

Untersuchung von organischen  
Spurengasen und sekundärem  
organischem Aerosol in der Atmosphäre  
mittels PTR-MS

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“  
am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften  
der Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

von  
Frank Herrmann  
Geboren am 21.10.1977  
in Mainz

Mainz 2010



Tag der Mündlichen Prüfung: 01.07.2010

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	7
1.1	Aufbau der Atmosphäre.....	7
1.2	Organische Verbindungen in der Atmosphäre (VOC).....	8
1.3	Ozon und Stickoxide in der Troposphäre .....	10
1.4	OH und Ozon Chemie von VOC.....	12
1.5	Aerosol in der Atmosphäre .....	16
1.6	Messung von VOC .....	17
1.6.1	Überblick.....	17
1.6.2	Aufbau und Funktionsweise eines Protonen-Transfer-Reaktion-Massenspektrometer (PTR-MS) .....	18
2	Bestimmung von OH-Radikal-Ausbeuten verschiedener Terpene.....	23
2.1	Einleitung.....	23
2.2	Experimenteller Aufbau .....	24
2.2.1	Smog Chamber.....	24
2.2.2	Vakuum und Gasmischanlage .....	25
2.2.3	Ozonproduktion und Ozonbestimmung im Reaktor .....	26
2.2.4	PTR-MS .....	28
2.3	Experimente und Ergebnisse .....	30
2.4	Diskussion der Ergebnisse .....	35
3	Messungen von VOC in Paris (einer Megacity) .....	41
3.1	Einleitung.....	41
3.2	Instrumente .....	42
3.2.1	PTR-MS.....	42
3.2.2	Online Messungen von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe über Gas Chromatographie .....	44
3.2.3	VOC Messungen über Kartuschen und GC-MS Analyse.....	45
3.2.4	Weitere gemessene Komponenten.....	46
3.2.5	Meteorologische Daten .....	47
3.2.6	Datenset.....	47
3.3	Ergebnisse .....	48
3.3.1	Interpretation zur Fragestellung: Sind die hohen Konzentrationen an Lösemitteln Industriell bedingt?.....	49
3.3.2	Biologische VOCs und deren Oxidationsprodukte in Paris .....	53

3.3.3	Oxygenierte VOCs in Paris .....	57
3.3.4	Ozon und Stickoxide in Paris .....	59
3.3.5	Aerosol in Paris .....	62
3.4	PMF Model .....	66
4	Messungen von organischem Aerosol und VOCs mit PTR-MS als Detektor .....	72
4.1	Einleitung.....	72
4.2	Aufbau und Entwicklung des Aerosoleinlasses für PTR-TD-MS (Proton-Transfer-Reaction Thermo-Desorption Mass Spectrometer).....	73
4.3	Smog Chamber Experimente .....	75
4.3.1	Aufbau .....	75
4.3.2	Ergebnisse .....	78
4.4	Kampagne in Cabauw (Niederlande).....	102
4.4.1	Aufbau .....	103
4.4.2	Ergebnisse .....	104
4.5	Weiterentwicklung des Einlasses .....	111
5	Zusammenfassung und Schlussfolgerung .....	115
6	Ausblick.....	118
7	Anhang.....	119
8	Literatur.....	123
9	Abbildungsverzeichnis .....	128
10	Tabellenverzeichnis .....	133
11	Danksagung.....	<b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b>
12	Lebenslauf .....	135

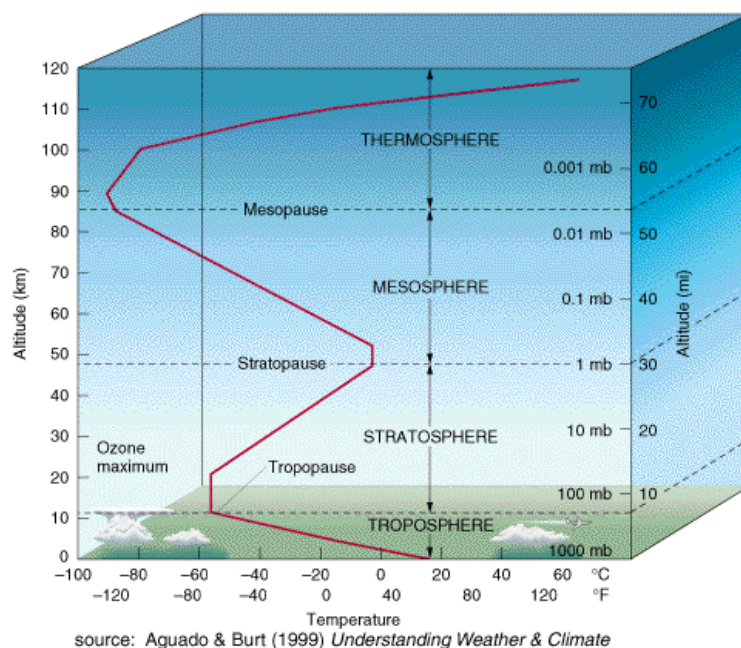


# 1 Einleitung

## 1.1 Aufbau der Atmosphäre

Die Erde ist von einer Gasschicht umgeben, welche wir Atmosphäre nennen. Die Atmosphäre macht nur einen geringen Bruchteil der Erdmasse aus, ist aber essentiell für viele Lebensformen auf der Erde. Die Hauptbestandteile sind Stickstoff, Sauerstoff und Argon, die zusammen 99% der Atmosphäre ausmachen. Das letzte Prozent besteht aus sogenannten Spurengasen meist in Konzentrationen von wenigen nmol/mol, welche aber einen signifikanten Einfluss auf die Chemie und Physik der Atmosphäre haben.

Die solare Strahlung spielt eine wichtige Rolle für den vertikalen Aufbau der Atmosphäre. Die Strahlung kann auf ihrem Weg zur Erdoberfläche absorbiert oder reflektiert werden. Der Teil, der die Erdoberfläche erreicht, erwärmt den Boden oder die Ozeane und liefert die nötige Energie für die Photosynthese von Pflanzen. Ein Teil dieser Energie wird als Infrarotstrahlung von der Oberfläche wieder abgegeben und kann durch Komponenten wie Wasser, Kohlendioxid, Ozon und Aerosole wieder absorbiert oder gestreut werden. Durch diese Energieflüsse in der Atmosphäre wird ein für die Erde typischer Temperaturgradient gebildet. Mithilfe dieses Gradienten kann die Atmosphäre in Schichten (Troposphäre, Stratosphäre, Mesosphäre und Thermosphäre) eingeteilt werden (Abbildung 1.1).



**Abbildung 1.1:** Vertikales Temperaturprofil der Atmosphäre.

Die Troposphäre erstreckt sich von der Erdoberfläche bis in eine Höhe von durchschnittlich 11 km. Sie wird unterteilt in die erdnahe Grenzschicht (0-3 km) und die freie Troposphäre (3-11 km). Die Dicke der Grenzschicht variiert über den Tagesverlauf und kann zwischen 100 m und 3000 m liegen, sie ist von der freien Troposphäre durch eine Temperaturinversion getrennt. Die Grenzschicht wird direkt von den Aktivitäten auf der Erdoberfläche beeinflusst. Biogene und anthropogene VOCs (volatile organic compounds) werden in der Grenzschicht angereichert, da die Temperaturinversion eine Durchmischung mit der freien Troposphäre verlangsamt. Die Grenzschicht ist die turbulenteste Schicht der Atmosphäre, da hier Effekte wie Oberflächenerwärmung durch Sonne, Verdampfung von Stoffen (Wasser), Reibung oder gebietsabhängige Flüsse die Vermischungen und Turbulenzen beeinflussen. Mit dem Sonnenaufgang werden die Turbulenzen aktiviert und die Grenzschicht dehnt sich bis zu 3 km Höhe aus, bei Nacht schrumpft die Schicht wieder auf 0,1 - 1 km zusammen.

## **1.2 Organische Verbindungen in der Atmosphäre (VOC)**

Flüchtige organische Verbindungen (volatile organic compounds (VOCs)) spielen eine wichtige Rolle in der Troposphärenchemie und werden von verschiedenen biogenen und anthropogenen Quellen in die Atmosphäre emittiert. Jedes Jahr werden schätzungsweise 1,3 Milliarden Tonnen (1300 Tg) anthropogener und biologischer Gase in die Troposphäre emittiert (Goldstein and Galbally 2007). Der größte Anteil dieser VOCs sind biogenen Ursprungs. Allerdings hängt es stark von der Umgebung ab ob anthropogene oder biogene VOC die höhere Konzentration haben. In großen Städten überwiegen anthropogene VOCs wie Benzol, Toluol und Alkane, während im tropischen Regenwald hauptsächlich biogene VOCs wie Isopren und Terpene vorhanden sind. Alle diese Komponenten haben einen direkten Effekt auf die Gesundheit (Baltensperger, Dommen et al. 2008), (Chio and Liao 2008) und die Umwelt (Aunan, Fang et al. 2006), oder einen indirekten Effekt, nachdem sie durch verschiedene Vorgänge in der Atmosphäre oxidiert wurden und/oder Aerosol gebildet haben (Laaksonen, Kulmala et al. 2008). In diesen Reaktionszyklen können auch andere gesundheitsschädliche Stoffe wie Ozon gebildet werden (Haagen-Smit and Fox 1955).



Isopren ( $C_5H_8$ ) ist global betrachtet das biologische VOC, welches am meisten emittiert wird (500 TgC/Jahr (Guenther, Hewitt et al. 1995)). Die Emissionen von Isopren sind abhängig von der für die Photosynthese benötigte solaren Strahlung und der Temperatur, wobei bei fehlender solarer Strahlung kein Isopren emittiert wird (Seinfeld and Pandis 1998). Es ist noch unklar wofür die Pflanzen Isopren emittieren, es gibt jedoch Hinweise, dass Isopren die Photolysemenbranen gegen hohe Temperaturen stabilisiert und die Pflanzen vor Oxidanten in der Atmosphäre schützen soll.

Eine weitere wichtige biogene Stoffklasse in der Atmosphäre sind die Terpene. Der Begriff Terpene stammt von Terpentin (*Balsamum Terebinthinae*) ab, und man versteht darunter allgemein Naturstoffe aus Isopreneinheiten ( $C_5H_8$ ), die überwiegend pflanzlicher Herkunft sind. Viele Pflanzen haben einen charakteristischen Geruch, Geschmack oder besitzen pharmakologische Wirkungen, die auf Terpene zurückzuführen sind (z.B. Nadelhölzer, Lavendel, Salbei, Kümmel, Rosmarin, ...), (Breitmeier 1999).

Terpene setzen sich aus 2-Methylbutan- bzw. Isopreneinheiten ( $C_5$ )<sub>n</sub> zusammen und folgen so einem einheitlichem Bauprinzip. Je nach Anzahl der  $C_5$ -Einheiten unterscheidet man zwischen Hemi- (n=1), Mono- (n=2), Sesqui- (n=3), Di- (n=4), Sester- (n=5), Tri- (n=6) Tetra- (n=8) und Polyterpenen (n>8).

Die biogenetische Vorstufe der Terpene ist das Acetyl-Coenzym A, die aktivierte Essigsäure. Aus drei dieser aktivierten Essigsäuren entsteht (R)-Mevalonsäure, aus der sich nach Decarboxylierung und Dehydratisierung Isoprentenyl-pyrophosphat (aktiviertes Isopren) bildet. Über das Enzym Isomerase wird aus dem Isoprentenyl-pyrophosphat das  $\gamma$ -Dimethylallyl-pyrophosphat gebildet. Aus diesen beiden Synthesestufen entsteht Geranylpyrophosphat, welches die Vorstufe für Monoterpene bildet. Durch die Verknüpfung mit einer weiteren Isopreneinheit entsteht das Farnesylpyrophosphat, welches die Vorstufe der Sesquiterpene ist. Eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung von zwei Farnesylpyrophosphat führt zum Squalen, was der Grundbaustein der Triterpene ist, aus denen z.B. Steroide gebildet werden. Eine weitere Verknüpfung mit einer Isopreneinheit führt zu Geranylgeranylpyrophosphat (Diterpen). Hier bildet eine Schwanz-Schwanz-Verknüpfung das Tetraterpen 16-trans-Phytoen (Carotenoid) (Breitmeier 1999).

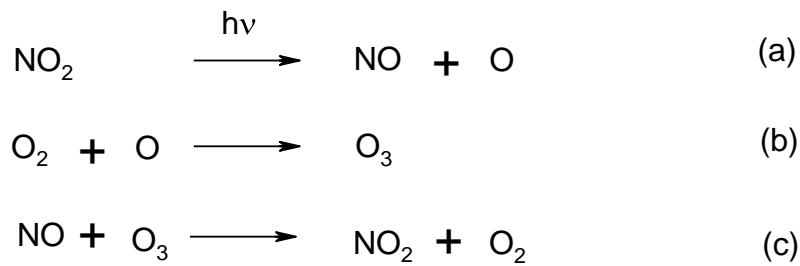
Das Vorkommen von Terpenen variiert stark je nach Region und Vegetation. Auch die Sonneneinstrahlung, die Temperatur, das Alter der Pflanzen und Stressfaktoren haben einen starken Einfluss auf die Emissionsrate der Terpene.

Über die Funktion der Terpene ist bisher wenig bekannt. Man weiß, dass sie verschiedene Aufgaben erfüllen, wie z.B. die Pflanzenkommunikation und die Schädlingsabwehr. Diese kann direkt und indirekt, indem Fressfeinde der Schädlinge angelockt werden, geschehen. Desweiteren besitzen sie fungizide und bakterizide Eigenschaften.

Es wurde abgeschätzt (Guenther, Hewitt et al. 1995) dass etwa 130 Tg Kohlenstoff pro Jahr (TgC/Jahr) allein durch Terpenemissionen ( $C_{10}H_{16}$ ) von Pflanzen in die Atmosphäre abgegeben werden. Das ist ein signifikanter Anteil des Kohlenstoffs, der insgesamt von Pflanzen pro Jahr in die Atmosphäre emittiert wird (ca. 1,3 PgC/Jahr) (Guenther, Hewitt et al. 1995) und ist vergleichbar mit der Menge an anthropogenen Kohlenstoffemissionen (Muller 1992). Die Emission von Isopren ist primär abhängig von der solaren Strahlung. Es wurde aber gezeigt, dass die Emission von Monoterpenen von der solaren Strahlung und/oder von der Temperatur abhängig ist (Lerdau and Gray 2003), (Tarvainen, Hakola et al. 2005). Deshalb wird in bewaldeten Gegenden auch Terpenemission bei Nacht stattfinden und je nach Umweltbedingungen kann sogar ein Maximum der Terpenkonzentration bei Nacht erreicht werden (Eerdeken, Sinha et al. 2009).

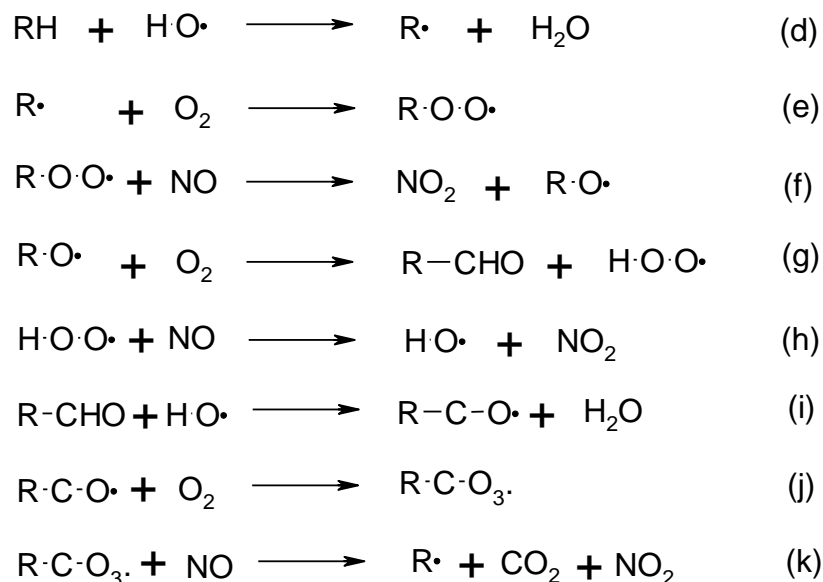
### **1.3 Ozon und Stickoxide in der Troposphäre**

Ozon ist neben OH-Radikalen ein wichtiges Oxidationsmittel in der Atmosphäre und seine Konzentrationen stehen bei troposphärischem Ozon in direkter Verbindung mit  $NO_2$  und NO. In der Stratosphäre wird Ozon über die Photolyse mit UV-Strahlung ( $\lambda < 240$  nm) von Sauerstoff zu Sauerstoffatomen und anschließender Reaktion mit einem Sauerstoffmolekül gebildet. Im Gegensatz dazu wird, da die energiereichere UV-Strahlung schon in der oberen Atmosphärenschichten absorbiert wird, in der Troposphäre Ozon über die Photolyse ( $\lambda < 424$  nm) von  $NO_2$  zu NO und einem Sauerstoffatom gebildet (Bahe, Schurath et al. 1980), (Becker, Groth et al. 1972). In Abbildung 1.2 wird der Mechanismus des Ozongleichgewichts in der Troposphäre gezeigt.



**Abbildung 1.2:** Abhängigkeit von NO<sub>2</sub> mit troposphärischem Ozon.

Man sieht, dass sich unter diesen Voraussetzungen eine konstante Menge Ozon bildet, die abhängig ist von der Sonneneinstrahlung und der NO<sub>2</sub>-Konzentration. Dieses Gleichgewicht wird aber gestört, wenn große Mengen VOCs in der Luft vorhanden sind (Abbildung 1.3).



**Abbildung 1.3:** Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf das troposphärische Ozon.

Man kann erkennen, dass die Reaktionsschritte (f), (h) und (k) NO in NO<sub>2</sub> umwandeln und dabei kein Ozon verbrauchen. Dadurch steigt die netto Ozonkonzentration in der Atmosphäre. Desweiteren wird das VOC-Radical (R·) im Reaktionsschritt (e) wieder in die Reaktionskette eingegliedert.

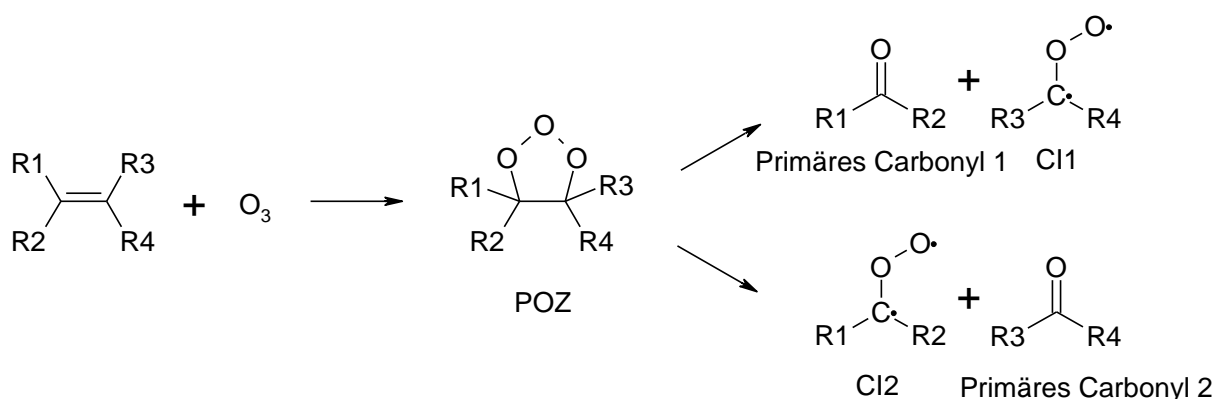


Säure (HONO) und Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Auch die Reaktion von Alkenen mit Ozon ist eine bekannte Quelle für HO, wobei diese Reaktion bei Tag und bei Nacht stattfinden kann.

## Ozonchemie

Ozon kann, wie in Abbildung 1.5 gezeigt mit Doppelbindungen reagieren (Atkinson, Winer et al. 1982), (Atkinson and Carter 1984), (Atkinson, Aschmann et al. 1983). Die Ozonolyse ist eine bekannte Reaktion für die organische Synthese und in der Atmosphäre es ist eine wichtige Quelle für freie Radikale und Sekundäres Organisches Aerosol (SOA) in der Atmosphäre.

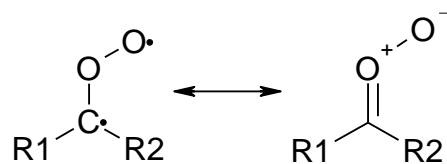
Die Basis für das Verständnis der Ozonchemie wurde in den 40er Jahren von Rudolf Criegee gelegt. Er führte intensive Studien über die Ozon Reaktionen in der flüssigen Phase durch. Er zeigte, dass die Reaktion nach einer  $3\pi + 2\pi$  Cycloaddition abläuft in der die C-C  $\sigma$ -Bindung erhalten bleibt, eine Brücke aus 3 Sauerstoffatomen addiert und so das primäre Ozonid (POZ) gebildet wird. Dieser 5-Ring zerfällt in ein Carbonyl (Primärcarbonyl) und ein biradikalisches Carbonyloxid, dem sogenannten Criegee Intermediat (CI). In der flüssigen Phase rekombinieren diese 2 Gruppen wieder zu dem sekundär Ozonid (SOZ), in der Gasphase hat das SOZ durch den fehlenden Lösungsmittelleffekt fast keine Bedeutung.



**Abbildung 1.5:** Ozonolyse Mechanismus.

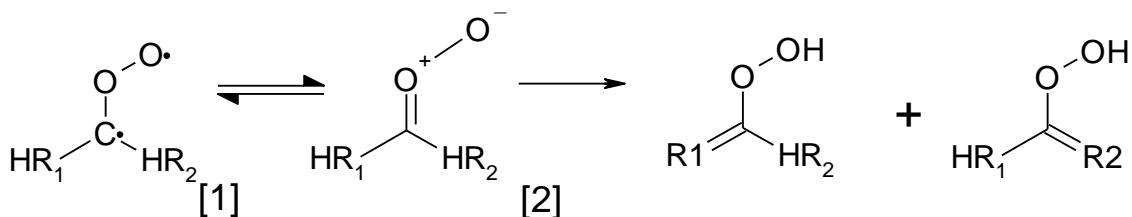
## Das Criegee Intermediat

Das Criegee Intermediat (CI) wurde bis Heute noch nie direkt in der Gasphase beobachtet, aber zum ersten mal 1949 von Rudolf Criegee postuliert. Dies ist auf die sehr kurze Lebensdauer des CI zurückzuführen. Die elektronische Struktur ist deshalb auch nicht bekannt. Forschungen haben gezeigt, dass es unter Benutzung des postulierten Criegee-Intermediats möglich ist, die Produkte, die aus der Ozon/Alken-Reaktion gebildet werden, zu erklären. In Abbildung 1.5 wurde das CI als Biradikal dargestellt. Natürlich ist es auch möglich es als Zwitterion anzusehen, aber nach Abschätzungen, die durch Kalkulationen über die elektronische Struktur unterstützt werden, sollte klar sein, dass die Wahrheit irgendwo zwischen diesen beiden Extremen liegt und von den Resten ( $R_x$ ) beeinflusst wird (siehe Abbildung 1.6).



**Abbildung 1.6:** Resonanzstrukturen eines CI.

Das Criegee Intermediat reagiert in der Atmosphäre entweder über den Hydroperoxydkanal oder dem Esterkanal weiter (Abbildung 1.7, 1.8 und 1.9).



**Abbildung 1.7:** Hydroperoxidkanal.



## 1.5 Aerosol in der Atmosphäre

Als Aerosol bezeichnet man eine Suspension von kleinen Tröpfchen und/oder kleinen Festkörpern in der Luft. Das Aerosol in der Atmosphäre wird in zwei Klassen unterteilt: primäres und sekundäres Aerosol. Primäres Aerosol wird direkt in die Atmosphäre emittiert, wie z.B. feine Staubpartikel aus Industrie-Schornsteinen oder Vulkanen und Salzwassertröpfchen, die durch den Wind vom Meer aufgewirbelt werden (Sea Spray). Sekundäres Aerosol entsteht, wenn leicht flüchtige Substanzen in die Atmosphäre emittiert werden und diese dann dort zu schwerer flüchtigen Substanzen reagieren ((Finlayson-Pitts and Pitts 1986), (Seinfeld and Pandis 1998)). Dies können sowohl anorganische als auch organische Stoffe sein, und die Emission kann auf natürlichem Weg erfolgen oder vom Menschen verursacht sein. Leichtflüchtige anorganische Verbindungen, die sekundäres Aerosol bilden, sind z.B. Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), Stickoxide ( $\text{NO}_x$ ) oder Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Wenn diese leichtflüchtigen Verbindungen (VOC's *volatile organic compounds*) organisch sind, z.B. gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Terpene und Sesquiterpene, spricht man vom sekundären organischen Aerosol (SOA, *secondary organic aerosols*). Natürliche Quellen von SOA sind die Wälder und Pflanzen der Erde. Die Ozonolyse von ungesättigten organischen Substanzen, die von Pflanzen emittiert werden, wie z.B. Terpene und Sesquiterpene, bildet solche schwer flüchtige Verbindungen. Meist sind es organische Carbonsäuren, die weitere funktionelle Gruppen wie Aldehyde, Ketone und Hydroperoxide enthalten. Das Aerosol entsteht dann durch die Nukleation dieser neu gebildeten, schwerer flüchtigen Substanzen. Aerosol wirkt als Kondensationskeim und ist so für Wolkenbildung und Niederschläge maßgeblich verantwortlich. Außerdem sind in und an den Aerosoltröpfchen Reaktionen in der flüssigen Phase und Oberflächenreaktionen möglich. Aerosol in der Troposphäre hat einen großen Einfluss auf unser tägliches Leben. Durch die Eigenschaft Licht zu beugen, zu streuen und zu absorbieren, ist es für den Strahlungshaushalt der Erde mitverantwortlich. Dies kann durch direkte Streuung an Aerosolpartikeln geschehen oder indirekt an den gebildeten Wolken. Außerdem kann Aerosol in großen Konzentrationen oder bei einer langen Exposition gesundheitsschädlich wirken (Jacobson, Hansson et al. 2000). Es existiert eine Diskrepanz zwischen den in Feldstudien gemessenen und den von globalen Modellen berechneten Aerosolkonzentrationen.



Aus diesen Gründen ist die Forschung an Aerosolen in der Atmosphäre ein sehr aktiver Bereich um das Entstehen, Altern und die Deposition besser verstehen zu können (Jimenez, Canagaratna et al. 2009).

## **1.6 Messung von VOC**

### **1.6.1 Überblick**

Um die vielen organische Stoffe, die in dem komplexen Stoffgemisch unserer Atmosphäre vorkommen zu charakterisieren, wurden im Laufe der Zeit verschiedene Messtechniken entwickelt und angewendet. Die ersten Messungen von VOCs wurden um 1940 von Migeotte durchgeführt, der über Infrarot-Spektroskopie Methan in Konzentrationen von einigen parts per million (ppm) detektieren konnte (Migeotte 1948).

Mit Hilfe einer Trennungsmethode wie Gaschromatographie (GC), die mit verschiedenen Detektionsmethoden kombiniert werden kann, ist es möglich einzelne Substanzen aus der Atmosphäre zu isolieren und zu detektieren. Die ersten GC-Systeme (50er Jahre, (Ettre 1971)) arbeiteten mit einem Flammenionisations Detektor (FID), die später (80er Jahre) häufig durch Massenspektrometer ersetzt wurden.

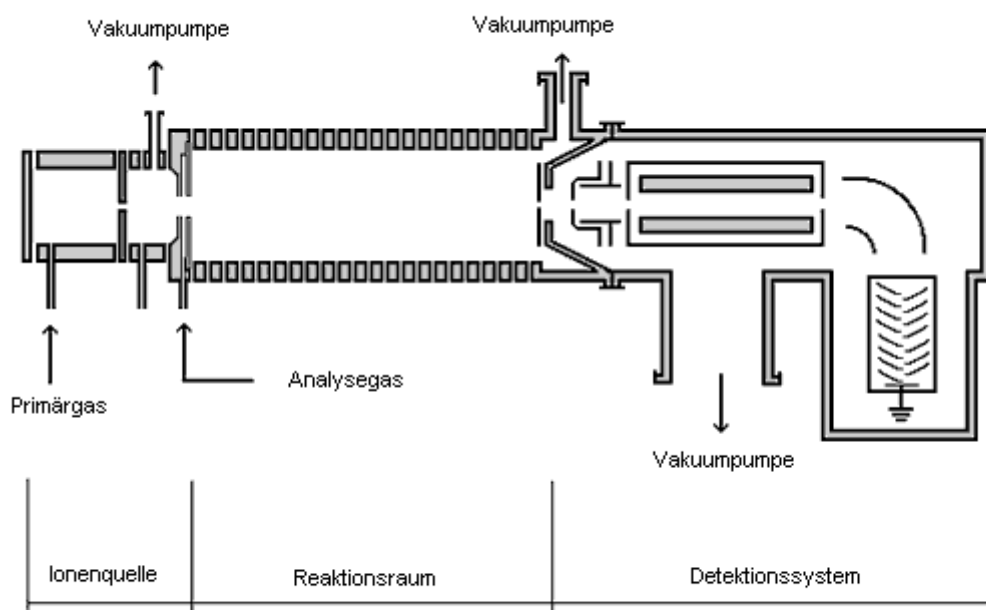
Das erste VOC das über Infrarot-Spektroskopie im parts per billion (ppb) Bereich gemessen werden konnte war das peroxy acetyl nitrat (PAN) ((Stephens, Hanst et al. 1956), (Stephens 1961)).

Im ultravioletten und visuellen Lichtspektrum (UV-VIS) arbeitet das DOAS-System (differential optical absorption spectrometer). Es kann unter anderem VOCs wie Benzol, Toluol und Xylen in der Atmosphäre messen ((Brocco, Fratarcangeli et al. 1997), (Volkamer, Etzkorn et al. 1998), (Roscoe and Clemitshaw 1997)). Fourier Transformation Infrarot Spektrometrie (FTIR) und TDLAS (tunable diode laser absorption spectrometry) können effektiv kleine VOCs wie Formaldehyd und Ethen messen, allerdings ist es mit ihnen nicht möglich die ganze Bandbreite an größeren VOCs in der Atmosphäre zu bestimmen. Satelliten benutzen ebenfalls optische Methoden zur Bestimmung globaler Verteilungen bestimmter Spurengase mit spezifischem Absorptionsspektrum (NO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, etc.).

Die Atmosphäre beinhaltet viele verschiedene VOCs in z.T. sehr geringen Konzentrationen und mit z.T. sehr ähnlichen Absorptionsspektren, sodass andere Messmethoden entwickelt wurden um diese Substanzen zu analysieren. Eine Möglichkeit ist die Detektion dieser Substanzen über Massenspektrometrie. Hierzu wurden verschiedene Ionisationstechniken wie z.B. APCI (atmospheric pressure chemical ionisation), ESI (electron spray ionisation) oder EI (electron impact) verwendet. Eine weitere Möglichkeit bietet das Protonen Transfer Reaktion Massenspektrometer (PTR-MS), das es ermöglicht mit hoher Zeitauflösung VOCs direkt aus der Gasphase zu ionisieren und bis zu einem Konzentrationbereich von einigen 100 ppt (je nach Komponente) zu detektieren (Siehe Abschnitt 1.6.2). Mit dem verbesserten PTR-TOF-MS ist es sogar möglich zwei Substanzen mit gleicher nomineller Masse separat zu detektieren.

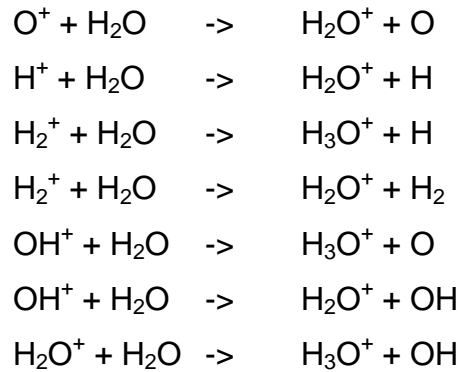
### 1.6.2 Aufbau und Funktionsweise eines Protonen-Transfer-Reaktion-Massenspektrometers (PTR-MS)

Das PTR-MS ist in die drei Bereiche Ionenquelle, Reaktionsraum und Detektionssystem unterteilt (Abb. 1).



**Abbildung 1.10:** PTR-MS-System (<http://www.ptrms.com/technology/method.html>).

In die Hohlkathode in der Ionenquelle wird Wasserdampf eingelassen und dort ionisiert. Dabei entstehen  $H^+$ ,  $OH^+$ ,  $O^+$ ,  $H_2O^+$  und  $H_3O^+$ . Über eine Reaktionsblende werden diese in den Driftraum gezogen und reagieren dort mit  $H_2O$  schnell weiter zu  $H_3O^+$ .



**Abbildung 1.11:** Reaktionen verschiedener Ionen mit Wasser.

Über diese Reaktionskette entstehen  $H_3O^+$ -Ionen mit einer Reinheit von 99,5%, ohne dass eine Massenselektion durch ein Quadrupol-Massenspektrometer notwendig ist. Über eine zweite Extraktionsblende werden die so gebildeten  $H_3O^+$ -Ionen in den Reaktionsraum geleitet. Das Messgas, das hier eingeleitet wird, besteht zum Großteil aus Luft (79% Stickstoff, 20% Sauerstoff, 1% Argon). Mit diesen Komponenten können die  $H_3O^+$  Ionen aus energetischen Gründen nicht reagieren.

**Tabelle 1.1:** Protonenaffinitäten verschiedener Substanzen.

Molekül	Formel	Protonenaffinität	
		kcal/mol	eV
Argon	Ar	88.6	3.8
Sauerstoff	O <sub>2</sub>	100.9	4.4
Stickstoff	N <sub>2</sub>	118.2	5.1
Kohlendioxid	CO <sub>2</sub>	130.9	5.7
<b>Wasser</b>	<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>166.5</b>	<b>7.2</b>
Benzol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	181.9	7.8
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	181.9	7.9
Acetonitril	CH <sub>3</sub> CN	188	8.1
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	188.3	8.2
Aceton	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	196.7	8.5
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	204	8.8

Stoßen die Ionen auf Moleküle mit höherer Protonenaffinität als Wasser (siehe Tabelle 1.1) z.B. organische Komponenten in der Luft, führt dies zum Protonentransfer (Reaktion 1.a).



Da nur ein sehr geringer Teil der Primärionen Reaktionspartner findet, bleibt die Empfindlichkeit während der Messung konstant (siehe 1.b).

$$[\text{X}_i\text{H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - e^{-kt[\text{X}_i]}) \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{X}_i] kt \quad (1.b)$$

k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Protonentransfer

Neben der Reaktion von  $\text{H}_3\text{O}^+$  mit Analyten sind auch noch Reaktionen von Wasserclustern möglich. Diese haben aber eine höhere Protonenaffinität, sodass eventuell nicht alle Analytmoleküle protoniert werden.

Aus dem Reaktionsraum werden die Ionen über eine Blende in das Quadrupol-Massenspektrometer überführt und ihr Masse/Ladungs-Verhältnis (m/z) und die Anzahl bestimmt. Wegen des Protonentransfers werden die Komponenten auf der Massenskala mit einer um eins höheren m/z detektiert, als das neutrale Molekül (Wisthaler et al., 2001).

Die Ionenquelle produziert eine Anzahl an  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen, sodass zwischen  $1 \cdot 10^6$  und  $5 \cdot 10^6$  counts/s (cps) registriert werden. Um die unterschiedlichen Ionisationsraten bei unterschiedlicher Anzahl Primärionen zu berücksichtigen werden die Messungen auf  $1 \cdot 10^6$  cps normalisiert. Man spricht dann von normalized counts per second (ncps).

Für PTR-MS existieren zwei Methoden um von ncps auf Mischungsverhältnisse bzw. Konzentrationen umrechnen zu können. Zum Einen kann man eine Transmissionskurve erstellen, indem bei verschiedenen Substanzen mit unterschiedlichen Massen die Abnahme der  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Ionen und die Zunahme des protonierten Substanzsignals gemessen wird. Mithilfe dieser Kurve kann man über eine kurze Umrechnung (siehe Formel 1.c) direkt Rückschlüsse auf die Konzentration bzw. Mischungsverhältnisse der gemessenen Substanzen ziehen.

$$[R] = \frac{1}{kt} \frac{[HR^+]}{[H_3O^+]}$$

**Formel 1.c:** Mit [R]: Teilchenanzahl des Analyten

k: Ratekonstante der Reaktion Teilchen R mit  $H_3O^+$

t: Reaktionszeit

[ $HR^+$ ]: Produktionenzählrate im Massenspektrometer

[ $H_3O^+$ ]: Primärionenzählrate im Massenspektrometer

Eine andere Möglichkeit ist die Kalibration des PTR-MS mit bestimmten Gasstandards die in verschiedenen, definierten Konzentrationen gemessen werden. Aus diesen Messungen kann dann eine Eichgerade für die entsprechende Substanz erstellt werden.

Je nach Komponente und Messzeit ist es mit dem PTR-MS möglich Konzentrationen im pptv-Bereich zu detektieren. Die Detektionsgrenze des PTR-MS wird durch die statistische Verteilung der Zählereignisse am Sekundärelektronen Vervielfältiger (SEV) bestimmt. Sie ist definiert als der dreifache Wert der Standardabweichung des Hintergrundsignals über der Hintergrundmessung und ist von der Messzeit und der detektierten Komponente abhängig.

Aus diesen Informationen kann man sehen, dass die Atmosphäre ein äußerst komplexes chemisches System ist und viele Prozesse in der Atmosphäre noch nicht entschlüsselt worden sind. OH-Radikale und Ozon nehmen neben  $NO_2$  eine Schlüsselrolle für Oxidationsprozesse und Aerosolbildung ein.

Im folgenden Kapitel 2 wird eine neue Methode vorgestellt, mit der es möglich ist die OH-Radikalproduktion der Reaktion von Ozon mit ungesättigten organischen Komponenten (hier: Terpene) zu bestimmen. Hierbei wird sich die hohe zeitliche Auflösung des PTR-MS zunutze gemacht, um bei Komponenten mit mehreren Doppelbindungen die OH-Radikalausbeuten jeder dieser Doppelbindungen separat zu bestimmen.

Um VOC Quellen zu ermitteln und mögliche Übergänge von VOC durch OH-Chemie und Ozonchemie zum Aerosol zu bestimmen wurde eine Feldmesskampagne in Paris durchgeführt (Kapitel 3). Hierzu wurden in Kooperation mit dem AIRPARIF Netzwerk und dem Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (L.S.C.E.) verschiedene Messinstrumente für VOCs und Aerosol aufgestellt und über einen Zeitraum von 4 Wochen Messungen durchgeführt.

Schließlich konnten mit Hilfe eines neuen Einlasssystems für das PTR-MS organische Aerosolkomponenten und VOCs mit einem Instrument gemessen werden. Dadurch war es möglich die Übergänge von Gas- in Aerosolphase direkt zu bestimmen, und Rückschlüsse auf die Reaktionsmechanismen konnten gezogen werden. Hierzu wurden verschiedene Experimente in einer Reaktionskammer durchgeführt. Für erste Außenluftmessungen wurde bei einer Feldkampagne in Cabauw (nahe Utrecht (NL)) teilgenommen. Nach verschiedenen erfolgreichen Tests mit diesem Prototyp wurden weitere Verbesserungen vorgenommen um das ganze Instrument benutzerfreundlicher und widerstandsfähiger zu machen.

## 2 Bestimmung von OH-Radikal-Ausbeuten verschiedener Terpene

### 2.1 Einleitung

Hydroxylradikale (OH) nehmen eine Schlüsselrolle in der Oxidation von biogenen und anthropogenen Stoffen, die in die Atmosphäre emittiert werden, ein (siehe Kapitel 1.4).

Es wurde gezeigt (Siehe Kapitel 1.2), dass die Emission von Monoterpenen Licht und/oder Temperaturabhängig ist (Lerdau and Gray 2003), (Tarvainen, Hakola et al. 2005). Deshalb wird in bewaldeten Gegenden auch Terpenemission bei Nacht stattfinden und je nach Umweltbedingungen kann sogar ein Maximum der Terpenkonzentration bei Nacht erreicht werden (Eerdekens, Sinha et al. 2009). In solchen Situationen kann die Ozonolyse signifikante Mengen an OH-Radikalen erzeugen, welche neben  $\text{NO}_3$  und Ozon selbst, die VOCs in der Atmosphäre oxidieren. Die OH-Ausbeute aus der Ozonolysereaktion ist stark von der molekularen Struktur der zu oxidierenden Spezies abhängig und muss deshalb experimentell bestimmt werden. Obwohl viele Terpene mehr als eine Doppelbindung besitzen wurden bisher nur OH-Ausbeuten der ersten (schneller reagierenden) Doppelbindung bestimmt (Atkinson 1987).

Hier wurde, mithilfe eines neuen experimentellen Aufbaus, die individuelle OH-Ausbeute beider Doppelbindungen von der Ozonolyse verschiedener zweifach ungesättigten Terpene bestimmt. Dazu wurde zu dem Reaktionsgemisch aus Ozon und Terpen zusätzlich Cyclohexan als OH-Fänger zugesetzt. Cyclohexan reagiert mit den OH zu Cyclohexanon, Cyclohexanol und anderen Produkten. Es war möglich mithilfe eines PTR-MS die Cyclohexanonkonzentration mit sehr hoher Zeitauflösung aufzunehmen und daraus die OH-Ausbeuten der einzelnen Doppelbindungen zu berechnen.

Es wurden die OH-Ausbeuten folgender Komponenten bestimmt:  $\alpha$ -Terpinen,  $\alpha$ -Phellandren, Limonen, Terpinolen und  $\gamma$ -Terpinen. Viele dieser verwendeten Terpene wurden in Feldmessungen im tropischen Regenwald gemessen und die Ergebnisse veröffentlicht (Williams, Yassaa et al. 2007). OH-Ausbeuten für die schneller reagierende Doppelbindung, außer der von  $\alpha$ -Phellandren, wurden schon vorher bestimmt z.B. in (Aschmann, Arey et al. 2002), (Atkinson, Aschmann et al. 1992), (Atkinson 1987). Bisher wurden aber noch nicht die OH-Ausbeuten der zweiten Doppelbindung bestimmt.

Globale Computermodell Studien (von Kuhlmann, Lawrence et al. 2004) und Messungen von OH in bewaldeten Gegenden (Lelieveld, Butler et al. 2008) deuten an, dass die Oxidation von VOCs in der Grenzschicht über bewaldetem Gebiet zur Zeit noch nicht vollständig verstanden ist. Außerdem sind die gemessenen OH-Radikalkonzentrationen in tropischen Regionen um ein Vielfaches höher als die Konzentrationen, die von globalen Modellen berechnet werden.

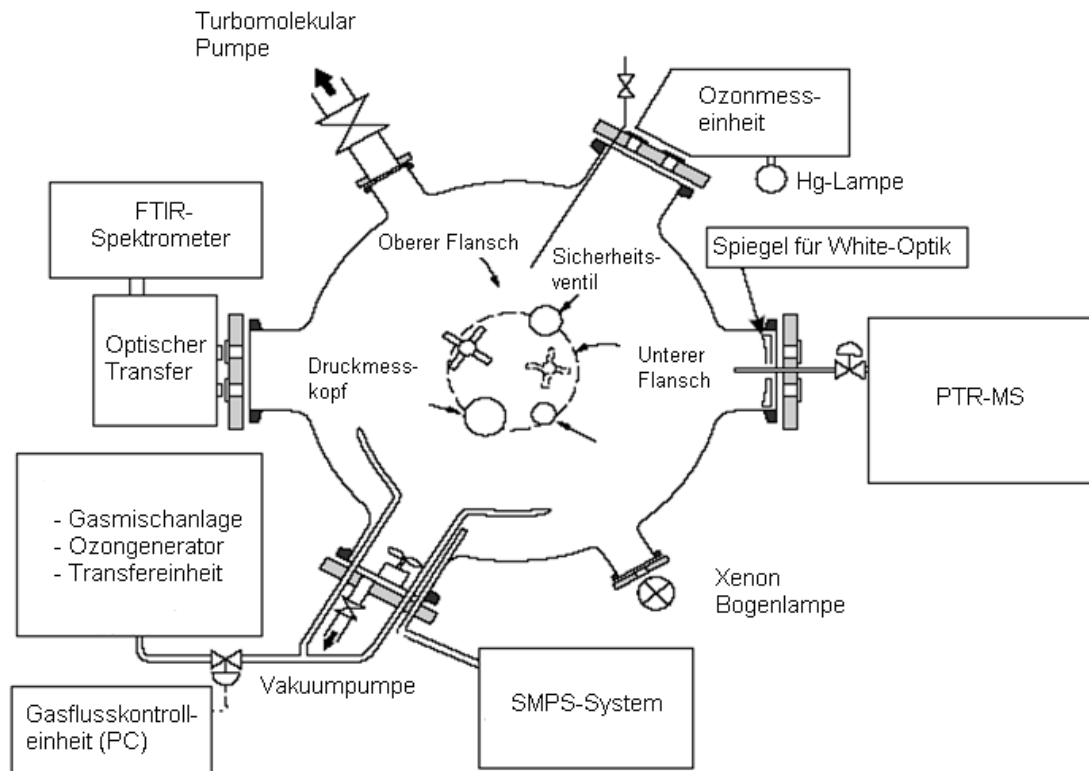
Das Ziel dieser Messungen war es OH-Ausbeuten für Terpene mit mehreren Doppelbindungen zu bestimmen um für Computermodelle weitere potentielle Quellen für OH durch Ozon bereitzustellen.

## **2.2 Experimenteller Aufbau**

### **2.2.1 Smog Chamber**

Die Ozonolyse von Terpenen wurde in einem statischen Reaktor aus Duranglas (FA. Schott) durchgeführt (Abb. 2.1). Dieser kugelförmige Reaktor hat einen Durchmesser von einem Meter und ein Volumen von 570 l. An dem Reaktor sind acht Öffnungen, die mit Metallflanschen verschlossen sind. An diesen Metallflanschen sind verschiedene Messgeräte und die Vorrichtung zum Befüllen und Entleeren des Reaktors angeschlossen.





**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung des statischen Reaktors.

## 2.2.2 Vakuum und Gasmischanlage

Das Vakuum in dem Reaktor kann über ein System von drei Vakuumpumpen erzeugt werden. Bei den drei Pumpen handelt es sich um eine Membranpumpe (Fa. Neuberger), eine Drehschieberpumpe (Fa. Brand) und eine Turbomolekularpumpe (Fa. Balzers). Diese können ein Vakuum von ca.  $6 \times 10^{-6}$  Torr erzeugen.

Die Anlage zur Herstellung von Gasmischungen und zur Dosierung der Reaktanden im Reaktor wird bei (Brink 1992) genau beschrieben.

Der Unterdruck in der Anlage wird von einer Drehschieberpumpe (Fa. Edwards) mit vorgeschalteter Kühlfalle erzeugt, die die Anlage auf einen Druck von  $10^{-3}$  Torr evakuieren kann. Der Druck in der Anlage wird mit verschiedenen Druckmessköpfen (Fa. Baratron) bestimmt. Angeschlossen sind ein Druckmesskopf für einen Bereich von 0 bis 1 Torr, ein Messkopf für einen Bereich von 0 bis 1000 Torr und ein Differenzdruckmesskopf von 100 Torr.

An der Anlage sind verschiedene Anschlüsse für Gase angebracht. Mit ihnen ist es möglich Stickstoff, Sauerstoff und synthetische Luft in das System zu bringen.

Zwischen der Gasmischanlage und dem Kugelreaktor ist ein Transferzylinder mit dem Volumen  $1,385 \pm 0,004$  l montiert. Dieser Transferzylinder wird verwendet um die Reaktanden (Terpene, Sesquiterpene) in bekannter Konzentration in den Reaktor zu überführen. Die Konzentrationsbestimmung läuft dabei über die Bestimmung des Partialdruckes. Dieser wird als Differenzdruck gegenüber Vakuum gemessen oder bei Stoffen mit sehr geringem Dampfdruck mit einem 1 Torr Druckmesskopf.

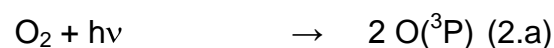
Mit dieser Methode ist es möglich vor Reaktionsstart z.B. Cyclohexan als OH-Fänger in den Reaktor zu überführen.

Um den Stoff dann in den Reaktor zu überführen, wird der Transferzylinder mit Stickstoff geflutet und der Inhalt an zwei ca. 60 cm voneinander entfernten Stellen in den Reaktor eingelassen. Für eine schnelle und gleichmäßige Vermischung können drei teflonbeschichtete Rührer eingeschaltet werden.

Um eine relative Luftfeuchtigkeit zwischen 0% und 100% im Reaktor einzustellen, kann der Stickstoff bzw. die synthetische Luft durch einen Befeuchter geleitet werden. Dieser ist mit hochreinem Wasser (Milli-Q) befüllt. Gemessen wird die relative Luftfeuchtigkeit mit einem Feuchtmesskopf (System 3A, Fa. Panametrics), der auf dem oberen Flansch des Reaktors angebracht ist.

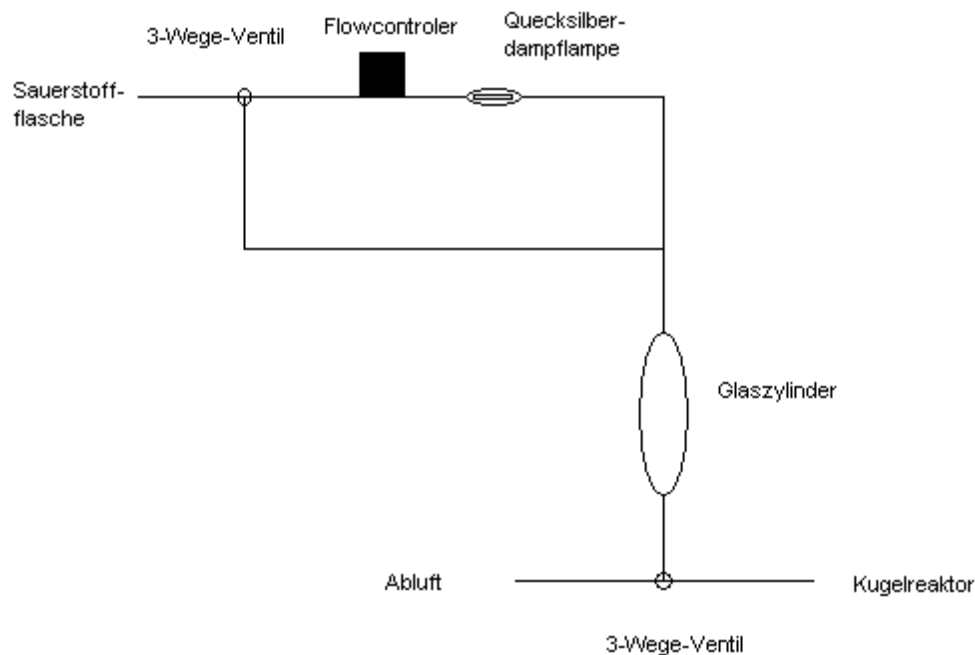
### 2.2.3 Ozonproduktion und Ozonbestimmung im Reaktor

Das Ozon im Reaktor wird über eine Niederdruck-Quecksilberdampflampe (Penray-Lampe,  $\lambda = 193$  nm) erzeugt. Die Grenzwellenlänge zur Spaltung eines  $O_2$  Moleküls ist 242,2 nm und startet folgende Reaktion:



Bei späteren Experimenten wurde das Ozon nicht in dem Reaktor erzeugt, sondern außerhalb (so konnte das schwerflüchtige Sesquiterpen vor Reaktionsstart angereichert werden). Dafür wurde ein Sauerstoffstrom an einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe (Penray-Lampe,  $\lambda = 193$  nm) vorbeigeleitet. Danach wurde

das Sauerstoff-Ozon-Gemisch durch einen Glaszylinder (2 l Volumen) geleitet und in die Abluft überführt (siehe Abb. 2.2). Damit eine gleichmäßige Flussgeschwindigkeit gewährleistet war, wurde ein Flussregler (5 l) vor der Lampe eingebaut. Nach ein paar Minuten war die Ozonkonzentration in dem Glaszylinder (für diese Flussgeschwindigkeit) konstant. Jetzt konnte in kurzer Zeit (ca. 15 Sekunden) der Inhalt des Zylinders in den Reaktionsreaktor überführt werden.



**Abbildung 2.2:** Schematische Darstellung der Ozonproduktion.

Die Bestimmung der Ozonkonzentration kann auf zwei Arten erfolgen:

1. Zur Messung der UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 253,7 nm dient als Lichtquelle eine Quecksilberdampfdrucklampe (Fa. Jelight). Diese Lampe befindet sich in einem speziellen Glaskolben, der Licht unterhalb der Wellenlänge von 245 nm absorbiert. Somit ist sichergestellt, dass kein Ozon durch die Konzentrationsmessung im Lichtstrahl erzeugt wird. Der Lichtstrahl wird durch einen Strahlteiler (Inconel, Fa. Oriol) in zwei Strahlengänge aufgespalten. Der eine Lichtstrahl fällt direkt auf eine Photodiode und liefert den Referenzwert  $I_0$ . Der andere Lichtstrahl läuft durch den Reaktor auf einen

an der anderen Seite angebrachten Spiegel und wieder zurück auf eine Photodiode. Dieser Strahlengang liefert den Wert der Lichtintensität  $I$ . Vor beiden Photodioden befindet sich ein Interferenzfilter (Halbwertsbreite 10 nm,  $\lambda = 253,7$  nm, Fa. LOT) der Streulicht von den Dioden fernhält. Die Berechnung des Ozonmischungsverhältnisses ist mit folgender Formel beschrieben:

$$\text{Ozonmischungsverhältnis (nmol mol}^{-1}\text{)} = \ln(I/I_0) \cdot (-1/\sigma_{253,7} \cdot L \cdot 2,38 \times 10^{10}) \quad (2.c)$$

Lichtstrecke  $L = 243$  cm

Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{253,7} = 1,14 \times 10^{17}$  cm<sup>2</sup> Molekül<sup>-1</sup> (DeMore, Sander et al. 1997)

Um die Ozonkonzentration während der Reaktion zu bestimmen ist diese Methode nicht geeignet, da während der Reaktion Aerosol entsteht, dass durch Lichtstreuung eine zusätzliche Extinktion verursacht. Die Gesamtextinktion ist dann:

$$E = E_{\text{Ozon}} + E_{\text{Aerosol}} \quad (2.d)$$

2. Der zeitliche Verlauf der Ozonkonzentration wird über FTIR-Spektroskopie ermittelt. Hiermit ist es möglich, den Anteil der Gesamtextinktion, der durch Absorption der Ozonmoleküle verursacht wird, zu subtrahieren.

#### 2.2.4 PTR-MS

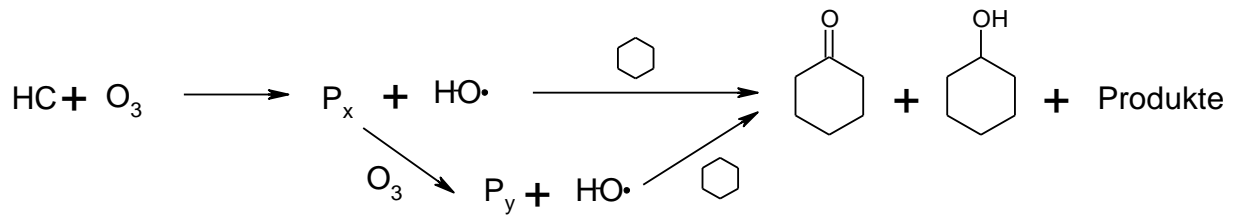
Die Funktionsweise eines PTR-MS ist in Kapitel 1.6.2 näher beschrieben. Hier werden nur kurz die Messbedingungen für diese Experimente erläutert.

Während der Messungen wurden 15 ml/min der Analysenluft in die Driftröhre geleitet. Dieser Fluss wurde von einem schnelleren Fluss (300 ml/min) abgezweigt, um die Aufenthaltszeit des Gases in der Teflon-Sammelleitung zu minimieren. Die Temperatur der Driftröhre betrug während der Messungen 50°C. Außerdem wurden alle Ergebnisse auf eine Millionen Primärionen (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen) normalisiert.

Es wurden zwischen den verschiedenen Experimenten mehrere Kalibrationen für Cyclohexanon vorgenommen (siehe Anhang, Abbildung 7.1), da Cyclohexanon eines

der Hauptprodukte der Oxidation von Cyclohexan durch OH-Radikale ist (siehe Abbildung 2.3) und mit Hilfe eine PTR-MS in hoher Zeitauflösung detektiert werden kann. Die Ergebnisse dieser Kalibrationen zeigen einen linearen Zusammenhang in unserem Konzentrationsbereich zwischen Analysegas und detektierten Ionen.

Für die durchgeführten Messungen musste eine große Konzentration an Cyclohexan als OH-Radikal-Fänger verwendet werden.



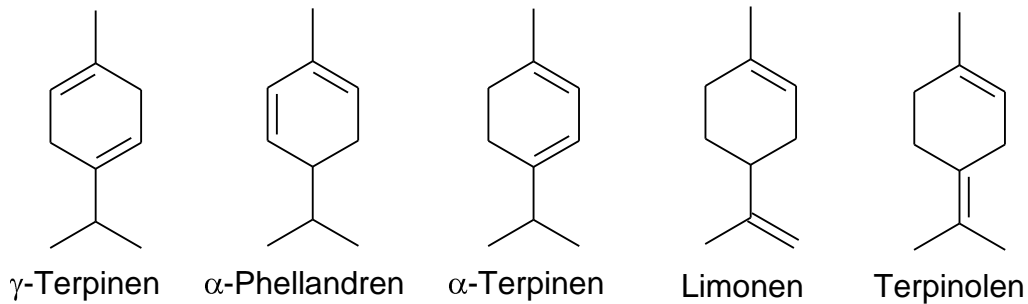
**Abbildung 2.3:** Allgemeines Reaktionsschema.

Dieses Cyclohexan wurde in kleinen Mengen von den immer in der Ionenquelle gebildeten  $O_2^+$ ,  $H_3O^+$  und  $NO^+$  oxidiert und führte dadurch zu einem permanenten Hintergrundsignal an protoniertem Cyclohexanon während der Messungen. Diese Cyclohexanonkonzentration war aber über den experimentellen Zeitraum konstant und konnte deshalb von den Messwerten subtrahiert werden.

Durch diesen hohen Hintergrund war die Detektionsgrenze für Cyclohexanon relativ hoch für unsere Experimente (5 nmol/mol). Allerdings war der Hintergrund auf einem äußerst stabilen Level (Standardabweichung von 0.3 nmol/mol) wodurch es gut möglich war jede Änderung in der Cyclohexanonkonzentration zu detektieren.

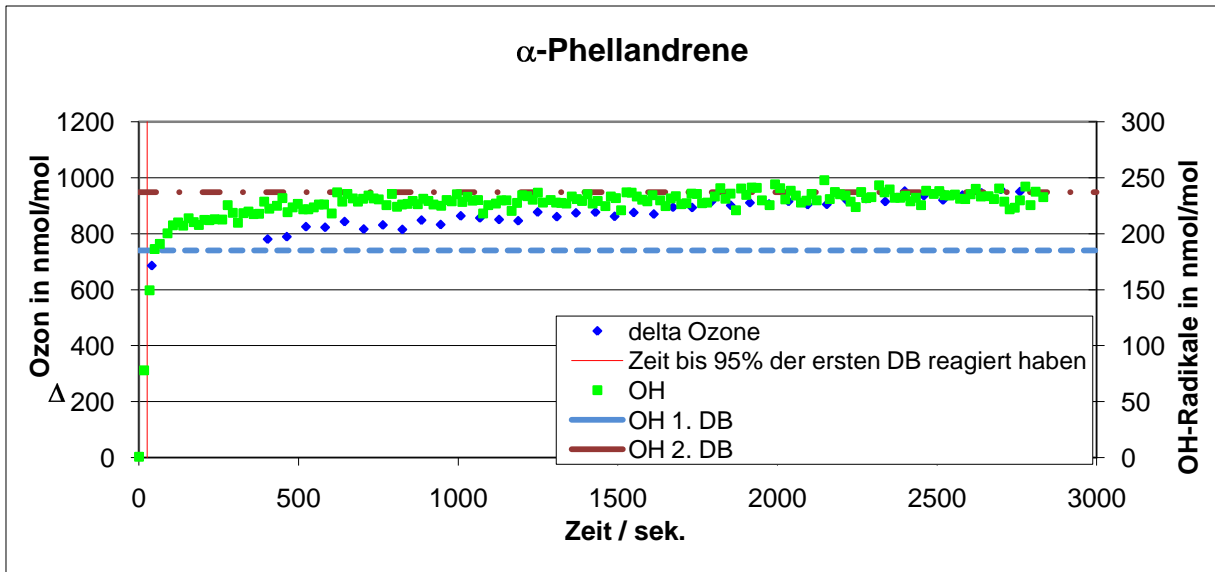
## 2.3 Experimente und Ergebnisse

Der Mechanismus der Ozonolyse wurde schon in Kapitel 1.4 beschrieben. Hier soll die OH-Radikal-Ausbeute von der Ozonolyse von fünf atmosphärisch relevanten Terpenen mit mehreren Doppelbindungen bestimmt werden (siehe Abbildung 2.4).

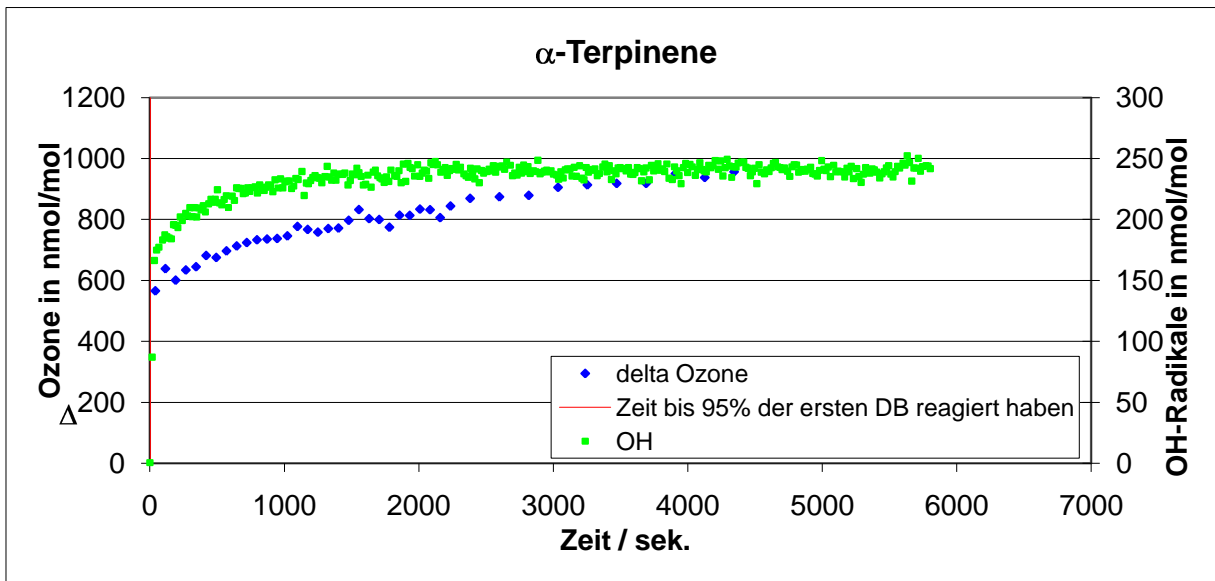


**Abbildung 2.4:** Strukturformeln der verwendeten Terpene.

Die OH-Radikal-Ausbeute der schneller reagierenden Doppelbindung wurde schon in anderen Studien bestimmt und veröffentlicht (siehe Tabelle 2.1). Jedoch wurde die OH-Radikal Ausbeute der zweiten Doppelbindung bisher nicht bestimmt. Um diese Bestimmung durchzuführen wurden verschiedene Experimente in dem Glasreaktor durchgeführt. Dazu wurde eine bekannte Menge an Terpen und Cyclohexan in die Reaktionskammer überführt (Reaktionsbedingungen: siehe Anhang, Tabelle 7.1) und wegen der oben angesprochenen Oxidation des Cyclohexans, die Hintergrundsignale für das PTR-MS bestimmt. Zu einem bestimmten Zeitpunkt wurde die Reaktion gestartet, indem eine bekannte Menge an Ozon in die Reaktionskammer überführt wurde. Über die Zunahme der Cyclohexanonkonzentration kann dann die Menge der produzierten OH-Radikale bestimmt werden. Falls die Ratekonstante der zwei Doppelbindungen einen signifikanten Unterschied aufweist, ergibt sich daraus ein typischer Reaktionsverlauf für die Konzentration von Cyclohexanon und die Abnahme von Ozon (Abbildung 2.5 und 2.6).



**Abbildung 2.5:** Bestimmung der OH-Radikalausbeute der zwei Doppelbindungen von  $\alpha$ -Phellandren.



**Abbildung 2.6:** Bestimmung der OH-Radikalausbeute der zwei Doppelbindungen von  $\alpha$ -Terpinen.

Die Konzentration des Cyclohexan war so gewählt, dass wenn jedes Terpenmolekül zwei OH-Radikale bildet, 95% der OH-Radikale von Cyclohexan abgefangen werden. Da die Ratekonstante der schnelleren Doppelbindung von den hier verwendeten Terpenen schon bestimmt wurde (Atkinson 1987), war es möglich den Zeitpunkt zu berechnen an dem 95% der schnelleren Doppelbindung abreagiert haben. Dieser

berechnete Zeitpunkt wurde als Reaktionsstart der langsameren Doppelbindung verwendet.

Die rote Linie in Abbildung 2.5a und 2.5b markieren den Zeitpunkt der Ozonolyse zu dem der größte Teil (95%) der schneller reagierenden Doppelbindung abreagiert hat. Die OH-Radikale, die bis zu diesem Zeitpunkt gebildet wurden gehören also zur schneller reagierenden Doppelbindung (Schnittpunkt der hellblauen Linie in Abbildung 2.5a mit der  $Y_2$ -Achse). Alle OH-Radikale, die zu einem späteren Zeitpunkt gebildet werden, stammen demnach aus der Ozonolyse der zweiten Doppelbindung (Schnittpunkt der braunen Linie in Abbildung 2.5b mit der  $Y_2$ -Achse minus Schnittpunkt der hellblauen Linie in Abbildung 2.5b mit der  $Y_2$ -Achse).

Mit dieser Methode konnten die OH-Radikal-Ausbeuten beider Doppelbindungen von vier der fünf verwendeten Terpene bestimmt werden. Gut zu bestimmen waren  $\alpha$ -Phellandren, Limonen, Terpinolen und  $\alpha$ -Terpinen (Tabelle 2.1). Im Fall von  $\gamma$ -Terpinen sind die Ratekonstanten der zwei Doppelbindungen fast gleich, wodurch zu Reaktionsbeginn nicht bevorzugt eine der beiden Doppelbindungen reagiert. Dadurch entstehen zu Reaktionsbeginn, OH-Radikal nicht nur von einer Doppelbindung und die Separierung der OH-Radikal-Ausbeuten ist nicht möglich. Nur die Summe der Ausbeuten beider Doppelbindungen kann ermittelt werden.

**Tabelle 2.1:** Übersicht der OH-Radikalausbeuten der Experimente und der Literaturwerte.

Substanz	OH-Radikal Ausbeute		Literatur	
	1. Double Bond [%]*	2. Double Bond [%]*	1. Double Bond [%]	2. Double Bond [%]
$\gamma$ -Terpinen	96 - 98	6 - 16	81 $\pm$ 11 (a)	-
$\alpha$ -Phellandren	26 - 31	8 - 11	-	-
$\alpha$ -Terpinen	2 - 28	12 - 14	38 $\pm$ 5 (a)	-
Limonen	63 - 72	7 - 10	67 $\pm$ 10 (a) 86 $\pm$ 8 (b)	-
Terpinolen	62 - 70	39 - 48	74 $\pm$ 10 (a) 103 $\pm$ 10 (b)	-

\*Ungenauigkeit:  $\pm$  Faktor 0,31 des Messwertes.

(a): (Aschmann, Arey et al. 2002)

(b): (Atkinson, Aschmann et al. 1992)



Die Ergebnisse der ersten Doppelbindung stimmen relativ gut mit den Literaturwerten überein. Es ist außerdem zu sehen, dass relativ große Unterschiede in der OH-Radikal-Ausbeute der zweiten Doppelbindung existieren. Auffällig ist außerdem, dass die OH-Radikal-Ausbeuten der zweiten Doppelbindung immer kleiner sind als die der Ersten. Diese Tatsache kann unter anderem über strukturelle Überlegungen erklärt werden. Im Folgenden wird basierend auf strukturellen Überlegungen beschrieben, wieso bei den durchgeführten Experimenten die langsamer reagierende Doppelbindung eine geringere OH-Radikalausbeute hat als die schneller reagierende Doppelbindung.

In Kapitel 1.4 wurde der grundlegende Mechanismus der Ozonolyse gezeigt. Um OH-Radikale zu bilden muss die Reaktion über den Hydroperoxidkanal verlaufen. In Abb. 1.7 ist der wahrscheinlichste Reaktionsweg über OH-Radikal-Produktion, Disproportionierung bzw. Reaktion mit Sauerstoff dargestellt.

Als Reaktionsstart addiert sich Ozon an die Doppelbindung und bildet das primäre Ozonid und es wird das Criegee Intermediat gebildet. Sofern ein oder mehrere  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatome vorhanden sind, kann sich das Criegee Intermediat zu einem oder mehreren Hydroperoxiden umlagern. Da das Criegee Intermediat sowohl einen ionischen als auch radikalischen Charakter hat (Abbildung: 1.6), sollte das  $\alpha$ -Wasserstoffatom in syn-Position stehen, damit die Umlagerung stattfinden kann. Es sind verschiedene Anzahlen an Hydroperoxiden möglich, die durch die unterschiedlichen Strukturen der verwendeten Monoterpene bestimmt werden. Jedes geformte Hydroperoxid wird ein OH-Radikal abspalten und zu großer Wahrscheinlichkeit über den in Abbildung 1.7 angegebenen Reaktionsweg durch Disproportionierung oder Reaktion mit Sauerstoff eine der stabileren Strukturen bilden. Falls keine abstrahierbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatome vorhanden sind, wird die Reaktion des Criegee Intermediats über einen anderen Reaktionsweg, den in Abbildung 1.8 beschriebenen Esterkanal, ablaufen. Über diesen Kanal werden keine OH-Radikale gebildet.

Über die allgemeinen Reaktionsgleichungen aus Abbildung 1.6, 1.7 und 1.8 kann man nun herleiten, dass die OH-Radikalausbeuten unter anderem von folgenden Punkten abhängig sind.

- Die Anzahl und Position der  $\alpha$ -Wasserstoffatome, die zur Umformung in das Hydroperoxid nötig sind.
- Die Anzahl der möglichen Hydroperoxide, die aus dem Criegee Intermediat geformt werden können.

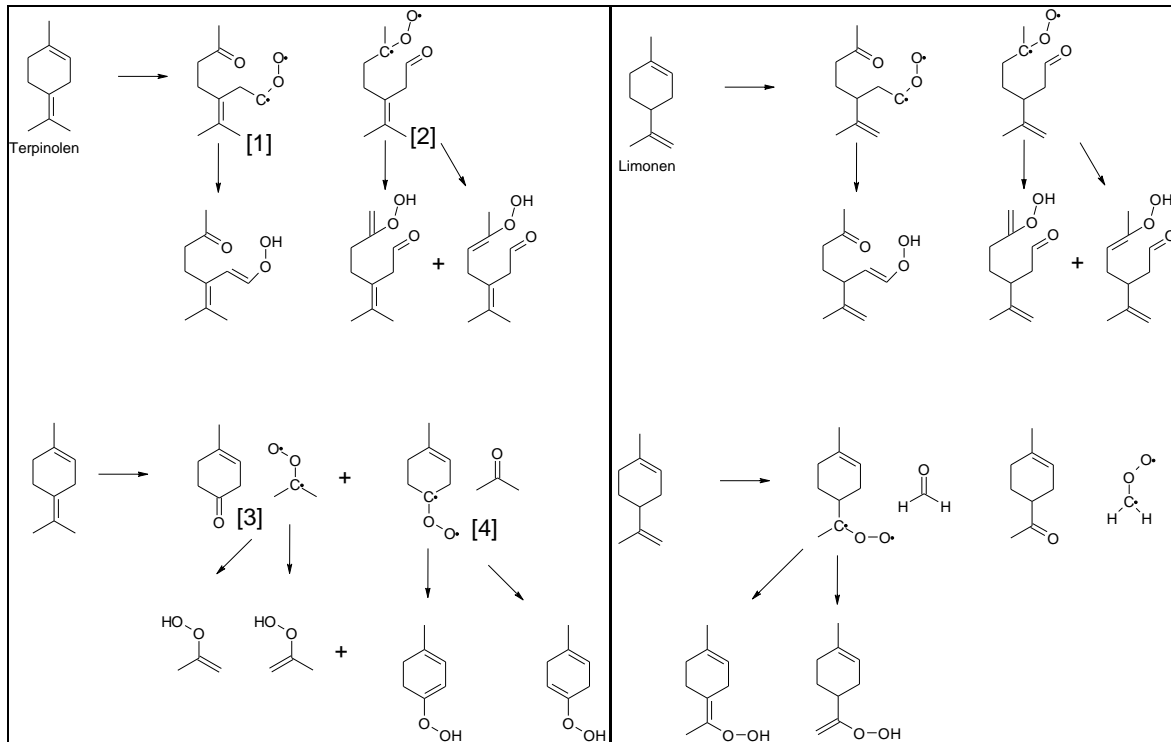
Für die hier verwendeten Monoterpene sind die möglichen Hydroperoxid Produkte in Abbildung 2.7 und 2.8 dargestellt. Außerdem wurde in Tabelle 2.2 die Anzahl der möglichen Hydroperoxide und der verfügbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatome aufgelistet.

**Tabelle 2.2:** Vergleich der möglichen Hydroperoxidstrukturen und verfügbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatomen mit den gemessenen OH-Radikalausbeuten.

		Mögliche Hydroperoxid-Strukturen	Verfügbare $\alpha$ -Wasserstoffatome zur Hydroperoxidbildung	OH-Radikal-Ausbeute [%]
Limonen	erste DB	3	7	63 - 72
	zweite DB	2	4	7 - 10
Terpinolen	erste DB	4	10	62 - 70
	zweite DB	3	7	39 - 48
$\alpha$ -Phellandren	erste DB	2	5	26 - 31
	zweite DB	1	1	8 - 11
$\alpha$ -Terpinen	erste DB	2	5	24 - 28
	zweite DB	2	3	12 - 14

## 2.4 Diskussion der Ergebnisse

Man sieht aus Tabelle 2.2, dass die OH-Radikalausbeute dem allgemeinen Trend der zwei Kriterien folgt.



**Abbildung 2.7:** Zusammenfassung der Hydroperoxide aus der ersten Ozonolyse von Terpinolen und Limonen.

Limonen und Terpinolen haben beide eine endozyklische und eine exozyklische Doppelbindung. Die schneller reagierende Doppelbindung hat bei beiden Substanzen etwa die gleiche OH-Radikalausbeute, es ist aber ein deutlicher Unterschied in der langsamer reagierenden Doppelbindung zu beobachten. In Abbildung 2.7 sieht man im Falle von Terpinolen, dass je nachdem welche Doppelbindung zuerst von Ozon attackiert wird, drei oder vier Hydroperoxide aus den Criegee Intermediaten gebildet werden können. Die Criegee Intermediate [1] und [2], die zu drei Hydroperoxiden reagieren können, haben sieben mögliche  $\alpha$ -Wasserstoffatome zur Verfügung. Während die Criegee Intermediate [3] und [4] zu vier Hydroperoxiden über 10 möglichen  $\alpha$ -Wasserstoffatomen reagieren können.

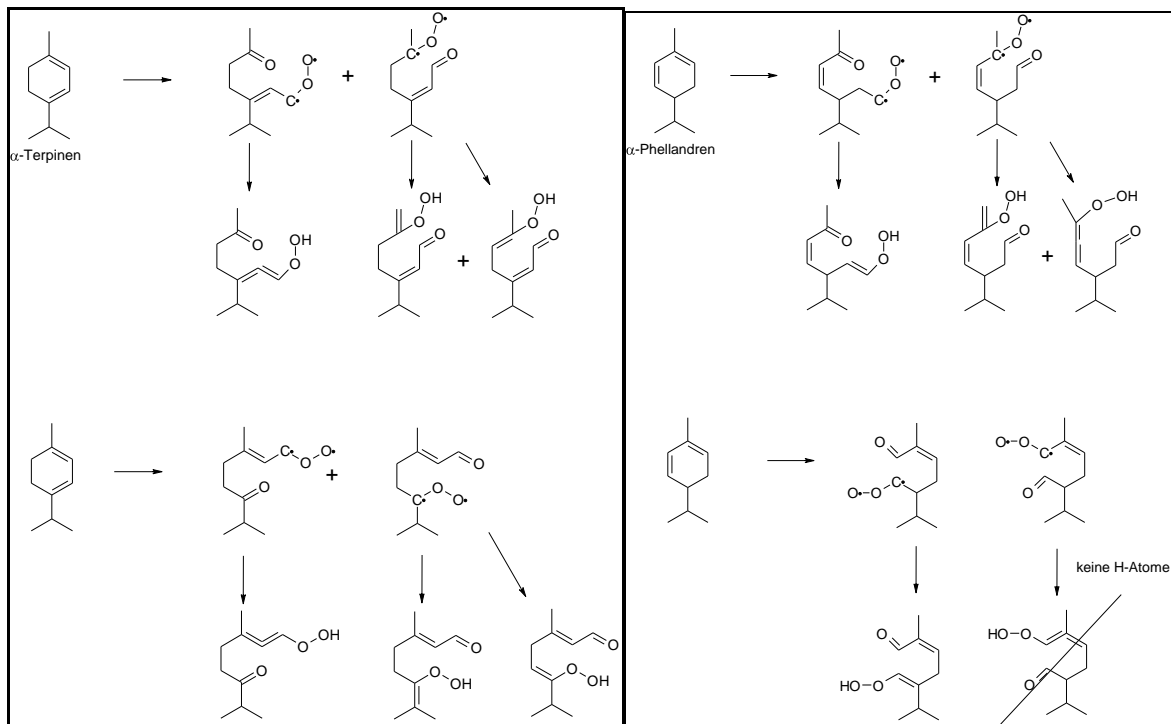
Im Gegensatz dazu können bei Limonen nur zwei oder drei Hydroperoxide mit 4 oder 7  $\alpha$ -Wasserstoffatomen gebildet werden, je nachdem welche Doppelbindung vom Sauerstoff zuerst angegriffen wird.

Generell kann man sagen, dass die endozyklische Doppelbindung wegen der vorhandenen Ringspannung die schneller reagierende Doppelbindung ist. Im Fall von Terpinolen ist dies aber nicht der Fall. Die Untersuchungen von (Winterhalter 2002) haben gezeigt, dass in der Ozonolyse von Terpinolen direkt Aceton gebildet wird, was direkt nur aus der Ozonolyse der exozyklischen Doppelbindung entstehen kann.

Deshalb wird im Falle von Terpinolen die schneller reagierende Doppelbindung zu vier Hydroperoxiden führen und die langsamere Doppelbindung zu drei. Desweiteren sollte die langsamere Doppelbindung zu einer geringeren OH-Radikalausbeute führen, als die schnellere. Dies kann auch in den hier gemessenen Ergebnissen gesehen werden. Desweiteren ist die Struktur [3], die in der Ozonolyse von Terpinolene gebildet wird, bekannt aus der Ozonolyse von 2,3-Dimethyl-but-2-en (Tetramethylethen (TME)) und ein sehr effektiver OH-Radikal Produzent.

Bei Limonen wird aufgrund der Ringspannung die endozyklische Doppelbindung schneller reagieren. Das führt dazu, dass die schnellere Doppelbindung zu drei Hydroperoxiden mit sieben  $\alpha$ -Wasserstoffatomen führt und die langsamere zu zwei Hydroperoxiden mit vier  $\alpha$ -Wasserstoffatomen. Auch dieses Verhältnis spiegelt sich in den gemessenen OH-Radikalausbeuten wieder.

$\alpha$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren haben jeweils zwei konjugierte Doppelbindungen innerhalb der Ringstruktur.



**Abbildung 2.8:** Zusammenfassung der Hydroperoxide aus der ersten Ozonolyse von  $\alpha$ -Terpinen und  $\alpha$ -Phellandren.

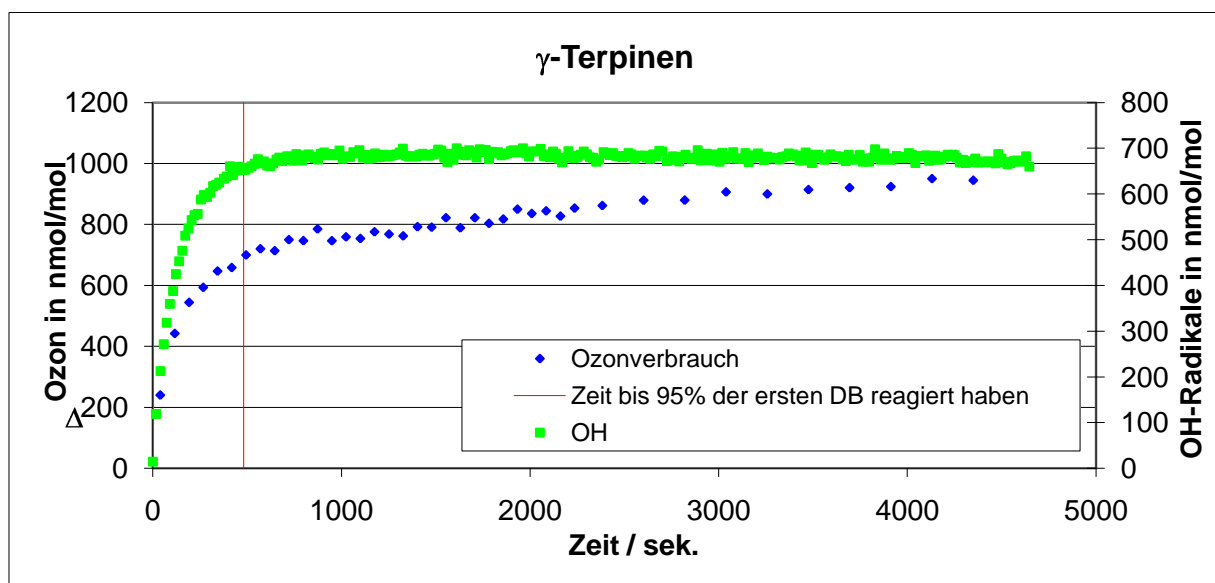
Aufgrund dieser Tatsache ist es schwieriger zu entscheiden, welche der zwei Doppelbindungen schneller mit Ozon reagieren. Bei  $\alpha$ -Terpinen haben sowohl die Methylgruppe, als auch die Isopropylgruppe einen positiven induktiven Effekt, der auf jeweils eine Doppelbindung wirkt. Da dieser Effekt aber bei einer Isopropylgruppe stärker ist als bei einer Methylgruppe, ist anzunehmen, dass die Doppelbindung an der Isopropylgruppe durch die höhere Elektronendichte schneller mit Ozon reagiert als die Doppelbindung neben der Methylgruppe.

Bei  $\alpha$ -Phellandren ist nur eine Doppelbindung durch den positiven induktiven Effekt einer Methylgruppe beeinflusst, weshalb anzunehmen ist, dass diese Doppelbindung schneller mit Ozon reagiert.

Allgemein kann man sehen, dass durch das System konjugierter Doppelbindungen bei diesen zwei Terpenen, weniger mögliche Hydroperoxidstrukturen und auch weniger  $\alpha$ -Wasserstoffatome existieren, als bei den zuvor diskutierten Terpenen

Limonen und Terpinolen (vergleiche Tabelle 2.2). Es sollte erwähnt werden, dass es theoretisch möglich ist Allensysteme über diesen Mechanismus zu formulieren. Allerdings wurden diese Strukturen hier nicht berücksichtigt, da diese energiereichen Systeme nur sehr ungern gebildet werden.

Bei  $\gamma$ -Terpinen zeigt sich eine Schwäche der hier verwendeten Methode. Der Reaktionsverlauf in Abbildung 2.9 zeigt dadurch, dass keine klare Stufe in der Produktion der OH-Radikalen zu erkennen ist, dass die zwei Doppelbindungen eine ähnliche Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon aufweisen. Dadurch ist es nicht möglich zu sagen, dass in den ersten Sekunden der Reaktion bevorzugt eine der beiden Doppelbindungen eine Reaktion mit Ozon eingeht, und die gemessene OH-Radikalausbeute entspricht immer einem Gemisch aus der Ozonolyse beider Doppelbindungen. Deshalb ist mit der hier verwendeten Methode bei  $\gamma$ -Terpinen nur die Angabe der Summe der OH-Radikalausbeuten beider Doppelbindungen sinnvoll.



**Abbildung 2.9:** OH-Radikalausbeute bei der Ozonolyse von  $\gamma$ -Terpinen.

In Tabelle 2.1 sind die Ergebnisse für die hier gemessenen Monoterpene aufgelistet. Man kann erkennen, dass die beobachteten OH-Radikalausbeuten tatsächlich wie oben postuliert mit der Anzahl der möglichen Hydroperoxidstrukturen und den vorhandenen  $\alpha$ -Wasserstoffatomen steigen. Die niedrigste OH-Radikalausbeute (8% - 11%) wurde bei der langsamer reagierenden Doppelbindung von

$\alpha$ -Phellandren beobachtet. Bei der Ozonreaktion mit dieser Doppelbindung kann nur eine Hydroperoxidstruktur mit nur einem abstrahierbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatom gebildet werden. Die höchste OH-Radikalausbeute wurde bei den schneller reagierenden Doppelbindungen von Terpinolen (62% - 70%) und Limonen (63% - 72%) beobachtet. Diese hohen Ausbeuten korrespondieren mit den vier Hydroperoxidstrukturen und den zehn abstrahierbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatomen von Terpinolen bzw. mit den drei Hydroperoxidstrukturen und den sieben abstrahierbaren  $\alpha$ -Wasserstoffatomen von Limonen.

Interessanterweise haben die schneller reagierende Doppelbindung von Limonen und die langsamer reagierende Doppelbindung von Terpinolen die gleiche Anzahl an Hydroperoxidstruktur und  $\alpha$ -Wasserstoffatom, aber eine unterschiedliche OH-Radikalausbeute. Das widerspricht dem postulierten allgemeinen Trend. Dieser Effekt kann aber durch die Aerosolbildung, die während der Ozonolyse der ersten Doppelbindung stattfindet, erklärt werden. Das SOA, das während der Ozonolyse der ersten Doppelbindung gebildet wird, beinhaltet natürlich auch Doppelbindungen, die dann nicht mehr in der Gasphase für Reaktionen zur Verfügung stehen. Dieses Problem existiert für alle Substanzen, die große SOA-Ausbeuten haben. Das Ozon kann zwar in das Aerosol hineindiffundieren und dort mit den Doppelbindungen reagieren, falls aber OH-Radikale gebildet werden, werden diese nicht das Aerosol verlassen, sondern innerhalb des Aerosols reagieren. Deshalb werden diese OH-Radikale nicht vom Cyclohexan abgefangen und können nicht auf diese Methode detektiert werden. Dieser Effekt führt bei dieser Methode dazu, dass die gemessene OH-Radikalausbeuten bei der zweiten Doppelbindung von Komponenten die Aerosol bilden geringer ausfallen.

Die hier entwickelte Methode hat den großen Vorteil, dass die OH-Radikalprodukte in kontinuierlich und in annähernder Echtzeit aufgezeichnet werden können. In früheren Studien wurde ein langsames und nicht kontinuierlich messendes Gaschromatographie System (GC-FID) verwendet. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass zur Berechnung der OH-Radikalausbeute auf bereits veröffentlichte Verhältnisse von Cyclohexanon zu Cyclohexanol zurückgegriffen werden muss, da mit diesem System nur Cyclohexanon genau bestimmt werden kann. Dies erhöht natürlich die Ungenauigkeit. Bei (Atkinson, Aschmann et al. 1992) wurde berichtet, dass die Summe der Cyclohexanon- / Cyclohexanolausbeute 55% der abgefangenen

OH-Radikale, mit einem Verhältnis von 0,8 - 1,4 je nach verwendetem Terpen beträgt. (Berndt, Boge et al. 2003) hingegen berichtet, dass die Reaktion von Cyclohexan mit OH-Radikalen, die aus der Photolyse von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gebildet werden, zu einer Cyclohexanolausbeute von  $35\% \pm 6\%$  und einer Cyclohexanonausbeute von  $53\% \pm 6\%$  führt. Desweiteren berichtet (Berndt, Boge et al. 2003) für die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen eine Cyclohexanon-/Cyclohexanolausbeute von  $60\% \pm 4\%$  in einem Verhältnis von  $1,0 \pm 0,1$ .

Da unser Reaktionsaufbau sehr ähnlich dem der Reaktion mit  $\alpha$ -Pinen ist und die Ergebnisse von (Berndt, Boge et al. 2003) für diese Reaktion fast identisch mit den Ergebnissen von (Atkinson, Aschmann et al. 1992) sind, wurde für die Berechnung der hier gezeigten OH-Radikalausbeuten die Ergebnisse von (Atkinson, Aschmann et al. 1992) verwendet.

Desweiteren sollte erwähnt werden, dass die berechneten OH-Radikalausbeuten der langsameren Doppelbindung die Summe aller OH-Radikalausbeuten der verschiedenen Produkte ist, die durch den ersten Ozonolyseschritt des Terpens gebildet werden. Es ist mit der hier verwendeten Methode nicht möglich die OH-Radikalausbeute einer einzelnen, aus dem ersten Ozonolyseschritt gebildeten Komponente zu bestimmen. Es konnte aber klar gezeigt werden, dass die Ozonolyse der zweiten Doppelbindung verschiedener Terpene eine nicht unerhebliche Menge an OH-Radikalen erzeugt. Diese Reaktion kann also zur OH-Radikalproduktion bei Nacht in Gebieten mit Terpenemissionen beitragen.



### **3 Messungen von VOC in Paris (einer Megacity)**

#### **3.1 Einleitung**

Die Kampagne wurde im Frühling 2007 (25.5.-13.6.) im „Laboratoire d’Hygiène de la Ville de Paris“ (LHVP) (Abbildung 3.1), welches im südlichen Zentrum von Paris angesiedelt ist, durchgeführt. Diese Station ist teil des AIRPARIF Netzwerks, welches die Luftqualität in Paris bestimmt. Durch seine Position in Paris wird es als „urban background“ klassifiziert und bedeutet, dass die Populationsdichte um die Messstation geringer als 4000 Menschen pro km<sup>2</sup> ist und keine Hauptverkehrsstraße näher als 300 m an der Station vorbei führt. Hier wird für das AIRPARIF Netzwerk permanent die Konzentration von Ozon und Stickoxiden (NO<sub>x</sub>) bestimmt.

Ziel der Kampagne war es Emissionen einer Megacity zu charakterisieren und Einblicke in die Photochemie und der daraus folgenden Oxidation von VOC und deren Umwandlung in SOA zu bekommen. Eine weitere Fragestellung war, ob die hohen Konzentrationen verschiedener Lösungsmittel wie Toluol und Benzol in Paris durch die dort ansässige Lösemittelindustrie oder durch den Autoverkehr verursacht wird. In der Kampagne wurden neben PTR-MS noch verschiedene andere Instrumente zur Messung von VOC und Aerosol in der Station installiert.

## 3.2 Instrumente

### 3.2.1 PTR-MS

Die Funktionsweise des PTR-MS wurde in Kapitel 1.6.2 beschrieben. Hier sind also nur die Spezifikationen zu dem Aufbau in Paris und der „Kalibration“ angegeben.

Die Außenluft wurde als Bypass über eine 50 Meter lange 3/8“ Teflonleitung Richtung PTR-MS geleitet (grüne Markierung in Abbildung 3.1). Der Einlass der Leitung war mit einem Teflonfilter (Porengröße 5 $\mu$ m) vor Partikeln und Insekten geschützt (Abbildung 3.2). Desweiteren wurde die Teflonleitung mit einem Mantel umgeben um die Leitung vor Licht zu schützen. Der Bypass-Fluss betrug 16 L/min, was eine Verzögerung (Residenz Zeit) von einer Minute zwischen Einlass und Detektor bedeutet.



**Abbildung 3.1:** Verlauf der Bypassleitung vom Einlass (Rechts) bis zum PTR-MS (Links).



**Abbildung 3.2:** Aufbau des Einlasses mit Filter (Links) und das PTR-MS (Rechts).

Der Einlassfluss des PTR-MS betrug während der Kampagne 125 ml/min (ca. 15 ml/min wurden in die Driftröhre weitergeleitet) und die Driftröhre war auf 50°C bei einem Druck von 2,2 mbar geheizt.

Nach dem Aufbau des PTR-MS wurden zuerst Massenscans durchgeführt um festzustellen welche Masse/Ladungsverhältnisse in der Außenluft in detektierbaren Konzentrationen vorhanden sind. Mithilfe dieser Ergebnisse wurde dann eine Auswahl an m/z-Verhältnissen getroffen, die während der Kampagne gemessen wurden. Es wurde eine Messzeit auf jedem gemessenen m/z-Verhältnis von zwei Sekunden gewählt. Ausnahme waren nur die Massen von  $O_2^+$ , Wasser und dessen Cluster (da diese immer in großer Zahl vorhanden sind) mit 0.2 Sekunden Messzeit. Kalibrationen wurden alle 6 Tage durchgeführt, leider wurde uns durch ein Versäumnis der Herstellerfirma kein Kalibrationsbogen zugeschickt wodurch wir diese Kalibrationen nicht sinnvoll verwenden konnten.

Glücklicherweise sind über einen Zeitraum von 2 Jahren eine große Anzahl an Kalibrationen mit dem in Paris verwendeten System durchgeführt worden. Es wurden alle Kalibrationsdaten über diesen Zeitraum in einer Datei zusammengefasst und eine allgemeine Kalibration berechnet. Ein Vergleich mit den einzelnen Kalibrationen zeigte, dass alle Substanzen nur geringe Schwankungen in ihrem Kalibrationsfaktor

besaßen und der Vergleich mit Kalibrationen des aktuellen Kalibrationsstandarts zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung. Deshalb konnte die allgemeine Kalibration für die Kampagne in Paris verwendet werden.

### **3.2.2 Online Messungen von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe über Gas Chromatographie**

Zur Messung von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen in der Luft wurden zwei kommerzielle Gas-Chromatographen mit Flammenionisations Detektor (GC-FID, Chromatotec, Frankreich) verwendet. Die Geräte wurden in einem kleinen Raum auf dem Flachdach des Gebäudes (ca. 14 m Höhe) aufgestellt. Das eine Gerät, ChromaTrap, wurde zur Messung von nichtoxidierten Kohlenwasserstoffen, mit der Kohlenstoffanzahl 2-6 verwendet. Das andere Gerät, AirmoBTX, erlaubte die Messung der Verbindungen mit 6-10 Kohlenstoffatomen.

Bei dem ChromaTrap Instrument wurde für jede Messung 180 mL Luft durch einen 1/8", 6 Meter lange Edelstahlleitung bei einer Sammelgeschwindigkeit von 18 mL/min gesammelt. Die gesammelte Luft wird zuerst über einen Nafion Dryer getrocknet und die Kohlenwasserstoffe werden dann bei - 8 °C in einer Falle (Glasröhre, 2,25 mm Innendurchmesser, 8 cm lang, gefüllt mit folgenden Adsorbentien: Carbopack 1000 (50 mg), Carbopack B (10 mg) und Carbopack C (10 mg)) gesammelt bzw. vorkonzentriert. Zur Messung der Probe wurde die Falle innerhalb von 3 Minuten auf 220°C geheizt und die gesammelten Spurengase desorbiert und direkt auf die Säule (AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25m \* 0,53 mm) weitergeleitet. In den ersten zwei Minuten der Temperaturrampe für den Ofen wurde von 38°C auf 40°C geheizt, danach mit einer konstanten Rate von 20°C/min bis zum Analysenende bei einer Temperatur von 199°C.

Bei dem AirmoBTX Instrument wurden für jede Probe 660 ml Luft durch eine 6 Meter lange 1/8" Leitung, mit einer Flussrate von 60 mL/min gesammelt. Die VOCs wurden bei Raumtemperatur in einer Glasröhre gefüllt mit Carbotrap C vorkonzentriert. Diese Falle wurde dann in zwei Minuten auf 380°C geheizt um die VOCs zu desorbieren und direkt in eine Kolonne (MXT30CE, 30 m \* 0.28 mm) zu überführen.

Während der ersten zwei Minuten wurde der GC-Ofen von 38°C auf 40°C geheizt, dann mit verschiedenen Heizrampen, erst von 40°C bis 50°C mit 2°C/min, dann bis

zu einer Temperatur von 80°C mit 10°C/min und schließlich mit 15°C/min auf 199°C. Wegen einiger technischer Schwierigkeiten mit diesem Instrument liegen nur Daten vom 2.-14. Juni von diesem Gerät vor und werden primär dafür verwendet, die PTR-MS Daten der Aromaten zu überprüfen.

Bei beiden Instrumenten betrug die Probensammelzeit 10 Minuten und die Analyseprozedur 20 Minuten. Was in einer zeitlichen Auflösung von 30 Minuten resultiert.

Während der Kampagne wurde für diese Geräte täglich eine Kalibration mit einem Gasstandard (Restek, Spectra Gases) aus 56 verschiedenen C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> Verbindungen durchgeführt.

Labortests haben gezeigt, dass die Reproduzierbarkeit der Kalibrationen für alle Komponenten unter 5% Fehler liegt (Ausnahmen sind nur Ethan mit 6,4 und Ethene mit 5,1%). Wenn man weitere Fehler, wie Memory Effekt auf der Falle und den Gerätefehler von 5% einberechnet, kommt man auf einen maximalen Fehler von 8,7% nach gaußscher Fehlerfortpflanzung für die Messwerte dieser Instrumente.

### **3.2.3 VOC Messungen über Kartuschen und GC-MS Analyse**

Während der Kampagne wurden Kartuschen mit einem automatischen Sammelsystem (Tera-Environnement) gesammelt und später im Labor mittels GC-MS vermessen. Die Kartuschen waren mit 250 mg Tenax TA gefüllt und wurden vorher im Labor für 8 Stunden unter einem Stickstofffluss bei 300°C konditioniert. Die Sammelzeit der Kartuschen war unterschiedlich, je nach Tageszeit und Luftmasse. Ab dem 1. Juni wurden die meisten Kartuschen zwischen zwei und vier Stunden befüllt. Danach wurden die Kartuschen tiefgefroren bis zur Analyse (innerhalb von 2 Monaten) im Labor aufbewahrt.

Analysiert wurden sie mit einem kombinierten System bestehend aus einem automatisierten Thermo-Desorber (Perkin-Elmer) und einem GC-MS System (GC-MS CP3800-Saturn 200, Varian) mit einer VF-5ms Kolonne (30m, 0,25 mm internal diameter) und einem Ionenfalle MS. Das Temperaturprogramm des GC-Ofens war Folgendes: die ersten fünf Minuten konstant 50°C, dann 5°C/min bis 110°C und schließlich 15°C/min bis zur finalen Temperatur von 250°C. Das verwendete Trägergas war Helium. Diese Parameter waren so gewählt, um die Empfindlichkeit für Cresole zu optimieren und es wurde eine Detektionsgrenze von weniger als

einem pptv für Cresole erreicht. Kalibrationen wurden 1-2 mal pro Tag durchgeführt. Hierzu wurden Kartuschen die mit bekannter Menge Kalibrationsgas befüllt waren vermessen.

### **3.2.4 Weitere gemessene Komponenten**

Weitere Komponenten, die auf der Kampagne detektiert wurden, waren Kohlenmonoxid, Ozon und NO<sub>x</sub>. Die CO-Konzentration wurde jede Minute mit einem 48i-TL Instrument (Thermo-Environment, USA) detektiert. Es benutzte denselben Bypass-Einlass wie das PTRMS. Kalibrationen und Nullpunktsbestimmungen wurden von dem Gerät automatisch durchgeführt und dauerten jeweils 15 Minuten. Nullpunktsbestimmung alle 6 Stunden und die Kallibration mit einem Standard (Messer) alle 12 Stunden. Die Ozonmessungen wurden von der AIRPARIF Station mittels UV Absorption (41M, Environnement SA) durchgeführt, und die Stickoxide wurden mittels Chemilumineszenz mit einem AC31M Detektor (Environment SA) durchgeführt.

Zur Bestimmung der Ionenkonzentration im Aerosol wurden Filterproben gesammelt und mittels Ionenchromatographie analysiert.

Desweiteren wurden verschiedene Instrumente für Aerosolmessungen wie ein TEOM/FDMS für PM<sub>2.5</sub>, ein Aethalometer für die Messungen von schwarzem Kohlenstoff (Ruß und andere kohlenstoffhaltige Partikel, die bei unvollständiger Verbrennung entstehen) und ein SUNSET Instrument zur Detektion von organischem und elementarem Kohlenstoff, installiert (beschrieben in (Sciare, Favez et al. 2009)). Hier sei noch erwähnt, dass sich schwarzer Kohlenstoff (optische Messung) und elementarer Kohlenstoff (Detektion des CO<sub>2</sub> bei Verbrennung) nur durch ihre Messmethode unterscheiden, aber dasselbe ausdrücken.

### **3.2.5 Meteorologische Daten**

Informationen über Temperatur, Luftdruck, relative Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und Windgeschwindigkeit wurden während der Kampagne alle 5 Minuten von einer Campbell Scientific Weather Station aufgenommen.

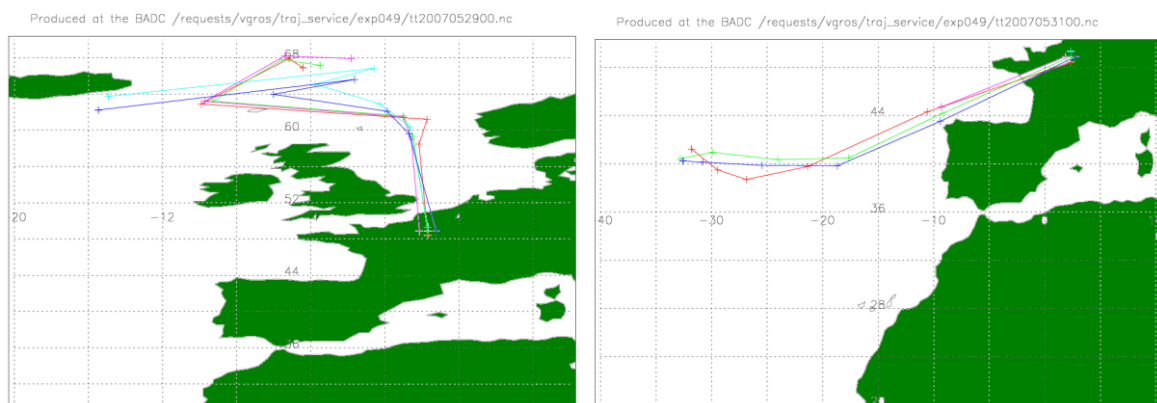
Die Trajektorien der Luftmassen wurden alle 6 Stunden für einen Zeitraum von 2 Tagen über das Hysplit Model (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>) berechnet.

### **3.2.6 Datenset**

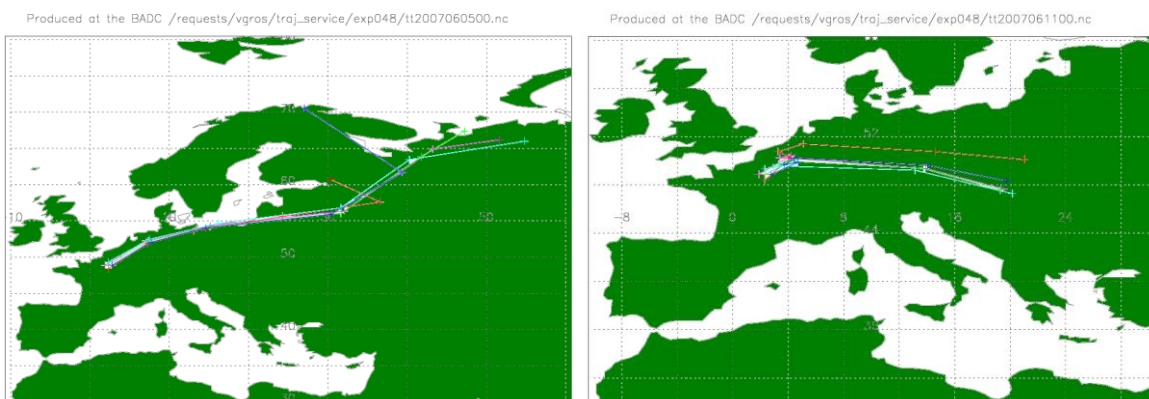
Die gesamten Daten der Kampagne wurden in einem Datensatz in Igor 6.01 zusammengefasst. Es wurde eine Datei mit 10 minütigen Durchschnittswerten erstellt und eine Weitere mit Durchschnittswerten von einer Stunde. Beide Dateien wurden auch für ein in unsere Gruppe entwickeltes Igor-Makro, ITOSA, konvertiert. ITOSA ist ein Programm, das es dem Benutzer erleichtert Feldmessungen zu analysieren. Das Programm ermöglicht automatisiertes plotten verschiedener Graphen, Erstellen von Korrelationsgraphen und das Filtern der Daten für Analysen spezieller Zeiträume/Konzentrationen/Windrichtungen, wodurch Schlüsselinformationen eines Datensatzes einfacher gefunden werden können.

### 3.3 Ergebnisse

Paris wurde im Zeitraum der Kampagne durch zwei unterschiedliche Luftmassen beeinflusst. Zu Beginn der Kampagne, vom 27.05.2007 bis 02.06.2007, erreichten relativ saubere, ozeanische Luftmassen von der Nordsee (Nordwesten) oder dem atlantischen Ozean (Westen) Paris (Abb. 3.3) und in der zweiten Hälfte der Kampagne vom 03.06.2007 bis 13.06.2007, waren es kontinental beeinflusste Luftmassen aus Osten (industrialisierte Gebiete von Deutschland, Belgien und den Niederlanden (Abb. 3.4).



**Abbildung 3.3:** Trajektorien von ozeanisch beeinflusster Luftmassen vom 29. und 31.05.07.



**Abbildung 3.4:** Trajektorien von kontinental beeinflusster Luftmassen vom 05. und 11.06.07.

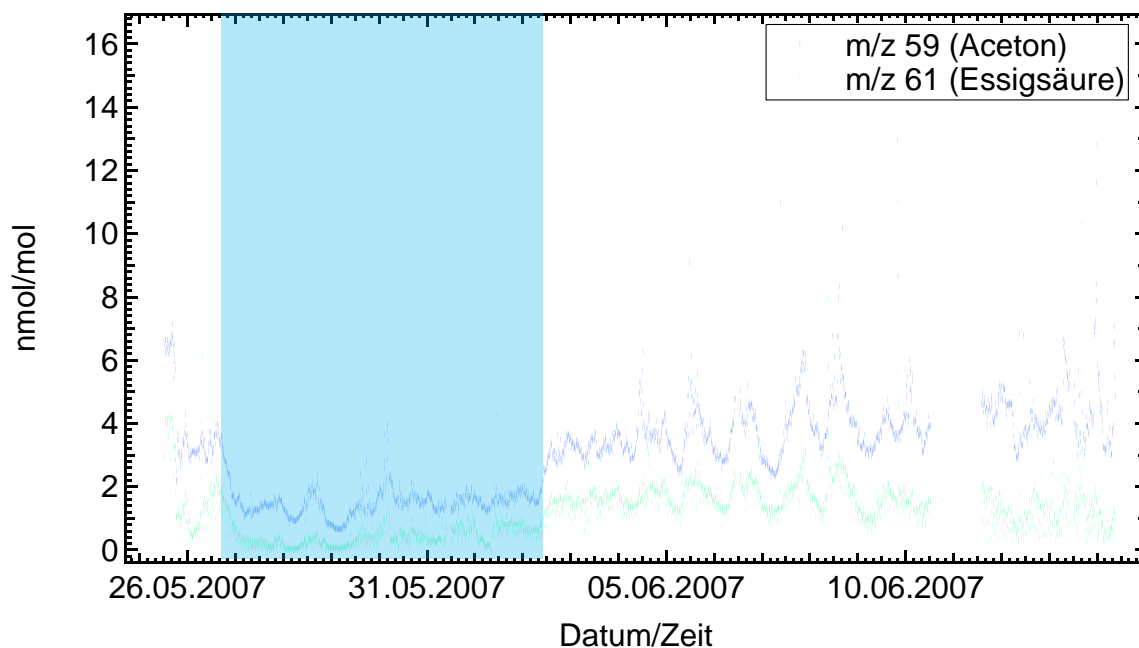
Manche Substanzen unterliegen starken Konzentrationsschwankungen mit dem Wechsel der Luftmassen (Abbildung 3.5), Andere haben über die gesamte



Kampagne einen relativ konstanten Tageszyklus (Abbildung 3.6). Solche Unterschiede geben wichtige Informationen über die Quelle der einzelnen Substanzen.

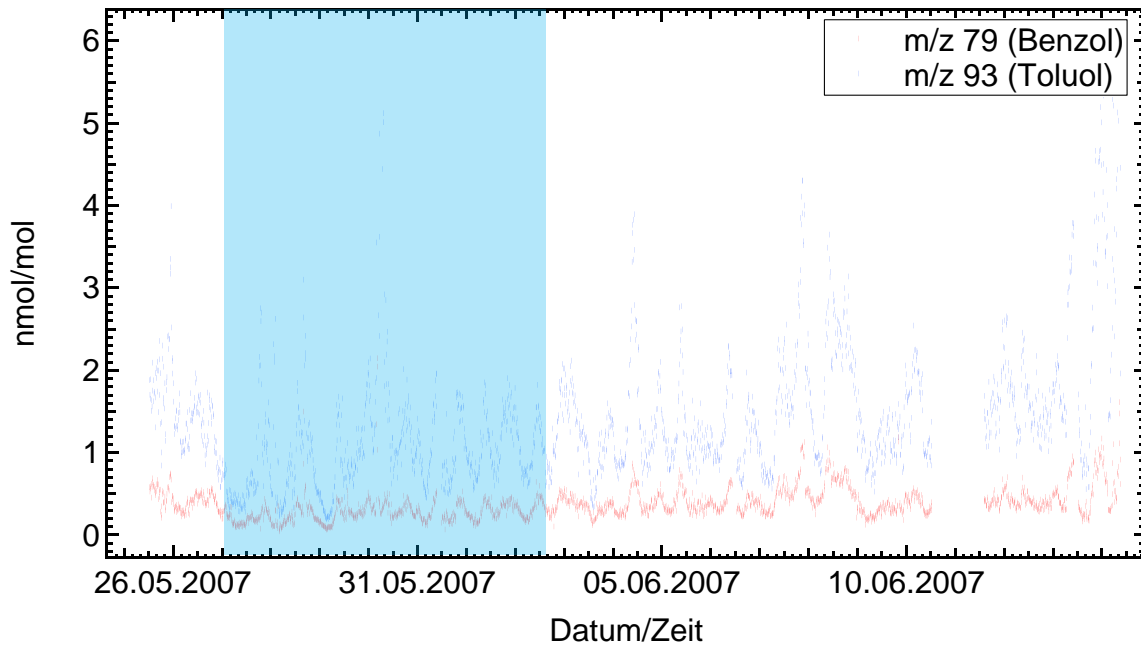
### 3.3.1 Interpretation zur Fragestellung: Sind die hohen Konzentrationen an Lösemitteln Industriell bedingt?

In Abbildung 3.5 sind stark von der Luftmasse abhängige VOC aufgetragen. Man sieht den starken Rückgang der Konzentration vom 27.05.2007 bis zum 02.06.2007. Außerdem ist klar zu sehen, dass vor allem die Langzeit Oxidationsprodukte wie z.B. Aceton und Essigsäure diesem Trend unterliegen.



**Abbildung 3.5:** Beispiele für von Luftmassen beeinflusste VOCs (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse).

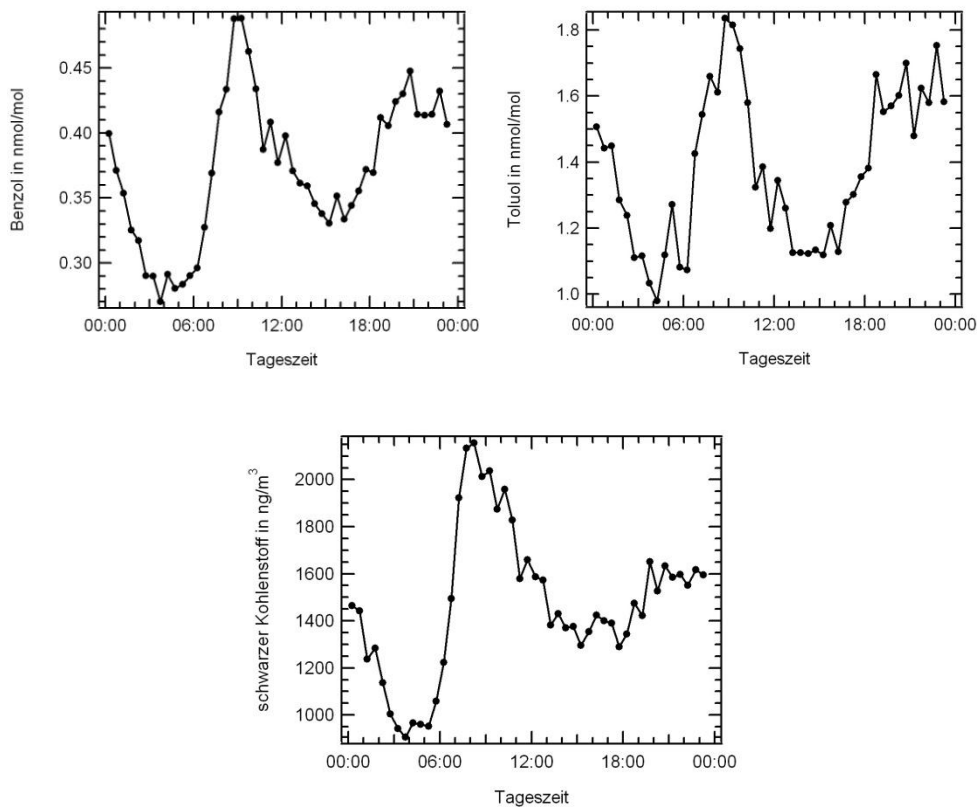
Im Gegensatz dazu sind Substanzen, die durch Autoabgase und lokale Quellen in die Atmosphäre gelangen, wie z.B. aromatische Kohlenwasserstoffe und Rußpartikel nicht diesen Schwankungen unterlegen (Abbildung 3.6).



**Abbildung 3.6:** Beispiele für von Luftmassen unbeeinflusste VOCs (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse).

Diese Schwankung durch die zwei verschiedenen Luftmassen ist also ein guter Indikator für die Bestimmung von lokal produzierten VOCs und durch Luftmassen transportierte VOCs. Die Tatsache, dass insbesondere aromatische Verbindungen und schwarzer Kohlenstoff nicht von dem Luftmassenwechsel beeinflusst werden spricht für eine primär lokale Quelle dieser Substanzen.

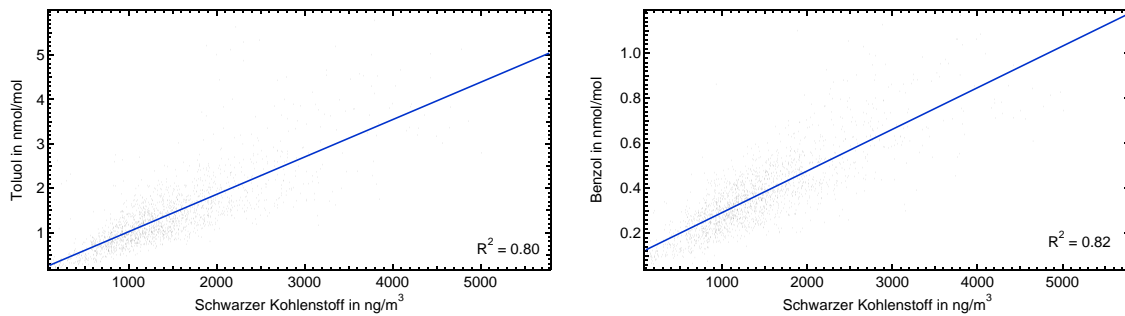
Weitere interessante Informationen ergeben sich, wenn man sich den Tagesverlauf der Konzentration der einzelnen Verbindungen ansieht (Abbildung 3.7). Hierzu werden alle Tagesläufe der Konzentrationen gemittelt und aufgetragen.



**Abbildung 3.7:** Gemittelter Emissionstageszyklus von Benzol, Toluol und schwarzen Kohlenstoff.

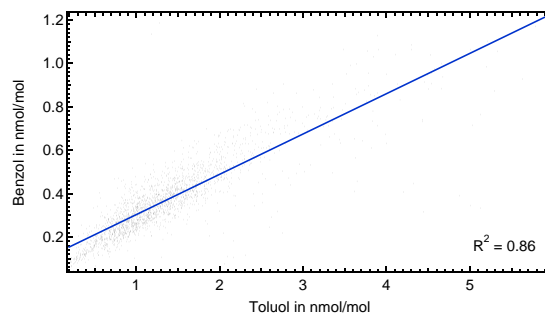
Man kann klar erkennen, dass die aromatischen Verbindungen und schwarzer Kohlenstoff einen Tagesgang mit zwei Maxima besitzen. Morgens, mit einsetzendem Berufsverkehr und noch geringer Höhe der Grenzschicht (ca. 1000m (Seinfeld and Pandis 1998)), steigt die Konzentration der Komponenten in der Atmosphäre stark an und erreicht ihr Maximum gegen 9 Uhr. Um diese Zeit beginnt die Grenzschicht sich auszudehnen und es treten Verdünnungseffekte auf. Am Abend schrumpft die Grenzschicht wieder und mit dem abendlichen Berufsverkehr steigt die Konzentration der Komponenten wieder an. Es ist gut zu sehen, dass dieser Effekt zum abendlichen Berufsverkehr über einen breiteren Zeitraum stattfindet.

Wenn man die Konzentrationen der verschiedenen aromatischen Komponenten gegen die Konzentration von schwarzem Kohlenstoff aufträgt (Abbildung 3.8) und das  $R^2$  dieser Korrelationsgraphen betrachtet sieht man, dass alle aromatischen Komponenten sehr gut mit dem schwarzen Kohlenstoff korrelieren, weshalb es wahrscheinlich ist, dass diese Komponenten die gleiche Quelle besitzen



**Abbildung 3.8:** Korrelation von Benzol und Toluol gegen schwarzen Kohlenstoff.

Die gute Korrelation von Benzol zu Toluol zeigt weiterhin, dass diese beiden Stoffe ebenfalls von der gleichen Quelle emittiert werden (Abbildung 3.9). Aus der Steigung des linearen Fit der Korrelation von Toluol zu Benzol wurde das Verhältnis von Benzol zu Toluol mit 0.21 bestimmt. In (Warneke, van der Veen et al. 2001) wurde nahe Utrecht (NL) ein ähnliches Mischungsverhältnis (0.27) von Benzol zu Toluol detektiert.



**Abbildung 3.9:** Korrelation von Toluol gegen Benzol.

Durch diese Informationen ist zu sehen, dass die für den Straßenverkehr typischen Substanzen denselben Tageszyklen folgen und gute Korrelationen untereinander aufweisen. Auch der Wechsel der Luftmassen beeinflusst nicht die Konzentrationen und Tagesläufe dieser Substanzen, was für eine lokale Quelle spricht. Die Tatsache, dass schwarzer Kohlenstoff denselben Konzentrationen folgt wie Toluol und Benzol, zeigt, dass sie Hauptquelle in Paris für diese Substanzen der Autoverkehr und nicht die Lösemittelindustrie ist.

Die PMF Model Kalkulationen, durchgeführt von Cecile Gaimoz (siehe Kapitel 3.4), ergaben verschiedene Quellen an VOCs für Paris, eine davon beinhaltet folgende von uns während der Kampagne gemessenen Komponenten: Ethen, Propen, n-

Butan, Acetylen, i-Pentane, n-Pentan, n-Hexan, Benzol, Toluol, Masse 106 und Masse 120. Diese können alle dem Straßenverkehr zugeordnet werden.

### 3.3.2 Biologische VOCs und deren Oxidationsprodukte in Paris

Da an Paris im Nordosten, Südosten und Südwesten große Waldgebiete grenzen, können je nach Windrichtung auch größere Konzentrationen von biologischen Emissionen VOCs und deren Oxidationsprodukte beobachtet werden.

Die am stärksten von Pflanzen emittierten Verbindungen sind Isopren (500 TgC/Jahr) und Terpene (130 TgC/Jahr) (Guenther, Hewitt et al. 1995). Die Emissionsrate von Pflanzen für diese Stoffe ist sowohl Temperaturabhängig und abhängig von der Sonneneinstrahlung, wobei Isopren nur in Anwesenheit von Sonnenlicht emittiert wird (Seinfeld and Pandis 1998).

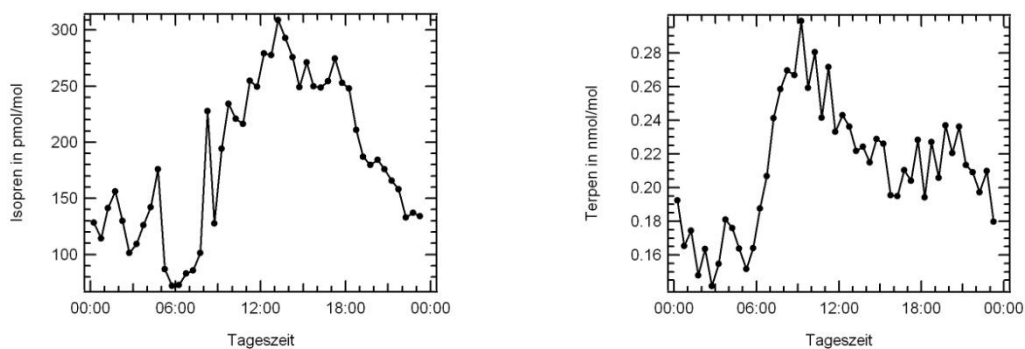


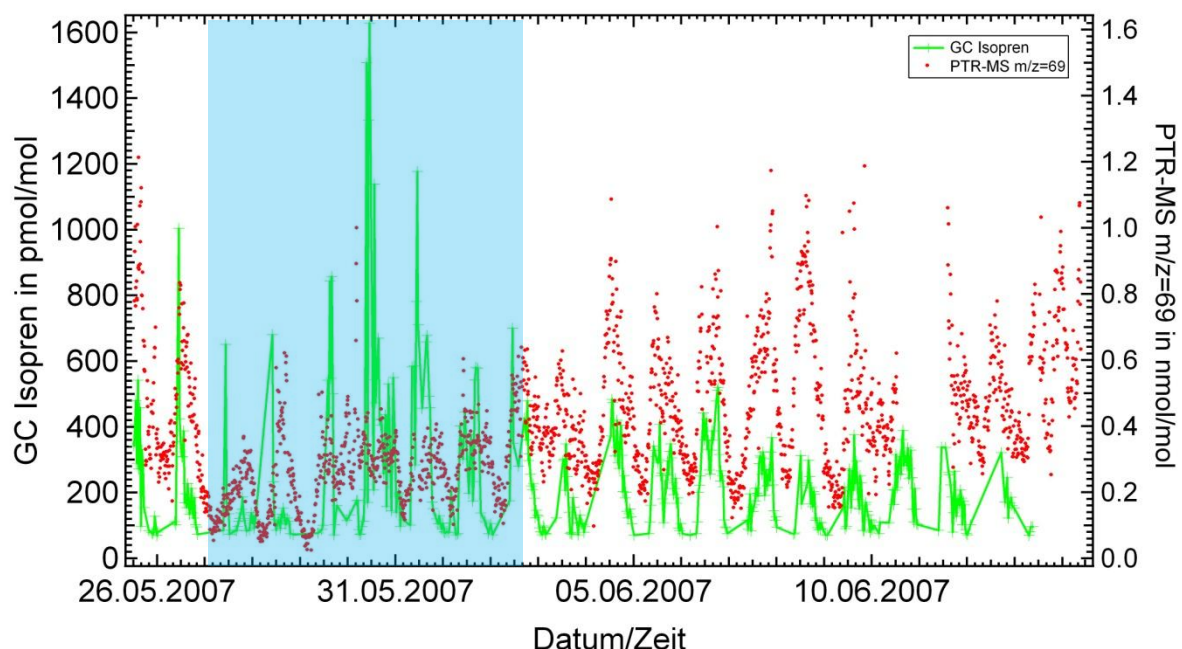
Abbildung 3.10: Gemittelter Emissionstageszyklus von Isopren (gemessen mit GC-FID) und Terpenen (PTR-MS).

Isopren und Terpene haben, einen ähnlichen Tagesverlauf der Konzentration (Abbildung 3.10). Allerdings zeigten die Terpene einen starken Rückgang in der Konzentration gegen 12 Uhr. Zu dieser Zeit steigt die Ozonkonzentration in der Luft stark an (siehe Seite 57), wodurch die Terpene mit dem Ozon reagieren können und die Konzentration der Terpene sinkt.

Isopren ist das dominierende biologische VOC. In Abbildung 3.11 ist zu sehen, dass die Masse 69 des PTR-MS sich stark von den Isoprenmessungen des GC-FID unterscheidet. Das PTR-MS Signal wird also von einer anderen Substanz, die auch auf Masse 69 erscheint, beeinflusst. In Millionenstädten wie Paris ist es normal, dass eine Großzahl an Komponenten in hohen Konzentrationen in der Luft vorhanden ist. Da das PTR-MS eine Separation der Massen, nicht aber eine Separation einzelner

Komponenten durchführt, ist die Wahrscheinlichkeit einer Interferenz mit einer anderen Masse relativ hoch. Es könnte z.B. Furan, welches ebenfalls auf Masse 69 detektiert wird ein höheres Isoprensignal vortäuschen als es vom GC-FID detektiert wird. Deswegen wurde für die Information des GC-FID für die Berechnung des gemittelten Tageszyklus von Isopren verwendet.

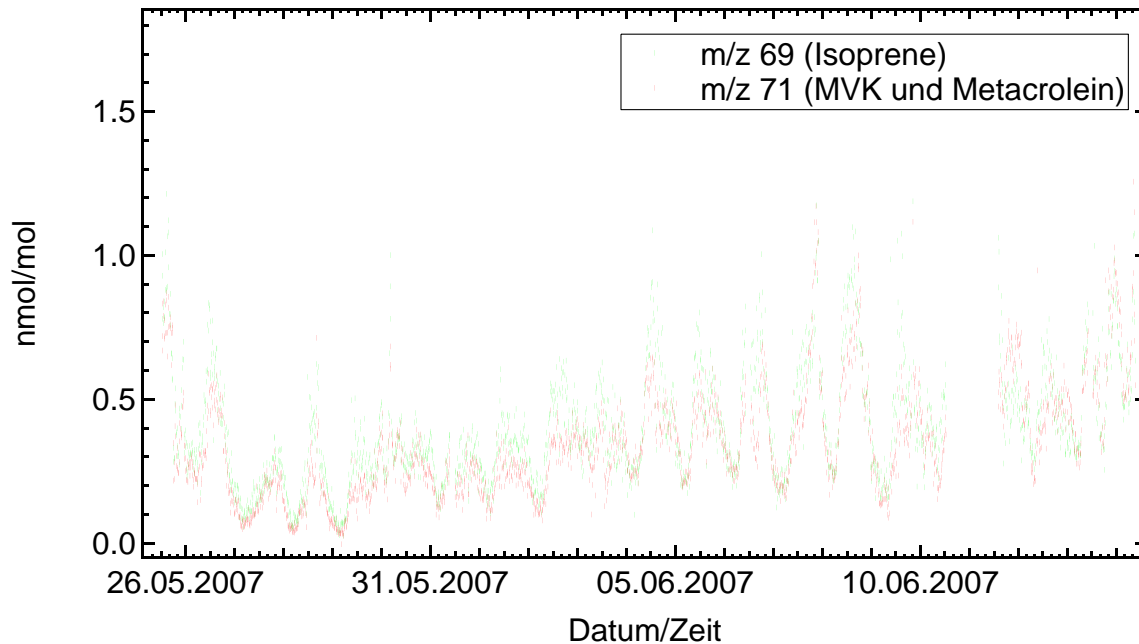
Interessanterweise wird unter ozeanischen Luftmassen mit dem PTR-MS ein höheres Masse 69 Signal aufgenommen, als Isopren vom GC-FID detektiert wird. Das könnte auf eine unbekannte Quelle von Masse 69 (Fragment oder Primärmasse) hinweisen, die in ozeanischen Luftmassen vorkommt.



**Abbildung 3.11:** Vergleich der gemessenen Isopren-Informationen von PTR-MS und GC-FID. (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse)

Ebenfalls in hohen Konzentrationen vorhanden sind Methylvinylketon und Metacrolein die Oxidationsprodukte von Isopren.

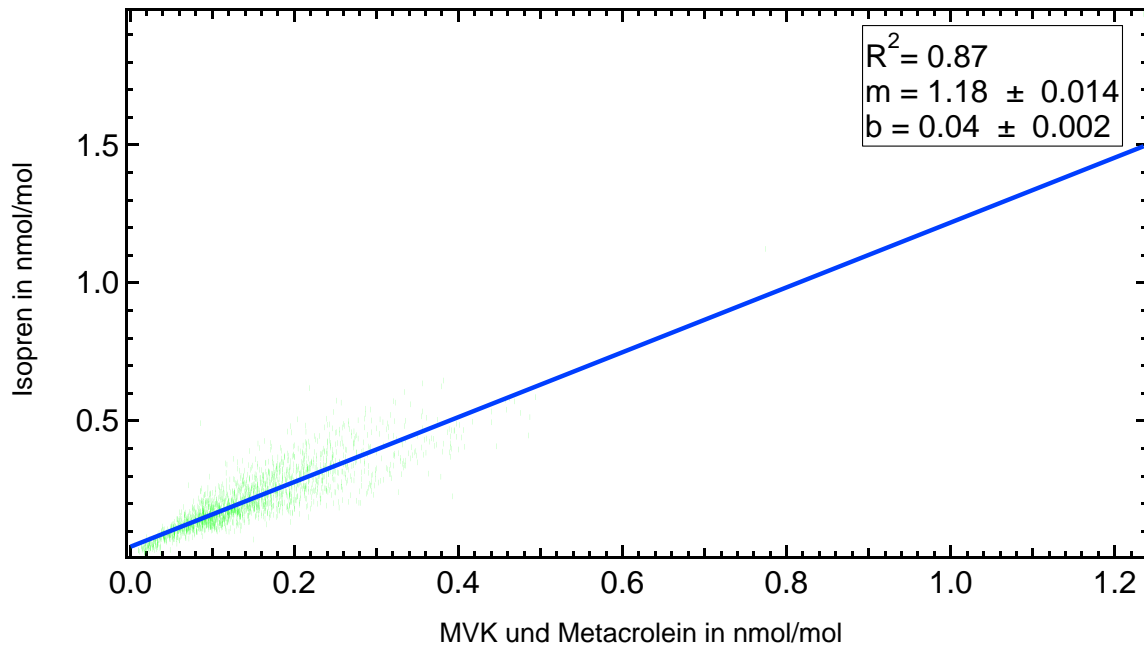
Interessanterweise folgen die Konzentrationen von Methylvinylketon und Metacrolein (Masse 71) dem Tagesverlauf von der Masse 69 auf dem PTR-MS und weisen eine gute Korrelation auf (Abbildung 3.12).



**Abbildung 3.12:** Konzentration von Isopren und die Summe der Konzentration von Methylvinylketon und Metacrolein.

Aus der Steigung des Korrelationsgraphen ist außerdem zu sehen, dass die Konzentration von PTR-MS-Masse 69 durchschnittlich 18% höher ist als die Konzentration von Masse 71 (Methylvinylketon und Metacrolein) (Abbildung 3.13).

Die schlechte Korrelation der GC-Isoprenmessung und der PTR-MS-Isoprenmessung zeigt, dass das PTR-MS Signal von einer weiteren Masse beeinflusst wird und damit während dieser Kampagne keine Rückschlüsse auf die reelle Isoprenkonzentration mit Hilfe des PTR-MS möglich sind. Die gute Korrelation mit MVK und Metacrolein lässt allerdings die Vermutung zu, dass die interferierende Substanz auf Masse 69 ein Produkt einer Oxidation ist.



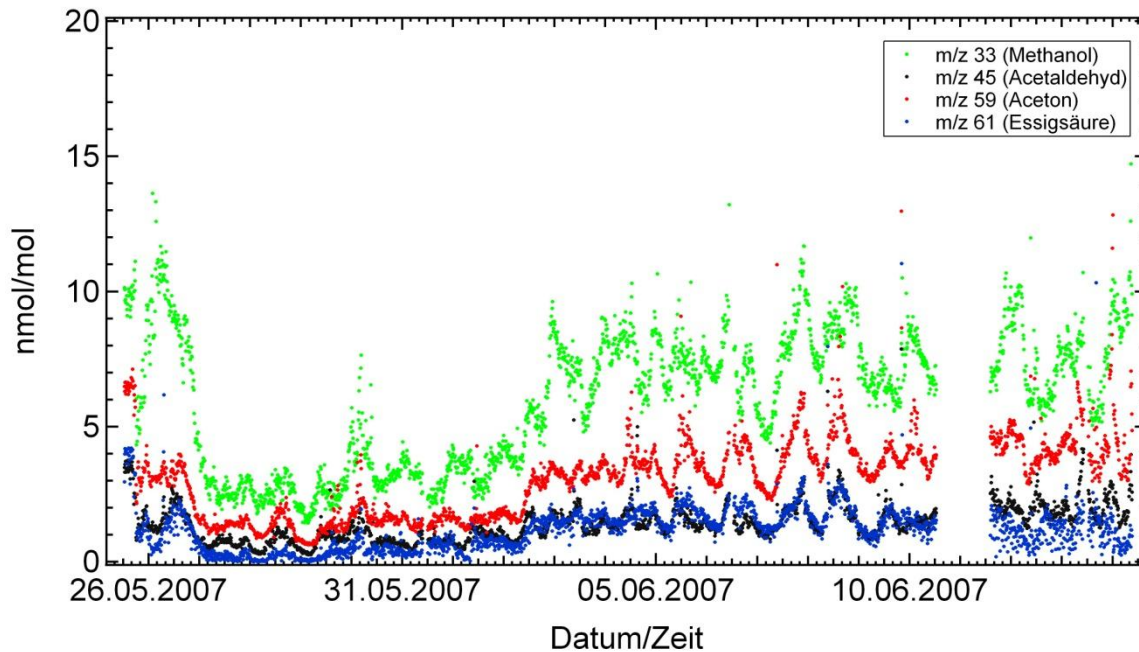
**Abbildung 3.13:** Korrelation von der Summe aus Methylvinylketon und Metacrolein und Isopren (Steigung =  $m$ ; Achsenabschnitt =  $b$ ).

Typische Oxidationsprodukte der Terpene konnten während der Kampagne nicht gemessen werden, da die Konzentration dieser Substanzen unter der Detektionsgrenze des PTRMS lag oder die Substanzen nach der Oxidation bevorzugt in der Aerosolphase zu finden sind.



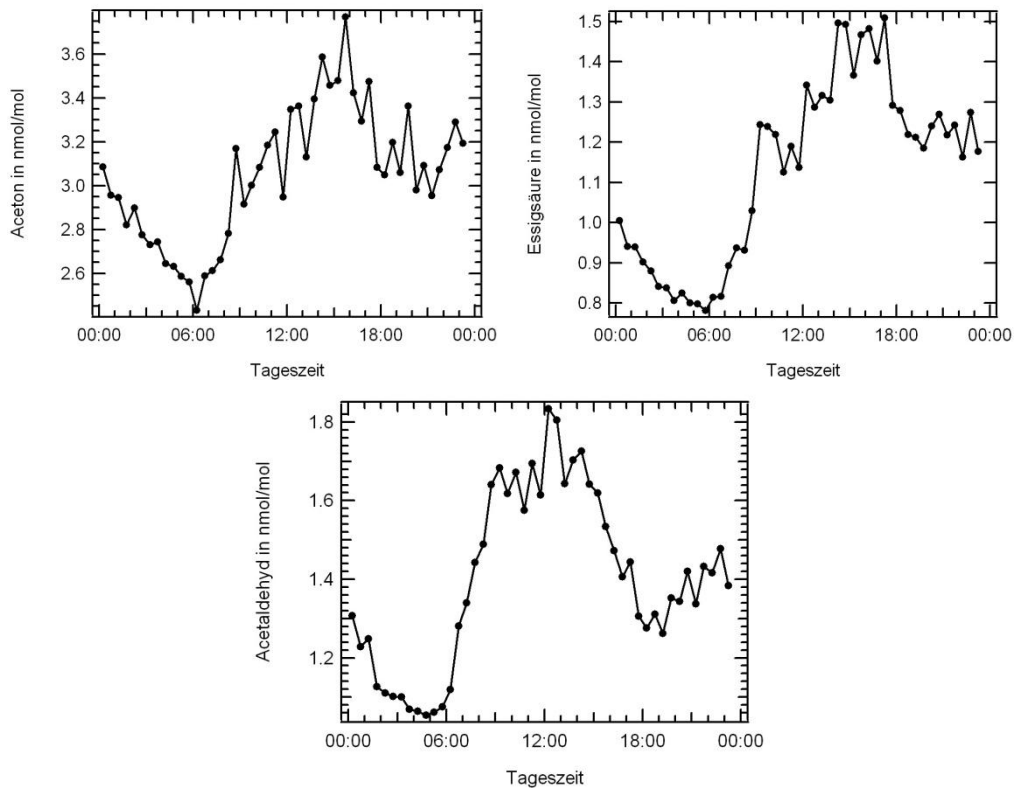
### 3.3.3 Oxygenierte VOCs in Paris

Aceton, Essigsäure, Acetaldehyd und Methanol waren während der Kampagne in gut detektierbaren Konzentrationen vorhanden. Wie in Abbildung 3.14 zu sehen ist, sind auch die Konzentrationen dieser Komponenten stark vom Einfluss der Luftmassen abhängig.



**Abbildung 3.14:** Konzentration von Aceton, Methanol und Essigsäure.

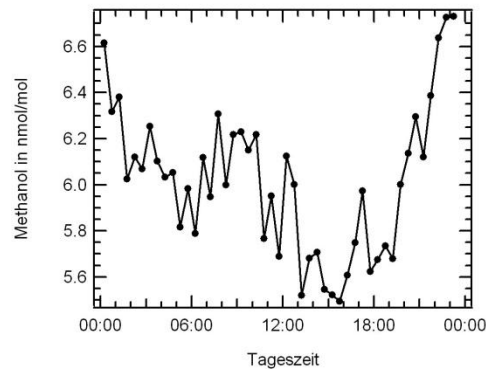
Die Tageszyklen von Aceton, Acetaldehyd und Essigsäure (Abbildung 3.15) haben ein Maximum gegen 14 Uhr. Zu dieser Zeit haben auch Temperatur, Sonneneinstrahlung und Ozon ihr Maximum (Abbildung 3.16) was entweder auf eine temperaturabhängige Freisetzung (lokale Quelle oder Aerosol) oder auf eine oxydative Produktion schließen lässt.



**Abbildung 3.15:** Gemittelter Emissionstageszyklus von Aceton, Acetaldehyd und Essigsäure.

Der Tageszyklus von Methanol zeigt eine Besonderheit (Abbildung 3.16). Die Maximalkonzentration von Methanol ist in der Nacht. Das kann dadurch erklärt werden, dass eine annähernd konstante Quelle von Methanol existiert und bei Nacht, mit sinkender Grenzschicht und geringerem Mischungsvolumen, steigt die Konzentration. Allerdings ist durch den starken Einfluss der Luftmassen eine lokale Quelle in Paris eher unwahrscheinlich. Eine andere Erklärung wäre ein biologischer Vorgang, der entweder ebenfalls eine konstante Quelle an Methanol liefert oder hauptsächlich nachts stattfindet, wenn sich der Stoffwechsel der Pflanzen auf die Bedingungen bei Nacht umgestellt hat. In (Galbally and Kirstine 2002) wird gezeigt, dass beim Aushärten der Pektine in den Zellwänden, Methanol in großen Mengen von Pflanzen emittiert wird.

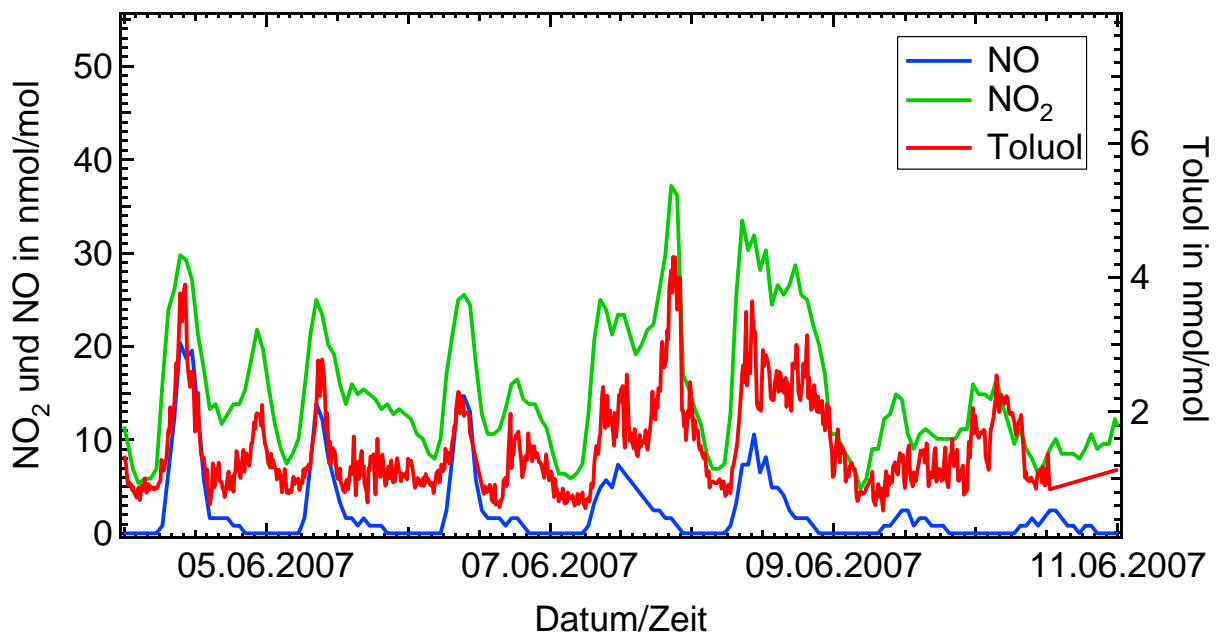
Der Effekt der steigenden Methanolkonzentration bei Nacht wurde auch in anderen Veröffentlichungen gesehen (Schade and Goldstein 2006), (Solomon, Custer et al. 2005).



**Abbildung 3.16:** Gemittelter Emissionstageszyklus von Methanol.

### 3.3.4 Ozon und Stickoxide in Paris

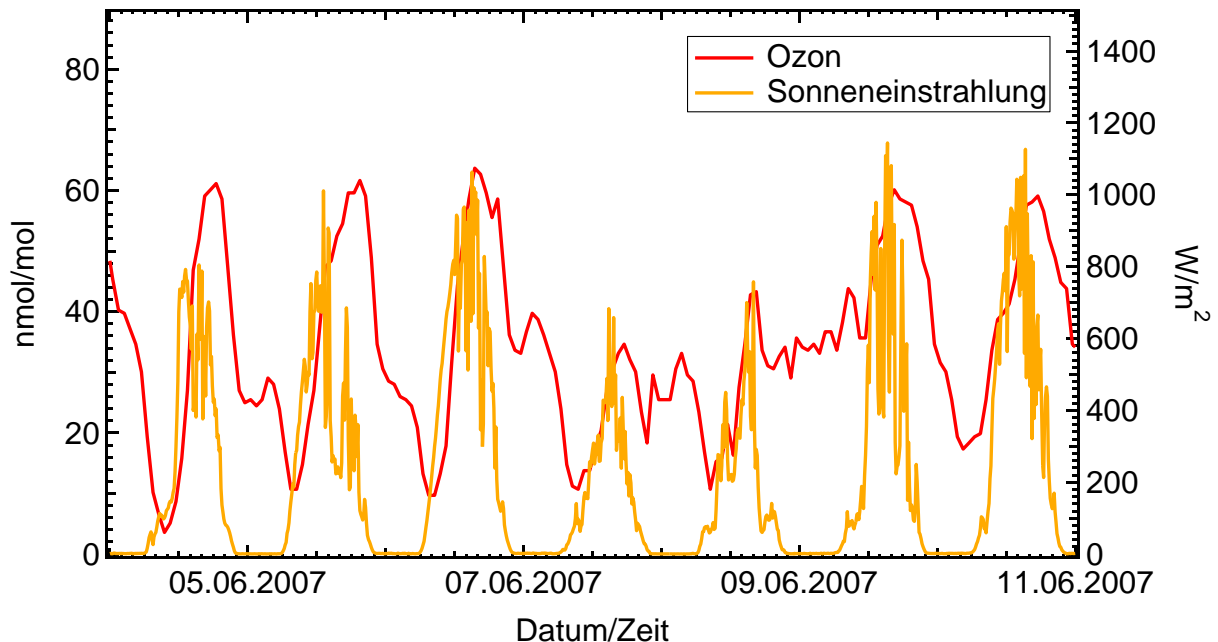
Ozon,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  folgen ebenfalls den erwarteten Trends und der in Kapitel 1.3 beschriebenen Reaktionskette.  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}$  werden in Paris primär durch Autoabgase freigesetzt und folgen deshalb denselben Tageszyklus wie z.B. Toluol (Abbildung 3.17).



**Abbildung 3.17:** Konzentrationen von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$  und Toluol.

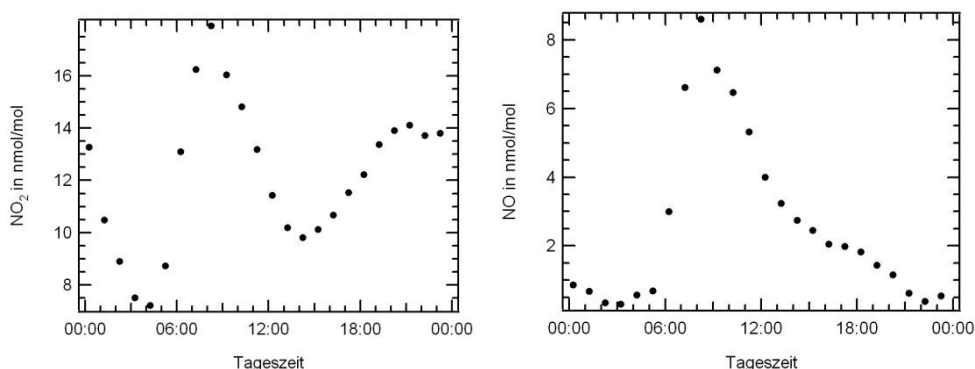
Desweiteren ist gut zu sehen, dass hohe Ozonkonzentrationen an Tagen mit intensiver Sonneneinstrahlung entstehen. Vergleicht man nun die Abbildung 3.17 und 3.18 erkennt man, dass an Tagen mit hoher Ozonkonzentration niedrigere

NO<sub>2</sub>-Konzentrationen (04.06.2007 – 06.06.2007) zu beobachten sind und an Tagen mit niedriger Ozonkonzentration hohe NO<sub>2</sub>-Konzentrationen (07.06.2007 und 08.06.2007).



**Abbildung 3.18:** Konzentrationen von Ozon und die Sonnenintensität.

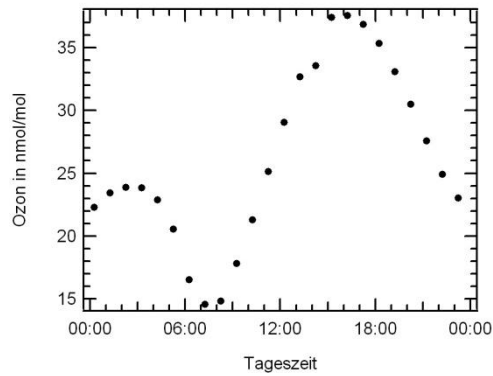
Ebenfalls gut zu sehen ist (Abbildung 3.17 und 3.18), dass am Wochenende (Sa. 10.06.2007 und So. 11.06.2007) die Tagesläufe von Toluol, Ozon und NO<sub>2</sub>, von dem typischen Verlauf mit zwei Maxima am Morgen und am Abend, zu einem Tagesverlauf mit einem Maximum zu Mittagszeit wechseln.



**Abbildung 3.19:** Gemittelter Emissionstageszyklus von NO<sub>2</sub> und NO.

Die Gemittelten Tageszyklen von NO<sub>2</sub> und NO in Abbildung 3.19 bestätigen noch einmal durch die zwei Maxima zu den Hauptverkehrszeiten ihre Abhängigkeit vom

Straßenverkehr. Wobei das Maximum von NO gegen 18 Uhr nur sehr schwach ausgeprägt ist, da im Laufe des Tages die Ozonkonzentration steigt und so NO mit Ozon zu NO<sub>2</sub> und Sauerstoff reagiert und deshalb nur noch in geringen Konzentrationen vorhanden ist.

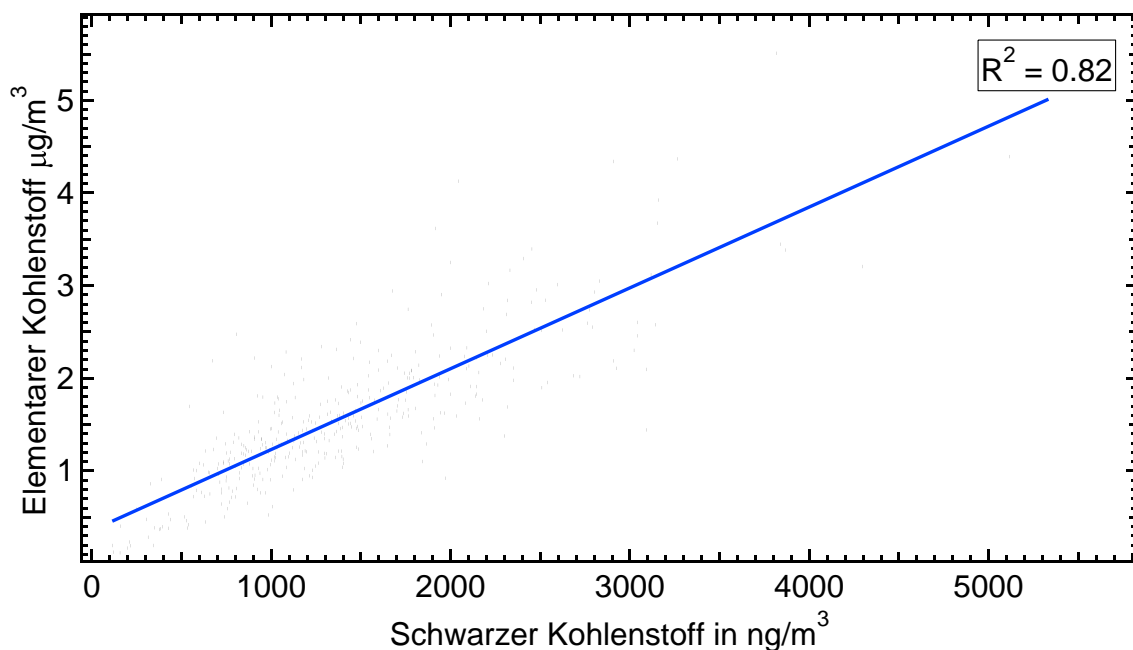


**Abbildung 3.20:** Gemittelter Konzentrationstageszyklus von Ozon.

Der gemittelte Tageszyklus von Ozon zeigt ein deutliches Maximum gegen 15 Uhr, kurz nachdem die Sonneneinstrahlung ihr Maximum erreicht hat und die NO<sub>2</sub>-Konzentration in den Morgenstunden sehr hoch war.

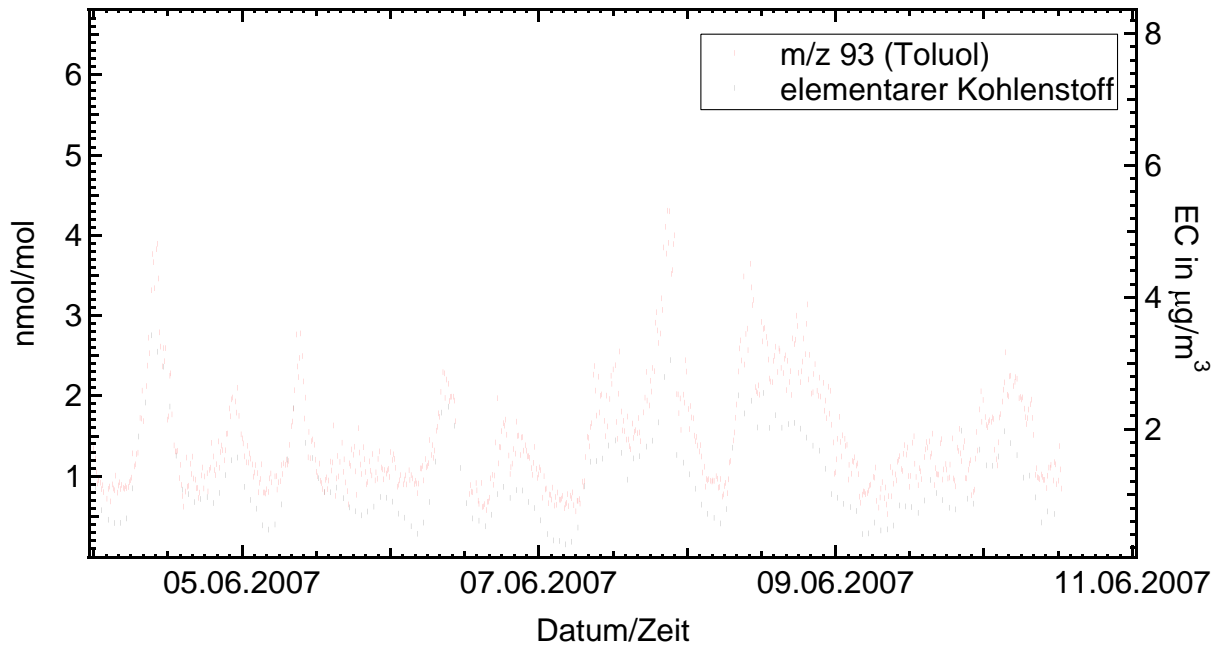
### 3.3.5 Aerosol in Paris

Mit den in dieser Kampagne verwendeten Geräten sind Informationen über Black-Carbon und Elemental Carbon, SOA, POA und ionische Bestandteile des Aerosols verfügbar. Black Carbon und Elemental Carbon unterscheiden sich prinzipiell nur in ihrer Messmethode (Black Carbon wird optisch bestimmt und Elemental Carbon über Verbrennung) und haben ansonsten einen annähernd gleichen Verlauf (siehe Korrelationsgraph Abbildung 3.21).



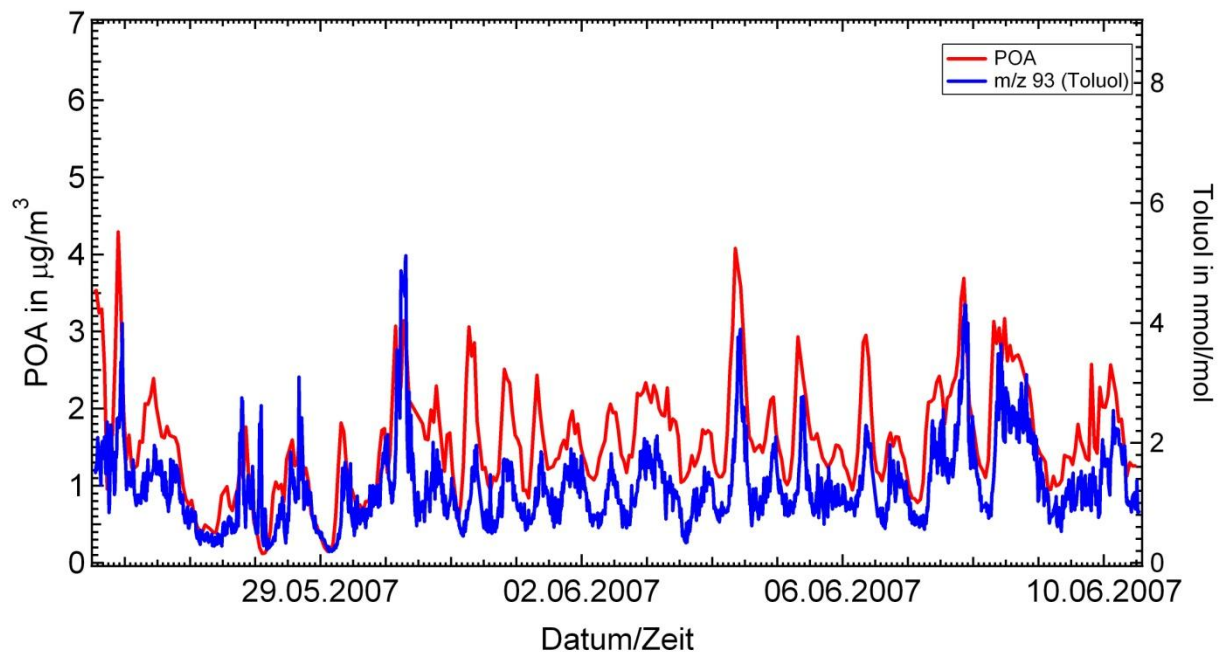
**Abbildung 3.21:** Korrelationsgraph von EC und BC.

Vergleicht man den Konzentrationsverlauf von elementarem Kohlenstoff mit Toluol (Abbildung 3.22) ist gut zu erkennen, dass beide Komponenten denselben Trend folgen und somit der gleichen Quelle (dem Straßenverkehr) zugeordnet werden können.



**Abbildung 3.22:** Vergleich des Konzentrationsverlaufs von Toluol und elementarem Kohlenstoff.

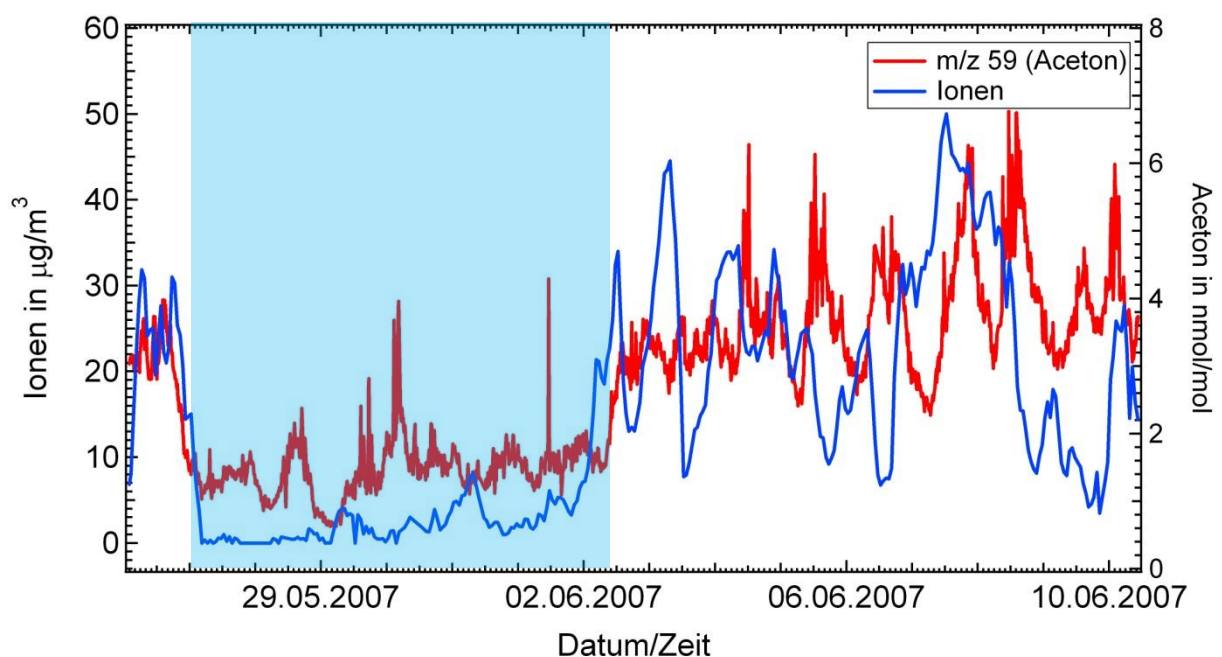
Bei dem detektierten primären organischen Aerosol (POA) ist beim Vergleich mit Toluol (Abbildung 3.23) ebenfalls gut der gleiche Trend in den Konzentrationen zu erkennen.



**Abbildung 3.23:** Vergleich des Konzentrationsverlaufs von primärem organischem Aerosol mit Toluol.

Der größte Teil der VOCs, die in Paris emittiert werden, gehören zum Straßenverkehr, ebenso wie der elementare Kohlenstoff. Deshalb ist es nicht verwunderlich, dass primäres organisches Aerosol ebenfalls von dieser Quelle dominiert wird.

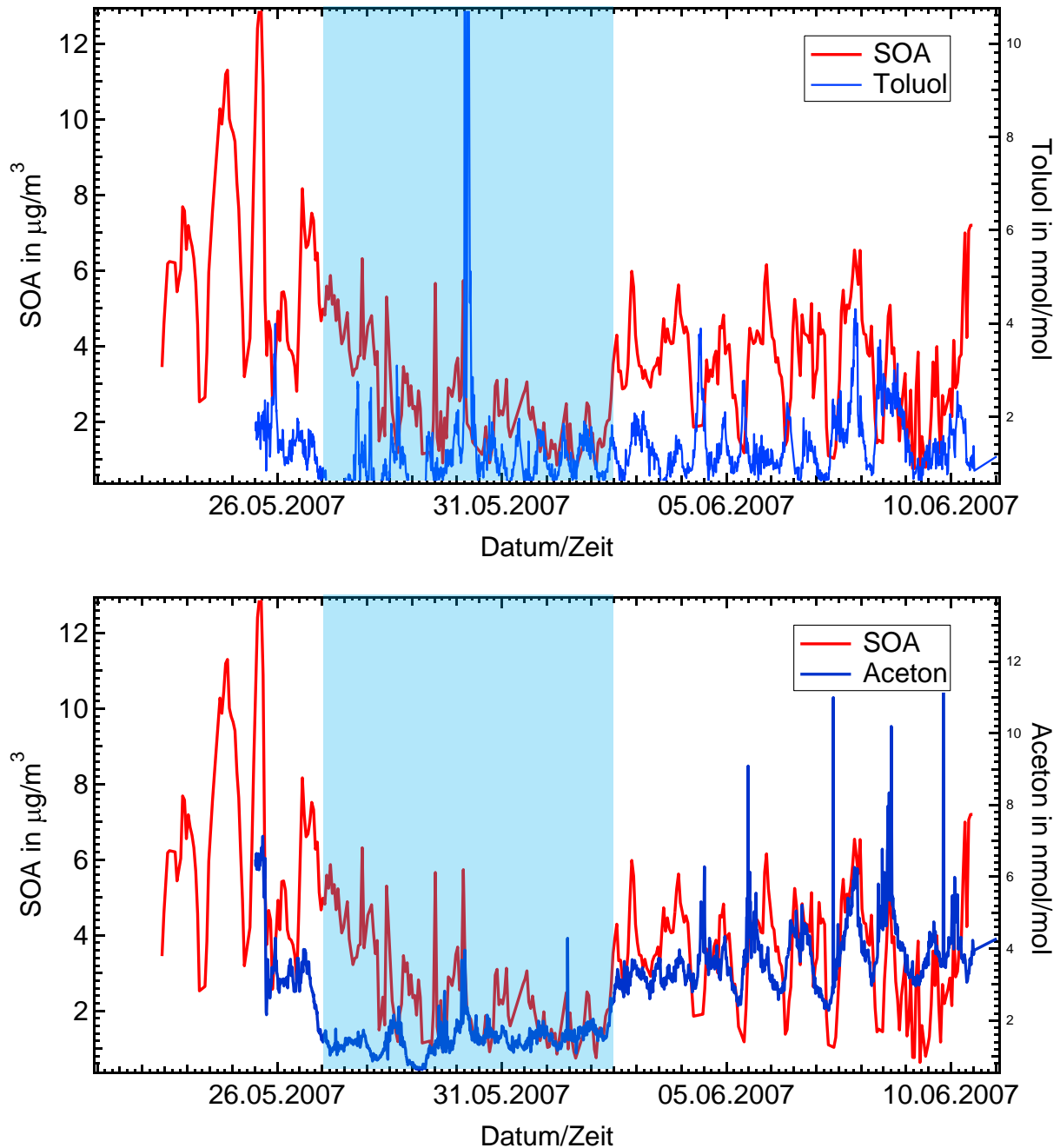
Bei der gemessenen Ionenkonzentration während der Kampagne kann der Wechsel der Luftmassen ebenfalls klar beobachtet werden (Abbildung 3.24). Die Ionenkonzentration sinkt wie die Konzentration der oxidierten Kohlenwasserstoffe bei ozeanischen Luftmassen stark ab und hat die höchste Konzentration während kontinental beeinflusster Luftmassen. Allerdings folgt die Ionenkonzentration keinem klaren Trend im Tageszyklus, was vermutlich damit zusammenhängt, dass hier die Summe aller Ionen gemessen wird und dadurch die Einflüsse einzelner Ionenspezies überlagert werden.



**Abbildung 3.24:** Vergleich des Konzentrationsverlaufs der Ionenkonzentration mit Aceton.



Die Konzentration des gemessenen sekundären organischen Aerosols (Abbildung 3.25) folgt ebenfalls dem Trend der wechselnden Luftmassen, wenn auch nicht so eindeutig wie z.B. die Ionenkonzentration.



**Abbildung 3.25:** Vergleich des Konzentrationsverlaufs von SOA mit Aceton und mit Toluol.

Allerdings lässt sich SOA nicht in einen der bisher gefundenen Trends von VOCs einordnen. Der Grund hierfür liegt darin, dass das SOA zum einen aus Komponenten, die über längere Strecken nach Paris transportiert werden besteht, und zum anderen aus Komponenten, die durch die Oxidation lokaler VOCs

(anthropogen und biologisch) gebildet werden. Dadurch überlagern sich alle Trends dieser einzelnen Quellen und SOA kann, da es nicht nur aus einer dominierenden Quelle gebildet wird, nicht eindeutig einer einzelnen Quelle zugeordnet werden. Um genauere Informationen über SOA sammeln zu können wären als andere und spezifischere Messinstrumente von Nöten.

### 3.4 PMF Model

Die Bearbeitung der Daten mit Hilfe des PMF-Models (Positiv Matrix Faktorisaton) wurde von Cecile Gaimoz im Rahmen ihrer Doktorarbeit durchgeführt. Die ausführlichen Ergebnisse können in (Gaimoz et al. Atmos. Env. (eingereicht und unter Review)) nachgelesen werden. Hier sollen nur die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeit kurz aufgezeigt werden um die oben präsentierte Interpretation der Messwerte zu unterstützen.

Mit Hilfe des PMF-Models war es möglich die in Paris aufgenommenen Daten auf Korrelationen zu untersuchen. Gut korrelierende Substanzen wurden dabei in verschiedene Quellen (Pakete) zusammengefasst.

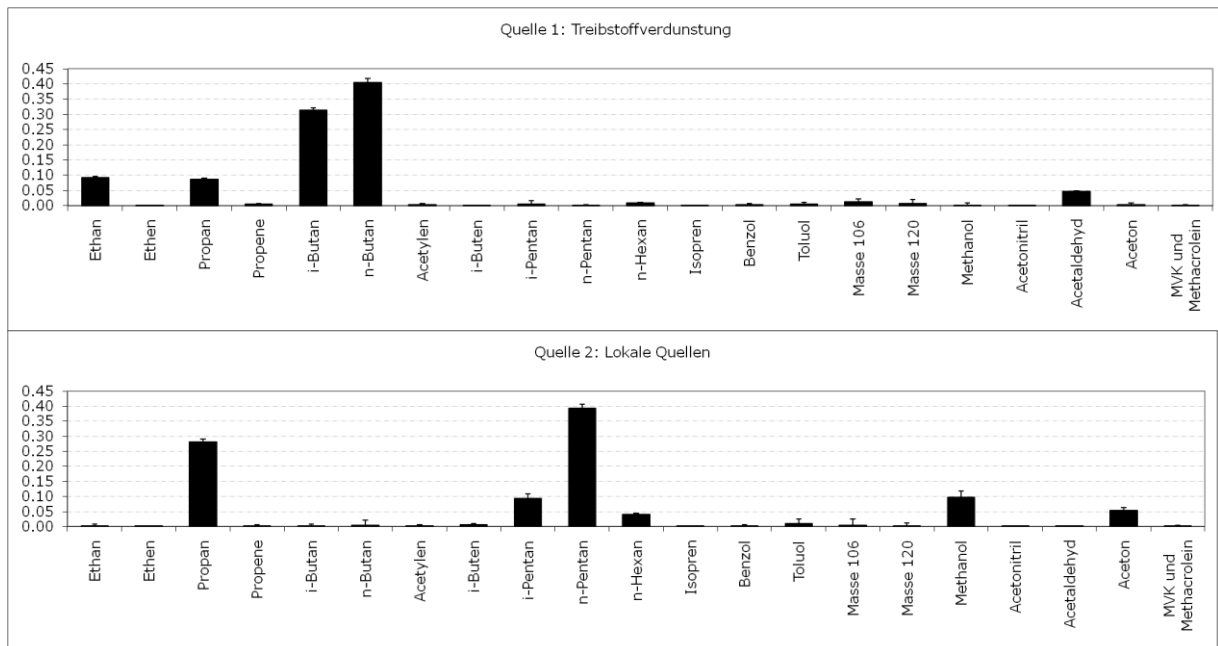
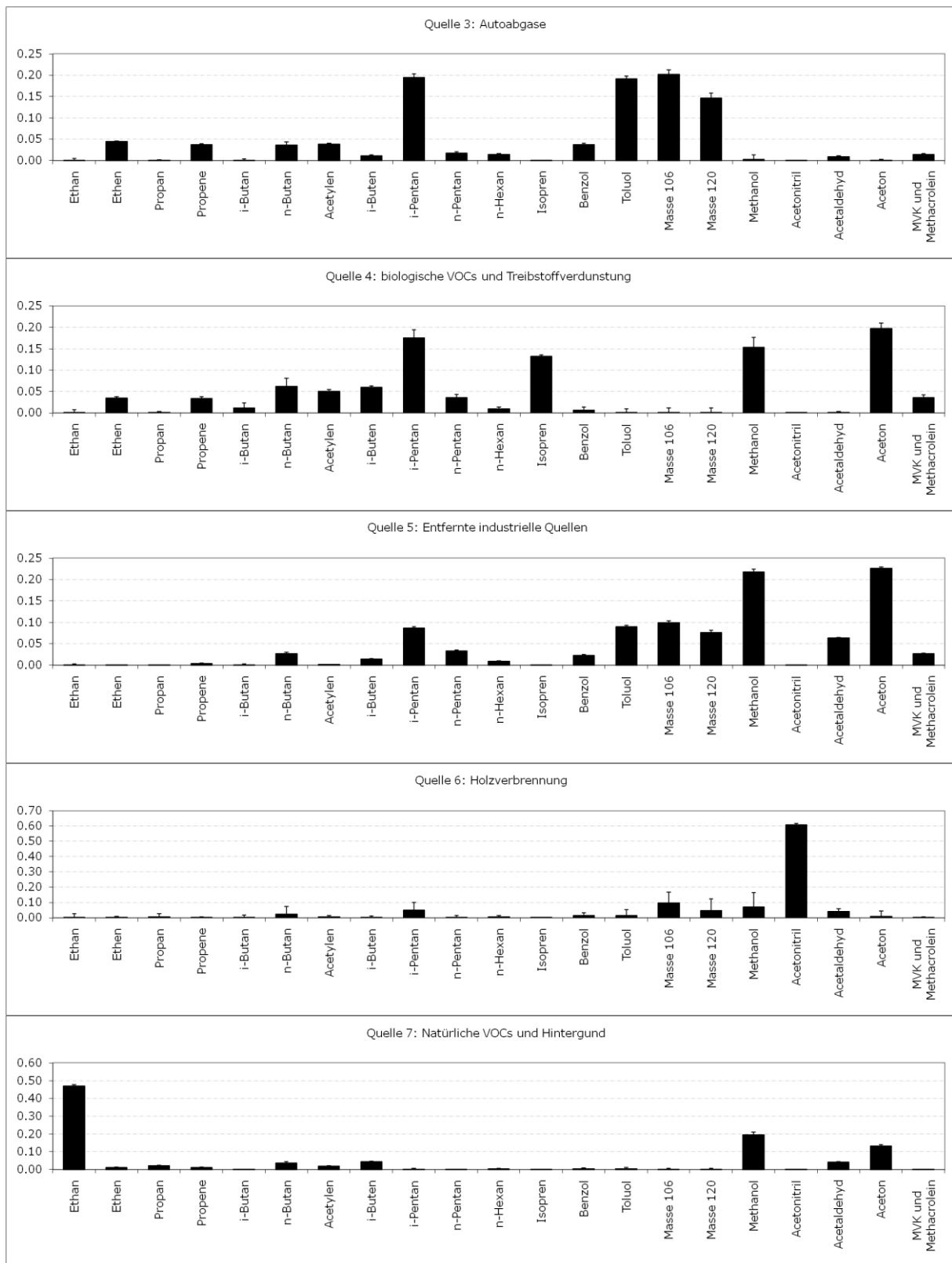


Abbildung 3.26: Anteil einzelner VOCs in Quellen aus der PMF-Modelberechnung.



**Abbildung 3.27:** Anteil einzelner VOCs in Quellen aus der PMF-Modellberechnung.

In Abbildung 3.26 und 3.27 sind die sieben verschiedenen Quellen, die durch das PMF-Modell berechnet wurden, mit dem Anteil seiner darin enthaltenen VOCs dargestellt.

### **Quelle 1:** Treibstoffverdunstung

Wie in Abbildung 3.26 zu sehen ist besteht die Quelle 1 hauptsächlich aus n-Butan, i-Butan, Propan und Ethan. Bei den Berechnungen der verschiedenen Quellen wurde 63,4% von n-Butan und 90,4% von i-Butan dieser Quelle 1 zugeordnet. Durch den hohen Anteil an Alkanen in dieser Quelle wurde sie der Verdunstung von Treibstoff zugeordnet.

### **Quelle 2:** Lokale Quellen

Die zweite Quelle in Abbildung 3.26 besteht hauptsächlich aus Propan und n-Pentan. Propan wird generell mit natürlichen entweichenden Gasen oder Lecks in Gasleitungen assoziiert, während n-Pentan zur Treibstoffverdunstung gezählt wird. In Abbildung 3.28 ist zu sehen, dass der Anteil dieser Quelle stark zunimmt unter dem Einfluss ozeanische Luftmassen in Paris. Deshalb wird diese Quelle als Lokale Quelle bezeichnet.

### **Quelle 3:** Autoabgase

In Quelle 3 sind Benzol, Toluol, Masse 106 (Xylen und Ethylbenzol), Masse 120 (n/i-Propylbenzol, m/p/o-Ethyltoluol und Trimethylbenzole) und in geringeren Mengen Ethen, Propen und Acetylen enthalten. All diese Substanzen sind typische Verbrennungsprodukte. Diese Substanzen zeigen, wie schon oben besprochen, ein Maximum in der Konzentration gegen 7 Uhr und ein weiteres Maximum gegen 18 Uhr und können deshalb zur Straßenverkehr zugeordnet werden (Badol, Locoge et al. 2008), (Badol, Locoge et al. 2008). Desweiteren ist zu sehen, dass der Effekt der zwei Maxima am Wochenende nicht so stark ausgeprägt ist wie unter der Woche (Lanz, Hueglin et al. 2008).

### **Quelle 4:** Biologische VOCs und Treibstoffverdunstung

Diese Quelle beinhaltet den größten Teil des detektieren Isoprens während der Kampagne. Da Isopren ein Marker ist, der normalerweise für biologische Quellen eingesetzt wird, kann diese Quelle den biologischen Emissionen zugeordnet werden. Ebenfalls in dieser Quelle enthalten sind Methanol und Aceton, die ebenfalls biologische Quellen haben (Jacob, Field et al. 2002), (Jacob, Field et al. 2005).

Dennoch ist in dieser Quelle auch i-Pentan in großer Menge vorhanden, was eine der Hauptkomponenten von Quellen ist, die mit der Verdunstung von Treibstoff verbunden sind.

Da biologische Emissionen mit der Temperatur und dem Sonnenlicht korrelieren und gerade der Faktor der Temperatur eines der wichtigsten Einflüsse für Verdunstung ist, ist es schwer diese zwei Quellen mit dem PMF-Model voneinander zu trennen. Deshalb wurde diese Quelle als Biologische VOCs und Treibstoffverdunstung klassifiziert.

#### **Quelle 5: Entfernte Industrielle Quellen**

Die dominierenden Substanzen in dieser Quelle sind Methanol und Aceton. Desweiteren sind große Mengen von Toluol, Masse 106 (Xylen und Ethylbenzol) und Masse 120 (n/i-Propylbenzol, m/p/o-Ethyltoluol und Trimethylbenzole) vorhanden. Die Summe dieser Komponenten korreliert sehr gut mit der Summe aller VOC Messungen und folgt sehr gut der Abnahme der Konzentration bei ozeanischen Luftmassen und dem Anstieg bei kontinentalen Luftmassen.

Die großen Mengen an Methanol und Aceton können allerdings selbst recht unterschiedliche Quellen haben. Die Hauptquelle sollte biologischen Ursprungs sein, allerdings liefern Biomassenverbrennung, Verrottungsvorgänge und anthropogene Quellen ebenfalls gewisse Mengen an Aceton (Jacob, Field et al. 2002), (Jacob, Field et al. 2005) (Filella and Penuelas 2006). Desweiteren wurde in anderen Studien schon herausgefunden, dass Methanol und Aceton im Sommer einen hohen Einfluss auf die regionalen und großflächigen Hintergrundmessungen haben (Legreid, Reimann et al. 2007). Dies ist auf die Produktion dieser Substanzen durch die Oxidation anderer VOCs zurückzuführen (Atkinson 2000).

Deshalb wurde diese Quelle als „entfernte Industrielle Quelle“ beschrieben.

#### **Quelle 6: Holzverbrennung**

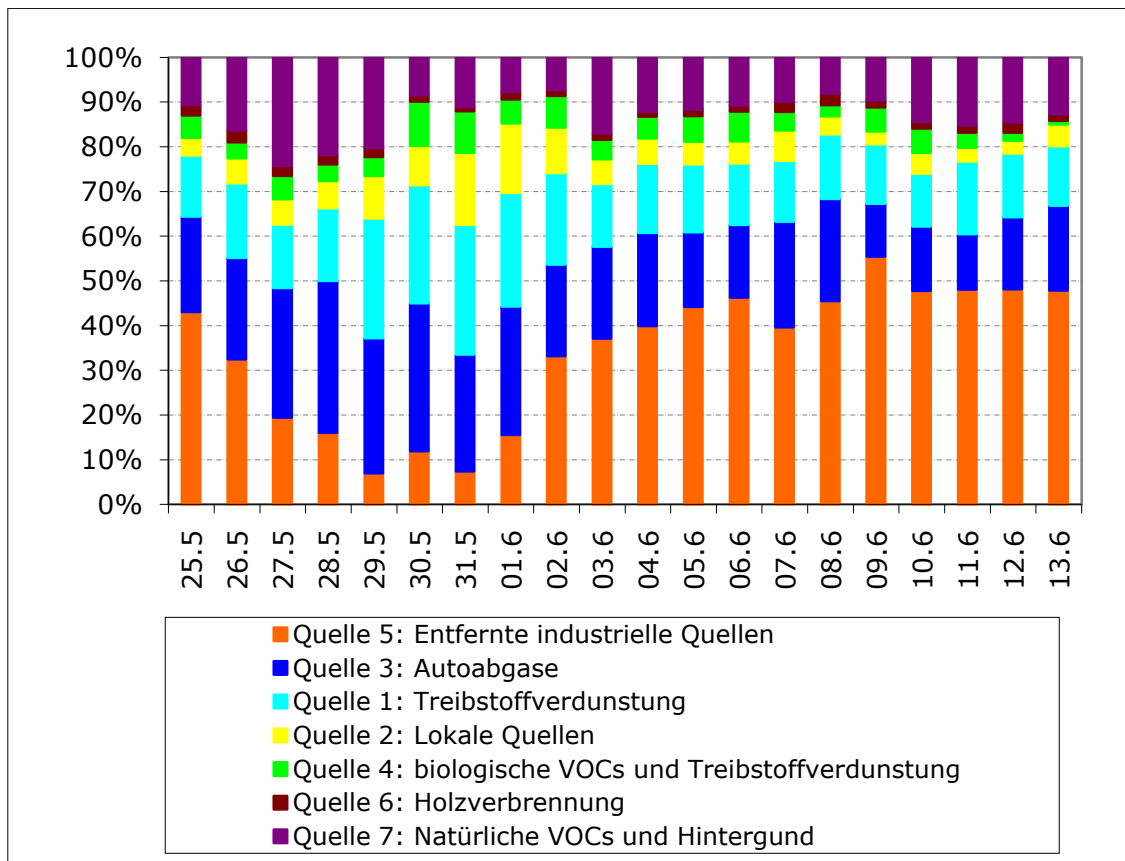
In Quelle 6 sind 98% des Gemessenen Acetonitrils enthalten. Acetonitril wird in der Literatur als typischer Marker für Holzverbrennung verwendet, weshalb diese Quelle der Holzverbrennung zugeordnet wurde. Vergleicht man mit Abbildung 3.28 erkennt man, dass diese Quelle nur etwa 2% der gemessenen VOCs einnimmt.

### Quelle 7: Natürliche VOCs und Hintergrund

In dieser Quelle sind hauptsächlich die drei Komponenten Ethan, Methanol und Aceton enthalten.

Ethan, Methanol und Aceton sind bekannte Komponenten die wegen ihrer geringen Reaktivität eine längere Lebenszeit in der Atmosphäre besitzen. Deshalb akkumulieren diese Komponenten in der Atmosphäre und können als „kurzzeitig gealterte Komponenten“ klassifiziert werden.

Ethan wird zusätzlich häufig mit natürlichen VOCs assoziiert, weshalb diese Quelle als „Natürliche VOCs und Hintergrund“ benannt wurde.



**Abbildung 3.28:** Anteil der einzelnen Quellen aus der PMF-Modelberechnung zur Gesamtmasse der VOCs.

Mithilfe der in Paris gesammelten Daten konnten verschiedenen VOCs, sieben Quellen zugeordnet werden. Es konnte die Frage geklärt werden, was die Hauptquelle für Benzol und Toluol in Paris ist. Desweiteren wurden Messungen der

verschiedenen Aerosolarten, POA, SOA, schwarzer Kohlenstoff und ionische Bestandteile, durchgeführt. POA und schwarzer Kohlenstoff wurden dabei der größten lokalen Quelle (dem Autoverkehr) zugeordnet, während die Konzentration der ionischen Bestandteile sich hauptsächlich mit den Luftmassen veränderte.

SOA hingegen zeigte einen eigenen Verlauf, der vermutlich aus der Überlagerung verschiedener Effekte wie Transport und lokale Oxidation resultiert. Um die SOA Konzentrationen bei zukünftigen Kampagnen besser verstehen zu können wurde deshalb das PTR-MS modifiziert (Kapitel 4).

## **4 Messungen von organischem Aerosol und VOCs mit PTR-MS als Detektor**

### **4.1 Einleitung**

Ein Problem in der Analytik ist es Messungen verschiedener Messinstrumente miteinander zu vergleichen. Jedes Messinstrument hat gewisse Vorteile in einem bestimmten Bereich (z.B. Geschwindigkeit) und Nachteile in einem anderen Bereich (Spezifität).

Um Aerosolinformationen mit VOC-Informationen in der Gasphase besser vergleichen zu können, wurde ein neuer Einlass für das PTR-MS entwickelt, der es ermöglicht neben normalen Gasphasenmessungen organisches Aerosol zu sammeln und über Thermodesorption zu detektieren. Die erste Entwicklung des neuen Einlasses wurde von Rupert Holzinger (Institute for Marine and Atmospheric research Utrecht) durchgeführt.

Nachdem der Prototyp gebaut war, wurden erste Versuche zur Aerosolmessung am Max Planck Institut für Chemie in Mainz (Otto Hahn Institut) durchgeführt. Hierzu wurde in dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Kugelreaktor Reaktionen von  $\alpha$ -Pinen mit Ozon durchgeführt. Dabei konnten erfolgreich sowohl SOA-Bestandteile detektiert werden, als auch in der Gasphase Messungen durchgeführt werden.

Nach diesen erfolgreichen Tests wurde das modifizierte PTR-MS in einer Feldstudie bei der EUCAARI\_IOP Kampagne in Cabauw (Niederlande) eingesetzt. In dieser Kampagne konnten erste Feldmessungen mit diesem Instrument durchgeführt werden, wobei festgestellt wurde, dass die SOA-Konzentrationen relativ gering waren und so die Zeitauflösung der Aerosolmessungen ganze 4 Stunden betrug.

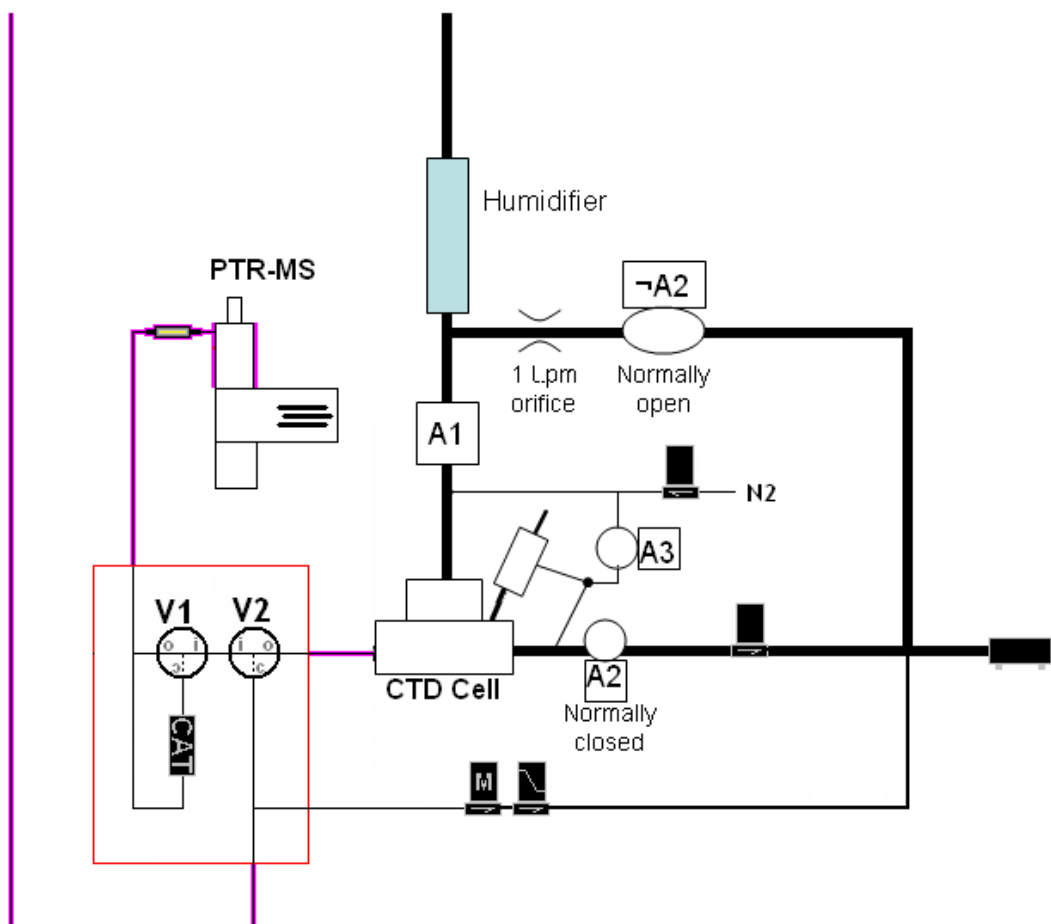
Nach den ersten Feldmessungen wurden weitere Kugelreaktor Messungen durchgeführt. Hierzu wurden verschiedene ungesättigte VOCs mit Ozon versetzt und das entstehende SOA und die Gasphase analysiert.

Schließlich wurde wegen massiv auftretender technischer Probleme der Aufbau und die Elektronik überarbeitet, um das ganze Einlasssystem benutzerfreundlicher und weniger störungsanfällig zu gestalten.



## 4.2 Aufbau und Entwicklung des Aerosoleinlasses für PTR-TD-MS (Proton-Transfer-Reaction Thermo-Desorption Mass Spectrometer)

Da die Ionisationstechnik des PTR-MS wenig Fragmentation der Ionen verursacht, wollen wir uns diese Technik zunutze machen um SOA Komponenten zu identifizieren. Hierzu wurde ein spezieller Einlass entwickelt, der das Sammeln und Messen von Aerosol neben einer Messung von VOCs in der Gasphase ermöglicht, und auf das PTR-MS montiert. Ein schematisches Bild des Einlasses ist in Abbildung 4.1 gegeben.



**Abbildung 4.1:** Schema des Aerosol Einlasses.

Nach der Modifikation existieren zwei Einlässe. Der Einlass für die Gasphasenmessungen und der Einlass für Aerosolmessungen.

Da es bei diesen Messungen von Interesse ist „halbfüchtige“ Substanzen, die sowohl im Aerosol als auch in der Gasphase vorkommen, zu detektieren, wurde der

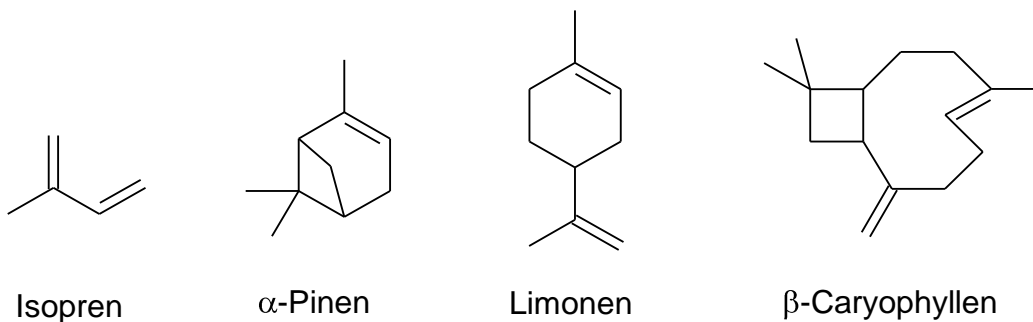
Gaseinlass um GC-Effekte zu vermeiden so modifiziert, dass er auf eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und 300°C geheizt werden kann. Dadurch ist es möglich eine Temperatur zu wählen, die einen zügigen Transport dieser Komponenten zur Driftröhre gewährleistet. Hierzu wurde ein 1/16“ Silcosteel mit Heizdraht und Isolationsmaterial umwickelt. Für die Temperaturkontrolle wurde ein Cu-Ni Thermokoppel und eine Kontrolleinheit verwendet. Die Ventile wurden mithilfe einer Heizkartusche in einer isolierten Box und eines Cu-Ni Thermokoppel auf die gewählte Temperatur gebracht. Über das Ventil V2 wird gesteuert, ob Luft aus dem Aerosoleinlass oder dem Gaseinlass zum PTR-MS geleitet wird. Mit Ventil V1 wird die Luft wahlweise über einen katalytischen Konverter (zur Hintergrundbestimmung) oder direkt zur Detektion weitergeleitet.

Der Aerosol Einlass wurde nach einem Paper von Susanne Hering (Hering and Stolzenburg 2005) neu entwickelt. Das zentrale Bauteil des Aerosol Einlasses ist die Collection-Thermo-Desorption (CTD) Zelle (Aerosol Dynamics, Berkeley, CA, USA), welche den gleichen Aufbau wie die CTD-Zelle, die im Thermal Desorption Aerosol Gaschromatographen von (Williams, Goldstein et al. 2006) besitzt. Die CTD-Zelle kann Partikel im Größenbereich von 0,07 – 2,0 µm über Impaktion sammeln und anschließend graduell geheizt werden, um die Partikel in das Detektionssystem (PTR-MS) zu überführen. Um die Sammelleistung zu erhöhen wird die Luft mit dem Aerosol durch einen Nafion-Luftbefeuchter (ca. 70% RH) zur CTD Zelle geleitet. Desweiteren gibt es die Möglichkeit über eine Spritze Standardlösungen direkt auf die Impaktorfläche zu bringen und so Kalibrationsstandards zu vermessen.

Nachdem genügend Aerosolmaterial auf dem Impactor gesammelt wurde, werden die Ventile A1 und A2 geschlossen, ein Stickstofffluss aktiviert und Ventil A3 geöffnet (siehe Abbildung 4.1). Zur gleichen Zeit startet ein Temperaturprogramm am Impactor, welches die Temperatur gleichmäßig um 25°C pro Minute anhebt, bis eine Temperatur von 350°C erreicht ist (natürlich sind auch andere Temperaturrampen programmierbar). Die desorbierten organischen Aerosolbestandteile werden über die geheizten Röhren bis zur ebenfalls geheizten Driftröhre (normal 200°C) weitergeleitet und dort in der bekannten Weise ionisiert und detektiert (Kapitel 1.6.2).

### 4.3 Smog Chamber Experimente

Bei den Experimenten, die in der Smog Chamber durchgeführt wurden, konnte der experimentelle Einlass unter kontrollierten Bedingungen getestet werden. In der Smog Chamber wurde ein relativ einfaches System geschaffen, in dem eine ungesättigte, atmosphärisch relevante Verbindung in befeuchteter synthetischer Luft mit Ozon zur Reaktion gebracht wurde. Die verwendeten Verbindungen die in Abbildung 4.2 gezeigt werden, waren Isopren,  $\alpha$ -Pinen, Limonen und  $\beta$ -Caryophyllen.



**Abbildung 4.2:** Strukturformeln der verwendeten Verbindungen.

Ziel der Experimente war, neben den technischen Tests des Einlasses, das gebildete Aerosol zu untersuchen und die gemessenen Massen den in der Literatur bereits bestimmten Oxidationsprodukten zuzuordnen und mögliche unbekannte Massen zu bestimmen.

#### 4.3.1 Aufbau

Der experimentelle Aufbau und die Funktionsweise der Smog Chamber wurden schon in Kapitel 2.2 beschrieben.

Die Messungen mit dem PTR-TD-MS sind in drei Messphasen unterteilt. Die Phase in der Aerosol gesammelt wird und die Gasphase gemessen wird, die Phase in der das Aerosol desorbiert und gemessen wird, und schließlich die Phase in der die Impaktorzelle gekühlt wird und Gasphase gemessen wird. Für die hier durchgeführten Experimente wurde folgende Reihenfolge der Messphasen als Schleife gewählt:

1. Impaktor kühlen und Gasphase messen \*
2. Gasphase messen und Aerosol Sammeln
3. Aerosol messen

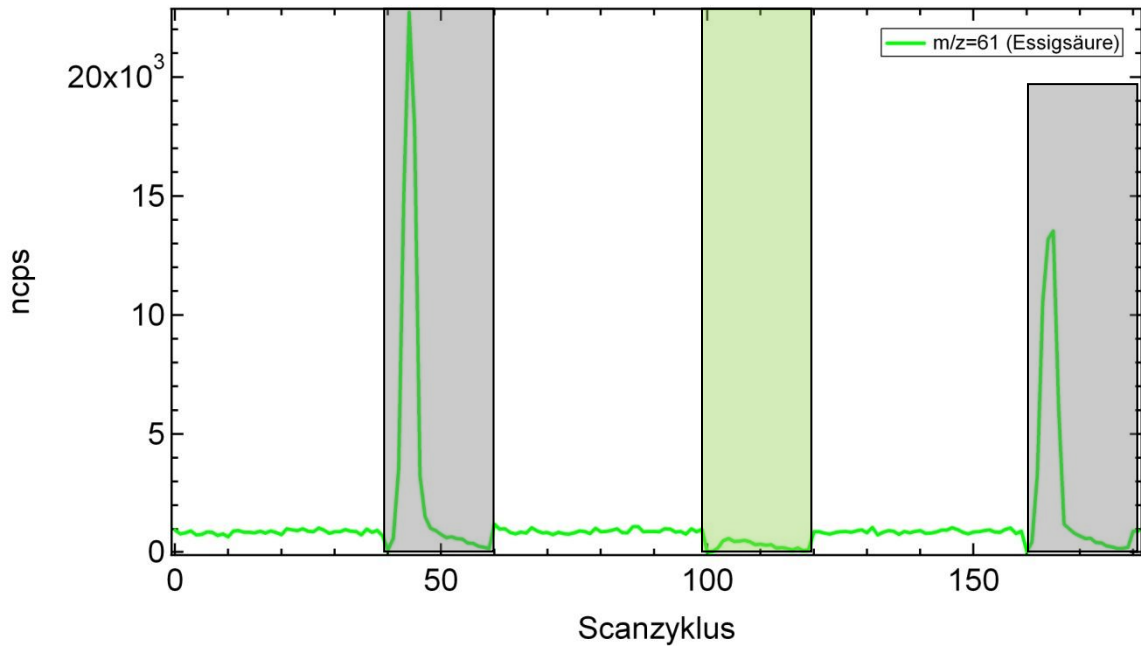
\* (Um sicher zu gehen, dass immer auf einer Impaktorplatte mit Raumtemperatur Aerosol gesammelt wird wurde mit Impaktor kühlen begonnen.)

In jeder Messphase wurden Massenscans über einen Bereich von 200 Dalton oder 400 Dalton beginnend bei 20 Dalton durchführt. Hierfür wurde für jede Masse 0,2 Sekunde bzw. 0,1 Sekunden gemessen und gemittelt. Daraus ergibt sich die Dauer für einen vollständigen Scan von 40 Sekunden. Diese Scans wurden pro Messphase 20 mal durchgeführt. Mit der benötigten Speicherzeit und dem Schalten der Ventile resultiert das in einer Dauer von 15 Minuten pro Phase, bzw. 45 Minuten pro vollständigen Messzyklus.

Da der Aerosoleinlass einen Sammelfluss von 1 L/min benötigt sank der Druck in der Smog Chamber permanent. Um dem entgegenzuwirken wurde in regelmäßigen Abständen synthetische Luft nachgefüllt.

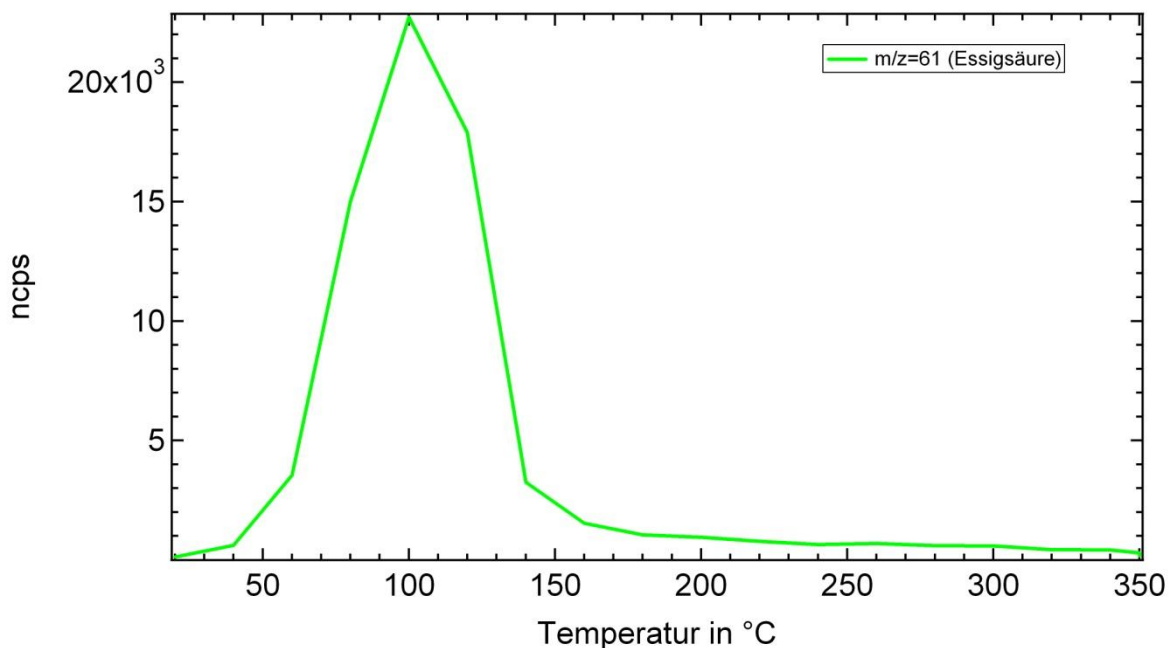
Der Temperaturgradient für die Desorption war so gewählt, dass der Impaktor gleichmäßig mit 25°C/min auf 350°C geheizt wurde und dann für zwei Minuten auf dieser Temperatur gehalten wurde. Alle anderen geheizten Komponenten des PTR-TD-MS wurden auf einer Temperatur von 200°C gehalten.

Verfolgt man einzelne Masse/Ladungsverhältnisse ( $m/z$ ) ergibt sich ein Graph wie in Abbildung 4.3.



**Abbildung 4.3:** Beispiel eines Messzyklus mit dem PTR-TD-MS.

Für 40 Messzyklen wird die Gasphase gemessen, gefolgt von der Aerosolmessung (graue Schattierung in Abbildung 4.3), die einem Temperaturprofil unterliegt (Abbildung 4.4). Um den Hintergrund der Aerosolmessungen zu bestimmen konnte der Aerosol Sammelfluss über einen Filter geleitet werden (Balston, Model 9922-05), der alles Aerosol aus dem Luftstrom entfernte (grüne Schattierung, Messzyclus 100-120 in Abbildung 4.3).



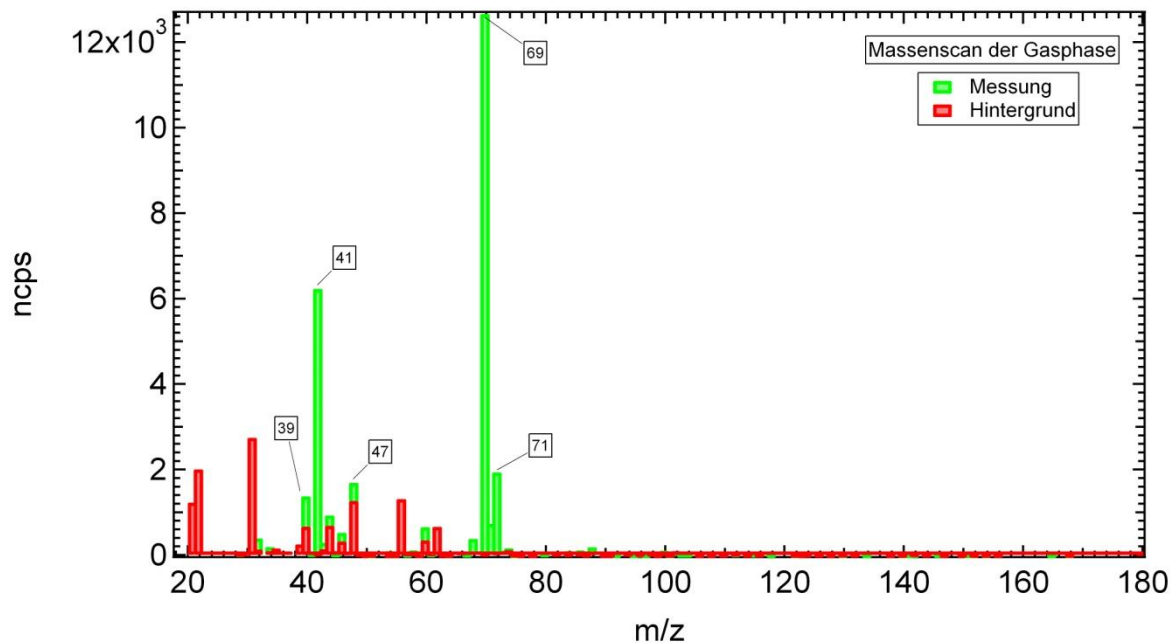
**Abbildung 4.4:** Beispiel eines Thermogramms gemessen mit dem PTR-TD-MS.

## 4.3.2 Ergebnisse

### Isopren Experimente

Bei der Ozonolyse von Isopren wurden 20560 nmol/mol Isopren mit 343 nmol/mol Ozon zur Reaktion gebracht. Die Luftfeuchtigkeit war auf einen Taupunkt von 10°C eingestellt und die Raumtemperatur betrug 21°C was einer relativen Luftfeuchtigkeit von 49% entspricht. Im Laufe dieser Reaktion entstanden etwa 7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  an Aerosol, das mithilfe eines SMPS-Systems detektiert wurde. Das Aerosol wurde mit einem Sammelfluss von 900 ml/min für 15 Minuten gesammelt. Daraus ergibt sich eine gesammelte und gemessene Aerosolmenge von 0,095  $\mu\text{g}$ .

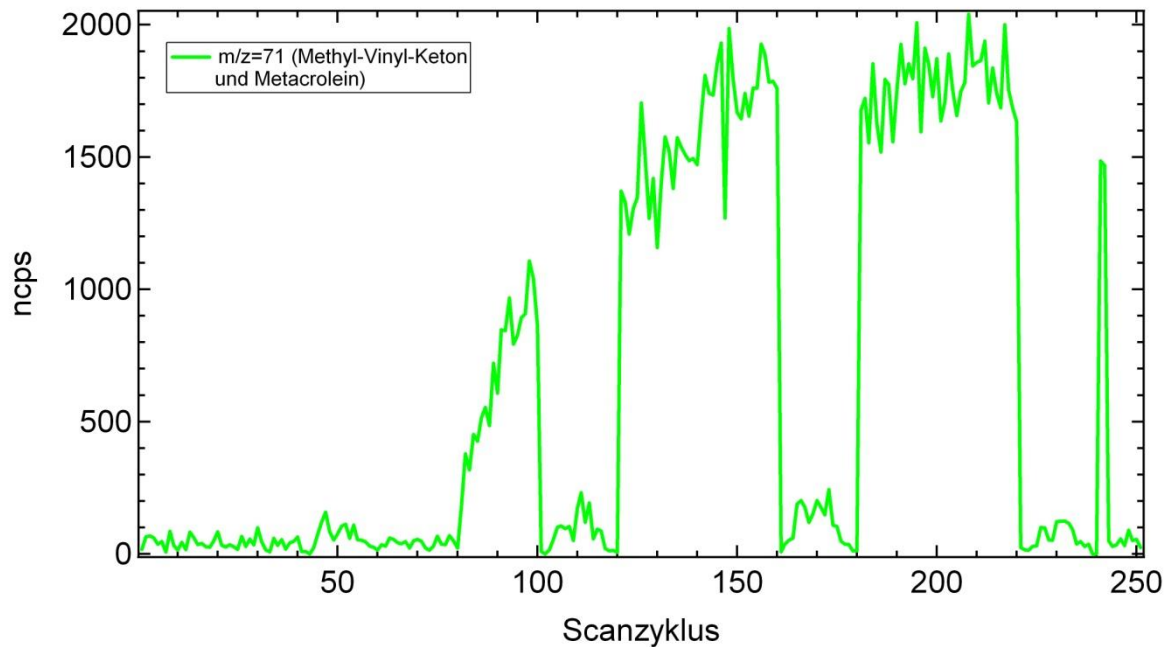
Nach der Reaktion konnten vier Massen ( $m/z=71$ ,  $m/z=69$  und  $m/z=41$  und  $m/z=39$ ) in der Gasphase detektiert werden, die im Hintergrund nur sehr viel schwächer vorhanden waren (Abbildung 4.5).



**Abbildung 4.5:** Massenscan der Gasphase (Messphase 1, siehe Kapitel 4.3.1).

Die Masse 71 kann Methyl-Vinyl-Keton und Metacrolein zugeordnet werden, da es sich bei diesen Substanzen um bekannte Produkte erster Generation bei der Ozonolyse von Isopren handelt. Es ist zu sehen, dass die zwei Stoffe nur in der Gasphase zu detektieren sind (Abbildung 4.6). Diese zwei Produkte ergeben über 50% der Ausbeute bei der Ozonolyse von Isopren. (Methyl-Vinyl-Keton 15,9% +/- 1,3% und Metacrolein 38,7% +/- 3,0% (Aschmann and Atkinson 1994))

Die Massen 69, 41 und 39 sind Primärmasse und Fragmente des überschüssigen Isopren, das für die Reaktion verwendet wurde (Schwarz, Filipiak et al. 2009).



**Abbildung 4.6:** Massenspur  $m/z=71$  in der Isopren/Ozon Reaktion (Aerosolmessungen bei Messzyklus 100-120 und 160-180; Aerosol Hintergrund bei Messzyklus 40-60 und 220-240).

Bis Messzyklus 80 wurde der Hintergrund der Smog Chamber gemessen. Zu diesem Zeitpunkt waren Synthetische Luft, Wasser und Ozon in der Smog Chamber vorhanden. Beim 80. Messzyklus wurde dann das Isopren in die Reaktionskammer überführt. Man kann erkennen, dass ab diesem Zeitpunkt die Konzentration von Methyl-Vinyl-Keton und Metacrolein in der Gasphase stetig zunimmt.

In der Aerosolphase konnten nur wenige Massen detektiert werden (Abbildung 4.7 und 4.8). In Abbildung 4.8 ist zu sehen, dass alle Signale in der Aerosolmessung nahe oder gleich der Hintergrundmessung sind. Dies lag an der sehr geringen Aerosolmenge die während der Reaktion gebildet wurde, wodurch nicht genug Material auf dem Impaktor gesammelt wurde um Aerosolmessungen durchzuführen.

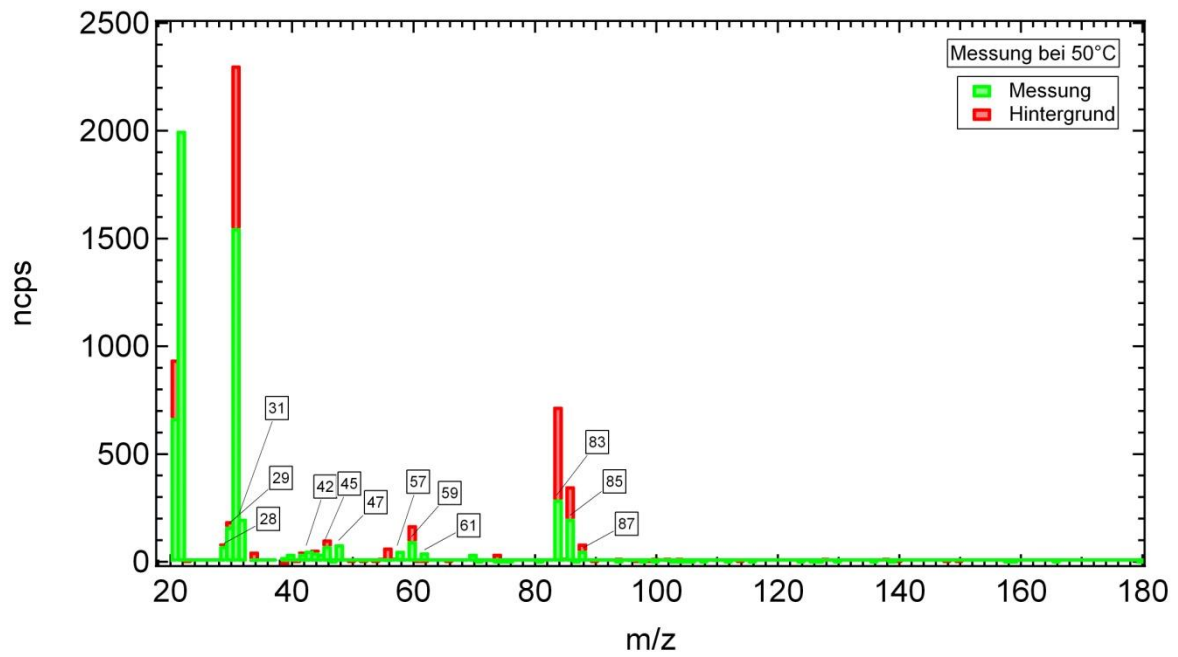


Abbildung 4.7: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.

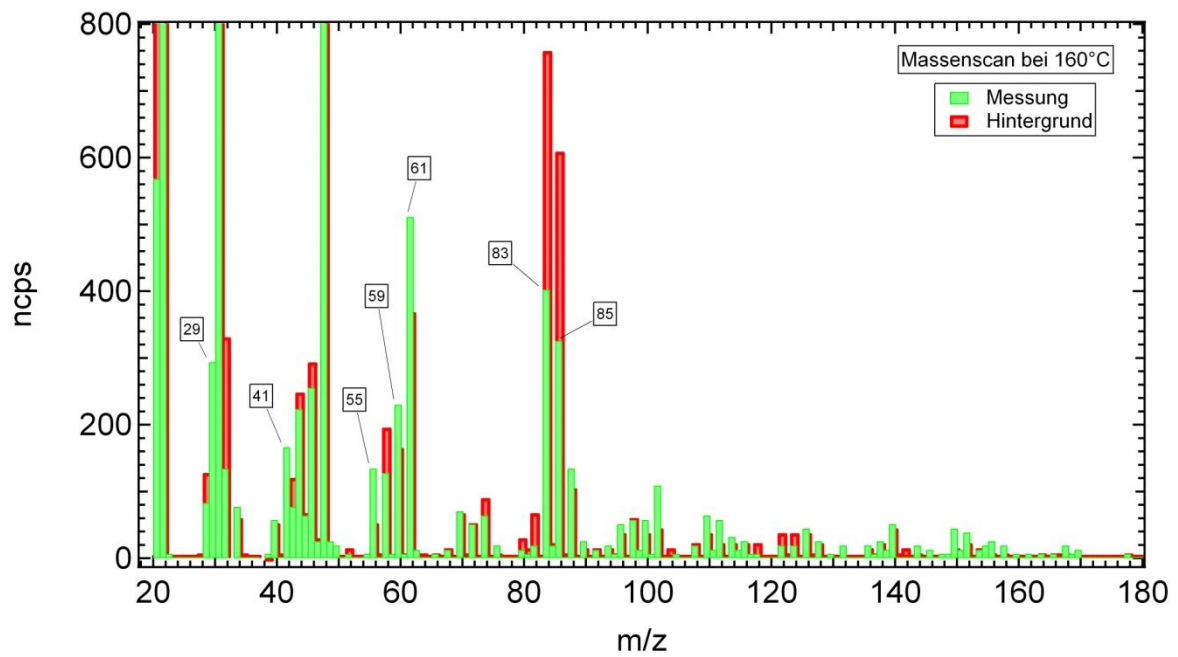


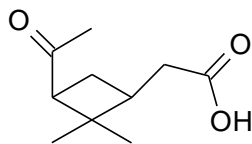
Abbildung 4.8: Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.



### **$\alpha$ -Pinen Experimente**

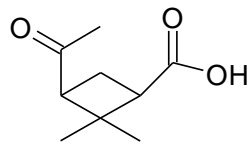
Bei der Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen wurden 2730 nmol/mol  $\alpha$ -Pinen mit 343 nmol/mol Ozon zur Reaktion gebracht. Die Luftfeuchtigkeit war auf einen Taupunkt von 4°C eingestellt und die Raumtemperatur betrug 21°C was einer relativen Luftfeuchtigkeit von 33% entspricht. Im Laufe dieser Reaktion entstanden etwa 270  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  an Aerosol. Das Aerosol wurde mit einem Sammelfluss von 900 ml/min für 15 Minuten gesammelt das mithilfe eines SMPS-Systems detektiert wurde. Daraus ergibt sich eine gesammelte und gemessene Aerosolmenge von 3,6  $\mu\text{g}$ .

Da die Ozonolyse von  $\alpha$ -Pinen schon Gegenstand vieler Untersuchungen war, sind schon viele Produkte identifiziert und veröffentlicht worden ((Warscheid and Hoffmann 2001), (Larsen, Di Bella et al. 2001)). In Abbildung 4.9 sind einige dieser Produkte zusammengefasst.



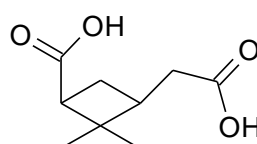
Pinonsäure [1]

Molekulargewicht = 184,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>



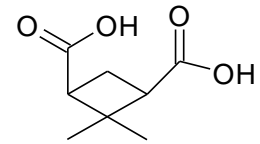
Norpinonsäure [2]

Molekulargewicht = 170,21  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>



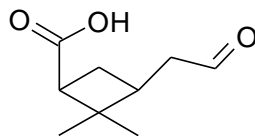
Pinsäure [3]

Molekulargewicht = 186,21  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>



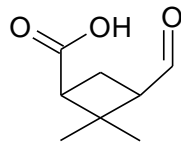
Norpinsäure [4]

Molekulargewicht = 172,18  
Summenformel = C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>



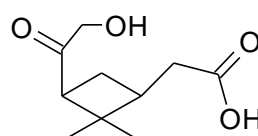
Pinalsäure [5]

Molekulargewicht = 170,21  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>



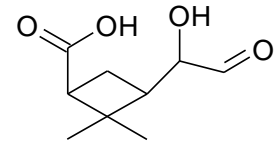
Norpinalsäure [6]

Molekulargewicht = 156,18  
Summenformel = C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>



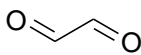
OH-pinonsäure [7]

Molekulargewicht = 200,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>



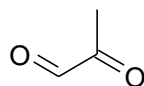
OH-pinalsäure [8]

Molekulargewicht = 186,21  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>



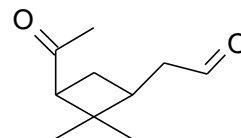
Glyoxal [9]

Molekulargewicht = 58,04  
Summenformel = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



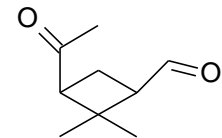
Methylglyoxal [10]

Molekulargewicht = 72,06  
Summenformel = C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>



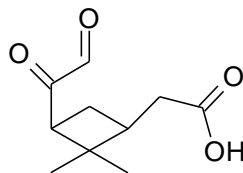
Pinonaldehyd [11]

Molekulargewicht = 168,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>



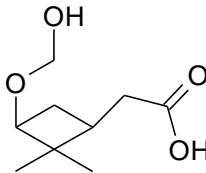
Norpinonaldehyd [12]

Molekulargewicht = 154,21  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>



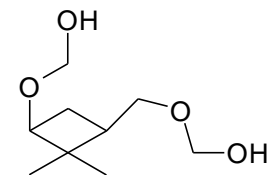
10-oxo-pinonsäure [13]

Molekulargewicht = 198,22  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>



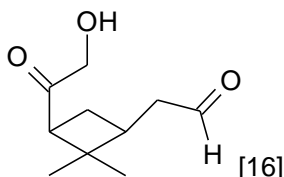
9-hydroxyether-pinsäure [14]

Molekulargewicht = 188,23  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>



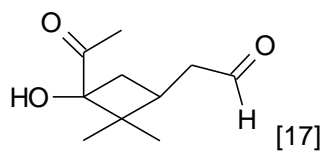
1,9-dihydroxy-pinonsäuredimethylether [15]

Molekulargewicht = 190,24  
Summenformel = C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>



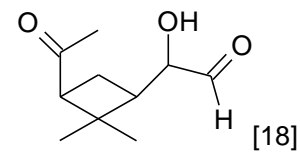
7-Hydroxy-pinonaldehyd [16]

Molekulargewicht = 184,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>



5-Hydroxy-pinonaldehyd [17]

Molekulargewicht = 184,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>

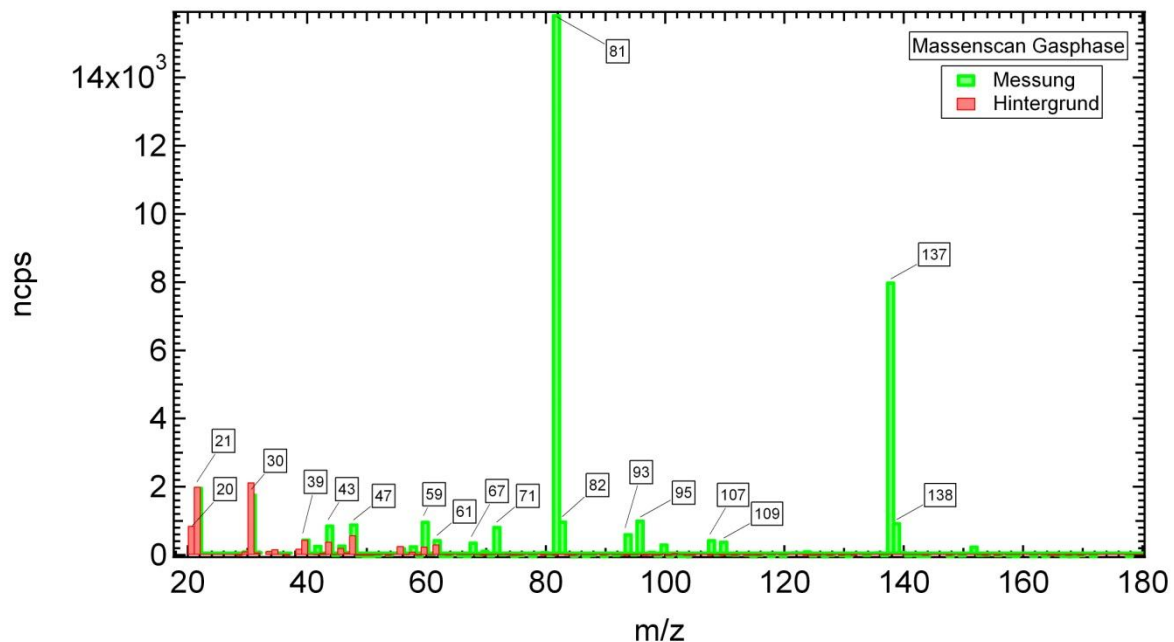


2-Hydroxy-pinonaldehyd [18]

Molekulargewicht = 184,24  
Summenformel = C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>

**Abbildung 4.9:** Bekannte Produkte der  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse ((Warscheid and Hoffmann 2001), (Larsen, Di Bella et al. 2001)).

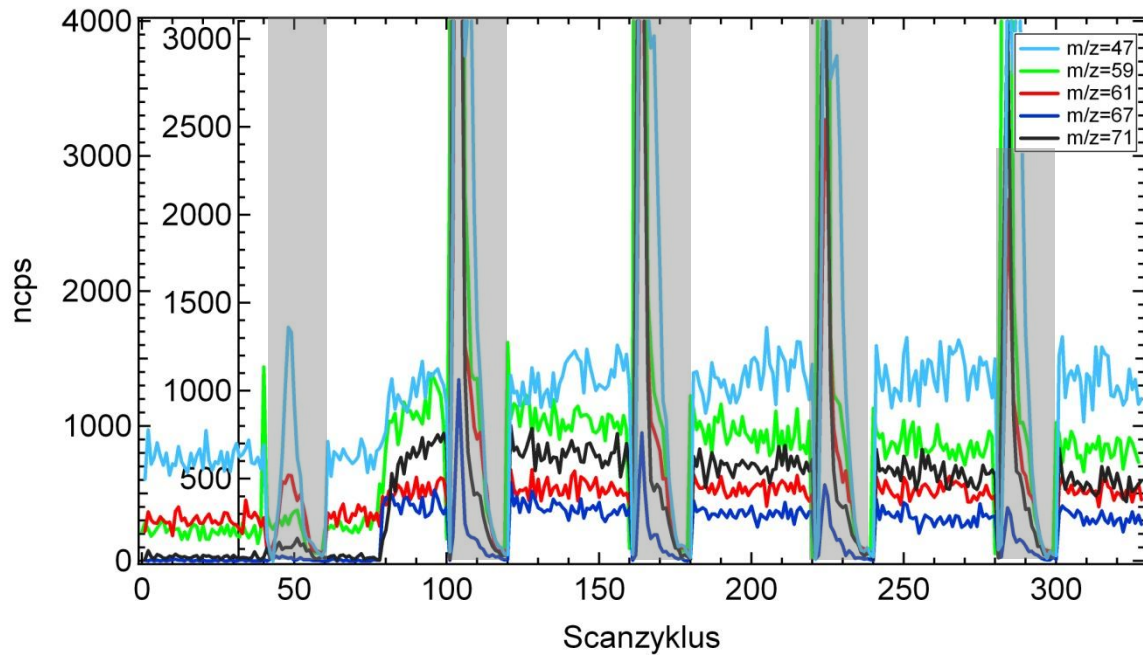
Bei den Messungen in der Gasphase (Abbildung 4.10) sind die dominierenden Peaks  $m/z=137$  und  $m/z=81$  ( $m/z=138$  und  $m/z=82$  sind die  $C^{13}$ -Signale der dominierenden Peaks).



**Abbildung 4.10:** Massenscan der Gasphase.

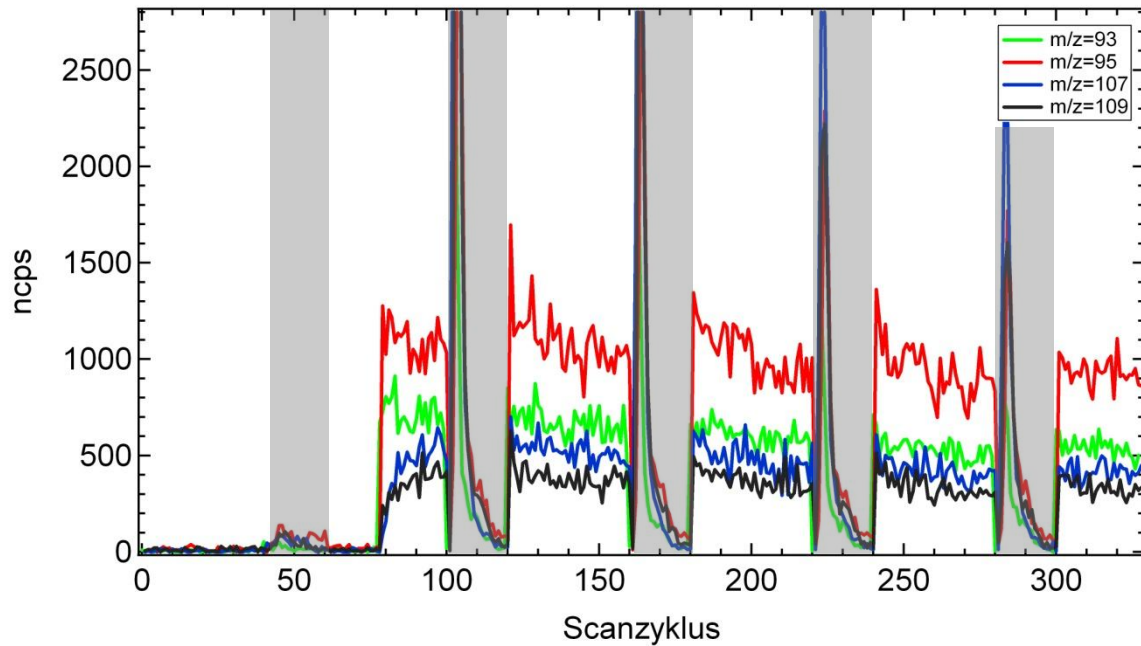
Dies sind die primäre Masse und ein typisches Fragment von  $\alpha$ -Pinen. Desweiteren ist zu sehen, dass die Signale bis  $m/z=39$  zum größten Teil Hintergrund bzw. vom PTR-MS produzierte Ionen sind (Wassercluster, NO). Es ist bekannt, dass eine große Anzahl an Fragmenten die im PTR-MS gebildet werden auf Masse 43 detektiert werden (de Gouw and Warneke 2007), (Williams, Poschl et al. 2001).

Betrachtet man nun die verbleibenden Massen ist zu erkennen dass 9 weitere signifikante Signale in der Gasphase zu erkennen sind. Die Massen 47, 59, 61, 67, 71, 93, 95, 107 und 109. Aus den Abbildungen 4.11 und 4.12 ist zu sehen, dass diese Komponenten direkt nach der Zugabe von  $\alpha$ -Pinen zu beobachten sind und sowohl in der Gasphase als auch in der Aerosolphase zu detektieren sind.



**Abbildung 4.11:** Konzentrationsverlauf verschiedener Komponenten die in der Gasphase detektiert werden konnten (grau schattiert: Aerosolmessung).

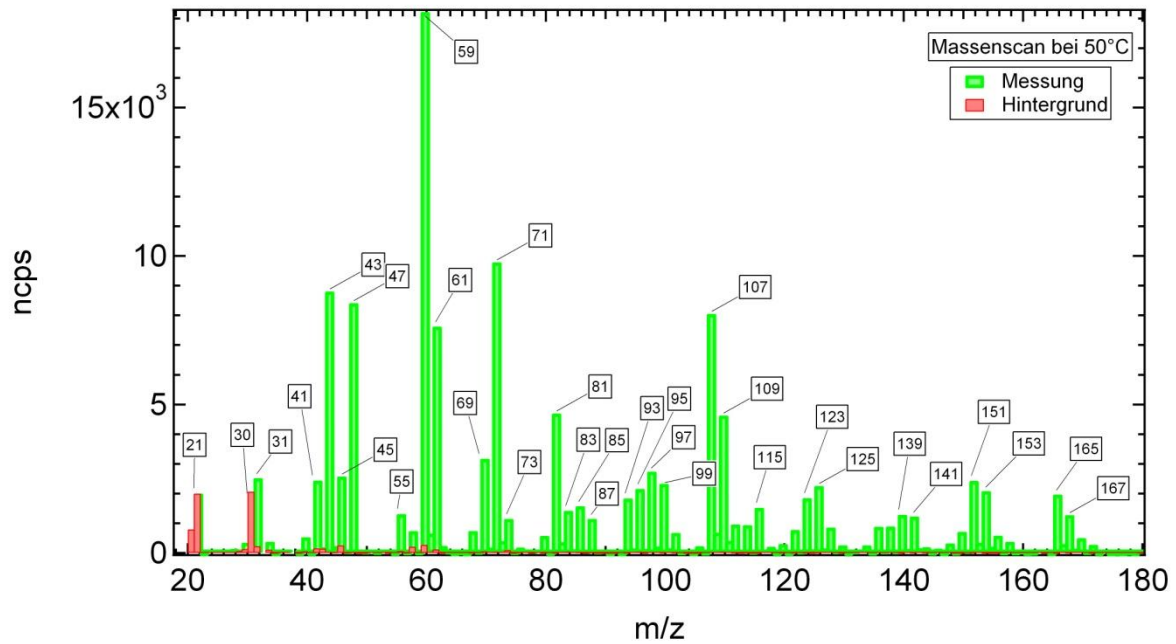
Masse 47	Ameisensäure	(Williams, Poschl et al. 2001)
Masse 59	Aceton/Glyoxal	(Williams, Poschl et al. 2001)
Masse 61	Essigsäure	(Williams, Poschl et al. 2001)
Masse 71	MVK / Metacrolein	(Williams, Poschl et al. 2001)



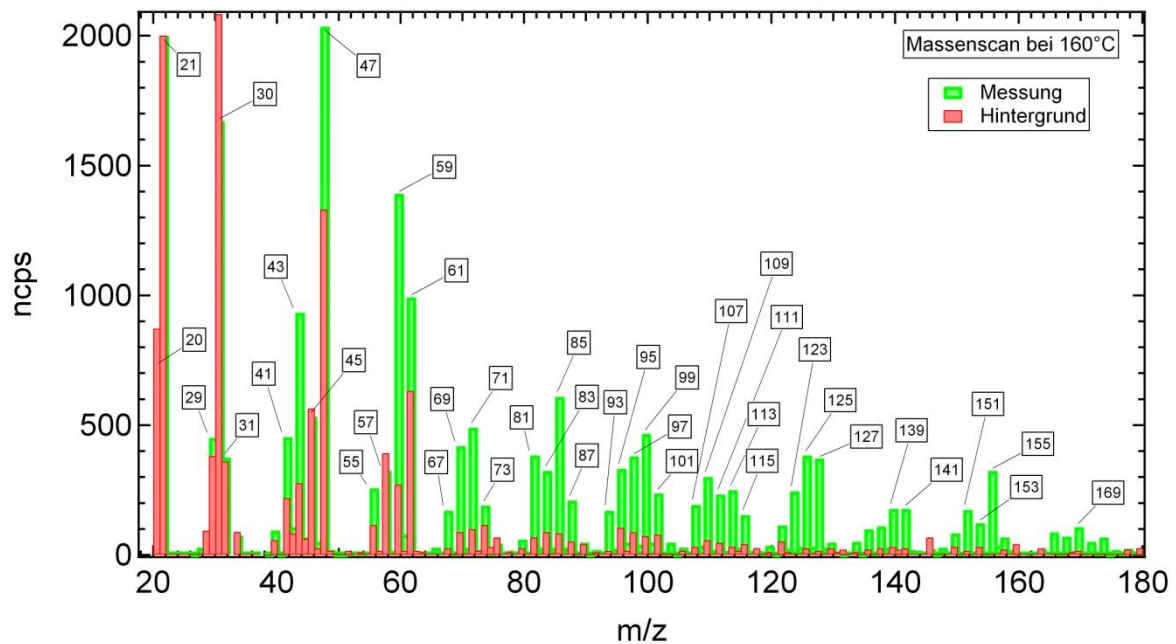
**Abbildung 4.12:** Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).

Masse 93	Fragment (Pinonsäure, Pinonaldehyd)	(Larsen, Di Bella et al. 2001)
Masse 95	Fragment (Pinonsäure, Pinonaldehyd)	(Larsen, Di Bella et al. 2001)
Masse 107	Fragment (Pinonsäure, Pinonaldehyd)	(Larsen, Di Bella et al. 2001)
Masse 109	Fragment (Pinonsäure, Pinonaldehyd)	(Larsen, Di Bella et al. 2001)

Eine weitaus größere Zahl an Massen können in den Aerosolmessungen beobachtet werden. Hierbei konnten starke Unterschiede in der Intensität auftreten, je nachdem welche Temperatur in der CTD-Zelle vorhanden war. Vergleicht man Abbildung 4.13 und 4.14 so erkennt man, dass in verschiedenen Blöcken jeweils 5 intensiven Peaks im Massenspektrum vorhanden sind. Diese Blöcke liegen immer 14 m/z auseinander, was dem Verlust einer CH<sub>2</sub>-Einheit entspricht.

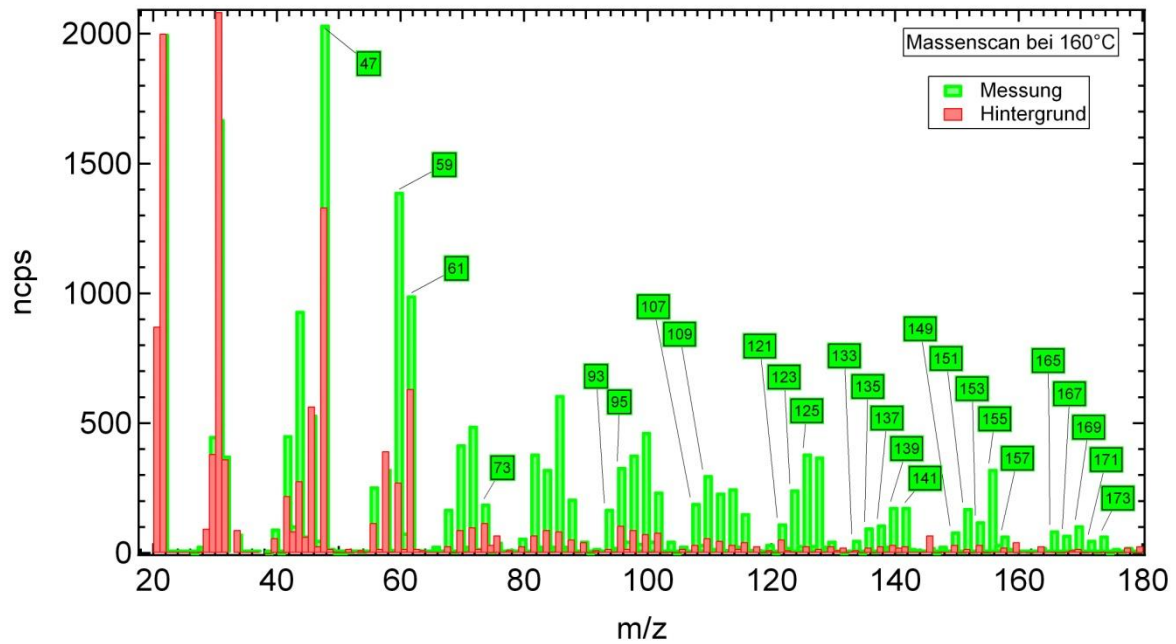


**Abbildung 4.13:** Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.



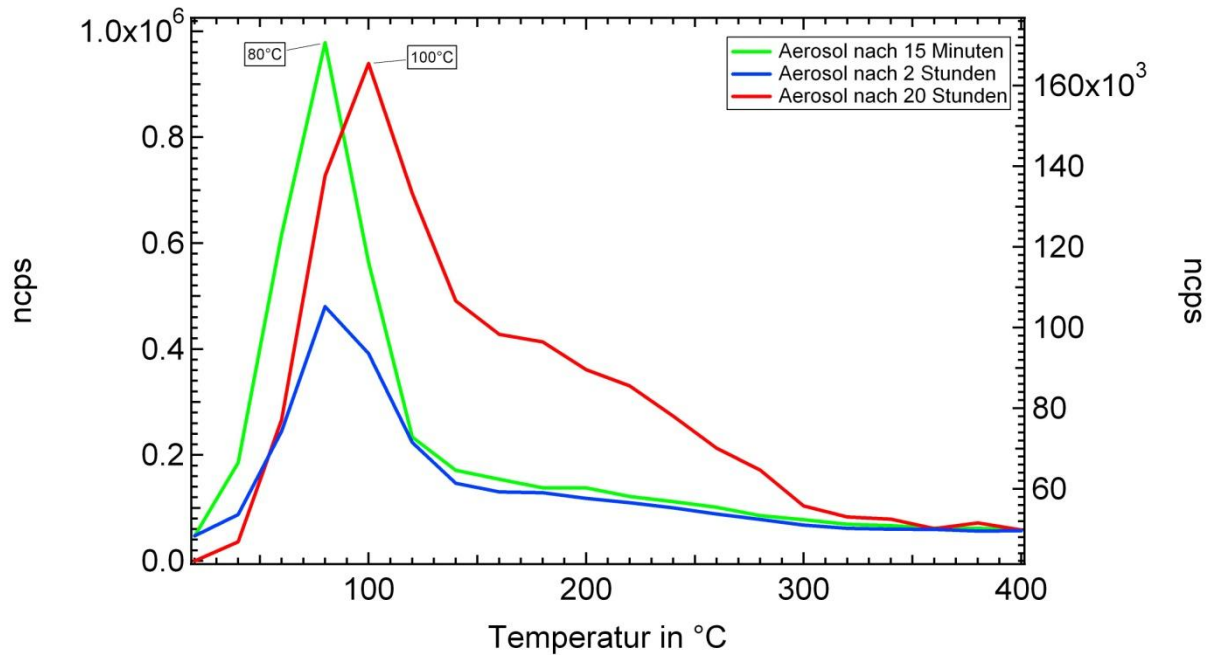
**Abbildung 4.14:** Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.

Betrachtet man die typischen Fragmentationsmuster aus der Literatur ((Larsen, Di Bella et al. 2001), (Warscheid and Hoffmann 2001)) und die Molmassen der bekannten Produkte mit den gefundenen Peaks, können ein Großteil der Signale zu Produkten zugeordnet werden (Abbildung 4.15).



**Abbildung 4.15:** Zugeordnete Massenpeaks des Massenscans der Aerosolphase bei 160°C.

Vergleicht man das gesamte Ionensignal des Aerosols, dass in diesem Experiment gebildet wird zu einem frühen Zeitpunkt (15 Minuten nach Reaktionsbeginn) mit Aerosol, dass nach zwei Stunden Reaktionszeit gesammelt wurde, und schließlich mit gealtertem Aerosol nach 20 Stunden erkennt man eine stetige Verschiebung des Maximum zu höheren Temperaturen (Abbildung 4.16).



**Abbildung 4.16:** Thermogram von neu gebildetem und gealterten Smog Chamber Aerosol.

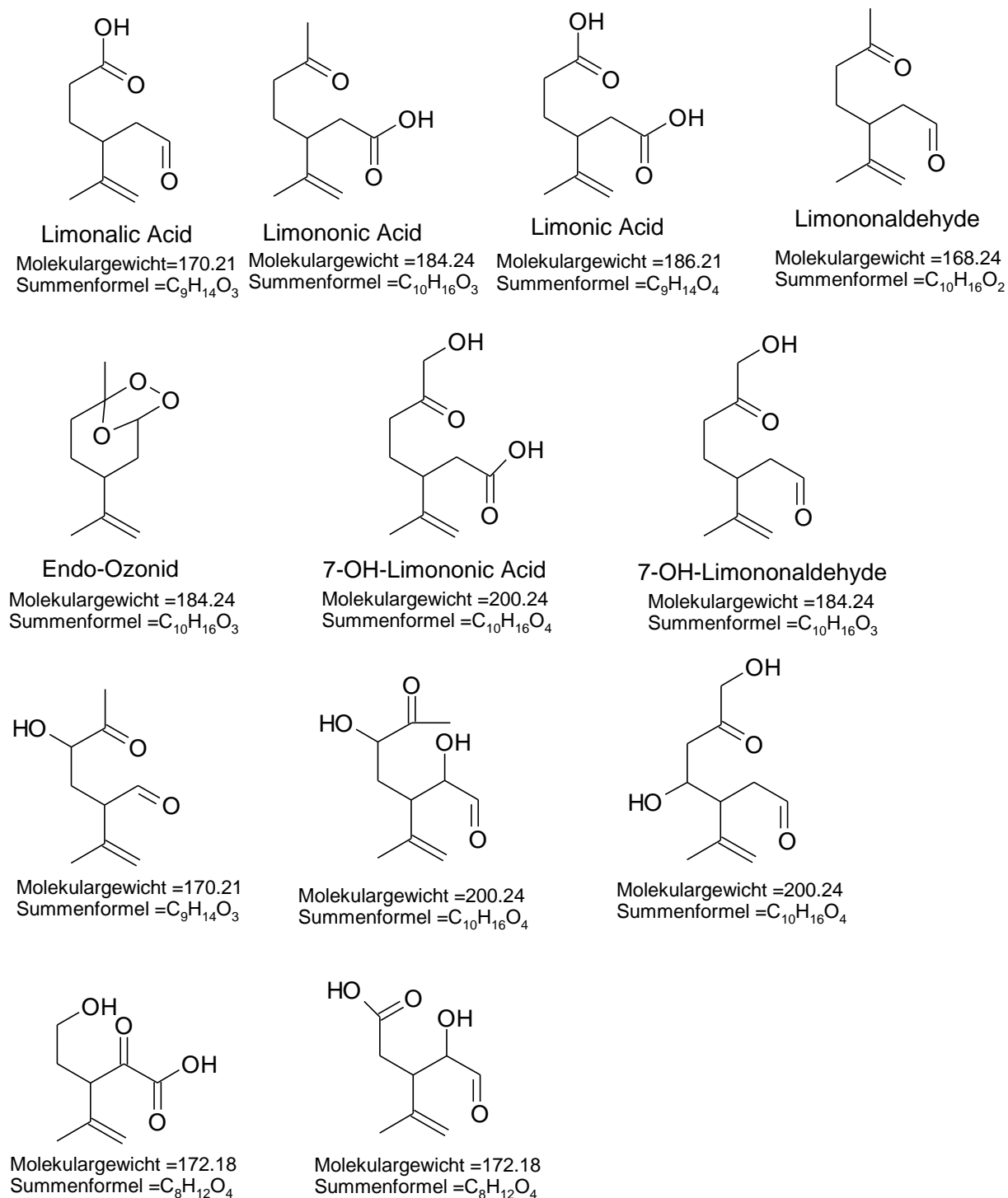
Diese Verschiebung zeigt, dass durch weitere Oxidationsprozesse des Aerosols der Dampfdruck der organischen Komponenten weiter abnimmt. Ab einem bestimmten Punkt sind in dem geschlossenen System der Smog Chamber keine weiteren Oxidationsprozesse möglich, da das Ozon und die daraus gebildeten OH-Radikale aufgebraucht sind.



## Limonen Experimente

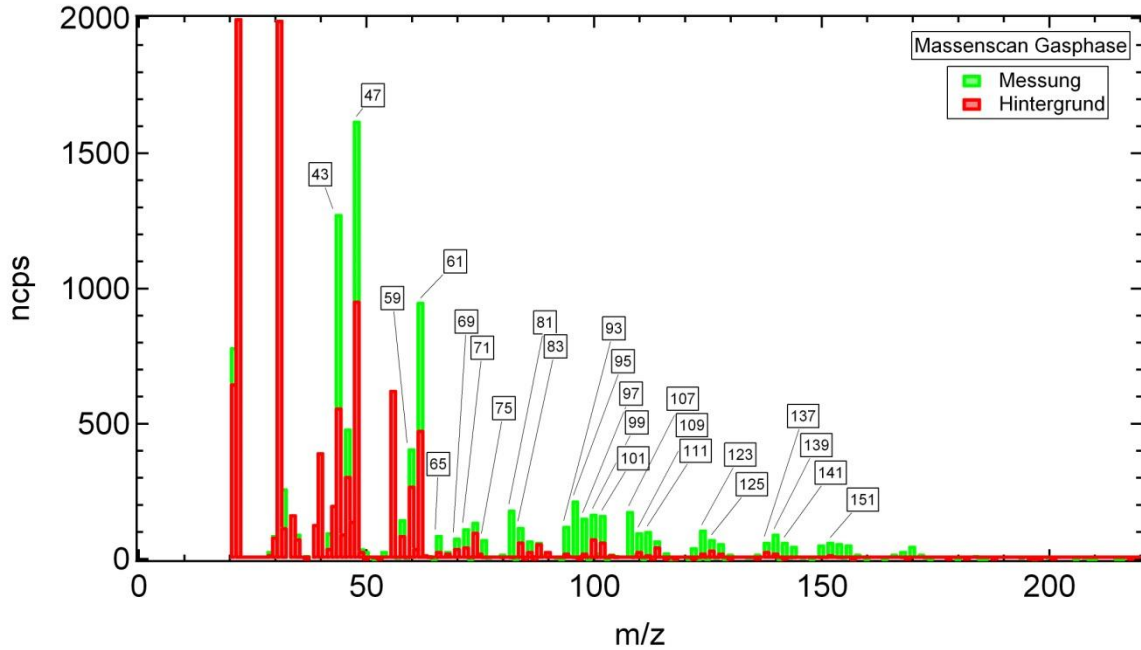
Bei der Ozonolyse von Limonen wurden 270 nmol/mol Limonen mit 530 nmol/mol Ozon zur Reaktion gebracht. Die Luftfeuchtigkeit war auf einen Taupunkt von 10°C eingestellt und die Raumtemperatur betrug 21°C was einer relativen Luftfeuchtigkeit von 49% entspricht. Im Laufe dieser Reaktion entstanden etwa 350  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  an Aerosol, das mithilfe eines SMPS-Systems detektiert wurde. Das Aerosol wurde mit einem Sammelfluss von 900 ml/min für 15 Minuten gesammelt. Daraus ergibt sich eine gesammelte und gemessene Aerosolmenge von 4,7  $\mu\text{g}$ . Diese produzierte Menge an Aerosol ist etwas höher als die Aerosolmenge aus der  $\alpha$ -Pinenozonolyse (3,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  aus 343 nmol/mol abreagiertem  $\alpha$ -Pinen).

Auch aus der Ozonolyse von Limonen sind viele der Produkte bereits bekannt und detektiert worden (Abbildung 4.17) ((Walser, Desyaterik et al. 2008; Bateman, Nizkorodov et al. 2009; Pan, Underwood et al. 2009)). Durch die zwei Doppelbindungen in der Limonenstruktur ist hier im Gegensatz zu dem  $\alpha$ -Pinen Experiment eine größere Anzahl an Produkten denkbar. Außerdem wurde in dem hier durchgeführten Experiment ein Überschuss an Ozon verwendet. Deswegen können alle diese Produkte auch anstelle der externen Doppelbindung eine Ketogruppe aufweisen oder andere funktionelle Gruppen, die über das Criegee Intermediat entstanden sind. Wie schon in Kapitel 2 erwähnt hat die interne Doppelbindung von Limonen eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon und die unten dargestellten Produkte sollten sich zuerst bilden.



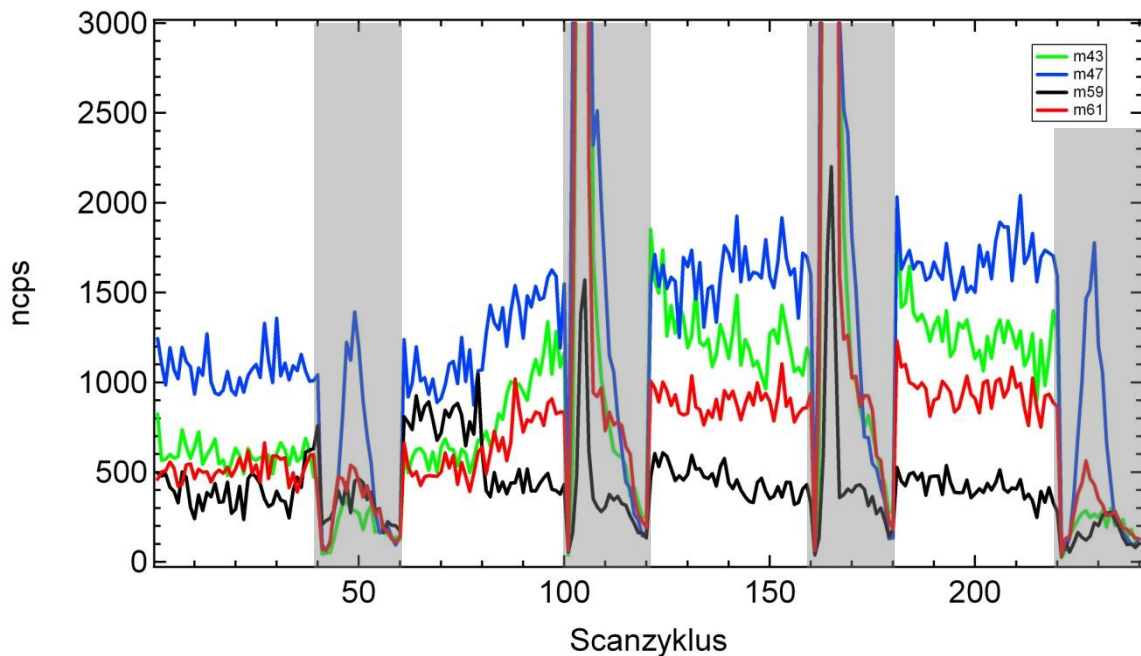
**Abbildung 4.17:** Bekannte Limonen Oxidationsprodukte aus der Literatur.

Die Gasphasenmessung der Reaktion zeigt verschiedene Signale, wobei die meisten relativ schwach ausgeprägt sind (Abbildung 4.18). (Maleknia, Bell et al. 2007) berichtet, das reines Limonen im PTR-MS auf den Massen 137, 121, 107, 95, 93 und 81 zu detektieren ist.

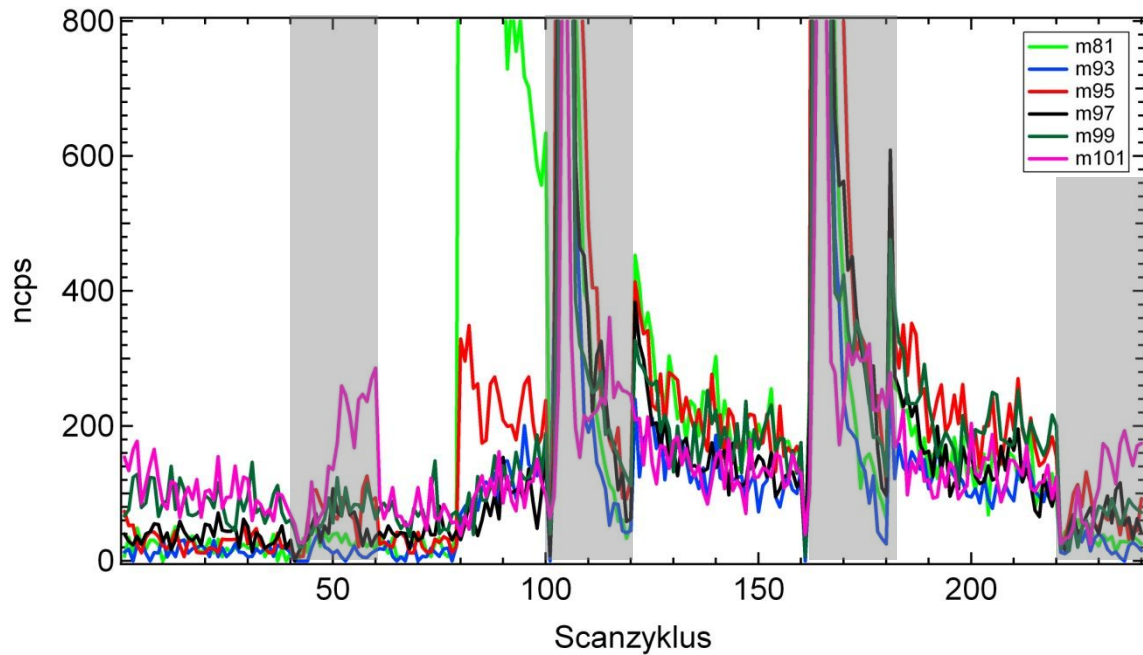


**Abbildung 4.18:** Massenscan der Gasphase.

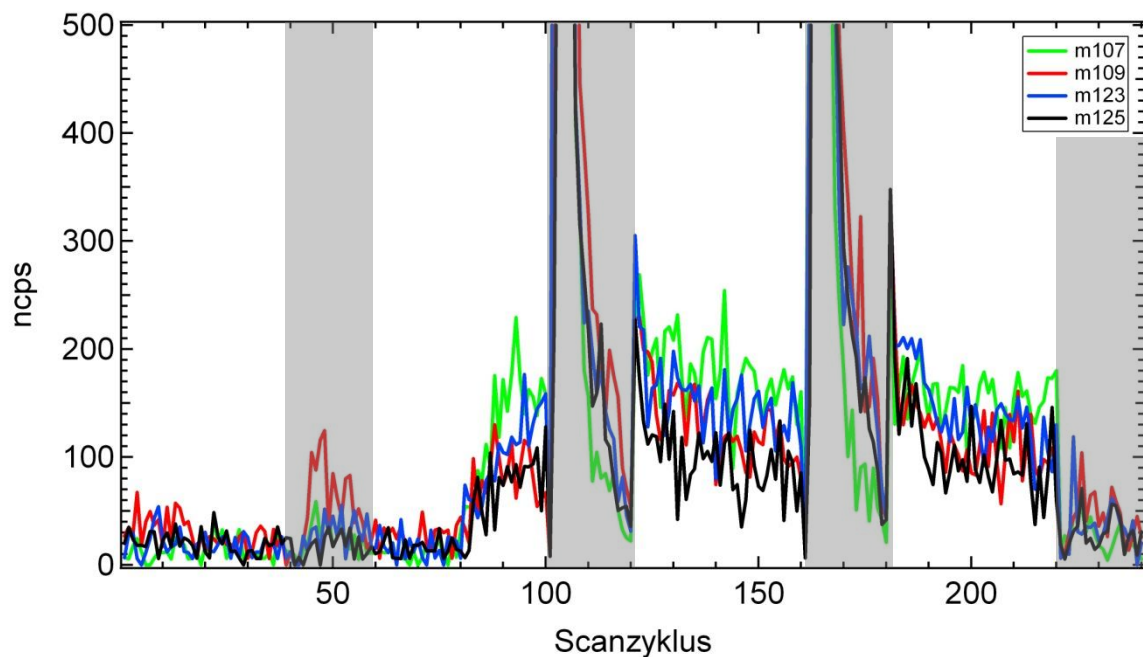
Schaut man sich nun einzelne der hier detektierten Massen über den Reaktionsverlauf an, kann man sehen, dass diese Produkte relativ direkt nach Reaktionsstart in geringen Mengen entstehen (Abbildung 4.19, 4.20 und 4.21).



**Abbildung 4.19:** Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).



**Abbildung 4.20:** Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).

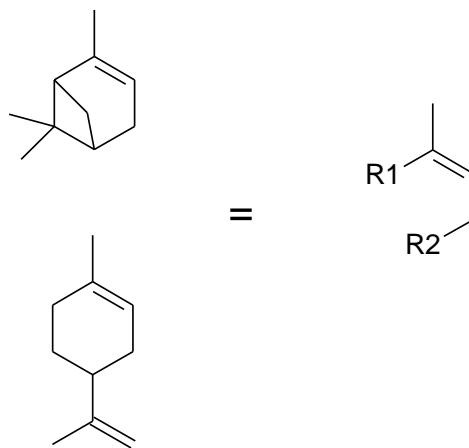


**Abbildung 4.21:** Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).

Es ist anzunehmen, dass diese Signale zu den leichter flüchtigen Aldehyden und Alkoholen zuzuordnen sind, da Carbonsäuren einen geringeren Dampfdruck haben

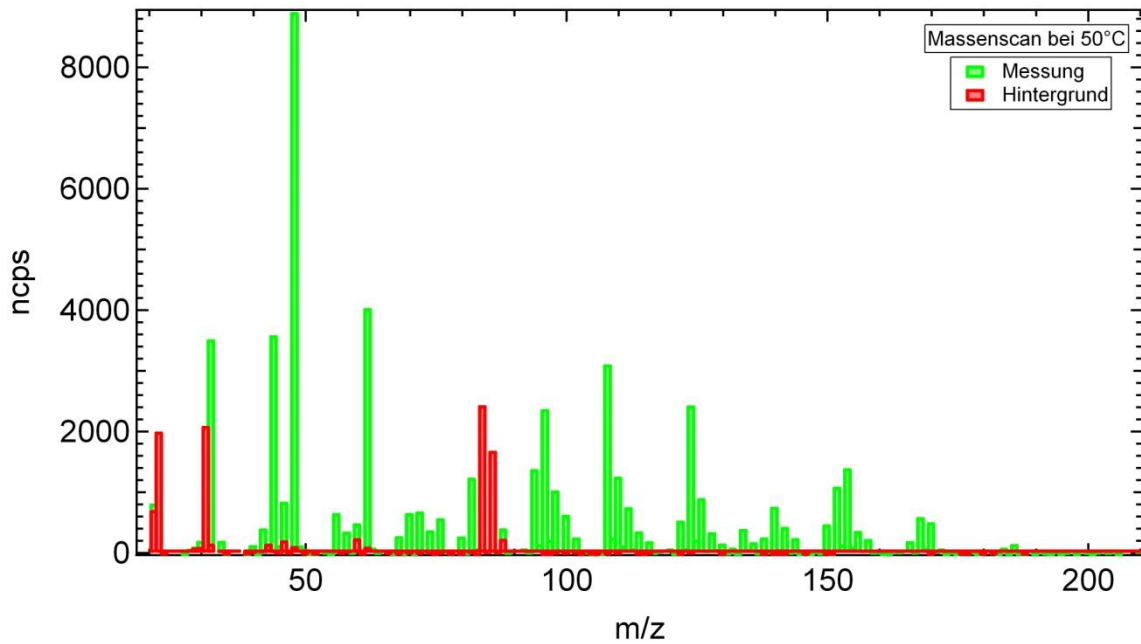
und deshalb bevorzugt Aerosol formen. Die Signale 153, 151, 149 können mithilfe der in Abbildung 4.17 dargestellten Aldehyden und OH-Aldehyden erklärt werden, da diese durch die Ionisation in der Driftröhre ein oder zwei Wassermoleküle abspalten können und dann auf diesen Massen detektiert werden.

Dadurch, dass Limonen und  $\alpha$ -Pinen als Terpene einem festen Aufbaumuster folgen (siehe Kapitel 1 und Abbildung 4.22) und die Ozonolyse der ringinternen Doppelbindung zu Produkten mit gleicher Summenformel führt, ist zu vermuten, dass die Fragmentationsmuster dieser Produkte bis zu einem gewissen Grad ebenfalls identisch sind.

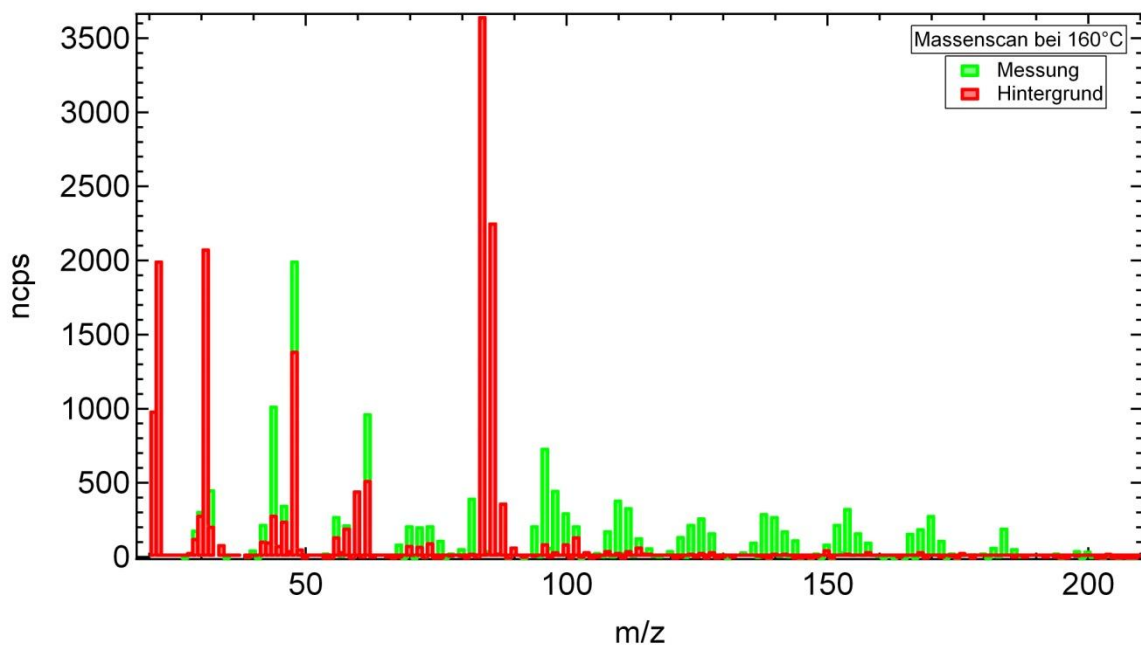


**Abbildung 4.22:** Strukturvergleich von  $\alpha$ -Pinen und Limonen.

Schaut man sich die detektierten Massen im Aerosol an (Abbildung 4.23 und 4.24) erkennt man, dass dieselben Massen wie in der Gasphase zu sehen sind, allerdings sind die Signale intensiver. Bei höherer Temperatur der CDT-Zelle sind neue Signale bei höheren Massen zu erkennen.



**Abbildung 4.23:** Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.



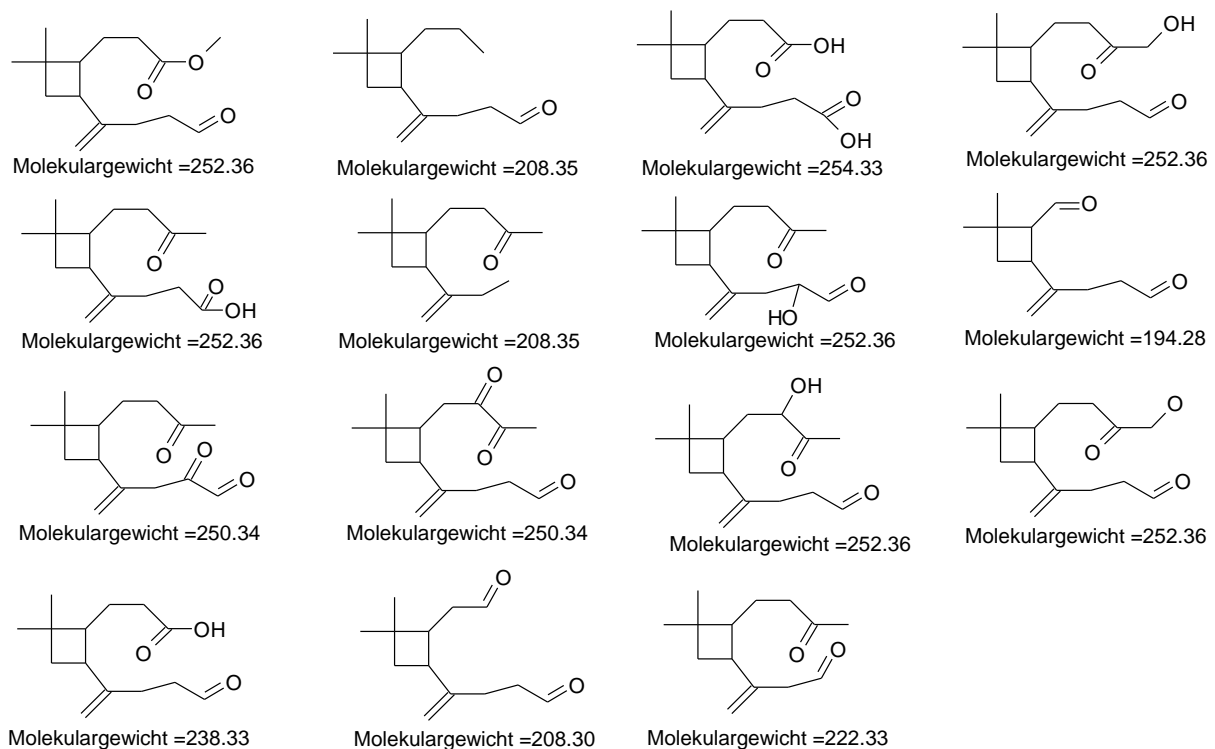
**Abbildung 4.24:** Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.

Das gesamte Limonen-Experiment zeigt in den Aerosolmessungen ein ähnliches Muster wie das  $\alpha$ -Pinen-Experiment. Dies kann gut durch die vergleichbare Struktur von  $\alpha$ -Pinen und Limonen erklärt werden. Da das verwendete Quadrupol Massenspektrometer eine zu geringe Massenauflösung hat, ist es nicht möglich die exakte Masse einzelner Peaks zu bestimmen und so Rückschlüsse auf chemische Unterschiede ziehen zu können.

## $\beta$ -Caryophyllen Experimente

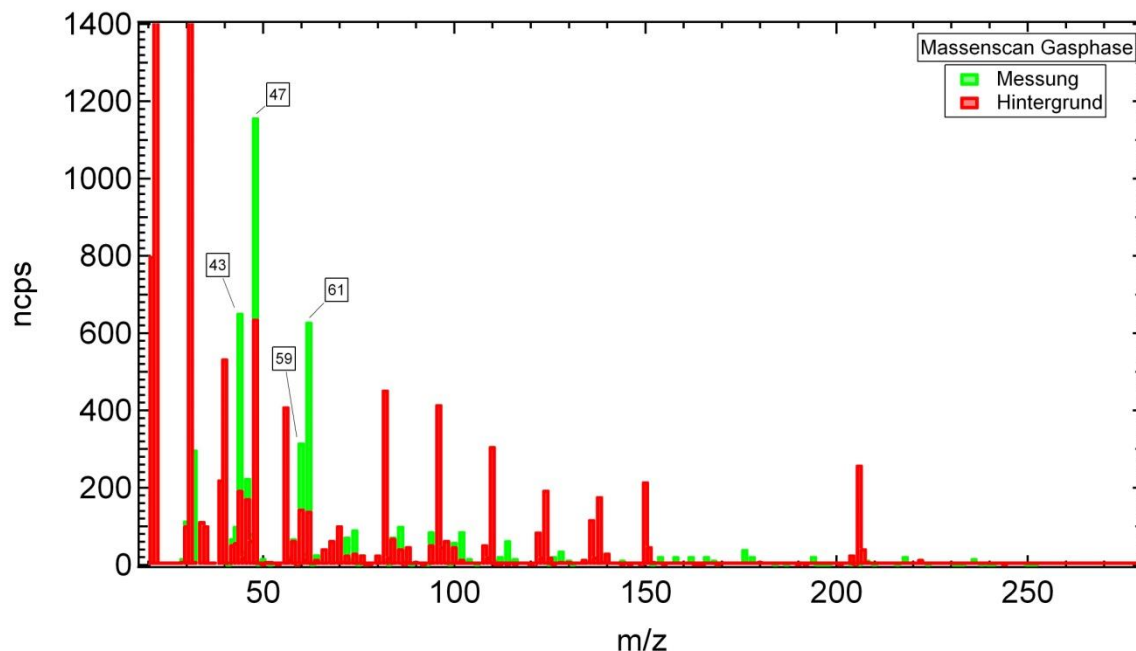
Bei der Ozonolyse des Sesquiterpenes  $\beta$ -Caryophyllen wurden 240 nmol/mol  $\beta$ -Caryophyllen mit 530 nmol/mol Ozon zur Reaktion gebracht. Die Luftfeuchtigkeit war auf einen Taupunkt von 11°C eingestellt und die Raumtemperatur betrug 21°C was einer relativen Luftfeuchtigkeit von 53% entspricht. Im Laufe dieser Reaktion entstanden etwa 430  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  an Aerosol, das mithilfe eines SMPS-Systems detektiert wurde. Das Aerosol wurde mit einem Sammelfluss von 900 ml/min für 15 Minuten gesammelt. Daraus ergibt sich eine gesammelte und gemessene Aerosolmenge von 5,8  $\mu\text{g}$ .

Auch  $\beta$ -Caryophyllen wurde schon in einigen Studien auf sein Reaktionsverhalten mit Ozon und den daraus entstehenden Produkten untersucht ((Jaoui, Leungsakul et al. 2003), (Moortgat, Kanawati et al. 2009), (Winterhalter, Herrmann et al. 2009), (Nguyen, Winterhalter et al. 2009)). In diesen Studien wurde eine Vielzahl von möglichen Produkten gefunden und in Abbildung 4.25 sind die Wichtigsten zusammengefasst.



**Abbildung 4.25:** Bekannte Produkte der Ozonolyse von  $\beta$ -Caryophyllen.

Betrachtet man nun die Gasphasenmessung des  $\beta$ -Caryophyllenexperiments (Abbildung 4.26) ist zu sehen, dass nur sehr wenig Signale in gut detektierbarer Menge erfasst werden.

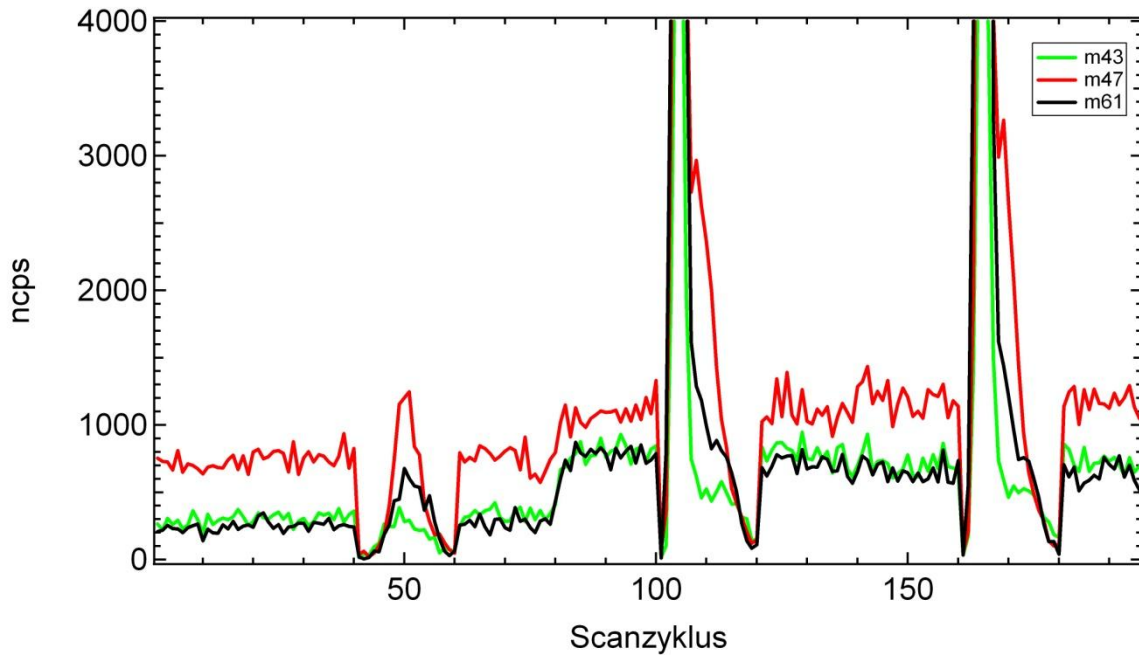


**Abbildung 4.26:** Massenscan der Gasphase.

Es ist sofort zu sehen, dass in dieser Messung das Hintergrundsignal sehr hoch ist. Dies hängt damit zusammen, dass  $\beta$ -Caryophyllen unter großem Zeitaufwand in die Smog Chamber überführt werden muss. Dadurch war es nicht möglich erst synthetische Luft und Ozon in die Smog Chamber zu geben und die Reaktion dann über Zugabe des Sesquiterpens zu starten. Stattdessen wurde  $\beta$ -Caryophyllen über mehrere Zugaben in der Smog Chamber angereichert und die Reaktion dann über Zugabe von Ozon gestartet. Es wurde also kein Hintergrund der synthetischen Luft mit Ozon aufgenommen, sondern ein Hintergrund von synthetischer Luft mit  $\beta$ -Caryophyllen.

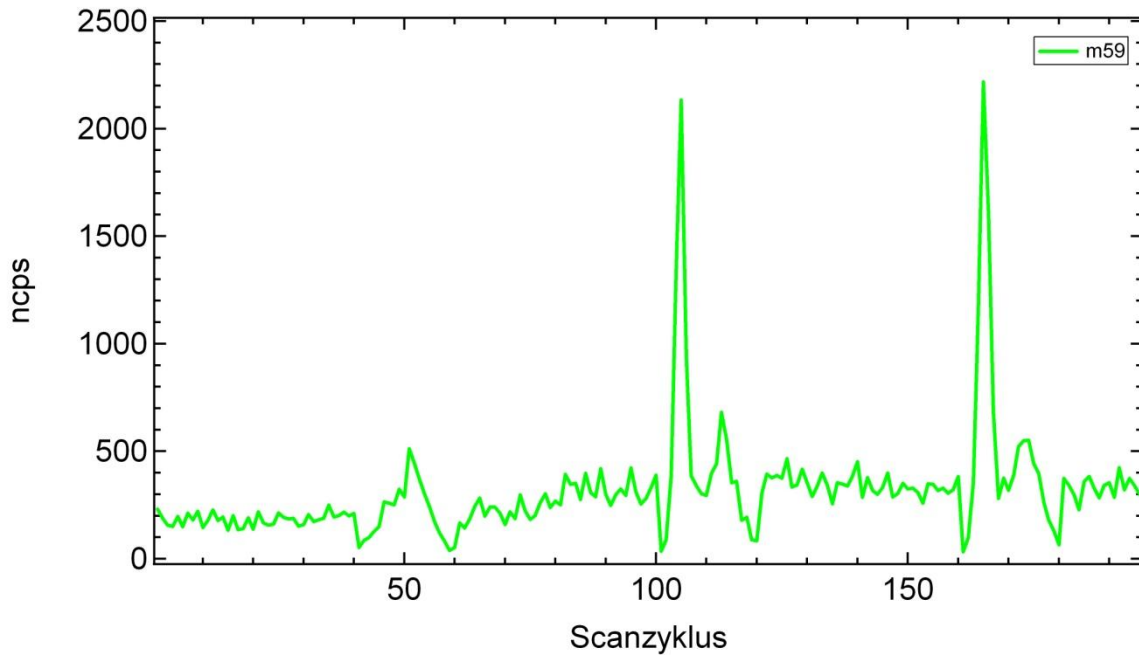
Neben Ameisensäure ( $m/z=47$ ) und Essigsäure ( $m/z=61$ ) ist noch die Masse 43 zu erkennen, die als Fragment vieler Stoffe erscheint, u.a. als Acyl-Fragment ( $\text{CH}_3\text{CO}^+$ ). In Abbildung 4.27 kann man erkennen, dass all diese Komponenten mit dem Reaktionsstart ab Messzyklus 80 gebildet werden und sowohl in der Gasphase als auch im Aerosol detektiert werden können.





**Abbildung 4.27:** Massenspektren der Gasphasenkomponenten.

Eine Besonderheit zeigt die Massenspur  $m/z=59$  (Abbildung 4.28). Hier ist gut zu sehen, dass während der Aerosolmessung (Scan 100-120 und 160-180) zwei Maxima entstehen. Da die Aerosolmessung ja, wie oben beschrieben, durch das Desorbieren der Aerosolkomponenten über eine Temperaturrampe geschieht, können hier zwei Schlussfolgerungen gezogen werden. Eine Möglichkeit ist, es handelt sich um zwei unterschiedliche chemische Komponenten mit unterschiedlichem Dampfdruck. Die andere Option wäre, dass die zwei Maxima dadurch entstehen, dass eine Komponente zum Teil in der Aerosolphase vorliegt aber auch durch thermische Dekomposition einiger Komponenten bei höheren Temperaturen entsteht. Auch eine Kombination dieser zwei Möglichkeiten wäre denkbar.



**Abbildung 4.28:** Massenspur der Masse 59.

Die Aerosolmessungen ergaben abermals eine Vielzahl an Signalen, wobei hier zum ersten Mal Signale der primären Oxidationsprodukte (wenn auch schwach) ohne den Verlust von Wasser zu detektieren sind ( $m/z=253$  in Abbildung 4.31).

Betrachtet man sich die Abbildungen 4.29 bis 4.32 ist gut zu erkennen, dass mit steigender Temperatur bei der Desorption ein sehr ähnliches Signalmuster entsteht. Man erkennt wieder gut die regelmäßigen ca. fünf Peaks, die von der nächsten Peakgruppe 14 Masseneinheiten entfernt sind. Desweiteren ist zu sehen, dass sich die relative Signalintensität mit steigender Temperatur zueinander verändert. So sind z.B. die dominanten Peaks in der Messung bei  $50^{\circ}\text{C}$  ( $m/z$ : 237, 219, 201, 175, 161) bereits bei einer Temperatur von  $90^{\circ}\text{C}$  nur noch relativ schwach vorhanden.

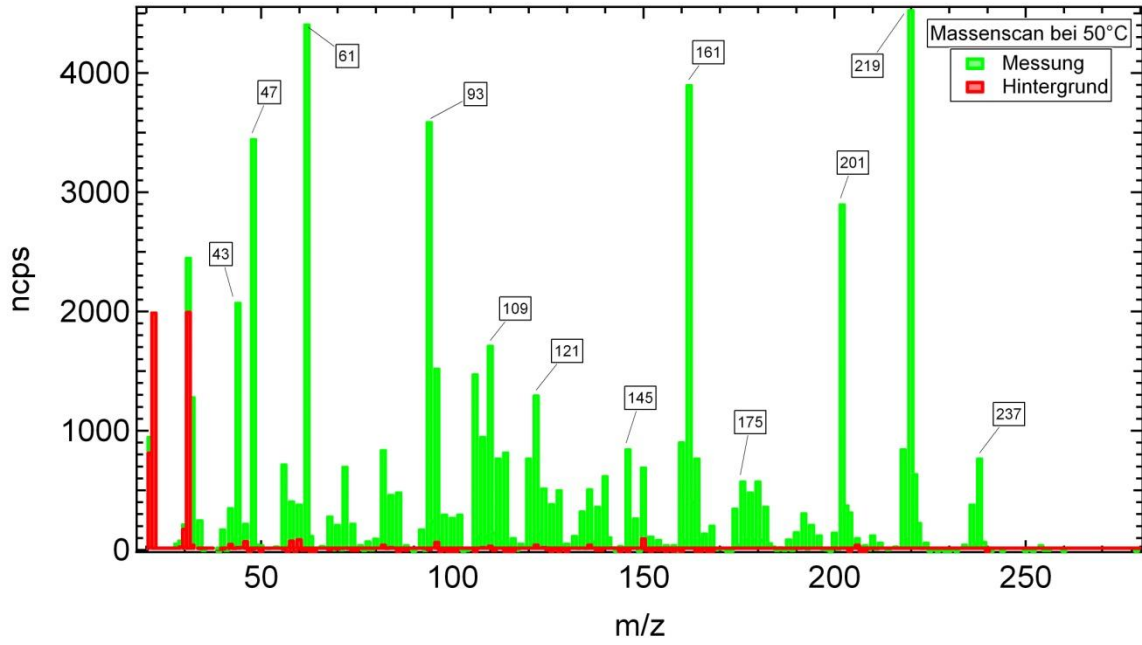


Abbildung 4.29: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.

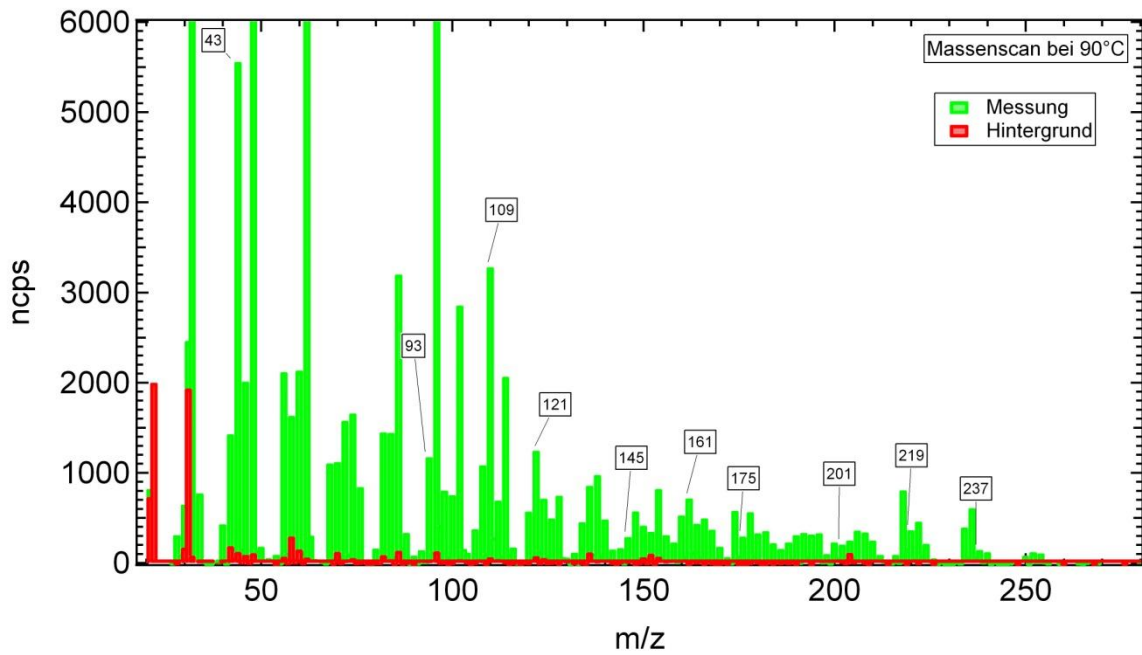
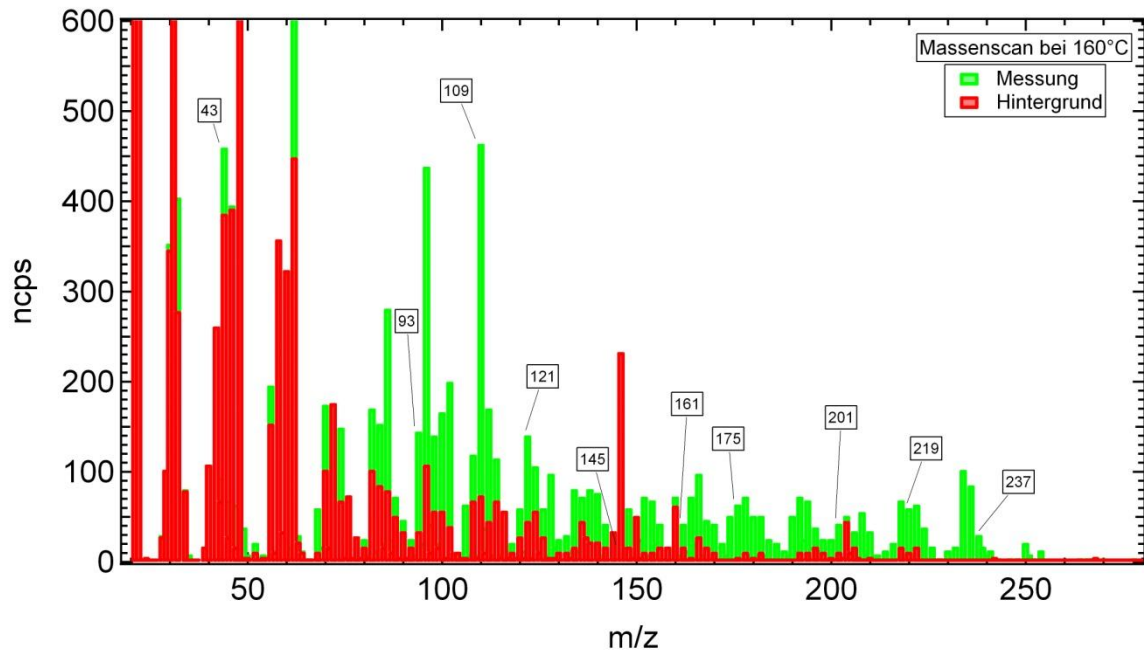
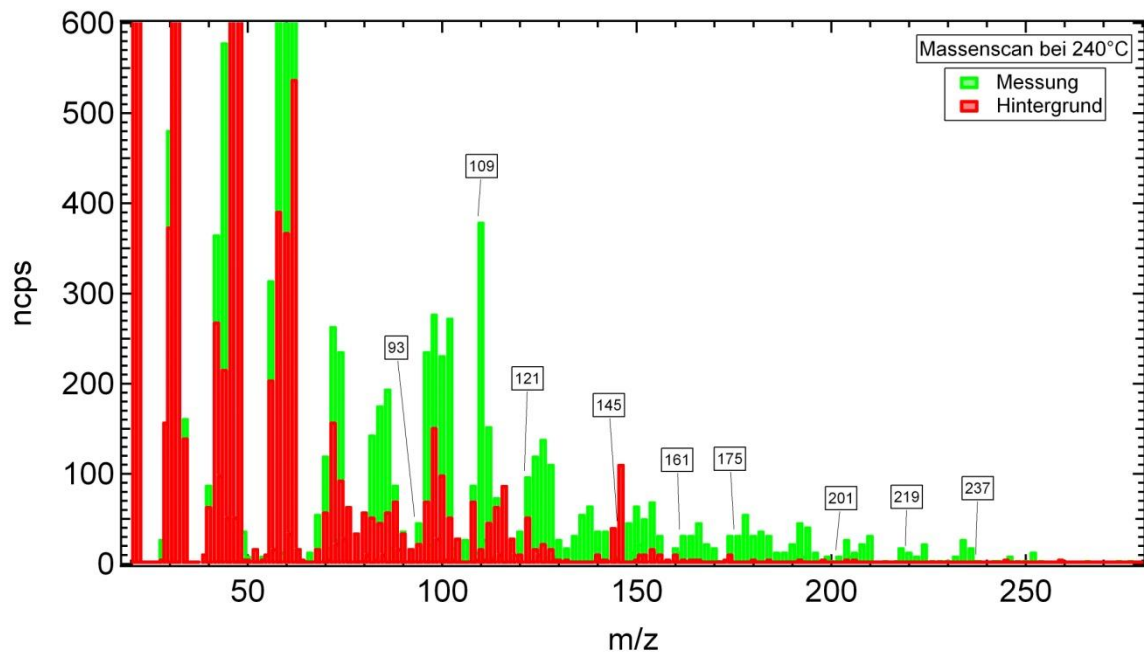


Abbildung 4.30: Massenscan der Aerosolphase bei 90°C.

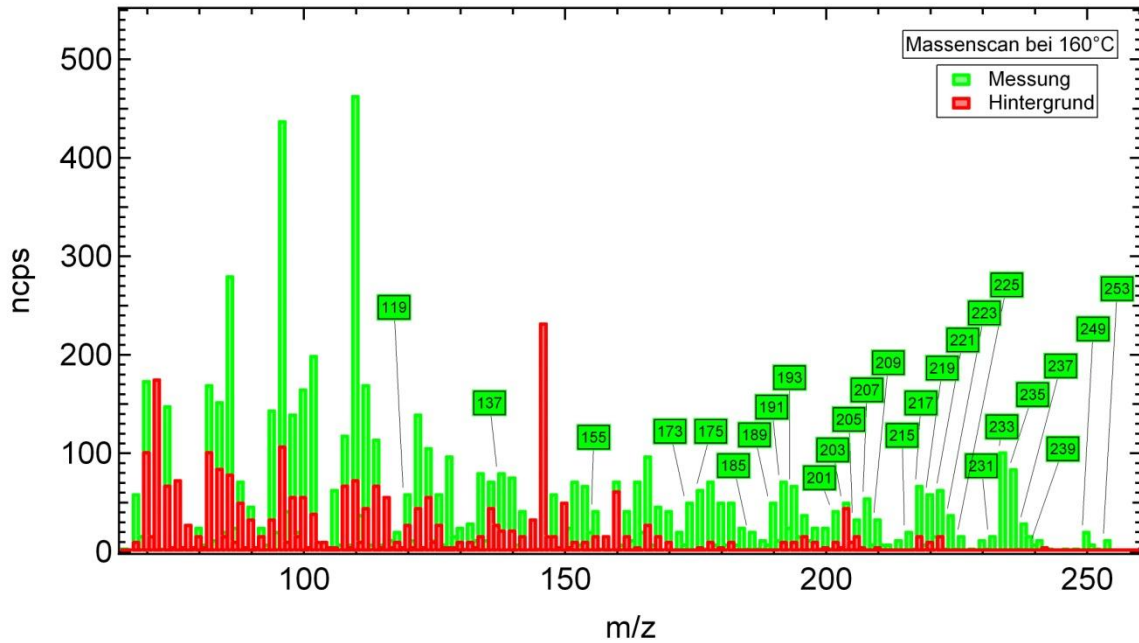


**Abbildung 4.31:** Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.



**Abbildung 4.32:** Massenscan der Aerosolphase bei 240°C.

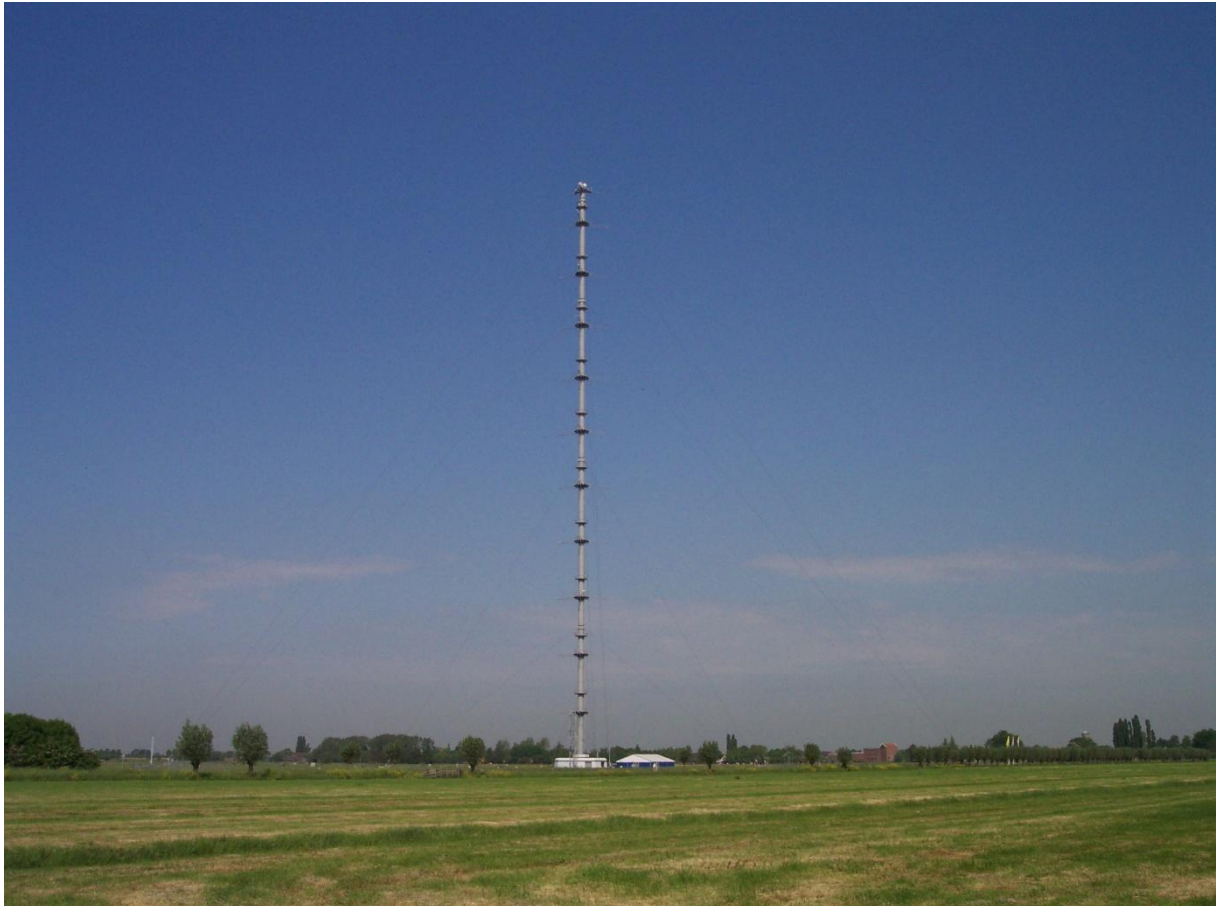
Auch hier kann wieder ein großer Teil der Signale durch bekannte Oxidationsprodukte der Ozonolyse (Abbildung 4.25) und deren Fragmente (Verlust von Wasser und CO) erklärt werden (Abbildung 4.33).



**Abbildung 4.33:** Zugeordnete Massenpeaks des Massenscans der Aerosolphase bei 160°C.

#### 4.4 Kampagne in Cabauw (Niederlande)

Ein erster Feldtest des neu entwickelten Einlasses wurde in einer Feldkampagne in den Niederlanden nahe Cabauw (Abbildung 4.34) im Rahmen der EUCAARI IOP (European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate Air Quality Interactions) im Mai 2008 durchgeführt.



**Abbildung 4.34:** Die Messstation nahe Cabauw.

Ziel dieser Messungen war es die Funktionalität und Sensibilität des Einlasses für Außenluft und Aerosol zu überprüfen. Desweiteren sollte der Betrieb über einen längeren Zeitraum und die Stabilität des Instruments getestet werden.

#### 4.4.1 Aufbau

Das PTR-TD-MS war innerhalb des Gebäudes aufgebaut. Die Luft und das Aerosol wurden in 5 Metern Höhe auf dem Dach des Gebäudes gesammelt (grüner Kreis in Abb. 4.35).



**Abbildung 4.35:** Aufbau und Position des Einlasses.

Während die Luft über das oben beschriebene auf 200°C geheizte 1/16“ Silcosteel-Rohr zum PTR-TD-MS geleitet wurde, wurde das Aerosol über ein 10 Meter langes Kupferrohr (Innendurchmesser = 4 mm) zur CTD-Zelle geleitet. Der gesamte Bereich des PTR-TD-MS hinter der CTD-Zelle war während der Kampagne auf 200°C geheizt (Rohrleitungen, Ventile und Driftröhre).

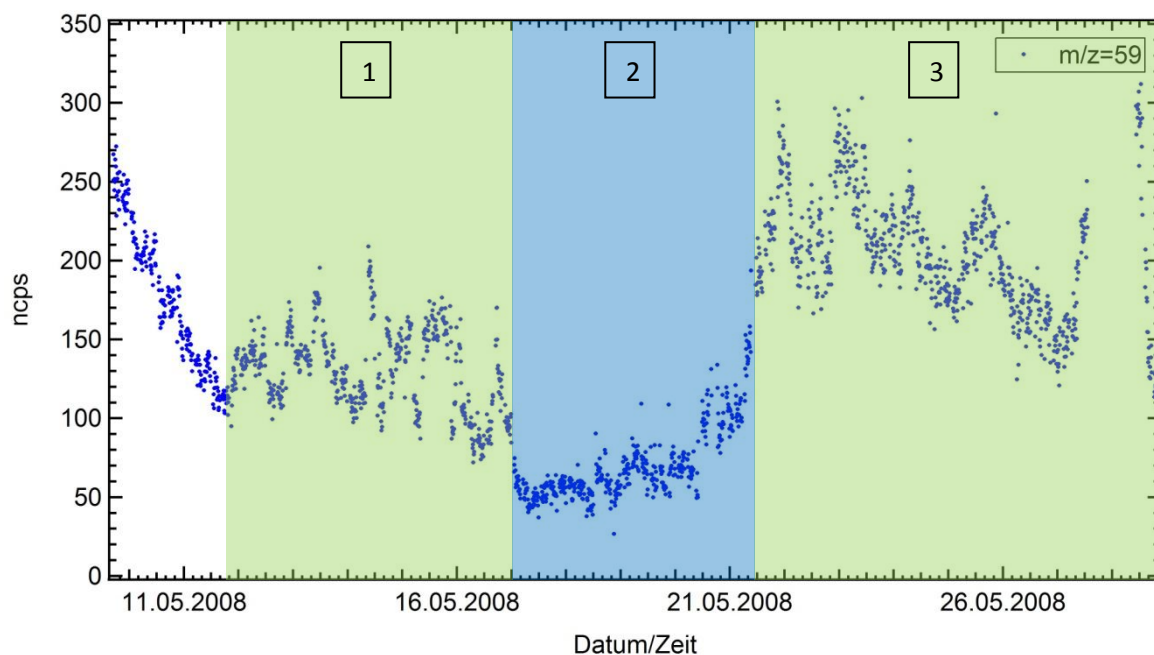
Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 0.2s pro Masse über einen Massenbereich von 20 - 219 Da gemessen. Ausnahmen waren die Massen der Wassercluster und des  $O_2^+$ -Ions mit einer Messzeit von 1 Sekunde. Das resultierte in einer zeitlichen Auflösung von 45 Sekunden pro Massenscan.

Durch die geringere Konzentration von Aerosol in der Außenluft gegenüber den Aerosolkonzentrationen in der Smog Chamber, musste die Sammelzeit auf 4 Stunden erweitert werden. Desweiteren wurden während der Kampagne keine Kalibrationen durchgeführt, da hier primär ein technischer Test für dieses Systems unter „Feldbedingungen“ durchgeführt werden sollte. Deswegen sind die Ergebnisse in ncps präsentiert.

#### 4.4.2 Ergebnisse

VOC Messung:

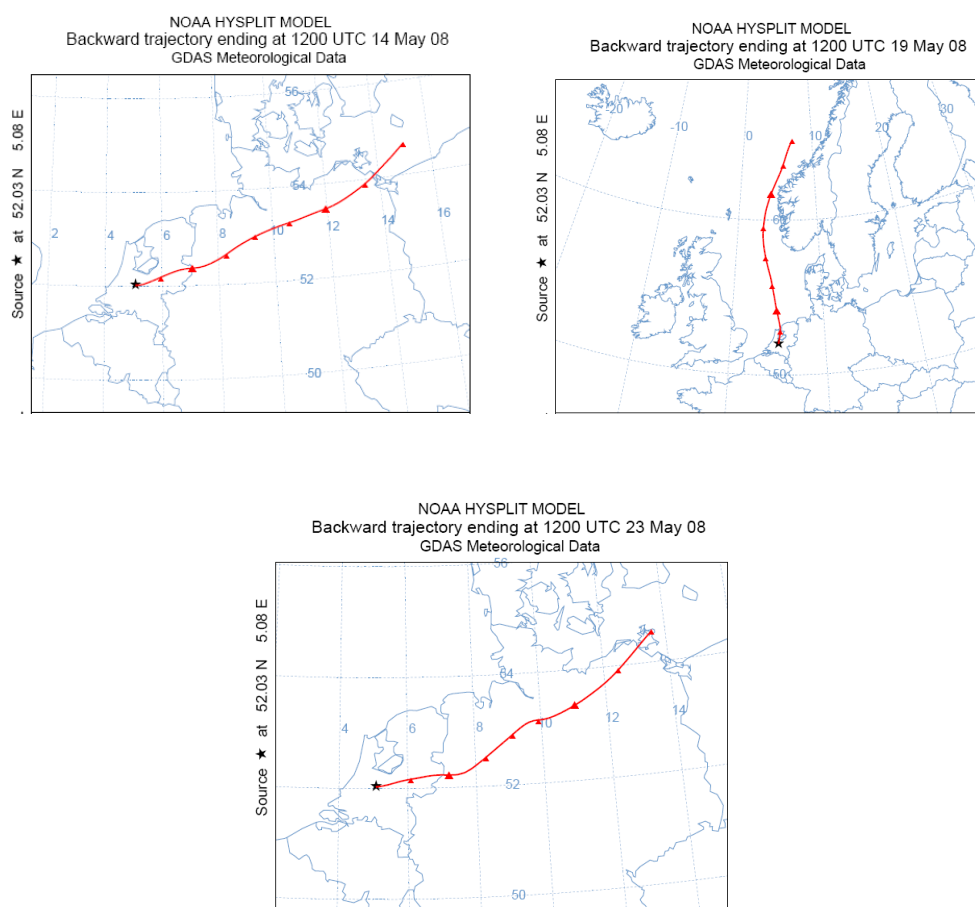
Während der Kampagne konnte erfolgreich die Gasphase neben dem organischen Aerosol gemessen werden. In Abbildung 4.36 ist das Signal der Masse 59 gegen die Zeit aufgetragen. Im allgemeinen wird  $m/z=59$  bei PTR-MS Messungen Aceton zugeordnet (de Gouw and Warneke 2007). In Kapitel 2 konnte man sehen, dass Aceton eine gute Möglichkeit bietet zwischen wechselnden Luftmassen (ozeanisch oder kontinental beeinflusst) zu unterscheiden. Betrachtet man das Signal aus der Kampagne in den Niederlanden sieht man eine gewisse Ähnlichkeit zur Kampagne in Paris.



**Abbildung 4.36:** Messung der Gasphase am Beispiel der Massenspur  $m/z=59$ .



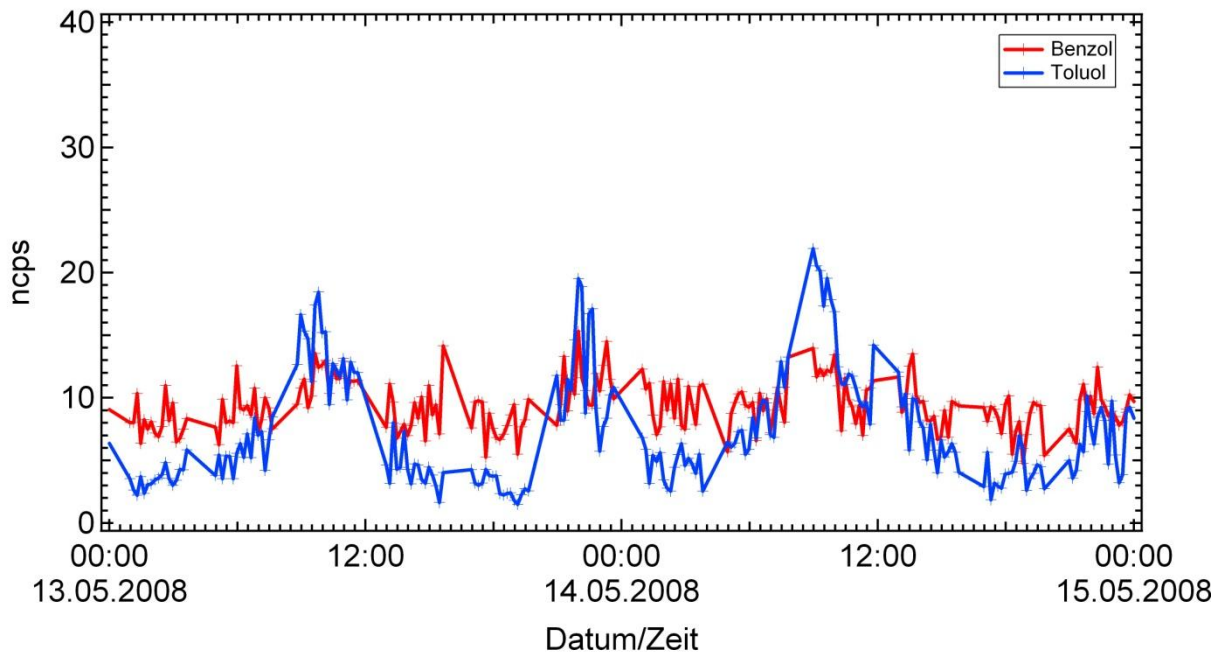
Auf den ersten Blick kann man anhand dieses Signals die Kampagne in drei unterschiedliche Perioden einteilen. Die erste Periode (1) war vom 12.05. bis zum 16.05.2008, die Zweite (2) vom 17.05. bis zum 21.05.2008 und die Dritte (3) vom 22.05. bis zum 27.05.2008. Die „Backtrajectories“ zeigen, dass es auch in dieser Kampagne der Fall war, dass die hohen Acetonsignale kontinental beeinflussten Luftmassen zugeordnet werden können und die niedrigen Signale ozeanisch beeinflussten Luftmassen (Abbildung 4.37). In (de Reus, Fischer et al. 2005) wurde gezeigt, dass das Verhältniss von CO zu Aceton außergewöhnlich konstant ist, weshalb man Aceton auch als Marker für Luftverschmutzung verwenden kann.



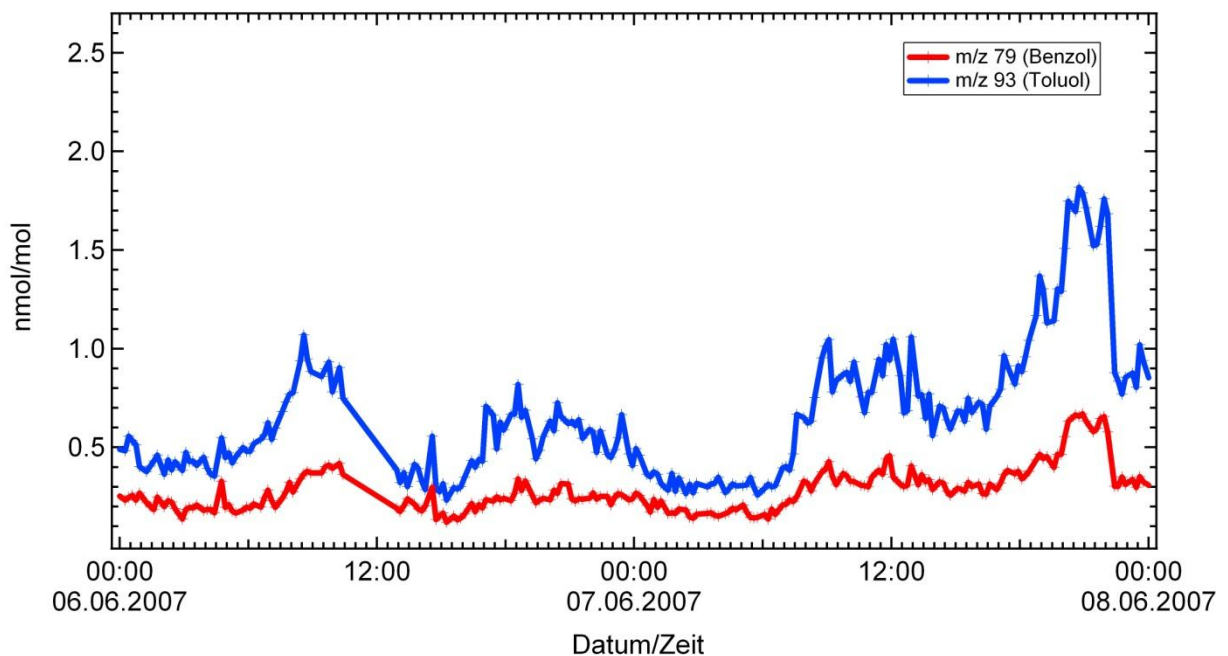
**Abbildung 4.37:** Beispiel Trajekturen der drei unterschiedlichen Luftmasseneinflüsse.

Betrachtet man sich Aceton und andere bekannte Chemikalien aus der Pariskampagne (Benzol, Toluol; Abbildung 4.38 und 4.39) kann man vergleichbare Tageszyklen beobachten. Ebenfalls das Konzentrationsverhalten dieser Chemikalien mit dem Wechsel von Luftmassen verhält sich gleich im Vergleich mit den Daten der

Kampagne in Paris. Die Aerosolmessungen beeinflussen also nicht die Messungen der in der Gasphase.



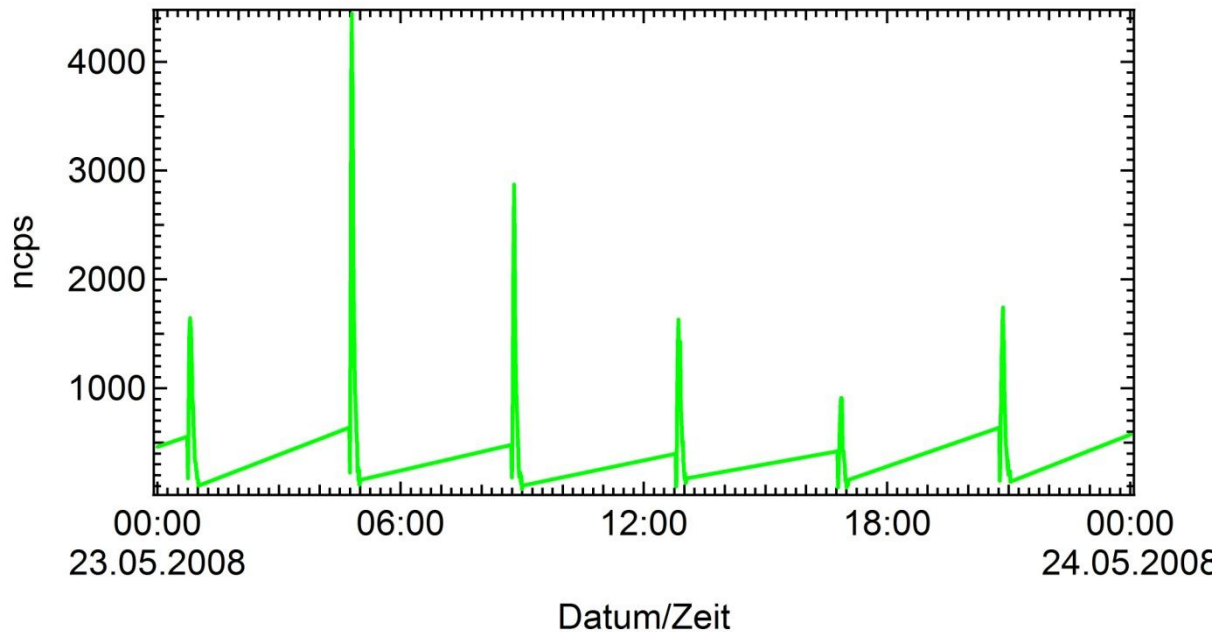
**Abbildung 4.38:** Messung von Benzol und Toluol in Cabow.



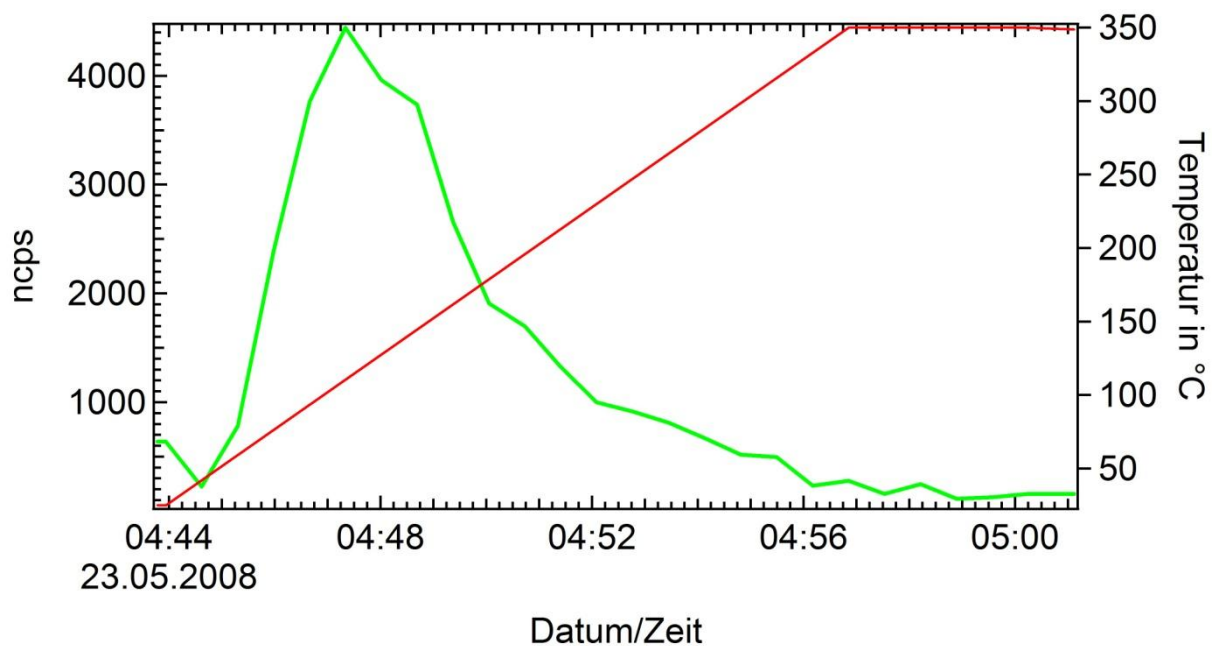
**Abbildung 4.39:** Messung von Benzol und Toluol in Paris.

Aerosol Messung:

Neben den Gasmessungen konnten auch Messungen der Aerosolpartikel im Laufe dieser Kampagne erfolgreich durchgeführt werden. Im Laufe eines Tages wurden sechs Thermogramme des gesammelten Aerosols gemessen (Abbildung 4.40 und 4.41).



**Abbildung 4.40:** Messung der Aerosolphase am Beispiel der Massenspur  $m/z=59$ .

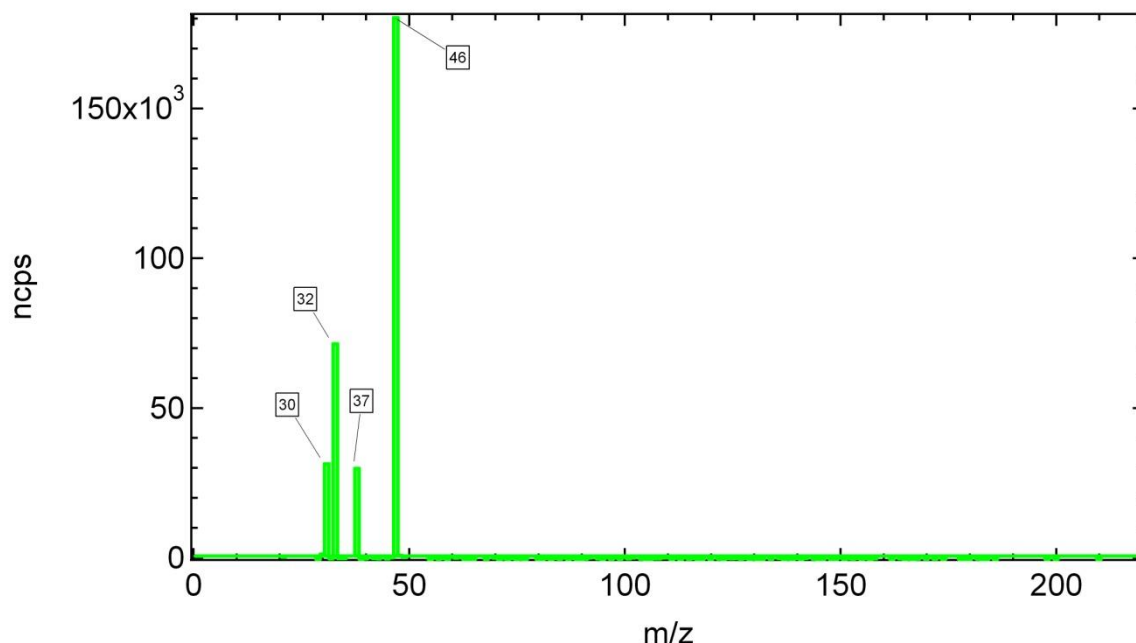


**Abbildung 4.41:** Messung der Aerosolphase am Beispiel der Massenspur  $m/z=59$ .

Betrachtet man die Massenscans der Aerosolmessung (Abbildung 4.42) erkennt man neben den bekannten typischen Peaks des PTR-MS ( $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$  und das erste Wassercluster) einen stark ausgeprägten Peak auf der Masse 46. Da dieser Peak so dominierend ist muss ein Großteil des gesammelten Materials diese Masse besitzen oder diese Komponente beim Erhitzen freigeben. Die Messungen des an der Kampagne teilnehmenden AMS von Thomas Mentel aus Juelich zeigen, dass ein Teil des Aerosols aus Nitrat besteht, welches unter Erhitzen zerfallen kann und  $\text{NO}_2$  ( $m/z=46$ ) freigibt.



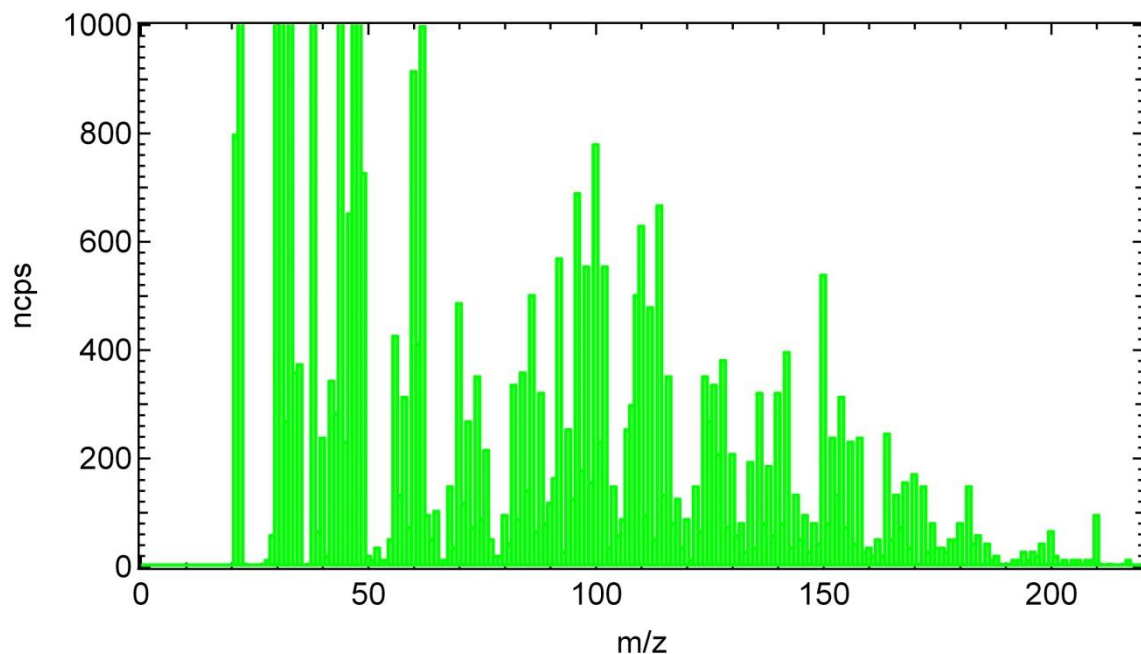
Vergleicht man nun die Zeiten mit hohem  $m/z=46$ -Signal auf dem PTR-TD-MS mit der Aerosolzusammensetzung gemessen von dem AMS, ist zu sehen, dass zu diesen Zeiten mit hohem Signal der Nitratanteil im Aerosol sehr hoch ist und zu Zeiten mit niedrigem Signal der Nitratanteil im Aerosol entsprechend niedrig ist (siehe Anhang, Abbildung 7.2, 7.3 und 7.4). Außerdem ist zu sehen, dass die Zeiträume mit hohem Nitrat mit den Zeiträumen kontinental beeinflusster Luftmassen übereinstimmen (Vergleich Abbildung 4.36: Acetonsignal).



**Abbildung 4.42:** Aerosolmassenscan während der Kampagne.

Verkleinert man den y-Achsenabschnitt kann man eine große Anzahl an Signalen erkennen, die über den gesamten Massenbereich zu erkennen sind. Wie bei den

SOA-Messungen in der Smog Chamber sind auch hier wieder Blöcke an Peaks zu erkennen, die 14 Masseneinheiten auseinander liegen, was für ein detektieren von SOA Partikeln spricht (Abbildung 4.43).

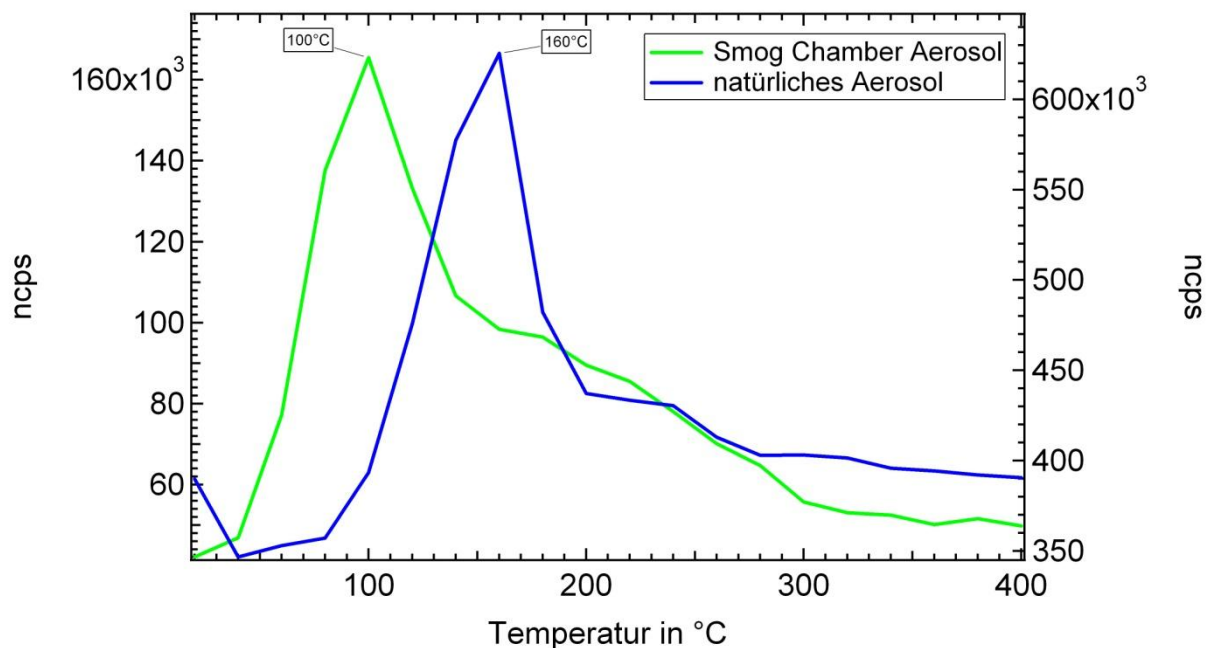


**Abbildung 4.43:** Aerosolmassenscan während der Kampagne (Zoom).

Desweiteren sind durch die Protonentransfer Ionisation die Partikel weniger fragmentiert, als bei der normalerweise im AMS verwendeten Ionenstoßionisation und es konnten Massen im Bereich von 100-220 Da detektiert werden. Allerdings sind auch im PTR-MS eine Vielzahl an Signalen im unteren Massenbereich (30-100 DA) zu erkennen. Es ist relativ unwahrscheinlich, dass Substanzen mit so geringer Masse als Monomer in der Partikelphase zu finden sind (Pankow and Asher 2008). Deshalb ist anzunehmen, dass diese Komponenten während der Thermodesorption oder der Ionisierung in Fragmente zerfallen.

Durch die geringe Massenauflösung des Quadrupol-MS, und dadurch dass keine Separation über ein GC- oder HPLC-System vorgenommen wurden, lässt sich aber bei der großen Vielzahl an organischen Komponenten im atmosphärischen Aerosol keine Aussage über einzelne Komponenten in der Partikelphase treffen.

Vergleicht man die Thermogramme (TIC) von natürlichem Aerosol und Smog Chamber Aerosol (Abbildung 4.44) ist zu sehen, dass das natürliche Aerosol bei höheren Temperaturen verdampft als das Smog Chamber Aerosol das aus der Ozonolyse verschiedener Terpene (siehe oben) gebildet wurde.



**Abbildung 4.44:** Vergleich TIC Smog Chamber Aerosol (Bsp.  $\alpha$ -Pinen Ozonolyse) und natürlichem Aerosol.

Dieser Unterschied im Dampfdruck zeigt, dass das Smog Chamber Aerosol nicht die gleiche Zusammensetzung hat wie natürliches Aerosol. Aerosol in der Atmosphäre ist für mehrere Tage Substanzen wie OH-Radikalen, Ozon und  $\text{NO}_x$  ausgesetzt, dass das Aerosol weiter oxidieren kann (Jimenez, Canagaratna et al. 2009). In den durchgeführten Smog Chamber Experimenten war nur eine begrenzte Menge an Ozon, und da kein OH-Radikalfänger zugegeben war, eine gewisse Menge an OH-Radikalen vorhanden. Sobald diese Komponenten aufgebraucht sind kann das SOA nicht weiter oxidiert werden.

Dieser eindeutige Unterschied in natürlichem Aerosol und Smog Chamber Aerosol zeigt, dass man sehr vorsichtig sein muss wenn man Resultate aus der Smog Chamber in die Natur übertragen will.

## 4.5 Weiterentwicklung des Einlasses

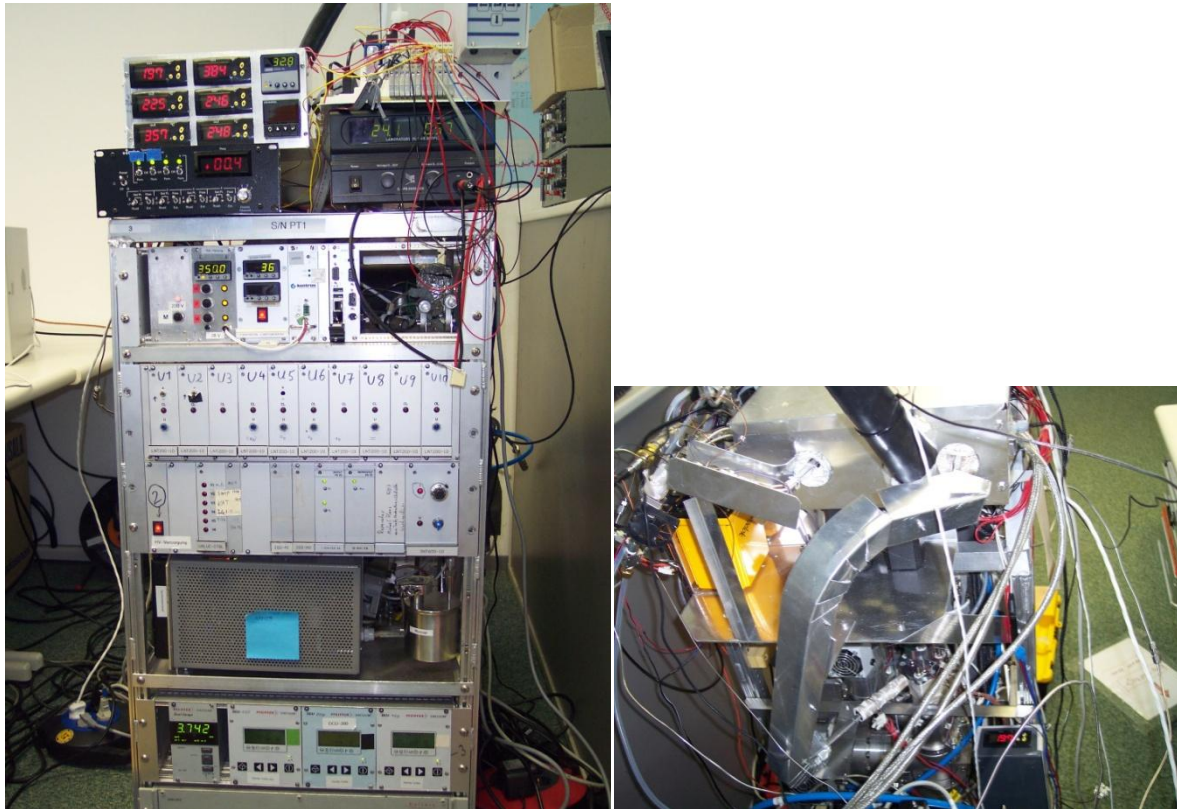
Die Ergebnisse der Smog Chamber Experimente und der Messkampagne in den Niederlanden sehen vielversprechend aus und haben gezeigt, dass das Prinzip dieses Einlasssystems für Aerosolmessungen funktioniert und dass das System eine wertvolle Weiterentwicklung in der organischen Aerosolanalytik ist. Es ist möglich SOA und dessen Precursor mit demselben Messinstrument zu detektieren, was einen Vergleich dieser zwei Informationen stark vereinfacht. Durch die relativ schonende Ionisationstechnik des PTR-MS können auch größere Molmassen detektiert werden, die häufig nur den Verlust eines oder zwei Wassermolekülen zum vollständigen Molekül aufweisen. Die kann besonders Verwendung finden in Smog Chamber Untersuchungen über die Oxidationsprodukte verschiedener atmosphärisch relevanter VOCs (Toluol, Terpene, Brenzcatechin, usw.).

Dennoch sind auch einige Probleme und Schwachstellen (chemische und technische) bei der Arbeit mit diesem Prototypen aufgefallen.

Zu den chemischen Problemen gehört die gerade in der Aerosolmessung vorkommende Fragmentierung. Es wurde eine Vielzahl von Signalen aufgefangen, die im unteren Massenbereich nicht mehr sinnvoll zugeordnet werden konnten. Auch die Signale im oberen Massenbereich sind nicht immer eindeutig zuzuordnen, da bei der Oxidation von Terpenen unterschiedliche Produkte mit der gleichen nominellen Masse gebildet werden. Diese Probleme können durch die Verwendung eines moderneren PTR-TOF-MS, welches eine sehr viel höhere Massenauflosung besitzt, gelöst werden. Es wurde schon gezeigt, dass mithilfe eines TOF-MS Furan ( $C_4H_4O$ ; 69,034 g/mol) und Isopren ( $C_5H_8$ ; 69,0704 g/mol) getrennt detektiert werden können (Jordan, Haidacher et al. 2009). Ein weiteres Problem ist die relativ lange Zeit, die das Quadrupol Massenspektrometer für einen vollen Massenscan benötigt. Dadurch ist die Desorptionstemperatur bei einem vollen Massenscan nicht konstant, wodurch Informationen über gewisse Massen verloren gehen können. Auch dieses Problem würde mit einem TOF beseitigt, da pro Messung eines TOFs immer ein voller Massenscan aufgenommen wird.

Durch die Bauweise des Prototypen (Abbildung 4.45) sind auch verschiedene technische Probleme aufgetreten. Zum einen waren die selbstgebauten geheizten Leitungen störungsanfällig wodurch während der Kampagne in den Niederlanden (wegen eines Kurzschlusses) das Instrument für 3 Tage repariert werden musste. Zum anderen waren die vielen einzelnen Kontrollelemente für die verschiedenen

Flüsse und Heizungen sehr platzintensiv und unübersichtlich. Die verwendete Heizung für die Driftröhre machten Reparaturen und Reinigungsarbeiten extrem zeitaufwendig und kompliziert.



**Abbildung 4.45:** PTR-TD-MS Vorder- und Hinteransicht.

Ein weiteres Problem zeigte sich bei der Kampagne in Cabauw. Es wurde das gesamte Aerosol gesammelt und desorbiert. Durch den großen Anteil an anorganischem Material das dadurch in das System gelangte sind verschiedene weitere Probleme aufgetreten. Es konnten bei einer späteren Reinigungsprozedur des PTR-MS Kristalle innerhalb der Driftröhre gefunden werden. Außerdem waren einige elektronische Linsen mit einer dünnen Schicht bedeckt, wodurch die Ionen „abgeblockt“ wurden und das Ionensignal mit der Zeit gesunken bzw. verschwunden ist. Die Verbindung zwischen dem neuen Einlass und der Driftröhre muss elektronisch isoliert sein, was durch die Verwendung einer Kapillare geschah. Diese ist dadurch dass sie aus Glas besteht natürlich zerbrechlich und es ist relativ kompliziert diese zu tauschen.

Durch diese doch relativ große Anzahl an Problemen motiviert, wurde (und wird noch immer) der Einlass modernisiert (Abbildung 4.46).





**Abbildung 4.46:** Neuer Aufbau des Aerosoleinlasses.

- Es wurden die selbstgebauten geheizten Leitungen durch gekaufte Heizungen ersetzt.
- Alle Komponenten des Einlasses wurden in einem separaten Rack installiert um das PTR-MS schnell wieder auf die normalen Spezifikationen zurückbauen zu können.
- Um Wartungsarbeiten leichter durchführen zu können wurde eine schnell entfernbare Heizmanschette für die Driftröhre gekauft.
- Die Driftröhre wurde passend zur Heizmanschette neu entworfen.
- Die gesamte elektronische Steuerung wie Temperatur, Fluss, Ventilschaltungen und Druck wurden in einem Steuergerät (V25) zusammengefasst

Desweiteren soll ein „Aerosol Concentrator“ installiert werden, was die Sammelzeit von natürlichem Aerosol um den Faktor 20 beschleunigen wird. Nach den Erfahrungen von der Kampagne in den Niederlanden würde so die Sammelzeit von 240 Minuten auf 12 Minuten reduziert werden können.



## 5 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es durch die hohe Zeitauflösung des PTR-MS möglich ist OH-Radikalausbeuten verschiedener Terpene zu bestimmen. Hierzu wurde Cyclohexan als OH-Radikalfänger verwendet und die bei dieser Reaktion entstehende Menge an Cyclohexanon in Echtzeit detektiert. Dabei war es möglich die OH-Radikalausbeuten der zwei unterschiedlichen Doppelbindungen von  $\alpha$ -Phellandren,  $\alpha$ -Terpinen, Limonen und Terpinolen getrennt voneinander zu bestimmen. Hierbei konnten zum ersten mal die OH-Radikalausbeuten der langsamer reagierenden Doppelbindung bestimmt werden und ergaben für  $\alpha$ -Phellandren 8%–11% ( $\pm 3\%$ ),  $\alpha$ -Terpinen 12%–14% ( $\pm 4\%$ ), Limonen 7%–10% ( $\pm 3\%$ ) und für Terpinolen 39%–48% ( $\pm 14\%$ ).

Desweiteren wurde festgestellt, dass die getrennte Bestimmung der zwei Doppelbindungen von  $\gamma$ -Terpinen mit dieser Methode nicht möglich ist, da die Ratekonstanten dieser Doppelbindungen sehr ähnlich sind. Dadurch reagieren die zwei Doppelbindungen bei Zugabe eines Ozonüberschusses nicht streng zeitlich getrennt mit dem Ozon, sondern es sind Reaktionen mit jeder der beiden Doppelbindungen zu jedem Reaktionszeitpunkt möglich. Die einzige Angabe, die hier möglich war, ist die OH-Radikalausbeute beider Doppelbindungen als Summe. Dies ergab eine OH-Radikalausbeute von 102%–114% ( $\pm 34\%$ ) für beide Doppelbindungen.

Durch theoretische Überlegungen über den Reaktionsmechanismus der Ozonolyse, der über das Criegee-Intermediat abläuft, war es möglich die die gemessenen OH-Radikalausbeuten der verschiedenen Doppelbindungen zu erklären. Dazu wurde der Reaktionsmechanismus des Hydroperoxydkanals betrachtet und die OH-Radikalausbeuten mit der Anzahl der abstrahierbaren,  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome und der Anzahl an möglichen Hydroperoxiden verglichen. Dabei konnte gezeigt werden, dass die OH-Radikalausbeuten direkt mit diesen zwei Kriterien verknüpft sind.

Mit diesen Erkenntnissen und dem Wissen, dass Terpenemissionen durch ihre Temperaturabhängigkeit auch bei Nacht stattfinden, konnte eine potentielle lichtunabhängige OH-Radikalquelle für Gebiete mit starker Terpenemission aufgezeigt werden.

In Paris konnten verschiedene VOCs und andere atmosphärisch relevante Komponenten wie Ozon, CO, NO<sub>2</sub> und NO gemessen werden. Aus diesen Daten wurde zum einen ein Datenpaket in Igor gefertigt, welches die Interpretation der Daten erleichtern sollte und zum anderen wurden die Daten für eine PMF-Analyse vorbereitet und die Analyse durchgeführt.

Durch die Analyse verschiedener Komponenten konnte die Frage beantwortet werden, ob die Lösungsmittelindustrie in und um Paris einen großen Einfluss auf die Konzentrationen gewisser Komponenten in der Luft haben. Über die Korrelation von Benzol und Toluol mit schwarzem Kohlenstoff und den typischen Tagesverlauf mit zwei Konzentrationsmaxima dieser Komponenten konnte gezeigt werden, dass diese beiden Stoffe als Hauptquelle den Straßenverkehr haben.

Desweiteren konnte gezeigt werden, dass die Luftmassen die Paris erreichen einen großen Einfluss auf die Konzentration gewisser Komponenten in der Luft haben. Dadurch konnte gut zwischen lokalen Quellen und weit transportierten VOCs unterschieden werden.

Schließlich konnten über das PFM-Model ein Großteil der in Paris gemessenen Substanzen in sieben unterschiedliche Quellen eingeteilt werden und deren prozentualer Einfluss während ozeanischer Luftmassen und kontinentalen Luftmassen bestimmt werden.

Es konnte erfolgreich ein Einlass für das PTR-MS entwickelt werden, der es ermöglicht neben den Messungen von VOCs in der Gasphase auch organisches Aerosol zu sammeln, desorbieren und zu vermessen. Um den neuen Einlass zu Testen wurden verschiedene Laborexperimente durchgeführt und es wurde an einer Messkampagne in Cabauw (nahe Utrecht, NL) teilgenommen.

Die Labortests des neuen Einlasses zeigen, dass es möglich ist organisches Aerosol und VOCs (Aerosol Precursor) in der Gasphase mit einem einzelnen Instrument zu messen. Dazu wurden in einer Smog Chamber Isopren,  $\alpha$ -Pinen, Limonen und  $\beta$ -Caryophyllen jeweils mit Ozon zur Reaktion gebracht. Die Messungen in der Gasphase zeigten, dass verschiedene Komponenten wie gewohnt mit hoher Zeitauflösung durch das PTR-MS detektiert werden konnten. Die Messungen des Aerosols zeigten, dass es möglich ist, viele der aus den Reaktionen bekannten Produkte direkt oder mit geringer Fragmentation zu detektieren.

Die Messkampagne in Cabauw zeigte, dass es mit diesem Einlass möglich ist über einen langen Zeitraum Aerosol und VOCs mit nur einem Instrument zu messen. Die Gasphasenmessungen sind unbeeinflusst von den Modifikationen, die an dem PTR-MS und der Driftröhre vorgenommen werden mussten um Aerosol detektieren zu können. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass sich natürliches organisches Aerosol von Aerosol aus einer Smog Chamber im Dampfdruck unterscheidet, und man deswegen vorsichtig sein muss, will man diese zwei Aerosolarten miteinander vergleichen.

Diese Tests auf einer Messkampagne und an der Smog Chamber zeigten aber auch, dass die Bauweise dieses Prototyps recht störungsanfällig ist und die Reparaturen nicht leicht auszuführen sind. Deshalb wurde der Prototyp weiterentwickelt und in eine stabilere und leichter zu wartende Form umgebaut. Auch die recht geringe Massenauflösung des im PTR-MS verwendeten Quadrupolmassenspektrometers gestaltete die Auswertung der Messergebnisse schwierig, weshalb der Aerosoleinlass als eigenständiges Gerät gebaut wurde um es leicht an z.B. ein PTR-TOF-MS koppeln zu können.

## 6 Ausblick

In dieser Arbeit wurden verschiedene Experimente und Messungen durchgeführt, die zufriedenstellende Ergebnisse liefern. Natürlich kamen weitere Ideen auf, wie diese Experimente und Messungen fortgeführt und eventuell weiter verbessert werden können.

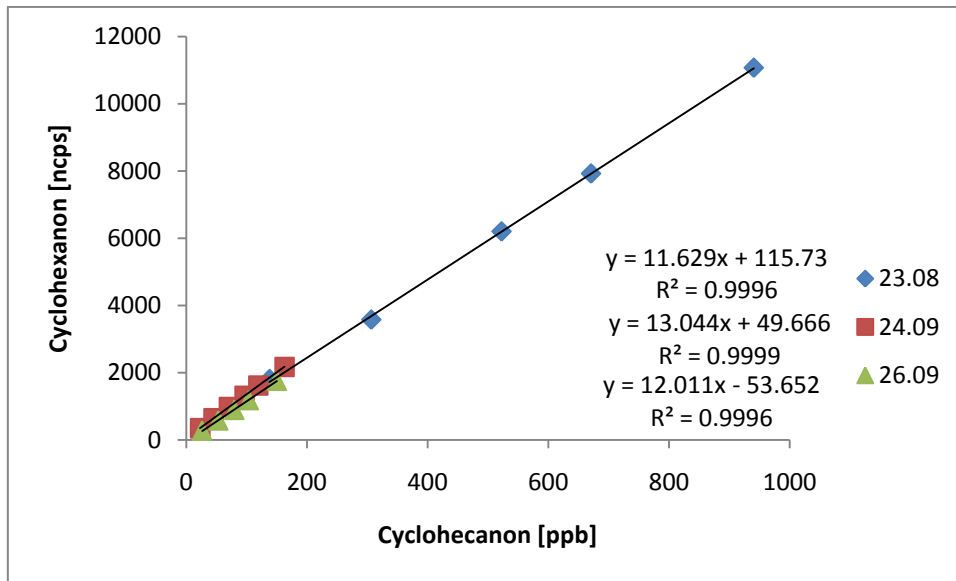
Die Experimente zur Bestimmung der OH-Radikalausbeute könnten mit anderen Substanzen als Cyclohexan als OH-Radikalfänger durchgeführt werden. Es wäre vorteilhaft einen Stoff zu finden der spezifischer und stoffunabhängig in einem konstanten Verhältnis ein einzelnes Produkt mit den OH-Radikalen bildet, welches vom PTR-MS detektiert werden kann. Dadurch würden die Messungen eine geringere Ungenauigkeit besitzen. Außerdem könnten weitere atmosphärisch relevante Substanzen auf ihre Reaktion mit Ozon und der Menge an gebildeten OH-Radikalen untersucht werden.

Die Messkampagne in Paris hat interessante Eindrücke über VOCs in Paris geliefert. Es wäre interessant eine weitere Kampagne in Paris durchzuführen und zusätzliche Messinstrumente zu installieren. Um ein besseres Verständnis über den Übergang von VOC zu Semi Volatile Compound zu Aerosol zu bekommen sollten weitere Instrumente wie ein AMS und das neu entwickelte PTR-TD-MS installiert werden um mehr Informationen aus der Partikelphase zu bekommen. Desweiteren könnten verschiedene Messtationen in verschiedenen Regionen von Paris und dessen Umland aufgebaut werden um lokale Unterschiede in der VOC und Aerosolkonzentration beobachten zu können.

Der Aerosoleinlass des PTR-MS hat gezeigt, dass es möglich ist organisches Aerosol mithilfe von PTR-MS zu detektieren. Einige Verbesserungen wurden schon angefangen und werden auch weiter fortgesetzt (siehe Kapitel 4.5).

Um die erhaltenen Informationen weiter zu verbessern könnte der Einlass auf ein PTR-TOF-MS installiert werden um so mit hoher Massenauflösung und noch höherer Zeitauflösung Aerosolkomponenten messen zu können. Um die Sammelgeschwindigkeit des Aerosols zu erhöhen kann ein Aerosolconcentrator vor den Einlass geschaltet werden und so die zeitliche Auflösung um ein Vielfaches erhöhen.

## 7 Anhang



**Abbildung 7.1:** Kalibrationsgraphen von Cyclohexanon am PTR-MS.

**Tabelle 7.1:** Reaktionsbedingungen der Terpenozonolyse zur Bestimmung der OH-Radikalausbeute.

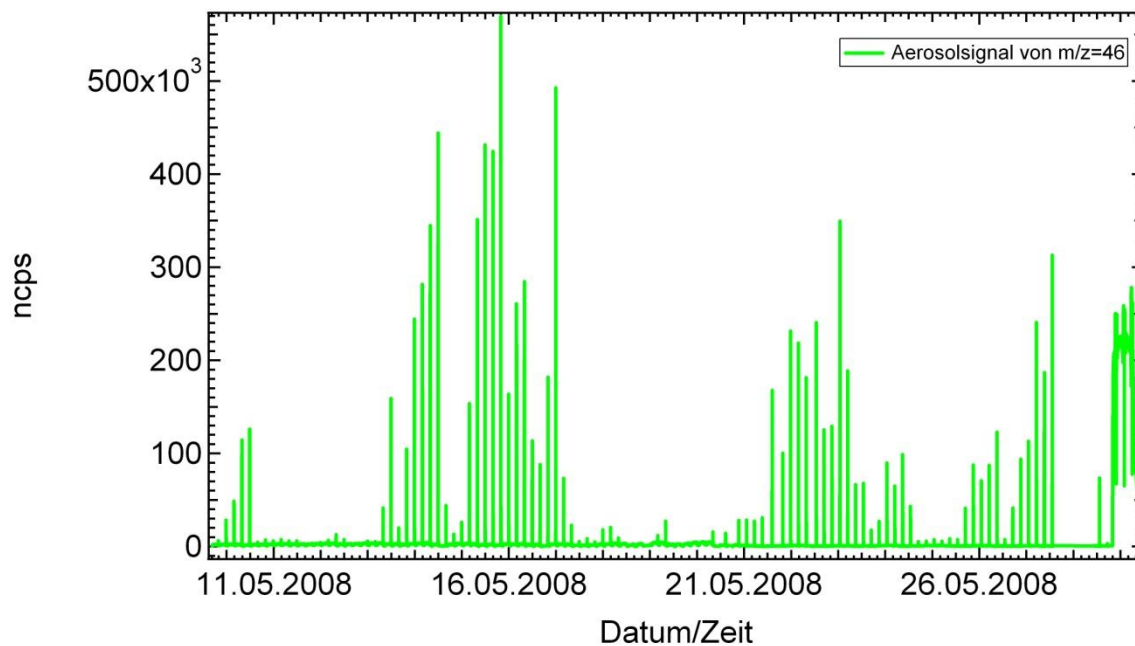
Experiment Name	Substanz	Substanz [C <sub>0</sub> ] (ppb)	Ozon [C <sub>0</sub> ] (ppb)	Cyclohexan [C <sub>0</sub> ] (ppm)	Luftfeuchtigkeit (dp in °C)
FH0210	α-Phellandrene	708	1800	70.11	-
FH0510	α-Phellandrene	708	1800	70.45	-
FH0810	α-Phellandrene	674	2200	67.41	10
FH0910	α-Phellandrene	708	2000	70.11	10
FH1010	α-Terpinene	674	2100	67.41	-
FH1020	α-Terpinene	674	2000	67.41	10
FH1110	α-Terpinene	674	2000	67.41	10
FH1120	α-Terpinene	674	2000	67.75	-
FH1130	Limonene	674	2100	69.10	-
FH1210	Limonene	674	2100	69.77	10
FH1220	Limonene	674	2000	68.09	10
FH1230	Limonene	674	2200	69.77	-
FH1510	Terpinolene	674	2000	69.10	10
FH1610	Terpinolene	674	2000	69.10	10
FH1620	Terpinolene	674	2000	70.11	-
FH1630	Terpinolene	674	2000	67.41	-
FH1810	γ-Terpinene	674	2000	67.41	-
FH2610	γ-Terpinene	674	2500	67.41	10
FH2620	γ-Terpinene	674	2000	69.10	-
FH2630	γ-Terpinene	708	2000	67.41	10

Temperatur (bei allen Experimenten): 22°C

Druck (bei alle Experimenten): 950 mbar

Es konnte kein Unterschied der OH-Radikalausbeute in Abhängigkeit der Luftfeuchtigkeit beobachtet werden.





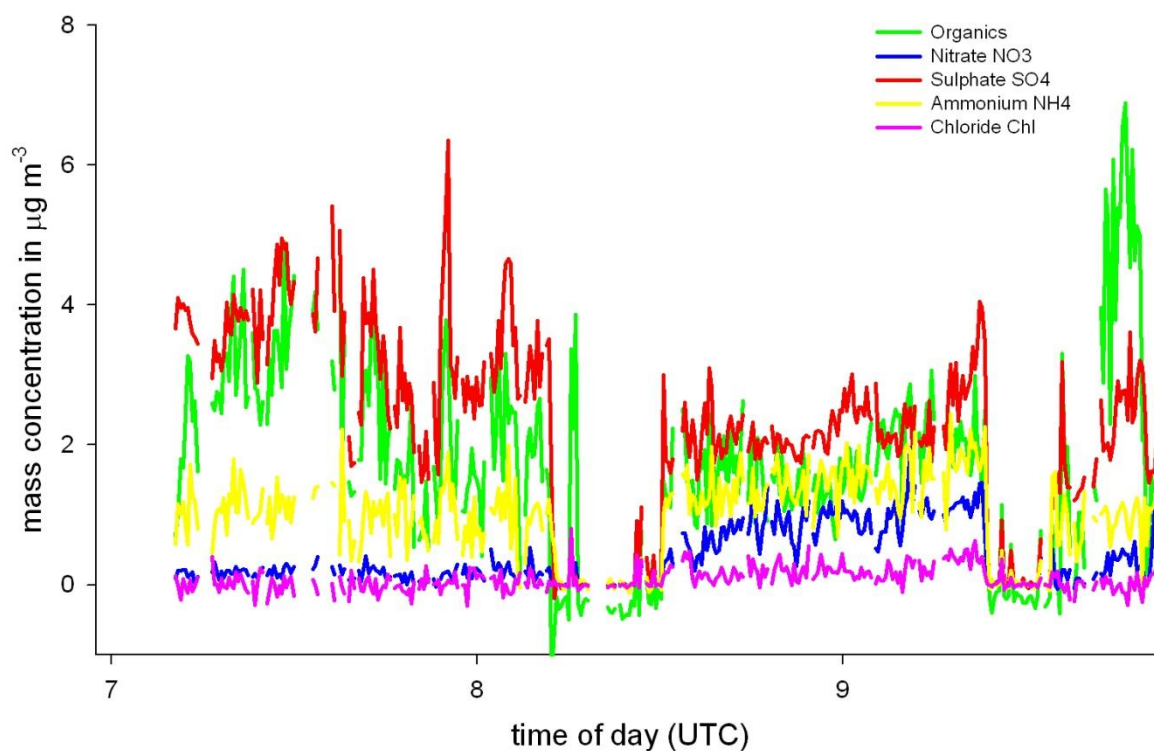
**Abbildung 7.2:** Signal der Masse 46 in der Aerosolphase über den Zeitraum der Kampagne.

**EUCAARI - Impact ATR-42; flight# 053; 20080518**

Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF AMS)

Laboratoire de Météorologie Physique, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

Quality checked chemical composition time series, flow calibrated (STP conditions according to NIST), CE corrected (Crosier et al. 2007)



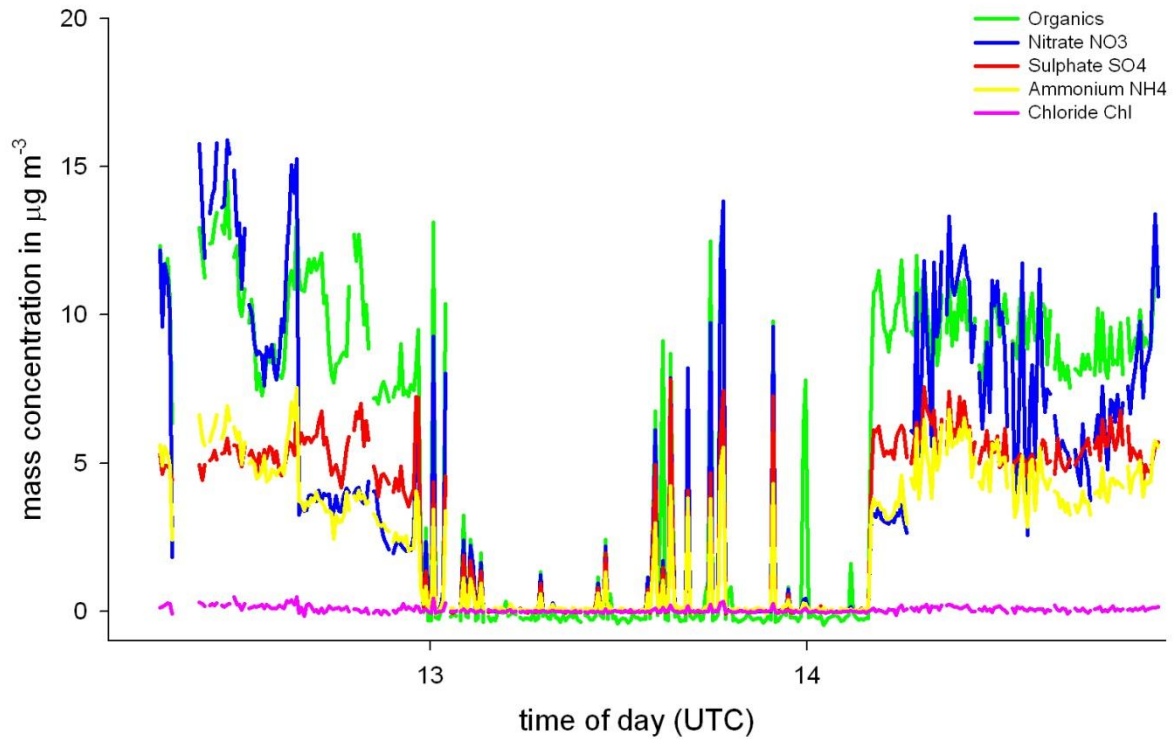
**Abbildung 7.3:** Aerosolkomposition am 18.05.2008 (niedriger Nitratanteil).

### EUCAARI - Impact ATR-42; flight# 050; 20080514

Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer (C-ToF AMS)

Laboratoire de Météorologie Physique, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, France

Quality checked chemical composition time series, flow calibrated (STP conditions according to NIST), CE corrected (Crosier et al. 2007)



**Abbildung 7.4:** Aerosolkomposition am 14.05.2008 (hoher Nitratanteil).

## 8 Literatur

- Aschmann, S. M., J. Arey, et al. (2002). "OH radical formation from the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Atmospheric Environment **36**(27): 4347-4355.
- Aschmann, S. M. and R. Atkinson (1994). "Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O<sub>3</sub> with isoprene." Environmental Science & Technology **28**(8): 1539-1542.
- Atkinson, R. (1987). "A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH radicals with organic-compounds." International Journal of Chemical Kinetics **19**(9): 799-828.
- Atkinson, R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>." Atmospheric Environment **34**(12-14): 2063-2101.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, et al. (1992). "Formation of OH radicals in the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of terpenes." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **97**(D5): 6065-6073.
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, et al. (1983). "Effects of Ring Strain on Gas-Phase Rate Constants. 1. Ozone Reactions with Cycloalkenes." JPC **15**: 721 bis 31.
- Atkinson, R. and W. L. Carter (1984). "Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions." Chem. Rev. **84**: 437-70.
- Atkinson, R., A. M. Winer, et al. (1982). "Rate constants for the gas phase reactions of ozone with the natural hydrocarbons isoprene and  $\alpha$ - and  $\beta$ -Pinene." Atmos. Environ. **16**(5): 1017-1020.
- Aunan, K., J. H. Fang, et al. (2006). "Climate change and air quality - Measures with co-benefits in China." Environmental Science & Technology **40**(16): 4822-4829.
- Badol, C., N. Locoge, et al. (2008). "Using a source-receptor approach to characterise VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions - Part 1: Study area description, data set acquisition and qualitative data analysis of the data set." Science of the Total Environment **389**(2-3): 441-452.
- Bahe, F. C., U. Schurath, et al. (1980). "The frequency of NO<sub>2</sub> photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer." Atmospheric Environment **14**(6): 711-18.
- Baltensperger, U., J. Dommen, et al. (2008). "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**(1): 145-154.
- Bateman, A. P., S. A. Nizkorodov, et al. (2009). "Time-resolved molecular characterization of limonene/ozone aerosol using high-resolution electrospray ionization mass spectrometry." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(36): 7931-7942.
- Becker, K. H., W. Groth, et al. (1972). "The mechanism of the air-afterglow NO+O to NO<sub>2</sub>+h $\nu$ ." Chemical Physics Letters **15**(2): 215-20.
- Berndt, T., O. Boge, et al. (2003). "Gas-phase ozonolysis of alpha-pinene: gaseous products and particle formation." Atmospheric Environment **37**(28): 3933-3945.
- Breitmeier, E. (1999). Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone. Stuttgart; Leipzig, B. G. Teubner.

- Brink, R. (1992). Aufbau und Inbetriebnahme eines Kugelreaktors zur Untersuchung von atmosphärischen Oxidationsprozessen. Verfahrenstechnik. Bingen, Fachhochschule Bingen.
- Brocco, D., R. Fratarcangeli, et al. (1997). "Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome." Atmospheric Environment **31**(4): 557-566.
- Chio, C.-P. and C.-M. Liao (2008). "Assessment of atmospheric ultrafine carbon particle-induced human health risk based on surface area dosimetry." Atmospheric Environment **42**(37): 8575.
- de Gouw, J. and C. Warneke (2007). "Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry." Mass Spectrometry Reviews **26**(2): 223-257.
- de Reus, M., H. Fischer, et al. (2005). "Observations and model calculations of trace gas scavenging in a dense Saharan dust plume during MINATROC." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 1787-1803.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, et al. (1997). "Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling." JPL Publication 97-4.
- Eerdeken, G., V. Sinha, et al. (2009). "Springtime boreal VOCs: The role of monoterpenes in selected intense nucleation events (source inventory)." Geochimica Et Cosmochimica Acta **73**(13): A319-A319.
- Ettre, L. S. (1971). "Development of Chromatography." Analytical Chemistry **43**(14): A21-&.
- Filella, I. and J. Penuelas (2006). "Daily, weekly and seasonal relationships among VOCs, NO<sub>x</sub> and O<sub>3</sub> in a semi-urban area near Barcelona." Journal of Atmospheric Chemistry **54**(2): 189-201.
- Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (1986). Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques. New York, Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons.
- Galbally, I. E. and W. Kirstine (2002). "The production of methanol by flowering plants and the global cycle of methanol." Journal of Atmospheric Chemistry **43**(3): 195-229.
- Goldstein, A. H. and I. E. Galbally (2007). "Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere." Environmental Science & Technology **41**(5): 1514-1521.
- Guenther, A., N. C. Hewitt, et al. (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions." Journal of Geophysical Research **100**(D5): 8873-8892.
- Haagen-Smit, A. J. and M. M. Fox (1955). "Automobile exhaust and ozone formation." SAE Trans. **63**: 575.
- Hering, S. V. and M. R. Stolzenburg (2005). "A method for particle size amplification by water condensation in a laminar, thermally diffusive flow." Aerosol Science and Technology **39**(5): 428-436.
- Jacob, D. J., B. D. Field, et al. (2002). "Atmospheric budget of acetone." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D10): -.
- Jacob, D. J., B. D. Field, et al. (2005). "Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **110**(D8): -.
- Jacobson, M. C., H. C. Hansson, et al. (2000). "Organic atmospheric aerosols: Review and state of the science." Reviews of Geophysics **38**(2): 267-294.
- Jaoui, M., S. Leungsakul, et al. (2003). "Gas and particle products distribution from the reaction of beta-caryophyllene with ozone." Journal of Atmospheric Chemistry **45**(3): 261-287.

- Jimenez, J. L., M. R. Canagaratna, et al. (2009). "Evolution of Organic Aerosols in the Atmosphere." Science **326**(5959): 1525-1529.
- Jordan, A., S. Haidacher, et al. (2009). "A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS)." International Journal of Mass Spectrometry **286**(2-3): 122-128.
- Laaksonen, A., M. Kulmala, et al. (2008). "The role of VOC oxidation products in continental new particle formation." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(10): 2657-2665.
- Lanz, V. A., C. Hueglin, et al. (2008). "Receptor modeling of C-2-C-7 hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993-1994 and 2005-2006." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(9): 2313-2332.
- Larsen, B. R., D. Di Bella, et al. (2001). "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." J. Atmos. Chem. **38**: 231-276.
- Larsen, B. R., D. Di Bella, et al. (2001). "Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." Journal of Atmospheric Chemistry **38**(3): 231-276.
- Legreid, G., S. Reimann, et al. (2007). "Measurements of OVOCs and NMHCs in a swiss highway tunnel for estimation of road transport emissions." Environmental Science & Technology **41**(20): 7060-7066.
- Lelieveld, J., T. M. Butler, et al. (2008). "Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest." Nature **452**(7188): 737-740.
- Lerdau, M. and D. Gray (2003). "Ecology and evolution of light-dependent and light-independent phytogenic volatile organic carbon." New Phytologist **157**(2): 199-211.
- Maleknia, S. D., T. L. Bell, et al. (2007). "PTR-MS analysis of reference and plant-emitted volatile organic compounds." International Journal of Mass Spectrometry **262**(3): 203-210.
- Migeotte, M. V. (1948). "Methane in the Earths Atmosphere." Astrophysical Journal **107**(3): 400-403.
- Moortgat, G. K., B. Kanawati, et al. (2009). "The ozonolysis of beta-caryophyllene." Geochimica Et Cosmochimica Acta **73**(13): A900-A900.
- Muller, J. F. (1992). "Geographical-distribution and seasonal-variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **97**(D4): 3787-3804.
- Nguyen, T. L., R. Winterhalter, et al. (2009). "The gas-phase ozonolysis of beta-caryophyllene (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Part II: A theoretical study." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(21): 4173-4183.
- Pan, X., J. S. Underwood, et al. (2009). "Photodegradation of secondary organic aerosol generated from limonene oxidation by ozone studied with chemical ionization mass spectrometry." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(12): 3851-3865.
- Pankow, J. F. and W. E. Asher (2008). "SIMPOL.1: a simple group contribution method for predicting vapor pressures and enthalpies of vaporization of multifunctional organic compounds." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(10): 2773-2796.
- Roscoe, H. K. and K. C. Clemitshaw (1997). "Measurement techniques in gas-phase tropospheric chemistry: A selective view of the past, present, and future." Science **276**(5315): 1065-1072.

- Schade, G. W. and A. H. Goldstein (2006). "Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets." Global Biogeochemical Cycles **20**(1): -.
- Schwarz, K., W. Filipiak, et al. (2009). "Determining concentration patterns of volatile compounds in exhaled breath by PTR-MS." Journal of Breath Research(2): 027002.
- Sciare, J., O. Favez, et al. (2009). "Long-term observations of carbonaceous aerosols in the Austral Ocean atmosphere: Evidence of a biogenic marine organic source." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **114**: -.
- Seinfeld, J. H. and S. N. Pandis (1998). Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change. New York, Wiley Interscience Publication, John Wiley and Sons.
- Solomon, S. J., T. Custer, et al. (2005). "Atmospheric methanol measurement using selective catalytic methanol to formaldehyde conversion." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2787-2796.
- Stephens, E. R. (1961). "Long-Path Infrared Spectroscopy for Air Pollution Research." Infrared Physics **1**(3): 187-&.
- Stephens, E. R., P. L. Hanst, et al. (1956). "Reactions of Nitrogen Dioxide and Organic Compounds in Air." Industrial and Engineering Chemistry **48**(9): 1498-1504.
- Tarvainen, V., H. Hakola, et al. (2005). "Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 989-998.
- Volkamer, R., T. Etzkorn, et al. (1998). "Correction of the oxygen interference with UV spectroscopic (DOAS) measurements of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere." Atmospheric Environment **32**(21): 3731-3747.
- von Kuhlmann, R., M. G. Lawrence, et al. (2004). "Sensitivities in global scale modeling of isoprene." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 1-17.
- Walser, M. L., Y. Desyaterik, et al. (2008). "High-resolution mass spectrometric analysis of secondary organic aerosol produced by ozonation of limonene." Physical Chemistry Chemical Physics **10**(7): 1009-1022.
- Warneke, C., C. van der Veen, et al. (2001). "Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison." International Journal of Mass Spectrometry **207**(3): 167-182.
- Warscheid, B. and T. Hoffmann (2001). "On-line measurements of a-pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer." Atmospheric Environment **35**(16): 2927-2940.
- Williams, B. J., A. H. Goldstein, et al. (2006). "An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: Thermal Desorption Aerosol GC/MS-FID (TAG)." Aerosol Science and Technology **40**(8): 627-638.
- Williams, J., U. Poschl, et al. (2001). "An atmospheric chemistry interpretation of mass scans obtained from a proton transfer mass spectrometer flown over the tropical rainforest of Surinam." Journal of Atmospheric Chemistry **38**(2): 133-166.
- Williams, J., N. Yassaa, et al. (2007). "Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests." Atmospheric Chemistry and Physics **7**: 973-980.
- Winterhalter, R. (2002). Untersuchungen zur Ozonolyse von Monoterpenen und zyklischen Alkenen in der Gasphase: Produkte, Reaktionsmechanismen und

Ursachen der Aerosolbildung. Physikalische Chemie. Mainz, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz: 182.

Winterhalter, R., F. Herrmann, et al. (2009). "The gas-phase ozonolysis of beta-caryophyllene (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>). Part I: an experimental study." Physical Chemistry Chemical Physics **11**(21): 4152-4172.

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Vertikales Temperaturprofil der Atmosphäre. ....	7
Abbildung 1.2: Abhängigkeit von NO <sub>2</sub> mit troposphärischem Ozon. ....	11
Abbildung 1.3: Einfluss von Kohlenwasserstoffen auf das troposphärische Ozon....	11
Abbildung 1.4: OH-Radikal Reaktionen in der Atmosphäre (Quelle: DWD).....	12
Abbildung 1.5: Ozonolyse Mechanismus.....	13
Abbildung 1.6: Resonanzstrukturen eines Cl.....	14
Abbildung 1.7: Hydroperoxidkanal.....	14
Abbildung 1.8: Die wahrscheinlichsten Produkte nach der Hydroperoxidbildung in der Atmosphäre. ....	15
Abbildung 1.9: Allgemeiner Esterkanal-Mechanismus.....	15
Abbildung 1.10: PTR-MS-System. ( <a href="http://www.ptrms.com/technology/method.html">http://www.ptrms.com/technology/method.html</a> )	18
Abbildung 1.11: Reaktionen verschiedener Ionen mit Wasser. ....	19
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des statischen Reaktors. ....	25
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ozonproduktion.....	27
Abbildung 2.3: Allgemeines Reaktionschema.....	29
Abbildung 2.4: Strukturformeln der verwendeten Terpene. ....	30
Abbildung 2.5: Bestimmung der OH-Radikalausbeute der zwei Doppelbindungen von $\alpha$ -Phellandren.....	31
Abbildung 2.6: Bestimmung der OH-Radikalausbeute der zwei Doppelbindungen von $\alpha$ -Terpinen.....	31
Abbildung 2.7: Zusammenfassung der Hydroperoxide aus der ersten Ozonolyse von Terpinolen und Limonen.....	35
Abbildung 2.8: Zusammenfassung der Hydroperoxide aus der ersten Ozonolyse von $\alpha$ -Terpinen und $\alpha$ -Phellandren. ....	37
Abbildung 2.9: OH-Radikalausbeute bei der Ozonolyse von $\gamma$ -Terpinen. ....	38
Abbildung 3.1: Verlauf der Bypassleitung vom Einlass (Rechts) bis zum PTR-MS (Links).....	42
Abbildung 3.2: Aufbau des Einlasses mit Filter (Links) und das PTR-MS (Rechts)..	43
Abbildung 3.3: Trajektorien von ozeanisch beeinflusster Luftmassen vom 29. und 31.05.07.....	48
Abbildung 3.4: Trajektorien von kontinental beeinflusster Luftmassen vom 05. und 11.06.07.....	48



Abbildung 3.5: Beispiele für von Luftmassen beeinflusste VOCs (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse).....	49
Abbildung 3.6: Beispiele für von Luftmassen unbeeinflusste VOCs (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse).....	50
Abbildung 3.7: Gemittelter Emissionstageszyklus von Benzol, Toluol und schwarzen Kohlenstoff.....	51
Abbildung 3.8: Korrelation von Benzol und Toluol gegen schwarzen Kohlenstoff. ...	52
Abbildung 3.9: Korrelation von Toluol gegen Benzol. ....	52
Abbildung 3.10: Gemittelter Emissionstageszyklus von Isopren (gemessen mit GC-FID) und Terpenen (PTR-MS). ....	53
Abbildung 3.11: Vergleich der gemessenen Isopren-Informationen von PTR-MS und GC-FID. (blau hinterlegt: ozeanische Luftmasse).....	54
Abbildung 3.12: Konzentration von Isopren und die Summe der Konzentration von Methylvinylketon und Metacrolein.....	55
Abbildung 3.13: Korrelation von der Summe aus Methylvinylketon und Metacrolein und Isopren (Steigung = m; Achsenabschnitt = b). ....	56
Abbildung 3.14: Konzentration von Aceton, Methanol und Essigsäure. ....	57
Abbildung 3.15: Gemittelter Emissionstageszyklus von Aceton, Acetaldehyd und Essigsäure.....	58
Abbildung 3.16: Gemittelter Emissionstageszyklus von Methanol.....	59
Abbildung 3.17: Konzentrationen von NO <sub>2</sub> , NO und Toluol.....	59
Abbildung 3.18: Konzentrationen von Ozon und die Sonnenintensität. ....	60
Abbildung 3.19: Gemittelter Emissionstageszyklus von NO <sub>2</sub> und NO.....	60
Abbildung 3.20: Gemittelter Konzentrationstageszyklus von Ozon. ....	61
Abbildung 3.21: Korrelationsgraph von EC und BC.....	62
Abbildung 3.22: Vergleich des Konzentrationsverlaufs von Toluol und elementarem Kohlenstoff.....	63
Abbildung 3.23: Vergleich des Konzentrationsverlaufs von primären organischem Aerosol mit Toluol.....	63
Abbildung 3.24: Vergleich des Konzentrationsverlaufs der Ionenkonzentration mit Aceton. ....	64
Abbildung 3.25: Vergleich des Konzentrationsverlaufs von SOA mit Aceton und mit Toluol.....	65
Abbildung 3.26: Anteil einzelner VOCs in Quellen aus der PMF-Modelberechnung.	66

Abbildung 3.27: Anteil einzelner VOCs in Quellen aus der PMF-Modelberechnung.	67
Abbildung 3.28: Anteil der einzelnen Quellen aus der PMF-Modelberechnung zur Gesamtmasse der VOCs.....	70
Abbildung 4.1: Schema des Aerosol Einlasses. ....	73
Abbildung 4.2: Strukturformeln der verwendeten Verbindungen. ....	75
Abbildung 4.3: Beispiel eines Messzyklus mit dem PTR-TD-MS.....	77
Abbildung 4.4: Beispiel eines Thermogramms gemessen mit dem PTR-TD-MS.....	77
Abbildung 4.5: Massenscan der Gasphase (Messphase 1, siehe Kapitel 4.3.1). ....	78
Abbildung 4.6: Massenspur $m/z=71$ in der Isopren/Ozon Reaktion (Aerosolmessungen bei Messzyklus 100-120 und 160-180; Aerosol Hintergrund bei Messzyklus 40-60 und 220-240).....	79
Abbildung 4.7: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.....	80
Abbildung 4.8: Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.....	80
Abbildung 4.9: Bekannte Produkte der $\alpha$ -Pinen Ozonolyse ((Warscheid and Hoffmann 2001), (Larsen, Di Bella et al. 2001)). ....	82
Abbildung 4.10: Massenscan der Gasphase. ....	83
Abbildung 4.11: Konzentrationsverlauf verschiedener Komponenten die in der Gasphase detektiert werden konnten (grau schattiert: Aerosolmessung).....	84
Abbildung 4.12: Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).....	85
Abbildung 4.13: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.....	86
Abbildung 4.14: Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.....	86
Abbildung 4.15: Zugeordnete Massenpeaks des Massenscans der Aerosolphase bei 160°C. ....	87
Abbildung 4.16: Thermogram von neu gebildetem und gealterten Smog Chamber Aerosol. ....	88
Abbildung 4.17: Bekannte Limonen Oxidationsprodukte aus der Literatur. ....	90
Abbildung 4.18: Massenscan der Gasphase. ....	91
Abbildung 4.19: Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).....	91
Abbildung 4.20: Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).....	92
Abbildung 4.21: Gasphasenmessung verschiedener Komponenten (grau schattiert: Aerosolmessung).....	92

Abbildung 4.22: Strukturvergleich von $\alpha$ -Pinen und Limonen.....	93
Abbildung 4.23: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.....	94
Abbildung 4.24: Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.....	94
Abbildung 4.25: Bekannte Produkte der Ozonolyse von $\beta$ -Caryophyllen.....	95
Abbildung 4.26: Massenscan der Gasphase. ....	96
Abbildung 4.27 Massenspuren der Gasphasenkomponenten. ....	97
Abbildung 4.28: Massenspur der Masse 59.....	98
Abbildung 4.29: Massenscan der Aerosolphase bei 50°C.....	99
Abbildung 4.30: Massenscan der Aerosolphase bei 90°C.....	99
Abbildung 4.31: Massenscan der Aerosolphase bei 160°C.....	100
Abbildung 4.32: Massenscan der Aerosolphase bei 240°C.....	100
Abbildung 4.33: Zugeordnete Massenpeaks des Massenscans der Aerosolphase bei 160°C. ....	101
Abbildung 4.34: Die Messstation nahe Cabouw. ....	102
Abbildung 4.35: Aufbau und Position des Einlasses.....	103
Abbildung 4.36: Messung der Gasphase am Beispiel der Massenspur $m/z=59$ . ....	104
Abbildung 4.37: Beispiel Trajekturen der drei unterschiedlichen Luftmasseneinflüsse. ....	105
Abbildung 4.38: Messung von Benzol und Toluol in Cabouw.....	106
Abbildung 4.39: Messung von Benzol und Toluol in Paris.....	106
Abbildung 4.40: Messung der Aerosolphase am Beispiel der Massenspur $m/z=59$ . ....	107
Abbildung 4.41: Messung der Aerosolphase am Beispiel der Massenspur $m/z=59$ . ....	107
Abbildung 4.42: Aerosolmassenscan während der Kampagne. ....	108
Abbildung 4.43: Aerosolmassenscan während der Kampagne (Zoom). ....	109
Abbildung 4.44: Vergleich TIC Smog Chamber Aerosol (Bsp. $\alpha$ -Pinen Ozonolyse) und natürlichem Aerosol.....	110
Abbildung 4.45: PTR-TD-MS Vorder- und Hinteransicht. ....	112
Abbildung 4.46: Neuer Aufbau des Aerosoleinlasses.....	113
Abbildung 7.1: Kalibrationsgraphen von Cyclohexanon am PTR-MS.....	119
Abbildung 7.2: Signal der Masse 46 in der Aerosolphase über den Zeitraum der Kampagne. ....	121
Abbildung 7.3: Aerosolkomposition am 18.05.2008 (niedriger Nitratanteil). ....	121
	131

Abbildung 7.4: Aerosolkomposition am 14.05.2008 (hoher Nitratanteil). ..... 122

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Protonenaffinitäten verschiedener Substanzen.....	19
Tabelle 2.1: Übersicht der OH-Radikalausbeuten der Experimente und der Literaturwerte.....	32
Tabelle 2.2: Vergleich der möglichen Hydroperoxidstrukturen und verfügbaren $\alpha$ -Wasserstoffatomen mit den gemessenen OH-Radikalausbeuten.....	34
Tabelle 7.1: Reaktionsbedingungen der Terpenozonolyse zur Bestimmung der OH-Radikalausbeute. ....	120



## Lebenslauf

Name: Frank Herrmann  
Geburtsdatum: 21.10.1977 in Mainz  
Staatsangehörigkeit: Deutsch  
Familienstand: verheiratet  
Adresse: Vordergasse 5  
55288 Partenheim

Ausbildung:

1984 – 1988 Grundschule Essenheim  
1988 – 1997 Integrierte Gesamtschule Mainz-Bretzenheim  
Abitur: 3,1 (befriedigend), Juni 1997

1997 – 1998 Grundwehrdienst

1998 – 2001 Grundstudium an der Johannes Gutenberg Universität  
in Mainz  
Vordiplom: 2,65 (befriedigend), September 2001

2001 – 2006 Hauptstudium an der Johannes Gutenberg Universität  
in Mainz

Dezember 2006 Abgabe der Diplomarbeit mit dem Titel: Produkte und  
Reaktionsmechanismen der Sesquiterpenozonolyse  
Gesamtnote Diplom: 1,78 (gut).

Januar 2007 Beginn der Dissertation am Max-Planck-Institut für  
Chemie (Otto-Hahn-Institut) in Mainz.  
Dissertationstitel: Untersuchung von organischen  
Spurengasen und sekundärem organischem Aerosol in  
der Atmosphäre mittels PTR-MS

Juni 2010 Verteidigung der Dissertation