

**Bestimmung der Größenverteilung von
sekundären organischen Aerosolen aus der
Photooxidation biogener Terpene**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor
der Naturwissenschaften
am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

Boris Bonn
geb. in Wiesbaden

Mainz, Juli 2002

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juni 1999 bis Juli 2002 am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz durchgeführt.

Zusammenfassung

Diese Arbeit untersucht die Bildung von sekundärem organischem Aerosol aus der Gasphasenoxidation von biogenen Terpenen. Dazu wurde die Größenverteilung des entstandenen Aerosols kontinuierlich über die Bestimmung der elektrischen Beweglichkeit der einzelnen Teilchen gemessen (SMPS, TSI 3936). In diesem Zusammenhang wurde im ersten Teil das Nukleationspotential der unterschiedlichen Oxidationstypen von α -Pinen und β -Pinen durch O_3 , OH und NO_3 über die Messung der gebildeten Partikelanzahl- und Volumenkonzentrationen verglichen. Es zeigte sich, dass sowohl die Reaktion des *endozyklischen* α -Pinen als auch die des *exozyklischen* β -Pinen mit Ozon zu einer ca. hundertfach höheren maximalen Partikelanzahlkonzentration führte als die Reaktionen mit OH bzw. NO_3 . Hinsichtlich des Beitrages zur Volumenbildung dominierte bei *endozyklischen* Monoterpen-Reaktionen die Ozonolyse, während die Beiträge aller drei *exozyklischen* β -Pinen-Reaktionen in der selben Größenordnung lagen: der höchste Wert wurde für die OH-Reaktion gemessen, gefolgt von der NO_3 -Reaktion und der Ozonolyse als Minimum. Im zweiten Teil der Arbeit wurden Untersuchungen zum Wasserdampfeinfluss auf die beobachtete Größenverteilung und damit auf die Aerosolbildung durchgeführt. Sie ließen einzig bei der Ozonolyse einen Effekt –Reduktion der Nukleation– erkennen, der sich auf *exozyklische* Reaktionen stärker auswirkte, als auf *endozyklische*. Diese Ergebnisse wurden im Anschluss dazu genutzt, indirekt Rückschlüsse auf die, die Partikelbildung verursachenden Substanzen zu ziehen, deren direkter Zugang über die chemische Analyse aufgrund der geringen Masse der nukleierten Teilchen derzeit nicht möglich ist. Hierbei wurden die *intermolekular* gebildeten sekundären Ozonide für die Reaktion von *exozyklischen* Monoterpenen und die *intramolekular* gebildeten sekundären Ozonide für die *endozyklischen* Monoterpen Reaktionen mit Ozon als Nukleationsvorläufer ausgemacht. Eine durchgeführte Abschätzung des Sättigungsdampfdruckes dieser sekundären Ozonide lässt dabei Werte in der Größenordnung von 10^{-7} - 10^{-8} für die intramolekular und 10^{-9} - 10^{-10} hPa und niedriger für die intermolekular gebildeten Ozonide erwarten. Mit einer parallel dazu aufgebauten getrennten Sammlung von Gas- und Aerosolprodukten konnte durch ionenchromatographische Analyse ein ähnliches Verhalten für die Dicarbonsäuren ausgeschlossen werden, die bislang als Nukleationsvorläufer während der Ozon-Reaktion von Terpenen angesehen wurden. Im abschließenden Teil der Arbeit wurden Experimente mit Sesquiterpenen bei nahezu atmosphärischen Bedingungen durchgeführt, die ein ähnliches Verhalten bezüglich der Wasserdampfkonzentration zeigten. Sie lassen eine hohe atmosphärische Relevanz der Nukleation verursacht durch Sesquiterpen-Ozon-Reaktionen vermuten.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Vorwort	vi
1 Einleitung	1
1.1 Feldstudien	2
1.2 Terpene und ihre Bildung in der Atmosphäre	5
1.3 Grundlagen der Terpenoxidation	10
1.3.1 Grundlagen der Reaktion mit Ozon	12
1.3.2 Grundlagen der Reaktion mit OH	19
1.3.3 Grundlagen der Reaktion mit NO ₃	22
1.4 Grundlagen der sekundären Partikelbildung	24
1.5 Ziele der Arbeit	26
1.6 Vorgeschlagene Wege zur SOA-Bildung	27
2 Experimenteller Aufbau	41
2.1 Kugelreaktor	41
2.1.1 Allgemeine Versuchsbedingungen	41
2.1.2 Einstellung der relativen Luftfeuchte	44
2.1.3 Gasmischanlage	44
2.1.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer	45
2.1.5 Partikelzähler und -größenverteilungsmessinstrument	46
2.1.6 Chemische Charakterisierung der Gas- und Aerosolphase	53
2.1.7 Ozonproduktion und -messung	57
2.1.8 Erzeugung der OH-Radikale	58
2.1.9 NO ₃ -Erzeugung	58
2.2 Flussreaktor	60
2.2.1 Aufbau	60
2.2.2 Betrieb des Flussreaktors	64
2.2.3 Messinstrumente	65
2.3 Chemikalien	66

Ergebnisse und Diskussion	67
3 Beiträge der O₃-, OH- und NO₃	67
3.1 Partikelbildung in O ₃ -, OH- und NO ₃ -Reaktionen	67
3.1.1 Beobachtungen	68
3.2 Wasserdampfeinfluss auf die Partikelbildung	78
3.2.1 OH- und NO ₃ -Reaktion	79
3.2.2 O ₃ -Reaktion	81
3.3 Artefakte bei der OH- bzw. der NO ₃ -Reaktion	89
3.3.1 Artefakt durch hohe verwendete NO-Konzentrationen .	89
3.3.2 Artefakt durch Aufkondensation von HNO ₃	91
3.3.3 Artefakt durch Sekundärreaktionen von primären Pro- dukten	92
4 Partikelbildung in der Ozon-Reaktion	97
4.1 Exozyklische Reaktionen	98
4.1.1 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Wasser	98
4.1.2 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Säuren	100
4.1.3 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Alkoholen	102
4.1.4 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Carbonylen	103
4.2 Endozyklischen Reaktionen	109
4.2.1 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Wasser	109
4.2.2 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Säuren	111
4.2.3 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Carbonylen	113
4.3 Ausschluss alternativer Nukleationswege	118
4.4 Bildungsweg von Dicarbonsäuren	121
4.5 Effekt von Cyclohexan	124
5 Neue Ansätze: Sesquiterpene	129
6 Schluss	137

Anhang	149
A Sättigungsdampfdruck	149
A.1 Kelvin-Effekt	150
A.2 Raoult-Effekt	151
B Details zu SMPS-Messungen	153
B.1 Impaktoren	153
B.2 Ladungsverteilung des Aerosols	154
B.3 Herleitung der Beweglichkeitsgleichung	156
B.4 Stützflüsse und Messbereiche	157
B.5 Messbereich der verwendeten Partikelzähler	158
C Fehlerrechnungen	161
C.1 Fehler der Partikelgrößenverteilung	163
C.2 Fehler der Partikelanzahlkonzentration	163
C.3 Fehler der Gesamtvolumenkonzentration	164
D Bestimmung des Flussprofils	167
E Koagulation und Kondensation	169
E.1 homogene Nukleation	169
E.2 Koagulation	170
F Geschriebenes Facsimile-Programm zur β-Pinen-Ozonolyse	171
G Liste der Experimente	177
H Liste der verwendeten Symbole	183
I Liste der verwendeten Abkürzungen	189
Literaturverzeichnis	191
Veröffentlichungen	203

Vorwort

In dieser Arbeit wird die sekundäre Bildung von biogenem, organischem Aerosol in einer Laborstudie untersucht. Der Begriff des 'organischen Aerosols' bezeichnet in diesem Zusammenhang atmosphärische Partikel die Kohlenstoff enthalten. Dabei geht es vor allem um eine detaillierte Beschreibung der chemischen Reaktionen bis zu den Produkten, die den initialen Partikelbildungsprozess kontrollieren. Doch warum ist dies von Interesse ?

Ein Grund für diese Untersuchung ist der hohe Anteil der organischen Komponente von 7 bis zu 90 % am Gesamtaerosol (z.B. [3, 35, 65, 97, 99]). Der Anteil ist jedoch stark variabel und spiegelt dabei die Variation der Aerosolzusammensetzung je nach Gebiet (urban, ländlich, maritim etc.) wider. Der sekundäre Anteil am organischen Aerosol beträgt je nach Gebiet < 0.1 (L.A. Stadtgebiet, U.S.A. [91]) - 0.8 % (Fraser Valley, Kanada [9]) und weitere Referenzen zitiert z.B. in [12]. Das organische Aerosol und damit auch das sekundäre organische Aerosol (SOA) sind somit ein wichtiger Bestandteil der gegenwärtig geführten Klimadiskussion über den Beitrag des atmosphärischen Aerosols zum Strahlungshaushalt der Erde.

So sind nach dem letzten Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) aus dem Jahr 2001 [51], die Beiträge der einzelnen Treibhausgase wie z.B. Kohlendioxid (CO_2), Methan (CH_4) und Ozon (O_3) relativ genau bestimmt (siehe Abbildung 1). Demnach erhöhen die Treibhausgase die Strahlungsbilanz der Erde insgesamt um ca. $2.5 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$. Dagegen ist über den Beitrag des atmosphärischen Aerosols nur wenig bekannt, obwohl die abgeschätzten Unsicherheiten eine ähnliche Größenordnung umfassen wie der Gesamtbeitrag der Treibhausgase. Betrachtet man die Abbildung 1 des IPCC-Berichtes noch detaillierter, so fällt auf, dass nur einzelne Aerosoltypen wie Sulfat- oder Rußaerosol in der bisherigen Diskussion überhaupt berücksichtigt wurden. Selbst der Einfluss des mineralischen Aerosols, einer der wichtigsten Bestandteile der atmosphärischen Aerosolpartikel, auf die Strahlungsbilanz wird nur durch einen großen Unsicherheitsbereich ausgedrückt. Denkt man nun über den Beitrag des organischen Aerosols nach, der in den IPCC-Betrachtungen mit Ausnahme des Rußpartikelbeitrags, komplett fehlt,

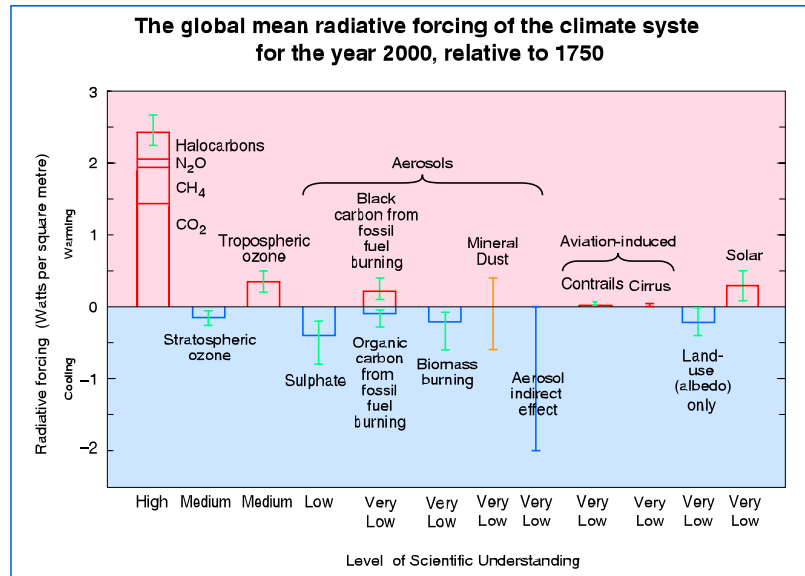


Abbildung 1: Dargestellt sind die unterschiedlichen Einflussfaktoren wie z.B. Treibhausgase oder Aerosole und ihre vermutete Stärke auf die Strahlungsbilanz der Erde [51]. Blau kennzeichnet hierbei einen reduzierenden Einfluss (Klimaabkühlung) und rot einen erhöhenden Einfluss (Klimaerwärmung) eines Klimaparameters (z.B. Treibhausgase) auf die Strahlungsbilanz.

wird einem schnell bewusst, wie unsicher die derzeit geführte Klimadiskussion ist. Denn, wenn das atmosphärische Aerosol einen wichtigen Beitrag zur Strahlungsbilanz und damit dem Klima leistet, dann muss der organische Anteil als einer der Hauptbestandteile des Aerosols hier hinzugenommen werden, um eine realistische Klimadiskussion führen zu können. Beispielsweise wird dem organischen Aerosoltyp, der ursprünglich als völlig Wasser abweisend angesehen wurde, von den Autoren neuerer Veröffentlichungen [25, 26, 30, 80, 87] die Fähigkeit zur Wolkenkondensationskernbildung (CCN) zugesprochen. Die organischen Aerosolteilchen würden dadurch neben dem direkten auch einen erheblichen indirekten Einfluss auf die Strahlungsbilanz der Erde und damit dem Klima ausüben [29], da sie für eine Veränderung der Wolkentröpfchengröße sorgen würden. Diese bestimmt ihrerseits die Strahlungseigenschaften einer Wolke. Dieser Beitrag des organischen Aerosols zur Strahlungsbilanz wurde bislang komplett vernachlässigt. Ebenso wird die Bildung von organischem Aerosol in Wolkentropfen diskutiert [11], in denen Reaktionen von organischen Substanzen durch die erhöhten Konzentrationen von Oxidationsvorläufern wie z.B. H₂O₂ in der Flüssigphase deutlich schneller stattfinden können. Eine anschließende Verdunstung der Wolken-

tropfen erzeugt dann neue Partikel. Dies alles hat mögliche Auswirkungen auf das derzeitige und unter Umständen auch auf das zukünftige Klima. Jedoch hat die Forschung auf diesem Gebiet in den vergangenen vier Jahrzehnten und mehr gezeigt, dass der Bereich des organischen Aerosols und der unterschiedlichen Komponenten sehr vielfältig und komplex ist. Gerade der sekundäre Bildungsprozess, hervorgerufen durch die Gasphasenoxidation von organischen Vorläufersubstanzen, egal ob anthropogenen oder biogenen Ursprungs, spiegelt den derzeitigen Wissenstand über das organische Aerosol in großen Teilen wider. Trotz jahrzehntelanger Forschung kam man hier bislang kaum über die initialen Reaktionschritte hinaus. Einzig einige Aerosolprodukte konnten über Filtersammlungen identifiziert werden (z.B. [38, 50, 68, 55, 122]). Der Partikelbildungsprozess ist dagegen ein weites Feld für Vermutungen und der Diskussion geworden und geblieben. Eine genaue Kenntnis darüber und über die chemische Zusammensetzung der organischen Aerosolteilchen könnte helfen, den klimatischen Beitrag dieses Aerosoltyps abzuschätzen bzw. anzugeben. Die vorliegende Arbeit soll durch ihre Ergebnisse an diesem Punkt zur Klimadiskussion einen Beitrag leisten.

Kapitel 1

Einleitung

Wie im Titel erwähnt, beschäftigt sich diese Dissertation mit der Bildung von atmosphärischen Aerosolpartikeln. Als atmosphärische Aerosolpartikel werden dabei alle flüssigen oder festen Teilchen in der Luft bezeichnet, die nicht aus Wasser bestehen [54]. Sie können vielfältigste Einflüsse auf z.B. das Wetter-, und Klimageschehen wie auch auf die menschliche Gesundheit oder den Transport von Schadstoffen ausüben [101]. Ebenso können u.U. auf den Teilchenoberflächen chemische Umwandlung von Substanzen stattfinden und dadurch Schadstoffe aus der Atmosphäre entfernt wie auch erzeugt werden [98]. Auch die in dieser Arbeit betrachteten Kohlenstoff haltigen Aerosolteilchen (organisches Aerosol) besitzen die oben erwähnten Eigenschaften. So fanden z.B. Dockery *et al.* [27] einen positiven Zusammenhang zwischen Sterblichkeit und Aerosolpartikelkonzentration. Donaldson *et al.* [28] erhielten einen ähnlichen Zusammenhang für organische Aerosolpartikelanzahlkonzentration und Lungenschäden. Ein Beispiel für den Transport und die Konversion von Schadstoffen fanden Palm *et al.* [90] für Pestizide. Des Weiteren wurden bereits im Vorwort einige Arbeiten über Wolkenkondensationskernbildung des organischen Aerosols erwähnt.

Trotz ihrer individuellen Unterschiede sind zwei Dinge jedoch allen Aerosolen gemeinsam:

- (1) Erstens können sie entweder direkt in die Atmosphäre emittiert (primäre Bildung, *engl. bulk-to-particle-conversion*) oder durch schwerflüchtige Produkte der Reaktionen von gasförmigen Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildet werden (sekundäre Bildung, *gas-to-particle-conversion*) [101].

- (2) Zweitens umfassen Aerosolpartikel, unabhängig von ihrer Herkunft, einen Größenbereich von mehreren Größenordnungen begonnen bei 2 nm bis hinauf zu ca. hundert μm im Durchmesser d .

Zwar erzeugt die sekundäre Partikelbildung anfangs Teilchen im kleinsten nm-Bereich, diese wachsen später jedoch in den von den primären Teilchen stärker dominierten Bereich der großen Teilchen hinein ($d > 200$ nm). Eine Trennung der Aerosolquelle über die Größe eines Partikels ist so nicht möglich. Ist man allerdings wie in dieser Arbeit am initialen sekundären Bildungsprozess interessiert, so kann man die Größenverteilung der Aerosolpartikel auf den Bereich kleiner als maximal 1 μm und weniger einschränken, da der initiale Bildungsprozess längst abgeschlossen ist und das weitere Wachstum der Partikel durch Kondensation von flüchtigeren Substanzen stattfindet.

Die sekundäre Partikelbildung kann durch Substanzen aus vielen chemischen Bereichen hervorgerufen werden, von denen mit Sicherheit nicht alle derzeit bekannt sind. Ein Beispiel für eine relativ gut verstandene Nukleation ist die binäre Teilchenbildung aus Schwefelsäuretröpfchen und Wasser. In anderen sekundären Partikelbildungsprozessen, hier sei insbesondere das Gebiet der organischen Substanzen genannt, ist das derzeitige Verständnis deutlich schlechter.

Wenn man über sekundäre Partikelbildung aus der Gasphasenoxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (*engl. volatile organic carbon, VOC*) in der Atmosphäre spricht, fangen die Überlegungen im allgemeinen mit dem 1960 von Went in der Zeitschrift 'Nature' publizierten Artikel [118] an. Went beschrieb darin den in ländlichen Gebieten auftretenden blauen Dunst (*engl. blue haze*) und dessen Veränderung mit fortschreitender Tageszeit. Aus Beobachtungen von Haagen-Smit und Tyndall (zitiert in [118]) schloss Went, dass dies durch neu entstandene Aerosolpartikel aus der Reaktion von Terpenen mit Ozon hervorgerufen werden muss. Eine exakte Beschreibung jedoch, welche Terpene dazu oxidiert werden und welche Produkte nukleieren müssen, war aber bislang trotz großer Bemühungen nicht möglich. Dies soll in Ansätzen für den Fall von biogenen VOCs als Vorläufersubstanzen im Rahmen dieser Arbeit versucht werden.

1.1 Feldstudien zu Nukleationsereignissen

In der Folge von Wents Veröffentlichung [118] versuchte man seine Hypothese nachzuweisen. So beschreibt Friedlander in seinem Buch über Rauch, Staub und Dunst [34] die einzelnen historischen Studien dazu. Weitere unterstützende Messergebnisse für seine Annahmen wurden u.a. durch neuere

Beobachtungen während der Feldstudien von Kavouras *et al.* [62] und Leaitch *et al.* [75] gefunden. Die Autoren der beiden Studien untersuchten speziell das Auftreten von Nukleationsereignissen und z.T. die korrespondierende chemische Zusammensetzung des auf Filtern gesammelten Aerosols in bewaldeten Gebieten Portugals und Kanadas. Sie fanden dabei einen nicht vernachlässigbaren Anteil an organischem Material (z.B. Pinsäure und Pinonsäure aus der Oxidation von α - und β -Pinen [62]) in den über mehrere Stunden gesammelten Aerosolproben. Zusätzlich maßen sie kontinuierlich die Konzentrationen von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) und anderen Spurenstoffen wie z.B. Ozon. Mit Hilfe ihrer Ergebnisse schrieben die Autoren einzelne Nukleationsereignisse den schwerflüchtigen Produkten aus der Oxidation von biogenen VOCs wie Isopren oder den Monoterpenen zu. Dies wurde allerdings durch die Filtersammlung erschwert, da sich hierbei Weiterreaktionen der auf dem Filter gesammelten Substanzen ereignet haben. Nach Kirchstetter und anderen [66, 67] werden durch die erhöhte Konzentration auf der Filteroberfläche die gesammelten Substanzen von den im Sammelluftstrom enthaltenen Oxidantien (OH, Ozon und NO_3) weiter oxidiert. Die dabei entstehenden Produkte verlassen u.U. dann den Filter aufgrund ihrer erhöhten Flüchtigkeit. Eine Substanz, die in der Lage ist, die beobachtete Nukleation zu verursachen, und ihr Bildungsweg in der Atmosphäre blieb nicht zuletzt auch wegen der Sammelprobleme und der geringen Masse des ultrafeinen Aerosols jedoch unklar, obwohl den in den einzelnen Monoterpenreaktionen mit O_3 , OH bzw. NO_3 gefundenen Dicarbonsäuren diese Fähigkeit wegen des abgeschätzten niedrigen Sättigungsdampfdruckes von ca. $1 \cdot 10^{-8}$ hPa [68] zugeordnet wurde.

Die detaillierteste und kontinuierlichste Studie in diesem Zusammenhang wurde an der finnischen Messstation in Hyytiälä durchgeführt [77]. Die Finnen maßen dazu die Partikelgrößenverteilung kontinuierlich mit einem differentiellen Partikelbeweglichkeitsklassifizierer (*engl. differential mobility particle sizer* (DMPS)) mit einer Zeitauflösung von 10 min. Beispielhaft für ihre Beobachtungen ist ein Nukleationsereignis in Abbildung 1.1 gezeigt.

Man erkennt darin zu Tagesbeginn (0 Uhr) eine Partikelanzahlgrößenverteilung $\frac{dN}{d \log(d)}$ -vertikal aufgetragen- mit einem Maximum um ca. 50 nm (Hintergrundaerosolmodus) -horizontal aufgetragen. Seine Höhe reduzierte sich mit fortlaufender Zeit -von hinten nach vorne aufgetragen- während der Nacht langsam. Morgens, kurze Zeit nach Sonnenaufgang und dem Einsetzen der Photolyse mit der verbundenen Bildung von Oxidantien wie OH und Ozon, trat ein neuer, sehr hoher Partikelmodus bei den aller kleinsten Teilchendurchmessern ($d \leq 10$ nm) auf (10 Uhr). Dieser wuchs im Folgenden stark an [71] und erreichte mit zunehmender Zeit die Größe des ursprüngli-

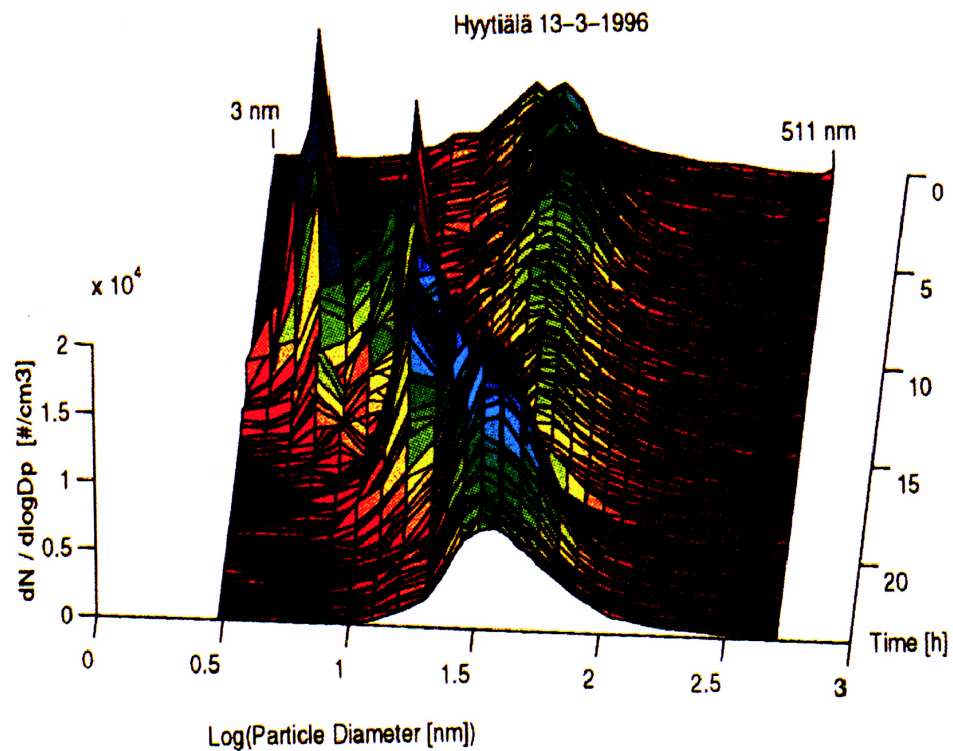


Abbildung 1.1: Gezeigt ist ein Nukleationsereignis, aufgenommen mit einem DMPS in Form von Partikelgrößenverteilungen im Abstand von 10 min in Hyytiälä (Finnland) am 13.3.1996 gemessen von Mäkelä *et al.* [77]

chen Hintergrundaerosolmodus. Gegen 20 Uhr –nach Sonnenuntergang– war dann das Maximum der neugebildeten Partikel vom Hintergrundmodus nicht mehr zu unterscheiden.

Das Auftreten solcher Ereignisse ist nicht sehr zahlreich (ca. 50 Ereignisse pro Jahr in Hyytiälä [71]) und auf den späteren Morgen bis frühen Mittag beschränkt. Auch traten diese Ereignisse verstärkt im Frühjahr bis Frühsommer und vereinzelt im Herbst, weniger aber im Sommer bzw. gar nicht im Winter auf. Ähnliche Erkenntnisse brachten weitere Studien in Hyytiälä [71, 78], in Väriö [1] bzw. am Hohenpeissenberg [10, 114]. Hinweise, welche Ursache die beobachtete Partikelbildung hat, gibt es bislang nur wenige. Die geringe Masse der ultrafeinen Aerosolpartikel ($d \leq 50$ nm) und die Empfindlichkeit der verwendeten Messgeräte jedoch lassen durch die benötigte Sammelzeit von mehreren Stunden bisher keine direkte Untersuchung des Aerosols im Anfangsstadium der Nukleation zu. Das Nukleationsereignis ist dafür schlicht zu kurz und die Messung zu unempfindlich. Ein Beitrag des organischen Aerosols zur Gesamtaerosolmasse während den beobachteten Nukleationser-

eignissen jedoch wurde im EU-Projekt BIOVOC gefunden [49]. Dort fand man Dicarbonsäuren und Carbonyle in Aerosolfilterproben.

Erklärungsversuche der Nukleationsereignisse unter Einbeziehung des binären $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Reaktionssystems scheiterten aufgrund der zu geringen Schwefeldioxidkonzentration $[\text{SO}_2]$ [72], da die aus der $\text{SO}_2\text{-OH}$ -Reaktion gebildete Schwefelsäure eine drastisch geringere Nukleationsrate erwarten lies. Eine Verbesserung wurde zwar unter Einbeziehung des sogenannten 'ternären' Nukleationsschemas erreicht, welches noch Ammoniak (NH_3) zum binären Schema hinzunimmt und durch die Bildung von Salzen Substanzen mit noch geringerem Dampfdruck erzeugt (siehe Raoult-Effekt, Anhang A.2). Erklären aber konnte man damit insbesondere das Größenwachstum der gebildeten Partikel bei weitem noch nicht [72]. Zu ähnlichen Schlussfolgerungen kommen Studien an der deutschen Messstation am Hohenpeissenberg [114].

Aus diesem Grund versucht man derzeit durch Laborstudien mehr über diese initiale Partikelbildungsphase zu erfahren. Von den in der Atmosphäre gefundenen biogenen VOC und insbesondere den Monoterpenen vermutet man, dass sie sowohl zur homogenen Nukleation als auch zur Volumenbildung gerade in entlegenen vegetationsreichen Gebieten wie dem finnischen Hyytiälä erheblich beitragen können.

1.2 Terpene und ihre Bildung in der Atmosphäre

In der Atmosphäre hat man in zahlreichen Studien eine ganze Reihe von verschiedenen biogenen VOCs gefunden (z.B. [22, 43, 44, 47, 64]). Sie alle werden von der Vegetation in Abhängigkeit von verschiedenen Einflussfaktoren freigesetzt und im Folgenden durch O_3 , OH bzw. NO_3 oxidiert. In Tabelle 1.1 ist dazu eine Übersicht zu den einzelnen Emissionsgruppen Isopren, Monoterpene, Sesquiterpene, andere reaktive Kohlenwasserstoffe (*engl. other reactive VOCs* (ORVOC)) und übrigen Kohlenwasserstoffen (*engl. other VOCs* (OVOC)) zusammen mit ihren abgeschätzten atmosphärischen Lebenszeiten und Gesamtmischungsverhältnisse gegeben [64]. Da in der Arbeit die einzelnen Mischungsverhältnisse MV^i der Substanzen i auf das Volumen bezogen verwendet werden, sind hier die einzelnen Mischungsverhältnisse zur besseren Vergleichbarkeit angegeben. Sie lassen sich aber mit Hilfe der folgenden Gleichung leicht in die entsprechenden Konzentrationen c_i in den Einheiten $\frac{\text{g}}{\text{m}^3}$ (Index m) bzw. $\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3}$ (Index t) umgerechnen:

$$c_{i,m} = MV^i \cdot \frac{M_i}{N_A} \quad (1.1)$$

Tabelle 1.1: Lebenszeiten und Mischungsverhältnisse von biogenen flüchtigen Kohlenwasserstoffen nach [64]. ^aDabei sind die Lebenszeiten mit folgenden Annahmen abgeschätzt worden: $[\text{NO}_3] = 10 \text{ pptv}$ und $[\text{O}_3] = 10 \text{ ppbv}$ (nachts) bzw. $[\text{OH}] = 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$ und $[\text{O}_3] = 20 \text{ ppbv}$ (tagsüber).

Name	Chemische Lebensdauer ^a		Beispiele	Atmosphärisches Mischungsverhältnis
	tags	nachts		
Isopren	3 Std.	1,5 Std.	Isopren	pptv bis einige ppbv
Monoterpene	2-3 Std.	5-30 min.	α -Pinen, β -Pinen, Sabinen	pptv bis einige ppbv
	40-80 min.	5-20 min.	Limonen, t- β -Ocimen, Myrcen	
	15-20 min.	< 1 min.	Terpinolen, α -Phellandren	
	< 5 min.	< 2 min.	α -Terpinen	
Sesquiterpene	< 4 min.	< 2 min.	β -Caryophyllen	nicht messbar wegen zu hoher Reaktivität
ORVOC	< 1 Tag		2-Methyl-3-buten-2-ol	1-3 ppbv
OVOC	> 1 Tag		Methanol, Azeton	2-30 ppbv

$$c_{i,t} = MV^i \cdot N_A \cdot V_{mol}^{gas}(p, T) \quad (1.2)$$

M_i bezeichnet hierin die Molekularmasse der Substanz i , N_A die Avogadrozahl, V_{mol}^{gas} das molare Standardvolumen eines idealen Gases, p den Gesamtdruck und T die Temperatur.

Um für die Nukleation relevant zu sein, d.h. Produkte mit hinreichend niedrigem Sättigungsdampfdruck zu erzeugen [63], müssen die VOCs ein entsprechend großes Molekül besitzen. Die Substanzklasse mit den höchsten atmosphärischen Mischungsverhältnissen, die auch hinreichend reaktiv sind, sind die Terpene. Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe und bestehen aus einem Skelett von je 5 Kohlenstoff- und 8 Wasserstoffatomeinheiten: Das kleinste Terpenoid ist das Isopren (C_5H_8 , Isopreneinheit). Isopren wird dabei nachts in schätzungsweise drei und tagsüber in eineinhalb Stunden chemisch komplett umgesetzt (chemische Lebensdauer) und hat ein mittleres 24-stündige Mischungsverhältnis von einigen ppbv. Um eine Isopreneinheit größer ist die Gruppe der Monoterpene ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$). Ihre Struktur bzw. Anzahl der Doppelbindung sind vielfältiger Art. Man unterscheidet azyklische (z.B. Myrcen, Ocimen), monozyklische (z.B. Limonen, Terpinen) oder polyzyklische (z.B. α -Pinen, Δ^3 -Caren, Sabinen) Strukturen, in denen teilweise auch Sauerstoffatome eingebunden sind (z.B. Linalool, Geraniol, Campher). Diese Gruppe weist allein wegen der unterschiedlichen Strukturen und der damit verbunden unterschiedlichen Reaktivitäten eine große Bandbreite an chemischen Lebensdauern von tagsüber weniger als 5 min bis hin zu drei Stunden

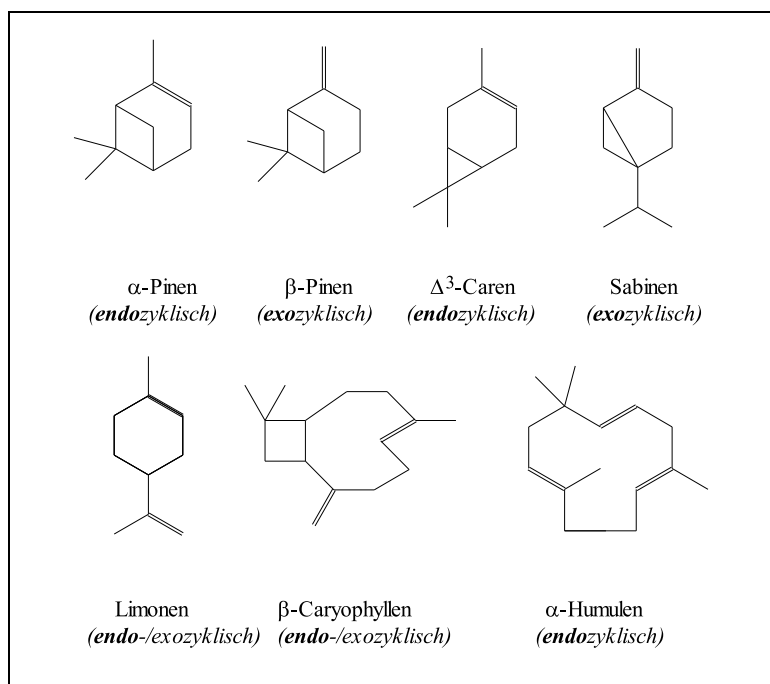


Abbildung 1.2: Gezeigt sind die chemischen Strukturen der verwendeten Monoterpene α -Pinen, β -Pinen, Δ^3 -Caren, Sabinen und Limonen und der verwendeten Sesquiterpene β -Caryophyllen und α -Humulen. Dabei bedeutet endozyklisch, dass die Lage der Doppelbindung innerhalb der Ringstruktur zu finden ist, während exozyklisch eine Doppelbindung außerhalb der Ringstruktur kennzeichnet. Die dominant (primär) oxidierte Doppelbindungsstruktur ist **fett** geschrieben.

auf. Alle Monoterpene zusammen haben im Mittel vermutlich ein ähnliches Mischungsverhältnis wie Isopren.

Während nun die vielfältigen Gruppen von ORVOC und OVOC, die die atmosphärisch vorkommenden Alkohole und Carbonyle mit einschließen, mit Gesamtmischungsverhältnissen von 1-30 ppbv und Lebenszeiten von etwa einem Tag relativ gut untersucht sind, sieht die Lage für die Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$) deutlich schlechter aus. So sind Sesquiterpene wie z.B. β -Caryophyllen zwar mit der Küvettenmethode (Emissionsmessungen unter Einschluss von Pflanzen in ein definiertes Messvolumen) detektiert worden [22, 44], jedoch gestattet ihre hohe Reaktivität mit Ozon und die damit verbundene kurze Lebensdauer keine Konzentrations- bzw. Mischungsverhältnisbestimmung, da sie während der nötigen Sammelzeit durch Oxidationsprozesse im Sammelmedium bis unter die Detektionsgrenze umgesetzt werden.

Im Gegensatz zu den Mono- und Sesquiterpenen wird den höheren Terpe-

noiden wie z.B. Diterpenen ($C_{20}H_{32}$ -Komplexe) oder Triterpenen ($C_{30}H_{48}$ -Komplexe) aufgrund ihrer geringen Emission wegen ihrem durch die Molekülgröße bedingten niedrigen Sättigungsdampfdruck keine wesentliche Bedeutung für die Atmosphäre beigemessen.

Die chemischen Strukturen der Terpene, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, da sie atmosphärisch von größter Relevanz sind, ist in Abbildung 1.2 gezeigt. Dargestellt sind hierbei das monozyklische Monoterpen Limonen, die bityklischen Monoterpene α -Pinen, β -Pinen, Δ^3 -Caren und Sabinen und die mono- bzw. bityklischen Sesquiterpene α -Humulen und β -Caryophyllen mit zwei bzw. drei Kohlenstoffdoppelbindungen.

Zur Frage, warum die einzelnen Pflanzen VOCs produzieren und emittieren, gibt es mehrere Ansätze. Man vermutet, dass Terpenoide und damit auch Mono- und Sesquiterpene, von Pflanzen aus verschiedenen Gründen emittiert werden: So fand man z.B. einen erhöhten Monoterpenausstoß bei Schädlingsbefall. Das ausgestoßene Monoterpen hemmte daraufhin die Schädlingsaktivität bzw. wirkte toxisch auf den Aggressor der Pflanze. Ebenso steigern hohe Temperaturen wie auch eine erhöhte Sonneneinstrahlungsintensität die Emission. Dieser Strahlungsintensitätseffekt wurde bisher insbesondere für Isopren gefunden, jedoch mehren sich die Anzeichen für eine ähnliche Auswirkung der Sonnenstrahlung auf den Monoterpenausstoß. Der Grund hierfür könnte in der Stresseinwirkung auf die einzelnen Pflanzen liegen, die ein Verhalten der Pflanze analog zu einem Schädlingsbefall auslöst, da sie ihre Stomata zur Wasserdampfabgabe zur Abkühlung ihrer Oberfläche öffnet. Dabei gelangen auch die in der Pflanze gespeicherten Terpenoide in die Atmosphäre. Zudem haben die Terpene einen weiteren positiven Effekt für die Pflanzenoberfläche, da sie mit den schädigenden Oxidantien wie Ozon und OH reagieren und diese in Blatt- bzw. Nadelnähe reduzieren. Hingegen ist ein Einfluss der Luftfeuchte auf die Emission von VOCs bisher nicht gemessen worden. [64].

Bei der Bildung und dem Ausstoß der Terpenoide unterscheidet man im allgemeinen zwischen im wesentlichen Isopren- und im Monoterpenemittern. Während Monoterpene zumeist von der Pflanze im voraus produziert und im Blatt selbst gespeichert werden, wird Isopren erst direkt vor dem Ausstoß erzeugt. Auch werden Monoterpene häufig bei Pflanzenwachstum wie auch bei der Zersetzung (Kompostierung) durch Abgabe der 'Vorräte' freigesetzt (Frühling und Herbst). Z.B. stellt das Wachstum für die Pflanze Stress dar. Allerdings hat jede einzelne Pflanzenspezies ihre eigene Charakteristika bezüglich der Emission der einzelnen VOCs, die getrennt voneinander berücksichtigt werden müssen, um die Emissionscharakteristika eines Gebietes beschreiben zu können. Diese hängen neben den erwähnten Einflussfaktoren auch vom Alter der Pflanze ab [44]. So emittiert ein junger Wald von z.B. 15 Jahren im Durchschnitt eine verschiedene VOC-Mischung bzw. eine un-

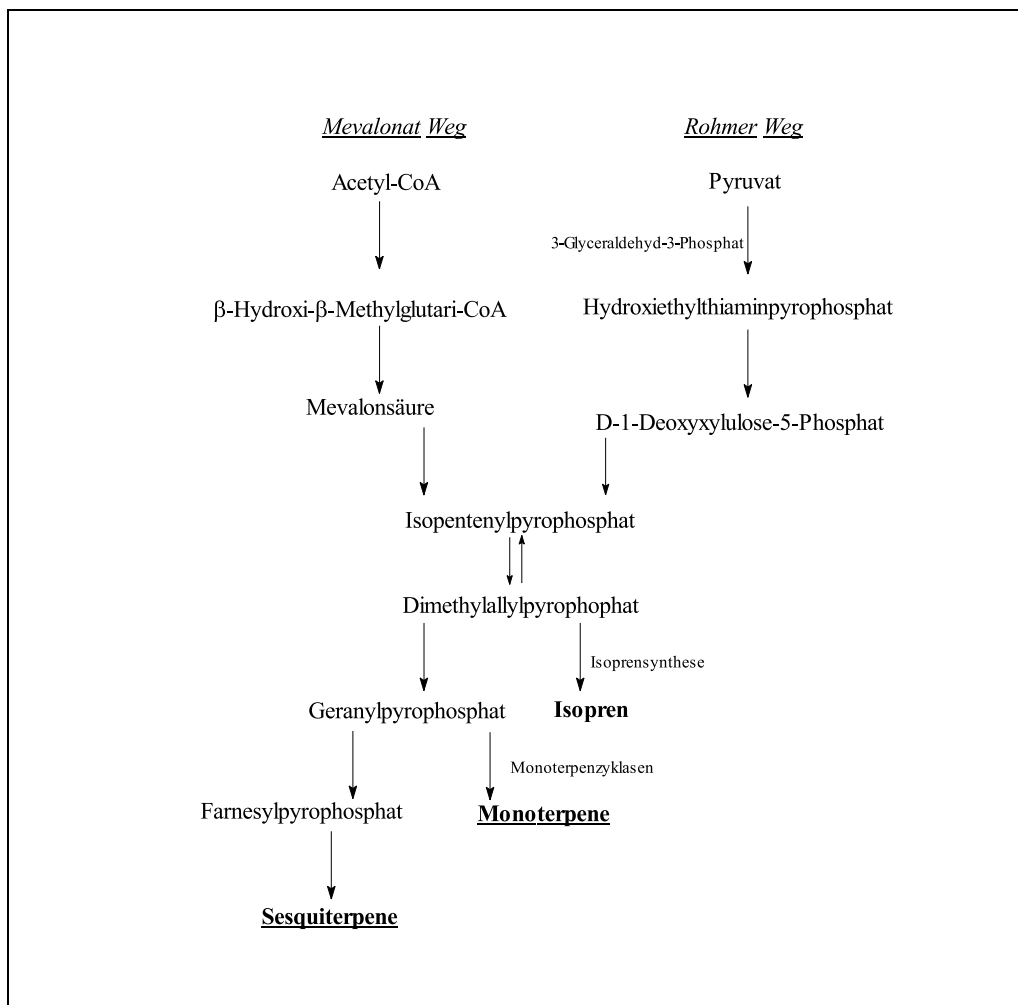


Abbildung 1.3: Gezeigt ist die Biosynthese von Terpenoiden durch Enzyme im Pflanzensystem [64]. Sowohl der Mevalonatweg als auch der Rohmer Weg führen zur Produktion von der Vorläufersubstanz Isopentylpyrophosphat, aus der im Folgenden die Terpene synthetisiert werden.

terschiedliche Konzentration der einzelnen VOCs im Vergleich zu einem 30 Jahre alten Wald mit dem gleichen Artenbestand.

Die Biosynthese der Terpene innerhalb einer Pflanze (Gräser, Nadelbäume, Laubbäume, Sträucher, Moose, Kleingewächse) durch die vorhandenen Enzyme kann mit dem in Abbildung 1.3 gezeigten Schema nach Kesselmeier und Staudt [64] erklärt werden. Als Ausgang für die Synthese von Terpenen dienen dabei z.B. Bäume wie *Quercus ilex* oder *Pinus sylvestris*. In deren Blättern bzw. Nadeln werden die Terpene durch die Vorläufersubstanz Isopentylpyrophosphat (IPP) auf dem Mevalonatweg bzw. dem Rohmer Weg synthe-

tisiert: Enzyme formen daraus dann Polymere von IPP. Das IPP-Dimer Geranylpyrophosphat (GPP) wirkt dabei als ein Vorläufer von Monoterpenen, während das IPP-Trimer Farnesylpyrophosphat (FPP) den Vorläufer für Sesquiterpensubstanzen darstellt. Im Anschluss werden die Substanzen, wie oben erwähnt, je nach Pflanzentyp 'gespeichert' und in Abhängigkeit von den genannten Stressfaktoren freigesetzt (z.B. Koniferen) oder aber auch direkt emittiert (z.B. Eiche). Die Mischungsverhältnisse und damit die Konzentrationen der gefundenen VOCs und hier besonders der Terpene hängen, wie bereits erwähnt, wesentlich von der Umgebungsfauna und -flora ab. Somit sollte man die Literaturangaben zur globalen Isoprenemission von $503 \frac{\text{Tg}}{\text{Jahr}}$ und zur Monoterpenemission im ganzen zwischen 18 und $127 \frac{\text{Tg}}{\text{Jahr}}$ [3, 101] als grobe Abschätzungen verstehen. Unter der Annahme der abgeschätzten Werte tragen Isopren und die Gruppe der Terpene damit zu insgesamt 55 % der globalen biogenen VOC-Emissionen von $1150 \frac{\text{Tg}}{\text{Jahr}}$ [40] bei.

1.3 Grundlagen der Terpenoxidation

Ist ein Terpenmolekül erst einmal in die Atmosphäre freigesetzt, trifft es auf drei verschiedene Oxidationsmittel, die es oxidieren und damit als Senke für z.B. die Terpene dienen können: Ozon, OH und NO_3 . Als Beispiel für die unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen sind für die in dieser Arbeit verwendeten Terpene die Werte in Tabelle 1.2 angegeben. Auffallend sind dabei die großen Unterschiede in der Reaktivität von Mono- bzw. Sesquiterpenen mit den unterschiedlichen Oxidantien: sehr rasch mit

Tabelle 1.2: Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von verschiedenen Terpenen mit Ozon, OH und NO_3 [6, 104, 105].

Terpen	$k_{OH} \times 10^{10}$ [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$k_{O_3} \times 10^{17}$ [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]	$k_{NO_3} \times 10^{11}$ [$\text{cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$]
α -Pinen	0.537	8.66	61.6
β -Pinen	0.789	1.5	25.1
Δ^3 -Caren	0.88	3.7	91
Sabinen	1.17	8.6	100
Limonen	1.71	20	122
α -Humulen	2.9	1170	3.5
β -Caryophyllen	2.0	1160	1.9

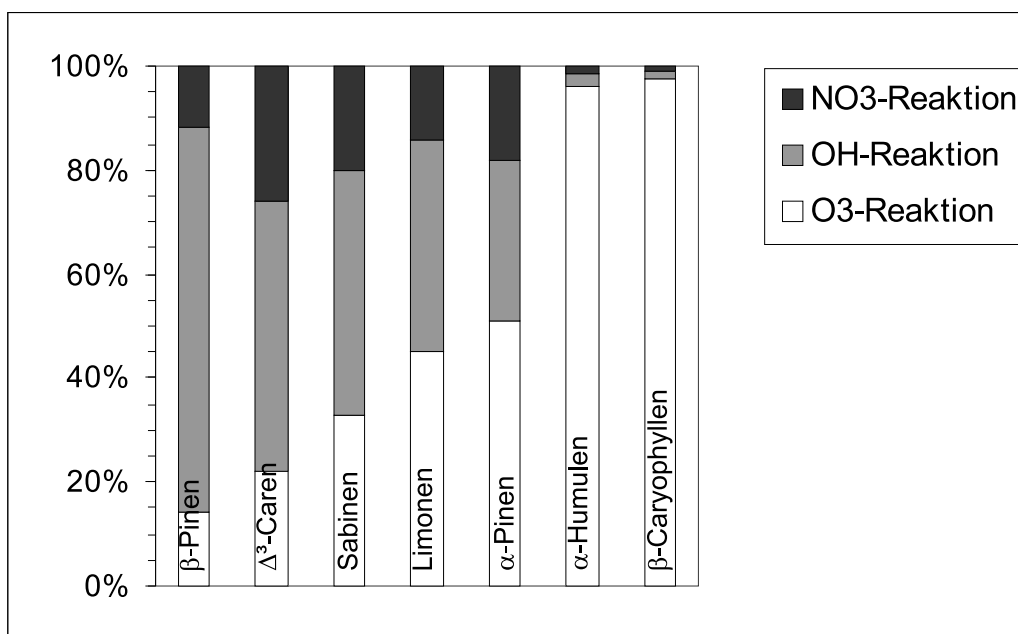


Abbildung 1.4: Dargestellt ist der prozentuale Anteil der Ozon-, OH- und NO₃-Reaktion am Abbau der einzelnen Terpene. Dabei wurden Tagesmittelwerte der Mischungsverhältnisse von 20 ppbv Ozon, 0.04 pptv OH und 50 pptv NO₃ angenommen. Die Daten für die Monoterpene sind aus [39] entnommen.

OH und NO₃, dagegen deutlich langsamer mit Ozon. Dies wird in der Atmosphäre teilweise durch die deutlich geringere Mischungsverhältnisse von OH bzw. NO₃, die auch mit primären Reaktionsprodukten der Terpenoxidation weiterreagieren, kompensiert.

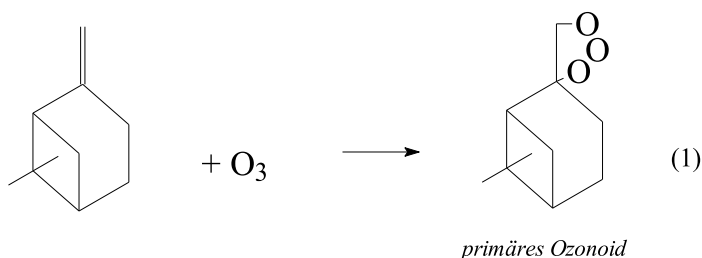
Während OH durch seine generell hohe Reaktivität eine sehr kurze atmosphärische Lebensdauer besitzt und daher nur während der Photolyse von Vorläufersubstanzen wie z.B. Ozon, aus dem ein singuläres Sauerstoffatom entsteht, welches dann mit Wasser reagiert und zwei OH-Radikale bildet, am Tag eine entscheidende Rolle einnimmt, ist dies für das Nitratradikal genau das Gegenteil [32]. Zwar besitzt es eine ähnlich hohe Reaktivität bezüglich der organischen Verbindungen wie OH, allerdings ist NO₃ ähnlich wie seine Vorläufersubstanz N₂O₅ bezüglich der Photolyse nicht stabil. Dennoch nimmt die NO₃-Reaktion am Tage eine wenn auch untergeordnete Rolle als Senke für VOCs ein. Nachts allerdings ist NO₃ eine atmosphärisch wichtige Oxidantie und dominiert den Oxidationsprozess. Ozon hingegen ist während beiden Tageszeiten präsent. Zwar nimmt es nachts ein Minimum und durch die Photolyse von z.B. NO₂ in NO und ein Sauerstoffatom, welches im Anschluss mit

O_2 reagiert, am Tag ein Maximum ein, jedoch kann diese Oxidantie je nach Mischungsverhältnis der Konkurrenten OH und NO_3 den Oxidationsprozess auch wegen seinem, im Vergleich erhöhten Mischungsverhältnis, beeinflussen. Man nimmt als mittlere Mischungsverhältnisse der Radikale am Tag Werte von $[Ozon] = 50$ ppbv und $[OH] = 0.1$ pptv und nachts $[Ozon] = 20$ ppbv sowie $[NO_3] = 50$ pptv an [32]. Berechnet man mit Hilfe der 24 stündigen Mischungsverhältnismittelwerte der einzelnen Terpene und Oxidantien und den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten (Tabelle 1.2) den Beitrag der einzelnen Oxidationsreaktionen zum Gesamtumsatz eines Kohlenwasserstoffes, so ergibt sich dabei das in Abbildung 1.4 dargestellte Bild. β -Pinen wird demnach in der Atmosphäre hauptsächlich durch OH oxidiert, während das Sesquiterpen β -Caryophyllen fast ausschließlich mit Ozon reagiert.

1.3.1 Grundlagen der Reaktion mit Ozon

Die Reaktion eines Terpens mit Ozon ist insbesondere für die Monoterpene im Vergleich mit der OH- bzw. der NO_3 -Reaktion äußerst langsam. Sie erlangt jedoch wegen des hohen atmosphärischen Ozon-Mischungsverhältnisses (ca. 40 ppbv im 24-stündigen Mittel) dennoch eine z.T. herausragende Bedeutung.

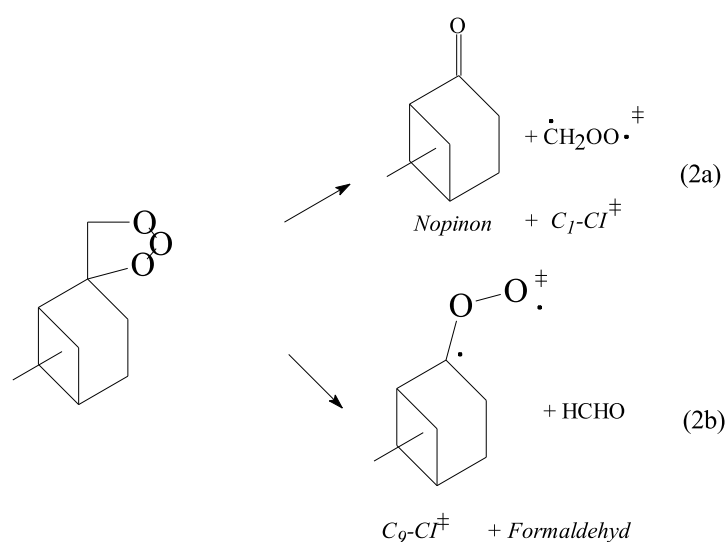
Bei der Reaktion selbst nimmt man den von Criegee [24] vor 40 Jahren vorgeschlagenen Mechanismus an [21], der ein extrem kurzlebiges Zwischenprodukt (Intermediat), das primäre Ozonid, einschließt, das umgehend zerfällt. Wie im Folgenden für das *exozyklische* Monoterpen β -Pinen gezeigt, bricht das Ozonmolekül bei der Reaktion zuerst die reaktive Kohlenstoffdoppelbindung und addiert sich an das Molekül unter Bildung eines primären Ozonoids (POZ) (Reaktionsschritt 1) [24]:



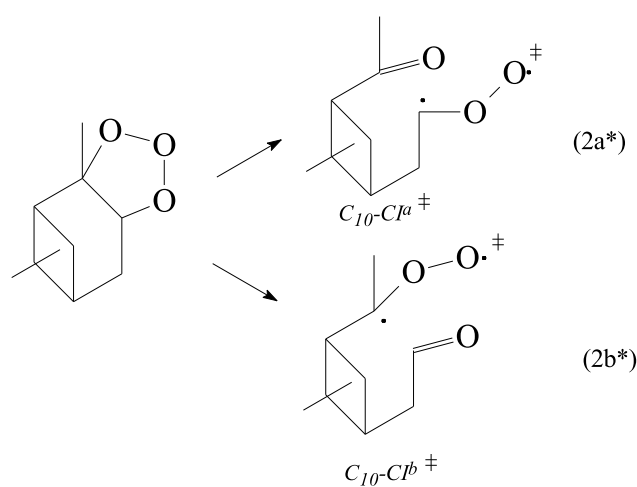
Dieses befindet sich im energetisch angeregten Zustand und zerfällt sofort zu einer Carbonylverbindung (Aldehyd oder Keton) und einem Biradikal,

dem sogenannten Criegee-Intermediat (CI) (Reaktionsschritt 2). Dieser Zerfall verläuft dabei unterschiedlich für *endo*- und *exo*zyklische Verbindungen. Bei *exo*zyklischen Verbindungen mit der Doppelbindung außerhalb des C₆-Ringes wird ein Carbonylmolekül komplett abgespalten. Dagegen bricht bei *endo*zyklischen Verbindungen wie z.B. α -Pinen der C₆-Ring auf, aber das Molekülgerüst selbst bleibt mit einem Carbonylende und einem Biradikal(CI)-Ende erhalten [24]. Dies ist beispielhaft für das *exo*zyklische β -Pinen und das *endo*zyklische α -Pinen gezeigt.

*exo*zyklisch (Beispiel β -Pinen):



*endo*zyklisch (Beispiel α -Pinen):



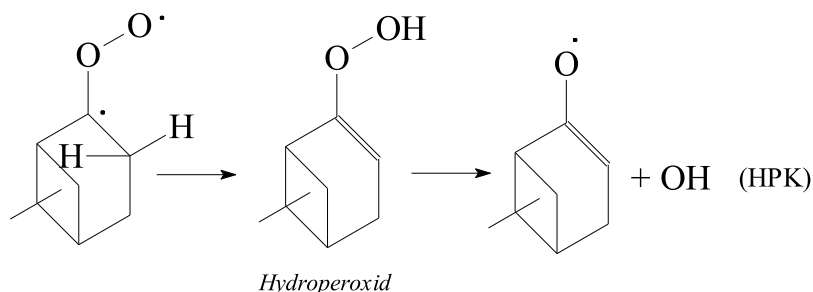
Das entstandene CI befindet sich nach dem Zerfall des primären Ozonids ebenfalls im angeregten Zustand und hat vier verschiedene Möglichkeiten:

1. Unimolekularer Zerfall

- (a) über den Hydroperoxidkanal,
- (b) über den Esterkanal,
- (c) unter Abspaltung eines angeregten Sauerstoffatoms (O^*) und Bildung eines Carbonyls bzw.

2. Stabilisierung.

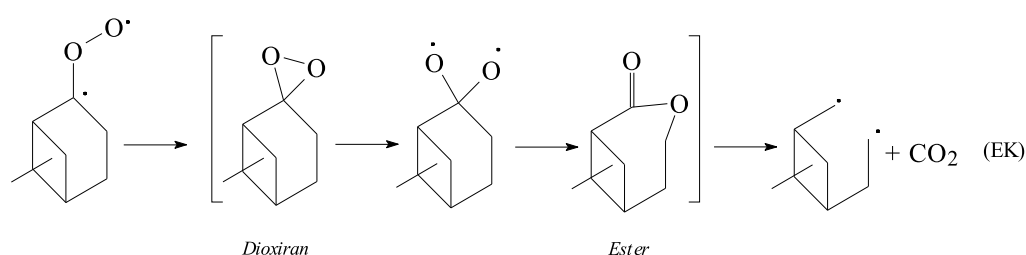
Der Weg 1c wird dabei meist als unbedeutend eingestuft ($\leq 2\%$) und wie im Folgenden vernachlässigt [21]. Beim Hydroperoxidkanal (HPK) (Weg (a)) lagert sich ein β -H-Atom an das Dioxidende des CI um und formt ein ungesättigtes Hydroperoxid. Man geht davon aus, dass sich im weiteren Verlauf von diesem Hydroperoxid ein OH-Radikal abspaltet, welches dann mit dem Terpen bzw. mit seinen Produkten reagieren kann.



Diese Annahme gestattet es, den Anteil des unimolekularen Zerfalls über den Hydroperoxidkanal durch die OH-Ausbeute abzuschätzen. Man gibt dazu eine zweite sogenannte 'Abfangsubstanz' hinzu, die in einer Nebenreaktion ausschließlich mit dem OH-Radikal reagiert, es 'abfängt', und aus deren Mischungsverhältnisabnahme man die OH-Ausbeute und damit den Anteil des HPKs abschätzen kann. Allerdings ist diese Methode unter den einzelnen Autoren nicht unumstritten (siehe z.B. [69]). In dieser Arbeit wurde teilweise Cyclohexan (C_6H_{12}) als OH-Fänger eingesetzt, um die Reaktion des Terpens mit OH zu vermeiden. Bisherige Erkenntnisse dieses Labors [68] und anderer Gruppen [36, 122] sehen im Hydroperoxidkanal durch die ihm zugeschriebene Fähigkeit, Dicarbonsäuren zu bilden, den Weg, der zur nukleierenden Sub-

stanz führt.

Im Weg (b) des unimolekularen Zerfalls, dem Esterkanal, wird durch eine interne Umlagerung ein Dioxiran gebildet, welches im Folgenden einen Ester formt, der schließlich CO_2 abspaltet. Jedoch wird Kohlendioxid an mehreren Stellen im Reaktionsmechanismus gebildet und kann daher nicht als alleiniger Repräsentant des Esterkanals (EK) angesehen werden. Die Erkenntnisse über den EK sind ebenso wie sein vermuteter Anteil am Zerfall des CIs gering.



Neben dem unimolekularen Zerfall kann das angeregte CI durch Stöße mit den umgebenden Stickstoff- und Sauerstoffmolekülen (Badgas) stabilisiert werden. Das ermöglicht der stabilisierten Form des CI (CI^{stab}) eine bimolekulare Reaktion mit:

- i. Wasser (H_2O , Reaktion ST1),
- ii. Alkoholen (R_5OH , Reaktion ST2),
- iii. Säuren (R_6COOH , Reaktion ST3) oder
- iv. Carbonylen (Aldehyden: R_7CHO , Reaktion ST4 bzw. Ketonen: $\text{R}_8\text{C}(\text{O})\text{R}_9$, Reaktion ST5)

einzugehen. Diese sind anhand des Beipieles der β -Pinen-Ozonolyse nach Winterhalter *et al.* [120] gezeigt (Abbildung 1.5).

Die Reaktion mit Wasser (Reaktion ST1) bildet nach Großmann [39] H_2O_2 und ein Carbonyl, im Fall der β -Pinen-Ozonolyse Nopinon. Dagegen formt die Reaktion mit einem Alkohol einen Hydroperoxiether (Reaktion ST2) und die Reaktion mit einer Säure (Reaktion ST3) ein Alkylhydroperoxycarboxylat. Der letzte Reaktionstyp, die Reaktion mit einem Carbonyl –Aldehyd oder Keton– bildet ein sekundäres Ozonid (Reaktionen ST4 und ST5).

Um die Bedeutung der einzelnen Reaktionen für eine bestimmte Ozonolyse gegeneinander abschätzen zu können ist die Reaktionsgeschwindigkeit eines

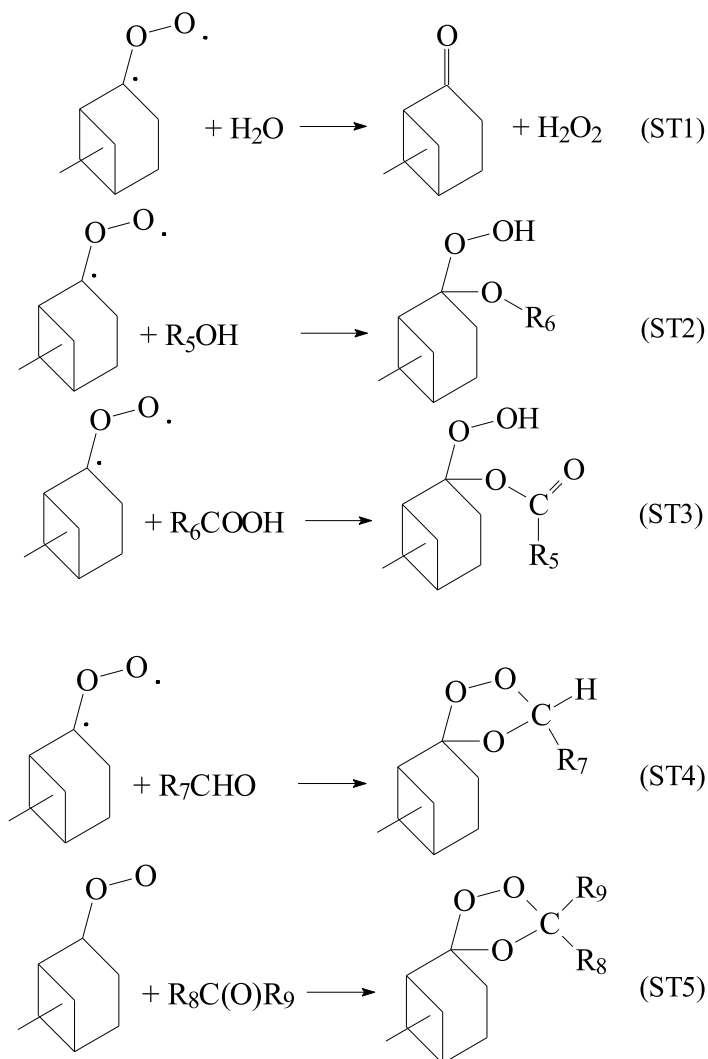


Abbildung 1.5: Dargestellt sind die möglichen Reaktionen eines stabilisierten Criegee Intermediats anhand des Beispiels des C₉-CI der β -Pinen-Ozonolyse nach Winterhalter *et al.* [120]

Stoffes mit dem CI^{stab} wichtig. Hierzu werden in der Regel relative Geschwindigkeitskonstanten zur Reaktion mit Wasser angegeben, da die Geschwindigkeitskonstante der H₂O-Reaktion aufgrund der schwierigen Messung der Konzentration des CI-Biradikals bisher lediglich sehr grob abgeschätzt worden ist. Der abgeschätzte Bereich reicht von $2 \cdot 10^{-19}$ bis $1 \cdot 10^{-15} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül} \cdot \text{s}}$ [39], wobei ein mittlerer Wert um $1 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül} \cdot \text{s}}$ als erste Näherung anzusehen

Tabelle 1.3: Aufgelistet sind die relativen Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates (a) der Ethen- (oben) und (b) der 1-Tetradecen-Ozonolyse (unten) mit atmosphärischen Spurenstoffen bezogen auf die Reaktion mit Wasser $k_{CI}^{H_2O}$.

Reaktion (k_{CI}^R)	$\frac{k_{CI}^R}{k_{CI}^{H_2O}}$	Literaturstelle
$CH_2OO + CO$	8	[108]
$CH_2OO + O_3$	11	[108]
$CH_2OO + NO_2$	61	[48]
$CH_2OO + SO_2$	170	[48]
$CH_2OO + NO$	610	[48]
$CH_2OO + HCHO$	700	[85]
$CH_2OO + HCOOH$	14000	[84]
$CH_3(CH_2)_{11}CHOO + CH_3OH$	22	[111]
$CH_3(CH_2)_{11}CHOO + CH_3CH(OH)CH_3$	50	[111]
$CH_3(CH_2)_{11}CHOO + HCHO$	2700	[111]
$CH_3(CH_2)_{11}CHOO + HCOOH$	6700	[111]
$CH_3(CH_2)_{11}CHOO + CH_3(CH_2)_5COOH$	17000	[111]

ist. Als Beispiel für die unterschiedlichen Reaktionskonstanten und damit -geschwindigkeiten der einzelnen Konkurrenten in der Reaktion mit dem stabilisierten Criegee Intermediat (CI^{stab}) sind in Tabelle 1.3 die Geschwindigkeitskonstanten für (a) die Reaktion des C_1 - CI^{stab} [48, 84, 85, 108], gebildet in der Ethen-Ozonolyse, und für (b) die Reaktion des C_{13} - CI^{stab} [111], gebildet in der 1-Tetradecen-Ozonolyse, relativ zur Reaktion des entsprechenden CI^{stab} mit Wasser aufgeführt. Eine Zusammenstellung der veröffentlichten Werte findet sich z.B. in Calvert *et al.* [21].

Bei Betrachtung der relativen Geschwindigkeitskonstanten in Tabelle 1.3, fällt insbesondere für die 1-Tetradecen-Ozonolyse eine Schnelligkeitsreihenfolge für die unterschiedlichen funktionellen Gruppen (z.B. -COOH (Säuren), -CHO (Aldehyde), -CO (Ketone), -COH (Alkohole)) auf, die in den Daten von Ethen ebenso erkennbar ist. Am schnellsten reagieren bei weitem die Säuren mit dem stabilisierten CI, gefolgt von den Carbonylen (Aldehyde und Ketone) und den deutlich langsameren Alkoholen. Die Reaktion mit Wasser bildet das Schlusslicht und erlangt nur wegen des hohen atmosphärischen Wasserdampfverhältnisses (> 10.000 ppmv) eine herausragende Bedeutung und dominiert den Reaktionsmechanismus in der Atmosphäre.

Der Anteil der Stabilisierung des angeregten Criegee Intermediates ist für

die einzelnen Alkene und insbesondere für die Terpene unterschiedlich und wurde durch Zugabe von u.a. SO₂, das schnell mit dem CI^{stab} reagiert (siehe Tabelle 1.3), in Studien von z.B. Hatakeyama *et al.* [48] bestimmt. Eine Zusammenstellung ausgewählter Daten zu verschiedenen Alkenen und den untersuchten Monoterpenen ist in Tabelle 1.4 zu finden.

Auffällig bei den verschiedenen Terpenen ist hier vor allem der mindestens doppelt so hohe Anteil der CI-Stabilisierung bei *exozyklischen* (z.B. Methylencyclohexan oder β -Pinen) gegenüber den *endozyklischen* Alkenen (z.B. 1-Methylcyclohexen oder α -Pinen). Weiterhin bemerkenswert ist ebenfalls der hohe Anteil des Hydroperoxidkanals bei (primär) *endozyklisch* reagierenden Monoterpenen, der im Gegensatz zu den *exozyklisch* verlaufenden Reaktionen etwa dreimal so groß ist. Aus diesen Beispielen kann man er-

¹Der Anteil des Hydroperoxidkanals an der Weiterreaktion des angeregten CIs wurde als identisch mit der OH-Ausbeute angenommen [6].

²Ethen hat kein β -H-Atom und besitzt aus diesem Grund keinen Hydroperoxidkanal. Aus weiteren Quellen werden in speziell dieser Reaktion jedoch 12 mol% OH-Radikale gebildet.

³Abschätzung aus H₂O₂-Ausbeuten von Grossmann [39]

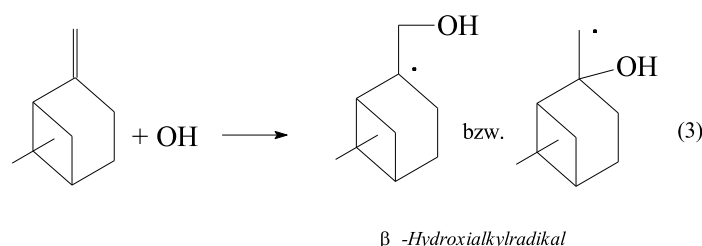
Tabelle 1.4: Dargestellt sind die Anteile der Stabilisierung des angeregten CI und des Hydroperoxidkanals an der Weiterreaktion des angeregten CI in der Ozonolyse von verschiedenen Alkenen [6, 39, 48]

<i>Alken</i>	<i>Stabilisierung</i>	<i>Hydroperoxidkanal</i> ¹
Ethen	39.0 %	- ²
Propen	25.4 %	33 %
Cyclopenten	5.2 %	
Cyclohexen	3.2 %	68 %
Cyclohepten	2.9 %	
1-Methylcyclohexen	10.4 %	90 %
Methylencyclohexan	21.6 %	
α -Pinen	12.5 %	85 %
β -Pinen	24.9 %	35 %
Sabinen	~ 24 % ³	26 %
Limonen	~ 10 % ³	86 %
Δ^3 -Caren	~ 5 % ³	106 %

kennen, dass die Struktur einen wesentlichen Einfluss auf den Charakter des Ozonolyse-Reaktionsmechanismus und dessen Produkte ausübt.

1.3.2 Grundlagen der Reaktion mit OH

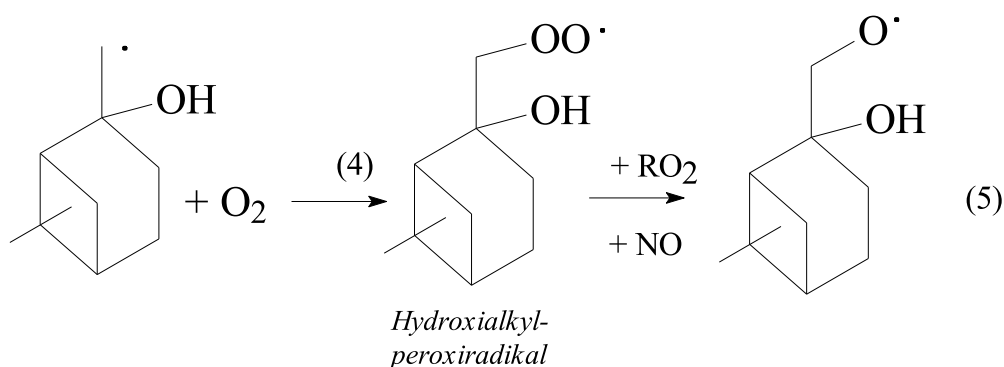
Im Vergleich zur Ozonolyse ist die Reaktion eines Terpens mit OH um etwa 6 Größenordnungen schneller (siehe auch Tabelle 1.2). Allerdings ist sie durch das geringere atmosphärische Mischungsverhältnis (24 h-Mittel: $[\text{OH}] \approx 0,02$ pptv) gegenüber der Ozonreaktion gleichwertig (24 h-Mittel: $[\text{O}_3] \approx 20$ ppbv). Ähnlich wie bei der Ozonreaktion greift das Hydroxylradikal nach z.B. Larsen *et al.* [73] an der Kohlenstoffdoppelbindung des Terpens an und addiert sich an das Alken unter der Bildung von zwei möglichen Hydroxialkylradikalen (Reaktion 3)⁴ (88%). Im Folgenden lagert sich molekularer Sauerstoff an das Zwischenprodukt an und bildet ein Hydroxialkylperoxiradikal (Reaktion 4), wie hier am Beispiel von β -Pinen gezeigt ist. Daran anschliessend wird vom entstandenen Radikal in Gegenwart von NO bzw. weiteren Alkylperoxiradikalen (RO_2) ein Sauerstoffatom abstrahiert (Reaktion 5).



Die Reaktion mit NO führt u.a. zur Bildung von Nitraten, welches einen Einflussfaktor der NO-Konzentration auf den Reaktionsmechanismus darstellt, und z.B. in der Reaktion mit α -Pinen zu einem Anstieg der Nitratausbeute um 6 mol% bei hohen NO-Konzentrationen führt [95]. Das bei dem Reaktionsmechanismus im wesentlichen entstandene Hydroxialkoxiradikal kann nun

1. zerfallen,
2. isomerisieren oder
3. mit molekularem Sauerstoff reagieren.

⁴Dargestellt ist im Folgenden nur eines der beiden Isomere. Die Betrachtungen gelten aber analog für das zweite Isomer.



Daraus entstehen vielfältige Produkte, von denen die Carbonylverbindungen, wie z.B. Pinonaldehyd für die α -Pinen-Reaktion mit OH oder Nopinon für die analoge Reaktion von β -Pinen, die bedeutendsten sind.

Ein unbedeutenderer Reaktionsweg im Gegensatz zur Addition der OH-Radikale an das Alken stellt die Abstraktion von Wasserstoffatomen dar, die insgesamt ca. 12% ausmacht. Dieser Weg führt ähnlich wie der oben erwähnte Additionsweg zur Bildung von Nitraten und Carbonylverbindungen. Die Menge der entstehenden Produkte gibt man dabei zumeist als ihre sogenannten Ausbeuten 'Y', wie hier z.B. die der Carbonylverbindungen, an. Der Begriff der Ausbeute eines Reaktionsproduktes selbst ' $Y_{Produkt}$ ' bezeichnet dabei seine entstandene Menge ' Δ Produkt' in Relation zur umgesetzten Alkenmenge ' Δ Alken':

$$Y_{Produkt} = \frac{\Delta \text{Produkt}}{\Delta \text{Alken}} \quad (1.3)$$

Diese Größe ist dimensionslos und wird häufig in mol % angegeben. Die Ausbeuten der Carbonylverbindungen nun sind nach Peeters *et al.* [95] von dem im Labor gegenwärtigen NO-Mischungsverhältnis abhängig, da die Reaktion mit NO wie bereits erwähnt alternativ zur Nitrat- aber auch zur Säurebildung führen kann. Dieser Aspekt wird im Laufe der Arbeit insbesondere unter dem Aspekt der NO-Konzentrationsauswirkungen auf die Nukleation noch einmal getrennt diskutiert.

Auch Dicarbonsäuren sind, wenn auch in sehr geringer Ausbeute, gemessen worden. Allerdings sind die meisten Produkte der OH-Reaktion bzw. ihre Ausbeuten noch weitgehend unbekannt, da insbesondere die Versuchsbedingungen wie z.B. eine hohe NO-Mischungsverhältnis die Ergebnisse erheblich beeinflussen können bzw. viele Produkte vom Hydroxylradikal weiter oxidiert werden [95]. Beispielhaft sind die Ausbeuten von Säuren und Carbonylen in Tabelle 1.5 für die Reaktion von α - bzw. β -Pinen mit OH nach Larsen *et al.* [73] gegeben. Sie repräsentieren einzelne Punkte in einem weiten Spektrum

von Literaturangaben. Die Autoren der hier erwähnten Studie [73] haben dabei die Photolyse von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Quelle für OH benutzt und ohne Zugabe von NO die Ausbeuten Y_{Produkt} der einzelnen Produkte bestimmt. Eine NO-freie Reaktion ist jedoch aufgrund der Photolyse von Reaktionsrückständen vorangegangener Experimente auf der Reaktorwand, wie z.B. HNO_3 oder HONO, die NO_x (NO und NO_2) bildet, praktisch nicht möglich.

Im Vergleich mit der Ozonreaktion ist die erwähnte hohe Ausbeute an Carbonylen erkennbar (Tabelle 1.5). So erzeugt die β -Pinen-Ozonreaktion eine Nopinon-Ausbeute von 16 mol % [120] bzw. mehr unter feuchten experimentellen Bedingungen, so steigt sie bei der OH-Reaktion auf 25 mol %. Ebenso ist die Ausbeute von Pinonaldehyd bei der α -Pinen-Ozonolyse mit 19 mol % geringer als mit 28 mol % bei der OH-Reaktion [42].

Hingegen fällt die Ausbeute der Dicarbonsäuren, welche bisher für die Partikelbildung verantwortlich gemacht worden sind [68, 120] von ca. 3 mol % bei der Ozonolyse zu 0.03 bzw. 0.19 mol % bei der OH-Reaktion ab.

Im allgemeinen variieren die Ausbeuten ebenso stark wie die vorgeschlagenen Wege zur Produktbildung während der OH-Reaktion. Daher soll hier auf eine detailliertere mechanistische Beschreibung verzichtet und statt dessen auf die vielfältige Literatur [42, 56, 73, 95, 122] verwiesen werden. Einen nicht zu vernachlässigbaren Einfluss übt mit ziemlicher Sicherheit die Erzeugungsmethode der OH-Radikale aus. Die Erzeugung von OH über die Photolyse von

⁵Pinonaldehyd [42]

⁶Nopinon

Tabelle 1.5: Aufgelistet sind die Kohlenstoffatomausbeuten bezogen auf die von ausgewählten Produkten der OH-Reaktion mit α - bzw. β -Pinen und die Massenbilanz für alle gemessenen Produkte [73].

<i>Produkt</i>	<i>α-Pinen</i>	<i>β-Pinen</i>
$Y_{\text{C}_9/\text{C}_{10}\text{-Carbonyl}}$	$28 \pm 5 \%$ ⁵	$25 \pm 5 \%$ ⁶
Y_{Azeton}	$11 \pm 3 \%$	$11 \pm 3 \%$
Y_{HCHO}	$8 \pm 1 \%$	$23 \pm 2 \%$
Y_{HCOOH}	$28 \pm 3 \%$	$38 \pm 4 \%$
$Y_{\text{Pinsäure}}$	$0.03 \pm 0.003 \%$	$0.19 \pm 0.10 \%$
Massenbilanz	$\approx 36 \%$	$\approx 60 \%$

Methylnitrit in Gegenwart von NO, wie in dieser Arbeit, oder über die Photolyse von HONO führt z.B. zu der von Peeters genannten Modifizierung der Produktausbeuten unter NO-reichen Bedingungen [95], wohingegen die Photolyse von H₂O₂ meist NO-freiere Bedingungen schafft, bei der allerdings oft Nitratreaktionsrückstände von vorangegangenen Reaktionen mitphotolysiert und dadurch NO und NO₂ etc. gebildet werden, die sich im Anschluss am Reaktionsmechanismus beteiligen. Auch wird mit der Wasserstoffperoxidmethode durch die anfänglich zugegebene H₂O₂-Lösung immer zusätzlich Wasser in das System zugegeben, welches eine Photonukleation auslösen kann ⁷. Ein direkter Vergleich der einzelnen Literaturstudien ist aufgrund der Vielzahl der OH-Erzeugungsmethoden daher oft nicht oder nur sehr schwer möglich, da die Anfangsbedingungen praktisch nicht identisch sind.

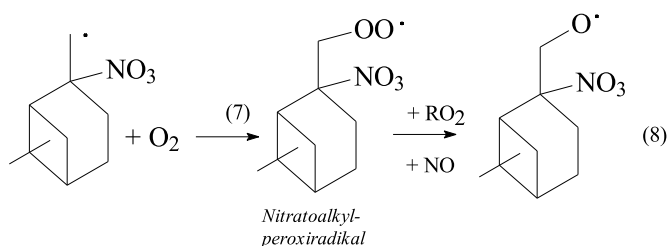
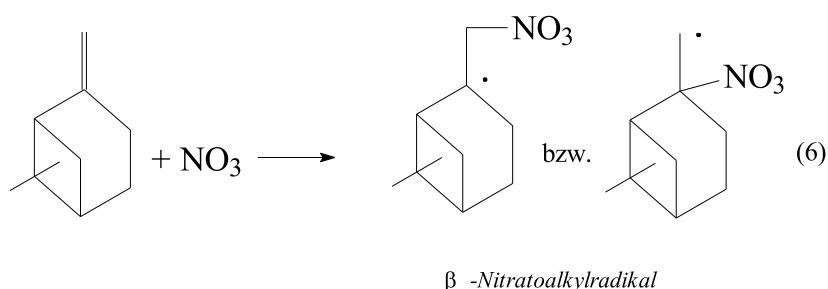
1.3.3 Grundlagen der Reaktion mit NO₃

Im Gegensatz zur OH-Reaktion ist die Reaktion des Nitratradikals (NO₃) mit einem Terpen vor allem nachts von Bedeutung, da hier das gegen Photolyse empfindliche NO₃ und seine Vorläufersubstanzen, wie z.B. N₂O₅, als Reservoir für die Oxidationsreaktion dienen können. Somit findet nachts eine Konkurrenz zwischen Ozon und NO₃ um die Reaktion mit dem Kohlenwasserstoff statt. OH-Radikale werden aufgrund der fehlenden Photolyse nur vereinzelt gebildet und besitzen einen vernachlässigbaren Einfluss auf die nächtlichen Terpenreaktionen.

Im Prinzip verläuft die von NO₃ initiierte Reaktion nach dem selben Schema wie die OH-Reaktion ab: Das NO₃-Radikal attackiert die Kohlenstoffdoppelbindung des Alkens und addiert sich analog zum Hydroxylradikal (siehe Reaktion 3) an eine der beiden frei gewordenen Stellen des Alkens (Reaktion 6). An der anderen Position lagert sich analog zur Reaktion 4 molekularer Sauerstoff an (Reaktion 7), von dem ein Sauerstoffatom durch die Folgereaktion mit NO oder RO₂ abgetrennt wird (Reaktion 8). Wiederum gibt es einen vermutlich unbedeutenderen Nebenzweig, in dem ein Wasserstoffatom abgespalten wird.

Im allgemeinen bilden sich in dieser Reaktion viele verschiedene Nitratverbindungen, was im Vergleich zur OH-Reaktion unterschiedliche Sättigungsdampfdrücke der Produkte zur Folge haben kann. Die Erkenntnisse auf diesem Gebiet sind jedoch bislang rar. Eine analoge Übersicht der β -Pinen-Reaktion mit NO₃ zu der mit OH ist exemplarisch für die übrigen Alkene

⁷Unveröffentlichte Ergebnisse der dritten Messkampagne des EU-Projektes OSOA in der Atmosphärenkammer von Valencia, Spanien.



gegeben⁸, deren Reaktionsmechanismus ähnlich zu dem gezeigten verläuft. Die Anteile der drei möglichen Reaktionswege -Zerfall, Isomerisierung und Reaktion mit molekularem Sauerstoff- des Nitroalkoxyradikals, welches in Reaktion 8 entsteht, sind dabei stark von der entsprechenden Substanz und ihrer Struktur abhängig.

Ähnlich zum OH-Reaktionsabschnitt soll an dieser Stelle erneut eine beispielhafte Auflistung der Produktausbeuten in der α - bzw. β -Pinen NO_3 -Reaktion gegeben werden (Tabelle 1.6), die aufgrund der geringeren Produktkenntnisse

⁸Analog zur Darstellung der β -Pinen-OH-Reaktion ist auch hier nur eines der beiden Isomere aufgezeigt. Die Betrachtungen gelten aber analog für das zweite Isomer.

⁹Pinonaldehyd [42]

¹⁰Nopinon

Tabelle 1.6: Ausbeuten von ausgewählten Produkten der NO_3 -Reaktion mit α - bzw. β -Pinen und die Massenbilanz für alle gemessenen Produkte [45].

Produkt	α -Pinen	β -Pinen
$Y_{C_9/C_{10}\text{-Carbonyl}}$	71 % ⁹	nicht messbar ¹⁰
$Y_{\text{Carbonyl,gesamt}}$	75 %	13 %
$Y_{\text{Nitrate,gesamt}}$	20 %	67 %

geringer ausfällt als im vorigen Fall der OH- oder der Ozonreaktion. Weitere Informationen kann man z.B. bei Calogirou *et al.* [20] oder bei Hallquist *et al.* [45] finden.

1.4 Grundlagen der sekundären Partikelbildung

Wenn zwei gasförmige Substanzen miteinander reagieren (z.B. Terpen und Ozon), bilden sich, je nach Struktur und Größe der oxidierten Ursprungssubstanz, Produkte mit unterschiedlichen Flüchtigkeiten (flüchtig, halbflüchtig, nichtflüchtig) bzw. Sättigungsdampfdrücken.

Wenn es einem Produkt gelingt, seinen Sättigungsdampfdruck p_{sat} zu überschreiten, so steigt die Wahrscheinlichkeit drastisch an, dass zwei Moleküle nach einer Kollision aneinander haften bleiben und einen Molekülverband bilden. Dieser bindet durch Stöße weitere Moleküle desselben Produktes mit ein und bildet eine Molekülgruppe (*engl. cluster*). Im Folgenden kommt es zur Konkurrenz zwischen der Ablösung von und der Einbindung weiterer Moleküle. Damit eine Molekülgruppe weiter anwachsen kann, muss das Auftreffen und Einschließen von weiteren Molekülen entsprechend häufig stattfinden, um das Ablösen zu kompensieren. Dazu ist für den homogenen Fall allerdings eine Überschreitung des Sättigungsdampfdruckes um etwa einen Faktor 3 [96] nötig (Übersättigung). Die Bedingung der nötigen Übersättigung (erhöhter Wert des Sättigungsdampfdruckes p_{sat}) geht dabei auf die ideal als stark gekrümmt angesehene Oberfläche eines Moleküls bzw. Clusters zurück, die die Wahrscheinlichkeit zur Ablösung eines Moleküls vom gebildeten Verband wegen des größeren Raumwinkels im Vergleich zur ebenen Oberfläche erhöht (Kelvineffekt [96], siehe Anhang A.1). Der neugebildete Cluster wächst in der Folgezeit in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis schwerflüchtiger Substanzen in der Gasphase und seines Durchmessers d an. Sind hinreichend viele Moleküle der beteiligten Substanzen in Mischungsverhältnissen nahe ihres Sättigungsdampfdruckes vorhanden, so wächst der Cluster mit jedem Stoß an und überschreitet den per Definition unteren Aerosoldurchmesser von 2 nm [54].

Die Höhe des Sättigungsdampfdruckes ist dabei für das Auftreten einer Nukleation essentiell wichtig. Sie beschreibt die Mindestmenge einer Substanz, die vorhanden sein muss, damit sie ihre Sättigung überschreitet und in der Lage ist unter geeigneten Umständen (z.B. niedrige Hintergrundaerosolkonzentration) eine Nukleation hervorzurufen. So schätzten z.B. Kerminen *et al.* [63], dass eine organische Substanz mit einem Sättigungsdampfdruck von ca.

10^{-11} - 10^{-12} hPa in der Atmosphäre nötig ist, um eine homogene Partikelbildung zu erzeugen.

Sind nun mehrere Cluster bzw. Partikel vorhanden, so haben Moleküle von schwerflüchtigen Substanzen in der Gasphase zwei Möglichkeiten (siehe z.B. Lushnikov und Kulmala [76] bzw. darin zitierte Referenzen): Sie können entweder

- (a) während ihrer Gasphasendiffusion lokale Bereiche mit hoher Übersättigung bilden und die oben beschriebene homogene Nukleation einleiten oder,
- (b) wenn der Prozess zu langsam und die Konzentration der bereits vorhandenen Aerosolpartikel zu hoch ist, auf diese aufkondensieren (heterogene Nukleation),

bevor die kritische Übersättigung (siehe Anhang A) erreicht wird. Mit fortschreitender Reaktionszeit, dem damit verbundenen Anstieg der weniger flüchtigen Substanzen und der gebildeten Partikelkonzentration verlagert sich das Gleichgewicht zwischen Kondensation und Nukleation demnach immer mehr zur Kondensation, da sich die Anzahl der möglichen Stoßpartner eines Moleküls erhöht und der Zusammenprall immer wahrscheinlicher wird als eine lokale Überschreitung des Sättigungsdampfdruckes. Das bedeutet insbesondere für die untersuchten Gasphasenreaktionen mit Partikelbildung, dass mit einer für die Reaktion spezifischen Partikelkonzentration eine Nukleation mit zunehmender Reaktionszeit vom Kondensationsprozess unterdrückt wird. Zusätzlich wird der Kondensationsprozess mit steigender Partikelgröße und damit fortlaufender Reaktionszeit aufgrund der kleineren Krümmung der Partikeloberfläche insbesondere im Bereich unterhalb von 50 nm Partikeldurchmesser verstärkt (Kelvin-Effekt, siehe Anhang A.1). Im weiteren Verlauf einer Reaktion beteiligen sich dann auch flüchtigere Produkte am Partikelwachstum, da die benötigte Übersättigung für den Kondensationsprozess durch die abnehmende Teilchenoberflächenkrümmung sinkt und damit der benötigte, kritische Sättigungsdampfdruck für die weitere heterogene Partikelbildung ansteigt. Es findet nun das sogenannte Aufteilen (*engl. partitioning*) zwischen Gas- und Aerosolphase statt. Dies verstärkt wiederum das Partikelwachstum.

Bildet sich nun ein Multikomponentenpartikel, so beeinflussen die bereits im Aerosol vorhandenen Substanzen die Höhe des benötigten Sättigungsdampfdruckes der beteiligten Substanzen nach Raoult [96] (siehe Anhang A.2), da sie die Bindungseigenschaften der Moleküle untereinander und damit das Gleichgewicht zwischen Anhaften und Ablösen von neuen Molekülen beeinflussen.

Im Überblick lässt sich sagen, dass die nicht- oder schwerflüchtigen Substanzen zumeist für die Partikelbildung (Anzahlkonzentration) und die flüchtigeren Substanzen für die Aerosolvolumenbildung (Aerosolvolumenkonzentration) verantwortlich sind. Alle erwähnten Prozesse werden durch die sogenannte Köhler-Theorie (siehe Anhang A) [96] beschrieben. Sie definiert darüberhinaus einen kritischen Partikelradius bzw. -durchmesser, der die maximale Übersättigung innerhalb des Wachstumsprozesses beschreibt.

Ein weiterer Prozess beeinflusst darüberhinaus die Größenverteilung der entstandenen Partikel: der Koagulations- und Koaleszenzprozess. Er beinhaltet das Zusammenstoßen (Koagulation) und Zusammenhaften (Koaleszenz) zweier bereits gebildeter Aerosolpartikel unter Bildung eines neuen, größeren Partikels (siehe Anhang E.2). Er wird entsprechend durch steigende Konzentrationen aber auch durch starke Größenunterschiede der Partikel verstärkt. Durch ihre Größenunterschiede haben die Teilchen eine sehr unterschiedliche Brown'sche Molekularbewegung, welches das Zusammentreffen der Teilchen erleichtert.

Da der gesamte, oben beschriebene Bildungsprozess erst durch den Schritt der Gasphasenreaktion aber nicht durch die Emission allein ausgelöst wird, wird dieser Aerosolentstehungsprozess als sekundär bezeichnet.

1.5 Ziele der Arbeit

Im Zusammenhang mit der sekundären Partikelbildung auf dem Gebiet des organischen Aerosols (SOA) stellen sich dabei viele Fragen, wie z.B.:

- Welche Reaktionen erzeugen die stärkste homogene Nukleation?
- Welche Produkte beteiligen sich an der SOA-Bildung, und welche initiieren sie ?
- Welche Vorläufersubstanzen können eine homogene Partikelbildung unter atmosphärischen Bedingungen auslösen ?

Auf diese drei genannten Punkte soll in dieser Arbeit in Rahmen der Terpen-Reaktionen eingegangen werden. Dazu werden in einer Laborstudie die Partikelgrößenverteilungen während der einzelnen Reaktionen gemessen und miteinander verglichen.

Wie bereits oben erwähnt, glaubt man, dass Terpen- (hier z.B. Monoterpen-) Reaktionen eine homogene Nukleation in der Atmosphäre auslösen können (z.B. [101, 118]). Da Terpene in der Atmosphäre entweder mit Ozon, OH oder NO_3 reagieren können, wird hier zuerst der Beitrag der einzelnen Oxidationsreaktionen für zwei beispielhafte Monoterpene α - und β -Pinen untersucht

(Kapitel 3). Das Ziel liegt darin, die Reaktion zu finden, die die stärkste Nukleation mit der höchsten Partikelanzahlkonzentration und der höchsten Aerosolvolumenkonzentration auslöst und damit für atmosphärische Nukleation vermutlich verantwortlich ist. In diesem Zusammenhang wird auch der Einfluss der atmosphärisch relevanten Feuchte auf die gebildete Partikelgrößenverteilung einer Reaktion bestimmt.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Frage der Partikel bildenden Substanzen und ihr Bildungsmechanismus. Dies ist wichtig, um die atmosphärische Relevanz der bisherigen Labormessungen und den atmosphärischen Beitrag der einzelnen Reaktionen abschätzen zu können. Die Frage, ob die Nukleation z.B. durch die im folgenden Abschnitt angesprochenen Dicarbonsäuren ausgelöst wird, steht dabei im Mittelpunkt. Die Prüfung der bisherigen Theorien dazu, angesprochen im nächsten Abschnitt, stellt den Schwerpunkt der Arbeit dar (Kapitel 4).

Nicht vergessen darf man dabei explizit den dritten erwähnten Punkt der atmosphärischen Relevanz. Aus diesem Grund sind die abschließende und umfassende Betrachtungen und Zielsetzungen der Arbeit auf die atmosphärische Relevanz der Terpen-Reaktionen gerichtet (Kapitel 5).

1.6 Vorgeschlagene Wege zur SOA-Bildung

Nachdem Went [118] seine Theorie zur Bildung des blauen Dunstes veröffentlicht hatte und in Feldstudien das Auftreten der Partikelbildung beobachtet worden war [34, 62, 75, 77], bestand und besteht im Folgenden die Frage, welche der im Abschnitt 1.3 angesprochenen Oxidationsprozesse von vor allem welchen VOC-Gruppen die Partikelbildung verursacht. Aus diesem Grund suchte man wegen der niedrigen atmosphärischen Mischungsverhältnisse von Nukleationsvorläufern in Laborstudien nach geeigneten Substanzen, die einen hinreichend kleinen Dampfdruck aufweisen und die mit der nötigen Ausbeute auch in der Atmosphäre eine Partikelbildung herbeiführen können.

In mehreren Studien, wie z.B. von Seinfeld und Pandis [101] beschrieben, wurde gezeigt, dass die Oxidation von Isopren Produkte mit einem zu hohen Sättigungsdampfdruck erzeugt und daher keine, in der Atmosphäre ablaufende, Nukleation auslösen kann. Daher richtete sich die Aufmerksamkeit im Weiteren auf die nächst größere reaktive Substanzklasse, die Monoterpene.

Ihr atmosphärisches Gesamtmischungsverhältnis (Tabelle 1.1) ist nur etwas geringer als die von Isopren. Oxidationsstudien von Monoterpenen sind daher zahlreich erschienen, von denen hier die Veröffentlichung aus diesem Labor von Koch *et al.* [68] zur Ozonolyse von ausgewählten Monoterpenen erwähnt werden soll. Die Autoren maßen die Partikelkonzentration als Funktion der

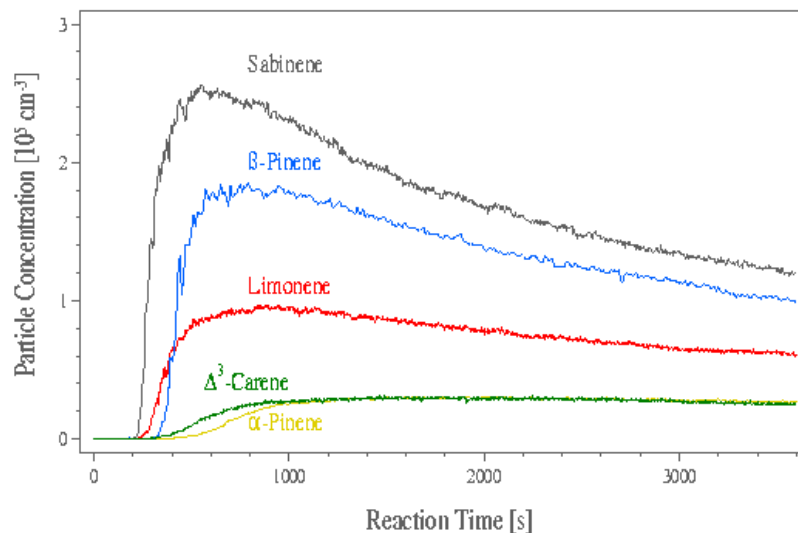


Abbildung 1.6: Partikelkonzentrationsverlauf während der Ozonolyse von verschiedenen Monoterpenen gemessen mit einem 10 nm CPC bei einer initialen Monoterpenmischungsverhältnis von 50 ppbv von Koch *et al.* [68]

Reaktionszeit für verschiedene Monoterpene bei einem initialen Terpenmischungsverhältnis von 50 ppbv mit Ozon ($[O_3] \geq 50$ ppbv). Dazu verwendeten sie einen Kondensationskernzähler (CPC) mit einer unteren Erfassungsgrenze (50 % Sammeleffizienz, engl. *D₅₀-cut-off*) von 10 nm im Durchmesser (TSI 3010). Ihre Ergebnisse sind in Abbildung 1.6 dargestellt. Man erkennt eindeutig, dass die Reaktion von Ozon mit den *exozyklischen* Monoterpenen Sabinen und β -Pinen deutlich mehr Partikel bei gleichem Reaktionsumsatz von 50 ppbv des Alkens bildet als die Reaktion mit den *endozyklischen* Monoterpenen α -Pinen und Δ^3 -Caren. Das strukturell gemischte Limonen verhält sich im Einklang dazu und erzeugt im Maximum eine Partikelanzahldichte, welche genau zwischen den beiden Strukturklassen *endo-* und *exozyklisch* liegt.

Die gemessenen Partikelkonzentrationen bei einer sehr trockenen Umgebung (Taupunkt < -80 °C) sind ebenso wie die verwendeten Monoterpenmischungsverhältnisse im Vergleich zu den in der Atmosphäre beobachteten Werten sehr hoch, sodass die Autoren daraus eine hohe atmosphärische Relevanz der Ozonolyse sehen.

Andere Studien, wie z.B. die von Yu *et al.* [122] oder Hoffmann *et al.* [50],

untersuchten sowohl die Aerosol- als auch die Produktbildung während der Ozonolyse der verbreitetsten Monoterpene (z.B. α -Pinen) in Atmosphärenkammern (*engl. smog chambers*) mit den üblichen Filtersammlungen und chromatografischen Analysetechniken wie Gas- und Ionenchromatografie. Im Gegensatz zu Koch *et al.* [68] verwendeten sie zusätzlich Ammoniumsulfatpartikel als Kondensataerosol (*engl. seed aerosol*), da sie schwerpunktmäßig an der Aerosolausbeute – gebildetes Aerosolvolumen bezogen auf umgesetztes Terpen – interessiert waren. Sie kamen dabei zu ähnlichen Resultaten. Jedoch haben alle Studien das Problem, bei Mischungsverhältnissen z.T. weit jenseits der atmosphärischen Konditionen von maximal mehreren hundert pptv [22, 33, 44] zu arbeiten. Zudem setzt man fast ausnahmslos die Dichte der Aerosolteilchen mangels besseren Wissens mit $1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ an. Einzig eine Studie von Kalberer *et al.* [59] versuchte mittels der Dichtevariation ihre Modellvorhersagen und ihre Messergebnisse in Einklang zu bringen und erhielten einen Wert von annähernd $1.6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ für das Aerosol der Cyclohexan-Ozonolyse. Ein Transfer der Laborergebnisse und insbesondere der Aerosolausbeuten auf die zwei Größenordnungen geringeren Bedingungen in der realen Atmosphäre ist daher nur bedingt möglich und mit hohen Unsicherheiten auch im Hinblick auf die Klimadiskussion behaftet.

Dies zeigt sich insbesondere in den von Odum *et al.* [89] veröffentlichten Aerosolausbeuten in Abhängigkeit vom eingesetzten Terpenmischungsverhältnis. Die Autoren versuchten die Aerosolausbeute als Funktion der umgesetzten Monoterpenmenge $\Delta Alken$ und der gebildeten und damit vorhandenen organischen Aerosolmasse ΔM_0 durch Definition von Aufteilungsparametern $K_{om,i}$ zu beschreiben und mit den Literaturwerten in Einklang zu bringen. Sie griffen dabei auf das von Pankow [92, 93] entwickelte Absorptionsmodell für sekundäre Partikelbildung zurück.

$$K_{om,i} = \frac{[X]^{Aerosol}}{[X]^{Gas} \cdot \Delta M_0} \quad (1.4)$$

Der Wert von $K_{om,i}$ beschreibt dabei das Verhältnis der Aerosol- ($[X]^{Aerosol}$) zur Gasphasenkonzentration ($[X]^{Gas}$) einer Substanz i normiert durch die Gesamtaerosolmassenkonzentration. Er hängt von vielen meistens nur schlecht oder gar nicht bekannten Werten ab, sodass häufig Abschätzungen mit in die Modelle einfließen. In dieser Weise bestimmten Odum *et al.*, aber auch andere Autoren mit theoretischen Modellen (z.B. [74, 81, 89, 91, 92, 93, 103] und weitere Referenzen zitiert in [101]) die einzelnen Aufteilungskoeffizienten $K_{om,i}$ für die individuellen, gebildeten Substanzen i in Abhängigkeit von der Temperatur T , der mittleren Molekularmasse M_0 in $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ (häufig unbekannt), dem Aktivitätskoeffizienten ζ_i (abgeschätzt) und dem Sättigungsdampfdruck

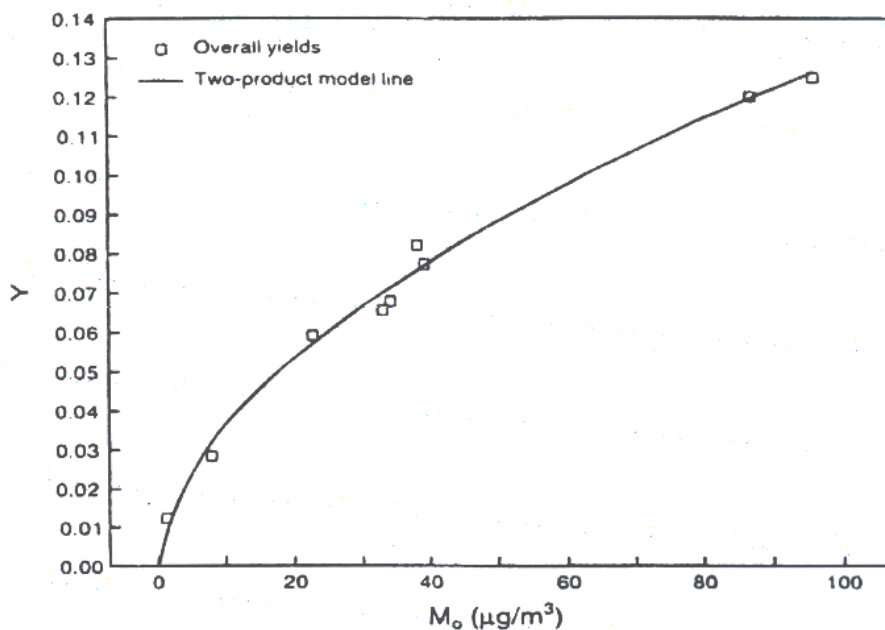


Abbildung 1.7: Dargestellt ist in dieser Abbildung die Aerosolausbeute in Abhängigkeit von der organischen Aerosolmasse nach Odum *et al.* [89]. Dabei stellen die Punkte die experimentellen Werte und die Linie die Modellresultate dar.

p_{sat}^i (häufig unbekannt bzw. abgeschätzt) und bestimmten daraus die insgesamt gebildete Aerosolmassenkonzentration.

Das Fazit aus der Arbeit von z.B. Odum *et al.* war (Abbildung 1.7), dass die Ausbeute $Y_{Aerosol}$ als Funktion der gebildeten Aerosolmasse M_o gerade oberhalb des Schwellenwertes für Partikelbildung (Mindestumsatzmenge eines Kohlenwasserstoffes) sehr steil ansteigt und sich dann einem Gleichgewicht nähert (logarithmischer Kurvenverlauf), welches zumeist in den Laborstudien erreicht wird. In der Atmosphäre jedoch herrschen Terpenmischungsverhältnisse, die z.T. weit unterhalb der Labormischungsverhältnisse liegen. Gerade im atmosphärisch relevanten Bereich knapp oberhalb des Schwellenwertes für Nukleation gibt es derzeit nur wenige Messungen.

Noch deutlich schlechter ist die Reaktion von Monoterpenen mit OH und insbesondere NO_3 untersucht. Dazu trägt ein weiterer Effekt mit bei. Häufig benutzt man wie z.B. Hoffmann *et al.* für die Studien atmosphärische Reaktionskammern (*engl. smog chambers*), in die die Reaktanten bzw. Vorläufer, wie HONO für das Hydroxylradikal, injiziert werden. Im Anschluss daran reagiert das Radikal mit dem Monoterpen. Allerdings bildet sich häufig durch Nebenreaktionen das konkurrierende Radikal. So wird z.B. bei OH-Reaktion

Ozon als Nebenprodukt gebildet, wenn NO_x (NO und NO_2) gegenwärtig ist (typische Bedingungen in einer *smog chamber*) und umgekehrt entsteht OH während der Ozonolyse. Dies macht eine direkte Zuordnung von Reaktionsprodukten und Nukleationspotentialen einzelner Reaktionen schwierig. Vielfach fügt man bei OH Reaktionen NO hinzu, welches mit Ozon unter der Bildung von NO_2 reagiert. Jedoch löst dies möglicherweise Artefakte im Hinblick auf die Aerosolbildung aus. Zudem wird in den meisten Atmosphärenkammerexperimenten Ammoniumsulfatteilchen ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) als Kondensataerosol (*engl. seed aerosol*) eingesetzt, da man meist lediglich am gebildeten Volumen interessiert ist und man analog zur Atmosphäre eine Hintergrundkonzentration simulieren will (siehe z.B. Hoffmann *et al.* [50, 122]). Auch kann die meist durch eine Teflonfolie zur Atmosphäre abgeschirmte Kammer nicht wie ein Laborreaktor durch evakuieren gereinigt werden. So wird ein kontinuierlicher, trockener und gereinigter Luftfluss durch die Kammer geleitet ('Spülung'). Reaktionsprodukte aus dem u.U. mehrere Stunden dauernden vorangegangenen Experiment haften jedoch auf der Kammeroberfläche und können insbesondere durch die Photolyse und den Temperaturanstieg bei erneuter Kammeröffnung zu Beginn der nächsten Reaktion sich an deren Verlauf beteiligen. Daher ist ein Vergleich von maximalen Partikelkonzentrationen bisher nicht möglich.

Tabelle 1.7: Dargestellt sind ausgewählte Oxidationsexperimente mit β -Pinen, Sabinen und Δ^3 -Caren von Griffin *et al.* [38]. Angegeben ist hier die umgesetzte Menge des entsprechenden Terpens und die dabei entstandene Aerosolmassenkonzentration ΔM_0 sowie die gemessene Aerosolausbeute Y .

<i>Monoterpen</i>	<i>Oxidant</i>	<i>Umsatz in ppbv</i>	ΔM_0 in $\mu\text{g m}^{-3}$	Y
β -Pinen	O_3	57.6	9.2	0.03
β -Pinen	NO_3	54.7	243.2	0.83
β -Pinen	Photoox. ¹¹	45.0	34.2	0.144
Sabinen	O_3	51.6	9.1	0.033
Sabinen	NO_3	55.9	22.9	0.749
Sabinen	Photoox.	53.3	23.9	0.085
Δ^3 -Caren	O_3	47.7	33.1	0.129
Δ^3 -Caren	NO_3	51.6	178.8	0.643
Δ^3 -Caren	Photoox.	66.8	11.6	0.033

Einen beispielhaften Vergleich der gebildeten Massenkonzentrationen ΔM_0 und Aerosolausbeuten Y bei den unterschiedlichen Oxidationsreaktionen von verschiedenen Terpenen von Griffin *et al.* [38] ist in Tabelle 1.7 aufgelistet. Hier wurde unter Ammoniumsulfataerosolzugabe in einer Atmosphärenkammer die Massenausbeute für das gebildete Aerosol während Oxidationsreaktionen von Monoterpenen über Filterproben bestimmt. Die Daten der Autoren lassen eine hohe Effektivität der von NO_3 initiierten Reaktion bei allen Terpenen vermuten, während Ozon die geringsten Ausbeuten liefert. Einzig das endozyklische Δ^3 -Caren weist einen noch geringeren Photooxidationswert der Aerosolausbeute fest. Der Begriff der Photooxidation beinhaltet in diesem Zusammenhang alle Oxidationsreaktionen eines Kohlenwasserstoffes, die parallel stattfinden. Zu erwähnen in diesem Zusammenhang ist noch die Art der Produktion der OH- und NO_3 -Radikale. Sie verwendeten die Ozonolyse von Propen als OH-Quelle, da das Propen und seine Reaktionsprodukte ihrer Meinung nach in der Gasphase bleiben und den Aerosolbildungsprozess der folgenden Monoterpenreaktion nicht beeinflussen. NO_3 erzeugten sie über die Zugabe von N_2O_5 . Weitere Informationen zur Aerosolausbeute sind z.B. an der genannten Literaturstelle bzw. auch von Hallquist *et al.* [45] in Bezug auf die NO_3 -Reaktion veröffentlicht.

Ist der Beitrag der einzelnen Reaktionen hinsichtlich der atmosphärischen Aerosolbildung unter den verschiedenen Autoren [38, 50, 55, 68, 89, 122] noch nicht im einzelnen geklärt, so hat man dennoch Vermutungen über die homogen Partikel bildende Substanzklasse angestellt (z.B. [68]). Die Substanzklasse, die die Kriterien der hinreichend großen Ausbeute und des hinreichend niedrigen Dampfdrucks zu erfüllen scheint, fanden Koch *et al.* [68] in den Dicarbonsäuren, wie beispielsweise der Pinsäure bei den Pinenen (Abbildung 1.8). Sie analysierten Aerosolfilterproben mittels Ionenchromatografie (Quantifizierung) bzw. Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS) (Identifizierung).

Dabei fanden sie in den Filterproben aller Oxidationsexperimente die Dicarbonsäuren mit einer Ausbeute von ca. 3 mol % zusammen mit den flüchtigen Monocarbonsäuren gefunden. Ihre Ergebnisse wurden später von anderen Gruppen bestätigt [36, 55, 74]. Man glaubte damit die nukleierende Substanzklasse (Dicarbonsäuren) gefunden zu haben.

Die Dicarbonsäurebildung in der Ozonolyse beschrieben Koch *et al.* [68] über den erwähnten Hydroperoxidkanal (Abbildung 1.9 und Reaktion HPK in Abschnitt 1.3.1). Dies ist von anderen Gruppen größtenteils übernommen und

¹¹Die Abkürzung Photoox. steht für Photooxidation und beinhaltet alle Oxidationsreaktionen im Reaktor, ausgelöst durch die einwirkende Sonnenstrahlung. Dies umfasst im Wesentlichen die OH-Reaktion, z.T. aber auch die Reaktion des im Reaktor gebildeten Ozons mit dem Terpen.

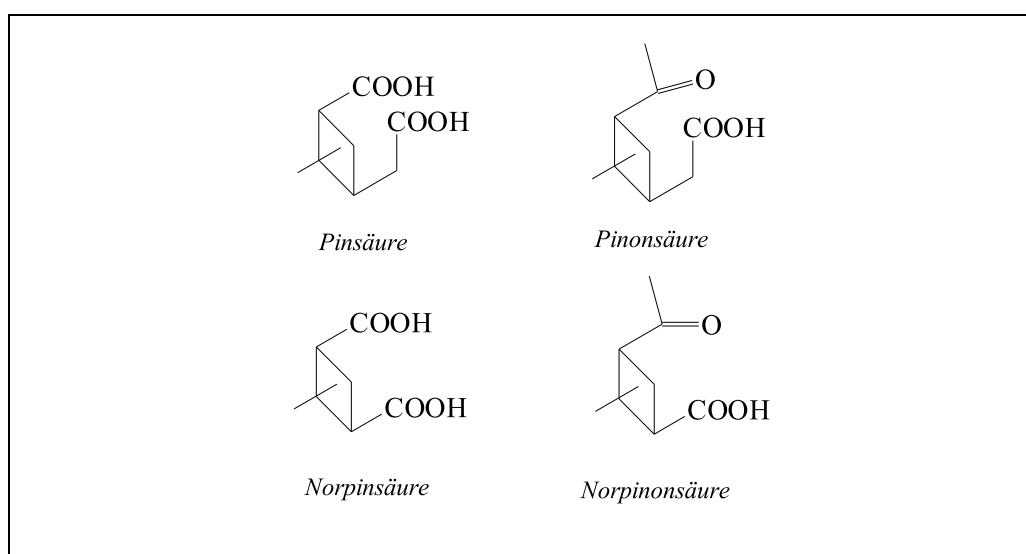


Abbildung 1.8: Gezeigt sind hier die chemischen Strukturen der gebildeten Carbonsäuren in der α -Pinen-Ozonolyse

nur in kleineren Details verändert worden (z.B. [20, 57, 60, 122]). Koch *et al.* [68] zeigen darin mit der Modellspezies Methylcyclohexan für die exozyklische Monoterpene (linke Seite der Abbildung 1.9) und mit Methylcyclohexen für endozyklische Monoterpene (rechte Seite der Abbildung 1.9) den Weg exemplarisch auf.

Nach der Bildung des ungesättigten Hydroperoxides (über den HPK) folgt in beiden Fällen eine OH-Abspaltung. Im Anschluss daran wird das Radikal mit molekularem Sauerstoff oxidiert, reagiert mit einem Peroxiradikal und bildet für beide Strukturtypen ein und dasselbe Zwischenprodukt (Acyldradikal). Dieses durchläuft dann weitere Oxidations- bzw. Reduktionsmechanismen mit O_2 und HO_2 , sowie eine Bayer-Villiger-Verschiebung des Wasserstoffatoms und bildet schließlich die Dicarbonsäure.

Dieser Weg ist einzig abhängig vom Anteil des Hydroperoxidkanals (OH-Ausbeute) an der Weiterreaktion des angeregten CIs und des Angebotes an RO_2 bzw. HO_2 -Radikalen. Sie beschrieben mit ihrem Mechanismus dabei auch die Bildung von weiteren Säuren wie z.B. der Pinonsäure (siehe Abbildung 1.9). Über den Bildungsweg von Dicarbonsäuren über den Hydroperoxidkanal besteht unter den letzten Veröffentlichungen Einigkeit [55, 60, 68, 122]. So nehmen z.B. Yu *et al.* [122] ebenso den Hydroperoxidkanal mit anschließenden Redoxreaktionen zur Bildung von Pinsäure bei β -Pinen an, auch wenn sie ihren Weg weniger detailliert beschreiben. Aber auch das α -Pinen-Ozonolyse-Modell von Kamens *et al.* [60] beschreibt einen analogen

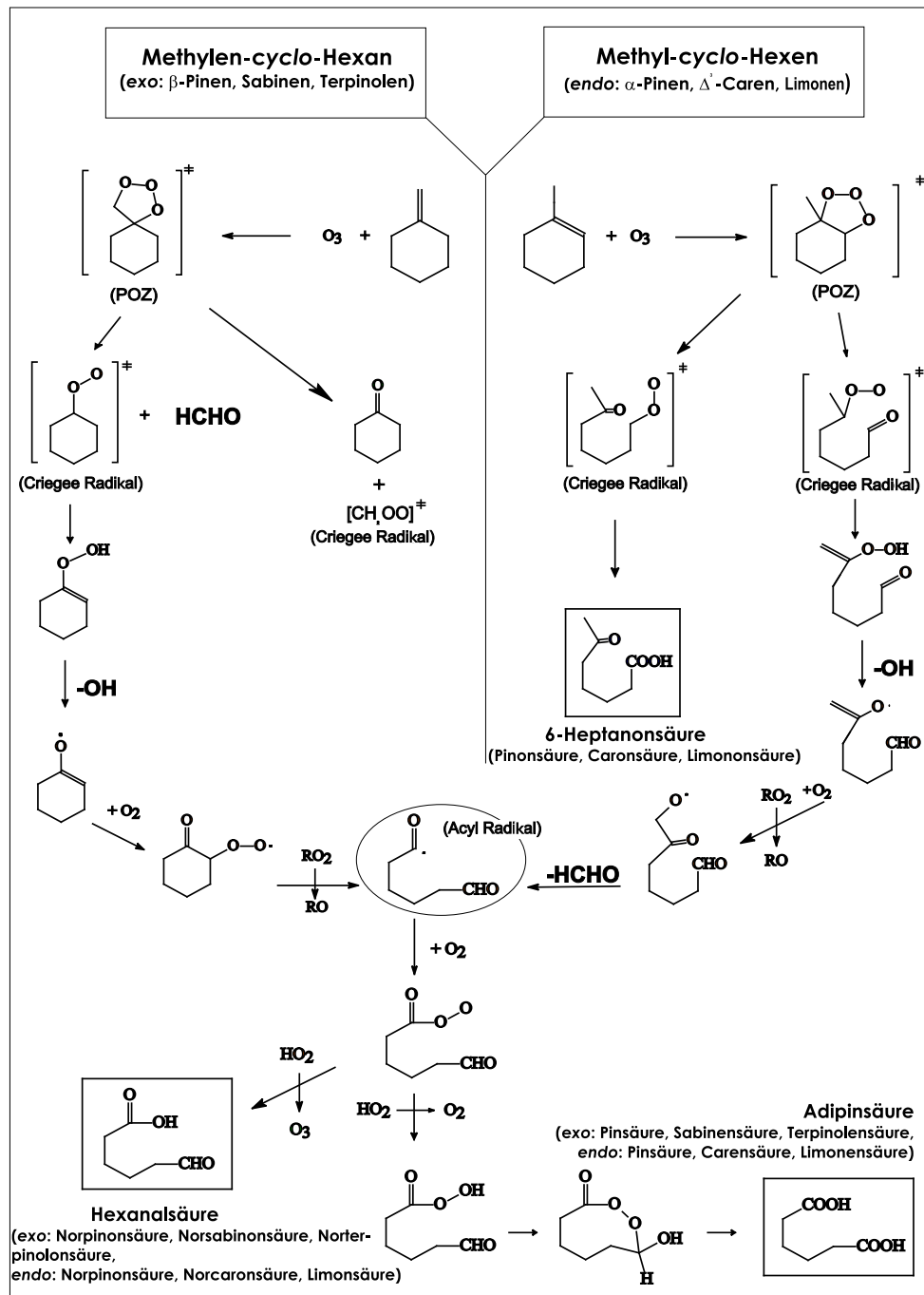


Abbildung 1.9: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Bildung von Dicarbonsäuren während der Monoterpenozonolyse von Koch *et al.* [68]

Weg.

Die Annahme der Dicarbonsäuren als nukleationsinitiierende Substanz erfüllte dabei die erwähnten Kriterien: So bestimmten Koch *et al.* [68], unter der Annahme der Pinsäure als Nukleationsvorläufer, den Sättigungsdampfdruck derselben aus der Korrelation von Auftreten der Partikelbildung und der gebildeten Pinsäuremenge aus einem einfachen *FACSIMILE*-Modell¹² zu $(5.6 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ Torr ($(7.5 \pm 0.5) \times 10^{-8}$ hPa). Allerdings weichen andere Veröffentlichungen wie z.B. die von Yu *et al.* um z.T. drei Größenordnungen nach oben von diesem Wert ab ($p_{sat}^{Pinsäure} = 10^{-5}$ hPa). Zusammen mit dem relativ großen Fehler und der Berücksichtigung des Partikelkonzentrationsanstieges des 10 nm-Partikelzählers war dies zur Beginn dieser Arbeit ein Wert des Sättigungsdampfdruckes der Dicarbonsäuren, der zusammen mit der Ausbeute von ca. 3 mol% zu einer atmosphärischen Nukleation führen konnte, auch wenn er den später von Kerminen *et al.* aus theoretischen Überlegungen gewonnenen Wert [63] von 10^{-11} - 10^{-12} hPa nicht erreichte bzw. unterschritt.

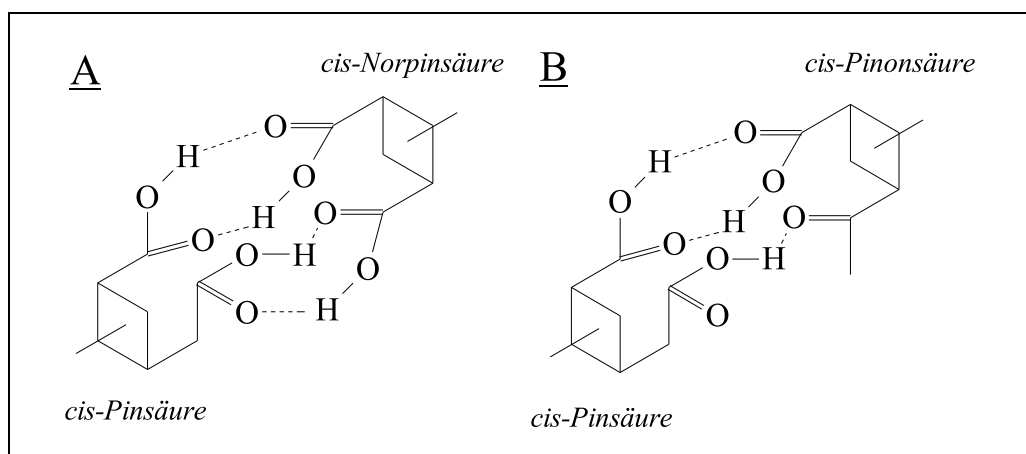


Abbildung 1.10: Von Kückelmann *et al.* [70] beobachtete Dimere in der Aerosolphase mittels eines Flüssigphasenmassenspektrometers während der Ozonolyse von α -Pinen. Die Bildung wird von den Autoren über eine Wasserstoffbrückenbindung -hier gestrichelt gezeichnet- zwischen den während der Ozonolyse entstandenen Dicarbonsäuren angenommen.

Es sind allerdings weitere Vorschläge zur Partikelbildung gemacht worden, die von der einfachen Dicarbonsäurentheorie abweichen. So identifizierten Kückelmann *et al.* [70] Dimere von Dicarbonsäuren (Abbildung 1.10), die sich während der Ozonolyse von α -Pinen z.B. aus der Pin- und der Pinonsäure über Wasserstoffbrückenbindungen bildenden, mit ihrem Flüssig-

¹²FACSIMILE-Programm Version 1 der englischen Atombehörde, Harwell, 1987

phasenchromatografie-Massenspektrometer (LC-MS). Dazu analysierten sie die Aerosolpartikel direkt nach der Entnahme aus dem Reaktor bis zu einer minimalen Größe von ca. 30 nm im Durchmesser. Diese im Vergleich zu den Dicarbonsäuren doppelt so großen Moleküle besitzen einen vermutlich erheblich niedrigeren Dampfdruck und kontrollierten nach Meinung der Autoren ihren beobachteten anfänglichen Partikelbildungsprozess.

Kamens *et al.* [60] wiederum suchten nach einer alternativen Substanz für ihr Modell der Gasphasenozonolyse von α -Pinen, da die Bildung der Dicarbonsäuren für den beobachteten, anfänglichen Partikelanstieg in ihren *smog chamber*-Experimenten zu langsam war, um die Partikelbildung zu beschreiben. Sie benutzten daraufhin, mit dem Ziel die Aerosolausbeute korrekt zu berechnen, sekundäre Ozonide (SOZ), gebildet aus dem CI^{stab} und dem ebenfalls produzierten Pinonaldehyd (Abbildung 1.11). Dadurch ließ sich eine deutlich bessere Übereinstimmung von Modell und Experiment erzielen. An die wirkliche Beteiligung dieser SOZ in der Atmosphäre glaubten sie nicht. Für das gebildete C_{20} -sekundäre Ozonid schätzten sie einen Dampfdruck von ca. 10^{-12} hPa ab.

Tobias *et al.* [109, 110, 111] hingegen untersuchten das gebildete Aerosol, das sich während ihrer Modellreaktion von 1-Tetradecen ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$, lineares Alken) und Ozon gebildet hatte, mit Hilfe von Thermodesorptions-Massenspektrometrie (TDMS), bei der sie die Aerosole auf einer Impaktionsplatte am Einlass des MS ausfrozen und nach der Sammlung langsam erhitzen. Die nun gasförmigen Substanzen gelangten im Anschluss zum Detektor des Massenspektrometers und konnten in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe analysiert werden. Sie fanden sowohl sekundäre Ozonide als auch Peroxide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{OG})\text{OOCH}_2\text{OH}$, OG: Säuregruppe, z.B. COOH) und Hydroperoxide ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}(\text{OG})\text{OOH}$) als Hauptprodukte. Aufgrund der atmosphärisch relevanteren Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Wasser, schlossen sie daraus, dass die langkettigen Hydroperoxide (1-Tetradecen-Ozonolyse: C_{13} -Moleküle) die Partikel bildenden Substanzen sein müssten. Dabei gingen die Autoren davon aus, dass sowohl die Hydroperoxide als auch die organischen Peroxide nach ihrer Bildung langsam thermisch zu Aldehyden und H_2O_2 bzw. zu Monosäuren und Wasser zerfallen. Dies behindert zumindest atmosphärisch gesehen ihre Detektion aufgrund der zur Analyse nötigen langen Sammelzeit. Eine physikalische Charakterisierung des im Labor gebildeten Aerosols unternahmen sie nicht.

Weitere Arbeiten der Ziemann-Gruppe mit derselben Technik [123], dieses Mal auf dem Gebiet der zyklischen Verbindungen, ergaben eine große Bildung von Diacylperoxiden bei der Ozonolyse von Cyclohexen. Daraus schlossen die Autoren erneut die Bedeutung dieser Verbindung im Partikel bilden-

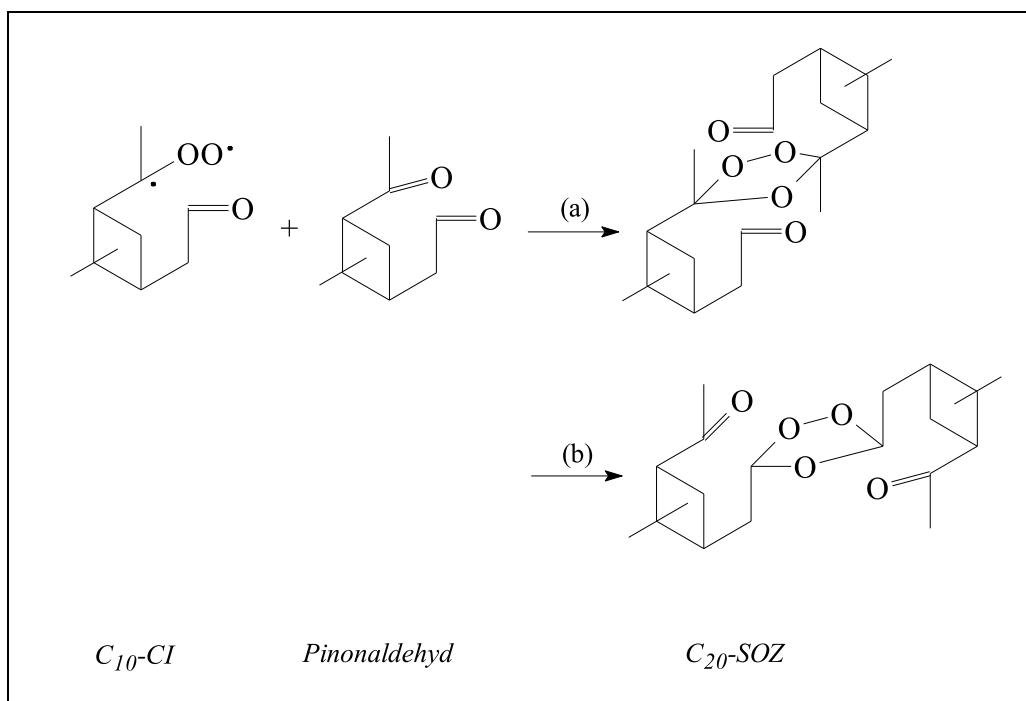


Abbildung 1.11: Bildung eines C₂₀-SOZ aus dem stabilisierten CI und Pinonaldehyd während der Ozonolyse von α -Pinen nach Kamens *et al.* [60]. Dargestellt sind die beiden möglichen Bildungsstrukturen des einen stabilisierten CI. Die Reaktion des anderen stabilisierten CIs und die Strukturen der gebildeten SOZ verlaufen analog dazu.

den Prozess. Ihre vorgeschlagenen Bildungswege A und B (Abbildung 1.12) beschrieben sie über den Esterkanalmechanismus (Weg A) und über den Hydroperoxidkanal (Weg B), an deren Ende sie eine Reaktion zweier Alkylperoxiradikale (hier: $\text{CHOR}_{\text{Aldehyd}}\text{O}_2\cdot$) und $\text{COOHR}_{\text{Säure}}\text{O}_2\cdot$) unter Abspaltung von molekularem Sauerstoff annahmen. Man erkennt bei detaillierter Betrachtung der Bildungswege und der einzelnen Reaktionen mit Alkylperoxi- ($\text{RO}_2\cdot$) und HO_2 -Radikalen in Abbildung 1.12 auf der einen Seite die starke Abhängigkeit der Diacylperoxidausbeuten von den Radikalmischungsverhältnissen, auf der anderen Seite aber die Unabhängigkeit von z.B. dem vorherrschenden Wasserdampfmischungsverhältnis.

Zum Test dieser Hypothesen könnte man Experimente mit Radikalabfängern, wie z.B. mit einem hohen Mischungsverhältnis von Cyclohexan, durchführen, bei denen dieser Bildungsmechanismus während der Reaktion aufgrund der drastisch reduzierten Radikalmischungsverhältnisse nur noch im deutlich geringeren Maße verlaufen kann. Folglich müsste nach Ziemann eine Nukleation, verursacht durch Diacylperoxide bei Unterbindung der Radikalchemie

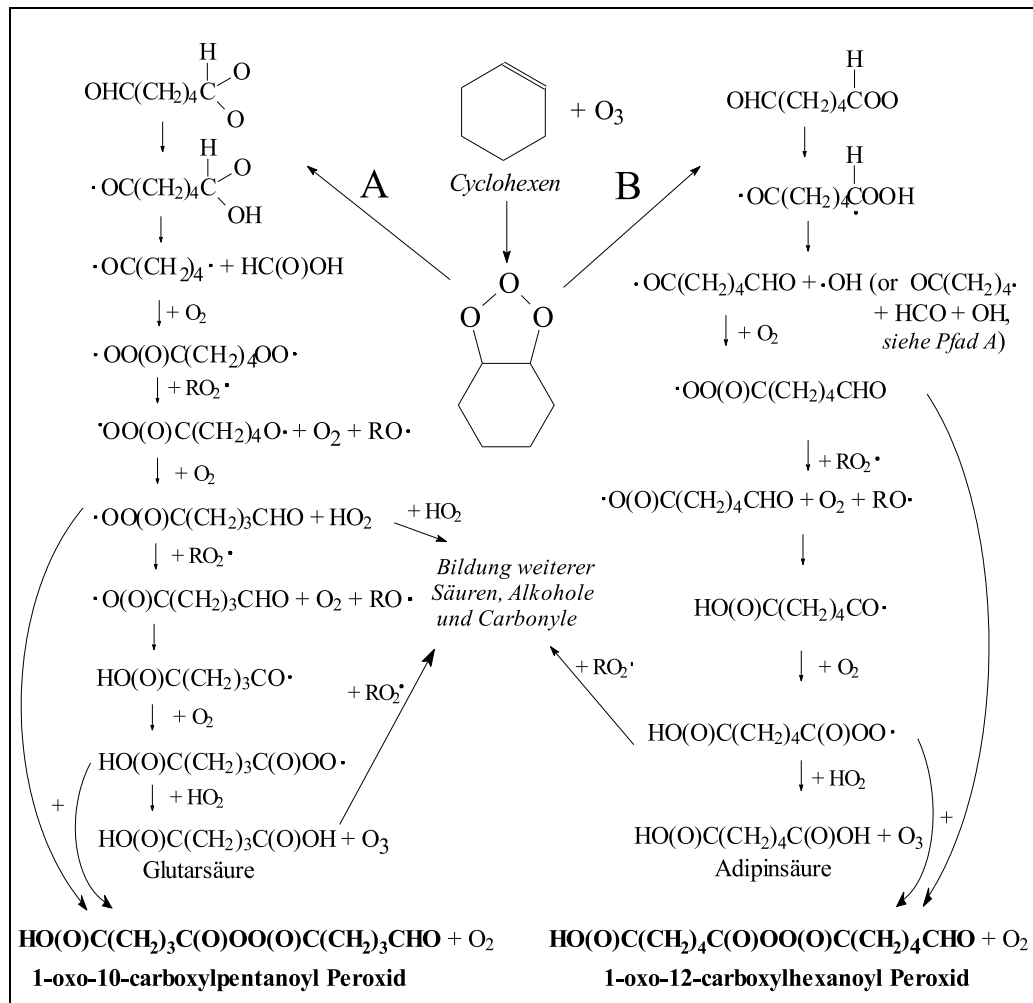


Abbildung 1.12: Bildungswege von Diacylperoxiden aufgestellt von Ziemann [123] in Aerosolproben von der Ozonolyse von Cyclohexen. Die vorgeschlagenen Wege A und B der Peroxidproduktion führen beide über eine Kaskade von Radikalreaktionen mit RO , RO_2 oder HO_2 des Ester- (oberes Schema) sowie des Hydroperoxidkanals (unteres Schema).

durch Radikalabfänger zu unterdrücken sein.

Die genannten Vorschläge sind im Folgenden dazu genutzt worden zusammen mit den geschätzten Aufteilungskoeffizienten $K_{om,i}$ die atmosphärische Produktion von SOA aus biogenem (Terpene, Isopren etc.) als auch anthropogenem Ursprungs (Aromaten wie Toluene etc.) abzuschätzen. Darüberhinaus ist von z.B. Odum *et al.* [89] bzw. weiteren Autoren [2, 9, 38, 61, 91, 100, 107] versucht worden, daraus in Verbindung mit Emissionsdatenbanken bzw. -abschätzungen saisonale, regionale und globale Abschätzungen der gebildeten

atmosphärischen SOA-Menge zu treffen.

Gerade die Vielzahl an Vorschlägen zur initialen Partikelbildung von z.B. der Ozonolyse von Monoterpenen ist jedoch ein gutes Beispiel für die (geringe) Zuverlässigkeit der Modellabschätzungen bezüglich der atmosphärischen SOA-Bildung. So sollte man die berechneten globalen Emissionswerte zur Berücksichtigung in Klimastudien nur als grobe Anhaltspunkte nehmen, die weitere Studien nötig machen.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

Alle Experimente dieser Arbeit wurden in zwei verschiedenen Reaktionskammern in Abhängigkeit von dem zu beobachtenden Reaktionszeitraum durchgeführt.

(A) in einer kugelförmigen Reaktionskammer (Abschnitt 2.1);

(B) in einem vertikal aufgehängten Flussreaktor (Abschnitt 2.2).

2.1 Kugelreaktor

Für einen Beobachtungszeitraum eines Experimentes länger als zwei Minuten wurde eine kugelförmige Reaktionskammer aus Duran-Glas (Fa. Schott) verwendet. Diese hat einen inneren Durchmesser von 1.00 m. Daran sind 8 Eingänge angebracht, über die die einzelnen Messinstrumente mit der Reaktionskammer verbunden sind. Dadurch hat die kugelförmige Reaktionskammer ein Gesamtvolumen von 570 l. Ein Schema des Kammeraufbaus und der Instrumentenanordnung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

2.1.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Vor Beginn und nach Abschluss eines Experiments wurde die Kammer über die angeschlossenen Pumpsysteme – eine Membranpumpe (Fa. Neuberger), eine Drehschieberpumpe (Fa. Brand) und ein Turbopumpensystem (Fa. Balzer) – bis auf einen Druck unterhalb von 1×10^{-5} hPa evakuiert. Dieses Evakuieren diente der Reinigung der Reaktionskammer. Für Experimente bei sehr niedrigen initialen Terpenkonzentrationen wurde darüberhinaus der Reaktor über Nacht mit gefilterter und getrockneter synthetischer Luft (80 %

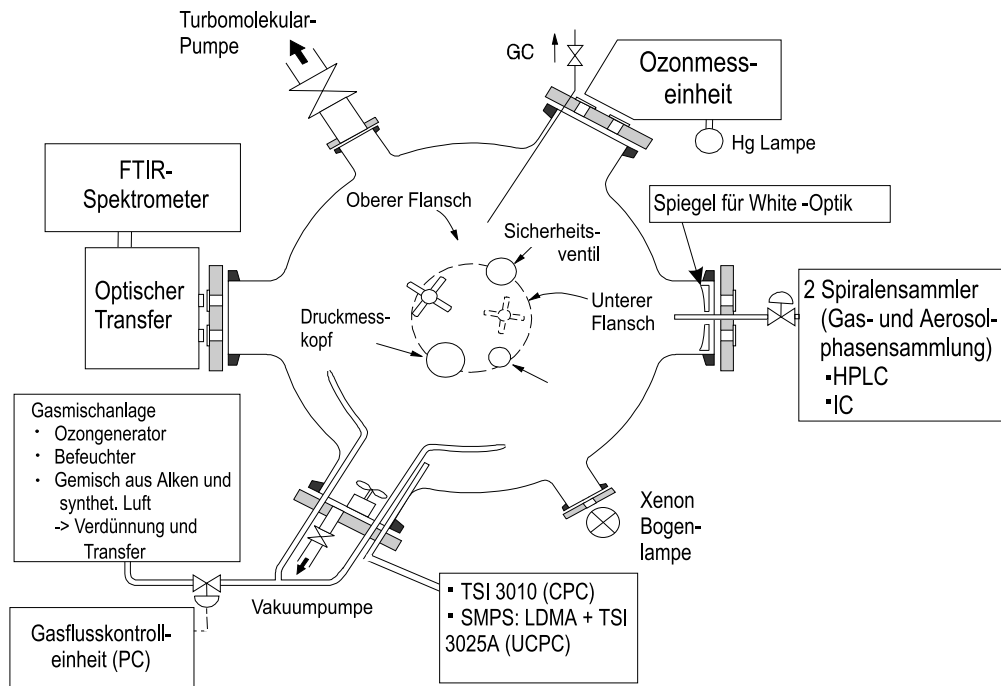


Abbildung 2.1: Dargestellt ist ein Schema des verwendeten Kugelreaktors.

Stickstoff und 20 % Sauerstoff) gespült. Dadurch wurde eine Hintergrundanzahlkonzentration von maximal 16 cm^3 bei Versuchsstart im Reaktor erreicht. Diese Restpartikelanzahlkonzentration wird durch Rückstände auf den Kammerwänden verursacht, die beim Auffüllen des Reaktors von den Wänden abgelöst werden.

Im Anschluss an das Evakuieren zu Beginn eines Experimentes, wurde der Reaktor mit synthetischer Luft bis auf einen Druck von ca. 930 hPa (700 Torr) aufgefüllt, dann Ozon erzeugt (Abschnitt 2.1.7) und zuletzt die Reaktanten verdünnt mit synthetischer Luft über die in Abb. 2.1 dargestellte Gasmischanlage (Abschnitt 2.1.3) im geplanten Mischungsverhältnis zugegeben.

Einzig in den Experimenten mit hohem Wasserdampfgehalt wurde Ozon bereits bei ca. 400 hPa (ca. 300 Torr) vor der Zugabe von feuchter synthetischer Luft produziert, um eine Photonukleation induziert durch ionisierte Wassermoleküle (Hydroniumionen, H_3O^+) [19] zu minimieren. In dieser lagern sich Hydroniumionen und weitere Wassermoleküle an und bilden Molekülverbände, die mit zunehmender Molekülanzahl den unteren Aerosoldurchmesser von 2 nm überschreiten und vom Messgerät als Aerosolteilchen wahrgenommen werden. Ein Beispiel einer solchen Photonukleation ist in Ab-

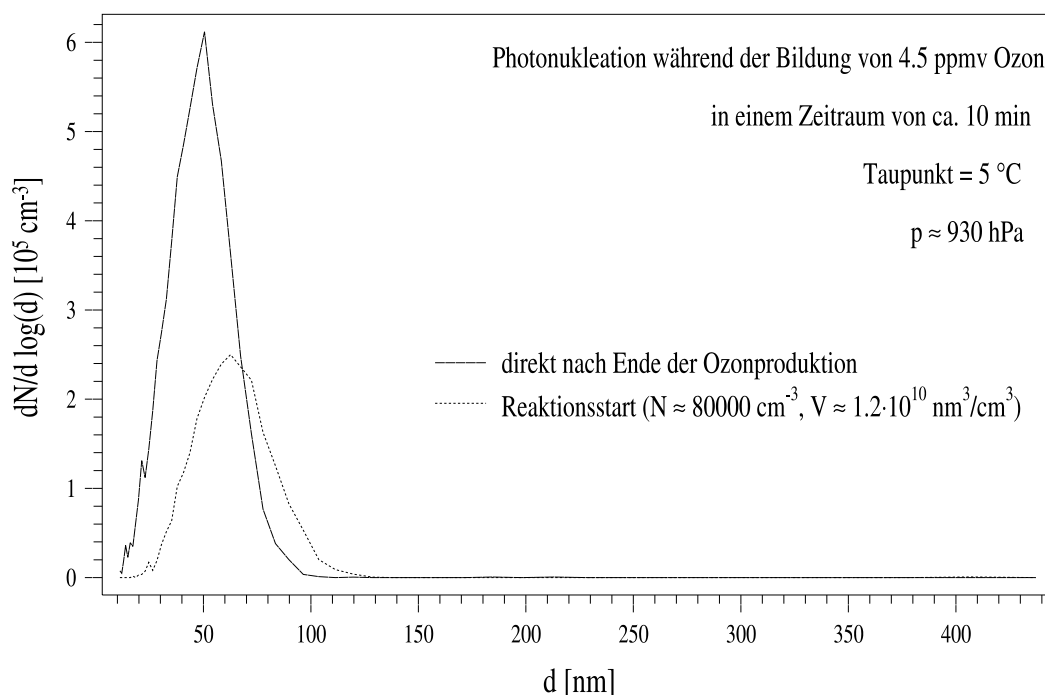


Abbildung 2.2: Beobachtete Partikelgrößenverteilung im Anschluss an ein Photonukleationsereignis, gemessen im kugelförmigen Reaktor, verursacht durch die Bestrahlung von Wasserdampf zur Erzeugung eines Ozonmischungsverhältnis von 4.5 ppmv bei einem Druck von ca. 930 hPa (700 Torr). Die Partikelgrößenverteilung, dargestellt durch die Linie mit einem Maximum bei 50 nm im Durchmesser, symbolisiert dabei den Zustand unmittelbar nach Ausschalten der Lampe. Hier haben sich bereits große Molekülverbände ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$) aus Hydroniumion (H_3O^+) und Wassermolekülen (H_2O) gebildet. Die zu größeren Durchmesserwerten verlagerte Linie beschreibt den Zustand zum Versuchsstart ca. 10 min. später.

Abbildung 2.2 in Form von Partikelgrößenverteilungen, aufgetragen als Funktion des Partikeldurchmessers d , dargestellt. Sie wurde durch die Produktion von ca. 4 ppmv Ozon bei einem Druck von ca. 930 hPa (700 Torr) unter feuchten Bedingungen (Taupunkt = 4 °C) erzeugt. Die Linie mit einem Maximum bei ca. 50 nm zeigt dabei die Messung aufgenommen kurz nach Ausschalten der Lampe. Die andere Linie beschreibt den Zustand beim Reaktionsstart eines Experimentes mit vorheriger Wasserdampfzugabe etwa 10 min. später. Zudem ist zu bemerken, dass die im Text kursiv verwendeten Variablen $\frac{dN}{dt}$ und d in allen gezeigten Abbildungen dieser Arbeit aus Darstellungsgründen nicht-kursiv angegeben sind. Die einzelnen Details zu den dargestellten Messungen werden in Abschnitt 2.1.5 diskutiert.

Im Anschluss wurde feuchte Luft zugegeben, bis der geplante Taupunkt er-

reicht war, und der Reaktor mit trockener synthetischer Luft bis auf ca. 930 mbar (700 Torr) aufgefüllt. Der weitere Vorgang erfolgte wie bereits oben für den trockenen Versuchsablauf beschrieben.

Alle Reaktionen in der oben beschriebenen statischen Reaktionskammer wurden ohne Ausnahme bei Zimmertemperatur ((295 ± 2) K) und einem anfänglichen Druck von 973.3 hPa (730 Torr) durchgeführt. Bedingt durch die Probennahme fiel der Druck während eines gewöhnlichen Experimentes von 50 min mit einem Probenfluss von $0.5 \frac{1}{\text{min}}$ auf ungefähr ca. 930 hPa (ca. 700 Torr) ab. Um störende Lichteinflüsse auf die zu beobachtende Reaktion zu vermeiden, war das Reaktionsgefäß selbst während der Experimente mit einem schwarzen Tuch abgedeckt.

2.1.2 Einstellung der relativen Luftfeuchte im Reaktor

Zur Einstellung der geplanten relativen Luftfeuchte innerhalb des Reaktors wurde ein Teil des Badgases (Stickstoff bzw. synthetische Luft) durch ein mit Wasser gefülltes Gefäß hindurch geleitet. Ein am oberen Reaktorende befestigter Taupunktmesser (System 3A, Fa. Panametrics) diente dabei als Kontrollgerät.

2.1.3 Gasmischanlage

Um Spurenstoffe, wie z.B. die Monoterpene oder Cyclohexan (C_6H_{12}), in bestimmten Mischungsverhältnissen in den Kugelreaktor zu transferieren, wurde eine Gasmischanlage aus Glas verwendet. Die Anlage war vorab bis auf $1.333 \cdot 10^{-3}$ hPa (10^{-3} Torr) durch eine Kühlfalle und eine Drehschieberpumpe evakuierbar. Mit einem Differenzdruckkopf (0-100 Torr, MKS) wurde im Anschluss ein bestimmter Druck (ca. 0.4 hPa = 0.30 Torr \cong 1 ppmv) der zu untersuchenden Substanz bzw. einer vorverdünnten Mischung gegen Vakuum in einem Transferkolben mit einem Volumen von (1.385 ± 0.004) l [17] eingestellt. Im Folgenden wurde diese Substanzmenge, je nach Reaktionsverhalten der Substanz, zusammen mit synthetischer Luft, Sauerstoff bzw. Stickstoff in die Reaktionskammer gespült. Während dieser Einspülphase wurden im Reaktor drei teflonisierte Rührer eingeschaltet, um eine schnelle Durchmischung sicherzustellen. Der Beginn des Einspülvorgangs wurde dabei als Reaktionsstart angenommen.

2.1.4 Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR)

Zur Verfolgung des zeitlichen Verlaufs der einzelnen Mischungsverhältnisse gasförmiger Substanzen im Reaktor, wurde ein Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR, IFS 28, Fa. Bruker) verwendet. Es arbeitet nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers (siehe z.B. Gerthsen und Vogel, 1993 [37]). Um einen möglichst großen Wellenlängenbereich bei möglichst optimalem Signal-Rausch-Verhältnis und Empfindlichkeit erfassen zu können, wurden zwei verschiedene Detektoren eingesetzt: (a) ein Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor für den Wellenzahlbereich von 700 bis 2000 cm^{-1} und (b) ein Indium-Antimonit-Detektor zur Beobachtung des Bereiches von 2000 bis 4000 cm^{-1} . Beide Detektoren sind über einen dichroischen Spiegel [37] mit dem optischen System verbunden, sodass während der Spektrenerfassung keine mechanische Änderung am optischen Aufbau nötig ist. Mit dem dargestellten Aufbau erreicht das Instrument eine maximale Auflösung der Spektren von 0.5 cm^{-1} .

Für die Aufnahme eines Spektrums wurde Infrarotlicht über ein Spiegelsystem durch ein Kaliumbromidfenster in die Reaktionskammer gelenkt. Dort passierte das Licht durch eine spezielle Spiegelanordnung nach dem Prinzip von White [119] 36 mal den Reaktor (43.4 m Pfadlänge), bevor es ihn durch ein zweites Kaliumbromidfenster wieder in Richtung Detektor verließ. Schließlich wurde das nach Reflektions- und Absorptionsprozessen resultierende Infrarotlicht mittels der Spiegeloptik des FTIRs je nach Einstellung einem der zwei mit flüssigem Stickstoff gekühlten Detektoren zugeleitet, mit dem dann die Intensitätsverteilung vermessen wurde. Die Aufnahme der einzelnen Spektren erfolgte dabei mit beiden Detektoren abwechselnd.

Mit dieser Anordnung wurden vor der Zugabe der Reaktanten und weiteren Substanzen Hintergrundspektren mit beiden Detektoren genommen. Diese wurden im Folgenden von den während des Experiments gemessenen Spektren abgezogen.

Üblicherweise wurden während der Reaktion je 20 Spektren mit jeweils 32 bzw. 128 Einzeldurchläufen mit jedem Detektor aufgenommen. Die erhöhte Anzahl der Einzeldurchläufe pro erfasstem Spektrum diente der Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses, wobei eine kleine Anzahl (z.B. 32) für die ersten 20 Spektren einer Reaktion und die größere Anzahl für Spektren gegen Ende der Reaktion gewählt worden ist, um die anfangs größeren zeitlichen Veränderungen besser erfassen zu können.

Mittels vorausgegangener auf 100 ppbv geeichter Referenzspektren konnte dann eine Identifikation bzw. eine Quantifizierung von einzelnen Substanzen in Abhängigkeit von der Zeit erreicht werden. Die Durchführung der Eichung von Substanzen ist beschrieben in [82]. Im allgemeinen besteht die Möglich-

keit der Identifizierung und der Quantifizierung von Reaktionsprodukten oberhalb eines Mischungsverhältnisses von 20 ppbv. Lediglich Ameisensäure kann wegen seines scharfen Spektrummaximums bei 1108 cm^{-1} hinunter bis zu einem Mischungsverhältnis von 10 ppbv quantifiziert werden. Geringere Abnahmen der eingesetzten Substanzen bzw. die Bildung von Verbindungen müssen darüberhinaus bei bekanntem Reaktionsmechanismus durch die Eingabe in ein kinetisches Computerprogramm simuliert werden (z.B. FACSIMILE¹).

2.1.5 Partikelzähler und -größenverteilungsmessinstrument

Die physikalische Charakterisierung des im Reaktor gebildeten Aerosols erfolgte mit einem Partikelgrößenverteilungsmessgerät (*scanning mobility particle sizer (SMPS)*, TSI 3936), der sich aus zwei Einheiten zusammensetzte:

1. einem elektrostatischen Klassifizierer (EC) und
2. einem ultrafeinen Partikelzähler (UCPC).

Elektrostatischer Klassifizierer (EC)

Der verwendete elektrostatische Klassifizierer (EC) besteht aus einem Impaktor, einem Neutralisator und einem elektrischen Beweglichkeitsanalysator (LDMA, TSI 3081).

Der Impaktor mit einer kreisförmigen Düse von 0.457 bzw. 0.710 mm im Durchmesser, wird vor der eigentlichen Analyse zur Abscheidung von großen, nicht-messbaren Partikeln eingesetzt. Der jeweilige Einsatzbereich der beiden Impaktoren hängt dabei vom Probenfluss (Q^{sample}) ab. Je höher der geplante Probenfluss ist, desto breiter muss die Düse sein, um keinen die Messung begrenzenden Druckabfall auszulösen. Details zu den Messbereichen der einzelnen Impaktoren finden sich im Anhang B.1.

Im Anschluss an den Impaktor gelangen die Teilchen in einen Neutralisator (TSI 3077) bestückt mit einer Kr^{85} -Quelle. Der β -Strahler ionisiert dabei die Probenluftmoleküle, die wiederum mit den vom Probenfluss getragenen Teilchen kollidieren und dabei Ladung austauschen. Dieser Prozess führt zu einer Ladungsverteilung auf den Teilchen, die mit der Fuchs'schen Formel (siehe Anhang B.2) beschrieben werden kann. Sie ähnelt im groben einer Boltzmann-Verteilung, ist mit ihr aber nicht im Detail identisch.

¹FACSIMILE-Programm Version 1 der englischen Atombehörde, Harwell, 1987

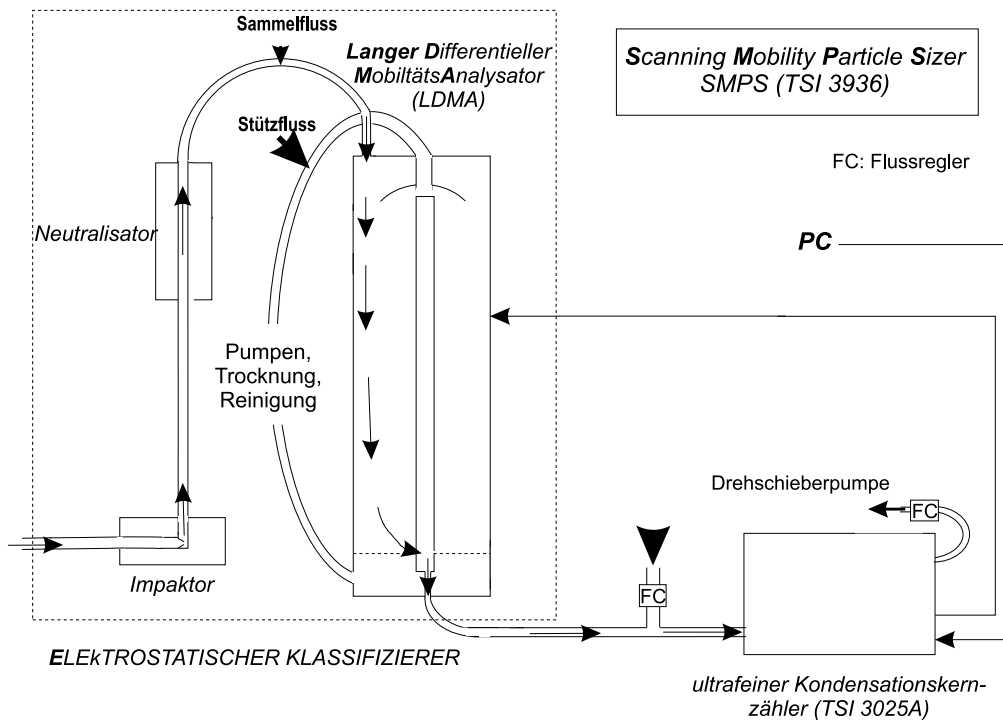


Abbildung 2.3: Dargestellt ist ein Schema des verwendeten SMPS-Systems mit einem elektrostatischem Klassifizierer zur differentiellen Größenbestimmung und einem ultrafeinen Partikelzähler.

Die Teilchen gelangen im Anschluss am oberen Ende des LDMA in den äußeren Bereich des zylinderförmigen Rohrs. Im LDMA liegt ein radiales, elektrisches Feld zwischen der negativ geladenen Zentralkathode (0 bis -10 kV) und der auf Erdpotential liegenden DMA-Außenwand an, das eine Kraft auf die geladenen Teilchen ausübt. Während ihres Transports durch das DMA erfahren die positiv geladenen Teilchen dadurch eine Coulombkraft zur Zentralkathode hin. Die Auswirkung der Coulombkraft auf die Bahn des Partikels hängt dabei entscheidend von seiner elektrischen Beweglichkeit B_{elek} ab, die über die folgende Beziehung direkt mit dem Teilchendurchmesser d und damit der Teilchengröße und -trägheit in Beziehung steht:

$$B_{elek} = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d} \quad (2.1)$$

Die Symbole n , e , C und μ bezeichnen darin die Anzahl der Elementarladungen, die Elementarladung selber, den Cunningham'schen Korrekturfaktor und die Viskosität des umgebenden Gases. Eine Herleitung der Gleichung be-

findet sich in Anhang B.3.

Um die Diffusion der Teilchen zur Zentralkathode hin zu minimieren, wird im LDMA ein sogenannter Stützfluss (Q^{sheath}) verwendet. Dieser gelangt am oberen Ende nahe der Zentralkathode in das LDMA und verlässt dieses am unteren Ende. Er wird anschließend mit einem Filtersystem gereinigt, getrocknet und temperaturisiert, bevor er am oberen Ende erneut in das LDMA gelangt.

Für ein positiv geladenes Aerosolteilchen hat dies zur Folge, dass es in Abhängigkeit von seiner elektrischen Beweglichkeit B_{elek} eine bestimmte vertikale Strecke zurücklegt, bevor es auf die Zentralkathode trifft. Am unteren Ende der Zentralkathode im DMA befindet sich nun ein Auslass (die Zentralkathode umlaufende Serie kleiner, punktförmiger Löcher bei einem bestimmten Abstand zum unteren Ende des DMAs). Durch ihn verlassen die Teilchen einer bestimmten elektrischen Beweglichkeit und damit Teilchengröße das DMA und gelangen über einen Tygonschlauch zum Kondensationskernzähler zur Detektion.

Partikelzähler (UCPC)

Die Partikel gelangen im Anschluss an das LDMA über einen kurzen Tygonschlauch (ca. 20 cm lang) zum Partikelzähler (UCPC, TSI 3025 A). Während dieser Übergangsstrecke vom EC zum UCPC wird der zu einem Sammelfluss von $1.5 \frac{1}{\text{min}}$ fehlende Luftstromanteil über einen Flussregler und einen HEPA-Filter² beigemischt. Im UCPC selbst wird ein kleiner Teil ($0.005 \frac{1}{\text{min}}$) der insgesamt $1.5 \frac{1}{\text{min}}$ zur Zählung verwendet. Da die meisten Partikel für die benutzte Laserdetektion zu klein sind, bringt man den Analysestrom in eine Butanol-gesättigte Umgebung, in der das Butanol auf die Partikel aufkondensiert und sie bis zu einer Größe von ca. $10 \mu\text{m}$ anwachsen lässt. Dadurch ist das vergrößerte Teilchen in der Lage, das Licht eines Lasers zu streuen und das Messsystem kann dadurch die Partikel elektronisch aufsummieren. In Abbildung 2.4 ist ein Schema des verwendeten UCPC 3025A gezeigt.

Durch den hohen Probenfluss von $1.5 \frac{1}{\text{min}}$ besitzt der Zähler einen 50 %-Erfassungsschwellenwert von Partikeln (D_{50}) bei 3 nm. Der zu Kontrollzwecken verwendete zweite Zähler (TSI 3010) hat dagegen einen Wert von 10 nm. Die beiden Effizienzkurven sind in Anhang B.5 dargestellt. Zur Aufnahme einer Partikelgrößenverteilung wird die Spannung an der Zentralkathode von 0 bis -10 kV linear abgesenkt. Durch die Korrelation der Zeit eines Spannungsintervalls (z.B. -5 bis -10 V) mit der Detektion von Teilchen im UCPC lässt sich die Partikelkonzentration in einem Größenabschnitt

²High Efficiency Particulate Air Filter, der mit nahezu hundertprozentiger Effizienz alle Partikel aus dem Probenstrom entfernt.

bestimmen. Zusammen mit der Zeit, die die Aerosolpartikel benötigen, um vom Auslass des DMAs bis zur Detektion im Teilchenzähler zu gelangen, wird dann eine Einteilung der Teilchen in elektrische Beweglichkeits- bzw. Größenintervalle vorgenommen. Das lineare Verringern der Spannung an der Zentralkathode ermöglicht dabei eine differentielle Analyse. Dazu werden die Partikelzählraten des UCPC über die Zeitabschnitte der Spannungsintervalle integriert. Die Spannungsintervalle stehen in linearer Beziehung zu den elektrischen Beweglichkeits- und der Teilchengrößenintervallen. Die erhaltene Partikelanzahl des UCPC wird so dem detektierbaren Größenbereich zwischen der oberen und der unteren Spannung an der Zentralkathode zugeordnet. Ein Problem dieses Messprinzips ist die Ladungsbehaftung der einzelnen Partikel (siehe Anhang B.2. So sind Partikel bei ca. 5 nm im Durchmesser lediglich zu 2 % positiv geladen. D.h. lediglich ein fünfzigstel der Partikel kann mit dem beschriebenen System detektiert werden. Daher müssen die Messwerte mit Bezug auf die einzelne Ladungsbehaftung (Sammeleffizienz der Partikel in Abhängigkeit von der Teilchengröße) korrigiert und der Beitrag der Mehrfachladungen berechnet und abgezogen werden, um die 'wahre' Partikelgrößenverteilung zu erhalten. Dies geschah mit Hilfe der SMPS-Software (SMPS Version 3.0 bzw. AIM Version 4.3, Fa. TSI).

Das dargestellte LDMA hat dabei einen maximalen Messbereich von 6-900 nm

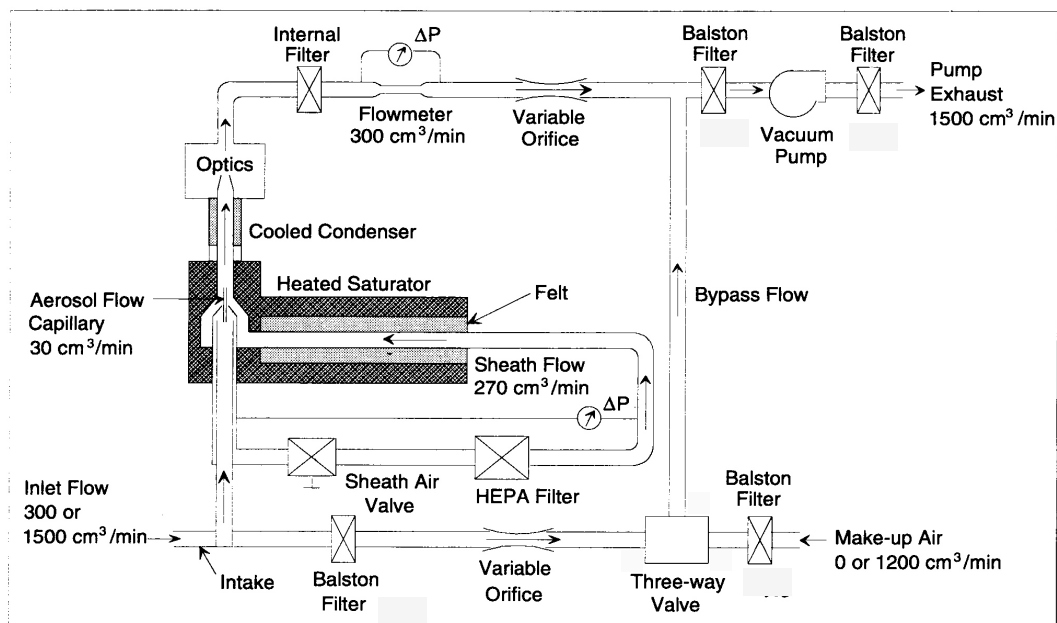


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des ultrafeinen Partikelzählers (TSI 3025A) [112].

im Durchmesser, der allerdings nicht in einer Messung komplett verwendet werden kann. Zur Variation des Messbereiches wird hierbei der oben erwähnte Stützfluss verwendet. Ein großer Stützfluss (z.B. $15 \frac{1}{\text{min}}$) ermöglicht Messungen im unteren Größenbereich (z.B. 7-229 nm), da der hohe Stützfluss die Bewegung eines positiv geladenen Teilchens zur Zentralkathode hin 'behindert' und sie damit während seiner im Vergleich zu einem niedrigen Stützfluss konstanten vertikalen Geschwindigkeit verlangsamt. So erreichen nun kleine Teilchen (z.B. 8 nm im Durchmesser) in Abhängigkeit von der angelegten Spannung den Auslass zum UCPC, zu dem sie bei niedrigerem Stützfluss (z.B. $5 \frac{1}{\text{min}}$) durch ihr früheres Auftreffen auf die Kathode nicht gelangen. Umgekehrt erreichen große Partikel (z.B. $d = 300$ nm) bei einem hohen Stützfluss, den Auslass der Kathode zum UCPC nicht mehr. Ein geringerer Stützfluss (z.B. $5 \frac{1}{\text{min}}$) ermöglicht ihre Analyse. Aus diesem Grunde muss vor Beginn eines Experimentes der zu untersuchende Größenbereich abgeschätzt worden sein und der Stützfluss darauf angepasst sein. Eine beispielhafte Tabelle von Stützflüssen und Messbereichen ist in Anhang B.4 gegeben. In den vorliegenden Experimenten wurden folgende Werte für den Sammel- und den Stützfluss verwendet:

$$Q^{\text{sample}}: 0.5 \frac{1}{\text{min}} \text{ bzw. } 1.5 \frac{1}{\text{min}}$$

$$Q^{\text{sheath}}: 2.0 \frac{1}{\text{min}} - 15.0 \frac{1}{\text{min}}$$

Dabei betrug die Zeitaufösung der Messungen 120 s: 110 s für die Messung mit anwachsender Größe und 10 s für die Spannungssteigerung der Zentralkathode von -10 auf 0 kV. Die Radiusauflösung der Messungen betrug 32 Intervalle pro Dekade, die logarithmisch äquidistant eingeteilt waren. Aus den Messungen wurde im Anschluss die Gesamtpartikelanzahlkonzentration N und Gesamtaerosolvolumenkonzentration V durch Integration über den gesamten Messbereich der Größenverteilung berechnet. Darin bezeichnen d_0^{unten} und d_0^{oben} die untere und obere Messbereichsgrenze, d_i^{unten} und d_i^{oben} den unteren bzw. oberen Durchmesserwert des Intervalls i und d_i^g seinen geometrisch gemittelten Durchmesser:

$$d_i^g = \sqrt{d_i^{\text{unten}} \cdot d_i^{\text{oben}}} \quad (2.2)$$

$$N = \int_{d_0^{\text{unten}}}^{d_0^{\text{oben}}} N_i \quad (2.3)$$

$$N = \sum_{i=1} \frac{N_i}{\log d_i^g} \cdot \log d_i^g = \sum_{i=1} N_i \quad (2.4)$$

$$V = \int_{d_0^{\text{unten}}}^{d_0^{\text{oben}}} V_i \quad (2.5)$$

$$V_i = \frac{\pi (d_i^g)^3}{6} \cdot N_i \quad (2.6)$$

Nach McMurry [79] ist das dargestellte System für den zu erwartenden Größenbereich hinauf bis zu mehreren hundert nm im Durchmesser anwendbar. Ein Nachteil des verwendeten Systems ist allerdings die im oben erwähnten Anhang dargestellte geringe Ladungsbehauptung von sehr kleinen Partikeln wie z.B. 2% für 5 nm große einfach negativ geladene Teilchen. Diese reduziert die Sammeleffizienz. In der vorliegenden Arbeit bestand jedoch nicht die Möglichkeit, das System in dieser Hinsicht z.B. nach den von Haaf [41] vorgeschlagenen Methoden zu optimieren. Dies muss in weiteren Arbeiten erfolgen.

Eine Zusammenfassung der Messfehlerbetrachtungen findet sich in Anhang C.

Hintergrundaerosolkonzentration

Die Hintergrundaerosolkonzentration zu Versuchsbeginn im Reaktor war bei trockenen Versuchen im Kugelreaktor $\leq 20 \text{ cm}^{-3}$ und bei feuchten Experimenten $\leq 200 \text{ cm}^{-3}$. Die anfänglich durchgeführten α -Pinen-Experimente mit paralleler Photonukleation besaß eine Hintergrundaerosolkonzentration von ca. 80000 cm^{-3} . Diese Werte konnten durch die Reinigung des Flussreaktors nach den Experimenten bzw. der veränderten Wasserdampfzugabe auf die Hintergrundaerosolkonzentrationswerte wie unter trockenen Bedingungen gesenkt werden.

Wandverlustraten

Innerhalb der Reaktionskammer traten aufgrund der Diffusion der Aerosolteilchen Wandverluste auf, die je nach gebildeter Partikelgrößenverteilung unterschiedlich groß sind. Ihre Raten werden in großen Atmosphärenkammern durch Zugabe einer nicht-reaktiven Substanz (Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) und die anschließende Verfolgung der Größenverteilung über eine längere Zeit ($t \geq \frac{1}{2}$ Stunde) annähernd bestimmt. Dies war im kugelförmigen Reaktor nicht möglich, da er nicht wie Atmosphärenkammern im Anschluss mit Schwämmen gereinigt werden kann. Auch sind die untersuchten Reaktionen am Ende der Beobachtung – bedingt durch den Druckabfall – noch nicht vollständig abgeschlossen, sodass eine direkte Messung nicht direkt für jedes Experiment zur Verfügung steht.

Von daher wurde ein Experiment mit möglichst raschem Reaktionsablauf und mit Partikelbildung als Referenzexperiment verwendet, dessen Partikelgrößenverteilung nach Reaktionsende weiter verfolgt werden konnte. Dazu eignete sich ein Sesquiterpenexperiment wie die hier durchgeführte Ozonolyse von α -Humulen (siehe Experimentverzeichnis, Versuch au0e31, Anhang

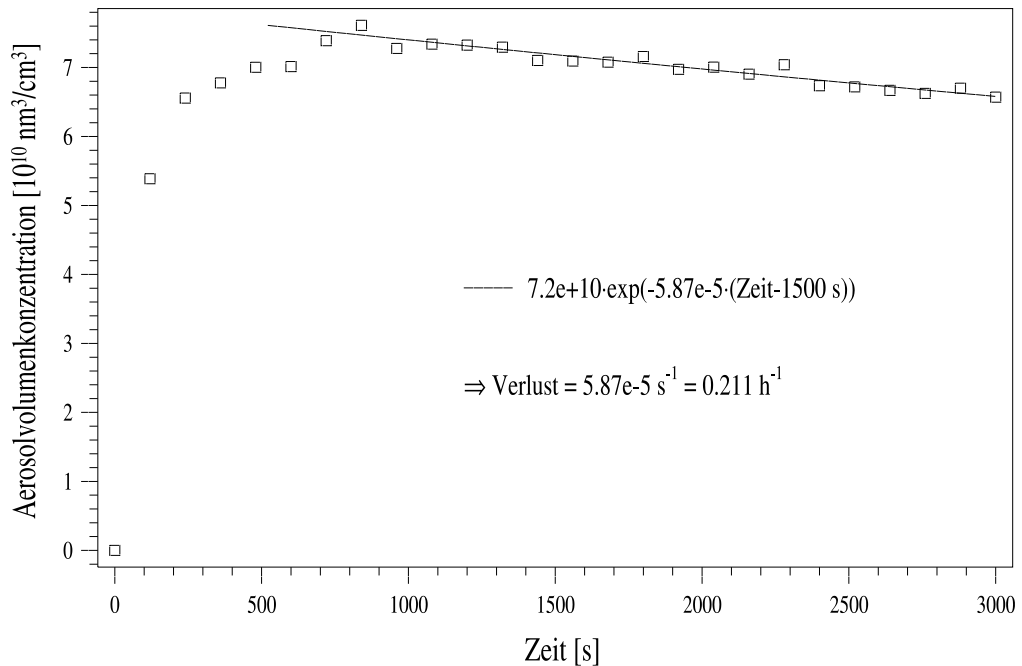


Abbildung 2.5: In dieser Abbildung ist die Gesamtvolumenverlustratenbestimmung im Kugelreaktor gezeigt. Dazu wurde nach abgeschlossener α -Humulen-Ozon-Reaktion ($t \geq 1500$ s) die Aerosolvolumenkonzentration mit einer Exponentialfunktion angenähert.

G). Die Reaktion und die Volumenbildung waren hier nach ca. 25 min (1500 s) abgeschlossen. Mit der folgenden Volumenkonzentrationsabnahme ließ sich die Verlustrate für die Gesamtvolumenkonzentration bestimmen. Diese wird üblicherweise mit einer Exponentialfunktion ($a \cdot \exp(-b \cdot t)$), in Abhängigkeit von der Zeit t , angenähert, deren exponentieller Faktor b die sekundliche Verlustrate darstellt (siehe Abbildung 2.5).

Dieses Verfahren führte zu einer stündlichen Volumenabnahme von 21.1 %. Zwar besitzt dieser Wert eine größere Unsicherheit (± 50 %), jedoch bestand keine andere Möglichkeit die Gesamtvolumenverlustrate in jedem Experiment zu bestimmen, da z.B. auch eine Verdünnung der Reaktorluft, zu veränderten Bedingungen im Reaktor geführt hätte (Konzentrationsveränderung der eingesetzten Substanzen und Produkte) und die untersuchten Reaktionen zusammen mit der Aerosolvolumenbildung noch nicht abgeschlossen waren.

Eine analoge Betrachtung für die Gesamtanzahlkonzentration ist über die Diffusion hinaus vom Koagulationsprozess der Aerosolpartikel abhängig. Dieser ist für jedes Experiment verschieden. Zudem ist eine einzelne Bestimmung der Wandverlustrate der Anzahlkonzentration mit experimentellen Mittel al-

lein nicht möglich. Hier wäre eine theoretische Betrachtung nötig, die im Rahmen der Arbeit nicht möglich war. Eine allgemeine Festlegung einer Gesamtaerosolanzahlkonzentrationswandverlustrate analog zur Gesamtaerosolvolumenkonzentrationswandverlustrate ist daher sinnlos.

Die Betrachtung der Anzahlverlustrate für jedes einzelne Größenintervall ist ebenso für jedes Experiment unterschiedlich. Gerade im Hinblick auf maximale Anzahlkonzentrationsbestimmungen ist dies jedoch wichtig. Da die Werte für Partikelgrößenverteilungen mit Maxima bei z.B. 10 nm im Durchmesser aufgrund der geringen Zeitauflösung des Instruments und der schlagartig verlaufenden homogenen Nukleation fehlen, ist eine solche Betrachtung hier nur unzureichend anwendbar. Hierzu wäre theoretische Berechnungen nötig und wünschenswert.

2.1.6 Chemische Charakterisierung der Gas- und Aerosolphase

Zur Sammlung von Gas- und Aerosolphasenprodukten wurden zwei gekühlte Glasspiralen, die einzeln durch die ein Lösungsmittel befeuchtet wurden, in Reihe geschaltet, eingesetzt. Sie hatten dabei die Aufgabe einer Gasphasenabtrennung von der Aerosolphase (*engl. denuder*) zur getrennten Sammlung von Gas- und Aerosolphasenprodukten. Die erste Spirale wurde darin zur Sammlung von Gasphasenprodukten eingesetzt, während die zweite die Aerosolphase aufnahm. Eine umgekehrte Anordnung hätte auch Gasphasenprodukte bei der Aerosolphasensammlung aufgenommen, und dadurch keine wirkliche Trennung der beiden Phasen erreicht.

Sammlung der Gasphasenprodukte

Die erste Spirale (Abbildung 2.6) [39] hat einen Innendurchmesser von 2 mm und eine Gesamtlänge von 1 m. Durch sie wurde die Probenluft zusammen mit der Sammelflüssigkeit (Lösungsmittel) mittels einer Membranpumpe (ME2, Fa. Brand) gesaugt. Der Probenfluss betrug $2.9 \frac{1}{\text{min}}$ und sorgte für eine Aufenthaltszeit von 0.0065 s in der ersten Sammelspirale. Gleichzeitig wurde diese wie auch die zweite Glasspirale mit einem Wasser-Ethanol-Gemisch auf 3 °C gekühlt und war zum Labor hin mit einem Vakuummantel umgeben, um die Henry-Konstante (wichtig für Sammeleffizienz der einzelnen Gasphasenprodukte im Eluenten) zu maximieren und um instabilere Produkte wie z.B. H₂O₂ detektieren zu können [39]. Als Lösungsmittel wurde dabei, je nach Zielsetzung der Analyse, eine schwache Natronlauge für die Säurendetektion mittels Ionenchromatografie oder eine schwache Phosphorsäure für die Peroxiddetektion mittels Hochdruckflüssigkeitschromatografie in der ersten Spi-

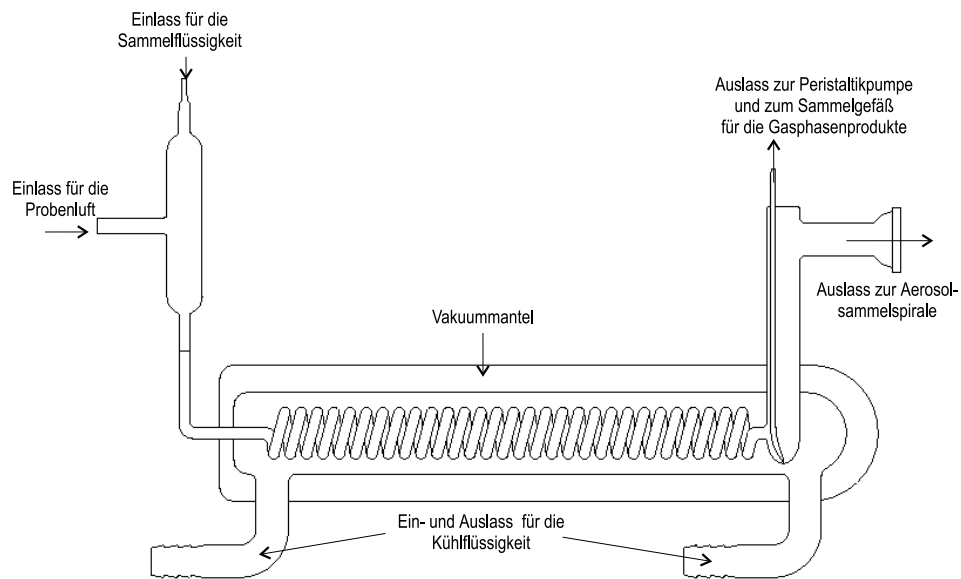


Abbildung 2.6: Gezeigt ist die Spirale zur Sammlung der Gasphasenprodukte. Auf der linken Seite befindet sich oben links der Luft- rechts daneben der Sammelflüssigkeitseinlass, rechts der Ausgang zur zweiten Sammelspirale für die Aerosolphase. Die Spirale ist umgeben von einem Kühlmantel durchflossen mit auf 3 °C gekühltem Wasser-Ethanol-Gemisch [39].

rale verwendet. Dieses wurde am Beginn der Spirale, in der Abbildung links oben dargestellt, eingeleitet und vom Probenluftstrom an die Spiralwände gedrückt und durchfloss so die Spirale. Am Ende der Spirale wurde die Flüssigkeit dann im Trennungsteil, rechts dargestellt, durch eine Peristaltikpumpe (MS-4 REGLO/8-100, Fa. Ismatec SA) zum Probengefäß transportiert. Im Anschluss an die Sammlung fand die Analyse zeitverzögert mittels Chromatografie (Ionenchromatografie (IC) bzw. Hochdruckflüssigphasenchromatografie (HPLC)) statt.

Die Aerosolpartikel dagegen passierten die erste Spirale mit einem diffusionsbedingten Verlust von ca. 1 % nahezu unbeeinflusst bis zu ihrem Ende. Dies wurde mit SMPS-Kontrollmessungen während der Sabinen- bzw. 1-Decen-Ozonolyse am Ein- bzw. Ausgang der Spirale nachgewiesen.

Sammlung der Aerosolphasenprodukte

Die Aerosolpartikel gelangten im Anschluss an die Gasphasenabtrennung zusammen mit dem Badgas in ein zweites Sammelsystem. Sie wurden darin durch eine übersättigte z.B. 1-Hexanol-Atmosphäre geführt, die diese analog

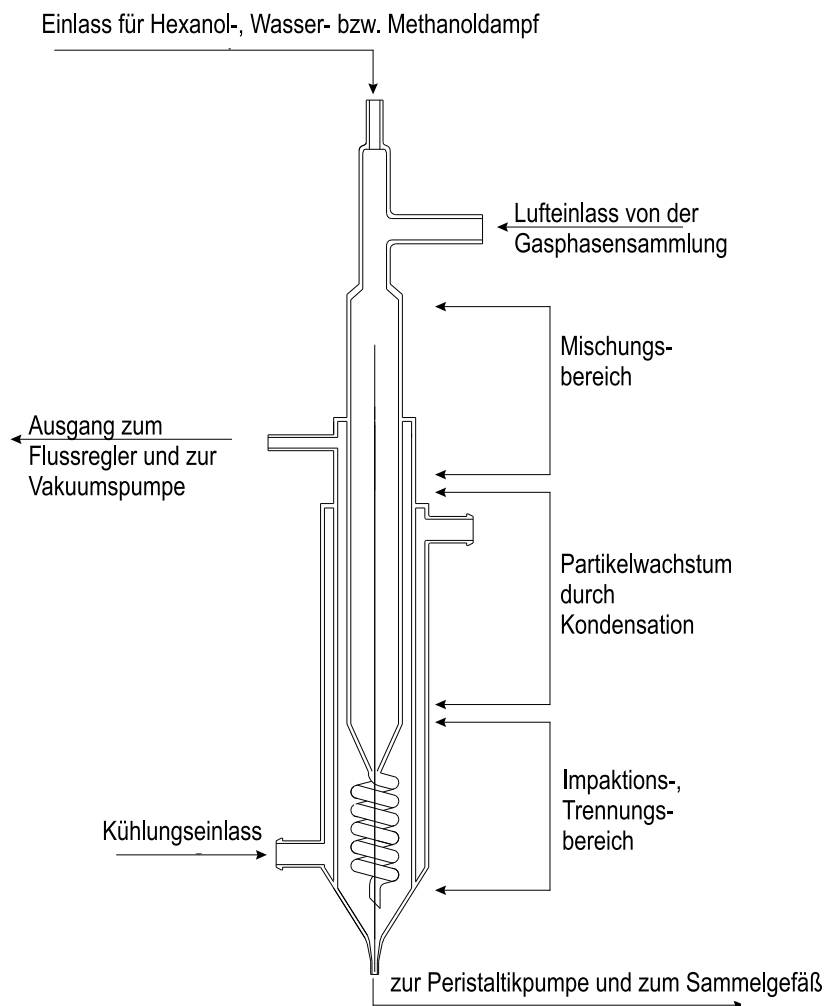


Abbildung 2.7: Dargestellt ist die zweite Spirale zur Sammlung der Aerosolphaseprodukte. Oben rechts gelangt die Probenluft in die Vorkammer, trifft mit Hexanol-, Wasser- oder Methanoldampf zusammen, der auf die Partikel kondensiert, und verlässt nach Durchlaufen der Sammelspirale, unten links gezeigt, das Sammlungssystem in Richtung Pumpe.

zum Partikelzähler vergrößerte und damit träger machte. Die Übersättigung wurde durch eine flüssige Hexanol-Zufuhr am oberen Gefäßende analog zur ersten Spirale erreicht, die mit einem stromdurchflossenen Draht umwickelt ist (Abbildung 2.7). Dieser sorgte für eine unmittelbare Verdampfung des Hexanols, welches anschließend durch den Kühlmantel schnell abkühlte und am Probenlufteinlass eine Temperatur von ca. 40 °C – gemessen mit einem

Tabelle 2.1: Aufgelistet sind die Sammeleffizienzen für die Aerosolanzahl- und -volumenkonzentrationen mit Wasser als Lösungsmittel.

<i>Pumpenumdrehungen</i> <i>in $U \text{ min}^{-1}$</i>	<i>Heizspannung</i> <i>in Volt</i>	<i>Sammeleffizienz</i> <i>(Anzahlkonzentration)</i>	<i>Sammeleffizienz</i> <i>(Volumenkonzentration)</i>
40	8	77.8%	99.1%
50	12	97.3%	99.1%
60	12	97.6%	99.2%
70	12	99.5%	99.8%
80	12	99.97%	99.99%

Temperaturfühler – erreichte. Durch die Kühlung der Gefäßwände auf 3 °C wurde der Kondensationsprozess im folgenden Vorvolumen mit ca. 2.5 s Aufenthaltzeit weiter gefördert und die Partikel weiter vergrößert. Anschliessend wurden die Tröpfchen aufgrund ihrer erhöhten Trägheit in einer zweiten Spirale impaktiert (siehe Abbildung 2.7) und die Sammelflüssigkeit zusammen mit den aufgenommenen Aerosolteilchen mit Hilfe einer zweiten Peristaltikpumpe zu den Probengefäßen transportiert. Testmessungen dazu wurden mit dem oben erwähnten SMPS für verschiedene Ozonreaktionen mit unterschiedlicher Partikelbildung durchgeführt.³

Das zunächst eingesetzte 1-Butanol (siehe Messprinzip eines Partikelzählers), entsprach zwar den Sammeleffizienzkriterien in hervorragender Art und Weise, erzeugte jedoch Probleme bei der Detektion während der Chromatografie, da es die Trennsäule säuberte (Unverträglichkeit). Nach Vergrößerung des Vorvolumens konnten auch Methanol bzw. Wasser insbesondere mit dem Hinblick auf Peroxidmessungen je nach Kühlung und Eluentenfluss als Kondensat eingesetzt werden. Beispielfhaft für die SMPS-Effizienzmessergebnisse sind die Einstellungswerte der Heizspannung, des Probenflusses und der Sammeleffizienz für 1-Hexanol in Tabelle 2.1 angegeben, die für die Sammlung variiert werden können. 1-Hexanol erreichte bei einer Pumpenumdrehungszahl von 70 min^{-1} und einer Heizspannung von 12 V, und Wasser bei einer Umdrehungszahl von 80 min^{-1} und einer Heizspannung von 12 V ei-

³Der Aufbau dieses 'alternativen denuders' war Teil dieser Arbeit in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. Chem. Elmar Uherek, der die Analysemethode für die Ionenchromatografie entwickelte, und Herrn Dipl. Ing. Gerhard Schuster, der die Planung für die Glasbläserwerkstatt entwarf.

ne nahezu hundertprozentige Sammeleffizienz SE ($SE_{Anzahl} \geq 99.97\%$, $SE_{Volumen} \geq 99.99\%$). Beide Substanzen konnten und können nun in Abhängigkeit von der Analysenmethode eingesetzt werden [?].

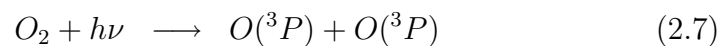
Aus den bestimmten Konzentrationswerten für die einzelnen Produkte in der Sammelflüssigkeit, dem Probenfluss, der Sammelzeit und der Sammelflüssigkeitsmenge erhält man schließlich die Mischungsverhältnisse im Reaktor als Mittelwert der Sammelzeit.

Probleme des Teilchenwachstums mit Wasser, wie von Yang *et al.* [121] für Partikelzähler veröffentlicht, ergaben sich in den durchgeführten SMPS-Messungen nicht. Einzig das Vorvolumen musste auf das dreifache vergrößert werden, um den Wachstumsprozess für die Sammlung nutzbar zu machen. Daher drängt sich die Vermutung auf, dass die Zeit in Partikelzählern, während der sich ein Teilchen in der übersättigten Umgebung aufhält, zu kurz zum Anwachsen mit Wasser ist.

Die Vorteile gegenüber der Filteranalysetechnik liegen in der Abschwächung von Folgereaktionen durch die Wahl von geeigneten Lösungsmitteln und der damit verbundenen Abschwächung von Oberflächenreaktionen (Filter), und einer verbesserten Sammlung von instabileren Substanzen im Vergleich zur herkömmlichen Filtersammeltechnik. Außerdem ist eine hohe Zeitauflösung möglich, die bei Filtersammlungen durch das feste Sammelmedium nicht erreicht werden kann.

2.1.7 Ozonproduktion und -mischungsverhältnisbestimmung

Ozon wurde direkt im Reaktor erzeugt, indem eine Quecksilberdampflampe (Fa. Jelight) Licht in einem Wellenlängenbereich von $185 \text{ nm} \leq \lambda \leq 579 \text{ nm}$ emittierte und damit einzelne Sauerstoffmoleküle des Badgases in singuläre $O(^3P)$ -Atome spaltete ($185 \text{ nm} \leq \lambda \leq 242.2 \text{ nm}$). Diese addierten sich daraufhin an weitere Sauerstoffmoleküle und bildeten Ozon nach den folgenden Gleichungen (Reaktionen 2.7 und 2.8):



Zur Einstellung des geplanten Mischungsverhältnisses wurde das Ozonmischungsverhältnis während der Ozonproduktion mittels einer Quecksilberdampflampe (Fa. Jelight) und zweier Silikon-Photodioden (S1227-16 BQ, Fa. Hamamatsu) gemessen. Die Absorptionsmessung erfolgte bei einer Wellenlänge von $\lambda = 253.7 \text{ nm}$. Um dabei eine zusätzliche Ozonerzeugung bzw. störendes Streulicht zu vermeiden, wurden sowohl ein spezieller Glaskolben

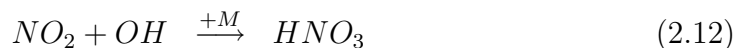
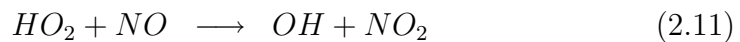
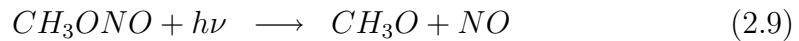
vor dem Strahleintritt in den Reaktor (Absorption unterhalb von 245 nm) als auch Interferenzfilter vor beiden Photodioden (Halbwertsbreite 10 nm, $\lambda = 253.7$ nm, Fa. LOT) eingesetzt.

Im weiteren Verlauf des Experimentes wurde das Ozonmischungsverhältnis dann mit dem FTIR bestimmt, da diese Methode genauer und weniger sensibel gegen die Lichtabsorption von entstandenen Partikeln ist.

2.1.8 Erzeugung der OH-Radikale

Im Gegensatz zur Ozonbildung musste zur Erzeugung der OH-Radikale eine Vorläufersubstanz in den Reaktor zugegeben werden, die im Anschluss photolytisch wurde. In den vorliegenden Experimenten wurde hierfür Methylnitrit (CH_3ONO) verwendet, welches in einem Mischungsverhältnis von 20 ppmv vor Beginn des Experiments über die Gasmischanlage zugegeben wurde. Zwischen den Experimenten wurden das Vorratsgefäß bei -40 °C gelagert, um eine thermisch induzierte Zersetzung zu verhindern.

Zur OH-Erzeugung muss bei der gewählten Methode außerdem Stickstoffmonoxid zugesetzt werden, um das gebildete HO_2 zu OH unter dem Nebenprodukt NO_2 umzuwandeln. Der Reaktionsstart wurde im folgenden mit dem Einschalten der Lampe gleichgesetzt, die mit der Photolyse von Methylnitrit ($\lambda \geq 300$ nm) den folgenden Reaktionsmechanismus zur OH-Radikalerzeugung in Gang setzte [4]:

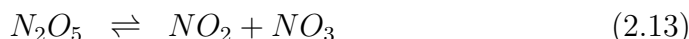


Der Umsatz von Methylnitrit wurde im Laufe des Experimentes mittels FTIR verfolgt und als Indikator für die OH-Bildung verwendet, da OH mit dem vorhandenen System selber nicht direkt gemessen werden konnte. Alternative Methoden zur OH-Erzeugung wie z.B. die Photolyse von H_2O_2 oder von HONO konnten aufgrund des Versuchsaufbaus nicht verwendet werden. Von daher ist eine Beeinflussung von NO auf die Messergebnisse bezüglich der Aerosolbildung nicht auszuschließen. Der Effekt der NO-Zugabe wird daher mit den Ergebnissen zusammen diskutiert.

2.1.9 NO_3 -Erzeugung

Ähnlich wie bei der OH-Radikalproduktion wurde zur Bildung von NO_3 -Radikalen im Reaktor eine Vorläufersubstanz über die Gasmischanlage zuge-

geben. Dazu wurde in dieser Arbeit wie auch in den meisten Literaturstudien N_2O_5 verwendet, das auch in der Atmosphäre nachts als NO_3 -Reservoir dient. Diese Substanz besitzt ein thermisches Gleichgewicht zwischen Bildung aus und Zerfall zu NO_2 und NO_3 , das im folgenden nach z.B. [7] dargestellt ist:



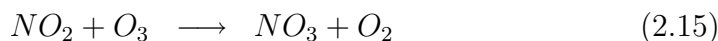
Einerseits versucht das System nun ein Gleichgewicht zwischen Distickstoffpentoxid und NO_2 und NO_3 , andererseits wird das Mischungsverhältnis des Nitratradikals durch seine Reaktion mit dem Monoterpen drastisch verringert. Die Folge ist ein fortgesetzter Zerfall von N_2O_5 , welches im FTIR als NO_2 -Anstieg indirekt beobachtet werden konnte. Aus diesem Grund wurde ein Anstieg von Stickstoffdioxid zusammen mit dem Abbau von N_2O_5 und dem des Monoterpens als Indikator für den NO_3 -Umsatz und für die stattfindende Reaktion angesehen. Weitere Senken für das zugegebene Monoterpen gibt es in dem untersuchten System nicht. Durch die Zugabe von zuerst dem Terpen und anschließend dem N_2O_5 konnte zudem die Anfangsmischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffes bestimmt werden.

Ein Nachteil der verwendeten Vorläufersubstanz N_2O_5 stellt dagegen seine Reaktion mit Wasserdampf dar, durch die Salpetersäure gebildet wird:



Deren Bildung lässt sich im FTIR relativ gut verfolgen. Je nach eingesetzten Mischungsverhältnissen kann Salpetersäure zum gebildeten Aerosolvolumen beitragen und damit zu einer sekundären, von der primären Reaktion unabhängigen, Volumenproduktion führen. Zudem läuft die erwähnte Reaktion von N_2O_5 mit Wasser insbesondere bei hohen Taupunkten durch das erhöhte Wasserdampfmischungsverhältnis schnell ab, sodass die Bildung von NO_2 in der FTIR-Beobachtung bei den verwendeten Mischungsverhältnissen bereits merklich auf Kosten der Salpetersäurebildung zurückging und zudem das Distickstoffpentoxid zu Beobachtungsende im Gegensatz zum Experiment mit niedrigem Taupunkt bereits nahezu vollständig verbraucht war, obwohl es initial die zweifache Konzentration des eingesetzten Monoterpens hatte. Der mögliche Beitrag von Salpetersäure zum gemessenen Aerosolvolumen wird im Anschluss an die Experimente diskutiert.

Die Herstellung von N_2O_5 erfolgte nach dem z.B. von Hanisch [46] beschriebenen Verfahren. Darin werden ein Sauerstofffluß, der durch einen Ozongenerator geleitet wird, und ein geringer, aber reiner NO_2 -Fluss in einem ca. 1 m langen Teflonschlauch vermischt. In diesem Schlauch reagieren NO_2 und O_3 zu NO_3 und molekularem Sauerstoff.



Die folgende Reaktion von NO_3 mit NO_2 zu N_2O_5 ist oben bereits beschrieben. Anschließend wird der N_2O_5 -haltige Fluss durch eine Kühlfalle temperiert mit einer Mischung aus Trockeneis und Ethanol geleitet und schließlich der verbleibende Reststrom der Vakuumpumpe zugeführt. Die ausgefrorene Mischung hielt sich bei ausreichender Kühlung ca. ein bis zwei Wochen. Das Gefäß wurde dann zu jedem Versuch an die Gasmischanlage angeschlossen und evakuiert. Erst danach wurde eine bestimmte Menge des N_2O_5 mittels des Differenzdruckkopfes im Transferzylinder dosiert und der Reaktionskammer zugegeben.

2.2 Flussreaktor

Da die Bestimmung der Größenverteilung des Aerosols am kugelförmigen Reaktor (Abschnitt 2.1) durch die Zeitauflösung des SMPS von zwei Minuten limitiert war, wurde als ein weiterer Teil dieser Arbeit ein Flussreaktorsystem aufgebaut. In diesem fanden die Reaktionen analog zum großen Reaktor statt, jedoch ist der Einlass beweglich montiert, sodass über ein Verschieben die gewünschte Reaktionszeit ($t \leq 1$ min) bis zum Messinstrument eingestellt werden konnte. Die hierbei erreichte Zeitauflösung ist viel feiner (1 s) als im anderen Reaktor. Zudem gestattet der Flussreaktor die direkte Untersuchung der Auswirkungen einzelner Parameter z.B. auf die Nukleation unter unveränderten übrigen Bedingungen. Dies ist im Kugelreaktor so direkt nicht möglich.

2.2.1 Aufbau

Der Flussreaktor (Abb. 2.8) besteht aus zwei zylinderförmigen Glasrohren von 120 cm Länge, die ineinander gesteckt montiert sind. Das innere Rohr, das als Reaktionskammer dient, hat einen Durchmesser von 10 cm (Radius $r_a = 5$ cm). Das äußere Rohr ist zur Thermostatisierung gedacht und besitzt zwei Einlässe für das Kühl- bzw. Heizsystem. In den gezeigten Experimenten wurde auf die Thermostatisierung allerdings verzichtet und ein im Vergleich zum Kugelreaktor leicht erhöhter Druck von 1013.25 hPa (760 Torr) mit einem regelbaren Flussregler am seitlichen Reaktorauslass eingestellt.

Die Reaktanten wurden nun auf zwei Wegen in die Reaktionskammer transportiert, in der sie dann miteinander reagierten. Auf dem einen Weg (innerer Fluss) gelangte das erzeugte Ozon durch einen Teflonschlauch, der sich in einem Edelstahlrohr befand, zum Mischkolben. Auf dem anderen Weg (äußerer Fluss) wurden das Terpen, der Wasserdampf und zusätzliche Substanzen je nach geplantem Versuch zum Kolben transportiert. Auf der Oberseite des

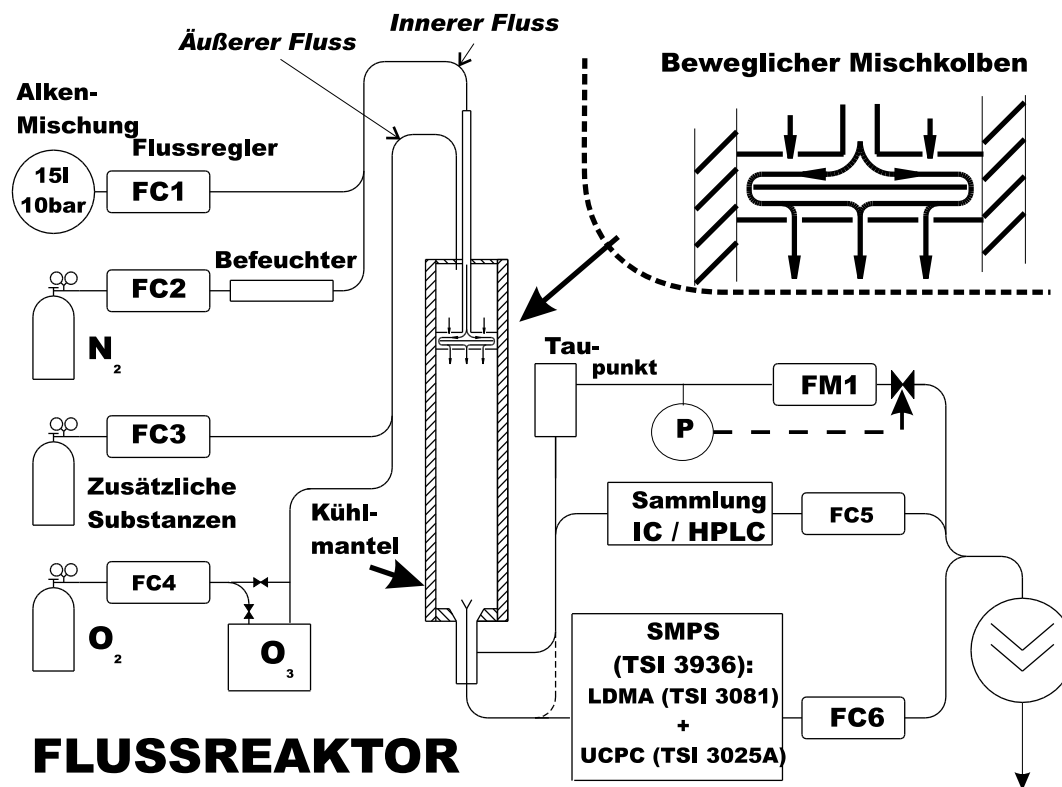


Abbildung 2.8: Schematischer Aufbau des Flussreaktors. Die Reaktanten gelangen über zwei getrennte Flusssysteme, innerer und äußerer Fluss in den Mischkolben, kurz bevor sie in den eigentlichen Reaktor gelangen. Der Mischkolben ist zur Wahl der zu untersuchenden Reaktionszeit beweglich montiert.

Mischkolbens befinden sich 6 kleine Löcher, über die die Mischung des äußeren Flusses in den Kolben gelangte und sich dort mit dem inneren (Ozon-)Fluss vermischt. Die Flüsse betragen in der Regel: $2 \frac{1}{\text{min}}$ für den inneren Fluss und $3 \frac{1}{\text{min}}$ für den äußeren Fluss. Die Platte im Kolben sorgte dort für eine schnelle Vermischung der einzelnen Substanzen. Nachdem das Gas sich während 0.4 s im Kolben vermischt hatte, strömte es aus einer Öffnung an der Unterseite des Kolbens in die Reaktionskammer. Bis zu diesem Zeitpunkt hatten sich bei den untersuchten Systemen keinerlei Aerosolpartikel gebildet (erwartete Nukleationszeit nach den Versuchen von Koch *et al.* [68]: einige Sekunden), sodass keine Aerosolverlustprozesse im Mischkolben aufgetreten sein können.

Die Öffnung besteht nun aus zwei kreisrunden Lochblechstücken, die gegeneinander leicht verdreht sind. Dadurch nimmt die Lochgröße radial von der Außenwand zur Mitte hin zu. Dies entspricht in erster Näherung dem erwar-

teten laminaren Volumenfluss im Reaktor. Berechnet man aus den Abmessungen des Reaktors, in Abhängigkeit vom verwendeten Durchfluss von $5 \frac{1}{\text{min}}$ der Dichte des Luftstroms ρ und der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v die für ein Strömungsprofil charakteristische Reynoldszahl Re ,

$$Re = \frac{\rho \cdot v(r) \cdot 2 \cdot r}{\mu} = 70.3 \quad (2.16)$$

so erhält man einen Wert von 70.3, der eine laminare Strömung kennzeichnet. Daraus lässt sich nun das radiale Geschwindigkeitsprofil berechnen.

Aus der Theorie der laminaren Strömung ergibt sich ein parabelförmiges rotationssymmetrisches Profil der vertikalen Geschwindigkeit $v(r)$ in Abhängigkeit vom Reaktorradius r und vom äußeren Rohrradius r_a :

$$v(r) = a \cdot (r_a^2 - r^2) \quad (2.17)$$

Mit den Annahmen des Gesamtflusses von $5 \frac{1}{\text{min}}$ und der Randbedingung $v(r_a) = 0 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ folgt aus der in Anhang D gezeigten Herleitung:

$$v(r) = \frac{0.0848}{\text{cm} \cdot \text{s}} \cdot (25\text{cm}^2 - r^2) \quad (2.18)$$

Zudem ist der Fluss so gewählt, dass die mittlere Geschwindigkeit im Bereich der Sammlung innerhalb des Rohres ca. $2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ beträgt. Das entspricht einer Aufenthalts- bzw. Reaktionszeit von maximal 60 s oder einer Minute. Umgekehrt entspricht eine Verschiebung des Mischkolbens um 2 cm vom Ausgang weg eine Erhöhung der Reaktionszeit um 1 s.

Eine indirekte Überprüfung des laminaren Geschwindigkeitsprofils erfolgte über eine impulsartige Zugabe von CO_2 am Mischungskolben und der CO_2 -Messung am zentralen Ausgang, der später u.a. für die Partikelmessung verwendet wurde. Dabei ist für eine laminare Strömung zu erwarten, dass die Zeitpunkte bei Erreichen des 50 %-Wertes (Diffusion vorwärts und rückwärts) vom Maximalwert auf einer Gerade liegen. Dagegen weist eine turbulente Strömung (siehe z.B. Chaostheorie) keine solche Gerade auf, sondern lässt dagegen eine breite Streuung der Messwerte erwarten. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.9 gezeigt. Aufgetragen ist das normierte CO_2 -Mischungsverhältnis als Funktion der Zeit seit dem Eintritt des CO_2 -Impuls in den Flussreaktor. Der Impuls erschien am Messgerät durch die Diffusion nun nicht mehr als Sprung in dem CO_2 -Mischungsverhältnis (Stufe), sondern als 'S-Kurve' bis zum Erreichen seines Maximalwertes. In der Abbildung symbolisiert jede einzelne Kurve eine Messung bei einer bestimmten Distanz zum Mischkolben (Reaktoreinlass). Man sieht hier wie die Kurve

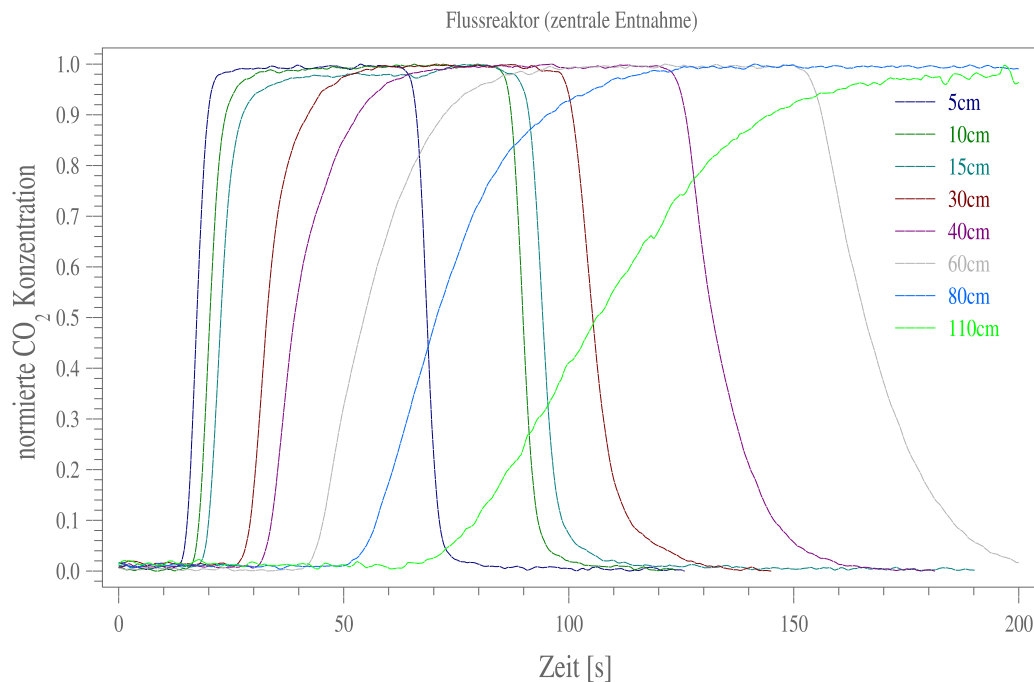


Abbildung 2.9: Gemessene CO₂-Mischungsverhältnisse als Funktion der Zeit im Flussreaktor in Abhängigkeit von der Distanz zum Mischkolben

mit zunehmender Entfernung vom Reaktoreinlass durch die Diffusion abgeflacht wird. Das maximal erreichte CO₂-Mischungsverhältnis am Messgerät fiel über den gesamten Reaktor um 4.3% bedingt durch die radial verlaufende Diffusion ab. Trägt man die Zeit bei Erreichen des 50 % Wertes gegen die Entfernung vom Mischkolben auf, so erkennt man nach 10 cm den erwarteten Verlauf mit einer konstanten Verschiebung von ca. $2 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$. Um das mit einem CO₂-Instrument gemessene Ergebnis der Laminarität der Reaktorströmung sichtbar zu machen, wurde NO₂ (braune Farbe) mittels einer Spritze zum inneren Fluss zugegeben. Bereits kurz nach Austritt aus dem Mischkolben bildete sich ein parabelförmiges Profil, ähnlich wie in Anhang D für die Theorie dargestellt aus. Mit zunehmender Entfernung vom Mischkolben nahm dann die Braunfärbung durch die radiale sowie vorwärts bzw. rückwärts gerichtete Diffusion ab.

Die radiale Diffusion verursacht dabei auch Verluste der Reaktanten bzw. Aerosole, die je nach Substanz bzw. Aerosolgröße unterschiedlich sind.

In einem weiteren Versuch wurde eine hohes Ozonmischungsverhältnis von 3.4 ppmv in den Flussreaktor gegeben und ihr Verhalten mit zunehmender Distanz zum Einlass mit einem Ozonmessgerät bestimmt. Diese Messung ist

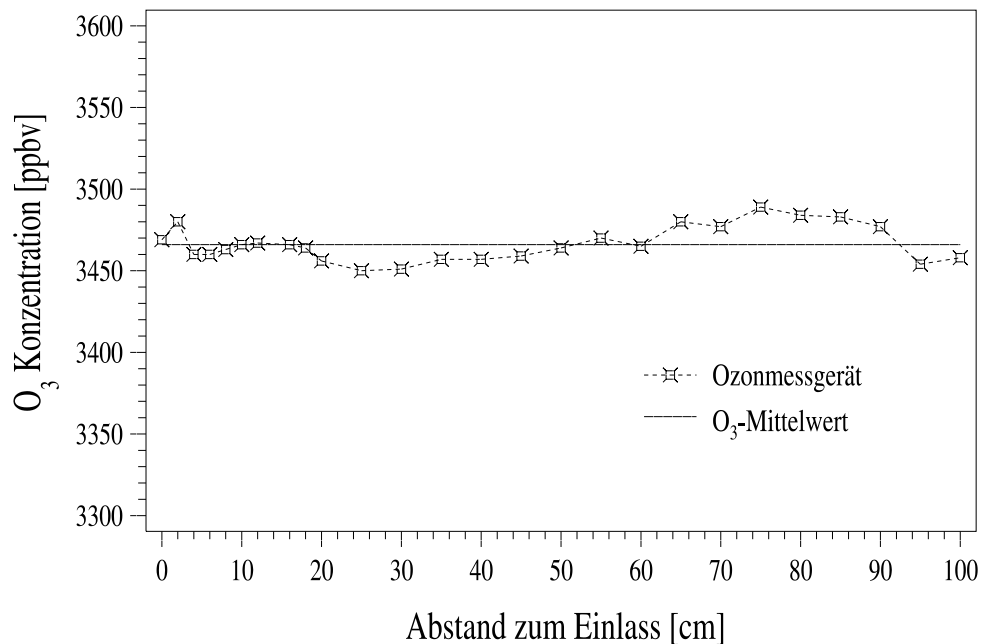


Abbildung 2.10: Ozonmischungsverhältnis in Abhängigkeit vom Abstand zum Einlass. Eine durch die radiale Diffusion ausgelöste Konzentrationsveringerung ist hier nicht erkennbar.

in Abbildung 2.10 gezeigt. Während der gesamten Messung zeigte sich kein signifikanter Abfall (Verlust) der Ozonmischungsverhältnis, sodass hier davon ausgegangen wird, dass innerhalb der kurzen Aufenthaltsdauer im Reaktor das Mischungsverhältnis der eingesetzten gasförmigen Substanzen konstant ist.

2.2.2 Betrieb des Flussreaktors

Ozon

Ozon wurde in Analogie zum kugelförmigen Reaktor mit einer Quecksilberdampfampe erzeugt. Dazu floss ein regelbarer Teil der synthetischen Luft bzw. Sauerstoff durch eine Zelle mit der Quecksilberdampfampe. Die Spaltung des molekularen Sauerstoffs fand während des Durchflusses statt. Im Anschluss gelangte das mit Ozon versetzte Gas in eine zweite Zelle in der über ein dichroisches Spiegelsystem die verbleibende Intensität I_M nach dem Durchgang bestimmt wurde. Zusammen mit der Messung der nicht bestrahlten synthetischen Luft als Referenzwert I_0 konnte daraus das Ozonmischungsverhältnis mit Kalibrationsfaktoren (Absorptionsquerschnitt etc.) bestimmt

werden. Die Lichtintensität I nimmt dabei in Abhängigkeit von der Konzentration $[c]$ der absorbierenden Substanz c nach folgender Formel ab:

$$I = I_0 \cdot \exp(-[c] \cdot konst) \quad (2.19)$$

Damit lässt sich die Ozonmischungskonzentration $[O_3]$ aus der Messung der Referenz- (I_R) und der vorherrschenden Intensität (I_M) bei einer Wellenlänge λ von 253 nm bestimmen:

$$[O_3] = \ln\left(\frac{I_R - I_{R_0}}{I_M - I_{M_0}}\right) \cdot 1.069 \cdot 10^4 \quad (2.20)$$

Die Werte I_{R_0} und I_{M_0} symbolisieren Kalibrationskonstanten, die zu Beginn eines Experiments vor Ozonproduktion bestimmt wurden. Abschließend muss noch das Flussverhältnis $\frac{\text{Ozonfluss}}{\text{Gesamtfluss}}$ berücksichtigt werden.

Reaktanten

Das Terpen bzw. weitere Substanzen wurden in Vorratsbehältern aufbewahrt und in der gewünschter Dosierung mit einem Flussregler (Fa. MKS) über den äußeren Fluss des Flussrohr zugemischt.

Wasserdampf

Um eine Reaktion unter feuchten Bedingungen zu untersuchen, wurde im Vergleich zum anderen Reaktor ein verbessertes System eingesetzt. Hier wurde synthetische Luft vor der Beimengung von weiteren Substanzen über erwärmtes Wasser geleitet. Die Temperatur des ultra-hochreinen Wassers wurde dazu mit einem Pt100-Widerstand bestimmt. Bei Wassertemperaturen unter 40 °C war dabei keine Partikelbildung beobachtbar. Hingegen ergab die Feuchteinstellung beim anderen Reaktor eine geringe Partikelhintergrundzahl (ca. 200 cm⁻³), bedingt durch die Art der Feuchtezufuhr.

Zur Kontrolle der am Wassergefäß mit einem Nadelventil eingestellten Feuchte war am äußeren Auslass des Reaktors ein Taupunktfühler (System 3A, Fa. Panametrics) zur Feuchtebestimmung montiert.

2.2.3 Messinstrumente

Das Flussrohr ist zur Messung mit Partikelzählern, SMPS und den beiden Spiralen für die chromatografische Analyse von Reaktionsprodukten, wie im Abschnitt 2.1 erwähnt, konzipiert worden. Im zentralen Ausgang war innerhalb dieser Arbeit im wesentlichen das SMPS mit einem Sammelfluss von 1.5 $\frac{1}{\text{min}}$ angeschlossen. Eine spektrale Beobachtung ähnlich wie mit dem FTIR

im anderen Reaktor war hier nicht möglich. Alle Flüsse wurden mit Flussreglern im Bereich von 0.050 bis $5 \frac{1}{\text{min}}$ (Fa. MKS) eingestellt und über ein selbst geschriebenes Delphi-Computerprogramm⁴ überwacht.

2.3 Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien besaßen alle die höchste, erhältliche Reinheit: α -Pinen (Fa. Fluka : $\geq 99.5\%$), β -Pinen (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99\%$), Δ^3 -Caren (Fa. Fluka: $\geq 99\%$), Limonen (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 97\%$), Sabinen (Fa. Roth : $\geq 96\%$), β - Caryophyllen (Fa. Roth: $\geq 95\%$), α -Humulen (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 95\%$), Cyclohexan (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99.9\%$), Aze-ton (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99\%$), Nopinon (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 98\%$), Cy-clohexanol (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99\%$), Cyclohexanon (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99.8\%$), para-Formaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 99\%$), Cyclohexancar-boxaldehyd (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 95\%$), Ameisensäure (Fa. Sigma-Aldrich: $\geq 98\%$), Ethan (Fa. Linde: $\geq 99.9995\%$), Ethen (Fa. Messer Griesheim: $\geq 99.9995\%$), NO (Fa. UCAR, Belgien: $\geq 99.5\%$), NO_2 (Fa. UCAR, Bel-gien: $\geq 99.5\%$), O_2 (Fa. Messer Griessheim: $\geq 99.999\%$) und N_2 (Fa. West-falen: $\geq 99.999\%$).

⁴Delphi Version 2.0, Fa. Borland

Kapitel 3

Beiträge der O₃-, OH- und NO₃-Reaktionen zur Aerosolbildung

3.1 Partikelbildung in O₃-, OH- und NO₃-Reaktionen

Die Partikelbildung aus der Oxidation von Terpenen – hier insbesondere von Monoterpenen – kann, wie im ersten Kapitel (Einleitung) angesprochen, durch die gebildeten Produkte aus drei verschiedenen Reaktionen erfolgen: durch Produkte der Ozon-Reaktion, der OH-Reaktion und der Nitratradikal-Reaktion mit einem Terpen.

Um eine Aussage über die Höhe des Beitrags und damit der Bedeutung der einzelnen Reaktionen zur Partikelanzahl- und -volumenbildung im Labor bzw. in der Atmosphäre machen zu können, werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der Experimente mit den verschiedenen Oxidantien für 500 und 50 ppbv umgesetztes (chemischer Ausdruck für 'umgewandeltes' oder 'reagiertes') Monoterpen dargestellt. Dabei dienen die beide Monoterpene α -Pinen und β -Pinen als Beispielsubstanzen für die beiden möglichen Strukturtypen *endo*- und *exozyklisch*, da sie sich lediglich durch die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung unterscheiden und dadurch der Einfluss der Struktur direkt ersichtlich wird.

α -Pinen besitzt, wie in Abbildung 1.2 gezeigt, eine Doppelbindung innerhalb der Ringstruktur und wird daher als *endozyklisch* bezeichnet. Die Reaktion mit z.B. Ozon führt hierbei zu einer Ringöffnung. Dagegen weist β -Pinen eine Ring externe Doppelbindung auf und wird deswegen *exozyklisch* genannt. Im Rahmen der Ozon-Reaktion des *exozyklischen* Terpens führt dies

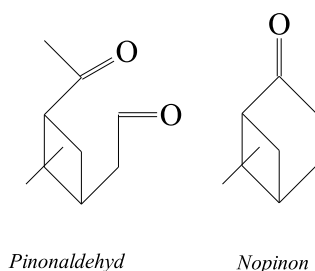


Abbildung 3.1: Struktur von Pinonaldehyd (endozyklische Reaktion) und Nopinon (exozyklische Reaktion)

zur Abspaltung eines kleineren Molekülteils ($HCHO$ oder CH_2OO (CI)) von der Ringstruktur. Der Ring selbst bleibt hierbei erhalten, was einen Einfluss auf den Dampfdruck der sich bildenden Substanzen hat. Beipielhaft für die entstehenden Produkte sind in Figur 3.1 die Molekülstrukturen zweier Carbonyle, die die Hauptprodukte der Reaktion sind, dargestellt. Dies ist einerseits das Pinonaldehyd aus der Oxidation des *endozyklisch* reagierenden α -Pinen und andererseits Nopinon aus der Reaktion des *exozyklisch* reagierende β -Pinen, abgebildet. Während Pinonaldehyd bei 306 K einen Dampfdruck von $5.9 \cdot 10^{-2}$ hPa besitzt, weist Nopinon mit $6.3 \cdot 10^{-1}$ hPa einen etwa zehnfach höheren Dampfdruck auf [122].

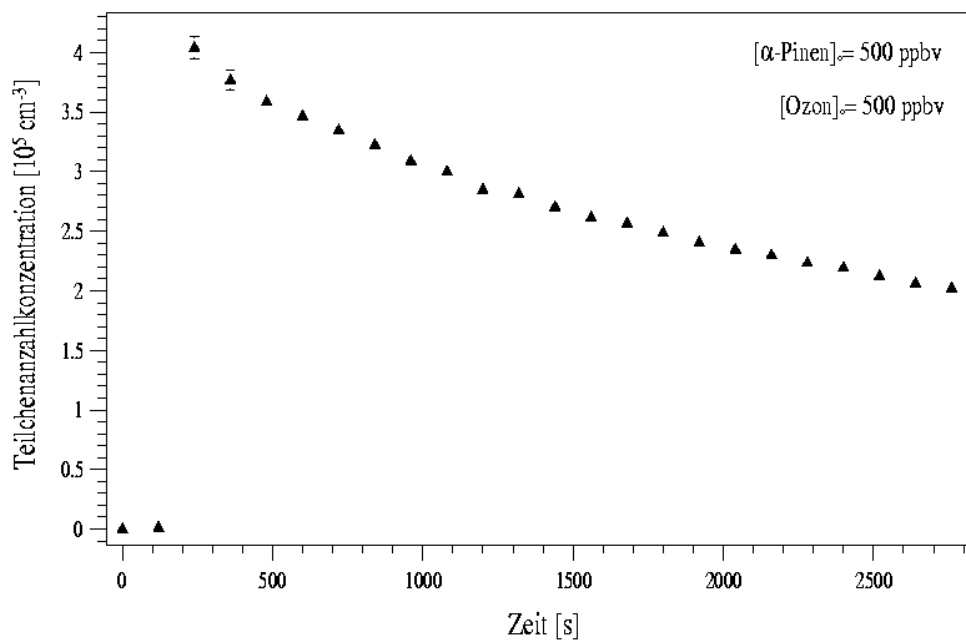
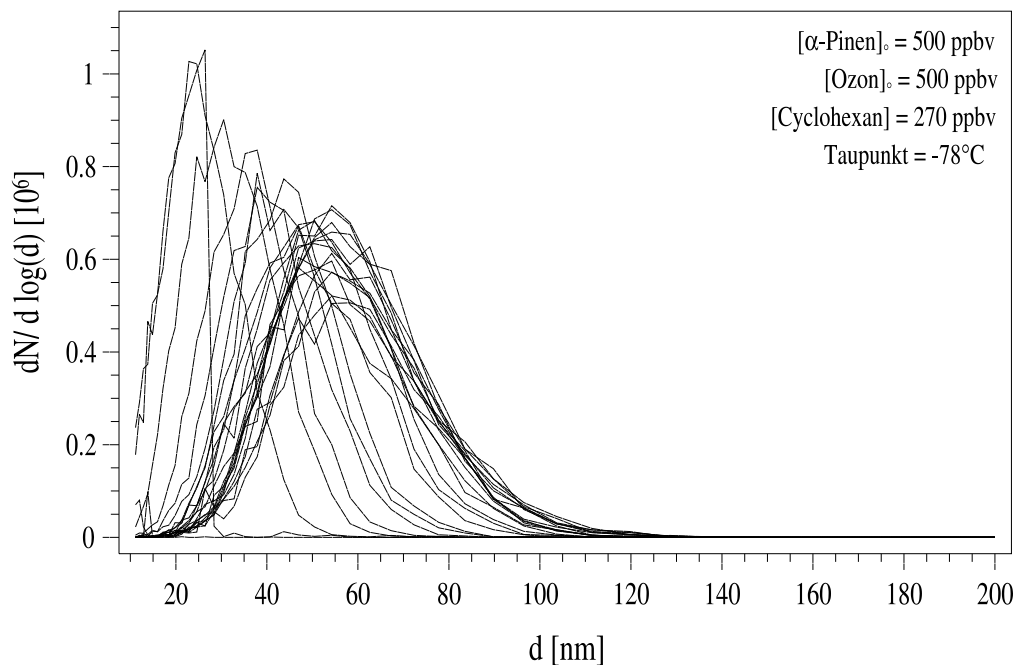
3.1.1 Beobachtungen

Beim Vergleich der Partikelbildung während der einzelnen Oxidationsreaktionen wird zuerst auf die α -Pinen (endozyklische) Reaktionen und im Anschluss daran auf die β -Pinen (exozyklische) Reaktionen eingegangen.

α -Pinen Reaktionen

Eine der wichtigsten Reaktionen hinsichtlich der Partikelbildung stellt, wie die Ergebnisse zeigen, die Ozonolyse dar. Sie ist zudem durch die geringe Geschwindigkeitskonstante ($k_{O_3}^{\alpha-Pinen} = 8.66 \cdot 10^{-17} \frac{cm^3}{Molekül \cdot s}$, Tabelle 1.2) hinreichend langsam, sodass die Partikelbildung hier im Detail beobachtet werden kann. Daher soll sie im Folgenden zuerst betrachtet werden.

Die Partikelmessungen während der Ozonolyse von α -Pinen mit hohem Anfangsmischungsverhältnis von 500 ppbv des Terpens (siehe Liste aller durchgeführten Experimente in Anhang G) sind hierzu in den Abbildungen 3.2a (Partikelgrößenverteilungen), 3.2b (Anzahlkonzentrationen) und 3.2c (Ge-



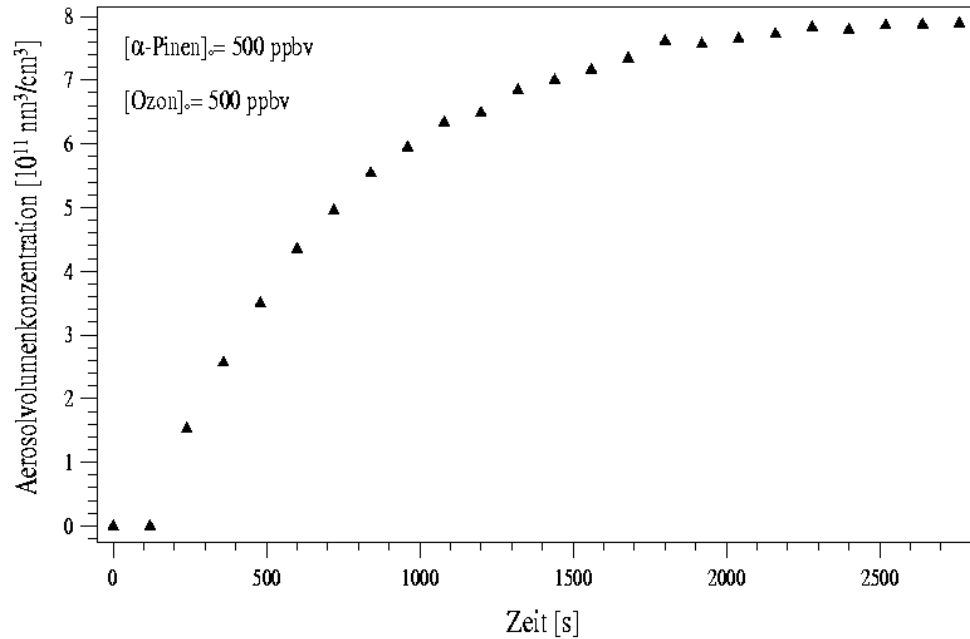


Abbildung 3.2: (a-c) Dargestellt sind die Messungen während des α -Pinen-Ozonolyse Experiment mit einem α -Pinen-Umsatz von 500 ppbv in Gegenwart von Cyclohexan (Kugelreaktor). Letzteres diente dazu, um Reaktionen der erzeugten OH -Radikale mit dem Monoterpen zu vermeiden. Bild a zeigt eine Sequenz von 26 Partikelgrößenverteilungen mit einer Zeitauflösung von 2 min, beginnend mit einem Hintergrundspektrum, von insgesamt 50 min Reaktionszeit. Unterhalb sind die daraus berechneten Zeitverläufe der Anzahlkonzentration (Bild b) und der Aerosolvolumenkonzentration (Bild c) aufgetragen.

samtaerosolvolumenkonzentrationen) im einzelnen dargestellt. In Abbildung 3.2a repräsentiert dabei jede einzelne Linie des Diagramms eine einzeln gemessene Partikelgrößenverteilung $\frac{dN}{d\log(d)}$ mit einer Zeitauflösung von zwei Minuten. Alle Linien stellen so eine zeitliche Abfolge der Größenverteilung über einen Zeitraum von 50 min dar. Die Linie nahe der horizontalen Achse zeigt das Ergebnis des Hintergrundspektrums, aufgenommen direkt vor der Monoterpenzugabe (Reaktionsstart). Sie repräsentiert den Zustand zur Reaktionszeit 0 s. Die dazu korrespondierenden Anzahl- und Volumenkonzentrationswerte in Bild b und c wurden jeweils, wie oben erwähnt, durch Integration über den gesamten Größenmessbereich erhalten. Entgegen der kursiven Darstellung der Variablen im Text sind diese in den Abbildungen normal angegeben, um die Qualität der Darstellungen zu erhöhen. Zudem bezeichnet das Subskript $_0$ bei den Mischungsverhältnisangaben, wie in der

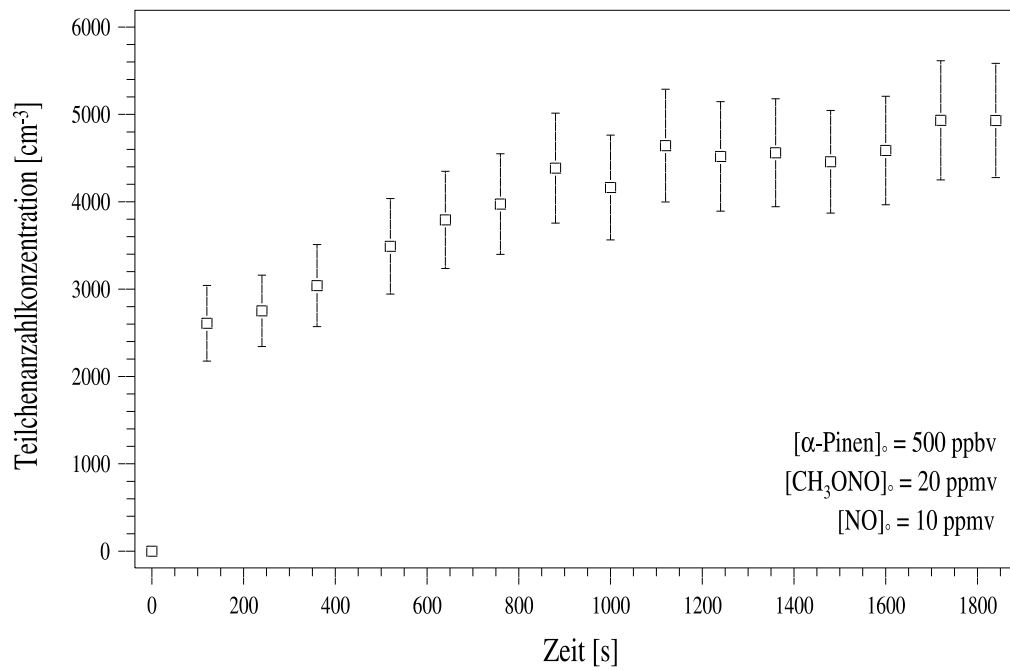
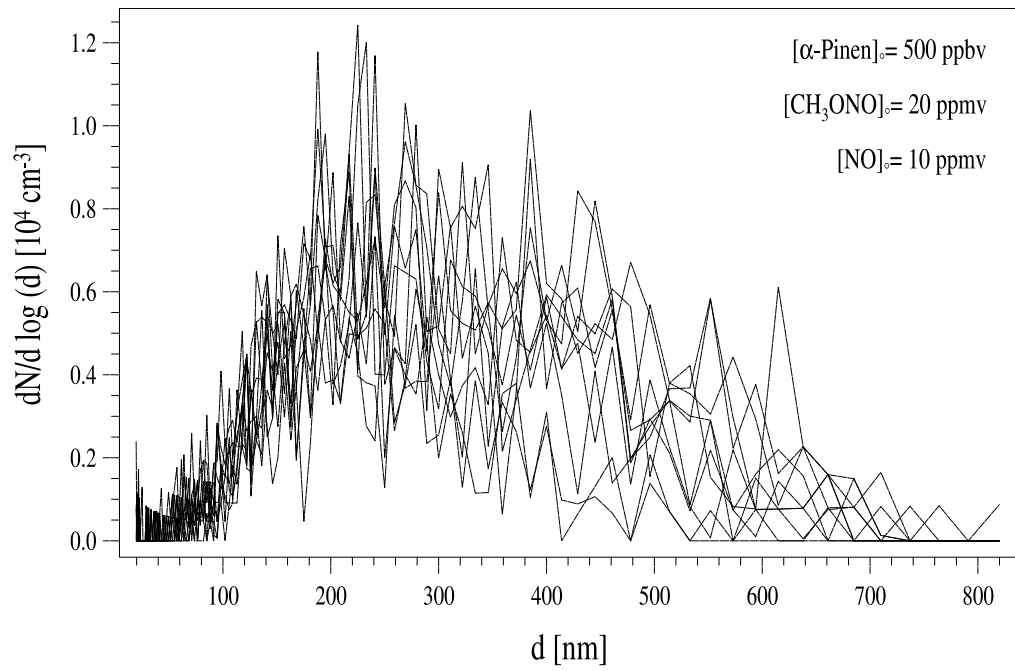
Chemie üblich, die initialen Reaktionsbedingungen.

Nachdem die Reaktion durch die Zugabe des Monoterpens gestartet worden war, wurde ein starkes Nukleationsereignis mit einem maximalen Wert bei ca. 20 nm im Durchmesser während der ersten beiden Aufnahmen beobachtet. Die minimal mögliche Zeitauflösung des SMPS-Instruments von 2 min gestattete dabei keine detailliertere und in diesem Experiment initiälere Beobachtung. Dieser Reaktionszeitbereich ist im Verlauf der Arbeit mit dem Flussreaktor genauer untersucht worden, bei dem die Zeitauflösung des Geräts keine entscheidende Rolle einnimmt. Auf diese Ergebnisse wird im Rahmen der Diskussion eingegangen.

Im weiteren Verlauf der Reaktion verbreiterte sich die Größenverteilung und verlagerte sich aufgrund der im Folgenden stattfindenden Kondensation und Koagulation zu größeren Durchmesserwerten (zentriert um 60 nm nach 50 min) hin. Der Einfluss der Koagulation (siehe Anhang E), angetrieben durch die hohe maximal gemessene Anzahlkonzentration N_{max} von $(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$, ist im zeitlichen Verlauf der Anzahlkonzentration (Fig. 3.2b) anfänglich deutlich zu sehen. Nach dem steilen Anstieg auf die maximale Anzahlkonzentration während der zweiten Aufnahme war die Koagulation, verursacht durch die hohe Anzahlkonzentration, am ausgeprägtesten und die Konzentrationsabnahme war zu diesem Zeitpunkt am stärksten. Durch die drastische Abnahme der Anzahlkonzentration mit zunehmender Reaktionszeit ging der Einfluss der Koagulation zurück und kam am Ende des Beobachtungszeitraums nahezu zum Erliegen.

Auf der anderen Seite verstärkte sich der Kondensationsprozess mit zunehmender Reaktionszeit, da sich nun die flüchtigeren Substanzen in der Gasphase angereichert hatten und nun partiell in Abhängigkeit von ihrem Sättigungsdampfdruck, ihrer Gesamtkonzentration, ihrer Löslichkeit im Aerosol und von dessen Oberflächenkrümmung aufgenommen wurden. Parallel dazu hatte bereits während der zweiten Größenverteilungsmessung die Partikelkonzentration ein Maß erreicht, bei dem ein gebildetes Molekül der schwerflüchtigen Produkte schneller auf ein schon vorhandenes Teilchen traf und von ihm aufgenommen wurde, als dass es zusammen mit weiteren Molekülen die Möglichkeit hatte, lokal die nötige Übersättigung für eine homogene Nukleation zu erreichen. Diese Prozesse verursachten im folgenden ein Ansteigen der Gesamtaerosolkonzentration (Abb. 3.2c), deren Maximum am Ende der Reaktion gefunden wurde ($V_{max} = (9.6 \pm 0.2) \cdot 10^{11} \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$, siehe Abb. 3.2c und Tabelle 3.1).

Im Gegensatz zur Ozonolyse, war die Reaktion von α -Pinen mit OH durch die um 6 Größenordnungen höhere Geschwindigkeitskonstante deutlich schneller ($k_{O_3}^{\alpha\text{-Pinen}} = 5.37 \cdot 10^{-11} \frac{\text{cm}}{\text{Molekül} \cdot \text{s}}$, Tabelle 1.2), sodass durch die Zeitauflösung der Messung nur die Beobachtung der Größenverteilungen am Ende



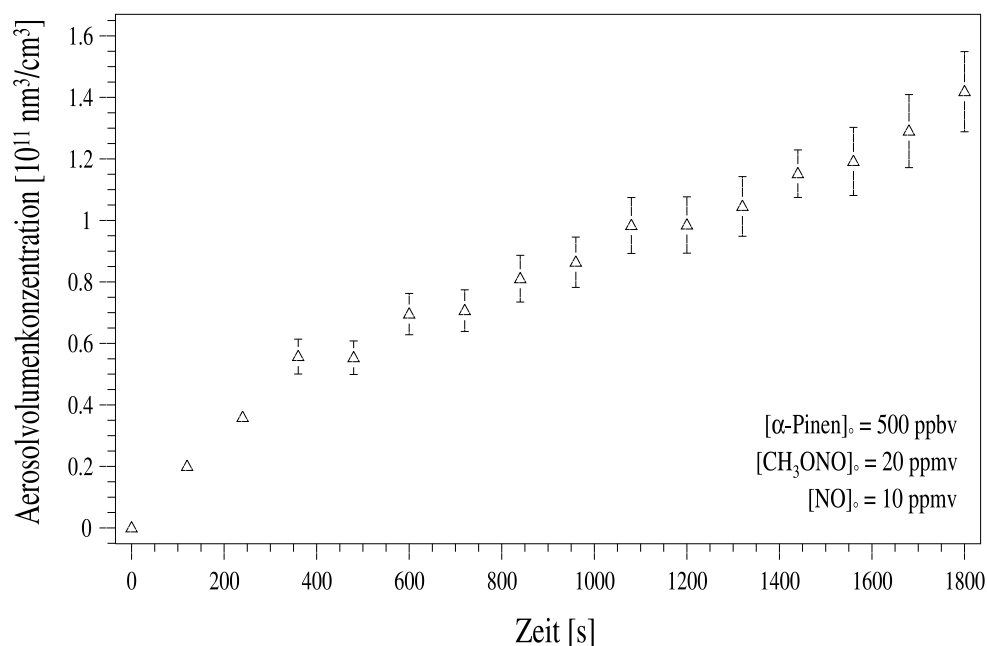


Abbildung 3.3: (a-c) Dargestellt sind die Messwerte während des α -Pinen-OH Experiments mit hohem initialen Mischungsverhältnis von 500 ppbv. Hierbei zeigt Bild a den zeitlichen Verlauf der Partikelgrößenverteilung, Bild b den dazu korrespondierenden Anzahlkonzentrationsverlauf und Bild c die Gesamtaerosolvolumenkonzentration mit der Zeit. Der maximale Volumenkonzentrationswert (nicht gezeigt) wurde erst bei zwei Messungen um 50 min gefunden, bei denen die betrachtete Gasphasenreaktion seit über 45 min abgeschlossen war.

der Reaktion – dargestellt in Abb. 3.3a – möglich war. Eine Verdünnung im Reaktor würde allerdings keinen Vergleich der beiden Reaktionen mehr gestatten, sodass diese Möglichkeit hier entfiel! Wie auch für die Ozonolyse ist unter den Partikelgrößenverteilungen der zeitliche Anzahlkonzentrationsverlauf (Fig. 3.3b) und der zeitliche Gesamtaerosolvolumenverlauf (Fig. 3.3c) gezeigt.

Die entstandenen Produkte erzeugten eine Größenverteilung mit einem Maximum bei einem Durchmesser von 220 nm, der mehr als dreimal so groß wie der am Ende der Ozonolyse war. Allerdings besaß die maximal gefundene Gesamtvolumenkonzentration einen ungefähr dreimal geringeren Wert ($V_{max} = (2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{11} \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$) als die während der Ozonreaktion gemessene.

Man könnte annehmen, dass durch die hohe Geschwindigkeitskonstante der OH-Reaktion die mit $(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Tabelle 3.1) gemessene maxi-

male Anzahlkonzentration N_{max} der Reaktion durch die vor der ersten Aufnahme stattgefundene Koagulation möglicherweise unterschätzt worden sei. Dadurch wäre der Gesamtbeitrag der OH-Reaktion zur Partikelbildung geringer als der wahre Wert eingeschätzt worden. Aus der folgenden Diskussion dieser Frage ergibt sich jedoch, dass dem nicht so sein kann.

Wie im Anhang E beschrieben, wird der Koagulationsprozesses durch (i) eine hohe Anzahldichte bzw. durch (ii) Teilchen von sehr unterschiedlicher Größe verstärkt. Erstens ist jedoch die Anzahlkonzentration während der OH-Reaktion ungefähr 100 mal niedriger als während der Ozonolyse, in der insbesondere zum Reaktionsende eine langsame Koagulation im Vergleich zur Zeitauflösung der Messung stattfand. Zweitens war eine noch leicht ansteigende Anzahlkonzentration mit fortschreitender Beobachtungsdauer feststellbar, obwohl bereits das gesamte α -Pinen in den ersten Sekunden des Versuchs abgereagert war. Konsequenterweise muss die Partikelbildung auf eine sekundäre Oxidation der primären Produkte zurückzuführen sein, die deutlich langsamer als die primäre Monoterpenreaktion mit OH verläuft. Dies widerspricht dem ersten erwähnten Aspekt der Koagulation (i).

Ein messbarer Beitrag des zweiten Koagulationsaspekts (ii) ist durch das geringere Gesamtaerosolvolumen ausgeschlossen. Denn wäre die initiale Partikelkonzentration während der OH-Reaktion höher als die während der Ozonreaktion gewesen, so hätte sich die Partikelgrößenverteilung nicht zu wesentlich größeren modalen Durchmesserwerten (220 nm) als während der Ozonolyse (ca. 60 nm) verlagern können und gleichzeitig ein deutlich geringeres Volumen haben können. Vielmehr stammt der größere mittlere Durchmesser der Verteilung aus einem stärkeren Kondensationsprozess von flüchtigeren Produkten aus der Gasphase auf die im deutlich geringeren Ausmaß gebildeten neuen Aerosolpartikel, die daraufhin stärker anwuchsen. Demnach sind die Produkte der OH-Reaktion deutlich flüchtiger (höherer Sättigungsdampfdruck) als die der Ozonolyse. Ähnliche Beobachtungen wie für die OH-Reaktion wurden auch für die NO_3 -Reaktion gemacht, sodass die Aerosolbildung dieser Reaktion hier nicht mehr im Detail diskutiert wird. Alle Größenverteilungen der drei verschiedenen Reaktionen sind zum direkten Vergleich in Abb. 3.4 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Dominanz des Beitrags der Ozonreaktion ist sowohl in den gezeigten Partikelgrößenverteilungen als auch in der zusammenfassenden Tabelle klar ersichtlich, zumal die hier dargestellten Größenverteilungen der Teilchenanzahldichte in der α -Pinen-Reaktion mit OH (grün) und NO_3 (rot) mit einem Faktor 10 multipliziert werden mussten, um sie neben den Partikelgrößenverteilungen der Ozonolyse (blau) überhaupt noch von der Basislinie unterscheiden zu können.

Noch ausgeprägter wurde der im Vergleich hohe Ozonolysebeitrag und die

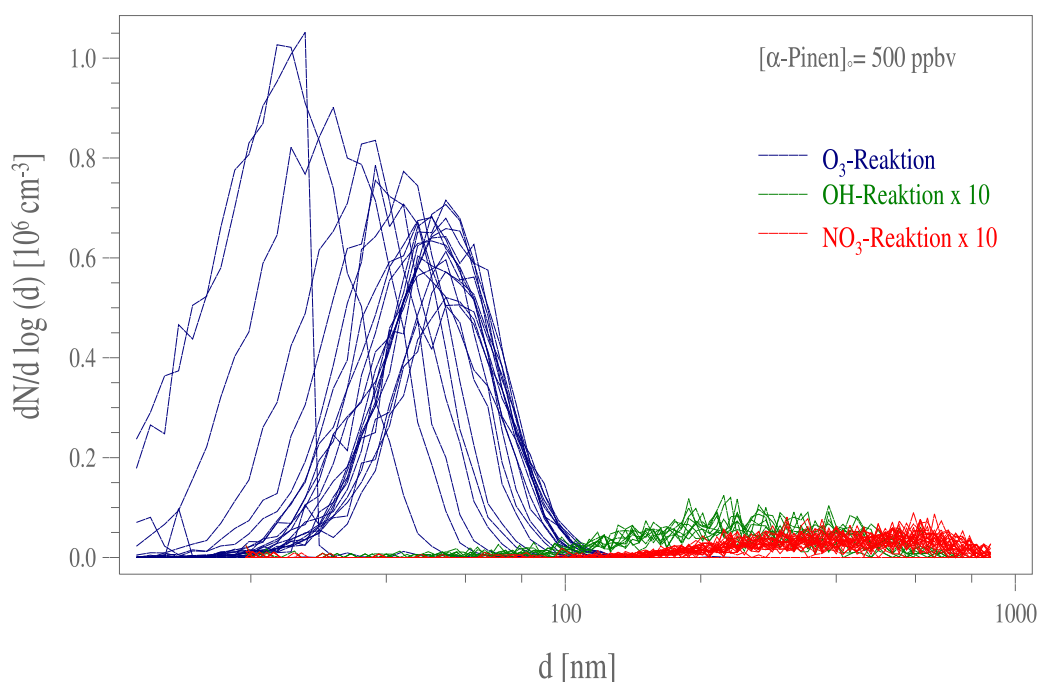


Abbildung 3.4: Dargestellt ist eine Zusammenfassung aller beobachteten Größenverteilungen während der endozyklischen α -Pinen-Reaktionen. Die Ozonolyse (blau) stellt hier eindeutig die Reaktion mit der höchsten Aerosolbildung dar. Im Gegensatz dazu produzieren sowohl die OH- (grün) als auch die NO₃-Reaktion (rot), die jeweils mit einem Faktor von 10 multipliziert sind, um sie von der horizontalen Achse besser unterscheidbar zu machen, weniger Aerosol.

angesprochene höhere Flüchtigkeit von OH- bzw. NO₃-Reaktionsprodukten bei den Experimenten mit einer Umsatzrate von 50 ppbv. Einzig die Ozo-

Tabelle 3.1: Die Tabelle fasst alle gemessenen maximalen Anzahlkonzentrationen N_{max} sowie Volumenkonzentrationen V_{max} zusammen. In beiden Fällen dominiert die Ozonolyse klar.

<i>Oxidant</i>	N_{max} in cm ⁻³	V_{max} , unkorrigiert in nm ³ cm ⁻³	V_{max} , korrigiert in nm ³ cm ⁻³
O ₃	$(4.0 \pm 0.2) \cdot 10^5$	$(7.9 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$	$(9.6 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$
OH	$(5.0 \pm 0.4) \cdot 10^3$	$(2.1 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$	$(2.3 \pm 0.4) \cdot 10^{11}$
NO ₃	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{11}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{11}$

nolyse erzeugte hier noch eine messbare Nukleation, die im Abschnitt 3.2.2 (Wasserdampfeinfluss) gezeigt ist. Die OH- bzw. die NO₃-Reaktionen verliefen und ihre Produkte befanden sich ausschließlich in der Gasphase. Eine Aerosolbildung konnte nicht festgestellt werden.

***β*-Pinen Reaktionen**

Nach der Betrachtung der Nukleation während der einzelnen endozyklischen *α*-Pinen-Reaktionen, wird nun auf die Partikelbildung während der exozyklischen *β*-Pinen-Reaktionen eingegangen. Zur Übersicht der drei verschiedenen *β*-Pinen-Experimente unter trockenen Bedingungen (Taupunkt = -80°C) sind die Partikelgrößenverteilungen in Abbildung 3.5 zusammengefasst dargestellt.

Vergleicht man nun die gemessenen Partikelgrößenverteilungen während der einzelnen Oxidationsexperimente, so erkennt man die Dominanz der Ozonolyse hinsichtlich der Partikelbildung. So sieht man in Analogie zu den *α*-Pinen-Experimenten erneut die im Vergleich alles überragenden Partikelgrößenverteilungen der Ozonolyse (blau) mit hohen maximalen Anzahldichten bei Durchmessern unterhalb von 100 nm. Dagegen liegen die beobachteten Größenverteilungen der OH- (grün) bzw. NO₃-Reaktionen (rot) um Durchmesser von ca. 300 nm zentriert. Die maximal gemessene Anzahlkonzentration während der Ozonolyse ist mit $N_{max}^{O_3} = (1.0 \pm 0.1) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ungefähr 50 mal höher als die der beiden anderen Experimente (siehe Tabelle 3.2). Zwar ist der Unterschied nur etwa halb so groß wie bei den Reaktionen des *endozyklischen α*-Pinen, der Unterschied liegt aber dennoch in der selben Größenordnung. Daraus ergibt sich, diese Reaktion damit auch die höchste Konzentration von schwerflüchtigen Substanzen, die für die Nukleation verantwortlich sind, besitzt.

Zudem fällt bei der näheren Betrachtung das bereits im ersten Kapitel erwähnte erhöhte Nukleationspotential von *exozyklischen* Monoterpenen (z.B. *β*-Pinen) im Vergleich zu *endozyklischen* Monoterpenen (z.B. *α*-Pinen) auf. Obwohl die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von *β*-Pinen mit O₃ ($k_{O_3}^{\beta\text{-Pinen}} = 1.5 \cdot 10^{-17} \frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül}\cdot\text{s}}$, Tabelle 1.2) ca. ein sechstel so groß wie die von *α*-Pinen ist, bildeten sich bereits früher Partikel und die maximal gemessene Anzahlkonzentration war um einem Faktor von 2.5 höher als bei den *α*-Pinen-Reaktionen. Dieses Ergebnis ist auch in der Veröffentlichung von Koch *et al.* [68] zu finden, die für die Messung einzig einen Partikelzähler verwendeten (TSI 3010).

Im Gegensatz zu den endozyklischen Reaktionen ist das Ergebnis bezüglich der Teilchenanzahlbildung (homogene Nukleation) und der Aerosolvolumenbildung (heterogene Nukleation) für die exozyklischen Monoterpene verschie-

den. Im Vergleich der Volumenbildung besitzt die OH-Reaktion den höchsten Wert ($V_{max} = (6.7 \pm 1.0) \cdot 10^{11} \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$). Die Volumenbildung der NO₃-Reaktion ist etwas geringer ($V_{max} = (4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{11} \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$) und die der Ozonolyse ist die minimalste der drei Oxidationen ($V_{max} = (3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{11} \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$). Allerdings sind die Unterschiede – alle Werte liegen innerhalb eines Faktors von ca. 2.5 zusammen – nicht sonderlich groß.

Dieses Ergebnis führt zusammen mit den niedrigen gemessenen Partikelzahlen während der OH- bzw. der NO₃-Reaktionen zum Schluss, dass, aufgrund ähnlicher Überlegungen wie für α -Pinen, eine Unterschätzung der maximalen Partikelkonzentration für diese beiden Reaktionen ausgeschlossen werden kann.

Wieder ergibt sich damit ein Indiz für eine höhere Flüchtigkeit der Reaktionsprodukte von OH und NO₃. Die im Anschluss durchgeführten Experimente mit einem zehnfach geringeren Umsatz des Monoterpens (50 ppbv), verstärken wie auch bei den α -Pinen-Reaktionen diese Annahmen. Zwar bil-

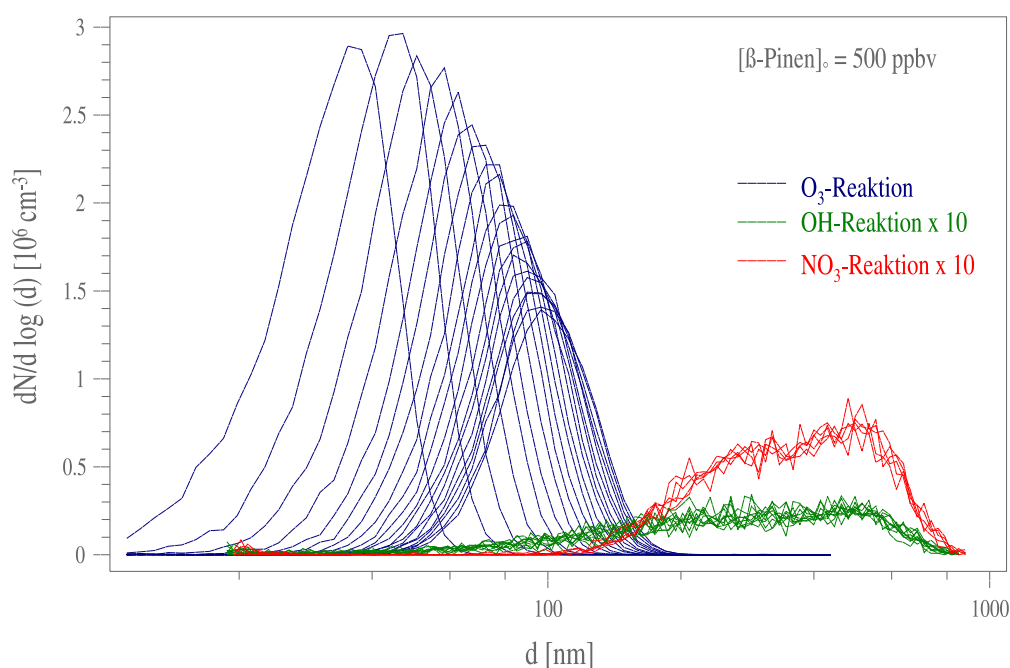


Abbildung 3.5: Diese Abbildung fasst alle beobachteten Größenverteilungen während der drei verschiedenen β -Pinen-Reaktionen mit O₃ (blau), OH (grün) sowie NO₃ (rot) zusammen. Deutlich überragen die Größenverteilungen der Ozonolyse die der OH- bzw. der NO₃-Reaktion, die –um sie von der x-Achse unterscheidbar zu machen, mit einem Faktor 10 multipliziert wurden. Sie sind bei Durchmesserwerten jenseits von 150 nm zu finden.

Tabelle 3.2: In dieser Tabelle sind die maximalen Anzahl- und Volumenkonzentrationen für die drei β -Pinen-Experimente mit 500 ppbv Umsatz zusammengefasst.

<i>Oxidant</i>	N_{max} in cm^{-3}	V_{max} , unkorrigiert in $\text{nm}^3 \text{cm}^{-3}$	V_{max} , korrigiert in $\text{nm}^3 \text{cm}^{-3}$
O ₃	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^6$	$(2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$	$(3.0 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$
OH	$\approx 1.7 \cdot 10^4$	$(6.0 \pm 0.9) \cdot 10^{11}$	$(6.7 \pm 1.0) \cdot 10^{11}$
NO ₃	$\approx 2.0 \cdot 10^4$	$(3.8 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$	$(4.2 \pm 0.2) \cdot 10^{11}$

deten sich bei der Reaktion von β -Pinen mit NO₃ noch einzelne, wenn auch extrem wenige Partikel ($N \approx 1000 \text{ cm}^{-3}$), während die Konzentration im Ozonolyse-Versuch deutlich höher war und im OH-Versuch im Untergrundbereich blieb. Auch fiel erneut das schnelle Anwachsen der Teilchen zu hohen Durchmessern ($d > 200 \text{ nm}$) auf.

Zum direkten Vergleich sind die Beobachtungen aller drei Reaktionstypen für einen Umsatz von 500 ppbv β -Pinen in Tabelle 3.2 zusammengefasst dargestellt.

3.2 Wasserdampfeinfluss auf die Partikelbildung

Nachdem die Beiträge der einzelnen Oxidationsreaktionen von Monoterpenen durch Ozon, OH und NO₃ zur Partikelbildung (Anzahl- und Volumenkonzentration) unter extrem trockenen Bedingungen bei einem Taupunkt von -80°C untersucht worden sind, stellt sich nun die insbesondere auch meteorologisch interessante Frage, ob eine deutlich erhöhte Wasserdampfkonzentration, wie sie in der Atmosphäre zu finden ist, einen Einfluss auf die oben dargestellten Resultate ausübt. Denn, während die Laborexperimente üblicherweise bei einem geringeren Taupunkt als -40°C verlaufen (z.B. in Atmosphärenkammern), bei dem das Wasserdampf-mischungsverhältnis extrem niedrig ist ($[\text{H}_2\text{O}] \leq 127 \text{ ppmv}$), erlangt das reaktionsträge Wasser in der Atmosphäre durch seine hohen Mischungsverhältnissen von ca. 10^4 ppmv im Vergleich zum Mischungsverhältnis von konkurrierenden Spurengassubstanzen wie z.B. Carbonylen unterhalb von 1 ppbv eine u.U. wichtige Bedeutung. Die Reaktionen von Wasserdampf werden somit im Labor unter den Standardbedingungen häufig vernachlässigt.

Daher wird im folgenden der Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelbil-

derung während der OH-, der NO₃-Reaktion und der Ozonolyse anhand von je zwei Experimenten mit unterschiedlichen Luftfeuchten untersucht. Das eine Experiment fand dazu bei einem Taupunkt von -80°C ([H₂O] = 3 ppmv ('trocken'), relative Feuchte ≈ 0 %) und das andere bei einem Taupunkt von 4°C ([H₂O] ≈ 8400 ppmv ('feucht'), relative Feuchte ≈ 31 %) statt. Dies gewährleistet gleichzeitig, dass die entstandenen Partikel nicht durch aufkondensierenden Wasserdampf anwachsen und so das Ergebnis verfälscht wird. Dazu müsste eine relative Feuchte von ca. 80 % und mehr im Reaktor vorhanden sein, wie es z.B. für Tandem-DMA bei Hygroskopizitätsmessungen von Aerosolpartikeln eingesetzt wird. Virkkula *et al.* [115] schreiben dem organischen Aerosol dabei lediglich ein geringes Größenwachstum von 1.1 im Vergleich zu z.B. Salzkpartikeln mit etwa 1.5 zu. Damit ist Wasser nicht in der Lage messbar zum gemessenen Aerosolvolumen beizutragen.

3.2.1 OH- und NO₃-Reaktion

Zuerst wird hier der Einfluss von Wasserdampf auf die beobachtete Nukleation während der OH- und der NO₃-Reaktionen mit α-Pinen und β-Pinen untersucht. Dazu sind beispielhaft die vier Versuche der β-Pinen-Reaktionen mit einem Terpenumsatz von 500 ppbv in den Abbildungen 3.6a (OH-Reaktion) und 3.6b (NO₃-Reaktion) gezeigt.

Hierin zeigt besonders das untere Bild der beiden NO₃-Experimente die eindeutige Unabhängigkeit vom vorherrschenden Wasserdampf-mischungsverhältnis an. Die beobachteten Partikelgrößenverteilungen sind identisch. Ein ähnliches Bild ergibt sich für die OH-Reaktion, obwohl hier eine optisch leichte Modifikation der gemessenen Verteilungen auftritt. Im Rahmen der Messungenauigkeit ist jedoch keine signifikante Abweichung erkennbar. Diese Modifikation könnte u.U. durch die eingesetzte Photolyseleuchte hervorgerufen sein, die eine parallel stattfindende Photonukleation hervorruft. Allerdings ist die hier eingesetzte Xenon-Hochdrucklampe deutlich schwächer ($\lambda > 300$ nm), als die zur Ozonproduktion eingesetzte Niederdruckquecksilberdampf-lampe ($185 \text{ nm} < \lambda < 579 \text{ nm}$). Diese Beobachtungen gelten dabei sowohl für die gezeigten β-Pinen- als auch für die α-Pinen-Reaktionen mit OH bzw. NO₃. Auch eine stichprobenartige Untersuchung des Wasserdampfeinflusses bei der niedrigeren Umsatzrate von 50 ppbv brachte keine neuen Erkenntnisse, da sich ebensowenig Partikel ausserhalb der geringen Wasserphotonukleation bildeten, wie bei den trockenen Experimenten. Jedoch ist der Fehlerbereich durch die geringe Zählrate des UCPC sehr hoch. Darüberhinaus zeigte sich insbesondere bei den niedrigen initialen Monoterpenkonzentrationen eine Übereinstimmung der Partikelkonzentrationsmesswerte in Gegenwart und Abwesenheit der Terpene. Die gemessenen Aerosolpartikel sind daher aller

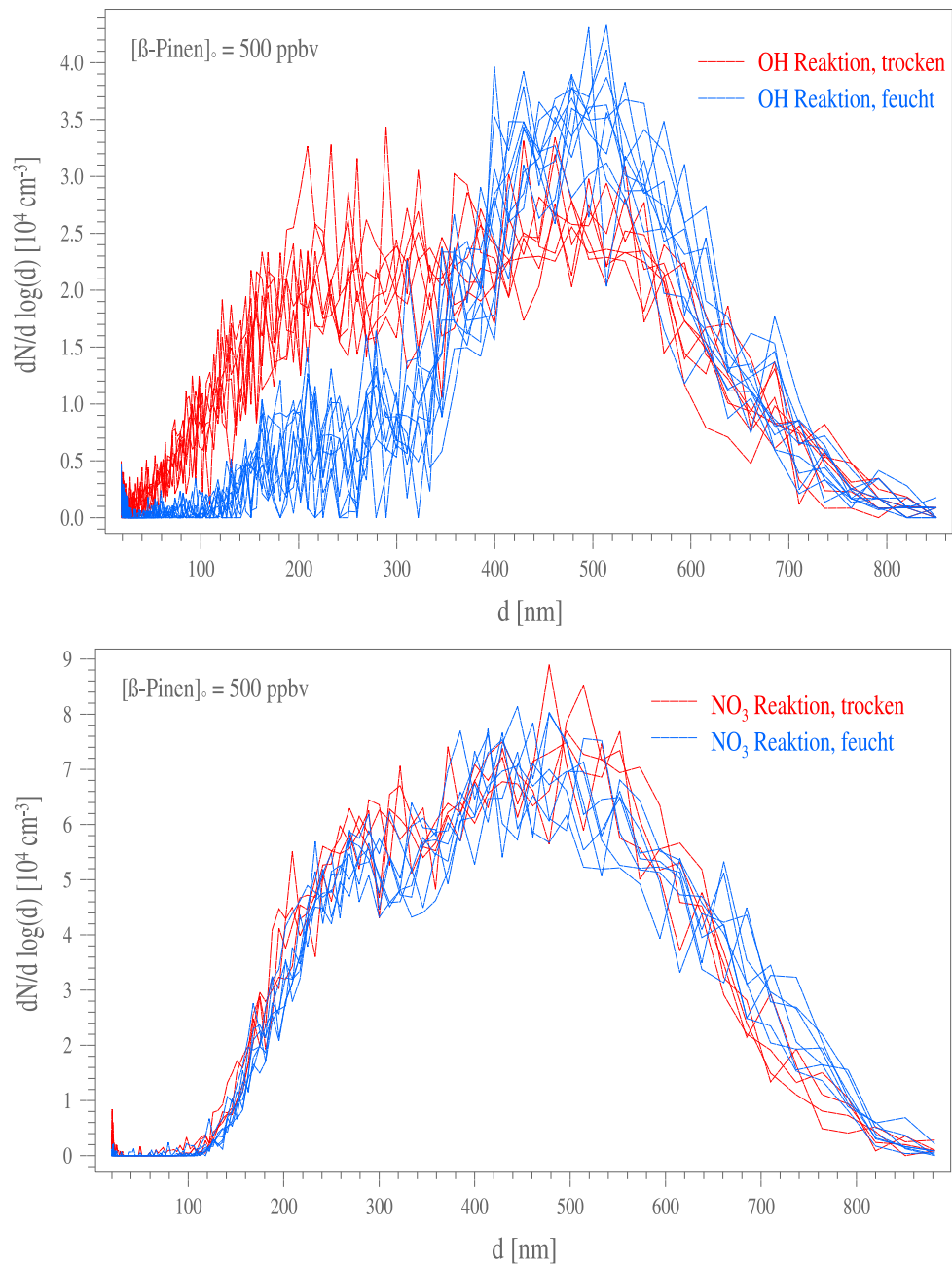


Abbildung 3.6: Gezeigt sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen während des 'trockenen' (rot) und des 'feuchten' (blau) β -Pinen-Experiments mit OH-Radikalen (oberes Bild) und mit NO_3 -Radikalen (unteres Bild). Insbesondere die untere Abbildung zeigt keine messbaren Differenzen zwischen beiden Feuchtebedingungen.

Voraussicht nach durch die Photonukleation erzeugt worden. Die Messergebnisse zeigen damit die Unabhängigkeit der beiden Reaktionsmechanismen von OH und NO₃ im Hinblick auf die Bildung von nukleierenden Substanzen vom Wasserdampfgehalt.

So lassen sich die Beobachtungen mit bekannten Produkten, wie z.B. den Dicarbonsäuren, und ihren vermuteten Bildungswegen in beiden Reaktionen erklären, da hier Wasser keine Möglichkeit besitzt in den Mechanismus einzugreifen. Dazu bräuchte es innerhalb des Bildungsweges einer nukleierenden Substanz ein Biradikal, das hinreichend schnell mit Wasserdampf reagieren kann. Nimmt man die während der Oxidationsreaktion gebildeten Dicarbonsäuren, und damit speziell für die Pinene die Pinsäure wegen ihres angenommenen geringen Dampfdrucks von $6.8 \cdot 10^{-5}$ hPa [122] bis $7.5 \cdot 10^{-8}$ hPa [68], als nukleierende Substanzen an, so sind die erhaltenen Beobachtungen durch den bisher angenommenen Reaktionsmechanismus erklärbar.

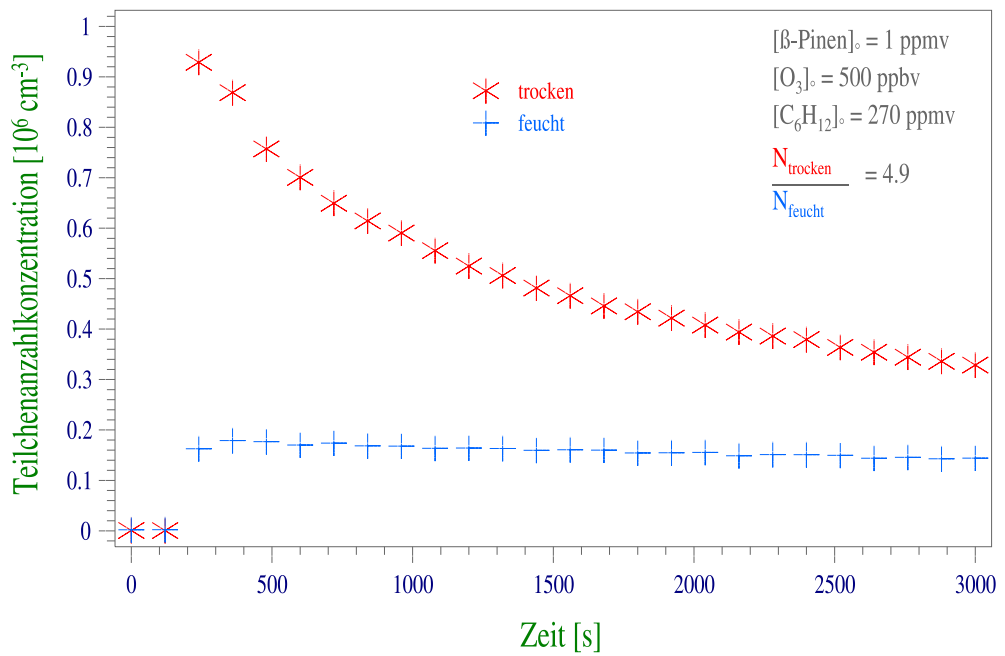
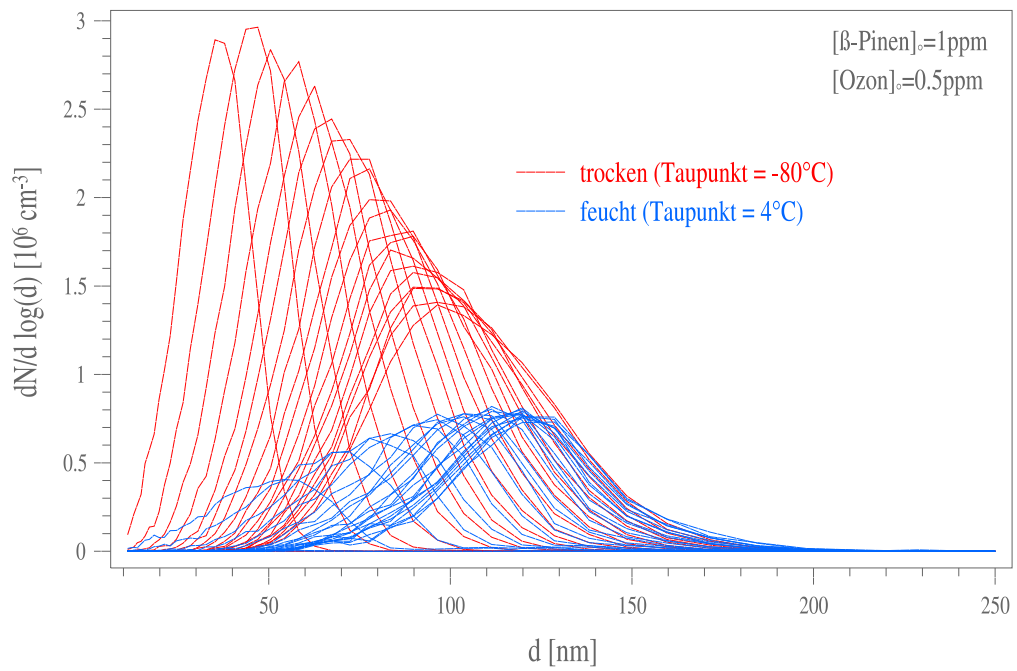
So beschrieben z.B. Larsen et al. [73] die Bildung der Pinsäure während der OH-Reaktion mit β -Pinen durch ein Schema, bei dem nach dem ersten Angriff von OH auf z.B. das β -Pinen-Molekül das Nopinon mit einer Ausbeute von 25 mol% gebildet wird. Dieses wird dann in einer Sekundärreaktion mit OH weiteren Reaktionen mit molekularem Sauerstoff sowie NO, HO₂ und RO₂ zu einem Peroxiradikal umgewandelt wird. Dieses wiederum formt durch eine intramolekulare Umlagerung nach Bayer-Villiger (siehe auch den Reaktionsmechanismus zur Pinsäurebildung von Koch *et al.* während der Ozon-Reaktion in Abschnitt 1.6) die Dicarbonsäure mit einer Ausbeute von 0.19 mol% (z.B. Tabelle 1.5). Wasser hat, wie erwähnt, hierbei keine Gelegenheit signifikant in den Bildungsmechanismus der Pinsäure einzugreifen, da es kein Radikal ist und seine Reaktion daher viel zu langsam im Vergleich mit den vorhandenen Radikalreaktionen verläuft.

Eine Produktgruppe, die einen niedrigeren Dampfdruck als die Dicarbonsäuren besitzt, wurde zudem in den beiden Reaktionstypen bislang nicht detektiert.

3.2.2 O₃-Reaktion

Untersucht man dagegen den Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelbildung während der Ozon-Reaktion, so ist hier sehr wohl ein Effekt auf die Nukleation beobachtbar. Dieser wird im folgenden kurz geschildert und im nächsten Abschnitt zur Identifizierung der nukleierenden Substanzen in der Ozonolyse verwendet. Begonnen wird dazu mit den β -Pinen-Experimenten, bevor die Ergebnisse der α -Pinen-Versuche im weiteren Zusammenhang dargestellt werden.

Die Partikelgrößenverteilungen und die korrespondierenden Anzahl- und Vo-



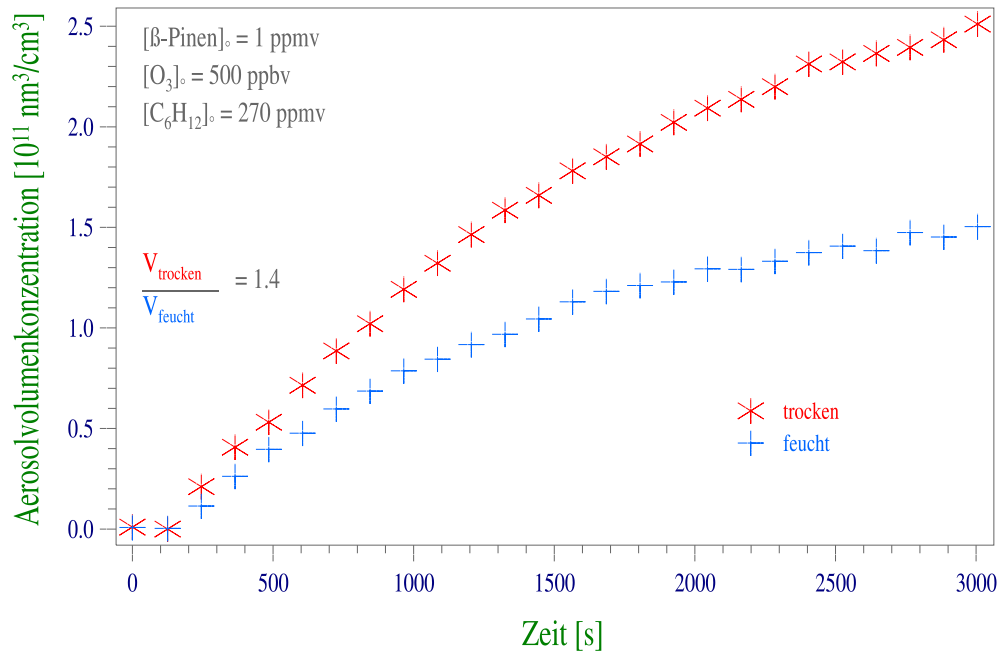


Abbildung 3.7: Aufgetragen sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen (a), die korrespondierenden Anzahlkonzentrationen (b) und die Aerosolvolumenkonzentrationen (c) während zwei β -Pinen-Ozonolysen mit unterschiedlichem Wasserdampfmischungsverhältnis. Rot dargestellt ist der trockene ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 3 \text{ ppmv}$), blau dargestellt ist der feuchte Versuch ($[\text{H}_2\text{O}] \approx 8300 \text{ ppmv}$), durchgeführt im Kugelreaktor.

lumenkonzentrationsverläufe für die Reaktion von 500 ppbv β -Pinen und 1 ppmv Ozon im Kugelreaktor sind in der genannten Reihenfolge von oben nach unten in den Figuren 3.7a-c aufgetragen. Schon bei Betrachtung der Partikelgrößenverteilung ist ein deutlicher Unterschied zwischen dem trockenen Experiment (rote Linien) und dem feuchten Experiment (blaue Linien) erkennbar. Die beobachteten Partikelgrößenverteilungen des feuchten Experimentes liegen alle um größere mittlere Durchmesser als die des trockenen Versuchs zentriert. Zum Ende des Versuchs nach 50 min befindet sich das Maximum der Größenverteilung des feuchten Versuchs bei einem mittleren Durchmesser von ca. 125 nm und das des trockenen Versuchs bei ca. 95 nm. Auch ist die Anzahldichte der Partikelgrößenverteilungen des trockenen Experiments deutlich höher als die des feuchten Versuchs. Dies ist auch in der Teilchenanzahlkonzentration N nach Integration über den gesamten Messbereich in Bild b zu sehen. Man erkennt hier zudem aus dem zeitlichen Verlauf der Anzahlkonzentration N , dass im feuchten Versuch eine spätere Nuklea-

tion zu beobachten ist, die schwächer als die im trockenen Versuch erhaltene ist. Das gebildete Aerosolvolumen in Figur 3.7c ist ebenso durch den Wasserdampf reduziert. Allerdings ist die Abnahme um einen Faktor von $\frac{V_{trocken}}{V_{feucht}} = 1.6 \pm 0.1$ bei weitem nicht so groß wie die der Anzahlkonzentration, die im feuchten Versuch um einen Faktor von $\frac{N_{trocken}}{N_{feucht}} = 4.9 \pm 0.4$ (siehe auch Tabelle 4.1) verringert ist.

Einen detaillierteren Einblick in die Vorgänge der ersten Reaktionssekunden und insbesondere die Verschiebung des Nukleationsstarts während der β -Pinen-Ozonolyse unter feuchten Bedingungen wurde mit Hilfe des Flussreaktors gewonnen. Beispielhaft ist im Zusammenhang mit dem Einfluss von H_2O auf den Nukleationsverlauf eine Sequenz von drei ausgewählten Beobachtungszeiten (13, 21 und 31 s) dargestellt, die die unterschiedlichen Phasen während der Partikelbildung zeigt (Abb. 3.8).

Man sieht im ersten Bild der Abbildung 3.8 den Beginn der Nukleation im trockenen Experiment (rote Linie) zur Reaktionszeit 13 s. Im feuchten Experiment (blaue Linie) ist dagegen noch keine Partikelbildung beobachtbar. Diese beginnt, für das SMPS messbar, erst 8 s später. Im trockenen Experiment hingegen setzt bereits die Volumenbildung durch Kondensation ein. Die Verteilung ist aus diesem Grund und wegen des Koagulationsprozesses zu größeren Durchmessern (Maximum: $d = 25$ nm) verschoben. Dabei ist die Anzahldichteverteilung insgesamt deutlich höher als die des feuchten Versuches.

Im letzten Bild 3.8c der Sequenz zum Zeitpunkt 31 s hat der Volumenbildungsprozess auch im feuchten Experiment eingesetzt, während die Partikelneubildung in beiden Experimenten bezüglich der Anzahl bereits abgeschlossen ist. Die Größenverteilung des feuchten Versuchs hat nun denselben mittleren Durchmesser wie diejenige der Reaktion unter trockenen Bedingungen. Sie hat sie 'eingeholt'. Dies lässt sich wie folgt erklären: Durch die geringere Reduktion von halbflüchtigen Substanzen im Vergleich zur Reduzierung der schwerflüchtigen Produkte stehen weniger Partikel pro kondensierbarer Menge halbflüchtiger Substanzen zur Verfügung. Demnach muss mehr halbflüchtiges Material auf einem Aerosolpartikel kondensieren und es wächst im Vergleich mit dem trockenen Referenzversuch schneller und stärker an. Durch die Größe der gebildeten Partikel ist der Kelvineffekt (siehe Anhang A.1) auf den Kondensationsprozess spätestens zu Versuchsende vernachlässigbar klein, sodass kein zusätzlicher Volumenbeitrag verursacht durch die geringere Partikelkrümmung berücksichtigt werden muss. Die Reaktion mit Wasser führt demnach zu flüchtigeren Produkten und übt einen reduzierenden Einfluss auf die Partikelbildung während der Ozonolyse des *exozyklischen* β -Pinen aus. Anders sieht das bei den Versuchen mit dem *en-*

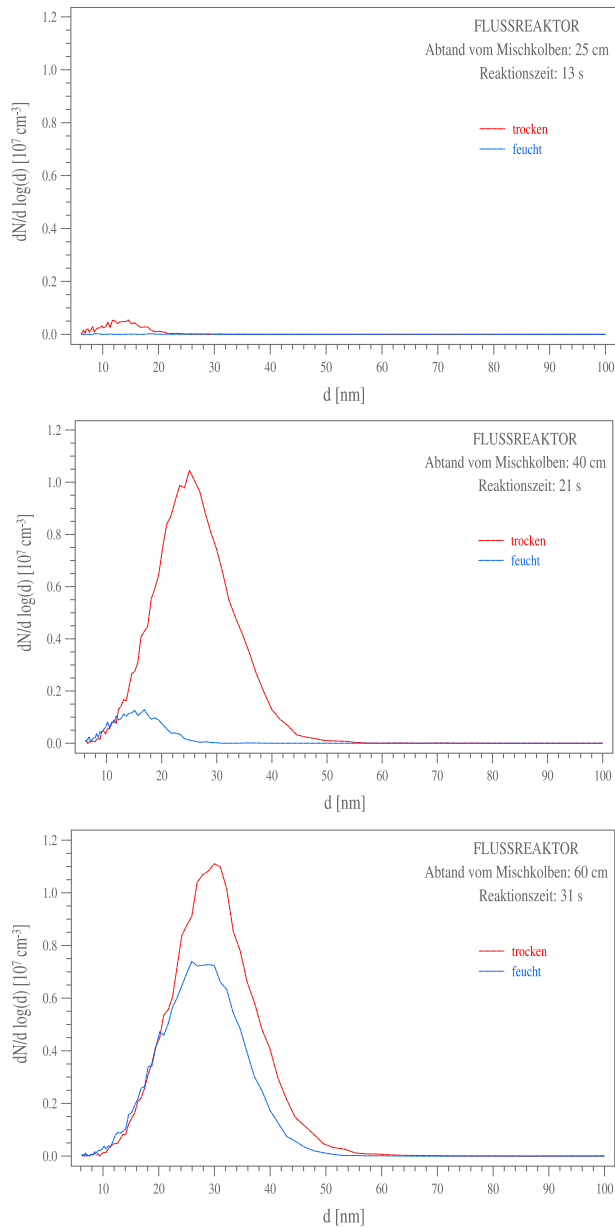


Abbildung 3.8: Dargestellt ist eine Zeitsequenz der Partikelgrößenverteilung während einer β -Pinen-Ozon-Reaktion im Flussreaktor zu den Reaktionszeitpunkten 13 s (oberes Bild), 21 s (mittleres Bild) und 31 s (unteres Bild) für zwei verschiedene Feuchten. Analog zur Abbildung 3.7 symbolisiert die Farbe rot den trockenen und die Farbe blau den feuchten Fall. Zu erwähnen ist, dass bei allen drei Abbildungen die Achseneinteilung identisch ist, um eine direkte Vergleichbarkeit herzustellen.

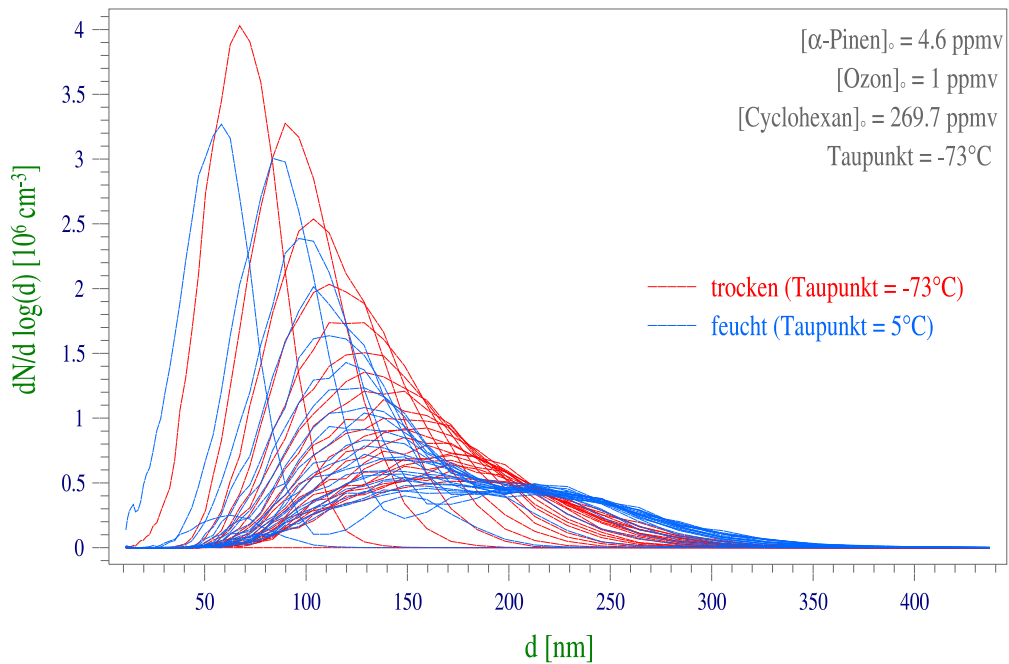


Abbildung 3.9: Gezeigt wird der vernachlässigbare Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelgrößenverteilung während der Ozonolyse von 1 ppmv α -Pinen. Rote Linien symbolisieren den trockenen, blaue Linien den feuchten Versuch.

dozyklischen α -Pinen (1 ppmv) und Ozon (4.6 ppmv) im kugelförmigen Reaktor aus (Abb. 3.9). Bei den initial hohen Mischungsverhältniswerten von α -Pinen und Ozon sind keine messbaren Unterschiede zwischen den beiden Experimenten in der Partikelgrößenverteilung zu erkennen.

Ein kleines lokales Maximum in der beobachteten Partikelverteilung des Versuchs unter feuchten Bedingungen resultiert aus der Photonukleation von Wassermolekülen während der Ozonproduktion. Dieses Phänomen resultiert, wie bereits während des zweiten Kapitels erwähnt, aus der Ionisierung von H_2O -Molekülen durch die Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe zu H_3O^+ -Ionen, die ihrerseits weitere H_2O -Moleküle anlagern und dadurch Molekülverbände ($H_3O^+(H_2O)_n$) bilden. Diese wachsen im Folgenden an und überschreiten dabei per Definition den unteren Aerosoldurchmesser von 2 nm. Dieser Bildungstyp ist hier bereits in der gemessenen Verteilung vor Reaktionsbeginn zu sehen. Aus diesem Grund wurde der Versuchsablauf in allen Folgeversuchen mit z.B. β -Pinen und weiteren Monoterpenen, wie im Kapitel 2 beschrieben, geändert. Die Partikel aus der Photonukleation wurden durch die Hintergrundmessung bestimmt und im folgenden Verlauf von den Messergebnissen subtrahiert. Ihr Beitrag war im Vergleich mit den während

der Reaktion gebildeten Partikeln allerdings gering ($\leq 1\%$). Man erkennt demnach einen Unterschied zwischen den beiden Strukturtypen *endo-* und *exozyklisch*.

*Besitzt nun die Nukleation während der **endozyklisch** ablaufenden Reaktion keine Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt oder ist die entscheidende Reaktion für das träge reagierende Wasser durch einen unterschiedlichen Verlauf im Vergleich zur **exozyklischen** Reaktion zu schnell ?*

Diese Frage wurde in Experimenten mit deutlich verringertem initialen Mischungsverhältnis von 50 ppbv des Monoterpens und 110 ppbv Ozon untersucht und beantwortet. Durch das verringerte Mischungsverhältnis findet die Reaktion von α -Pinen und Ozon etwa 800 mal langsamer statt. Dadurch werden die einzelnen Produkte langsamer und in einem niedrigeren Mischungsverhältnis gebildet, während das Wasser von Beginn des Versuchs an mit der gleichen, maximalen Konzentration wie im Experiment mit hohen Initialmischungsverhältnissen präsent ist. In einer Konkurrenzreaktion mit einem Reaktionszwischenprodukt wird dadurch der Anteil der Wasserdampfreaktion größer.

Betrachtet man nun den in Abbildung 3.10 dargestellten Anzahlkonzentrationsverlauf der Experimente mit niedriger Anfangskonzentration und unterschiedlicher Feuchte, so ist hier ein ähnlich reduzierender Effekt wie bei den exozyklischen Reaktionen mit einer Umsatzrate von 500 ppbv zu beobachten. Allerdings steigt das gebildete Aerosolvolumen mit zunehmender Feuchte an. Die großen Fehlerbalken stammen dabei von der reduzierten Sammelstatistik, da das *endozyklische* α -Pinen wie im Kapitel 1 'Grundlagen' in der Abbildung 1.6 angedeutet, deutlich weniger Partikel als beispielweise das *exozyklische* β -Pinen mit Ozon bei 50 ppbv bildet. Eine längere Sammelzeit hätte allerdings die Zeitauflösung verschlechtert und dadurch die Ergebnisse in dieser Hinsicht unsicherer gemacht.

Die Antwort zu der oben gestellten Frage lautet demnach: *Der Mechanismus zur Bildung von nukleierenden Substanzen ist bei **endozyklischen** Reaktionen bezüglich Wasserdampf weniger sensibel, da die entscheidende Reaktion eines Zwischenprodukts schneller verläuft als die während der exozyklischen Monoterpenreaktion.*

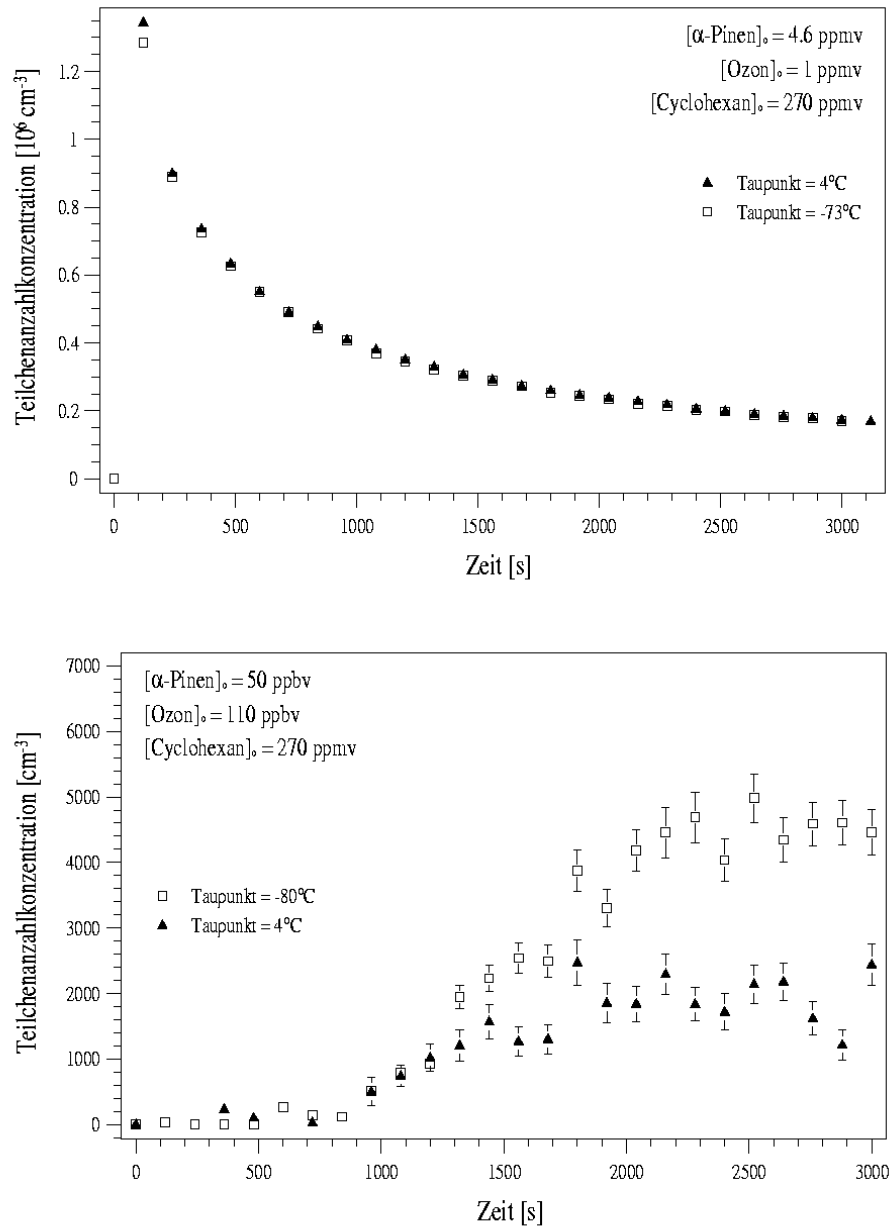


Abbildung 3.10: Gezeigt wird der Einfluss von Wasserdampf auf die gebildete Partikelanzahlkonzentration während der Ozonolyse von 1 ppmv (oberes Bild) und 50 ppbv (unteres Bild) α -Pinen. Die Kästchen symbolisieren den trockenen, die Dreiecke jeweils den feuchten Versuch. Das Experiment mit einem Umsatz von 1 ppmv α -Pinen ist dabei zu Vergleichszwecken dargestellt.

3.3 Experimentelle Artefakte der OH- bzw. der NO₃-Reaktion

Zum Abschluss der Nukleationspotentialuntersuchungen während der drei verschiedenen Reaktionen eines Monoterpens mit Ozon, OH und NO₃ soll nun, wie angekündigt, auf mögliche experimentelle Artefakte während der durchgeführten Experimente eingegangen werden. Wie bereits im ersten Kapitel erwähnt, können experimentelle Bedingungen zu unerwünschten Beiträgen sowohl hinsichtlich der Produktausbeuten als auch der Aerosol- ausbeute führen. Um verschiedene Literaturwerte vergleichen zu können und um die Bedeutung der Ergebnisse auf die Prozesse in der realen Atmosphäre abschätzen zu können, müssen diese Beiträge (experimentelle Artefakte) berücksichtigt werden. Dies ist jedoch in vergangenen Publikationen außer in der von Peeters *et al.* [95, 94] weder betrachtet noch erwähnt worden. Diese Artefakte sind namentlich

1. die Gegenwart hoher NO-Mischungsverhältnisse bei der OH-Reaktion,
2. der mögliche Aerosolvolumenbeitrag durch Aufkondensation der gebildeten HNO₃ auf die gebildeten Teilchen und
3. die Beiträge von Sekundärreaktion von auf der Reaktoroberfläche haftenden Primärprodukten.

Die Punkte werden im Folgenden einzeln diskutiert.

3.3.1 Artefakt durch hohe verwendete NO-Konzentrationen

So beeinflusst die Verwendung von hohen NO-Mischungsverhältnissen den Mechanismus der OH-Terpenreaktion und damit die Ausbeute und Bildung der einzelnen Produkte [94]. Peeters *et al.* [95] haben mittels ihrer theoretischen Betrachtung des α -Pinen-OH-Reaktionsmechanismus im Hinblick auf den Einfluss von NO gezeigt, dass konkurrierend zur Reaktion der gebildeten Zwischenprodukte mit molekularem Sauerstoff nun die Reaktion mit NO auftritt. Dies führt zur verstärkten Bildung von Nitraten, die einen abweichenden Sättigungsdampfdruck von den Produkten aufweisen, die verstärkt im Experiment ohne NO-Zugabe gebildet werden. Ebenso verändert sich nach ihren Ergebnissen für die α -Pinen-OH-Reaktion auch die Carbonylausbeute, indem das meist geformte Carbonyl Pinonaldehyd durch die Anwesenheit eines hohen NO-Mischungsverhältnisse um 40 % reduziert wird, während die Ausbeute von kleinen Carbonylen wie z.B. Azeton oder Formaldehyd um ca.

Tabelle 3.3: Dargestellt ist die unterschiedliche Produktausbeute der α -Pinen-OH-Reaktion bei erhöhtem NO-Mischungsverhältnis (Laborwerte) und unter atmosphärisch geringen NO-Mischungsverhältnissen nach Peeters *et al.* [95].

<i>Produkt</i>	<i>Laborwert in mol%</i>	<i>atmosphärischer Wert in mol%</i>
Pinonaldehyd	35.7	59.5
Azeton	17.6	11.6
HCHO	18.7	12.5
weitere Carbonyle	25.8	16.3
organische Nitrate	19.8	13.9
CO ₂	30	8
HCOOH	9.2	-
CH ₃ COOH	8	-

50 % zunimmt. Dies ist beispielhaft in Tabelle 3.3 dargestellt.

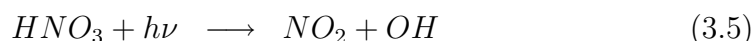
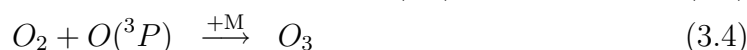
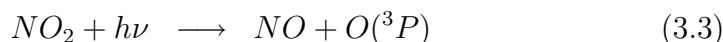
Zudem bildet sich nach ihren Berechnungen unter Laborbedingungen neu HCOOH und CH₃COOH. Inwieweit sich die neu gebildete Ameisen- und Essigsäure an der Partikelbildung beteiligen bzw. diese beeinflussen, ist unklar, jedoch fehlt eine direkte Möglichkeit zum Eingriff in den Reaktionsmechanismus. Allerdings besteht die Möglichkeit, dass diese Säuren bei ausreichender Produktion auf gebildetes Aerosol aufkondensieren, welches eine Volumensvergrößerung verursachen würde.

Um diesen Artefakt auszuschließen, müssten die OH-Radikale durch die Photolyse von H₂O₂ erzeugt werden und gleichzeitig dürften die Reaktionskammerwände nicht durch vorangegangene Experimente verunreinigt sein.



Dies ist im vorliegenden kugelförmigen Reaktor wegen der Stärke der eingesetzten Xenonbogenlampe, dem eingebauten Interferenzfilter und der Glaswand des Reaktors nicht möglich. Die Photolyse wäre so langsam, dass eine kontinuierliche Verfolgung der Reaktion aufgrund des Sammelflusses und des Reaktorvolumens nicht stattfinden könnte. Allerdings deuten die Ergebnisse der ersten OSOA-Messkampagne ('Origin of Secondary Organic Aerosol', Projekt der Europäischen Kommission) im Europäischen PHOtoREaktor (EUPHORE) in Valencia (Spanien) während dieser Arbeit daraufhin, dass die Photolyse von H₂O₂ und die anschließende OH-Reaktion mit 100 ppbv α -Pinen zwar mehr Partikel als die OH-Reaktion in Gegenwart von NO (Pho-

tolyse von HONO) bildete, allerdings sorgten die auf der Teflonoberfläche des Reaktors haftenden NO_x (NO + NO₂)- bzw. HNO₃-Reaktionsrückstände für einen parallelen, starken Anstieg des Ozonmischungsverhältnisses im Reaktor nach dem unten aufgeführten Schema (z.B. in Jacob [53]):



Das zur Bildung benötigte HO₂-Radikal wird dabei während der Oxidation des anwesenden Kohlenwasserstoffs gebildet. Die vermehrte Partikelbildung kann demnach auch durch die beteiligte Ozonreaktion erklärt werden. Im allgemeinen bestätigten sich die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Volumenbildungspotentials der α -Pinen-Oxidation während der erwähnten Messkampagne, auf die im weiteren jedoch nicht eingegangen werden soll. Dies würde ansonsten den Rahmen dieser Arbeit sprengen.

Abschließend ist zu diesem Artefakt zu sagen, dass die hohe NO-Konzentration zwar das Produktspektrum insbesondere im Carbonyl- und Säurebereich modifiziert, dennoch dürfte eine bemerkbare Unterschätzung der homogenen Nukleation insbesondere im Hinblick auf die reale Atmosphäre nicht erfolgt sein. Die gebildeten Säuren (HCOOH und CH₃COOH) in Ausbeuten um 5-10 mol% könnten allerdings zu einer Überschätzung der Aerosolvolumenbildung durch Aufkondensation geführt haben. Dies wäre nur durch eine chemische Analyse des untersuchten Aerosols zu beantworten, die mit der hier verwendeten Messmethode allerdings nicht durchgeführt werden konnte.

3.3.2 Artefakt durch Aufkondensation von HNO₃

Während der NO₃-Reaktion wird, wie im Kapitel 2 dargestellt, HNO₃ durch die Reaktion von N₂O₅ mit Wasser gebildet. Dieser Effekt wird in Gegenwart eines höheren Wasserdampfmischungsverhältnisses verstärkt. So war während der Betrachtung des Wasserdampfeinflusses auf die gebildete Partikelgrößenverteilung während der NO₃-Reaktion (Abbildung 3.6 in Abschnitt 3.2.1) ein erhöhtes Mischungsverhältnis von Salpetersäure in der Gasphase in den FTIR-Spektren zu sehen. Dennoch ergab sich gleichzeitig kein messbarer und damit nennenswerter Beitrag dieses möglichen Artefakts auf die dargestellten Aerosolmessergebnisse (siehe Abbildung 3.6). Schlussendlich stellt jedoch einzig eine chemische Analyse des gebildeten Aerosols den direkten Beweis dar, inwieweit sich HNO₃ an der Aerosolbildung beteiligt.

3.3.3 Artefakt durch Sekundärreaktionen von primären Produkten

Als letzter der drei genannten möglichen experimentellen Artefakte hatte der im Folgenden diskutierte Effekt im Gegensatz zu den beiden anderen, oben dargestellten, Artefakten anfangs einen sehr großen Einfluss auf die Messergebnisse. So konnte man z.B. in einem NO₃-Experiment mit einer Umsatzrate von 50 ppbv β -Pinen eine nahezu 'beliebige' Partikelausbeute erzielen, wenn man vorher nur ein bzw. mehrere Experimente mit einer Umsatzrate von z.B. 500 ppbv durchgeführt hatte. Beispielsweise war die Anzahlkonzentration des 50 ppbv-Experimentes einmal 50 mal höher als die des 500 ppbv Experimentes! Auch das gebildete Aerosolvolumen war im 50 ppbv Versuch höher als das während des 500 ppbv Experiments. Dieser 'Gedächtnis'-Effekt (*engl.* 'memory'-Effekt) wurde im Folgenden mit zwei Experimenten im Flussreaktor genauer untersucht:

- (i) β -Pinen-Reaktionsexperiment mit Ozon (Abbildung 3.11) und
- (ii) β -Pinen-Reaktionsexperiment mit NO₃ (Abbildung 3.12).

Während der Versuche, die beide mit ähnlichem Ablauf durchgeführt wurden, wurde der Abstand des Auslasses zum Mischkolben und damit die Reaktionszeit konstant gehalten. Unter der Annahme eines Gleichgewichtes (*engl.* *steady-state*) im Flussreaktor wäre demzufolge immer dasselbe Ergebnis zu beobachten. Innerhalb der Versuche wurde bei konstantem Fluss des Oxidanten (Ozon bzw. NO₃) folgende Bedingungen eingestellt (Tabelle 3.4): Der Begriff 'Zeitintervall' bezeichnet in diesem Zusammenhang den Beobachtungszeitraum an einem Reaktionszeitpunkt.

Tabelle 3.4: Liste der eingestellten Bedingungen für die Artefaktexperimente im Flussreaktor.

Zeitintervall- nummer	eingestellte Bedingungen	Zeitspanne Ozonreaktion	Zeitspanne NO ₃ -Reaktion
1	Terpenfluss an, trocken	0-950 s	0-750 s
2	Terpenfluss aus, trocken	950-2150 s	750- 2000 s
3	Terpenfluss an, trocken	2150-3700 s	2000-3150 s
4	Terpenfluss an, feucht	3700-5800 s	3150-4100 s
5	Terpenfluss an, trocken	5800-6400 s	4100-5100 s

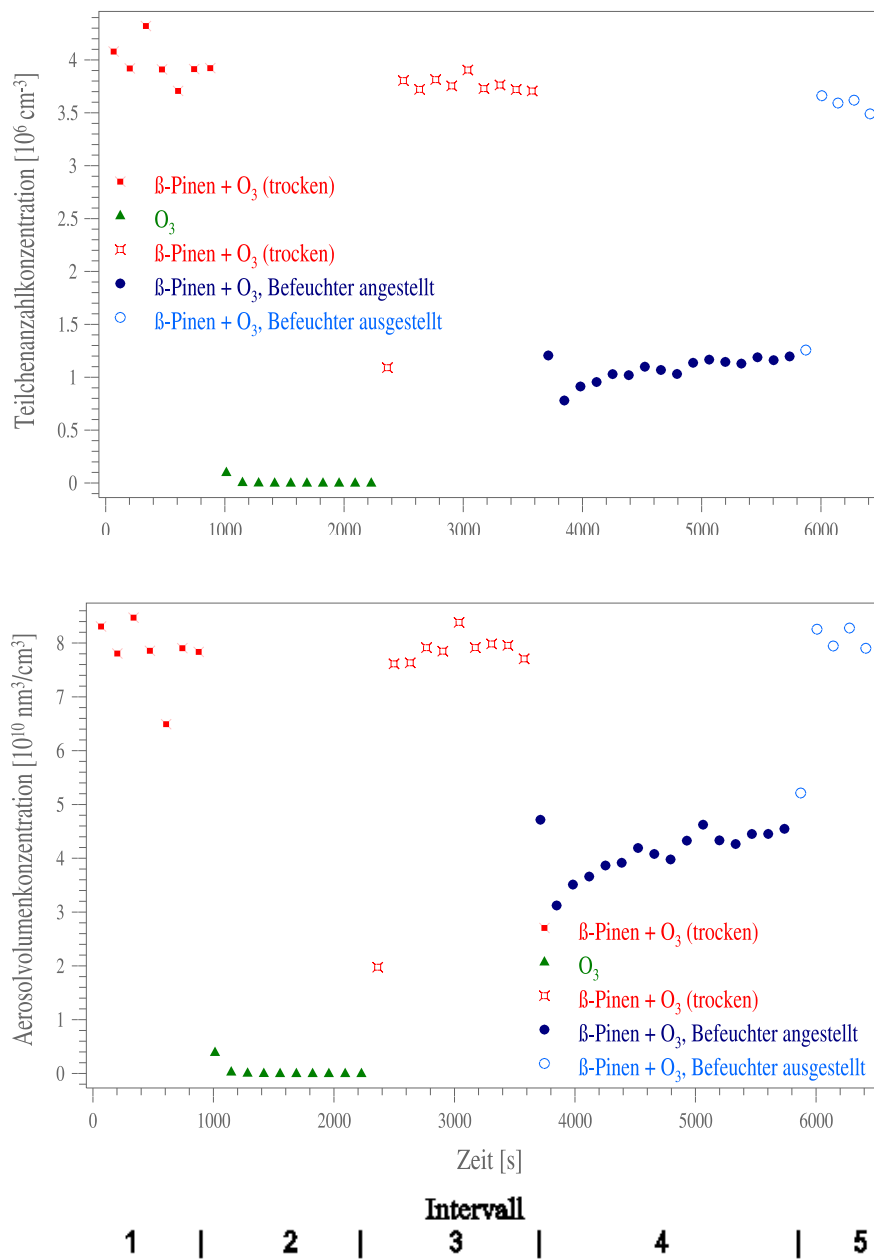


Abbildung 3.11: Gezeigt sind die Teilchenanzahlkonzentration (oberes Bild) und die Aerosolvolumenkonzentration (unteres Bild) während eines β -Pinen-Ozon-Experimentes kontinuierlich gemessen am unveränderten Ort im Flussreaktor. Dabei wurden die experimentellen Bedingungen in jedem Zeitintervall variiert: der Monoterpenfluss war angestellt im Intervall 1, 3, 4 und 5 bzw. abgestellt im Intervall 2. Die Feuchte wurde in Intervall 4 erhöht.

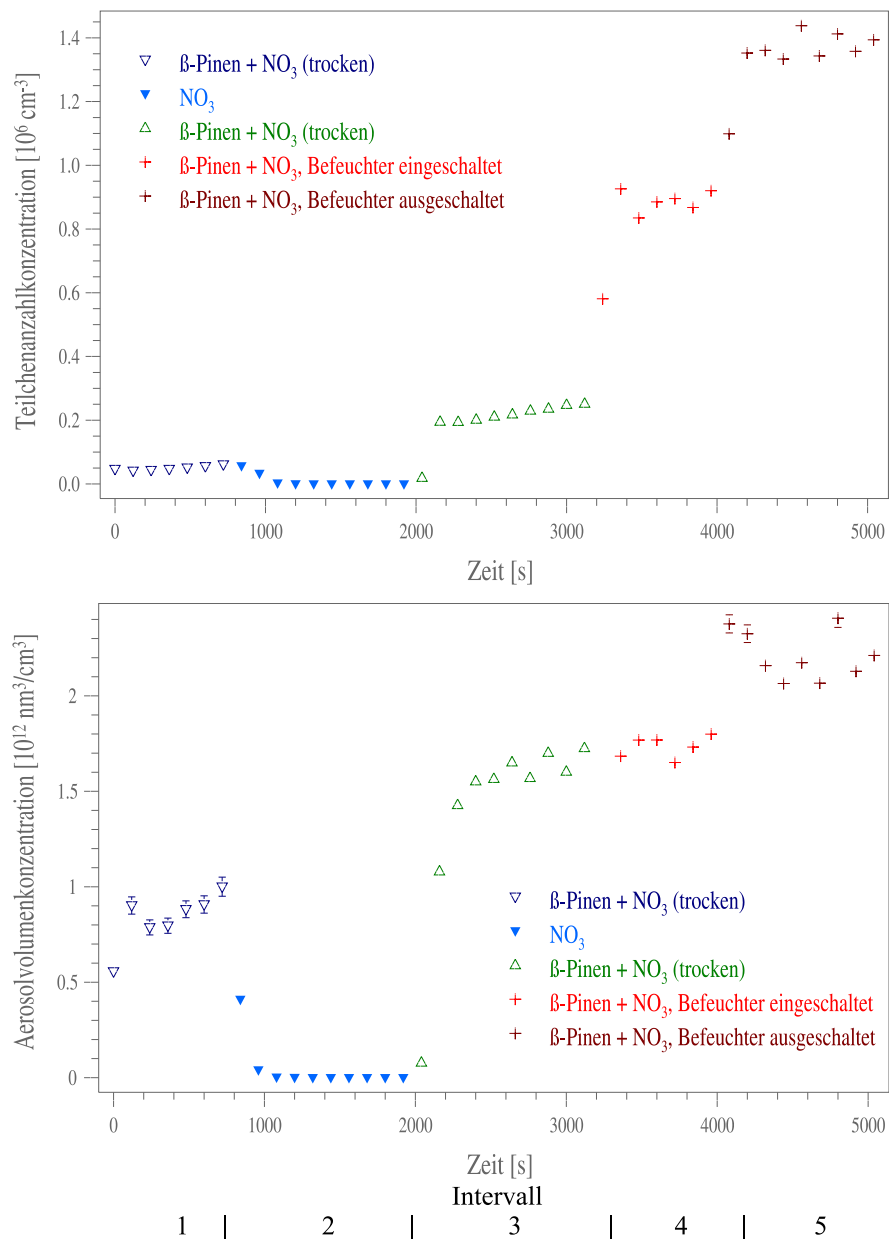


Abbildung 3.12: Dargestellt sind die Teilchenanzahl- (oberes Bild) und die Volumenkonzentrationen (unteres Bild) während eines β -Pinen- NO_3 -Flussreaktorexperimentes unter identischen Bedingungen und Abläufen wie im Ozonversuch, dargestellt in Abbildung 3.11. Allerdings ist hier ein 'memory'-Effekt bei den Messungen beobachtbar.

Man erkennt nun in Abbildung 3.11 sowohl für die Partikelkonzentration N als auch für die Aerosolvolumenkonzentration V stabile Werte nach dem Anstellen des Terpenflusses. Beim Abstellen des Monoterpenflusses (Zeitintervall 2) fällt die Partikelanzahlkonzentration sowie die Volumenkonzentration im Ozonolyse-Experiment sofort auf nahezu die Basislinie ab. Die Werte erreichen die Hintergrundkonzentrationen und steigen bei erneutem Anstellen des Terpenflusses (Intervall 3), wie erwartet, direkt auf den Wert des ersten Zeitintervalls an. Mit Erhöhung des Wasserdampfkonzentrationsmischungsverhältnisses (Zeitintervall 4), die zunächst über den eingestellten Wert hinaus ansteigt, sich aber dann auf einen Gleichgewichtswert einstellt, sinken sowohl N als auch V ab. Dies ist nach den bereits gezeigten Ergebnissen zu erwarten. Aufgrund der längeren Konditionierung des Reaktors in Bezug auf die eingestellte Feuchte, ist in Bild 3.11 noch der Weg zum steady-state teilweise mitverfolgt worden. Die Werte von N und V erholen sich jedoch augenblicklich, als der Feuchtefluss abgestellt wird (Zeitintervall 5) und stattdessen trockene synthetische Luft als Badgas in den Reaktor geleitet wird. Zusammenfassend lässt sich hier sagen, dass im Reaktor während der Ozonreaktion ein stabiler Zustand herrscht, der eine detaillierte Beobachtung des Zeitverlaufs gestattet.

Im Gegensatz dazu sind in Abbildung 3.12 deutliche Unterschiede erkennbar. Die Beobachtungen des unter identischen Bedingungen durchgeführten NO₃-Versuchs weisen zunächst eine sehr geringe Partikelanzahl- und Volumenkonzentration auf, die allerdings beide kontinuierlich mit der Beobachtungszeit ansteigen. Darüberhinaus ist Folgendes zu bemerken: Nach Abstellen des Monoterpenflusses in Intervall 2 erreichen sowohl N als auch V nur äußerst langsam die Hintergrundwerte. Trotz fehlender Ausgangssubstanz (Monoterpen) bilden sich weiter Partikel. Dagegen steigen N und V beim erneuten Anschalten des Monoterpenflusses unmittelbar auf die Werte am Ende von Zeitintervall 1 und weiter an. Nun erfolgt die Wasserdampferhöhung (Intervall 4) und der Anstieg nimmt deutlich zu. Dies würde zunächst auf einen Effekt von Wasserdampf schließen lassen. Allerdings verstärkt sich der Effekt noch mit Abschalten des Wasserdampfes. Dieser Effekt ist nach den bereits gezeigten Ergebnissen zum Wasserdampfeinfluss auf die Partikelbildung während der NO₃-Reaktion mit β -Pinen nicht durch Auswirkungen des Wassers auf den Reaktionsmechanismus zu erklären.

Über die Ursache dieses 'memory'-Effektes kann daher nur spekuliert werden: HNO₃ ist daran höchstwahrscheinlich mitbeteiligt (HNO₃-H₂O-System), da die Zugabe von Wasserdampf im Flussreaktor zu einem deutlichen Partikelanzahlanstieg geführt hat. Jedoch muss es eine weitere, aus der Reaktion entstehende Verbindungsklasse geben, die diesen Effekt entscheidend steuert. Ansonsten wäre der Effekt in Intervall 2 ohne Terpenzugabe ebenso stark wie

vorher und würde zudem in Zeitintervall 5 wieder abnehmen. Vielmehr muss es sich hier um primäre Produkte handeln, die auf der Reaktoroberfläche als Diffusionsverluste haften geblieben sind, und im folgenden zurück in die Gasphase gelangen, durch NO_3 weiter oxidiert werden (z.B. Carbonyle + $NO_3 \rightarrow$ Nitrate) und dort mit HNO_3 und Wasserdampf neue schwerflüchtige Konglomerate bilden, die dann eine Partikelbildung auslösen.

Studien von Hallquist *et al.* [45] allerdings fanden bei ihren Reaktionen von Nopinon, als Hauptprodukt gebildet in der β -Pinen- NO_3 -Reaktion, und Caronaldehyd, als Hauptprodukt gebildet in der Δ^3 -Caren- NO_3 -Reaktion, bislang keine Hinweise auf Partikelbildung. Dies kann möglicherweise auf die fehlende Salpetersäure bzw. das fehlende Wasser in ihren Studien zurückzuführen sein.

Einen ähnlichen Effekt beobachteten Wängberg *et al.* [116] bei Versuchen mit β -Pinen und NO_3 in der EUPHORE-Reaktionskammer in Valencia (Spanien). Als probates Gegenmittel gaben sie am Ende jedes Versuchstages eine große Menge N_2O_5 in den Reaktor und spülten die Nacht über die Kammer mit synthetischer Luft. Dies reduzierte den Effekt deutlich. Erklärbar waren die Beobachtungen bisher aber dennoch nicht. Jedoch hatte man keine darüberhinausgehenden Erklärungen.

In Analogie zu Wängberg *et al.* wurde N_2O_5 vor dem Experiment in den kugelförmigen Reaktor gegeben, eine Stunde gewartet, erneut evakuiert und erst danach mit dem eigentlichen Experiment (trocken bzw. feucht) begonnen. Mit diesem Vorgehen waren alle Ergebnisse eindeutig reproduzierbar. Demnach müssen die Volumen- und die Anzahlkonzentrationswerte der Partikel im NO_3 - bzw. im OH-Experiment zu Beginn der Reaktion als die 'wahren' Werte angesehen werden, da die OH- bzw. die NO_3 -Mischungsverhältnisse innerhalb der vorliegenden Experimente die atmosphärischen Mischungsverhältnisse um Größenordnungen überstiegen und deswegen die atmosphärischen Reaktionen drastisch langsamer verlaufen. Aus diesem Grund ist diese Form der Partikelbildung unter atmosphärischen Bedingungen vernachlässigbar klein.

Als Fazit der dargestellten Oxidationsexperimente mit α - und β -Pinen im Kugelreaktor lässt sich jedoch sagen, dass die angegebenen Partikelanzahlkonzentrationen sowie die Aerosolvolumenkonzentrationen durch die Artefakte nur vereinzelt (NO-Artefakt) beeinflusst wurden. Die gezogenen generellen Schlüsse bezüglich des Bildungspotentials der einzelnen Reaktionen sind demnach ohne große Einschränkungen auf die Situation in der realen Atmosphäre anwendbar.

Kapitel 4

Partikelbildende Substanzen in der Reaktion von Ozon mit Monoterpenen

Mit dem im vorangegangenen Kapitel dargestellten reduzierenden Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelbildung während der Monoterpenozonolyse, existiert nun die Möglichkeit mittels der SMPS-Messungen über die Bestimmung der Partikelgrößenverteilungen während der Ozon-Reaktion eine Aussage über die nukleierenden Substanzen treffen zu können. Dies ist über eine direkte chemische Analyse aufgrund der zu geringen Masse der ultrafeinen Aerosolpartikel derzeit nicht möglich. Die durchgeführten Untersuchungen sollen im folgenden wegen der festgestellten Unterschiede der *endozyklisch*- und der *exozyklisch*-verlaufenden Reaktionen in zwei separaten Abschnitten dargestellt werden, die jedoch beide nach einem analogen Muster verlaufen.

Im Zentrum der Betrachtungen steht dabei das stabilisierte Criegee Intermediat (CI^{stab}). Dieses kann sowohl mit Wasser, Säuren, Alkoholen aber auch mit Carbonylen (Aldehyden bzw. Ketone) nach dem im Abschnitt 1.3.1 gezeigten Schema reagieren kann. Diese Stelle ist die einzige Möglichkeit für das reaktionsträge Wasser einen Einfluss auf den Reaktionsmechanismus innerhalb der Ozonolyse auszuüben, da der unimolekulare Zerfall zu einer ähnlichen Radikalchemie, wie z.B. für die Reaktion eines Monoterpens mit OH gezeigt, führt, welche das reaktionsträge Wasser nicht nennenswert beeinflussen kann. Daher werden im Folgenden die möglichen Reaktionspartner und die entstehenden Substanzen im Hinblick auf ihre Nukleationsfähigkeit untersucht. Dazu werden die interessierenden Substanzen in erhöhtem Mischungsverhältnis dem Reaktor parallel zu den Reaktanten – Monoterpen und Ozon – zugesetzt und die Aerosolbildung mit der des Referenzexperi-

ments verglichen, in dem keinerlei weitere Zugaben gemacht wurden. Das Referenzexperiment beschreibt in dieser Arbeit das Experiment bei einem Taupunkt von -80 °C in Gegenwart von 270 ppmv Cyclohexan.

4.1 Nukleierende Substanzen in exozyklischen Monoterpen-Ozonolysen

4.1.1 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Wasser

Der reduzierende Einfluss von Wasserdampf auf die Nukleation ist bereits im vorangegangenen Kapitel für die β -Pinen-Ozonolyse untersucht und diskutiert worden. Im Weiteren wurden Experimente unter identischen Bedingungen mit Ozon und dem ebenso *exozyklisch* strukturierten Sabinen durchgeführt. Die Beobachtungen zeigten wiederum einen drastisch reduzierenden Effekt von Wasser auf die Partikelbildung. Im Gegensatz zu β -Pinen (Reduzierung um 4.9) nahm die maximale Anzahlkonzentration N_{max} der Sabinen-Ozonolyse des feuchten im Vergleich zum trockenen Versuch um einen Faktor von 2.1 ± 0.1 ab. Die maximale Aerosolvolumenkonzentration V_{max} hingegen war im feuchten Versuch sogar um einen Faktor von 2.8 ± 0.2 kleiner als im trockenen Experiment (β -Pinen-Ozonolyse: Reduzierung um 1.6).

Der reduzierende Effekt von Wasserdampf auf die Partikelbildung ist demnach ein grundlegendes Phänomen der exozyklischen Monoterpen Ozonolyse, das wie erwähnt auf die Reaktion des stabilisierten CI (CI^{stab}) mit Wasser (siehe Reaktion ST1 in Abschnitt 1.3.1) zurückgeführt werden kann, da Wasser innerhalb des Reaktionsmechanismus lediglich mit diesem Biradikal nennenswert reagieren kann. Die Unterschiede in der Reduktion werden dabei ebenso durch die unterschiedlichen Verzweigungsverhältnisse (erster Aspekt) und die unterschiedlichen Stabilisierungsraten innerhalb des Reaktionsmechanismus und der daraus resultierenden CI_{stab} (zweiter Aspekt), wie auch durch die verschieden schnelle Reaktion der Terpene mit Ozon (dritter Aspekt) verursacht. Der erstere bzw. der zweite Aspekt beeinflussen dabei die Menge des vorhandenen CI^{stab} und dadurch die Menge an potentiellen Nukleationsvorläufersubstanzen. Dagegen wirkt sich der dritte Aspekt auf die Mischungsverhältnisse und damit den Konzentrationen der Konkurrenten zur Wasserdampfreaktion mit dem CI^{stab} aus.

Wie stark der Effekt von Wasserdampf auf die Partikelbildung während der exozyklischen Monoterpen-Ozon-Reaktion sein kann, wird bei den analog zu den bereits gezeigten α -Pinen-Experimenten bei niedrigen initialen Mi-

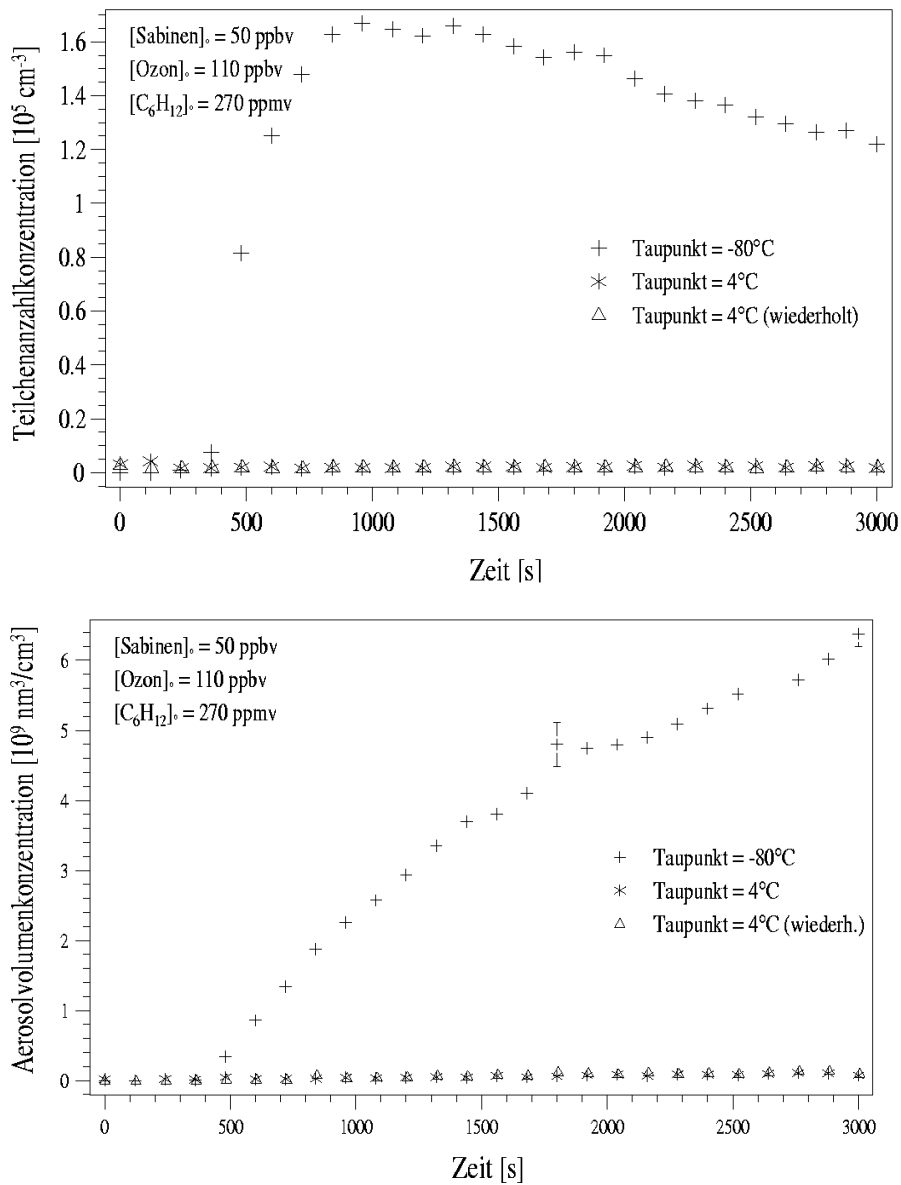


Abbildung 4.1: Gezeigt sind die bestimmte Anzahlkonzentration (oben) und die Aerosolvolumenkonzentration (unten) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für drei Sabinen-Ozon-Reaktionen mit 50 ppbv und 110 ppbv initialem Anfangsmischungsverhältnis. Dabei beschreibt der durch + dargestellte zeitliche Verlauf die Anzahl- bzw. Volumenkonzentration der Reaktion unter trockenen Bedingungen. * beschreibt den Konzentrationsverlauf der 'feuchten' Reaktion. Δ stellt die wiederholte feuchte Reaktionsmessung dar. Man sieht hier den unterdrückenden Effekt von Wasserdampf sowohl bei der Anzahl- wie auch bei der Volumenkonzentration.

schungsverhältnissen von 110 ppbv Ozon und 50 ppbv des *exozyklischen* Sabinen (siehe Schema 1.2) deutlich. Da die Partikelbildung während der β -Pinen-Reaktion durch die deutlich langsamere Reaktionsgeschwindigkeit (Tabelle 1.2) für den Beobachtungszeitraum mit dem SMPS im Ganzen schlechter beobachtbar ist, ist hier der Fall des Sabinen diskutiert. Von daher sind die Ergebnisse der Sabinen-Ozonolyse aussagekräftiger.

Vergleicht man die Ergebnisse des trockenen mit denen des feuchten Experimentes, so erkennt man in Abbildung 4.1, dass Wasserdampf sogar in der Lage ist, die Partikelneubildung nachweislich zu unterdrücken! Der ebenfalls dargestellte Kontrollversuch ('wiederholt', Δ) zeigte ausnahmslos übereinstimmende Resultate. Die Reaktion mit Wasserdampf ist nach den oben dargestellten Erkenntnissen nicht in der Lage eine partikelbildende Substanz zu bilden bzw. Hydroperoxide der Reaktion ST1 besitzen einen zu hohen Dampfdruck.

4.1.2 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Säuren

Die Reaktion des CI^{stab} mit einer Säure (Reaktion ST3 in Abschnitt 1.3.1) bildet ein Alkylhydroperoxycarboxylat (im Fall der Reaktion mit der Ameisensäure ein Formiat). Als exozyklische Modellreaktion wurde hier die β -Pinen-Ozonolyse verwendet, da sie erstens die langsamste Reaktion der untersuchten Ozonolysen ist und dadurch die zu beobachtenden Effekte am größten sind, und zweitens weil diese Reaktion im Vergleich zu anderen Monoterpenreaktionen bereits durch vorangegangene Arbeiten dieser Arbeitsgruppe wie z.B. der von Winterhalter *et al.* [120] in ihren Grundzügen charakterisiert ist.

In der Reaktion von β -Pinen mit Ozon bilden sich nun zahlreiche Dicarbonsäuren (z.B. Pinsäure, Abb. 1.8) und Monocarbonsäuren (z.B. Pinonsäure, Abb. 1.8) mit verschiedenen Kohlenstoffkettenlängen. Die am besten untersuchteste Monocarbonsäure ist die Ameisensäure (HCOOH) mit einer Ausbeute von 2 mol% unter trockenen Bedingungen. HCOOH selbst wird während der Ozonolyse des β -Pinen im Wesentlichen aus Folgereaktionen des $\text{C}_1\text{-CI}^{\text{stab}}$ (CH_2OO) gebildet und ist von daher ein Hauptprodukt. Sie wird zeitlich gesehen am schnellsten von allen Säuren in der Reaktion gebildet und ist, im Gegensatz zu den später gebildeten Säuren, deswegen in der Lage, nennenswert mit dem CI^{stab} zu reagieren. Von daher wird sie hier als Beispielsubstanz für die Säuren verwendet, um den Einfluss von Säuren auf die Partikelbildung zu untersuchen. Zudem ist die Ameisensäure sehr flüchtig und besitzt, wie auch die übrigen Säuren, eine hohe relative Reaktionskon-

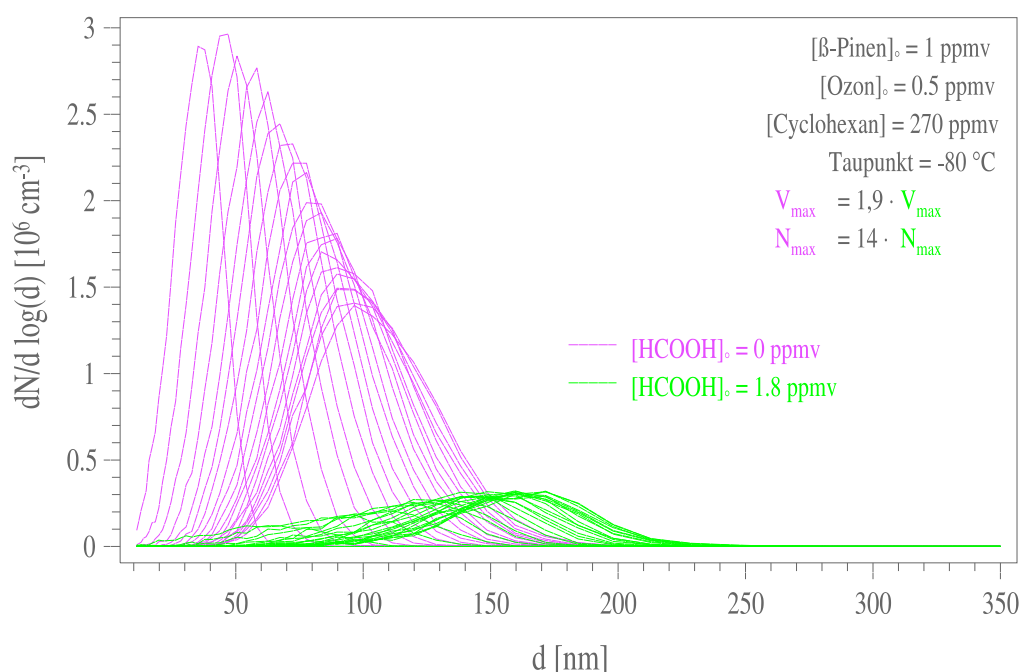


Abbildung 4.2: Dargestellt sind hier zwei Experimente: In lila gezeichnet sind dabei die Partikelgrößenverteilungen des Referenzexperimentes mit β -Pinen und Ozon, in grün die Verteilungen des Experiments mit zusätzlich zugegebener HCOOH. Der reduzierende Effekt ist noch viel deutlicher zu beobachten als bei der erhöhten Wasserzugabe (Abb. 3.7).

stante mit dem stabilisierten CI (Tabelle 1.3).

Dazu wurde ein weiteres Experiment mit β -Pinen (500 ppbv) und Ozon (1 ppmv) in Gegenwart von 1.8 ppmv HCOOH und Cyclohexan (C_6H_{12}) zum OH-Radikalabfang durchgeführt. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen sind zusammen mit denen des Referenzexperimentes ohne HCOOH-Zugabe in Abbildung 4.2 dargestellt.

Die Grafik zeigt, dass ein erhöhtes Mischungsverhältnis der Ameisensäure einen eindeutig abschwächenden Einfluss auf die Nukleation ausübt.

Die beobachteten Partikelgrößenverteilungen des HCOOH-Versuches dabei sind noch flacher – Anzahldichte ist geringer – und bei größeren Durchmessern positioniert als die während des feuchten Versuches. Nicht dargestellt ist die Reduktion der maximal bestimmten Partikelanzahl um einen Faktor von 14 (ca. dreimal höher als bei Wasserzugabe) und der maximal gebildeten Aerosolvolumenkonzentration um 1.9 (ca. 20 % höher als bei Wasserzugabe). Dieser verstärkte, reduzierende Effekte von HCOOH im Vergleich zum Effekt von Wasserdampf lässt einzig den Schluss zu, dass Ameisensäure als

Hauptprodukt der Reaktion nicht an der Bildung neuer Partikel im ultrafeinen Bereich beteiligt ist. Auch die Reaktion des CI^{stab} mit längerkettigen Carbonsäuren, wie z.B. die Pinsäure, kann nach Kamens *et al.* [60] keine nukleationsinitiierenden Substanzen bilden, da ihr Bildungsprozess innerhalb der Reaktion im Vergleich mit dem Beginn der gemessenen Nukleation zu lange andauert. Eine weitere Reaktion, wie z.B. der Pinsäure mit dem CI^{stab} , würde diese Diskrepanz noch weiter verstärken. Erklärbar ist dieser verstärkte reduzierende Effekt durch die hohe Geschwindigkeitskonstante der CI^{stab} -Reaktion mit HCOOH (siehe Tabelle 1.3) im Gegensatz zu der Reaktion mit Wasser.

Da sich die Reaktionsprodukte von HCOOH und C_1 - bzw. C_9 - CI^{stab} ebenso wie die Produkte der Wasserdampfreaktion vornehmlich in der Gasphase befinden, kann man die relative Geschwindigkeitskonstante der HCOOH - CI^{stab} -Reaktion über den Teilchenanzahlrückgang bestimmen. Dies ist daraus ersichtlich, dass ein stärkerer Teilchenanzahlrückgang des Maximums durch eine schnellere Reaktion ausgelöst wird. Die nukleierende Substanz hingegen befindet sich aller Voraussicht nach nahezu ausschließlich in der Aerosolphase. Die im Folgenden eingesetzten Werte für die maximalen Anzahlkonzentrationen in der Reaktion mit erhöhtem Wasserdampfgehalt bzw. mit erhöhtem HCOOH -Mischungsverhältnis wurden durch Integration der gemessenen Partikelgrößenverteilungen erhalten:

$$\frac{k_{\text{CI}}^{\text{HCOOH}}}{k_{\text{CI}}^{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCOOH}]} \cdot \frac{N_{\text{max}}^{\text{Reduktion,HCOOH}}}{N_{\text{max}}^{\text{Reduktion,H}_2\text{O}}} = \frac{8300\text{ppmv}}{1.8\text{ppmv}} \cdot \frac{14}{4.9} \approx 17000 \quad (4.1)$$

Man erhält mit 17000 ± 1500 einen Wert, der relativ nahe an der Abschätzung von Neeb *et al.* [85] mit 14000 für die Ethenreaktion mit Ozon liegt. Der Wert ist dazu identisch mit dem von Tobias und Ziemann [111] für die Reaktion des C_{13} - CI^{stab} der Tetradecen-Ozonolyse mit Heptanonsäure (C_7 -Monocarbonsäure) und ca. 2.5 mal so hoch wie deren relativer Wert für die Reaktion mit Ameisensäure. Allerdings basiert dieser Wert auf den oben erwähnten Annahmen und geht von der korrekten Anzahlkonzentrationsbestimmung in beiden Fällen aus. Dies wäre z.B. mit einem Partikelzähler kontrollierbar.

4.1.3 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Alkoholen

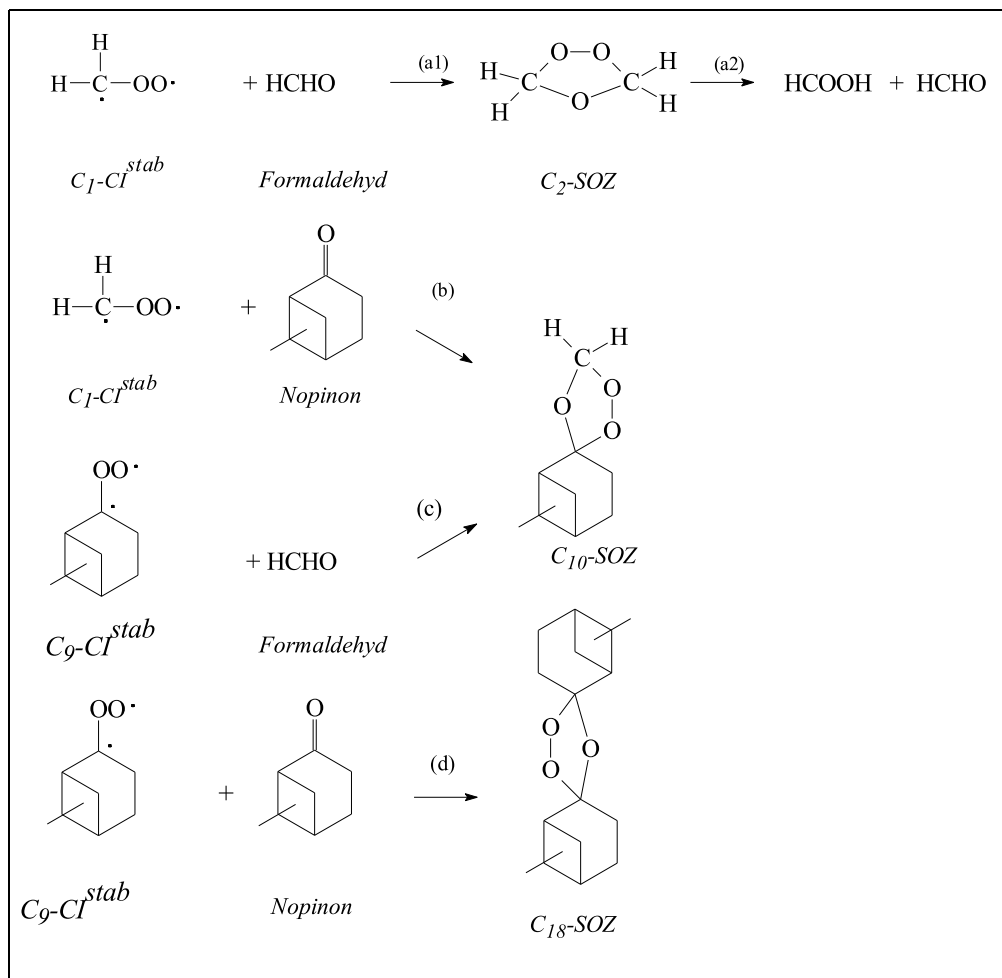
Eine weitere Möglichkeit zur Bildung von nukleierenden Substanzen ist die Reaktion des CI^{stab} mit Alkoholen. Die Alkohole gehören nicht unbedingt zu den Hauptprodukten der Ozonreaktion und wurden bislang höchstens in

sehr geringen Spurenkonzentrationen gefunden. Ihre Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit dem CI^{stab} ist im Vergleich viel geringer als die der Säuren und etwas kleiner als die der Carbonyle (Tabelle 1.3). Somit stellt die Reaktion des CI^{stab} mit Alkoholen eine Randreaktion im gesamten Mechanismus dar. Dennoch wurde in einem Versuch Cyclohexanol in einem Mischungsverhältnis von 2 ppmv zusätzlich zugegeben. Es entsteht bei den gezeigten Experimenten als Nebenprodukt durch die Addition von Cyclohexan in jeder Reaktion des Alkans mit dem gebildeten OH ebenso wie das Keton Cyclohexanon in beinahe 50 mol%-Ausbeute. Es zeigt sich dabei erneut ein abschwächender Effekt auf die Nukleation. Dieser ist jedoch im Vergleich zu dem feuchten und dem HCOOH -Versuch deutlich kleiner, welches mit der geringeren Reaktionsrate begründet werden kann. Daher wird die Reaktion des CI^{stab} mit Alkoholen insbesondere unter atmosphärischen Konditionen nicht als nukleationsverursachend betrachtet.

4.1.4 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Carbonylen

Zuletzt bleibt noch die Reaktion des CI^{stab} mit Carbonylen (Aldehyde: $\text{R}_7\text{-CHO}$, Ketone: $\text{R}_8\text{C(O)R}_9$) zur Bildung von Vorläufersubstanzen für die Nukleation (siehe Abb. 1.5). Carbonyle werden in der Reaktion von β -Pinen mit Ozon in vielen Formen gebildet. Die primär gebildeten Carbonyle der β -Pinen-Ozonolyse sind Formaldehyd (HCHO , 84 mol%) und Nopinon (siehe Abb. 3.1, 16 mol%), die direkte Folgeprodukte des Zerfalls des primären Ozonids sind [120]. Sowohl die Aldehyde als auch die Ketone bilden in der Reaktion mit dem CI^{stab} sekundäre Ozonide (SOZ) und werden von daher zusammen betrachtet.

Das häufigste SOZ in der Reaktion von β -Pinen mit Ozon dürfte das C_{10} -SOZ aus der Reaktion des C_9 - CI^{stab} mit HCHO sein (siehe Reaktion c, Abbildung 4.3). Es ist im FTIR-Spektrum der Gasphase durch die beiden Maxima bei 1103 und 1070 cm^{-1} sowohl von Winterhalter *et al.* [120] als auch in dieser Studie beobachtet worden. Sogar bei erhöhtem Wasserdampfmischungsverhältnis sind immer noch Spuren erkennbar [120]. Diese Beobachtungen lassen allerdings den Schluss zu, dass dieses SOZ relativ flüchtig ist und Gasphasenmischungsverhältnisse in der Größenordnung von mindestens einigen zig ppbv haben kann. Eine genaue Mischungsverhältnisbestimmung ist nicht möglich, da es keine kalibrierten Referenzspektren für ein Mischungsverhältnis von z.B. 100 ppbv des SOZ gibt. Auch für andere SOZ existieren diese ebensowenig, da diese Substanzklasse unter gewöhnlicher Aufbewahrung (Kühlschrank etc) nicht stabil und in Reinstform sehr explosiv ist [24].

Abbildung 4.3: Ausgewählte sekundäre Ozonide der β -Pinen-Ozonolyse.

Zudem müssen sie für das FTIR zudem in ausreichender Menge in die Gasphase gebracht werden. Insbesondere in der Atmosphäre dürfte das C_{10} -SOZ daher weniger zur Nukleation beitragen können als größere SOZ wie z.B. aus der Reaktion des C_9-CI^{stab} mit Nopinon (C_{18} -SOZ) (Reaktion d, Abbildung 4.3). Letzteres hat eine Molekülgröße, die einen sehr niedrigen Dampfdruck erwarten lässt.

Z.B. haben Kamens *et al.* [60] für ein um zwei C-Einheiten größeres SOZ (Abb. 1.11), welches sie innerhalb ihres Modells der α -Pinen-Ozonolyse verwendeten, einen Sättigungsdampfdruck von ca. 10^{-12} hPa angenommen. Zur Unterstützung der Annahme eines C_{18} -SOZ als Nukleationsvorläufer sind zahlreiche Versuche unter Zugabe von Carbonylen verschiedener Größen und Strukturen durchgeführt worden. Um die Diskussion auf das Wesentliche zu

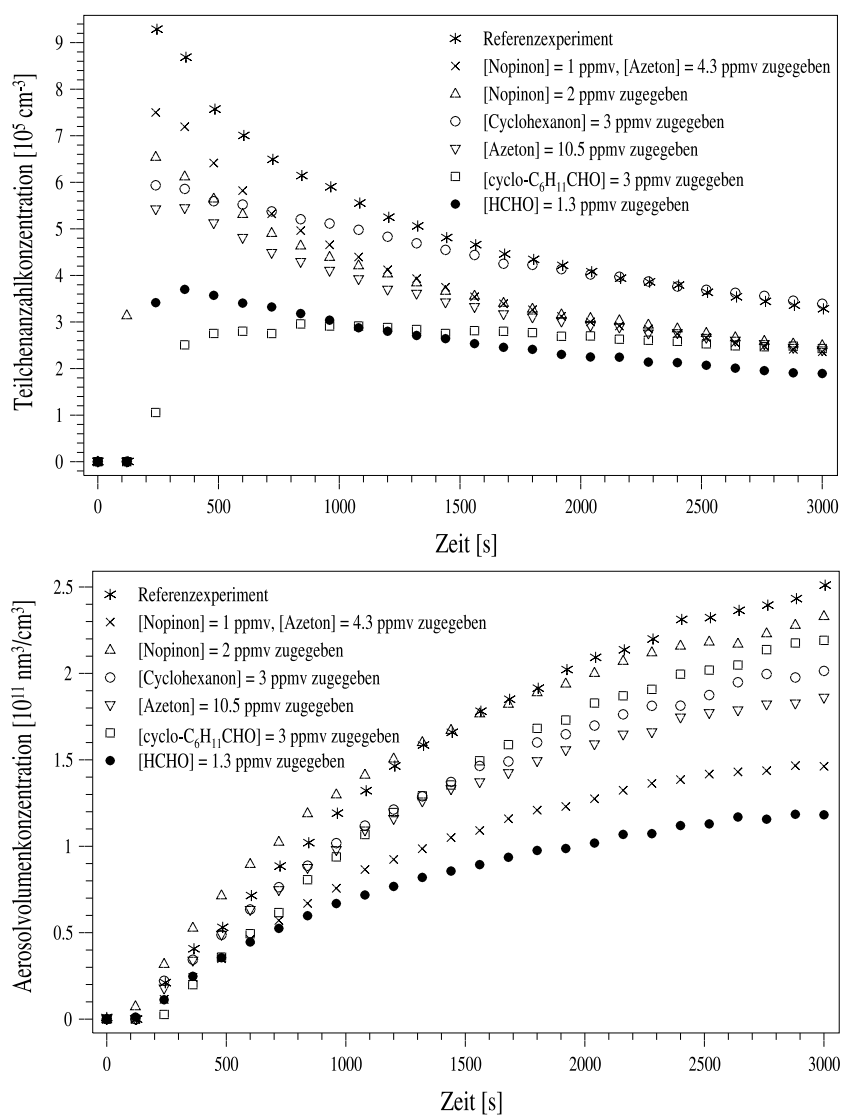


Abbildung 4.4: Gezeigt ist der zeitliche Verlauf der Anzahlkonzentration (oben) bzw. der Volumenkonzentration (unten) während ähnlicher Experimente mit identischen β -Pinen- (500 ppbv) und Ozon-Mischungsverhältnissen (1 ppmv) unter Zugabe von verschiedenen Carbonylen in Gegenwart von Cyclohexan. Zum Vergleich ist das Referenzexperiment (*) dargestellt. Die weiteren Experimente wurden unter Zugabe von Nopinon (1 ppmv, Δ), Cyclohexanon (3 ppmv, o), Azeton (10.5 ppmv, ∇), Cyclohexancarboxaldehyd (3 ppmv, \square), HCHO (1.3 ppmv, \bullet) und einem Gemisch aus Nopinon (1 ppmv) und Azeton (4.3 ppmv) (x) durchgeführt. Eine klare Abhängigkeit der Nukleationsintensität von der Größe der zugegebenen Carbonyle wurde beobachtet.

lenken, werden hier lediglich die Zeitverläufe der bestimmten Anzahl- und der Volumenkonzentrationen unter den verschiedenen Bedingungen in Abbildung 4.4 gezeigt.

Man erkennt im oberen Bild (Anzahlkonzentrationsverlauf) der Abbildung 4.4 eine messbare Abhängigkeit der Nukleation von der Größe des zugegebenen Carbonylmoleküls: Je größer das Carbonyl ist, desto höher und schneller erfolgt die Nukleation. Als Beispiel dazu dienen die Experimente unter Zugabe von i) Nopinon, ii) Cyclohexanon ($C_6H_{10}(=O)$) und iii) Azeton (Keton-Reihe) bzw. unter Zugabe von iv) Cyclohexancarboxaldehyd ($C_6H_{11}CHO$) und v) HCHO (Aldehyd-Reihe).

In diesem Zusammenhang kann man von ähnlichen relativen Reaktionskonstanten für die Reaktion des CI^{stab} mit den einzelnen Ketonen bzw. den einzelnen Aldehyden ausgehen. Die in Abbildung 4.4 dargestellten Ergebnisse unterstützen die Hypothese der Nukleation verursacht durch SOZ aus der Reaktion des Nopinon mit dem C_9-CI^{stab} insofern, dass während des Experimentes unter Zugabe von Nopinon eine bemerkbar schnellere Partikelbildung erfolgte. Allerdings erreichte sie nicht die gleiche beobachtete Nukleationsstärke wie die des Referenzexperimentes.

Zur Erklärung dieser letzten Beobachtung muss man die untere Grafik der Abbildung 4.4 (Volumenkonzentrationsverlauf) betrachten. Das Partikelgesamt volumen stieg ebenso verstärkt an und zeigte damit die gestiegene Produktion von schwerflüchtigen Substanzen (z.B. von C_{18} -SOZ bzw. C_{10} -SOZ, Abbildung 4.3). Diese kondensierten auf die neu entstandenen Partikel aufgrund des geringeren benötigten Dampfdruckes und beendeten damit die Partikelneubildung. Dies wird anschaulicher in den drei im Flussreaktor durchgeführten Versuchen. Sie zeigen gerade die Entwicklung während der ersten Reaktionssekunden detaillierter (Abbildung 4.5). Hier ist insbesondere die beschleunigte Nukleation im Fall der Nopinonzugabe klar zu sehen.

Als Unterstützung der These vom gleichzeitigen Anstieg der weniger bis schwerflüchtigen Substanzen wurde ein Experiment unter Zugabe von Nopinon und Azeton durchgeführt. In diesem wurden die beiden Carbonyle im nahezu gleichen Verhältnis (4,6:1) zugegeben, das die Ausbeuten von Nopinon und HCHO in der Reaktion von β -Pinen mit Ozon ($\frac{Y_{HCHO}}{Y_{Nopinon}} = \frac{5,25}{1}$) ohne Zugabe weiterer Substanzen haben. In diesem Versuch tritt durch die gleichzeitige Zugabe des kleinen Carbonylmoleküls Azeton und des größten Nopinonmoleküls im Wesentlichen eine Konkurrenzreaktion der beiden Carbonyle mit dem CI^{stab} auf. Deswegen wird das C_{18} -SOZ aus Reaktion d (Abbildung 4.3) zwar beschleunigt gebildet und löst dadurch eine beschleunigte homogene Nukleation aus. Allerdings wird durch die Konkurrenzreaktion c (Abbildung 4.3) eine parallel stattfindende, schnelle Volumenzu-

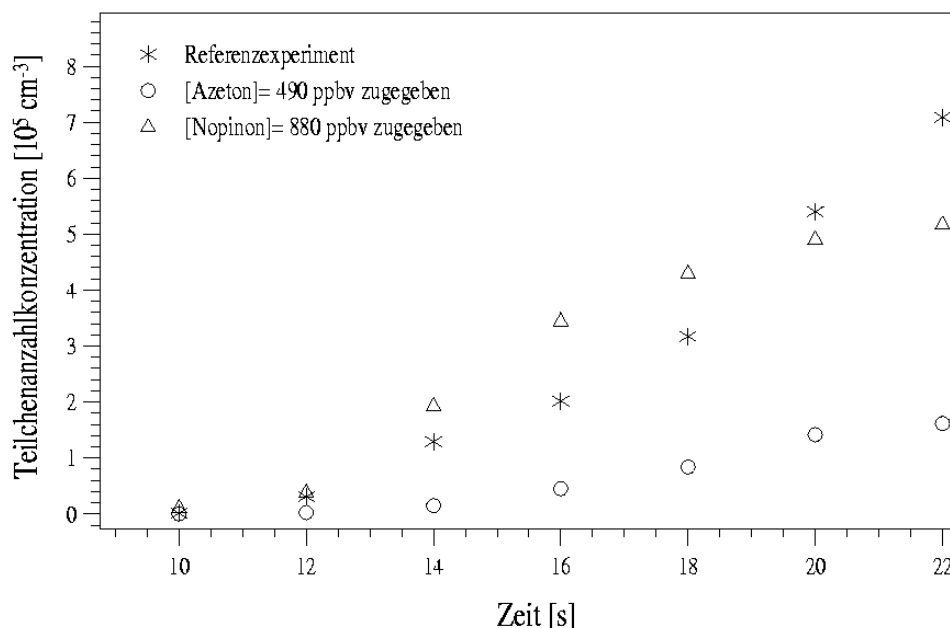


Abbildung 4.5: Gezeigt ist der Einfluss von Nopinon bzw. HCHO auf den Anzahlkonzentrationsverlauf während drei β -Pinen-Ozonolysen mit initialen Konzentrationen von $[\beta\text{-Pinen}]_0 = 775$ ppbv und $[\text{Ozon}]_0 = 270$ ppbv): (a) des Referenzexperimentes bzw. in Gegenwart von (b) zusätzlichem Nopinon und (c) von zusätzlichem HCHO im Flussreaktor.

nahme verhindert. Diese erfolgt durch die geringere SOZ-Molekülgröße und dessen höherem Sättigungsdampfdruck, der zunächst erreicht werden muss, verzögert. So sieht man in diesem Versuch eine nahezu identische maximal bestimmte Partikelanzahlkonzentration wie die im Referenzexperiment trotz leicht erhöhter Volumenkonzentration im Vergleich zum Referenzversuch.

Demnach wird die beobachtete Nukleation durch die Bildung von großen SOZ ausgelöst. Für die β -Pinen-Reaktion mit Ozon ist dies die Reaktion des Nopinons mit dem $\text{C}_9\text{-CI}^{\text{stab}}$, durch die Größe des entstehenden SOZ und seinem entsprechend niedrigen Sättigungsdampfdruck. Allerdings wird ein Carbonyl mit ähnlicher Größe und Ausbeute (15 mol% [120]), das 1-Hydroxinopinon, gebildet, das im Vergleich mit dem Molekül des Nopinon eine zusätzliche OH-Gruppe besitzt. Zwischen der Reaktion des CI^{stab} mit diesem bzw. dem Nopinon kann mit dieser Methode nicht unterschieden werden. Hier ist jedoch davon auszugehen, dass das Nopinon, welches direkt beim Zerfall des primären Ozonids gebildet wird, bereits früher eine hohe Konzentration erreicht und daher zuerst signifikant mit dem CI^{stab} reagiert.

Der allgemeine Schluss für die exozyklischen Monoterpen-Ozon-Reaktionen

ist: Die Bildung des Nukleation initiiierenden SOZ erfolgt intermolekular aus zwei Molekülen, einem Carbonyl und einem $C_9\text{-CI}^{\text{stab}}$.

Interessant in diesem Zusammenhang ist der Dampfdruck des nukleierenden C_{18} -SOZ. Das im Vergleich zum C_{20} -SOZ der α -Pinen-Ozonolyse anders strukturierte C_{18} -SOZ (Reaktion d, Abb. 4.3) besitzt nach Berechnungen durch ein selbst geschriebenes FACSIMILE-Modell (siehe Anhang F) für die β -Pinen-Ozonolyse, unter der Annahme des C_{18} -SOZ als Nukleationsvorläufer, einen Sättigungsdampfdruck in der Größenordnung von $\leq 10^{-9}$ hPa bzw. geringer.

Hierfür wurde die β -Pinen-Ozon-Reaktion, in Abwesenheit von Cyclohexan, für das Experiment mit 50 ppbv β -Pinen und 368 ppbv Ozon und das Experiment mit 6 ppbv β -Pinen und 1020 ppbv Ozon des Artikels von Koch *et al.* [68] simuliert, und die gebildete Menge des C_{18} -SOZ zur Nukleationszeit des Versuchs nach 300 s bzw. 1200 s Reaktionszeit berechnet (siehe Anhang F). Diese Zeiten werden von den Autoren als Nukleationszeiten angegeben. Unter der Annahme einer 300 % Übersättigung zu Beginn der homogenen Nukleation ergab sich dadurch der angegebene Sättigungsdampfdruck des SOZ durch die folgende Beziehung von Dampfdruck $p_{\text{sat}}^{C_{18}\text{-SOZ}}$, Mischungsverhältnis $MV^{C_{18}\text{-SOZ}}$ und einem Kammerdruck p von ca. 972.5 hPa (730 Torr):

$$p_{\text{sat}}^{C_{18}\text{-SOZ}} = \frac{1}{3} \cdot MV^{C_{18}\text{-SOZ}} \cdot p \quad (4.2)$$

Die Verwendung des TSI 3010 Partikelzählers in der Veröffentlichung von Koch *et al.* [68] stellt hier allerdings, durch seine hohe untere Erfassungsschwelle der Aerosolteilchen größer als 10 nm, eine obere Grenze des Sättigungsdampfdruckes dar. Eine Verwendung eines Partikelzählers mit geringerer unterer Erfassungsgrenze (z.B. $d = 3$ nm) würde eine vermutlich geringere Nukleationszeit ergeben, die zu dieser Zeit kleinere gebildete Menge des C_{18} -SOZ zur Folge hätte. Dies würde zu einer geringeren Sättigungsdampfdruckabschätzung führen. Zudem basiert das FACSIMILE-Modell auf vielen bislang nur unzureichend bekannten Reaktionskonstanten, wie z.B. der der Reaktion des stabilisierten CI mit Wasserdampf bzw. daraus folgend der Reaktion mit übrigen Substanzen. Eine Reduzierung der Reaktionskonstanten des CI^{stab} mit Wasserdampf um 10 bzw. eine Reduzierung der relativen Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion von CI^{stab} mit Nopinon um 10, nach den Messungen von Tobias *et al.* [109, 110], führt zu einer Reduzierung des kalkulierten C_{18} -SOZ-Sättigungsdampfdruckes um eine Größenordnung ($p_{\text{sat}}^{C_{18}\text{-SOZ}} \approx 10^{-10}$ hPa). Aus diesen Gründen ist diese Vorgehensweise lediglich eine grobe obere Abschätzung des Sättigungsdampfdruckes. Eine wesentlich genauere Bestimmung müsste zu geeigneter Zeit bei Vorhandensein

von empfindlicheren Analysemethoden, wie z.B. durch die getrennte Sammlung von die Gas- und Aerosolphase, erfolgen. Derzeit ist der abgeschätzte Dampfdruck des SOZ für die zur Verfügung stehenden Messgeräte im Zusammenhang mit der möglichen Instabilität der Substanz zu hoch.

Die Studie von Koch *et al.* [68] besitzt demnach im Wesentlichen die falsche Hypothese, dass die Dicarbonsäuren mit einer 3 mol%-Ausbeute die Nukleation verursachen. Ihre Berechnungen des Sättigungsdampfdruckes der Dicarbonsäuren schätzt demnach zu niedrig ein, da sie erst im weiteren Reaktionsverlauf ohne andere nukleationsfähige Substanzen zu einer homogenen Partikelbildung führen würden. Eine Nukleation, ausgelöst durch das große C₁₈-SOZ mit einer geringeren Ausbeute als die Dicarbonsäuren, hätte demnach auch einen geringeren Sättigungsdampfdruck zur Folge.

4.2 Partikelbildende Substanzen bei endozyklischen Monoterpen-Ozonolysen

Nach den Betrachtungen zur Nukleation durch *exozyklische* Monoterpen-Reaktionen konzentrieren sich nun die Überlegungen auf den Fall der *endozyklischen* Monoterpen-Reaktionen. Dieser ist wegen des geringeren Wasserdampfeinflusses und der begrenzten Zeit der Arbeit jedoch nicht im gleichen Maße untersucht worden wie der *exozyklische* Fall. Dennoch lässt sich auch hier eine begründete Hypothese zur partikelbildenden Substanz aufstellen. Erneut wird hier, nach den oben geschilderten Beobachtungen zum reduzierenden Effekt von Wasserdampf auf die Partikelbildung, von den Reaktionen des stabilisierten Criegee Intermediats ausgegangen, die analog zum *exozyklischen* Fall im Folgenden einzeln betrachtet werden.

4.2.1 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Wasser

Die Nukleation während einer endozyklisch verlaufenden Reaktion eines Monoterpens mit Ozon ist nach den Erkenntnissen des vorangegangenen Kapitels weniger stark von der gegenwärtigen Wasserdampfkonzentration beeinflusst, als die Nukleation während der *exozyklischen* Monoterpen-Ozonolysen. Dieser im Bezug auf die Reaktion des α -Pinen mit Ozon festgestellte Effekt von Wasserdampf wurde in weiteren Experimenten mit dem endozyklischen Δ^3 -Caren und dem im Wesentlichen endozyklisch reagierenden Limonen (siehe Abbildung 1.2), welchem ein großes Partikelbildungspotential nachgesagt

wird, bestätigt.

So wies die Nukleation während der Reaktion des Δ^3 -Caren ähnliche Resultate wie die der bereits weiter oben betrachteten α -Pinen-Reaktion auf: Die gebildete Aerosolvolumenkonzentration blieb, bei einem Reaktionsumsatz von 500 ppbv des Monoterpens, unter beiden relativen Luftfeuchtebedingungen (trocken und feucht), analog zum α -Pinen, unverändert, die maximale Anzahlkonzentration zeigte sich im Versuch hingegen deutlich reduziert. Dies ist zumindest teilweise mit der zu diesem Zeitpunkt durch die Versuchsvorbereitungen (erst Wasser, dann O_3 -Produktion) verursachte hohe Hintergrundkonzentration während des Feuchteexperimentes zu erklären. Der Wert wurde hier der Vollständigkeit halber mit aufgenommen.

Die später durchgeführten Limonen-Versuche hingegen zeigen Überschneidungen des Nukleationsverhaltens bezüglich des Wasserdampfeinflusses zwischen beiden Strukturtypen (z.B. β -Pinen und α -Pinen-Ergebnisse). So ist die Konzentration des gebildeten Aerosolvolumens nahezu unverändert groß ($\frac{V_{max}^{trocken}}{V_{max}^{feucht}} = 1.1 \pm 0.1$). Die maximale Anzahlkonzentration weist dagegen eine Reduktion um einen Faktor von 1.7 ± 0.1 auf. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass bei der Limonen-Ozonreaktion insbesondere bezüglich der initialen Nukleation exozyklisch verlaufende Reaktionen beteiligt sein müssen, welche stärker durch Wasserdampf beeinflusst werden.

Alle beobachteten Reduktionsverhältnisse sowohl für die maximale Anzahl als auch für die Volumenkonzentration sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Man erkennt bei einem initialen Mischungsverhältnis von 1 ppmv Ozon und 500 ppbv Monoterpen (mit Ausnahme des α -Pinen, siehe oben) im oberen Tabellenabschnitt, wie bereits erwähnt, einen reduzierenden Einfluss von Wasserdampf auf die Nukleation insbesondere bei den rein exozyklisch reagierenden Terpenen. Auch ist der Einfluss auf das gebildete Aerosolvolumen und die gebildete Partikelzahl unterschiedlich. Dagegen ist die Nukleation während den endozyklischen Reaktionen bei diesen Mischungsverhältnissen deutlich weniger beeinflussbar.

Dies zeigen auch die vier weiteren Experimente, durchgeführt mit dem exozyklischen Sabinen und dem endozyklischen α -Pinen bei 50 ppbv initialem Monoterpenmischungsverhältnis. Hierbei wurde die Partikelbildung während der Sabinen-Ozonolyse durch die Gegenwart von erhöhtem Wasserdampf unterdrückt und die halbflüchtigen Substanzen kondensierten ausschließlich auf das Hintergrundaerosol. Die Reaktion des α -Pinen zeigte dagegen einen deutlich geringeren Effekt.

Aus diesem Grund entsteht die folgende Frage: *Warum existieren solche Unterschiede zwischen den einzelnen Monoterpen-Ozon-Reaktionen und den Monoterpenstrukturen ?*

Tabelle 4.1: Einfluss von Wasserdampf auf die maximal gebildete Anzahl- und Volumenkonzentration des Aerosols während der Monoterpen-Ozonreaktion mit 500 ppbv (oberer Tabellenabschnitt) bzw. 50 ppbv Umsatz (unterer Tabellenabschnitt).

<i>Monoterpen</i>	$\frac{N_{max}^{trocken}}{N_{max}^{feucht}}$	$\frac{V_{max}^{trocken}}{V_{max}^{feucht}}$	<i>Struktur</i> (fett : dominierender Typ)	<i>Umsatz</i> in ppbv
hohes initiales Mischungsverhältnis				
Sabinen	2.1 ± 0.1	2.8 ± 0.2	exo zyklisch	500
β -Pinen	4.9 ± 0.4	1.6 ± 0.1	exo zyklisch	500
Limonen	1.7 ± 0.1	1.1 ± 0.1	exo-/ endo zyklisch	500
α -Pinen	1.1 ± 0.1	1.0 ± 0.1	endo zyklisch	500
Δ^3 -Caren	2.5 ± 0.1	1.0 ± 0.1	endo zyklisch	500
niedriges initiales Mischungsverhältnis				
Sabinen	nicht messbar	59 ± 7	exo zyklisch	50
α -Pinen	1.8 ± 0.3	0.74 ± 0.13	endo zyklisch	50

Die Antwort dazu kann nur lauten: Dies hängt von den mit Wasserdampf um die Reaktion mit dem CI^{stab} konkurrierenden Substanzen, der Geschwindigkeitskonstante der Ozonreaktion und von den übrigen von Wasserdampf unabhängigen volumenbildenden Substanzen zusammen.

4.2.2 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Säuren

Ähnlich wie für die exozyklische β -Pinen-Reaktion mit Ozon wurde auch die α -Pinen-Reaktion in Gegenwart von erhöhtem HCOOH-Mischungsverhältnis durchgeführt und anschließend mit dem Referenzexperiment mit 500 ppbv α -Pinen und 500 ppbv Ozon verglichen. Es ist beispielhaft für alle endozyklisch verlaufenden Reaktionen in Abbildung 4.6 dargestellt.

Die Partikelgrößenverteilungen des Versuchs in Gegenwart von Ameisensäure (grün abgebildet) zeigen im Gegensatz zum Versuch in Gegenwart von Wasserdampf nun einen im Vergleich zu β -Pinen geringfügigeren Effekt. Auch sie sind wie im Falle der β -Pinen-Ozonolyse zu größeren Durchmessern ver-

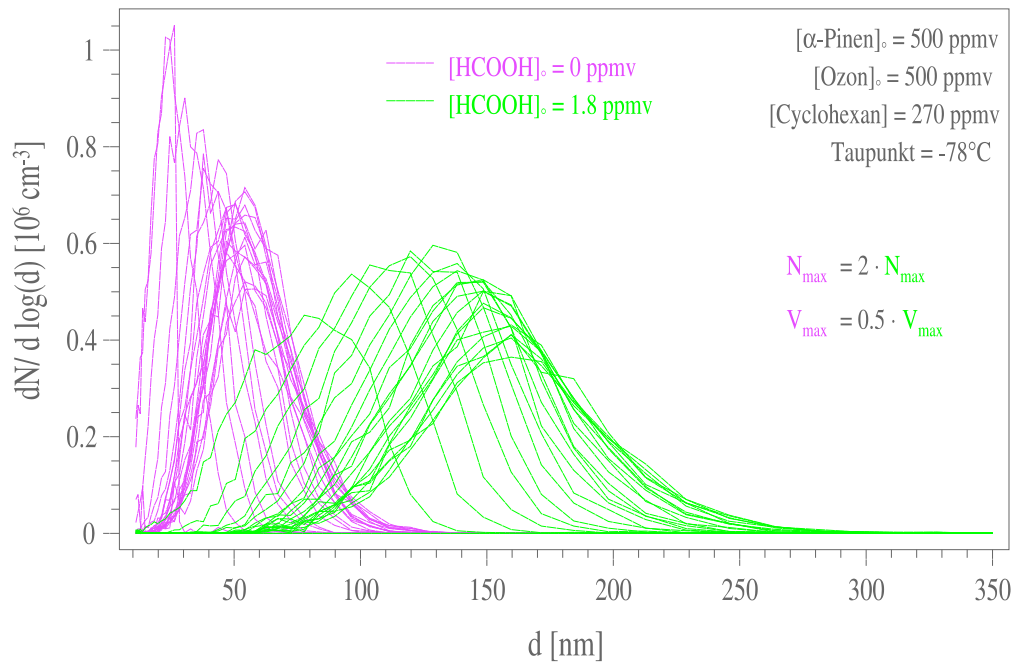


Abbildung 4.6: Dargestellt sind zwei Experimente: In lila gezeichnet sind dabei die Partikelgrößenverteilungen des Referenzexperimentes mit α -Pinen und Ozon und in grün die Verteilungen des Experiments mit zusätzlich zugefügter HCOOH. Der reduzierende Effekt ist hier im Gegensatz zur Reaktion in Gegenwart von Wasserdampf (Abbildung 3.9) beobachtbar.

schoben und weisen eine leicht geringere Anzahldichte auf, was sich in der Anzahlkonzentrationsabnahme von ca. einem Faktor 2 und einer Volumenzunahme um denselben Faktor ausgedrückt. Der Effekt von Wasserdampf könnte demnach für die α -Pinen-Ozon-Reaktion mit 1 ppmv Umsatz zu gering für die Messmethode sein, und dadurch innerhalb der Messungenauigkeit liegen. Die gewonnenen Erkenntnisse unterstützen die Aussagen der Experimente mit erhöhtem Wasserdampfgehalt bei niedrigem initialen α -Pinen-Mischungsverhältnis von 50 ppbv. Wie auch bei den exozyklischen Monoterpenen muss hier die Bildung von Nukleation initiiierenden Substanzen über den Weg des CI^{stab} erfolgen. Allerdings ist die Folgereaktion bei einem Umsatz von 1 ppmv wesentlich geringer beeinflussbar als die des exozyklischen Falles. Dies antikorreliert sehr gut mit den Ergebnissen von Großmann [39], der die Ausbeute der organischen Peroxide bzw. H_2O_2 in Abhängigkeit von der Feuchte maß, und für exozyklisch verlaufende Reaktionen eine deutlich größere H_2O_2 -Ausbeutensteigerung mit steigendem Wasserdampfgehalt fand als für die endozyklisch verlaufenden Reaktionen.

Dabei ging er von folgendem Mechanismus aus: Das stabilisierte Criegee Intermediat bildet, wie im Kapitel 1 gezeigt wurde, in der Reaktion mit Wasser eine Carbonylverbindung und Wasserstoffperoxid (H_2O_2). Damit lässt sich seine H_2O_2 -Ausbeutensteigerung für Monoterpen-Ozon-Reaktionen von

- z.B. $\frac{[H_2O_2]_{feucht}}{[H_2O_2]_{trocken}} = \frac{23.3\text{mol}\%}{0.6\text{mol}\%} \approx 39$ für β -Pinen und 105 für Sabinen (beide exozyklisch),
- gegenüber 4.4 für α -Pinen, 3.1 für Δ^3 -Caren (endozyklisch)
- und 5.8 für Limonen (endo- bzw. exozyklisch)

als Empfindlichkeit des Reaktionsmechanismus gegenüber Wasserdampf interpretieren. Je höher die Ausbeutensteigerung in Gegenwart von erhöhtem Wasserdampfmischungsverhältnis, desto höher der Einfluss von Wasserdampf auf dem Reaktionsmechanismus. Man findet deshalb auch eine direkte Antikorrelation von $Y_{H_2O_2}$ und dem Rückgang der maximalen Partikelanzahlkonzentration. Die Bildung eines großen Hydroxihydroperoxids durch Anlagerung des Wassermoleküls an das CI^{stab} war dagegen vernachlässigbar klein ($\leq 1 \text{ mol}\%$) [39].

Analog zu den Resultaten für exozyklische Reaktionen führt demnach weder die Reaktion des CI^{stab} mit Wasser, noch die mit Säuren zu intensiverer Partikelbildung.

Auf die Betrachtung der Alkohole wurde in Anlehnung an die Resultate der exozyklischen Versuche, wegen der Alkoholausbeuten und aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Alkohole mit dem CI^{stab} verzichtet.

Vielmehr muss die Nukleation ebenso wie für den anderen Strukturtyp durch die Bildung von SOZ hervorgerufen werden. Diese Bildung allerdings muss andere Charakteristika als die der exozyklischen Reaktion haben, um die Beobachtungen bezogen auf den Wasserdampfeinfluss erklären zu können, da die Ausbeute der großen Carbonyle wie z.B. Pinonaldehyd für α -Pinen ähnlich groß für die endozyklischen wie für die exozyklischen Reaktionen (Beispiel β -Pinen-Ozonolyse) ist (siehe Kapitel 1, Abschnitt Reaktion mit OH).

4.2.3 Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit Carbonylen

Die Bildung von SOZ innerhalb einer endozyklischen Monoterpen-Ozon-Reaktion kann nun prinzipiell auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen:

- (1) intermolekular, über die Reaktion des CI mit einem weiteren Molekül mit einer Carbonylgruppe wie z.B. Pinonaldehyd, analog zur exozyklischen Reaktion, oder
- (2) intramolekular, über die Reaktion des Intermediat-Endes mit dem Aldehydende desselben CI-Moleküls.

Beide Wege sind exemplarisch in den Abbildungen 1.11 (intermolekular) und 4.7 (intramolekular) dargestellt.

Zwar bildet der Weg (1) ein größeres Molekül mit einem geringeren Sättigungsdampfdruck als der Weg (2), da ein weiteres Molekül mit eingebunden wird, jedoch verläuft die intramolekulare Reaktion schneller. Problematisch ist hier allerdings die große Ringspannung der entstehenden C₇- bzw. C₈-Ringe. Criegee hat während seinen *Flüssigphasenozonolyse*experimenten vor ca. 40 Jahren sekundäre Ozonide lediglich bei der Reaktion von kleinen zyklischen Alkenen (Cyclobuten, Cyclopenten) mit einer C₄- bzw. C₅-Ringstruktur gefunden. Für die Reaktionen der größeren Cycloalkene (Cyclohexen, Cyclohepten) mit C₆- bzw. C₇-Ringstrukturen beobachtete er statt dessen Oligomere – Polymere des stabilisierten Criegee Intermediats (siehe Abb. 4.8).

Dies kann aber auf die im Vergleich deutlich erhöhte Anzahl von Stoßpartnern in der Flüssigphase zurückzuführen sein, die in der Gasphasenreaktion nicht gegeben ist.

Dabei stellt die intramolekulare SOZ-Bildung eine Möglichkeit dar, die in den exozyklisch verlaufenden Reaktionen durch den Bruch des primären Ozonids

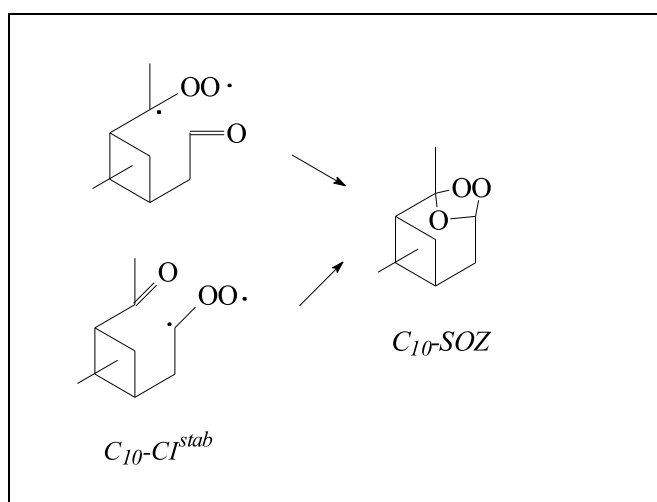


Abbildung 4.7: Intramolekulare SOZ-Bildung während der endozyklischen α -Pinen-Ozonolyse.

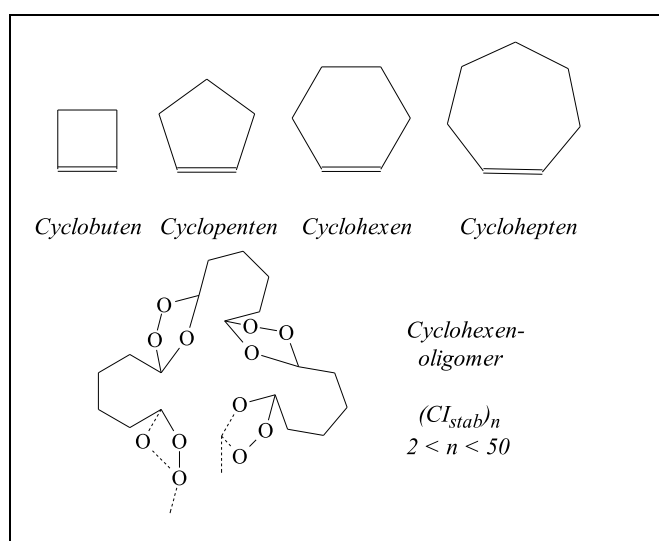


Abbildung 4.8: Strukturen von Cyclobuten, -penten, -hexen und -hepten bzw. eines Oligomers aus der Cyclohexen-Ozonolyse

in zwei verschiedene Moleküle nicht zur Verfügung steht. Eine Nukleation verursacht durch ein intramolekulares SOZ könnte zusammen mit seiner schneller verlaufenden Bildung die Beobachtungen erklären, da Wasserdampf im Vergleich mit dem Aldehydende nicht schnell genug mit dem CI-Ende reagieren kann.

Um diese Hypothese weitergehend zu untersuchen, wurden ähnlich wie bei der β -Pinen-Ozon-Reaktion unterschiedliche Carbonyle (HCHO bzw. Nopinon) zugegeben. Dies diente auch zur Entkräftigung der Vorschläge von Kamens *et al.* [60], die die Nukleation in ihrem Modell der Gasphasenozonolyse von α -Pinen mit Hilfe des wenig flüchtigen C_{20} -SOZ aus der Reaktion des CI^{stab} mit dem ebenfalls gebildeten Pinonaldehyd (Abbildung 3.1) beschrieben. Sie erreichten dadurch eine relativ gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

Nach diesen Autoren müsste der Effekt von Wasser auf die Nukleation sowohl für endo- als auch für exozyklische Reaktionen gleich groß sein. Außerdem müsste eine Zugabe von HCHO wegen des gebildeten deutlich kleineren SOZ-Moleküls (C_{11} -SOZ) (siehe Abb. 4.9) mit deutlich höherem Sättigungsdampfdruck eine messbare Nukleationsreduktion aufweisen, während die Zugabe von Nopinon einen ähnlichen Effekt wie Pinonaldehyd auslösen müsste. Letzteres ist nicht genügend flüchtig, um es in dieser Laborstudie einsetzen zu können. Durch die geringere Anzahl von funktionellen Gruppen (C=O, C-OH) würde allerdings auch bei der Nopinonzugabe ein Ansteigen des SOZ-Dampfdruckes ausgelöst, sodass auch hier bei einer Nopinonzugabe

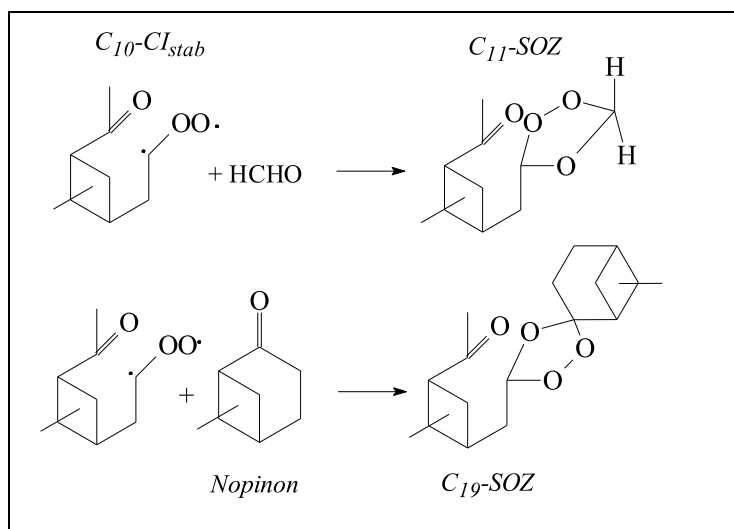


Abbildung 4.9: Strukturen der zusätzlich gebildeten SOZ in der α -Pinen-Ozonolyse bei Zugabe von HCHO bzw. Nopinon.

die Teilchenanzahlkonzentration zurückgehen müsste.

Ist das für die Nukleation verantwortliche SOZ jedoch intramolekular gebildet, so ist das in der Reaktion mit HCHO erzeugte SOZ von ähnlicher Größe und sollte daher praktisch keinen Effekt auslösen, da das stabilisierte Criegee entweder mit dem Aldehyd oder aber mit dem Aldehyd reagiert und zu Produkten mit sehr ähnlichen Eigenschaften führt. Andererseits müsste die Zugabe von Nopinon aufgrund des großen gebildeten C₁₉-SOZ (siehe Abb. 4.9) eine deutlich verstärkte homogene Nukleation auslösen, da der Sättigungsdampfdruck deutlich herabgesetzt ist, die Sättigung damit früher erreicht wird und eine höhere Übersättigung erzielt wird.

Die Überlegungen des letzten Absatzes zur intramolekularen SOZ-Bildung werden durch die in Abbildung 4.10 dargestellten Beobachtungen unterstützt. Homogene Nukleation wurde hierbei zuerst in dem Experiment mit Nopinon, dann im Referenzexperiment und schließlich im Experiment mit HCHO-Zugabe beobachtet. Die beiden letztgenannten Versuche erreichen während der Reaktion nahezu die gleichen Partikelanzahlkonzentrationen, während das Experiment mit Nopinonzugabe zu etwa einer Verdopplung der Nukleationsintensität führt.

Die während des Referenzexperiments zur homogenen Nukleation führende intramolekulare Reaktion weist dabei eine deutlich höhere Geschwindigkeitskonstante als die intermolekulare Reaktion auf. Dadurch besitzen andere konkurrierenden Substanzen keine Möglichkeit analog zu den exozyklischen Monoterpenen im gleichen Maße mit dem CI^{stab} zu reagieren wie das Aldehyden-

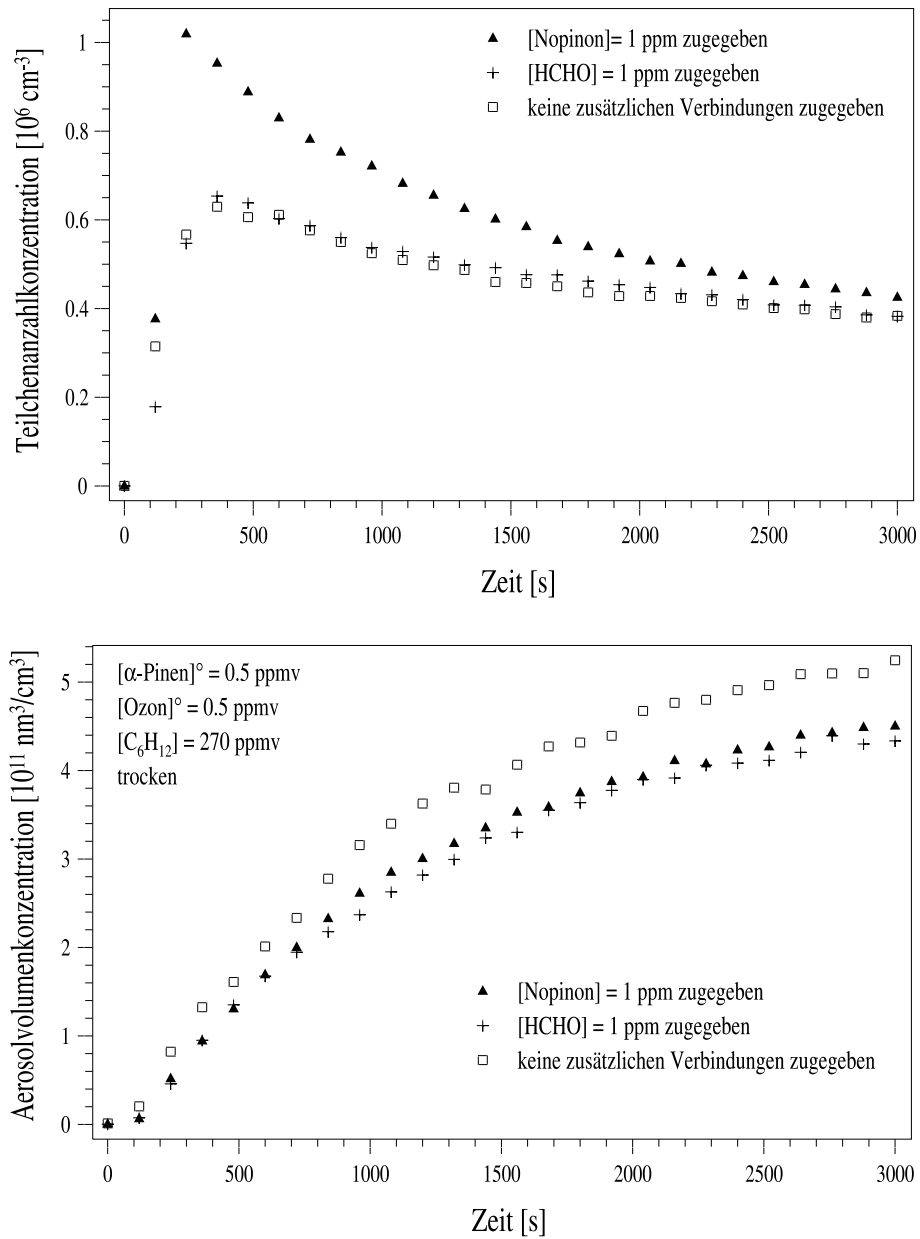


Abbildung 4.10: In der oberen Figur sind die Anzahlkonzentrationsverläufe dreier α -Pinen-Ozonolyse-Experimente im Kugelreaktor dargestellt. Die Quadrate symbolisieren dabei das Referenzexperiment, die Kreuze das Experiment mit zusätzlicher HCHO-Zugabe und die Dreiecke das Experiment mit extra Nopinonaddition. Unten sind die dazu korrespondierenden Volumenkonzentrationsverläufe aufgetragen.

de. Jedoch wirkt der Reaktionsfluss $K_{CI^{stab}}^{Carbonyl} = k_{CI^{stab}}^{Carbonyl} \cdot [CI^{stab}] \cdot [Partner]$, der stark von der Konzentration des Reaktionspartners abhängt, dem Effekt entgegen. Denn, da die Konzentration des reaktiven CI^{stab} mit Biradikalcharakter vermutlich deutlich niedriger ist als die der konkurrierenden Carbonyle, wird die intramolekulare Reaktion durch Zugabe von hohen Aldehydkonzentrationen, wie hier geschehen, abgeschwächt.

Versucht man nun analog zu den Betrachtungen der β -Pinen-Ozonolyse den Dampfdruck des intramolekular gebildeten SOZ nach der Methode von Koch *et al.* [68] abzuschätzen, so erhält man einen um ca. einen Faktor 100 höheren Sättigungsdampfdruckwert als für das C_{18} -SOZ der β -Pinen-Ozon-Reaktion ($p_{sat}^{C_{10}-SOZ} \approx 10^{-7}$ hPa bzw. 10^{-8} hPa bei reduzierter Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von CI^{stab} mit Wasserdampf). Dies würde auch die deutlich geringere und verzögerte Nukleation in den Beobachtungen von Koch *et al.* erklären (siehe auch Abbildung 1.6).

4.3 Ausschluss alternativer Nukleationswege

An diesem Punkt der Arbeit stellt sich die Frage, ob es nicht möglicherweise noch weitere Wege zur Partikelbildung als über das SOZ gibt, die bisher zwar nicht in Erscheinung getreten sind, aber in der Atmosphäre vielleicht eine größerer Relevanz besitzen. So ist an dieser Stelle noch nicht ausgeschlossen, dass die Dicarbonsäuren parallel zu den SOZs Nukleationsvorläufer sein können. Diese Frage lässt sich mit einer Unterdrückung der SOZ Bildung durch HCOOH Zugabe beantworten. Ameisensäure gilt dabei als sehr guter Abfänger des CI^{stab} [85].

Die folgende Untersuchung der exozyklisch verlaufenden Sabinenozonolyse fand dazu im Flussreaktor statt. Dazu wurde zu einem festen Reaktionszeitpunkt die Partikelgrößenverteilung als Funktion von verschiedenen Ameisensäuremischungsverhältnissen bestimmt. Die beobachtete Relation ist für die Partikelzahlen in Abbildung 4.11 dargestellt. Sabinen wurde hier wegen seiner starken Fähigkeit zur Partikelbildung und seiner Reaktionskonstanten ausgewählt und dient damit als Beispielsubstanz für alle exozyklischen Monoterpen-Ozon-Reaktionen.

Bei Betrachtung der Anzahlkonzentration N in Abhängigkeit vom HCOOH-Konzentrationmischungsverhältnis fällt der eindeutige exponentielle Abfall auf. Im folgenden wurde die Anzahlkonzentration als direkt mit der Konzentration schwerflüchtiger Produkte (*engl. very low volatile substances, vlvS*) angenommen.

$$N \propto vlvS \quad (4.3)$$

Der erwartete Abfall kann dabei mit zwei addierten Exponentialfunktionen in Einklang gebracht werden. Geht man, wie in dieser Studie, davon aus, dass die Partikel bildenden schwerflüchtigen Substanzen aus der Reaktion des CI^{stab} mit einer Carbonylkomponente erfolgt, lassen sich die Beobachtungen mit Hilfe der Kinetik begründen. Danach ist die zeitliche Veränderung des SOZ-Mischungsverhältnisses (hier: C_{18} -SOZ in Analogie zum C_{18} -SOZ der β -Pinen-Ozon-Reaktion) durch die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates (C_9 - CI^{stab}) und dem C_9 -Carbonyl (Sabinaketon) gegeben:

$$N \propto [C_{18} - SOZ] \quad (4.4)$$

$$\frac{d[C_{18} - SOZ]}{dt} = k_{stab}^{Sabinaketon} [C_9 - CI^{stab}] [Sabinaketon] \quad (4.5)$$

Zur Lösung der Gleichung benötigt man das Mischungsverhältnis des stabilisierten Criegee Intermediats. Die zur Gleichung 4.5 analoge Formel für den zeitlichen Mischungsverhältnisverlauf des stabilisierten Criegees ergibt sich aus der Bildung über die Ozonreaktion mit dem Monoterpen und den Folgereaktionen mit Wasser, Säuren (hier: vornehmlich Ameisensäure), Alkoholen und Carbonylen. Daraus ergibt sich für den Mischungsverhältnisverlauf des C_{18} -SOZ eine Ameisensäuremischungsverhältnisabhängigkeit von:

$$[C_{18} - SOZ] = A \cdot e^{-a \cdot [HCOOH]} + B \cdot e^{-b \cdot [HCOOH]} + c \quad (4.6)$$

Eine Herleitung dieser Gleichung ist durch die Komplexität und der Verknüpfung der einzelnen Gleichungen einfach nicht möglich. Sie wurde daher in dieser Arbeit mit dem FACSIMILE-Modell durch Berechnungen verschiedener Anfangskonzentrationen der Ameisensäure beschrieben. Hierbei erwies sich, dass sich die beiden Exponentialterme kinetisch eindeutig als zweierlei $HCOOH$ -Beiträge – der in der Reaktion selbst mit der Ausbeute Y_{HCOOH} gebildeten und dem initial zugegebenen davon unabhängigen Ameisensäuremischungsverhältnis identifizieren lassen. Die hier angefügte Konstante c hingegen wurde für die Studie zusätzlich eingeführt, um die Beiträge weiterer Substanzen, die nicht über das CI^{stab} gebildet wurden, mit einzuschließen.

Die in Abbildung 4.11 gezeigten Messergebnisse machten jedoch keine zusätzliche Konstante erforderlich. Im Gegenteil zur Annahme eines Alternativnukleationsweges ließ sich nur eine Übereinstimmung der Messwerte und der Regressionslinie mit einer Konstante des Wertes 0 erzielen. Die Nukleation ist somit alleine mit der Bildung von Reaktionsprodukten des stabilisierten Criegees erklärbar und von deren Ausbeuten abhängig. Diese Reaktionsprodukte sind nach den gezeigten Erkenntnissen die gebildeten großen sekundären Ozonide.

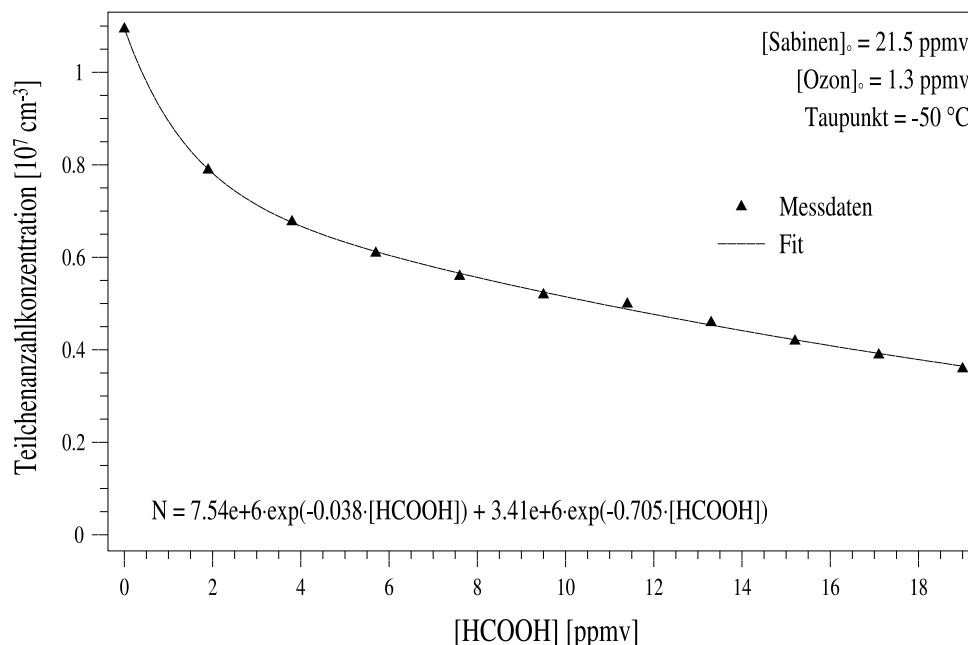


Abbildung 4.11: Partikelanzahlkonzentrationsabnahme während der Sabinen-ozonolyse mit ansteigendem Ameisensäuremischungsverhältnis im Flussreaktor.

Diese Aussage wird durch die beobachtete Nukleationsunterdrückung im feuchten Experiment mit initial 50 ppbv Sabinen (siehe Figur 4.1) unterstützt. Eine analoge Untersuchung der endozyklisch verlaufenden α -Pinen-Ozonolyse ist deutlich schwieriger, da das nötige Mischungsverhältnis von HCOOH durch die deutlich geringere Sensibilität der Nukleation während der α -Pinen-Ozonolyse wesentlich höher sein muss, um ähnliche Effekte wie z.B. bei der exozyklisch verlaufenden β -Pinen-Ozonolyse zu verursachen (Erhöhung um einen Faktor von etwa 15). Dies führt bei den eingesetzten Mischungsverhältnissen, um eine analoge Unterdrückung wie in der Sabinen-Ozonolyse zu erreichen, zu einer zunehmenden Beteiligung der Reaktionsprodukte aus CI^{stab} und HCOOH an der Partikelbildung. Deren Dampfdruck wird bei der Steigerung der eingesetzten HCOOH-Mischungsverhältnisse voraussichtlich im Laufe des Experimentes erreicht. Bei niedrigen HCOOH-Mischungsverhältnissen lässt sich jedoch ein ähnlicher, wenn auch deutlich schwächerer Effekt, mit ansteigendem HCOOH-Mischungsverhältnis im Vergleich zum Sabinen-Ozonolyseexperiment beobachten, wie es nach den gezeigten Ergebnissen auch zu erwarten ist.

Ein weiterer Beweis, dass SOZ und nicht Dicarbonsäuren an der Partikelbildung beteiligt sind, wurde mit Hilfe der Ethen-Ozonolyse gefunden. Die

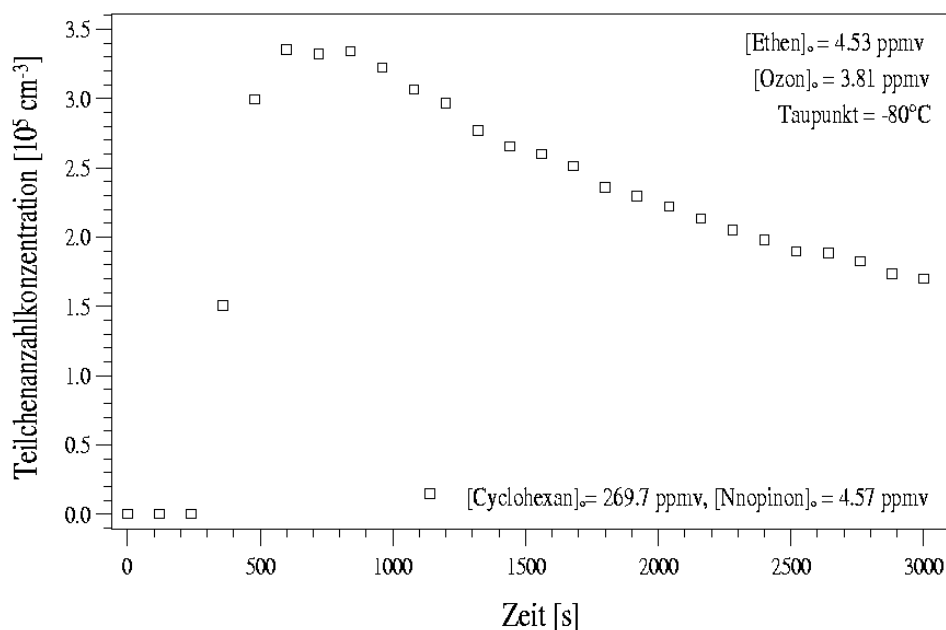


Abbildung 4.12: Dargestellt ist der zeitliche Partikelanzahlkonzentrationsverlauf während einer Ethen-Ozonolyse in Gegenwart von zugegebenen Nopinon. Man sieht eine eindeutige Partikelbildung.

Ethen-Ozon-Reaktion besitzt dabei den einfachsten und am besten verstandenen Reaktionsmechanismus [85]. Dicarbonsäuren können hier durch die fehlende Ringstruktur nicht gebildet werden. Als einzige Säure wird hier die Ameisensäure bereits aus den Folgereaktionen des stabilisierten CI mit z.B. HCHO gebildet [84]. Auch ist bekannt, dass die Ethen-Ozon-Reaktion ausschließlich in der Gasphase verläuft und keine Aerosole formt.

Gibt man jedoch das Keton Nopinon hinzu, so ist eindeutig eine Nukleation, wenn auch nur bei hohem initialen Mischungsverhältnissen, erkennbar (Abbildung 4.12). Diese lässt sich nur durch die SOZ-Bildung erklären.

4.4 Ausschluss des Bildungsweges von Dicarbonsäuren über das stabilisierte Criegee Intermediat

Nachdem ein alternativer Bildungsweg von Nukleation erzeugenden Substanzen ausgeschlossen wurde, besteht noch die Möglichkeit, dass sich die in Proben gefundenen und von Winterhalter *et al.* (2000) [120], Koch *et al.* (2000)

[68], Yu *et al.* (1998) [122] u. a. als Nukleationsinitiatoren angenommenen Dicarbonsäuren durch sekundäre Reaktionen aus dem sekundären Ozonid gebildet werden und im Anschluss die Partikelbildung auslösen. Ein Vorschlag dazu wäre der Zerfall des SOZ in der Gasphase, dessen Produkte anschließend weiteroxidiert würden. Auch eine Umwandlung während der Sammlung im wässrigen Lösungsmittel (Hydrolyse) wäre möglich. Die folgende Flüssigphasenreaktionen würden aufgrund der hohen Konzentration von Oxidantien sehr rasch im Vergleich zur Analysendauer verlaufen. Ein Indiz für solche Folgereaktionen des sekundären Ozonids in der Gasphase, könnte eine Bildung eines C₂-SOZ aus der Reaktion des C₁-CI^{stab} mit HCHO sein, das eine sehr kurze Lebensdauer besitzen müsste und im Anschluss zu Ameisensäure und Formaldehyd zerfallen würde (siehe Abschnitt 4.1.4). Dieses SOZ ist im Gegensatz zum C₁₀-SOZ in der β -Pinen-Ozonolyse im FTIR-Spektrum nicht beobachtet worden. Das könnte auf eine deutlich kürze Lebensdauer mit abnehmender Kohlenstoffkettenlänge hindeuten, da bei größeren Alkenen sekundäre Ozonide zunehmend gefunden wurden [83].

Ein Bildungsweg der Dicarbonsäuren über das sekundäre Ozonid jedoch müsste eindeutig vom Wasserdampf- bzw. vom HCOOH-Mischungsverhältnis abhängen. Dies wurde erneut mit einer Sabinenozonolyse im Flussreaktor unter moderaten Ameisensäurebeigaben sowohl in der Gas- wie auch in der Aerosolphase untersucht. Dazu wurden die Reaktionsprodukte mit Hilfe der Spiralenmethoden mit einer wässrigen NaOH-Lösung (Gasphase) und mit einer Hexanollösung (Aerosolphase) getrennt gesammelt. Die Aerosolphasenprobe wurde mit wässriger NaOH-Lösung aufgefüllt und extrahiert (Methode von Dipl. Chem. E. Uherek). Nach Abwarten der Phasentrennung wurde die NaOH-Lösung mit den Aerosolphasenprodukten und ebenso die mit den Gasphaseprodukten durch die Ionenchromatografie analysiert. Die gebildete Dicarbonsäure Sabinensäure wurde mittels Ionenchromatografie mit Hilfe der Pinsäure unter der Annahme der gleichen Detektorempfindlichkeit und Retentionszeit quantitativ untersucht und ausgewertet, da sie nicht käuflich erwerbbar ist. Es ergab sich keine Ausbeutenänderung mit unterschiedlichem Ameisensäure-Mischungsverhältnis, obwohl gleichzeitig die Partikelausbeute zurückging.

Damit fungieren die gebildeten Dicarbonsäuren in der Ozonolyse nicht als Vorläufer der homogenen Nukleation. Vielmehr kondensieren sie im Folgenden auf die gebildeten 'organischen Nukleationskerne (ON)' – gebildet durch die SOZ – auf und sorgen somit für eine Volumenvergrößerung. Eine Analyse der homogenen Nukleation während der Ozonolyse von Modellsubstanzen (lineare und zyklische Alkene) in Zusammenarbeit mit der Arbeit von Herrn Dipl. Chem. E. Uherek verdeutlicht diesen Fund.

Führt man Ozonolysen von linearen (trans-2-Buten, trans-3-Hexen, trans-4-

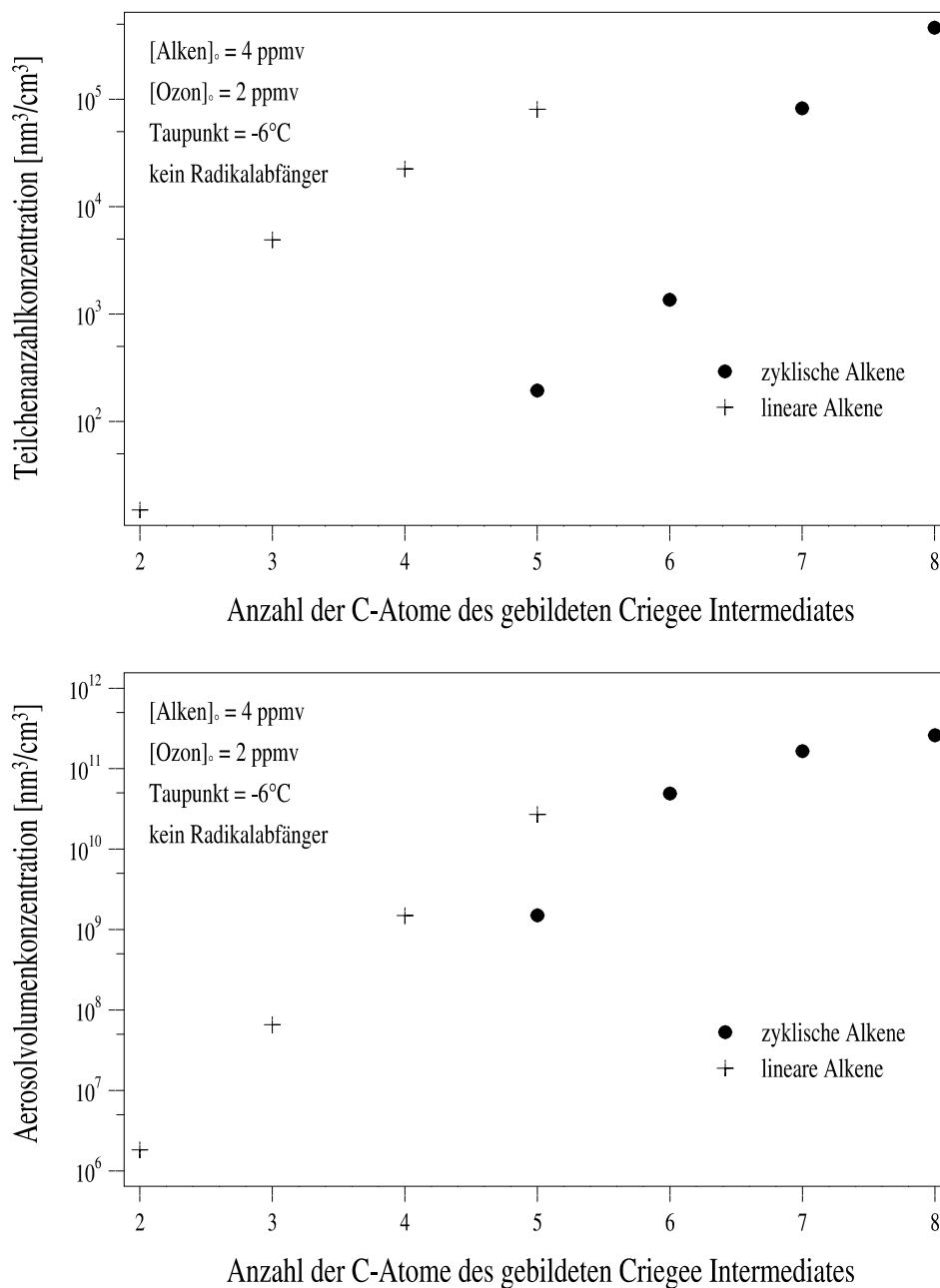
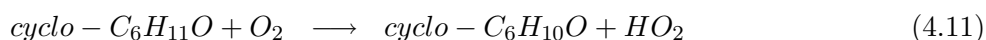
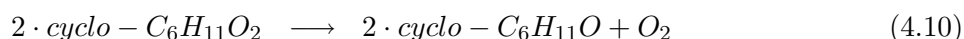
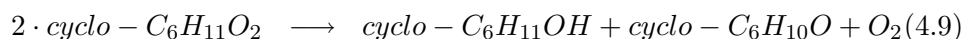
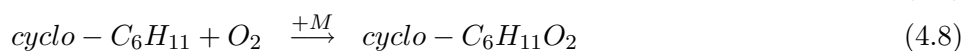
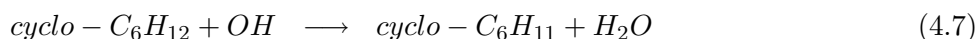


Abbildung 4.13: Aufgetragen ist die maximal gemessene Partikelanzahl- (oben) und Volumenkonzentration (unten) gegenüber der Größe des gebildeten Criegee Intermediates während der Ozonolyse von zyklischen und linearen Modellsubstanzen. Die zyklischen Reaktionen führen hierbei zu schnellerer und intensiverer Nukleation als die linearen Reaktionen.

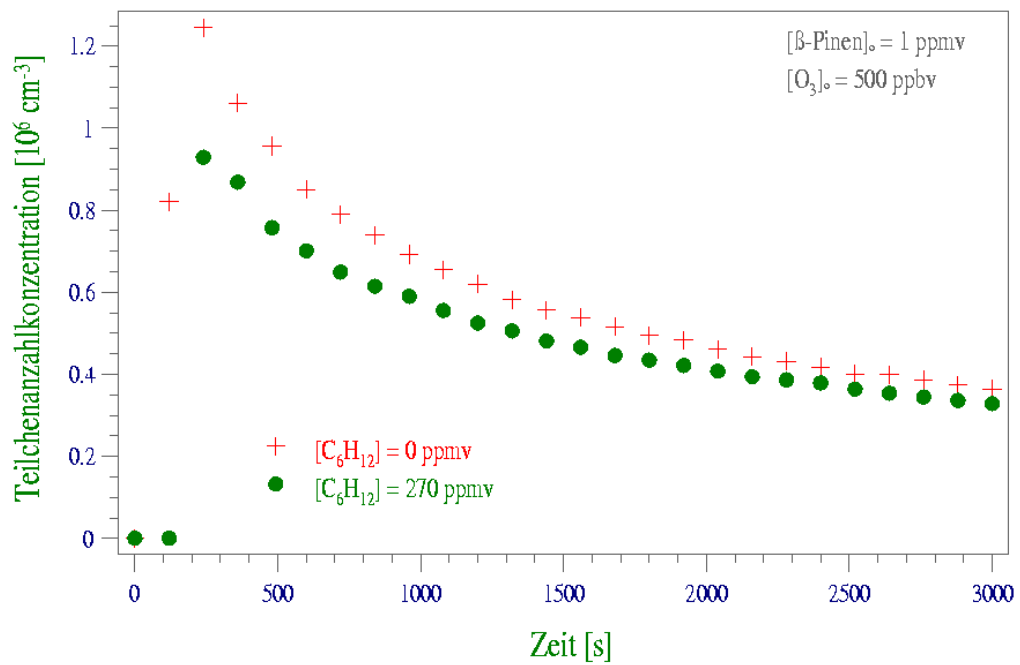
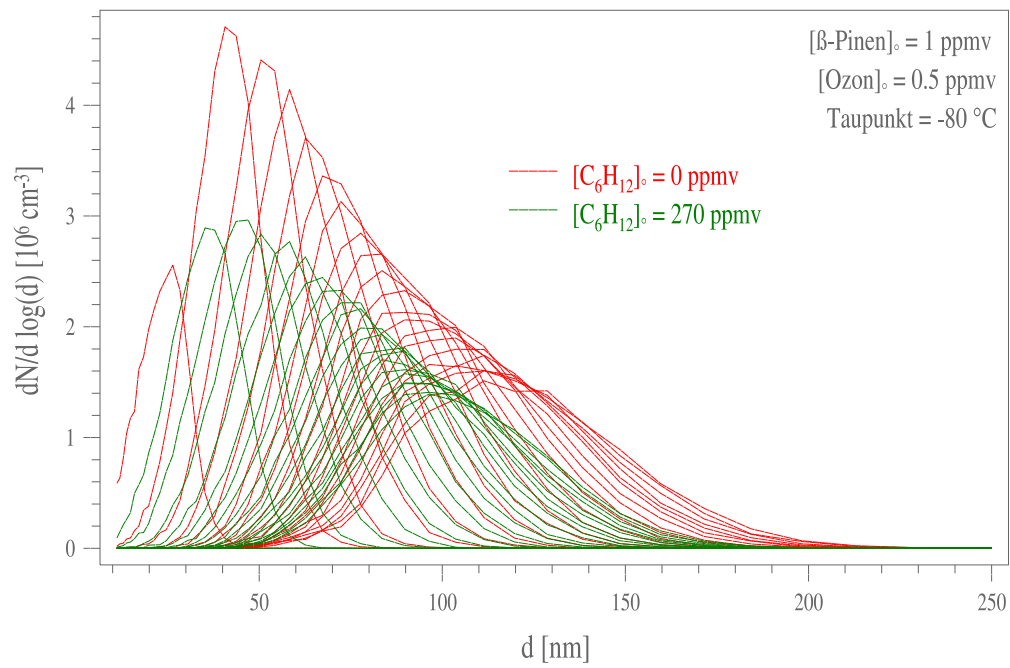
Okten, trans-5-Decen) und zyklischen Modellschubstanzen (Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten, Cycloookten) mit unterschiedlicher Kettenlänge bei gleichem initialem Mischungsverhältnis (hier: 4 ppmv Alken, 2 ppmv Ozon) durch und trägt die maximale Anzahlkonzentration und die Volumenkonzentration gegen die Kettenlänge des gebildeten CI auf (Figur 4.13), so findet man den erwarteten Zusammenhang, je größer das CI, desto stärker ist die beobachtete Nukleation. Allerdings fällt auch auf: die linearen Alkene, die aufgrund ihrer Struktur keine Dicarbonsäuren bilden können, erzeugen im Vergleich mit den zyklischen Alkenen schon bei kleineren Kettenlängen ('früher') eine homogene Partikelbildung. Bei gleicher Kettenlänge des CIs ist die Nukleation sogar stärker. Dies ist durch die Ergebnisse der Monoterpenozonolysen bestätigt und erklärt worden. Allerdings widerspricht es eindeutig der Theorie, die die gebildeten Dicarbonsäuren als Nukleationsvorläufer annimmt.

4.5 Effekt von Cyclohexan

Abschließend muss in diesem Kapitel auf die Auswirkungen des anwesenden Cyclohexans während der geschilderten Versuche eingegangen werden. Cyclohexan wird dabei in einem sehr hohen Mischungsverhältnis (270 ppmv) dem Reaktionsgemisch zugesetzt, um die während der Reaktion entstehenden OH-Radikale abzufangen und damit ihre Reaktion mit dem Alken zu verhindern. Bei der Reaktion von Cyclohexan mit OH entsteht ein Cyclohexylradikal (4.7), welches seinerseits mit molekularem Sauerstoff in Anwesenheit von Stoßpartnern (M) zu einem Cyclohexylperoxiradikal umgewandelt wird (4.8). Dieses geht eine Selbstreaktion ein und formt zu gleichen Teilen den Alkohol Cyclohexanol, das Keton Cyclohexanon und Sauerstoff (4.11) [5]. Die beiden weiteren der Vollständigkeit halber aufgeführten Gleichungen 4.9 und 4.10 zur Bildung von Cyclohexanon sind in diesem Zusammenhang nahezu unbedeutend.



Diese beiden Produkte greifen nun konkurrierend mit den übrigen Substanzen in den Reaktionsmechanismus des CI^{stab} mit ein. Die Effekte sind dabei weiter oben in den Abschnitten 4.1.3 und 4.1.4 genauer beschrieben worden.



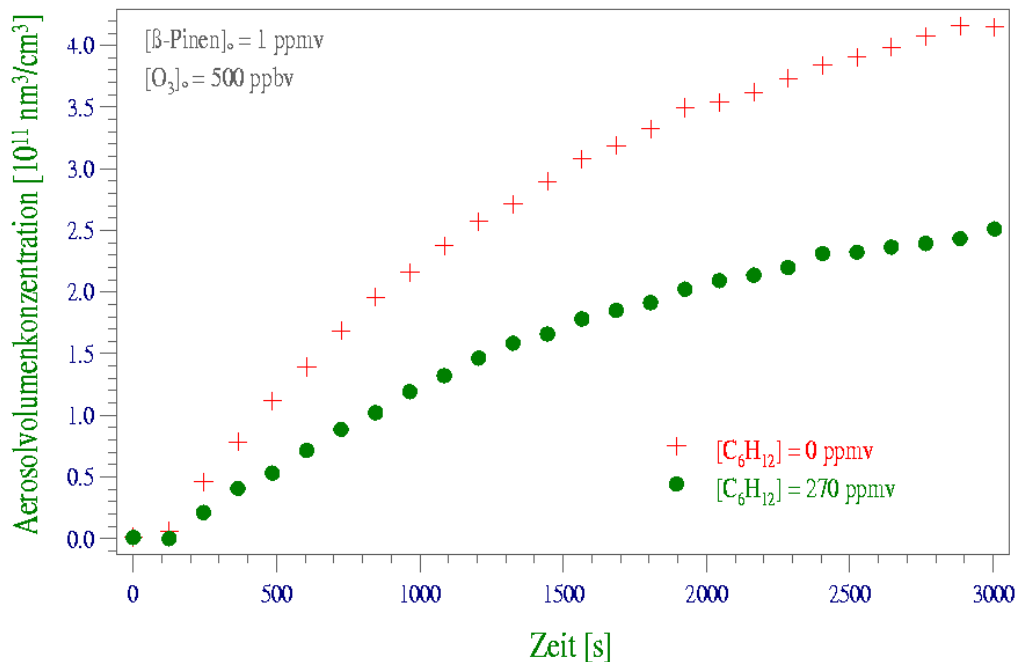


Abbildung 4.14: Dargestellt sind die gemessenen Partikelgrößenverteilungen (oberes Bild), die Anzahl- (mittleres Bild) und die Volumenkonzentrationen (unteres Bild) aufgenommen während zweier β -Pinen-Ozonolyse-Experimente in Gegenwart (grüne Linien, \bullet) und in Abwesenheit (rote Linien, $+$) von Cyclohexan im kugelförmigen Reaktor. Man sieht den reduzierenden Effekt von Cyclohexan auf die Nukleation, verursacht durch die Reaktion von Cyclohexanon und Cyclohexanol mit dem stabilisierten $\text{C}_9\text{-CI}$.

Der Alkohol ist reaktionsträge und reduziert die Nukleation geringfügig. Das Carbonyl hingegen bildet ein SOZ und konkurriert damit um die Nukleation. Dies hat bei den exozyklischen Monoterpenen wie im Bild 4.14 gezeigt eine Reduzierung der Partikelbildung aufgrund des zum C_{18} -SOZ kleineren C_{15} -SOZ-Molmasse (Cyclohexanon + $\text{C}_9\text{-CI}^{\text{stab}}$) zur Folge. Zudem ist die Carbonylausbeute wie z.B. die des Nopinons während der Monoterpen-OH-Reaktion höher. Dies erzeugt eine zusätzliche Bildung des für die Nukleation entscheidenden SOZ durch eine erhöhte Carbonylkonzentration. Die Reaktion ohne Cyclohexan-Zugabe erzeugt dadurch mehr Partikel.

Für die endozyklischen Terpene hingegen ist eine geringe Nukleationsintensitätssteigerung unter Cyclohexanzugabe sichtbar. Dies kann nach den oben genannten Überlegungen wie folgt erklärt werden: Die OH-Reaktion erzeugt zwa, wie erwähnt, eine höhere Carbonylausbeute (z.B. Pinonaldehydausbeutenerhöhung in Fall der α -Pinen-OH-Reaktion um ca. 1.5) als die Reakti-

on mit Ozon. Im Gegensatz dazu entsteht allerdings neu eine ca. 45 mol% Ausbeute an Cyclohexanon in Gegenwart von Cyclohexan. Durch das hohe Cyclohexanonmischungsverhältnis ist das Carbonyl nun in der Lage, die Nukleation entscheidend nach dem im Abschnitt 4.2.3 für Nopinon diskutierten Schema zu verstärken.

Man hat bislang nur wenige Alternativen zur Cyclohexanzugabe verwendet, da das Alkan durch seine Reaktionskonstante mit OH das Arbeiten bei im Vergleich niedrigen Konzentrationen gestattet. So kann man auch Kohlenmonoxid (CO) bzw. Ethan (C_2H_6) einsetzen. CO hat allerdings den Nachteil, das es giftig ist und zudem wie auch Ethan in sehr hohen Mengen (Größenordnung 1) der Reaktionskammer zugesetzt werden muss. Dies verfälscht wiederum die Ergebnisse der untersuchten Reaktion. Auch kann CO direkt mit dem CI^{stab} reagieren, ein Effekt, den man gerade unterdrücken will. Die β -Pinen-Ozon-Experimente mit zugegebenem Ethan (30000 ppm) bestätigen allerdings die oben getroffenen Aussagen, indem sie zu einer weiteren Nukleationsreduktion führten.

Kapitel 5

Neue Ansätze: Sesquiterpene

Der letzte Abschnitt der Resultate beschäftigt sich nun mit der Bedeutung der im Labor gewonnenen Ergebnisse auf die Prozesse in der realen Atmosphäre. Dabei sind vor allem zwei Aspekte wichtig:

1. die atmosphärische Relevanz der Nukleationsabschwächung durch Wasserdampf und
2. die atmosphärische Relevanz der unter erhöhten Mischungsverhältnissen im Labor durchgeführten Nukleationsstudien.

Der in dieser Arbeit gefundene abschwächende Effekt des Wasserdampfes auf die Nukleationsintensität findet sich auch in den zuletzt veröffentlichten Feldstudien wieder. So wurde z.B. in Feldmessungen an der finnischen Messstation Hyytiälä [16, 18, 23] bzw. am deutschen Hohenpeissenberg [114] eine eindeutig negative Korrelation von zunehmender Wasserdampfkonzentration und der Häufigkeit von Nukleationsereignissen gefunden. Dabei traten an Tagen mit hoher Wasserkonzentration (hohe Luftfeuchte bei hoher Temperatur) keine Nukleationsereignisse auf, während im umgekehrten Fall die Nukleationen gehäuft bzw. verstärkt beobachtet wurden. Man befindet sich demnach in der realen Atmosphäre in der Nähe der Nukleationsschwelle, die durch den Wasserdampfeinfluss auf den Reaktionsmechanismus keine konstante Größe darstellt, sondern in Abhängig von Temperatur und relativer Feuchte variiert. Jedoch ist die Situation in der realen Atmosphäre durch die gleichzeitige Veränderung nahezu aller Parameter, die einen Einfluss auf die Partikelbildung ausüben können, deutlich komplexer als im Labor und wirkt dadurch erschwerend auf den direkten Vergleich und die daraus erhaltbaren Schlussfolgerungen. Diese Parameter sind z.B. die Strahlungsintensität, das Emissionsverhalten der Pflanzen, die Temperatur sowie auch die SO_2 -Hintergrundkonzentration.

Ein Problem stellt allerdings der im Labor zwar festgestellte, aber bislang von niemandem veröffentlichte minimale Schwellenwert eines Terpens (*engl. threshold*) bei extrem trockenen Versuchen dar, oberhalb dessen eine Partikelbildung in Laborstudien messbar einsetzt. Dieser beträgt z.B. für die Ozonolyse von β -Pinen ca. 3 ppbv¹ oder von α -Pinen ca. 15 ppbv. Diese Mischungsverhältnisse der Monoterpene werden in der realen Atmosphäre nicht erreicht. Realistischer sind Mischungsverhältnisse von ca. 200 pptv des am stärksten emittierten Monoterpens α -Pinen [43] in Gegenwart von ca. 50 ppbv Ozon und ca. 0.1 pptv OH. Die Werte der übrigen Monoterpene liegen unterhalb des α -Pinen-Mischungsverhältnisses wie z.B. der von ca. 20 pptv bei Limonen bzw. bei β -Pinen. Insgesamt erreichen alle Monoterpene zusammen eine Maximalmischungsverhältnis von etwa 1 ppbv (z.B. [33, 43]) und eine Partikelbildung ist selbst unter extrem trockenen Bedingungen praktisch nicht erklärbar. Dazu müsste eine Ansammlung von schwerflüchtigen Substanzen in der Luft beim Transport über eine geografisch ausgedehnte Fläche wie z.B. einem Wald erfolgen, die dabei ihren den Sättigungsdampfdruck überschreiten und im Anschluss homogen nukleieren müssten. Zusätzlich müssten Verluste wie z.B. die Kondensation auf vorhandene Hintergrundaerosolpartikel mit einer geschätzten Konzentration von $N \geq 1000 \text{ cm}^{-3}$ vernachlässigbar klein sein. Auch besitzt das Emissionsverhalten einer Pflanze eine Tageskurve mit einem Maximum zur Mittagszeit und einem Minimum in der Nacht, so dass die hier angegebenen Maximalwerte der Monoterpenkonzentrationen in der Realität nur während einer im Vergleich mit der Tageslänge kurzen Dauer erreicht werden.

Berechnet man nun mit einem FACSIMILE-Programm den atmosphärischen Umsatz von α -Pinen von: $[\alpha\text{-Pinen}]^{\text{const}} = 200 \text{ pptv}$, $[O_3]^{\text{const}} = 50 \text{ ppbv}$ und $[OH]^{\text{const}} = 0.1 \text{ pptv}$ als konstante Hintergrundwerte und kalkuliert man damit die Wartezeit bis zum Erreichen der Nukleationsschwelle unter ständiger Annahme der genannten Tagesmaximawerte, so ergibt sich selbst bei dieser Überschätzung, dass man bis zum Erreichen des Nukleationsschwellenwertes von α -Pinen unter Vernachlässigung sämtlicher Verluste ca. 8.5 Tage warten müsste. Dies ist selbst für ein Luftpaket, welches über einen ausgedehnten Wald transportiert wird und maximal mehrere Stunden Aufenthaltszeit hat, unmöglich. Auch eine ähnliche Analyse für das bei niedrigen Mischungsverhältniswerten am effektivsten partikelbildende Limonen mit maximalen atmosphärischen Mischungsverhältnissen von 20 pptv und einem hier abgeschätzten Schwellenwert für die Partikelbildung von 1 ppbv führt zu einer Wartezeit von ca. zweieinhalb Tagen ununterbrochener Photooxidation. Zusätzlich werden in diesem Zeitraum die vorherrschenden Hintergrundae-

¹persönl. Mitteilung von R. Winterhalter zur Veröffentlichung von Koch *et al.* [68]

rosolpartikel zumindest einen Teil der schwerflüchtigen Substanzen auf ihrer Oberfläche aufnehmen. Das heißt, dass selbst unter den unrealistisch hohen Reaktionsraten keine atmosphärische Nukleation verursacht durch die endozyklische Monoterpen-Ozon-Reaktion zu erwarten ist. Zudem hat sich in dieser Arbeit gezeigt, dass die beobachtete Nukleation während der Reaktion von Ozon mit exozyklischen Monoterpenen aufgrund des unterdrückenden Effektes von Wasserdampf (siehe z.B. Abb. 4.1) selbst bei einem Umsatz von 50 ppbv keine atmosphärische Relevanz besitzen kann. Demnach kommen sowohl *endo*- als auch *exozyklische* Monoterpene als Vorläufer für die atmosphärisch beobachtete, initiale Partikelbildung nicht in Frage. Sie leisten jedoch in jedem Fall einen Beitrag zur Aerosolvolumenbildung, wie die Ergebnisse von Feldmesskampagnien [62, 106] zeigen, bei denen die Pinsäure und die Pinonsäure in Aerosolproben gefunden wurden.

Der beobachtete Effekt von Wasserdampf ist jedoch im Gegensatz zur OH-, zur NO₃- bzw. zu weiteren Reaktionen eine charakteristische Eigenschaft der Ozon-Reaktion mit einem Alken und muss bei der zur Nukleation führenden Reaktion erhalten bleiben. Die unbekannte Ursprungssubstanz muss darüberhinaus eine hohe Aerosolausbeute auch bei kleinsten Konzentrationswerten haben, da ihre atmosphärische Konzentration geringer sein muss als die der Monoterpene, da sie bisher nicht in gleichen Konzentrationen wie die der Monoterpene gefunden wurde. Zudem muss sie mit Ozon im Vergleich mit OH oder NO₃ deutlich schneller reagieren, um in der Atmosphäre einen Mindestumsatz in der Reaktion mit Ozon zu erreichen. Diese Kriterien erfüllen die *Sesquiterpene* (C₁₅H₂₄). Über weitere potentielle Nukleationsvorläufersubstanzen aus dem Bereich der VOCs, wie z.B. den Diterpenen (C₂₀H₃₂), kann hier nur spekuliert werden. Ihre vermutlich extrem geringe atmosphärische Konzentration und vor allem ihr durch die Molekülgröße geringer Dampfdruck, lassen nach meiner Ansicht keinen nennenswerten Beitrag zur Nukleation vermuten, da die gebildete Masse zu gering sein dürfte. Wie die nun Tabelle 1.2 zeigt, besitzen die Sesquiterpene wie z.B. β -Caryophyllen eine im Vergleich zu α -Pinen ca. 100 mal höhere Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion mit Ozon, während die mit OH lediglich um einen Faktor von ca. vier höher ist. Die Ozonreaktion ist damit, wie bereits in Abbildung 1.4 gezeigt, der dominierende und fast alleinige atmosphärische Senkenprozess der dargestellten Sesquiterpene ($\geq 97\%$). Die OH-Reaktion spielt hier eine vernachlässigbare Rolle. Betrachtet man nun die Partikelbildung bei abgeschätzten atmosphärischen Mischungsverhältniswerten von 25 pptv des Sesquiterpens und 50 ppbv Ozon (Abbildung 5.1), so stellt man eine im Vergleich zu den Feldbeobachtungen stark erhöhte Partikelbildung unter trockenen Bedingungen fest. Der im gezeigten Versuch gemessene Anzahlkonzentrationsverlauf lässt zumindest im Labor einen Partikelbildungs-

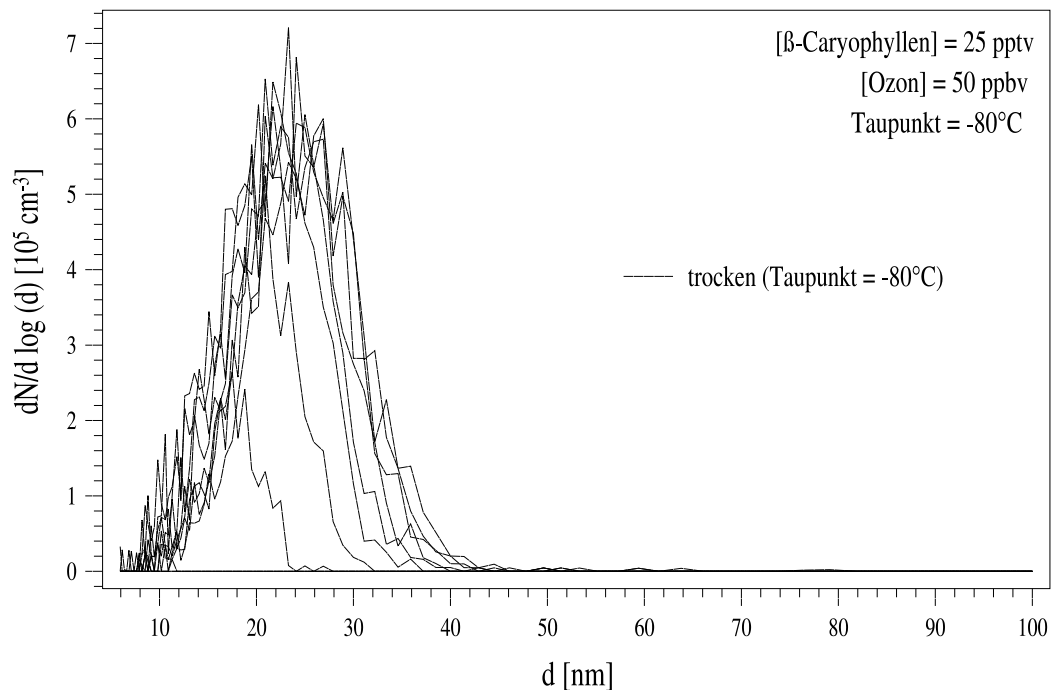


Abbildung 5.1: Die Abbildung zeigt die Größenverteilungen aufgenommen während einer β -Caryophyllen Ozonolyse bei nahezu atmosphärischen Mischungsverhältnissen unter trockenen Bedingungen im Kugelreaktor mit einer Zeitauflösung von zwei Minuten. Es bilden sich im Maximum 160000 neue Teilchen cm^{-3} ($t=600 \text{ s}$). Die Aerosolvolumenkonzentration stieg bis zum Schluss der Beobachtung auf $2.07 \cdot 10^7 \frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$ an. Ein Anstieg des Taupunktes ($\geq 5^\circ\text{C}$) führte unter den angegebenen Laborbedingungen zur Unterdrückung der Partikelbildung.

schwollenwert in der Größenordnung von 1 pptv Sesquiterpenumsatz bzw. geringer bei einem Taupunkt von -80°C vermuten. Analoge FACSIMILE-Berechnungen zu den oben erwähnten Überlegungen für α -Pinen bzw. Limonen führen für z.B. das β -Caryophyllen mit einem angenommenen atmosphärischen Mischungsverhältnis von 20 pptv und einem Schwellenwert von 1 pptv für homogene Nukleation zu einer Wartezeit von ca. 1 min in der realen Atmosphäre. Damit ist das Modell unter Annahme der Tagesmaximawerte sogar realistisch. Die Sesquiterpen-Ozonolyse ist damit ein potentieller Kandidat für die atmosphärisch beobachtete Nukleation.

Diese ist zugleich sehr sensibel bezüglich der Wasserdampfkonzentration. Ein weiteres Experiment, welches unter identischen Anfangsbedingungen mit Ausnahme der deutlich erhöhten Wasserdampfkonzentration (Taupunkt = 5°C) durchgeführt wurde, wies bereits keine erkennbare Nukleation mehr auf. Ein

schwächerer Effekt ist bei der α -Humulen-Ozonreaktion bei 500 pptv Initialmischungsverhältnis beobachtet worden, der mit erhöhtem Taupunkt von 4 °C bereits am Rande des Schwellenwertes eine Restnukleation aufwies.

Denkbar wäre aus diesen Überlegungen auch ein modifizierter Ablauf des von Kulmala [72] vorgeschlagenen Systems. Dieser hat in seiner Veröffentlichung die Möglichkeit dargestellt, dass sich nicht messbare Schwefelsäuretröpfchenpartikel in der Atmosphäre befinden, die durch aufwachsende organische Verbindungen in den Messbereich der Partikelzähler hineinwachsen, welches den organischen Verbindungen eine Schlüsselrolle für den Nachweis der Teilchen zusprechen würde. Die Modifikation bestünde nun im Austausch von Schwefelsäuretröpfchen und den durch die Sesquiterpenozonolyse induzierten Partikeln als '(un)sichtbare' organische Kondensationskerne (ON), die durch Aufkondensation von Monoterpenozonolyseprodukten vergrößert würden. Der Effekt von Wasserdampf käme hier gleich doppelt zum Tragen. Nach Kulmala jedenfalls können die gemessenen SO₂-Konzentrationen die beobachtete Nukleation zumindest nicht allein erklären.

Leider stellt die atmosphärische Konzentrationsmessung der extrem reaktiven Sesquiterpene ein bisher ungelöstes Problem dar, da sie während der benötigten langen Sammlungsdauer (einige Stunden) zum Überschreiten der Grenzen der verwendeten Analysemethoden bereits komplett umgewandelt werden. Lediglich einzelne Emissionsflussmessungen mittels der Küvettenmethode wurden durchgeführt. Bei dieser Methode wird ein Teil der Pflanze in einem Behältnis von der Umgebungsluft abgeschnitten. Durch dieses Behältnis wird nun eine von Oxidantien befreite Luft geleitet, im Anschluss gesammelt und später analysiert. Zu nennen ist hier u.a. die Arbeit von Ciccioli *et al.* [22], in der ein Emissionsflussverhältnis von β -Caryophyllen zu α -Pinen von 1:10 angegeben wird. Unter der Annahme von 200 pptv α -Pinen und der ausschließlichen Reaktion mit Ozon ist ein Umsatz von 25 pptv in diesem speziellen Fall des von Ciccioli *et al.* untersuchten Gebiets zu erwarten. Die Ergebnisse dazu sind weiter oben bereits aufgezeigt worden (Abbildung 5.1).

Hakola *et al.* [44] zeigen in einer weiteren Arbeit einen noch höheren Emissionsfluss von β -Caryophyllen bei finnischen Birken in Abhängigkeit von der Jahreszeit, der zeitweise sogar den der Monoterpene überschreitet. Hier zeigt sich dem ersten Anschein nach gute Übereinstimmungen der Zeiten von Nukleationserscheinungen und hohen Sesquiterpenemissionsraten wie z.B. während der Wachstumsperiode im Frühling. Interessant in diesem Zusammenhang ist der Emissionsfluss bzw. die abgeschätzte atmosphärische Konzentration der Sesquiterpene, um bei annähernd atmosphärischen Bedingungen Untersuchungen durchführen zu können. Hakola *et al.* [44] verwenden zur Darstellung des Jahresverlaufs die sogenannte effektive Temperatursumme

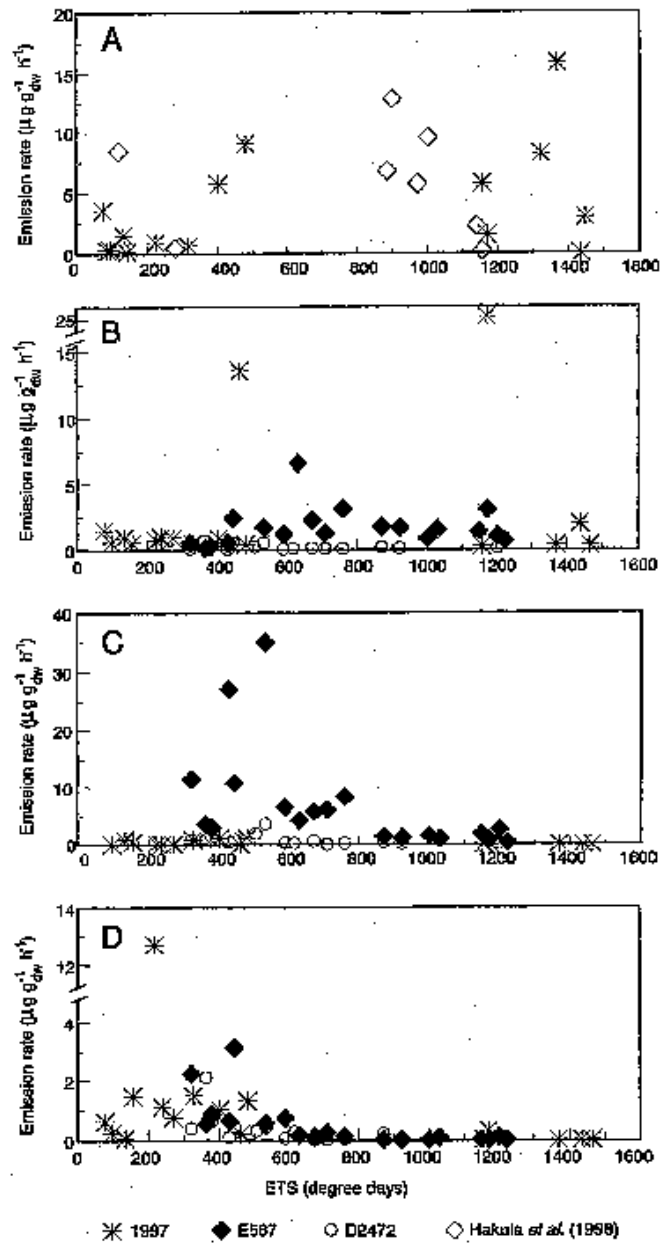


Abbildung 5.2: Dargestellt sind die Emissionsmessungen von Hakola *et al.* [44] an zwei verschiedenen Buchengattungen mittels der Kuvettenteknik in Abhängigkeit vom Jahrgang hier repräsentiert durch die effektive Temperatursumme. Bild A zeigt dabei die Monoterpenemissionsflüsse von *Betula pendula*, B die Monoterpenemissionsflüsse für *Betula pubescens*, C der Sesquiterpenemissionsfluss und D der Linalolemissionsfluss für *Betula pubescens*. [44]

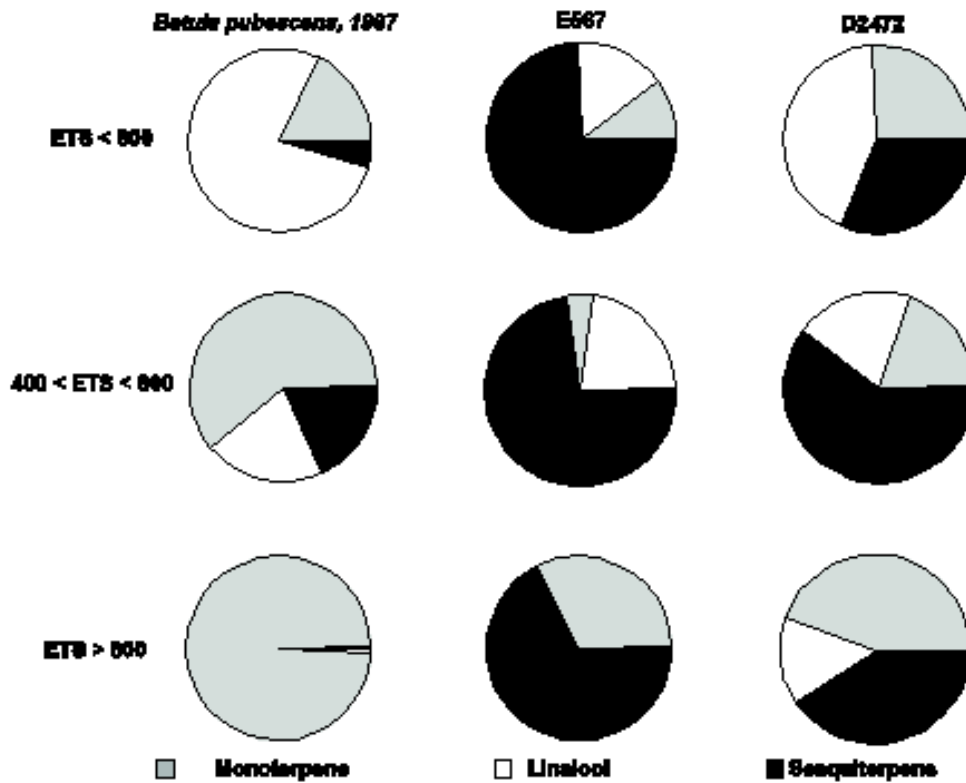


Abbildung 5.3: Abgebildet ist die Variation des relativen Emissionsbeitrags von Linalool (weiß), Mono- (grau) und Sesquiterpenen (schwarz) in Abhängigkeit von der effektiven Temperatursumme (ETS) und der Pflanzenherkunft von *Betula pubescens* [44]

(ETS), die durch ihre Definition eng mit den Wachstumszeiträumen der Pflanzen verknüpft ist. Die ETS stellt dabei eine kummulative Aufsummierung der Tagesmitteltemperaturen T_i in Grad Celsius bis zum Messtag JD des Jahres dar, die im Mittel wärmer als 5°C waren. Dabei wurde 5°C (Wachstumsbeginn der Pflanzen) als Referenztemperatur definiert und von den Tagesmittelwerten abgezogen. Sie wird angegeben in $^\circ\text{C}$ Tagen (*engl. degree days*):

$$ETS = \sum_i^{JD} (T_i - 5^\circ) \quad (5.1)$$

Betrachtet man ihre Ergebnisse dargestellt in Abbildung 5.2 für die Emissionflüsse von Monoterpenen (Bilder A und B) bzw. der Sesquiterpene (Bild C) und von Linalool, so erkennt man einen deutlichen Jahresverlauf. Linalool wird demnach im Wesentlichen im Frühling ($ETS < 600$ Grad Tage)

emittiert und fällt im Anschluss bis auf die Nachweisgrenze der Analyse-methode ab. Die Monoterpenflüsse hingegen besitzen zwar ein lokales Maximum im Frühjahr ($ETS = 600$ Grad Tage) bzw. eines im Spätsommer ($ETS = 1200$ Grad Tage). Allerdings sind diese nicht sehr stark ausgeprägt und ihre Emission verhält sich im Sommer nahezu konstant bei einem Wert von $2-3 \frac{\gamma g}{g_{dw} \cdot h}$. Hingegen fanden Hakola *et al.* einen bemerkenswert starken Ausstoß von Sesquiterpenen (*cis*- und *trans*-Caryophyllen, α -Farnasen) gerade in der Wachstumsperiode der Bäume im Frühjahr bis Frühsommer, der den der Monoterpene auf ca. das Doppelte übertraf. Dies korreliert gut mit den beobachteten Nukleationsereignissen in dieser Jahreszeit. Die folgende Umstellung der Birkenemission von Sesqui- zu Monoterpenen kann darüberhinaus das Abklingen der Nukleationsereignisse zum Sommer hin erklären. Die anschließende Monoterpenemission stieg in Abhängigkeit von der Temperatur bis zum Spätsommer an und lag in dieser Zeit oberhalb der Sesquiterpenemission. Im folgenden Herbst maßen die Autoren dann ein deutlich geringeres sekundäres Maximum der Sesquiterpenemission. Auch hier wurden wieder vereinzelte Nukleationsereignisse festgestellt, die jedoch in der Anzahl deutlich geringer waren [78].

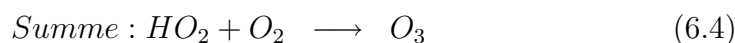
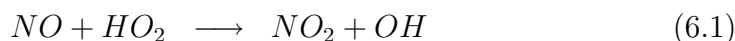
Schwierig in diesem Zusammenhang ist allerdings der festgestellte Unterschied unter gleichen Gattungen mit verschiedenem Alter und Herkunft. So haben Hakola *et al.* [44] zwei Birken (*Betula pubescens*) deutscher ('D2472') und finnischer Herkunft ('E567') verglichen. Die bestimmten prozentualen Emissionsflüsse der Mono- und Sesquiterpene bzw. von Linalool sind in Abbildung 5.3 dargestellt und mit früheren Messungen ('*Betula pubescens*, 1997') verglichen. Man erkennt große Unterschiede die eine Betrachtung einer ganzen Waldfläche zu einem komplexen Problem werden lassen, das sich zudem zeitlich verändert!

Zudem wird die Nukleation im Sommer mit ansteigender Temperatur und ansteigender Luftfeuchte durch den gegenwärtigen Wasserdampf stärker unterdrückt. Gleichzeitig trifft auf die dabei noch gebildeten SOZ auf eine erhöhte Sonneneinstrahlung. Diese haben deswegen eine kürzere Lebensdauer bzw. eine Nukleation zu initiieren. So rechnet Jenkin [58] z.B. mit einer atmosphärischen Lebensdauer der SOZ in Mittel- bis Südeuropa von ca. 10 min. Insgesamt stellt dieses komplexe Zusammenwirken aus Sesquiterpenflüssen, Photolyse-raten, Wasserdampfkonzentrationen, u.U. Monoterpenflüssen und atmosphärischen Carbonylkonzentrationen ein solch umfassendes Thema dar, das in dieser Arbeit nur ansatzweise im Vorgriff auf möglicherweise weitere Arbeiten betrachtet werden konnte.

Kapitel 6

Schluss

In dieser Arbeit wurde die sekundäre Bildung von organischem Aerosol aus der Reaktion mit Ozon, OH bzw. NO_3 untersucht. Die dazu angewandte Methode der Partikelgrößenverteilungsmessung brachte neue Erkenntnisse im Bezug auf das produzierte Aerosolvolumen und hinsichtlich der homogenen Nukleation. So konnte die Terpen-Reaktion mit Ozon als Hauptquelle für die homogene Partikelbildung ausgemacht werden, während die Reaktion mit OH und NO_3 im Wesentlichen für die heterogene Nukleation (Volumenbildung) verantwortlich sind. Die dabei auftretenden Differenzen zwischen den beiden Strukturtypen *endo-* und *exozyklisch* wurden anhand der beiden Modellsubstanzen α - und β -Pinen analysiert. Hierbei traten Unterschiede zu neueren Veröffentlichungen [38, 50] auf, die mit einer bisherigen Nichtberücksichtigung von auftretenden Artefakten erklärt werden kann. Insbesondere der Beitrag der Reaktion von exozyklischen Terpenen mit NO_3 wurde als deutlich geringer eingestuft, als dies bisher angenommen worden ist [38]. Problematisch für den direkten Vergleich der erwähnten Arbeiten ist jedoch die Tatsache, dass sowohl Hoffmann *et al.* [50] als auch Griffin *et al.* [38] ihre Experimente in einer Atmosphärenkammer unter Einsatz von NO_x haltiger Hintergrundluft durchgeführt haben. Durch das im Folgenden skizzierte Reaktionsschema [53] bildet sich bei diesem Typ von Photooxidationsversuchen durch die Anwesenheit von NO_x parallel zu OH Ozon.



Dieses wiederum beteiligt sich im Anschluss an seine Bildung am Monoterpenumsatz während der OH-Reaktion analog zur Beteiligung der entstandenen OH-Radikale am Umsatz des Monoterpens in Ozonolysen ohne Zugabe von Radikalfängern wie z.B. Cyclohexan. Die Folge ist, dass die gemessenen Produkte im Anschluss nur unzureichend einem der beiden Oxidationsprozesse zugeordnet werden konnten.

Das zur Bildung von Ozon nötige HO₂-Radikal wird durch alle Oxidationstypen (OH, O₃ und NO₃) des Kohlenwasserstoffs erzeugt.

Um aus ihren Messergebnissen die Beiträge der einzelnen Oxidationsprozesse zu erhalten, mussten die Autoren deshalb den Reaktionsablauf mit einem Modell nachsimulieren. Dazu ist allerdings ein nahezu komplettes Verständnis der stattfindenden Reaktionen mit Ausbeuten und Reaktionskonstanten nötig, das bei weitem selbst für die am detailliertesten Verbindungen wie α -Pinen noch nicht vorhanden ist. Als Beispiel seien hier die Literaturangaben über die Pinonaldehydausbeute bei der OH-Reaktion von α -Pinen erwähnt: 6 mol% [73] $\leq Y_{\text{Pinonaldehyd}} \leq 87$ mol% [86].

Zudem stellt die Kenntnis des Sättigungsdampfdruckes der einzelnen Produkte zur Beschreibung der Nukleation eine Schlüsselrolle dar. Aber auch hier weisen die Literaturangaben gerade hinsichtlich der weniger flüchtigen Substanzen mangels direkter Messmethoden eine große Bandbreite von u.U. mehreren Dekaden (z.B. Pinsäure: 5.6×10^{-8} Torr [68] $\leq p_{\text{sat}}^{\text{Pinsäure}} \leq 5.1 \times 10^{-5}$ Torr [122]) auf. Zusammen mit dem in ihrer Studie verwendeten (NH₄)₂SO₄-Kondensataerosol lassen sich die Ergebnisse von Griffin *et al.* [38] daher nur als vorsichtig zu betrachtender Vergleichswerte für das gebildete Aerosolvolumen verwenden.

Hier zeigt sich dennoch eine relativ gute Übereinstimmung in den Aussagen zur α -Pinen-Oxidation, während die Ergebnisse hinsichtlich der exozyklischen β -Pinen-Reaktion deutlich differieren. Zwar ist die in der Veröffentlichung von Griffin *et al.* getroffene Aussage bezüglich der Aerosol ausbeutenbeiträge der Ozon-Reaktion bzw. der OH-Reaktion unumstritten [50], zum Beitrag der NO₃-Reaktion weichen die Ergebnisse allerdings weit voneinander ab. So fanden Griffin *et al.* wesentlich mehr Aerosolvolumenbildung bei der NO₃-Reaktion als bei der Ozon-Reaktion von β -Pinen (z.B. $\frac{Y_{\text{NO}_3}}{Y_{\text{O}_3}} = \frac{0.83}{0.03} \approx 28$ bei ≈ 55 ppbv β -Pinen-Umsatz). Dies ist mit den in Abschnitt 3.3.3 geschilderten Artefakten erklärbar, die in den beiden erwähnten Studien scheinbar nicht berücksichtigt worden sind. Es gab dabei während dieser Arbeit Anzeichen dafür, dass diese Artefakte bei exozyklischen (z.B. β -Pinen) Monoterpen-Reaktionen deutlich stärker als bei endozyklischen Terpen-Reaktionen auftreten. Ein direkter Grund dafür ist jedoch nicht bekannt.

Mit Versuchen bei einem Terpenumsatz von 50 ppbv wurde darüberhinaus

gezeigt, dass die Reaktion mit OH und NO₃ in der Atmosphäre keine neuen Partikel erzeugen kann [15]. Dieser Punkt war bislang umstritten.

Auch der reduzierende Einfluss von Wasserdampf auf die Aerosolbildung konnte durch die Größenklassifizierung der entstandenen Aerosolpartikel erstmals beschrieben werden. Dieser Effekt, der einzig bei der Ozonolyse auftritt, wurde im Rahmen dieser Arbeit entdeckt und veröffentlicht [14, 15]. Später durchgeführte Analysen von Feldbeobachtungen in Finnland [16, 18, 23] und Deutschland [114] ergaben unzweifelhaft eine atmosphärische Relevanz dieser Ergebnisse.

Dadurch wurde eine indirekte Analyse der nukleierenden Substanzen in der Monoterpen-Ozon-Reaktion möglich. Diese ließ einzig den Schluss zu, dass große sekundäre Ozonidmoleküle, unterschiedlich für die beiden Strukturtypen endo- und exozyklisch gebildet, für die beobachtete Nukleation verantwortlich waren [14]. Dies ist im Widerspruch mit allen bisherigen Annahmen der Nukleationsbeschreibung (siehe Kapitel 1.6):

- a. Die Annahme, dass die gebildeten Dicarbonsäuren nukleieren [36, 68, 122], widerspricht dem beobachteten reduzierenden Effekt von Wasserdampf und den bestätigten Bildungswegen von Dicarbonsäuren über den unimolekularen Zerfall.
- b. Auch die Theorie der Partikelbildung, ausgelöst durch Dimeren-Bildung von Dicarbon- und Monocarbonsäure [70], wurde aus gleichem Grunde widerlegt.
- c. Die Überlegungen von Tobias *et al.* [109, 110], nach denen große Hydroperoxide homogen in ihrer Modellreaktion von 1-Tetradecen mit Ozon nukleieren, ist mit den Ergebnissen der Wasserdampfuntersuchungen nicht verträglich.
- d. Weitere Ansätze derselben Gruppe [123], dass Diacylperoxide Partikel während der Ozonolyse von zyklischen Alkenen bilden, sind ebenso widerlegt.
- e. Die Annahme von großen sekundären Ozoniden von Kamens [60] wurde durch Addition von verschiedenen Carbonylen untersucht und forderte eine Modifizierung des vorgeschlagenen Bildungsweges.

Die detaillierten Untersuchungen haben gezeigt, dass in exozyklischen Monoterpen-Ozonolysen SOZ, gebildet aus einem stabilisierten C₉-CI und einem C₉-Carbonyl, die homogene Nukleation initiieren. Dagegen hängt die homogene

Nukleation während der endozyklischen Monoterpen-Ozonolysen entscheidend von der Menge der intramolekular gebildeten SOZ (interne Reaktion des stabilisierten C₁₀-CI) ab. Die genaue Bestimmung der nukleierenden Substanzen und ihrer Bildungswege erlaubt nun eine Abschätzung der Vorgänge in der realen Atmosphäre.

Die im Anschluss durchgeführten Überlegungen zeigten dann, dass nicht die Monoterpene, sondern aller Voraussicht nach die Sesquiterpene für die atmosphärischen Nukleationsereignisse verantwortlich sind. Ihnen wurde bislang weniger Beachtung geschenkt, da ihre atmosphärische Konzentrationen unbekannt sind, und sie von daher als unbedeutend eingestuft wurden. Dennoch gibt es einzelne Veröffentlichungen bei sehr hohen initialen Sesquiterpenmischungsverhältnissen (> 100 ppbv) wie die Studien von Hoffmann *et al.* [50] bzw. Griffin *et al.* [38]. Dies wird sich nach den Erkenntnissen der Arbeit ändern.

Für eine detailliertere Betrachtung wie z.B. in Modellen fehlen jedoch noch wesentliche Erkenntnisse, die nun erforscht werden müssen: Das genaue Emissionsverhalten der Pflanzen bezüglich Sesquiterpene, deren atmosphärische Konzentration und Reaktionsmechanismus. Die bislang vereinzelt Studien zu diesem Thema [22, 44] müssen zum entgeltigen Beweis vertieft und parallel mit dem Auftreten von Nukleationsereignissen korreliert werden.

Auch über die bisher wegen ihrer Empfindlichkeit gegenüber Strahlung und Temperatur vernachlässigte Klasse der SOZ fehlen bislang wichtige Erkenntnisse. Zwar ist diese Substanzklasse bereits in früheren Arbeiten mit einfacheren Alkenen (z.B. Propen, Buten) gefunden worden und auch in der β -Pinen-Ozonolyse gemessen worden [120]. Auch stellen sie keine langlebigen Produkte in der Flüssigphase bei Zimmertemperatur dar. Criegee selbst isolierte sie bei -70 °C und stellte sie als Kristalle von enormer Explosivität dar, wenn sie unvorsichtig behandelt (erwärmt) wurden. Aber eine Bestimmung der Ausbeute der einzelnen gebildeten SOZ, deren Dampfdruck, ihrer Lebensdauer gegenüber Strahlung und Temperatur, sowie ihrer Zerfallsprodukte –u.U. sogar durch die Sammlung ausgelöst– ist bislang nur ansatzweise erfolgt [31, 58].

Zusammen mit den dargestellten Erkenntnissen lässt sich nur soviel vermuten: Die SOZ dienen lediglich als Nukleationskerne, die im Verlauf eines Experimentes oder in der Atmosphäre nach einigen Minuten durch Strahlung photolysiert werden bzw. in der Flüssigphase des Aerosols mit weiteren Bestandteilen wie z.B. H₂O weiterreagieren bzw. durch die nun vorhandenen Stoßreaktionen zerfallen. Nach den Erkenntnissen dieser Arbeit schließt dies etwa einen Bereich bis zu einer Größe von ca. 20-25 nm des Aerosoldurchmessers ein. Ab dieser Größe scheinen weitere Produkte auf die vorhandene Oberfläche der ON aufzukondensieren und somit eine stabilere Grundlage

für die weitere Existenz des Aerosolteilchen zu schaffen. Dies lässt sich mit den Messungen begründen. Schaut man sich z.B. die Zeitsequenzmessungen im Flussreaktor während der Ozonolyse von β -Pinen unter zwei verschiedenen Feuchten (Abb. 3.8) bzw die Messwerte der β -Caryophyllen-Ozonolyse (Abb. 5.1) an, so sieht man erst ein Auftreten der Größenverteilung oberhalb von 20 nm. Die Verteilung steigt mit fortschreitender Reaktionszeit in der Intensität kurzzeitig stark an und verlagert sich während dessen zu größeren Durchmesserwerten. Auch konnten Kückelmann *et al.* [70] eine 'online'-Massenspektrometrie nur oberhalb von ca. 30 nm durchführen, unterhalb musste die Messung mangels Masse abgebrochen werden. Erst oberhalb von 30 nm beginnt das erwartete Verhalten der Partikelanzahlkonzentrationsabnahme mit der Zeit durch den Koagulationsprozess.

Man könnte vermuten, dass dieser beobachtete Anstieg der Partikelgrößenverteilung durch das Messgerät verursacht ist (Messartefakt). Als Gegenbeweis wurden im Flussreaktor weitere Versuche mit Schwefelsäure- und Wasserdampf (wie z.B. Ball *et al.* [8]) durchgeführt. Dabei wurde Schwefelsäure durch ein Wärmebad mit $T = 58\text{ °C}$ in die Gasphase gebracht (innerer Fluss) und im Mischkolben des Reaktors mit Wasserdampf (äußerer Fluss) in Kon-

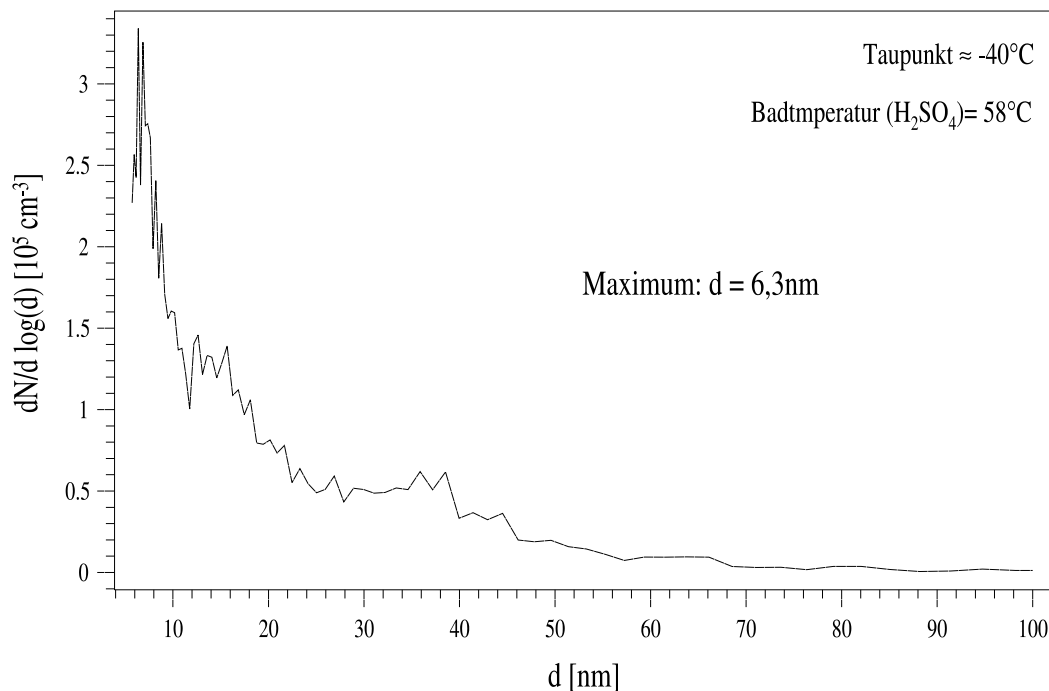


Abbildung 6.1: Gemessene Partikelgrößenverteilung während eines Schwefelsäure-Wasser-Versuchs im Flussreaktor analog zu den Experimenten von Ball *et al.* [8].

takt gebracht. Dabei wurden Partikelgrößenverteilungen mit einem Maximum bei 6.3 nm erzeugt (siehe Abbildung 6.1). Diese fielen im Anschluss daran kontinuierlich ab. Damit wurde gezeigt, dass die geschilderten Beobachtungen während der Ozonolyse nicht durch die Messmethode verursacht wurden.

So bleibt zu vermuten, dass diese Beobachtungen durch empfindliche Produkte hervorgerufen werden, die durch die Ladungsbehaftung oder andere Prozesse innerhalb des DMAs einen Zerfall des Aerosolteilchens verursachen. Somit ist auch die Analyse der nukleierenden SOZ ein potentiell für zukünftige Fortschritte auf dem Gebiet der Aerosolteilchen organischen Ursprungs.

Zudem entstanden aus den Ergebnissen dieser Arbeit eine Vielzahl weiterer Fragen. Einige sollen hier abschließend genannt werden:

- Welche Rolle spielen die gebildeten großen von Tobias und Ziemann [111] im Aerosol neben den SOZ gefundenen Hydroperoxide?
- Welche Rolle nehmen die produzierten Dicarbonsäuren (z.B. die Pinensäure) ein, welchen Dampfdruck besitzen sie wirklich und wie ist ihr exakter Bildungsmechanismus?
- Welche SOZ werden genau in welchen Ausbeuten mit welchen Reaktionskonstanten gebildet und beteiligen sich in welchem Maße an der Partikelbildung?
- Was passiert mit den SOZ nach ihrer Bildung: (a) in der Aerosolphase, (b) während der Sammlung und (c) bei der Photolyse?
- Können SOZ induziertes organisches Aerosol Wolkenkondensationskerne bzw. Eiskeime bilden?
- Was ist der Beitrag des atmosphärischen SO_2 , welches ebenso mit dem stabilisierten Criegee Intermediat reagiert? . . .

Weitergehende Untersuchungen hierzu sind in jedem Falle erforderlich, um z.B. die Klimarelevanz des organischen Aerosols, zu dem die Reaktionsprodukte messbar beitragen (z.B. BIOVOC-Bericht [49]), detailliert angeben zu können. Dies würde die gegenwärtige Klimadiskussion entscheidend weiterbringen und dadurch helfen zukünftige anthropogene Einflüsse auf bzw. Veränderungen im Klimasystem der Erde und deren Auswirkungen frühzeitiger zu erkennen bzw. zu bestimmen. Die vorliegende Arbeit hat hierzu versucht, einen Beitrag zu leisten. Sie ist u.a. in der Lage die physiko-chemischen Vorgänge, die zum Auftreten des blauen Dunstes führen [34, 118], prinzipiell zu erklären.

Abbildungsverzeichnis

1	Einflussfaktoren auf die Strahlungsbilanz der Erde	viii
1.1	Nukleationsereignis gemessen in Hyytiälä (Finnland)	4
1.2	Strukturen der verwendeten Terpene	7
1.3	Biosynthese durch Enzyme im Pflanzensystem zur Produktion von Terpenoiden	9
1.4	Anteil der Ozon-, OH- und NO ₃ -Reaktion am Abbau der einzelnen Terpene	11
1.5	Mögliche Reaktionen eines stabilisierten Criegee Intermediats .	16
1.6	Partikelkonzentrationsverlauf während der Ozonolyse von verschiedenen Monoterpenen bei 50 ppbv Initialmischungsverhältnis	28
1.7	Aerosolabscheide in Abhängigkeit von der organischen Aerosolmasse nach Odum <i>et al.</i>	30
1.8	Chemische Struktur der gebildeten Carbonsäuren in der α -Pinen-Ozonolyse	33
1.9	Vorgeschlagerener Reaktionsmechanismus zur Bildung von Dicarbonsäuren während der Monoterpenozonolyse	34
1.10	Beobachtete Dimere A und B in der Aerosolphase während der Ozonolyse von α -Pinen	35
1.11	Bildung eines C ₂₀ -SOZ während der Ozonolyse von α -Pinen .	37
1.12	Bildungswege von Diacylperoxiden gefunden in Aerosolprobe der Ozonolyse von Cyclohexen	38
2.1	Schema des Kugelreaktors	42
2.2	Beobachtete Partikelgrößenverteilung im Anschluss an ein Photonukleationsereignis	43
2.3	Schema des verwendeten SMPS-Systems	47
2.4	Schema des UCPCs	49
2.5	Gesamtvolumenverlustbestimmung im Kugelreaktor	52
2.6	Spirale zur Sammlung der Gasphasenprodukte	54
2.7	Spirale zur Sammlung der Aerosolphasenprodukte	55

2.8	Schematischer Aufbau des Flussreaktors	61
2.9	CO ₂ -Messprofile im Flussreaktor	63
2.10	Ozonmischungsverhältnis in Abhängigkeit vom Abstand zum Einlass	64
3.1	Struktur von Pinonaldehyd und Nopinon	68
3.2	Partikelgrößenverteilungen, Teilchenanzahl- und Volumenkonzentrationen als Funktion der Zeit während des α -Pinen-Ozon-Experimentes mit 500 ppbv Umsatzes.	70
3.3	Partikelgrößenverteilungen, Teilchenanzahl- und Volumenkonzentrationen als Funktion der Zeit während des α -Pinen-OH-Experimentes mit 500 ppbv Umsatzes.	73
3.4	Zusammenfassung aller beobachteten Größenverteilungen während der α -Pinen-Reaktion	75
3.5	Zusammenfassung der beobachteten Größenverteilungen während der β -Pinen-Reaktionen	77
3.6	Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelgrößenverteilungen während der β -Pinen-Reaktion mit OH bzw. NO ₃	80
3.7	Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelgrößenverteilungen, Anzahl- und Volumenkonzentrationen des gebildeten Aerosols während der β -Pinen-Ozonolyse im Kugelreaktor	83
3.8	Zeitsequenz der Partikelgrößenverteilung während einer β -Pinen-Ozonolyse unter verschiedenen Feuchtebedingungen im Flussreaktor	85
3.9	Einfluss von Wasserdampf auf die Partikelgrößenverteilung während der Ozonolyse von 1 ppmv α -Pinen	86
3.10	Einfluss von Wasserdampf auf die zeitliche Anzahlkonzentrationsentwicklung während der Ozonolyse von 1 ppmv bzw. 50 ppbv α -Pinen	88
3.11	Teilchenanzahl- und Volumenkonzentrationen während eines β -Pinen-Ozon-Experimentes unter verschiedenen Bedingungen im Flussreaktor	93
3.12	Teilchenanzahl- und Volumenkonzentrationen während eines β -Pinen-NO ₃ -Experimentes unter verschiedenen Bedingungen im Flussreaktor	94
4.1	Anzahl- und Volumenkonzentration während der Sabinenozonolyse bei niedrigem Initialmischungsverhältnis und hohem bzw. geringem Wasserdampfmischungsverhältnis	99
4.2	Effekt von HCOOH-Zugabe auf die Partikelgrößenverteilung während der β -Pinen-Ozonolyse	101

4.3	Ausgewählte sekundäre Ozonide der β -Pinen-Ozonolyse	104
4.4	Effekt der Zugabe von verschiedenen Carbonylen auf die Nukleation während der β -Pinen-Ozonolyse	105
4.5	Einfluss von Nopinon und HCHO auf die Nukleation der β -Pinen Ozonolyse im Flussreaktor	107
4.6	Effekt der HCOOH-Zugabe auf die gemessenen Partikelgrößenverteilungen während der α -Pinen-Ozonolyse	112
4.7	Intramolekulare SOZ-Bildung während der endozyklischen α -Pinen-Ozonolyse	114
4.8	Strukturen von zyklische Alkenen und einem Oligomer	115
4.9	Strukturen der zusätzlich gebildeten SOZ in der α -Pinen-Ozonolyse bei Zugabe von HCHO bzw. Nopinon.	116
4.10	Einfluss von Carbonylzugaben auf die Partikelbildung während der α -PinenOzonolyse	117
4.11	Partikelanzahlkonzentrationsabnahme während der Sabinenozonolyse mit ansteigendem Ameisensäuremischungsverhältnis im Flussreaktor	120
4.12	Partikelbildung während der Ethen-Ozonolyse mit zugegebenem Nopinon	121
4.13	Maximal gemessene Partikelanzahl- und Volumenkonzentration als Funktion der Criegee Intermediatgröße von zyklischen und linearen Alken-Ozonreaktionen	123
4.14	Einfluss des zugegebenen Cyclohexans auf die Partikelbildung während der β -Pinen-Ozonolyse	126
5.1	Gemessene Größenverteilungen während der β -Caryophyllen Ozonolyse bei nahezu atmosphärischen Mischungsverhältnissen im Kugelreaktor	132
5.2	Emissionsmessungen von Mono- und Sesqui- bzw. oxidierten Terpenen	134
5.3	Variation des relativen Emissionsbeitrags von Linalool, Mono- und Sesquiterpenen in Abhängigkeit von der <i>ETS</i>	135
6.1	Gemessene Partikelgrößenverteilung während eines Schwefelsäure-Wasser-Versuchs im Flussreaktor	141
B.1	Ladungsverteilung der Aerosolpartikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser	155
B.2	Sammeleffizienzkurven der verwendeten Partikelzähler	158
D.1	Berechnetes laminares Geschwindigkeitsprofil im Flussreaktor	168

Tabellenverzeichnis

1.1	Lebenszeiten und Mischungsverhältnisse von biogenen flüchtigen Kohlenwasserstoffen	6
1.2	Reaktionskonstanten von verschiedenen Terpenen mit den Oxidantien	10
1.3	Relative Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des stabilisierten Criegee Intermediates mit atmosphärischen Spurenstoffen	17
1.4	Anteile der Stabilisierung des angeregten CI und des Hydroperoxidkanals in der Reaktion von verschiedenen Alkenen mit Ozon	18
1.5	Produktausbeuten der OH-Reaktion mit α - bzw. β -Pinen . . .	21
1.6	Produktausbeuten der NO_3 -Reaktion mit α - bzw. β -Pinen . .	23
1.7	Oxidationsexperimente mit ausgewählten Monoterpenen von Griffin <i>et al.</i>	31
2.1	Sammeleffizienzen für Aerosolanzahl- und -volumenkonzentrationen mit Wasser als Lösungsmittel	56
3.1	Zusammenfassung der beobachteten N_{max} - und V_{max} -Werte für die α -Pinen-Reaktion mit O_3 , OH, und NO_3 bei einem Umsatz von 500 ppbv	75
3.2	Zusammenfassung der beobachteten N_{max} - und V_{max} -Werte für die β -Pinen-Reaktion mit O_3 , OH, und NO_3 bei einem Umsatz von 500 ppbv	78
3.3	Modifizierung der Produktausbeute der α -Pinen-OH-Reaktion unter verschiedenen NO-Mischungsverhältnissen	90
3.4	Liste der eingestellten Bedingungen für die Artefaktexperimente im Flussreaktor	92
4.1	Einfluss von Wasserdampf auf die maximal gebildete Anzahl- und Volumenkonzentration des Aerosols während der Monoterpen-Ozonreaktion	111

B.1	Einsatzbereich der von TSI mitgelieferten Impaktoren	154
B.2	Koeffizienten für die Fuchs'sche Gleichung der Ladungsbehaftung nicht-, einfach und zweifach geladener Teilchen	155
B.3	Beispielhafte Stützflüsse und Sammelflüsse und die zugehörigen Detektionsgrenzen des verwendeten LDMA's	157

Anhang A

Sättigungsdampfdruck

Der Sättigungsdampfdruck $p_{sat}^{i,eben}$ einer Substanz i über einer ebenen Fläche beschreibt das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigphase. Dieses Gleichgewicht wird durch das Aufnehmen von Molekülen aus der Gas- in die Aerosolphase (Kondensation) und das Ablösen von Molekülen aus der Aerosolphase in die Gasphase (Verdampfung bzw. Sublimation) erreicht. Seine Temperaturabhängigkeit wird durch die folgende Clausius-Clapeyron-Gleichung [96, 117] beschrieben, über deren Integration man den Sättigungsdampfdruckwert als Funktion der Temperatur erhält:

$$\frac{\partial p_{sat}^{i,eben}}{\partial T} = \frac{\Delta H}{T \cdot \Delta V_{mol}} \quad (\text{A.1})$$

mit T: Temperatur
 ΔH : Änderung der molaren Enthalpie zwischen beiden Phasen
 ΔV_{mol} : Differenz der molaren Volumina von Gas- und Flüssigphase

Mit der Annahme, dass das molare Volumen der Gasphase V_{mol}^{gas} viel größer als das der Flüssigphase $V_{mol}^{flüssig}$ ist ($V_{mol}^{gas} \gg V_{mol}^{flüssig}$), kann man die molare Volumendifferenz ΔV_{mol} durch das molare Volumen der Gasphase ersetzen. Das ergibt sich damit zu:

$$\Delta V_{mol} = V_{mol}^{gas} - V_{mol}^{flüssig} \approx V_{mol}^{gas} = \frac{R \cdot T}{p_{sat}^{i,eben}} \quad (\text{A.2})$$

mit R: allgemeine Gaskonstante
 V_{mol}^{gas} : molares Volumen der Gasphase
 $V_{mol}^{flüssig}$: molares Volumen der Flüssigphase

Durch die Identität von molarer Enthalpieänderung ΔH und umgesetzt-

ter Wärmemenge $Q = l_v \cdot M_i$ erhält man folgende Gleichung für die Sättigungsdampfdruckänderung mit der Temperatur, die sich einfach integrieren lässt [52]:

$$\frac{\partial p_{sat}^{i,eben}}{\partial T} = \frac{l_v \cdot M_i \cdot p_{sat}^{i,eben}}{R \cdot T^2} \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{d \ln p_{sat}^{i,eben}}{dT} = \frac{l_v \cdot M_i}{R \cdot T^2} \quad (\text{A.4})$$

$$\Rightarrow p_{sat}^{i,eben} = const \cdot \exp\left(-\frac{l_v \cdot M_i}{R \cdot T}\right) \quad (\text{A.5})$$

mit l_v : latente Verdampfungswärme
 M_i : molekulares Gewicht der Substanz i

Diese Näherungsgleichung unter Annahme einer konstanten Verdampfungswärme l_v gilt allerdings nur für ebene Flächen.

Ist die Fläche gekrümmt oder liegt ein Mischsystem aus mehreren Komponenten vor, wie z.B. bei der Aerosolteilchenbildung, so muss man Korrekturterme für den wahren Sättigungsdampfdruck über dem initialen Aerosolkern anbringen. Der sogenannte Kelvinterm Δp^{Kelvin} beschreibt dabei die Dampfdruckkorrektur, die wegen der Oberflächenkrümmung angebracht werden muss, und der Raoultterm Δp^{Raoult} die Änderung verursacht durch das Mehrkomponentensystem. Der resultierende Sättigungsdampfdruck lautet dann [101]:

$$p_{sat}^i = p_{sat}^{i,eben} \cdot \Delta p_{Kelvin} \cdot \Delta p_{Raoult} \quad (\text{A.6})$$

$$\approx p_{sat}^{i,eben} \cdot \left(1 + \frac{C_{Kelvin}}{r}\right) \cdot \left(1 - \frac{C_{Raoult}}{r^3}\right) \quad (\text{A.7})$$

$$= p_{sat}^{i,eben} \cdot \left(1 + \frac{C_{Kelvin}}{r} - \frac{C_{Raoult}}{r^3} - \frac{C_{Kelvin} \cdot C_{Raoult}}{r^4}\right) \quad (\text{A.8})$$

Darüberhinaus kann ein elektrostatischer Effekt verursacht durch Teilchenaufladungen einen weiteren Einfluss ausüben, der jedoch hier aufgrund seiner r^{-4} -Abhängigkeit keinen nennenswert großen Beitrag liefert. Er wird von daher bei der Betrachtung ebenso wie der letzte Term von Gleichung A.8 vernachlässigt. Eine analoge Gleichung ergibt sich für den Teilchendurchmesser d .

A.1 Kelvin-Effekt

Der Kelvineffekt berücksichtigt die Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Verdampfungs- und Kondensationsprozess aufgrund des vergrößerten

Raumwinkels, der den sich vom Verband ablösenden (verdampfenden) Molekülen zu Verfügung steht. Dadurch wird der Verdampfungsprozess verstärkt. Die Raumwinkelabhängigkeit steckt in der Kelvin-Gleichung implizit im Quotienten aus Oberflächenspannung σ und dem Teilchenradius r [32]:

$$p_{Kelvin} = p_{sat}^{i,eben} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \sigma \cdot M_i}{\rho_i \cdot R \cdot T \cdot r}\right) \approx p_{sat}^{i,eben} \cdot \left(1 + \frac{C_{Kelvin}}{r}\right) \quad (\text{A.9})$$

$$C_{Kelvin} = \frac{2 \cdot \sigma \cdot M_i}{\rho_i \cdot R \cdot T} \quad (\text{A.10})$$

mit C_{Kelvin} : Konstante
 ρ_i : Dichte der Substanz i in der Flüssigphase
 σ : Oberflächenspannung des Teilchens

Die Approximation des Kelvinausdruckes durch den Term $1 + C_{Kelvin}$ dividiert durch den Teilchenradius, erfolgte dabei durch eine Taylorentwicklung des Exponentialterms, die aufgrund des geringen Teilchenradius ($r \leq 50$ nm) nach dem zweiten Glied abgebrochen wurde.

Damit sorgt die Oberflächenkrümmung eines Aerosolpartikels für eine Sättigungsdampfdruckerrhöhung insbesondere im Bereich der homogenen Nukleation mit Teilchenradien ≤ 50 nm.

A.2 Raoult-Effekt

Anders als der Kelvin-Effekt führt der Raoult-Effekt zu einer Sättigungsdampfdruckerniedrigung, da hier die Molekülbindung durch das Multikomponentensystem (z.B. Salze und Wasser) erhöht und deswegen die Molekülablösung (Verdampfungsprozess) erschwert wird [32].

$$p_{Raoult}^i = p_{sat}^{i,eben} \cdot \left(1 - \left(\frac{vH \cdot \frac{m_j}{M_j}}{\frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho_j}{M_i}}\right)\right) \quad (\text{A.11})$$

$$= p_{sat}^{i,eben} \cdot \left(1 - \frac{C_{Raoult}}{r^3}\right) \quad (\text{A.12})$$

$$C_{Raoult} = \left(\frac{vH \cdot \frac{m_j}{M_j}}{\frac{\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \rho_s}{M_i}}\right) \quad (\text{A.13})$$

mit C_{Raoult} : Konstante
 vH : van't Hoff'scher Faktor
 m_j : Masse der gelösten Substanz j
 M_j : Molekulargewicht von j
 ρ_j : Dichte der gelösten Substanz j

Aus den Überlegungen ergibt sich die benötigte Übersättigung S die ein Teilchen braucht, um über seine aktuelle Größe hinweg weiter anwachsen zu können (Köhlerkurve [96]):

$$S = \frac{p_{sat}^i}{p_{sat}^{i,eben}} \approx \frac{C_{Kelvin}}{r} - \frac{C_{Raoult}}{r^3} \quad (\text{A.14})$$

Der Kurvenverlauf des Sättigungsdampfdrucks in Abhängigkeit vom Teilchenradius durchläuft dabei ein Maximum, welches ein Teilchen überschreiten muss, wenn es weiter wächst. Dieses ist insbesondere für die Nukleation ein entscheidendes Kriterium, ob eine Partikelbildung stattfindet oder nicht. Der Radius an der Stelle des Maximums heißt kritischer Radius r_k und ergibt sich zusammen mit der zugehörigen Übersättigung (Multiplikationsfaktor für den Sättigungsdampfdruck über ebener und reiner Substanz) S_k nach Seinfeld und Pandis [101] zu:

$$r_k = \left(\frac{9 \cdot n_L \cdot R \cdot T}{4 \cdot \sigma \cdot \pi} \right)^{0.5} \quad (\text{A.15})$$

$$S_k = \left(\frac{648 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot M_i^2}{n_L \cdot \rho_i \cdot R^3 \cdot T^3} \right)^{0.5} \quad (\text{A.16})$$

mit n_L : Molzahl des Lösungsmittels

Beide Größen hängen sowohl vom Anteil der einzelnen Substanzen im Teilchen als auch von der Oberflächenspannung ab. Für die homogene Nukleation werden zumeist nötige Übersättigungen von ca. 300-600 % des Sättigungsdampfdruckes der nukleationsinitiierenden Substanz über der ebenen Fläche angenommen.

Anhang B

Details zu SMPS-Messungen

B.1 Impaktoren

Während der dargestellten Experimente wurden zwei verschiedene Impaktoren mit kreisförmigen Düsen mit einer Breite von $d = 0.457$ bzw. 0.710 mm zur Abscheidung der großen Partikel verwendet, die mit der Analysenmethode nicht detektiert werden konnten. Große Teilchen mit einer hohen mechanischen Trägheit prallen dabei auf eine Platte, während die kleinen Partikel mit dem Probenluftstrom um 90° abgelenkt werden. Gleichzeitig stellt die Düsenbreite des verwendeten Impaktors für den Probenfluss einen unterschiedlichen Druckabfall dar, gegen die die interne Pumpe bzw. die externe Membranpumpe ankommen muss. Der Druckabfall lässt sich nach der Bernoulli'schen Formel beschreiben, die z.B. in Gerthsen und Vogel [37] zu finden ist. Für die Partikel gilt nun folgender Zusammenhang: je höher der Sammelfluss, desto geringer darf die Trägheit bzw. Größe eines Partikels sein, damit es nicht auf den Impaktor prallt. Zudem ist der Druckabfall insbesondere für hohe Probenflüsse kritisch, wurde daher für hohe Flüsse ($1.5 \frac{rml}{min}$) der Impaktor mit der größeren Öffnung ($d = 0.71$ mm) und der andere Impaktor ($d = 0.457$ mm) für die Messungen mit geringerer Flussrate ($0.5 \frac{l}{min}$) verwendet. Teilchen mit einer Größe in der Nähe der Abschneidegrenze der verwendeten Impaktoren –Partikelgröße oberhalb derer Partikel nicht mehr durchgelassen werden– befanden sich während der Experimente nicht im Reaktor. Dies wurde durch Variation des Messbereichs stichprobenartig überprüft. Eine Berücksichtigung insbesondere bezüglich des Aerosolvolumens musste demnach nicht erfolgen.

Tabelle B.1: Einsatzbereich der von TSI mitgelieferten Impaktoren.

<i>Impaktor</i>	<i>Flussbereich</i>
0.457 mm	0.01 - 0.80 $\frac{1}{\text{min}}$
0.510 mm	0.40 - 1.0 $\frac{1}{\text{min}}$
0.710 mm	1.0 - 2.2 $\frac{1}{\text{min}}$

B.2 Ladungsverteilung des Aerosols

Zur Messung der Partikelgröße mit dem SMPS werden die zu untersuchenden Partikel im Neutralisator durch Kollisionen mit ionisierten Luftmolekülen mit Ladung behaftet. Durch diesen Prozess wird je nach Größe ein Teil der Teil der Aerosolpartikel einfach positiv oder einfach negativ bzw. mehrfach geladen ($\dots, -2, -1, +1, +2, \dots$). Ein Großteil der Teilchen jedoch bleibt neutral. Die Kenntnis der Ladungsverteilung auf den Aerosolteilchen ist wichtig für die eigentliche Messung, da bei der verwendeten Methode lediglich die negativ geladenen Partikel detektiert werden können. Im Anschluss an die Messung muss das Ergebnis mit Hilfe der Ladungsverteilung auf alle Partikel umgerechnet werden. Sie wird nach Fuchs (Glg. B.1) bzw. nach Gunn beschrieben (Glg. B.2) [112]:

$$f(L)^{\text{Fuchs}} = 10^{\left[\sum_{i=0}^5 a_i(L) \cdot (\log(d))^i\right]} \quad (\text{B.1})$$

$$f(L)^{\text{Gunn}} = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \varepsilon_0 d k T}} \cdot \exp\left(\frac{-\left[L - \frac{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot d \cdot k \cdot T}{e^2} \cdot \ln\left(\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}}\right)\right]^2}{2 \cdot \frac{2 \cdot \pi \cdot \varepsilon_0 \cdot d \cdot k \cdot T}{e^2}}\right) \quad (\text{B.2})$$

- mit $f(L)$: Anteil der Partikelkonzentration mit einer bestimmten Ladung N
 L : elektrische Ladung normiert auf die Elementarladung ($\dots, -2, -1, 0, +1, +2, \dots$)
 $a_i(N)$: Koeffizienten aus Tabelle B.2
 d : Partikeldurchmesser in nm
 e : Elementarladung, $1.6 \cdot 10^{-19} \text{C}$
 ε_0 : Dielektrizitätskonstante, $8.85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$
 k : Boltzmannkonstante, $1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
 T : Temperatur
 $\frac{Z_{i+}}{Z_{i-}}$: Ionenbeweglichkeitsverhältnis, 0.875

Dabei wird die Fuchs'sche Gleichung für die Berechnung der Konzentrations-

Tabelle B.2: Koeffizienten für die Fuchs'sche Gleichung der Ladungsbehaftung nicht-, einfach und zweifach geladener Teilchen.

$a_i(L)$	$L=-2$	$L=-1$	$L=0$	$L=+1$	$L=+2$
a_0	-26.3328	-2.3197	-0.0003	-2.3484	-44.4756
a_1	35.9044	0.6175	-0.1014	0.6044	79.3772
a_2	-21.4608	0.6201	0.3073	0.4800	-62.8900
a_3	7.0867	-0.1105	0.3372	0.0013	26.4492
a_4	-1.3088	-0.1260	0.1023	-0.1553	-5.7480
a_5	0.1051	0.0297	-0.0105	0.0320	0.5049

anteile für $-2 < L < +2$ verwendet, während die Gunn'sche Formel für die Kalkulation höherer Ladungsbehaftung L benutzt wird.

Eine Übersicht über die Ladungsverteilung auf den Aerosolteilchen nach der Fuchs'schen Formel ist in Abbildung B.1 gezeigt. Man sieht, dass Mehrfachladungen erst oberhalb eines Partikeldurchmessers von ca. 30 nm bemerkbar auftreten und dies bei größeren Partikeln korrigiert werden muss. Auf der anderen Seite ist die Ladungsbehaftung von sehr kleinen Partikeln (z.B. $d = 5$ nm), die für die Messung entscheidend ist, lediglich bei ca. 2%. Dementsprechend ist der statistische Zählfehler bei der Messung bei Partikelgrößenverteilungen nahe der Messschwelle von 5.8 nm des LDMA maximal.

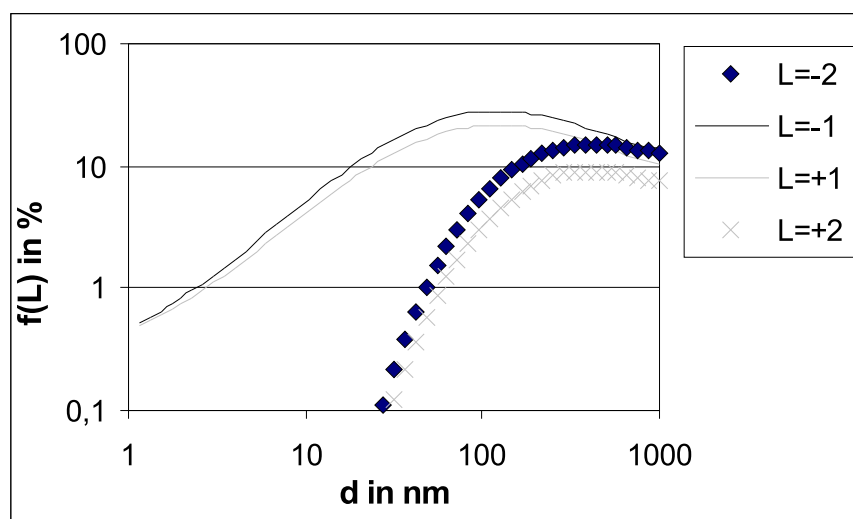


Abbildung B.1: Ladungsverteilung der Aerosolpartikel in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser.

B.3 Herleitung der Beweglichkeitsgleichung

Die elektrische Beweglichkeit B_{elek} eines Partikels, die zur Größenklassifizierung der Aerosolteilchen verwendet wird, ist definiert als Quotient aus Teilchengeschwindigkeit v und elektrischer Feldstärke E .

$$B_{elek} = \frac{v}{E} \quad (\text{B.3})$$

Für Aerosolpartikel mit einem Durchmesser kleiner als $1 \mu\text{m}$ geht man davon aus, dass sie ihre Endgeschwindigkeit v_{end} im Analyserohr (LDMA) nahezu unmittelbar erreichen. Diese ist über den Kräfteausgleich der Reibung nach Stokes und der Coulombkraft folgendermaßen bestimmt:

$$v_{end} = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d} \cdot E \quad (\text{B.4})$$

- mit n : Anzahl der Elementarladungen auf einem Partikel
 e : Elementarladung
 C : Cunningham'scher Korrekturfaktor
 μ : Viskosität des Gases
 d : Partikeldurchmesser

Setzt man nun aufgrund des oben erwähnten die Teilchenendgeschwindigkeit v_{end} gleich der Teilchengeschwindigkeit v , so folgt daraus für die elektrische Beweglichkeit eines Aerosolpartikels mit $d < 1 \mu$ die im Text erwähnte Gleichung durch Einsetzen:

$$B_{elek} = \frac{n \cdot e \cdot C}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d} \quad (\text{B.5})$$

Die Messmethode nutzt nun die Antikorrelation zwischen der elektrischen Beweglichkeit und des Partikeldurchmessers aus. Bei gleicher Teilchengeschwindigkeit (Geschwindigkeit des Sammelflusses) erreicht ein größeres Teilchen erst bei einer höheren Feldstärke die gleiche elektrische Beweglichkeit, wie ein kleines bei einer niedrigeren Feldstärke. Das bedeutet *de facto*: Je kleiner ein Teilchen ist, desto höher ist bei der gleichen Geschwindigkeit des Probenflusses und bei der gleichen elektrischen Feldstärke seine elektrische Beweglichkeit. Dadurch wird es schneller um eine bestimmte Strecke aus seiner Ursprungsbewegungsrichtung abgelenkt. Durch eine kontinuierliche Steigerung der elektrischen Feldstärke treffen in Abhängigkeit von der Zeit immer größere Partikel auf die gleiche Stelle (Auslass) der Zentralkathode des DMAs.

B.4 Stützflüsse und Messbereiche

Der Stützfluss innerhalb des DMAs dienen der differentiellen Analyse der Teilchenbeweglichkeit, da ohne ihn Teilchen aller Größen durch Diffusion an ein und denselben Ort auf das DMA treffen würden. Gleichzeitig verwendet den Stützfluss zur Einstellung des Beobachtungsgrößenbereiches. Durch eine Erhöhung des Stützflusses wird ein Teilchen bei gleicher elektrischer Beweglichkeit stärker gehindert bis zur Zentralkathode zu gelangen. Sein radial zurückgelegter Weg wird so pro Zeiteinheit geringer und das Teilchen trifft zeitlich und Räumlich später auf die Zentralkathode. Von daher gestattet ein hoher Stützfluss Analysen bei kleinsten Partikeln und erschwert die Sammlung der größten, während ein niedriger Stützfluss die Detektion von sehr großen Partikeln mit dem vorliegenden Gerät möglich macht und parallel die untere Erfassungsgrenze anhebt. Dies ist beispielhaft für vier verschiedene in Tabelle B.3 dargestellt

Tabelle B.3: Beispielhafte Stützflüsse und Sammelflüsse und die zugehörigen Detektionsgrenzen des verwendeten LDMA.

Stützfluss	erfassbarer Größenbereich
2.0 $\frac{1}{\text{min}}$	19.1 - 898 nm
5.0 $\frac{1}{\text{min}}$	10.7 - 470 nm
10.0 $\frac{1}{\text{min}}$	7.2 - 294 nm
15.0 $\frac{1}{\text{min}}$	5.8 - 229 nm

B.5 Messbereich der verwendeten Partikelzähler

Während der Arbeit wurden zwei verschiedene Partikelzähler verwendet: einerseits der Partikelzähler 3025A (TSI) (UCPC) zur Detektion der Teilchen während der einzelnen Studien und andererseits der Partikelzähler 3010 (TSI) (CPC) zur Vergleichsmessung. Ihre Zähleffizienzkurven – Anteil der detektierten Partikel gegenüber der Partikelgröße – sind in Abbildung B.2 dargestellt.

Eine gute Sammeleffizienz eines Partikelzählers zeichnet sich dabei durch einen kleinen unteren Erfassungsgrenzwert des Partikeldurchmessers und einen steilen Anstieg der Effizienzkurve in dessen Nähe aus. Der sogenannte D_{50} -Wert kennzeichnet darin die Größe, oberhalb der das Instrument 50% der vorhandenen Teilchen erfasst. Man bezeichnet diesen Wert auch als *cut-off*-Wert. Er liegt für die 3025A-Apparatur bei 3 nm und für das 3010-Instrument

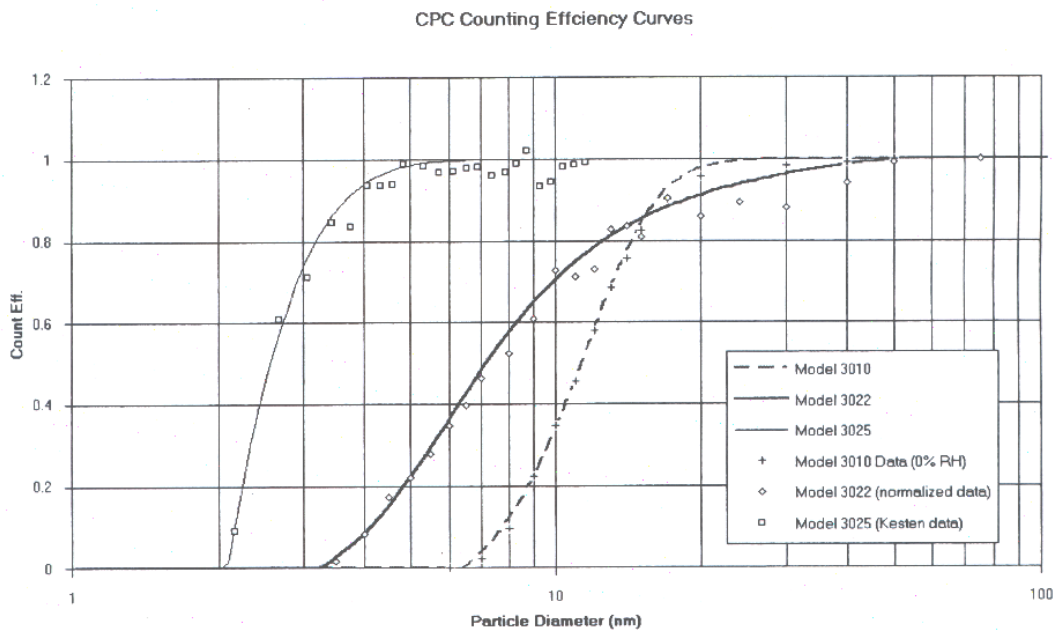


Abbildung B.2: Sammeleffizienzkurven der verwendeten Partikelzähler [112]. Dargestellt ist die gemessene (Punkte) und berechnete (Linien) Sammeleffizienz von Aerosolpartikeln bei drei verschiedenen Partikelzähler in Abhängigkeit von der Teilchengröße. Man gibt dabei den Durchmesser, bei dem eine Effizienz von 50% vom Instrument erreicht wird, als untere Erfassungsschwellenwert (D_{50}) an. Hierbei sieht man einen steilen Anstieg für den UCPC schon bei einem Durchmesser zwischen 2 und 3 nm, während die Daten der CPC-Messungen erst bei größeren Durchmessern der untersuchten Partikel ansteigen.

bei 10 nm (siehe Abbildung B.2). Aus diesem Grund eignet sich der UCPC von den beiden Zählern um gerade die kleinsten Partikel zu erfassen, während für eine hohe Zählrate aufgrund des Zähleraufbaus, der CPC zu verwenden ist.

Anhang C

Fehlerrechnungen

In diesem Abschnitt wird der Fehler der mit dem SMPS gemessenen und daraus berechneten Werte betrachtet. Der maximal mögliche Gesamtfehler der einzelnen Messungen setzt sich dabei aus folgenden Fehlerursachen zusammen: (a) dem Fehler in der gemessenen Partikelgröße, (b) dem statistischen Zählfehler bzw. (c) dem Fehler des Probenflusses und (d) dem Fehler der Initialkonzentrationen der verwendeten Reagentien. Der Fehler (d) der Initialkonzentration (ΔN^d) der verwendeten Spurengase ist durch die verwendeten volumetrischen Methoden als sehr klein ($\leq 1\%$) gegenüber den anderen auftretenden Messfehlern anzusehen und wurde daher vernachlässigt.

Der Probenfluss wurde mit Hilfe von Flussreglern (Fa. MKS) festgelegt und regelmässig mit einem Kalibrationsmessgerät (Gillibrator 2, Fa. Sensidyne, Clearwater, Florida, U.S.A.¹) kontrolliert. Dieses hat für die verwendeten Messbereiche von 1 bis 250 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ (Messzelle für einen geringen Fluss) bzw. von 20 $\frac{\text{ml}}{\text{min}}$ bis 6 $\frac{1}{\text{min}}$ (Standardflusszelle) einen Messfehler (Anzeige) von ± 0.1 bzw. $\pm 0.5 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$. Daher wird hier der deutlich größere Anzeigefehler des elektrostatischen Klassifizierers als Fehlerwert ΔN^c angenommen. Bei einem Fluss von $0.50 \frac{1}{\text{min}}$ (Versuche im kugelförmigen Reaktor, niedrigster Sammelflusswert) ergibt dies einen Fehler von $\pm 0.01 \frac{1}{\text{min}}$ ($\pm 2\%$) und bei einem Fluss von $1.50 \frac{1}{\text{min}}$ (Versuche im Flussreaktor) betrug der Fehler damit $\pm 0.01 \frac{1}{\text{min}}$ ($\pm 0.7\%$). Dieser Wert wurde im folgenden mit dem gemessenen Wert multipliziert und als durch den Fluss verursachten Fehler angesehen (Fehler (c)).

¹freundlicherweise von Institut für Physik der Atmosphäre, Universität Mainz, ausgeliehen

Der statistische Zählfehler (ΔN^b) des Partikelzählers TSI 3025A selbst geht von einer Poissionverteilung aus und ergibt sich demnach als Poissonfehler für jedes individuelle Größenintervall zu:

$$\Delta N_i^{\text{Rohdaten}} = \sqrt{N_i^{\text{Rohdaten}}} \quad (\text{C.1})$$

$$pn_i = \frac{\Delta N_i^{\text{Rohdaten}}}{N_i^{\text{Rohdaten}}} = \frac{1}{\sqrt{N_i^{\text{Rohdaten}}}} \quad (\text{C.2})$$

Der prozentuale Fehler pn_i der Rohdaten des Größenintervalls i muss im Anschluss auf die später von der Software bezüglich der Sammeleffizienz, der Ladungsverteilung etc. korrigierten Endwerte angewendet werden:

$$\Delta N_i = N_i \cdot pn_i \quad (\text{C.3})$$

$$\Delta N^b = \sum_i \Delta N_i \quad (\text{C.4})$$

Abschließend werden die einzelnen Intervallfehler zur Ermittlung des statistischen Gesamtanzahlkonzentrationsfehlers aufsummiert. Analog verläuft die Ermittlung des statistischen Volumenkonzentrationsfehlers.

Der Fehler des gemessenen Durchmesserwertes Δd^i eines Größenintervalls i (ΔN^a) wurde durch die Messung von Referenzpolystyrolpartikeln (Fa. Polysciences Inc., Warrington, Pennsylvania, U.S.A.) der Größe 57.00 ± 8.85 und 324 ± 5 nm bestimmt. Dabei wurden die kleineren Partikel mit dem Gerät zu 57.3 ± 1.0 nm (Intervallaufösung) und die größeren Teilchen zu 322.0 ± 3.0 nm bestimmt. Eine signifikante Abweichung von den angegebenen Werten konnte damit nicht nachgewiesen werden. Man kann aufgrund des geringen Fehlerbeitrags den Fehler annehmen, der entstehen würde, wenn ein Teilchen statt in das klassifizierte in das Nachbargroßenintervall gehören würde. Der Beitrag hieraus wäre maximal bei einer Verschiebung der gesamten Größenverteilung um ein Größenintervall zu größeren bzw. zu kleineren Durchmessern. Insgesamt, so denke ich, ist der statistische Fehler, auch wegen der Messmethode, hier deutlich größer. Aus diesem Grund wurde dieser Fehler bei der Berechnung des Volumenfehlers gegenüber dem statistischen Fehler vernachlässigt. Bei der Bestimmung der Anzahlkonzentration hat dies einen Einfluss auf die Sammeleffizienzen (Softwarekorrektur) des Messsystems, deren Werte (Software: exakter Quellcode) jedoch von der Fa. TSI (St. Paul, Minnesota, U.S.A.) nicht zur Verfügung gestellt wurde. Der Gesamtfehler der Anzahlkonzentration bzw. der Volumenkonzentration ergibt sich durch Addition der Fehler a bis d.

$$\Delta N = \sqrt{(\Delta N^a)^2 + (\Delta N^b)^2 + (\Delta N^c)^2 + (\Delta N^d)^2} \quad (\text{C.5})$$

$$\Delta V = \sqrt{(\Delta V^a)^2 + (\Delta V^b)^2 + (\Delta V^c)^2 + (\Delta V^d)^2} \quad (\text{C.6})$$

Im folgenden sollen nun die einzelnen Formeln zur Berechnung der Fehlerbereiche der berechneten Werte separat betrachtet werden.

C.1 Fehler der Partikelgrößenverteilung

Wie oben erwähnt wurden die Fehlerbalken einer gemessenen Partikelgrößenverteilung über die Rohdaten der einzelnen Größenintervalle ermittelt. Daraus folgt:

$$\Delta \left(\frac{dN}{d \log d} \right)_i = \Delta \left(\frac{\Delta N_i}{\Delta \log d_i} \right) + \Delta N^c \quad (\text{C.7})$$

$$= pn_i \cdot \frac{N_i}{\log \left(\frac{d_i^{\text{oben}}}{d_i^{\text{unten}}} \right)} + \Delta N^c \quad (\text{C.8})$$

$$= \frac{1}{\sqrt{N_i^{\text{Rohdaten}}}} \cdot \frac{N_i}{\log \left(\frac{d_i^{\text{oben}}}{d_i^{\text{unten}}} \right)} + \Delta N^c \quad (\text{C.9})$$

mit $\Delta \left(\frac{dN}{d \log d} \right)_i$: Fehler der Partikelgrößenverteilung im Intervall i
 N_i^{Rohdaten} : gemessene (unkorrigierte) Partikelzahl im Intervall i
 N_i : gemessenen Partikelanzahl im Intervall i
 $d_i^{\text{oben}}, d_i^{\text{unten}}$: obere bzw. untere Durchmessergränze des Intervalls i
 ΔN^c : auf dem Flussfehler beruhende Unsicherheit

C.2 Fehler der Partikelanzahlkonzentration

Die Partikelanzahlkonzentration wird durch Integration der Partikelgrößenverteilung über alle Größenintervalle erhalten:

$$N = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\Delta \log d_i} \cdot \Delta \log d_i = \sum_{i=1}^n N_i \quad (\text{C.10})$$

Da die einzelnen Intervalle unabhängig von einander gemessen werden, ergibt sich der Fehlerbereich ΔN aus der Aufsummierung der maximalen Fehler der Partikelgrößenverteilung:

$$\Delta N = \sum_{i=1}^n \Delta \left(\frac{dN}{d \log d} \right)_i \cdot (\Delta \log d)_i + \Delta N^c \quad (\text{C.11})$$

$$= \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sqrt{N_i^{\text{Rohdaten}}}} + \Delta N^c = \sum_{i=1}^n pn_i \cdot N_i + \Delta N^c \quad (\text{C.12})$$

Zusätzlich zu den erwähnten Fehlern kann ein Fehler sowohl aus den Wandverlusten innerhalb der Reaktionskammer als auch in der Sammelleitung resultieren. Beide sind durch die Brown'sche Molekularbewegung und die Ladungsbehaftung der Teilchen stark von deren Größe abhängig und daher durch diesen veränderlichen Wert nur schwer erfassbar. Zugleich ist der Verlust durch die Koagulation im Vergleich zur Wandverlustrate als deutlich höher anzusehen. Die für die Arbeit verwendeten maximalen Anzahlkonzentrationen wurden zudem zu Beginn der Experimente erreicht, als dieser Fehlerbeitrag im Vergleich zu den anderen Fehlern minimal war.

Auch die extrem kurze metallische Verbindung zum SMPS-Einlass (ca. 15 cm) mit einem Durchmesser von ca. 1 cm wies selbst bei Längenverdopplung keine nennenswerten Verlust im Gegensatz zu der teilweise verwendeten Teflon-sammelleitung mit 1 m Länge auf. Daher werden die beiden zuletzt angesprochenen Fehler zugunsten der oben erwähnten vernachlässigt.

C.3 Fehler der Gesamtvolumenkonzentration

Analog zur Gesamtpartikelkonzentration erhält man die Gesamtvolumenkonzentration V durch Integration der Partikelvolumenverteilung $\frac{dV}{d \log d}$, die ihrerseits aus der Partikelgrößenverteilung durch Wichtung der einzelnen Intervallanzahlkonzentrationen N_i mit dem geometrischen Mittelwert des Intervallvolumens V_i berechnet wurde.

$$V_i = \frac{\pi \cdot \sqrt{d_i^{\text{oben}} \cdot d_i^{\text{unten}}}}{6} \cdot \Delta N_i = \frac{\pi \cdot d_i}{6} \cdot \Delta N_i \quad (\text{C.13})$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dV}{d \log d} \right)_i = \frac{V_i}{\Delta \log d_i} = \frac{V_i}{\log \frac{d_i^{\text{oben}}}{d_i^{\text{unten}}}} \quad (\text{C.14})$$

$$V = \sum_{i=1}^n \left(\frac{dV}{d \log d} \right)_i \cdot \Delta \log d_i = \sum_{i=1}^n \frac{\pi \cdot d_i}{6} \cdot N_i \quad (\text{C.15})$$

$$\Delta V = \sum_{i=1}^n \frac{V_i}{\sqrt{N_i^{\text{Rohdaten}}}} + \Delta V^c = \sum_{i=1}^n p n_i \cdot V_i + \Delta V^c \quad (\text{C.16})$$

mit $\sqrt{d_i^{\text{oben}} \cdot d_i^{\text{unten}}}$, d_i : geometrisch gemittelter Durchmesser des Intervalls i

ΔV^c : Volumenkonzentrationsfehler verursacht durch den Fluss

Zusätzlich zu den erwähnten Fehlern können analog zur Teilchenanzahlkonzentration Verluste innerhalb der Sammelleitung und innerhalb des Reaktor

auftreten. Die Verluste innerhalb der metallischen Sammelleitung waren dabei deutlich geringer als die bereits erwähnten Fehler. Lediglich der Fehler ausgelöst durch Wandverluste hat über einen Versuchszeitraum von 50 min einen messbaren Beitrag in der Größenordnung von ca. 21.3 % pro Stunde ausgelöst. Dieser Beitrag wird üblicherweise in Teflonreaktionskammern auch gefunden. Er ist wie im Abschnitt der Teilchenanzahlkonzentration bemerkt teilchengrößenabhängig und muss deshalb für jedes einzelne Experiment getrennt bestimmt werden. Dies ist im vorliegenden Reaktor aufgrund der andauernden Reaktion bzw. des begrenzten Sammelvolumens nur begrenzt möglich und wurde wie im zweiten Kapitel erwähnt behandelt. Daher wurde ein Referenzexperiment mit einer sehr schnellen Reaktion und Partikelbildung durchgeführt und beobachtet und die bestimmten Werte für die weiteren Experimente verwendet.

Anhang D

Bestimmung des Flussprofils im Flussreaktor

Das Flussprofil $v(r)$ des Flussreaktors lässt sich mit dem Ansatz der Laminarität nach z.B. Gerthsen und Vogel [37] wie folgt bestimmen:

$$v(r) = a \cdot (b - r^2) \quad (\text{D.1})$$

$$= a \cdot (r_a^2 - r^2) \quad (\text{D.2})$$

a und b stellen dabei von der Reaktordimensionierung und vom Gesamtfluss abhängige Konstanten dar.

Wegen der Randbedingung, dass die Flussgeschwindigkeit an der Glasoberfläche verschwinden muss ($v(r_a) = 0 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$) ist die Konstante b identisch mit dem Quadrat des äußeren Rohrradius r_a^2 (25 cm^2). Im Gegensatz dazu muss die Geschwindigkeit im Zentrum des Rohres, wo der Reibungseinfluss der Wand minimal ist, maximal sein. Dies ist durch den Ansatz erfüllt, da die erste Ableitung nach r nur unter der Bedingung $r = 0$ verschwindet.

Die zweite Bedingung zur Bestimmung der Konstanten a stellt der Gesamtfluss von $5 \frac{1}{\text{min}} = \frac{5000 \text{ cm}^3}{60 \text{ s}} = 83.3 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ dar.

Daraus gilt für die mittlere Geschwindigkeit \bar{v} :

$$\bar{v} = \frac{\text{Gesamtfluss}}{\text{Fläche}} \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{83.3 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}}}{\pi \cdot 25 \text{ cm}^2} \quad (\text{D.4})$$

$$\bar{v} = 1.06 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (\text{D.5})$$

Für laminare Strömungsprofile gilt nun die Beziehung, dass die maximale Flussgeschwindigkeit genau doppelt so gross ist wie die mittlere Geschwin-

digkeit. Das Maximum wird, wie erwähnt, im Rohrzentrum bei $r = 0$ cm erreicht. Daraus folgt für a :

$$v_{max}(0\text{cm}) = a \cdot r_a^2 = 2.12 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \quad (\text{D.6})$$

$$a = \frac{2.12 \frac{\text{cm}}{\text{s}}}{r_a^2} = 0.0848 \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{D.7})$$

Damit ergibt sich das rotationssymmetrische Flussprofil zu:

$$v(r) = 0.0848 \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} (25 \text{cm}^2 - r^2) \quad (\text{D.8})$$

mit r : Reaktorradius in cm

Die Flussgeschwindigkeit $v(r)$ hat ein rotationssymmetrisches, parabolisches Profil, das in Abbildung D.1 in Abhängigkeit vom Radius r dargestellt ist. Berechnet man damit die mittlere Flussgeschwindigkeit im Bereich der zentralen Sammlung ($r \leq 1.1$ cm), so erhält man damit $\overline{v}_{sample} = 2.07 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ und einen Fluss in diesem Bereich von $0.471 \frac{1}{\text{min}}$. Dies gestattet eine Sammlung des entstandenen Aerosols ($d < 1 \mu\text{m}$) bei einem Sammelfluss von $0.5 \frac{1}{\text{min}}$ ohne zusätzliche Beschleunigung des Flusses durch eine Pumpe. Damit haben die Aerosolpartikel die gleiche kinetische Energie in der Sammelleitung wie im Flussreaktor (isokinetische Sammlung), welches für eine hohe Sammeleffizienz wichtig ist. Analoge Bedingungen werden für einen Sammelfluss von $1.5 \frac{1}{\text{min}}$ mit einer auf ca. 3.4 cm im Radius verbreiterten Entnahme erreicht.

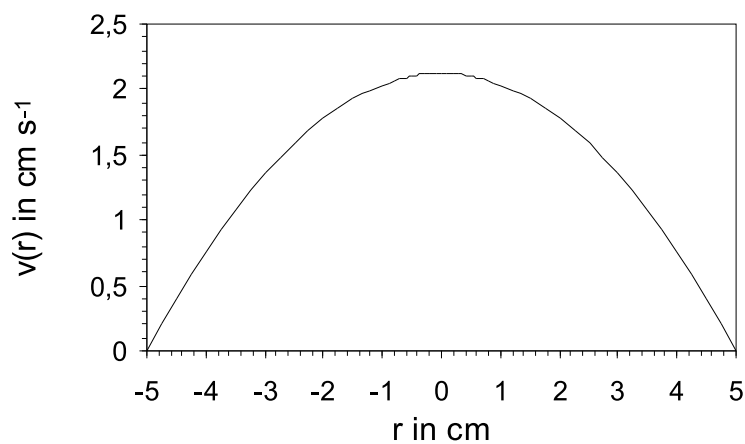


Abbildung D.1: Berechnetes laminares Geschwindigkeitsprofil im Flussreaktor

Anhang E

Koagulation und Kondensation

Während einer chemischen Reaktion mit stattfindender Partikelbildung haben zwei Prozesse einen Einfluss auf die Partikelkonzentration: Koagulation bzw. homogene Nukleation.

E.1 homogene Nukleation

Homogene Nukleation ereignet sich nach Überschreitung des Sättigungsdampfdruckes p^{sat} um ca. 300-600 % hundert Prozent (siehe Abschnitt A, Sättigungsdampfdruck). Ihre Rate hängt von der Anzahl der verfügbaren Moleküle der nukleierenden Substanz ab. Zudem muss sie einen kritischen Partikelradius überschreiten, der nach der in Abschnitt A beschriebenen Köhlerkurve [96] für den Sättigungsdampfdruck berechnet wird.

Die Nukleationsrate J für die Bildung neuer Partikel aus der Formation von Molekülverbänden (i -mere) einer nukleierenden Substanz wird nach Seinfeld und Pandis [101] durch folgende Gleichung beschrieben:

$$J = N_1 \left(\sum_{i=1}^{\infty} \left(\beta_i \cdot \prod_{j=1}^{i-1} \frac{\beta_j}{\gamma_{j+1}} \right)^{-1} \right)^{-1} \quad (\text{E.1})$$

- mit
- J : Nukleationsrate
 - N_1 : Anzahl der Monomere der nukleierenden Substanz
 - β : Geschwindigkeitskonstante für die Kollision eines Monomers mit einem i -mer (i Moleküle)
 - γ : Geschwindigkeitskonstante für die Verdunstung eines Monomers von einem i -mer
 - i, j : Zählvariable

Die Bedingung der hohen Übersättigung führt dazu, dass die homogene Kondensation durch eine zunehmende Partikelkonzentration erschwert wird, da nun die Gasphasenmoleküle (Monomere) vor Erreichen der nötigen Übersättigung für die homogene Nukleation mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Aerosolpartikel treffen, auf das sie kondensieren können. Der hierfür benötigte Wert der Übersättigung ist deutlich geringer als der zur Überwindung des kritischen Radius.

E.2 Koagulation

Im Gegensatz zur Nukleation verringert der Koagulationsprozess – Auftreffen und Zusammenhaften von Teilchen – die vorherrschende Partikelanzahlkonzentration. Seine Rate K_{coag} wird durch folgende Gleichung [101] beschrieben:

$$K_{coag} = K_{12} \cdot N_1 \cdot N_2 \quad (\text{E.2})$$

$$K_{12} = 2\pi(d_1 + d_2)(D_1 + D_2) \cdot \beta \quad (\text{E.3})$$

$$= \frac{2 \cdot k \cdot T}{3 \cdot \mu} \frac{(d_1 + d_2)^2}{d_1 \cdot d_2} \cdot \beta \quad (\text{E.4})$$

mit K_{12} : Koagulationskoeffizient
 N_1, N_2 : Partikelkonzentration im Größenintervall 1 bzw. 2
 d_1, d_2 : Partikeldurchmesser im Größenintervall 1 bzw. 2
 D_1, D_2 : Diffusionskoeffizienten für Partikel im Größenintervall 1 bzw. 2
 β : Korrekturfaktor aufgrund der Teilchenbewegung

Die Koagulationsrate wird demnach durch zwei Faktoren beeinflusst:

1. Die Höhe der Partikelkonzentrationen und
2. Die Unterschiede in der Partikelgröße

So fördert insbesondere eine hohe Partikelanzahl die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von zwei Partikeln, da ihr Abstand geringer wird. Ebenso haben sehr unterschiedlich große Teilchen eine höhere Koagulationswahrscheinlichkeit als gleichgroße: betrachtet man z.B. ein Teilchen mit $d = 100$ nm, so ist die Koagulationsrate mit einem Teilchen mit $d = 3$ nm etwa 30 mal höher als mit einem Partikel der gleichen Größe ($d = 100$ nm).

Anhang F

Geschriebenes Facsimile-Programm zur Simulation der β -Pinen-Ozonolyse

* _____-;
* OZONOYLSE von b-Pinen;

* Pro- und Eduktverhalten bei der Reaktion mit Ozon;
_____-;
* Initial conditions 730 Torr;
* dew point: -80 °C;
* _____-;

VARIABLE BP O3 NP CH H2O OH CON CI1a CI1b CI9a CI9be CI9bh HCHO;
VARIABLE bpoh;
* BP:b-Pinen, O3: Ozon, NP:Nopinon, CI:Criegee Intermediat;
* CH:cyclo-Hexan, CON:cyclo-Hexanon; bpoh:Anteil von BP, der mit OH reagiert;
* CI1a (CI9a): stabilisiertes C1(C9)-CI, CI1b: angeregtes C1-CI;
* CI9be (CI9bh): angeregtes C9-CI via Ester(Hydroperoxid)-Kanal;
VARIABLE CO2 HCO HPMF HMHP FAN H2 CO HCOOHa HCOOH HO2 O2;
* HCOOHa:angergte Ameisensäure;
VARIABLE CI1aNP CI1aCON CI9aHCHO CI9aCON H2O2 CI9aNP aHHP aH-
PF;
* sek. Ozonide:CI1(9)aNP=CI1(9)stab+NP, CI1(9)aHCHO=CI1(9)stab+HCHO;
* CI1(9)aCON-CI1(9)stab+cyclo-Hexanon;
VARIABLE Ester PinicA P1 P2 P3 HOCH2OOH AC;
* Ester: Produkte des Esterkanals, PinicA:Pinsäure;

172 ANHANG F. GESCHRIEBENES FACSIMILE-PROGRAMM ZUR β -PINEN-OZONOLYSE

* P1, P2, P3: Zwischenprodukte des Pinsäurepfades, AC: Azeton;
 VARIABLE CHYL CHOO CHOOH COOH COL;
 * CHYL:cyclo-Hexyl, CHOO:cyclo-hexdioxy, CHOOH:cyclo-hexanhydroperoxide;
 * COOH:C6H10OOH, COL:cyclo-hexanol;
 VARIABLE ET C2H5 C2H5OO C2H5OOH C2H4OOH CH3CHO CH3COOH
 CH3CH2OH;
 * ET:Ethan, C2H5 etc. Zwischenprodukte der Ethan-OH-Reaktion;

-----;
 * Initial concentrations: ;
 *-----;

PARAMETER	O3I	0.876E+13;
PARAMETER	BPI	1.19E+12;
PARAMETER	CHI	0.00E+15;
PARAMETER	H2OI	7.14E+13;
PARAMETER	O2I	1.24E+23;
PARAMETER	HCOOHI	0.00E+13;
PARAMETER	ETI	0.00E+18;

-----;
 * Rate constants and references;;
 *-----;

PARAMETER kO3 1.5E-17 kOH 7.89E-11 kcH 6.7E-12;
 * kO3,kOH:Atkinson (1997) kcH:Sauders al. (1994);
 PARAMETER k4 7.0E-15 k5 7.0E-15 k6 7.0E-15 k7 5.0E-13;
 PARAMETER k8 7.0E-15 k9 7.0E-15 k10 7.0E-15 k11 5.0E-16;
 * k4-11: Neeb (1998) und Tobias(2001);
 PARAMETER k20 1.0E-15 k21 1.4E-11;
 * k21:aus Neeb(1998);
 PARAMETER k22 1.0E-17 k23 1.0E-17 k24 2.0E-4;
 * k22:Mittelwert aus Großmann(1999) k23:Abschätzung (Winterhalter et al.(2000));
 * k24:Abschätzung;
 PARAMETER k25 1.0E-11 k26 1.0E-4 k27 1.0E-15;
 * k25, k26, k27: Abschätzung;
 PARAMETER k28 1.0E-4 k29 1.0 k30 1.0;
 * k28,29:Abschätzung;
 PARAMETER k31 1.0 k32 1.0 k33 1.0;
 * k30,31,32,33: max. Annahme mangels besseren Wissens;
 PARAMETER k40 3.0E-12 k41 5.7e-32 k42 1.66e-13;
 * k40: Abschätzung nach DeMore et al, 1992, Stockwell, 1995;
 PARAMETER k43 7.7E-14 k44 5.58E-16 kyl 1.4E-11;
 * k43: Atkinson et al(NIST); k44,kyl: NIST;
 PARAMETER kch2 2.0E-14 kch1 1.6E-11 kch1a 5.0E-12 kch1b 1.0;

* kch1: Rowley et al.(1992), kch1a:Abschätzung aus NIST;
 PARAMETER ket 2.8E-13 ket1 1.01E-12 ket2 1.94E-11;
 * ket,ket1,ket2: NIST;
 PARAMETER ket3 6.5E-12 ket4 5.5E-12 ket5 1.0 ket6 5.76E-24;
 * ket3,ket4,ket6: NIST;
 PARAMETER k50 1.0e-10 k51 1.5e-12 k52 1.4e-11 kself 1.0e-18;
 * k50,k51:Abschätzung, k52: NIST;
 PARAMETER kcol 5.0e-16 kh2o2 7.0e-4;
 * kcol: Abschätzung nach Tobias und Ziemann(2001), kh2o2: Abschätzung Großmann;
 PARAMETER f g h m;

COMPILE INITIAL;

* Setzen der Variablen auf die Anfangswerte;

BP = BPI;

O3 = O3I;

CH = CHI;

H2O = H2OI;

O2 = O2I;

HCOOH = HCOOHI;

ET = ETI;

**;

COMPILE GENERAL;

* Verzweigungsrate $\text{POZ} \rightarrow \text{HCHO} + \text{C9-CI}$ (Winterhalter al., 2000);

f = 0.84;

* Verzweigungsrate $\text{POZ} \rightarrow \text{NP} + \text{C1-CI}$ (Winterhalter al., 2000);

g = 0.16;

* Anteil $\text{C1-CI} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ im Zerfall vom instab. C1-CI (Neeb al., 1998);

* unter Einschluss der Stabilisierung von 50% des gebildeten CI;

h = 0.23;

* Anteil $\text{C1-CI} \rightarrow \text{HCOOH}$ (Neeb al., 1998);

i = 0.04;

* Anteil $\text{C1-CI} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2/2\text{H}$ (Neeb al., 1998);

l = 0.23;

* Anteil des instabilen C9-CI (Zerfallskanäle) am gesamten C9-CI;

* Winterhalter al, 2000;

p = 0.55;

* Anteil des instabilen C1-CI am gesamten C1-CI (Hatakeyama, 1984);

q = 0.61;

* Verzweigungsanteil Esterkanal;

m = 0.20;

174 ANHANG F. GESCHRIEBENES FACSIMILE-PROGRAMM ZUR β -PINEN-OZONOLYSE

**;

COMPILE EQUATIONS;

* _____ ;
 * Primäre Schritte: ;
 * PO₃, CI₁₊₉-Bildung(a: stab./b: Hydroperoxid-bzw. EsterKanal) ;
 * _____ ;

% kO₃*0.35 : BP + O₃ = CI_{9a} + HCHO;

% kO₃*0.33 : BP + O₃ = CI_{9bh} + HCHO;

% kO₃*0.16 : BP + O₃ = CI_{9be} + HCHO;

* Verzweigungsverhältnisse: Winterhalter al. (2000);

% kO₃*g*(1-q) : BP + O₃ = CI_{1a} + NP;

% kO₃*g*q : BP + O₃ = CI_{1b} + NP;

* Überlagerte OH Reaktion von BP: (Ausbeuten nach Larsen, 2001);

% kOH : BP + OH = bpoh;

% 0.24 : bpoh = NP + HCHO;

% 0.38 : bpoh = HCOOH;

% 0.11 : bpoh = AC;

* _____ ;

* Sekundäre Schritte;

* _____ ;

* a: Zerfall des instabilen C₁-CI;

% k₇^{1/2} : CI_{1b} = CO₂ + H₂;

% k₇^{1/2} : CI_{1b} = CO₂ + H + H;

% k₇^h : CI_{1b} = CO + H₂O;

* (Zerfall CI_{1b} = HCO + OH vernachlässigt);

% k₇ⁱ : CI_{1b} = HCOOH;

* b: Zerfall des instabilen C₉-CI;

* Ester;

% k₂₉ : CI_{9be} = CO₂ + Ester;

* Hydroperoxid (Pinsäure);

% k₂₉ : CI_{9bh} = OH + P₁;

% k_{ch2} : P₁ + P₁ = O₂;

* RCOO + RCOO → Alkohol + O₂ + Keton;

% 1.0e-12 : P₁ + P₁ + HO₂ = PinicA + O₂;

% 1.0e-12 : P₁ + P₁ + HO₂ = P₂ + O₂;

% 1.0e-11 : P₂ + OH = P₃ + H₂O;

% k₃₂ : P₃ + O₂ = PinicA + O₃;

% k₃₃ : P₃ + HO₂ = PinicA + O₃;

* c: Reaktionen des stabilisierten C₁-CI;

- % k4 : CI1a + NP = CI1aNP;
 % k5 : CI1a + HCHO = HCOOHa + HCHO;
 % k27*0.33 : HCOOHa = CO + H2O;
 % k27*0.33 : HCOOHa = HCO + OH;
 * → OH Ausbeute wird über diesen Weg angenommen: 12%;
 % k27*0.33 : HCOOHa = HCOOH;
 % k10 : CI1a + CON = CI1aCON;
 % k11 : CI1a + COL =;
 % k21 : CI1a + HCOOH = HPMF;
 % k24 : HPMF = FAN + H2O;
 % k22 : CI1a + H2O = HMHP;
 % k22*10000 : HMHP = HCOOH + H2O;
 * d: Reaktionen des stabilisierten C9-CI;
 % k6 : CI9a + HCHO = CI9aHCHO;
 % k8 : CI9a + NP = CI9aNP;
 % k9 : CI9a + CON = CI9aCON;
 % kcol : CI9a + COL =;
 % k23*14000 : CI9a + HCOOH = aHPF;
 % k23 : CI9a + H2O = NP + H2O2;
 % kself : CI9a + CI9a = NP + NP + O2;
 * e: übrige Reaktionen außerhalb der primären Ozonolyse-Kanäle;
 * cyclo-Hexan-Weg;
 % kch : CH + OH = CHYL;
 % kyl : CHYL + O2 = CHOO;
 % kch1 : CHOO + HO2 = CHOOH + O2;
 % kch1a : CHOOH + OH = COOH + H2O;
 % kch1b : COOH = CON + OH;
 % kch2 : CHOO + CHOO = CON + COL + O2;
 % kch2 : CHOO + CI9a = NP + O2 + Ester;
 % kch2 : CHOO + CI1a = CON + O2 + HCHO;
 * Ethan-Weg;
 % ket1 : C2H5 + O2 = C2H5OO;
 % ket2 : C2H5OO + C2H5OO = CH3CHO + CH3CH2OH + O2;
 % ket3 : C2H5OO + HO2 = C2H5OOH + O2;
 % ket4 : C2H5OOH + OH = C2H4OOH + H2O;
 % ket5 : C2H4OOH = CH3CHO + OH;
 % ket6 : CH3CHO + O2 = CH3COOH;
 % 1.0 : CH3COOH = HCOOH;
 * Essigsäure = HCOOH wegen gleicher Auswirkung;
 * weitere Reaktionen;

176 ANHANG F. GESCHRIEBENES FACSIMILE-PROGRAMM ZUR β -PINEN-OZONOLYSE

```
% k25 : HCHO + OH = HCO + H2O;
% k25 : HCO + O2 = CO + HO2;
% k20 : HO2 + O3 = OH + O2 + O2;
% k40 : HO2 + HO2 = H2O2 + O2;
% k41 : H + O2 = HO2;
% k42 : CO + OH = CO2 + H;
% k43 : HCHO + HO2 = HOCH2OOH;
% 0.95 : HOCH2OOH = HCOOH + H2O;
% 0.05 : HOCH2OOH = HCHO + H2O2;
**;
```

```
COMPILE instant ;
```

```
open 8 "SOZ.txt" new;
WRITE 1=8, ".DataSet";
WRITE 1=8, ".Data";
WRITE 1=8, "Zeit bp CI9aHCHO CI1aNP CI9aNP H2O2";
**;
```

```
compile Block 3;
WRITE 1=8, (F6,0), time, ((E9,3)), bp, CI9aHCHO, CI1aNP, CI9aNP, H2O2 %;
**;
```

```
WHenever time = 0.0 + 10 200 % CALL Block 3;
**;
```

```
BEGIN;
STOP;
```

Anhang G

Liste der dargestellten Experimente

1. Kugelreaktorexperimente

i) Ozon-Reaktionen:

Substanz	[Alken]/[Ozon] in ppmv	[cH] [†] in ppmv	Taupunkt in °C	weitere Zugaben	Experi- mentname
Ethen	4.53/3.8/270	270	-80	[Nopinon] = 4.57 ppmv	et0l20
Ethen	4.53/3.8/-	0	-80	-	et1a19
trans-2-Buten	4/2	0	-6	-	tb0i06
trans-3-Hexen	4/2	0	-6	-	hx0h29
trans-4-Okten	4/2	0	-6	-	oe0i05
trans-5-Decen	4/2	0	-6	-	de0h31
Cyclopenten	4/2	0	-6	-	cp0h21
Cyclohexen	4/2	0	-6	-	cx0h22
Cyclohepten	4/2	0	-6	-	ce0h23
Cycloocten	4/2	0	-6	-	co0h23
Δ^3 -Caren	1/0.5	270	-80	-	3c0a17
Δ^3 -Caren	1/0.5	270	+4	-	3c0a47
Limonen	1/0.5	270	-80	-	lm0b10
Limonen	1/0.5	270	+4	-	lm0b40
α -Pinen	0.5/0.5	0	-80	-	ap1709

Substanz	[Alken]/[Ozon] in ppmv	[cH] [†] in ppmv	Taupunkt in °C	weitere Zugaben	Experi- mentname
α -Pinen	0.5/0.5	0	-80	[HCOOH] = 1.8 ppmv	ap3009
α -Pinen	1/4.5	270	+4	-	ap0510
α -Pinen	1/4.5	270	+4	-	ap1310
α -Pinen	1/4.6	270	-80	-	ap2110
α -Pinen	1/4.6	0	-80	-	ap2210
α -Pinen	1/0.5	0	-80	-	ap0a18
α -Pinen	1/0.5	0	+4	-	ap0a48
α -Pinen	1/4.5	270	-80	-	ap0b03
α -Pinen	0.05/0.11	270	-80	-	ap1a02
α -Pinen	0.05/0.11	270	+4	-	ap1a42
α -Pinen	0.5/0.5	270	-80	[HCHO] = 1 ppmv	ap1j08
α -Pinen	0.5/0.5	270	-80	-	ap1j48
α -Pinen	0.5/0.5	270	-80	[Nopinon] = 1.06 ppmv	ap1j16
β -Pinen	1/0.5	0	-80	-	bp0a40
β -Pinen	1/0.5	270	-80	-	bp0a11
β -Pinen	1/0.5	0	+20	-	bp0a41
β -Pinen	1/0.5	270	+4	-	bp0a12
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[HCOOH] = 4 ppmv	bp0a19
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[HCOOH] = 1.8 ppmv	bp0c17
β -Pinen	0.05/0.2	270	-80	-	bp0d20
β -Pinen	0.5/10.7	270	+4	-	bp0e18
β -Pinen	1/0.55	270	-80	[Nopinon] = 2 ppmv	np0h04

Substanz	[Alken]/[Ozon] in ppmv	[cH] [†] in ppmv	Taupunkt in °C	weitere Zugaben	Experi- mentname
β -Pinen	1/0.6	270	-80	[HCHO] = 1 ppmv	hc0h07
β -Pinen	1/0.55	270	-80	[Nopinon] = 1 ppmv, [C ₃ H ₆ O] = 4.3 ppmv	ac0h09
β -Pinen	1/0.55	270	-80	[C ₃ H ₆ O] = 10.5 ppmv	bp0h10
β -Pinen	1/0.5	0	-80	[Ethan] = 3000 ppmv	bp0k17
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[HCOOH] = 5.2 ppmv	bp0l20
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[C ₆ H ₁₁ - CHO] = 3 ppmv	bp1a23
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[C ₆ H ₁₀ O] = 3 ppmv	bp1a24
β -Pinen	1/0.5	270	-80	[1- Hexanol] = 2 ppmv	bp1a29
Sabinen	1/0.5	270	-80	-	sb0c10
Sabinen	1/0.5	270	+4	-	sb0c13
Sabinen	6/3		-80	0 ppmv ≤ [HCOOH] = 1.8 ppmv	sb1h10

Substanz	[Alken]/[Ozon] in ppmv	[cH] [†] in ppmv	Taupunkt in °C	weitere Zugaben	Experi- mentname
Sabinen	0.05/0.1	270	-80	-	sb1a05
Sabinen	0.05/0.1	270	+4	-	sb1a45
β - Caryophyllen	2.5e-5/0.05	0	-80	-	bc1l04
α -Humulen	0.1/0.57	270	-80	-	au0e31
α -Humulen	5e-4/0.05	270	-80	-	au1k14
α -Humulen	5e-4/0.05	270	+4	-	au1k19

ii) OH-Reaktionen:

Substanz	[Alken]/[CH ₃ ONO]/[NO] in ppmv	Taupunkt in °C	Experiment- name
α -Pinen	0.5/20/10	-80	ap1e15
α -Pinen	0.5/20/10	+4	ap1e55
α -Pinen	0.05/20/10	-80	ap1e19
α -Pinen	0.05/20/10	+4	ap1e49
β -Pinen	0.5/20/10	-80	bp1g25
β -Pinen	0.5/20/10	+4	bp1g27
β -Pinen	0.05/20/10	-80	bp1e08
β -Pinen	0.05/20/10	+4	bp1e48

[†][cH] steht für die zugegebene Cyclohexankonzentration

iii) NO₃-Reaktionen:

Substanz	[Alken]/[N ₂ O ₅] in ppmv	Taupunkt in °C	Experiment- name
α-Pinen	0.5/1	-80	ap1g19
α-Pinen	0.5/1	+4	ap1g48
α-Pinen	0.05/1	-80	
β-Pinen	0.5/1	-80	bp1g16
β-Pinen	0.5/1	+4	bp1g46
β-Pinen	0.05/1	-80	bp1g25

iv. Bestimmung der Sammeleffizienz der Spiralen:

Substanz	[Alken]/[Ozon]/[Cyclohexan] in ppmv	Taupunkt in °C	Experiment- name	Eluent
Sabinen	2/1/270	-80	sb0b03	Hexanol
Sabinen	1/1.8/270	-80	sb0k13	Methanol, Wasser

2. Flussreaktorexperimente

i) Allgemeine Experimente

Substanz	[Alken]/[Oxidant] in ppmv	Taupunkt in °C	Experiment- name	Bemerkung
β -Pinen	4/ \approx 2	-40 bzw. +13	bp0g25	-
β -Pinen	0.775/0.27 (O ₃)	-60	bp1h15(ch)	[Cyclohexan] 13.4 ppmv
β -Pinen	0.775/0.27 (O ₃)	-60	bp1h15(ac)	[Cyclohexan] 13.4 ppmv, [C ₃ H ₆ O] = 0.49 ppmv
β -Pinen	0.775/0.24 (O ₃)	-60	bp1h16(np)	[Cyclohexan] 13.4 ppmv, [Nopinon] = 0.88 ppmv
H ₂ SO ₄	-	-40	h2so4	$T_{H_2SO_4}^{Bad} = 58$ °C
-	-/3.46 (O ₃)	-	-78	Ozonverlust
Sabinen	4.3/1.3 (O ₃)	-50	sb1c27	0 ppmv \leq [HCOOH] \leq 19 ppmv

ii) Experimente zu Artefakten:

Substanz	Oxidant	[Alken]/[Oxidant] in ppmv	Taupunkt in °C	Experiment- name
β -Pinen	O ₃	0.5/2.2	-46 bis 16	bp1h29
β -Pinen	NO ₃	0.5/3.5	-46 bis 16	bp1j02

Anhang H

Liste der verwendeten Symbole

<i>Symbol</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheiten bzw. Wert</i>
a, b, B, c	Konstanten	variabel
$a_i(L)$	Koeffizienten der Fuchs'schen Gleichung	-
B_{elek}	elektrische Beweglichkeit	$\frac{\text{cm}^2}{\text{V}\cdot\text{s}}$
β	Korrekturfaktor der Koagulationsrate aufgrund der Teilchenbewegung	-
β_i	Geschwindigkeitskonstante für die Kollision von Molekülen der Substanz i	$\frac{\text{Moleküle}}{\text{s}\cdot\text{cm}^2}$
C	Cunningham'scher Korrekturfaktor	-
d, d_1, d_2	Partikeldurchmesser (Teilchen 1, 2)	nm
d_i^{unten}, d_i^{oben}	unterer, oberer Durchmesser des Intervalls i	nm
D_1, D_2	Diffusionskoeffizient	$\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$
Δd_i	Fehler des verwendeten geometrisch gemittelten Durchmesser eines Intervalls	nm
e	Elementarladung	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
E	elektrische Feldstärke	$\frac{\text{V}}{\text{m}}$

<i>Symbol</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheiten bzw. Wert</i>
ETS	effektive Temperatursumme	$^{\circ}\text{C}$
ε_0	Dielektrizitätskonstante	$8.85 \times 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$
$f(L)^{Gunn}$, $f(L)^{Fuchs}$	Anteil der Partikelkonzentration, der mit L Ladungen behaftet ist	-
γ_i	Geschwindigkeitskonstante für die Verdunstung von Molekülen der Substanz i	$\frac{\text{Moleküle}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
ΔH	Änderung der molaren Enthalpie zwischen zwei Phasen	$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$
i, j	Zählvariable	
I, I_0	Strahlungintensität vor und nach Absorption	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
I_M, I_{M_0}	Strahlungsintensität nach Absorption: Mess-, Referenzwert	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
I_R, I_{R_0}	Strahlungsintensität vor Absorption: Mess-, Referenzwert	$\frac{\text{W}}{\text{m}^2}$
J	Nukleationsrate	$\text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$
k_i^j	Reaktionskonstante des Oxidanten i mit der Substanz j	$\frac{\text{cm}^3}{\text{Molekül} \cdot \text{s}}$
K_{coag}	Koagulationsrate	$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
K_{12}	Koagulationskoeffizienten des Teilchens 1 mit 2	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$
$K_{om,i}$	Absorptionskoeffizient der Substanz i in die Aerosolphase	-
K_x^y	Fluss der Reaktion von x mit y	$\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$
L	Ladungszahl ($\dots, -1, 0, +1, \dots$)	-
l_v	molare Wärmekapazität	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
λ	Lichtwellenlänge	m
m_j	Masse der gelösten Substanz j	g
M, M_i, M_j, M_v	mittlere Molekularmasse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
M_0	Molekularmasse des Aerosols	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

<i>Symbol</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheiten bzw. Wert</i>
ΔM_0	änderung der Aerosolmolekularmasse	$\frac{\text{g}}{\text{mol}}$
MV^i	Mischungsverhältnis der Substanz i	ppmv, ppbv, pptv
μ	Viskosität	$\frac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}}$
n	Anzahl der Elementarladungen	-
N, N_i, N_1, N_2	Partikelanzahlkonzentration gesamt, im Intervall i , der Größe 1 bzw. 2	cm^{-3}
N_{max}	maximale Partikelanzahlkonzentration,	cm^{-3}
$N_{max}^{feucht}, N_{max}^{trocken}$	maximale Teilchenanzahlkonzentration im feuchten bzw. trockenen Experiment	cm^{-3}
$N_i^{Rohdaten}$	tatsächlich vom Gerät gezählte Partikelanzahlkonzentration im Intervall i	cm^{-3}
n_L	Molzahl der Lösungssubstanz	mol
$\frac{dN}{d \log(d)}$	Partikelgrößenverteilung	cm^{-3}
N_A	Avogadro- oder Loschmidtsche Zahl	$6.22 \times 10^{23} \frac{\text{Moleküle}}{\text{mol}}$
$\Delta N, \Delta N^i$	Fehler der Anzahlkonzentration, gesamt und im Intervall i	cm^{-3}
$\Delta N_i^{Rohdaten}$	Fehler des gemessenen Partikelanzahlkonzentrationsmesswertes im Intervall i	cm^{-3}
ν	Lichtfrequenz	s^{-1}
p	Druck	hPa
p_{sat}, p_{sat}^i	Sättigungsdampfdruck (einer Substanz i)	hPa
$p_{sat}^{i,eben}$	Sättigungsdampfdruck über einer ebenen Fläche	hPa
p^{Kelvin}	Sättigungsdampfdruck nach Kelvin	hPa

<i>Symbol</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheiten bzw. Wert</i>
p^{Raoult}	Sättigungsdampfdruck nach Raoult	hPa
pn_i	Prozentualer statistischer Anzahlkonzentrationsfehler im Größenintervall i	-
Δp_{Kelvin}	Steigerungsfaktor des Sättigungsdampfdruckes aufgrund der Krümmung	-
Δp_{Raoult}	Reduzierungsfaktor des Sättigungsdampfdruckes aufgrund der gemischten chemischen Zusammensetzung	-
Q	Wärmeenergie	J
Q^{sample}	Probenfluss	$\frac{1}{\text{min}}$
Q^{sheath}	Stützfluss	$\frac{1}{\text{min}}$
r	Radius des Flussreaktors	cm
r_a	Außenradius des Flussreaktors	5 cm
r_k	kritischer Teilchenradius	nm
R	allgemeine Gaskonstante	$8.314 \frac{\text{J}}{\text{K}\cdot\text{mol}}$
Re	Reynoldszahl	-
ρ, ρ_i, ρ_j	Dichte	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
S_k	kritische Übersättigung	-
SE	Sammeleffizienz	-
SE_{Anzahl}	Sammeleffizienz bezüglich der Anzahlkonzentration	-
$SE_{Volumen}$	Sammeleffizienz bezüglich der Aerosolvolumenkonzentration	-
σ	Oberflächenspannung	$\frac{\text{N}}{\text{m}^2}$
t	Zeit	s
T	Temperatur	K
T_i	Temperatur des Tages $i \geq 5^\circ$	$^\circ\text{C}$
\bar{v}, v	(mittlere) Geschwindigkeit im Flussreaktor, Partikelgeschwindigkeit	$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$

<i>Symbol</i>	<i>Bezeichnung</i>	<i>Einheiten bzw. Wert</i>
$v(r)$	radiales Geschwindigkeitsprofil	$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
v_{end}	Endgeschwindigkeit von Partikeln im Luftstrom	$\frac{\text{cm}}{\text{s}}$
V, V_i	Aerosolvolumenkonzentration, gesamt und im Intervall i	$\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$
V_{max}, V_{max}^i	maximale Aerosolvolumenkonzentration, gesamt und im Intervall i	$\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$
$V_{max}^{feucht}, V_{max}^{trocken}$	maximale Aerosolvolumenkonzentration im feuchten bzw. trockenen Experiment	$\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$
V_{mol}	molares Volumen	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$V_{mol}^{gas}, V_{mol}^{flüssig}$	molares Volumen der Gas- bzw. der Flüssigphase	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
vH	van't Hoff'scher Faktor	-
$\frac{dV}{d \log(d)}$	Volumengrößenverteilung	$\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$
$\Delta V, \Delta V^i$	Fehler der Aerosolvolumenkonzentration, gesamt und im Intervall i	$\frac{\text{nm}^3}{\text{cm}^3}$
ΔV_{mol}	Änderung des molaren Volumens zwischen zwei Phasen	$\frac{\text{m}^3}{\text{mol}}$
$[X], [X]^{Aerosol}, [X]^{Gas}$	Konzentration des Stoffes X gesamt, in der Aerosol-, Gasphase	$\frac{\text{Moleküle}}{\text{cm}^3}$
Y_X	Reaktionsausbeute der Substanz X	mol%
$\frac{Z_{i+1}}{Z_{i-1}}$	Ionenbeweglichkeitsverhältnis	0.875
ζ_i	Aktivitätskoeffizient	-

Anhang I

Liste der verwendeten Abkürzungen

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
BIOVOC	<i>Degradation mechanisms of BIOgenic Volatile Organic Carbon oxidation processes</i> (Projekt der EU)
CCN	Wolkenkondensationskerne (<i>engl. cloud condensation nuclei</i>)
CI	Criegee Intermediat der Ozonreaktion
CI*	angeregtes Criegee Intermediat
CI ^{stab}	durch Stöße stabilisiertes Criegee Intermediat
CPC	Kondensationskernzähler (<i>engl. condensation particle counter</i>)
DMA	elektrischer Beweglichkeitsanalysator (<i>engl. differential mobility analyser</i>)
DMPS	differentieller Größenklassifizierer (<i>engl. differential mobility particle sizer</i>)
EC	elektrostatischer Klassifizierer
EK	Esterkanal
ETS	effektive Temperatursumme
EUPHORE	EUropean PHOtoREactor (Valencia)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer
GC-MS	Gaschromatografie-Massenspektrometrie
GPP	Geranylpyrophosphat

<i>Abkürzung</i>	<i>Bezeichnung</i>
HEPA	High Efficiency Particulate Air
HPK	Hydroperoxidkanal
HPLC	Hochdruckflüssigphasenchromatografie
IC	Ionenchromatografie
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPP	Isopenthylypyrophosphat
JD	Tag des Jahres (<i>Julian day</i>)
LC-MS	Flüssigphasenchromatografie- Massenspektrometrie
LDMA	langes DMA
NO _x	NO und NO ₂ zusammengenommen
ON	organische Kondensationskerne (<i>engl. organic condensation nuclei</i>)
ORVOC	oxidierte reaktive VOC
OSOA	<i>Origin of Secondary Organic Aerosol</i> (Projekt der EU)
OVOC	oxidierte flüchtige organische Kohlenwasserstoffe
POZ	primäres Ozonid
ppmv, pptv	ppbv, Anteile am Volumen: 10 ⁻⁶ , 10 ⁻⁹ , 10 ⁻¹²
RO ₂	Alkylperoxiradikal
SMPS	elektrischen Beweglichkeitsgrößenklassifizierer (<i>engl. scanning mobility particle sizer</i>)
SOA	sekundäres organisches Aerosol (<i>engl. secondary organic aerosol</i>)
SOZ	sekundäres Ozonid
UCPC	ultrafeiner Partikelzähler (<i>engl. ultrafine condensation particle counter</i>)
VOC	flüchtige organische Kohlenwasserstoffe (Isopren, Terpene)(<i>engl. volatile organic carbons</i>)

Literaturverzeichnis

- [1] Aalto, P., Kulmala, M., Nilsson, E. D., Nucleation events on the Värriö environmental measurement station. *J. Aer. Sci.*, 26, S411-S412, 1995.
- [2] Andersson-Sköld, Y., Simpson, D., Secondary organic aerosol formation in northern Europe: A model study. *J. Geophys. Res. D*, 106, 7357-7374, 2001
- [3] Andreae, M. O., Crutzen, P. J., Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science*, 276, 1052-1058, 1997.
- [4] Aschmann, S. M., Reissell, A., Atkinson, R., Arey, J., Products of the gas-phase reactions of the OH radical with α - and β -pinene in the presence of NO. *J. Geophys. Res.*, 103, 25553-25561, 1998.
- [5] Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J., Shorees, B., Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *J. Geophys. Res.*, 97, 6065-6073, 1992.
- [6] Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 215-290, 1997.
- [7] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson Jr., R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J., Evaluated kinetic photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry: Supplement V. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26, 521-1011, 1997.
- [8] Ball, S. M., Hanson, D. R., Eisele, F. L., McMurry, P. M., Laboratory studies of particle nucleation: Initial results for H₂SO₄, H₂O, and NH₃ vapors. *J. Geophys. Res. D*, 104, 23709-23718, 1999.

- [9] Barthelmie, R. J., Pryor, S. C., A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol - 1. α -pinene and β -pinene. *J. Geophys. Res. D*, 104, 23657-23669, 1999.
- [10] Birmili, W., Wiedensohler, A., Plass-Dulmer, C., Berresheim, H., Evolution of newly formed aerosol particles in the continental boundary layer: A case study including OH and H₂SO₄ measurements. *Geophys. Res. Lett.*, 27, 2205-2208, 2000.
- [11] Blando, J. D., Turpin, B. J., Secondary organic aerosol formation in cloud and fog droplets: a literature evaluation of plausability. *Atmos. Environ.*, 34, 1623-1632, 2000.
- [12] Bonn, B., Mayol-Bracero, O. L., Valverde-Canossa, J., Secondary organic aerosol formation from natural and anthropogenic precursors. In Moortgat, G. K., *Chemical, physical and biogenic processes in the atmosphere: Notes from the 3rd COACH International school*, COACH-Projekt, 242-252, 2002.
- [13] Bonn, B., Moortgat, G. K., Influence of the stabilised Criegee Intermediates on new aerosol particle formation in monoterpene ozonolysis. *J. Aer. Sci.*, 32, S487-488, 2001.
- [14] Bonn, B., Schuster, G., Moortgat G. K., Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis. *J. Phys. Chem. A*, 106, 2869-2881, 2002.
- [15] Bonn, B., Moortgat G. K., New particle formation during α - and β -Pinen oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies. *Atmos. Chem. Phys. Disc.*, 2, 469-506, 2002.
- [16] Boy, M., and Kulmala, M., Nucleation events in the continental boundary layer: Influence of physical and meteorological parameters. *Atmos. Chem. Phys.*, 2, 1-16, 2002.
- [17] Brink, R., *Aufbau und Inbetriebnahme eines Kugelreaktors zur Untersuchung von atmosphärischen Oxidationsprozessen*, Diplomarbeit, Fachhochschule Bingen.
- [18] Buzorius, G., Rannik, U., Nilsson, D., and Kulmala, M., Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events. *Tellus*, 53B, 394-405, 2001.

- [19] Byers Brown, W., Photonucleation of water vapour in the presence of oxygen. *Chem. Phys. Lett.*, 235, 94-98, 1995.
- [20] Calogirou, A., Larsen, B. R., Kotzias, D., Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmos. Environ.*, 33, 1423-1439, 1999.
- [21] Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G. K., Wellington, T. J., Yarwood, J., *Mechanisms of atmospheric oxidation of the alkenes*. Oxford Univ. Press, Oxford, 2000.
- [22] Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Di Palo, V., Valentini, R., Tirone, G., Seufert, G., Bertin, N., Hansen, U., Csiky, O., Lenz, R., Sharma, M., Emission of reactive terpene compounds from orange orchards and their removal by within-canopy processes. *J. Geophys. Res.*, 104, 8077-8094, 1999.
- [23] Clement, C. F., Pirjola, L., dal Maso, M., Mäkelä, J. M., and Kulmala, M., Analysis of particle formation bursts observed in Finland. *J. Aer. Sci.*, 32, 217-236, 2000.
- [24] Criegee, R., Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.*, 87, 765-771, 1975.
- [25] Cruz, C., Pandis, S. N., A study of the ability of pure secondary organic aerosol to act as condensation nuclei. *Atmos. Environ.*, 31, 2205-2214, 1997.
- [26] Descari, S., Facchini, M. C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E., Putaud, J.-P., Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy. *Atmos. Environ.*, 35, 3691-3699, 2001.
- [27] Dockery, D. W., Pope, C. A., Xu, X., Spengler, J., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G., Speizer, F. E., An association between air-pollution and mortality in 6 united-states cities. *New England J. Medicine*, 329, 1753-1759, 1993.
- [28] Donaldson K., Li, X. Y., and MacNee, W., Ultrafine (nanometre) particle mediated lung injury. *J. Aerosol. Sci.*, 29, 553-560, 1998.
- [29] Facchini, M. C., Mircea, M., Fuzzi, S., Charlson, R. J., Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets. *Nature*, 401, 257-259, 1999.

- [30] Facchini, M. C., Descari, S., Mircea, M., Fuzzi, S., Loglio, G., Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmos. Environ.*, 34, 4853-4857, 2000.
- [31] Feltham, E. J., Almond, M. J., Marston, G., Ly, V. P., Wiltshire, K. S., Reactions of alkenes with ozone in the gas-phase: a matrix-isolation study of secondary ozonides and carbonyl-containing reaction products. *Spectrochimica Acta Part A*, 56, 2605-2616, 2000.
- [32] Finnlaysen-Pitts, B. J., Pitts Jr., J. N., *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. 2. Auflage, Academic Press, New York, 2000.
- [33] Fuentes, J. D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J. W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T. D., and Stockwell, W., Biogenic emissions in the atmospheric boundary layer: A review. *B. Am. Meteorol. Soc.*, 81, 1537-1575, 2000.
- [34] Friedlander, S. K., *Smoke, dust and haze: Fundamentals of aerosol dynamics*. 2. Auflage, Oxford University Press, 2000.
- [35] Fuzzi, S., The organic component of aerosols and clouds. *Proceed. of the EUROTRAC2 symposium in Garmisch-Partenkirchen*, im Druck, 2002.
- [36] Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N. R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B. R., Carboxylic acids in secondary aerosols from the oxidation of cyclic monoterpenes by ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1001-1010, 2000.
- [37] Gerthsen, C., Vogel, H., *Physik*, 17. Aufl., Springer Verlag, Berlin, 1993.
- [38] Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Seinfeld, J. H., Dabdub, D., Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2721-2723, 1999.
- [39] Großmann, D., *Die Gasphasenozonolyse von Alkenen in Gegenwart von Wasserdampf als Quelle für Wasserstoffperoxid und organische Peroxide in der Atmosphäre*, Dissertation, J. Gutenberg-Universität Mainz, 1999.
- [40] Guenther, A., Hewitt, N. C., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman,

- P., A global model of natural volatile organic compound emissions. *J. Geophys. Res. D*, 100, 8873-8892, 1995.
- [41] Haaf, W., *Entwicklung eines doppelt differenzierenden elektrostatischen Beweglichkeitsanalysators zur Untersuchung von atmosphärischem Reinfluftaerosol*. Dissertation, J. Gutenberg-Universität Mainz, 1978.
- [42] Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M., Atkinson, R., Product formation from the gas phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes. *J. Atmos. Chem.*, 18, 75-102, 1994.
- [43] Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J., Puhto, K., The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site. *Atmos. Environ.*, 34, 4971-4982, 2000.
- [44] Hakola, H., Laurila, T., Lindfors, V., Hellén, H., Gaman, A., Rinne, J., Variation of VOC emission rates of birch species during growing season. *Boreal Env. Res.*, 6, 237-249, 2001.
- [45] Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Barnes, I., Becker, K.-H., Aerosol and product yields from NO₃ radical-initiated oxidation of selected monoterpenes. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 553-559, 1999.
- [46] Hanisch, F., *Heterogeneous reactions of nitric acid and dinitrogen pentoxide on mineral dust surfaces: A Knudsen reactor study*. Dissertation, Universität Heidelberg, 2001.
- [47] Hansen, U., Van Eijk, J., Bertin, N., Staudt, M., Kotzias, D., Seufert, G., Fugit, J. L., Torres, L., Cecinato, A., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Bomboi, T., Biogenic emissions and CO₂ gas exchange investigated on four Mediterranean shrubs, *Atmos. Environ.*, 31, 157-167, 1997.
- [48] Hatakeyama, S., Koboyashi, H., Akimoto, H., Gas-phase oxidation of SO₂ in the ozone-olefin reactions. *J. Phys. Chem.*, 88, 4736-4739, 1984.
- [49] Hjorth, J., Wirtz, K., Moortgat, G. K., Ljungström, E., Hayman, G. (Eds.), *Degradation mechanisms of biogenic VOC (BIOVOC)*. Projektabschlussbericht, Europäische Kommission für Wissenschaften, Brüssel, 1998.
- [50] Hoffmann, Th., Odum, J., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Atmos. Chem.*, 26, 189-222, 1997.

- [51] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Watson, R. T. (Hrsg.), *Climate Change 2001: Synthesis report*. Cambridge University Press, 2002.
- [52] Iribarne, J. V., Cho, H.-R., *Atmospheric Physics*. D. Reidel Pub. Comp., Dordrecht, 1980.
- [53] Jacob, D. J., *Introduction to atmospheric chemistry*. Princeton University Press, Princeton, 1999.
- [54] Jaenicke, R., Aerosol physics and chemistry. In Landolt-Börnstein: *Numerical Data and functional relationships in science and technology*. New Series Vol. 4 Meteorology b) Physical and chemical properties of the air. (Herausg. G. Fischer), Springer Verlag, 391-456 Berlin, 1988.
- [55] Jang, M., Kamens, R. M., Newly characterized products and composition of secondary aerosol from the reaction of alpha-pinene with ozone. *Atmos. Environ.*, **33**, 459-474, 1999.
- [56] Jaoui, M., Kamens, R. M., Mass balance of gaseous and particulate products analysis from alpha-pinene/NO_x/air in the presence of sunlight. *J. Geophys. Res. D*, D12, 12541-12558, 2001.
- [57] Jenkin, M. E., Shallcross, D. E., Harvey, J. N., Development and application of a possible mechanism for the generation of *cis*-pinic acid from the ozonolysis of alpha- and beta-pinene. *Atmos. Environ.*, **34**, 2837-2850, 2000.
- [58] Jenkin, M., Development and application of detailed chemical mechanisms for the gas-phase oxidation of VOC. *Proceedings of the EURO-TRAC2 symposium in Garmisch-Partenkirchen*, im Druck, 2002.
- [59] Kalberer, M., Yu, J., Cocker, D. R., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Aerosol formation in the cyclohexene-ozone system. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 4894-4901, 2000.
- [60] Kamens, R. M., Jang, M., Chien, Ch.-J., Leach, K., Aerosol formation from the reaction of alpha-pinene and ozone using a gas-phase kinetics-aerosol partitioning model. *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1430-1438, 1999.
- [61] Kanakidou, M., Tsigaridis, K., Dentener, F. J., Crutzen, P. J., Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation. *J. Geophys. Res. D*, **105**, 9243-9254, 2000.

- [62] Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., Stephanou, E. G., Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature*, 395, 683-686, 1998.
- [63] Kerminen, V.-M., Wexler, A. S., Kulmala, M., Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *J. Geophys. Res. D*, 105, 9255-9264, 2000.
- [64] Kesselmeier, J., Staudt, M., Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology. *J. Atmos. Chem.*, 33, 23-88, 1999.
- [65] Ketseridis, G., Eichmann, R., Organic compounds in aerosol samples. *Pageoph.*, 116, 274-282, 1978.
- [66] Kirchstetter, Th. W., Novakov, T., Morales, R., Rosario, O., Differences in the volatility of organic aerosols in unpolluted tropical and polluted continental atmospheres. *J. Geophys. Res. D*, 105, 26547-26554, 2000.
- [67] Kirchstetter, Th. W., Corrigan, C. E., Novakov, T., Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters. *Atmos. Environ.*, 35, 1663-1671, 2001.
- [68] Koch, St., Winterhalter, R., Uherek, E., Kolloff, A., Neeb, P., Moortgat, G. K., Formation of new particles in the gas phase ozonolysis of monoterpenes. *Atmos. Environ.*, 34, 4031-4042, 2000.
- [69] Kroll, J. H., Hanisco, T. F., Donahue, N. M., Demerjian, K. L., Anderson, J. G., Accurate, direct measurements of OH yields from the gas-phase ozone-alkene reactions using an in situ LIF instrument. *Geophys. Res. Lett.*, 28, 3863-3866, 2001.
- [70] Kückelmann, U., Warscheid, B., Hoffmann, Th., On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 72, 1905-1912, 2000.
- [71] Kulmala, M., Toivonen, A., Mäkelä, J. M., Laaksonen, A., Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in boreal forest. *Tellus*, 50B, 449-462, 1998.
- [72] Kulmala, M., Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature*, 404, 66-69, 2000.

- [73] Larsen, B. R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N.R., Hjorth, J., Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 38, 231-276, 2001.
- [74] Leach, K. B., Kamens, R. M., Strommen, M. R., Jang, M., Partitioning of semivolatile organic compounds in the presence of a secondary organic aerosol in a controlled atmosphere. *J. Atmos. Chem.*, 33, 241-264, 1999.
- [75] Leaitch, W. R., Bottenheim, J. W., Biesenthal, T. A., Li, S.-M., Liu, P. S. K., Asalian, K., Dryfhout-Clark, H., Hopper, F., Brechtel, F., A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest. *J. Geophys. Res. D*, 104, 8095-8111, 1999.
- [76] Lushnikov, A. A., Kulmala, M., Nucleation controlled formation and growth of aerosol particles. *J. Aer. Sci.*, 32, S97-S98, 2001.
- [77] Mäkelä, J. M., Aalto, P., Jokinen, V., Pohja, T., Nissinen, A., Palmroth, S., Markkanen, T., Seitsonen, K., Lihavainen, H., Kulmala, M., Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest. *Geophys. Res. Lett.*, 24, 1219-1222, 1997.
- [78] Mäkelä, J. M., Koponen, I. K., Aalto, P., Kulmala, M., One-year data of submicron size modes of tropospheric background aerosol in southern finland. *J. Aer. Sci.*, 31, 595-611, 2000.
- [79] McMurry, P. H., A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.*, 34, 1959-1999, 2000.
- [80] Mircea, M., Facchini, M. C., Fuzzi, S., Charlson, R. J., The influence of the organic aerosol component on CCN supersaturation spectra for different aerosol types. *Tellus B*, 54, 74-81, 2002.
- [81] Moldanova, J., Ljungström, E., Modelling of particle formation from NO₃ oxidation of selected monoterpenes. *J. Aer. Sci.*, 31, 1317-1333, 2000.
- [82] Neeb, P., *Laboruntersuchungen zur Ozonolyse von einfachen Alkenen in der Gasphase*, Dissertation, J. Gutenberg-Universität Mainz, 1996.
- [83] Neeb, P., Horie, O., Moortgat, G. K., Formation of secondary ozonides in the gas-phase ozonolysis of simple alkenes. *Tetrahedron Lett.*, 37, 9297-9300, 1996.

- [84] Neeb, P., Sauer, F., Horie, O., Moortgat, G. K., Formation of hydroxymethyl hydroperoxide and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapour. *Atmos. Environ.*, 31, 1417-1423, 1997.
- [85] Neeb, P., Horie, O., Moortgat, G. K., The ethene-ozone reaction in the gas-phase, *J. Phys. Chem.*, 102, 6778-6785, 1998.
- [86] Nozière, B., Barnes, I., and Becker, K.-H., Product study and mechanisms of the reactions of α -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals. *J. Geophys. Res.*, 104, 23645-23656, 1999.
- [87] Novakov, T., Penner, J. E., Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature*, 365, 823-826, 1993.
- [88] Novakov, T., Hegg, D. A., Hobbs, P. V., Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the East Coast of the United States, *J. Geophys. Res. D*, 102, 30023-30030, 1997.
- [89] Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Gas/particle partitioning and secondary aerosol formation. *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585, 1996.
- [90] Palm W.-U., Elend, M., Krueger, H.-U., Zetzsch, C., Atmospheric degradation of a semivolatile aerosol-borne pesticide: Reaction of OH with pyrifenoxy (an oxime-ether), adsorbed on SiO₂. *Chemosphere*, 38, 1231-1252, 1999.
- [91] Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., Seinfeld, J. H., Secondary organic aerosol formation and transport. *Atmos. Environ.*, 26A, 2269-2282, 1992.
- [92] Pankow, J. F., An absorption model of the gas/particle partitioning of organic compounds in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 28, 185-188, 1994.
- [93] Pankow, J. F., An absorption model of the gas/aerosol partitioning involved in the formation of secondary organic aerosol. *Atmos Environ.*, 28, 189-193, 1994.
- [94] Peeters, J., Vereecken, L., Fantecchi, G., The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of α -pinene: a theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 5489-5504, 2001.

- [95] Peeters, J., Vereecken, L., Fantechi, G., The OH-initiated atmospheric oxidation of α -pinene: Theory-based mechanism development. *Proceed. of the EUROTRAC2 symposium in Garmisch-Partenkirchen*, im Druck, 2002.
- [96] Pruppacher, H. R., Klett, J., *Microphysics of clouds and precipitation*, Reidel Verlag, Dordrecht, 1997.
- [97] Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P., Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.*, 34, 4215-4240, 2000.
- [98] Ravishankara, A. R., Heterogeneous and multiphase chemistry in the troposphere, *Science*, 276, 1058-1065, 1997.
- [99] Saxena, P., Hildemann, L. M., Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, 23, 57-109, 1996.
- [100] Schell, B., Ackermann, I. J., Hass, H., Binkowski, F. S., Ebel, A., Modeling the formation of secondary organic aerosol within a comprehensive air quality model system. *J. Geophys. Res. D*, 106, 28275-28293, 2001.
- [101] Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., *Atmospheric chemistry and physics*. 2. Auflage, Wiley Interscience, New York, 1998.
- [102] Seinfeld, J. H., Erdakos, G. B., Asher, W. E., Pankow, J. F., Modelling the formation of secondary organic aerosol (SOA): 2. The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the α -Pinene-, β -pinene-, sabinene-, Δ^3 -carene-, and cyclohexene-ozone Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1806-1817, 2001.
- [103] Sheehan, P. E., Bowman, F. M., Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2129-2135, 2001.
- [104] Shu, Y., Atkinson, R., Rate constants for the gas-phase reactions of O_3 with a series of terpenes and OH radical formation from the O_3 reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 K. *Int. J. Chem. Kin.*, 26, 1193-1205, 1994.
- [105] Shu, Y., Atkinson, R., Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes. *J. Geophys. Res. D*, 100, 7275-7281, 1995.

- [106] Spanke, J., Rannik, Ü., Forkel, R., Nigge, W., Hoffmann, Th., Emission fluxes and atmospheric degradation of monoterpenes above a boreal forest: field measurements and modelling. *Tellus*, 53B, 406-422, 2001.
- [107] Strader, R., Lurmann, F., Pandis, S. N., Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmos. Environ.*, 33, 4849-4863, 1999.
- [108] Su, F., Calvert, J. G., Shaw, J. H., A FTIR spectroscopic study of the ozone-ethene reaction mechanism in O₂-rich mixtures. *J. Phys. Chem.*, 84, 239-246, 1980.
- [109] Tobias, H. J., Ziemann, P. J., Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O₃ in the presence of alcohols and carboxylic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2105-2115, 2000.
- [110] Tobias, H. J., Docherty, K. S., Beving, D. E., Ziemann, P. J., Effect of relative humidity on the chemical composition of secondary organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2116-2125, 2000.
- [111] Tobias, H. J., Ziemann, P. J., Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C13 stabilized Criegee biradical formed from the ozonolysis of 1-tetradecene. *J. Phys. Chem. A*, 105, 6129-6135, 2001.
- [112] TSI, *Instruction manual for model 3936 SMPS*. TSI inc., St. Paul, 1999.
- [113] Turpin, B. J., Huntzicker, J. J., Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos. Environ.*, 29, 3527-3544, 1995.
- [114] Uhrner, U., Birmili, W., Berresheim, H., Wilck, M., Ackermann, I. J., Stratmann, F., Indications for top of PBL particle formation over a remote continental site: Model studies and observations. *J. Aer. Sci.*, 32, S607-608., 2001.
- [115] Virkkula, A. R., Van Dingenen, R., Raes, F., Hjorth, J., Hygroscopic properties of aerosol formed by oxidation of limonene, α -pinene and β -pinene. *J. Geophys. Res.*, 104, 3569-3579, 1999.
- [116] Wängberg, I., Barnes, I., Becker, K.-H., Product and mechanistic study of the reaction of NO₃ radicals with α -pinene. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2130-2135, 1997.

- [117] Wedler, G., *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. 4. Auflage, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 1997.
- [118] Went, F. W., Blue haze in the atmosphere, *Nature*, 187, 641-645, 1960.
- [119] White, J. U., Long optical paths of large aperture, *J. Opt. Soc. Am.*, 32, 285, 1942.
- [120] Winterhalter, R., Neeb, P., Grossmann, D., Kolloff, A., Horie, O., Moortgat, G. K., Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene. *J. Atmos. Chem.*, 35, 165-197, 2000.
- [121] Yang, J., Jaenicke, R., Dreiling, V., Peter, Th., Rapid condensational growth of particles in the inlet of particle sizing instruments. *J. Aer. Sci.*, 31, 773-788, 2000.
- [122] Yu, J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2357-2370, 1998.
- [123] Ziemann, P. J., Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of O₃ and cyclohexene and homologous compounds. *J. Phys. Chem. A*, 106, 4390-4402, 2002.

Veröffentlichungen

1. Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis

Boris Bonn, Gerhard Schuster and G. K. Moortgat
J. Phys. Chem. A, 106, 2869-2881, 2002

2. New particle formation during α - and β -pinene oxidation by O₃, OH and NO₃, and the influence of water vapour: particle size distribution studies

Boris Bonn and G. K. Moortgat
Atmos. Chem. Phys. Diss., 2, 469-506, 2002