

# Massenspektrometrische Untersuchungen und Nachweise von organischen Hydroperoxiden und höhermolekularen Verbindungen im biogenen sekundären organischen Aerosol

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

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

vorgelegt von Marc-Christopher Reinnig  
geboren in Mainz

Mainz, 2009

Dekan:

1. Berichterstatter:

2. Berichterstatter:

Tag der mündlichen Prüfung: 29.09.2009



## Zusammenfassung

Atmosphärische Aerosole beeinflussen den Strahlungshaushalt und damit das Klima der Erde. Dies geschieht sowohl direkt (Streuung und Absorption), als auch indirekt (Wolkenkondensationskeime). Das sekundäre organische Aerosol (SOA) bildet einen wichtigen Bestandteil des atmosphärischen Aerosols. Seine Bildung erfolgt durch Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit atmosphärischen Oxidationsmitteln (z.B. Ozon, OH-Radikalen). Eine Klasse dieser Kohlenwasserstoffe sind die Terpene. Sie werden in großen Mengen durch die Vegetation emittiert und gelten als wichtige Vorläufersubstanzen des biogenen SOAs. In den Reaktionen von Monoterpenen und Sesquiterpenen mit atmosphärischen Reaktionspartnern wird eine große Vielfalt an multifunktionellen Reaktionsprodukten gebildet, von denen bis heute nur ein Bruchteil identifiziert werden konnte. In der vorliegenden Arbeit soll im Speziellen die Bildung von organischen Peroxiden und oligomeren Verbindungen im biogenen SOA untersucht und Nachweise einzelner Moleküle erbracht werden.

Für eine Identifizierung von organischen Peroxiden aus der Oxidation einzelner Monoterpene und Sesquiterpene mit Ozon wurden die Reaktionsprodukte direkt in eine bei Atmosphärendruck arbeitende chemische Ionisationsquelle überführt und massenspektrometrisch untersucht (online-APCI-MS). Hierdurch konnten organische Hydroperoxide in der Partikelphase nachgewiesen werden, welche sich durch eine signifikante Abspaltung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Tandem-Massenspektrum (MS/MS) auszeichneten. Des Weiteren sollte die Bildung von höhermolekularen Verbindungen („Dimere“) im SOA des  $\alpha$ -Pinen untersucht werden. Hierfür wurden zunächst die Reaktionsprodukte des Cyclohexens, das als einfache Modellverbindung des  $\alpha$ -Pinen dient, mittels online-APCI-MS und offline durch Flüssigkeitschromatographie und Elektrospray-Ionenfallenmassenspektrometrie (HPLC/ESI-MS) untersucht. Verschiedene Produkte der Cyclohexen-Ozonolyse konnten hierbei als Esterverbindungen identifiziert werden, wobei eigens synthetisierte Referenzsubstanzen für die Identifizierung verwendet wurden. In einem weiteren Experiment, indem gleichzeitig Cyclohexen und  $\alpha$ -Pinen mit Ozon umgesetzt wurden, konnten ebenfalls eine Bildung von höhermolekularen Estern nachgewiesen werden. Es handelte sich hierbei um „Mischester“, deren Struktur aus Reaktionsprodukten der beiden VOC-Vorläufermoleküle aufgebaut war. Durch diese neuen Erkenntnisse, über die Bildung von Estern im SOA des Cyclohexens, wurden die Dimer-Bildung einer reinen  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion online und offline massenspektrometrisch untersucht. Hier stellten sich als Hauptprodukte die Verbindungen mit  $m/z$  357 und  $m/z$  367 ( $[\text{M}-\text{H}]^-$ -Ionen) heraus, welche zudem erstmals auf einem Filter einer Realprobe aus Hyytiälä, Finnland nachgewiesen werden konnten. Aufgrund ihrer Fragmentierung in MS/MS-Untersuchungen sowie den exakten Summenformeln aus FT-MS Messungen konnte für die Struktur der höhermolekularen Verbindung mit  $m/z$  367 ebenfalls ein Ester und für  $m/z$  357 ein Peroxyhemiacetal vorgeschlagen werden. Die vorgeschlagene Struktur der Verbindung  $m/z$  367 konnte im Anschluss über eine Reaktion aus Hydroxypinonsäure mit Pinsäure bestätigt werden. Die Identifizierung der Esterverbindung des  $\alpha$ -Pinen-SOA erfolgte ebenfalls mit Hilfe von LC-MS<sup>n</sup>-Messungen.

Die bisher diskutierten Ergebnisse, sowie die meisten in der Literatur beschriebenen Studien befassen sich jedoch mit einzelnen Vorläuferverbindungen, im Gegensatz zu den komplexen SOA-Proben aus den

Emissionen der Vegetation. Im Rahmen einer Messkampagne am Forschungszentrum Jülich erfolgte eine massenspektrometrische Charakterisierung (online-APCI-MS) des SOAs aus direkten VOC-Emissionen von Pflanzen. Durch einen Vergleich der Produktverteilung dieser erhalten online-Massenspektren mit denen aus den Reaktionen einzelner VOCs, konnten Aussagen über die in den Reaktionen umgesetzten VOCs gemacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass in stressbedingten Situationen die untersuchten Exemplare der *Betula pendula* (Birke) hauptsächlich Sesquiterpene, *Picea abies* (Fichte) eher Monoterpene und *Eucalyptus* (Eukalyptus) sowohl Sesquiterpene als auch Monoterpene emittieren. Um die atmosphärischen Prozesse, die zur Bildung der Produkte im SOA führen vollständig zu verstehen, müssen jedoch noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

## Summary

Atmospheric aerosols affect the global radiation budget and climate directly by scattering and absorbing radiation as well as indirectly by acting as cloud condensation nuclei. Secondary organic aerosol (SOA) is an important constituent of the atmospheric aerosol. It is formed by reactions of hydrocarbons with atmospheric oxidants e.g. ozone or OH-radicals. Terpenes belong to the class of these reactive hydrocarbons. They are released in huge amounts by vegetation and are regarded as important precursors for biogenic SOA. During the oxidation process of monoterpenes and sesquiterpenes a variety of multifunctional compounds is formed, whereas only a small fraction could be identified. The present work focuses on the formation and identification of organic peroxides and oligomeric compounds in biogenic SOA. The analysis of organic peroxides formed in reactions of monoterpenes and sesquiterpenes with ozone was conducted by directly introducing the reaction products into an atmospheric pressure chemical ionization source coupled to an ion-trap mass spectrometer (APCI-ITMS). Organic peroxides containing a hydroperoxy group could be detected via online-APCI(+)-MS/MS experiments. A characteristic neutral loss of the mass 34 Da (hydrogen peroxide, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) in their online MS/MS spectrum is a clear indication for the existence of an organic hydroperoxide. Furthermore, the formation of higher molecular compounds ("dimers") in SOA of  $\alpha$ -pinene was investigated. For this purpose, the ozonolysis of cyclohexene has been chosen as a simplified system to investigate the composition and formation of dimeric products generated during the ozonolysis. A number of higher molecular weight products could be identified as esters by comparing retention times and electrospray MS/MS-spectra (HPLC/ESI-MS/MS) of synthesized reference compounds. Additionally, the formation of higher molecular weight esters could also be observed during a so called cross experiment. In this experiment cyclohexene was introduced into an ongoing  $\alpha$ -pinene-ozone chamber experiment, resulting in the formation of esters containing reaction products of both VOC precursor molecules. Based on the knowledge about the ester formation,  $\alpha$ -pinene SOA was investigated via online-APCI-MS<sup>n</sup> and offline-HPLC/ESI-MS<sup>n</sup>. A first verification of  $\alpha$ -pinene dimers in ambient aerosol samples (Hyytiälä, Finland) showed that the compounds with  $m/z$  357 and  $m/z$  367 ([M-H]<sup>-</sup>-ions) are the most important products. Due to their fragmentation pattern in MS/MS studies and high resolution mass data (FT-ICRMS) an ester compound for the ion with  $m/z$  367 and a peroxyhemiacetal for the ion  $m/z$  357 could be suggested. The proposed structure of the ion  $m/z$  367 could be verified by the reaction of hydroxypinonic acid and pinic acid. The identification of this compound was performed by LC-MS and MS/MS studies. Up to now, the shown results and most of the investigations described in literature only deal with one precursor molecule, in contrast to the complex VOC mixtures emitted by the vegetation. During a measurement campaign in the plant chamber facility at Forschungszentrum Jülich, Germany, particle formation events from tree emissions (*Picea abies*, spruce; *Betula pendula*, birch; *Eucalyptus*, eucalyptus) were analyzed via online-APCI-MS. Reaction products were characterized in MS/MS investigations and compared to ozonolysis experiments of several monoterpenes and sesquiterpenes. It could be shown that stress-induced emissions of birch mainly contain sesquiterpenes, spruce rather monoterpenes and eucalyptus both compound classes. For a better understanding of the

underlying reactions mechanisms leading to SOA formation, more efforts have to be undertaken.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	10
1.1	Atmosphärisches Aerosol	10
1.1.1	Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer von Aerosolen	10
1.1.2	Auswirkungen auf das Klima	14
1.1.3	Sekundäre organische Aerosole (SOA)	15
1.1.3.1	Organische Peroxide im SOA	20
1.1.3.2	Höhermolekulare Verbindungen im SOA	26
1.1.3.3	Online-Charakterisierung des SOAs aus der Photooxidation der von Pflanzen emittierten VOCs	30
1.2	Analytische Methoden	33
1.2.1	Massenspektrometrie	33
1.2.2	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck	35
1.2.3	Elektrospray-Ionisation	37
1.2.4	Ionenfalle	39
1.2.5	Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie	41
1.2.6	Flüssigkeitschromatographie	43
2	Experimentelles	46
2.1	Experimente an Atmosphärensimulationskammern	46
2.1.1	Experimente in der Reaktionskammer Mainz	46
2.1.2	Reaktionen in der Reaktionskammer am Paul Scherrer Institut (PSI Villigen, CH)	48
2.1.3	Pflanzenkammerexperimente (FZ Jülich)	49
2.2	Online-Analyse des Aerosols mittels APCI-MS	50
2.3	Offline-Aerosol-Analytik mittels HPLC/ESI-MS	51
2.3.1	Filterprobenahme	51
2.3.2	Extraktion der Filterproben	52
2.3.3	HPLC/ESI-MS Messungen der Filterproben	52
2.4	Verwendete Chemikalien	53
2.5	Synthesen der Referenzverbindungen	54
2.5.1	Synthese von Estern	54
2.5.2	Reduktion von organischen Peroxiden mit Kupfer-(I)-chlorid	54
2.5.3	Synthese von Hydroxypinonsäure	55



3	Ergebnisse und Diskussion	56
3.1	Nachweise von höhermolekularen Verbindungen im SOA	56
3.1.1	Online-Untersuchung des Cyclohexen-SOA	56
3.1.2	Offline-Untersuchung des Cyclohexen-SOA	58
3.1.3	Charakterisierung der Referenzverbindungen und Nachweise im SOA	62
3.1.4	$\alpha$ -Pinen/Cyclohexen Kreuz-Experiment	67
3.2	Nachweis und Charakterisierung von höhermolekularen Verbindungen aus der Ozonolyse von $\alpha$ -Pinen	72
3.2.1	Charakterisierung der Reaktionsprodukte im SOA des $\alpha$ -Pinens mittels APCI-MS	72
3.2.2	Untersuchung der dimeren Verbindungen mittels HPLC/ESI-FTICR-MS	73
3.2.3	Nachweis von höhermolekularen Verbindungen im atmosphärischen Aerosol	74
3.2.4	Strukturaufklärung der $\alpha$ -Pinen-Dimere mit $m/z$ 357 und $m/z$ 367	77
3.2.5	Mögliche Bildungsmechanismen	83
3.3	Massenspektrometrischer Nachweis von organischen Peroxiden im biogenen SOA	92
3.4	Massenspektrometrische Untersuchung von SOA aus den Emissionen von Pflanzen	103
4	Zusammenfassung & Ausblick	113
5	Datenanhang	116
5.1	Zusatzmaterial	116
5.1.1	Tabellen	116
5.1.2	Abbildungen	124
5.2	Abkürzungsverzeichnis	135
5.3	Verwendete Literatur	137

# 1 Einleitung

## 1.1 Atmosphärisches Aerosol

Aerosole bezeichnen im Allgemeinen eine relativ stabile Suspension von festen oder flüssigen Partikel in einem Gas. Demzufolge unterscheiden sich Aerosole von den Partikeln, da sie sowohl die Partikel als auch das Gas indem sie verteilt sind berücksichtigen. Im allgemeinen Sprachgebrauch wird dieser Begriff aber häufig nur auf die Partikelphase des Gemisches bezogen. Die Größenordnung dieser sowohl festen als auch flüssigen Partikel liegt hierbei zwischen einigen wenigen Nanometern (~2 nm) bis hin zu einigen Mikrometern (~100 µm). Das untere Ende dieses Größenbereichs ist jedoch nicht genau zu definieren, da es gegenwärtig kein Kriterium gibt ab welcher Anzahl von Molekülen ein Cluster zu einem Partikel wird. Am oberen Ende befinden sich Nebel oder sehr feiner Sand. Diese Partikel sedimentieren sehr schnell und verweilen somit nicht über einen signifikanten Zeitraum in der Atmosphäre.

Die Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols ist ebenso vielfältig wie die möglichen Wechselwirkungen mit Lebewesen und dem Klima der Erde. Bestandteile des Aerosols können Wasser, Mineralien, Salze, Ruß, Pflanzenpartikel, aber auch organische Substanzen mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen und Eigenschaften sein. Phenomenologisch bekannte atmosphärische Aerosole sind Stäube, Rauch, Nebel, Dunst oder der von Menschen verursachte Smog.

### 1.1.1 Klassifizierung, Entstehung und Lebensdauer von Aerosolen

Betrachtet man das atmosphärische Aerosol, so sieht man sich einer Menge von unterschiedlichen Partikel/Luftgemischen gegenüber. Diese können nach der Art ihrer Entstehung in zwei große Klassen unterteilt werden.

Ein Aerosol, welches durch den direkten Eintrag von Partikeln in die Atmosphäre entstanden ist, wird als primäres Aerosol bezeichnet. Beispiele für Partikel die zur Bildung eines primären Aerosols führen, sind Staub, vulkanische Aschen, durch die Wellenbewegung des Meeres verursachte Seesalzpartikel, Partikel aus Verbrennungsprozessen aber auch Pollen und sonstiger Pflanzenabrieb. Die zweite Gruppe von Aerosolen entsteht durch eine Partikelbildung in der Atmosphäre. Durch eine chemische Reaktion flüchtiger Vorläufersubstanzen mit atmosphärischen Reaktionspartnern können schwerflüchtige Verbindungen gebildet werden, die von der Gas- in die Partikelphase übergehen. Diese können dann entweder durch Nukleation neue Partikel bilden oder auf bereits vorhandene Partikel aufkondensieren. Dieser Prozess, die sog. Gas-Partikel-Umwandlung (*gas-particle-conversion*), führt zur Bildung von sogenanntem sekundärem Aerosol. Flüchtige Vorläufersubstanzen können hierbei sowohl anorganischen als auch organischen Ursprungs sein. Unter den anorganischen Vorläuferverbindungen finden sich vor allem unterschiedliche Schwefelverbindungen, wie zum Beispiel Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) oder Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S) aber auch Stickstoffverbindungen wie die Gruppe der Stickoxide (NO<sub>x</sub>) oder Ammoniak (NH<sub>3</sub>). Diese Verbindungen bilden unter anderem Nitrat- und Sulfataerosole. Die Gruppe der sekundären Aerosole wird durch Reaktionen von flüchtigen organischen Verbindungen, kurz VOCs (VOC, *volatile organic compound*) gebildet. Hier sind die Verbindungsklassen

der Terpene und aromatische Kohlenwasserstoffe zu nennen, die zu ihrer Entstehung beitragen. Quellen dieser flüchtigen organischen und anorganischen Vorläufersubstanzen sowie die des primären Materials, können wiederum sowohl anthropogenen als auch natürlichen Ursprungs sein (Seinfeld and Pandis, 2006).

Als populäres Beispiel für ein Aerosol aus organischen Vorläufersubstanzen, sei hier der von Went beschriebene, „Blue Haze“ genannt (Went, 1960). Ein über Regionen mit hoher Vegetationsdichte auftretender Dunst, der durch die atmosphärische Umwandlung biogener Kohlenwasserstoffe in schwerflüchtige Verbindungen entsteht (Abb. 1.1.1.1).



Abb. 1.1.1.1: Foto des „Blue Haze“ über den „Blue Mountains“  
<http://picasaweb.google.com/lh/view?g=blue+haze&psc=G&filter=1#5222297381580177842>

Der geschätzte Eintrag der primären und sekundären Aerosole aus verschiedenen Quellen in die Atmosphäre ist in Tab. 1.1.1 wiedergegeben.

Tab. 1.1.1: Geschätzter globaler Eintrag (Terragramm/Jahr) an primären und sekundären Aerosolen (Seinfeld and Pandis, 2006):

<u>Quelle</u>	<u>Geschätzter Beitrag in Tg pro Jahr</u>
<b>Natürliche Quellen</b>	
<u>Primäre</u>	
Mineralstaub (0,1-10µm)	1490
Seesalz	10100
Vulkanische Aschen	30
Biologische Fasern	50
<u>Sekundäre</u>	
Sulfate aus Oxidation des Dimethylsulfid	12,4
Sulfate aus vulkanischem SO <sub>2</sub>	20
Organ. Aerosol aus biogenen VOCs	11,2

Anthropogene Quellen	
<u>Primäre</u>	
Industrieabgase (ohne black carbon)	100
Black carbon	12
Organisches Aerosol	81
<u>Sekundäre</u>	
Sulfate aus SO <sub>2</sub>	48,6
Nitrate aus NO <sub>x</sub>	21,3

Nachdem sich die Partikel in der Luft befinden, können sie ihre Größe und Zusammensetzung durch Koagulation (Zusammenballung von Partikeln) mit anderen Teilchen oder durch das Aufkondensieren bzw. Verdampfen von gasförmigen Substanzen verändern. Neben diesen Prozessen können auch Wolken- und Nebelbildung sowohl die Zusammensetzung als auch die Größe der Partikel verändern.

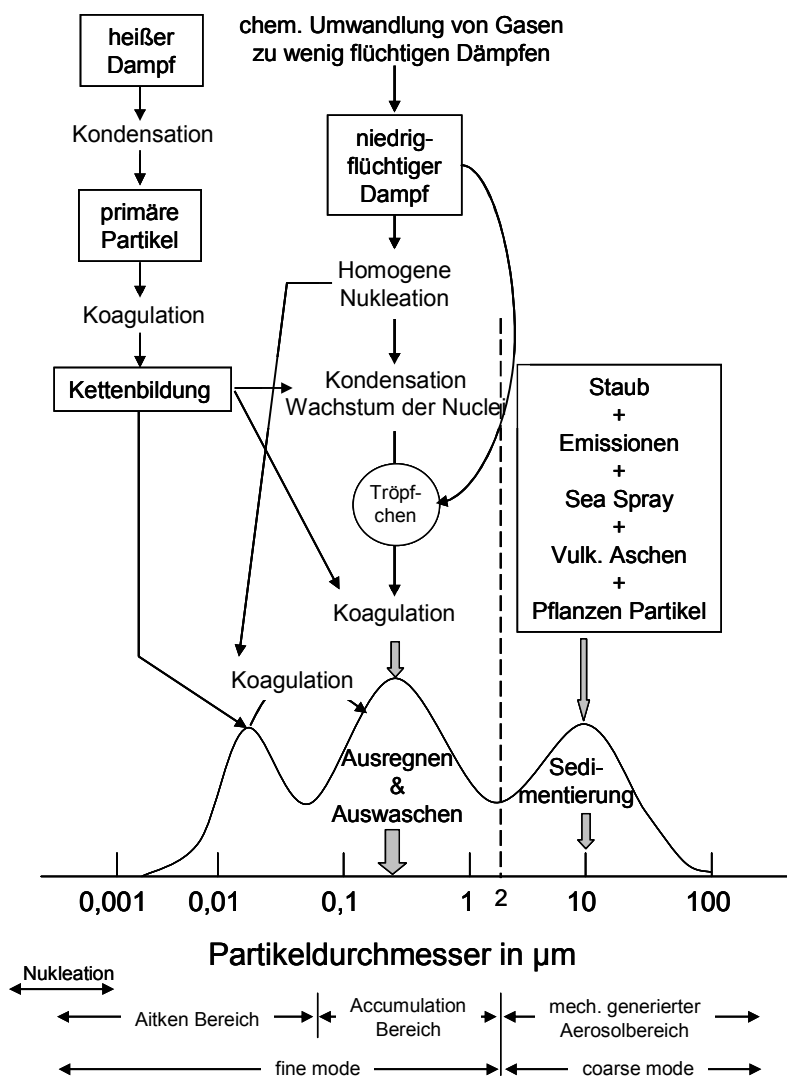


Abb. 1.1.1.2: Idealisierte schematische Darstellung der Größenverteilung des atmosphärischen Aerosols. Zusammenfassung der grundlegenden Modi, Quellen und Mechanismen der Partikelbildung und Entfernung (Seinfeld and Pandis, 2006)

Neben diesen Abläufen die zur Veränderung von Aerosolpartikeln führen, existieren weitere, die vorhandene Partikel wieder aus der Atmosphäre entfernen können. Letztendlich werden sie entweder durch eine trockene

Deposition (*dry deposition*) auf der Erdoberfläche oder über das Auswaschen durch Niederschläge (*wet deposition*) aus der Atmosphäre entfernt. Die Vorgänge, die zu einer Änderung der Partikelgrößen führen sind vereinfacht in Abb. 1.1.1.2 dargestellt.

Die Partikel des atmosphärischen Aerosols können in verschiedene Modi unterteilt werden. Der *nucleation mode* beinhaltet Partikel mit Durchmessern bis hin zu 10 nm und der *aitken mode* den Größenbereich von 10 bis 100 nm. Diesen beiden Modi können die größte Anzahl an Partikel zugeordnet werden. Aufgrund ihrer geringen Größe besitzen sie jedoch nur einen geringen prozentualen Anteil an der gesamten Masse der luftgetragenen Partikel. Die Partikel des *nucleation mode* werden durch Kondensation von heißen Dämpfen aus Verbrennungsprozessen und durch Nukleation von atmosphärischen Spezies gebildet. Durch eine Koagulation mit größeren Partikeln gehen sie letztendlich dem *nucleation mode* verloren. Der *accumulation mode* von 100 nm bis hin zu 2,5 µm umfasst oft den größten Anteil der gesamten Aerosolmasse. Partikel in diesem Größenbereich werden durch Koagulation von Partikeln des *nucleation mode* und durch Kondensation von schwerflüchtigem Gas auf existierende kleinere Partikel gebildet. Partikel mit Durchmessern größer als 2 µm werden im sog. *coarse mode* zusammengefasst. Durch mechanische Prozesse verursachte Partikel, hauptsächlich durch den Menschen verursacht und natürliche Mineralstaubpartikel bilden hier die Hauptanteile (Seinfeld and Pandis, 2006).

Die resultierende Lebensdauer eines Partikels innerhalb eines bestimmten Modus bzw. in der Atmosphäre wird durch die oben genannten Faktoren beeinflusst. Aufgrund ihrer hohen Masse sedimentieren Partikel des *coarse modes* schnell und haben somit eine kurze Lebensdauer. Die Partikel des *nucleation-* und *aitken mode* besitzen ebenfalls eine relativ kurze Lebensdauer. Sie koagulieren rasch zu größeren Aggregaten oder gehen durch Kondensationsprozesse den beiden Modi verloren. Da die genannten Mechanismen, welche zu einer effizienten Entfernung der sehr kleinen und großen Partikel führen, im *accumulation mode* weniger wirksam sind, besitzen diese Partikel die größte atmosphärische Verweildauer. Sie werden hauptsächlich durch Ausregnen aus der Atmosphäre entfernt. Die bisher beschriebenen Aerosole finden sich ausnahmslos in der Troposphäre. Doch auch in der Stratosphäre kann man Aerosol finden, das so genannte stratosphärische Aerosol. Das stratosphärische Aerosol besteht weitestgehend aus wässriger Schwefelsäure. In Abwesenheit von vulkanischen Eruptionen, in denen sehr große Mengen an SO<sub>2</sub> in die Stratosphäre gelangen, wird die Schwefelsäure hauptsächlich durch die Oxidation von Carbonylsulfid (OCS) gebildet. OCS wird in der Troposphäre direkt in natürlichen und anthropogenen Prozessen, sowie durch chemische Umwandlung von CS<sub>2</sub> und Dimethylsulfid (DMS) gebildet. Bedingt durch eine hohe troposphärische Lebensdauer von ca. 7 Jahren, erreicht eine erhebliche Menge an OCS die Stratosphäre, in der es letztendlich zur Schwefelsäure oxidiert wird. Andere Schwefelspezies wie SO<sub>2</sub>, DMS und H<sub>2</sub>S besitzen keine so hohe Verweilzeit und tragen daher nicht zur Entstehung von stratosphärischem Aerosol bei (Seinfeld and Pandis, 2006). Die zweite Quelle die maßgeblich zu einer Erhöhung der Menge an stratosphärischem Aerosol beitragen kann sind, wie bereits erwähnt, vulkanische Eruptionen, über die große Mengen an SO<sub>2</sub> in die untere und mittlere Stratosphäre transportiert werden (Schmincke, 2000).

## 1.1.2 Auswirkungen auf das Klima

Aerosole beeinflussen auf vielfältige Weise unsere Umwelt. Durch Wechselwirkungen mit der solaren oder terrestrischen Strahlung haben sie verschiedene Einflüsse auf das Klima. Grundsätzlich kann hier zwischen einigen direkten Effekten und indirekten Effekten unterschieden werden. Abbildung 1.1.2.1 gibt einen Überblick über die möglichen Wechselwirkungen eines Partikels mit Strahlung. Die wichtigsten Prozesse sind die Streuung und die Absorption an Aerosolpartikeln. Diese beiden Prozesse beeinflussen unmittelbar den Strahlungshaushalt der Erde und werden daher auch als direkte klimatische Effekte bezeichnet. Die Effektivität der Wechselwirkung von Aerosol und Strahlung hängt wesentlich von der Partikelgröße ab. Da die Durchmesser einer Vielzahl sich in der Luft befindlicher Partikel im Wellenlängenbereich des einfallenden Lichts liegt, tritt die sog. Mie-Streuung auf. Sie bewirkt einen negativen Strahlungsantrieb, d.h. es kommt zu einer Erhöhung der Albedo (Verhältnis der reflektierten zur einfallenden Strahlung) und letztlich zu einer Abkühlung der Atmosphäre (*whitehouse effect*) (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000; Schwartz, 1996).

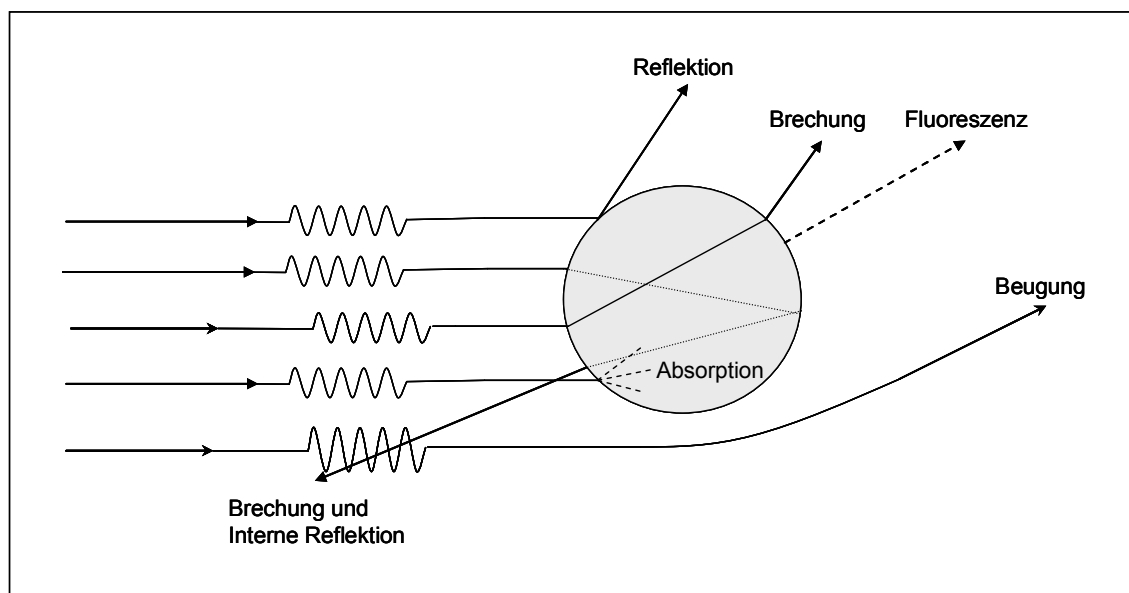


Abb.1.1.2.1: Physikalische Prozesse zur Streuung an einem Tröpfchen (nach Seinfeld and Pandis, 1998)

Abhängig von ihrer chemischen Zusammensetzung können Aerosolpartikel nicht nur die einfallende Sonnenstrahlung streuen, sondern auch absorbieren. Diese absorbierte Energie wird dabei in Wärme umgewandelt, was zu einer Erwärmung der Atmosphäre führt. Aerosole bestehend aus dunklem Kohlenstoff (*black carbon*) führen, wie ihr Name bereits andeutet, zu einer Strahlungsabsorption ((IPCC), 2001).

Zusätzlich zu diesen direkten Effekten durch Streuung und Absorption, besitzt das Aerosol noch einige indirekte Effekte die den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen. Diese indirekten Effekte basieren auf der Fähigkeit einiger Partikel als Wolkenkondensationskeime (CCN, *cloud condensation nucleation*) zu wirken. Enthält die Atmosphäre eine große Menge an Wolkenkondensationskeimen, so verstärkt dies die Wolkenbildung und führt zu

einer stärkeren Rückstreuung der Strahlung und damit zu einer Abkühlung der Atmosphäre (Seinfeld and Pandis, 2006). Eine zunehmende Partikelemission durch anthropogene Prozesse bewirkt potentiell eine Zunahme der Zahl an Kondensationskeimen. Dies führt wiederum zu einer Zunahme an Tropfen in einer Wolke und verringert im Gegenzug die Tröpfchengröße. Dieser Effekt führt zu einer Erhöhung der Albedo und trägt folglich zum globalen Klima bei. Letztendlich führt eine Verschiebung zu kleineren Tröpfchengrößen zu einer abnehmenden Niederschlagschlagsrate und höheren Lebensdauer der Wolken und folglich auch zu einer durchschnittlich stärkeren Bewölkung (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

### 1.1.3 Sekundäre organische Aerosole

Durch Reaktionen von flüchtigen organischen Vorläufersubstanzen mit atmosphärischen Reaktionspartnern wie Ozon, OH-Radikalen oder NO<sub>3</sub>-Radikalen werden schwerflüchtige oder nichtflüchtige Verbindungen gebildet, welche durch eine Gas-Partikel-Umwandlung oder eine Aufkondensierung auf bestehende Partikel sekundäre Aerosole bilden. Der Mechanismus dieser Partikelneubildung (Nukleation) ist dabei noch nicht bekannt (Kulmala, 2003). Die umgesetzten flüchtigen organischen Verbindungen können dabei sowohl natürlichen Ursprungs, als auch durch den Menschen verursacht sein.

Auf globaler Ebene treten die höchsten Emissionen von biogenen VOCs in den tropischen Gebieten auf, wobei hier das Isopren die am häufigsten emittierte Verbindung ist. Diese hohe Emissionsrate resultiert aus den vorherrschenden hohen Temperaturen und einer hohen Dichte an Biomasse. Während den Sommermonaten kann diese maximale Flussdichte an biogenen Kohlenwasserstoffen auch in den Staaten im Südosten der USA erreicht werden. Eine Abschätzung der VOC Emissionen ist in Tab. 1.1.3.1 aufgeführt. Auf globaler Ebene übertreffen die Emissionen an biogenen VOCs bei weitem die der anthropogenen Verbindungen.

Tab. 1.1.3.1: Abschätzungen der globalen Emissionen an biogenen VOCs in Terragramm/Jahr (Seinfeld and Pandis, 2006):

<b>Quelle</b>	<b>Isopren</b>	<b>Monoterpene</b>	<b>ORVOC<sup>a</sup></b>	<b>Gesamt VOC<sup>b</sup></b>
Wälder	372	95	177	821
Anbauflächen	24	6	45	120
Busch	103	25	33	194
Ozean	0	0	2,5	5
Andere	4	1	2	9
Total	503	127	260	1150

a andere reaktive, biogene VOCs (ORVOC, *other reactive biogenic VOCs*)

b beinhaltet zusätzlich nichtreaktive VOCs, die links nicht aufgeführt sind

Aufgrund ihrer hohen Emissionsrate und vor allem ihres hohen Potentials zur Bildung von Partikeln, sind die Terpene eine wichtige Substanzklasse zur Bildung von sekundären organischen Aerosolen (SOA, *secondary organic aerosol*) (Griffin, Cocker III et al., 1999; Hoffmann, Odum et al., 1997). In der Gruppe der Terpene sind es insbesondere die Monoterpene, allen voran das  $\alpha$ -

Pinen (Tab. 1.1.3.2). Die Strukturen des  $\alpha$ -Pinen und weitere, häufig vorkommenden Monoterpene sind in Abb. 1.1.3.1 wiedergegeben.

Tab. 1.1.3.2: Geschätzte Anteile einzelner Verbindungen an der globalen VOC Emission (Griffin, Cocker III et al., 1999):

Monoterpene		ORVOC	
Monoterpen	Beitrag in %	ORVOC	Beitrag in %
$\alpha$ -Pinen	35	Terpenoide Alkohole	9
$\beta$ -Pinen	23	C <sub>7</sub> -C <sub>10</sub> -Carbonyle	7
Limonen	23	Aromaten	6
Myrcen	5	Sesquiterpene	5
Sabinen	5	Terpenoide Ketone	4
$\Delta$ -3-Caren	4	Höhere Olefine	1
Ocimen	2		
Terpinolen	2		

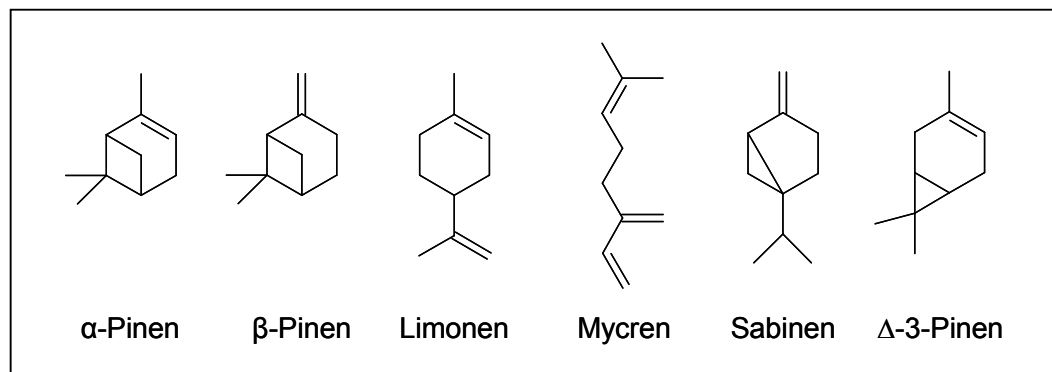


Abb. 1.1.3.1: Strukturen einiger häufig vorkommender Monoterpene

Monoterpene werden in Pflanzen verstärkt bei äußerem Stress wie beispielsweise bei Hitze oder bei Befall mit Fraßfeinden gebildet. Die Biosynthese der Terpene geschieht in der Pflanze durch Verknüpfung mindestens zweier Moleküleinheiten mit fünf Kohlenstoffatomen. Die Konstitution dieser Einheiten entspricht der von 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), man bezeichnet sie daher als „Isopren-Einheiten“. Je nachdem, wie viele Isopren-Einheiten in einem Molekül enthalten sind, unterteilt man die Terpene in Mono- (C<sub>10</sub>), Sesqui- (C<sub>15</sub>), und Diterpene (C<sub>20</sub>). In der Biosynthese von Monoterpenen bildet sich aus dem Acetyl-CoA (Acetyl-Coenzym-A) in mehreren Schritten das „aktive Isopren“ woraus das Geranylpyrophosphat gebildet wird, das wiederum zu Monoterpenen (C<sub>10</sub>) zyklisiert (Anhang, Abb. 5.1.2.1)(Hoffmann and Klockow, 1998; Vollhardt and Schore, 1995).

Aufgrund ihrer Molekülstruktur (Abb. 1.1.3.1) reagieren Monoterpene (auch Sesquiterpene) sehr schnell mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon, OH-Radikalen oder NO<sub>3</sub>-Radikalen. Die atmosphärische Lebensdauer dieser Verbindungen liegt daher im Bereich weniger Minuten bis hin zu einigen Stunden (Tab. 1.1.3.3).



Tab. 1.1.3.3: Ratekonstanten  $k$  (in  $\text{cm}^3 \text{Molekül}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) und atmosphärische Lebensdauer verschiedener Monoterpene (MT) und Sesquiterpene (SQT) für Reaktionen mit Ozon, OH-Radikalen und  $\text{NO}_3$ -Radikalen:

MT/SQT	$\text{O}_3$ -Ratekonstante ( $\times 10^{-17}$ )/Lebensdauer	OH-Ratekonstante ( $\times 10^{-11}$ )/Lebensdauer	$\text{NO}_3$ -Ratekonstante ( $\times 10^{-14}$ )/Lebensdauer
$\alpha$ -Pinen	8,66 <sup>b</sup> / 4,6Std <sup>d</sup>	5,4 <sup>b</sup> / 2,6Std <sup>d</sup>	616 <sup>b</sup> / 11Min <sup>d</sup>
$\beta$ -Pinen	1,5 <sup>b</sup> / 1,1Tage <sup>d</sup>	7,9 <sup>b</sup> / 1,8Std <sup>d</sup>	251 <sup>b</sup> / 27Min <sup>d</sup>
3-Caren	3,7 <sup>b</sup> / 11Std <sup>d</sup>	8,8 <sup>b</sup> / 1,6Std <sup>d</sup>	910 <sup>b</sup> / 7Min <sup>d</sup>
Sabinen	8,6 <sup>b</sup> / 4,8Std <sup>d</sup>	11,7 <sup>b</sup> / 1,2Std <sup>d</sup>	1010 <sup>b</sup> / 7Min <sup>d</sup>
Mycren	490 <sup>b</sup> / 50Min <sup>d</sup>	21,5 <sup>b</sup> / 39Min <sup>d</sup>	1100 <sup>b</sup> / 6Min <sup>d</sup>
Ocimen	560 <sup>b</sup> / 44Min <sup>d</sup>	25,2 <sup>b</sup> / 33Min <sup>d</sup>	2200 <sup>b</sup> / 3Min <sup>d</sup>
Limonen	210 <sup>b</sup> / 2Std <sup>d</sup>	17,1 <sup>b</sup> / 49Min <sup>d</sup>	1220 <sup>b</sup> / 5Min <sup>d</sup>
$\alpha$ -Copaen	15,8 <sup>c</sup> / 2,5Std <sup>d</sup>	9,0 <sup>b</sup> / 1,5Std <sup>d</sup>	1600 <sup>b</sup> / 4Min <sup>d</sup>
$\alpha$ -Cedren	2,8 <sup>c</sup> / 14Std <sup>d</sup>	6,7 <sup>b</sup> / 2,1Std <sup>d</sup>	820 <sup>b</sup> / 8Min <sup>d</sup>
$\beta$ -Caryophyllen	11600 <sup>b</sup> / 2Min <sup>d</sup>	19,7 <sup>b</sup> / 42Min <sup>d</sup>	1900 <sup>b</sup> / 3Min <sup>d</sup>

a (Atkinson, Aschmann et al., 1992)

b (Calogirou, Larsen et al., 1999)

c (Shu and Atkinson, 1994)

d (Atkinson and Arey, 2003)

Viele Studien haben sich in den letzten Jahren mit der Produktbildung aus Oxidationsreaktionen von verschiedenen biogenen VOCs beschäftigt. Eine Oxidation dieser Verbindungen führt dabei zu einer Vielzahl an möglichen Produkten mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen, wie z.B. Carbonsäuren, Dicarbonsäuren, Hydroxycarbonsäuren, Ketone, Aldehyde oder Ketocarbonsäuren. In Laborstudien konnte eine Vielzahl an Reaktionsprodukten in der Partikelphase nachgewiesen werden. Beispielhaft sollen hier die Arbeiten von Hoffmann et al. ( $\alpha$ -Pinen/Ozon; Hoffmann, Bandur et al., 1998), Larsen et al. ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\delta$ -3-Caren, Limonen, Sabinen/OH-Oxidation; Larsen, Di Bella et al., 2001), Glasius et al. ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta$ -3-Caren, Limonen, Sabinen/ $\text{O}_3$ ; Glasius, Lahaniati et al., 2000), Yu et al. ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, 3-Caren, Sabinen/ $\text{O}_3$ ; Yu, Flagan et al., 1998), Jaoui und Kamens ( $\alpha$ -Cedren/Ozon, Humulen/ $\text{O}_3$ ,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen/Photosmog bzw.  $\text{O}_3$ ; Jaoui and Kamens, 2003a; Jaoui and Kamens, 2003b; Jaoui and Kamens, 2003c; Jaoui, Sexton et al., 2004), Koch et al. ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta$ -3-Caren, Limonen, Sabinen, Terpinolen/ $\text{O}_3$ ; Koch, Winterhalter et al., 2000), Winterhalter et al. ( $\alpha$ -Pinen/Photosmog bzw.  $\text{O}_3$ , OH-Radikale; Winterhalter, Van Dingenen et al., 2003) genannt werden.

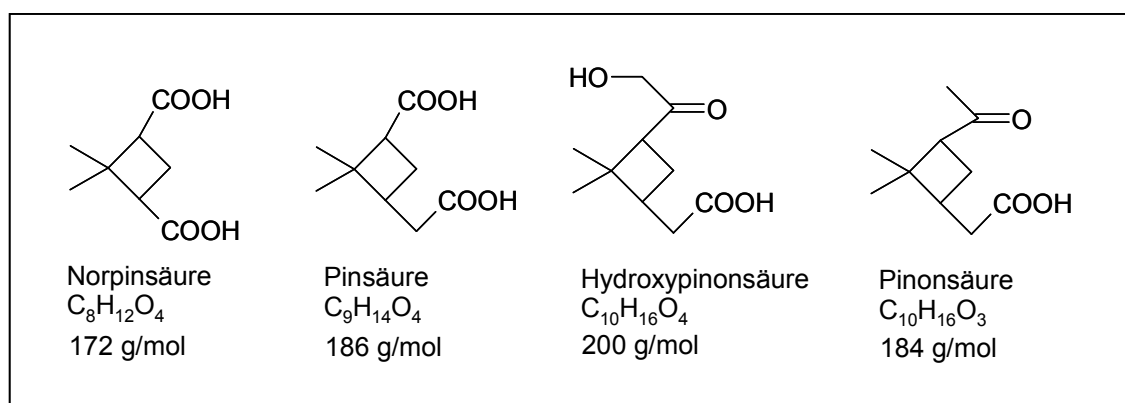


Abb. 1.1.3.2: Strukturen und Molekulargewichte einiger Reaktionsprodukte des  $\alpha$ -Pinsens mit Ozon

Von besonderer Bedeutung sind hier vor allem die sauren Reaktionsprodukte. Durch ihre Carboxylfunktion(-en) besitzen diese Verbindungen einen geringen Dampfdruck. Einige Produkte aus der Reaktion des  $\alpha$ -Pinen mit Ozon sind in Abb. 1.1.3.2 gezeigt. Die Benennung dieser Produkte erfolgte nach der Nomenklatur von Larsen et al., wobei sie sich von einigen akzeptierten Trivialnamen einzelner Oxidationsprodukte des  $\alpha$ -Pinen und Sabinens ableiten lassen (Larsen, Lahaniati et al., 1998).

Die Bildung dieser zum Teil bifunktionellen Abbauprodukte erfolgt über die schon erwähnte Gasphasenreaktion mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon, OH-Radikalen oder  $\text{NO}_3$ -Radikalen. Im Gegensatz zu den gesättigten Kohlenwasserstoffen, bei denen im Wesentlichen nur OH-Radikale als Reaktionspartner in Frage kommen, muss bei den Reaktionen dieser ungesättigten Verbindungen zusätzlich ein Angriff von Ozon oder  $\text{NO}_3$ -Radikalen an die Doppelbindung in Betracht gezogen werden. Eine vereinfachte schematische Darstellung der Gasphasenoxidation von  $\alpha$ -Pinen mit den aufgeführten Reaktionspartnern (Ozon, OH-Radikal,  $\text{NO}_3$ -Radikal) ist in Abb. 1.1.3.3 wiedergegeben:

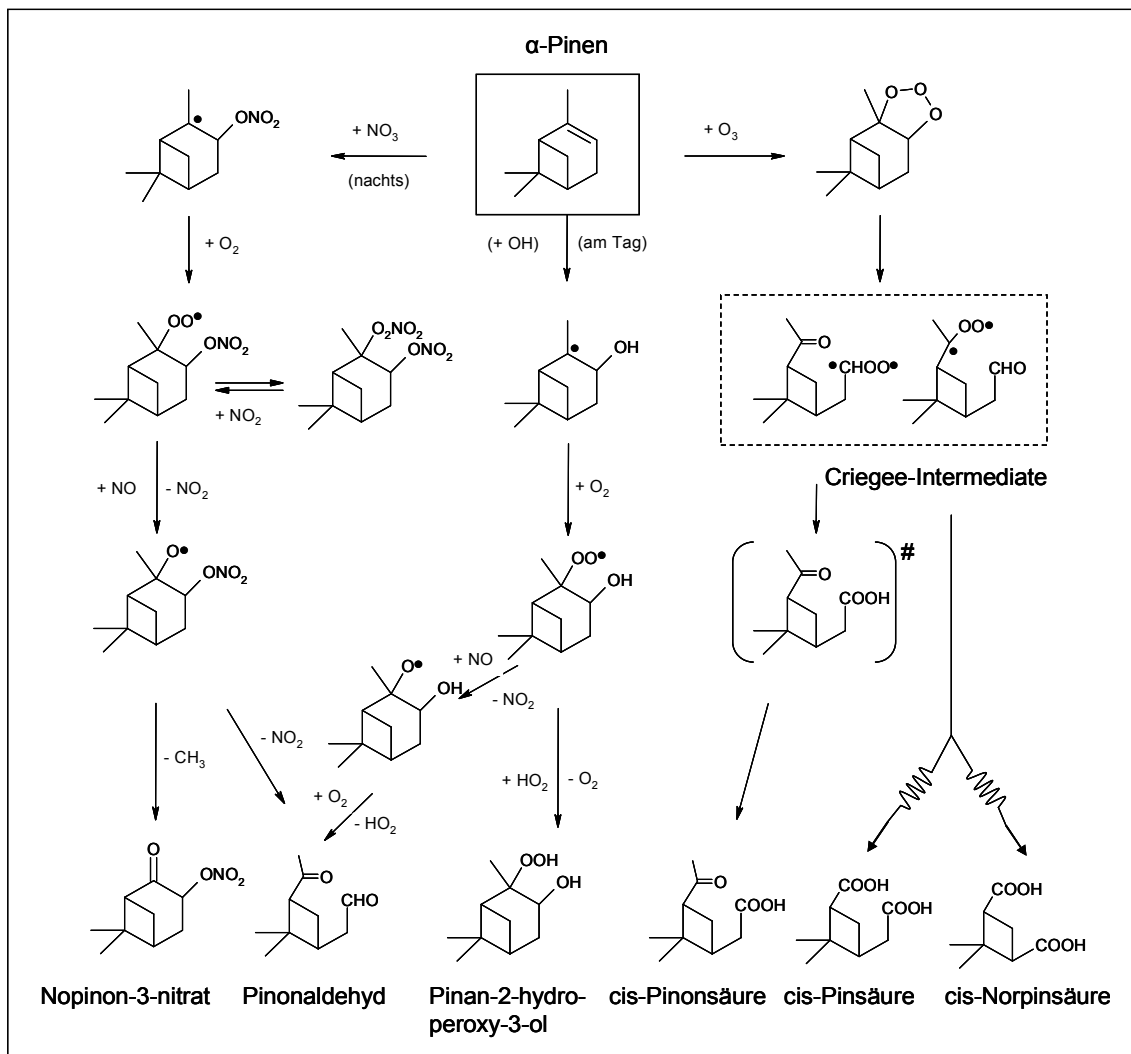


Abb. 1.1.3.3: Schematische Darstellung der Gasphasereaktionen von  $\alpha$ -Pinen mit verschiedenen Oxidantien (Ozon, OH-Radikal,  $\text{NO}_3$ -Radikal), sowie mögliche Reaktionsprodukte nach Hoffmann et al. 1998 (Hoffmann and Klockow, 1998)

Während am Tage Reaktionen mit OH-Radikalen als oxidierende Spezies in Betracht gezogen werden müssen, beeinflussen Reaktionen mit  $\text{NO}_3$ -Radikalen aufgrund ihres schnellen photochemischen Zerfalls, nur in der Nacht den Abbau dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe. Die Alken/Ozon-Reaktion muss dagegen zu jeder Tageszeit berücksichtigt werden.

Die wesentlichen Reaktionsschritte eines OH-Radikalangriffs an ein Alken sind in Abb. 1.1.3.3 am Beispiel des  $\alpha$ -Pinens wiedergegeben. Durch Addition eines OH-Radikals an die Doppelbindung bildet sich zunächst ein Addukt bzw. Intermediat, welches sich stabilisieren oder zerfallen kann. Ein Zerfall in Richtung der Edukte ist jedoch nur bei niedrigen Drücken und kleineren Alkenen von Bedeutung (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Nach der Addition des OH-Radikals und einer Anlagerung von Sauerstoff werden Alkylperoxyradikale gebildet, welche Folgereaktionen eingehen können. Unter  $\text{NO}_x$ -reichen Bedingungen dominiert die Reaktion der Alkylperoxyradikalen mit  $\text{NO}$ , unter Bildung von  $\text{NO}_2$  und eines  $\beta$ -Hydroxyalkoxyradikals. Dieses Radikal kann vom Prinzip her wieder eine Reaktion mit Sauerstoff eingehen, zerfallen oder im Falle von höheren Alkenen ( $\geq \text{C}_5$ ) isomersieren (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Die Mechanismen der Reaktion eines  $\text{NO}_3$ -Radikals mit dem Alken sind noch nicht im Detail bekannt. Es wird angenommen, dass sie analog zur Addition eines OH-Radikals an die Doppelbindung verlaufen. Das zunächst gebildete Addukt kann sich stabilisieren oder durch Bruch der  $\text{C}-\text{O}-\text{NO}_2$  Bindung ein Epoxid bilden. Das stabilisierte Addukt kann unter Anlagerung von Sauerstoff ein Peroxyradikal bilden, dass Folgereaktionen eingehen kann (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000).

Die im Rahmen dieser Arbeit am meisten durchgeführte Oxidationsreaktion von Monoterpenen sowie Sesquiterpenen ist die Ozonolyse. Ihr Mechanismus und mögliche Produkte sind in Abb. 1.1.3.3 angedeutet und werden im folgenden Kapitel (Kap. 1.1.3.1) genauer diskutiert.

### 1.1.3.1 Organische Peroxide im SOA

In den letzten Jahren wurde zur Untersuchung der Reaktionsprodukte und Aerosolausbeuten eine Reihe von Simulationskammerexperimenten durchgeführt. Hierdurch konnte eine Vielzahl an Reaktionsprodukten mit den unterschiedlichsten funktionellen Gruppen identifiziert werden (Kap. 1.1.3). Unglücklicherweise sind die einzelnen Reaktionswege während der Oxidation von flüchtigen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre, sowie die Bedeutung vieler Spezies, noch nicht im Detail bekannt. Um ein besseres Verständnis hierfür zu erlangen sind nicht nur Vorkommen und Verteilung einzelner VOCs wichtig, sondern auch Kenntnisse über die in der Atmosphäre zur Verfügung stehenden Oxidationsmittel (z.B.  $O_3$ , OH,  $NO_3$ ). Eine mögliche Quelle von Radikalen (OH,  $HO_2$ ,  $RO_2$ ) bilden Wasserstoffperoxid oder organische Hydroperoxide. Hydroperoxide können ihre oxidative Wirkung nicht nur durch die Bildung von Radikalen entfalten, sondern sind ihrerseits wichtige Oxidationsmittel (Calvert, Lazrus et al., 1985; Dasgupta, 1980; Penkett, Jones et al., 1979; Zhou and Lee, 1992). Zudem werden ihnen toxische Effekte auf Pflanzen und gesundheitsschädigende Wirkungen zugeschrieben (Chow and Watson, 2007; Hellpointner and Gab, 1989; Hewitt, Kok et al., 1990; Junkermann and Polle, 1997; Lighty, Veranth et al., 2000; Polle and Junkermann, 1994). Daher ist es von besonderem Interesse diese reaktiven Verbindungen nachzuweisen bzw. zu quantifizieren.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung von  $H_2O_2$  und einer Reihe leichtflüchtiger organische Peroxide erfolgt über eine Nachsäulenderivatisierung und anschließender Fluoreszenzdetektion. Hierbei werden die entsprechenden Verbindungen über Flüssigkeitschromatographie getrennt und mit p-Hydroxyphenylessigsäure in Gegenwart von Meerrettichperoxidase umgesetzt, wodurch ein fluoreszierendes Dimer entsteht welches detektiert werden kann (Francois, Sowka et al., 2005; Hong, Kim et al., 2008; Kok, Thompson et al., 1986; Penkett, Bandy et al., 1995; Sauer, Beck et al., 2001; Valverde-Canossa, Wieprecht et al., 2005; Winterhalter, Neeb et al., 2000). In einer weiteren, gängigen Methode zur Bestimmung organischer Peroxide wird der Gesamt-Peroxidgehalt einzelner SOA-Proben mit Hilfe der photometrischen Bestimmung von Iod ermittelt (Banerjee and Budke, 1964). Über diese Methode können Peroxide quantifiziert werden, die in den Formen  $H_2O_2$ , ROOH oder auch ROOR (R= org. Rest) vorliegen. Die Grundlage dieser Bestimmung beruht auf der Umsetzung eines Mols  $H_2O_2$  mit 2 Mol Iodid unter Bildung von Iod. Das freigewordene Iod komplexiert mit Iodid zu  $I_3^-$  Polyanionen, die über ihre braune Färbung photometrisch quantifiziert werden können. Mit Hilfe dieser Methode bestimmten Docherty et al. 2005 die Ausbeute an organischen Peroxiden (OP) [Masse an OP im SOA / Masse des SOA] in Reaktionen verschiedener Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, 3-Caren und Sabinen). Im Falle der beiden auf globaler Skala am meisten emittierten Monoterpene  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, werden die Beträge an organischen Peroxiden auf ~47% bzw. ~85% der SOA-Masse geschätzt. Einen großen Anteil zu diesem Beitrag an organischen Peroxiden sollen neben Hydroperoxiden hauptsächlich Oligomere (Peroxyhemiacetalen) bilden, welche hauptsächlich aus dem sog. Hydroperoxid-Kanal stammen. In einer Alken/Ozon-Reaktion können organische Peroxide über zwei verschiedene Reaktionskanäle entstehen. Auf dem einen Reaktionsweg werden sie durch Reaktionen von stabilisierten Criegee-Radikalen (SCI, *stabilized criegee intermediate*) gebildet, während sie im anderen Fall über Reaktionen

des Hydroperoxid-Kanals (*hydroperoxide channel*) entstehen können. Nach dem Start der Reaktion, der Addition des Ozons an die C=C-Doppelbindung, bildet sich ein energiereiches primäres Ozonid. Dieses zerfällt schnell in zwei mögliche Biradikale, den angeregten Criegee-Intermediaten (ECI, *excited criegee intermediate*). In Abb. 1.1.3.1.1 ist die Bildung dieser Biradikale aus der Reaktion des  $\alpha$ -Pinen mit Ozon dargestellt.

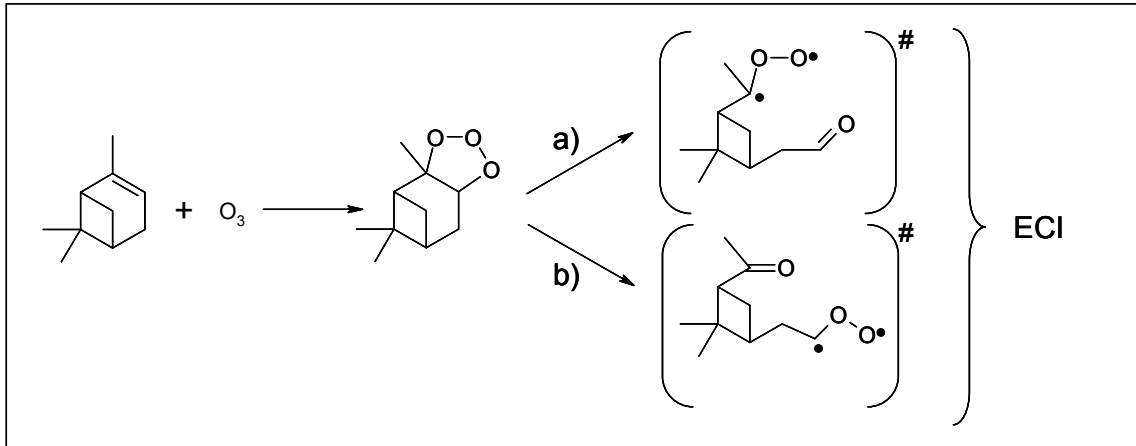


Abb. 1.1.3.1.1: Bildung der beiden möglichen angeregten Criegee-Intermediate aus der Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon

Die beiden ECI sind nun die Ausgangspunkte zur Bildung der verschiedensten Reaktionsprodukte, von denen der Bildungsweg speziell im Falle der Monoterpen/Ozon-Reaktion noch nicht im Detail bekannt ist.

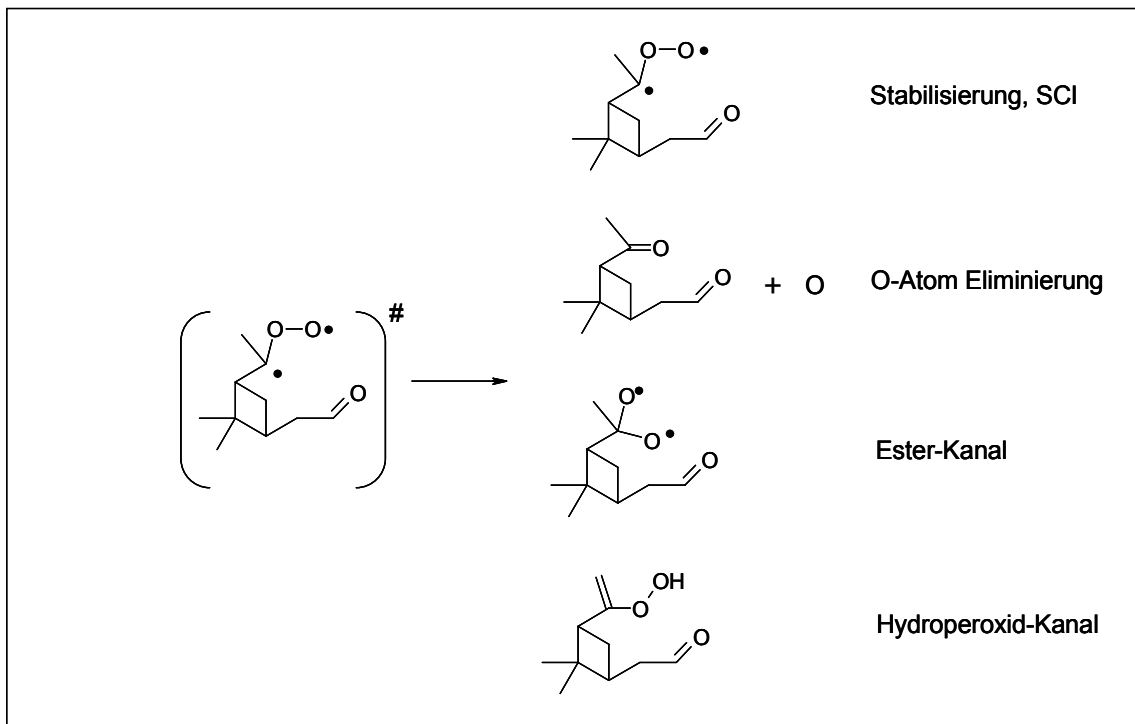


Abb. 1.1.3.1.2: Mögliche Folgereaktionen eines angeregten Biradikals (ECI) aus der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse

Die Kinetik und Produkte der Gasphasen Alken/Ozon-Reaktion wurde in der Vergangenheit intensiv untersucht und ist für eine größere Zahl kleiner Alkene einigermaßen gut verstanden (Atkinson, 1997; Atkinson and Arey, 1998). Abbildung 1.1.3.1.2 deutet einige mögliche Folgereaktionen eines der beiden aus der Gasphasenreaktion entstandenen ECI an. Durch Stöße mit anderen Molekülen kann sich das Biradikal entweder stabilisieren (SCI) und Folgereaktionen eingehen oder auch abbauen. Mögliche Abbaureaktionen berücksichtigen die Abspaltung eines O-Atoms oder auch Folgereaktionen über den Ester-Kanal bzw. den Hydroperoxid-Kanal. Eine Übersicht über diese beiden Reaktionkanäle und mögliche Produkte aus der Ozonolyse der beiden Monoterpene  $\alpha$ -Pinen bzw.  $\beta$ -Pinen ist in Abb. 1.1.3.1.3 gezeigt (Docherty et al., 2005). Zur Vereinfachung ist in dieser Abbildung nur eines der beiden möglichen ECI gezeigt. Durch Reaktionen des SCI mit einer Vielfalt von Spezies können organische Peroxide wie z.B. sekundäre Ozonide,  $\alpha$ -Hydroxy-,  $\alpha$ -Alkoxy-, oder auch  $\alpha$ -Acyloxyhydroperoxide entstehen. Sekundäre Ozonide werden beispielsweise durch Reaktionen mit Carbonylverbindungen gebildet,  $\alpha$ -Hydroxy-,  $\alpha$ -Alkoxy-, oder auch  $\alpha$ -Acyloxyhydroperoxide können in Reaktionen mit sauren Spezies wie Wasser, Alkoholen oder Carbonsäuren gebildet werden. Alle diese genannten Produkte wurden schon in Reaktionen mit linearen Alkenen beobachtet (Baker, Aschmann et al., 2001; Neeb, Horie et al., 1996; Neeb, Horie et al., 1998; Tobias, Docherty et al., 2000; Tobias and Ziemann, 2000), wohingegen sekundäre Ozonide (Baker et al., 2001; Neeb et al., 1998; Winterhalter et al., 2000) und  $\alpha$ -Alkoxyhydroperoxide (Docherty and Ziemann, 2003; Ziemann, 2003) nur in Reaktionen cyclischer Alkene beobachtet wurden.  $\alpha$ -Hydroxyhydroperoxide können in den Reaktionen der SCIs von cyclischen Alkenen mit Wasser gebildet werden. Sie sind jedoch sehr unbeständig und zerfallen schnell unter Abspaltung von Wasserstoffperoxid zu Aldehyden (Baker et al., 2001; Warscheid and Hoffmann, 2001; Winterhalter et al., 2000). Aus diesem Grund kann die Bildung von organischen Peroxiden über den SCI-Kanal unter atmosphärischen Bedingungen ausgeschlossen werden. Stabilisierte Criegee-Radikale aus Reaktionen von Monoterpenen mit Ozon würden sich sofort mit den Wassermolekülen der Luft umsetzen und anschließend in die entsprechenden Carbonylverbindungen und Wasserstoffperoxid zerfallen. Allerdings muss dies nicht unbedingt für Reaktionen in Reaktionskammern gelten, wodurch andere Reaktionen der SCI nicht ausgeschlossen werden können. Die potentiellen Beiträge der möglichen SCI-Reaktionswege in Monoterpenen/Ozon-Reaktionen können hierbei über die Bestimmung von SCI-Ausbeuten ermittelt werden (Hasson, Ho et al., 2001; Warscheid and Hoffmann, 2001). Unter atmosphärischen Bedingungen scheint somit der Hydroperoxid-Kanal zu dominieren. Mögliche Strukturen von organischen Peroxiden aus diesem Kanal sind in Abb. 1.1.3.1.3 von Docherty und Mitarbeitern skizziert. Im ersten Schritt isomerisiert das ECI zu einem Vinylhydroperoxid, welches zu einem Alkyl- und OH-Radikal zerfällt. Das entstandene Alkylradikal reagiert im Anschluss mit Sauerstoff unter Bildung eines Alkylperoxyradikals,  $RO_2$  (R ist der organische Rest). Das gebildete  $RO_2$ -Radikal kann dann eine Reihe von Reaktionen mit weiteren  $RO_2$ - und  $HO_2$ -Radikalen eingehen, zerfallen oder isomerisieren und wie in Abb. 1.1.3.1.3 angedeutet somit eine große Spannbreite an Produkten bilden. Der Anteil an ECI der nun über diesen Hydroperoxid-Kanal reagiert, kann über die Ausbeute an OH-Radikalen in Monoterpen/Ozon-Reaktionen bestimmt werden (Aschmann, Arey et al., 2002).

Obwohl Nachweise einzelner Hydroperoxide aus diesem Reaktionskanal bisher fehlen, deuten Modellrechnungen darauf hin, dass sowohl im Labormaßstab als auch auf globaler Ebene Hydroperoxide oder Peroxyhemiacetale die Hauptkomponenten des SOAs bilden (Bonn, von Kuhlmann et al., 2004; Jenkin, 2004).

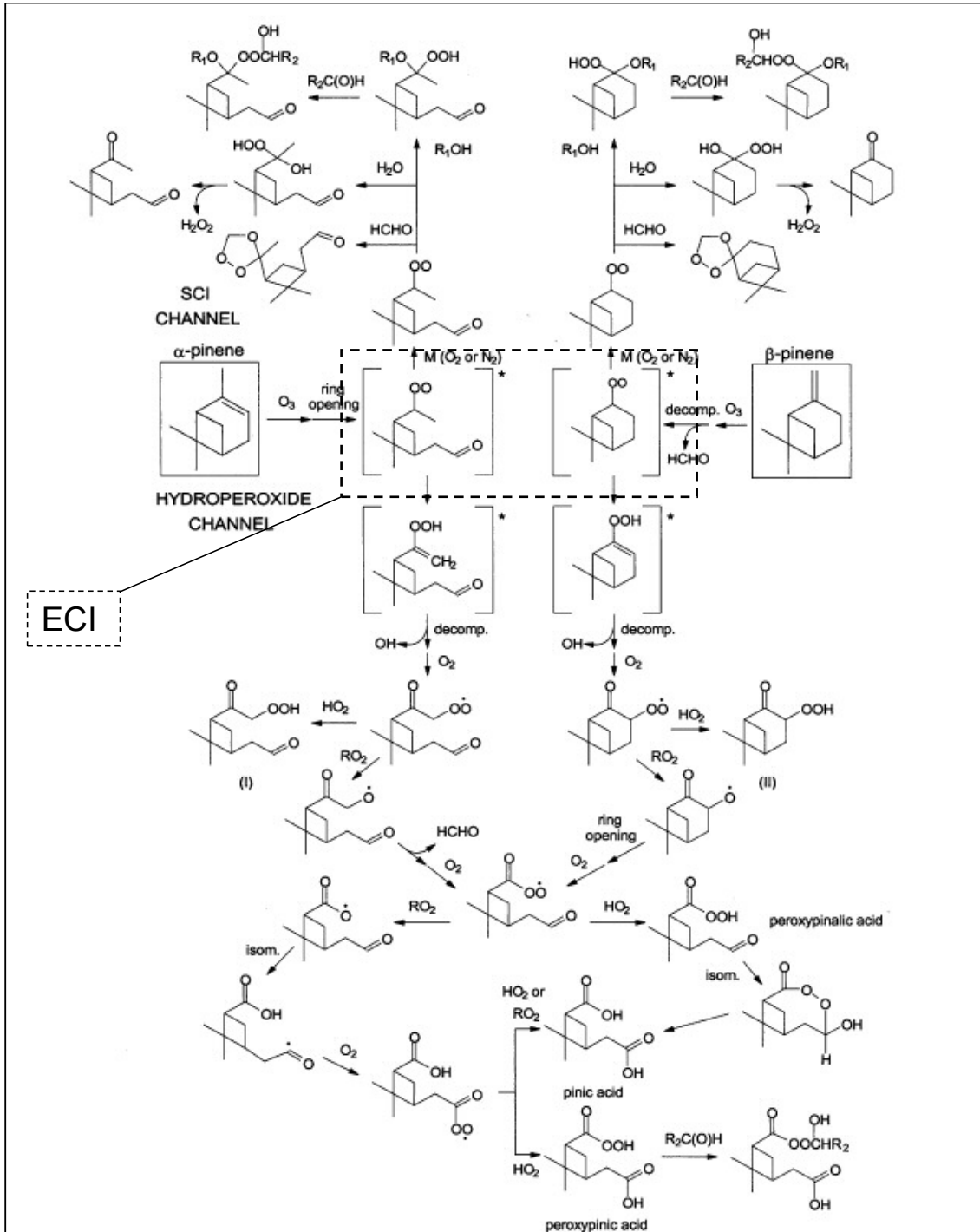


Abb. 1.1.3.1.3: Reaktionsmechanismen von  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen mit Ozon (Docherty, Wu et al., 2005)

In neueren Untersuchungen der Produkte im sekundären organischen Aerosol werden neben den oben genannten bewährten Methoden zur Bestimmung organischer Peroxide zusätzlich massenspektrometrische Verfahren verwendet. Surratt et al. untersuchten hierfür im Jahr 2006 die Reaktionsprodukte im SOA der Photooxidationsreaktion des Isoprens. Hierbei konnten oligomere Verbindungen sowohl in Gegenwart von hohen, als auch niedrigen Konzentrationen von  $\text{NO}_x$ , Spektren eines Flugzeit-Aerosolmassenspektrometers (TOF-AMS) sowie in verschiedenen gekoppelten massenspektrometrischen Methoden (GC/MS; LC/MS) nachgewiesen werden. Für die Strukturen dieser oligomeren Verbindungen, in Gegenwart einer niedrigen Konzentration an  $\text{NO}_x$ , wurden Peroxyhemiacetale vermutet. Begründet wurde diese Annahme durch einen hohen Anteil an organischen Peroxiden, welcher über eine iodometrische Bestimmung auf ~61% ermittelt wurde (Surratt, Murphy et al., 2006). Online-Untersuchungen der SOA-Produkte verschiedenster Monoterpene ( $\beta$ -Pinen, Limonen, 3-Caren, Sabinen und  $\alpha$ -Pinen) wurden mit Hilfe von zwei Aerosolmassenspektrometern (AMS) durchgeführt. Die Analyse von Partikeln mit Größen von bis zu 300 nm erfolgte durch ein Photoionisations-Aerosolmassenspektrometer (PIAMS). Nach der Anreicherung der Partikel auf einem Messkopf in der Nähe der Ionenquelle, wurde die Probe durch einen gepulsten IR-Laser verdampft und im Anschluss durch UV-Bestrahlung (118 nm) im Vakuum ionisiert. Durch diese weiche Ionisierung konnte eine Fragmentierung der Produkte minimiert werden und eine große Anzahl an höhermolekularen Verbindungen nachgewiesen werden. Die Analyse der molekularen Zusammensetzung kleinerer Partikel (9, 30 und 50 nm) erfolgte mittels eines Nanoaerosolmassenspektrometers (NAMS). Hierbei wurden geladene Partikel verschiedener Größen, in einer Ionenfalle gesammelt und mittels eines Lasers zu (atomaren) Ionen (*atomic ions*) abgebaut, wodurch C:O-Verhältnisse einzelner Partikelgrößen bestimmt werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass mit zunehmenden Partikelgrößen der Sauerstoffanteil ansteigt, d.h. die C:O-Verhältnisse abnehmen. Zusammenfassend wurde für eine Bildung höhermolekular Verbindungen, Reaktionen von Criegee-Radikalen oder Peroxiden vermutet (Heaton, Dreyfus et al., 2007; Tolocka, Heaton et al., 2006). Ein weiterer Hinweis auf organische Peroxide lieferten Walser und Mitarbeiter, welche die photochemische Alterung von Limonen SOA untersuchten. Limonen wurde hierfür in einer Reaktionskammer mit Ozon umgesetzt und die entstandenen Partikel auf Filter gesammelt. Im Anschluss daran wurde die UV-Absorption der Probe gemessen und als Hinweis für Peroxide interpretiert (Walser, Park et al., 2007). Ein einzelner Nachweis oder eine Identifikation einer Peroxidverbindung lieferten die eben genannten Methoden aber nicht. Genauere Hinweise liefern hier die Arbeiten von Baker et al. 2001 und Warscheid et al. 2002 (Baker et al., 2001; Warscheid and Hoffmann, 2002). In Ozonolyse-Reaktionen verschiedener Alkene (1-Octen, trans-7-Tetradecen, 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen) konnten einzelne Peroxide über ihr online-APCI(+)-MS/MS-Spektrum von Baker und Mitarbeiter nachgewiesen werden. Eine Abspaltung eines Neutralfragments der Masse 34 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) war hierfür ein eindeutiger Hinweis. Unglücklicherweise konnten mit Hilfe dieser Methode keine Peroxide in einer Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon nachgewiesen werden. Nichtsdestotrotz zeigte sich, dass eine weiche Ionisation kombiniert mit der Möglichkeit einer gezielten Fragmentierung einzelner Verbindungen eine vielversprechende Methode zur Strukturaufklärung darstellt. Warscheid et al. untersuchten 2002 die Produkte im SOA der



Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen mit Hilfe eines online-Ionenfallen-Massenspektrometers. Durch chemische Ionisation bei Atmosphärendruck wurden deprotonierte Moleküle der untersuchten SOA-Produkte erhalten (APCI(-)-MS) und in MS/MS-Experimenten charakterisiert. Anhand der beobachteten Fragmentierungen konnte die Struktur eines sehr hoch oxidierten Peroxids der Masse 232 g/mol vorgeschlagen werden (Abb. 3.3.7).

Ein Ziel dieser vorliegenden Arbeit ist es, einen genauen Nachweis einzelner Peroxidverbindungen im sekundären organischen Aerosol biogener Vorläuferverbindungen zu erbringen und Hinweise auf ihre Struktur zu geben. Zur Untersuchung organischer Peroxide im SOA wurde die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck in Verbindung mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer gewählt. Als eine sanfte Ionisationsquelle ermöglicht die APCI die Bildung sowohl protonierter ( $[M+H]^+$ -Ionen), als auch deprotonierter Molekülionen ( $[M-H]^-$ -Ionen). Eine Ionisation bei Atmosphärendruck ermöglicht weiterhin, durch direktes Einbringen der Reaktionsprodukte in die Ionenquelle, eine Analyse in Echtzeit. Hierdurch können einzelne Reaktionen beobachtet und einzelne (reaktive) Verbindungen direkt nachgewiesen werden. In Kombination mit einem Ionenfallen-Massenspektrometer können nun einzelne Reaktionsprodukte mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis abgetrennt und ihre Struktur mittels MS/MS-Experimenten charakterisiert werden.

### 1.1.3.2 Höhermolekulare Verbindungen im SOA

Reaktionen von Alkenen mit reaktiven atmosphärischen Spezies führen zu einer Reihe von Reaktionsprodukten mit niedrigeren Dampfdrücken. Eine molekulare Charakterisierung dieser Reaktionsprodukte des sekundären organischen Aerosols sowohl aus Proben der Umgebungsluft oder aus Simulationskammerexperimenten hat sich dabei als kompliziert erwiesen. Obwohl eine Reihe an Verbindungen unterschiedlicher Produktklassen identifiziert werden konnten (Kap. 1.1.3), ist ein nicht unbedeutender Anteil noch ungeklärt. Neueste Ergebnisse belegten, dass nicht nur die Aufnahme von Sauerstoff in ein Vorläufermolekül zu Produkten niedriger Dampfdrücke führt, sondern auch die Bildung von höhermolekularen Verbindungen (Dimere, Oligomere). In verschiedenen experimentellen Studien über das SOA von Cycloalkenen (Monoterpene, Cyclohexen), werden dabei für höhermolekulare Verbindungen die unterschiedlichsten Strukturen vermutet.

In den ersten Untersuchungen dieser Oligomeren wurde zunächst noch die Bildung einer Art sehr stabiler Cluster aus Dicarbonsäuren vermutet. Die Ergebnisse beruhten hierbei auf online- und offline-APCI-MS/MS Untersuchungen von  $\alpha$ -Pinen Produkten (Hoffmann, Bandur et al., 1998). Tolocka et al. beobachteten Oligomere bis hin zu  $m/z$ -Verhältnissen von 900 im ESI-QTOF-Massenspektrum von Reaktionsprodukten des  $\alpha$ -Pinens aus Kammerexperimenten sowie Filterproben der Umgebungsluft. Als möglicher Bildungsweg dieser Produkte wurde eine säurekatalysierte Ringspaltung primärer Oxidationsprodukte und anschließende Polymerisation zu Aldolen vermutet (Tolocka, Jang et al., 2004). Diese Produktklasse wurde auch in weiteren Studien anderer Arbeitsgruppen vermutet. Czoschke et al. 2003 belegten diese aufgrund charakteristischer Banden im FT-IR-Spektrum (Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie) und Iinuma et al. 2004 konnten verschiedene  $m/z$  von Oligomeren im Kapillarelektrophoresen-ESI-MS Chromatogramm nachweisen (Czoschke, Jang et al., 2003; Iinuma, Boge et al., 2004). Als ein möglicher Bildungsweg wurde die Reaktionen von hydratisierten Pinonaldehyden mit Pinonaldehyd oder auch Hydroxypinonaldehyd (Abb. 1.1.3.2.1) unter sauren Bedingungen genannt. Ebenfalls eine Bildung von Aldolen vermuteten Czoschke et al. 2006 bei der Untersuchung von  $\alpha$ -Pinen SOA Proben mittels GC/ITMS. In dieser Studie wurden jedoch die höhermolekularen Produkte nicht direkt gemessen, sondern ungesättigte Bruchstücke sog. „Markersubstanzen“ der Oligomeren (Czoschke and Jang, 2006).

Lee und Mitarbeiter untersuchten 2005 die Einflüsse verschiedener Criegee-Radikalfänger (Wasser, Acetaldehyd, Methanol, Ameisensäure) auf das Nukleationsverhalten der Reaktionsprodukte einer  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion. Durch Simulationskammerexperimente konnte gezeigt werden, dass ein Einsatz dieser Radikalfänger zu einer Abnahme der Partikelanzahlkonzentration, nicht aber der Partikelmasse führte. Dieses Ergebnis deutete stark darauf hin, dass die Nukleationsreaktion über die Reaktion von SCI mit höhermolekularen Produkten gesteuert wird. Die bedeutendsten Reaktanten dieser Nukleation wären demzufolge Produkte mit Carbonyl- und Carboxylgruppen wie z.B. Pinonaldehyd, Pinonsäure oder auch Norpinonsäure. Strukturvorschläge möglicher Produkte dieser Additionsreaktion aus stabilisierten Biradikalen und  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Produkten wurden gemacht und beinhalteten Hydroperoxyester und ein Ozonid als oligomere Verbindungen (Lee and Kamens, 2005).

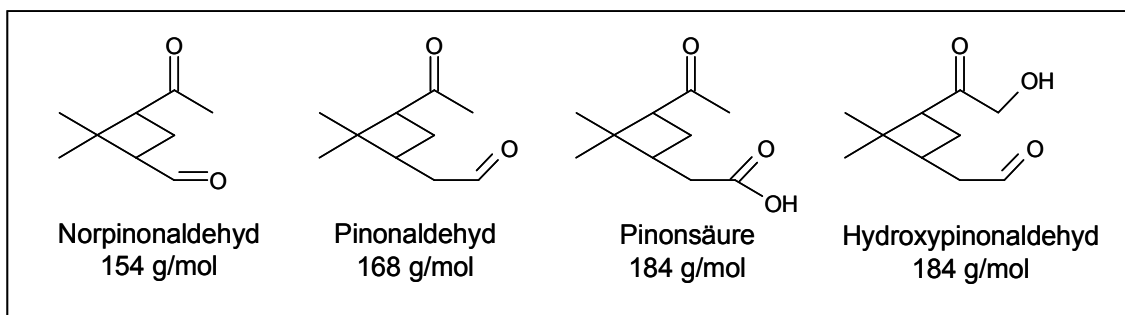


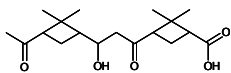
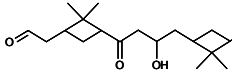
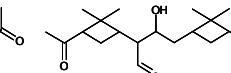
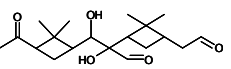
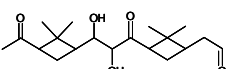
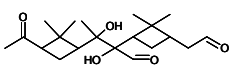
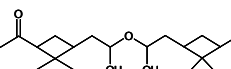
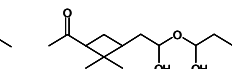
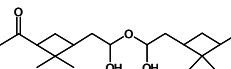
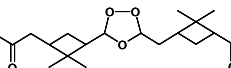
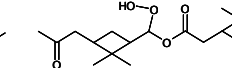
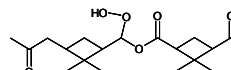
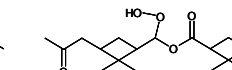
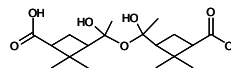
Abb. 1.1.3.2.1: Strukturen und Molekulargewichte einiger Reaktionsprodukte des  $\alpha$ -Pinen mit Ozon

In einer Untersuchung des SOA von  $\alpha$ -Pinen und verschiedener Cycloalkene ( $C_5$  bis  $C_8$ ) von Gao et al. 2004, wurden die Fraktionen von Oligomeren im SOA der Cycloalkene auf 10% und weit über 50% im Falle des  $\alpha$ -Pinen abgeschätzt. LC/ESI-ITMS Messungen von Filterproben aus Kammerexperimenten unter verschiedenen Bedingungen, ergaben eine verstärkte Bildung von Oligomeren in Gegenwart von saurem Saataerosol (Gao, Keyword et al., 2004). In weiteren Studien dieser Arbeitsgruppe konnten Oligomere (bis  $m/z$  1000) aus den Ozonolyse-Reaktionen verschiedener Alkene (u.a.  $\alpha$ -Pinen, Cyclohexen) durch direkte Infusion der Filterextrakte in das ESI-ITMS nachgewiesen werden. Strukturvorschläge einzelner höhermolekularer Verbindungen wurden über ihre Fragmentierungen in MS/MS-Experimenten begründet. Hierdurch konnten Aldolreaktionen und gem-Diol-Reaktionen als mögliche Bildungswege vorgeschlagen werden (Gao, Ng et al., 2004). Docherty et al. 2005 schlossen aus den unterschiedlichen Thermodesorptions-Massenspektren von Reaktionsprodukten verschiedener Monoterpene auf Verbindungen mit unterschiedlichen Flüchtigkeiten. Durch die gemessenen höheren Verdampfungstemperaturen, in Kombination mit dem ermittelten Gesamtperoxid-Gehalt der untersuchten Probe, wurde auf das Vorhandensein von Peroxyhemiacetalen als mögliche oligomere Strukturen geschlossen (Docherty, Wu et al., 2005). Eine Bildung dieser Produktklasse wurde schon vorher in Reaktionen linearer Alkene mit Ozon vermutet (Tobias, Docherty et al., 2000; Tobias and Ziemann, 2000).

Sekundäre Ozonide, Peroxyhemiacetale oder auch Hydroperoxyester wurden von Heaton und Mitarbeitern als oligomere Produkte im biogenen SOA vorgeschlagen. Wie bereits erwähnt stützen sie ihre Annahmen auf Messungen von Oligomeren im SOA verschiedener Monoterpene ( $\beta$ -Pinen, Limonen, Sabinen,  $\Delta$ -3-Caren) mit Hilfe eines Photoionisations-Aerosolmassenspektrometers (PIAMS). Die elementare Zusammensetzung einzelner Größenfraktionen wurde dabei unter Verwendung eines Nanoaerosol-Massenspektrometers (NAMS) bestimmt und durch errechnete C:O Verhältnisse auf die Oxidationszustände bzw. funktionelle Gruppen der höhermolekularen Produkte geschlossen (Heaton, Dreyfus et al., 2007).

Die in der Literatur vorgeschlagenen Strukturen der höhermolekularen Verbindungen des  $\alpha$ -Pinen sind in Tab. 1.1.3.2.1 zusammengefasst.

Tab.1.1.3.2.1: Überblick über Strukturen, molekulare Massen und Summenformeln einiger in der Literatur vermuteten höhermolekularen Reaktionsprodukte von  $\alpha$ -Pinen:

 <p>324 g/mol C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>336 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub></p>	 <p>352 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub></p>	Tolocka, Jang et al., 2004
 <p>338 g/mol C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>338 g/mol C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>352 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub></p>	Czoschke and Jang, 2006
 <p>354 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>370 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub></p>		Iinuma, Boge et al., 2004
 <p>354 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub></p>			Czoschke, Jang et al., 2003
 <p>352 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>368 g/mol C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub></p>		Lee and Kamens, 2005
 <p>354 g/mol C<sub>19</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub></p>	 <p>340 g/mol C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub></p>		
 <p>358 g/mol C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>7</sub></p>			Gao, Keywood et al., 2004

In den vergangenen drei Jahren wurde in verschiedenen Studien FTICR-MS verwendet, um diese höhermolekularen Verbindungen zu untersuchen. Reemtsma et al. untersuchten mit Hilfe dieser Methode die wasserlösliche Fraktion einer Aerosolprobe mit einem Partikeldurchmesser  $<2,5 \mu\text{m}$  (PM 2.5). In dieser Untersuchung wurden Hinweise auf Fulvinsäuren, sowie auf Verbindungen mit Stickstoff- und Schwefelatomen gefunden (Reemtsma, These et al., 2006). Andere Studien richteten ihren Fokus auf die Untersuchung von SOA aus Atmosphärensimulationskammern. Reinhardt et al. konnten zahlreiche Reaktionsprodukte im Massenbereich von  $m/z$  200 bis 700 im  $\alpha$ -Pinen-SOA nachweisen. Zusätzlich zur Ermittlung der exakten elementaren Zusammensetzung dieser Verbindungen, wurden für ein besseres Verständnis

der Zusammenhänge zwischen den beobachteten Monomeren, Dimeren und Trimeren sog. Kendrick-Massenplots und van Krevelen-Diagramme erstellt sowie eine eigens entwickelte Datenanalyse angewandt. Die gezeigten Plots und errechneten O:C-Verhältnisse lieferten eindeutige Hinweise auf Kondensationsreaktionen, aber auch Acetalbildungen, als mögliche Bildungsmechanismen dieser Oligomere. Mit Hilfe des entwickelten Algorithmus wurden verschiedene Massendifferenzen ( $\Delta m$ ) zwischen den Masseneinheiten (Monomere, Dimere, Trimere) errechnet. Die am häufigsten auftretenden  $\Delta m$  wurden anschließend verwendet, um zu sehen, welche der gemessenen Massen um das gleiche  $\Delta m$  voneinander entfernt sind. Durch diese theoretische Datenauswertung sollten einzelne gemessene Massen miteinander verknüpft und Hinweise auf Bildungsreaktionen erhalten werden (Reinhardt, Emmenegger et al., 2007). In einer weiteren Studie wurde das SOA aus der Reaktion des Limonens mit Ozon untersucht. Zahlreiche monomere und oligomere Verbindungen konnten in beiden Ionenmodi der ESI nachgewiesen werden. Mit Hilfe der gemessenen exakten Masse konnten Strukturvorschläge für einzelne noch unbekannte Massen gemacht werden und mögliche Bildungswege aufgezeigt werden. Zusätzliche van Krevelen- und Kendrick-Plots lieferten abermals nützliche Hinweise auf homologe Reihen und Oxidationsstufen der nieder- und höhermolekularen Verbindungen (Walser, Desyaterik et al., 2008). Obwohl in all diesen Studien verschiedenste Probensysteme untersucht und nützliche Ergebnisse erzielt werden konnten, wurden jeweils die erhaltenen Extrakte aus der Filterprobenahme direkt in die ESI-Quelle eingegeben. Hierdurch entsteht ein sehr komplexes Massenspektrum und es können sich höhermolekulare Produkte in der Ionenquelle generieren. Diese sogenannten Ionenquellen-Artefakte (z.B. Addukte) können dann nicht mehr von vorliegenden echten, kovalent gebundenen SOA-Produkten unterschieden werden.

Durch zahlreiche weitere Studien von SOA aus Reaktionen verschiedener linearer, sowie cyclischer Alkene kann die Liste an möglichen höhermolekularen Verbindungen erweitert werden. Diacylperoxide (Ziemann, 2002) oder Peroxyhemiacetale (Ziemann, 2003) aus Reaktionen von Cyclopenten, Cyclohexen, Cycloocten mit Ozon, verschiedene Ester oder Anhydride im Cyclohexen-SOA (Hamilton, Lewis et al., 2006) oder Oligoperoxide aus Reaktionen kleinerer, linearer Alkene (Sadezky, Winterhalter et al., 2008).

Trotz der oben aufgeführten, enormen Vielzahl an unterschiedlichen Vorschlägen sind sowohl die molekulare Zusammensetzung, als auch die Bildungsmechanismen dieser Verbindungen bisher nicht geklärt und weiterhin Gegenstand intensiver Forschung und Diskussion. Die bisher erwähnten höhermolekularen Verbindungen, speziell des  $\alpha$ -Pinens, wurden bis jetzt nur in Experimenten unter Laborbedingungen beobachtet. Es wird jedoch vermutet, dass die Mechanismen, die zur Bildung dieser Oligomere unter Laborbedingungen führen, auch zur Bildung einer Gruppe von makromolekularen Verbindungen im atmosphärischen Aerosol beitragen können. Diese Gruppe wird aufgrund ihrer ähnlichen Eigenschaften zu Huminstoffen auch als HULIS (*humic like substances*) bezeichnet. Diese großen, multifunktionalen Verbindungen sind wasserlöslich und oberflächenaktiv. Ihnen wird daher eine mögliche Rolle bei der Wolkenbildung zugeschrieben. Der Anteil dieser Verbindungen an der Gesamtmasse des atmosphärischen Aerosols wird auf 10 bis 50% geschätzt (Kalberer, 2006; Kalberer, Paulsen et al., 2004).

### 1.1.3.3 Online-Charakterisierung des SOAs aus der Photooxidation der von Pflanzen emittierten VOCs

Durch natürliche Quellen wird eine große Vielfalt an organischen Verbindungen in die Atmosphäre emittiert (Fuentes, Lerdau et al., 2000; Geron, Rasmussen et al., 2000; Guenther, Hewitt et al., 1995). Die atmosphärische Chemie dieser biogenen Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe hat aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihrer großen Menge an globalen Emissionen an Bedeutung gewonnen. Viele Studien haben sich mit diesen biogenen organischen Verbindungen beschäftigt, die meisten hierbei mit den Monoterpenen und dem Isopren. Die Sesquiterpene, eine Klasse der biogenen Kohlenwasserstoffe bestehend aus drei Isopreneinheiten bzw. 15 Kohlenstoffatomen, wird ebenfalls über die Vegetation emittiert und in Gebieten in den USA, Europa und anderen Ländern der Welt nachgewiesen (Arey, Crowley et al., 1995; Duhl, Helmig et al., 2008; Helmig, Klinger et al., 1999a; Karl, Guenther et al., 2007; Kubatova, Vermeylen et al., 2002; Sakulyanontvittaya, Guenther et al., 2008).

Schätzungen des Anteils an Sesquiterpenen am gesamten emittierten biogenen Kohlenwasserstoffanteil variieren sehr stark. Abhängig von der Region und den vorherrschenden Bedingungen (Temperaturen) reichen diese von 9% (Helmig, Klinger et al., 1994) bis hin zu 16% (Helmig, Klinger et al., 1999b). Quantitative Bestimmungen der Sesquiterpene sind allerdings sehr schwierig zu erhalten und mit einer großen Unsicherheit behaftet. Eine Herausforderung ist hierbei ihre Analytik, die aufgrund der hohen Reaktivität und relativ niedrigen Dampfdrücke sehr schwierig ist (Hoffmann, Odum et al., 1997; Shu and Atkinson, 1994; Shu and Atkinson, 1995). Ihre Molekülstrukturen, welche zum Teil mehrfach ungesättigt sind, sowie ihre zum Teil sehr hohen Ratekonstanten gegenüber atmosphärischen Reaktionspartnern wie  $\text{NO}_3^-$ - und OH-Radikalen sowie Ozon sind Gründe hierfür und verdeutlichen wiederum ihre Wichtigkeit in der Chemie der Atmosphäre (Shu and Atkinson, 1994; Shu and Atkinson, 1995). Die Sesquiterpene erlangten ein spezielles Interesse durch ihre Beteiligung an Prozessen der Aerosol-Bildung und heterogenen Reaktionen in der Atmosphäre. Basierend auf der umgesetzten Masse, werden einige dieser Verbindungen ( $\beta$ -Caryophyllen,  $\alpha$ -Humulen) höhere Aerosolbildungspotentiale zugeschrieben als den Monoterpenen (Griffin 1999). Im Fall des Caryophyllens beträgt die Aerosolabbeute sogar nahezu 100% (Hoffmann et al., 1997). Dennoch ist die Zahl an Studien, welche sich mit Nachweisen einzelner Reaktionsprodukte von Sesquiterpenen in der Partikelphase und den Bildungsmechanismen beschäftigen, sehr gering. Das am meisten untersuchte Sesquiterpen ist hier das  $\beta$ -Caryophyllen. Eine Reihe an Oxidationsprodukten des  $\beta$ -Caryophyllens, mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, konnten bereits identifiziert und einige Vorschläge für deren Bildungswege gemacht werden (Hoffmann et al., 1997; Jaoui, Leungsakul et al., 2003; Jaoui, Lewandowski et al., 2007; Kanawati, Herrmann et al., 2008; Parshintsev, Nurmi et al., 2008). Eine kurze Übersicht über Arbeiten, welche sich mit den Oxidationsprodukten von Sesquiterpenen im Aerosol beschäftigen, soll im Folgenden gegeben werden.

Hoffmann et al. 1997 untersuchten die Photooxidationsreaktion von trans-Caryophyllen und bestimmten die Aerosolabbeute des Sesquiterpens auf nahezu 100%. Zudem wurde gezeigt, dass obwohl das Caryophyllen schon nach kurzer Zeit abreagiert war (~10 Minuten), die Hauptmenge der Aerosolmasse erst später (~2 Stunden) gebildet wurde (Hoffmann, Odum et al.,

1997). In einer anderen Studie aus dem Jahr 1999 wurden Aerosolproben aus den Ozonolyse-Reaktionen verschiedener Sesquiterpene ( $\alpha$ -Copaen,  $\alpha$ -Cedren,  $\alpha$ -Humulen,  $\beta$ -Caryophyllen) mittels FT-IR untersucht. Mit Hilfe einer Kalibrierung über Modellverbindungen, konnte die relative Konzentration an funktionellen Gruppen in den Aerosolproben abgeschätzt werden. Hierdurch wurden sowohl Keto- als auch Aldehydfunktionen, neben den Hydroxylgruppen von Alkoholen und Carbonsäuren, als die am häufigsten vertretenen Gruppen identifiziert. Durch die gewonnenen Ergebnisse wurden im Anschluss einzelne Molekülstrukturen von Oxidationsprodukten postuliert und mögliche Reaktionswege angedeutet (Dekermenjian, Allen et al., 1999). In verschiedenen Arbeiten von Jaoui et al. in den Jahren 2003 und 2004 wurden Aerosolproben aus den Reaktionen von Sesquiterpenen ( $\beta$ -Caryophyllen,  $\alpha$ -Cedren und  $\alpha$ -Humulen) mit Ozon untersucht. Durch Derivatisierung und anschließende GC-MS Messung wurden die Reaktionsprodukte in der Partikelphase bestimmt und Ausbeuten der einzelnen Reaktionen berechnet (Jaoui and Kamens, 2003; Jaoui et al., 2003; Jaoui, Sexton et al., 2004). Varutbangkul und Mitarbeiter bestimmten den hygroskopischen Wachstumsfaktor (*hygroscopic growth factor*) des SOA verschiedener Sesquiterpene und fanden heraus, dass der Wassergehalt am Anfang der Reaktionen von Sesquiterpenen niedriger ist als der im Monoterpenen-SOA. Hierüber konnte auf das Vorhandensein von weniger hygroskopischen, langkettigen SOA-Verbindungen geschlossen werden (Varutbangkul, Brechtel et al., 2006). In einer weiteren Studie zur Reaktion von  $\beta$ -Caryophyllen mit Ozon, wurden die einzelnen Reaktionsprodukte offline mittels HPLC/ESI-TOF-MS im negativen Modus und HPLC/APCI-MS im positiven Ionenmodus untersucht. Mit Hilfe von Kollisions-induzierten Fragmentierungen einzelner Verbindungen konnten die Reaktionsprodukte charakterisiert und Strukturvorschläge gemacht werden (Kanawati et al., 2008). Parshintsev und Mitarbeiter identifizierten  $\beta$ -Caryophyllenaldehyd und  $\beta$ -Nocaryophyllonaldehyd als Produkte aus der Reaktion des  $\beta$ -Caryophyllen und Ozon. Hierzu wurde das Sesquiterpen in Lösung mit Ozon umgesetzt und die einzelnen Reaktionsprodukte in Fraktionen getrennt. Einer Charakterisierung über GC-MS Messungen folgte schließlich eine Aufklärung der Strukturen über  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen. Zusätzlich konnten, mit Hilfe einiger dieser gewonnenen Standards, einzelne Nachweise in Proben der Umgebungsluft erbracht werden (Parshintsev et al., 2008).

Die meisten dieser Studien befassen sich mit einzelnen Vorläuferverbindungen (Duhl et al., 2008; Haapanala, Rinne et al., 2007; Helmig, Ortega et al., 2007; Kuhn, Andreae et al., 2007). Kürzliche Untersuchungen beschäftigten sich jedoch mit der Partikelbildung aus VOC-Emissionen von lebenden Pflanzen. Für eine Aufklärung der Partikelbildung in Küstengebieten, wurden Partikel aus den Emissionen von Algen bei erhöhten Ozonkonzentrationen generiert (McFiggans, Coe et al., 2004). Joutsensaari und Mitarbeiter behandelten in Laborexperimenten Weißkohl-Pflanzen mit Methyljasmonat (Jasmonsäuremethylester), um ein höheres Emissionspektrum an Terpenen zu erzielen. Anschließend wurden die VOCs in der Pflanzenkammer mit Ozon oxidiert und die Partikelanzahl und der Wachstum der Partikel gemessen (Joutsensaari, Loivamaki et al., 2005; Pinto, Tiiva et al., 2007). Ein ähnlicher Ansatz wurde von VanReken et al. entwickelt. Die Emissionen einiger Exemplare der Steineiche und Weihrauch-Kiefern wurden von den Pflanzen getrennt und in einer separaten Reaktionskammer oxidiert. Wiederum wurden

hier Partikelbildung und Wachstum verfolgt (VanReken, Greenberg et al., 2006). Eine neue experimentelle Einrichtung, die Pflanzenkammer, wurde am Forschungszentrum in Jülich entwickelt und charakterisiert (Kap. 2.1.3). In einer umfassenden Studie wurde eine Partikelbildung unter kontrollierten Bedingungen, aus den Emissionen verschiedener Pflanzen (Birke, Fichte und Kiefer) untersucht. Eine Photooxidation der VOCs erfolgte im Anschluss in einer von den Pflanzen getrennten Reaktionskammer. Neben der Partikelanzahlkonzentration konnten zusätzlich die Aerosolmasse und Volumenverteilung über ein Quadrupol-Aerosolmassenspektrometer bestimmt werden (Mentel, Wildt et al., 2009).



## 1.2 Analytische Methoden

Die für diese Arbeit hauptsächlich verwendeten Methoden für eine Analyse der Reaktionsprodukte im SOA sind zum einen die APCI-MS (*atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry*) für eine direkte, online-Untersuchung von laufenden Reaktionen und die HPLC/ESI-MS (*high-performance liquid chromatography electrospray-mass spectrometry*) zur Trennung und Identifizierung einzelner Verbindungen. Da viele dieser Reaktionsprodukte, speziell die höhermolekularen Verbindungen, noch völlig unbekannt sind wurden zusätzlich HPLC/FTICR-MS (*high-performance liquid chromatography fourier transform ion cyclotron resonance-mass spectrometry*) Messungen durchgeführt. Mit Hilfe dieser Technik kann die exakte molekulare Zusammensetzung einzelner Verbindungen bestimmt und in Kombination mit Kollisions-induzierten Fragmentierungen (CID, *collision induced dissociation*) wertvolle Informationen über deren Struktur gewonnen werden. Sie sollen daher nachfolgend kurz erläutert werden.

### 1.2.1 Massenspektrometrie

Das grundlegende Prinzip der Massenspektrometrie ist die Überführung von neutralen Analytmolekülen in Ionen oder Molekülionen, deren anschließende Separation nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) und der qualitativen und quantitativen Detektion der auftrennten Ionen (Gross, 2004). Eine schematische Darstellung dieser apparativen Umsetzung ist in Abb. 1.2.1.1 gezeigt.

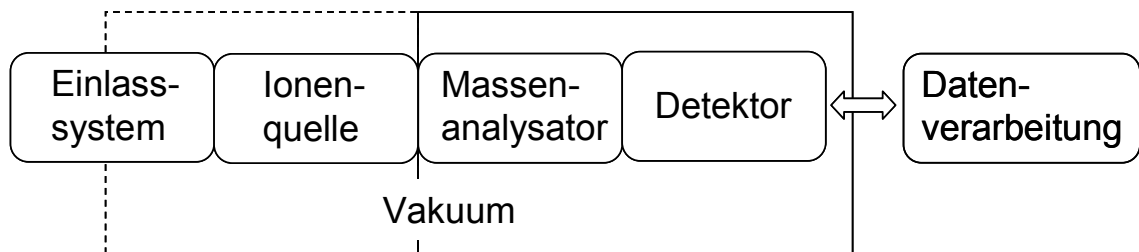


Abb. 1.2.1.1: Schematische Darstellung eines Massenspektrometers

Das Massenspektrometer besteht prinzipiell aus den folgenden vier Bauelementen: Dem Einlasssystem, der Ionenquelle, einem Massenanalysator und dem Detektor. Durch das Einlasssystem, z.B. einer Spritzenpumpe oder einer direkten Zuleitung aus einer Atmosphärensimulationskammer wird der Analyt in die Ionenquelle überführt. Hier erfolgt die Ionisierung der Analytmoleküle. Eine Bildung von Ionen kann hierbei durch eine Vielzahl von Ionisierungstechniken erfolgen. Gebräuchliche Techniken sind hier unter anderem die Elektronenstoss-Ionisation (EI, *electron impact*), die chemische Ionisierung (CI, *chemical ionization*), die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI, *atmospheric pressure chemical ionization*) oder auch die Elektrospray Ionisation (ESI, *electrospray ionization*). Abhängig von der verwendeten Technik und dem untersuchten Analytmolekül bilden sich aus den

entstehenden Molekülionen weitere Fragmentionen. Die gebildeten Ionen gelangen im Anschluss in den Massenanalysator, indem eine Auftrennung dieser Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis erfolgt. Ähnlich zur Vielfalt an verschiedenen Ionisationstechniken, so wurden auch unterschiedliche Massenanalysatoren entwickelt. Eine Separation der Ionen nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis kann hierbei auf unterschiedlichen Prinzipien beruhen (Tab. 1.2.1.1).

Tab. 1.2.1.1: In der Massenspektrometrie verwendete Analysator-Typen: (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

<b>Analysator-Typ</b>	<b>Abkürzung</b>	<b>Trennungsprinzip</b>
Elektrisches Sektorfeld	E oder ESA	Kinetische Energie
Magnetisches Sektorfeld	B	Eigendynamik
Quadrupol	Q	$m/z$ (Trajektorien-Stabilität)
Ionenfalle	IT	$m/z$ (Resonanz-Frequenz)
Flugzeit	TOF	Geschwindigkeit (Flugzeit)
Fouriertransformations-Ionencyclotronresonanz	FTICR	$m/z$ (Resonanz-Frequenz)
Fouriertransformations-Orbitrap	FT-OT	$m/z$ (Resonanz-Frequenz)

Alle Massenanalysatoren nutzen statische oder dynamische magnetische und elektrische Felder, die entweder alleine angewendet oder kombiniert werden können. Die wesentlichen Unterschiede zwischen häufig verwendeten Typen von Analysatoren liegen hierbei in der Art und Weise wie diese Felder beschaffen sind, um eine Trennung der Ionen zu erzielen. Jeder Analysator bringt dabei seine eigenen Vorzüge und Limitierungen mit sich. Eine Übersicht beziehungsweise einen Vergleich der gängigen Massenanalysatoren Quadrupol, Ionenfalle, TOF (*time of flight*), Reflektron-TOF, FTICR und Orbitrap ist in Tab. 1.2.1.2 aufgeführt.

Tab. 1.2.1.2: Vergleich der Massenanalysatoren: (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

	Quadrupol	Ionenfalle	TOF	Reflektron-TOF	FTICR	Orbitrap
Massenlimit	4000 Th	6000 Th	>1000000 Th	10000 Th	30000 Th	50000 Th
Auflösung FWHM ( $m/z$ 1000)	2000	4000	5000	20000	500000	100000
Präzision	100 ppm	100 ppm	200 ppm	10 ppm	<5 ppm	<5 ppm
Ionenentnahme	kontinuierlich	gepulst	gepulst	gepulst	gepulst	gepulst
Tandem-MS	MS/MS Vorläuferion Neutralverlust	MS <sub>n</sub>	-	MS/MS	MS <sub>n</sub>	-

Nachdem die Ionen den Massenanalysator verlassen haben werden sie detektiert und in ein messbares Signal durch den Detektor umgewandelt. Hierbei sind Detektoren in der Lage von den einfallenden Ionen ein elektrisches Signal zu erzeugen, dass proportional zu deren Häufigkeit ist. Die Intensität

dieses Stroms wird als Funktion des  $m/z$ -Verhältnisses aufgezeichnet und ein Massenspektrum der Ionen erzeugt. Nachfolgend wird nun näher auf die verwendeten Gerätetypen und deren bauliche Details eingegangen. Es handelt sich hierbei um zwei Ionenfallen-Massenspektrometer (IT-MS, *ion-trap mass spectrometer*) mit jeweils einer bei Atmosphärendruck arbeitenden Ionenquelle (API). Für eine Kopplung an das IT-MS wurden zum einen eine bei Atmosphärendruck arbeitende chemische Ionisationsquelle (APCI) und zum anderen eine Elektrospray-Ionenquelle (ESI) verwendet. Letztere wurde auch für die Kopplung an eine vorangehende flüssigkeitschromatographische Trennung (HPLC, Kap. 1.3) verwendet.

### 1.2.2 Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck

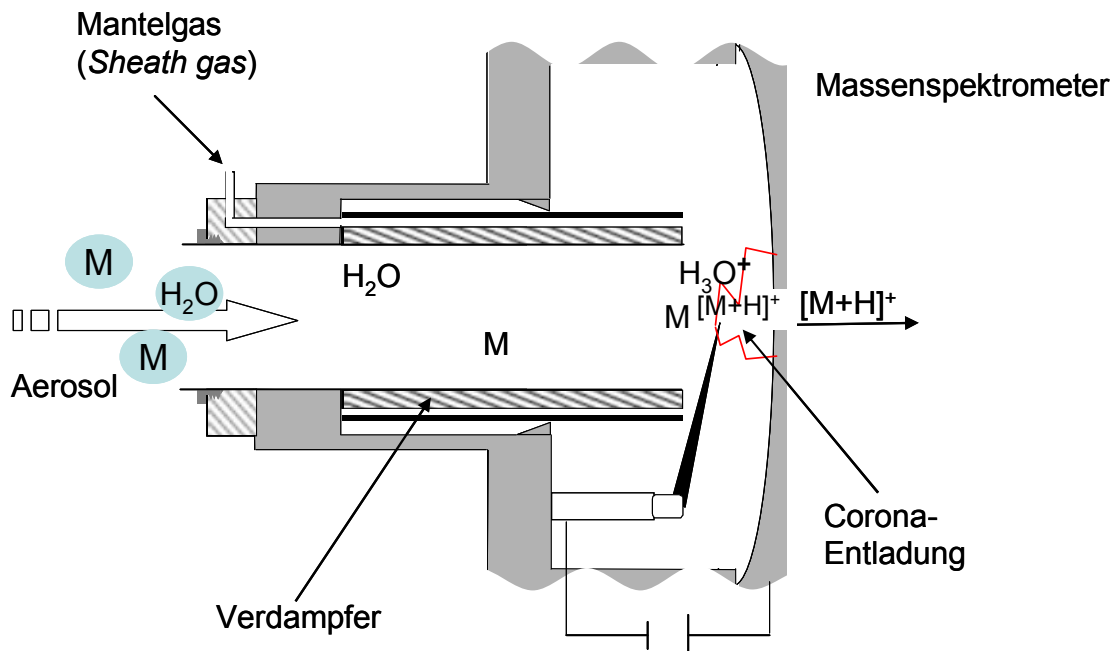
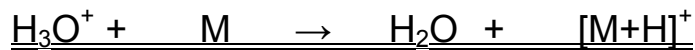
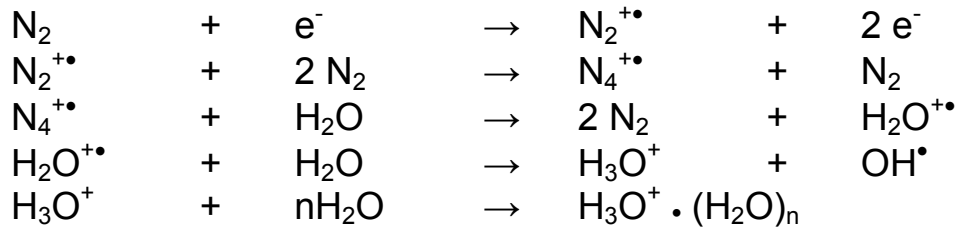


Abb. 1.2.2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsprinzip der verwendeten APCI-Ionenquelle

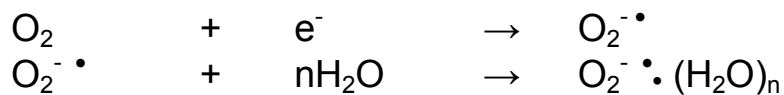
Die APCI ionisiert die Probe bei Atmosphärendruck. In Abb. 1.2.2.1 ist ein schematischer Aufbau der verwendeten, modifizierten Ionenquelle dargestellt. Die für eine Kopplung an ein HPLC-System notwendige Kapillare und Düse (*nozzle*) wurden entfernt, da der Analyt ein Aerosol ist. Somit konnte die Durchflussgeschwindigkeit in die Ionenquelle erhöht und die dadurch verbundene Analytkonzentration vergrößert werden. Die Aerosolbestandteile werden im Verdampfer bei ca. 350°C verdampft und gelangen zur Corona-Nadel. Der Fluss dieser Gasphasenmoleküle kann dabei zusätzlich durch einen beheizten Stickstoff-Strom, das sog. *Sheath-Gas*, unterstützt werden. An der Corona-Nadel erfolgt nun die Ionisierung dieser Gasphasenmoleküle. Durch Anlegen einer hohen Spannungsdifferenz von ca. 3 bis 5 kV zwischen der Corona-Nadel und der Platte werden Entladungen erzeugt („*point to plate*“), in denen die Gasphasenmoleküle ionisiert werden. Mit Hilfe dieser Entladungen

und den vorliegenden gasförmigen Molekülen wird nun ein Plasma erzeugt, in dem die Analytmoleküle ionisiert werden. In einem ersten Schritt werden zunächst sog. Primärionen gebildet, die dann durch eine Protonenübertragung und eine Deprotonierung Ionen der Analytmoleküle ( $[M+H]^+$  oder  $[M-H]^-$ ) bilden können. Die Reaktionen zur Bildung dieser Ionen sind nachfolgend zusammengefasst:

Bildung von positiv geladenen Analytmolekülen:



Bildung von negativ geladenen Analytmolekülen:



Durch die Wechselwirkungen der Elektronen mit den Molekülen der Luft, kommt es zur Bildung von Primärionen (z.B.  $N_4^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $O_2^-$ ), die im weiteren Verlauf mit den Analytmolekülen reagieren können. Bei der Erzeugung von positiv geladenen Ionen erfolgt ein Protonenübertrag auf das Analytmolekül M. Bei diesem Vorgang handelt es sich letztendlich um eine Brönstedt Säure-Base Reaktion. Hierbei fungiert  $H_3O^+$  als Säure (Protonendonator) und das Analytmolekül M als Base (Protonenakzeptor). Auch im Fall einer Bildung von negativ geladenen Molekülionen  $[M-H]^-$  handelt es sich um eine Säure-Base Reaktion, das Primärion  $O_2^-$  (Protonenakzeptor) abstrahiert dabei ein Proton des Analytmoleküls (Protonendonator). Entscheidend für die Effizienz dieser chemischen Ionisierung ist die Protonenaffinität bzw. Acidität des Analyten und des Reaktandgases.

Durch eine Öffnung in der Platte, auf der die Entladung stattfindet, können nun die gebildeten Ionen in das Hochvakuum des Massenspektrometers gelangen. Hierbei entscheidet die Polarität der angelegten Spannung der nachfolgenden Linsen und des Skimmers welche Art der Ionen in das MS beschleunigt werden.

### 1.2.3 Elektrospray-Ionisation

Die Elektrospray-Ionisation kurz ESI (*electrospray ionization*), ist eine weitere unter Atmosphärendruck arbeitende Ionisierungstechnik. Der Erfolg der ESI startete als Fenn et al. mehrfachgeladene Molekülonen von Proteinmolekülen nachweisen konnten. Hierdurch konnten die Molekulargewichte dieser Moleküle mit Geräten bestimmt werden, deren Massenbereiche bis zu  $m/z$  2000 limitiert waren (Fenn, Mann et al., 1989; Mann, Meng et al., 1989; Yamashita and Fenn, 1984). Für die moderne instrumentelle Analytik ist diese Methode von großer Bedeutung. Deshalb erhielt John B. Fenn 2002 zusammen mit Koichi Tanaka (MALDI) und Kurt Wüthrich (NMR) für seine Arbeit den Nobelpreis für Chemie. Zu Beginn war die ESI-Quelle hauptsächlich in der Proteinanalytik verbreitet. Nachfolgend wurde sie nicht nur in der Analytik von Polymeren und Biopolymeren angewandt, sondern zunehmend auch zur Analyse von kleineren polaren Molekülen. Hierbei erwiesen sich ihre hohe Sensitivität und eine einfache Kopplung an flüssigkeitschromatographische Trenntechniken wie HPLC und  $\mu$ HPLC, sowie an die Kapillar-Elektrophorese von Vorteil. Abbildung 1.2.3.1 zeigt den Aufbau eines modernen ESI-MS-Systems mit orthogonaler Injektion und einer Ionenfalle als Massenanalysator.

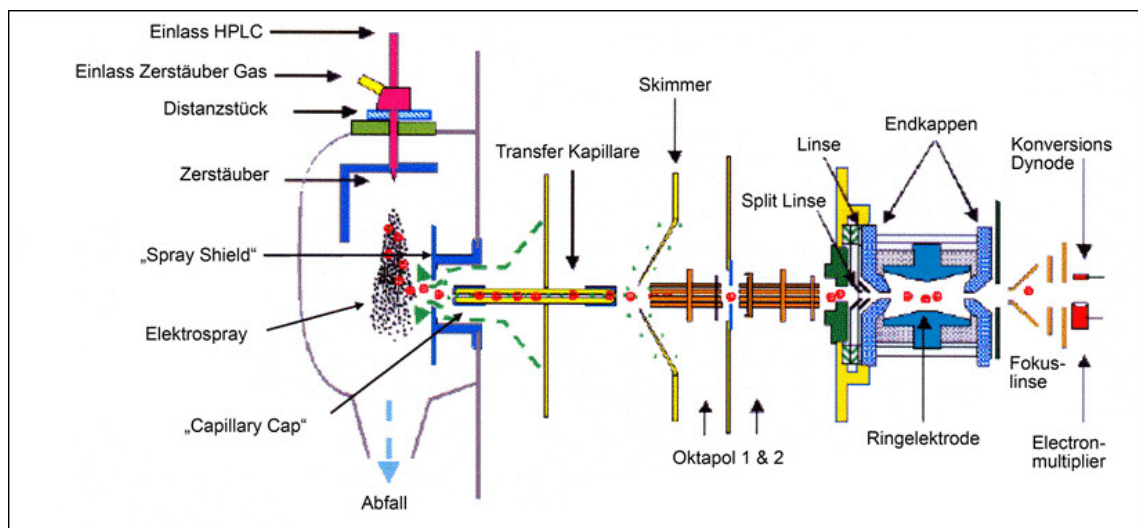


Abb. 1.2.3.1: Darstellung eines ESI-MS Systems mit orthogonaler Injektion und Ionenfalle als Analysator (Bruker Daltonics GmbH, Bremen)

Die Lösung des Analyten wird bei Atmosphärendruck aus einer Kapillare in ein starkes elektrisches Feld mit einem Potential von 5 – 6 kV versprüht. Das Feld (Feldstärke ca.  $10^6 \text{ Vm}^{-1}$ ) liegt zwischen der Zerstäuberkapillare und einer Gegenelektrode an und bewirkt eine Akkumulierung von Ladungen an der Flüssigkeitsoberfläche der austretenden Lösung. Bei einer niedrigen anliegenden Spannung ist hierbei die Tröpfchenoberfläche zunächst annähernd sphärisch. Zu höheren Spannungen hin dehnt sie sich dabei immer weiter aus, bis schließlich die Abstoßungskräfte zwischen den geladenen Teilchen an der Oberfläche größer werden als die Oberflächenspannung des Tröpfchens. An diesem Punkt formt sie sich zu einem sog. Taylor-Konus und kleinere Tröpfchen die eine große Zahl an Ionen der gleichen Ladung enthalten lösen

sich in Form eines feinen Strahls (*jet*) (Abb. 1.2.3.2) in Richtung der Gegenelektrode.



Abb. 1.2.3.2: Effekt des Elektro spray-Potentials auf die Tröpfchenoberfläche: Links. Niedrige Spannung; Mitte: bei ca. 1 - 2 kV; Rechts: Überschreitung der Oberflächenspannung und Bildung des Taylor-Konus (de Hoffmann and Stroobant, 2007)

Die Ausbildung dieses Sprays hängt stark von den Oberflächenspannungen des jeweiligen verwendeten Lösungsmittels ab und besitzt dadurch unterschiedliche „Entstehungs-Potentiale“ (*onset voltage*). Im Folgenden verkleinern sich diese gebildeten Tröpfchen durch Verdampfung des Lösungsmittels immer weiter, bis wiederum die Abstoßung unter den Ionen größer ist als die Oberflächenspannung (Rayleigh-Limit) des Tröpfchens. Hier kommt es zur sogenannten Coulomb-Explosion (oder *Coulomb fission*) und der Ausgangstropfen beginnt in kleinere Tropfen zu zerfallen. Typischerweise besitzen Tropfen der ersten Generation (von der Kapillare) einen Durchmesser von ungefähr 1,5  $\mu\text{m}$  und beinhalten ca. 50000 Elementarladungen bzw. etwa  $10^{-14}$  C. Die nachfolgende Generation an kleineren Tröpfchen besitzt einen Durchmesser von ca. 0,1  $\mu\text{m}$  und tragen dabei ca. 300 bis 400 Elementarladungen. Das Verhältnis von Ladung zum Volumen des neuen Tröpfchens steigt hierdurch um das 7-fache ( $\sim 2\%$  Volumen,  $\sim 15\%$  Ladung). Dieser Vorgang wiederholt sich noch einige Male, bis schließlich einzelne Ionen gebildet werden. Die Erzeugung der freien, desolvatisierten Ionen kann mit zwei unterschiedlichen Modellen beschrieben werden. Im *charge-residue model* entstehen durch einen kontinuierlichen Lösungsmittelverlust immer weitere Coulomb-Explosionen, bis letztlich in einem Tropfen nur noch ein einzelnes Analytmolekül enthalten ist. Nachdem nun alles Lösungsmittel verdampft ist, wird die Ladung des Tropfens auf das einzelne Analytmolekül übertragen. Das jüngere Modell, das sogenannte *ion evaporation model* geht davon aus, dass die Analytionen, bedingt durch die hohe Ladungsdichte aus den Tropfen heraus verdampfen und auf diese Weise die freien Molekülionen erzeugt werden (Gross, 2004). Es ist hierbei zu vermuten, dass es sich bei der Bildung dieser Ionen um eine Kombination beider Modelle handelt. Um eine gute Desolvatation der Analytmoleküle zu gewährleisten wird im Gegenstrom 150 – 300°C heißer Stickstoff zugeführt (*drygas*). Die je nach Polarität erzeugten negativen oder positiven Ionen werden durch die anliegende Gegenspannung angezogen und gelangen so in eine beheizbare Transferkapillare, an deren Ende die erste Vakuumstufe beginnt. Über einen Skimmer gelangen die Ionen nun in das Hochvakuum und werden über Oktapole und einige ionenoptische Linsen in die Ionenfalle fokussiert (Abb. 1.2.3.1).

## 1.2.4 Ionenfalle

Die Ionenfalle ist ein Bauteil welches ein oszillierendes elektrisches Feld zur Speicherung von Ionen nutzt. Bei der Ionenfalle handelt es sich um eine Weiterentwicklung des linearen Quadrupols. Der Unterschied zum linearen Quadrupol liegt in der dreidimensionalen, räumlichen Struktur des Hochfrequenzfeldes. Die Ionenfalle wird daher häufig auch als dreidimensionaler Quadrupol bezeichnet. Die Ionenfalle wurde zum ersten Mal 1960 von Paul und Steinwedel beschrieben (Paul and Steinwedel, 1960) und als Massenspektrometer modifiziert durch Stafford et al. (Stafford, Kelley et al., 1984). Sie besteht aus einer Ringelektrode und zwei ellipsoiden Endkappenelektroden, die oberhalb und unterhalb der Ringelektrode angebracht sind (Abb. 1.2.4.1).

Durch einen Einlass in einer der Endkappen gelangt die Ionenwolke in das Innere der Ionenfalle. Im Gegensatz zu einem Quadrupolgerät in dem einzelne  $m/z$ -Verhältnisse ausgelesen werden, können hier Ionen verschiedener Massen gespeichert werden. Aufgrund der Abstoßung der Ionen untereinander, würden sich ihre Flugbahnen mit der Zeit immer mehr ausdehnen. Um Verluste von Ionen durch diese Expansion zu vermeiden und ihre kinetische Energie zu reduzieren wird in der Ionenfalle ein bestimmter Druck von Heliumatomen aufrecht erhalten. Durch Stöße mit diesen Heliumatomen wird die kinetische Energie reduziert und eine Fokussierung der Ionen in der Mitte der Falle erzielt. Hierdurch können Verluste von Ionen vermieden und eine höhere Auflösung erzielt werden.

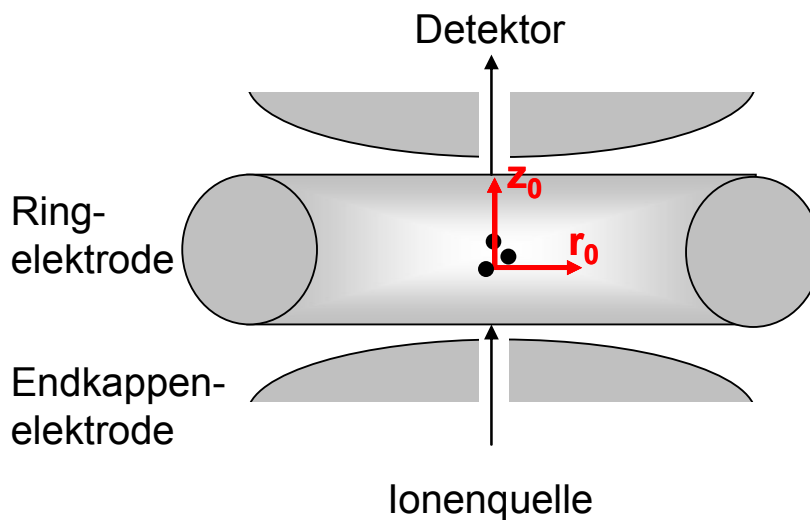


Abb. 1.2.4.1:  
Schematischer Aufbau  
einer Ionenfalle

In einer Ionenfalle bewegen sich die Ionen unter den Einflüssen der angelegten Potentiale in allen drei Raumrichtungen ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ). Wird nun die zylindrische Geometrie ( $x^2 + y^2 = r^2$ ) einer Falle berücksichtigt, so können die  $z$ - und  $r$ -Koordinaten verwendet werden um Bereiche zu bestimmen in denen sich die Ionen stabil bewegen. Durch das Anlegen einer Spannung  $U_Q = U + V \cos \omega t$  an die Elektroden wird ein sich zeitlich veränderndes Potential erzeugt. Der sich zeitlich verändernde Teil  $\cos \omega t$  bewirkt hierbei eine abwechselnde Fokussierung der Ionen in  $r$ - und  $z$ -Richtung, wodurch die Ionen in der Mitte der Falle gehalten werden können. Diese stabilen Bereiche können anhand der

Mathieu-Gleichungen lokalisiert werden. Für die Mathieu-Parameter  $a_z$  und  $q_z$  gilt:

$$q_z = \left( \frac{8zeV}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\omega^2} \right) \quad \text{bzw.} \quad q_z \cong \frac{z}{m}V$$

$$a_z = \left( \frac{-16zeU}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\omega^2} \right) \quad \text{bzw.} \quad a_z \cong \frac{z}{m}U$$

In den Gleichungen ist  $z$  die Ladungszahl des betreffenden Ions,  $m$  seine Masse,  $r_0$  und  $z_0$  die Dimensionen der Falle,  $U$  und  $V$  sind die Anteile von  $U_Q$ ,  $e$  die Elementarladung und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Um eine stabile Flugbahn zu erhalten, dürfen die Bewegungen der Ionen nie die Koordinaten  $r_0$  und  $z_0$  überschreiten. Die komplette Integration der Mathieu-Gleichung über die Methode von Floquet und Fourier erfordert den Gebrauch einer Funktion  $e^{(\alpha+i\beta)}$ . Die daraus resultierenden wenigen Lösungen entsprechen hierbei den stabilen Flugbahnen. Hierfür müssen jedoch für  $\alpha=0$  und  $0 < \beta_u < 1$  ( $u$  ist  $r$  oder  $z$ ) vorausgesetzt werden. Der Parameter  $\beta_u$  kann dabei aus den Mathieu-Parametern  $a_z$  und  $q_z$  berechnet werden und stellt im Stabilitätsdiagramm des  $a_z/q_z$ -Raum die Bereiche dar, in denen die Ionen stabil sind (Abb. 1.2.4.2).

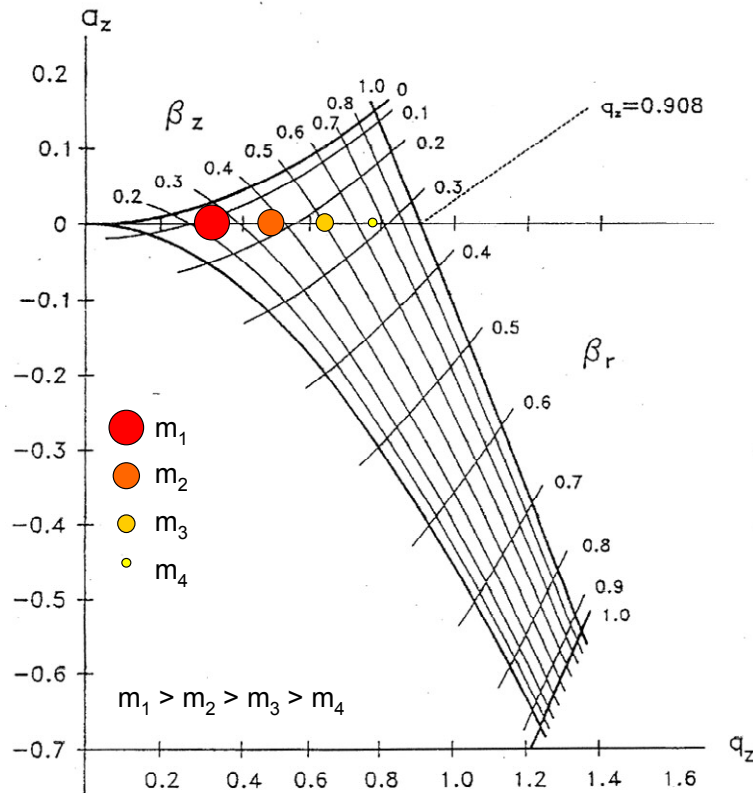


Abb. 1.2.4.2: Stabilitätsdiagramm im  $a_z / q_z$ -Raum für die simultane Stabilität in  $r$ - und  $z$ -Richtung in der Nähe des Mittelpunktes der Ionenfalle (nach Nappi, Weil et al., 1997)



Nach ihrer Injektion und Speicherung der Ionen in der Falle sollen diese nun entsprechend ihrer Masse analysiert werden. Eine solche Massenanalyse kann dabei durch einen sog. „Ionenausstoß am Stabilitätslimit“ (*ion ejection at the stability limit*) erfolgen. Hierbei wird die Ionenfalle entlang ihrer  $q_z$  Achse betrieben, d.h. keine Spannung  $U$  angelegt und  $a_z$  somit Null ist. Aus der oben genannten Mathieu-Gleichung für  $q_z$  ergibt sich somit bei einer konstanten Frequenz  $\omega$ , für einfach geladene Ionen ( $z=1$ ) und festen Werten für  $r_0$  und  $z_0$  eine Zunahme von  $q_z$  bei steigendem  $V$  und fallender Masse  $m$  der Ionen. Durch kontinuierliche Erhöhung der Amplitude  $V$  der Wechselspannung wird nacheinander die Bahn der Ionen mit verschiedenen  $m/z$  instabil und die Ionen verlassen die Falle. Somit ist es möglich, Ionen sortiert nach ihrem  $m/z$ -Verhältnis durch stufenweise Erhöhung der Amplitude, nacheinander aus der Ionenfalle zum Detektor zu führen.

Eine weitere Möglichkeit zur Analyse von Ionen besteht durch eine Durchführung von Tandem-MS-Experimenten bzw.  $MS^2$ -Experimenten. Hierfür ist eine generelle Abfolge einzelner Arbeitsschritte notwendig. Zunächst müssen Vorläuferionen eines bestimmten  $m/z$ -Verhältnisses ausgewählt werden und alle anderen Ionen aus der Ionenfalle ausgestoßen werden. Dies kann durch Scannen der Amplitude  $V$  für Werte unterhalb und oberhalb des ausgewählten  $m/z$  erfolgen, sodass alle anderen Ionen mit kleineren und größeren  $m/z$  das Stabilitätslimit der Falle erreichen und diese verlassen (*stability limit*). Durch eine Anregung der zu analysierenden Ionen werden diese zu Stößen mit den Heliumatomen in der Falle gezwungen, bis ein Bruch der vorliegenden Bindungen in den Ionen erfolgt und diese fragmentieren (CID, *collision induced dissociation*). Die somit aus dem Vorläuferion entstandenen Produktionen können wiederum einzeln analysiert und weiteren  $MS^n$ -Experimenten unterzogen werden. Mit Hilfe dieser Tandem-MS-Experimente können nun durch die erhaltenen Produktionen und neutralen Abgangsgruppen, Rückschlüsse auf vorhandene funktionelle Gruppen oder Strukturen unbekannter Ionen gezogen werden (de Hoffmann and Stroobant, 2007).

### 1.2.5 Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie

Da im Rahmen dieser Arbeit auch einige Messungen mittels Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometrie (FTICR-MS, *fourier transformation ion cyclotron resonance mass spectrometry*) durchgeführt wurden, soll hier kurz das Prinzip der Ionenzyklotronresonanz beschrieben werden. Die Fouriertransformations-Massenspektrometrie (FTMS, *fourier transform mass spectrometry*) basiert auf dem Prinzip der Ionenzyklotron Resonanz (ICR, *ion cyclotron resonance*). Die gebildeten Ionen werden hierbei in einer Zyklotron Zelle (Abb. 1.2.5.1a) in einem starken homogenen Magnetfeld gespeichert, indem sie sich durch das Magnetfeld auf Kreisbahnen mit kleineren Radien als der Zellenradius bewegen und dort kreisen (Abb. 1.2.5.1b).

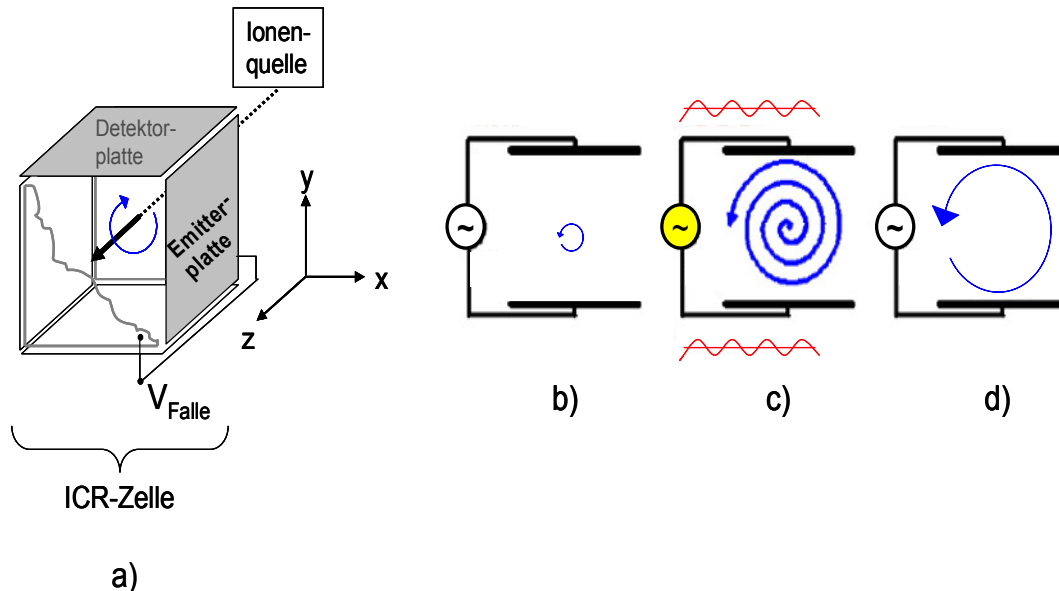


Abb. 1.2.5.1: Diagramm der ICR-Zelle; das magn. Feld  $B$  orientiert sich entlang der  $z$ -Achse; Ionen werden durch Anlegen einer Spannung  $V_{\text{Falle}}$  an Front- und Endplatte gespeichert; Rotation der Ionen um die  $xy$ -Achse (a). Darstellung des Messprinzips ohne / mit Anlegen einer Resonanzfrequenz (b) bis (d). Die Rotationsrichtung in (b) bis (d) ist für positiv geladene Ionen dargestellt, negative hätten die entgegengerichtete Flugrichtung.

Das gespeicherte Ion kann nun durch Anlegen eines elektrischen Wechselfeldes zwischen den beiden Seitenplatten angeregt werden. Stimmt hierbei die Frequenz des angelegten Feldes mit der des Ions überein (Resonanz), so erhöht sich seine kinetische Energie und zwingt es auf eine Flugbahn mit einem größeren Radius (Abb. 1.2.5.1c). In der ICR-Zelle vorhandene Ionen mit anderen  $m/z$ -Verhältnissen und somit anderen Zyklotronfrequenzen werden hierdurch nicht angeregt. Durch die Zirkulation der Ionen, wird in den Zellwänden senkrecht zu ihrer Flugbahn der sog. *image current* induziert. Um detektiert zu werden, müssen die Ionen mit einer gleichen, gegebenen Masse als dichte Pakete auf einer Kreisbahnen mit derselben Frequenz bewegen. Dies kann durch eine sehr kurze Anregungsphase erreicht werden, durch die die Ionen gesammelt und „in Phase“ gebracht werden. Die Frequenz des *image current* ist hierbei identisch mit der Zyklotronfrequenz und hängt vom  $m/z$ -Verhältnis des Ions und des Magnetfeldes ab und kann wie folgt berechnet werden:

Ein Ion der Masse  $m$  und der Ladung  $z$  bewegt sich mit einer Geschwindigkeit  $v$  auf einem Radius  $r$  in einem magnetischen Feld der Stärke  $B$ . Hierbei wirken sowohl Zentripetalkräfte  $F$  als auch Zentrifugalkräfte  $F'$  auf das Ion ein.

$$F = zvB \qquad F' = \frac{mv^2}{r}$$

Eine Stabilisierung des Ions auf einer bestimmten Flugbahn erfolgt, wenn beide Kräfte im Gleichgewicht stehen:

$$zvB = \frac{mv^2}{r}$$

Das Ion vollzieht dabei eine komplette kreisförmige Flugbahn mit einer Frequenz von

$$\nu_0 = \frac{v}{2\pi r}$$

woraus folgt

$$2\pi\nu_0 = \frac{v}{r} = \frac{z}{m} B$$

Durch dieses Verfahren konnten einzelne  $m/z$ -Verhältnisse über ihren *image current* bestimmt werden. Nach dem Entfernen aller Ionen aus der ICR-Zelle (*quench pulse*), muss die gesamte Prozedur zur Messung eines anderen  $m/z$ -Verhältnisses wiederholt werden. Daraus entstehende lange Aufnahmezeiten und ein hoher Probenverbrauch können durch die Anwendung der FTMS vermieden werden. In der FTMS werden alle gegenwärtigen Ionen in der Zelle simultan durch einen schnellen Scan (1  $\mu$ s) in einem großen Frequenzbereich angeregt. Hierdurch werden alle Ionen in Phase gezwungen und bewegen sich nun auf Kreisbahnen die der Zellwand sehr nahe kommen. Der entstehende *image current* setzt sich hierbei nun aus den Frequenzkomponenten aller  $m/z$ -Verhältnisse zusammen. Mit Hilfe der Fourier-Transformation wird nun das komplexe Signal einer zeit-abhängigen Funktion in einer frequenz-abhängige und damit  $m/z$ -abhängige Funktion umgewandelt. Eine Auftragung dieser  $m/z$ -abhängigen Funktion gegen die Intensität der einzelnen Ionen stellt das Massenspektrum dar.

### 1.2.6 Flüssigkeitschromatographie

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

Seit dem Aufkommen der ersten kommerziellen HPLC-Systeme Mitte der 60iger Jahre hat sich diese Hochleistungsform der Flüssigkeitschromatographie zu der meist genutzten Standardmethode in der analytischen Chemie entwickelt. Der Grund hierfür liegt in ihrer einfachen Eignung für genaue, quantitative Bestimmungen sowie zur Trennung nichtflüchtiger oder thermisch instabiler Verbindungen und vor allem in ihrer universellen Einsetzbarkeit für alle denkbaren Analyten (Skoog and Leary, 1996). Die HPLC umfasst vier

grundlegende chromatographische Methoden die sich jeweils in ihrem Trennmechanismus unterscheiden:

- Verteilungschromatographie oder Umkehrphasenchromatographie
- Adsorptionschromatographie oder Normalphasenchromatographie
- Ionenaustauschchromatographie
- Ausschluss- oder Gelchromatographie

Die am weitesten verbreitete chromatographische Methode in der HPLC ist heutzutage die sogenannte Umkehrphasen-Chromatographie (RP, *reversed phase*), da sie am vielseitigsten einsetzbar ist. Als stationäre Phasen kommen chemisch an Kieselgelpartikel gebundene Alkanketten unterschiedlicher Länge zum Einsatz (z.B. C<sub>18</sub>, aber auch C<sub>8</sub> oder C<sub>4</sub>). Als Eluenten werden meist Wasser und Acetonitril verwendet. Die Elution erfolgt nach absteigender Polarität der Analyten. Die Normalphasen-Chromatographie (NP, *normal phase*) wurde weitgehend von der RP-HPLC verdrängt. Der Aufbau eines HPLC-Systems ist bis auf kleinere Abweichungen bei allen vier Techniken gleich und in Abb. 1.2.6.1 schematisch dargestellt. Im Wesentlichen besteht ein HPLC-System aus den folgenden fünf Hauptkomponenten: Dem Laufmittelreservoir (Eluenten), einer Pumpe zur Beförderung des Eluenten, einem Injektor zur Probeaufnahme, einer Trennsäule, und einem Detektor. Für eine chromatographische Trennung von Analyten sind hierbei die wichtigsten Elemente die Trennsäule und der Eluent. Durch die geeignete Wahl der Zusammensetzung des Eluenten, kann die Selektivität der HPLC wesentlich gesteigert werden. Hierdurch erlangt die HPLC einen deutlichen Vorteil gegenüber der Gaschromatographie, bei der die Selektivität nur von den Eigenschaften der verwendeten Trennsäule abhängt. Bei einer Trennung mittels HPLC wird eine kleine Menge Analyt über das Injektorsystem in den Eluentenfluss aufgegeben. Erreicht die Probe die Trennsäule, so kommt es (je nach chromatographischer Technik) zu unterschiedlichen Wechselwirkungen der Analytmoleküle mit dem Packungsmaterial der Säule. Hierdurch werden die einzelnen Komponenten eines Analytgemisches unterschiedlich stark auf der Säule zurück gehalten und retardieren letztendlich in unterschiedlichen Zeiten von der Säule. Diese Fraktionen werden am Ende von einem Detektor erfasst und deren Signalintensität (Peaks) als Funktion der Zeit in einem Chromatogramm dargestellt. Hierbei steckt eine substanzspezifische Information des Chromatogramms in den Retentionszeiten der einzelnen Signale und die quantitative Information findet sich in Peakfläche oder Peakhöhe. Zur Detektion der einzelnen Substanzen werden standardmäßig UV/VIS-Detektoren in einigen Fällen auch Brechungsindex-Detektoren eingesetzt, wobei letztere nicht immer Gradientenkompatibel sind. Seit der Einführung von unter Atmosphärendruck arbeitenden Ionisationstechniken wie ESI oder APCI, hält seit längerem die Massenspektrometrie Einzug und ergänzt die Palette an HPLC-Detektoren.

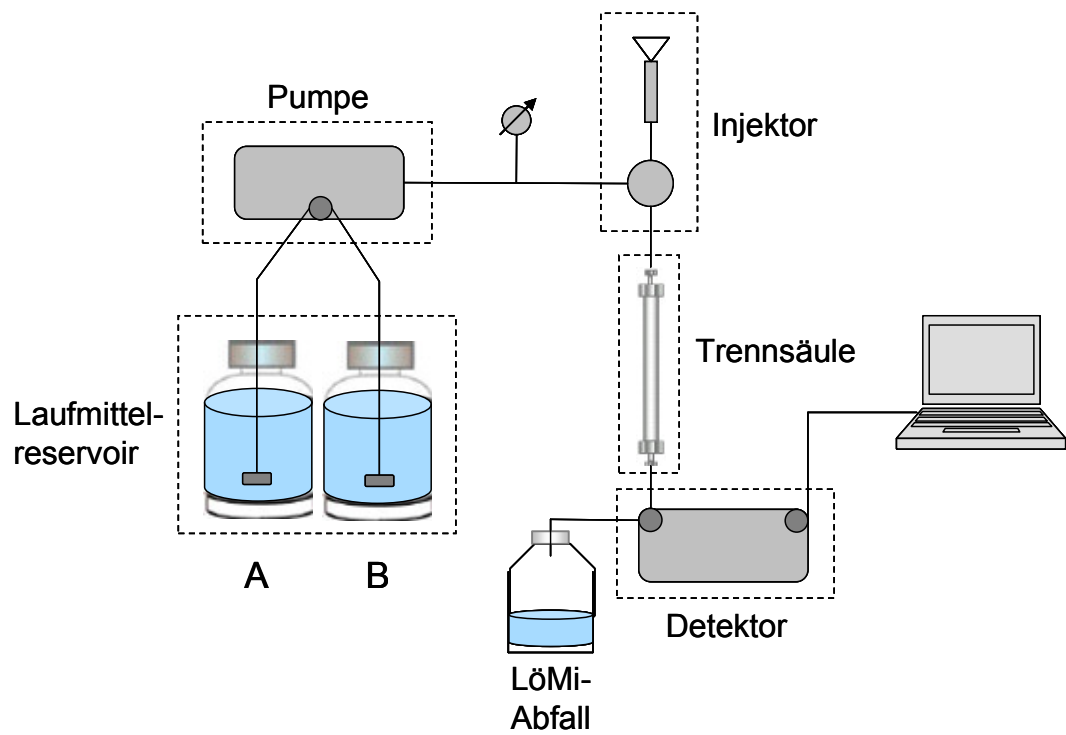


Abb. 1.2.6.1: Schematischer Aufbau eines HPLC-Systems, bestehend aus den Hauptteilen: Laufmittelreservoir, Pumpe, Injektor, Trennsäule und Detektor mit Auswertesystem

## 2 Experimentelles

### 2.1 Experimente an Atmosphäresimulationskammern

Zur Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte im sekundären organischen Aerosol wurden Experimente in verschiedenen Atmosphäresimulationskammern durchgeführt. Die photochemische Umsetzung von  $\alpha$ -Pinen in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  wurde in einer Reaktionskammer am Paul Scherrer Institut in Villigen, Schweiz (PSI) durchgeführt. Die entstandenen Reaktionsprodukte wurden dabei mittels online-APCI(-)-MS sowie offline mittels HPLC/ESI-MS untersucht. Untersuchungen des SOA aus den Photooxidationsreaktionen verschiedener VOCs sind an der Pflanzenkammer im Forschungszentrum Jülich (FZ Jülich) durchgeführt worden. Hier erfolgte die Charakterisierung des Aerosols ausschließlich über online-APCI-MS<sup>n</sup>-Experimente. Umsetzungen verschiedener Monoterpene und Sesquiterpene mit Ozon erfolgten an einer abgedunkelten 100 L Reaktionskammer in Mainz.

#### 2.1.1 Experimente in der Reaktionskammer Mainz

Die Generierung sekundärer organischer Aerosole wurde in einer abgedunkelten 100 L Reaktionskammer durchgeführt (Abb. 2.1.1.1). Diese Reaktionskammer bestand aus einem zylindrischen Glaskörper der an beiden Seiten mit Teflonscheiben abgedichtet war. Anschlüsse für die Zuleitungen der VOC-Quellen und Gase (Luft, ozonhaltige Luft, Stickstoff) befanden sich hierbei auf der einen Seite der Kammer, alle Anschlüsse von abgehenden Leitungen zu den Messgeräten auf der gegenüber liegenden Seite.



Abb. 2.1.1.1: Verwendete abgedunkelte 100 L Reaktionskammer für die Ozonolyse einzelner VOCs

Alle Versuche wurden kontinuierlich, ohne Strahlungsquellen bei Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Zu Beginn eines jeden Experimentes wurde die Kammer für ca. 30 Minuten mit 4,7 L/min trockener, synthetischer Luft gespült. Aus stickstoffgespülten, thermostatisierten Gasdiffusionsquellen ( $30^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ ) wurden die jeweiligen VOCs in die Kammer geleitet (0,5 L/min). Der gesamte Gasfluss durch die Reaktionskammer betrug

somit 5,2 L/min, wodurch sich eine mittlere Aufenthaltsdauer für Substanzen in der Kammer von ca. 19 Minuten ergibt. Die jeweiligen Reaktionen wurden gestartet, indem die synthetische Luft im O<sub>3</sub>-Generator (Modell 1008-RS; Dasibi Environmental Corp., USA) mit UV bestrahlt und eine Ozon-Konzentration von ca. 1 ppm erzeugt wurde. Die Überwachung der entstandenen Ozon-Konzentration erfolgte mit demselben Gerät. Die Reaktionskammer stand während der Experimente ständig unter einem leichten Überdruck um zu vermeiden, dass Umgebungsluft eindringen konnte. Der Druck wurde über ein Wasserbarometer, welches gleichzeitig als Überdruckventil fungierte, überwacht. Die Zahl der entstandenen Partikel wurde mit Hilfe eines Partikelzählers überwacht (CPC, *condensation particle counter*; Porta Count Plus, TSI Corp., USA). Für eine Abschätzung der Konzentrationen der jeweiligen eingesetzten VOCs, wurde die eingeleitete Menge durch eine Differenzwägung bestimmt. Konzentrationen und Bedingungen zu den Kap. 3.1 diskutierten Versuchen sind in Tab. 2.1.1.1 aufgeführt.

Tab. 2.1.1.1: Konzentrationen der in die Kammer eingeleiteten VOCs zu Kap. 3.1:

Substanz	Konzentration
Cyclohexen	1000 ± 200 ppb
α-Pinen	200 ± 40 ppb
Ameisensäure	1000 ± 200 ppb
Ethanol	700 ± 140 ppb
Ozon	1000 ± 100 ppb
rel. Luftfeuchtigkeit	0,5 – 1%

Alle weiteren Experimente der Kap. 3.3 und Kap. 3.4 erfolgten rein qualitativ ohne Bestimmung der vorliegenden Konzentration. Die chemische Analyse der entstandenen Reaktionsprodukte erfolgte entweder durch direkte Einleitung in die APCI-Quelle des MS (online-APCI-MS), oder offline durch Filterprobenahme und anschließender LC-MS Untersuchung. Ein schematischer Versuchsaufbau ist in Abb. 2.1.1.2 wiedergegeben.

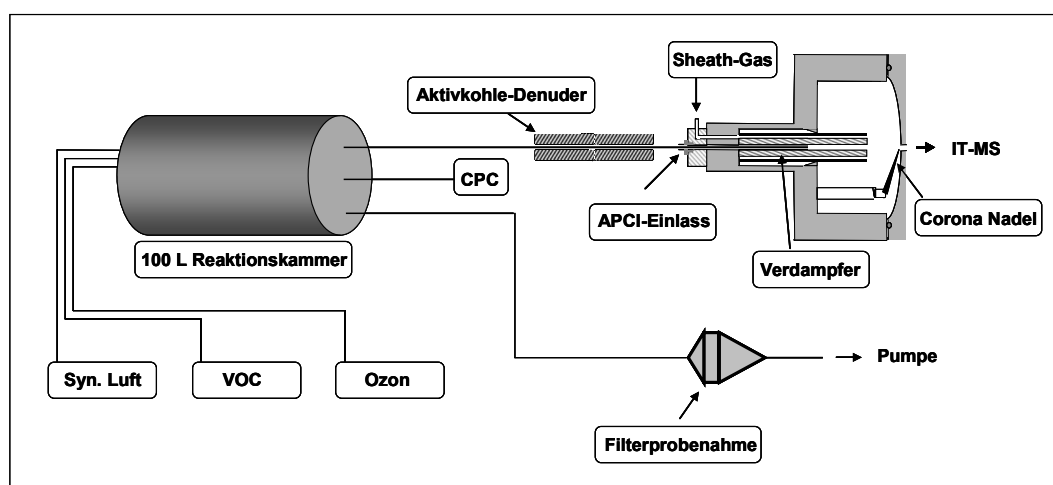


Abb. 2.1.1.2: Schematischer Aufbau zu Messung von SOA durch online-APCI-MS und Filterprobenahme

## 2.1.2 Reaktionen in der Reaktionskammer am Paul Scherrer Institut (PSI; Villigen, CH)

Die Reaktionskammer am Paul Scherrer Institut besteht aus einem 27 m<sup>3</sup> (3x3x3 m) flexiblen Teflon-Sack (FEP, Typ 500A; Foiltec GmbH, Deutschland) (Abb.2.1.2.1). Der Teflonsack ist umgeben von einem 4x5x4 m großen Holzgehäuse, dessen Innenwände zur Maximierung der Lichtintensität mit reflektierender Aluminiumfolie ausgekleidet sind. Die verwendete Aluminiumfolie hat dabei eine Reflektionsrate von über 80% für Wellenlängen über 300 nm. Zwei Kühleinheiten erlauben eine Stabilisierung der Temperatur innerhalb des Holzgehäuses von ±1°C innerhalb der Grenzen von 15 bis 30°C. Zu- und Ableitungen an die Reaktionskammer bestehen aus Edelstahl und Teflon® und sind mit den verwendeten Messgeräten verbunden. Die in die Kammer zugeführte, verwendete Luft wird über einen Luftgenerator (Serie 737-250; AADCO Instruments, Inc., USA) hergestellt und



Abb. 2.1.2.1:  
Reaktionskammer  
am PSI

ebenso wie die benötigten gasförmigen Verbindungen (NO, NO<sub>2</sub>, VOCs) über Mass-flow Controller (Modell 5850S; Brooks Instruments, USA) zugegeben. Eine Generierung von Ozon erfolgt über die UV-Bestrahlung von reiner Luft. Zur Simulation des Sonnenlichtes und Imitation der natürlichen Photochemie werden vier Xenon Lichtbogenlampen (4 kW, Osram) verwendet, welche sich in den Ecken des Holzgehäuses befinden. Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Kammernaufbaus und der angeschlossenen Messgeräte ist auf der Homepage des PSI zu finden (*smog chamber*; <http://lac.web.psi.ch>).

Die Zugabe des α-Pinens in die Reaktionskammer erfolgte über eine Spritzeninjektion der flüssigen Verbindung in einen beheizten Port. Dort wurde das Monoterpen komplett verdampft und anschließend über einen Gasstrom in die Kammer gespült. Die Herstellung von HONO erfolgte über die Reaktion einer Natriumnitrit-Lösung mit Schwefelsäure. Die entstandene salpetrige Säure wurde mit Hilfe eines Stickstoffstroms, der kontinuierlich durch das Reaktionsgemisch geblasen wurde, in die Kammer gespült. Eine Übersicht über die Konzentrationen der einzelnen Komponenten in den Kammerexperimenten der Messkampagne im Jahr 2006 ist in Tab. 2.1.2.1 wiedergegeben. Nachdem sich α-Pinen und NO<sub>x</sub> homogen in der Kammer verteilt hatten, wurde die photochemische Reaktion durch Anschalten der Lampen gestartet. Eine chemische Charakterisierung der Reaktionsprodukte in der Partikelphase erfolgte direkt durch online-APCI-MS und MS/MS-Experimente sowie offline mit Hilfe von LC/ESI-MS Messungen von Filterproben.

Tab. 2.1.2.1: Konzentration der in die Kammer eingeleiteten Verbindungen während der Messkampagne am PSI (Oktober, 2006):

	Experiment 09.10.2006	Experiment 23.10.2006	Experiment 26.10.2006
α-Pinen	160 ppb	160 ppb	20 ppb
NO <sub>x</sub>	80 ppb	80 ppb	5 ppb
SO <sub>2</sub>	400 ppt	/	/



Die Einstellungen der Ionenquelle und des Ionenfallen-Massenspektrometers für die durchgeführten online-Messungen sind in Tab. 2.2.1 zusammengefasst.

### 2.1.3 Experimente in der Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich (FZ Jülich)

Eine vereinfachte schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich ist in Abb. 2.1.3.1 dargestellt. Der Aufbau besteht aus drei Borosilikat Glaskammern (164 L, 1150 L, 1450 L) mit Teflonböden. Jede dieser Kammern ist in einzelnen klimakontrollierten Räumen untergebracht, in denen eine Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C ( $\pm 0,5^\circ\text{C}$ ) eingestellt werden kann.

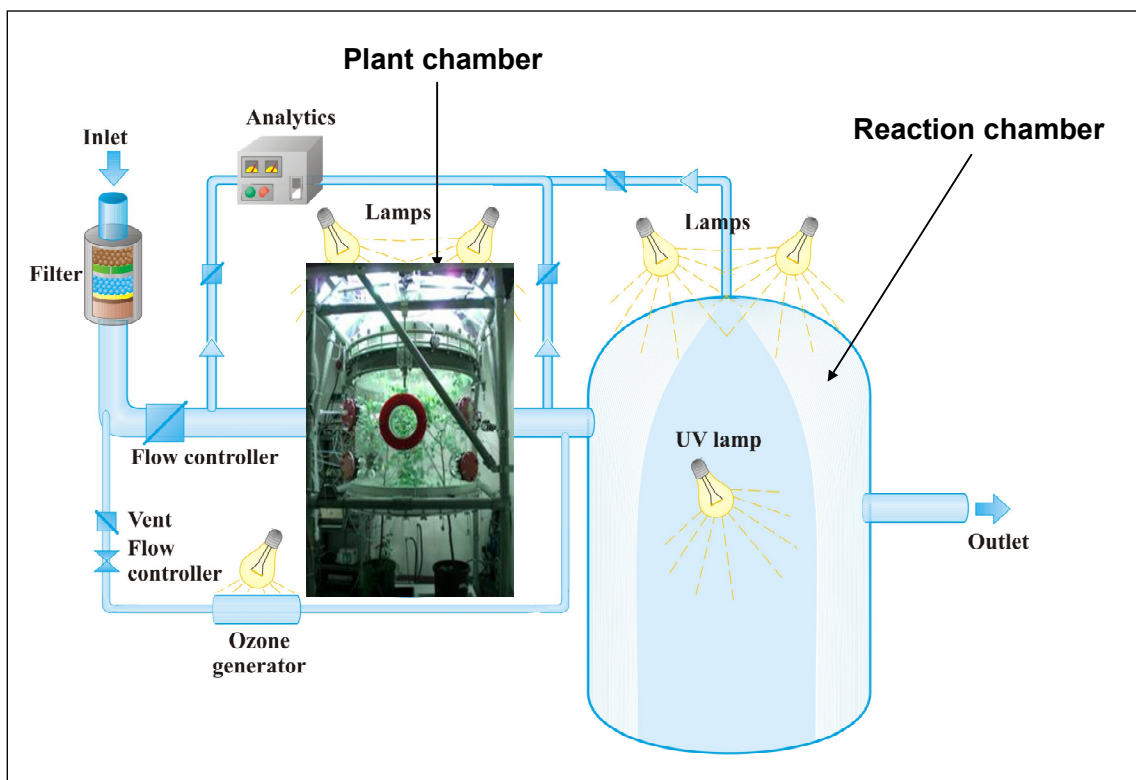


Abb. 2.1.3.1: Schematische Darstellung des Pflanzenkammer Aufbaus am Forschungszentrum Jülich (modifiziert nach Mentel, Wildt et al., 2009)

Für Experimente mit Pflanzen wird, abhängig von der Größe des verwendeten Gewächses, eine der beiden kleineren Kammern als Pflanzenkammer (*plant chamber*) verwendet. Die von den Pflanzen emittierten VOCs werden dann über einen Luftstrom in die größte Kammer, die Reaktionskammer (*reaction chamber*) (1450 L) transportiert und dort chemisch umgesetzt. Diese Umsetzung erfolgt hierbei durch Reaktion mit OH-Radikalen, welche über die Photolyse von Ozon produziert werden. Eine detaillierte Beschreibung des gesamten Aufbaus und der umgebenden Peripherie findet sich bei Mentel et al. 2009 (Mentel, Wildt et al., 2009).

Während der Messkampagne an der Pflanzenkammer im Jahr 2007 (09.05. bis 05.06.07) wurde die Partikelbildung aus den Emissionen verschiedener Pflanzen (Birke, *Betula pendula*; Fichte, *Picea abies*; Eukalyptus, *Eucalyptus*) untersucht. Ziel der Kampagne war es, die entstandenen sekundären organischen Aerosole chemisch durch online-Massenspektrometrie zu untersuchen und Aussagen über die Art der emittierten Vorläufersubstanzen treffen zu können. Um eine höhere Emission an Monoterpenen und Sesquiterpenen zu erreichen bzw. um genügend Produkte in der Partikelphase nachzuweisen, wurden die einzelnen Pflanzen verschiedenen Stresssituationen ausgesetzt. Zu diesem Zweck wurde die Temperatur der Pflanzenkammer von Birke und Fichte zu Beginn eines Experimentes für ca. 30 Minuten erhöht. Der Reaktionsstart (Einschalten der Lichtquelle) erfolgte nachdem sich das System im Gleichgewicht befand, d.h. die Emissionen der Pflanzen wieder auf ein normales Niveau gefallen waren. Um eine stressinduzierte Emission der Eukalyptuspflanze zu erzielen, wurden einige Blätter mechanisch verletzt. Eine Charakterisierung des Aerosols erfolgte ausschließlich durch Messungen mittels online-APCI-MS im negativen Ionenmodus.

## 2.2 Online-Analyse des Aerosols mittels APCI-MS

Für die Untersuchung von Reaktionsprodukten in der Partikelphase aus einer Gasphasen Oxidation von VOCs, ist die Verwendung einer online-Technik von großem Vorteil. Sie ermöglicht das direkte Einleiten der Reaktionsmischung in die APCI-Quelle und dadurch direkte Erkenntnisse über die Bildung einzelner Produkte ohne zeitliche Verzögerung. Mögliche Änderungen im Produktbild während einer laufenden Reaktion können so in ihrem zeitlichen Verlauf beobachtet werden. In Abb. 2.1.1.2 ist der experimentelle Aufbau eines Atmosphärensimulationskammer-Experimentes gekoppelt an das online-APCI-MS schematisch dargestellt. Zur Untersuchung der Partikelphasenprodukte in den einzelnen Experimenten, wurde zwischen der jeweiligen Kammer und der APCI-Quelle ein Aktivkohle-Denuder eingesetzt. Dieser sollte die entstehenden Produkte in der Gasphase zurückhalten, sodass idealerweise nur Produkte in der Partikelphase die APCI-Quelle erreichen. Für den Einsatz in online-Messungen wurde die verwendete APCI-Quelle leicht verändert. Durch einen vergrößerten Einlass und die Entfernung der APCI-Düse (*nozzle*) konnten höhere Durchflüsse und somit höhere Analytkonzentrationen in der Ionenquelle erzielt werden. Für den Nachweis und die Untersuchung der Reaktionsprodukte im SOA wurde ein Ionenfallen-Massenspektrometer (LCQ-IT-MS; Finnigan MAT, USA) verwendet.

Die in dieser Arbeit verwendeten Einstellungen der APCI-Quelle und der Ionenfalle für die Ozonolyse Experimente mit Cyclohexen sowie der Mono- und Sesquiterpene sind in Tab. 2.2.1 zusammengefasst.

Tab. 2.2.1: Einstellungen der APCI-Quelle und der Ionenfalle in den Oxidationsreaktionen der verschiedenen VOCs:

	a) APCI(+)-MS	b) APCI(-)-MS	c) APCI(-)-MS
Verdampfertemperatur	350°C	350°C	350°C
Kapillartemperatur	200°C	100°C	200°C
Kapillarspannung	3,3 V	-4,8 V	-7,8 V

Linsenspannung	-15,8 V	16,4 V	16,4 V
Mantelgasfluss	3,7	3,7	3,7
Quellenstromstärke	3 $\mu$ A	3 $\mu$ A	3 $\mu$ A

Für eine Optimierung der durchgeführten Messungen im negativen Modus der Ionenquelle, wurden verschiedene Einstellungen der APCI und des IT-MS verwendet: Für Untersuchungen des Cyclohexen-SOAs wurde auf das [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Adipinsäure  $m/z$  145 (Tab. 2.2.1 b) und in Monoterpen-Experimenten auf das [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Pinsäure  $m/z$  185 (c) optimiert. Nachweise der in Kap. 3.3 aufgeführten organischen Peroxide wurden im positiven Ionenmodus durchgeführt. Hierfür wurden die Einstellungen auf das [M+H]<sup>+</sup>-Ion von  $\alpha$ -Pinen  $m/z$  137 optimiert (Tab. 2.2.1). Kollisions-induzierte Fragmentierungen ausgewählter Reaktionsprodukte fanden in der Ionenfalle statt und Helium wurde als Kollisionsgas verwendet. Relative Kollisionsenergien dieser Ionenfallen-Fragmentierungen lagen im Bereich zwischen 10 bis 45%. Für die Analyse charakteristischer Fragmentierungen der einzelnen untersuchten  $m/z$ -Verhältnisse wurden zwischen 30 und 150 Spektren gemittelt.

## 2.3 Offline-Aerosolanalytik mittels HPLC/ESI-MS

Zusätzlich zum online-Verfahren wurde zur Untersuchung der Produktzusammensetzung des Aerosols auch ein offline-Verfahren angewendet. Hierbei wird aus der Reaktionskammer eine Filterprobe entnommen (Abb. 2.1.1.2) und nach Extraktion mittels HPLC/ESI-MS<sup>n</sup> untersucht. Die offline-Methode hat gegenüber dem online-Verfahren den Vorteil, dass eventuell entstandene Spurenstoffe auf dem Filter angereichert werden können. Dies macht das offline-Verfahren gerade für Feldmessungen interessant, da die hier auftretenden Konzentrationen der Analyten sehr gering sind. Die Möglichkeit der Artefaktbildung in der APCI-Quelle kann durch die Verwendung einer vorgeschalteten flüssigkeitschromatographischen Trennung der einzelnen Analyten ausgeschlossen werden. Der Einsatz der HPLC ermöglicht weiterhin den Vergleich der Retentionszeiten von gemessenen Signalen mit denen von Standardsubstanzen und damit eine Identifizierung von Reaktionsprodukten. Eventuelle isobare Substanzen, welche im online-Massenspektrum nicht aufgelöst werden, können nach einer Trennung über die HPLC im Chromatogramm klar unterschieden werden.

### 2.3.1 Filterprobenahme

Für die offline-Untersuchungen wurden die Ozonolyseprodukte in der Partikelphase auf PTFE beschichteten Faserfiltern (PALLFLEX, T60A20, Pall Life Science, USA) gesammelt. Dieser Filtertyp besitzt gegenüber den normalen PTFE-Membranfiltern den Vorteil, dass er nur einen geringen Druckabfall während der Probenahme verursacht. Ein weiterer Vorteil gegenüber normalen Quarzfiltern ist, die besonders inerte, hydrophobe Oberfläche des PTFE-Filters. Allerdings besteht bei einer Verwendung der PTFE-Filter im Gegensatz zu den Quarzfiltern nicht die Möglichkeit einer thermischen Vorbehandlung. Zur Kontrolle der Sauberkeit wurden daher

regelmäßig unbenutzte Filter als sogenannte Blindproben extrahiert und untersucht. Für eine Probenahme der Reaktionsprodukte aus einem Kammerexperiment, wurden mit Hilfe einer Pumpe für ca. 6-8 Stunden und einem Fluss von 4,5 L/min die entstandenen Produkte auf einem Filter gesammelt. Die Lagerung der Filterproben bis zu ihrer Extraktion erfolgte unter Kühlung bei 5°C.

### 2.3.2 Extraktion der Filterproben

Für die HPLC-Untersuchungen der Filterproben wurde die Hälfte des Filters mit 2 ml des Extraktionsmittels (Methanol/Wasser 1:10 v/v) versetzt und für 25 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Der Extrakt wurde mit einer Glasspritze aufgenommen und durch einen Spritzenvorsatzfilter (Satorius Minisart SRP 4, PTFE-membrane 0,45 µm) filtriert. Im Anschluss daran wurde diese Prozedur wiederholt und die erhaltenen Extrakte vereinigt. Abschließend wurden die vereinigten Extrakte bei 70°C im Stickstoffstrom auf ca. 0,2 ml eingengt und direkt für die flüssigkeitschromatographische Untersuchung eingesetzt.

### 2.3.3 HPLC/ESI-MS Messungen der Filterproben

Die Messung des Extraktes wurde mit einem HCT-Plus Ionenfallen-Massenspektrometer mit Elektrospray-Ionenquelle (Bruker Daltonics GmbH, Deutschland) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Agilent HPLC-Anlage (Agilent 1100 Series (Autosampler, Gradienten Pumpe, Degasser); Agilent Technologies GmbH, Deutschland) ausgerüstet. Für die Trennungen wurden zwei Säulentypen verwendet: Die Trennsäule der Firma Varian hatte eine Länge von 150 mm und einen Innendurchmesser von 2 mm. Die stationäre Phase bestand aus einer C<sub>8</sub>-Umkehrphase und hatte einen Partikeldurchmesser von 3 µm (Varian Pursuit XRs 3). Die zweite Trennsäule bestand aus einer C<sub>18</sub>-Umkehrphase, mit einer Länge von 125x2mm und einem Partikeldurchmesser von 3µm (Grom-Sil 120 ODS-4). Der Fluss der mobilen Phase betrug 200 µl/min. Eluent A bestand aus 98% Reinstwasser (Milli-Q Wasser System, Millipore, USA), 2% Acetonitril und 200 µl Ameisensäure. Eluent B bestand aus 98% Acetonitril und 2% Reinstwasser. Abbildung 2.3.3.1 zeigt den für die HPLC-Trennung verwendeten längeren Gradienten:

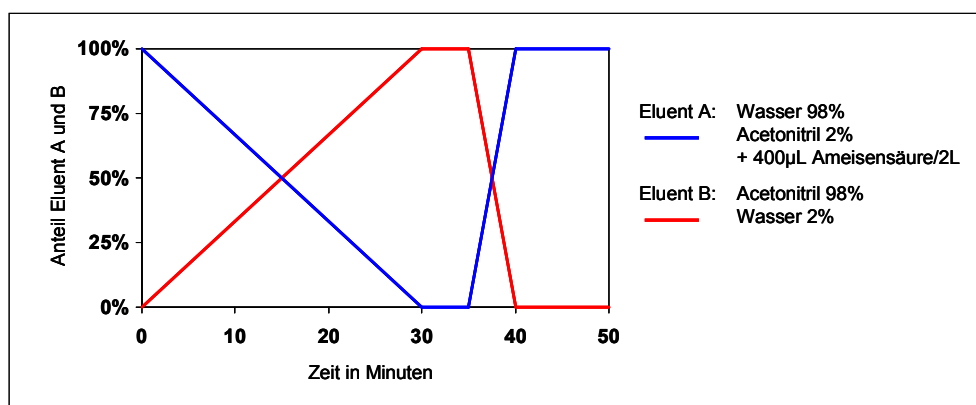


Abb. 2.3.3.1: Verlauf des Eluent-Gradienten während der HPLC-Trennung der Ozonolyseprodukte

Zu Beginn der Trennung startete ein linearer Gradient von 1% bis 100% Eluent B in 30 Minuten. Hiernach folgte ein isokratischer Abschnitt bei 100% Eluent B von 5 Minuten, ehe wiederum ein linearer Gradient von 100% auf 1% Eluent B in 5 Minuten folgte. Zur Equilibrierung der Säule wurden weitere 20 Minuten auf 1% Eluent B gespült. Das Probeninjektionsvolumen betrug 10 µl. Für die Messungen von Proben aus den in Kap. 2.5.2 (Abb. 3.2.4.7 und 5.1.2.6) beschriebenen Reaktionen mit Kupfer-(I)-chlorid wurde ein zweiter, kürzerer Gradient verwendet. Zu Beginn der Trennung startete ein linearer Gradient von 1% bis 100% Eluent B in 20 Minuten. Im Anschluss folgte für 5 Minuten ein isokratischer Abschnitt mit 100% B, ehe wiederum ein linearer Gradient von 100% auf 1% Eluent B in 5 Minuten erfolgte. Zur Equilibrierung der Säule wurde weitere 10 Minuten mit 1% Eluent B gespült.

Da es sich bei den untersuchten Reaktionsprodukten weitestgehend um Substanzen mit Carboxylfunktion(en) handelt, wurden alle Messungen im negativen Ionenmodus der Elektrospray Ionenquelle durchgeführt. Hierfür wurden die Einstellungen der ESI-Quelle auf das deprotonierte [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Adipinsäure (*m/z* 145) optimiert. Die Einstellungen sind in Tab. 2.3.3.1 zusammengefasst.

Tab. 2.3.3.1: Einstellungen der ESI-Quelle:

Verdampferdruck	2200 mbar
Trockengasfluss	10 L/min
Trockengastemperatur	365°C
Spray-Spannung	4500 V

## 2.4 Verwendete Chemikalien

Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien zeigt Tab. 2.4.1:

Tab. 2.4.1: Verwendete Chemikalien:

Name	Reinheitsgrad	Hersteller	Best.-Nr.
β-Pinen	99%	Aldrich	402753
α-Pinen	≥ 99%	Fluka	80606
α-Cedren	≥ 99%	Fluka	22133
α-Copaen	≥ 90%	Fluka	27814
Cyclohexen	≥ 99%	Aldrich	240990
Sabinen	≥ 98,5%	Carl Roth	7188.1
Δ-3-Caren	-	-	-
Pinsäure	-	-	-
Norpinsäure	-	-	-
Methanol	Rotisolv	Carl Roth	P717.1
Camphersäure	99%	Aldrich	124-83-4
Acetonitril	gradient grade	Acros	325730025
Schwefelsäure	95-97%	Fluka	84720
Adipinsäure	99,5%	Fluka	9582
δ-Valerolacton	99%	Acros Organics	162710500
ε-Caprolacton	99%	Acros Organics	173442500
γ-Butyrolacton	≥ 99%	Acros Organics	108130250

Glutarsäure	99%	Acros Organics	119960250
Bernsteinsäure	≥ 99%	Acros Organics	219550250
Aceton	99,8%	Acros Organic	268310010
β-Caryophyllen			
cis-Pinonsäure	98%	Aldrich	110108
Ameisensäure	≥ 98%	Aldrich	33015
Cyclohexenoxid	98%	Aldrich	C102504
α-Pinenoxid	97%	Aldrich	218308
Kupfer-(I)-chlorid	p.a.	Merck	102739
1-Pentanol	≥ 99%	Aldrich	398268
Myrthenol	95%	Aldrich	188417
Kaliumpermanganat	97%	Aldrich	207985
Acetanhydrid	99+%	Acros	149490010
Synth. Luft		Westfalen	
Stickstoff 5.0		Westfalen	
Helium 4.6		Westfalen	

## 2.5 Synthesen der Referenzverbindungen

### 2.5.1 Synthesen von Estern

Für eine Identifizierung einiger höhermolekularer Verbindungen im SOA des Cyclohexens und dem des Mischexperimentes mit Cyclohexen und α-Pinen, wurden verschiedene Standardverbindungen synthetisiert. Als Vorlage galten hier die in der Literatur vorgeschlagenen, aber noch nicht bestätigten Esterstrukturen aus der Reaktion von Cyclohexen mit Ozon (Hamilton, Lewis et al., 2006). Hierfür wurde eine Lösung von 0,01 mol der Dicarbonsäure mit 0,01 mol des Lactons bzw. des Oxids in ca. 30 ml wasserfreiem Aceton, in Gegenwart von zwei Tropfen konz. Schwefelsäure für ca. zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Ohne eine weitere Aufreinigung bzw. Abtrennung des entstandenen Esters, wurde das Reaktionsgemisch um den Faktor 1:1000 mit einer Mischung aus Methanol/Wasser (1:10 v/v) verdünnt und mittels HPLC/ESI-MS<sup>n</sup> charakterisiert. Eine Übersicht über alle dargestellten Esterverbindungen und der verwendeten Edukte ist in Tab. 3.1.3.1 gezeigt.

### 2.5.2 Reduktion von organischen Peroxiden mit Kupfer-(I)-chlorid

Für einen Nachweis einzelner organischer Peroxide unter den höhermolekularen Verbindungen wurde eine in der Literatur beschriebene Methode zur Entfernung von Peroxiden angewandt (Houben and Weyl, 1959). Hierfür wurden jeweils die Hälften der Lösungen einer α-Pinen-SOA Probe und eines abgetrennten Standards eines potentiellen α-Pinen-Peroxides (*m/z* 357) mit einer Spatelspitze Kupfer-(I)-chlorid versetzt. Im Anschluss daran wurden sowohl die Lösungen ohne Kupfer-(I)-Zusatz, als auch beide Mischungen mit Kupfer-(I) für eine Stunde auf ca. 70°C erhitzt. Eine Charakterisierung erfolgte abschließend mittels HPLC/ESI(-)-MS.

### 2.5.3 Synthese von Hydroxypinonsäure

Für die Darstellung von Hydroxypinonsäure (Abb. 2.5.3.1) wurde die Synthesevorschrift nach Fache et al. 2002 modifiziert (Fache, Piva et al., 2002). In der ersten Stufe wurde die Hydroxygruppe der Ausgangsverbindung Myrthenol (a) mit Acetanhydrid verestert. Hierfür wurden ca. 0,1 mol des Alkohols mit ca. 0,15 mol Acetanhydrid in Gegenwart weniger Tropfen Schwefelsäure für 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch in ca. 100 g Eiswasser gegeben und die organische Phase mittels Methylendichlorid extrahiert (Becker, Berger et al., 1999). In der folgenden Stufe wurde die Doppelbindung des geschützten Myrthenols (b) mit Hilfe von Kaliumpermanganat oxidiert. Hierfür wurde die komplette Menge an gewonnenem Produkt der ersten Stufe in 100 ml Ethanol gelöst, unter Rühren eine Lösung aus 0,1 mol Kaliumpermanganat und 10 g Magnesiumsulfat in 200 ml Wasser zugegeben, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches bei 5 bis 10°C gehalten wurde. Nach weiterem zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der entstandene Braunstein abgetrennt und das Filtrat bei schwachem Vakuum eingeeengt. Der entstandene Rückstand wurde mit Kochsalz gesättigt und mit Methylendichlorid extrahiert. Nach dem Entfernen des Methylendichlorids, wurde ohne weitere Aufreinigung eine Lösung von 1 mg/ml (in Acetonitril) des Rohprodukts (c) um den Faktor 1:100 in Wasser verdünnt und mittels HPLC/ESI-MS<sup>n</sup> charakterisiert (Anhang, Abb.5.1.2.10). Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte durch eine basische Hydrolyse des Esters. Eine 0,001 molare Lösung des Esters in einer Mischung aus Wasser/Ethanol (1:2) wurde in Gegenwart eines Überschusses von Kaliumhydroxid für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Im Anschluss wurde unter Kühlung konz. Salzsäure bis zum pH-Wert von 1 zugegeben und das Rohprodukt mit Methylendichlorid extrahiert. Nach dem Entfernen des Methylendichlorids, wurde ebenfalls ohne weitere Aufreinigung eine Lösung von 1 mg/ml (in Acetonitril) des Rohprodukts (d) um den Faktor 1:100 in Wasser verdünnt und mittels HPLC/ESI-MS<sup>n</sup> charakterisiert (Anhang, Abb. 5.1.2.11). Die einzelnen Reaktionsschritte und Strukturen der Produkte sind in Abb. 2.5.3.1 zusammengefasst:

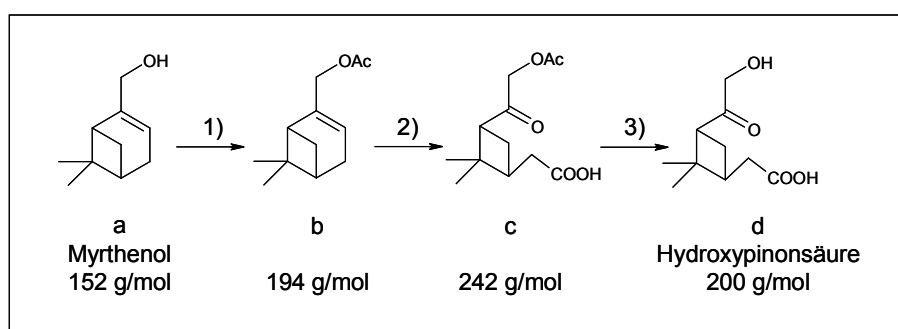


Abb. 2.5.3.1: Zusammenfassung der einzelnen Reaktionsstufen aus der Synthese von Hydroxypinonsäure

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Nachweise von höhermolekularen Verbindungen im SOA

Die nachfolgenden Ozonolyse-Experimente wurden mit Cyclohexen als Vorläufersubstanz des sekundären organischen Aerosols durchgeführt. Cyclohexen ist ein Alken welches aus anthropogenen Quellen in die Troposphäre abgegeben wird, spielt aber bei der Bildung von SOA in der Atmosphäre eher eine untergeordnete Rolle. Cyclohexen ist jedoch eine interessante Modellschubstanz für eine Untersuchung der SOA-Bildung aus  $\alpha$ -Pinen, da es das einfachste cyclische Alken ist und in seiner Ozonolyse dem Monoterpen analoge, aber strukturell einfachere Produkte bildet. Es ist daher naheliegend bei der Untersuchung von höhermolekularen SOA-Verbindungen des  $\alpha$ -Pinsens zunächst mit dem einfacheren Cyclohexen zu beginnen. Das Cyclohexen-SOA wurde, wie in Kap. 2.1.1 beschrieben, erzeugt und mittels online-APCI-MS<sup>n</sup>- und HPLC-MS<sup>n</sup>-Messungen untersucht.

#### 3.1.1 Online-Untersuchung des Cyclohexen-SOAs

Zur massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionsprodukte des Cyclohexens mit Ozon, welche vorwiegend Carboxyl-Funktionen besitzen, wurden online-APCI-Massenspektren im negativen Ionenmodus aufgenommen. In Abb. 3.1.1.1a ist das online-Massenspektrum aller deprotonierten Reaktionsprodukte des Cyclohexens zu sehen. In ihm sind deutlich zwei klar voneinander abgegrenzte Massenbereiche zu erkennen.

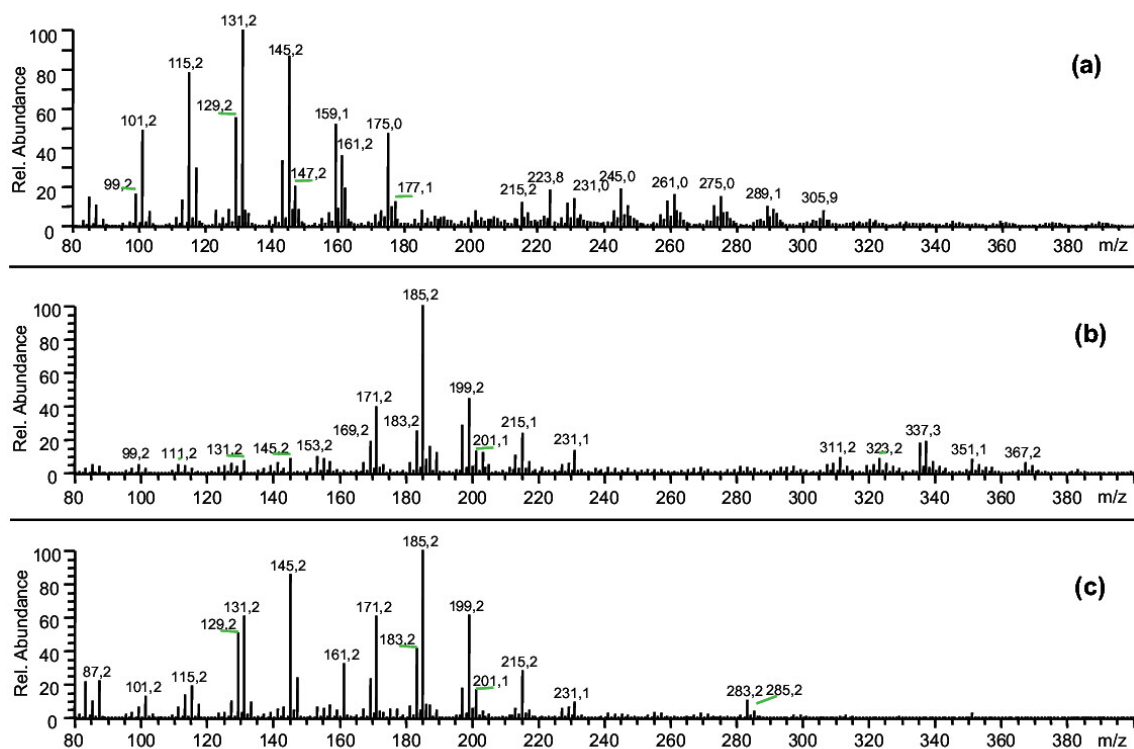


Abb. 3.1.1.1: Online-APCI(-)-Massenspektren der Ozonolyseprodukte von Cyclohexen (a),  $\alpha$ -Pinen (b) und dem Cyclohexen/ $\alpha$ -Pinen Kreuzexperiment



Im Bereich von  $m/z$  80 bis  $m/z$  200 befinden sich die niedermolekularen Reaktionsprodukte wie z.B. Adipinsäure  $m/z$  145 oder auch Glutarsäure  $m/z$  131. Bei diesen Oxidationsprodukten handelt es sich vorwiegend um Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren, welche zum Teil in früheren Arbeiten identifiziert wurden und in der Literatur beschrieben sind (Gao, Keyword et al., 2004; Hamilton, Lewis et al., 2006). Des Weiteren ist im Bereich von  $m/z$  200 bis  $m/z$  310 deutlich die Bildung von höhermolekularen Reaktionsprodukten („Dimeren“) zu beobachten. Die Bildungsmechanismen und Strukturen dieser Reaktionsprodukte sind bisher unbekannt, es existieren in der Literatur jedoch vielfältige Strukturvorschläge die sich teilweise auf die Interpretation von Tandem-MS-Spektren beziehen (Hamilton et al., 2006). Hier ist besonders auffällig, dass neben der hohen Anzahl an Fragmenten häufig die  $m/z$  Verhältnisse 131 und 145 gebildet werden. Einzige Ausnahme ist hier Verbindung  $m/z$  217 (Abb. 3.1.1.2). Die Ergebnisse der online-MS/MS Untersuchungen der nieder- und höhermolekularen Verbindungen sind in Tab. 5.1.1.1 (Anhang) zusammengefasst.

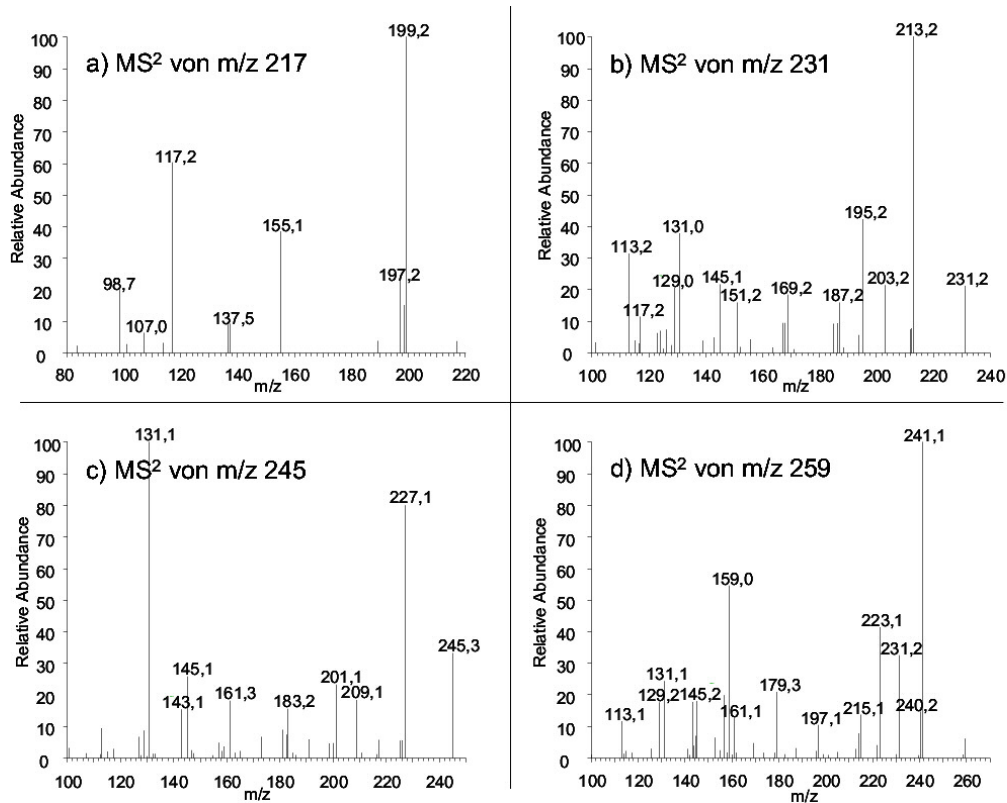


Abb. 3.1.1.2: Online-APCI(-)-MS<sup>2</sup> Spektren ausgewählter höhermolekularer Cyclohexen-Ozonolyseprodukte

Aufgrund des häufigen Auftretens der Produktionen mit  $m/z$  131 und  $m/z$  145 liegt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um höhermolekulare Verbindungen handelt, welche die Strukturelemente Glutarsäure und Adipinsäure beinhalten. Die große Anzahl an Produktionen in den MS/MS-Spektren der online-Untersuchungen lässt darauf schließen, dass sich unter den einzelnen  $m/z$ -Verhältnissen mehrere isobare Substanzen befinden. Um eine genauere Aussage über die Zusammensetzung einzelner Verbindungen treffen zu können, müssen diese abschließend mittels LC-MS charakterisiert werden

### 3.1.2 Offline-Untersuchung des Cyclohexen-SOAs

Ergänzend zu den online-Untersuchungen wurden zusätzlich die Reaktionsprodukte in der Partikelphase auf Filterproben gesammelt (Kap. 2.3) und nach Aufarbeitung der erhaltenen Extrakte mittels HPLC-ESI-IT/MS<sup>n</sup> im negativen Ionenmodus untersucht. Der Vorteil dieser Methode ist die Auftrennung möglicher isobarer Verbindungen aufgrund ihrer unterschiedlichen Polaritäten. Abbildung 3.1.2.1 zeigt das Basepeak-Chromatogramm des Cyclohexen/Ozon Experiments. Hervorgehoben sind hierbei die Signale der wichtigsten Dicarbonsäuren (Glutarsäure  $m/z$  131, Adipinsäure  $m/z$  145) und einiger ausgewählter Dimere ( $m/z$  217,  $m/z$  231,  $m/z$  245).

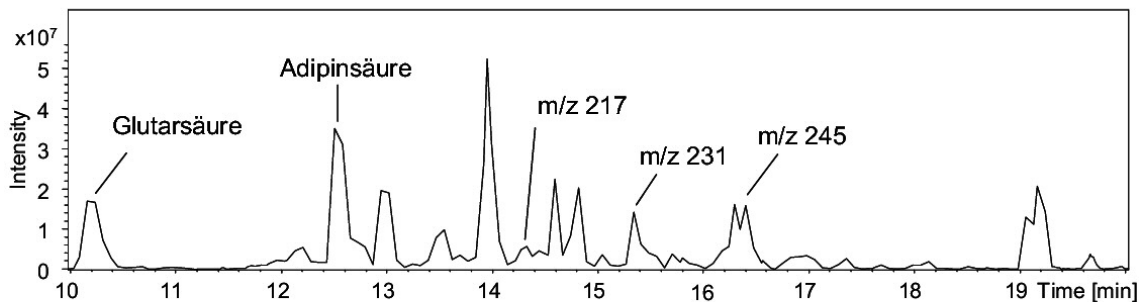


Abb. 3.1.2.1: HPLC-ESI(-)MS; Basepeak-Chromatogramm im Bereich von 10 bis 20 min der Cyclohexen/Ozon-Filterprobe

Die Abbildungen 3.1.2.2a und b zeigen die separierten Massenspur-Chromatogramme der Dimeren  $m/z$  217,  $m/z$  231,  $m/z$  245 und  $m/z$  259. Neben den jeweiligen Hauptprodukten sind in den Massenspuren eine Reihe weiterer Substanzen mit unterschiedlichen Retentionsverhalten zu finden.

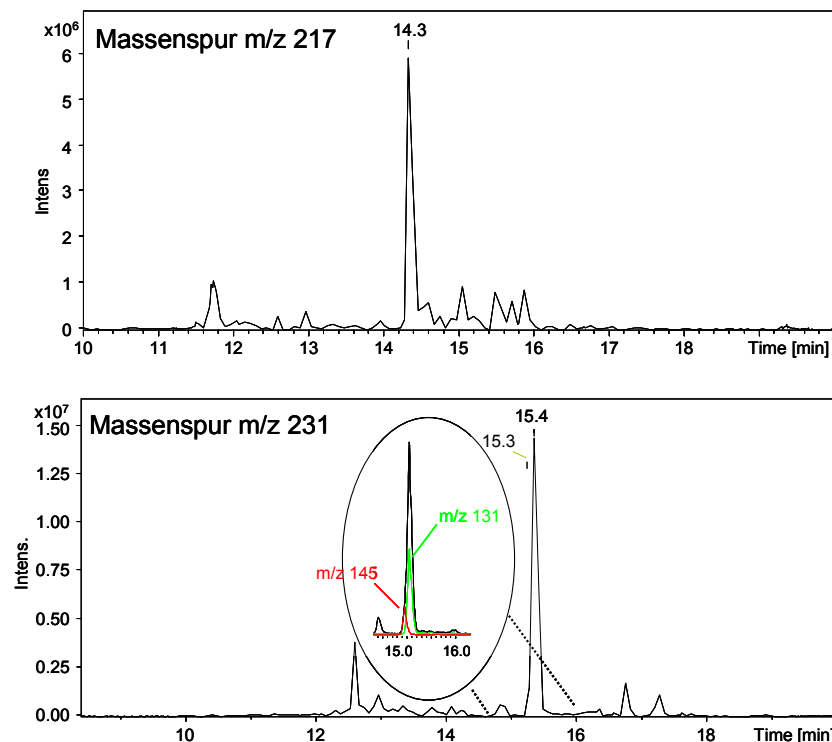


Abb. 3.1.2.2a: HPLC-ESI(-)Massenspur-Chromatogramme der Cyclohexen-Dimere  $m/z$  217 (oben) und  $m/z$  231 (unten)

Hierdurch wird die im vorhergehenden Abschnitt geäußerte Vermutung über das Vorliegen verschiedener isobaren Verbindungen unter einem  $m/z$ -Verhältnis bestätigt.

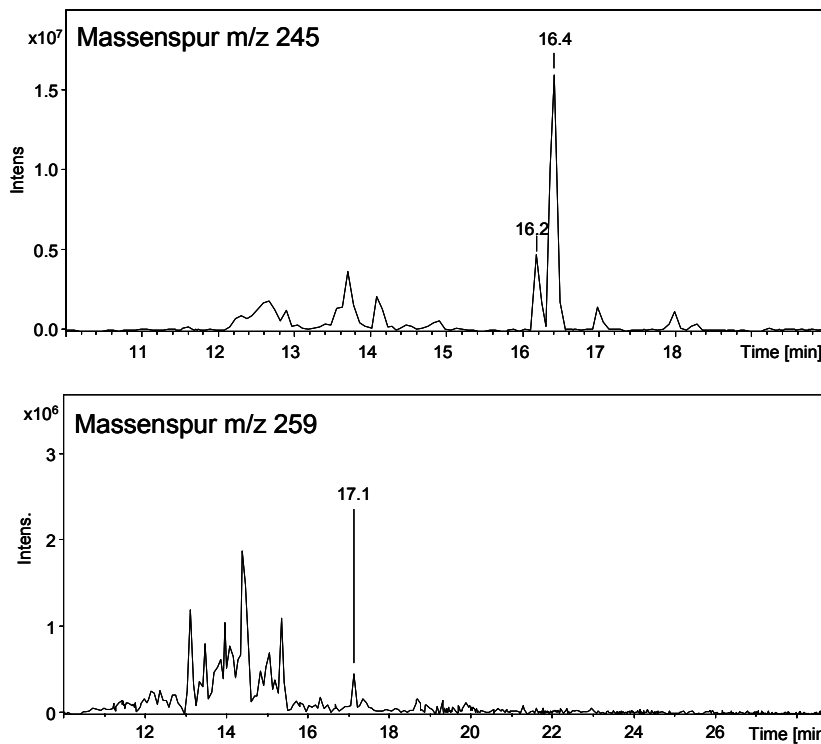


Abb. 3.1.2.2b: HPLC-ESI(-)-Massenspur-Chromatogramme der Cyclohexen-Dimere  $m/z$  245 (oben) und  $m/z$  259 (unten)

Zusätzlich zu den Massenspur-Chromatogrammen der einzelnen Verbindungen wurden von ausgewählten Signalen  $MS^2$ - und  $MS^3$ -Spektren aufgenommen. Eine Übersicht der gemessenen  $MS^n$ -Spektren der einzelnen Verbindungen in den Massenspuren ist in Abb. 3.1.2.3 zu finden. Mit Hilfe der somit erhaltenen  $MS^2$ -Massenspuren konnte beispielsweise das scheinbar einzelne Signal nach 15.4 min im Massenspur-Chromatogramm  $m/z$  231 in zwei dicht beieinander liegende Einzelsignale ( $m/z$  131 und  $m/z$  145) aufgelöst werden (Abb. 3.1.2.2a). In diesem Fall liegen zwei isobare Verbindungen vor, wobei eine in ihrem MS/MS das  $[M-H]^-$ -Ion der Adipinsäure ( $m/z$  145) und das andere das  $[M-H]^-$ -Ion der Glutarsäure ( $m/z$  131) bildet.

Ein Vergleich der durch die beiden Methoden erhaltenen MS/MS-Spektren der Dimere (online/offline) zeigt übereinstimmend die Bildung der Produktionen der vermeintlichen Monomeren bei  $m/z$  145 und  $m/z$  131. Einzige Ausnahme bildet hier das Produkt mit  $m/z$  217: Während im offline-MS/MS-Spektrum des Hauptsignals (14.3 min) ausschließlich die Produktionen  $m/z$  131 und  $m/z$  103 gebildet werden, so fehlt das dominante Signal bei  $m/z$  131 im online-Spektrum völlig (Abb. 3.1.1.2a). Diese Tatsache weist darauf hin, dass es sich bei der Substanz mit  $m/z$  217, die im Filterextrakt gefunden wurde um ein chemisches Artefakt handelt, welches im Laufe der Probenahme bzw. Aufarbeitung entstanden ist. Um weitergehend zu klären, dass es sich bei den Fragmenten  $m/z$  131 und  $m/z$  145 um Glutarsäure (132 g/mol) und Adipinsäure (146 g/mol) handelt, wurden von den entsprechenden Referenzsubstanzen  $MS^2$ -Spektren aufgenommen (Abb. 3.1.2.4).

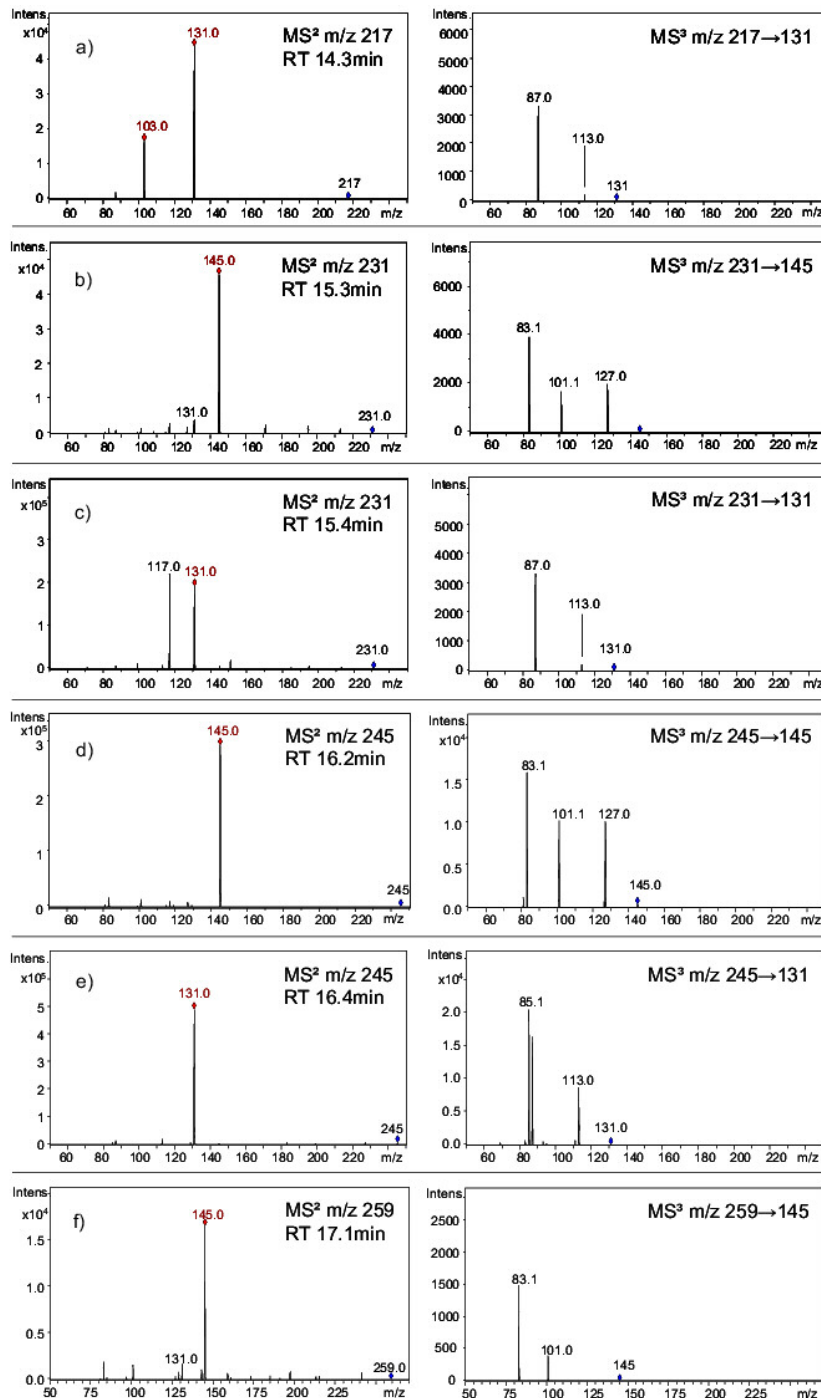


Abb. 3.1.2.3: HPLC-ESI(-)-MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren ausgewählter Cyclohexen-Dimere

Ein Vergleich dieser Spektren mit den offline-MS<sup>3</sup>-Spektren der untersuchten Dimeren Verbindungen (Abb. 3.1.2.3) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Es kann mit relativ hoher Sicherheit davon ausgehen werden, dass es sich auch hierbei um die beiden Verbindungen handelt. Das für Carbonsäuren typische Fragmentierungsverhalten in MS/MS-Untersuchungen (Grossert, Fancy et al., 2005) ist in beiden Fällen zu beobachten. Neben der Abspaltung eines Moleküls Wasser (18 g/mol), Kohlendioxid (44 g/mol) ist auch eine kombinierte Abspaltung beider Moleküle zu sehen (62 g/mol).

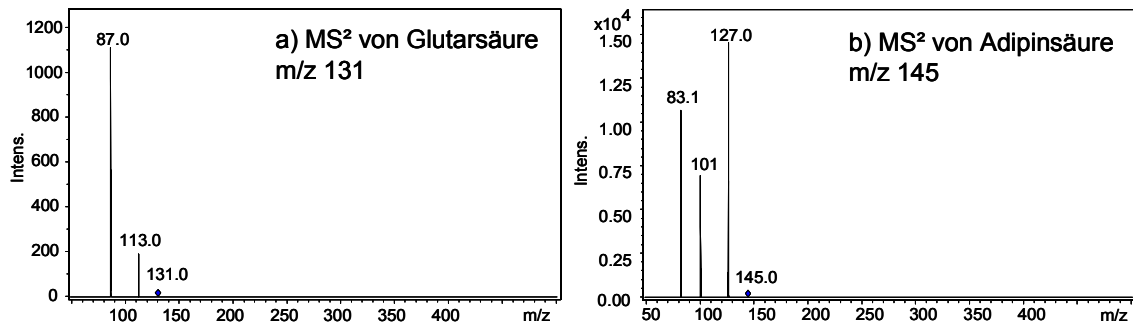


Abb. 3.1.2.4: HPLC-ESI(-)-MS<sup>2</sup>-Spektren der Standards Glutarsäure (a) und Adipinsäure (b)

Mit Hilfe des beobachteten Fragmentierungsverhaltens der höhermolekularen Verbindungen in den MS<sup>2</sup>-Spektren, können Informationen über die vorliegenden Strukturen dieser Substanzen gewonnen werden. Durch die Bildung von Produktionen möglicher monomerer Komponenten oder auch eine Abspaltung eines neutralen Moleküls, können nun Rückschlüsse auf die molekulare Zusammensetzung der untersuchten Dimere gemacht werden. Ein genauer Blick auf die gezeigten MS<sup>2</sup>-Spektren zeigt dabei deutliche Unterschiede bei den einzelnen Verbindungen. In den Spektren der Abb. 3.1.2.3 finden sich zwei Fälle in denen nur ein Produktion sichtbar ist. Im Signal der Massenspur  $m/z$  245 mit einer Retentionszeit von 16.2 min wird nur ein Produktion mit  $m/z$  145 gebildet und bei dem Signal  $m/z$  245 (16.4 min) ist nur das Produktion  $m/z$  131 zu sehen (Abb. 3.1.2.3d & e). Durch das MS<sup>3</sup>-Spektrum des Produktions  $m/z$  131 wird eine weitere Besonderheit dieses Fragments deutlich. Neben den charakteristischen Fragmenten der Glutarsäure (Vergleich Abb. 3.1.2.4) wird zusätzlich ein Ion mit  $m/z$  85.1 gebildet. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein Fragment von einer zur Glutarsäure isobaren Substanz. Im Gegensatz zu diesen beiden Fällen, bei denen im MS<sup>2</sup>-Spektrum nur ein Produktion sichtbar ist, ist in den MS/MS-Spektren der anderen Dimere die Bildung eines weiteren charakteristischen Fragmentes zu sehen.

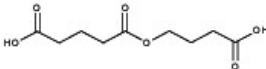
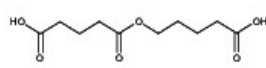
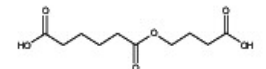
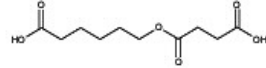
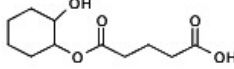
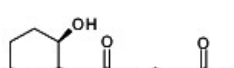

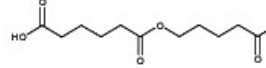
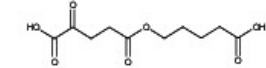
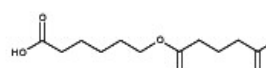
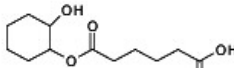
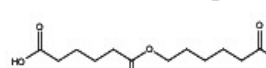
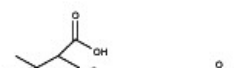
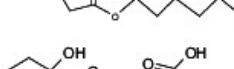
Ältere Untersuchungen zur „Identifizierung“ dieser höhermolekularen Verbindungen im Cyclohexen-SOA bzw.  $\alpha$ -Pinen-SOA schlagen verschiedene mögliche Strukturen wie z.B. Anhydride, Hemiacetale oder auch Peroxyhemiacetale vor. Bisher konnte jedoch kein eindeutiger Nachweis für einen dieser Vorschläge erbracht werden. In neueren Untersuchungen durch Hamilton und Mitarbeitern wurde eine Bildung von Estern oder Carbonsäureanhydriden als potentielle höhermolekulare Verbindungen vorgeschlagen. Belegt wurden diese Vermutungen über eine massenspektrometrische Charakterisierung der einzelnen SOA-Verbindungen über MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Experimente (Hamilton et al., 2006). Die Strukturen dieser Esterverbindungen leiten sich von den beiden Hauptprodukten der Cyclohexen-Ozonolyse, den Dicarbonsäuren Glutarsäure und Adipinsäure ab. MS/MS-Untersuchungen belegen eine Spaltung der Esterbindung und die Bildung des deprotonierten Säureanions. Diese Fragmentierung wäre somit eine Erklärung für die beobachteten, zuvor gezeigten MS<sup>2</sup>-Spektren der online- sowie den

offline-Untersuchungen (Abb. 3.1.1.2 und 3.1.2.3). Um nun die Bildung von Estern im Cyclohexen-SOA nachzuweisen, wurden einige der vorgeschlagenen Verbindungen soweit möglich wie in Kap. 2.5.1 beschrieben synthetisiert und als Referenzsubstanzen eingesetzt. Über einen Vergleich ihrer Retentionszeiten sowie ihrer MS- und MS<sup>n</sup>-Spektren konnte dann eine eindeutige Identifizierung der Dimeren im Cyclohexen SOA erfolgen.

### 3.1.3 Charakterisierung der Referenzverbindungen und Nachweis im SOA

Die folgende Tabelle (Tab. 3.1.3.1) zeigt eine Übersicht aller dargestellten Esterverbindungen. Aufgeführt sind die zur Synthese verwendeten Edukte (Monomere), Struktur und Name des Produktes, die gemessenen Retentionszeiten der Produkte und der Hinweis ob die Substanz im Cyclohexen/Ozon-Filterextrakt gefunden wurde. Durch den Vergleich der Retentionszeiten dieser synthetisierten Referenzsubstanzen mit denen der Dimere aus der Cyclohexen/Ozon-Reaktion, konnte damit die Struktur und Funktionalität einiger dieser Dimere aufgedeckt werden. Alles in allem konnten hierdurch insgesamt neun Dimere erfolgreich als Ester identifiziert werden (Müller, Reinnig et al., 2008). Eine Bildung der beiden Ester Butansäure-mono-(5-carboxypentyl)ester und 2-Oxoglutarsäure-mono-(4-carboxybutyl)ester während der Cyclohexen/Ozon-Reaktion wäre theoretisch möglich, jedoch konnte der Nachweis in den Filterproben einer Cyclohexen/Ozon-Reaktion nicht erbracht werden.

Tab. 3.1.3.1: Übersicht über alle hergestellten Esterverbindungen:

Edukte	Produktname	Molekulargewicht [g/mol]	Summenformel	Struktur	Retentionszeit [min]	Nachweis auf Filterprobe
Glutarsäure $\gamma$ -Butyrolacton	Pentandicarbonsäure mono-(3-carboxypropyl)ester	218	$C_9H_{14}O_6$		14.2	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Glutarsäure $\delta$ -Valerolacton	Pentandicarbonsäure mono-(4-carboxybutyl)ester	232	$C_{10}H_{18}O_6$		15.4	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Adipinsäure $\gamma$ -Butyrolacton	Hexandicarbonsäure mono-(3-carboxypropyl)ester	232	$C_{10}H_{18}O_6$		15.3	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Bernsteinsäure $\varepsilon$ -Caprolacton	Butandicarbonsäure mono-(5-carboxypentyl)ester	232	$C_{10}H_{18}O_6$		/	✗
Glutarsäure Cyclohexenoxid	Pentandicarbonsäure mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester	230	$C_{11}H_{18}O_5$		16.0	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Glutarsäure-anhydrid cis-1,2-Cyclohexandiol	Pentandicarbonsäure mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester	230	$C_{11}H_{18}O_5$		15.9	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Glutarsäure-anhydrid trans-1,2-Cyclohexandiol	Pentandicarbonsäure mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester	230	$C_{11}H_{18}O_5$		16.0	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Adipinsäure $\delta$ -Valerolacton	Hexandicarbonsäure mono-(4-carboxybutyl)ester	246	$C_{11}H_{18}O_6$		16.2	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
2-Oxoglutarsäure $\delta$ -Valerolacton	2-Oxopentandicarbonsäure mono-(4-carboxybutyl)ester	246	$C_{10}H_{14}O_7$		/	✗
Glutarsäure $\varepsilon$ -Caprolacton	Pentandicarbonsäure mono-(5-carboxypentyl)ester	246	$C_{11}H_{18}O_6$		16.4	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Adipinsäure Cyclohexenoxid	Hexandicarbonsäure mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester	244	$C_{12}H_{20}O_5$		16.9	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Adipinsäure $\varepsilon$ -Caprolacton	Hexandicarbonsäure mono-(5-carboxypentyl)ester	260	$C_{12}H_{20}O_6$		17.1	✓ Cyclohexen/O <sub>3</sub>
Pinsäure $\delta$ -Valerolacton	Pinsäure mono-(4-carboxybutyl)ester	286	$C_{14}H_{22}O_6$		17.8	✓ Kreuz-Experiment
Pinsäure Cyclohexenoxid	Pinsäure mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester	284	$C_{15}H_{24}O_5$		18.8	✓ Kreuz-Experiment

Wie bereits im Fall des Filterextraktes wurden zusätzlich zur chromatographischen Charakterisierung alle synthetisierten Referenzsubstanzen massenspektrometrisch charakterisiert. In Abb. 3.1.3.1a bis f sind, analog zu den in Abb. 3.1.2.3 gezeigten Signalen der Filterprobe, die MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren der einzelnen Verbindungen dargestellt. Obwohl alle Ester von ihren Funktionalitäten gleich aufgebaut sind, zeigen sie in ihren MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren teilweise ein unterschiedliches Fragmentierungsverhalten. In den MS<sup>2</sup>-Spektren der Ester *m/z* 217 (a), *m/z* 231 (c), *m/z* 245 (d) und *m/z* 259 (f) wird jeweils neben dem [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Dicarbonsäure auch das [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Hydroxycarbonsäure (hydrolysiertes Lacton) gebildet. Die zusätzlich aufgezeichneten MS<sup>3</sup>-Spektren der einzelnen deprotonierten Dicarbonsäuren zeigen weitere Abspaltungen von Wasser, Kohlendioxid und zum Teil eine kombinierte Abspaltung beider neutralen Moleküle. Diese Fragmentierung ist charakteristisch für die Bildung der entsprechenden Dicarbonsäure durch die MS/MS-Fragmentierung und somit ein eindeutiger Hinweis auf die Spaltung der Esterbindung. Einziger Unterschied bei den eben genannten Verbindungen ist das verstärkte Auftreten von kleineren Fragmenten im MS/MS-Spektrum der Ester *m/z* 245 (d) und *m/z* 259 (f), welche durch das jeweilige MS<sup>3</sup>-Spektrum eindeutig der Dicarbonsäure zugeordnet werden können. Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den an dieser Stelle nicht gezeigten Verbindungen *m/z* 243 und *m/z* 229 zu beobachten (Anhang, Abb. 5.1.2.2 und 5.1.2.3). Die intensivsten Produktionen in den MS/MS-Spektren können hierbei durch deprotonierte, dehydratisierte Dicarbonsäure-Moleküle [M-H-H<sub>2</sub>O]<sup>-</sup> erklärt werden bzw. durch die Abspaltung eines neutralen Moleküls Cyclohexandiol. Des Weiteren sind in beiden Fällen noch Produktionen der Dicarbonsäure nach Abspaltung von Kohlendioxid und Cyclohexandiol zu sehen. Nur im Falle des Esters *m/z* 243 wird im MS/MS-Spektrum zusätzlich das [M-H]<sup>-</sup>-Ion der Adipinsäure gebildet.

Ein deutlich anderes Fragmentierungsverhalten zeigen aber die beiden Ester *m/z* 231 und *m/z* 245 in Abb. 3.1.3.1b und e. In ihren MS<sup>2</sup>-Spektren ist jeweils nur die Bildung eines sehr intensiven Produktiones zu sehen und zum Teil sehr kleine Signale einzelner Dicarbonsäurefragmente. Im MS<sup>3</sup>-Spektrum der Verbindung *m/z* 245 (e) ist noch eine weitere Besonderheit zu sehen: Neben den Produktionen *m/z* 113.0 und *m/z* 87.0, welche aus der Fragmentierung der Glutarsäure stammen (Vergleich Abb. 3.1.2.4a) ist zusätzlich noch ein weiteres sehr intensives Signal bei *m/z* 85.1 zu sehen. Ein Blick auf die Struktur des untersuchten Esters zeigt, dass bei einer Spaltung der Esterbindung - egal auf welcher Seite des Sauerstoffatoms - jeweils beide entstehenden Produkte die gleiche molare Masse haben. Dies hat zur Folge, dass im MS<sup>3</sup>-Spektrum von *m/z* 131 Fragmentierungen der deprotonierten Dicarbonsäure, als auch der Hydroxycarbonsäure zu beobachten sind. Das entstehende Ion *m/z* 85.1 könnte hierbei durch eine Abspaltung eines neutralen Moleküls Ameisensäure bzw. Kohlenmonoxid/Wasser (46 g/mol) erklärt werden.



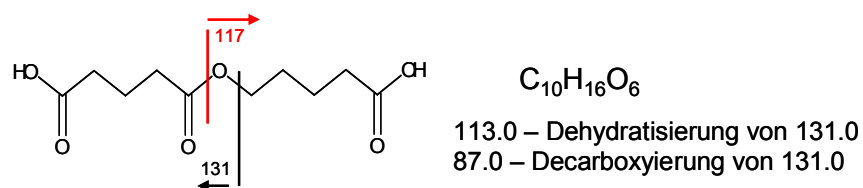
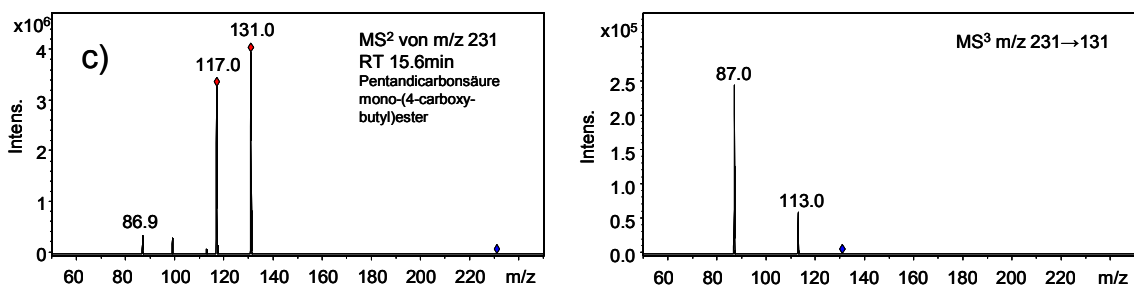
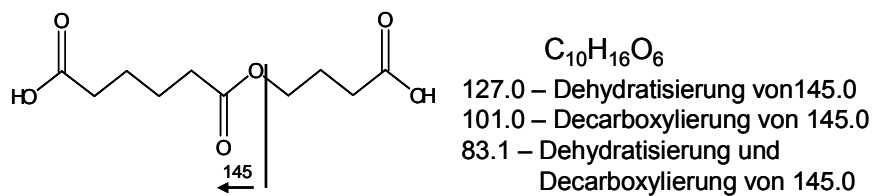
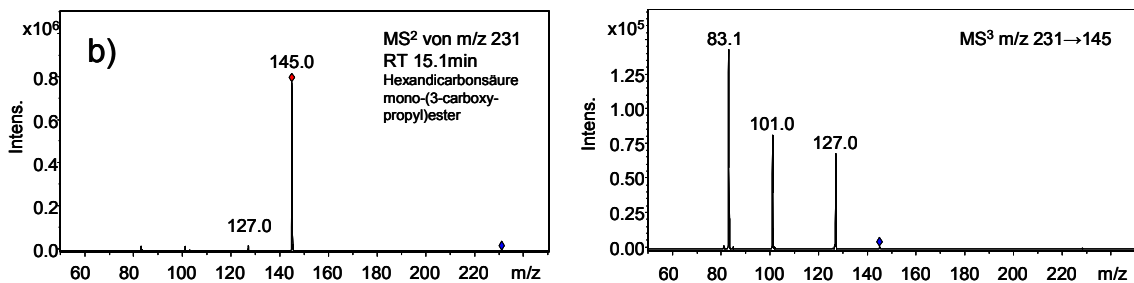
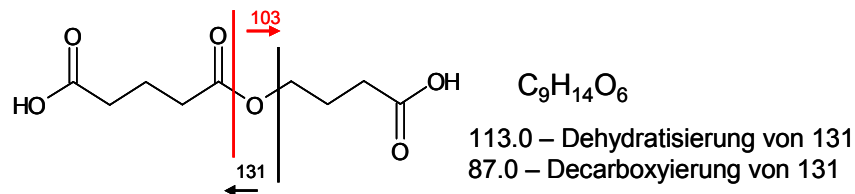
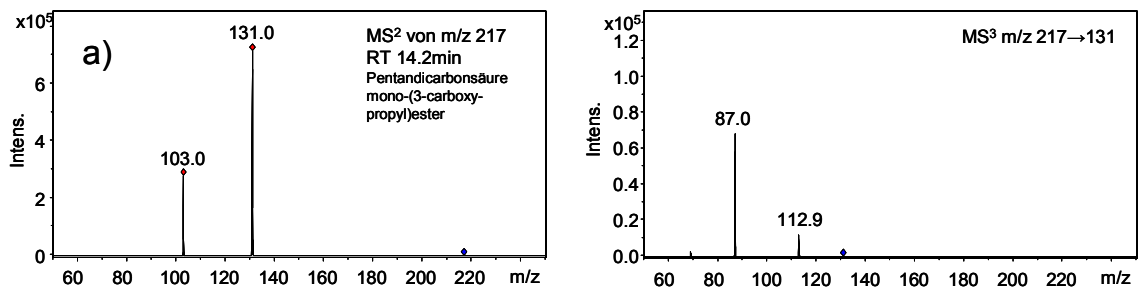


Abb. 3.1.3.1a-c: HPLC-ESI(-)-MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren der synthetisierten Esterverbindungen mit  $m/z$  217 (bestehend aus Glutarsäure und Butyrolacton) (a),  $m/z$  231 (Adipinsäure und Butyrolacton) (b),  $m/z$  231 (Glutarsäure und Valerolacton) (c)

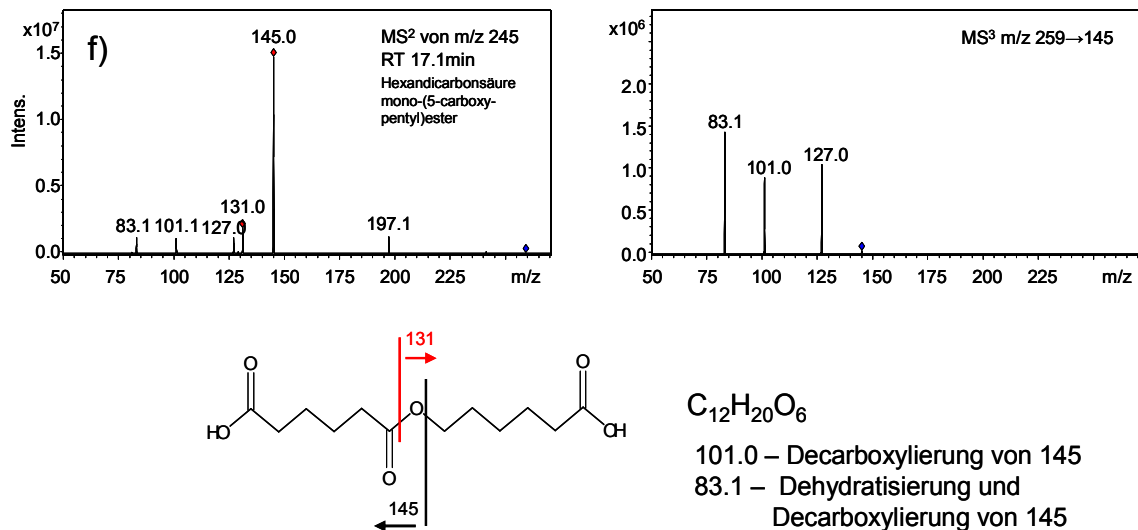
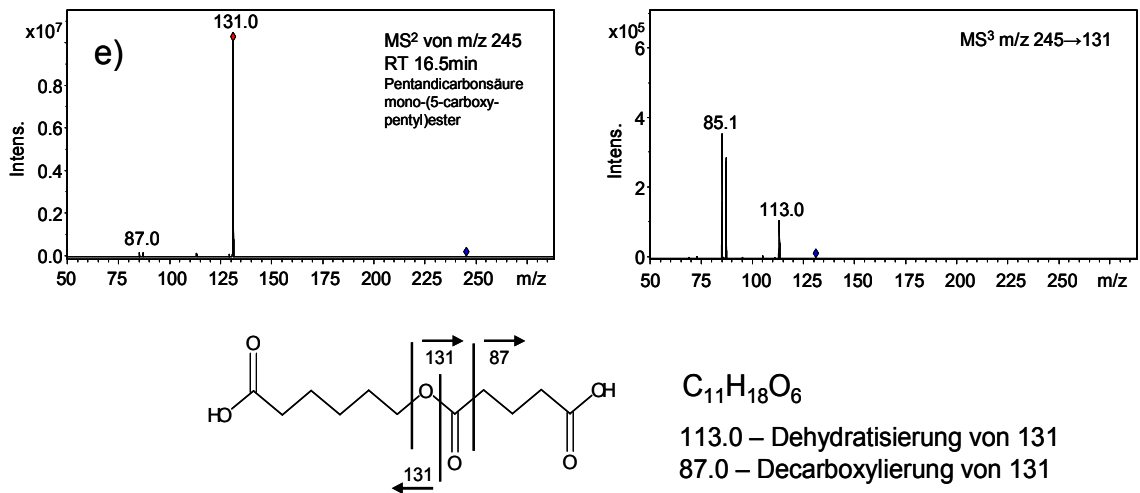
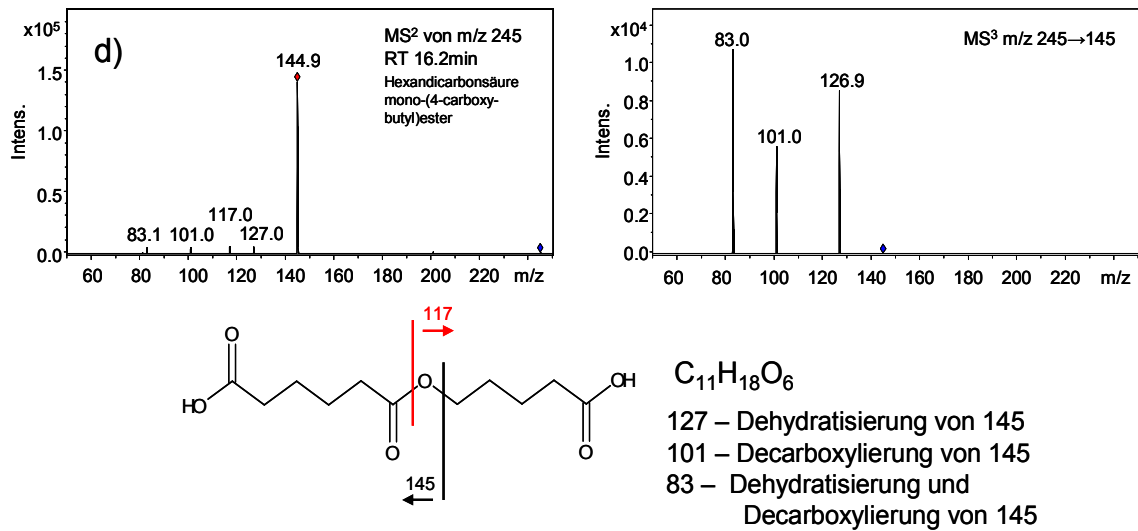


Abb. 3.1.3.1d-f: HPLC-ESI(-)-MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren der synthetisierten Esterverbindungen mit  $m/z$  245 (Adipinsäure und Valerolacton) (d),  $m/z$  259 (Glutarsäure und Caprolacton) (e),  $m/z$  259 (Adipinsäure und Caprolacton) (f)

### 3.1.4 $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen Kreuz-Experiment

Basierend auf den neuen Erkenntnissen zur Bildung von Esterverbindungen im SOA des Cyclohexens, wurden ähnliche Experimente mit dem in der Atmosphäre relevanteren  $\alpha$ -Pinen/Ozon-System durchgeführt. Aufgrund der wesentlich komplexeren Struktur der Produkte des  $\alpha$ -Pinsens, existieren hier jedoch nur eine geringe Anzahl an Referenzverbindungen was eine Synthese möglicher Ester extrem erschwert. Aus diesem Grund wurde ein Kreuz-Experiment mit  $\alpha$ -Pinen und Cyclohexen durchgeführt. Ziel war es, einen Nachweis zu erbringen ob die Art der Vorläufersubstanzen einen Einfluss auf die Esterbildung hat bzw. eine eventuelle Esterbildung im  $\alpha$ -Pinen durch einen Mischester nachzuweisen. Aus diesem Grund wurde Cyclohexen zu einer laufenden Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen gegeben und die Bildung von Dimeren online untersucht. Abbildung 3.1.1.1b zeigt das online-APCI(-)-Massenspektrum von Reaktionsprodukten im  $\alpha$ -Pinen-SOA vor der Addition des Cyclohexens. Neben den bekannten  $[M-H]^-$ -Ionen der Carbonsäuren Pinonsäure ( $m/z$  183), Pinsäure ( $m/z$  185) oder auch Hydroxypinonsäure ( $m/z$  199), ist die Bildung einer Reihe von Produkten im höhermolekularen Bereich zu beobachten ( $m/z$  280 bis  $m/z$  380). Nach einer Reaktionsdauer von ca. 95 Minuten wurde Cyclohexen zum laufenden Experiment addiert. Abbildung 3.1.1.1c zeigt das Massenspektrum des Kreuz-Experimentes ca. 60 Minuten nach Zugabe des Cyclohexens. Wie zu sehen ist, sind im niedermolekularen Massenbereich die „Monomeren“-Ozonolyseprodukte beider individueller Vorläufersubstanzen z.B.  $m/z$  131 Glutarsäure,  $m/z$  145 Adipinsäure von Cyclohexen und  $m/z$  185 Pinsäure und  $m/z$  199 Hydroxypinonsäure vom  $\alpha$ -Pinen vertreten. Im Gegensatz hierzu hat sich das Massenspektrum des Dimer-Bereichs völlig verändert. Die höhermolekularen Produkte der einzelnen Ozonolyse-Experimente sind nicht mehr zu sehen, stattdessen ist die Bildung von zwei neuen Produkten mit  $m/z$  283 und  $m/z$  285 zu beobachten. Dies wird zusätzlich bei einem Blick auf die zeitlichen Verläufe der einzelnen online-Massenspuren in Abb. 3.1.4.1 deutlich. Kurz nach Addition des Cyclohexens (ca. 95 min) fällt das Signal der beiden prominenten  $\alpha$ -Pinen-Dimere  $m/z$  357 (schwarz) und  $m/z$  367 (braun) deutlich ab, während in den beiden Massenspuren  $m/z$  283 (grün) und  $m/z$  285 (blau) ein deutlicher Anstieg zu beobachten ist.

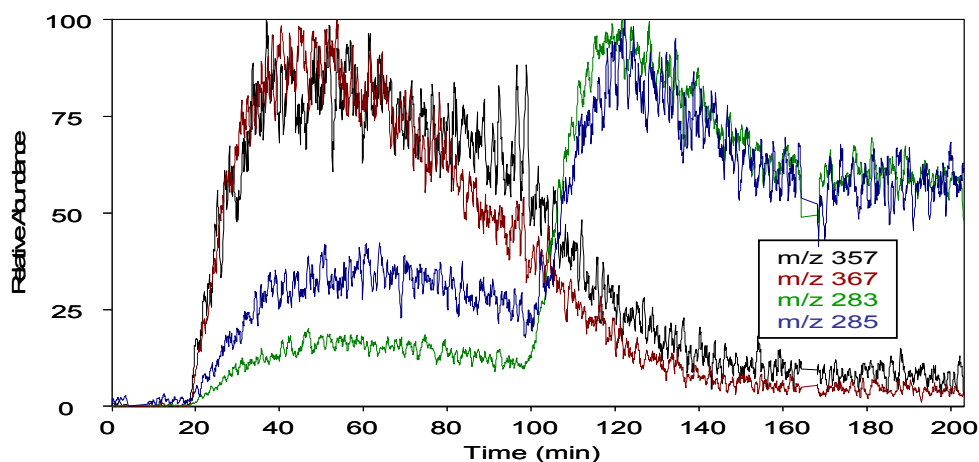


Abb. 3.1.4.1: Online-APCI(-)-Massenspur-Chromatogramme von Reaktionsprodukten mit  $m/z$  283 (grün),  $m/z$  285 (blau) sowie der  $\alpha$ -Pinen Dimere  $m/z$  357 (schwarz) und  $m/z$  367 (braun) der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen

Eine Untersuchung dieser beiden neuen Dimere mittels online-MS/MS-Experimenten ist in Abb. 3.1.4.2 gezeigt. Zu sehen sind jeweils die MS/MS-Spektren der beiden Ionen mit  $m/z$  283 und  $m/z$  285 zu einem frühen Zeitpunkt des Experiments, d.h. reine  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse (a, b; nach ca. 20 min) und während der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Gemisches (c, d; nach ca. 120 min).

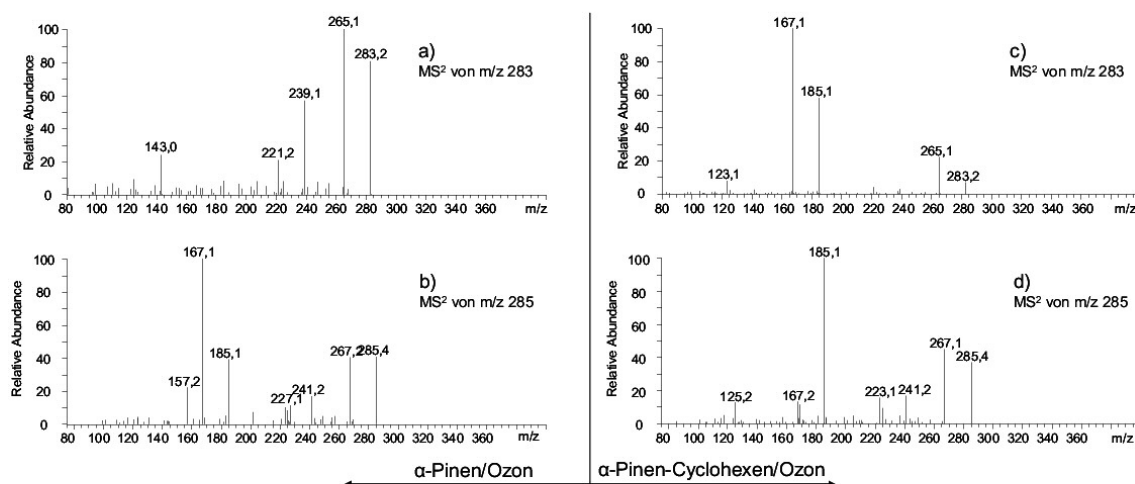


Abb. 3.1.4.2: Online-APCI(-)-MS<sup>2</sup>-Spektren der Ionen  $m/z$  283 und  $m/z$  285 aus der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse (a & b) und der  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Mischung (c & d)

In den MS<sup>2</sup>-Spektren des Ions  $m/z$  283 (a & c) sind hierbei deutliche Unterschiede zu sehen. Zu Beginn des Experiments, während der Ozonolyse des Monoterpenes, werden verhältnismäßig wenig Produkte ( $\leq 25\%$  rel. Intensität) im Massenbereich kleiner  $m/z$  200 gebildet. Im MS<sup>2</sup>-Spektrum zu sehen sind hauptsächlich Produktionen durch eine Abspaltung von Wasser zu  $m/z$  265 oder Kohlendioxid zu  $m/z$  239. Das MS/MS-Spektrum von  $m/z$  283 aus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Gemisches weist jedoch mit einer Bildung der Produktionen  $m/z$  185 und  $m/z$  167 ein komplett anders Fragmentierungsverhalten auf. Auch im Falle des Ions mit  $m/z$  285 ist eine Änderung des Fragmentschemas zu beobachten (b & d). Hierbei ist eine verstärkte Bildung von  $m/z$  185 im MS<sup>2</sup>-Spektrum des  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Gemisches zu sehen. Die Bildung der Produktionen  $m/z$  185 und  $m/z$  167 steht nun im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1.1 und 3.1.3 diskutierten MS/MS-Spektren der Cyclohexen-Dimere (auch Anhang Tab. 5.1.1.1), welche vorwiegend Produktionen mit  $m/z$  145 oder auch  $m/z$  131 bilden. Bei den nun beobachteten Massen könnte es sich womöglich um das  $[M-H]^-$ , sowie das  $[M-H-H_2O]^-$ -Ion der Pinsäure handeln. Eine Abspaltung neutraler Moleküle mit relativ niedriger molarer Masse (um ca. 100 g/mol) zur Bildung dieser Produktionen, deutet hierbei auf mögliche Cyclohexen-Fragmente hin.

Mit Hilfe der vorher erworbenen Kenntnisse zur Bildung von Estern im SOA des Cyclohexens und den MS/MS-Experimenten der Kreuzprodukte, wurden zwei Esterverbindungen synthetisiert deren Struktur die gemessenen MS/MS-Spektren erklären würden. Ester  $m/z$  285 setzt sich dabei aus der  $\alpha$ -Pinen Dicarbonsäure Pinsäure und dem Cyclohexenprodukt Valerolacton zusammen, der zweite Ester ( $m/z$  283) wird gebildet aus Pinsäure und Cyclohexenoxid (Tab. 3.1.3.1). Zur eindeutigen Identifizierung beider Verbindungen wurde eine

Filterprobe des durchgeführten Kreuz-Experimentes genommen und mit den Signalen der beiden synthetisierten Standards verglichen. In den Abbildungen 3.1.4.3 bis 3.1.4.6 sind die Ergebnisse dieser HPLC-MS<sup>n</sup> Untersuchungen dargestellt:

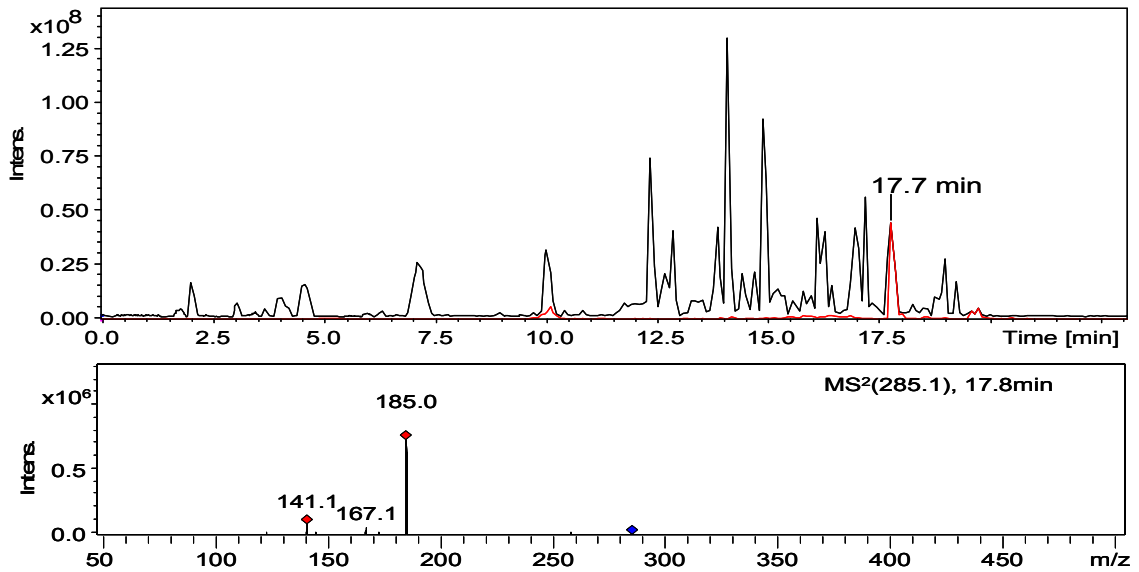


Abb. 3.1.4.3: HPLC-ESI(-)-Basepeak-Chromatogramm der Filterprobe des Kreuz-Experiments (schwarz), des zugehörigen Massenspur-Chromatogramms  $m/z$  285 (rot) und HPLC-ESI(-)-MS<sup>2</sup> von  $m/z$  285 nach 17.7 min

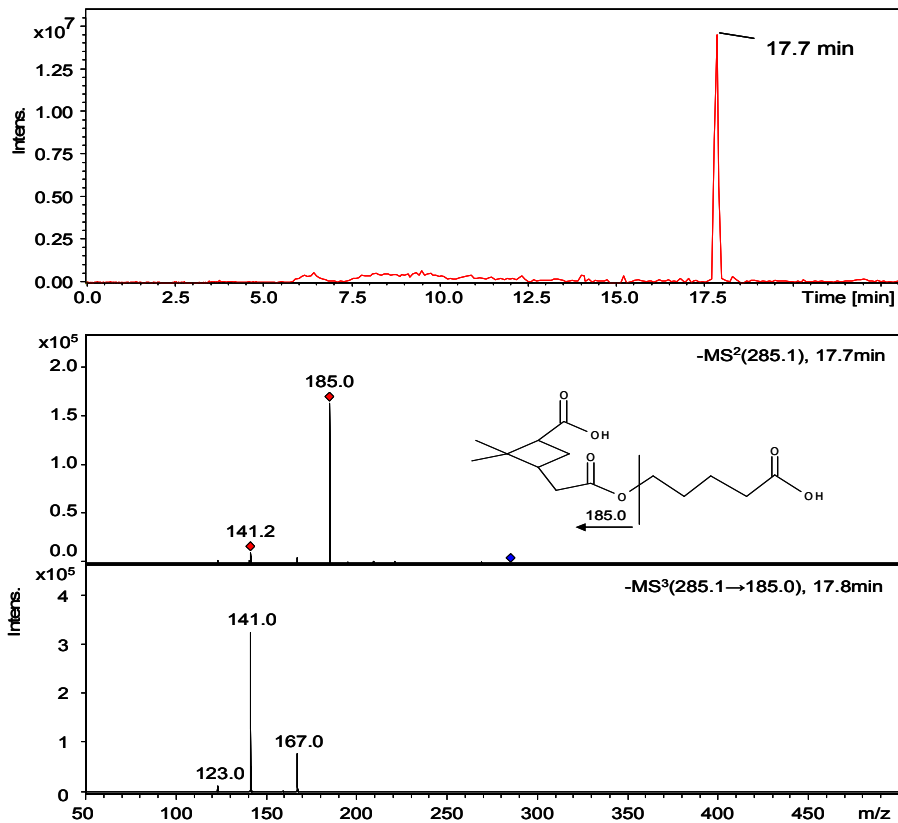


Abb. 3.1.4.4: HPLC-ESI(-)-Massenspur-Chromatogramm  $m/z$  285 des synthetisierten Standards Pinsäure-mono-(4-carboxy-butyl)ester (rot), sowie MS<sup>2</sup>- und MS<sup>3</sup>-Spektren

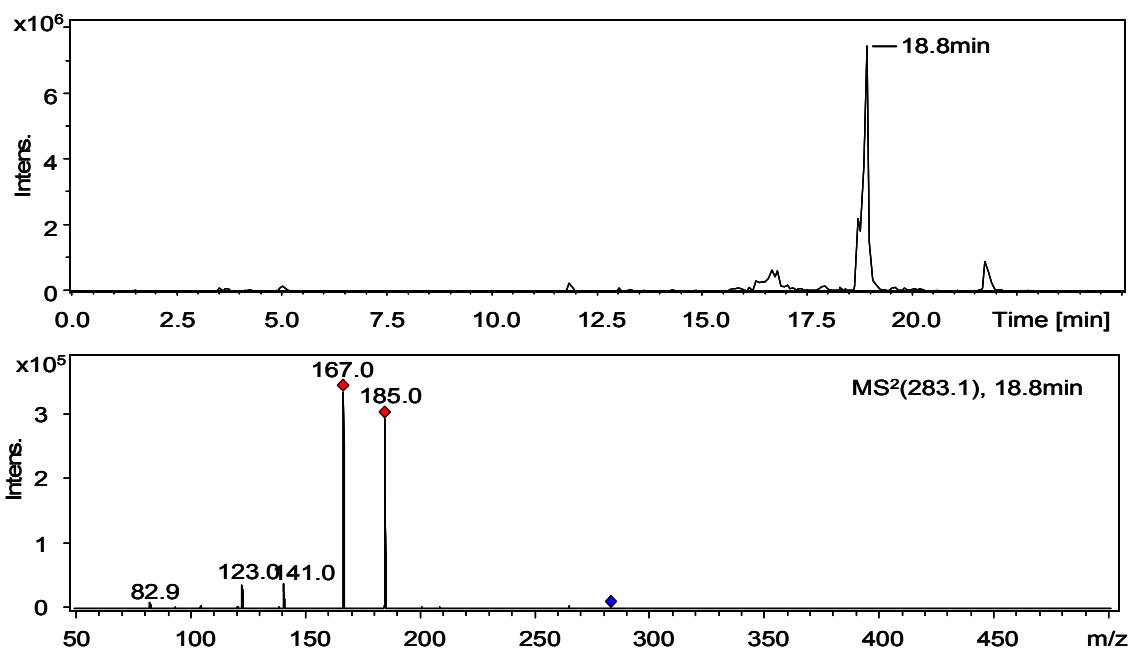


Abb. 3.1.4.5: HPLC-ESI(-)-Massenspur-Chromatogramm von  $m/z$  283 der Filterprobe des Kreuz-Experiments, sowie  $MS^2$ -Spektrum von  $m/z$  283 nach 18.8 min

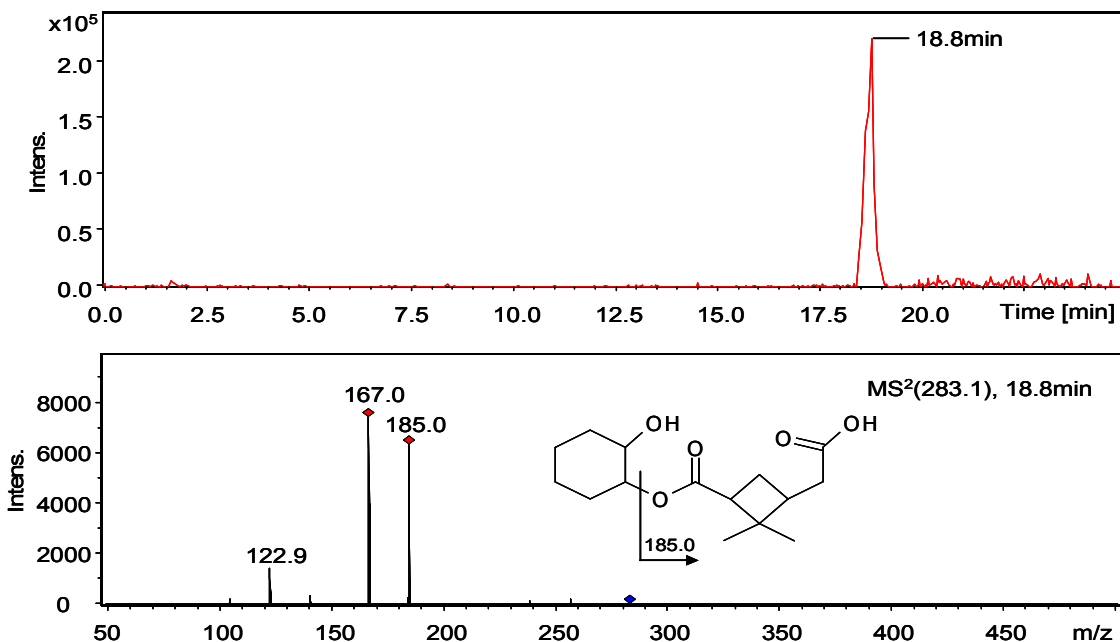


Abb. 3.1.4.6: HPLC-ESI(-)-Massenspur-Chromatogramm von  $m/z$  283 des synthetisierten Standards Pinsäure-mono-(1-hydroxycyclohexyl)ester, sowie  $MS^2$ -Spektrum der gezeigten Verbindung

Sowohl Retentionszeiten als auch MS/MS-Spektren der Standards stimmen mit denen der Filterprobe des  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Mischexperiments überein. In den gezeigten MS<sup>2</sup>-Spektren beider Verbindungen, ist die Bildung der Produktionen  $[M-H]^+$ ,  $m/z$  185 bzw.  $[M-H-H_2O]^+$ ,  $m/z$  167 der Pinsäure zu beobachten. In beiden Fällen kann dabei die neutrale Abgangsgruppe jeweils durch die entsprechende Cyclohexenkomponente des Esters erklärt werden. Eine Abspaltung des Valerolactons zu  $m/z$  185 bzw. der Hydroxycarbonsäure (hydrolysiertes Lacton) zu  $m/z$  167 wäre hierfür eine mögliche Erklärung (Abb. 3.1.4.4). Die zweite hergestellte Verbindung (Abb. 3.1.4.6) zeigt das gleiche Fragmentierungsmuster. Eine Abspaltung von Cyclohexenoxid bzw. Cyclohexandiol würden hier die beobachteten Produktionen im MS/MS-Spektrum erklären. Um sicherzustellen, dass die gezeigten Esterverbindungen jeweils nur während eines  $\alpha$ -Pinen/Cyclohexen-Mischexperiments gebildet wurden, wurden zusätzlich Filterproben der Reaktionsprodukte einer Cyclohexen/Ozon- und  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion getrennt genommen und mittels HPLC-MS untersucht. Eine Bildung beider „Mischester“ konnte jedoch in den Ozonolyse-Experimenten mit nur einem SOA-Vorläufermolekül nicht nachgewiesen werden (Anhang, Abb. 5.1.2.4). Mit Hilfe der hergestellten Verbindungen konnten somit die Signale nach 17.7 min und 18.8 min der Filterprobe (Abb. 3.1.4.3 und Abb. 3.1.4.5) eindeutig als Pinsäure-mono-(4-carboxy-butyl)ester und Pinsäure-mono-(1-hydroxy cyclohexyl)ester identifiziert und somit eine Esterbildung im Kreuzexperiment nachgewiesen werden.

## 3.2 Nachweis und Charakterisierung von höhermolekularen Verbindungen aus der Ozonolyse von $\alpha$ -Pinen

Obwohl ein Nachweis von höhermolekularen Produkten aus der Oxidation des Monoterpens  $\alpha$ -Pinen bis jetzt nur in Kammerexperimenten erfolgen konnte und nicht in Proben des atmosphärischen Aerosols, so sind diese Verbindungen trotzdem von besonderer Bedeutung. Ihr hohes Molekulargewicht und die damit verbundene, sehr niedrige Flüchtigkeit machen sie zu interessanten Molekülen in der Diskussion über die Partikelneubildung. Im folgenden Kapitel soll ein erster Nachweis dieser höhermolekularen Produkte in Proben des atmosphärischen Aerosols erbracht werden und mittels hochaufgelösten Messungen ihre exakte Summenformel sowie zusätzliche Informationen über ihre monomeren Bestandteile gewonnen werden. Aus den vorher gewonnenen Erkenntnissen über die Bildung von Estern im SOA des Cyclohexens und im SOA des Cyclohexen/ $\alpha$ -Pinen-Mischexperimentes, soll nun ein molekularer Nachweis im  $\alpha$ -Pinen SOA erbracht bzw. in möglichen Strukturen diskutiert werden.

### 3.2.1 Charakterisierung der Reaktionsprodukte im SOA des $\alpha$ -Pinsens mittels online-APCI-MS

Abb. 3.2.1 zeigt das online-APCI-Massenspektrum von deprotonierten Produkten aus der Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon. Deutlich zu erkennen sind die beiden entstandenen Massenbereiche: Neben den oben schon angedeuteten monomeren Produkten im Massenbereich von 100 bis 250 g/mol, wie z.B. Norpinsäure (172 g/mol), Pinsäure (186 g/mol) und Hydroxypinonsäure (200 g/mol) sind eindeutig noch höhermolekulare Produkte (Dimere) mit molaren Massen von 300 bis 400 g/mol erkennbar. Hier sind die in Abb. 3.2.1.1 gut zu sehenden Ionen mit  $m/z$  337,  $m/z$  351,  $m/z$  367 zu nennen ebenso wie das kleinere aber wichtige Signal bei  $m/z$  357.

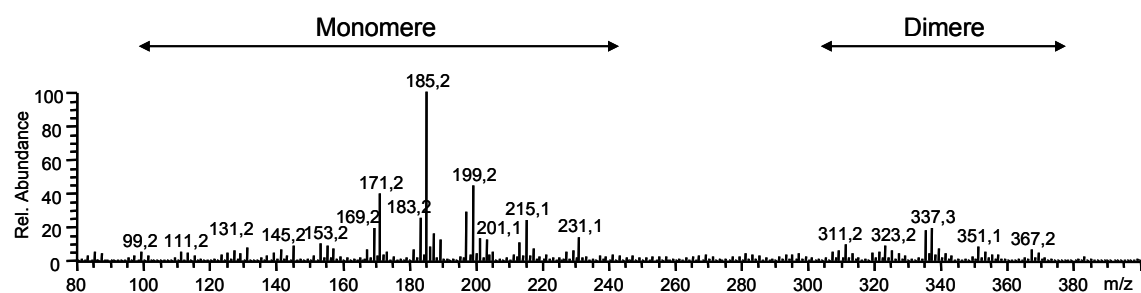


Abb. 3.2.1.1: Online APCI(-)-MS der Reaktionsprodukte von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon

Online-MS/MS-Untersuchungen der einzelnen Reaktionsprodukte zeigen, dass die monomeren Reaktionsprodukte überwiegend aus Carbonsäuren bzw. Dicarbonsäuren bestehen. Diese zeichnen sich durch das bereits erwähnte charakteristische Fragmentierungsschema, eine Abspaltung der Moleküle  $H_2O$ ,  $CO_2$  sowie  $H_2O + CO_2$  aus (Grossert, Fancy et al., 2005). Im Gegensatz hierzu bilden die Dimere, neben der Abspaltung kleinerer Moleküle, Produktionen welche vorwiegend im monomeren Bereich des Massenspektrums liegen. Die Ergebnisse dieser online-MS/MS-Untersuchungen sind in Tab. 5.1.1.2 im



Anhang zusammengefasst. Aufgeführt wurden hierbei Produktionen, deren relative Intensität größer als 10% ist bzw. bei einer sehr großen Anzahl an Produktionen die intensivsten fünf Signale. Die relative große Anzahl an nicht aufgeführten, kleineren Fragmenten deutet auf das Vorliegen mehrerer Reaktionsprodukte mit gleichem Masse-zu-Ladungsverhältnis hin. Um diese Produkte nun voneinander zu trennen und mögliche Artefakte durch den APCI-Ionisationsprozess auszuschließen, wurden zusätzlich Filterproben des Aerosols genommen und mittels HPLC/ESI-FTICR-MS<sup>n</sup> untersucht.

### 3.2.2 Untersuchung der dimeren Verbindungen mittels HPLC/ESI-FTICR-MS

LC-MS Messungen von Filterproben aus Kammerexperimenten zeigen im Wesentlichen die gleichen Signale, jedoch mit unterschiedlichen Intensitäten. Die unterschiedliche Anzahl an gemessenen Produkten, verglichen mit denen der online-Untersuchungen, kann hierbei durch eine mögliche Artefaktbildung in der APCI-Quelle oder auch durch eine ungenügende Dauer der Probenahme erklärt werden.

In Tabelle 3.2.2.1 sind die exakten Massen der Signale der monomeren und dimeren Reaktionsprodukte, Summenformel, sowie die Ergebnisse von FT-MS/MS-Experimenten zusammengefasst (Müller, Reinnig et al., 2009). Deutlich zu erkennen ist das schon erwähnte Fragmentierungsschema der Dicarbonsäuren, d.h. Abspaltungen der Moleküle Wasser, Kohlendioxid sowie Wasser plus Kohlendioxid in den Untersuchungen der monomeren Verbindungen (bis  $m/z$  231.0875).  $[M-H]^-$ -Ionen höherer Masse zeigen zusätzlich zum Verlust von Wasser, die Bildung von Produktionen welche normalerweise in der Monomer-Region zu finden sind. Auffällig oft werden hier die Ionen  $m/z$  171.0662, 185.0824 und 199.0975 (fett gedruckt) gebildet. Ein Vorteil der hoch aufgelösten Tandem-Massenspektrometrie ist die Bestimmung der exakten Masse und somit der Summenformel der erhaltenen Produktionen. Infolgedessen kann gesagt werden, dass es sich bei den eben genannten Produktionen sehr wahrscheinlich um die monomeren  $\alpha$ -Pinen Oxidationsprodukte Norpinsäure ( $[M-H]^-$ ,  $m/z$  171.0662), Pinsäure ( $[M-H]^-$ ,  $m/z$  185.0824) und Hydroxypinonsäure ( $[M-H]^-$ ,  $m/z$  199.0975) handelt. Ihre sehr spezielle Funktionalität und Struktur reduziert dabei die Zahl der möglichen Strukturen ihrer hochmolekularen Vorläuferionen.

Tab. 3.2.2.1: Hoch aufgelöste MS/MS-Daten von Produkten der  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion:

<u>Vorläuferion</u> <u><math>m/z</math></u>	<u>Summenformel</u>	<u>Produktion(en)</u> <u><math>m/z</math></u>
171.0662	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	153.0556; 127.0767
185.0818	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub>	167.0713; 141.0921
187.0611	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>5</sub>	169.0500; 143.0731
201.0768	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>	183.0661; 157.0870; 143.6349; 139.0765
203.0560	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> O <sub>6</sub>	185.0455; 159.0664; 141.0558
215.0924	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub>	197.0820; 171.1027; 157.0506
217.0717	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> O <sub>6</sub>	199.0973; 185.0454
231.0875	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> O <sub>6</sub>	213.0405; 199.0610; 185.0822; 171.0663

325.1660	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> O <sub>7</sub>	<b>185.0819</b>
329.1607	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>6</sub>	285.1706; 189.0768; <b>171.0664</b>
339.1816	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>6</sub>	<b>199.0975; 185.0818</b>
341.1607	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>7</sub>	323.1866; <b>171.0666</b>
343.1392	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub>	<b>171.0662</b>
355.1766	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>7</sub>	187.0611; <b>185.0818</b>
357.1537	C <sub>17</sub> H <sub>25</sub> O <sub>8</sub>	339.1449; 313,1655; <b>185.0818; 171.0662</b>
367.1751	C <sub>19</sub> H <sub>27</sub> O <sub>7</sub>	349.1654; <b>199.0975; 185.0824</b>
369.1922	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> O <sub>7</sub>	<b>185.0820</b>
371.1714	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> O <sub>8</sub>	203.0553; <b>185.0818; 171.0664</b>

Flüssigkeitschromatographische Untersuchungen von Filterproben des  $\alpha$ -Pinen SOAs zeigen, dass die  $m/z$ -Verhältnisse 357 und 367 stets die intensivsten Signale dieser höhermolekularen Verbindungen (Abb. 3.2.3.2) bilden. Eine Bildung möglicher Artefakte, speziell dieser höhermolekularen Verbindungen, kann durch den übereinstimmenden Nachweis in LC-MS-Messungen (Tab. 3.2.2.1) und online-Untersuchungen (Tab. 5.1.1.2) ausgeschlossen werden.

### 3.2.3 Nachweis von höhermolekularen Verbindungen im atmosphärischen Aerosol

Für einen ersten Nachweis dieser höhermolekularen Verbindungen im atmosphärischen SOA wurden Filterproben aus Hyytiälä, Finnland untersucht. Neben den bekannten  $\alpha$ -Pinen Reaktionsprodukten wie z.B. Pinsäure, Norpinsäure oder auch der Tricarbonsäure (3-Methyl-1,2,3-butantricarbonsäure,  $m/z$  203) (Chromatogramme nicht gezeigt) konnten hier erstmals die beiden Dimere  $m/z$  357 und  $m/z$  367 nachgewiesen werden.

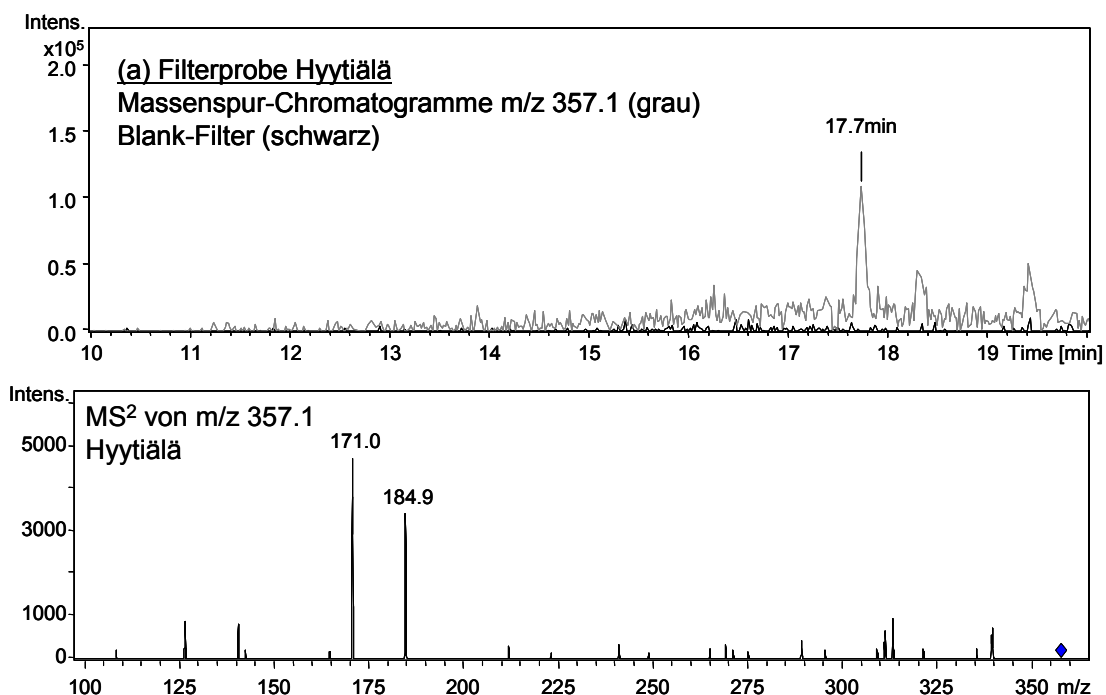


Abb. 3.2.3.1a: HPLC-ESI(-)-Massenspur  $m/z$  357.1 und  $MS^2$ -Spektrum der Signals nach 17.7 min einer Filterprobe aus Hyytiälä, Finnland

In Abb. 3.2.3.1 sind die Massenspür-Chromatogramme und MS/MS-Spektren der Signale nach 17.7 min ( $m/z$  357; a) und 19.9 min ( $m/z$  367; b) aus der Untersuchung mittels HPLC/ESI(-)-MS gezeigt.

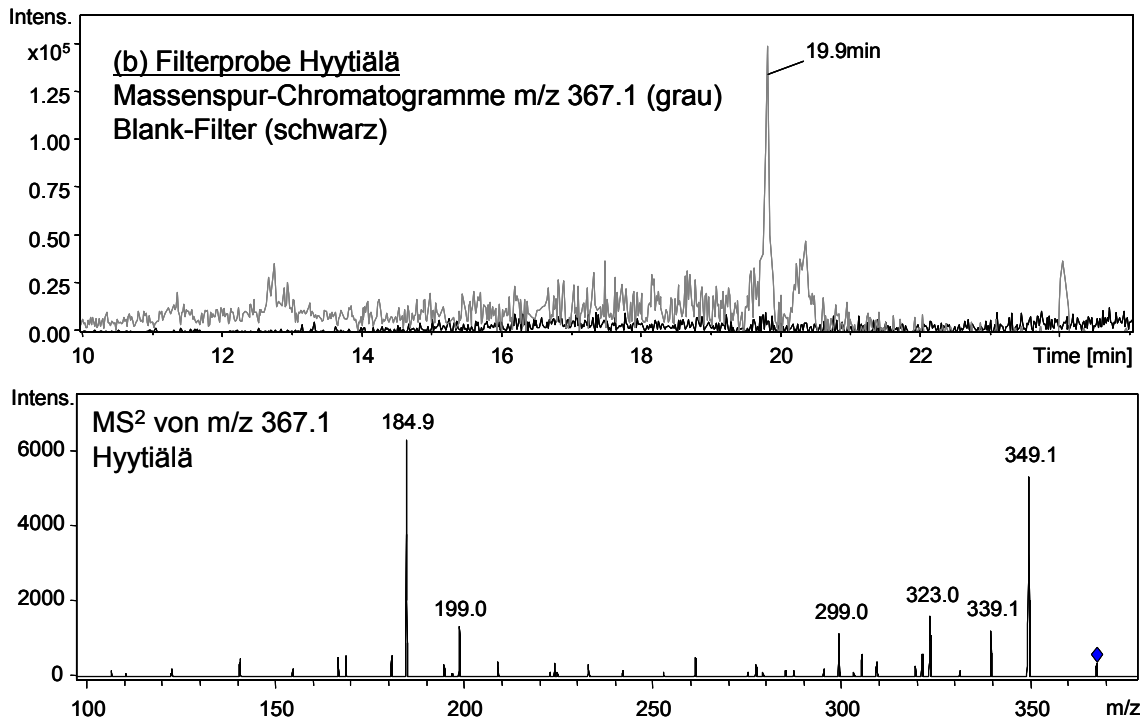


Abb. 3.2.3.1b: HPLC-ESI(-)-Massenspür  $m/z$  367.1 und MS<sup>2</sup>-Spektrum der Signals nach 19.9 min einer Filterprobe aus Hyttiälä, Finland

Um sicherzustellen das es sich bei den hier gezeigten Signalen nicht um Artefakte der Probenaufarbeitung handelt, wurde parallel eine Blindprobe (unbenutzter Filter) aufgearbeitet und ebenfalls mittels HPLC-ESI-MS vermessen. Die entsprechenden Massenspuren der gesuchten Ionen der Blindprobe sind ebenfalls als schwarze Chromatogramme in Abb. 3.2.3.1a und b gezeigt. Hierdurch konnte belegt werden, dass es sich bei den Signalen nach 17.7 min ( $m/z$  357) und 19.9 min ( $m/z$  367) um echte höhermolekulare Reaktionsprodukte im SOA handelt.

Über den Vergleich der gezeigten Signale auf den Filterproben aus Hyttiälä und denen des  $\alpha$ -Pinen/Ozon Kammerexperimentes aus Mainz (Abb. 3.2.3.2) konnten beide Dimere zweifelsfrei als Reaktionsprodukte des  $\alpha$ -Pinen identifiziert werden. In den gezeigten Chromatogrammen und LC-MS/MS-Spektren stimmen sowohl Retentionszeiten der beiden Signale ( $m/z$  357 und  $m/z$  367) als auch die in den Tandem-MS Untersuchungen gebildeten Produktionen überein.

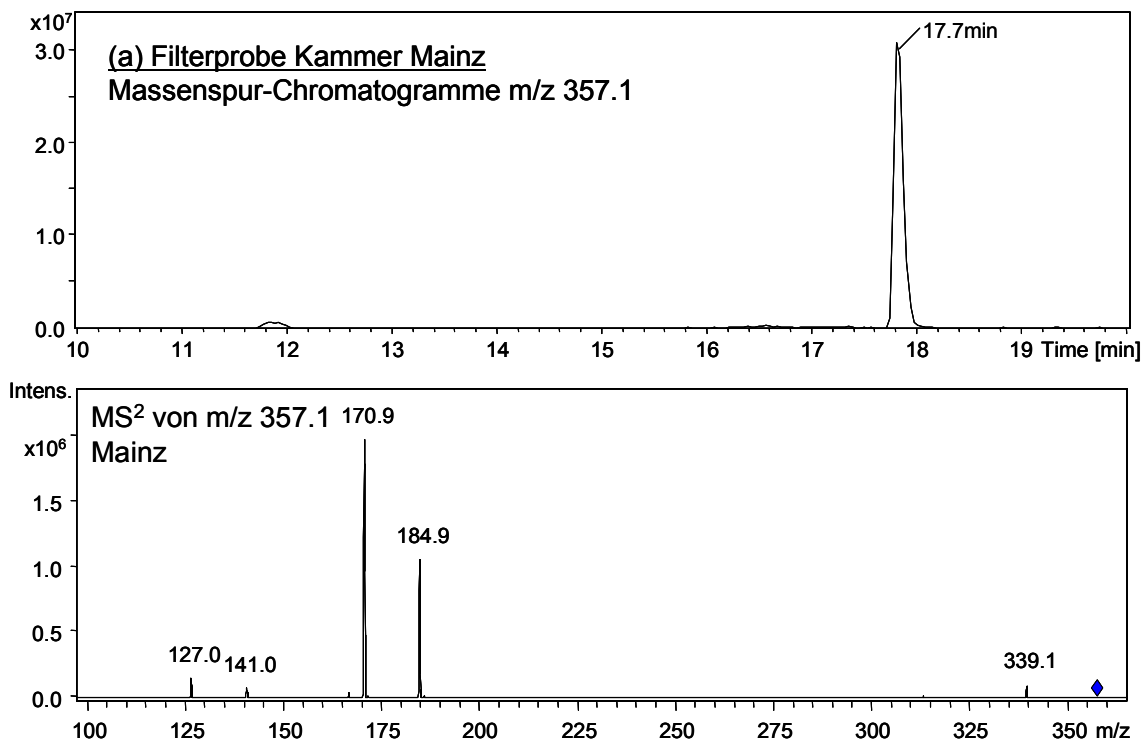


Abb. 3.2.3.2a: HPLC-ESI(-)-Massenspuren  $m/z$  357.1 und MS<sup>2</sup>-Spektrum des Signals nach 17.7 min  $\alpha$ -Pinen SOA-Filterprobe aus Mainz

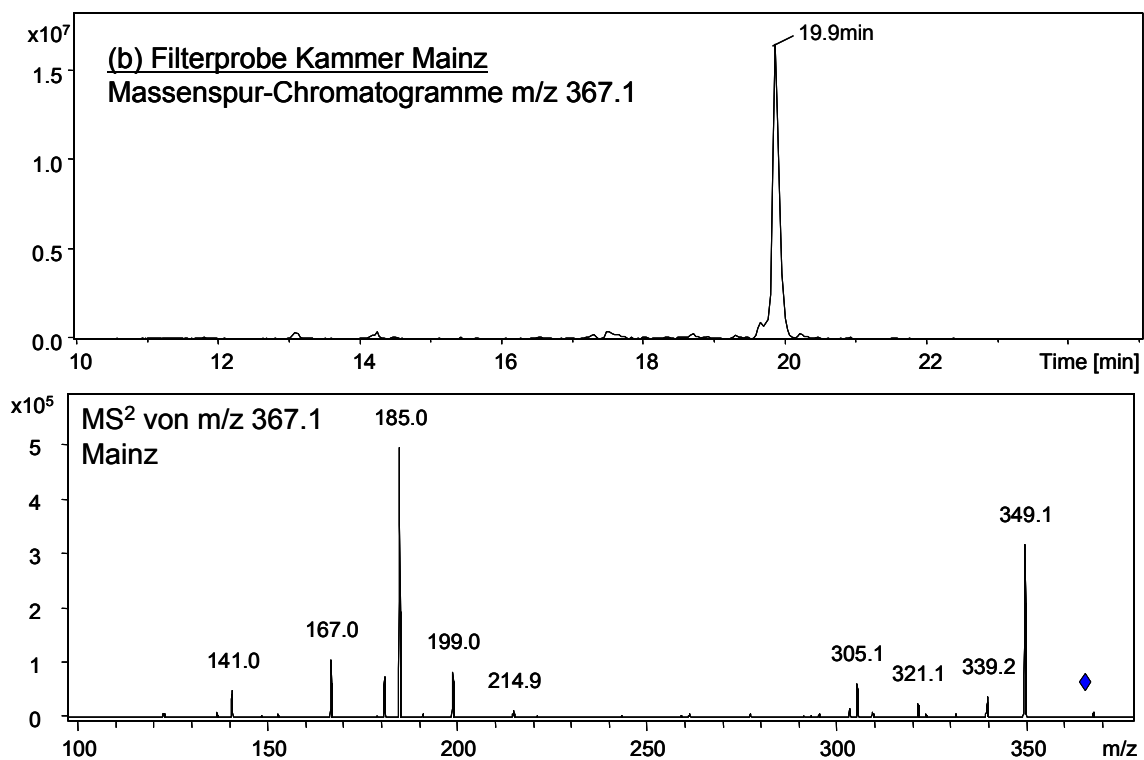


Abb. 3.2.3.2b: HPLC-ESI(-)-Massenspuren  $m/z$  367.1 und MS<sup>2</sup>-Spektrum des Signals nach 19.9 min  $\alpha$ -Pinen SOA-Filterprobe aus Mainz

### 3.2.4 Strukturaufklärung der $\alpha$ -Pinen-Dimere mit $m/z$ 357 und $m/z$ 367

Nachdem die beiden Dimere  $m/z$  357 und  $m/z$  367 erfolgreich im atmosphärischen Aerosol nachgewiesen werden konnten, soll nun die Struktur der beiden Verbindungen geklärt werden. Mit Hilfe der MS/MS-Untersuchungen und den Ergebnissen der HPLC/FTICR-MS Messungen (Tab. 3.2.2.1) konnte bereits die Summenformel der Produktionen in ihren MS/MS-Spektren geklärt werden. Die entstandenen Fragmente der beiden Dimere deuten dabei auf eine Bildung von Pinsäure  $m/z$  185.0818 in beiden Fällen, sowie Norpinsäure  $m/z$  171.0662 als zweites Fragment von  $m/z$  357 und Hydroxypinonsäure  $m/z$  199.0975 von  $m/z$  367 hin. Um diese Vermutung zu bestätigen wurde eine hochkonzentrierte Filterprobe der Reaktionsprodukte einer  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion genommen (24 Stunden Filternahme) und Fraktionen der beiden Dimere gesammelt. Ein Teil dieser erhaltenen konzentrierten Lösungen wurde in Gegenwart einer Base hydrolytisch gespalten, um die monomeren Bestandteile der beiden hochmolekularen Verbindungen nachzuweisen. Hierzu wurde zu den Dimer-Lösungen jeweils das gleiche Volumen einer basischen Acetonitril-Lösung (1 mg/ml KOH) gegeben und für ca. 1 Stunde erhitzt. Im Anschluss daran wurde die Lösung mit Ameisensäure neutralisiert und durch HPLC-MS vermessen. Abbildung 3.2.4.1 und 3.2.4.3 fassen die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammen. In Bild a) sind jeweils die Chromatogramme der Dimer-Extrakte vor der Verseifung gezeigt und in b) jeweils nach der Verseifung. In den Massenspuren der beiden Dimere ist jeweils ein deutliches Signal zu sehen, während in den Massenspuren der potentiellen Monomere keine Signale zu beobachten sind (Abb. 3.2.4.1a und Abb. 3.2.4.2). Nach einer Verseifung der beiden Verbindungen sind in den einzelnen Massenspuren deutliche Änderungen zu beobachten.

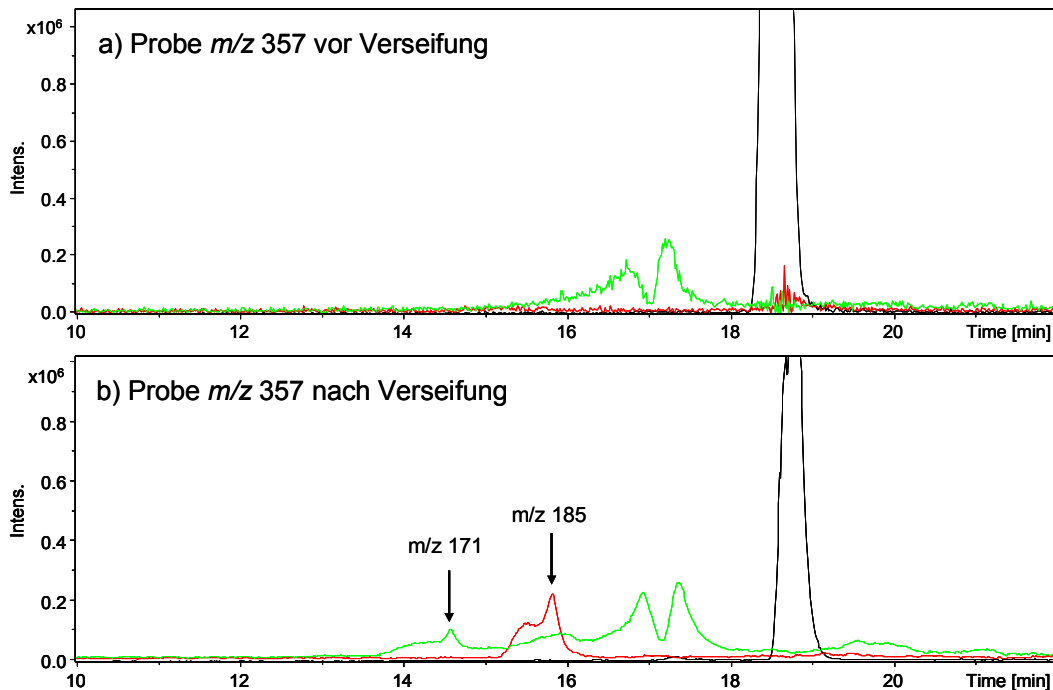


Abb. 3.2.4.1: HPLC-ESI(-)-MS-Massenspur-Chromatogramme des Dimer-Extraktes  $m/z$  357 vor der basischen Hydrolyse (a) und nach der Verseifung (b); Massenspuren:  $m/z$  357 (schwarz),  $m/z$  185 (rot) und  $m/z$  171 (grün)

Im Ansatz der Probe  $m/z$  357 ist ein neues Signal nach 15.8 min im Chromatogramm  $m/z$  185 (rot) und ein weiteres Signal nach 14.7 min im Chromatogramm  $m/z$  171 (grün) zu beobachten (Abb. 3.2.4.1b).

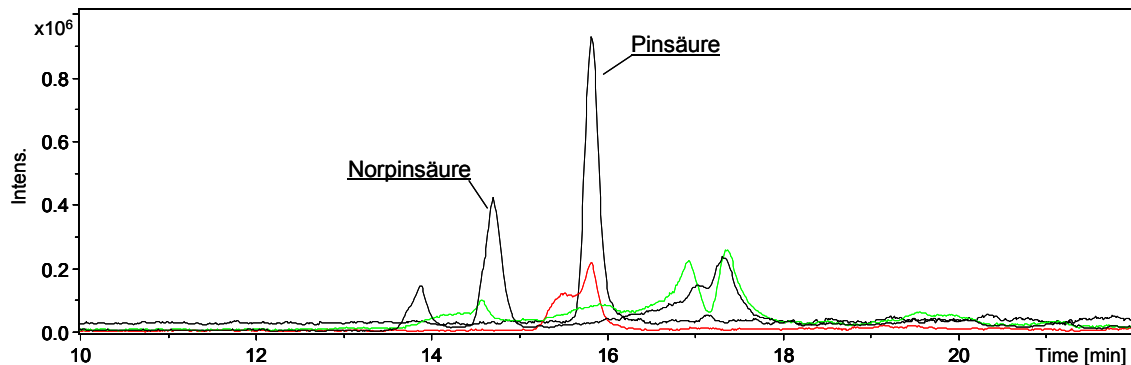


Abb. 3.2.4.2: Vergleich der HPLC-ESI(-)-MS Massenspuren  $m/z$  171 (grün) und  $m/z$  185 (rot) der Verseifungsprodukte aus Dimer  $m/z$  357 mit denen der Standards Norpinsäure ( $m/z$  171, schwarz) und Pinsäure ( $m/z$  185, schwarz)

Über den Vergleich der Retentionszeiten mit denen der beiden Referenzsubstanzen Norpinsäure und Pinsäure (Abb. 3.2.4.2) konnte eines der beiden Produkte aus der Verseifung des Dimers  $m/z$  357 zweifelsfrei als Pinsäure identifiziert werden. Bei der zweiten Komponente kann dies nicht mit hundertprozentiger Sicherheit gesagt werden. Die Retentionszeiten der gezeigten Signale stimmen zwar gut überein, aber eine leichte Verschiebung des Signals mit  $m/z$  171 zu einer kürzeren Retentionszeit, deutet möglicherweise auf eine zur Norpinsäure isobaren Verbindung hin.

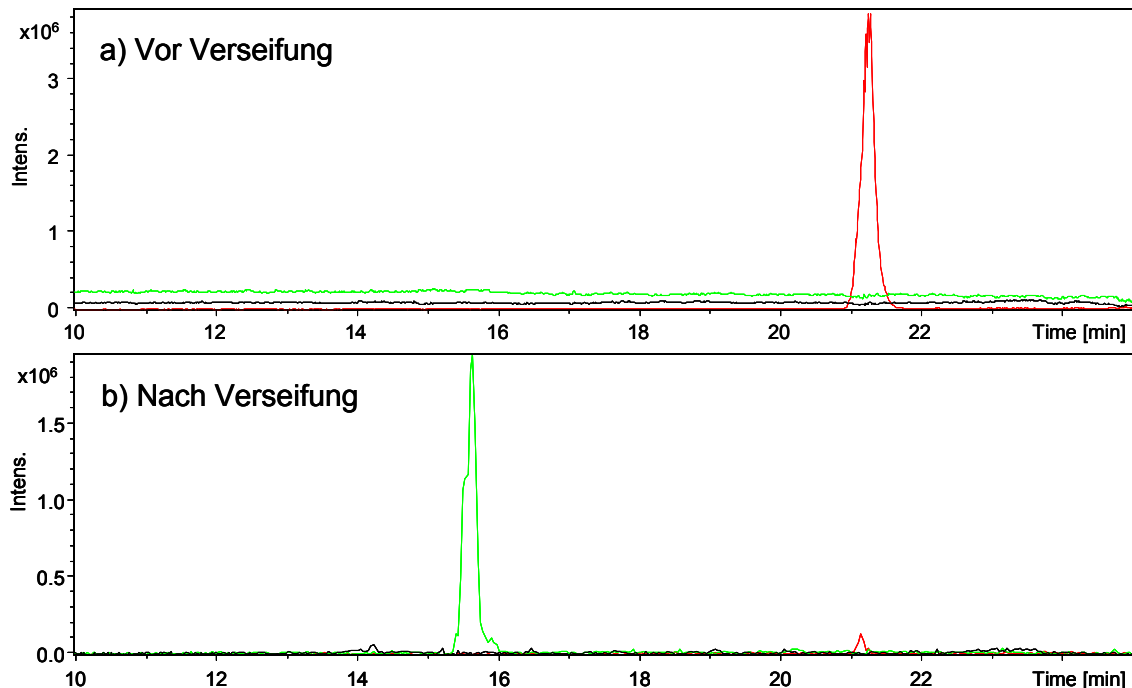


Abb. 3.2.4.3: HPLC-ESI(-)-MS Massenspur-Chromatogramme des Dimer-Extraktes  $m/z$  367 vor der Verseifung (a) und nach der Verseifung (b); Massenspuren:  $m/z$  367 (rot),  $m/z$  185 (grün) und  $m/z$  199 (schwarz)

In den Chromatogrammen der Verseifungsprodukte des Dimers mit  $m/z$  367 hingegen ist sehr deutlich nur ein Signal in der Massenspur  $m/z$  185 (15.8 min, grün) entstanden. Die Massenspur des zweiten potentiellen Monomers  $m/z$  199 (schwarz) weist jedoch keines auf (Abb. 3.2.4.3b). Ein Vergleich der Retentionszeit zeigt auch hier, dass es sich bei dem Signal nach 15.8 min eindeutig um Pinsäure handelt (Abb. 3.2.4.4).

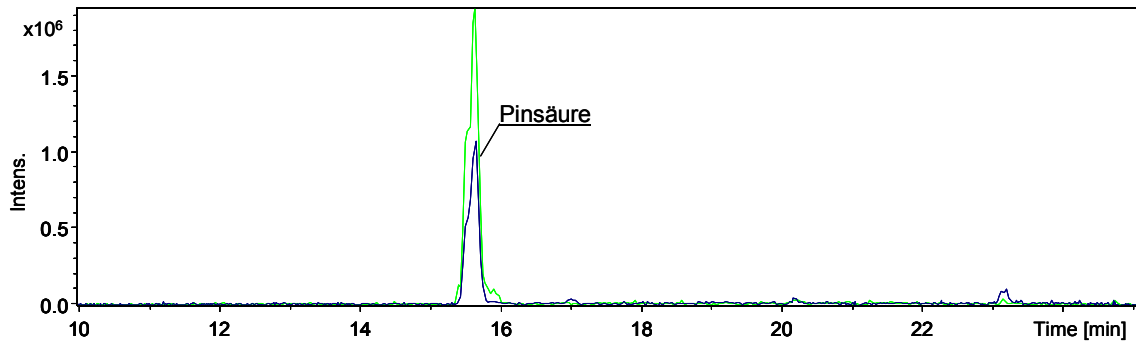


Abb. 3.2.4.4: Vergleich der HPLC-ESI(-)-MS Massenspuren  $m/z$  185 (grün) und des Verseifungsproduktes aus Dimer  $m/z$  367 mit dem des Standards Pinsäure ( $m/z$  185, schwarz)

Zusammenfassend kann nun gesagt werden, dass das  $\alpha$ -Pinen-Dimer  $m/z$  357 die Summenformel  $C_{17}H_{25}O_8$  besitzt und in MS/MS-Untersuchungen in die beiden Produktionen  $m/z$  171  $C_8H_{11}O_4$  und  $m/z$  185  $C_9H_{11}O_4$  zerfällt. Im Gegensatz zu den in Kapitel 3.1 diskutierten Estern bilden sich bei einer Spaltung dieser Verbindung zu gleichen Teilen die beiden Monomere. Eine mögliche Kondensationsreaktion zur Bildung dieses Dimers kann somit ausgeschlossen werden. Mit Hilfe der Spaltung des Dimers im Basischen pH-Bereich und einer anschließenden chromatographischen Untersuchung der entstandenen Produkte, konnte die Entstehung von Pinsäure als eine Komponente zweifelsfrei nachgewiesen werden. Für die Struktur der zweiten Komponente ( $C_8H_{11}O_4$ ) können, vorausgesetzt der für terpenoide Carbonsäuren typische Cyclobutan-Ring bleibt intakt, in Prinzip nur zwei Möglichkeiten in Betracht gezogen werden (Abb. 3.2.4.5):

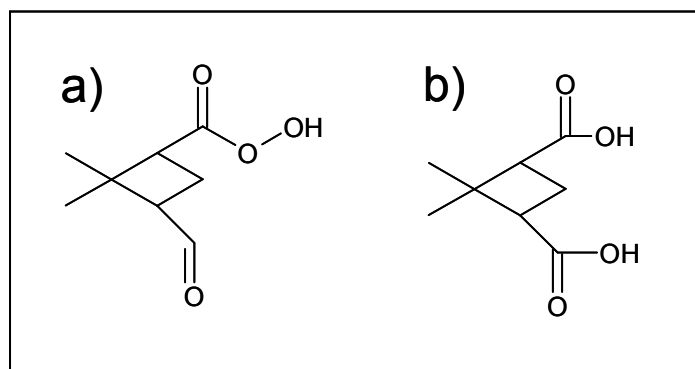


Abb. 3.2.4.5: Strukturvorschläge für  $m/z$  171 aus der Spaltung des Dimers  $m/z$  357

Komponente a) wäre hierbei 2,2-Dimethyl-3-formyl-cyclobutyl-peroxymethansäure und b) Norpinsäure. Eine Bildung der freien Peroxycarbonsäure (Abb. 3.2.4.5a), unter den oben genannten Bedingungen und ein anschließender chromatographischer Nachweis ihres intakten  $[M-H]^-$ -Ions ist jedoch eher unwahrscheinlich. Ein Strukturvorschlag und ein möglicher Bildungsmechanismus für das in atmosphärischen Reaktionen entstandene Dimer mit  $m/z$  357 zeigt Abb. 3.2.4.6. Es handelt sich bei der Verbindung wahrscheinlich um ein Peroxyhemiacetal, welches möglicherweise in der Reaktion einer Peroxycarbonsäure mit einem Aldehyd gebildet wird.

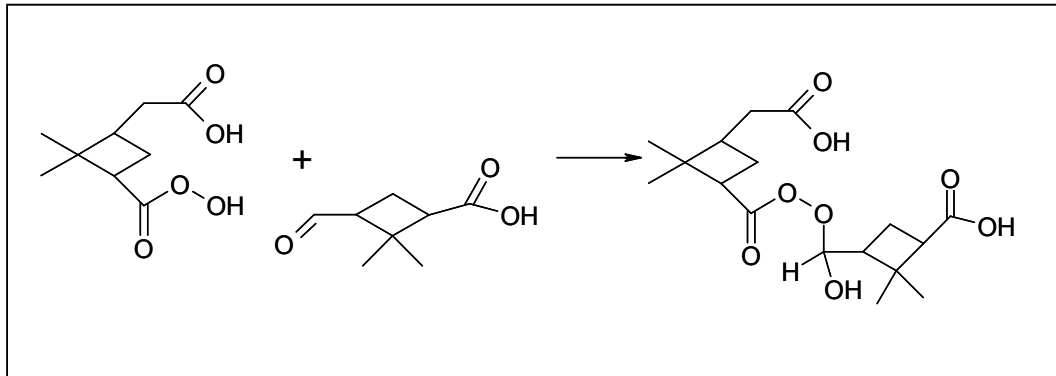


Abb. 3.2.4.6: Strukturvorschlag und möglicher Bildungsweg in atmosphärischen Reaktionen für das  $\alpha$ -Pinen Dimer mit  $m/z$  357

Zur Bestätigung dieser vorgeschlagenen, peroxidischen Struktur wurde wie Kap. 2.5.2 beschrieben jeweils die Hälfte einer Lösung mit allen SOA-Produkten des  $\alpha$ -Pinsens und eine mit dem isolierten Dimer  $m/z$  357 in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen erhitzt. Ziel war es, die eventuell vorliegenden organischen Peroxide zu reduzieren und somit ihren Nachweis zu erbringen. In Abb. 3.2.4.7 sind die Massenspur-Chromatogramme der isolierten Verbindung  $m/z$  357 vor der Umsetzung (rotes Chromatogramm) und nach der Umsetzung mit Kupfer(I)-Ionen (schwarzes Chromatogramm) gezeigt.

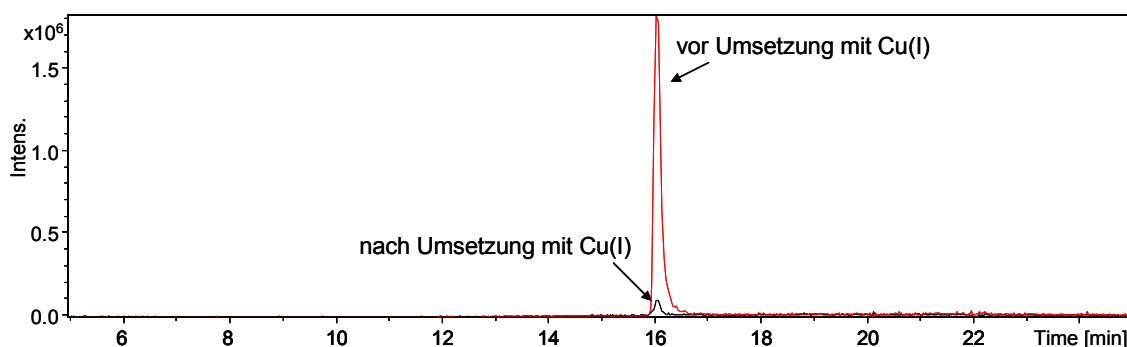


Abb. 3.2.4.7: Reduktion von Peroxiden mit Kupfer(I)-Ionen: Massenspuren des  $\alpha$ -Pinen-Produktes mit  $m/z$  357 vor der Umsetzung (rot) und nach der Umsetzung (schwarz)



Ein vollständiger Abbau des Dimers mit  $m/z$  357 in Gegenwart von Kupfer(I)-Ionen ist somit eine klare Bestätigung der vorgeschlagenen peroxidischen Struktur.

Für die zweite höhermolekulare Verbindung des  $\alpha$ -Pinens, das Dimer  $m/z$  367, kann die Struktur eines Esters vorgeschlagen werden (Abb. 3.2.4.8). Dieser Strukturvorschlag kann durch den eindeutigen Nachweis von Pinsäure aus dem Verseifungsexperiment und dem MS/MS-Spektrum des Dimers erklärt werden. Im Gegensatz zum vorangegangenen diskutierten Dimer wäre die formale Masse aus der Summe der beiden Monomere 386 g/mol (Pinsäure 186 g/mol und  $C_{10}H_{16}O_6$  200 g/mol). Die resultierende Differenz von 18 g/mol (Wasser) zur tatsächlichen Masse des Dimers, deutet auf eine Kondensationsreaktion beider Monomere hin. Dies wird auch bei einem Blick auf das Fragmentierungsmuster im MS/MS-Spektrum (Abb. 3.2.3.2b) deutlich und ist in Abb. 3.2.4.8 angedeutet:

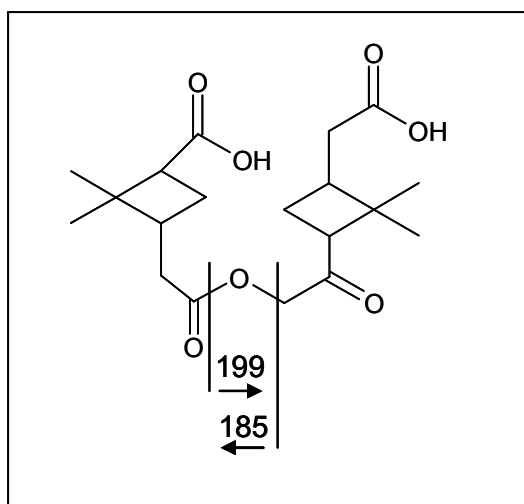


Abb. 3.2.4.8: Strukturvorschlag für das  $\alpha$ -Pinen-Dimer mit  $m/z$  367 und Fragmentierungen im MS/MS-Spektrum

Abhängig davon, an welcher Seite des Sauerstoffatoms eine Spaltung der Esterbindung erfolgt, bildet sich hier formal das  $[M-H]^-$ -Ion der Dicarbonsäure oder der Alkoholkomponente. Dieses charakteristische Fragmentierungsmuster wurde schon zuvor bei den Untersuchungen der höhermolekularen Verbindungen des Cyclohexens beobachtet und ist deutlicher Hinweis auf eine Esterverbindung. Als mögliche Alkoholkomponente kann hier die Hydroxypinonsäure  $C_{10}H_{16}O_6$ , mit der Masse 200 g/mol vorgeschlagen werden. Theoretisch wären weitere Isomere denkbar, Hydroxypinonsäure ist jedoch das einzige in der Literatur bekannte Produkt mit entsprechendem Molekulargewicht aus der Reaktion des  $\alpha$ -Pinens mit Ozon (Glasius, Lahaniati et al., 2000; Yu, Cocker et al., 1999; Yu, Flagan et al., 1998).

Zur Bestätigung dieses Strukturvorschlags, wurde zunächst wie in Kap. 2.5.3 beschrieben Hydroxypinonsäure aus Myrthenol hergestellt. Eine Identifizierung des entstandenen Produktes erfolgte über seine Retentionszeit in HPLC/ESI-MS Messungen. Für einen Vergleich wurde das Signal des Reaktionsproduktes

aus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinsens herangezogen (Anhang, Abb. 5.1.2.12). Die hergestellte Verbindung konnte somit eindeutig als Reaktionsprodukt des  $\alpha$ -Pinsens mit Ozon nachgewiesen werden. Die gelöste Hydroxypinonsäure wurde im Anschluss, wie in Kap. 2.5.1 beschrieben, für eine Veresterung mit Pinsäure verwendet. Die Massenspur-Chromatogramme des hergestellten Esters mit  $m/z$  367 und des höhermolekularen Produktes der  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion sind in Abb. 3.2.4.9 gezeigt.

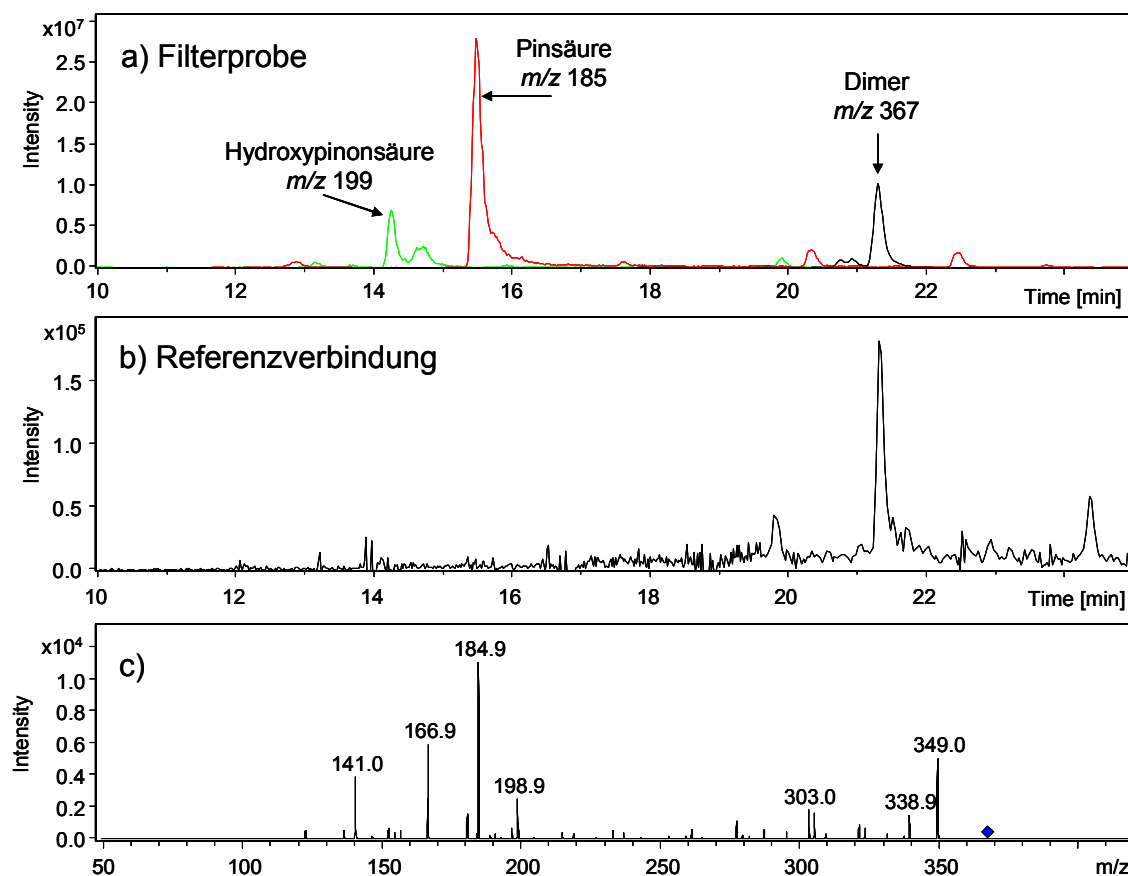


Abb. 3.2.4.9: HPLC/ESI-MS: Vergleich der Retentionszeiten der Signale mit  $m/z$  367 aus der Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinsens (a) mit dem Syntheseprodukt aus Hydroxypinonsäure und Pinsäure (b); HPLC/ESI(-)-MS/MS Spektrum des hergestellten Produktes (c)

Das höhermolekulare Produkt aus der  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion konnte somit zweifelsfrei als Ester aus Hydroxypinonsäure und Pinsäure identifiziert werden. Sowohl Retentionszeit als auch MS/MS-Spektrum der hergestellten Referenzsubstanz (Abb. 3.2.4.9b und c) stimmen mit denen der Filterprobe überein (Abb. 3.2.4.9a und Abb. 3.2.3.2b). Um sicherzustellen, dass es sich bei dem hier gezeigten Signal des synthetisierten Esters nicht um Blindwerte der verwendeten Lösungen handelt, sind zusätzlich die Massenspuren  $m/z$  367 der einzelnen Lösungen im Anhang gezeigt (Abb. 5.1.2.13). In den entsprechenden Massenspuren sind nach 21.3 Minuten jedoch keine Signale zu beobachten, wodurch die Bildung des Esters aus der Reaktion von Hydroxypinonsäure und Pinsäure belegt werden kann.

### 3.2.5 Mögliche Bildungsmechanismen

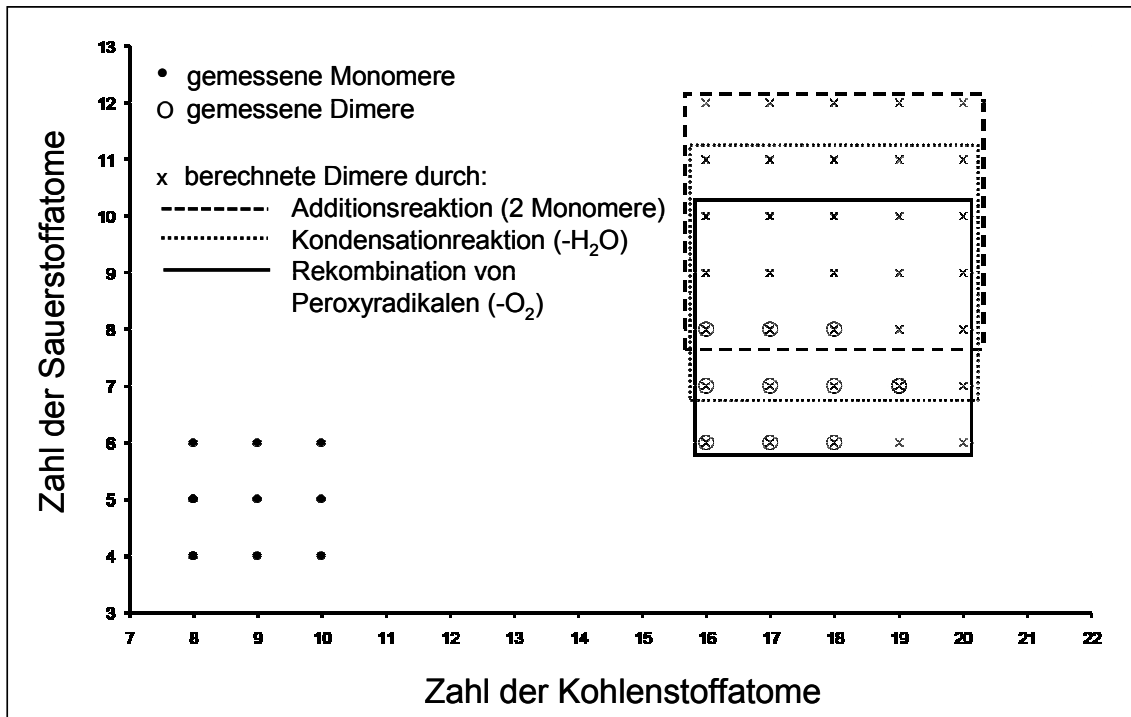


Abb. 3.2.5.1: Auftragung der Zahl der Sauerstoffatome gegen die Zahl der Kohlenstoffatome: Vergleich von experimentell ermittelten monomeren  $\alpha$ -Pinen-Produkten (Punkte) und Dimeren (Kreise) sowie mögliche berechnete Dimere (Kondensationsreaktionen, gepunktet; Additionsreaktion, gestrichelt; Rekombination von Peroxyradikalen, durchgezogene Linie)

In der Literatur existieren die verschiedensten Strukturvorschläge für mögliche höhermolekulare Verbindungen (Kap. 1.1.3.2) des  $\alpha$ -Pinsens. Ihre unterschiedlichen Funktionalitäten verdeutlichen auch die Bandbreite an möglichen Reaktionen die zu ihrer Bildung führen können. Eine Zusammenfassung einiger möglicher höhermolekularer Produkte aus unterschiedlichen Bildungswegen ist in Abb. 3.2.5.1 zusammengefasst. Aufgetragen sind die Zahl der Kohlenstoffatome und Sauerstoffatome der gemessenen (realen)  $\alpha$ -Pinen Ozonolyseprodukte auf der Filterprobe der HPLC/FTICR-MS Messung (Tab. 3.2.2.1). Diese Monomeren, hier dargestellt durch Punkte, liegen im Bereich von C<sub>8</sub> bis C<sub>10</sub> und O<sub>4</sub> bis O<sub>6</sub>. Die gemessenen Dimere (Kreise) liegen entsprechend im Bereich C<sub>16</sub> bis C<sub>20</sub> und O<sub>6</sub> bis O<sub>12</sub>. Basierend auf den MS/MS-Studien (Tab. 3.2.2.1) bilden diese Monomere die Grundlage für die theoretische Berechnung möglicher Dimere (Kreuze). Alle Dimere im gestrichelten Kasten können hierbei durch eine Additionsreaktion (z.B. Acetalbildung) zwischen zwei Monomeren gebildet werden (durch Multiplikation der C-Atom- und O-Atomzahl mit Zwei). Produkte im gepunkteten Kasten werden durch die Kondensationsreaktion (z.B. Esterbildung) zweier Monomere gebildet. Hierbei erniedrigt sich die Zahl der Sauerstoffatome des Dimers, verglichen mit den beiden Monomeren um Eins. Im Kasten mit durchgezogener Linie befinden sich die möglichen Dimere aus einer Rekombination von Peroxyradikalen. Da bei dieser Reaktion formal ein Molekül

Sauerstoff abgespalten wird, haben die resultierenden Produkte den niedrigsten Sauerstoffgehalt. Ein Vergleich dieser theoretisch möglichen Produkte (Kreuze) mit den tatsächlich nachgewiesenen Produkten (Kreise) zeigt, dass prinzipiell alle Reaktionswege möglich wären. Der relative niedrige Gehalt an Sauerstoff der gemessenen Dimere deutet jedoch eher auf Reaktionen unter Abgabe von Sauerstoff hin. Kondensationsreaktionen und Radikalrekombinationen würden eine Erklärung hierfür liefern.

In den folgenden dargestellten Experimenten wurde versucht, durch eine gezielte Zugabe von Substanzen die Ozonolysereaktion des  $\alpha$ -Pinen zu beeinflussen und eine sichtbare Änderung im Produktspektrum der höhermolekularen Verbindungen zu erhalten. Aus den resultierenden Änderungen können im Anschluss Hinweise auf die molekulare Zusammensetzung der Dimere gewonnen und auf die vorliegenden Bildungsmechanismen geschlossen werden. Die Versuche wurden zunächst mittels online-APCI-MS und einem Partikelzähler qualitativ untersucht. Die Methode der online-APCI-MS bietet hier den entscheidenden Vorteil den zeitlichen Verlauf einzelner  $m/z$ -Verhältnisse während eines Experimentes darzustellen und somit einen zeitaufgelösten Einblick zu erhalten. Während den Oxidationsreaktionen von Monoterpenen in der Atmosphäre findet, nach der klassischen Theorie, genau dann eine Partikelneubildung statt, wenn - bei gegebenen Umgebungsbedingungen - der Partialdruck mindestens eines der entstandenen Reaktionsprodukte seinen Sättigungswert überschreitet (Seinfeld and Pandis, 1998). Bei der Monoterpen-Oxidation sind vor allem Dicarbonsäuren und Aldehyde mögliche Vertreter die zur Nukleation führen können, da sie aufgrund ihres Sättigungsdampfdruckes die Oxidationsprodukte mit der geringsten Flüchtigkeit sind (Koch, Winterhalter et al., 2000). Jedoch treten diese Verbindungen, verglichen mit ihrer theoretisch ermittelten Sättigungskonzentration, in zu geringen Konzentrationen auf um nukleieren zu können. Aus diesem Grund wurden Produkte die aus der Reaktion stabilisierter Criegee-Radikale (SCI) mit beispielsweise Aldehyden aus der  $\alpha$ -Pinen/ $O_3$ -Reaktion oder Hydroxyhydroperoxide bzw. Diacylperoxide aus der Reaktion von einfacheren cyclischen Alkenen mit Ozon hervorgehen, als mögliche Kandidaten für die Selbstnukleation vorgeschlagen (Tobias and Ziemann, 2001; Ziemann, 2002). Mögliche Reaktionswege und Produkte aus Reaktionen der SCIs der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen wurden schon von Docherty et al. vorgeschlagen und sind in Abb. 1.1.3.1.3 gezeigt. Die SCI können weiterhin mit bereits vorhandenen primären Oxidationsprodukten aus der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse reagieren und höhermolekulare Produkte bilden. Durch ein Abfangen der SCIs mittels geeigneter kleiner Moleküle kann eine Weiterreaktion mit anderen Oxidationsprodukten verhindert werden. Experimente mit diesen sogenannten SCI-Radikalfängern (*scavenger*) wurden bereits häufiger beschrieben (Bonn, Schuster et al., 2002; Kamens and Lee, 2005). Diese Untersuchungen zeigen, dass durch das Abfangen der SCI-Zwischenstufen mit Molekülen wie Wasser, Ethanol oder Ameisensäure die Nukleation von Partikeln stark unterdrückt wird. Dies wiederum ist ein Hinweis darauf, dass die durch Reaktion mit den SCIs gebildeten Produkte für die Nukleation verantwortlich sein müssen. Als SCI-Radikalfänger wurden Ameisensäure, Ethanol, und Wasser eingesetzt, wobei die Effizienz der Radikalfänger in dieser Reihenfolge abnimmt (Kamens and Lee, 2005). In Abb. 3.2.5.2 ist der zeitliche Verlauf der Partikelanzahlkonzentration verschiedener  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktionen gezeigt.

Neben der Ozonolysenreaktion ohne Verwendung eines SCI-Fängers (schwarze Punkte) wurden weitere in Gegenwart von Wasser, Ameisensäure und Ethanol durchgeführt. Die Konzentrationen der eingesetzten Verbindungen wurden in Kapitel 2 (Tab. 2.1.1.1) aufgeführt.

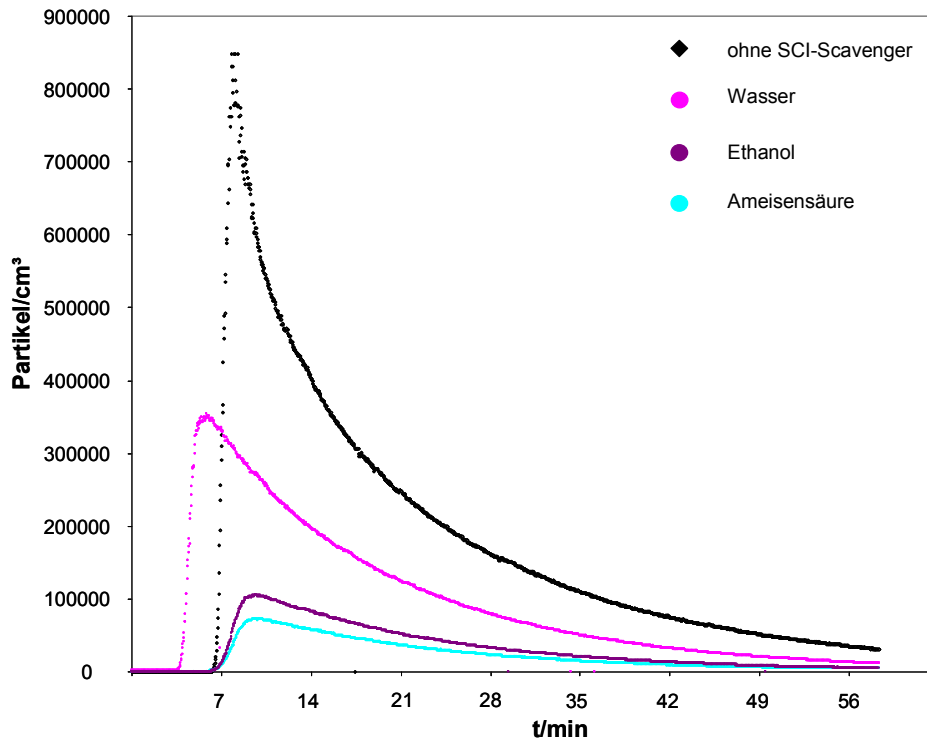


Abb. 3.2.5.2: Verlauf der Partikelanzahlkonzentrationen während den Ozonolysereaktionen von  $\alpha$ -Pinen unter Verwendung verschiedener Criegee-Radikalfängern

In der Abbildung ist deutlich der Einfluss des Radikalfängers zu erkennen und somit eine Unterdrückung einer Nukleation. Entsprechend ihrer Effizienz Radikale abzufangen, ist das Maximum der Partikelanzahl in Gegenwart von Wasser noch am höchsten, bzw. unter Verwendung von Ameisensäure am niedrigsten. Eine zeitgleiche online-Untersuchung der Reaktionsprodukte mittels APCI(-)-MS sollte nun Aufschlüsse geben, ob die Bildung der Dimere unter Verwendung des Radikalfängers vollständig unterdrückt oder sich Änderungen im Produktspektrum ergeben. In den Abb. 3.2.5.3a bis c sind die online APCI(-)-Massenspektren der Reaktionsprodukte von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon aufgeführt. Ein Vergleich der Produktspektren zeigt zunächst eine deutlich erkennbare Abnahme der Gesamtintensitäten der Dimer-Signale. Weiterhin ist eine Verschiebung der relativen Intensitäten der Dimere untereinander zu erkennen. Auffällig ist, dass einige Dimere einen stärkeren Intensitätsverlust zeigen als andere. Eine Bildung von neuen Produkten, aus einer Reaktion eines Radikalfängers mit einem SCI ist jedoch nicht zu beobachten. Es ist zu vermuten, dass die durch Reaktion mit den Radikalfängern gebildeten Produkte hauptsächlich in der Gasphase verbleiben und nicht in die Partikelphase übergehen. Dies hat zur Folge, dass sie im Aktivkohle-Denuder abgetrennt werden und in den Massenspektren nicht sichtbar sind. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass unter Verwendung von SCI-Radikalfängern die

Nukleationsreaktionen während einer Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen zwar beeinflusst, aber nicht vollständig unterdrückt werden konnte. Die weiterhin zu beobachtenden Dimere legen die Vermutung nahe, dass neben der Bildungsreaktion aus SCI-Radikalen noch ein weiterer Mechanismus zur Bildung von höhermolekularen Verbindungen beiträgt.

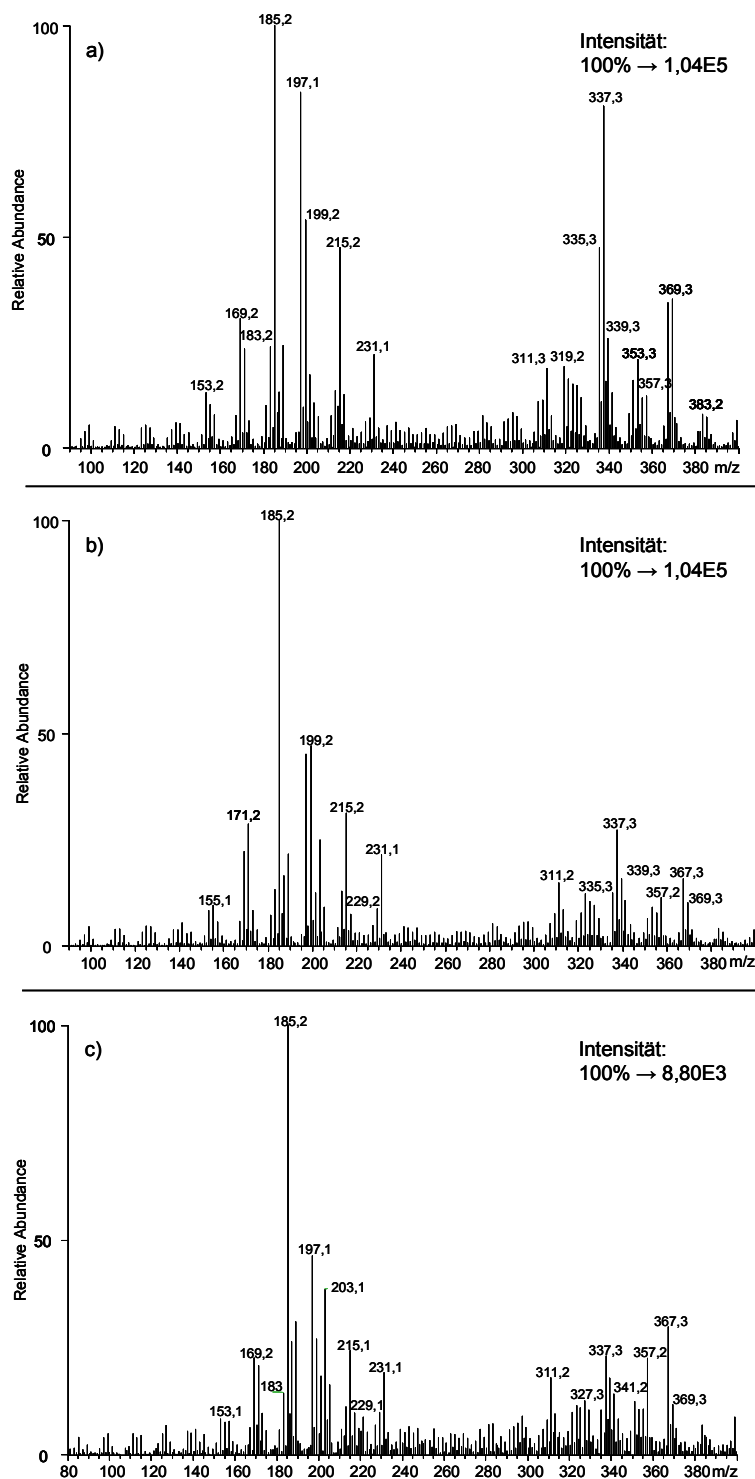
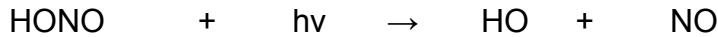


Abb. 3.2.5.3: Online APCI(-)-Massenspektren von Reaktionsprodukten der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen ohne Scavenger (a) und in Gegenwart von Wasser (b), sowie Ameisensäure (c)

Einen weiteren Hinweis auf eine mögliche Radikalchemie zur Bildung der höhermolekularen Verbindungen versprochen zunächst die Photooxidationsexperimente am PSI in der Schweiz. Durch einen Stickstoffstrom wird die aus der Reaktion von Nitrit mit Schwefelsäure freigewordene  $\text{HNO}_2$  (oder HONO) in die Kammer gespült. In der Reaktionskammer erfolgt schließlich eine photolytische Spaltung von HONO:



Organische Radikale aus der Reaktion des VOC mit OH-Radikalen zu Beginn der Reaktion sollten zu diesem Zeitpunkt mit dem vorhandenen NO reagieren, welches zu diesem Zeitpunkt im Überschuss vorliegt. Eine Bildung von höhermolekularen Verbindungen über Reaktionen von organischen Radikalen, sollte somit in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  nicht zu beobachten sein. Eine Bildung dieser höhermolekularen Verbindungen in Gegenwart von  $\text{NO}_x$  konnte jedoch zweifelsfrei sowohl online in allen Experimenten (Abb. 3.2.5.4 und Anhang, Abb. 5.1.2.7), als auch offline auf Filterproben der Experimente vom 23.10.06 und 03.10.06 (Anhang, Abb. 5.1.2.8) nachgewiesen werden. Abbildung 3.2.5.4a verdeutlicht dies. Unmittelbar nach dem Start der Reaktion ist die Bildung von monomeren als auch dimeren Verbindungen deutlich im zeitlichen Verlauf der online-Massenspuren zu sehen.

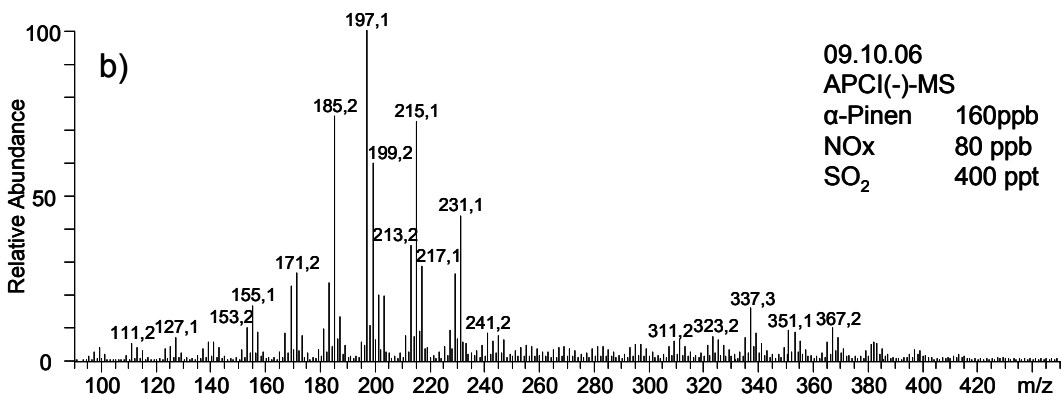
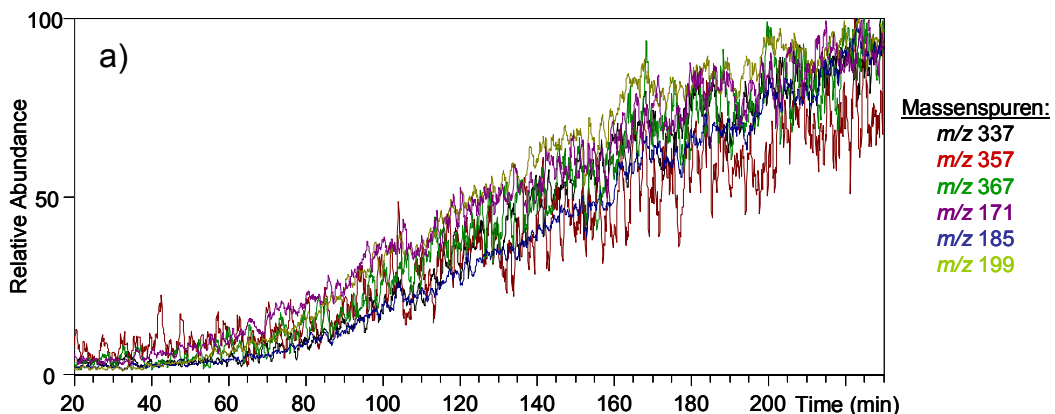


Abb. 3.2.5.4: Massenspur-Chromatogramme einzelner dimeren und monomeren Produkte (a) und online-APCI(-)-Massenspektrum aller Reaktionsprodukte einer Photooxidation von  $\alpha$ -Pinen (b; PolySOA Messkampagne am PSI, Schweiz 09.10.06)

Eine völlige Unterdrückung der Radikalchemie während dieser Experimente in Gegenwart von NO findet jedoch nicht statt. Dies wird in Abb. 3.2.5.5 belegt. Das Experiment startet zunächst durch die Bildung von atomarem Sauerstoff, welcher durch die Photolyse von NO<sub>2</sub> entsteht. Dieser bildet in einer folgenden Reaktion mit Sauerstoff Ozon, welches in Gegenwart von Wasser wiederum unter Photolyse OH-Radikale bildet. Eine weitere Bildung von OH-Radikalen erfolgt zudem durch die Photolyse des HONO. Im Anschluss daran reagieren die gebildeten OH-Radikale sofort mit dem anwesenden  $\alpha$ -Pinen. In dieser Reaktion wird eine große Bandbreite an Produkten gebildet, wie organische Peroxy-Radikale (RO<sub>2</sub>) oder Hydroperoxy-Radikale (HO<sub>2</sub>) (Wyche, Monks et al., 2009). Eine Bildung von höhermolekularen Verbindungen durch Kombinationsreaktionen der Peroxy-Radikalen kann nun nicht mehr ausgeschlossen werden. Die zusätzliche Reaktion von RO<sub>2</sub>-Radikalen mit HO<sub>2</sub>-Radikalen würde weiterhin in der Bildung von organischen Hydroperoxiden (ROOH) resultieren, welche in einer anschließenden heterogenen Reaktion mit Aldehyden ebenfalls höhermolekulare Peroxyhemiacetale bilden können (Docherty, Wu et al., 2005; Johnson, Jenkin et al., 2005). Weiterhin wird aus Abb. 3.2.5.5b deutlich, dass neben der Photooxidationsreaktion des  $\alpha$ -Pinsens noch zusätzlich die Ozonolyse eine nicht unerhebliche Rolle spielen muss. Etwa eine Stunde nach Start der Reaktion ist das Monoterpen noch zu ungefähr einem Drittel der Anfangskonzentration vorhanden und kann ebenfalls mit dem gebildeten Ozon reagieren. Hieraus wird eine Interpretation der zugrundeliegenden Mechanismen zum Abbau des Kohlenwasserstoffs zusätzlich erschwert.

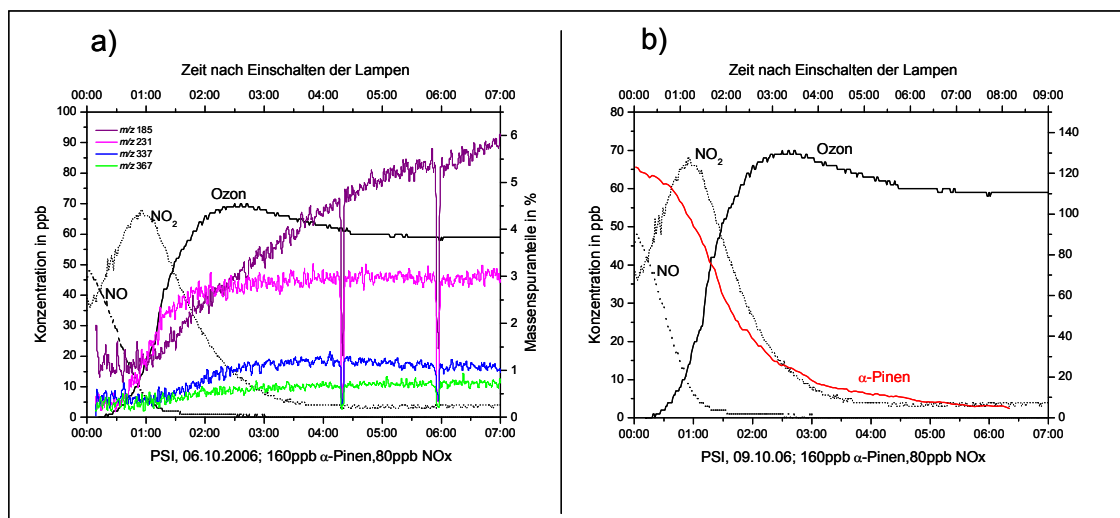


Abb. 3.2.5.5: Zeitliche Entwicklung der Gas- und Partikelphasenkomponenten während der Photooxidationsreaktion von  $\alpha$ -Pinen am PSI (09.10.2006). In beiden Graphiken stellt die linke Achse jeweils die Konzentration der anorganischen Komponenten (NO, NO<sub>2</sub> und Ozon) dar, während die rechte Achse die Konzentration die Massenspuranteile einiger  $\alpha$ -Pinen-Produkte in der Partikelphase (a) und die Konzentration von  $\alpha$ -Pinen (b) während der Reaktion wiedergibt.



Mögliche Reaktionen die zu einer Bildung von höhermolekularen Verbindungen des  $\alpha$ -Pinens führen, speziell die der Dimere  $m/z$  357 und  $m/z$  367, sind jedoch weiter nicht bekannt. Denkbar wären, wie bereits angedeutet, die Bildung des Peroxyhemiacetals ausgehend von einem Aldehyd und der Peroxycarbonsäure (Abb. 3.2.4.6) oder auch eine Esterbildung (Abb. 3.2.4.8) durch Kondensation eines Alkohols mit einer Carbonsäure. Diese Reaktionen setzen jedoch zunächst eine Bildung von Edukten voraus, ehe diese zu höhermolekularen Produkten weiter reagieren können. Die zeitlichen Verläufe einzelner  $m/z$ -Verhältnisse zeigen jedoch, dass sich sowohl Monomere als auch Dimere sich gleich schnell bilden (Abb. 3.2.5.4a) und somit eine Reaktion von Produkten der ersten Generation der Ozonolyse eher unwahrscheinlich ist. Eine Erklärung für diese zu beobachtende sehr schnelle Bildung der höhermolekularen Produkte, wären Reaktionen von radikalischen Zwischenstufen der Monoterpenoxidation. In Abb. 3.2.5.6 sind die theoretisch möglichen Reaktionen zur Bildung der Dimere  $m/z$  357 und  $m/z$  367 zusammengefasst.

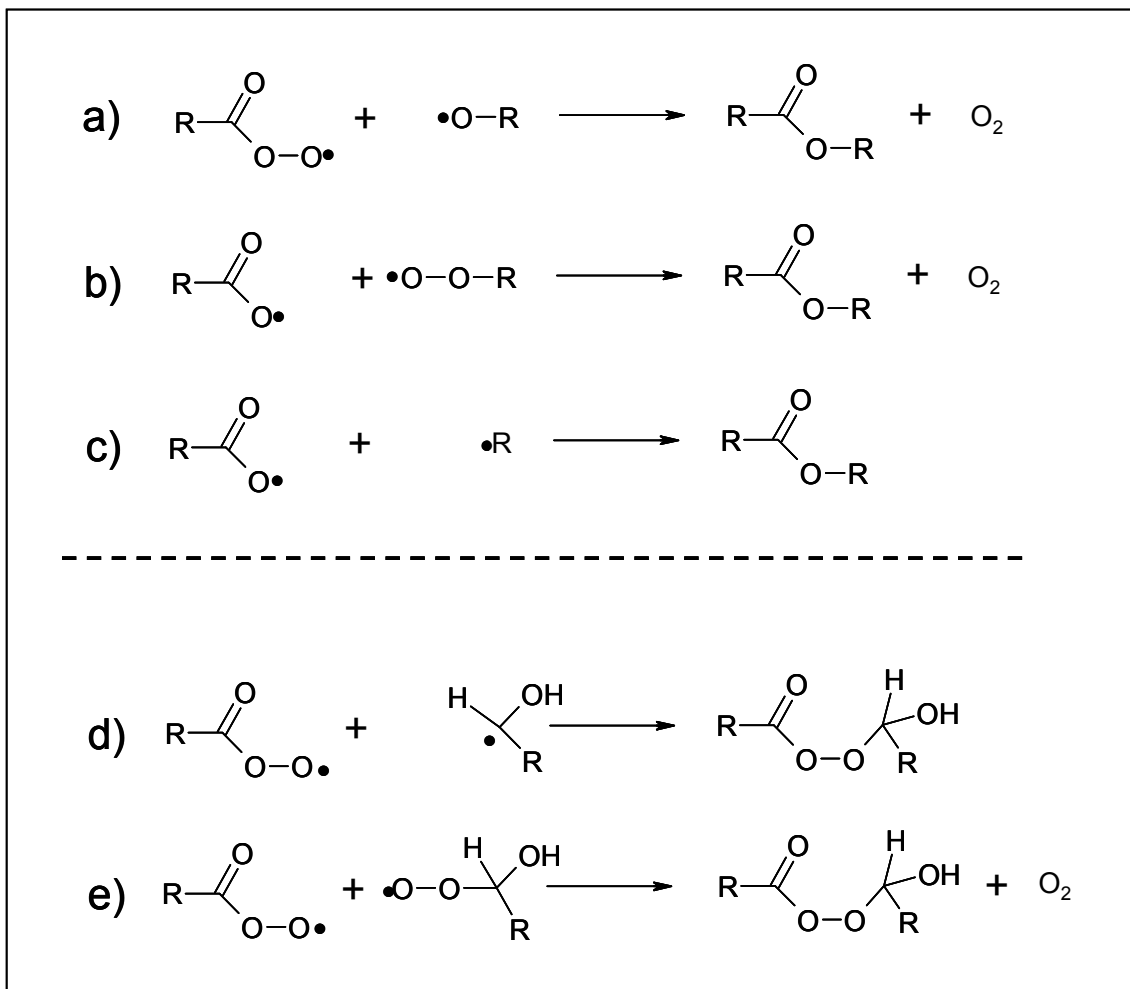


Abb. 3.2.5.6: Mögliche Radikalkombinationen zu Bildung der  $\alpha$ -Pinen Dimere  $m/z$  367 (a bis c) und  $m/z$  357 (d und e)

Allerdings können einige dieser theoretisch möglichen Reaktionen unter atmosphärischen Bedingungen ausgeschlossen werden. Beispielsweise ist eine Reaktion eines freien Alkyl-Radikals nicht möglich, da dieses sofort mit dem

gegenwärtigen Sauerstoff umgesetzt werden würde (c). Einige der weiteren theoretisch denkbaren Radikalrekombinationen wurden zum Teil in Reaktionen kleinerer Moleküle diskutiert und entsprechende Ratekonstanten bzw. Verzweigungsgrade der Reaktionswege existieren in der Literatur (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000). Diese wurden jedoch wie erwähnt, für Reaktionen sehr kleiner Moleküle vorgeschlagen und müssen nicht für hier diskutierte Moleküle gelten. Aus dieser kurzen Diskussion wird die Vielfalt an möglichen Reaktionen und die daraus resultierenden Unsicherheiten ersichtlich. Viele dieser Reaktionswege oder Zwischenprodukte aus atmosphären-chemischen Prozessen sind noch nicht bekannt bzw. in vorhandenen Modellierungen nicht berücksichtigt worden.

Einen allerersten und bis jetzt einzigartigen Einfluss auf die Bildung dieser Dimere zeigte sich bei der Zugabe eines Alkens zu einer laufenden Reaktion von Ozon mit  $\alpha$ -Pinen (Kap. 3.1.4). In Gegenwart des Cyclohexens war eine eindeutige Abnahme der  $\alpha$ -Pinen Signale  $m/z$  357 und  $m/z$  367 zu beobachten. Im Gegenzug entstanden zwei neue, höhermolekulare Massen mit  $m/z$  283 und  $m/z$  285 (Abb. 3.1.4.1), welche sich als Mischprodukte aus beiden Alkensystemen herausstellten. Sowohl beide Mischprodukte als auch einige der höhermolekularen Verbindungen aus der reinen Cyclohexen/Ozon-Reaktion (Kap. 3.1) konnten hierbei als Esterverbindungen identifiziert werden. Um zu klären, auf welchem Weg diese Esterverbindungen entstehen, muss zunächst die Phase in der sie gebildet werden geklärt werden. Unmittelbar mit dieser Fragestellung verknüpft, ist die Frage nach dem Mechanismus über den sie gebildet werden. Folgt die Esterbildung im Aerosol der bekannten sauren

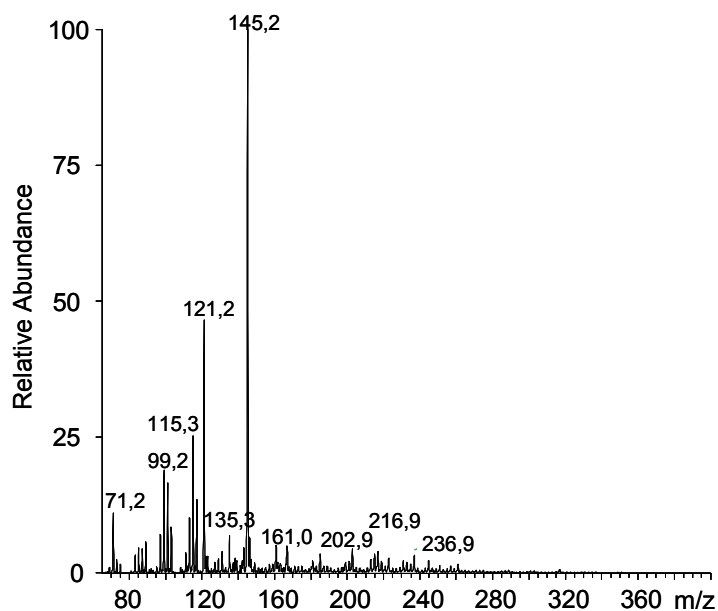


Abb. 3.2.5.7: Online APCI(-) Massenspektrum des Versuchs mit Adipinsäure ( $m/z$  145) als Saataerosol und Amylalkohol in der Gasphase

Veresterung? In Untersuchungen zum Einfluss von Saataerosol und dessen Azidität auf die Bildung von SOA konnte gezeigt werden, dass höhermolekulare Verbindungen sowohl in An- als auch in Abwesenheit des Saataerosols gebildet werden. Weiterhin wurde gezeigt, dass ihre Bildung unabhängig von der Azidität des Saataerosols ist. Eine erhöhte Azidität bewirkte jedoch ein größeres Vorkommen der größeren Oligomere im SOA,

wodurch die Ausbeute an SOA insgesamt erhöht wurde (Gao, Keywood et al., 2004). In diesem Fall wäre es sehr wahrscheinlich, dass die Esterbildung in der

Partikelphase bzw. heterogen zwischen Substanzen in der Gasphase und Substanzen in der Partikelphase stattfindet. Die Ausgangsprodukte könnten zuvor bei der Ozonolyse des jeweiligen Alkens gebildet werden bzw. durch Zerfall eines Vorläuferproduktes das heterogen in der Partikelphase gebildet wurde (Docherty et al., 2005). Zur Annäherung an diese Fragestellungen wurde ein erstes einfaches Experiment durchgeführt. Hierzu wurde reines Adipinsäure-Aerosol erzeugt (Sinclair-La Mer Generator) und mit gasförmigem Amylalkohol (1-Pentanol) in einem Reaktionskolben gemischt. Die Reaktionsmischung wurde mittels online-APCI-MS untersucht. Sollte sich in dieser Mischung ein Ester bilden, so müsste im Massenspektrum sein Signal bei  $m/z$  215 zu sehen sein (Abb. 3.2.5.7). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ester mit  $m/z$  215 unter diesen Bedingungen nicht gebildet wurde. Nach der Aussage dieses Experimentes kommt es zwischen dem Alkohol in der Gasphase und der Säure in der Partikelphase zu keiner Reaktion. Das gleiche Ergebnis bestätigte sich in weiteren Versuchen, in denen Ölsäure in der Partikelphase vorgelegt wurde und eine Kondensationsreaktion mit verschiedenen Alkoholen (n-Butanol bis n-Heptanol) nachgewiesen werden sollte. Die Produkte aus einer Kondensationsreaktion zwischen der Säure und dem jeweiligen Alkohol konnten hierbei nicht in der Partikelphase (Filterprobe) nachgewiesen werden (Delius, 2008).

Abschließend muss gesagt werden, dass der Mechanismus der zu einer Esterbildung oder generell zur Bildung höhermolekularer Verbindungen führt, weiterhin unbekannt bleibt. Ein denkbarer Weg zur Bildung von Estern könnte über den Kelvin-Effekt erklärt werden. Aus Partikeln mit entsprechend kleinen Radius könnte bei einer Veresterung freigesetztes Wasser aufgrund des erhöhten Sättigungsdampfdruckes entweichen und das Reaktionsgleichgewicht zu Gunsten der Produkte verschieben. Andererseits wäre es auch denkbar, dass durch den Kelvin-Effekt eine Bildung von Estern im Kern kleiner Tröpfchen limitiert, da er der Aufnahme von gasförmigen Alkoholen entgegenwirkt (Anttila and Kerminen, 2003). Hierzu sollte jedoch in zukünftigen Experimenten größenklassifiziertes Aerosol auf seine Tendenz Ester zu bilden getestet werden.

### 3.3 Massenspektrometrischer Nachweis von organischen Peroxiden im biogenen SOA

Die Chemie der Monoterpen-Ozonolyse, speziell die Reaktionswege welche zur SOA-Bildung führen, ist noch nicht vollständig geklärt. Eine große Anzahl an multifunktionellen C<sub>8</sub>- bis C<sub>10</sub>-Reaktionsprodukten konnte in den letzten Jahren mittels verschiedener analytischer Methoden identifiziert werden (Einleitung, Kap. 1.1.3). Unter anderem wurde auch die Bildung höhermolekularer, oligomerer Verbindungen beobachtet. Eine mögliche Verbindungsklasse dieser hochmolekularen Produkte wäre die Gruppe der Peroxyhemiacetale. Eine Bildung dieser Spezies kann hierbei durch die Reaktion von organischen Hydroperoxiden mit Aldehyden erklärt werden (Tobias and Ziemann, 2000). Da Oxidationsreaktionen von Monoterpenen in der Regel eine Fülle an Verbindungen mit Carbonyl-Funktion (Aldehyden) liefern, ist für eine Bildung von Peroxyhemiacetalen das organische Hydroperoxid die Schlüsselspezies. Obwohl ein Nachweis einzelner organischer Peroxid-Strukturen bisher fehlt, sollen die errechneten Peroxid-Anteile bis zu ~85% des  $\beta$ -Pinen-, ~47% des  $\alpha$ -Pinen oder auch ~34% des Caren-SOA betragen (Docherty et al., 2005). Für den Nachweis einzelner organischer Peroxide wurden hierfür die eben angeführten Monoterpene sowie einzelne Sesquiterpene in einer Atmosphärensimulationskammer mit Ozon umgesetzt und die entstandenen Reaktionsprodukte in der Partikelphase mittels online-APCI-MS untersucht.

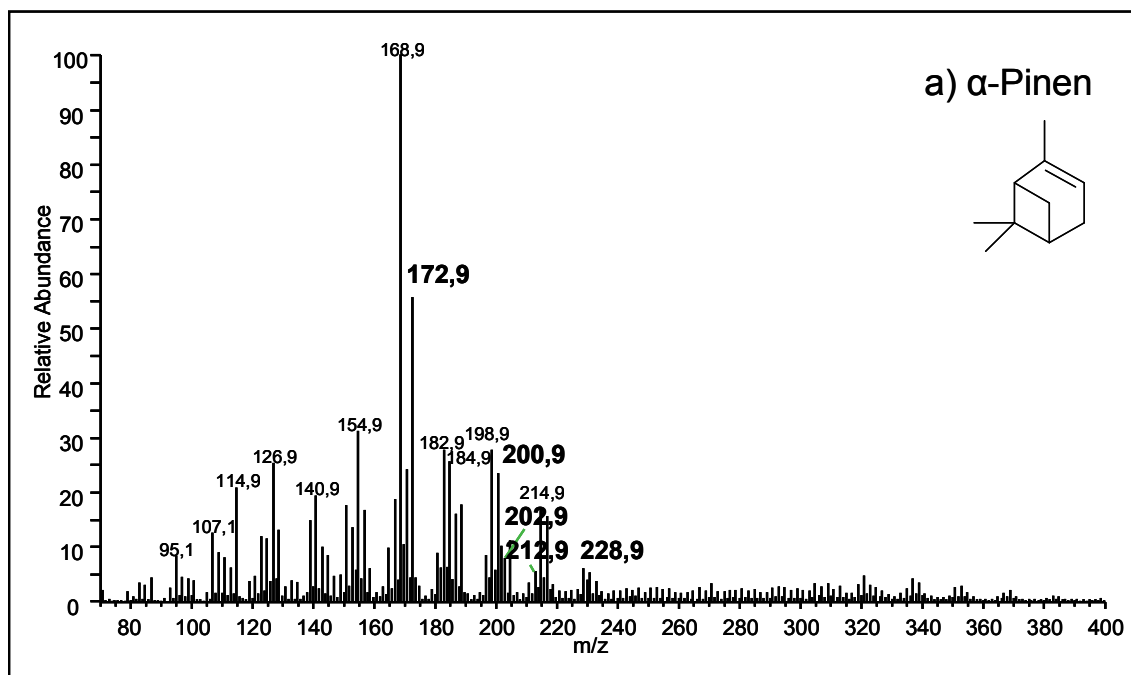


Abb. 3.3.1a: Online-APCI(+)-Massenspektren der Reaktionsprodukte von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon; nachgewiesene organische Hydroperoxide sind fett gedruckt

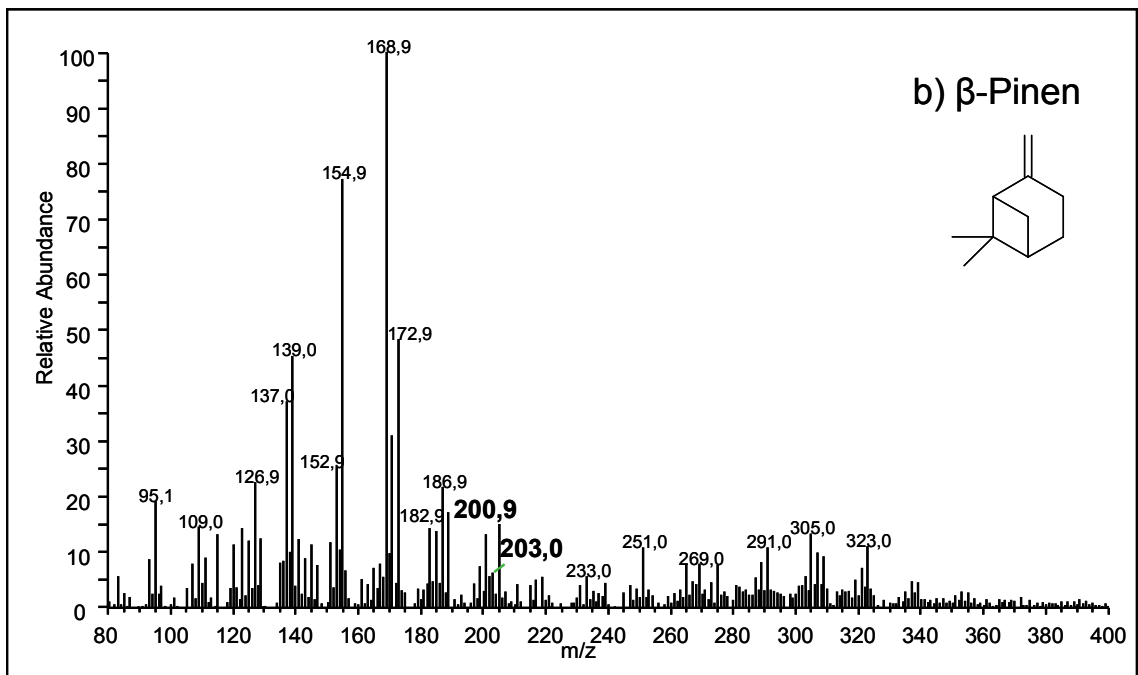


Abb. 3.3.1b: Online-APCI(+)-Massenspektren der Reaktionsprodukte von  $\beta$ -Pinen mit Ozon; nachgewiesene organische Hydroperoxide sind fett gedruckt

Die Abbildungen 3.3.1a und b zeigen die online-APCI-Massenspektren von Reaktionsprodukten  $[M+H]^+$ -Ionen der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen. Die intensivsten Signale in den Spektren stammen hierbei von Molekülen welche an ihrer Carbonylfunktion protoniert wurden ( $[M+H]^+$ -Ionen). Pinonaldehyd (168 g/mol), Norpinonaldehyd (138 g/mol) aus der Ozonolysereaktion des  $\alpha$ -Pinen (Abb. 3.3.1a) und Hydroxypinaketone (154 g/mol) von  $\beta$ -Pinen (Abb. 3.3.1b), sollen hier als Beispiele genannt werden. Eine genaue Übersicht dieser und weiterer Produkte identifiziert durch GC-MS Messungen ist unter anderem in den Arbeiten von Yu et al. 1998 & 1999 zu finden (Hatakeyama, Izumi et al., 1989; Yu, Cocker et al., 1999; Yu, Flagan et al., 1998).

Für einen massenspektrometrischen Nachweis von organischen Peroxiden bzw. die Untersuchung aller entstandenen Reaktionsprodukte der umgesetzten Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta$ -3-Caren) wurden online-MS/MS-Spektren aufgenommen.

Mit Hilfe einer gezielten kollisions-induzierten Fragmentierung können über die Art der abgespaltenen neutralen Moleküle Aussagen über vorhandene funktionelle Gruppen gemacht und somit zusätzliche Informationen über Strukturen der einzelnen Verbindungen gewonnen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 5.1.1.3 bis Tab. 5.1.1.7 (Anhang) zusammengefasst. Häufig sind hierbei Verluste der Massen 18 g/mol (Wasser), 28 g/mol (Kohlenmonoxid), 46 g/mol (Ameisensäure) oder auch 60 g/mol (Essigsäure) zu beobachten, was auf das Vorliegen von überwiegend Carbonyl- oder Carboxylverbindungen schließen lässt. Neben den oben genannten, bekannten Produkten (Einleitung Kap. 1.1.3) zeigen online-MS/MS-Untersuchungen klare Hinweise auf organische Peroxide. In den Ozonolysereaktionen der aufgeführten Monoterpene und Sesquiterpene konnten auch einige Ionen von Vorläufersubstanzen gefunden werden, welche

eine signifikante Abspaltung der Masse 34 in ihrem MS/MS-Spektrum zeigen. Die betreffenden Ionen sind in Abb. 3.3.1a und b (auch Abb. 3.3.6) hervorgehoben (fett gedruckt).

Prinzipiell könnte diese Massendifferenz von 34 g/mol durch eine Abspaltung von neutralen Molekülen wie zum Beispiel  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$  oder auch  $\text{H}_3\text{P}$  erklärt werden. Allerdings können in Reaktionen an denen nur Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff beteiligt sind derartige Produkte ausgeschlossen werden. Eine weitere interessante mögliche Erklärung wäre eine kombinierte Abspaltung von Methan (16 g/mol) und Wasser (18 g/mol) im MS/MS. Diese kann jedoch aus zwei Gründen ausgeschlossen werden: Da zum einen Wasserabspaltungen in MS/MS-Spektren oxidierter Kohlenwasserstoffe stets zu beobachten sind, sollte zusätzlich auch eine einzelne Abspaltung von Methan im  $\text{MS}^2$ -Spektrum des zu untersuchenden Vorläuferions zu beobachten sein. Eine solche Fragmentierung ist jedoch in  $\text{MS}^2$ -Spektren der entsprechenden Ozonolyseprodukte nicht zu sehen oder nur von sehr geringer Intensität. Abbildung 3.3.2 verdeutlicht dies:

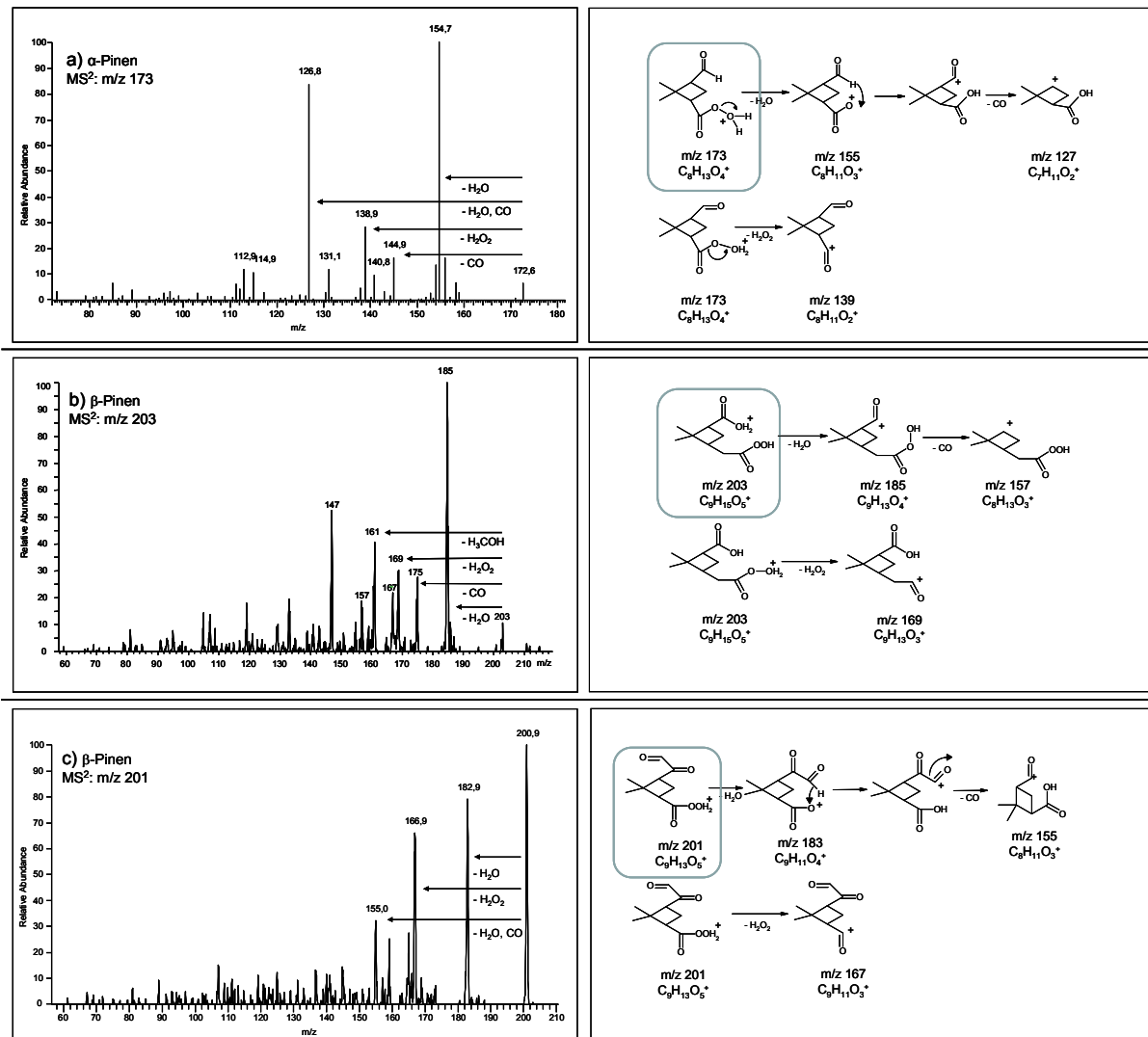


Abb. 3.3.2: Online-MS/MS-Spektren der protonierten Signale des  $\alpha$ -Pinen Peroxides  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$  (a) und der  $\beta$ -Pinen Peroxide  $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$  (b) und  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$  (c), sowie mögliche Fragmentierungswege der MS/MS-Untersuchungen

Neben den online-Tandem Massenspektren des  $\alpha$ -Pinen Peroxides  $C_8H_{12}O_4$  (Abb. 3.3.2a) und denen der  $\beta$ -Pinen Peroxide  $C_9H_{14}O_5$  und  $C_9H_{12}O_5$  (Abb. 3.3.2b & c) sind zusätzlich noch mögliche Fragmentierungswege aufgezeigt, welche zu den beobachteten Produktionen im MS/MS führen. Um weiterhin die Möglichkeit einer kombinierten Abspaltung von Methan und Wasser als Erklärung für die Masse 34 auszuschließen, wurden zusätzlich  $MS^3$ -Spektren von dehydratisierten Produktionen  $[M+H-18]^+$  der potentiellen  $\alpha$ -Pinen Hydroperoxide aufgenommen. In Abb. 3.3.3 sind als Beispiel die  $MS^3$ -Spektren der  $\alpha$ -Pinen Produkte  $m/z$  173 und  $m/z$  201 aufgezeigt.

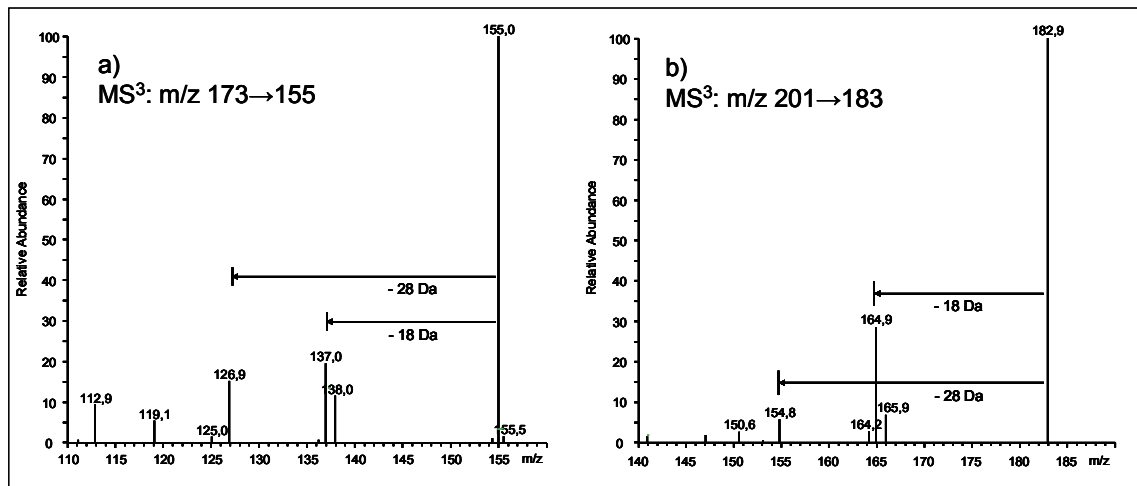


Abb. 3.3.3: Online- $MS^3$ -Spektren der  $[M+H-18]^+$ -Ionen aus den MS/MS-Experimenten der beiden  $\alpha$ -Pinen-Produkte mit  $m/z$  173(a) und  $m/z$  201 (b)

Auch hier ist eine Abspaltung der Masse 16 nicht zu beobachten, wodurch die Kombination der Moleküle Methan/Wasser als Erklärung für die Masse 34 ausgeschlossen werden können. Zum anderen wäre die Abspaltung der neutralen Moleküle Methan und Wasser nicht nur bei möglichen organischen Peroxiden zu erwarten, sondern bei der überwiegenden Mehrheit der Reaktionsprodukte des  $\alpha$ - oder auch  $\beta$ -Pinen, da alle Methylgruppen besitzen bzw. Wasser abspalten können. Infolgedessen kann eine solche Fragmentierung in MS/MS Spektren nur durch eine Abspaltung eines neutralen Moleküls Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) erklärt werden. Genauer gesagt können nur organische Peroxide welche eine Hydroperoxidgruppe besitzen, wie z.B. Hydroperoxide oder auch Peroxycarbonsäuren diese Art der Fragmentierung erklären. Somit kann gesagt werden, dass eine Abspaltung eines Moleküls  $H_2O_2$  als allgemeiner Nachweis für ein organisches Hydroperoxid ist. Eine solche Fragmentierung wurde auch schon von Baker et al. 2001 bei der online-massenspektrometrischen Untersuchung der Ozonolyseprodukte verschiedene Alkene (1-Octen, trans-7-Tetradecen, 1,2-Dimethyl-1-cyclohexen) mittels chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (API-MS) beobachtet. Ein Nachweis möglicher Peroxide im  $\alpha$ -Pinen SOA wurde jedoch nicht erbracht bzw. war negativ (Baker, Aschmann et al., 2001).

Strukturvorschläge einiger organischen Peroxide erhalten aus der Gasphasen-Ozonolyse der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen und ein möglicher Bildungsmechanismus sind in Abb. 3.3.4 und 3.3.5 wiedergegeben. Die Strukturen der  $\alpha$ -Pinen/ $O_3$  Produkte  $C_{10}H_{16}O_4$ ,  $C_9H_{14}O_5$ , sowie  $C_9H_{14}O_5$  der  $\beta$ -Pinen/ $O_3$  Reaktion inklusive des Bildungsmechanismus wurden schon vorher vermutet (Abb. 1.1.3.1.3 (Docherty et al., 2005)). Eine analytische Verifizierung dieser Molekülvorschläge basierend auf z.B. MS/MS-Spektren oder auch eine Identifizierung über HPLC-MS Messungen fehlte jedoch.

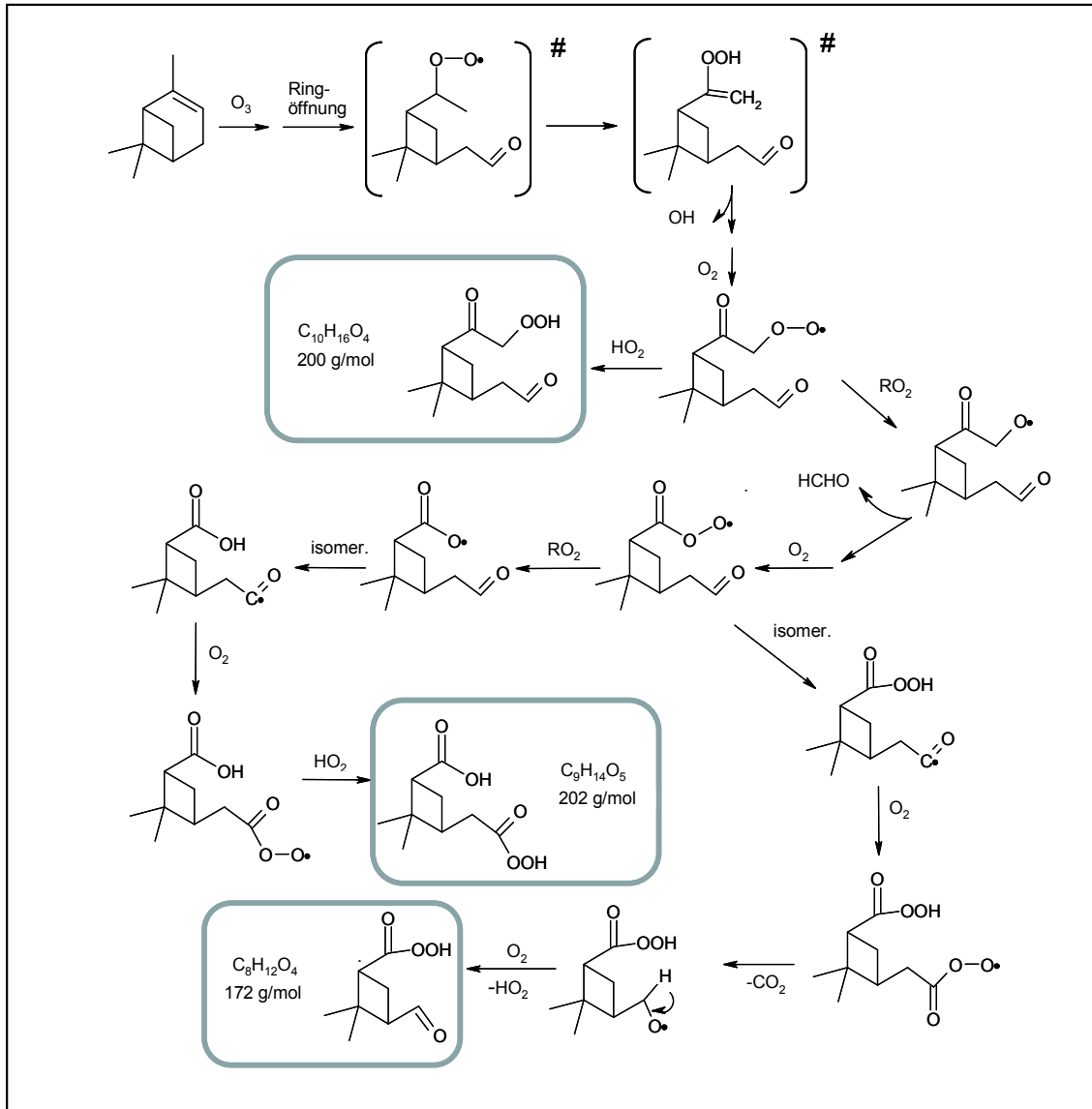


Abb. 3.3.4: Strukturvorschläge und mögliche Bildungswege der organischen Peroxide aus der Reaktion von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon (modifiziert nach (Docherty, Wu et al., 2005))



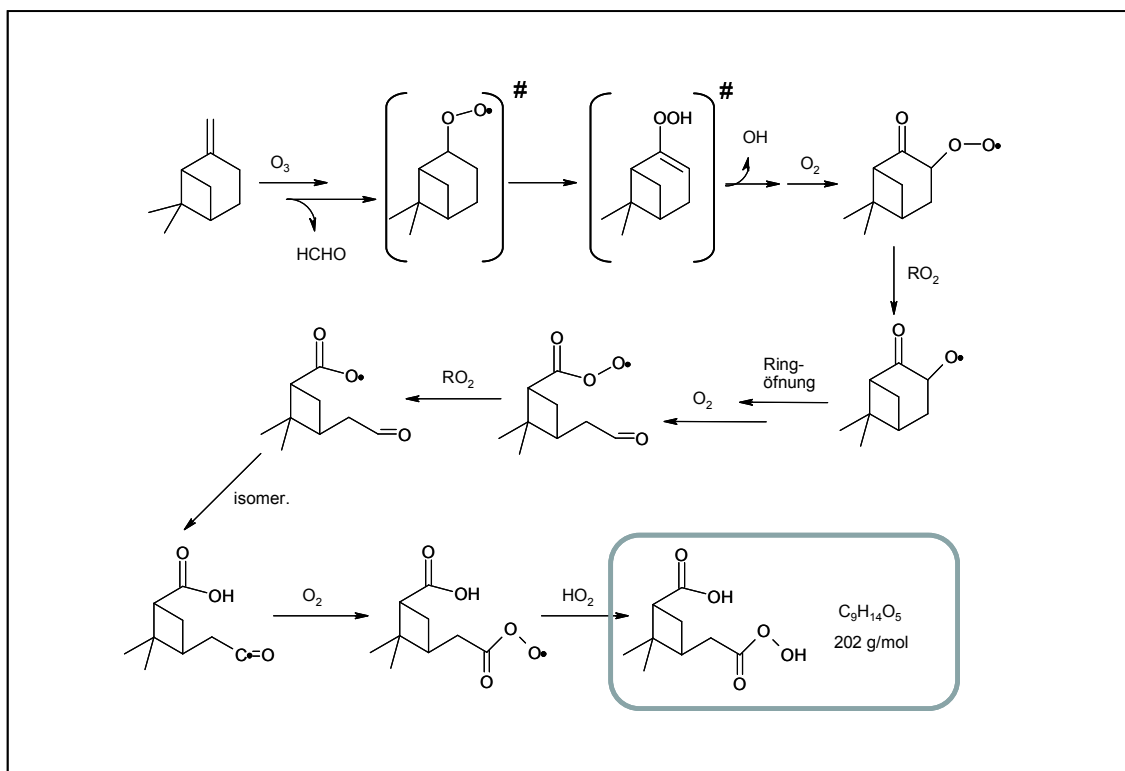


Abb. 3.3.5: Strukturvorschläge und mögliche Bildungswege der organischen Peroxide aus der Reaktion von  $\beta$ -Pinen mit Ozon (modifiziert nach Docherty et al., 2005)

Durch die in dieser Arbeit präsentierten online-APCI(+)-MS/MS-Spektren können die von Docherty und seinen Mitarbeitern vorhergesagten Strukturen bestätigt und ein erster Nachweis einzelner organischer Peroxide im biogenen SOA durchgeführt werden. Ein möglicher Bildungsweg für das  $\alpha$ -Pinen Produkt  $C_8H_{12}O_4$  (172 g/mol) wurde zuvor noch nicht vorgeschlagen. Basierend auf dem MS/MS-Spektrum (Abb. 3.3.2a) kann eine Peroxycarbonsäure als mögliches Reaktionsprodukt vorgeschlagen werden. Die Abspaltung neutraler Fragmente  $H_2O_2$  (34 g/mol),  $H_2O$  (18 g/mol) und eine kombinierte Abspaltung von  $H_2O/CO$  (46 g/mol) können hierbei durch die vorgeschlagene Struktur des Peroxides erklärt werden. Mit Hilfe der durchgeführten MS/MS-Experimente konnten auch die beiden weiteren in der Literatur vorgeschlagenen Strukturen der  $\alpha$ -Pinen Peroxide  $C_{10}H_{16}O_4$  (200 g/mol) and  $C_9H_{14}O_5$  (202 g/mol) bestätigt und somit als mögliche Produkte in der Reaktion nachgewiesen werden. Ähnlich dem zuvor diskutierten Tandem-Massenspektrum sind auch hier Abspaltungen von  $H_2O_2$  (34 g/mol), Wasser (18 g/mol) und  $H_2O/CO$  (46 g/mol) zu beobachten. Neben den drei genannten Peroxiden gibt es noch Hinweise zu weiteren möglichen Peroxiden mit den Massen 212 g/mol und 228 g/mol. Aber die Produktionen, gebildet aus dem charakteristischen Verlust von  $H_2O_2$  im Tandem MS-Experiment, sind im aufgenommenen MS/MS-Spektrum nicht sehr intensiv. Abbildung 3.3.5 zeigt den Bildungsmechanismus der Peroxycarbonsäure  $C_9H_{14}O_5$  (202 g/mol) gebildet durch die Reaktion von  $\beta$ -Pinen und Ozon (Docherty et al., 2005). Auch hier wurde die vorgeschlagene Struktur nicht durch MS/MS-Experimente charakterisiert oder über Standards identifiziert. Mit Hilfe der in dieser Arbeit durchgeführten online-MS/MS-Experimente und die

daraus erhaltenen Fragmentierungen von Wasser (18 g/mol), Kohlenmonoxid (28 g/mol), Wasserstoffperoxid (34 g/mol) und Ameisensäure (46 g/mol) konnte diese bestätigt werden (Abb. 3.3.2b). Neben dieser Verbindung konnte noch ein zweites Reaktionsprodukt mit der molekularen Masse von 200 als Hydroperoxid bzw. Peroxycarbonsäure identifiziert werden. Prinzipiell sind hierfür verschiedene empirische Formeln denkbar wie z.B.  $C_{10}H_{16}O_4$ ,  $C_9H_{12}O_5$  oder auch  $C_8H_8O_6$ . Betrachtet man sich die Alken-Ozon Reaktion genauer, so entsteht nach einer Addition des Ozons an der Doppelbindung ein energiereiches primäres Ozonid, welches sehr schnell in eine Carbonylverbindung und ein „Carbonyloxid“ zerfällt (Criegee, 1975). Im Falle von exocyclischen Monoterpenen wie z.B.  $\beta$ -Pinen entsteht nach der Abspaltung eines Moleküls Formaldehyd ein „Carbonyloxid“ mit neun Kohlenstoffatomen. Durch diesen Reaktionsweg kann eine mögliche Verbindung mit der Summenformel  $C_{10}H_{16}O_4$  ausgeschlossen werden. Ebenso kann ein Molekül mit nur acht Kohlenstoffatomen und der daraus resultierenden sehr hohen Anzahl an Sauerstoff- und niedrigen Zahl an Wasserstoffatomen ausgeschlossen werden. Die Summenformel  $C_9H_{12}O_5$  für das  $\beta$ -Pinen/Ozon Reaktionsprodukt der Masse 200 ist somit die einzig sinnvolle Erklärung. Basierend auf seinem online-MS/MS-Spektrum kann eine sehr hoch oxidierte Peroxycarbonsäure angenommen werden (Abb. 3.3.2c). Neutralverluste von Wasser (18 g/mol), Wasserstoffperoxid (34 g/mol) und Ameisensäure (46 g/mol) sind ein Indiz dafür.

Dennoch bleiben die hier vorgeschlagenen Strukturen ohne eine zukünftige Identifizierung über Referenzsubstanzen spekulativ. Mit Hilfe von online-MS/MS-Untersuchungen können jedoch nützliche Informationen über funktionelle Gruppen und somit die Strukturen unbekannter Verbindungen gewonnen werden.

Ein weiterer Vergleich der vorliegenden Daten von  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen zeigt, dass in beiden Reaktionen die gleiche Hydroperoxycarbonsäure  $C_9H_{14}O_5$  (202 g/mol) gebildet wird. Eine Erklärung hierfür ist die Reaktion zweier ähnlicher Vorläufersubstanzen mit Ozon in der das gleiche „Peroxyintermediat“ gebildet wird (Abb. 3.3.4 und 3.3.5). Hierdurch können bei einer Oxidation dieser Monoterpene die gleichen Produkte entstehen. Dieses Ergebnis, eine Bildung von gleichen Produkten aus Reaktionen unterschiedlicher Monoterpene, wurde schon früher beobachtet. Zum Beispiel konnten Norpinsäure (172 g/mol) oder auch Pinsäure (186 g/mol) sowohl im  $\alpha$ - als auch im  $\beta$ -Pinen SOA mittels GC-MS nachgewiesen werden (Yu et al., 1999). Das dies aber nicht unbedingt für alle Reaktionsprodukte gilt bzw. sich abhängig vom Vorläufermolekül eine Vielfalt an möglichen Oxidationsprodukten bilden können, wird unter anderem auch durch die oben diskutierten Peroxide deutlich.

Zusätzlich zu den Ozonolyseprodukten des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinens wurde das SOA weiterer biogener Vorläuferverbindungen auf Peroxide untersucht. In Abb. 3.3.6 sind die online-Massenspektren der Reaktionsprodukte des Monoterpens ( $\Delta$ )-3-Caren (a) sowie der Sesquiterpene  $\alpha$ -Cedren und  $\alpha$ -Copaen (b und c) mit Ozon zusammengefasst. Im MS der Ozonolyseprodukte des Carens (Abb. 3.3.6a) ist neben den bekannten Produkten (Yu et al., 1999; Yu et al., 1998) noch die Bildung einer Reihe weiter Signale zu beobachten. MS/MS-Untersuchungen dieser Produkte zeigen vorwiegend Abspaltungen von Wasser (18 g/mol), Kohlenmonoxid (28 g/mol) als auch Ameisensäure (46 g/mol) und deuten somit Strukturen mit Carbonyl und Hydroxylfunktionen hin (Anhang, Tab. 5.1.1.5).

Weiterhin konnten einige der entstandenen Produkte über die signifikante Abspaltung von Wasserstoffperoxid als Hydroperoxide identifiziert werden (Abb. 3.3.6a fett gedruckte Signale).

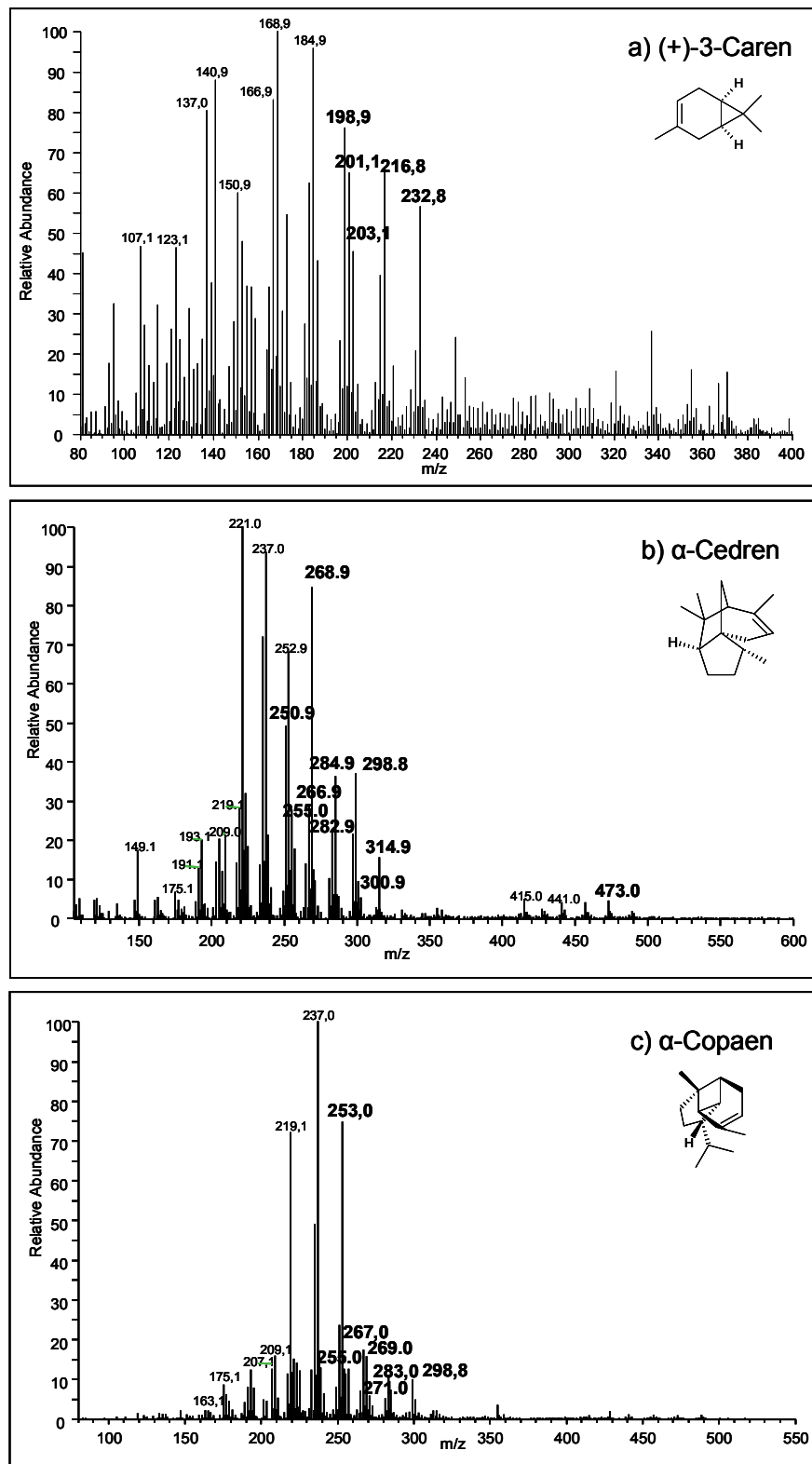


Abb. 3.3.6: Online-APCI(+)-Massenspektren der Reaktionsprodukte von (+)-3-Caren (a),  $\alpha$ -Cedren (b) und  $\alpha$ -Copaen (c) mit Ozon; nachgewiesene Peroxide sind fett gedruckt

In Abb. 3.3.6b und 3.3.6c sind weiterhin die Massenspektren von Reaktionsprodukten der Gasphasen-Ozonolyse der Sesquiterpene  $\alpha$ -Cedren und  $\alpha$ -Copaen gezeigt. Zu sehen ist die Bildung einer Vielzahl von Reaktionsprodukten im Massenbereich von  $m/z$  150 bis  $m/z$  230. Während einige der Reaktionsprodukte des Cedrens in der Vergangenheit schon identifiziert wurden (u.a.  $\alpha$ -Cedronsäure (252 g/mol),  $\alpha$ -Cedronaldehyd (236 g/mol); (Jaoui, Sexton et al., 2004)), so existieren im Falle des  $\alpha$ -Copaens keine Daten in der Literatur. Da dies die erste massenspektrometrische Messung von Reaktionsprodukten dieses Systems ist, ist selbst eine Aussage über die beobachteten Hauptprodukte (z.B.  $m/z$  219, 237, 253) nicht möglich. Online-MS/MS-Untersuchungen der gebildeten Oxidationsprodukte des Copaens im positiven Ionenmodus der APCI zeigen ein ähnliches Fragmentmuster wie in den zuvor untersuchten Produkten der Monoterpene und des  $\alpha$ -Cedrens (Tab. 5.1.1.3 bis 5.1.1.7). Häufige Abspaltungen der Massen 18 g/mol (Wasser), 28 g/mol (Kohlenmonoxid), 36 g/mol (2x Wasser) oder 46 g/mol (Methanol) deuten auf Verbindungen mit vorwiegend Carbonyl- oder Hydroxylgruppen hin. Zusätzlich zu den oben aufgeführten Monoterpenen wurden noch die Reaktionsprodukte des Sabinens untersucht. Das online-MS aller Reaktionsprodukte (Anhang, Abb. 5.1.2.5) sowie die Ergebnisse der MS/MS-Experimente (Anhang, Tab. 5.1.1.8) sind im Anhang aufgeführt. Neben den Signalen einzelner bekannter Reaktionsprodukte wie z.B. Sabinaketon (138 g/mol) oder auch Hydroxysabinaketon (154 g/mol) (Yu et al., 1999), ist noch eine Reihe weiterer Signale zwischen  $m/z$  100 bis  $m/z$  220 zu beobachten. Kollisions-induzierte Fragmentierungen dieser Reaktionsprodukte deuten auch hier auf Strukturen mit vorwiegend Hydroxyl- oder Carbonylfunktionen hin. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Monoterpen- und Sesquiterpen-Spektren konnten bei Sabinen keine Hydroperoxide durch Abspaltung eines Fragments der Masse 34 nachgewiesen werden.

Bei dem Vergleich aller diskutierten online-MS/MS-Untersuchungen der Produkte von Monoterpenen und Sesquiterpenen fällt auf, dass unter den Sesquiterpen-Produkten eine auffällig große Zahl an Hydroperoxiden nachgewiesen werden konnte (Anhang, Tab. 5.1.1.6 und Tab. 5.1.1.7). Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die höhere molare Masse der Produkte und damit eine verbundene höhere Stabilität der Peroxide sein. Eine weitere Erklärung wäre, dass Produkte mit einer höheren Masse eine niedrigere Flüchtigkeit aufweisen und somit sich hauptsächlich in der Partikelphase befinden. Im Gegensatz zu den leichter flüchtigen Verbindungen würden sie daher nicht im Aktivkohle-Denuder absorbiert und können anschließend nachgewiesen werden. Bei einem Blick auf das Molekülgerüst der umgesetzten Vorläuferverbindungen fällt weiterhin auf, dass bei Terpenen mit einer exocyclischen Doppelbindung ( $\beta$ -Pinen, Sabinen) wesentlich weniger Peroxide nachgewiesen werden konnten als bei den übrigen Verbindungen mit endocyclischen Doppelbindungen ( $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Cedren und  $\alpha$ -Copaen). Dieser Zusammenhang könnte wiederum über die Masse der entstehenden Produkte erklärt werden. Nach dem Angriff des Ozons an eine exocyclische Doppelbindung des Alkens, wird zunächst ein Ozonid gebildet, welches wie in Abb. 1.1.3.1.1 angedeutet unter Abspaltung von Formaldehyd ein ECI bildet. Mögliche Peroxide aus den Reaktionen von Ozon und Alkenen mit exocyclischen Doppelbindungen hätten somit eine potentiell niedrigere Masse als diejenigen, die aus den Reaktionen von Alkenen mit endocyclischen

Doppelbindungen stammen. Mögliche Bildungswege für diese organische Peroxide würden, wie schon in der Einleitung (Kap. 1.1.3.1) diskutiert, über die Reaktion der angeregten Criegee-Intermediate (ECI) zu stabilisierten Biradikalen (SCI-Kanal) oder den Zerfall zu OH- und Alkyl-Radikalen (Hydroperoxid-Kanal) führen. Hierbei scheinen unter atmosphärischen Bedingungen die Reaktionen über den Hydroperoxid-Kanal zu dominieren. Die Zahl der ECIs, welche über diesen Reaktionsweg zerfällt, kann dabei über die OH-Radikalausbeute abgeschätzt werden. Die Menge an gebildeten OH-Radikalen in den verschiedenen Terpen/Ozon-Reaktionen wäre somit nicht nur ein Hinweis bzw. Maß für die zerfallenden ECIs, sondern auch für eine potentielle Bildung von Peroxiden. In Tabelle 3.3.1 sind die in der Literatur angegeben OH-Radikalausbeuten von denen in dieser Arbeit untersuchten Monoterpenen und Sesquiterpenen aufgeführt:

Tab. 3.3.1: OH-Radikalausbeuten sowie OH- und O<sub>3</sub>-Ratekonstanten der untersuchten Monoterpene (MT) und Sesquiterpene (SQT):

MT/SQT	OH-Radikal Ausbeute
α-Pinen	0,85 <sup>a</sup>
β-Pinen	0,35 <sup>a</sup>
3-Caren	1,06 <sup>a</sup>
Sabinen	0,26 <sup>a</sup>
α-Copaen	0,35 <sup>b</sup>
α-Cedren	0,67 <sup>b</sup>

a (Atkinson, Aschmann et al., 1992)

b (Shu and Atkinson, 1994)

Aus Tab. 3.3.1 wird deutlich, dass bei den Reaktionen der beiden exocyclischen Monoterpene β-Pinen und Sabinen mit Ozon, weniger OH-Radikale gebildet werden als bei den übrigen Mono- und Sesquiterpenen. Die Fraktion an ECIs welche über den Hydroperoxid-Kanal zerfällt, wäre somit kleiner und dementsprechend weniger Peroxide können sich bilden. Dieses Ergebnis steht zunächst einmal im Gegensatz zu der Arbeit von Docherty et al. 2005, der für Vorläufermoleküle mit exocyclischer Doppelbindung, speziell im Falle von Sabinen und β-Pinen, höhere Ausbeuten an Peroxiden im SOA nachgewiesen hat. Eine Erklärung hierfür kann aber über die unterschiedlichen angewandten Nachweismethoden erbracht werden. Während in der Arbeit von Docherty et al. der Gesamt-Peroxidgehalt einer SOA-Probe iodometrisch bestimmt wurde, werden im Rahmen dieser Arbeit nur Hydroperoxide mittels APCI nachgewiesen. Somit kann nur eine kleine Fraktion organischer Peroxide aus den Reaktionen von Terpenen mit atmosphärischen Oxidationspartnern identifiziert werden. Obwohl mit dieser Methode nicht alle organischen Peroxide nachgewiesen werden können, konnten dennoch die ersten Nachweise von einzelnen organischen Hydroperoxiden in der Partikelphase des biogenen SOAs erbracht werden. Diskussionen über mögliche Bildungswege oder Stabilitäten einzelner Strukturen sind ohne eine Identifikation über entsprechende Standards rein spekulativ und lassen Raum für weitere Untersuchungen.

Ein weiterer Nachweis von organischen Peroxiden konnte mit Hilfe der unter Kap. 2.5.2 beschriebenen Methode über eine selektive Reaktion mit Kupfer(I)-

Ionen erzielt werden. Eine vollständige Umsetzung der höhermolekularen Verbindung mit  $m/z$  357, für die eine Peroxyhemiacetalstruktur vorgeschlagen werden konnte, ist hierbei ein eindeutiger Hinweis (Abb. 3.2.4.7). Ergänzend zur dieser Untersuchung wurde noch eine Lösung mit allen Reaktionsprodukten im  $\alpha$ -Pinen-SOA untersucht. Die HPLC/ESI(-)-MS Massenspur-Chromatogramme einiger ausgewählter Reaktionsprodukte sind im Anhang in Abb. 5.1.2.6 gezeigt. Ein positiver Nachweis für ein weiteres organisches Peroxid ist hier nur im Chromatogramm des Ions mit  $m/z$  231 zu sehen (Abb. 5.1.2.6d). Beide Signale im gezeigten Chromatogramm weisen nach der Umsetzung mit Kupfer(I)-Ionen eine deutliche Änderung auf. Das Signal nach 16.6 min ist sogar komplett verschwunden. Dies ist hierbei nicht verwunderlich, da für das Reaktionsprodukt mit  $m/z$  231 von Warscheid et al. schon die Struktur eines organischen Peroxides vorgeschlagen wurde (Abb. 3.3.7). Der gezeigte Strukturvorschlag stützte sich dabei auf das MS/MS-Spektrum, welches online mit Hilfe von APCI(-)-ITMS Messungen einer laufenden  $\alpha$ -Pinen/Ozon Reaktion aufgenommen wurde. Eine Identifikation dieser Verbindung über eine Referenzsubstanz bzw. ein eindeutiger Hinweis auf eine organische Peroxid wurde jedoch nicht erbracht (Warscheid and Hoffmann, 2002). Über die Reaktion mit Kupfer(I)-Ionen konnte auch hier ein erster deutlicher Hinweis auf für ein Peroxid erbracht werden.

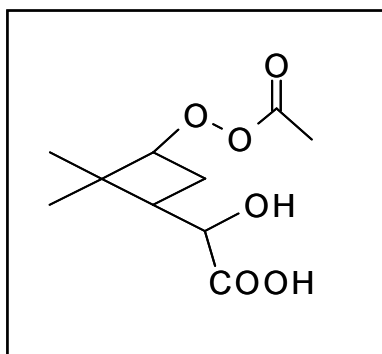


Abb. 3.3.7: Struktur eines organischen Peroxides aus der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen mit der Masse 232 g/mol (vorgeschlagen von Warscheid et al. 2002)

Die zusätzlichen Chromatogramme in Abb. 5.1.2.6 (Anhang) zeigen noch weitere Reaktionsprodukte des  $\alpha$ -Pinens mit verschiedenen funktionellen Gruppen. In den Massenspuren der Ketocarbonsäure Pinonsäure ( $m/z$  183, Abb. 5.1.2.6a), der Dicarbonsäure Norpinsäure ( $m/z$  171, Abb. 5.1.2.6b), von Hydroxypinonsäure ( $m/z$  199, Abb. 5.1.2.6c) sowie einer weiteren unbekanntem höhermolekularen Verbindung ( $m/z$  337, Abb. 5.1.2.6e) ist hier nach einer Umsetzung mit Kupfer(I)-Ionen keine Änderung zu sehen. Hierdurch wird belegt, dass die Reaktion selektiv mit Peroxiden verläuft und keine Interferenz durch andere Gruppen auftreten.

### 3.4 Massenspektrometrische Untersuchung von SOA aus den direkten Emissionen von Pflanzen

Für eine massenspektrometrische Charakterisierung der sekundären organischen Aerosole, gebildet aus den VOC-Emissionen lebender Pflanzen, wurden verschiedene Pflanzenarten an der Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich untersucht (Kap. 2.1.3). Ausgewählt wurden hierfür die Birke, die Fichte und der Eukalyptus. Um eine höhere Emissionen an VOCs zu erzielen, wurden die Pflanzen an den jeweiligen Versuchstagen vor Beginn eines jeden Experiments Stress (erhöhte Temperatur) ausgesetzt. Die emittierten VOCs wurden im Anschluss in der Reaktionskammer oxidiert und die entstandene Partikelphase des Aerosols mittels online-APCI(-)MS<sup>n</sup> Experimenten charakterisiert.

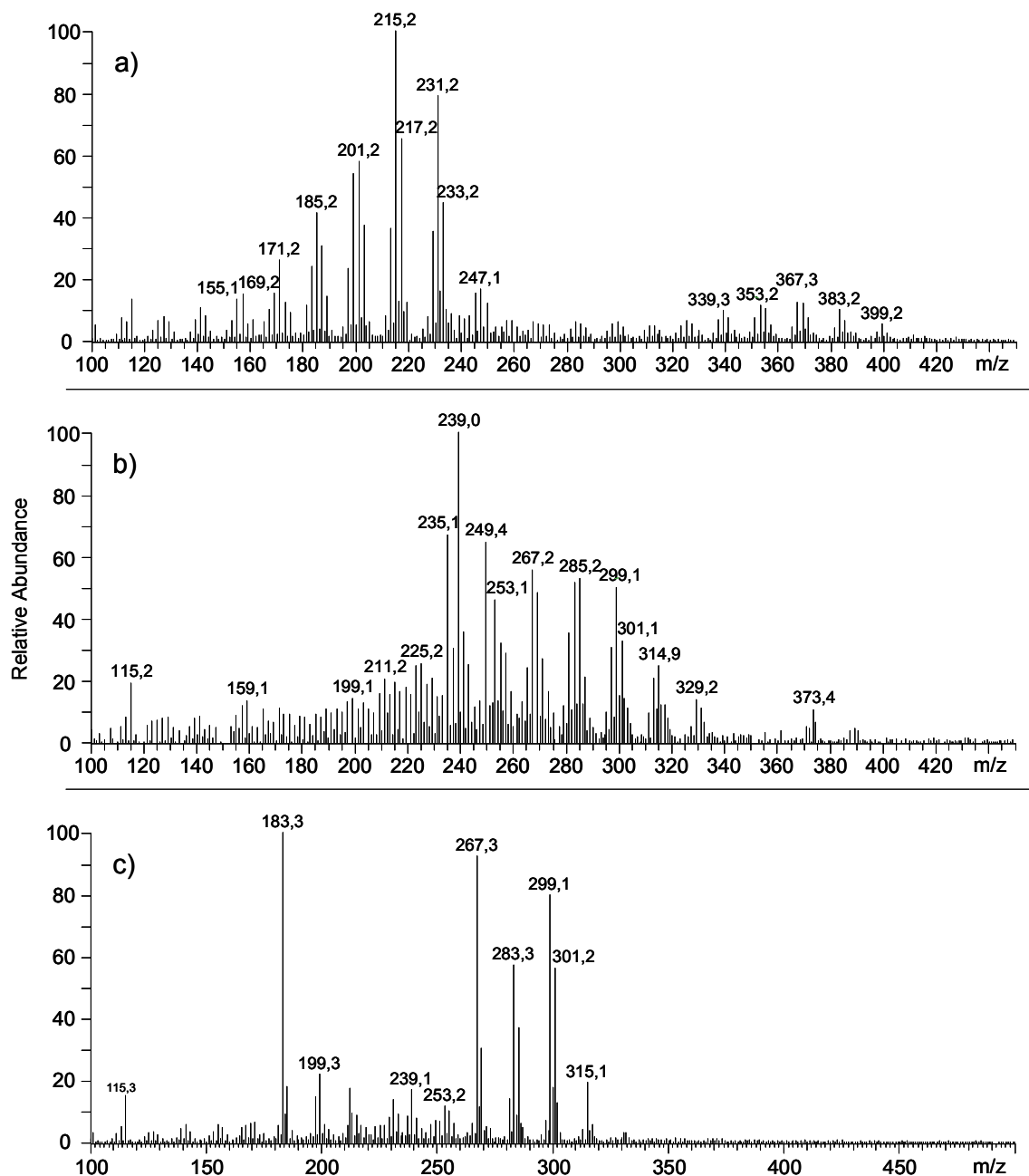


Abb. 3.4.1: Online-APCI-MS: [M-H]<sup>-</sup>-Ionen aller Reaktionsprodukte aus der Oxidation von VOCs emittiert von Fichte (a), Birke (b) und Eukalyptus (c)

In Abb. 3.4.1a bis c sind die deprotonierten Moleküle aller Reaktionsprodukte im sekundären organischen Aerosol der Fichte (a), der Birke (b) und dem Eukalyptus (c) abgebildet. Auffällig sind deutliche Unterschiede in der Produktverteilung der gezeigten Massenspektren. Im online-MS des SOA aus den Emissionen der Fichte (Abb. 3.4.1a) sind die meisten Signale im Massenbereich von  $m/z$  150 bis  $m/z$  250 zu finden. Zusätzlich sind mit einer geringeren Intensität weitere Signale zwischen  $m/z$  320 und  $m/z$  410 zu beobachten. Ein deutlicher Unterschied hierzu ist im Massenspektrum der Birke (Abb. 3.4.1b) zu erkennen. Signale von Reaktionsprodukten treten hier hauptsächlich im Bereich zwischen  $m/z$  200 bis  $m/z$  340 auf. Im MS der Oxidationsprodukte aus den Emissionen des Eukalyptus sind diese hingegen hauptsächlich im Bereich zwischen  $m/z$  150 bis  $m/z$  320 zu finden. Online-MS/MS-Untersuchungen (Tab. 3.4.1) einiger dieser Oxidationsprodukte zeigen überwiegend Abspaltungen der Moleküle Wasser (-18 g/mol), Kohlendioxid (-44 g/mol) sowie beide Moleküle zusammen (-62 g/mol). Dieses Fragmentierungsmuster passt zu den in vorherigen Kapiteln diskutierten MS/MS-Untersuchungen und deutet auf vorhandene Carbonsäuren im entstandenen SOA hin.

Tab. 3.4.1: Online-MS/MS-Untersuchungen von deprotonierten Reaktionsprodukten aus den Oxidationsreaktionen biogener Kohlenwasserstoffe emittiert durch a) Fichte, b) Birke, c) Eukalyptus:

$[M-H]^-$ Ion; $m/z$	Produktionen im MS/MS; $m/z$
a)	
185	167(-18), 141(-44), 139(-46), 123(-62)
215	197(-18), 171(-44), 153(-62), 113(-102), 111(-104)
231	213(-18), 187(-44), 171(-60),
383	365(-18), 215(-168), 197(-186), 181(-202)
b)	
253	235(-18),
267	223(-44), 205(-62)
283	265(-18),
285	267(-18), 241(-44), 223(-62)
c)	
171	153(-18), 143(-28), 127(-44)
199	181(-18), 155(-44), 137(-62)
267	249(-18), 231(-36), 223(-44), 205(-62), 183(-84)
283	265(-18), 247(-36), 239(-44), 221(-62), 183(-100)
299	281(-18), 263(-36), 245(-44), 235(-60), 219(-80), 183(-116)

Die in den online-Spektren des Pflanzen-SOAs (Abb. 3.4.1) zu beobachtenden Massenbereiche, in denen sich Reaktionsprodukte gebildet haben, lassen hierbei auf unterschiedliche Klassen von Terpenen in den VOC-Emissionen schließen. Oxidationsprodukte der Monoterpene mit einer zu erwartenden Kohlenstoffanzahl von  $\leq C_{10}$  sollten in einem Massenbereich bis ca.  $m/z$  240 zu finden sein, wohingegen die Produkte der Sesquiterpene ( $\leq C_{15}$ ) tendenziell höhere Massen bis ca.  $m/z$  300 bilden können. Für eine genauere Charakterisierung der Reaktionsprodukte im Pflanzen-SOA, wurden verschiedene Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Sabinen,  $\Delta$ -3-Caren) (Abb.



1.1.3.1) und Sesquiterpene ( $\beta$ -Caryophyllen,  $\alpha$ -Copaen,  $\alpha$ -Cedren, Aromadendren) (Abb. 3.4.2) mit Ozon umgesetzt und die Produkte im Aerosol mittels online-APCI-MS untersucht.

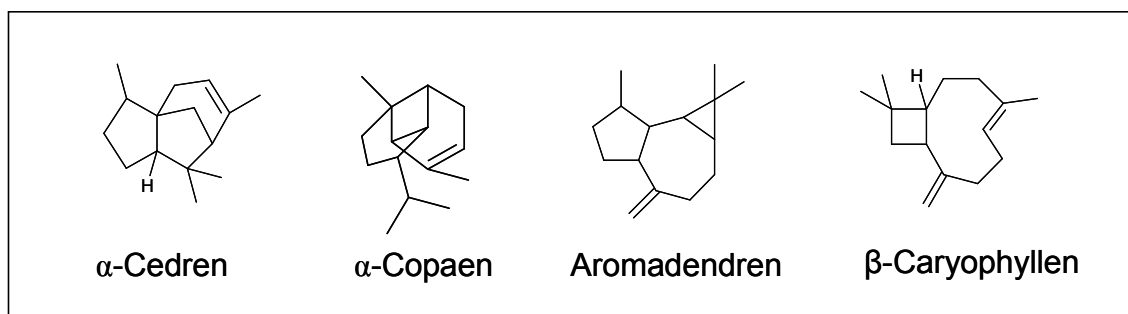


Abb. 3.4.2: Strukturen der untersuchten Sesquiterpene

Die online-Massenspektren der deprotonierten Reaktionsprodukte der Monoterpene sind in Abb. 3.4.3 gezeigt. Zu sehen sind hauptsächlich Signale im Massenbereich zwischen  $m/z$  140 und  $m/z$  230. Eines der Hauptprodukte, wenn nicht das Hauptprodukt, bildet hier das Ion mit  $m/z$  185. Hierbei handelt es sich um eine Dicarbonsäure mit neun Kohlenstoffatomen ( $C_9H_{13}O_4$ ) des jeweiligen Monoterpens: Pinsäure ( $\alpha$ -Pinen &  $\beta$ -Pinen), 3-Carensäure (Caren) und Sabinsäure (Sabinen) (Warnke, Bandur et al., 2006). Weiterhin ist bei allen Monoterpenen die Bildung einiger höhermolekularer Produkte im Massenbereich zwischen  $m/z$  300 bis  $m/z$  400 zu sehen. Über die Strukturen und Bildungsmechanismen dieser Gruppe an Reaktionsprodukten bis jetzt noch wenig bekannt. Das hierzu am meisten untersuchte Monoterpen ist das  $\alpha$ -Pinen. Eine erste genauere Untersuchung und Nachweise seiner höhermolekularen Verbindungen wurde im Rahmen dieser Arbeit gegeben und im vorangehenden Kapitel diskutiert (Kap. 3.2). Interessant ist hier, dass auch die anderen untersuchten Monoterpene höhermolekulare Produkte bilden können. Dies könnte durch die doch sehr ähnlichen Strukturen der Monoterpene erklärt werden, da es sich bei den untersuchten Verbindungen jeweils um bicyclische Kohlenwasserstoffe handelt. Die entstehenden Reaktionsprodukte sollten hierdurch vergleichbare Eigenschaften besitzen und dadurch auch in der Lage sein, ähnlich wie im Fall des  $\alpha$ -Pinens, ebenfalls höhermolekulare Produkte zu bilden. Untersuchungen zu den dimeren Produkten der Monoterpene  $\beta$ -Pinen, Sabinen,  $\Delta$ -3-Caren existieren bisher jedoch nicht. Die Daten der MS/MS-Experimente von Reaktionsprodukten des  $\alpha$ -Pinens,  $\beta$ -Pinens und des  $\Delta$ -3-Caren sind im Anhang zusammengefasst (Tab. 5.1.1.2, Tab. 5.1.1.9 - Tab. 5.1.1.10). Das Fragmentierungsmuster der untersuchten Monomeren deutet, wie auch schon in den vorherigen Kapiteln diskutiert, auf Carbonsäuren bzw. Dicarbonsäuren hin. In den Tandem-MS Massenspektren der höhermolekularen Produkte, wird neben den Produktionen durch Fragmentierung kleinerer Moleküle auffällig oft das Ion  $[M-H]^-$ ,  $m/z$  185 gebildet.

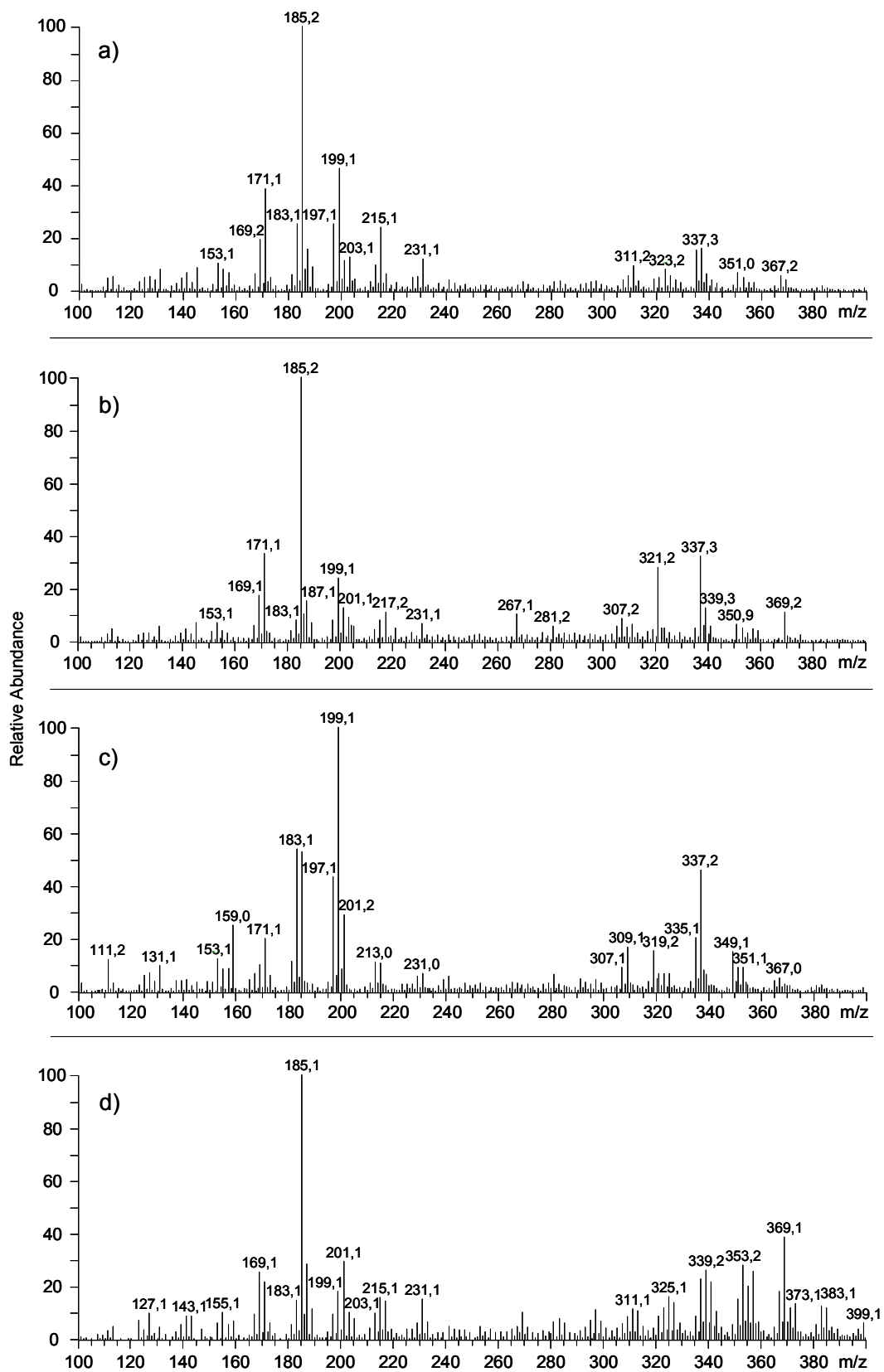


Abb. 3.4.3: Online-APCI-Massenspektren von deprotonierten Reaktionsprodukten im SOA des  $\alpha$ -Pinen (a),  $\beta$ -Pinen (b), Sabinen (c) und  $\Delta$ -3-Caren (d)

Für eine Charakterisierung der Reaktionsprodukte im SOA von Sesquiterpenen wurden  $\beta$ -Caryophyllen,  $\alpha$ -Copaen,  $\alpha$ -Cedren und Aromadendren mit Ozon umgesetzt. Die online-APCI(-)-Massenspektren sind in Abb. 3.4.4 gezeigt. Im Gegensatz zu den oben diskutierten Spektren der Monoterpene, in denen sich ein sehr ähnliches Produktbild gezeigt hat, sind hier Unterschiede zu sehen. Die Sesquiterpene  $\alpha$ -Copaen,  $\alpha$ -Cedren und Aromadendren bilden in ihrer Ozonolysereaktion hauptsächlich Produkte im Massenbereich von  $m/z$  180 bis  $m/z$  320. Weiterhin sind, mit geringerer Intensität, Produkte zwischen  $m/z$  420 und  $m/z$  500 zu sehen. Das Massenspektrum des  $\beta$ -Caryophyllen sieht hingegen deutlich unterschiedlich aus. In ihm sind ausschließlich Produkte zwischen  $m/z$  200 bis  $m/z$  300 zu beobachten. Dieser Unterschied kann über die Struktur der einzelnen Sesquiterpene erklärt werden. Die Sesquiterpene Aromadendren,  $\alpha$ -Cedren und  $\alpha$ -Copaen besitzen in ihrem Molekülgerüst eine Doppelbindung, analog zu den untersuchten Monoterpenen. Rein formal sollten sie somit auch in der Lage sein höhermolekulare Verbindungen zu bilden. Diese Vermutung ist jedoch rein hypothetisch und kann aufgrund des mangelnden Wissens über Bildungswege und Strukturen dieser Verbindungen nicht belegt werden. Das  $\beta$ -Caryophyllen hingegen, als einzig zweifach ungesättigtes Molekül, bildet keine höhermolekularen Produkte. Die Ergebnisse der MS/MS-Untersuchungen von Produkten im SOA der Sesquiterpene sind im Anhang in Tab. 5.1.1.11 bis 5.1.1.14 zusammengefasst. Auch hier ist überwiegend die Abspaltung der neutralen Moleküle Wasser, Kohlendioxid sowie Wasser plus Kohlendioxid zu beobachten. Die MS/MS-Spektren einiger höhermolekularer Verbindungen zeigen zusätzlich die Bildung von Produktionen mit Molekulargewichten aus dem Bereich der monomeren Reaktionsprodukte.

Mit Hilfe eines reinen qualitativen Vergleichs der online-Massenspektren aus den Reaktionen an der Pflanzenkammer (Abb. 3.4.1) und denen der Monoterpene und Sesquiterpene (Abb. 3.4.3 und Abb. 3.4.4) kann nun angenommen werden, dass zum SOA aus den VOC-Emissionen der Fichte (Abb. 3.4.1a) hauptsächlich Monoterpene beigetragen haben. Die Signale im MS der Birke (Abb. 3.4.1b) deuten eher auf eine erhöhte Emission von Sesquiterpenen hin. Reaktionsprodukte ausschließlich im Massenbereich zwischen  $m/z$  200 und  $m/z$  320, ohne höhermolekulare Produkte, können sogar ein Indiz für Vorläuferverbindungen ähnlich dem  $\beta$ -Caryophyllen sein. Im Gegensatz zu diesen beiden reinen Monoterpen- bzw. Sesquiterpen-Emittern ist im MS des Eukalyptus eine Überlagerung von beiden zu sehen. Diese Vermutungen können hierbei durch die durchgeführten online-GC-MS Messungen während der Experimente belegt werden. Tabelle 3.4.1 fasst die gemessenen Konzentrationen aller Monoterpene und Sesquiterpene zusammen:

Tab. 3.4.1: GC-MS: Emissionen von Monoterpenen (MT) und Sesquiterpenen (SQT) während der Experimente an der Pflanzenkammer am FZ Jülich:

VOC Klasse	Birke	Fichte	Eukalyptus
MT	3,1 ppb / 31,0 ppbC	19,9 ppb / 199,3 ppbC	8,7 ppb / 86,7 ppbC
SQT	9,4 ppb / 140,4 ppbC	1,7 ppb / 25,1 ppbC	5,7 ppb / 84,8 ppbC

ppbC = ppb x Anzahl an Kohlenstoffatomen

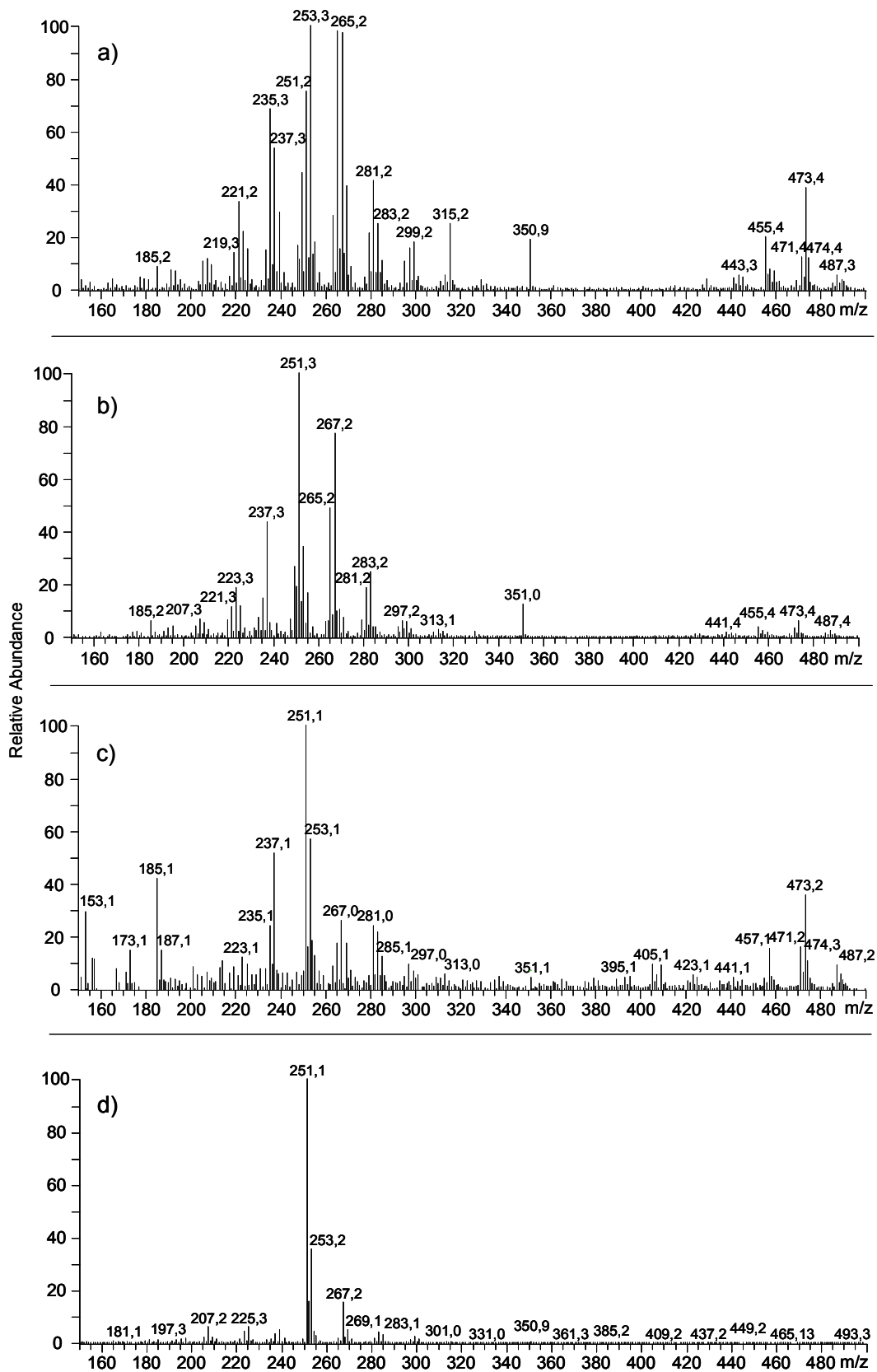


Abb. 3.4.4: Online-APCI-Massenspektren von deprotonierten Reaktionsprodukten im SOA des  $\alpha$ -Cedren (a),  $\alpha$ -Copaen (b), Aromadendren (c) und  $\beta$ -Caryophyllen (d)

Für eine erste qualitative Abschätzung des Anteils einzelner Reaktionsprodukte an der Partikelanzahlkonzentration oder der Masse an gebildetem Aerosol, wurde ihre zeitliche Entwicklung mit den Daten des CPCs bzw. SMPS-Systems verglichen. In Abb. 3.4.5 sind einzelne Massenspuren (prozentualer Anteil an Gesamtintensität des TIC) gemessen mit dem Ionenfallen-Massenpektrometer und die Partikelanzahlkonzentration aufgetragen. In beiden Experimenten ist ein deutlicher, sehr steiler Anstieg der Partikelanzahl unmittelbar nach dem Start der Reaktion (14.00 Uhr Fichte; 16.10 Uhr Eukalyptus) zu beobachten. Die Bildung der Reaktionsprodukte gemessen mit dem MS verläuft hingegen etwas langsamer. Eine Erklärung hierfür ist die hohe Anzahl an kleinen Partikeln, welche zu Beginn der Reaktion gebildet wird und eventuell aufgrund zu geringer Gesamtmasse nicht vom APCI-MS erfasst werden. Ein exakter Vergleich der durch beide Messgeräte aufgezeichneten Verläufe ist jedoch nicht möglich, da die Partikelanzahlkonzentration in größeren Zeitabständen als chemische Zusammensetzung gemessen wurde.

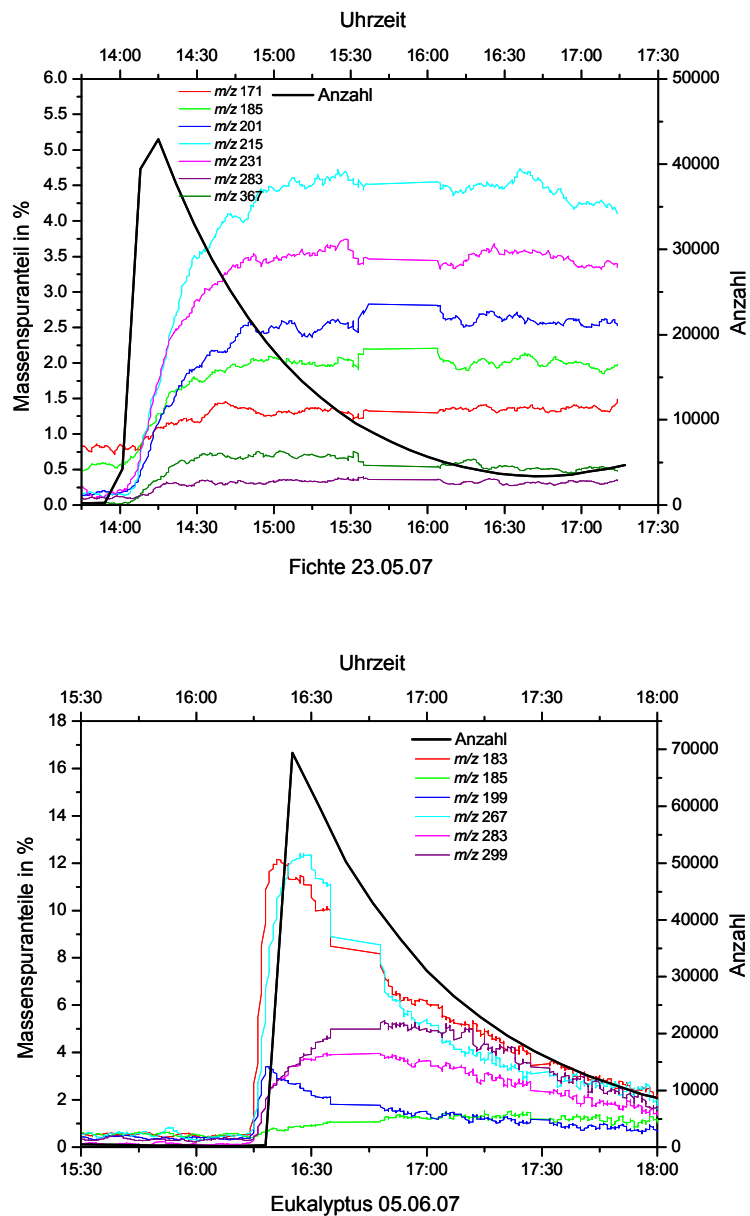


Abb. 3.4.5: Vergleich der Massenspuren einzelner  $m/z$ -Verhältnisse (Ionenfallen-MS) mit der Partikelanzahlkonzentration pro  $\text{cm}^3$  (CPC) aus dem SOA der Fichte (oben) und dem Eukalyptus (unten)

Bei einem Blick auf die Massenspuren der einzelnen Reaktionsprodukte wird deutlich, dass einzelne  $m/z$ -Verhältnisse Unterschiede in ihrem zeitlichen Verhalten zeigen. In der oberen Auftragung sind die Massenspuren einiger Hauptreaktionsprodukte aus den VOC-Emissionen der Fichte (Vergleich Abb. 3.4.1a) dargestellt. Die Massenspuren einiger typischer Produkte der Monoterpenoxidation ( $m/z$  171, 185, 201, 215, 231, 367) zeigen dabei ein weitestgehend ähnliches Verhalten. Zusätzlich ist noch die Massenspur eines potentiellen Sesquiterpenproduktes ( $m/z$  283) aufgetragen. Auch hier ist ein Anstieg in der Massenspur erkennbar. Aufgrund der geringen Emission an Sesquiterpenen durch die Fichte ist das Signal jedoch nicht sehr intensiv. Ein unterschiedliches zeitliches Verhalten von einzelnen Reaktionsprodukten, wird in der Auftragung verschiedener Massenspuren von Produkten im SOA des Eukalyptus deutlich (Abb. 3.4.5 unten). Beispielhaft gezeigt sind die zeitlichen Verläufe möglicher Produkte von Monoterpenen ( $m/z$  183, 185 und 199), sowie von Sesquiterpenen ( $m/z$  267, 283 und 299). Zu sehen ist ein deutlicher Anstieg der Signale in den Massenspuren  $m/z$  183, 199 und 267 unmittelbar nach dem Stressevent. Im Signalverlauf der Reaktionsprodukte  $m/z$  185, 283 und 299 hingegen ist der Anstieg zu Beginn weniger stark und das Maximum wird hierdurch erst deutlich später erreicht.

Abbildung 3.4.6 zeigt den prozentualen Anteil einzelner Massenspuren sowie die gesamte Masse an gebildeten SOA ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) aus den Oxidationsreaktionen der emittierten VOCs von Fichte und Eukalyptus. Zur Bestimmung der Masse des Aerosols wurden die im Anhang gezeigten Volumenkurven über die Dichte des Aerosols von 1,25 g/ml umgerechnet (Anhang, Abb. 5.1.2.9). Für eine Abschätzung der relativen Beiträge einzelner Reaktionsprodukte ( $m/z$ -Massenspuren) an der Aerosolmasse müssen jedoch einige Annahmen getroffen werden:

- Das über den SMPS bestimmte gesamte Partikelvolumen in  $\text{nm}^3/\text{cm}^3$  und somit die errechnete Masse an Aerosol stimmt mit dem gemessenen Totalionstrom (TIC) des Massenspektrometers überein, d.h. beispielsweise Pinsäure ( $m/z$  185) liegt ausschließlich in der Partikelphase vor und wird komplett im negativen Modus der APCI ionisiert.
- Der emittierte Kohlenwasserstoff ist am Maximum der gezeigten Massenspur des MS zu 100% umgesetzt.

Beispielhaft soll hier die Bildung von Molekülen mit  $m/z$  185 im SOA der Fichte diskutiert werden. Nach einer Reaktionsdauer von 2 Stunden beträgt der Massenspuranteil der Ionen mit  $m/z$  185 in etwa 2%, was einer Masse von ca.  $0,32 \mu\text{g}/\text{m}^3$  entspricht. Da Pinsäure prinzipiell in den Reaktionen der Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen entstehen kann, entspricht dies bei einer stressbedingten Konzentration von 1,67 ppb  $\alpha$ -Pinen und 1,75 ppb  $\beta$ -Pinen (~17,1% der gesamten Emission an Monoterpenen; Anhang, Tab. 5.1.1.15) einer theoretischen Masse an Pinsäure von ca.  $55 \text{ ng}/\text{m}^3$ . Dieser Wert stellt jedoch aufgrund der getroffenen Annahmen die maximale Ausbeute dar und ist lediglich eine grobe Abschätzung. In zukünftigen Experimenten könnte geprüft werden, inwiefern sich die online-APCI-Daten für eine quantitative Bestimmung einzelner Reaktionsprodukte eignen würden. In den Experimenten des Eukalyptus und der Birke kann eine solche Abschätzung jedoch nicht getroffen werden, da aufgrund technischer Schwierigkeiten entweder Daten des SMPS

oder des GC/MS-Systems fehlen. Aus der Auftragung der Daten der Fichte wird deutlich, dass zu Beginn der Reaktion die Massen  $m/z$  215,  $m/z$  231 und  $m/z$  201 wesentlich zur gesamten Masse beitragen. Diese  $m/z$ -Verhältnisse bilden im Massenspektrum aller Reaktionsprodukte auch die intensivsten Signale (Abb. 3.4.1). Im Laufe der Reaktion bleiben die prozentualen Beiträge aller gezeigten Massenspuren annähernd konstant. Im Falle des Eukalyptus jedoch, liefern die die Produkte der  $m/z$ -Verhältnisse 183 und 267 zu Beginn der Reaktion den höchsten Beitrag. Die möglichen Sesquiterpenprodukte  $m/z$  283 und  $m/z$  299 erreichen ihr Maximum zu einem späteren Zeitpunkt der Reaktion.

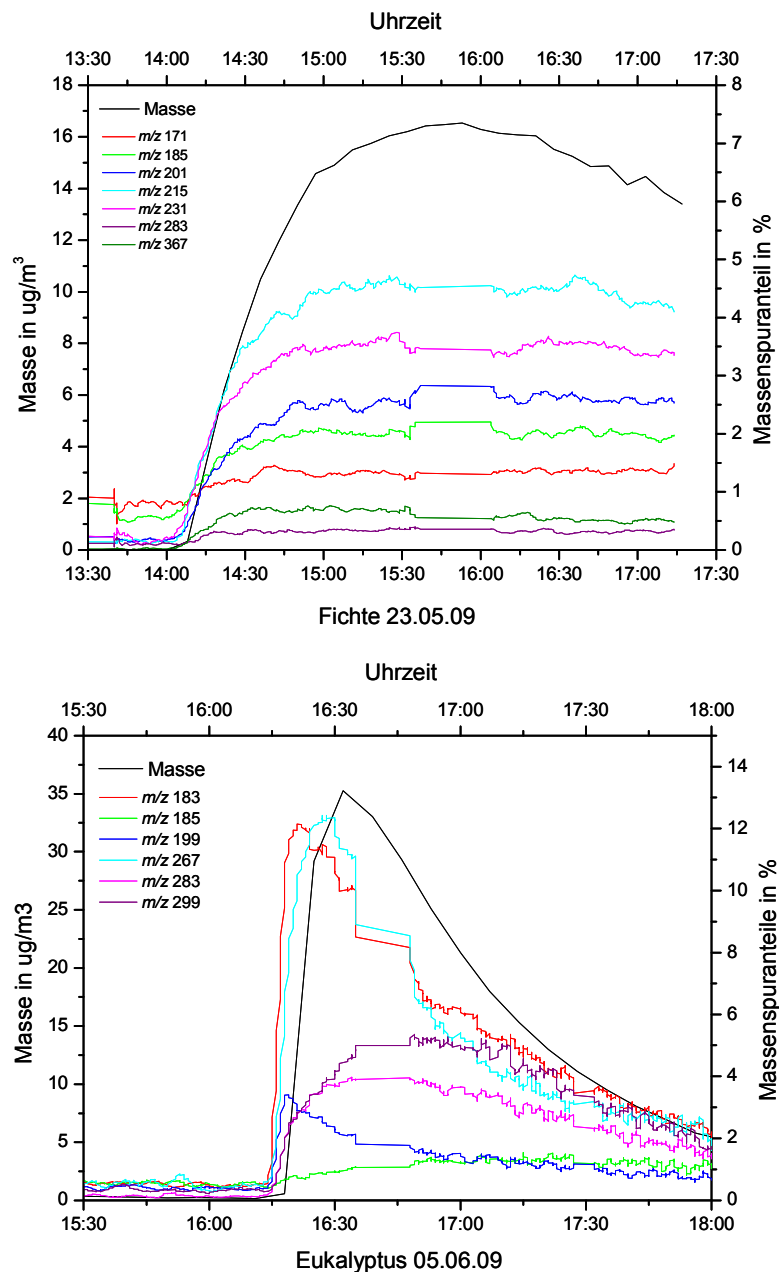


Abb. 3.4.6: Auftragung der Partikelmasse gegen den zeitlichen Verlauf einzelner APCI(-)-Massenspuren von Reaktionsprodukten aus der Ozonolyse von Fichte (oben) und Eukalyptus (unten)

In Abb. 3.4.7 ist aus beiden Experimenten jeweils das Partikelvolumen gegen die Partikelanzahlkonzentration aufgetragen. Im Experiment der Fichte (links)

ist ein eindeutiger Nukleationsmode zu Beginn der Reaktion (14.00 Uhr) zu sehen. In diesem werden jedoch viele kleine Partikel gebildet, welche ein zu geringes Volumen aufweisen und zunächst nicht zur Volumenkonzentration beitragen. Diese Partikel können jedoch im Anschluss wachsen und koagulieren und führen so zeitverzögert zur Anzahlkonzentration zu einem Anstieg der Volumenkonzentration.

Zu Beginn des Experiments mit dem Eukalyptus ist ebenfalls ein klar ausgeprägter Nukleationsmode zu sehen (Abb. 3.4.7 rechts). Es kommt zu einer sehr schnellen Bildung von Partikeln, welche zusätzlich sehr schnell wachsen. Im Unterschied zum Experiment mit der Fichte verläuft der Anstieg von sowohl Volumenkonzentration, als auch der Anzahlkonzentration zeitgleich. Dieses Phänomen im Experiment des Eukalyptus ist noch ungeklärt und wird gegenwärtig noch untersucht.

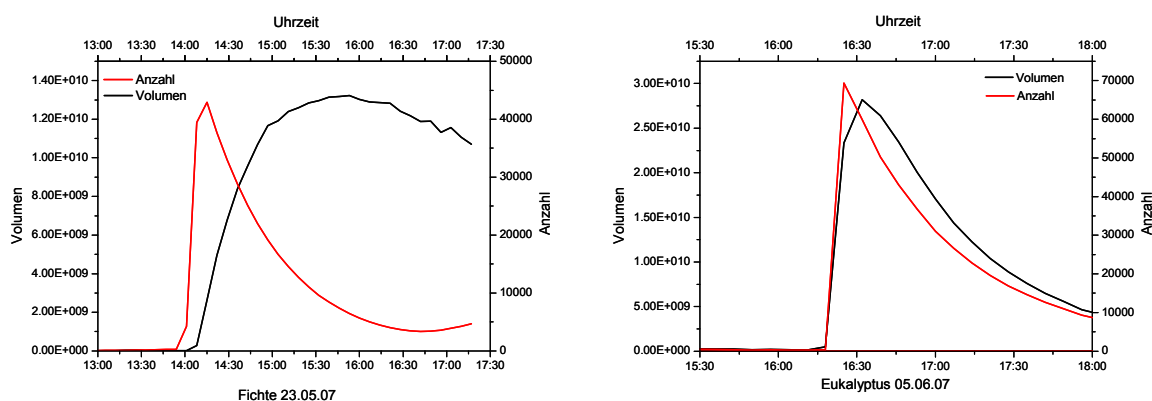


Abb. 3.4.7: Auftragung des Partikelvolumens und der Partikelanzahlkonzentration gegen die Zeit aus der Ozonolyse von VOCs emittiert von Fichte (links) und Eukalyptus (rechts)

In den Experimenten während der Messkampagne 2007 an der Pflanzenkammer FZ Jülich wurde biogenes SOA aus direkten Emissionen von Pflanzen mittels APCI-MS untersucht. Mit Hilfe dieser sehr schnellen online-Methode konnten die Reaktionen in einer hohen Zeitauflösung verfolgt und einzelne Produkte charakterisiert werden. Die weiche Ionisationsquelle ermöglicht weiterhin eine direkte Bestimmung der Molekulargewichte von zum Teil unbekanntem Verbindungen im sekundären organischen Aerosol. Hierdurch war es möglich,  $m/z$ -Verhältnisse einzelner Massenbereiche als sogenannte „Markersubstanzen“ der verschiedenen biogenen Vorläufermoleküle wie Monoterpene oder Sesquiterpene zu definieren. Über die zeitlichen Verläufe einzelner Reaktionsprodukte kombiniert mit der gemessenen Volumenkonzentration an Aerosolpartikeln (SMPS) konnte die Masse an organischen Aerosol bestimmt und die Beiträge einzelner Verbindungen am SOA abgeschätzt werden.



## 4 Zusammenfassung & Ausblick

Atmosphärische Aerosole können den Strahlungshaushalt und damit das Klima der Erde sowohl direkt (Streuung und Absorption), als auch indirekt (Wolkenkondensationskeime) beeinflussen. Das sekundäre organische Aerosol (SOA) bildet einen wichtigen Bestandteil dieser atmosphärischen Aerosolpartikel. Seine Bildung erfolgt durch Reaktionen von reaktiven Kohlenwasserstoffen mit atmosphärischen Oxidationsmitteln (z.B. Ozon, OH-Radikalen). Eine Klasse der reaktiven Kohlenwasserstoffe, welche in großen Mengen durch die Vegetation emittiert werden und als wichtige Vorläufersubstanzen des biogenen SOAs gelten, sind die Terpene. In den Reaktionen von Monoterpenen und Sesquiterpenen wird eine große Vielfalt an multifunktionellen Reaktionsprodukten gebildet, von denen bis heute nur ein Bruchteil identifiziert werden konnte. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente können im Wesentlichen in zwei Gruppen aufgeteilt werden. Der erste Teil beschäftigt sich dabei mit der massenspektrometrischen Charakterisierung und Identifizierung einzelner Produktklassen und Verbindungen im SOA aus den Reaktionen einzelner Vorläuferverbindungen. Im zweiten Teil der Arbeit erfolgte eine erste massenspektrometrische Untersuchung des SOAs aus direkten VOC-Emissionen von lebenden Pflanzen.

Eine Verbindungsklasse dieser Reaktionsprodukte des biogenen SOAs sind die organischen Peroxide. Durch Bestimmungen des Gesamt-Peroxidgehaltes einzelner SOA-Proben wurden die Beiträge der organischen Peroxide auf ~47% ( $\alpha$ -Pinen) bzw. ~85% ( $\beta$ -Pinen) der SOA-Masse geschätzt, ohne ein einzelnes Molekül zu identifizieren. In der vorliegenden Arbeit konnten einzelne organische Peroxide im biogenen SOA verschiedener Monoterpene und Sesquiterpene nachgewiesen werden. Ihre Identifizierung erfolgte dabei online, durch direkte Zuführung der Produkte einer laufenden Reaktion in eine bei Atmosphärendruck arbeitende chemische Ionisationsquelle, die an ein Ionenfallen-Massenspektrometer gekoppelt war (online-APCI-MS). Die APCI-Quelle wurde im positiven Ionenmodus betrieben, hierbei werden protonierte Molekülionen  $[M+H]^+$  der untersuchten Verbindungen produziert. Die organischen Peroxide, genauer Peroxide mit einer Hydroperoxid-Gruppe, zeichneten sich durch eine Abspaltung der Masse 34 in ihrem MS/MS-Spektrum aus. In Reaktionen, in denen nur Kohlenstoff-, Sauerstoff- oder Wasserstoffatome beteiligt sind, kann hierbei ein Neutralteilchenverlust dieser Masse nur durch ein Molekül Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) erklärt werden. Eine Abspaltung eines neutralen Fragmentes dieser Masse stellt somit ein eindeutiger Nachweis für ein organisches Hydroperoxid dar.

Einen weiteren Bestandteil des sekundären organischen Aerosols bilden verschiedene oligomere oder auch polymere Verbindungen über deren Menge, Einfluss, molekulare Struktur und Entstehungsmechanismen bis jetzt kaum etwas bekannt ist. Im speziellen sollten hier die höhermolekularen Verbindungen im biogenen SOA des  $\alpha$ -Pinen untersucht und auf Filterproben in Kammerexperimenten sowie Luftproben nachgewiesen werden. Für eine Untersuchung zur Bildung dieser höhermolekularen Verbindungen (Dimere) wurde zunächst Cyclohexen, als vereinfachte Modellverbindung des Monoterpens  $\alpha$ -Pinen, mit Ozon umgesetzt und die entstandenen Produkte mittels online-APCI-MS<sup>n</sup> und offline über HPLC/ESI-MS<sup>n</sup> untersucht. Auf

Grundlage der erhaltenen MS/MS-Daten konnten Strukturvorschläge erstellt und eine Reihe von Estern synthetisiert werden. Diese setzten sich vorwiegend aus Glutar- und Adipinsäure sowie verschiedenen Lactonen unterschiedlicher Größe zusammen. Über diese synthetisierten Referenzverbindungen konnte erstmals eine Reihe der Dimere aus der Cyclohexen/Ozon-Reaktion zweifelsfrei als Ester identifiziert werden. In einem weiteren Experiment wurde zu einer laufenden  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse zusätzlich Cyclohexen zugesetzt, wodurch die Bildung von Dimeren des  $\alpha$ -Pinens unterdrückt werden konnte. Im Gegenzug bildeten sich neue höhermolekulare Verbindungen. Diese konnten im Anschluss ebenfalls als Ester, bestehend aus je einem Reaktionsprodukt der an der Reaktion beteiligten VOCs, identifiziert werden. Mittels dieser neuen Erkenntnisse, über die Bildung von Estern im SOA wurden die Dimere einer reinen  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion online und offline massenspektrometrisch untersucht. Als dimere Hauptprodukte der Reaktion stellten sich die Verbindungen mit  $m/z$  357 und  $m/z$  367 ( $[M-H]^-$ -Ionen) heraus, welche erstmals auf einem Filter einer Realprobe (Hyytiälä, Finnland) nachgewiesen werden konnten. Aufgrund ihrer Fragmentierung in den MS/MS-Untersuchungen sowie den exakten Summenformeln aus FT-MS Messungen, konnte für die Struktur des Produktes mit  $m/z$  367 ebenfalls ein Ester und für  $m/z$  357 ein Peroxyhemiacetal vorgeschlagen werden. Grundlegend für den Strukturvorschlag eines Esters war das sehr charakteristische Fragmentierungsverhalten in MS/MS-Experimenten. Weiterhin konnte durch eine basische Hydrolyse dieser Verbindung, Pinsäure als eine Komponente des Esters identifiziert werden. Aufbauend auf diesen Ergebnissen, konnte mit Hilfe der beiden Referenzsubstanzen Hydroxypinonsäure und Pinsäure, die vorgeschlagene Esterstruktur  $m/z$  367 synthetisiert werden. Eine eindeutige Identifizierung dieses höhermolekularen Produktes im  $\alpha$ -Pinen-SOA erfolgte mittels LC-MS<sup>n</sup>-Messungen. Eine Bestätigung des angegebenen Strukturvorschlags für das zweite höhermolekulare Produkt mit  $m/z$  357 konnte zusätzlich durch die Reaktion mit Kupfer(I)-Ionen erzielt werden. Eine selektive Umsetzung dieser Verbindung ist hier ein sicherer Nachweis der Peroxid-Funktion und somit ein wichtiger Hinweis auf die vorgeschlagene Struktur. Dennoch bleiben die hier gemachten Strukturvorschläge der höhermolekularen Verbindung  $m/z$  357 sowie der organischen Peroxide ohne eine zukünftige eindeutige Identifizierung über Referenzsubstanzen spekulativ. Auch die zugrundeliegenden Mechanismen, welche zu einer Bildung der gezeigten höhermolekularen Verbindungen führen, sind noch nicht geklärt. Hierfür sind, wie bereits erwähnt noch weitere Experimente nötig. Um die Zahl der möglichen Reaktionen einzugrenzen, sollten jedoch die vorliegenden Strukturen über Synthesen von Referenzsubstanzen identifiziert werden. Auch die Frage in welcher Phase (Partikel-, Gasphase) des Aerosols es zu einer Bildung dieser Verbindungen kommt, sollte noch geklärt werden. In ersten Versuchen, in denen sich eine Carbonsäure in der Partikelphase befand und der Alkohol in der Gasphase zugefügt wurde, konnten eine Esterbildung nicht nachgewiesen werden. Weitere Experimente in denen zusätzlich zur Ozonolyse des  $\alpha$ -Pinens Radikalfänger verwendet wurden, deuten auf eine Bildung von Dimeren hin bei denen Reaktionen von Criegee-Radikalen als einziger Bildungsweg ausgeschlossen werden können. Um die atmosphärischen Prozesse der Bildung von SOA hinreichend zu verstehen, müssen offensichtlich noch weitere Anstrengungen unternommen werden.

Die bisher diskutierten Ergebnisse sowie die meisten in der Literatur beschriebenen Studien befassen sich jedoch mit einzelnen Vorläuferverbindungen. Am Ende der vorliegenden Arbeit wurden noch weitere Untersuchungen zur Bildung von SOA an der Pflanzenkammer des Forschungszentrums in Jülich durchgeführt. Stressbedingte VOC-Emissionen verschiedener Pflanzen (Birke, *Betula pendula*; Fichte, *Picea abies*; Eukalyptus, *Eucalyptus*) wurden hierfür in einer Reaktionskammer mit OH-Radikalen oxidiert und die entstehenden Produkte in der Partikelphase mittels APCI(-)-MS untersucht. Mit Hilfe dieser sehr schnellen online-Methode konnten die Reaktionen mit einer hohen Zeitauflösung verfolgt und einzelne Produkte in MS/MS-Experimenten charakterisiert werden. Durch den Vergleich der Produktverteilung in den online-Massenspektren des Pflanzen-SOA mit denen aus Reaktionen einzelner Referenzverbindungen, konnten Aussagen über die in den Reaktionen umgesetzten VOCs gemacht werden. Hierdurch zeigte sich, dass in stressbedingten Situationen Birke hauptsächlich Sesquiterpene, Fichte eher Monoterpene und Eukalyptus sowohl Sesquiterpene als auch Monoterpene emittieren. Weiterhin konnte aus den erhaltenen zeitlichen Verläufen einzelner  $m/z$ -Verhältnisse des online-APCI-MS sowie der Masse am organischen Aerosol die Beiträge einzelner Verbindungen am SOA abgeschätzt werden. Die hierdurch erhaltenen Ergebnisse sind jedoch nur eine grobe Abschätzung und stellen die obere Grenze an entstandenen Produkten dar. Auch hier sollten in zukünftigen Untersuchungen genauere Aussagen getroffen werden können.

## 5 Datenanhang

### 5.1 Zusatzmaterial

#### 5.1.1 Tabellen

Tab. 5.1.1.1: Online-APCI(-)-MS<sup>2</sup> Untersuchung der Cyclohexen/Ozon-Produkte:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen [M-H] <sup>-</sup> im MS/MS (neutraler Verlust)
129	111(-18), 101(-28), 85(-44), 83(-46)
131	113(-18), 87(-44), 85(-46)
133	118(-18), 87(-46)
145	127(-18), 101(-44), 83(-62)
147	129(-18), 101(-46), 85(-62)
159	141(-18), 115(-44), 97(-62), 87(-72)
161	143(-18), 117(-44), 99(-62)
175	157(-18), 131(-44)
177	159(-18), 141(-36), 115(-62)
217	199(-18), 155(-62), 117(-100)
225	207(-18), 181(-44), 153(-72), 141(-84)
229	211(-18), 185(-44), 167(-62), 113(-116)
231	213(-18), 195(-36), 169(-62), 129(-102), 115(-116)
243	225(-18), 181(-62), 127(-116), 113(-130)
245	227(-18), 209(-36), 145(-100), 131(-114)
257	239(-18), 213(-44), 161(-96), 143(-114)
259	241(-18), 215(-44), 145(-114), 129(-130)
261	243(-18), 225(-36), 199(-62), 159(-102), 147(-114), 131(-130)
275	257(-18), 239(-36), 161(-114), 145(-130), 131(-144)

Tab. 5.1.1.2: Online-APCI(-)-MS<sup>2</sup> Fragmentierungen von Reaktionsprodukten der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
155	137(-18), 127(-28), 111(-44)
157	139(-18), 113(-44), 95(-62)
169	151(-18), 125(-44), 123(-46), 57(-112)
171	153(-18), 143(-28), 127(-44), 113(-58), 109(-62)
173	155(-18), 129(-44), 111(-62)
181	163(-18), 153(-28), 137(-44)
183	165(-18), 139(-44), 123(-60), 57(-126)
185	167(-18), 141(-44), 123(-62)
187	169(-18), 143(-44), 125(-62)
189	171(-18), 145(-44), 127(-62)
197	179(-18), 153(-44), 135(-62)
199	181(-18), 155(-44), 137(-62)
201	183(-18), 157(-44), 143(-58), 139(-62)
203	185(-18)
205	187(-18), 161(-44), 85(-120)
213	195(-18), 169(-44), 151(-62)
215	197(-18), 171(-44), 153(-62)
217	199(-18), 181(-36), 173(-44)
229	211(-18), 185(-44), 167(-62), 123(-106)
231	213(-18), 187(-44), 171(-60), 157(-74)
311	293(-18), 185(-126), 167(-144)
323	279(-44), 167(-156)
325	307(-18), 281(-44), 209(-116), 167(-158)
335	317(-18), 291(-44), 273(-62), 237(-98), 185(-150), 167(-168)
337	319(-18), 293(-44), 275(-62), 213(-124), 167(-170)
339	295(-44), 251(-88), 167(-172)
341	323(-18), 297(-44), 171(-170)
349	305(-44), 287(-62), 183(-166), 167(-182)
351	333(-18), 323(-28), 289(-62), 235(-116), 185(-166), 169(-182)
353	335(-18), 309(-44), 291(-62), 185(-168), 167(-186)
357	359(-18), 339(-28), 185(-172), 171(-186)
365	347(-18), 321(-44), 199(-166), 179(-186), 163(-202)
367	349(-18), 339(-28), 305(-62), 199(-168), 185(-182)

Tab. 5.1.1.3: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\alpha$ -Pinen:

$[M+H]^+$ <i>m/z</i>	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) <i>m/z</i>
151	133(-18), 123(-28), 109(-42), 107(-46)
155	137(-18), 127(-28), 113(-42), 109(-46)
157	139(-18), 129(-28), 111(-46), 97(-60), 79(-78)
165	147(-18), 137(-28), 123(-42), 119(-46)
167	149(-18), 139(-28), 125(-42), 121(-46), 107(-60)
169	151(-18), 141(-28), 123(-46), 109(-60)
171	153(-18), 143(-28), 135(-36), 125(-46), 111(-60)
173	155(-18), 145(-28), <b>139(-34)</b> , 127(-46)
183	165(-18), 155(-28), 137(-46), 123(-60), 105(-78)
185	167(-18), 157(-28), 149(-36), 139(-46), 125(-60)
187	169(-18), 159(-28), <b>153(-34)</b> , 145(-42), 141(-46)
197	179(-18), 169(-28), 155(-42), 151(-46), 137(-60)
199	181(-18), 171(-28), 153(-46), 139(-60)
201	183(-18), 173(-28), <b>167(-34)</b> , 165(-36), 159(-42), 141(-60)
203	185(-18), 175(-28), <b>169(-34)</b> , 161(-42), 157(-46), 147(-56)
213	195(-18), 185(-28), <b>179(-34)</b> , 171(-42), 167(-46),
221	203(-18), 193(-28), 185(-36), 175(-46)
227	209(-18), 199(-28), 191(-36), 185(-42)
229	211(-18), 197(-28), <b>195(-34)</b> , 187(-42)

Tab. 5.1.1.4: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\beta$ -Pinen:

$[M+H]^+$ <i>m/z</i>	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) <i>m/z</i>
139	121(-18), 95(-44)
151	133(-18), 123(-28), 109(-42), 107(-46)
155	137(-18), 127(-28), 109(-46)
169	151(-18), 141(-28), 123(-46)
183	165(-18), 155(-28), 137(-46), 123(-60), 109(-74)
185	167(-18), 157(-28), 149(-36), 139(-46), 127(-58), 125(-60)
187	169(-18), 159(-28), 145(-42), 131(-56)
201	183(-18), <b>167(-34)</b> , 155(-46)
203	185(-18), 175(-28), <b>169(-34)</b> , 161(-42), 147(-56)

Tab. 5.1.1.5: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von (+)-3-Caren:

[M+H] <sup>+</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
141	123(-18), 113(-28), 95(-46)
153	135(-18), 125(-28), 109(-44), 107(-46)
167	149(-18), 139(-28), 125(-42), 121(-46), 107(-60)
169	151(-18), 141(-28), 125(-44), 123(-46), 109(-60)
173	155(-18), 145(-28), 139(-44), 127(-46)
183	165(-18), 155(-28), 137(-46), 123(-60)
185	167(-18), 149(-36), 139(-46)
187	169(-18), 159(-28), 141(-46)
199	181(-18), <b>165(-34)</b> , 153(-46)
201	183(-18), 173(-28), <b>167(-34)</b> , 165(-46), 155(-56)
203	185(-18), 175(-28), <b>169(-34)</b> , 161(-42), 157(-46)
217	199(-18), 189(-28), <b>183(-34)</b> , 175(-42), 171(-46), 159(-58)
233	215(-18), 205(-28), <b>199(-34)</b> , 173(-60)
249	231(-18), 221(-28), 213(-36), 203(-46)

Tab. 5.1.1.6: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\alpha$ -Cedren:

[M+H] <sup>+</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
191	173(-18), 163(-28), 149(-42), 135(-56)
193	175(-18), 165(-28), 147(-46), 133(-60)
207	189(-18), 179(-28), 165(-42), 161(-46), 147(-60)
209	191(-18), 173(-36), 163(-46), 149(-60)
219	201(-18), 191(-28), 175(-44), 173(-46), 159(-60), 135(-84)
221	203(-18), 193(-28), 179(-42), 175(-46), 161(-60)
235	217(-18), 199(-36), 193(-42), 189(-46), 175(-60)
237	219(-18), 193(-44), 175(-62)
251	233(-18), 223(-28), 205(-46), 191(-60), 175(-76)
253	235(-18), 225(-28), <b>219(-34)</b> , 217(-36), 207(-46)
255	237(-18), 227(-28), <b>221(-34)</b> , 219(-36), 209(-46)
267	249(-18), 239(-28), <b>233(-34)</b> , 231(-36), 225(-42), 185(-82)
269	251(-18), 241(-28), <b>235(-34)</b> , 213(-56), 187(-82)
283	267(-16), <b>249(-34)</b> , 247(-36)
285	269(-16), 267(-18), <b>251(-34)</b> , 223(-62)
299	281(-18), <b>265(-34)</b> , 253(-46), 247(-52), 237(-62)
301	283(-18), <b>267(-34)</b> , 255(-46), 221(-80)
315	297(-18), <b>281(-34)</b> , 269(-46), 263(-52), 237(-78)
331	313(-18), <b>297(-34)</b> , 261(-70), 253(-78)
441	423(-18), 405(-36), 235(-206), 221(-220), 205(-236)
473	455(-18), <b>439(-34)</b> , 421(-52), 393(-80), 253(-220), 205(-268)

Tab. 5.1.1.7: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\alpha$ -Copaen:

[M+H] <sup>+</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
193	175(-18), 165(-28), 151(-42), 133(-60)
209	191(-18), 173(-36), 163(-46), 153(-56), 149(-60)
219	201(-18), 191(-28), 175(-44), 159(-60)
221	203(-18), 193(-28), 175(-46), 161(-60), 147(-74)
235	217(-18), 199(-36), 193(-42), 189(-56), 175(-60)
237	201(-18), 191(-28), 175(-62)
251	233(-18), 215(-36), 205(-46), 193(-58)
253	235(-18), <b>219(-34)</b> , 201(-42), 175(-78)
255	237(-18), <b>221(-34)</b> , 209(-46), 193(-42)
267	249(-18), 239(-28), <b>233(-34)</b> , 225(-42), 221(-46), 207(-60)
269	251(-18), 241(-28), <b>235(-34)</b> , 217(-62), 205(-64), 187(-82)
271	253(-18), <b>237(-34)</b> , 235(-36), 215(-56)
279	261(-18), 237(-42), 205(-74)
283	265(-18), 255(-28), 247(-36), <b>249(-34)</b> , 223(-60)
285	267(-18), 189(-96)
299	281(-18), <b>265(-34)</b> , 263(-36), 253(-46), 223(-76)
301	183(-18), 265(-36),
355	285(-70), 267(-88); MS-3: 285: 269(-16)

Tab. 5.1.1.8: Online-APCI(+)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von Sabinen:

[M+H] <sup>+</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
121	105(-16), 93(-28), 79(-42)
151	133(-18), 123(-28), 109(-42), 95(-46)
153	135(-18), 125(-28), 107(-46)
155	137(-18), 109(-46)
157	139(-18), 129(-28), 111(-46), 97(-60)
169	151(-18), 133(-36), 123(-46)
171	153(-18), 139(-32), 135(-36), 129(-42), 125(-46)
183	165(-18), 155(-28), 141(-32), 137(-46)
185	167(-18), 157(-28), 149(-36), 139(-46)
187	169(-18), 159(-28), 145(-32), 131(-56)
199	181(-18), 171(-28), 163(-36), 157(-42), 153(-46)
201	183(-18), 173(-28), 159(-42), 155(-46), 145(-56)
203	185(-18), 175(-28), 167(-36), 161(-42), 157(-46)
217	199(-18), 189(-28), 175(-42), 161(-56)



Tab. 5.1.1.9: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\Delta$ -3-Caren:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
167	149(-18), 139(-28), 123(-44), 109(-58)
171	153(-18), 127(-44), 99(-72)
183	165(-18), 139(-44), 111(-62)
185	167(-18), 141(-44), 123(-62), 113(-72)
197	179(-18), 169(-28), 153(-44), 135(-62), 125(-72)
199	181(-18), 155(-44), 137(-62)
201	183(-18), 157(-44), 139(-62)
213	195(-18), 185(-28), 169(-44), 151(-62)
215	197(-18), 171(-44), 153(-62), 141(-74)
231	213(-18), 187(-44)
319	301(-18), 283(-36), 247(-72)
335	317(-18), 273(-62), 223(-112), 185(-150)
337	319(-18), 293(-44), 225(-112), 185(-152), 167(-170)
349	331(-18), 305(-44), 277(-72), 197(-152)
353	335(-18), 309(-44), 293(-60), 281(-72), 183(-170)
367	349(-18), 295(-72), 199(-168), 185(-185)

Tab. 5.1.1.10: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\beta$ -Pinen:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
169	151(-18), 141(-28), 125(-44)
171	153(-18), 127(-44), 109(-62)
183	165(-18), 139(-44)
185	167(-18), 141(-44), 123(-62), 113(-72)
187	169(-18)
199	181(-18), 155(-44), 137(-62)
201	183(-18), 157(-44)
203	185(-18), 159(-44), 141(-62)
229	211(-18), 185(-44), 167(-62)
337	319(-18), 293(-44), 185(-152), 167(-170)
339	321(-18), 295(-44), 185(-154), 167(-172)
341	323(-18), 297(-44), 185(-156), 171(-170)
355	337(-18), 297(-58), 185(-170)
357	339(-18), 185(-172), 171(-186)
369	339(-30), 185(-184)

Tab. 5.1.1.11: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\beta$ -Caryophyllen:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
299	281(-18), 253(-44), 239(-60), 203(-96)
285	267(-18), 257(-28), 249(-36), 225(-60), 197(-88)
269	251(-18), 241(-28), 213(56), 187(-82)
253	235(-18), 217(-36), 207(-46), 189(-64)
235	217(-18), 199(-36), 175(-60)
209	191(-18), 173(-36), 163(-46)

Tab. 5.1.1.12: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\alpha$ -Cedren:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
473	455(-18), 429(-44), 411(-62), 253(-220), 235(-238)
455	437(-18), 427(-28), 409(-46), 263(-192), 253(-202), 235(-220)
315	297(-18), 269(-46), 237(-78)
299	281(-18), 253(-44), 223(-76)
281	263(-18), 237(-44), 219(-62)
267	249(-18), 223(-44), 221(-46), 205(-62), 193(-74)
265	247(-18), 237(-28), 221(-44), 193(-72)
253	235(-18), 209(-44), 191(-62); MS-3: 191: 175(-16), 135(-56), 109(-82)
251	233(-18), 223(-28), 207(-44), 189(-62); MS-3: 233: 215(-18), 205(-28), 189(-44)
235	217(-18), 207(-28), 191(-44), 165(-70); MS-3: 207: 191(-16)
221	203(-18), 193(-28), 177(-44)
473	455(-18), 429(-44), 411(-62), 253(-220), 235(-238)

Tab. 5.1.1.13: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von Aromadendren:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
237	219(-18), 193(-44),
251	233(-18), 223(-28), 207(-44), 165(-86)
253	235(-18), 209(-44), 191(-62)
267	249(-18), 237(-30), 223(-44)
281	253(-28), 237(-44), 209(-72)
457	253(-204), 247(-210), 191(-266)
473	455(-18), 253(-220)

Tab. 5.1.1.14: Online-APCI(-)-MS/MS Daten der Ozonolyseprodukte von  $\alpha$ -Copaen:

[M-H] <sup>-</sup> m/z	Produktionen im MS/MS(-Neutralverlust) m/z
299	281(-18), 239(-60)
297	279(-18), 253(-44), 235(-62)
283	265(-18), 239(-44), 225(-58), 221(-62)
281	263(-18), 237(-44), 219(-62), 179(-102)
279	261(-18), 251(-28), 235(-44), 217(-62)
269	251(-18), 225(-44), 181(-88)
267	249(-18), 223(-44), 205(-62)
265	247(-18), 237(-28), 221(-44), 203(-62), 193(-72)
255	237(-18), 211(-44), 193(-62), 167(-88)
253	235(-18), 209(-44), 191(-62), 165(-88)
251	233(-18), 223(-28), 207(-44), 191(-60), 167(-84)
249	231(-18), 221(-28), 205(-44), 191(-58)
239	221(-18), 211(-28), 195(-44), 177(-62)
237	219(-18), 209(-28), 193(-44), 179(-58)
223	205(-18), 195(-28), 179(-44), 163(-60), 161(-62)
299	281(-18), 239(-60)

Tab. 5.1.1.15: GC-MS: Auszug der von Fichte am häufigsten emittierten Monoterpen und Sesquiterpen (FZ Jülich, 23.05.07):

<b>Monoterpen</b>	<b>Konzentration in ppb</b>	<b>Konzentration in ppbC</b>
Eucalyptol	5,01	50,06
Camphor	4,18	41,79
Camphen	1,83	18,32
$\beta$ -Pinen	1,75	17,48
$\alpha$ -Pinen	1,67	16,71
Limonen	1,61	16,08
$\beta$ -Phellandren	0,64	6,36
Piperiton	0,61	6,10
endo-Borneol	0,45	4,51
Myrcen	0,41	4,05
<b>Sesquiterpen</b>	<b>Konzentration in ppb</b>	<b>Konzentration in ppbC</b>
$\beta$ -Farnesen	0,65	9,74
Junipen	0,35	5,24
$\alpha$ -Farnesen	0,32	4,85
$\alpha$ -Humulen	0,06	0,95
Longicyclen	0,03	0,39
$\alpha$ -Ylangen	0,02	0,37
$\alpha$ -Amorphen	0,02	0,34
$\beta$ -Selinen	0,02	0,33
$\alpha$ -Cadinen	0,02	0,30

### 5.1.2 Abbildungen

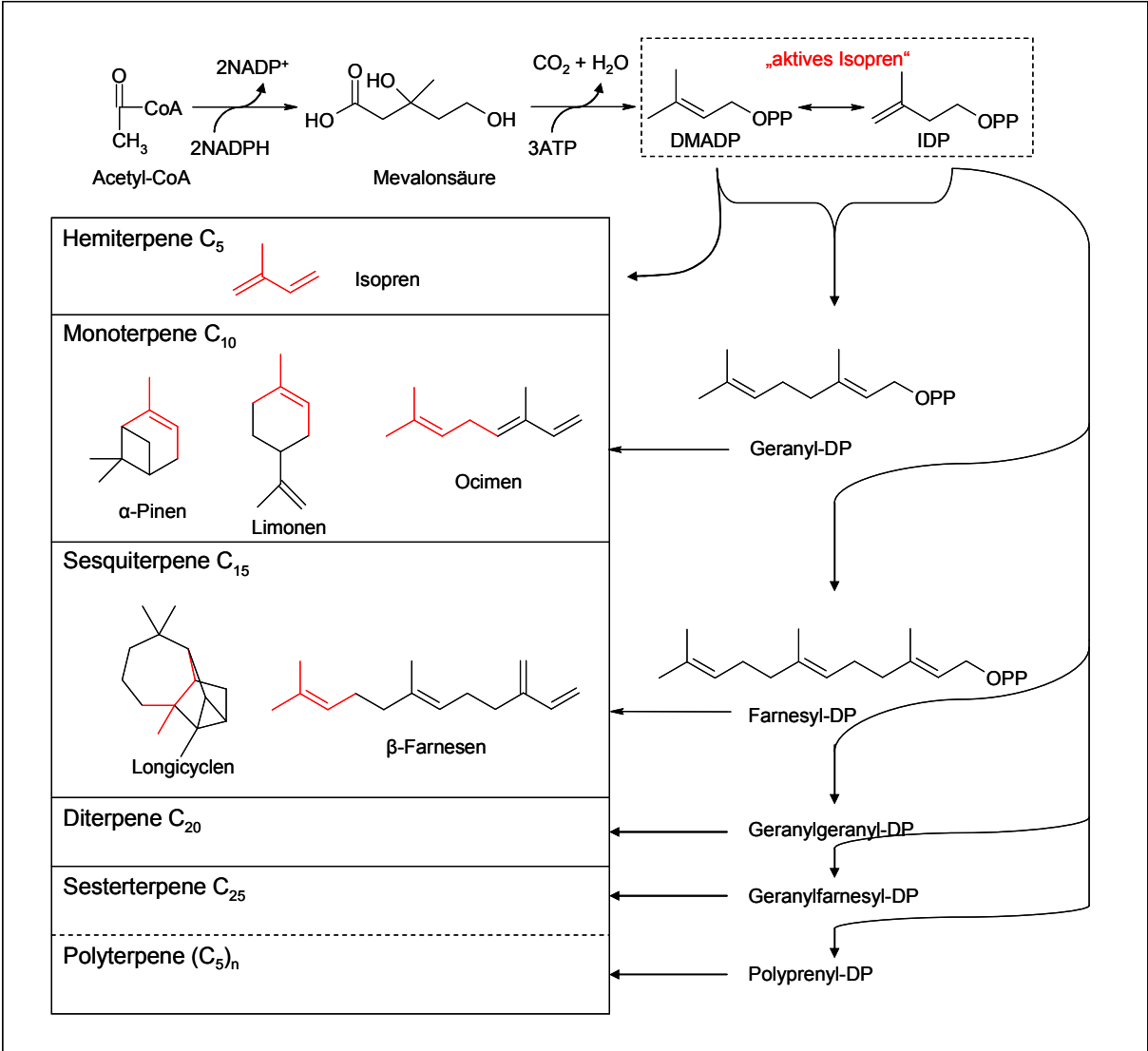


Abb. 5.1.2.1: Biosynthese terpenoider Kohlenwasserstoffe (Hoffmann and Klockow, 1998)

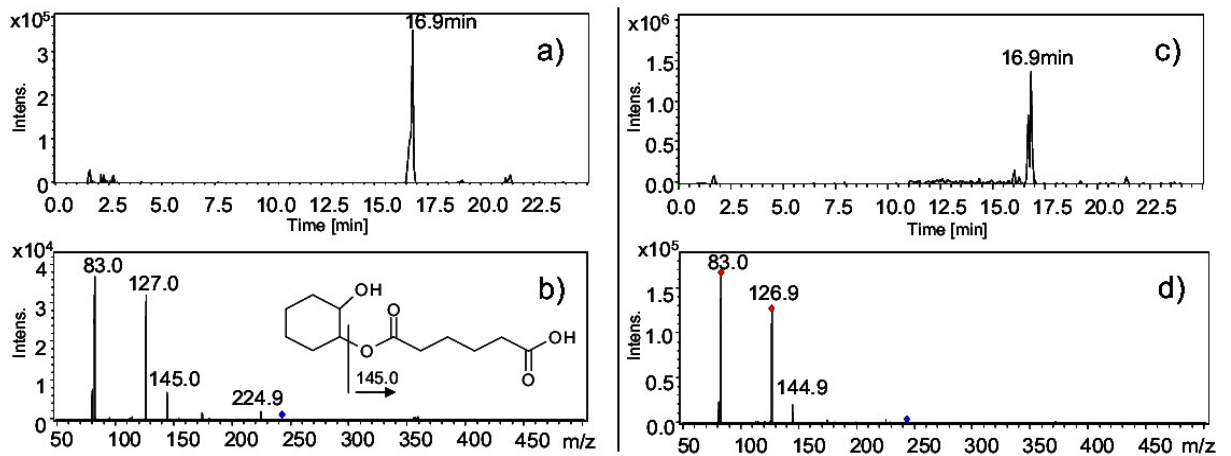


Abb. 5.1.2.2: HPLC/ESI(-)-MS<sup>2</sup>: Vergleich der Retentionszeit und MS/MS-Spektrum des synthetisierten Standards  $m/z$  243 (a, b), sowie des Signals einer Filterprobe der Reaktionsprodukte aus einer Cyclohexen/Ozon-Reaktion (c, d)

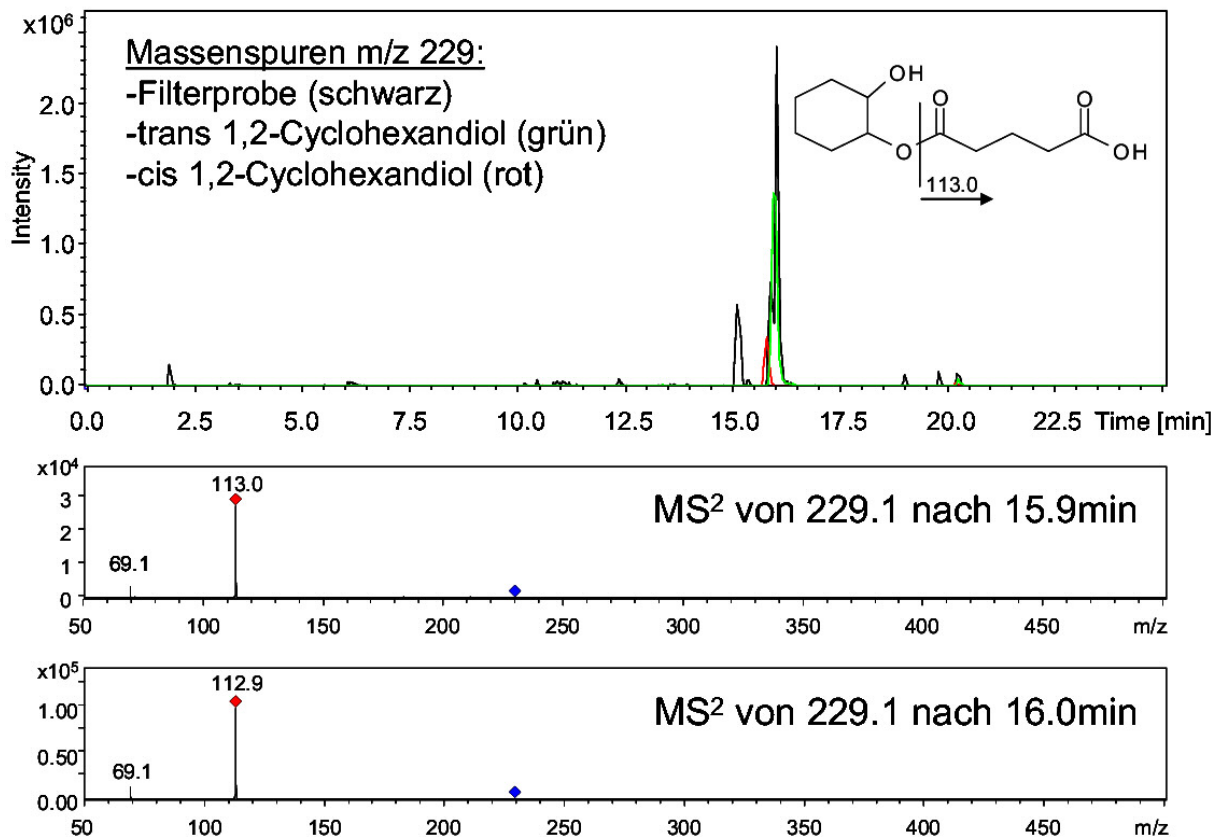


Abb. 5.1.2.3: HPLC/ESI(-)-MS<sup>2</sup>: Vergleich der Retentionszeit und MS/MS-Spektrum des synthetisierten Standards  $m/z$  229, sowie des Signals einer Filterprobe der Reaktionsprodukte aus einer Cyclohexen/Ozon-Reaktion

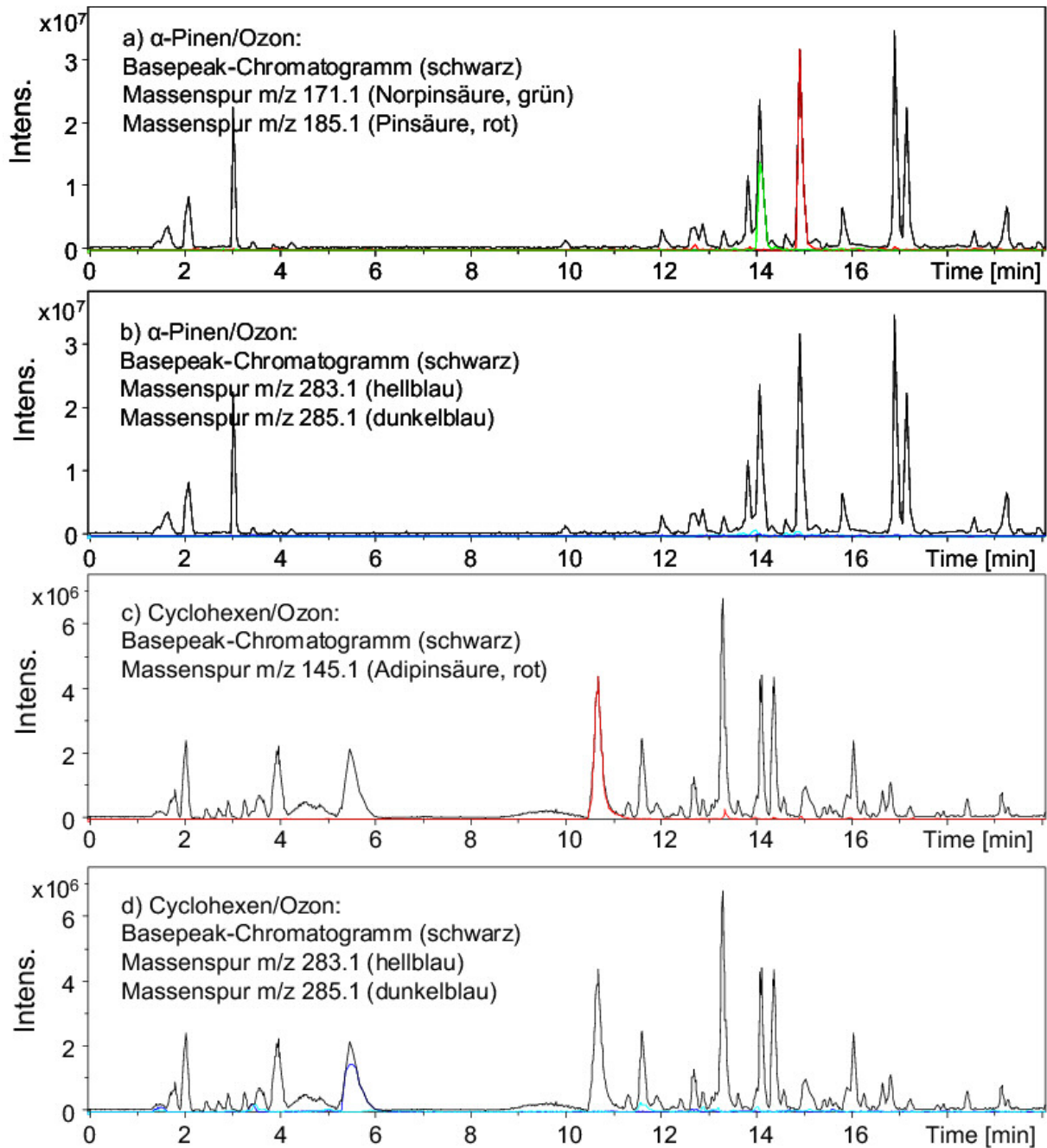


Abb. 5.1.2.4: HPLC/ESI(-)-MS: Chromatogramme von Filterproben aus den Reaktionen von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon (a und b) und Cyclohexen mit Ozon (c und d); Bildung typischer monomerer Produkte in den jeweiligen Reaktionssystemen (a, c) und Nachweis für eine „Nicht-Bildung“ der Mischester in den reinen VOC/Ozon-Reaktionen

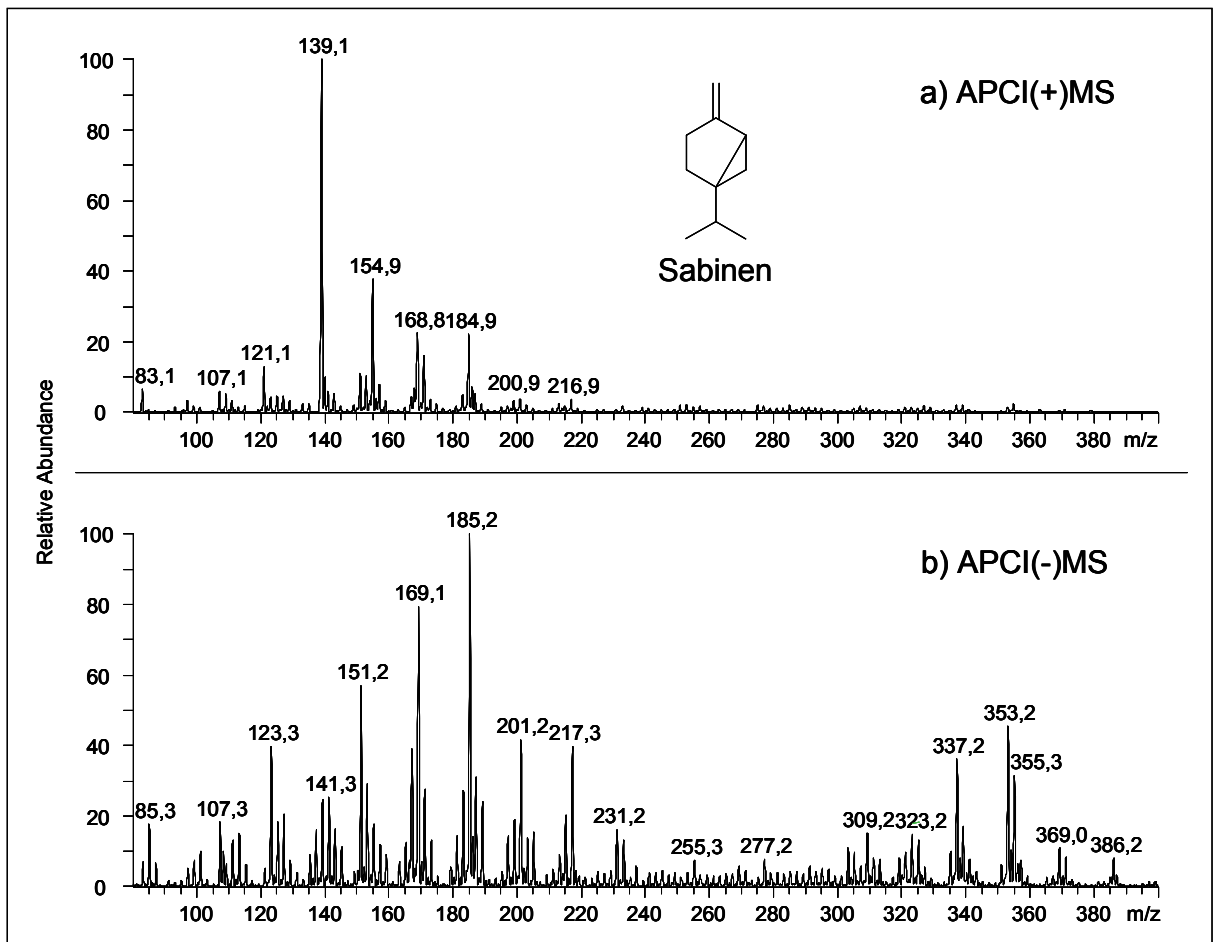


Abb. 5.1.2.5: Online-APCI-Massenspektren von Reaktionsprodukten des Sabinens mit Ozon, aufgenommen im positiven Ionenmodus (a) und negativen Ionenmodus (b)

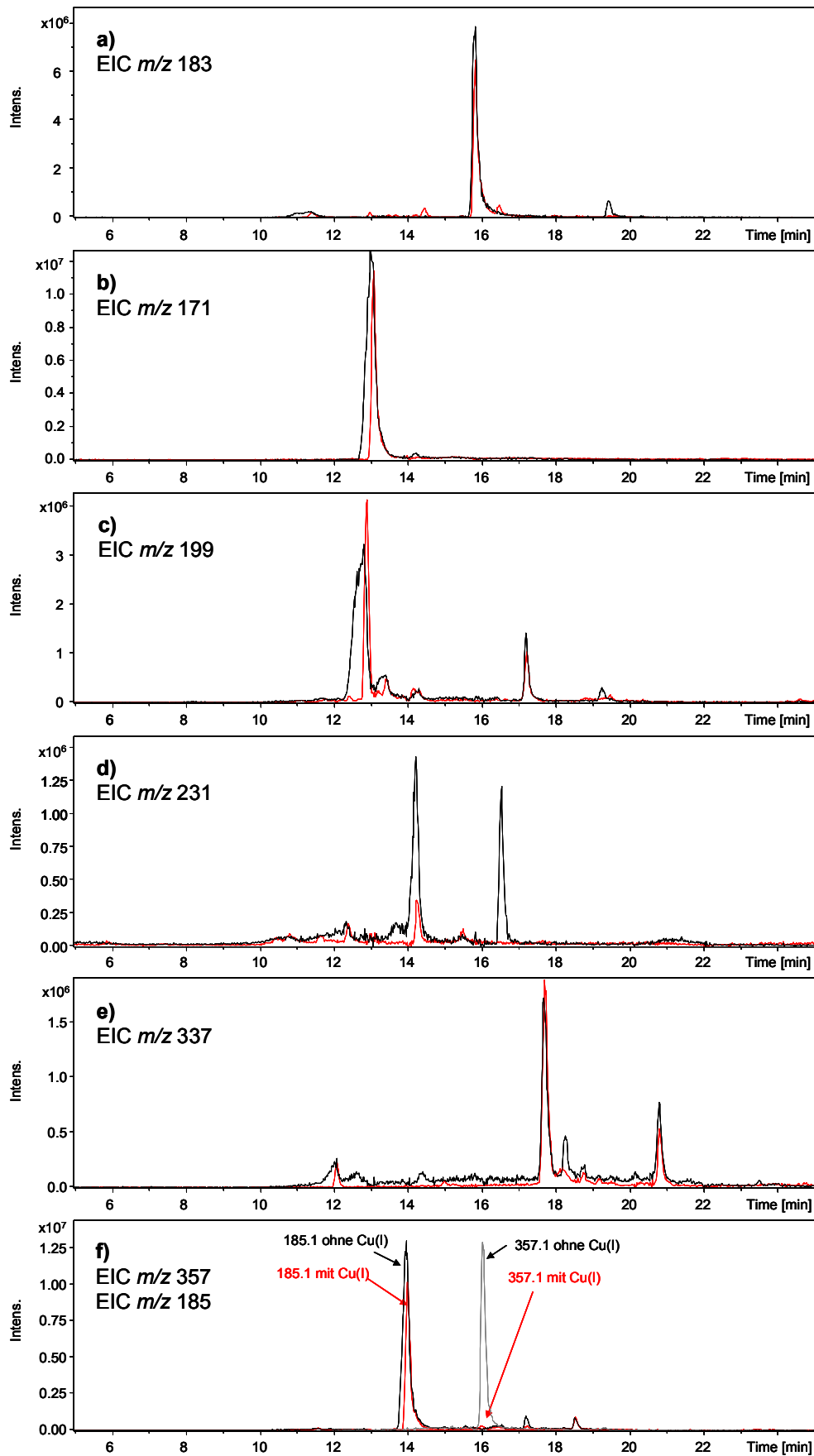


Abb. 5.1.2.6: HPLC/ESI(-)-MS: Massenspur-Chromatogramme (EIC, *extracted ion chromatogram*) einzelner Produkte im  $\alpha$ -Pinen-SOA vor der Umsetzung mit Kupfer-(I)-chlorid (schwarz) und nachher (rot)



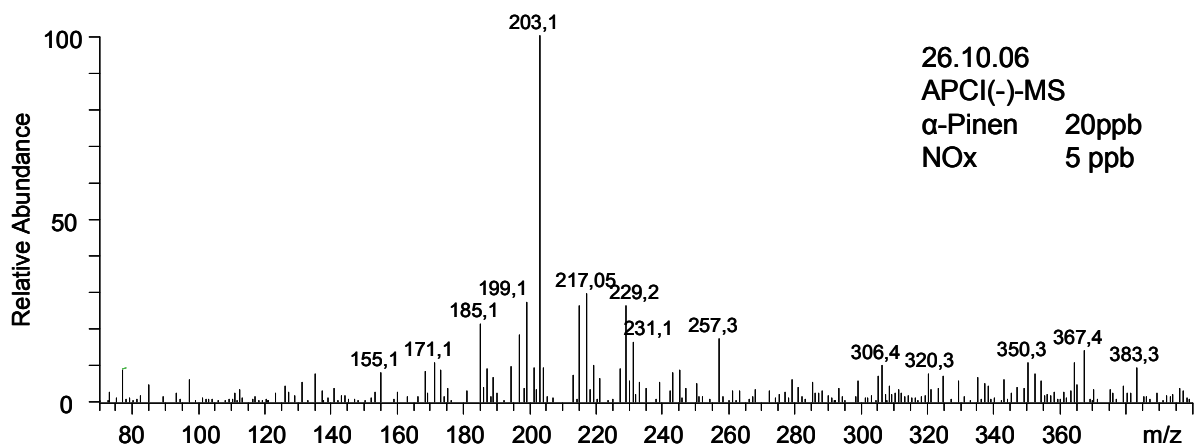
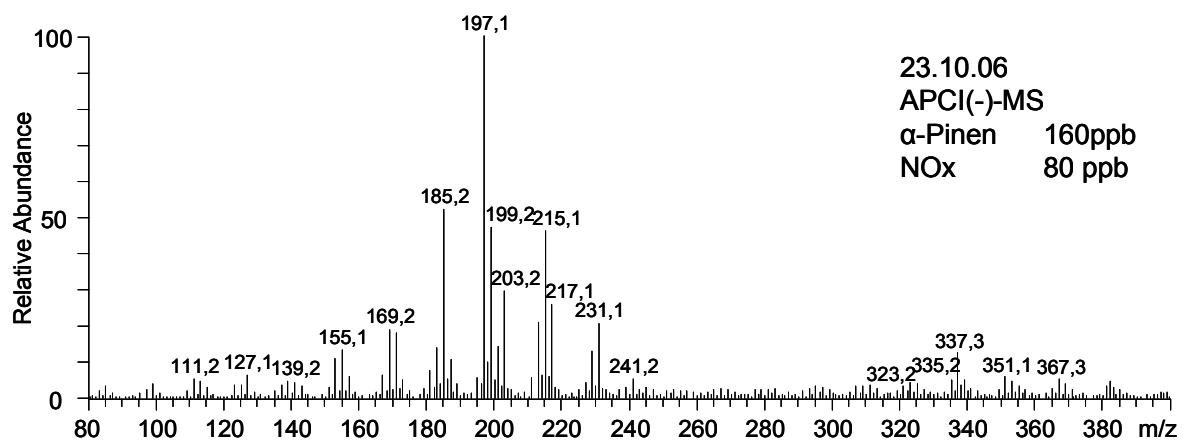
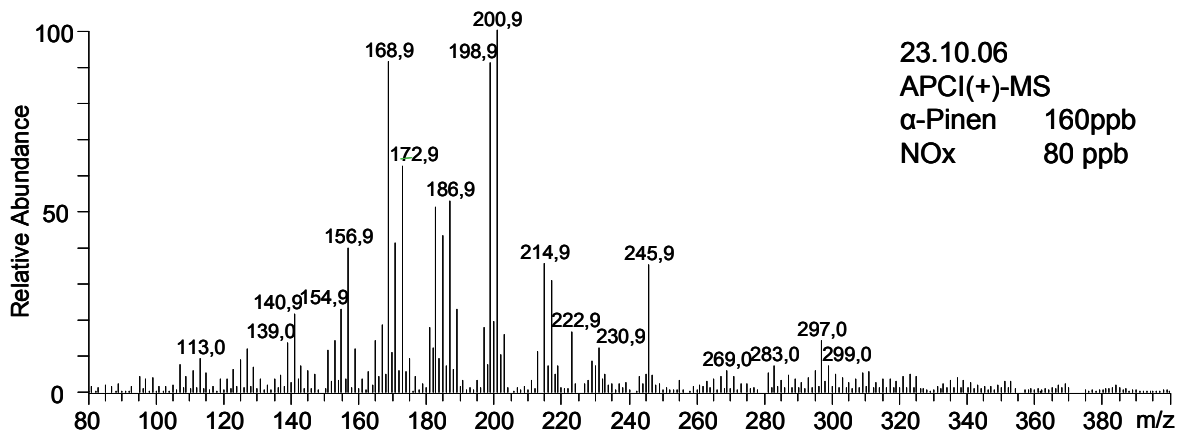


Abb. 5.1.2.7: Online-APCI-Massenspektren von Reaktionsprodukten der Photooxidation von  $\alpha$ -Pinen in Gegenwart von  $\text{NO}_x$ , aufgenommen im positiven (Oben) und negativen Ionenmodus der APCI (Mitte, Unten); PSI Villigen (CH), Oktober 2006

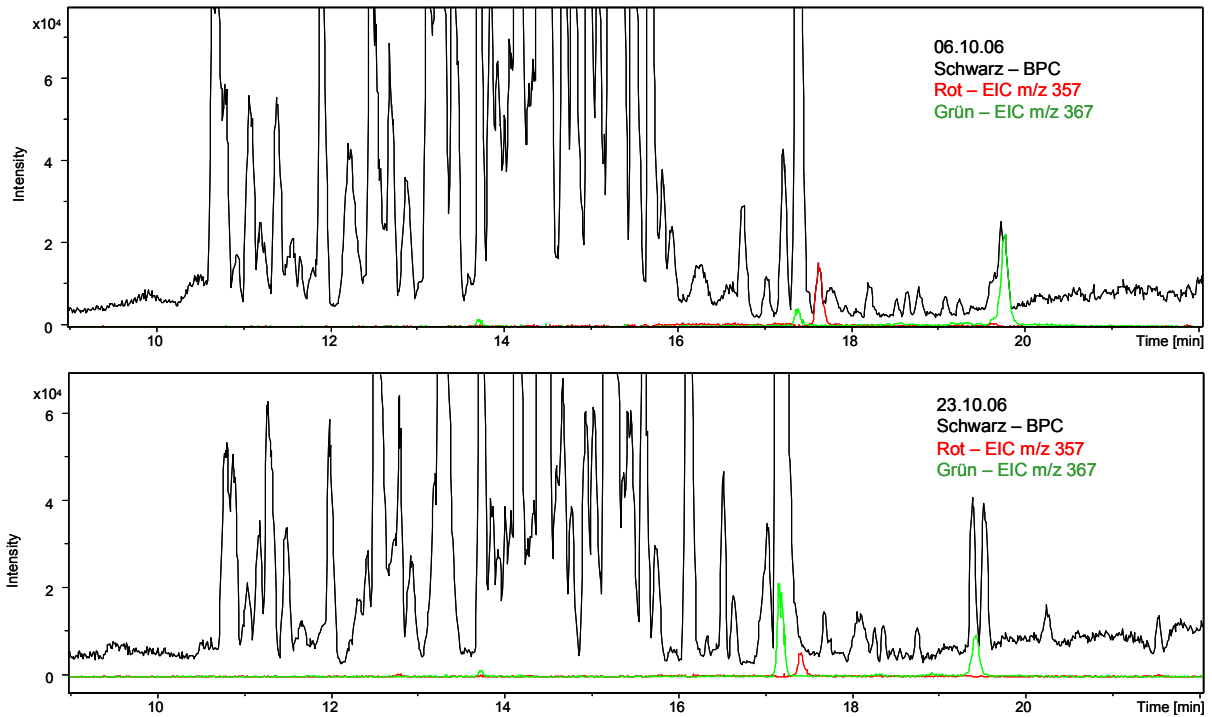
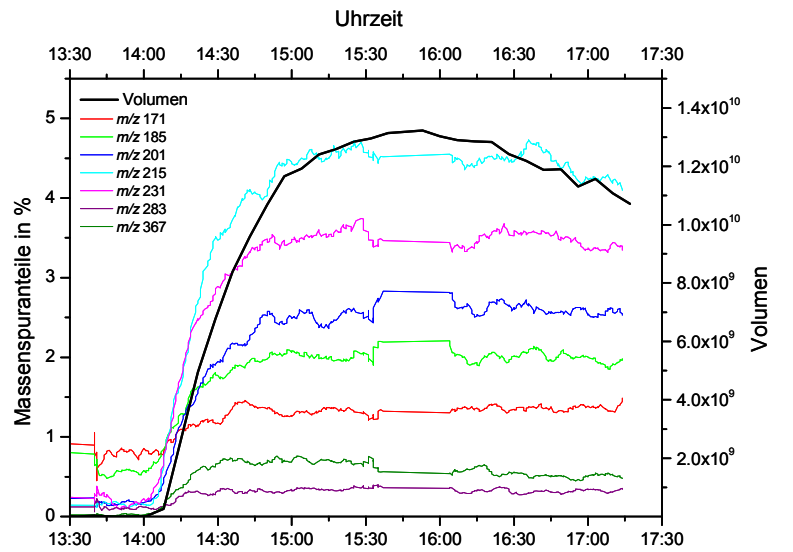
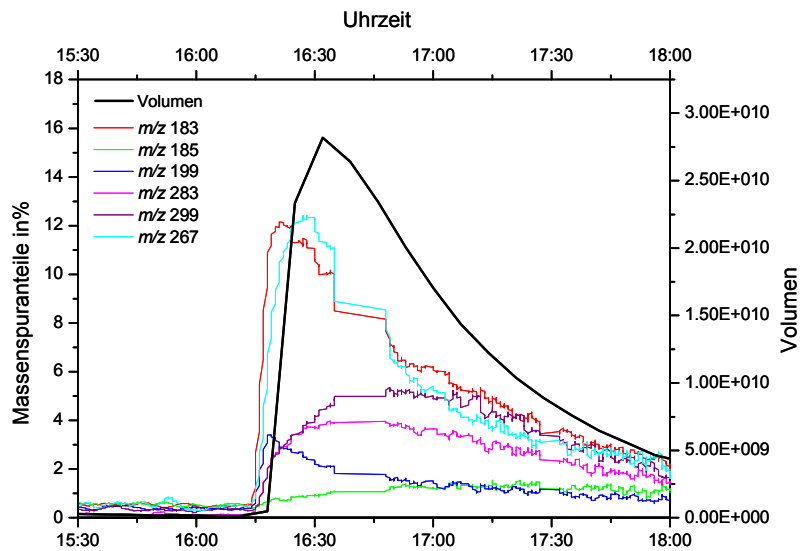


Abb. 5.1.2.8: HPLC/ESI(-)-MS: Messung von Filterproben der Reaktionsprodukte aus der Photooxidationsreaktion des  $\alpha$ -Pinens; Basepeak Chromatogramm (BPC) aller Produkte und einzelne Massenspuren (EIC) der Dimere  $m/z$  357 (rot) und  $m/z$  367 (grün)



Fichte 23.05.07



Eukalyptus 05.06.07

Abb. 5.1.2.9: Auftragung des Partikelvolumens in  $\text{nm}^3/\text{cm}^3$  gegen den zeitlichen Verlauf einzelner APCI(-)Massenspuren von Reaktionsprodukten aus der Ozonolyse von Fichte (oben) und Eukalyptus (unten)

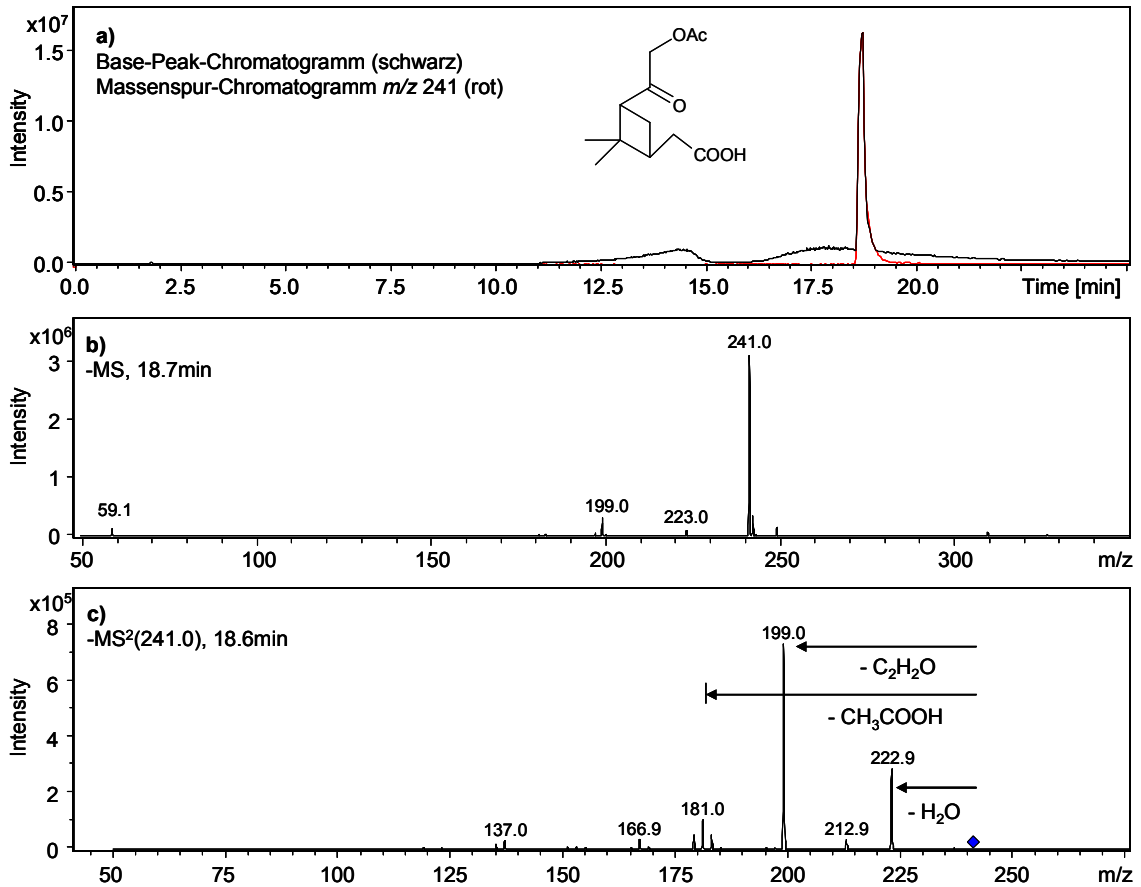


Abb. 5.1.2.10: HPLC/ESI(-)-MS Base-Peak-Chromatogramm und Massenspur-Chromatogramm der geschützten Hydroxypinonsäure ( $m/z$  241) (a), Massenspektrum des Signals nach 18.7 Minuten (b) und MS/MS-Spektrum des Ions  $m/z$  241 nach 18.7 Minuten (c)

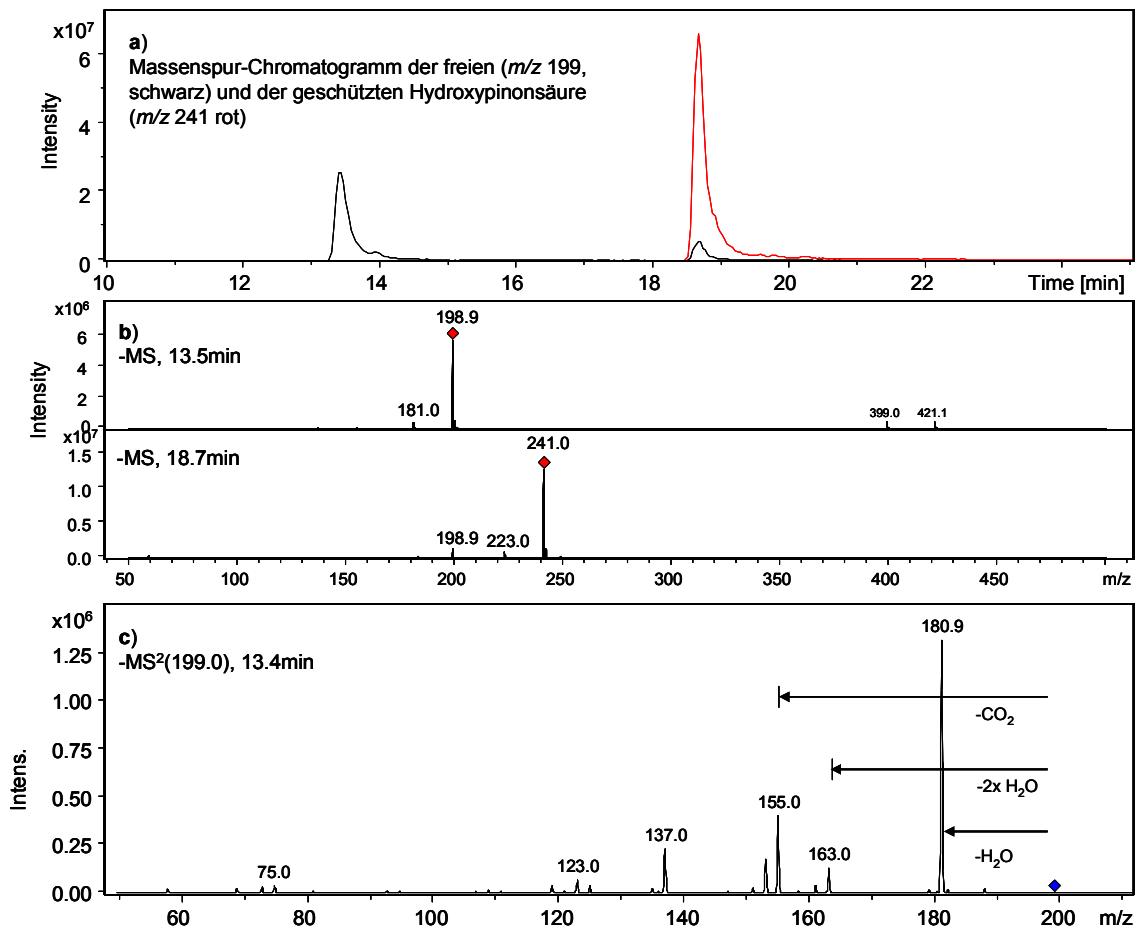


Abb. 5.1.2.11: HPLC/ESI(-)-MS Massenspur-Chromatogramme der freien (schwarz,  $m/z$  199) und der geschützten Hydroxypinonsäure (rot,  $m/z$  241) (a), Massenspektren des Signale nach 13.5 und 18.7 Minuten (b) und MS/MS-Spektrum des Ions  $m/z$  199 nach 13.5 Minuten (c)

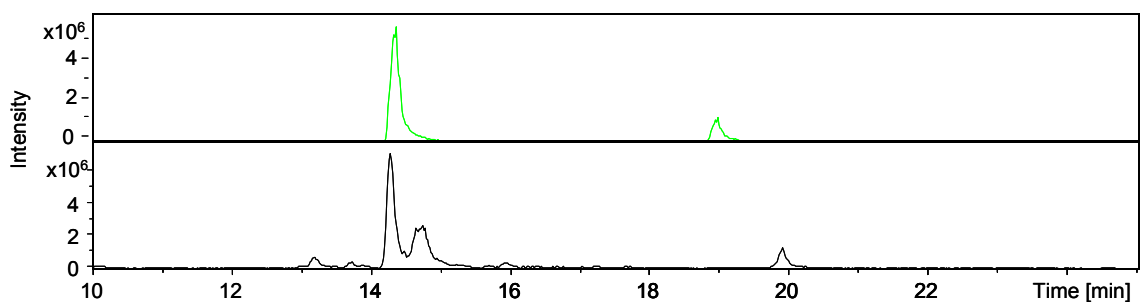


Abb. 5.1.2.12: HPLC/ESI(-)-MS Massenspur-Chromatogramme  $m/z$  199: Retentionszeitenvergleich von Signalen der hergestellten Hydroxypinonsäure (14.3 min, grün) mit dem einer Filterprobe des  $\alpha$ -Pinen-SOAs (14.3 min, schwarz)

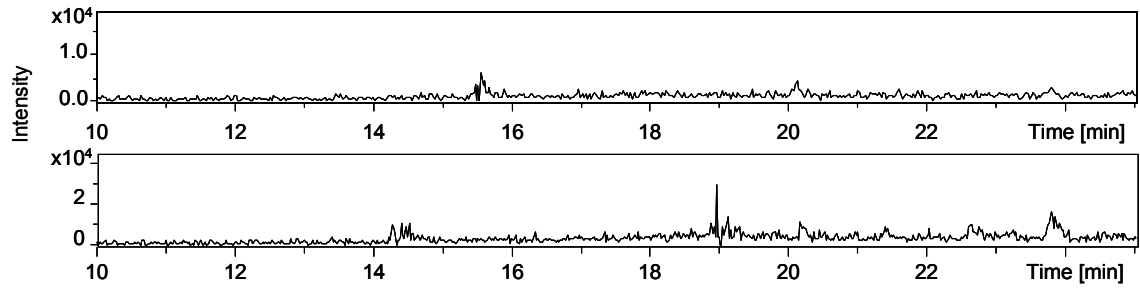


Abb. 5.1.2.13: Massenspur-Chromatogramme des Ions mit  $m/z$  367 der verwendeten Lösungen von Pinsäure (oben) und der Hydroxypinonsäure (unten)

## 5.2 Abkürzungsverzeichnis

AMS	Aerosolmassenspektrometer ( <i>aerosol mass spectrometry</i> )
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck ( <i>atmospheric pressure chemical ionization</i> )
CCN	Wolkenkondensationskeim ( <i>cloud condensation nuclei</i> )
CI	Chemische Ionisation ( <i>chemical ionization</i> )
CID	Kollisionen induzierte Fragmentierung ( <i>collision-induced dissociation</i> )
CPC	Kondensationspartikelzähler ( <i>condensation particle counter</i> )
DMS	Dimethylsulfid
ECI	Angeregtes Criegee-Radikal ( <i>excited criegee intermediate</i> )
EI	Elektronenstoß-Ionisation ( <i>electron impact</i> )
ESI	Elektrospray-Ionisation ( <i>electrospray ionization</i> )
ESI-QTOF-MS	Elektrospray-Ionisations Quadrupol-Flugzeit- Massenspektrometer
FTICR-MS	Fouriertransformations-Ionenzyklotronresonanz- Massenspektrometrie ( <i>fourier transform ion cyclotron resonance- mass spectrometry</i> )
FTIR	Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie
GC/MS	Gaschromatographie-Massenspektrometer
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie ( <i>high performance liquid chromatography</i> )
HPLC/ESI-MS	Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie gekoppelt an Elektrospray-Ionisations Massenspektrometer
HULIS	Huminstoff verwandte Substanzen ( <i>humic-like-substance</i> )
IR	Infrarot
IT-MS	Ionenfallen-Massenspektrometer ( <i>ion-trap mass spectrometry</i> )
LC	Flüssigkeitschromatographie ( <i>liquid chromatography</i> )
MALDI-TOF-MS	Matrixunterstützte Laserdesorption / Ionisations- Flugzeitmassenspektrometer ( <i>matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight mass spectrometry</i> )
NP	Normalphase ( <i>normal phase</i> )
MT	Monoterpen
NAMS	Nanoaerosolmassenspektrometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie ( <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> )
OCS	Carbonylsulfid
OP	organisches Peroxid
ORVOC	andere reaktive flüchtige organische Verbindungen ( <i>other reactive organic compounds</i> )
PIAMS	Photoionisations-Aerosolmassenspektrometer
PM	Feinstaub ( <i>particulate matter</i> )
RP	Umkehrphase ( <i>reversed phase</i> )

RP-HPLC	Umkehrphasen-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie
SCI	Stabilisierte Criegee-Radikale ( <i>stabilized criegee intermediates</i> )
SMPS	<i>scanning mobility particle sizer</i>
SOA	Sekundäres organisches Aerosol ( <i>secondary organic aerosol</i> )
SQT	Sesquiterpen
TOF-AMS	Flugzeit-Aerosolmassenspektrometer ( <i>time-of-flight aerosol mass spectrometry</i> )
UV	Ultraviolett
VOC	flüchtige organische Verbindungen ( <i>volatile organic compounds</i> )



## 5.3 Verwendete Literatur

- Andreae, M. O., Rosenfeld, D., Artaxo, P., Costa, A. A., Frank, G. P., Longo, K. M. and Silva-Dias, M. A. F.: Smoking rain clouds over the Amazon, *Science*, 303, 1337-1342, 2004.
- Anttila, T. and Kerminen, V. M.: Aerosol formation via aqueous-phase chemical reactions, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108, 4134-4134, 2003.
- Arey, J., Crowley, D. E., Crowley, M., Resketo, M. and Lester, J.: Hydrocarbon Emissions from Natural Vegetation in California South-Coast-Air-Basin, *Atmospheric Environment*, 29, 2977-2988, 1995.
- Aschmann, S. M., Arey, J. and Atkinson, R.: OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes, *Atmospheric Environment*, 36, 4347-4355, 2002.
- Atkinson, R.: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds .1. Alkanes and alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26, 215-290, 1997.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds, *Acc. Chem. Res.*, 31, 574-583, 1998.
- Atkinson, R. and Arey, J.: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*, 37, S197-S219, 2003.
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Arey, J. and Shorees, B.: Formation of OH Radicals in the Gas Phase Reactions of O<sub>3</sub> with a Series of Terpenes, *J. Geophys. Res.*, 97, 6065-6073, 1992.
- Baker, J., Aschmann, S. M., Arey, J. and Atkinson, R.: Reactions of stabilized Criegee intermediates from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with selected alkenes, *International Journal of Chemical Kinetics*, 34, 73-85, 2001.
- Banerjee, D. K. and Budke, C. C.: Spectrophotometric Determination of Traces of Peroxides in Organic Solvents, *Analytical Chemistry*, 36, 792-&, 1964.
- Becker, H. G., Berger, W., Domschke, G., Fanghänel, E., Faust, J., Fischer, M., Gentz, F., Gewalt, K., Gluch, R., Mayer, R., Müller, K., Pavel, D., Schmidt, H., Schollberg, K., Schwetlick, K., Seiler, E. and Zeppenfeld, G.: *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- Bonn, B., Schuster, G. and Moortgat, G.: Influence of water vapor on the process of new particle formation during monoterpene ozonolysis, *J. Phys. Chem. A*, 106, 2869-2881, 2002.
- Bonn, B., von Kuhlmann, R. and Lawrence, M. G.: High contribution of biogenic hydroperoxides to secondary organic aerosol formation, *Geophysical Research Letters*, 31, 2004.
- Calogirou, A., Larsen, B. R. and Kotzias, D.: Gas-phase terpene oxidation products: a review, *Atmos. Environ.*, 33, 1423-1439, 1999.
- Calvert, J. G., Lazrus, A., Kok, G. L., Heikes, B. G., Walega, J. G., Lind, J. and Cantrell, C. A.: Chemical Mechanisms of Acid Generation in the Troposphere, *Nature*, 317, 27-35, 1985.
- Chow, J. C. and Watson, J. G.: Overview of ultrafine particles and human health, *Management of Natural Resources, Sustainable Development and Ecological Hazards*, 99, 619-632, 2007.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Di Palo, V., Valentini, R., Tirone, G., Seufert, G., Bertin, N., Hansen, U., Csiky, O., Lenz, R. and Sharma, M.: Emission of reactive terpene compounds from orange orchards and their removal by within-canopy processes, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104, 8077-8094, 1999.

- Criegee, R.: Mechanismus der Ozonolyse, *Angew. Chem.*, 87, 765-771, 1975.
- Czochke, N. M. and Jang, M.: Markers of heterogeneous reaction products in alpha-pinene ozone secondary organic aerosol, *Atmospheric Environment*, 40, 5629-5639, 2006.
- Czochke, N. M., Jang, M. and Kamens, R. M.: Effect of acidic seed on biogenic secondary organic aerosol growth, *Atmospheric Environment*, 37, 4287-4299, 2003.
- Dasgupta, P. K.: Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen-Peroxide in Oxidizing Sulfur-Dioxide in Cloud and Rainwater, *Atmospheric Environment*, 14, 272-275, 1980.
- de Hoffmann, E. and Stroobant, V.: *Mass Spectrometry*, Wiley, Chichester, 2007.
- Dekermenjian, M., Allen, D. T., Atkinson, R. and Arey, J.: FTIR analysis of aerosol formed in the ozone oxidation of sesquiterpenes, *Aerosol Science and Technology*, 30, 349-363, 1999.
- Delius, J.: *Massenspektrometrische Untersuchungen zur Aufklärung der Bildungsmechanismen von Ester-Verbindungen im organischen Aerosol*, Diplomarbeit, 2008.
- Docherty, K. S., Wu, W., Lim, Y. B. and Ziemann, P. J.: Contributions of organic peroxides to secondary aerosol formed from reactions of monoterpenes with O<sub>3</sub>, *Environmental Science & Technology*, 39, 4049-4059, 2005.
- Docherty, K. S. and Ziemann, P. J.: Effects of Stabilized Criegee Intermediate and OH Radical Scavengers on Aerosol Formation from Reactions of  $\beta$ -Pinene with O<sub>3</sub>, *Aerosol Science and Technology*, 37, 877-891, 2003.
- Duhl, T. R., Helmig, D. and Guenther, A.: Sesquiterpene emissions from vegetation: a review, *Biogeosciences*, 5, 761-777, 2008.
- Fache, F., Piva, O. and Mirabel, P.: First synthesis of hydroxy-pinonaldehyde and hydroxy-pinonic acid, monoterpene degradation products present in atmosphere, *Tetrahedron Letters*, 43, 2511-2513, 2002.
- Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F. and Whitehouse, C. M.: Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules, *Science*, 246, 64-71, 1989.
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. J.: *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- Francois, S., Sowka, I., Monod, A., Temime-Roussel, B., Laugier, J. M. and Wortham, H.: Development of an online analyzer of atmospheric H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and several organic hydroperoxides for field campaigns, *Atmospheric Research*, 74, 525-545, 2005.
- 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 hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81, 1537-1575, 2000.
- Gao, S., Keywood, M., Ng, N. L., Surratt, J., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and alpha-pinene, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 10147-10164, 2004.
- Gao, S., Ng, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J. W., Yoo, K. Y., Beauchamp, J. L., Hodyss, R. P., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol, *Environmental Science & Technology*, 38, 6582-6589, 2004.

- Geron, C., Rasmussen, R., Arnts, R. R. and Guenther, A.: A review and synthesis of monoterpene speciation from forests in the United States, *Atmospheric Environment*, 34, 1761-1781, 2000.
- Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N. R., Hjorth, J., Kotzias, D. and Larsen, B. R.: Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1001-1010, 2000.
- Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Seinfeld, J. H. and Dabdub, D.: Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons, *Geophys. Res. Lett.*, 26, 2721-2724, 1999.
- Gross, J. H.: *Mass Spectrometry*, Springer Verlag, Berlin, 2004.
- Grossert, J. S., Fancy, P. D. and White, R. L.: Fragmentation pathways of negative ions produced by electrospray ionization of acyclic dicarboxylic acids and derivatives, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.*, 83, 1878-1890, 2005.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., 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. and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892, 1995.
- Haapanala, S., Rinne, J., Hakola, H., Hellen, H., Laakso, L., Lihavainen, H., Janson, R., O'Dowd, C. and Kulmala, M.: Boundary layer concentrations and landscape scale emissions of volatile organic compounds in early spring, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 1869-1878, 2007.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Back, J., Ranta, H., Bonn, B., Rinne, J. and Kulmala, M.: Seasonal variation of mono- and sesquiterpene emission rates of Scots pine, *Biogeosciences*, 3, 93-101, 2006.
- Hamilton, J. F., Lewis, A. C., Reynolds, J. C., Carpenter, L. J. and Lubben, A.: Investigating the composition of organic aerosol resulting from cyclohexene ozonolysis: low molecular weight and heterogeneous reaction products, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4973-4984, 2006.
- Hasson, A. S., Ho, A. W., Kuwata, K. T. and Paulson, S. E.: Production of stabilized Criegee intermediates and peroxides in the gas phase ozonolysis of alkenes 2. Asymmetric and biogenic alkenes, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106, 34143-34153, 2001.
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T. and Akimoto, H.: Reactions of ozone with alpha-pinene and beta-pinene in air: Yields of gaseous and particulate products, *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024, 1989.
- Heaton, K. J., Dreyfus, M. A., Wang, S. and Johnston, M. V.: Oligomers in the early stage of biogenic secondary organic aerosol formation and growth, *Environmental Science & Technology*, 41, 6129-6136, 2007.
- Hellpointner, E. and Gab, S.: Detection of Methyl, Hydroxymethyl and Hydroxyethyl Hydroperoxides in Air and Precipitation, *Nature*, 337, 631-634, 1989.
- Helmig, D., Klinger, L. F., Greenberg, J. and Zimmerman, P.: Emissions and identification of individual organic compounds from vegetation in three ecosystems in the U.S., paper presented at the 207th ACS Meeting, Am. Chem. Soc., San Diego, Calif., March 13-18, 1994.
- Helmig, D., Klinger, L. F., Guenther, A., Vierling, L., Geron, C. and Zimmerman, P.: Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs) I. Identifications from three continental sites in the US, *Chemosphere*, 38, 2163-2187, 1999a.

- Helmig, D., Klinger, L. F., Guenther, A., Vierling, L., Geron, C. and Zimmerman, P.: Biogenic volatile organic compound emissions (BVOCs) II. Landscape flux potentials from three continental sites in the US, *Chemosphere*, 38, 2189-2204, 1999b.
- Helmig, D., Ortega, J., Duhl, T., Tanner, D., Guenther, A., Harley, P., Wiedinmyer, C., Milford, J. and Sakulyanontvittaya, T.: Sesquiterpene emissions from pine trees - Identifications, emission rates and flux estimates for the contiguous United States, *Environmental Science & Technology*, 41, 1545-1553, 2007.
- Hewitt, C. N., Kok, G. L. and Fall, R.: Hydroperoxides in Plants Exposed to Ozone Mediate Air-Pollution Damage to Alkene Emitters, *Nature*, 344, 56-58, 1990.
- Hoffmann, T., Bandur, R., Marggraf, U. and Linscheid, M.: Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.*, 103, 25569-25578, 1998.
- Hoffmann, T. and Klockow, D.: Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe, *Chemie in unserer Zeit*, 32, 182-191, 1998.
- Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26, 189-222, 1997.
- Hong, S. B., Kim, G. S., Kang, C. H. and Lee, J. H.: Measurement of ambient hydroperoxides using an automated HPLC system and various factors which affect variations of their concentrations in Korea, *Environmental Monitoring and Assessment*, 147, 23-34, 2008.
- Houben, H. and Weyl, T.: *Allgemeine Laboratoriumspraxis II*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1959.
- Iinuma, Y., Boge, O., Gnauk, T. and Herrmann, H.: Aerosol-chamber study of the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: influence of particle acidity on aerosol yields and products, *Atmospheric Environment*, 38, 761-773, 2004.
- (IPCC); I. P. o. C. C.: *Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge, 2001.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M.: Gas and particulate products distribution from the photooxidation of alpha-humulene in the presence of NO<sub>x</sub>, natural atmospheric air and sunlight, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 46, 29-54, 2003a.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M.: Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of alpha-pinene plus beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and alpha-pinene plus beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44, 259-297, 2003b.
- Jaoui, M. and Kamens, R. M.: Mass balance of gaseous and particulate products from beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45, 101-141, 2003c.
- Jaoui, M., Leungsakul, S. and Kamens, R. M.: Gas and particle products distribution from the reaction of beta-caryophyllene with ozone, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45, 261-287, 2003.
- Jaoui, M., Lewandowski, M., Kleindienst, T. E., Offenberg, J. H. and Edney, E. O.: beta-caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for beta-caryophyllene secondary organic aerosol, *Geophysical Research Letters*, 34, 2007.
- Jaoui, M., Sexton, K. G. and Kamens, R. M.: Reaction of alpha-cedrene with ozone: mechanism, gas and particulate products distribution, *Atmospheric Environment*, 38, 2709-2725, 2004.

- Jenkin, M. E.: Modelling the formation and composition of secondary organic aerosol from alpha- and beta-pinene ozonolysis using MCM v3, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 1741-1757, 2004.
- Johnson, D., Jenkin, M. E., Wirtz, K. and Martin-Reviejo, M.: Simulating the formation of secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons, *Environmental Chemistry*, 2, 35, 2005.
- Joutsensaari, J., Loivamaki, M., Vuorinen, T., Miettinen, P., Nerg, A. M., Holopainen, J. K. and Laaksonen, A.: Nanoparticle formation by ozonolysis of inducible plant volatiles, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, 1489-1495, 2005.
- Junkermann, W. and Polle, A.: Products of ozonolysis reactions and plant response: A possible link between ozone and plant injury?, *Proceedings of Eurotrac Symposium '96 - Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, Vol 2 - Emissions, Deposition, Laboratory Work and Instrumentation*, 289-293, 1997.
- Kalberer, M.: Analysis of oligomers in atmospheric aerosol particles - analytical challenges, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 22-25, 2006.
- Kalberer, M., Paulsen, D., Sax, M., Steinbacher, M., Dommen, J., Prevot, A. S. H., Fisseha, R., Weingartner, E., Frankevich, V., Zenobi, R. and Baltensperger, U.: Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science*, 303, 1659-1662, 2004.
- Kamens, R. M. and Lee, S.: Particle nucleation from the reaction of  $\alpha$ -Pinen and O<sub>3</sub>, *Atmospheric Environment*, 39, 6822-6832, 2005.
- Kanawati, B., Herrmann, F., Joniec, S., Winterhalter, R. and Moortgat, G. K.: Mass spectrometric characterization of beta-caryophyllene ozonolysis products in the aerosol studied using an electrospray triple quadrupole and time-of-flight analyzer hybrid system and density functional theory, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 22, 165-186, 2008.
- Karl, T., Guenther, A., Yokelson, R. J., Greenberg, J., Potosnak, M., Blake, D. R. and Artaxo, P.: The tropical forest and fire emissions experiment: Emission, chemistry, and transport of biogenic volatile organic compounds in the lower atmosphere over Amazonia, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 112, 2007.
- Kesselmeier, J. and Staudt, M.: Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23, 1999.
- Koch, S., Winterhalter, R., Uhrek, E., Kolloff, A., Neeb, P. and Moortgat, G. K.: Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmospheric Environment*, 34, 4031-4042, 2000.
- Kok, G. L., Thompson, K. and Lazrus, A. L.: Derivatization Technique for the Determination of Peroxides in Precipitation, *Anal. Chem.*, 58, 1192-1194, 1986.
- Kubatova, A., Vermeylen, R., Claeys, M., Cafmeyer, J. and Maenhaut, W.: Organic compounds in urban aerosols from Gent, Belgium: Characterization, sources, and seasonal differences, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107, 2002.
- Kuhn, U., Andreae, M. O., Ammann, C., Araujo, A. C., Brancaleoni, E., Ciccioli, P., Dindorf, T., Frattoni, M., Gatti, L. V., Ganzeveld, L., Kruijt, B., Lelieveld, J., Lloyd, J., Meixner, F. X., Nobre, A. D., Poschl, U., Spirig, C., Stefani, P., Thielmann, A., Valentini, R. and Kesselmeier, J.: Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7, 2855-2879, 2007.
- Kulmala, M.: How particles nucleate and grow, *Science*, 302, 1000-1001, 2003.

- Larsen, B. R., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R. and Hjorth, J.: Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 231-276, 2001.
- Larsen, B. R., Lahaniati, M., Calogirou, A. and Kotzias, D.: Atmospheric oxidation products of terpenes: A new nomenclature, *Chemosphere*, 37, 1207-1220, 1998.
- Lee, S. and Kamens, R. M.: Particle nucleation from the reaction of alpha-pinene and O<sub>3</sub>, *Atmospheric Environment*, 39, 6822, 2005.
- Lighty, J. S., Veranth, J. M. and Sarofim, A. F.: Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 50, 1565-1618, 2000.
- Mann, M., Meng, C. K. and Fenn, J. B.: Interpreting Mass-Spectra of Multiply Charged Ions, *Analytical Chemistry*, 61, 1702-1708, 1989.
- McFiggans, G., Coe, H., Burgess, R., Allan, J., Cubison, M., Alfarra, M. R., Saunders, R., Saiz-Lopez, A., Plane, J. M. C., Wevill, D. J., Carpenter, L. J., Rickard, A. R. and Monks, P. S.: Direct evidence for coastal iodine particles from *Laminaria* macroalgae - linkage to emissions of molecular iodine, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4, 701-713, 2004.
- Mentel, T., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Dal Maso, M., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Giffiths, P. T., Dinar, E., Rudich, Y. and Wahner, A.: Photochemical production of aerosols from real plant emissions, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 9, 3041-3094, 2009.
- Müller, L., Reinnig, M. C., Hayen, H. and Hoffmann, T.: Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 971-979, 2009.
- Müller, L., Reinnig, M. C., Warnke, J. and Hoffmann, T.: Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/alpha-pinene ozonolysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 1423-1433, 2008.
- Nappi, M., Weil, C., Cleven, C. D., Horn, L. A., Wollnik, H. and Cooks, R. G.: Visual representations of simulated three-dimensional ion trajectories in an ion trap mass spectrometer, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 161, 77-85, 1997.
- Neeb, P., Horie, O. and Moortgat, G. K.: Gas-phase ozonolysis of ethene in the presence of hydroxylic compounds, *International Journal of Chemical Kinetics*, 28, 721-730, 1996.
- Neeb, P., Horie, O. and Moortgat, G. K.: The ethene-ozone reaction in the gas phase, *Journal of Physical Chemistry A*, 102, 6778-6785, 1998.
- Parshintsev, J., Nurmi, J., Kilpelainen, I., Hartonen, K., Kulmala, M. and Riekkola, M. L.: Preparation of beta-caryophyllene oxidation products and their determination in ambient aerosol samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390, 913-919, 2008.
- Paul, W. and Steinwedel, H. S.: Apparatus for separating charged particles of different specific charges, 1960.
- Penkett, S. A., Bandy, B. J., Reeves, C. E., McKenna, D. and Hignett, P.: Measurements of peroxides in the atmosphere and their relevance to the understanding of global tropospheric chemistry, *Faraday Discussions*, 100, 155-174, 1995.
- Penkett, S. A., Jones, B. M. R., Brice, K. A. and Eggleton, A. E. J.: Importance of Atmospheric Ozone and Hydrogen-Peroxide in Oxidizing Sulfur-Dioxide in Cloud and Rainwater, *Atmospheric Environment*, 13, 123-137, 1979.

- Pinto, D. M., Tiiva, P., Miettinen, P., Joutsensaari, J., Kokkola, H., Nerg, A. M., Laaksonen, A. and Holopainen, J. K.: The effects of increasing atmospheric ozone on biogenic monoterpene profiles and the formation of secondary aerosols, *Atmospheric Environment*, 41, 4877-4887, 2007.
- Polle, A. and Junkermann, W.: Does Atmospheric Hydrogen-Peroxide Contribute to Damage to Forest Trees, *Environmental Science & Technology*, 28, 812-815, 1994.
- Reemtsma, T., These, A., Venkatachari, P., Xia, X. Y., Hopke, P. K., Springer, A. and Linscheid, M.: Identification of fulvic acids and sulfated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Analytical Chemistry*, 78, 8299-8304, 2006.
- Reinhardt, A., Emmenegger, C., Gerrits, B., Panse, C., Dommen, J., Baltensperger, U., Zenobi, R. and Kalberer, M.: Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols, *Analytical Chemistry*, 79, 4074-4082, 2007.
- Reinnig, M. C., Warnke, J. and Hoffmann, T.: Identification of organic hydroperoxides and hydroperoxy acids in secondary organic aerosol formed during the ozonolysis of different monoterpenes and sesquiterpenes by on-line analysis using atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 23, 1735-1741, 2009.
- Sadezky, A., Winterhalter, R., Kanawati, B., Rompp, A., Spengler, B., Mellouki, A., Le Bras, G., Chaimbault, P. and Moortgat, G. K.: Oligomer formation during gas-phase ozonolysis of small alkenes and enol ethers: new evidence for the central role of the Criegee Intermediate as oligomer chain unit, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2667-2699, 2008.
- Sakulyanontvittaya, T., Guenther, A., Helmig, D., Milford, J. and Wiedinmyer, C.: Secondary Organic Aerosol from Sesquiterpene and Monoterpene Emissions in the United States, *Environmental Science & Technology*, 42, 8784-8790, 2008.
- Sauer, F., Beck, J., Schuster, G. and Moortgat, G. K.: Hydrogen peroxide, organic peroxides and organic acids in a forest area during FIELDVOC'94, *Chemosphere- Global Change Science*, 3, 309-326, 2001.
- Schmincke, H. U.: *Vulkanismus*, Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, 2000.
- Schwartz, S. E.: The whitehouse effect - Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: An overview, *J. Aerosol Sci.*, 27, 359-383, 1996.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc.; ISBN 0-471-17815-2, 1998.
- Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N.: *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc.; ISBN 0-471-72017-8, Hoboken, 2006.
- Shu, Y. and Atkinson, R.: Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes and OH radical formation from the O<sub>3</sub> reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2K, *Intern. J. Chem. Kinet.*, 28, 1193-1205, 1994.
- Shu, Y. and Atkinson, R.: Atmospheric lifetimes and fates of a series of sesquiterpenes, *J. Geophys. Res.*, 100, 7275-7281, 1995.
- Skoog, D. A. and Leary, J. J.: *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- Stafford, G. C., Kelley, P. E., Syka, J. E. P., Reynolds, W. E. and Todd, J. F. J.: Recent Improvements in and Analytical Applications of Advanced Ion Trap Technology, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 60, 85-98, 1984.

- Surratt, J. D., Murphy, S. M., Kroll, J. H., Ng, N. L., Hildebrandt, L., Sorooshian, A., Szmigielski, R., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Claeys, M., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 9665-9690, 2006.
- Tobias, H. and Ziemann, P.: Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C13 stabilized Criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene, *J. Phys. Chem. A*, 105, 6129-6135, 2001.
- Tobias, H. J., Docherty, K. S., Beving, D. E. and Ziemann, P. J.: Effect of Relative Humidity on the Chemical Composition of Secondary Organic Aerosol Formed from Reactions of 1-Tetradecene and O<sub>3</sub>, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2116-2125, 2000.
- Tobias, H. J. and Ziemann, P. J.: Thermal desorption mass spectrometric analysis of organic aerosol formed from reactions of 1-tetradecene and O<sub>3</sub> in the presence of alcohols and carboxylic acids, *Environmental Science & Technology*, 34, 2105-2115, 2000.
- Tolocka, M. P., Heaton, K. J., Dreyfus, M. A., Wang, S. Y., Zordan, C. A., Saul, T. D. and Johnston, M. V.: Chemistry of particle inception and growth during alpha-pinene ozonolysis, *Environmental Science & Technology*, 40, 1843-1848, 2006.
- Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M. and Johnston, M. V.: Formation of oligomers in secondary organic aerosol, *Environmental Science & Technology*, 38, 1428-1434, 2004.
- Valverde-Canossa, J., Wieprecht, W., Acker, K. and Moortgat, G. K.: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxide measurements in an orographic cloud: The FEBUKO experiment, *Atmospheric Environment*, 39, 4279-4290, 2005.
- VanReken, T. M., Greenberg, J. P., Harley, P. C., Guenther, A. B. and Smith, J. N.: Direct measurement of particle formation and growth from the oxidation of biogenic emissions, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 4403-4413, 2006.
- Varutbangkul, V., Brechtel, F. J., Bahreini, R., Ng, N. L., Keywood, M. D., Kroll, J. H., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Lee, A. and Goldstein, A. H.: Hygroscopicity of secondary organic aerosols formed by oxidation of cycloalkenes, monoterpenes, sesquiterpenes, and related compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 2367-2388, 2006.
- Vollhardt, K. P. C. and Schore, N. E.: *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1995.
- Walser, M. L., Desyaterik, Y., Laskin, J., Laskin, A. and Nizkorodov, S. A.: High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 1009-1022, 2008.
- Walser, M. L., Park, J., Gomez, A. L., Russell, A. R. and Nizkorodov, S. A.: Photochemical aging of secondary organic aerosol particles generated from the oxidation of d-limonene, *Journal of Physical Chemistry A*, 111, 1907-1913, 2007.
- Warnke, J., Bandur, R. and Hoffmann, T.: Capillary-HPLC-ESI-MS/MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 385, 34-45, 2006.
- Warscheid, B. and Hoffmann, T.: On-line measurements of alpha-pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer, *Atmospheric Environment*, 35, 2927-2940, 2001.
- Warscheid, B. and Hoffmann, T.: Direct analysis of highly oxidised organic aerosol constituents by on-line ion trap mass spectrometry in the negative-ion mode, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 16, 496-504, 2002.
- Went, F. W.: Blue hazes in the atmosphere, *Nature*, 187, 641-643, 1960.



- Winterhalter, R., Neeb, P., Grossmann, D., Kolloff, A., Horie, O. and Moortgat, G. K.: Products and Mechanism of the Gas Phase Reaction of Ozone with  $\alpha$ -Pinene, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35, 165–197, 2000.
- Winterhalter, R., Van Dingenen, R., Larsen, B. R., Jensen, N. R. and Hjorth, J.: LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of  $\alpha$ -pinene by ozone and OH-radicals, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 3, 1-39, 2003.
- Wyche, K. P., Monks, P. S., Ellis, A. M., Cordell, R. L., Parker, A. E., Whyte, C., Metzger, A., Dommen, J., Duplissy, J., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Rickard, A. R. and Wulfert, F.: Gas phase precursors to anthropogenic secondary organic aerosol: detailed observations of 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 635-665, 2009.
- Yamashita, M. and Fenn, J. B.: Negative-Ion Production with the Electrospray Ion-Source, *Journal of Physical Chemistry*, 88, 4671-4675, 1984.
- Yu, J. Z., Cocker, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.*, 34, 207-258, 1999.
- Yu, J. Z., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H.: Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environmental Science & Technology*, 32, 2357-2370, 1998.
- Zhou, X. L. and Lee, Y. N.: Aqueous Solubility and Reaction-Kinetics of Hydroxymethyl Hydroperoxide, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 265-272, 1992.
- Ziemann, P.: Evidence for low-volatility diacyl peroxides as a nucleating agent and major component of aerosol formed from reactions of O<sub>3</sub> with cyclohexene and homologous compounds, *J. Phys. Chem. A*, 106, 4390-4402, 2002.
- Ziemann, P. J.: Formation of alkoxyhydroperoxy aldehydes and cyclic peroxyhemiacetals from reactions of cyclic alkenes with O<sub>3</sub> in the presence of alcohols, *Journal of Physical Chemistry A*, 107, 2048-2060, 2003.

## Lebenslauf

Name: Marc-Christopher Reinnig

Geb. am: 03.12.1976

Geburtsort: Mainz

### Ausbildung:

- 03/2006 - 09/2009 Promotionsstudium an der  
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
- 10/2000 - 03/2006 Studium der Chemie (Diplom) an der  
Johannes Gutenberg-Universität in Mainz  
Diplom-Vorprüfung im Februar 2002  
Abschluss als Diplom-Chemiker im Februar 2006
- 11/1999 - 08/2000 Grundwehrdienst bei 3. Pionierbataillon 320  
(3.PiBtl/320) in Lahnstein und  
1. Führungsunterstützungsregiment 40  
(1.FüUstgRgt 40) in Mainz
- 07/1996 - 10/1999 Berufsausbildung zum Chemielaboranten im  
Chemisches Untersuchungsamt Mainz  
Abschluss der Ausbildung zum Chemielaboranten im  
Juni 1999
- 09/1993 - 06/1996 Besuch des Technischen Gymnasiums in Mainz  
Abschluss der Allgemeinen Hochschulreife  
im Juni 1999

Publikationen:

“Combined determination of the chemical composition and of health effects of secondary organic aerosols: The POLYSOA project”

*Journal of Aerosol Medicine and Pulmonary Drug Delivery*

21, 145-154, 2008

Baltensperger, U., Dommen, J., Alfarra, R., Duplissy, J., Gaeggeler, K., Metzger, A., Facchini, M. C., Decesari, S., Finessi, E., Reinmig, M.C., Schott, M., Warnke, J., Hoffmann, T., Klatzer, B., Puxbaum, H., Geiser, M., Savi, M., Lang, D., Kalberer, M. and Geiser, T.

“Characterization of oligomeric compounds in secondary organic aerosol using liquid chromatography coupled to electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry”

*Rapid Communications in Mass Spectrometry*

23, 971-979, 2009

Müller, L., Reinmig, M.C., Hayen, H. and Hoffmann, T.

“Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/alpha-pinene ozonolysis”

*Atmospheric Chemistry and Physics*

8, 1423-1433, 2008

Müller, L., Reinmig, M.C., Warnke, J. and Hoffmann, T.

“Characterization of selected organic compound classes in secondary organic aerosol from biogenic VOCs by HPLC/MS<sup>n</sup>”

*Analytical and Bioanalytical Chemistry*

391, 171-182, 2008

Reinmig, M.C., Müller, L., Warnke, J. and Hoffmann, T.

“Identification of organic hydroperoxides and hydroperoxy acids in secondary organic aerosol formed during the ozonolysis of different monoterpenes and sesquiterpenes by on-line analysis using atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry”

*Rapid Communications in Mass Spectrometry*

23, 1735-1741, 2009

Reinmig, M.C., Warnke, J. and Hoffmann, T.

Posterbeiträge:

**39. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS), Mainz, März 2006:**

Reinnig, M.C., Warnke, J., Hoffmann, T.

*„Massenspektrometrische online Messung von Peroxiden aus der Ozonolyse von  $\beta$ -Pinen mittels chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI-MS)“*

**34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC), Hamburg, Juni 2006:**

Reinnig, M.C., Schott, M., Warnke, J., Hoffmann, T.

*„On-line measurement of peroxides from the  $\beta$ -pinene/ozone reaction by atmospheric pressure chemical ionization mass-spectrometry“*

**European Aerosol Conference (EAC), Salzburg, September 2007:**

Reinnig, M.C., Warnke, J., Hoffmann, T.

*„Evidence of organic hydroperoxides derived from the ozonolysis of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene measured by on-line atmospheric pressure chemical ionization mass-spectrometry“*

**European Geosciences Union General Assembly (EGU), Wien, April 2008:**

Müller, L., Reinnig, M.C., Hoffmann, T.

*„Characterization of selected compound classes in secondary organic aerosol from biogenic VOCs by HPLC/MS“*

**41. Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft für Massenspektrometrie (DGMS), Giessen, März 2008:**

Müller, L., Reinnig, M.C., Hayen, H., Hoffmann, T.

*„Charakterisierung von oligomeren Verbindungen im sekundären organischen Aerosol mittels Flüssigkeitschromatographie und ultrahochauflöser Massenspektrometrie“*

Vorträge:

**Tagung der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachgruppe Analytische Chemie (Anakon), Berlin, März 2009**

Reinnig, M.C., Hoffmann, T.

*„Massenspektrometrische Online Messung von organischen Peroxiden aus der Ozonolyse von Monoterpenen und Sesquiterpenen mittels chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI-MS)“*

