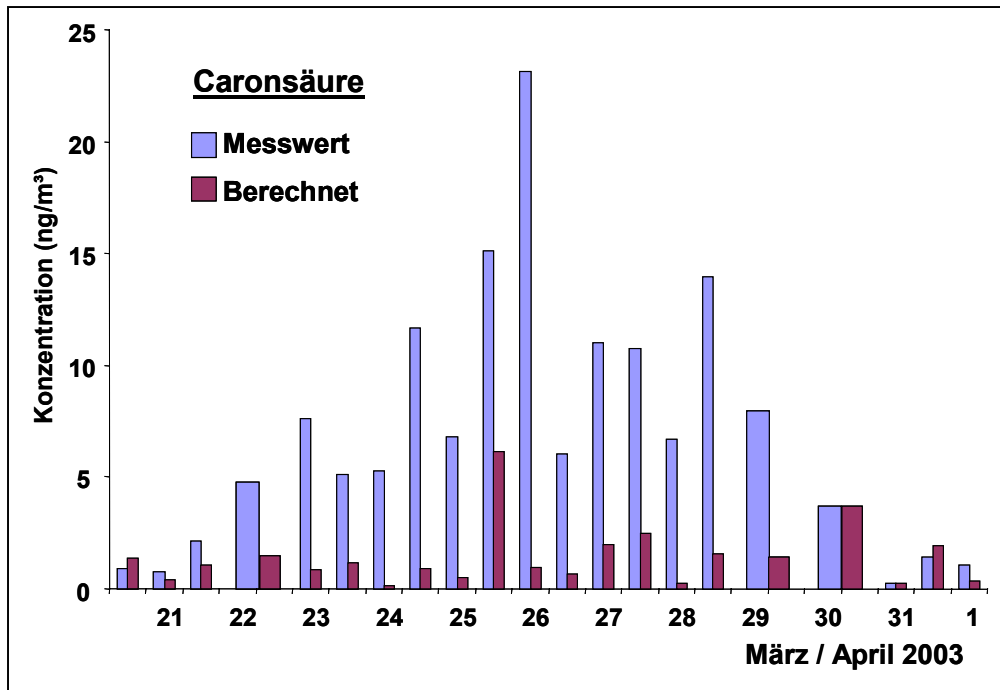


Abbildung 8-5: Gemessene Konzentration von Caronsäure im Vergleich mit der berechneten Konzentration anhand von Caronsäure als Markersubstanz.

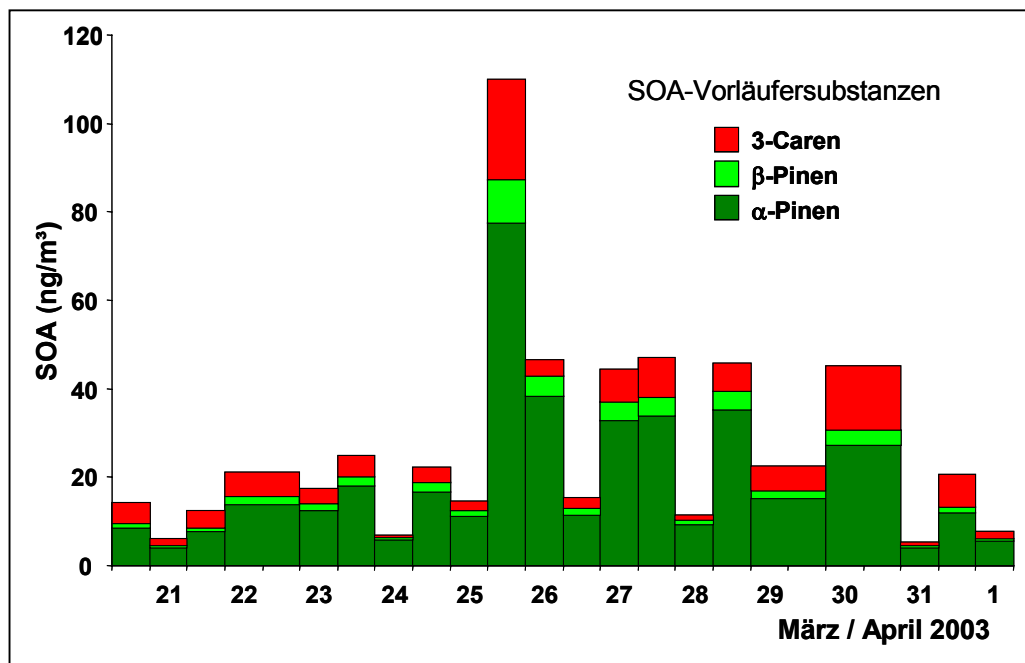


Abbildung 8-6: Konzentration des SOA aus den Vorläufersubstanzen α-Pinen, β-Pinen und 3-Caren errechnet anhand der Markersubstanzen Pinsäure und Caronsäure.

Um die Berechnungen an die Messungen anzupassen, wurde die Ausbeute von Pinsäure und Pinonsäure, bzw. Carensäure und Caronsäure für die Oxidation von α -Pinen und 3-Caren verändert. Ebenso wurden die Ausbeuten an Pinonaldehyd bzw. Caronaldehyd so angepasst, als ob sie zu 100% zur Erhöhung der Ausbeute von Caron- bzw. Pinonsäure beigetragen hätten. Weiterhin musste der relative Beitrag der β -Pinen Ozonolyse an der Bildung von Pinsäure angepasst werden Er ändert sich von 12% auf 26%, da sich die Ausbeute von Pinsäure bei der Ozonolyse von α -Pinen von 0,05 auf 0,02 verringert. Tabelle 8-12 und 8-13 zeigen die in Abweichung zu Tabelle 8-2 zur Berechnung verwendeten Ausbeuten. In Abbildung 8-7 und 8-8 ist der Vergleich von gemessenen und berechneten Caron- bzw. Pinonsäure-Konzentrationen bei den veränderten Ausbeuten dargestellt. Man erkennt für die berechnete Pinonsäure-Konzentration eine Verbesserung der berechneten Werte, trotzdem wird die Konzentration von Pinonsäure zum Teil stark unterschätzt, teilweise aber auch stark überschätzt. Für die berechneten Caronsäure-Konzentrationen sind die Unterschiede teilweise noch gravierender aber ebenso besser als bei der ursprünglichen Berechnung.

Tabelle 8-12: Molare Ausbeute und angepasste molare Ausbeute für die Berechnung des SOA aus α -Pinen.

	Pinsäure	Pinonsäure	Pinonaldehyd
molare Ausbeute nach (Yu et al. 1999a)	0,05	0,042	0,12
angepasste molare Ausbeute	0,02	0,12	0,04

Tabelle 8-13: Molare Ausbeute und angepasste molare Ausbeute für die Berechnung des SOA aus 3-Caren.

	Carensäure	Caronsäure	Caronaldehyd
molare Ausbeute nach (Yu et al. 1999a)	0,02	0,042	0,085
angepasste molare Ausbeute	0,01	0,08	0,047

Abbildungen 8-9 und 8-10 zeigen die prozentuale Zusammensetzung der Produkte von α -Pinen und 3-Caren bei den zuerst verwendeten Ausbeuten nach Yu et al. 1999 und bei den angepassten Ausbeuten gemittelt über alle Messwerte. Die Änderung des Caren- und Caronsäure-Anteils von 38% und 26% auf 18% und 49% sowie die Änderung des Pinsäure- und Pinonsäure-Anteils von 25% und 19% auf 8% und 45% sind besonders auffällig. Ebenso ist eine Verminderung des Anteils von Pinonaldehyd und Caronaldehyd auf etwa die Hälfte zu erkennen.

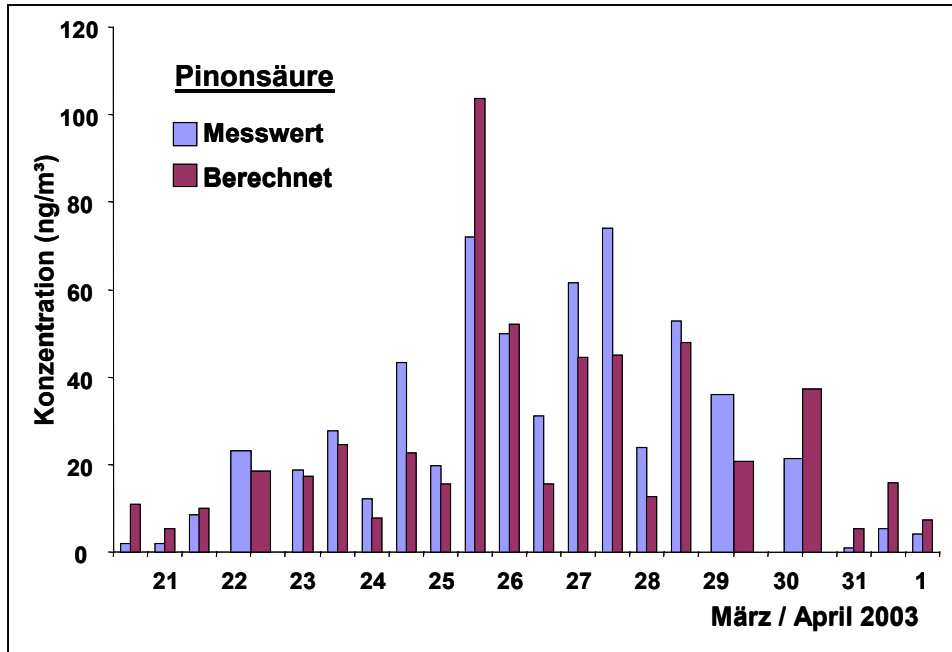


Abbildung 8-7: Gemessene Konzentration von Pinonsäure im Vergleich mit der berechneten Konzentration anhand von Pinsäure als Markersubstanz mit geänderten Ausbeuten gegenüber (Yu et al. 1999a).

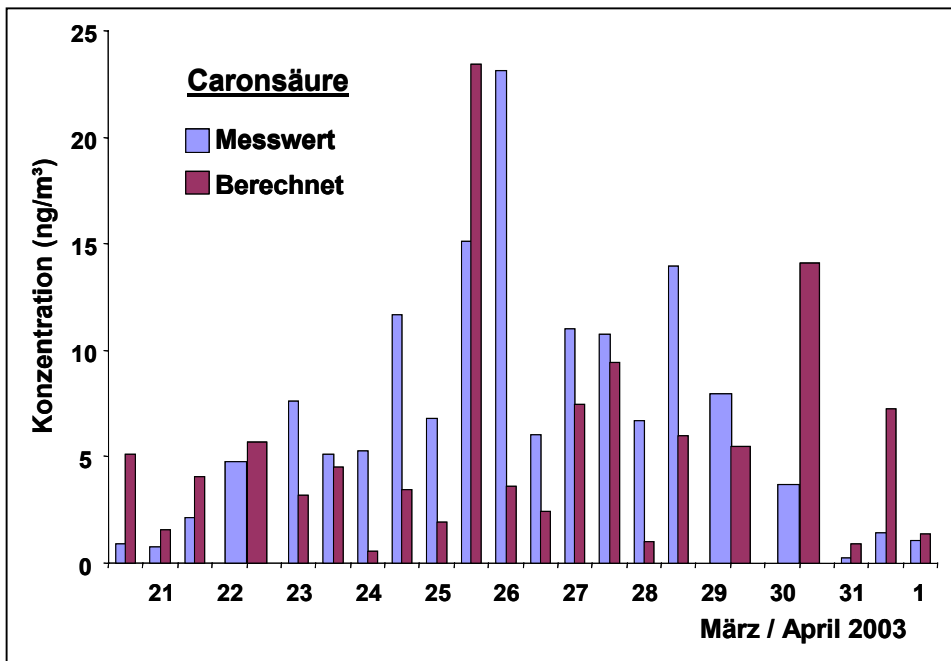


Abbildung 8-8: Gemessene Konzentration von Caronsäure im Vergleich mit der berechneten Konzentration anhand von Carensäure als Markersubstanz mit geänderten Ausbeuten gegenüber (Yu et al. 1999a).

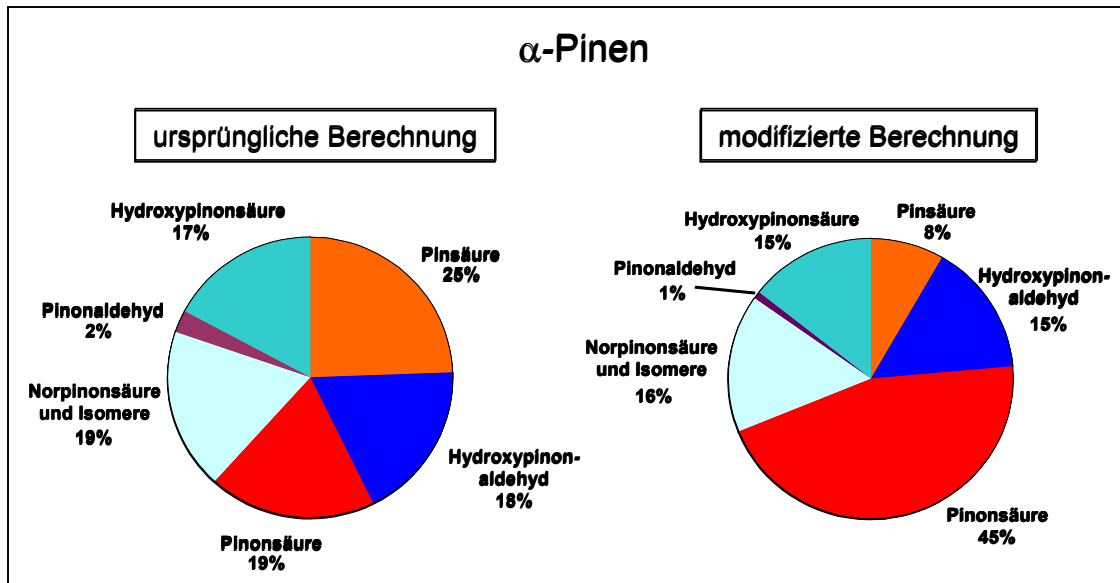


Abbildung 8-9: Gemittelte prozentuale Zusammensetzung des aus α -Pinen entstandenen SOA nach Berechnung mit Pinsäure als Markersubstanz mit Ausbeuten nach (Yu et al. 1999a) und angepassten Ausbeuten.

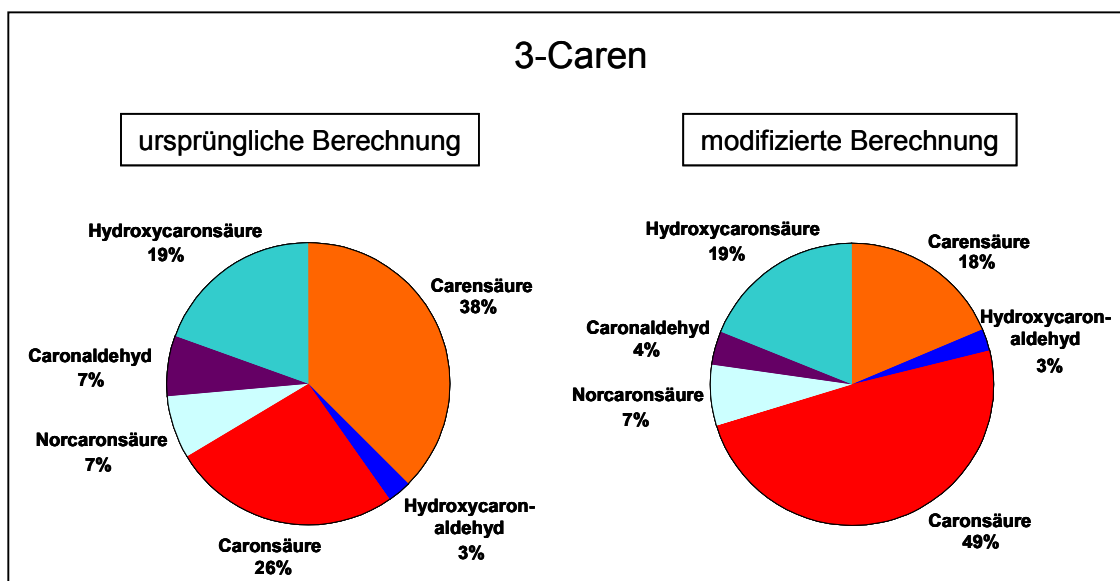


Abbildung 8-10: Gemittelte prozentuale Zusammensetzung des aus α -Pinen entstandenen SOA nach Berechnung mit Pinsäure als Markersubstanz mit Ausbeuten nach (Yu et al. 1999a) und angepassten Ausbeuten.

Die Gesamtmenge an berechnetem SOA steigt durch die Anpassungen der Ausbeuten. Abbildung 8-11 zeigt den zeitlichen Verlauf des aus α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren gebildeten SOA berechnet anhand von Pinsäure und Carensäure als Markersubstanzen. Der Vergleich mit der ursprünglichen Berechnung zeigt einen Anstieg des SOA von im Mittel 27 ng/m³ auf

73 ng/m³. Der mittlere relative Beitrag von α -Pinen am SOA steigt leicht von 71% auf 78%. Limonen konnte als Vorläufersubstanz nicht berücksichtigt werden, da keine ausreichenden Daten zur Berechnung in der Literatur zu finden waren. Der Anteil der Emission von Limonen im Vergleich zu α -Pinen an der Gesamtemission von Monoterpenen sowie die recht niedrige gefundene Konzentration an Ketolimononsäure im Vergleich zu den Produkten der anderen Terpene lassen jedoch auf einen relativ geringen Beitrag des Limonens zum SOA schließen.

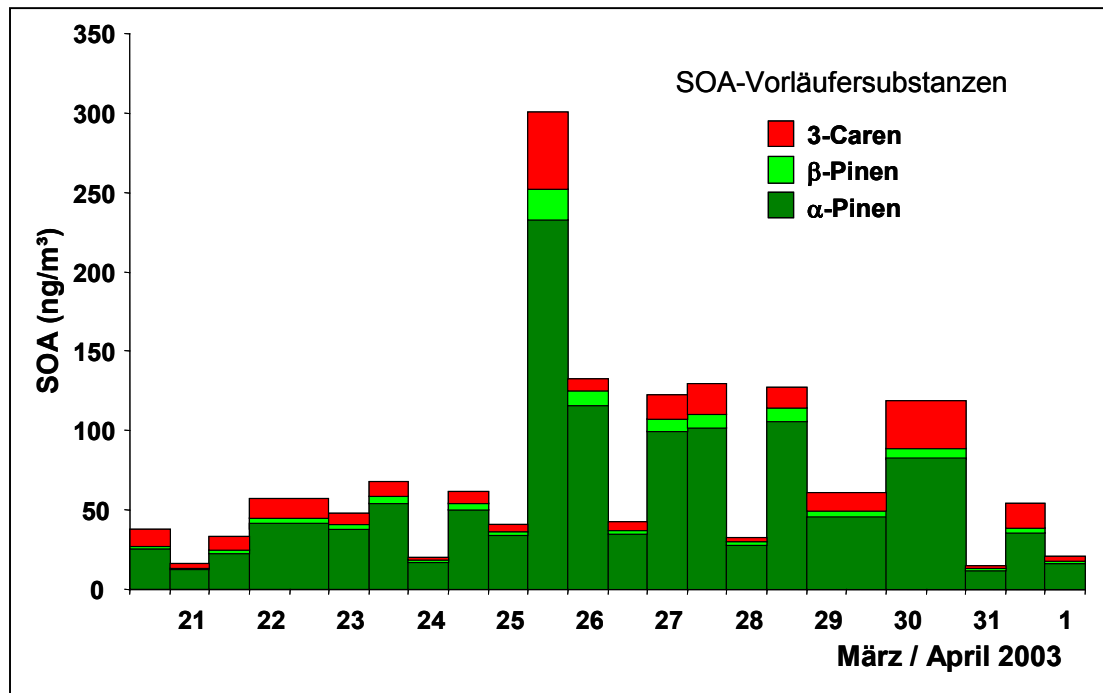


Abbildung 8-11: Konzentration des SOA aus den Vorläufersubstanzen α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren errechnet anhand der Markersubstanzen Pinsäure und Carensäure.

8.4 Ergebnisse der Berechnung des SOA für Jülich 2002 und 2003

Für die Berechnung des SOA aus α -Pinen und β -Pinen mittels Pinsäure als Markersubstanz ist es notwendig, das Verhältnis der Emission dieser Terpene zu kennen. Im Gegensatz zum von wenigen Arten dominierten und räumlich sehr einheitlichen Waldbestand in Finnland bzw. Skandinavien ist die Vegetation in Mitteleuropa wesentlich artenreicher und räumlich sehr heterogen verteilt. Je nach Herkunft der Luftmasse kann somit auch der relative Beitrag von α -Pinen und β -Pinen zum SOA unterschiedlich sein. Die Abschätzung des Verhältnisses von α -Pinen und β -Pinen ist daher unsicherer als für Finnland. Nach globalen Schätzungen ist der relative Beitrag von α -Pinen und β -Pinen zur Gesamtemission etwa 35% und 23% (Griffin et al. 1999b). Unter den Bedingungen des mitteleuropäischen Sommers wird β -Pinen zu etwa 80% durch OH-Radikale abgebaut (s.o.). Dieser Abbau führt zu einer geringeren Ausbeute an Pinsäure (siehe Tabelle 8-6) als der Abbau durch Ozon; das Verhältnis der Ausbeuten ist etwa 1:5. Gleichzeitig steigt jedoch auch der Abbau von α -Pinen durch OH von etwa 13% im finnischen Frühjahr auf 30% im mitteleuropäischen Sommer, was ebenso zu einer kleineren Ausbeute an Pinsäure führt; das Verhältnis der Ausbeuten ist etwa 1:10. Der Abbau durch Ozon führt bei α -Pinen und β -Pinen etwa zu gleichen Ausbeuten an Pinsäure, je nach angenommener Ausbeute an Pinsäure bei der Ozonolyse von α -Pinen (vergleiche Tabellen 8-4 und 8-6). Aufgrund dieser Informationen wurde der relative Beitrag von α -Pinen und β -Pinen zur Bildung von Pinsäure geschätzt. Danach stammen rund 67% bis 84% der Pinsäure aus der Oxidation von α -Pinen bei einer zugrunde gelegten molaren Ausbeute von 2% bis 5% Pinsäure bei der Ozonolyse von α -Pinen. Der Mittelwert von 76% wurde bei den weiteren Betrachtungen verwendet. Umgekehrt heißt das also, dass schätzungsweise 24% der Pinsäure die im atmosphärischen Aerosol in Mitteleuropa gefunden werden aus der Oxidation von β -Pinen stammen.

Davon ausgehend, dass die modifizierten Ausbeuten von Pinsäure und Pinonsäure zur Abschätzung des SOA in Hyytiälä auch für Jülich gelten, kann man den Beitrag von β -Pinen zur Bildung von Pinonsäure in erster Näherung vernachlässigen (molare Ausbeute 0,0063 gegenüber 0,12, siehe Tabellen 8-4 und 8-6). Pinonsäure kann dann als Marker für α -Pinen verwendet werden. Die Berechnung der Konzentration an Pinsäure in der Partikelphase anhand von Pinonsäure als Marker wurde für Jülich 2003 mit den selben Parametern wie für Hyytiälä 2003 durchgeführt. Abbildung 8-12 zeigt die Ergebnisse; sie stimmen überraschend gut mit den Messwerten überein. Größere Abweichungen zeigen sich besonders während der Messungen eines Tagesgangs am 15.7.03. Die Berechnung für Jülich 2002 (Abbildung 8-13) zeigt eine weniger gute Übereinstimmung. Dabei ist die Abweichung während der Aufnahme des Tagesgangs wieder besonders groß, Pinsäure wird dort durch die Rechnung stark unterschätzt. Verwendet man für die Berechnung die ursprünglichen Ausbeuten nach (Yu et al. 1999a), so zeigt sich für den Tagesgang mit einer Probenahmedauer von etwa 1,5 h eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten; die Übereinstimmung mit den 12 h Proben wird jedoch schlechter.

Für Caren- und Caronsäure in Jülich im Sommer 2003 ist das Ergebnis wieder eher uneinheitlich. Teilweise werden die gemessenen Werte unterschätzt, teilweise überschätzt. Für die Simulation der Messwerte im Sommer 2002 passen weder die modifizierten Ausbeuten noch die ursprünglichen Ausbeuten; die Messwerte werden entweder über- oder unterschätzt. Hinzu kommt noch, dass die Konzentration von Caren- und Caronsäure teilweise unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze lag. Wird die molare Ausbeute von

Carensäure für Jülich 2002 auf 0,02 geändert, so passen berechnete Werte und Messwerte besser zusammen.

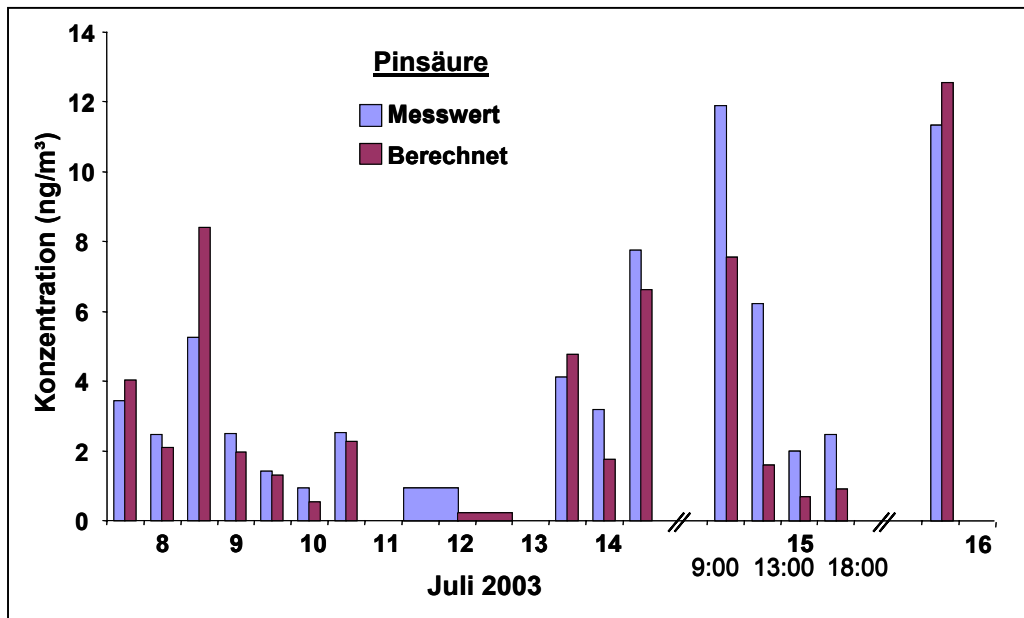


Abbildung 8-12: Gemessene und anhand von Pinonsäure berechnete Pinsäurekonzentration in Jülich, Juli 2003.

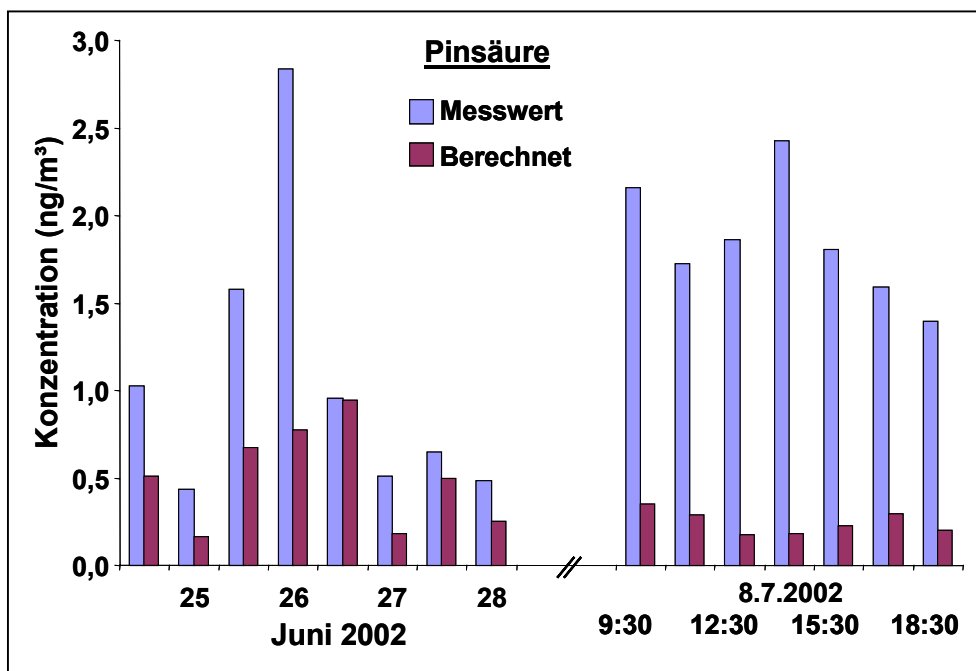


Abbildung 8-13: Gemessene und anhand von Pinonsäure berechnete Pinsäurekonzentration in Jülich, Juni/July 2002.

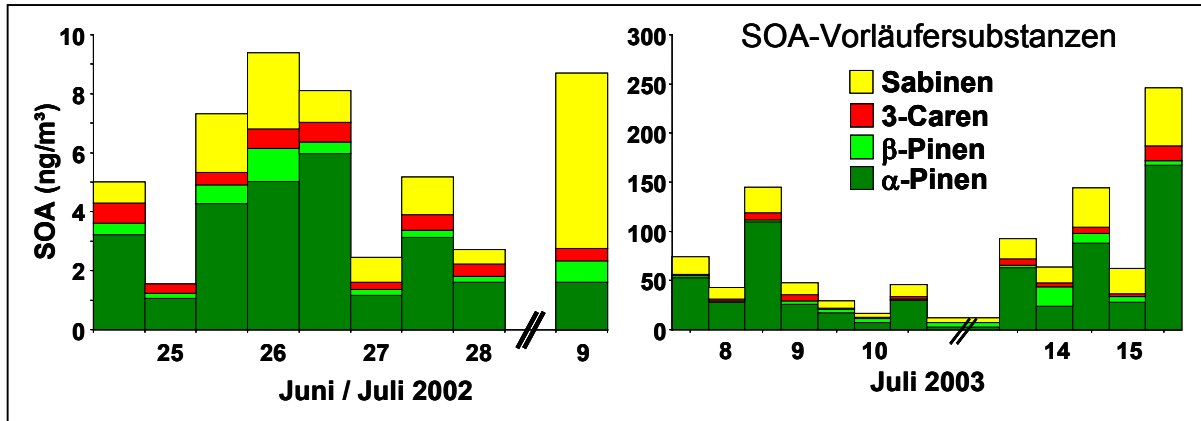


Abbildung 8-14: Anhand von Markersubstanzen berechnete SOA-Konzentration in Jülich, Juni/ Juli 2002 und Juli 2003.

Für die Zeiträume der Messkampagnen in Jülich wurde ebenfalls der gesamte durch α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren und Sabinen gebildete SOA-Anteil errechnet (Abbildung 8-14). Dabei unterscheiden sich die SOA-Konzentrationen zwischen 2002 und 2003 erheblich. Die mittlere Konzentration beträgt im Juli 2003 78 ng/m^3 , dagegen nur 6 ng/m^3 im Juni/ Juli 2002. Die mittlere Zusammensetzung in Bezug auf die Vorläufersubstanzen ist jedoch relativ gleich (Abbildung 8-15). Wichtigster Vorläufer ist hiernach sowohl in Finnland als auch in Jülich das α -Pinen, etwa die Hälfte bis zu vier fünftel des gesamten SOA stammen aus der Oxidation von α -Pinen. In Jülich gehen durchschnittlich 25% bis 30% der SOA-Konzentration auf das Sabinen zurück, während es in Finnland im März keine Rolle spielt, da die Sabinen emittierenden Laubbäume noch ohne Blätter sind. Die etwas andere Charakteristik der pflanzlichen Emissionen ist auch am etwas größeren Anteil des Carens am SOA zu erkennen. 3-Caren wird bevorzugt durch Nadelbäume emittiert. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die mittlere Konzentration an SOA in Finnland im März 2003 fast ebenso groß ist wie in Jülich im Juli 2003.

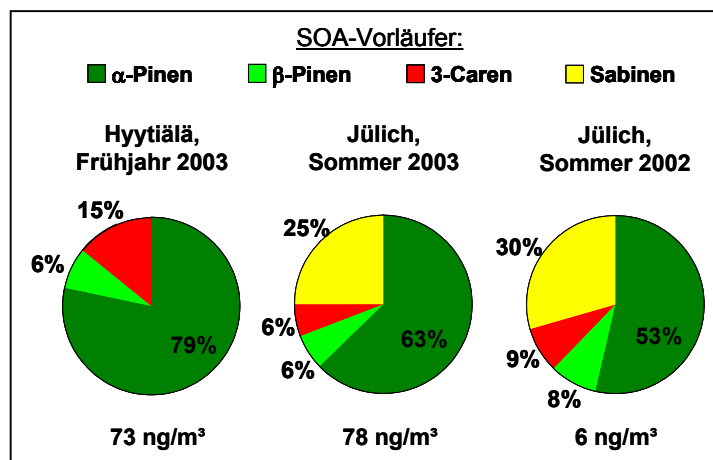


Abbildung 8-15: Vergleich der Zusammensetzung des berechneten SOA (Herkunft des SOA bzw. Anteil der Vorläufersubstanzen an der Konzentration des SOA) und dessen mittlerer Konzentration.

8.5 Anteil des aus den Terpenen gebildeten SOA am gesamten aus OC/EC-Messungen abgeschätzten SOA

Die aus der Ozonolyse von Terpenen mittels Markersubstanzen errechnete Menge an SOA wurde mit der aus den OC/EC-Messungen abgeschätzten SOA-Menge verglichen. Es zeigt sich, dass nur geringe Anteile des gesamten aus OC/EC-Messungen abgeschätzten SOA durch die SOA-Menge aus den Berechnungen erklärt werden kann. Für Hyytiälä 2003, Jülich 2003 und Jülich 2002 können 8%, 2% und 1% des SOA auf die Ozonolyse der Terpene zurückgeführt werden (Abbildung 8-16). Dies ist erstaunlich, da die Ozonolyse der Terpene als wichtiger Beitrag zur Bildung des SOA angesehen wird. Mögliche Fehler bei der Messung von OC und EC (*charring*, zu hohes OC/EC-Verhältnis für primäre Aerosole) sollten dabei eher zu einer Unterschätzung des SOA führen.

Um diese Diskrepanz zu erklären können mehrere Überlegungen in Betracht kommen:

- die Ozonolyse in der realen Atmosphäre führt zu anderen Produkten oder Produktverteilungen als in Kammerversuchen
- größere Relevanz anderer Oxidationsreaktionen, wie der OH-Radikal-Reaktion oder der Reaktion mit NO₃-Radikalen, als bisher angenommen
- Bildung anderer Produkte durch nachfolgende Reaktionen; dies könnten relativ kleine Moleküle, wie z.B. „*m/z* 203“ oder auch große Moleküle sein, wie z.B. Polymere
- bisher unterschätzte wichtige andere Vorläufersubstanzen wie Sesquiterpene

Abbildung 8-15 zeigt den Anteil der jeweiligen Vorläufersubstanzen an dem aus Markersubstanzen berechneten SOA sowie die mittlere Konzentration des gesamten SOA. Die wichtigste Vorläufersubstanz ist demnach das α -Pinen. In Jülich ist die zweitwichtigste Vorläufersubstanz mit etwa 25% Anteil das Sabinen, welches jedoch in Hyytiälä vollständig fehlt. β -Pinen und 3-Caren tragen in Jülich zu etwa gleichen Teilen zum SOA bei. In Hyytiälä ist 3-Caren bedeutender als β -Pinen. Diese Beobachtungen spiegeln die Charakteristik der jeweiligen Emissionen an Terpenen in der jeweiligen Landschaft abhängig von der Jahreszeit wieder. Während Sabinen emittierende Laubbäume im zeitigen Frühjahr in Finnland noch keine Blätter trugen und so nicht als Quelle für Sabinen zur Verfügung standen, ist der hohe Anteil an Sabinenprodukten im SOA in Jülich mit den Emissionen der in Mitteleuropa zu findenden Laubbäume wie Buchen und Birken erklärbar (Schuh et al. 1997; Hakola et al. 1998; Christensen et al. 2000; Hakola et al. 2001). Durch den hohen Anteil an 3-Caren emittierenden Nadelgehölzen in Finnland haben dessen Produkte dort einen höheren Anteil am SOA als in Jülich.

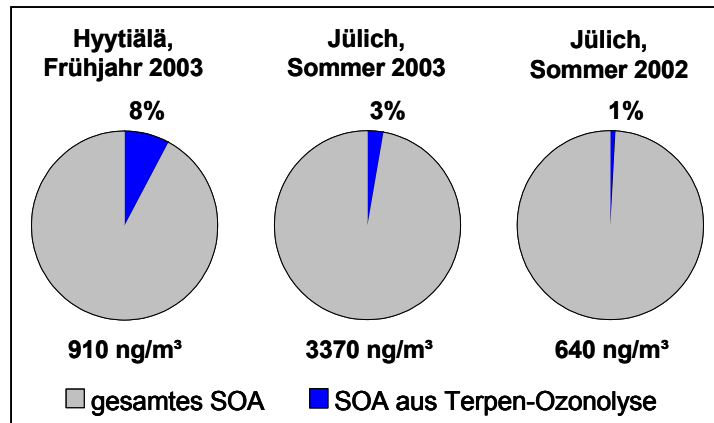


Abbildung 8-16: Gesamtes SOA aus OC/EC-Messungen und durch Ozonolyse der Terpene (α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren und Sabinen) erklärbarer Anteil.

8.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der SOA-Schätzungen

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für eine Abschätzung des SOA durch Messung einer Markersubstanz und anschließende Berechnung der Produktkonzentrationen in der Partikelphase unter Berücksichtigung der Konzentration des organischen Aerosols und der Temperatur, noch keine zufriedenstellende Datenbasis vorliegt. Die Ausbeuten der verschiedenen Produkte bei der Oxidation von Terpenen unter atmosphärischen Bedingungen sowie Daten zur Verteilung der Produkte zwischen Gas- und Partikelphase müssen noch genauer untersucht werden, wenn die Menge an SOA zuverlässig anhand von Markersubstanzen vorhergesagt werden soll. Insbesondere die Änderung der Zusammensetzung von Oxidationsprodukten während einer Alterung in der Atmosphäre über mehrere Tage scheint für diese Berechnung wichtig zu sein. Trotzdem konnte durch Anpassung der molaren Ausbeuten der Produkte eine bessere Anpassung von Messwerten und Berechnungen erreicht werden. Diese Anpassungen berücksichtigen eventuell auch Alterungsprozesse als Quellen oder Senken für bestimmte Produkte neben den primären Ausbeuten.

Weiterhin ist es bemerkenswert, dass der durch die Ozonolyse von Terpenen erklärbarer Anteil an SOA nur im einstelligen Prozentbereich liegt. Die Erklärungen hierfür könnten neben den eben erwähnten (Ausbeuten, Alterung, Senken) auch in der Bildung anderer Reaktionsprodukte der Terpene liegen, wie zum Beispiel die in anderen Arbeiten diskutierten Oligo-/Polymere, die im Gegensatz zur Ozonolyse eher als Reaktionen in der Partikelphase ablaufen (Iinuma et al. 2004; Kalberer et al. 2004; Tolocka et al. 2004). Diese Reaktionen können natürlich auch als Senke für primäre Produkte der Ozonolyse bzw. als Alterung angesehen werden.

Es wäre ebenso denkbar, dass die reaktiven Terpene direkt in der flüssigen Partikelphase reagieren, wie es auch für Isopren diskutiert wird (Limbeck et al. 2003). Einen Hinweis für Reaktionen, die der Oxidation durch Ozon oder OH-Radikale nachgelagert sind, könnte das Produkt mit dem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 203 liefern, da es sich momentan nicht einem primären Produkt der Ozonolyse zuordnen lässt. Diese Ergebnisse zeigen, dass für ein besseres Verständnis der SOA-Bildung weitere Studien dringend erforderlich sind.

9 Korrelationsanalysen und Tag-Nacht Konzentrationsverhältnisse

Um weitere Hinweise über die Herkunft einzelner Substanzen zu bekommen, wurden die Messdaten Korrelationsanalysen unterzogen. Ist das Bestimmtheitsmaß (R^2 , Quadrat des Korrelationskoeffizienten R) von Sätzen von Datenpaaren nahe 1, so besteht zwischen ihnen eine starke lineare Beziehung. Diese könnte in Bezug auf die hier gemessenen Substanzen z. B. in der gemeinsamen Quelle der Vorläufersubstanzen oder eines gemeinsamen Bildungswegs liegen. Zur Beurteilung der Daten sollte man jedoch nicht nur den Wert von R^2 verwenden, sondern zusätzlich den Graph betrachten, da R^2 durch Ausreißer oder ähnliches beeinflusst werden kann (Gottwald 2000).

Zunächst wurden Pinsäure und Pinonsäure betrachtet (Abbildung 9-2). Sowohl das Auge als auch das Bestimmtheitsmaß lassen eine Korrelation in den Proben aus Finnland erkennen. Die Proben aus Jülich korrelieren nicht so stark, besonders Jülich 2002 zeigt nur einen schwachen Zusammenhang zwischen Pin- und Pinonsäurekonzentration. Prinzipiell sollte man einen Zusammenhang zwischen Pin- und Pinonsäure erwarten, da sie gemeinsame Vorläufersubstanzen, nämlich α - und β -Pinen, haben. Jedoch ist die Produktverteilung zwischen Pin- und Pinonsäure bei α - und β -Pinen unterschiedlich (siehe Tabellen 8-4 und 8-6 in Abschnitt 8.2) ebenso wie ihr relativer Abbau durch OH-Radikale und Ozon (Tabelle 8-9 in Abschnitt 8.2). β -Pinen bildet kaum Pinonsäure und wird stärker durch OH abgebaut als α -Pinen. Durch diese Effekte könnte sich der erwartete Zusammenhang, besonders durch den stärkeren Anteil des Abbaus durch OH-Radikale im Sommer, abschwächen.

Eine bemerkenswert starke Korrelation zeigt sich zwischen Norpinon- und Pinonsäure (Abbildung 9-1). Lässt man den Datenpunkt mit der Norpinonsäurekonzentration von etwa 16 ng/m³ als Ausreißer weg, so ergibt sich für alle Messpunkte inklusive der 24 h-Werte ein Bestimmtheitsmaß von 0,9467. Das deutet neben der selben Vorläufersubstanz (α -Pinen) auch darauf hin, dass diese Substanzen bei der selben Reaktion entstehen. Ohne den Ausreißer ist auch keine Tag-Nacht Abhängigkeit zu erkennen. Beide Substanzen entstehen also (größtenteils) bei der Ozonolyse.

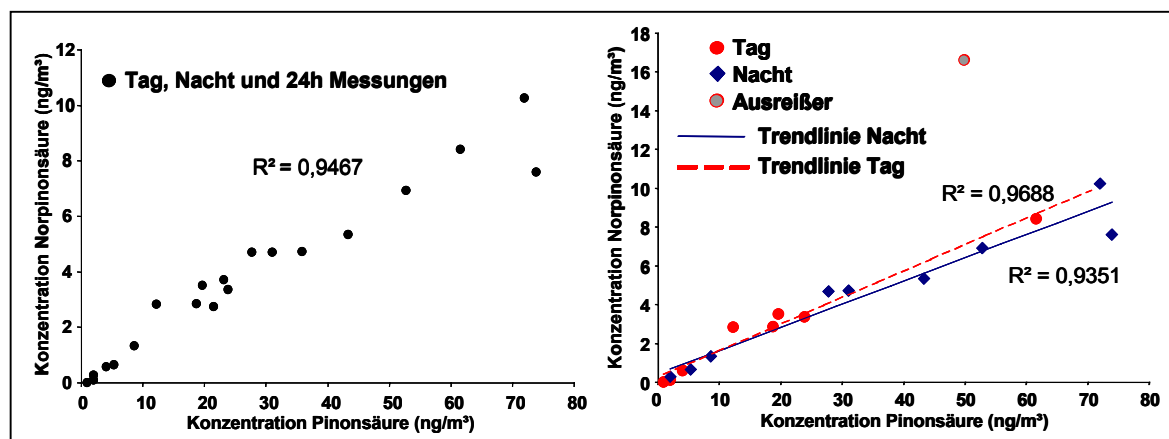


Abbildung 9-1: Korrelationsplots von Pinonsäure- und Norpinonsäurekonzentration für alle Messwerte und Tag- und Nachtwerte mit Bestimmtheitsmaß und Trendlinien der Messkampagne Hyytiälä im März 2003.

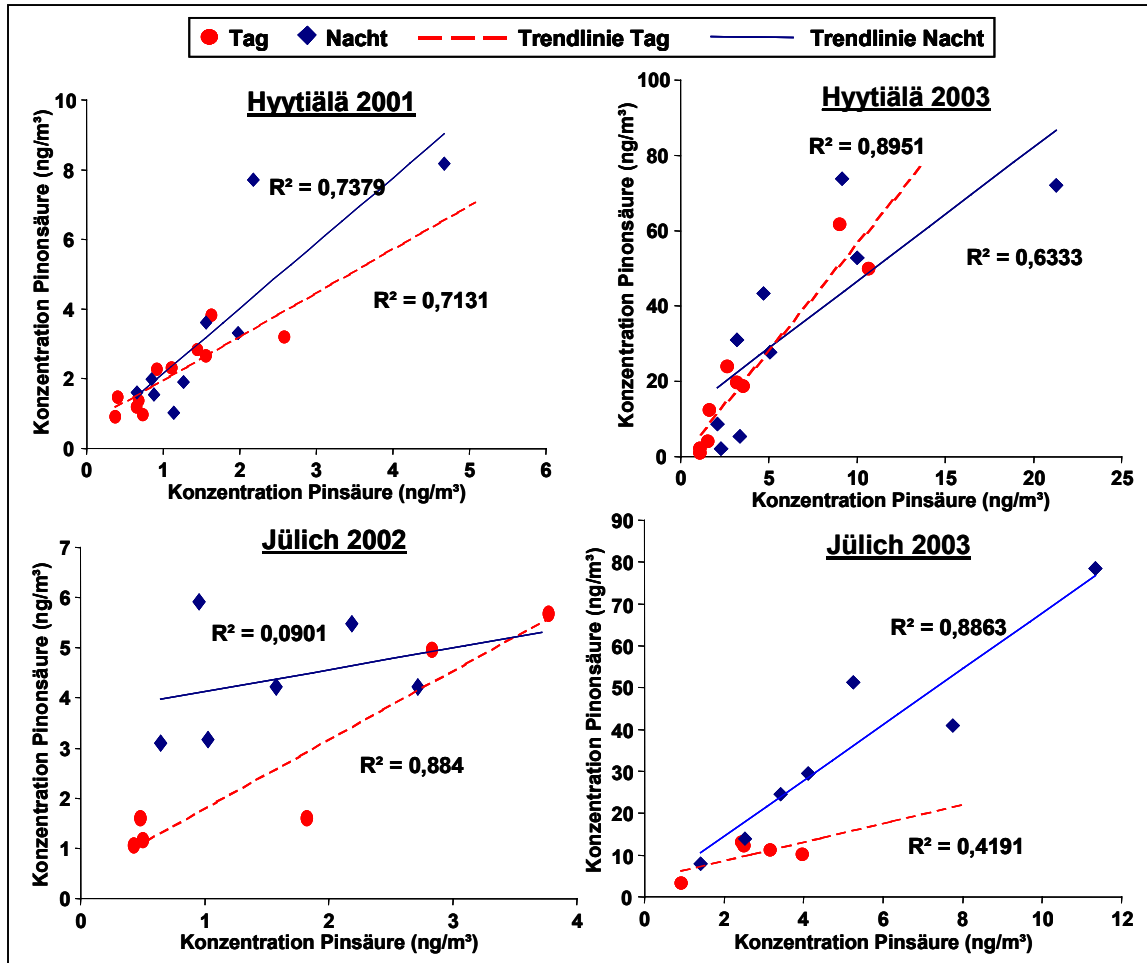


Abbildung 9-2: Korrelationsplots von Pinsäure- und Pinonsäurekonzentration mit Bestimmtheitsmaß und Trendlinien.

Caron- und Pinonsäure zeigen oft ebenso einen starken Zusammenhang (Abbildung 9-3). Zwar haben sie keine gemeinsame Vorläufersubstanz, jedoch haben sie mit der Vegetation eine gemeinsame Quelle der Vorläufersubstanzen. Besonders in Finnland besteht die Quelle aus relativ einheitlichen Waldbeständen. Auffällig ist die Tatsache, dass die Steigung der Ausgleichsgeraden durch die Messpunkte stets eine größere Steigung am Tag aufweist, bzw. das Verhältnis von Caron- zu Pinonsäure am Tag größer ist als in der Nacht.

Im Verhältnis zu α -Pinen wird 3-Caren wesentlich langsamer durch Ozon abgebaut (Vergleiche Tabelle 1-2 in Abschnitt 1.5). Bei Nacht ist die Lebensdauer von 3-Caren also größer als von α -Pinen, da nachts keine OH-Radikale durch Sonnenlicht gebildet werden. Mit Beginn der OH-Chemie bei Tag wird wieder mehr 3-Caren umgesetzt, das Verhältnis von Caron- zu Pinonsäure wird damit größer. Der Einfluss der unterschiedlichen Chemie von Tag und Nacht spiegelt sich also in diesen Messungen wieder. Hierbei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass auch der OH-Abbau Caronsäure produziert.

Der Einfluss der Chemie von Tag und Nacht auf die Zusammensetzung des Aerosols kann aber leicht durch andere Effekte verdeckt werden. Zum einen werden durch die Lebensdauer der Aerosolpartikel mehrere Tag- und Nachtzyklen gemittelt, andererseits können Temperaturänderungen auf die Gas-Partikel-Verteilung einen Einfluss ausüben, der eventuell dem Einfluss der Chemie entgegenwirkt. Weiterhin beeinflussen meteorologische Faktoren die Konzentrationen der Oxidantien.

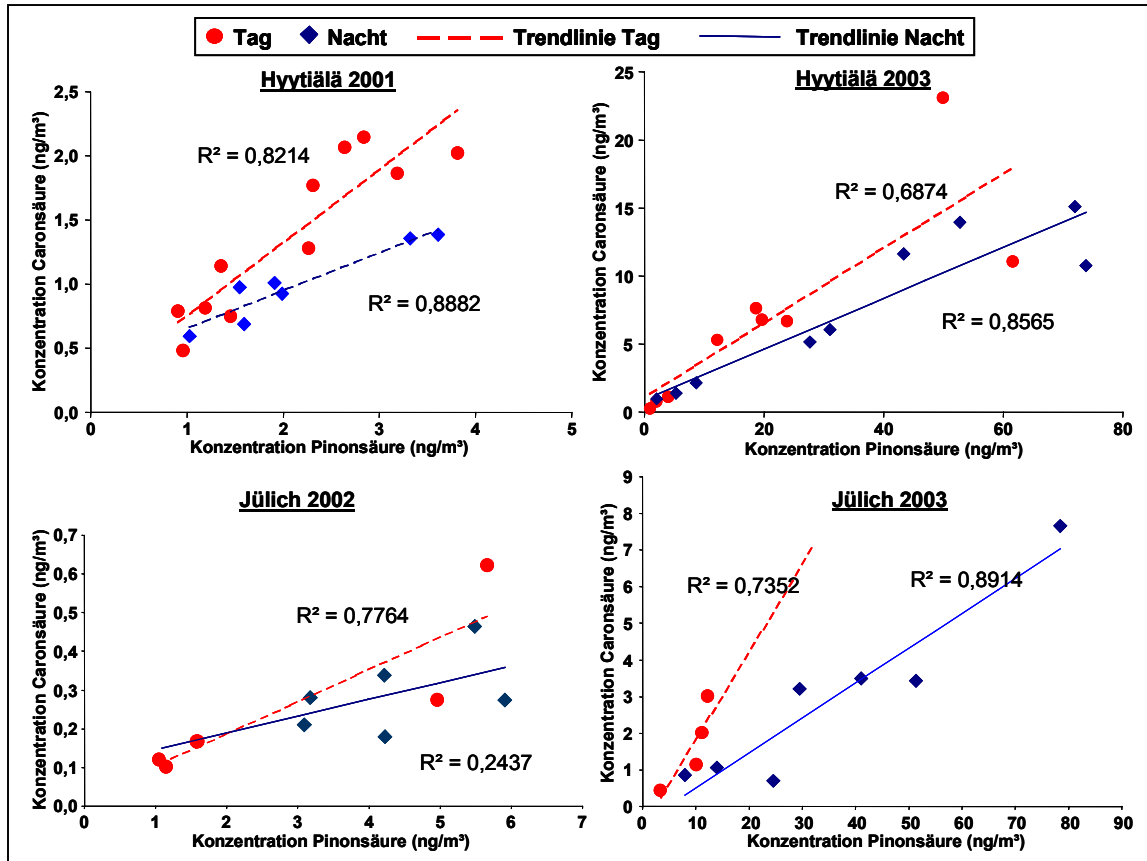


Abbildung 9-3: Korrelationsplots von Pinonsäure- und Caronsäurekonzentration Tag- und Nachtwerte mit Bestimmtheitsmaß und Trendlinien.

Sind die Verhältnisse von Reaktionsprodukten einer Substanz (oder Substanzen aus gleichen Quellen) am Tag wesentlich verschieden zu den Nacht-Werten, kann das, wie eben geschildert, auf die unterschiedliche Bildung der Produkte durch Ozon oder OH-Radikale zurückzuführen sein. Tabelle 9-1 enthält die Mittelwerte der Verhältnisse von Konzentrationen verschiedener Analyten bei Tag im Vergleich zu ihrem Konzentrationsverhältnis bei Nacht (dies ist willkürlich auf 100% gesetzt). Ist der Tabellenwert größer 100%, kann man schließen, dass die Bildung des erstgenannten Produktes stärker von der OH-Chemie abhängt als die des zweitgenannten Produkts. Beispielsweise weist das Verhältnis Caronsäure zu Pinonsäure stets Werte größer 100% auf, was wie eben schon diskutiert mit der unterschiedlichen Reaktivität von 3-Caren und α -Pinen gegenüber OH und Ozon zusammenhängt.

Die Bildung von „m/z 203“ scheint demnach stärker von der OH-Chemie abzuhängen als die Bildung von Pinsäure oder Pinonsäure. Diese Aussage wird auch von den halbquantitativen Ergebnissen der Kammerversuche gestützt. Auch die Bildung von „m/z 231“ scheint von der OH-Chemie abzuhängen, jedoch ist die Aussage hier nicht so klar, da der Verhältniswert für die Messwerte aus Jülich 2002 unter 100% liegt. Das Verhältnis von Norpinsäure zu Pinsäure ist tagsüber ebenfalls deutlich größer als nachts, auch die Bildung von Norpinsäure wird durch OH-Radikale stärker als die Bildung von Pinsäure beeinflusst.

Die Interpretation des Verhältnisses von Pinonsäure und Pinsäure gestaltet sich jedoch komplizierter. Während in Finnland 2001 und 2003 die Verhältnisse tagsüber und nachts fast gleich sind, sind sie in Jülich 2002 und 2003 tagsüber bei nur 58%. Möglicherweise liegt der Grund für diese Beobachtung am unterschiedlichen Konzentrationsverhältnis der Vorläufersubstanzen. Quelle für Pinonsäure ist hauptsächlich das α -Pinen, während Pinsäure

ebenso von β -Pinen gebildet wird. β -Pinen reagiert aber wesentlich langsamer mit Ozon als α -Pinen (Vergleiche Tabelle 1-2 in Abschnitt 1.5), es wird daher vor allem am Tag Pinsäure bilden, wohingegen nachts eher ein Abbau durch NO_3 -Radikale erfolgen wird. Das würde den Schluss zulassen, dass in Jülich deutlich mehr β -Pinen (im Vergleich zu α -Pinen) an der Bildung des SOA beteiligt ist als in Hyytiälä. Die Ergebnisse in Abschnitt X bestätigen diese Tendenz.

Tabelle 9-1: Mittelwerte der Konzentrationsverhältnisse einiger Substanzen am Tag im Vergleich zu den Konzentrationsverhältnissen in der Nacht (Nacht = 100%).

Substanzen	Mittleres Konzentrationsverhältnis bei Tag (%) im Vergleich zur Nacht (=100%)			
	Hyytiälä 2001	Hyytiälä 2003	Jülich 2002	Jülich 2003
Pinons. / Pins.	102	94	58	58
Carons. / Carens.	246	238	157	79
Carens. / Pins.	44	62	35	85
Carons. / Pinons.	131	134	141	182
<i>m/z</i> 231 / Pins.	141	-	63	190
<i>m/z</i> 231 / Pinons.	139	-	98	381
<i>m/z</i> 203 / Pins.	-	106	-	131
<i>m/z</i> 203 / Pinons.	-	156	-	244
Norpins. / Pins.	-	144	-	164
<i>m/z</i> 203 / Norpins.	-	110	-	84

Zusammenfassung der Korrelationsanalysen und Betrachtung der Tag-Nacht-Verhältnisse

Korrelationsanalysen und der Vergleich der Konzentrationsverhältnisse bei Tag und Nacht können als weitere Bausteine zum Verständnis der realen Abbauprozesse von Terpenen in der Atmosphäre verwendet werden. Hierbei muss allerdings darauf geachtet werden, dass die gemessenen Konzentrationen im Aerosol der zeitlichen Mittelung über mehrere Tag-Nacht-Perioden unterliegen und dass Effekte wie die Temperaturabhängigkeit der Gas-Partikel-Verteilung ebenso Einfluss auf die Konzentrationsverhältnisse haben können.

Die Messwerte von Norpinon- und Pinonsäure zeigen eine sehr starke Korrelation und praktisch keinen Einfluss von Tag und Nacht. Sie stammen daher wahrscheinlich aus der selben Abbaureaktion einer Vorläufersubstanz (α -Pinen). Pinsäure und Pinonsäure zeigen keine solch gute Korrelation und darüber hinaus eine Standortabhängige Tag-Nacht Abhängigkeit. Dies ist dem Einfluss verschiedener Vorläufer (α - und β -Pinen) und deren Abbaureaktionen (Ozon, OH-Radikale) zuzuschreiben. Die unterschiedliche Chemie von Tag und Nacht lässt sich ebenso an den unterschiedlichen Verhältnissen von Caron- und Pinonsäure erkennen. Ein weiteres Ergebnis ist der Einfluss der OH-Radikale auf die Bildung des Produktes „*m/z* 203“, „*m/z* 231“ und Norpinsäure.

10 Zusammenfassung und Ausblick

Sekundäres organisches Aerosol (SOA) ist ein wichtiger Bestandteil von atmosphärischen Aerosolpartikeln. Atmosphärische Aerosole sind bedeutsam, da sie das Klima über direkte (Streuung und Absorption von Strahlung) und indirekte (Wolken-Kondensationskeime) Effekte beeinflussen. Nach bisherigen Schätzungen ist die SOA-Bildung aus biogenen Kohlenwasserstoffen global weit wichtiger als die SOA-Bildung aus anthropogenen Kohlenwasserstoffen. Reaktive Kohlenwasserstoffe, die in großen Mengen von der Vegetation emittiert werden und als die wichtigsten Vorläufersubstanzen für biogenes SOA gelten, sind die Terpene.

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Methode entwickelt, welche die Quantifizierung von aciden Substanzen im atmosphärischen Aerosol ermöglicht. Die Methode wurde auf die Produkte der Terpen-Oxidation hin optimiert, die Kohlenstoffgerüste größer C_6 aufweisen. Die Abscheidung des gröÙenselektierten Aerosols (PM 2.5 Vorabscheider) erfolgte auf Quarzfilter, die unter Zuhilfenahme von Ultraschall mittels Methanol extrahiert wurden. Nach Aufkonzentrierung und Lösungsmittelwechsel auf Wasser sowie Standardaddition wurden die Proben in die HPLC/MS überführt. Die Trennung des Gemisches wurde in einer Kapillarsäule (0,3 mm Durchmesser) mittels Wasser/Acetonitril-Gradienten durchgeführt. Die stationäre RP- C_{18} -Phase zeichnete sich durch polares *Endcapping* aus, was die Retention polarer Substanzen erhöht. Die Ionisierung erfolgte mittels Elektrospray (ESI) im negativen Modus, wodurch eine geringe Fragmentierung der Analyten erreicht wurde. Die erzeugten Ionen wurden in einem Ionenfallen-Massenspektrometer (LCQ-DECA) detektiert. Dieses bietet die Möglichkeit, Strukturaufklärung durch selektive Fragmentierung der Quasimolekülonen zu betreiben. Die Quantifizierung erfolgte teilweise im MS/MS-Modus, wodurch Selektivität und Nachweisgrenze verbessert werden konnten.

Um Produkte der Terpen-Oxidation zu identifizieren, die nicht als Standards erhältlich waren, wurden Ozonolyseexperimente in einer Glaskammer durchgeführt. Durch Analyse dieser Proben gelang die Identifizierung einer Reihe von Substanzen in Realproben. Neben schon bekannten Produkten der Terpen-Oxidation konnten einige Produkte erstmals in Realproben eindeutig als Produkte des α -Pinsens nachgewiesen werden, wie das Produkt „m/z 231“ und das Produkt „m/z 203“, deren Strukturen allerdings noch nicht endgültig geklärt sind. Diese Produkte kommen in Konzentrationen im Bereich der Pinsäurekonzentration im troposphärischen Aerosol vor. In den Proben der Kammerexperimente konnten auch Produkte mit hohem Molekulargewicht (>300 u) nachgewiesen werden. Sie könnten den als Dimeren oder Polymeren in der Literatur bezeichneten Substanzen entsprechen. Diese Substanzen konnten jedoch nicht in den Feldproben nachgewiesen werden.

Die Quantifizierung von Produkten der Oxidation von α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Sabinen und Limonen ergab eine große zeitliche und örtliche Variationsbreite der Konzentrationen. Die Konzentration von Pinsäure bewegte sich beispielsweise zwischen etwa 0,4 und 21 ng/m³ während aller Messkampagnen. Es konnten jedoch stets Produkte verschiedener Terpene nachgewiesen werden. Einige Produkte eignen sich sogar als Markersubstanzen für verschiedene Pflanzenarten. Sabinen-Produkte wie Sabinsäure können als Marker für die Emissionen von Laubbäumen wie Birken oder Buchen verwendet werden, während Caren-Produkte wie Caronsäure als Marker für Nadelbäume, speziell Kiefern, verwendet werden können.

Mit den quantifizierten Substanzen als Markern wurde unter Zuhilfenahme von Messungen des Gehaltes an organischem und elementarem Kohlenstoff der Anteil des sekundären organischen Aerosols (SOA) errechnet, der von der Ozonolyse der Terpene stammt. Erstaunlicherweise konnten nur 1% bis 8% des SOA auf die Ozonolyse der Terpene zurückgeführt werden. Dies steht im Gegensatz zu der bisherigen Meinung, dass die

Ozonolyse der Terpene die wichtigste Quelle für biogenes SOA darstellt. Es sind mehrere Gründe denkbar, die diese Diskrepanz erklären können. Eventuell sind die hier zugrunde gelegten Modelle und Mechanismen zur Oxidation von Terpenen nicht ohne Weiteres auf die Atmosphäre übertragbar. So könnte eine längere Aufenthaltsdauer die Produktverteilung verändern. Auch sind wichtige andere biogene Vorläufer für SOA eventuell bisher nicht genügend betrachtet worden. Weiterhin sind Mechanismen des Abbaus der Terpene oder anderer reaktiver biogener Kohlenwasserstoffe für die Bildung von SOA eventuell wichtiger als bisher angenommen. Hier wäre vor allem die Bildung von Polymeren zu nennen, die momentan intensiv diskutiert wird. Um die atmosphärischen Prozesse der Bildung von SOA hinreichend zu verstehen, müssen offensichtlich noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

In dieser Arbeit konnten Konzentrationsdaten von Abbauprodukten der Terpene an verschiedenen Standorten und zu verschiedenen Zeiten im feinen atmosphärischen Aerosol gewonnen werden. Bisher sind nur wenige Daten dieser Art erhältlich, weitere Daten über die Konzentrationen dieser Stoffe sind daher für das Verständnis des Abbaus der Terpene und der Bildung von SOA notwendig. Es konnte gezeigt werden, dass eine Diskrepanz besteht zwischen den Voraussagen von bisherigen Modellen und den gewonnenen Messwerten. Daher wird geschlossen, dass weitere Forschungen nötig sind, um das Bild der SOA-Bildung aus biogenen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre zu vervollständigen und hinreichend zu verstehen. Ein vollständiges Bild der Bildung von SOA ist für die präzise Schätzung von dessen Einfluss auf das Klima unerlässlich.

11 Datenanhang

Melpitz 2001

Beginn (Ende) ¹⁾	Konzentration (ng/m ³)			$(\Delta C/C) \cdot 100$ (%) ²⁾		
	Norpins.	Pins.	Pinons.	Norpins.	Pins.	Pinons.
26.4.01 11:40	nn	0,88	1,91			
27.4.01 9:58	nn	2,86	8,12	-	44	45
27.4.01 20:00	nn	1,29	3,26	-	40	92
28.4.01 12:30	nn	0,78	1,53	-	28	52
29.4.01 11:40	nn	2,06	2,38	-	114	93
(30.04.01 08:15)						
2.5.01 10:15	1,03	2,30	5,45	89	66	46
2.5.01 20:20	0,70	17,99	89,83	109	15	48
3.5.01 10:00	1,53	13,60	26,77	508	80	20
3.5.01 20:00	nn	4,67	10,46	-	42	44
(04.05.01 09:00)						

¹⁾Wenn nicht anders angegeben ist der Beginn der neuen Messung das Ende der vorherigen Messung

²⁾halbe Breite des Vertrauensbereichs in % des Messwertes für ein Konfidenzintervall von 95%, siehe DIN 32633 (1998)

nn - nicht nachgewiesen

nb - nicht bestimmt

PV - Messung misslungen

Hyytiälä, Finnland 2001

Beginn (Ende)	Konzentration (ng/m ³)			$(\Delta C/C)*100$ (%)			Konzentration (ng/m ³)				
	Datum/Uhrzeit	Norpins.	Pins.	Pinons.	Norpins.	Pins.	Pinons.	Carens.	Carons.	Sabins.	Norpinons.
02.08.2001 09:45	0,18	0,38	0,91	131	46	28	0,14	0,55	0,09	0,21	0,12
02.08.2001 20:15	0,24	0,88	1,55	96	86	19	0,73	0,74	0,20	0,38	0,26
03.08.2001 08:50	0,68	1,45	2,84	352	39	30	0,48	1,97	0,51	0,58	1,21
03.08.2001 20:20	0,71	4,67	8,17	244	47	44	5,12	4,29	0,86	0,94	3,08
04.08.2001 09:00	nn	0,74	0,96		78	101	0,30	0,56	0,26	nn	1,13
04.08.2001 20:15	nn	1,13	1,03		62	25	4,53	0,56	0,60	nn	1,08
05.08.2001 09:00	0,63	2,58	3,19	91	41	46	3,89	1,99	1,73	nn	4,25
05.08.2001 20:50	0,28	1,98	3,32	64	39	20	2,34	1,43	0,71	nn	0,80
06.08.2001 08:55	0,19	0,66	1,19	44	93	21	0,75	0,56	0,33	nn	0,82
06.08.2001 20:35	0,31	2,18	7,71	68	55	44	1,00	3,95	0,55	nn	1,84
07.08.2001 08:55	0,09	0,92	2,27	70	23	27	0,25	1,01	0,23	0,29	0,82
07.08.2001 20:28	nn	0,85	1,99		42	24	0,57	0,67	0,15	nn	0,69
08.08.2001 09:06	nn	0,68	1,36		26	21	0,29	0,84	0,15	nn	0,70
(08.08.2001 20:31)											
09.08.2001 09:08	0,24	1,63	3,81	57	43	58	0,53	1,57	0,32	0,40	1,01
09.08.2001 20:38	nn	0,66	1,60		31	31	0,60	0,58	0,16	nn	0,60
10.08.2001 09:28	nn	0,41	1,46		74	26	0,13	0,72	0,10	nn	0,30
10.08.2001 20:37	0,18	1,56	3,61	56	16	37	1,31	1,23	0,20	0,58	0,21
11.08.2001 09:17	nn	1,56	2,64		37	30	0,93	1,57	0,35	0,30	0,93
11.08.2001 20:15	0,27	1,27	1,91	85	14	64	2,69	0,70	0,43	0,34	1,03
12.08.2001 09:00	0,16	1,11	2,31	64	42	67	0,90	1,39	0,26	0,39	0,74
(12.08.2001 20:19)											

Backup-Filter

Beginn (Ende)	Konzentration (ng/m ³)			$(\Delta C/C)*100$ (%)		
	Datum/Uhrzeit	Norpins.	Pins.	Pinons.	Norpins.	Pins.
10.08.2001 20:37	nn	0,07	0,36		145	115
11.08.2001 09:17	nn	0,09	0,28		150	171
11.08.2001 20:15	nn	0,07	0,35		124	100

Jülich 2002

Beginn (Ende)	Konzentration (ng/m ³)			$(\Delta C/C) \cdot 100$ (%)		Konzentration (ng/m ³)				Konz. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		ϑ (°C) ⁴⁾
	Datum/Uhrzeit	Norpins.	Pins.	Pinons.	Pins.	Pinons.	Carens.	Carons.	Sabins.	m/z 231	OC	
24.06.2002 18:08	nn	1,03	3,17	58	58	0,23	0,28	0,14	nn	2,15	2,29	13,3
25.06.2002 09:00	nn	0,43	1,05	53	22	nn	0,12	nn	0,39	1,09	1,04	20,4
25.06.2002 20:25	nn	1,58	4,23	72	22	0,58	0,18	0,40	1,27	2,24	2,58	13,8
26.06.2002 09:10	nn	2,83	4,96	54	65	0,19	0,27	0,53	1,37	2,49	3,05	22,5
26.06.2002 21:30	nn	0,96	5,91	18	83	0,17	0,27	0,23	nn	1,91	2,14	14,6
27.06.2002 10:10	nn	0,51	1,15	57	14	nn	0,10	0,18	0,49	1,19	1,13	18,0
27.06.2002 20:50	nn	0,65	3,09	97	66	0,16	0,21	0,28	nn	1,13	0,81	11,0
28.06.2002 10:15	nn	0,48	1,59	14	49	0,08	0,17	0,11	nn	0,90	0,90	13,7
(29.06.2002 16:00)												
05.07.2002 20:00	nn	0,77	1,76	51	78	0,28	0,14	0,20	0,61	nb	nb	15,9
07.07.2002 12:00	nn	0,78	2,86	49	39	0,36	0,29	0,34	0,99	nb	nb	17,8
08.07.2002 09:20	nn	2,16	2,29	56	46	0,53	0,45	1,43	1,96	1,90	0,95	24,1
08.07.2002 10:55	nn	1,72	1,87	39	69	0,16	0,18	1,00	1,73	1,76	0,98	25,3
08.07.2002 12:33	nn	1,86	1,14	80	98	nn	0,07	0,98	2,57	2,43	1,04	26,5
08.07.2002 13:57	nn	2,43	1,19	48	106	nn	nn	1,38	4,20	1,90	1,06	27,8
08.07.2002 15:28	nn	1,80	1,47	42	53	0,19	0,13	1,35	2,95	2,22	1,27	28,1
08.07.2002 16:59	nn	1,59	1,92	55	42	0,20	0,23	1,44	2,28	2,19	1,31	27,5
08.07.2002 18:27	nn	1,40	1,29	50	58	0,14	0,11	1,17	2,09	1,86	1,08	25,0
08.07.2002 20:38	nn	2,72	4,22	26	41	1,48	0,34	nn	2,56	nb	nb	nb
09.07.2002 08:30	nn	3,77	5,66	37	125	0,40	0,62	0,93	3,88	nb	nb	nb
09.07.2002 19:35	nn	2,19	5,48	25	65	nn	0,46	nn	4,41	nb	nb	nb
(10.07.2002 08:45)												
<u>Backup Filter</u>												
24.06.2002 18:08	nn	0,33	1,31	192	68					1,10	0,04	
25.06.2002 09:00	nn	0,13	0,49	191	169					0,10	nn	
25.06.2002 20:25	nn	0,25	1,68	59	56					0,90	0,20	
26.06.2002 09:10	nn	0,12	0,48	51	76					nb	nb	
26.06.2002 21:30	nn	0,29	2,81	43	74					nb	nb	

⁴⁾ gemittelte Temperatur aus 15min-Werten

Beginn (Ende)	sek. OC⁵⁾	M_o	SOA aus der Terpen-Ozonolyse (ng/m³)				
Datum/Uhrzeit	(µg/m³)	(µg/m³)	α-Pinen	3-Caren	β-Pinen	Sabinen	Summe
24.06.2002 18:08	0,284	4,300	3,21	0,67	0,41	0,70	4,99
25.06.2002 09:00	0,244	2,177	1,06	0,31	0,17	0,00	1,53
25.06.2002 20:25	0,141	4,484	4,27	0,43	0,64	1,98	7,31
26.06.2002 09:10	0,000	4,973	5,01	0,67	1,13	2,56	9,38
26.06.2002 21:30	0,165	3,824	5,98	0,66	0,38	1,09	8,11
27.06.2002 10:10	0,275	2,387	1,16	0,26	0,20	0,83	2,45
27.06.2002 20:50	0,473	2,262	3,12	0,52	0,25	1,28	5,18
28.06.2002 10:15	0,166	1,793	1,61	0,42	0,19	0,48	2,71
(29.06.2002 16:00)							
05.07.2002 20:00	-	-	-	-	-	-	-
07.07.2002 12:00	-	-	-	-	-	-	-
08.07.2002 09:20	1,128	3,807	2,31	1,12	0,85	6,78	11,07
08.07.2002 10:55	0,965	3,525	1,89	0,46	0,68	4,71	7,73
08.07.2002 12:33	1,583	4,863	1,15	0,18	0,74	4,74	6,81
08.07.2002 13:57	1,042	3,807	1,21	0,00	0,96	6,59	8,75
08.07.2002 15:28	1,187	4,442	1,49	0,33	0,72	6,51	9,05
08.07.2002 16:59	1,118	4,376	1,94	0,58	0,63	6,93	10,08
08.07.2002 18:27	0,974	3,714	1,30	0,28	0,55	5,57	7,70
(08.07.2002 20:38)							
Mittelwert 08.07.	1,123	4,042	1,60	0,41	0,72	5,95	8,69

⁵⁾ aus OC/EC-Messungen

Hyytiälä, Finland 2003

Beginn (Ende) Datum/Uhrzeit	Konzentration (ng/m³)			$(\Delta C/C) \cdot 100$ (%)			Konzentration (ng/m³)						Konz. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		ϑ (°C)
	Norpins.	Pins.	Pinons.	Norpins.	Pins.	Pinons.	Carens.	Carons.	Sabins.	Norpinons.	m/z 231	m/z 203	OC	EC	
20.03.2003 19:00	0,87	2,30	2,04	61	23	43	1,72	0,93	nn	0,27	nn	0,46	0,624	0,267	-10
21.03.2003 07:30	1,33	1,12	2,06	64	44	60	0,58	0,76	nn	0,09	nn	1,31	0,689	0,309	-4
21.03.2003 19:30	1,72	2,07	8,62	33	37	43	1,37	2,15	nn	1,33	nn	3,97	0,923	0,482	-4
22.03.2003 08:00	2,75	3,82	23,17	49	36	75	2,12	4,74	nn	3,71	nn	4,26	0,915	0,936	1
23.03.2003 07:45	1,72	3,53	18,75	17	36	75	1,32	7,60	nn	2,85	nn	4,20	0,774	0,394	6
23.03.2003 19:30	1,79	5,07	27,73	27	16	89	1,84	5,13	nn	4,69	nn	4,79	0,690	0,368	3
24.03.2003 08:00	0,79	1,63	12,25	58	30	63	0,25	5,29	nn	2,83	nn	0,36	0,489	0,045	6
24.03.2003 19:30	1,72	4,71	43,30	7	20	50	1,36	11,64	nn	5,33	nn	0,59	0,677	0,166	0
25.03.2003 07:30	1,32	3,20	19,65	15	16	54	0,83	6,78	nn	3,50	nn	1,19	0,524	0,108	5
25.03.2003 19:45	2,78	21,28	71,98	48	42	50	8,21	15,10	nn	10,25	nn	2,29	1,008	0,477	-1
26.03.2003 07:45	3,47	10,66	49,93	49	96	109	1,40	23,11	nn	16,60	nn	10,66	1,024	0,285	6
26.03.2003 19:00	2,12	3,18	31,04	58	41	87	0,92	6,03	nn	4,71	nn	5,42	0,941	0,392	2
27.03.2003 07:45	3,02	6,79	61,59	19	10	104	2,76	11,03	nn	8,41	nn	19,56	1,460	0,414	8
27.03.2003 19:30	3,66	9,14	73,89	54	22	62	3,13	10,77	nn	7,59	nn	12,13	1,494	0,491	2
28.03.2003 07:30	1,05	2,45	23,87	34	19	34	0,43	6,67	nn	3,35	nn	0,38	0,535	0,087	5
28.03.2003 18:30	1,82	9,99	52,78	46	41	63	2,45	13,94	nn	6,93	nn	2,42	0,571	0,123	0
29.03.2003 07:30	2,06	4,25	35,91	54	50	73	2,18	7,97	nn	4,71	nn	10,17	0,806	0,587	4
30.03.2003 09:00	2,00	7,72	21,49	28	28	54	5,68	3,71	nn	2,74	nn	7,64	0,650	0,419	1
31.03.2003 09:00	0,77	1,12	0,99	56	29	65	0,36	0,26	nn	nn	nn	0,46	0,525	0,192	-5
31.03.2003 19:00	0,73	3,36	5,33	44	28	65	2,79	1,40	nn	0,64	nn	0,35	0,414	0,118	-9
01.04.2003 08:00	1,16	1,55	4,04	63	31	63	0,54	1,09	nn	0,58	nn	0,60	0,549	0,183	-3
(01.04.2003 18:30)															
<u>Backup Filter</u>															
20.03.2003 19:00	0,12	0,17	2,11	72	116	22							nb	nb	-10
21.03.2003 07:30	0,09	0,13	1,36	15	115	34							0,921	0,032	-4
21.03.2003 19:30	0,08	0,04	0,30	247	403	111							0,585	0,023	-4
22.03.2003 08:00	0,15	0,41	0,48	46	82	87							1,165	0,036	1
23.03.2003 07:45	0,25	0,23	0,39	127	177	130							0,680	0,018	6
23.03.2003 19:30	0,14	0,18	0,06	175	93	509							0,710	0,030	3
24.03.2003 08:00	0,13	0,13	0,94	101	148	39							0,760	0,020	6

Beginn (Ende)	sek.OC	M_o	SOA aus der Terpen-Ozonolyse (ng/m³)				
Datum/Uhrzeit	(µg/m³)	(µg/m³)	α-Pinen	3-Caren	β-Pinen	Sabinen	Summe
20.03.2003 19:00	1,25	0,363	25,12	10,45	2,12	0,00	37,69
21.03.2003 07:30	1,38	0,387	12,02	3,28	0,99	0,00	16,29
21.03.2003 19:30	1,85	0,452	22,72	8,27	1,91	0,00	32,91
22.03.2003 08:00	1,83	0,000	41,40	11,88	3,40	0,00	56,68
23.03.2003 07:45	1,55	0,389	37,81	6,87	3,02	0,00	47,71
23.03.2003 19:30	1,38	0,330	54,10	9,67	4,34	0,00	68,11
24.03.2003 08:00	0,98	0,445	17,23	1,25	1,35	0,00	19,84
24.03.2003 19:30	1,35	0,514	50,27	7,34	4,07	0,00	61,67
25.03.2003 07:30	1,05	0,418	33,83	4,17	2,66	0,00	40,67
25.03.2003 19:45	2,02	0,542	232,79	48,25	19,44	0,00	300,49
26.03.2003 07:45	2,05	0,746	115,30	7,62	9,36	0,00	132,28
26.03.2003 19:00	1,88	0,559	34,47	5,15	2,83	0,00	42,45
27.03.2003 07:45	2,92	1,056	99,09	15,59	8,17	0,00	122,86
27.03.2003 19:30	2,99	1,014	101,74	19,19	8,64	0,00	129,57
28.03.2003 07:30	1,07	0,450	27,86	2,17	2,20	0,00	32,23
28.03.2003 18:30	1,14	0,451	105,88	12,85	8,48	0,00	127,22
29.03.2003 07:30	1,61	0,232	45,59	11,61	3,67	0,00	60,88
30.03.2003 09:00	1,30	0,240	82,15	30,11	6,60	0,00	118,87
31.03.2003 09:00	1,05	0,337	11,88	1,94	0,96	0,00	14,79
31.03.2003 19:00	0,83	0,298	35,55	15,30	2,89	0,00	53,74
01.04.2003 08:00	1,10	0,370	16,46	2,89	1,33	0,00	20,68
(01.04.2003 18:30)							

Jülich 2003

Beginn (Ende)	Konzentration (ng/m³)			$(\Delta C/C) \cdot 100$ (%)			Konzentration (ng/m³)							Konz. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
Datum / Uhrzeit	Norpins.	Pins.	Pinons.	Norpins.	Pins.	Pinons.	Carens.	Carons.	Sabins.	Norpinons.	K.limonons.	m/z 231	m/z 203	OC	EC	ϑ (°C)
07.07.2003 21:30	2,70	3,43	24,55	40	23	105	0,81	0,71	0,43	nn	nn	1,48	17,76	3,06	3,15	15,3
08.07.2003 08:30	4,31	2,46	13,09	39	64	54	0,42	0,97	0,55	nn	nn	1,95	19,60	2,43	1,58	21,7
08.07.2003 20:00	10,01	5,25	51,34	70	23	27	2,71	3,43	0,40	nn	nn	4,30	50,82	2,79	2,10	16,0
09.07.2003 11:00	3,09	2,50	12,18	56	22	45	0,63	3,01	0,50	nn	1,86	1,42	9,81	1,90	1,17	20,3
09.07.2003 22:00	1,87	1,42	7,92	78	54	57	nn	0,85	nn	nn	nn	0,28	5,85	2,38	1,27	14,3
10.07.2003 09:30	2,04	0,94	3,30	56	16	27	nn	0,43	0,48	nn	0,70	0,67	5,31	1,64	0,86	22,9
10.07.2003 20:30	1,50	2,53	13,94	19	43	91	0,79	1,07	nn	nn	1,65	nn	4,55	2,45	1,74	18,0
11.07.2003 09:30	1,67	0,95	1,35	16	39	61	0,27	0,14	0,15	nn	0,96	0,39	5,08	1,80	1,01	19,0
13.07.2003 19:30	3,21	4,11	29,46	22	17	93	0,60	3,21	1,19	3,82	1,55	1,02	5,78	2,57	1,09	18,6
14.07.2003 09:00	2,82	3,18	11,11	25	34	24	0,44	2,01	1,58	nn	2,31	2,30	5,81	3,89	1,47	25,5
14.07.2003 21:30	4,18	7,75	41,00	40	40	43	0,49	3,49	1,50	1,51	1,31	1,70	11,64	3,54	2,59	20,2
15.07.2003 09:40	9,84	11,90	47,31	56	15	58	nn	5,05	5,05	5,83	3,64	4,38	28,79	7,80	2,01	26,2
15.07.2003 10:56	7,51	6,22	10,05	30	55	74	nn	1,11	2,62	2,43	1,61	3,96	20,32	5,95	1,76	28,2
15.07.2003 13:22	6,79	1,99	4,33	69	94	58	nn	0,43	2,74	nn	1,43	1,98	17,04	5,02	1,48	30,4
15.07.2003 15:44	4,66	2,46	5,70	75	35	98	nn	0,84	2,44	nn	1,55	1,33	10,78	6,45	1,65	31,0
15.07.2003 18:04	4,10	1,39	1,94	81	73	79	nn	0,26	1,93	nn	0,37	1,79	12,10	PV	PV	29,8
15.07.2003 19:55	6,27	11,34	78,44	63	50	88	0,56	7,66	3,95	4,33	1,71	2,72	17,10	4,96	1,91	24,2
(16.07.2003 06:41)																

Beginn (Ende)	sek.OC	M _o	SOA aus der Terpen-Ozonolyse (ng/m ³)				
Datum / Uhrzeit	(µg/m ³)	(µg/m ³)	α-Pinen	3-Caren	β-Pinen	Sabinen	Summe
07.07.2003 21:30	0,49	6,11	52,72	1,40	2,19	17,43	73,75
08.07.2003 08:30	1,15	4,86	27,75	1,98	1,01	11,92	42,66
08.07.2003 20:00	1,08	5,59	109,93	6,86	1,94	26,26	145,00
09.07.2003 11:00	0,95	3,81	25,80	6,21	3,41	11,88	47,30
09.07.2003 22:00	1,34	4,75	16,95	1,71	3,28	7,01	28,95
10.07.2003 09:30	0,94	3,29	6,97	0,90	4,47	4,41	16,75
10.07.2003 20:30	1,04	4,91	29,71	2,17	1,50	12,37	45,74
11.07.2003 09:30	0,98	3,61	2,86	0,30	4,19	4,47	11,82
13.07.2003 19:30	1,67	5,13	62,76	6,50	2,94	20,15	92,35
14.07.2003 09:00	2,70	7,79	23,58	4,06	19,92	16,04	63,61
14.07.2003 21:30	1,42	7,07	87,57	6,98	10,08	39,32	143,94
15.07.2003 09:40	5,79	15,60	101,71	9,82	3,22	65,92	180,68
15.07.2003 10:56	4,18	11,89	21,39	2,21	8,75	32,79	65,14
15.07.2003 13:22	3,54	10,03	9,16	0,86	8,64	10,20	28,86
15.07.2003 15:44	4,80	12,91	12,10	1,67	2,55	12,98	29,30
15.07.2003 18:04	-	-	-	-	-	-	-
Mittelwert 15.07. 09:40 - 19:55	4,73	12,21	27,49	2,83	6,16	25,93	62,42
15.07.2003 19:55	3,40	9,91	167,49	15,22	4,10	59,22	246,03
(16.07.2003 06:41)							

12 Literatur

- (1995a). Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume I, Fundamentals of Ion Trap Mass Spectrometry. Boca Raton, CRC Press, Inc.
- (1995b). Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume II, Ion Trap Instrumentation. Boca Raton, CRC Press Inc.
- (1997). VDI-Richtlinie. 2465 Blatt 2.
- (1998). DIN 32633 - Verfahren der Standardaddition.
- Adler, H., H. Siren, M. Kulmala and M. L. Riekkola (2003). "Capillary electrophoretic separation of dicarboxylic acids in atmospheric aerosol particles." Journal of Chromatography A **990**(1-2): 133-141.
- Alves, C., A. Carvalho and C. Pio (2002). "Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols - art. no. 8345." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D21): 8345-8345.
- Amad, M. H., N. B. Cech, G. S. Jackson and C. G. Enke (2000). "Importance of gas-phase proton affinities in determining the electrospray ionization response for analytes and solvents." Journal of Mass Spectrometry **35**(7): 784-789.
- Andreae, M. O., D. Rosenfeld, P. Artaxo, A. A. Costa, G. P. Frank, K. M. Longo and M. A. F. Silva-Dias (2004). "Smoking rain clouds over the Amazon." Science **303**(5662): 1337-1342.
- Atkins, P. W. (1990). Physikalische Chemie. Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). "Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review." Atmospheric Environment **37**: S197-S219.
- Barthelme, R. J. and S. C. Pryor (1999). "Biogenic and primary and secondary components of summertime ambient aerosols in the Fraser valley." J. Aerosol Sci. **30** (SI): S193-S194.
- Berger, U., S. Kolliker and M. Oehme (1999). "Structure elucidation and quantification by HPLC ion-trap multiple mass spectrometry." Chimia **53**(10): 492-497.
- Berner, A. and C. Luerzer (1980). "Mass size distributions of traffic aerosols in Vienna." Journal of Physical Chemistry **84**(16): 2079-2083.
- Berryman, A. A. (1988). Towards a unified theory of plant defense. Mechanisms of woody plant defences against insects - search for patterns. W. J. Mattson, J. Leveux and C. Bernard-Dagan, Springer Verlag: 39-56.
- Bonn, B. and G. K. Moortgat (2002). "New particle formation during alpha- and beta-pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies." Atmospheric Chemistry and Physics **2**: 183-196.
- Boy, M., T. Petaja, M. Dal Maso, U. Rannik, J. Rinne, P. Aalto, A. Laaksonen, P. Vaattovaara, J. Joutsensaari, T. Hoffmann, J. Warnke, M. Apostolaki, E. G. Stephanou, M. Tsapakis, A. Kouvarakis, C. Pio, A. Carvalho, A. Rompp, G. Moortgat, C. Spirig, A. Guenther, J. Greenberg, P. Ciccioli and M. Kulmala (2004). "Overview of the field measurement campaign in Hyttiala, August 2001 in the framework of the EU project OSOA." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 657-678.
- Brook, J. R. and T. F. Dann (1999). "Contribution of nitrate and carbonaceous species to PM_{2.5} observed in Canadian cities." Journal of the Air & Waste Management Association **49**: 193-199.
- Calogirou, A., B. R. Larsen and D. Kotzias (1999). "Gas-phase terpene oxidation products: a review." Atmospheric Environment **33**(9): 1423-1439.
- Calvert, J. G., R. Atkinson, J. A. Kerr, S. Madronich, G. K. Moortgat, T. J. Wallington and G. Yarwood (2000). The mechanisms of atmospheric oxidation of alkenes. New York, Oxford University Press.

- Carvalho, A., C. Pio and C. Santos (2003). "Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols." *Atmospheric Environment* **37**: 1775-1783.
- Castro, L. M., C. A. Pio, R. M. Harrison and D. J. T. Smith (1999). "Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations." *Atmospheric Environment* **33**(17): 2771-2781.
- Cech, N. B. and C. G. Enke (2001). "Practical implications of some recent studies in electrospray ionization fundamentals." *Mass Spectrometry Reviews* **20**(6): 362-387.
- Cech, N. B., J. R. Krone and C. G. Enke (2001). "Predicting electrospray response from chromatographic retention time." *Analytical Chemistry* **73**(2): 208-213.
- Chow, J. C., J. G. Watson, L. C. Pritchett and W. R. Pierson (1993). "The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and applications in US air quality studies." *Atmos. Environ.* **27A**: 1185-1201.
- Christensen, C. S., P. Hummelshoj, N. O. Jensen, B. Larsen, C. Lohse, K. Pilegaard and H. Skov (2000). "Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation." *Atmospheric Environment* **34**(19): 3057-3067.
- Christoffersen, T. S., J. Hjorth, O. Horie, N. R. Jensen, D. Kotzias, L. L. Molander, P. Neeb, L. Ruppert, R. Winterhalter, A. Virkkula, K. Wirtz and B. R. Larsen (1998). "cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of alpha-pinene." *Atmospheric Environment* **32**(10): 1657-1661.
- Claeys, M., B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo and W. Maenhaut (2004). "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene." *Science* **303**(5661): 1173-1176.
- Cocker, D., S. Clegg, R. Flagan and J. Seinfeld (2001). "The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part I: alpha-pinene/ozone system." *Atmos. Environ.* **35**(35): 6049-6072.
- Cole, R. B. (2000). "Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry." *Journal of Mass Spectrometry* **35**(7): 763-772.
- Cruz, C. N. and S. N. Pandis (1997). "A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as cloud condensation nuclei." *Atmos. Environ.* **31**: 2205-2214.
- Cui, W., D. J. Eatough and N. L. Eatough (1998). "Fine particulate organic material in the Los Angeles basin - 1: assessment of the high-volume Birmingham Young University Organic Sampling System, BIG BOSS." *Journal of the Air & Waste Management Association* **48**: 1024-1037.
- de la Mora, J. F. and J. G. Loscertales (1994). "The current emitted by high conducting Taylor Cones." *Journal of Fluid Mechanics* **260**: 155-184.
- Decesari, S., M. C. Facchini, S. Fuzzi and E. Tagliavini (2000). "Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **105**(D1): 1481-1489.
- Dole, M., L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson and M. B. Alice (1968). "Molecular beams of macroions." *Journal of Chemical Physics* **49**: 2240-2249.
- Eatough, D. J., N. Aghdaie, M. Cottam, T. Gammon, L. D. Hansen, E. A. Lewis and E. J. Farber (1990). Loss of semi-volatile organic compounds from particles during sampling on filters. *Transaction of Visibility and Fine Particles*. C. V. Mathai. Pittsburgh, PA, Air and Waste Management Association: 146-156.
- Enke, C. G. (1997). "A predictive model for matrix and analyte effects in electrospray ionization of singly-charged ionic analytes." *Analytical Chemistry* **69**(23): 4885-4893.
- Facchini, M. C., S. Fuzzi, S. Zappoli, A. Andracchio, A. Gelencser, G. Kiss, Z. Krivacsy, E. Meszaros, H. C. Hansson, T. Alsberg and Y. Zebuhr (1999). "Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air." *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* **104**(D21): 26821-26832.

- Fenn, J. B. (2003). "Electrospray wings for molecular elephants (Nobel lecture)." Angewandte Chemie-International Edition **42**(33): 3871-3894.
- Fenn, J. B., M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong and C. M. Whitehouse (1989). "Electrospray ionisation for mass spectrometry of large biomolecules." Science **246**: 64-71.
- Gershenzon, J. and R. Croteau (1993). Terpenoid biosynthesis: The basic pathway and formation of monoterpenes, sesquiterpenes and diterpenes. Boca Raton, CRC Press Inc.
- Glasius, M., M. Duane and B. R. Larsen (1999). "Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry." Journal of Chromatography A **833**(2): 121-135.
- Glasius, M., M. Lahaniati, A. Calogirou, D. Di Bella, N. R. Jensen, J. Hjorth, D. Kotzias and B. R. Larsen (2000). "Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone." Environ. Sci. Technol. **34**: 1001-1010.
- Gogou, A. I., M. Apostolaki and E. G. Stephanou (1998). "Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis." Journal of Chromatography A **799**(1-2): 215-231.
- Gottwald, W. (2000). Statistik für Anwender. Weinheim, Wiley-VCH.
- Graedel, T. and P. J. Crutzen (1994). Chemie der Atmosphäre. Heidelberg, Berlin, Oxford, Spektrum Akademischer Verlag.
- Gray, H. A., G. R. Cass, J. J. Huntzicker, E. K. Heyerdahl and J. A. Rau (1986). "Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentrations in Los Angeles." Environ. Sci. Technol. **20**: 580-589.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1999a). "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." J. Geophys. Res. **104**(D3): 3555-3567.
- Griffin, R. J., D. R. Cocker III, J. H. Seinfeld and D. Dabdub (1999b). "Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons." Geophys. Res. Lett. **26**: 2721-2724.
- Griffin, R. J., D. Dabdub and J. H. Seinfeld (2002). "Secondary organic aerosol - 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents - art. no. 4332." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D17): 4332-4332.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." J. Geophys. Res. **100**(D5): 8873-8892.
- Haiber, S. and U. Barth (2001). "Determination of exchangeable protons in natural organic matter using a home-made hydrogen/carbon analyser." Fresenius Journal of Analytical Chemistry **369**(1): 103-106.
- Hakola, H., T. Laurila, V. Lindfors, H. Hellen, A. Gaman and J. Rinne (2001). "Variation of the VOC emission rates of birch species during the growing season." Boreal Environment Research **6**(3): 237-249.
- Hakola, H., J. Rinne and T. Laurila (1998). "The hydrocarbon emission rates of tea-leaved willow (*Salix phylicifolia*), silver birch (*Betula pendula*) and European aspen (*Populus tremula*)." Atmospheric Environment **32**(10): 1825-1833.
- Hakola, H., V. Tarvainen, T. Laurila, V. Hiltunen, H. Hellen and P. Keronen (2003). "Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest." Atmospheric Environment **37**(12): 1623-1634.
- He, Z., Y. J. Kim, K. O. Ogunjobi, J. E. Kim and S. Y. Ryu (2004). "Carbonaceous aerosol characteristics of PM_{2.5} particles in northeastern Asia in summer 2002." Atmospheric Environment **38**(12): 1795-1800.

- Hoffmann, T., R. Bandur, U. Marggraf and M. Linscheid (1998). "Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/ozone reaction: Implications for new particle formation processes." J. Geophys. Res. **103**.
- Hoffmann, T. and D. Klockow (1998). "Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe." Chemie in unserer Zeit **32**: 182-191.
- Hoffmann, T., J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1997). "Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons." J. Atmos. Chem. **26**(2): 189-222.
- Iinuma, Y., O. Boge, T. Gnauk and H. Herrmann (2004). "Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/O₃ reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products." Atmospheric Environment **38**(5): 761-773.
- IPCC (2001a). Chapter 5: Aerosols, their direct and indirect effects. Climate Change 2001: The scientific basis, IPCC.
- IPCC (2001b). Chapter 6: Radiative Forcing of Climate Change. Climate Change 2001: The Scientific Basis, IPCC.
- Irbane, J. V. and B. A. Thomson (1976). "On the evaporation of charged ions from small droplets." Journal of Chemical Physics **64**: 2287-2294.
- Jacob, D. J. (1999). Introduction to atmospheric chemistry. Princeton, New Jersey, Princeton University Press.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens (2003a). "Gas and particulate products distribution from the photooxidation of alpha-humulene in the presence of NO_x, natural atmospheric air and sunlight." Journal of Atmospheric Chemistry **46**(1): 29-54.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens (2003b). "Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of alpha-pinene plus beta-pinene/O₃/air in the absence of light and alpha-pinene plus beta-pinene/NO_x/air in the presence of natural sunlight." Journal of Atmospheric Chemistry **44**(3): 259-297.
- Jaoui, M. and R. M. Kamens (2003c). "Mass balance of gaseous and particulate products from beta-pinene/O₃/air in the absence of light and beta-pinene/NO_x/air in the presence of natural sunlight." Journal of Atmospheric Chemistry **45**(2): 101-141.
- Jayne, J. T., D. C. Leard, X. Zhang, K. A. Davidovitis, K. A. Smith, C. E. Kolb and D. R. Worsnop (2000). "Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles." Aerosol Science and Technology **33**: 49-70.
- Jenkin, M. E., D. E. Shallcross and J. N. Harvey (2000). "Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of alpha- and beta-pinene." Atmospheric Environment **34**(18): 2837-2850.
- Johnston, M. V. (2000). "Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry." Journal of Mass Spectrometry **35**(5): 585-595.
- Jonas, P. R., R. J. Charlson and H. Rohde (1995). Aerosols in climate change. IPCC special report. J. T. Houghton, M. F. L. G., J. Bruce et al. Cambridge, Cambridge University Press: 129-162.
- Kalberer, M., D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi and U. Baltensperger (2004). "Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols." Science **303**(5664): 1659-1662.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos and E. G. Stephanou (1998). "Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests." Nature **395**(6703): 683-686.
- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos and E. G. Stephanou (1999a). "Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests." Geophysical Research Letters **26**(1): 55-58.

- Kavouras, I. G., N. Mihalopoulos and E. G. Stephanou (1999b). "Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests." Environmental Science & Technology **33**(7): 1028-1037.
- Kavouras, I. G. and E. G. Stephanou (2002). "Direct Evidence of Atmospheric Secondary Organic Aerosol Formation in Forest Atmosphere through Heteromolecular Nucleation." Environmental Science and Technology **36**(23): 5083-5091.
- Kawamura, K. and H. Kasukabe (1996). "Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosol: one year of observations." Atmos. Environ. **30**(10/11): 1709-1722.
- Kebarle, P. (2000). "A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry." Journal of Mass Spectrometry **35**(7): 804-817.
- Kirchstetter, T. W., C. E. Corrigan and T. Novakov (2001). "Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters." Atmospheric Environment **35**(9): 1663-1671.
- Kirchstetter, T. W., T. Novakov, R. Morales and O. Rosario (2000). "Differences in the volatility of organic aerosols in unpolluted tropical and polluted continental atmospheres." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D21): 26547-26554.
- Kleeman, M. J., L. S. Hughes, J. O. Allen and G. R. Cass (1999). "Source contributions to the size and composition distribution of atmospheric particles: Southern California in September 1996." Environ. Sci. Technol. **33**: 4331-4341.
- Koch, S., R. Winterhalter, E. Uherek, A. Kolloff, P. Neeb and G. K. Moortgat (2000). "Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes." Atmospheric Environment **34**(23): 4031-4042.
- Korhonen, P., M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw and J. H. Seinfeld (1999). "Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **104**(D21): 26349-26353.
- Kückelmann, U., S. Warscheid and T. Hoffmann (2000). "On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry." Anal. Chem. **72**(8): 1905-1912.
- Kühn, T. (2001). Entwicklung eines Verfahrens zur Messung partikelgebundener organischer Komponenten unter Einsatz der Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Facbereich Chemie, Universität Dortmund.
- Kulmala, M. (2003). "How particles nucleate and grow." Science **302**(5647): 1000-1001.
- Kulmala, M., V. M. Kerminen, T. Anttila, A. Laaksonen and C. D. O'Dowd (2004a). "Organic aerosol formation via sulphate cluster activation - art. no. D04205." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **109**(D4): 4205-4205.
- Kulmala, M., U. Pirjola and J. M. Makela (2000). "Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles." Nature **404**(6773): 66-69.
- Kulmala, M., T. Suni, K. E. J. Lehtinen, M. Dal Maso, M. Boy, A. Reissell, U. Rannik, P. Aalto, P. Keronen, H. Hakola, J. B. Back, T. Hoffmann, T. Vesala and P. Hari (2004b). "A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 557-562.
- Lack, D. A., X. X. Tie, N. D. Bofinger, A. N. Wiegand and S. Madronich (2004). "Seasonal variability of secondary organic aerosol: A global modeling study - art. no. D03203." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **109**(D3): 3203-3203.
- Larsen, B. R., D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen and J. Hjorth (2001). "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." Journal of Atmospheric Chemistry **38**(3): 231-276.

- Larsen, B. R., M. Lahaniati, A. Calogirou and D. Kotzias (1998). "Atmospheric oxidation products of terpenes: A new nomenclature." Chemosphere **37**(6): 1207-1220.
- Lee, H. S. and B. W. Kang (2001). "Chemical characteristics of principal PM_{2.5} species in Chongju, South Korea." Atmospheric Environment **35**(4): 739-746.
- Librando, V., G. Tomaselli and G. Tringali (2003). "OH-initiated oxidation of monoterpenes: Reaction of alpha-pinene." Annali Di Chimica **93**(4): 407-413.
- Limbeck, A., M. Kulmala and H. Puxbaum (2003). "Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles - art. no. 1996." Geophysical Research Letters **30**(19): 1996-1996.
- Lohmann, U., J. Feichter, J. Penner and R. Leaitch (2000). "Indirect effect of sulfate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D10): 12193-12206.
- Loreto, F., A. Forster, M. Durr, O. Csiky and G. Seufert (1998). "On the monoterpene emission under heat stress and on the increased thermotolerance of leaves of *Quercus ilex* L. fumigated with selected monoterpenes." Plant Cell and Environment **21**(1): 101-107.
- Mader, B. T., J. J. Schauer, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, J. Z. Yu, H. Yang, H. J. Lim, B. J. Turpin, J. T. Deminter, G. Heidemann, M. S. Bae, P. Quinn, T. Bate, D. J. Eatough, B. J. Huebert, T. Bertram and S. Howell (2003). "Sampling methods used for the collection of particle-phase organic and elemental carbon during ACE-Asia." Atmospheric Environment **37**(11): 1435-1449.
- McDow, S. R. (1999). Sampling artifact errors in gas/particle partitioning measurements. Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds. D. A. Lane. Amsterdam, Gordon and Breach. **2**: 105-126.
- Na, K. S., A. A. Sawant, C. Song and D. R. Cocker (2004). "Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California." Atmospheric Environment **38**(9): 1345-1355.
- Neususs, C., M. Pelzing, A. Plewka and H. Herrmann (2000). "A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D4): 4513-4527.
- Nober, F. J., H. F. Graf and D. Rosenfeld (2003). "Sensitivity of the global circulation to the suppression of precipitation by anthropogenic aerosols." Global and Planetary Change **37**(1-2): 57-80.
- Odum, J. R., T. Hoffmann, F. Bowman, D. Collins, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1996). "Gas/particle partitioning and secondary aerosol formation." Environ. Sci. Technol. **30**: 2580-2585.
- Oktem, B., M. P. Tolocka and M. V. Johnston (2004). "On-line analysis of organic components in fine and ultrafine particles by photoionization aerosol mass spectrometry." Analytical Chemistry **76**(2): 253-261.
- Pankow, J. F. (1994a). "An absorption model of gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere." Atmos. Environ. **28**(2): 185-188.
- Pankow, J. F. (1994b). "An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol." Atmos. Environ. **28**(2): 189-193.
- Pio, C., C. Alves and A. Duarte (2001a). "Organic components of aerosols in a forested area of central Greece." Atmospheric Environment **35**(2): 389-401.
- Pio, C. A., C. A. Alves and A. C. Duarte (2001b). "Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area." Atmospheric Environment **35**(8): 1365-1375.
- Pruppacher, H. R. and J. D. Klett (1980). Microphysics of clouds and precipitation. Boston, D. Reidel Publishing.

- Raes, F. and A. Janssens (1985). "Ion-induced aerosol formation in a H₂O-H₂SO₄ system. 1. Extension of the classical theory and search for experimental evidence." Journal of Aerosol Science **16**: 217-227.
- Raes, F., R. Van Dingenen, E. Vignati, J. Wilson, J. Putaud, J. Seinfeld and P. Adams (2000). "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere." Atmos. Environ. **34**(25): 4215-4240.
- Reents, W. D. and M. J. Schabel (2001). "Measurement of individual particle atomic composition by aerosol mass spectrometry." Analytical Chemistry **73**(22): 5403-5414.
- Römpp, A. (2003a). Analysis of organic compounds in atmospheric aerosol by liquid chromatography-high resolution mass spectrometry (LC/MS/MS-TOF): Method development and applications, University of Mainz.
- Römpp, A. (2003b). persönliche Mitteilung.
- Rosenfeld, D. (1999). "TRMM observed first direct evidence of smoke from forest fires inhibiting rainfall." Geophysical Research Letters **26**(20): 3105-3108.
- Rosenfeld, D. (2000). "Suppression of rain and snow by urban and industrial air pollution." Science **287**(5459): 1793-1796.
- Saunders, S. M., M. E. Jenkin, R. G. Derwent and M. J. Pilling (2003). "Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds." Atmospheric Chemistry and Physics **3**: 161-180.
- Schmid, H., L. Laskus, H. J. Abraham, U. Baltensperger, V. Lavanchy, M. Bizjak, P. Burba, H. Cachier, D. Crow, J. Chow, T. Gnauk, A. Even, H. M. ten Brink, K. P. Giesen, R. Hitzenberger, E. Hueglin, W. Maenhaut, C. Pio, A. Carvalho, J. P. Putaud, D. Toom-Sauntry and H. Puxbaum (2001). "Results of the "carbon conference" international aerosol carbon round robin test stage I." Atmospheric Environment **35**(12): 2111-2121.
- Schuh, G., A. C. Heiden, T. Hoffmann, J. Kahl, P. Rockel, J. Rudolph and J. Wildt (1997). "Emission of volatile organic compounds from sunflower and beech; Dependence on temperature and light intensity." J. Atmos. Chem. **27**: 291-318.
- Schwartz, S. E. (1996). "The whitehouse effect - Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview." J. Aerosol Sci. **27**: 359-383.
- Seinfeld, J. H. and S. Pandis (1998a). Atmospheric Chemistry and Physics. New York, John Wiley & Sons.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998b). Atmospheric chemistry and Physics, John Wiley & Sons, Inc.
- Seinfeld, J. H. and J. F. Pankow (2003). "Organic atmospheric particulate material." Annual Review of Physical Chemistry **54**: 121-140.
- Sheehan, P. and F. Bowman (2001). "Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations." Environ. Sci. Technol. **35**(11): 2129-2135.
- Shulman, M., M. Jacobson, R. J. Charlson, R. E. Synovec and T. E. Young (1996). "Dissolution behavior and surface tension effects of organic compounds in nucleating cloud droplets." Geophys. Res. Lett. **23**(3): 277-280.
- Skoog, D. A. and J. J. Leary (1996). Instrumentelle Analytik. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag.
- Slanina, J., H. M. ten Brink, R. P. Otjes, A. Even, P. Jongejan, A. Khlystov, A. Waijers-Ijpelaan and M. Hu (2001). "The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology." Atmospheric Environment **35**(13): 2319-2330.
- Spanke, J. (2001). Konzentrationsgradienten biogener VOCs über borealen Nadelwäldern und ihr Abbau in der Atmosphäre. Fachbereich Chemie. Dortmund, Universität Dortmund.

- Spanke, J., U. Rannik, R. Forkel, W. Nigge and T. Hoffmann (2001). "Emission fluxes and atmospheric degradation of monoterpenes above a boreal forest: field measurements and modelling." Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology **53**(4): 406-422.
- Stephanou, E. G. and N. Stratigakis (1993). "Oxocarboxylic and alpha,omega-Dicarboxylic Acids - Photooxidation Products of Biogenic Unsaturated Fatty Acids Present in Urban Aerosols." Environ. Sci. Technol. **27**(7): 1403-1407.
- Strader, R., F. Lurmann and S. N. Pandis (1999). "Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter." Atmos. Environ. **33**: 4849-4863.
- Stuber, M. and T. Reemtsma (2004). "Evaluation of three calibration methods to compensate matrix effects in environmental analysis with LC-ESI-MS." Analytical and Bioanalytical Chemistry **378**(4): 910-916.
- Takekawa, H., H. Minoura and S. Yamazaki (2003). "Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons." Atmospheric Environment **37**(24): 3413-3424.
- Tobias, H. J. and P. J. Ziemann (1999). "Compound identification in organic aerosols using temperature- programmed thermal desorption particle beam mass spectrometry." Anal. Chem. **71**(16): 3428-3435.
- Todd, J. F. J. (1995). Ion Trap Theory, Design and Operation. Practical Aspects of Ion Trap Mass Spectrometry, Volume III - Chemical, Environmental and Biomedical Applications. R. E. March and J. F. J. Todd. Boca Raton, Florida, CRC Press, Inc.
- Tolocka, M. P., M. Jang, J. M. Ginter, F. J. Cox, R. M. Kamens and M. V. Johnston (2004). "Formation of oligomers in secondary organic aerosol." Environmental Science & Technology **38**(5): 1428-1434.
- Tsapakis, M. and E. G. Stephanou (2003). "Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling." Atmospheric Environment **37**(35): 4935-4944.
- Tsigaridis, K. and M. Kanakidou (2003). "Global modelling of secondary organic aerosol in the troposphere: a sensitivity analysis." Atmospheric Chemistry and Physics **3**: 1849-1869.
- Turpin, B. J. and J. J. Huntzicker (1991). "Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: A descriptive analysis of organic and elemental carbon." Atmos. Environ. **25**: 207-215.
- Turpin, B. J., J. J. Huntzicker and S. V. Hering (1994). "Investigation of the organic aerosol sampling artifacts in the Los Angeles basin." Atmos. Environ. **28**: 3061-3071.
- Turpin, B. J., J. J. Huntzicker, S. M. Larson and G. R. Cass (1991). "Los Angeles summer midday particulate carbon: Primary and secondary Aerosol." Environ. Sci. Technol. **25**(10): 1788-1793.
- Turpin, B. J. and H. J. Lim (2001). "Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass." Aerosol Science and Technology **35**: 602-610.
- Turpin, B. J., P. Saxena and E. Andrews (2000). "Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects." Atmospheric Environment **34**(18): 2983-3013.
- Vial, J. and A. Jardy (1999). "Experimental comparison of the different approaches to estimate LOD and LOQ of an HPLC method." Analytical Chemistry **71**(14): 2672-2677.
- Volckens, J. and D. Leith (2003). "Effects of sampling bias on gas-particle partitioning of semi-volatile compounds." Atmospheric Environment **37**(24): 3385-3393.

- Warscheid, B. (2002). Massenspektrometrische Untersuchungen zur chemischen Charakterisierung sekundärer organischer Aerosole und ihrer Bildungsprozesse in der Troposphäre. Fachbereich Chemie. Dortmund, Universität Dortmund.
- Warscheid, B. and T. Hoffmann (2002). "Direct analysis of highly oxidised organic aerosol constituents by on-line ion trap mass spectrometry in the negative-ion mode." Rapid Communications in Mass Spectrometry **16**(6): 496-504.
- Went, F. W. (1960). "Blue hazes in the atmosphere." Nature **187**: 641-643.
- Wilhelm, S., S. Eichkorn, D. Wiedner, L. Pirjola and F. Arnold (2004). "Ion-induced aerosol formation: new insights from laboratory measurements of mixed cluster ions HSO₄⁻(H₂SO₄)_a(H₂O)_w and H⁺(H₂SO₄)_a(H₂O)_w." Atmospheric Environment **38**(12): 1735-1744.
- Williams, J., M. de Reus, R. Krejci, H. Fischer and J. Strom (2002). "Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages." Atmospheric Chemistry and Physics **2**: 133-145.
- Winterhalter, R. (2002). Untersuchungen zur Ozonolyse von Monoterpenen und zyklischen Alkenen in der Gasphase: Produkte, Reaktionsmechanismen und Ursachen der Aerosolbildung, University of Mainz.
- Winterhalter, R., R. Van Dingenen, B. R. Larsen, N. R. Jensen and J. Hjorth (2003). "LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of α -pinene by ozone and OH-radicals." Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **3**: 1-39.
- Yu, J. Z., D. R. Cocker, R. J. Griffin, R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1999a). "Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." J. Atmos. Chem. **34**(2): 207-258.
- Yu, J. Z., R. C. Flagan and J. H. Seinfeld (1998). "Identification of products containing -cooh, -oh and -c=o in atmospheric oxidation of monoterpenes." Environmental Science and Technology **32**(16): 2357-2370.
- Yu, J. Z., R. J. Griffin, D. R. Cocker, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld and P. Blanchard (1999b). "Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres." Geophysical Research Letters **26**(8): 1145-1148.
- Yu, S. C. (2000). "Role of organic acids (formic, acetic, pyruvic and oxalic) in the formation of cloud condensation nuclei (CCN): a review." Atmospheric Research **53**(4): 185-217.

13 Abkürzungen

APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionisation</i> – chemische Ionisierung bei Atmosphärendruck
CCN	<i>cloud condensation nuclei</i> – Wolken-Kondensationskerne
CE	<i>capillary electrophoresis</i> – Kapillarelektrophorese
CID	<i>collision induced dissociation</i> – stoßinduzierte Dissoziation
CRM	<i>charge residue mechanism</i> – Restladungsmechanismus
EC	<i>elemental carbon</i> – elementarer Kohlenstoff
ECHO	<i>Emission and Chemical Transformation of Biogenic Volatile Organic Compounds</i> – Emission und Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen
EI	<i>electron impact ionisation</i> – Elektronenstoßionisierung
EOF	<i>electroosmotic flow</i> – elektroosmotischer Fluß
ESI	<i>electrospray ionisation</i> – Elektrospray Ionisierung
EUPHORE	<i>European Photoreactor</i>
GC	Gaschromatographie
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> – Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
HULIS	<i>humic like substances</i> – huminstoffähnliche Verbindungen
ICR	<i>ion cyclotron resonance</i> – Ionenzyklotron Resonanz
IEM	<i>ion evaporation mechanism</i> – Ionenverdampfungsmechanismus
IT	<i>ion trap</i> - Ionenfalle
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LASER	<i>light amplification by stimulated emission of radiation</i>
LC	<i>liquid chromatography</i> – Flüssigkeitschromatographie
LDI	<i>laser desorption ionisation</i> – Laserdesorption Ionisation
MALDI	<i>matrix assisted laser desorption/ionisation</i> – matrixunterstützte Laserdesorption/Ionisation
MS	<i>mass spectrometry</i> – Massenspektrometrie
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> – Kernspin Magnetresonanz
NMVOC	<i>non-methane volatile organic compounds</i> – nicht-Methan flüchtige organische Verbindungen
OC	<i>organic carbon</i> – organischer Kohlenstoff
OSOA	<i>Origin and Formation of Secondary Organic Aerosol</i>
PM	<i>particulate matter</i> – partikuläres Material
QTOF	<i>quadrupole/time of flight</i>
QUEST	<i>Quantification of Aerosol Nucleation in the European Boundary Layer</i>
RP	<i>reversed phase</i> - Umkehrphase
SJAC	<i>steam jet aerosol collector</i> – Dampfstrom Aerosolsammler
SOA	<i>secondary organic aerosol</i> – sekundäres organisches Aerosol
TOF	<i>time of flight</i> – Flugzeit
UV	Ultraviolett
VOC	<i>volatile organic compounds</i> – flüchtige organische Verbindungen

