

Entwicklung von chiralen- sowie RP-HPLC- Methoden in Verbindung mit hochauflösender MS und deren Anwendung zur Analyse sekundärer organischer Aerosole in der Atmosphäre

Dissertation

zur Erlangung des Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

im Promotionsfach Chemie

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

Vorgelegt von

Ronit Julia Jakob

Geboren in Mannheim

Mainz, 2015

Dekan

1.Berichterstatter

2.Berichterstatter

Tag der mündlichen Prüfung

D77 Dissertation der Johannes-Gutenberg Universität Mainz

Träume dir dein Leben schön und mach aus diesen Träumen eine Realität.

Marie Curie (1867-1934)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erdatmosphäre besteht hauptsächlich aus Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%) und Edelgasen. Obwohl Partikel weniger als 0,1% ausmachen, spielen sie eine entscheidende Rolle in der Chemie und Physik der Atmosphäre, da sie das Klima der Erde sowohl direkt als auch indirekt beeinflussen. Je nach Art der Bildung unterscheidet man zwischen primären und sekundären Partikeln, wobei primäre Partikel direkt in die Atmosphäre eingetragen werden. Sekundäre Partikel hingegen entstehen durch Kondensation von schwerflüchtigen Verbindungen aus der Gasphase, welche durch Reaktionen von gasförmigen Vorläufersubstanzen (*volatile organic compounds*, VOCs) mit atmosphärischen Oxidantien wie Ozon oder OH-Radikalen gebildet werden. Da die meisten Vorläufersubstanzen organischer Natur sind, wird das daraus gebildete Aerosol als sekundäres organisches Aerosol (SOA) bezeichnet. Anders als die meisten primären Partikel stammen die VOCs überwiegend aus biogenen Quellen. Es handelt sich dabei um ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die bei intensiver Sonneneinstrahlung und hohen Temperaturen von Pflanzen emittiert werden. Viele der leichtflüchtigen Vorläufersubstanzen sind chiral, sowohl die Vorläufer als auch die daraus gebildeten Partikel werden aber in den meisten Studien als eine Verbindung betrachtet und gemeinsam analysiert. Die mit Modellen berechneten SOA-Konzentrationen, welche auf dieser traditionellen Vorstellung der SOA-Bildung beruhen, liegen deutlich unterhalb der in der Atmosphäre gefundenen, so dass neben diesem Bildungsweg auch noch andere SOA-Bildungsarten existieren müssen. Aus diesem Grund wird der Fokus der heutigen Forschung vermehrt auf die heterogene Chemie in der Partikelphase gerichtet. Glyoxal als Modellsubstanz kommt hierbei eine wichtige Rolle zu. Es handelt sich bei dieser Verbindung um ein Molekül mit einem hohen Dampfdruck, das auf Grund dieser Eigenschaft nur in der Gasphase zu finden sein sollte. Da es aber über zwei Aldehydgruppen verfügt, ist es sehr gut wasserlöslich und kann dadurch in die Partikelphase übergehen, wo es heterogenen chemischen Prozessen unterliegt. Unter anderem werden in Anwesenheit von Ammoniumionen Imidazole gebildet, welche wegen der beiden Stickstoff-Heteroatome lichtabsorbierende Eigenschaften besitzen. Die Verteilung von Glyoxal zwischen der Gas- und der Partikelphase wird durch das Henrysche Gesetz beschrieben, wobei die Gleichgewichtskonstante die sogenannte Henry-Konstante ist. Diese ist abhängig von der untersuchten organischen Verbindung und den im Partikel vorhandenen anorganischen Salzen.

Für die Untersuchung chiraler Verbindungen im SOA wurde zunächst eine Filterextraktionsmethode entwickelt und die erhaltenen Proben anschließend mittels chiraler Hochleistungs-Flüssigchromatographie, welche an ein Elektrospray-Massenspektrometer gekoppelt war, analysiert. Der Fokus lag hierbei auf dem am häufigsten emittierten Monoterpen α -Pinen und seinem Hauptprodukt, der Pinsäure. Da bei der Ozonolyse des α -Pins das cyclische Grundgerüst erhalten bleibt, können trotz der beiden im Molekül vorhandenen chiralen Zentren nur zwei Pinsäure Enantiomere gebildet werden. Als Extraktionsmittel wurde eine Mischung aus Methanol/Wasser 9/1 gewählt, mit welcher Extraktionseffizienzen von 65% für Pinsäure Enantiomer 1 und 68% für Pinsäure Enantiomer 2 erreicht werden konnten. Des Weiteren wurden Experimente in einer Atmosphärens simulationskammer durchgeführt, um die Produkte der α -Pinen Ozonolyse eindeutig zu charakterisieren. Enantiomer 1 wurde demnach aus (+)- α -Pinen gebildet und Enantiomer 2 entstand aus (-)- α -Pinen. Auf Filterproben aus dem brasilianischen Regenwald konnte ausschließlich Pinsäure Enantiomer 2 gefunden werden. Enantiomer 1 lag dauerhaft unterhalb der Nachweisgrenze von 18,27 ng/mL. Im borealen Nadelwald war das Verhältnis umgekehrt und Pinsäure Enantiomer 1 überwog vor Pinsäure Enantiomer 2. Das Verhältnis betrug 56% Enantiomer 1 zu 44% Enantiomer 2. Saisonale Verläufe im tropischen Regenwald zeigten, dass die Konzentrationen zur Trockenzeit im August höher waren als während der Regenzeit im Februar. Auch im borealen Nadelwald wurden im Sommer höhere Konzentrationen gemessen als im Winter. Die Verhältnisse der Enantiomere änderten sich nicht im jahreszeitlichen Verlauf.

Die Bestimmung der Henry-Konstanten von Glyoxal bei verschiedenen Saataerosolen, nämlich Ammoniumsulfat, Natriumnitrat, Kaliumsulfat, Natriumchlorid und Ammoniumnitrat sowie die irreversible Produktbildung aus Glyoxal in Anwesenheit von Ammoniak waren Forschungsgegenstand einer Atmosphärens simulationskammer-Kampagne am Paul-Scherrer-Institut in Villigen, Schweiz. Hierzu wurde zunächst das zu untersuchende Saataerosol in der Kammer vorgelegt und dann aus photochemisch erzeugten OH-Radikalen und Acetylen Glyoxal erzeugt.

Für die Bestimmung der Glyoxalkonzentration im Kammeraerosol wurde zunächst eine bestehende Filterextraktionsmethode modifiziert und die Analyse mittels hochauflösender Massenspektrometrie realisiert. Als Extraktionsmittel kam 100% Acetonitril, ACN zum Einsatz wo-

bei der Extraktionseffizienz bei 85% lag. Für die anschließende Derivatisierung wurde 2,4-Dinitrophenylhydrazin, DNPH verwendet. Dieses musste zuvor drei Mal mittels Festphasenextraktion gereinigt werden um störende Blindwerte ausreichend zu minimieren. Die gefundenen Henry-Konstanten für Ammoniumsulfat als Saataerosol stimmten gut mit in der Literatur gefundenen Werten überein. Die Werte für Natriumnitrat und Natriumchlorid als Saataerosol waren kleiner als die von Ammoniumsulfat aber größer als der Wert von reinem Wasser. Für Ammoniumnitrat und Kaliumsulfat konnten keine Konstanten berechnet werden. Alle drei Saataerosole führten zu einem „*Salting-in*“. Das bedeutet, dass bei Erhöhung der Salzmolalität auch die Glyoxalkonzentration im Partikel stieg. Diese Beobachtungen sind auch in der Literatur beschrieben, wobei die Ergebnisse dort nicht auf der Durchführung von Kammerexperimenten beruhen, sondern mittels bulk-Experimenten generiert wurden.

Für die Trennung der Imidazole wurde eine neue Filterextraktionsmethode entwickelt, wobei sich ein Gemisch aus mit HCl angesäuertem ACN/H₂O im Verhältnis 9/1 als optimales Extraktionsmittel herausstellte. Drei verschiedenen Imidazole konnten mit dieser Methode quantifiziert werden, nämlich 1-*H*-Imidazol-4-carbaldehyd (IC), Imidazol (IM) und 2,2'-Biimidazol (BI). Die Effizienzen lagen für BI bei 95%, für IC bei 58% und für IM bei 75%.

Kammerexperimente unter Zugabe von Ammoniak zeigten höhere Imidazolkonzentrationen als solche ohne. Wurden die Experimente ohne Ammoniak in Anwesenheit von Ammoniumsulfat durchgeführt, wurden höhere Imidazol-Konzentrationen gefunden als ohne Ammoniumionen. Auch die relative Luftfeuchtigkeit spielte eine wichtige Rolle, da sowohl eine zu hohe als auch eine zu niedrige relative Luftfeuchtigkeit zu einer verminderten Imidazolbildung führte. Durch mit ¹³C-markiertem Kohlenstoff durchgeführte Experimente konnte eindeutig gezeigt werden, dass es sich bei den gebildeten Imidazolen und Glyoxalprodukten handelte. Außerdem konnte der in der Literatur beschriebene Bildungsmechanismus erfolgreich weiterentwickelt werden.

Während der CYPHEX Kampagne in Zypern konnten erstmalig Imidazole in Feldproben nachgewiesen werden. Das Hauptprodukt IC zeigte einen tageszeitlichen Verlauf mit höheren Konzentrationen während der Nacht und korrelierte signifikant aber schwach mit der Acidität und Ammoniumionenkonzentration des gefundenen Aerosols.

ABSTRACT

The Earth's atmosphere consists mainly of nitrogen (78%), oxygen (21%) and noble gases. Although particles account for less than 0.1%, they play an important role in the chemistry and physics of the atmosphere, because they have a direct as well as an indirect influence on the Earth's climate. Depending on their formation one distinguishes between primary and secondary particles. Primary particles are emitted directly into the atmosphere. Secondary particles are formed by condensation of low-volatile compounds from the gas phase. These compounds are formed by reactions of gaseous precursors with atmospheric oxidants such as ozone or OH radicals. Most of these precursors are organic in nature (volatile organic compounds, VOCs) and therefore the aerosols formed from these precursors are called secondary organic aerosols (SOA). Unlike most primary particles, VOCs originate mainly from biogenic sources. One important group within these biogenic volatile organic compounds are unsaturated hydrocarbons that are emitted from plants at intensive sunlight and high temperatures. Many of these volatile precursors are chiral, but both the precursor as well as the resulting particles are considered as one compound in most studies and analyzed together.

The calculated model SOA concentrations, which are based on this traditional concept of SOA formation, are significantly lower than the concentrations found in the atmosphere. That's why additional SOA-formation types need to be considered. Nowadays the heterogeneous chemistry in the particle phase of more volatile oxidation products is also involved in this discussion. Glyoxal is one of these compounds which plays an important role as a model substance. This molecule has a high vapor pressure and should therefore only be found in the gas phase. However, due to its two aldehyde groups, it is highly soluble in water and can thus participate in the particulate phase where it undergoes heterogeneous chemical reactions. Imidazoles are formed in the presence of ammonium ions for example. These compounds have light-absorbing properties due to at least two nitrogen heteroatoms. The partitioning of glyoxal between the gas and the particle phase is described by the Henry's law, the equilibrium constant is the so-called Henry's Law constant. This constant depends on the examined organic compound and the inorganic salts present in the particles.

For the investigation of chiral compounds in SOA a filter extraction method was developed, and the samples obtained were measured using chiral high performance liquid chromatography coupled to an electrospray mass spectrometer. The focus was set on the most commonly emitted monoterpene α -pinene and its main oxidation product, pinic acid. During the ozonolysis of α -pinene the cyclic skeleton is preserved. Therefore, despite the two chiral centers in the molecule, only two pinic acid enantiomers are formed. For the extraction of pinic acid from the filter samples a mixture of methanol/water 9/1 was chosen. The obtained extraction efficiencies were 65% for pinic acid enantiomer 1 and 68% for pinic acid enantiomer 2. Besides this, experiments using a smog chamber were conducted to characterize the products of α -pinene ozonolysis. Pinic acid enantiomer 1 was formed from the reaction of ozone and (+)- α -pinene whereas pinic acid enantiomer 2 was the product of the ozonolysis of (-)-pinene. On filter samples from the Brazilian rainforest exclusively pinic acid enantiomer 2 could be found. Pinic acid enantiomer 1 was permanently below the detection limit of 18.27 ng/mL. On samples from the boreal forest, the ratio was the other way around and pinic acid enantiomer 1 was predominant. The ratio was 56% to 44% enantiomer 1 to enantiomer 2. Seasonal patterns in the tropical rainforest showed that concentrations were higher in the dry season in August as during the rainy season in February. In the boreal forest higher concentrations were measured in summer than in winter. The proportions of the enantiomers were independent from seasonal variations.

The determination of the Henry's Law constants of glyoxal using different seed aerosols, namely ammonium sulfate, sodium nitrate, potassium sulfate, sodium chloride and ammonium nitrate, as well as the irreversible product formation from glyoxal in the presence of ammonia were investigated during a smog chamber campaign at the Paul Scherrer Institute in Villigen, Switzerland. To perform an experiment the examined seed aerosol was introduced into the smog chamber first. Then glyoxal was obtained by the reaction of gaseous acetylene and photochemically produced OH-radicals. For the determination of glyoxal in the particle phase an existing filter extraction method was modified. The analysis was realized using high-resolution mass spectrometry. As extraction agent 100% ACN was utilized with an extraction efficiency of 85%. DNPH was used for derivatization, which had to be purified three times in advance using solid phase extraction to minimize blank values. The Henry's Law constants found for ammonium sulfate as seed aerosol were in good agreement with values described in the literature. The constants for sodium nitrate and sodium chloride as seed aerosol were

smaller than those of ammonium sulfate but larger than the value of pure water. For ammonium nitrate and potassium sulfate no data could be calculated. All three seed aerosols led to a salting-in. This means that with increasing salt molality the concentration of glyoxal in the particles increased. These observations are also described in the literature although most data therein are not based on smog chamber experiments but on bulk experiments.

For the separation of the imidazoles a new filter extraction method was developed. The best results were achieved using a mixture of ACN/H₂O 9/1 acidified with HCl. Three different imidazoles were quantified, namely, 1-*H*-imidazole-4-carbaldehyde (IC), imidazole (IM) and 2,2'-biimidazole (BI). The extraction efficiencies were 95% for BI, 58% for IC and 75% for IM. Smog chamber experiments in the presence ammonia, showed higher concentrations of imidazoles than experiments without. If no ammonia was added, higher concentrations of imidazoles were found in the presence of ammonium ions for example from ammonium sulfate seed aerosol. Besides the pH the relative humidity played an important role as well, as too high and too low relative humidities led to less imidazole formation. By carrying out experiments with ¹³C-labeled acetylene it could clearly be demonstrated that imidazoles were reaction products of glyoxal. Additionally, the formation mechanism described in the literature could successfully be developed.

During the CYPHEX campaign in Cyprus first measurements of imidazoles in ambient samples could be realized. The main product IC showed a diurnal course with higher concentrations during the night. It was significantly but weak correlated with the acidity and the ammonium ion concentration of the present aerosol.

INHALT

Zusammenfassung.....	i
Abstract	iv
Inhalt.....	vii
1 Atmosphärische Grundlagen.....	1
1.1 Der Aufbau der Erdatmosphäre.....	1
1.2 Charakterisierung von Aerosolpartikeln und ihr Einfluss auf das Klima.....	2
1.3 Bildung und daraus resultierende Größenverteilungen von Aerosolpartikeln	5
1.3.1 SOA aus biogenen chiralen Vorläufersubstanzen	7
1.3.2 SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase	10
1.4 Lebensdauer und Abbau von atmosphärischen Bestandteilen.....	15
2 Analytische Instrumente und Methoden	17
2.1 Chromatographie.....	17
2.1.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie	17
2.2 Massenspektrometrie.....	19
2.2.1 Elektrospray Ionisation	20
2.2.2 Massenanalysatoren.....	22
2.2.2.1 Ionenfalle.....	22
2.2.2.2 Orbitrap Massenspektrometer	25
2.3 Filterprobenahmetechnik und Filterextraktion	29
2.3.1 Probenahme	29
2.3.2 Filterextraktion	30
2.4 Festphasenextraktion, SPE.....	31
3 Motivation	33
4 Chirale Verbindungen im SOA.....	35
4.1 HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung	35

4.1.1	Verwendete Chemikalien.....	35
4.1.2	HPLC-CSP-(-)ESI-IT/MS Parameter	35
4.1.3	Filterextraktionsmethodenentwicklung	36
4.2	Kammerexperimente	41
4.3	Anwendung der Methode auf Realproben aus dem borealen Nadelwald und dem tropischen Regenwald.....	44
4.3.1	Beschreibung der Probenahmeorte.....	44
4.3.2	Probenahme und Extraktion	45
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion	45
4.4	Zusammenfassung und Ausblick	53
5	Messkampagne an der Atmosphärensimulationskammer des PSI 2013	57
5.1	Beschreibung der Atmosphärensimulationskammer	57
5.2	Henry Konstanten von Glyoxal bei unterschiedlichen Saataerosolen	60
5.2.1	HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse von Glyoxal	60
5.2.1.1	Verwendete Chemikalien	62
5.2.1.2	HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung.....	62
5.2.1.3	Filterextraktionsmethodenentwicklung.....	64
5.2.2	Ergebnisse und Diskussion	67
5.3	Imidazole während der Messkampagne am PSI 2013	76
5.3.1	HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse der Imidazole.....	76
5.3.1.1	Verwendete Chemikalien	76
5.3.1.2	HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung.....	77
5.3.1.3	Filterextraktionsmethodenentwicklung.....	80

5.3.2	Ergebnisse und Diskussion	84
5.4	Zusammenfassung und Fazit der Messkampagne.....	93
6	Cyphex Kampagne 2014	97
6.1	Beschreibung der Messstation	97
6.2	Ergebnisse und Diskussion	98
6.3	Zusammenfassung und Ausblick der CYPHEX-Messkampagne	103
7	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	105
8	Anhang	109
8.1	Zusatzmaterial.....	109
8.2	Abkürzungsverzeichnis	113
8.3	Abbildungsverzeichnis	115
8.4	Tabellenverzeichnis.....	117
8.5	Literaturverzeichnis	119
	Tagungsbeiträge	126
	Posterbeiträge	Fehler! Textmarke nicht definiert.
	Vorträge	Fehler! Textmarke nicht definiert.
	Danksagung	127
	Lebenslauf.....	128

1 ATMOSPHÄRISCHE GRUNDLAGEN

1.1 Der Aufbau der Erdatmosphäre

Die Atmosphäre der Erde reicht von der Erdoberfläche bis zu einer Höhe von >500 km und lässt sich in verschiedene Schichten gliedern. Erfolgt diese Gliederung anhand der Veränderung von Druck und Temperatur mit zunehmender Höhe, setzt sich die untere Atmosphäre aus der Troposphäre und der darauf folgenden Stratosphäre zusammen. Sie werden durch die Tropopause getrennt, welche nur einen sehr langsamen Austausch zwischen den beiden Schichten ermöglicht. Die Stratosphäre erstreckt sich von der Tropopause bis zu einer Höhe von circa 45-55 km. Sowohl die Troposphäre als auch die Stratosphäre sind erheblichen anthropogenen und natürlichen Emissionen von der Erdoberfläche ausgesetzt und spielen im Hinblick auf das Klima und das Leben auf der Erde eine entscheidende Rolle [Graedel, und Crutzen, 1994]. Die darüber liegenden Schichten, die Mesosphäre und die Thermosphäre, mit ihren Grenzen, Stratopause und Mesopause, sind weitaus weniger Einflüssen von unten ausgesetzt und werden aus diesem Grund hier nicht weiter behandelt.

Die Troposphäre reicht von der Erdoberfläche bis zu einer Höhe von durchschnittlich 10-15 km, abhängig von Jahreszeit und Breitengrad. Ihre größte Ausdehnung erreicht die Troposphäre über den Tropen mit einer Höhe von ca. 18 km, über den Polen beträgt sie hingegen nur etwa 8 km. Die Troposphäre wird charakterisiert durch eine beinahe lineare Abnahme der Temperatur mit zunehmender Höhe. Das Wort *tropos* kommt aus dem Griechischen und bedeutet so viel wie „Wendung, Änderung“. Es beschreibt die ständig stattfindende, turbulente, vertikale Durchmischung und Konvektion in der Troposphäre. Sie wird unterteilt in die planetarische Grenzschicht und die darüber liegende freie Troposphäre. Die Höhe der planetarischen Grenzschicht unterliegt starken tageszeitlichen Schwankungen. Nachts ist sie eher flach mit einer Höhe von <500 m, da sich die Erdoberfläche typischerweise abkühlt und damit die Oberflächenschicht stabiler wird. Tagsüber allerdings initiiert die durch die Sonnenstrahlung verursachte Erwärmung der Erdoberfläche starke konvektive Turbulenzen, welche zu einer Erhöhung der planetarischen Grenzschicht auf mehrere Kilometer führt [Liu, und Liang, 2010]. Obwohl die Troposphäre nur einen kleinen Anteil der Gesamthöhe der Atmosphäre ausmacht, enthält sie ungefähr 80% der Gesamtmasse und so gut wie den gesamten in der Atmosphäre

befindlichen Wasserdampf. In ihr spielt sich der Großteil des Wetters ab. Anders als in der Troposphäre, findet in der Stratosphäre eine Temperaturinversion statt. Das bedeutet, dass die Temperatur mit zunehmender Höhe zunimmt, was auf die in der Stratosphäre befindliche Ozonschicht zurückzuführen ist [SEINFELD, und Pandis, 1998]. Aufgrund dieser Temperaturinversion erfolgt die vertikale Durchmischung in der Stratosphäre nur sehr langsam und einmal dort eingetragene Substanzen können Lebensdauern von Monaten bis Jahren erreichen [Graedel, und Crutzen, 1994].

Die Hauptbestandteile der Atmosphäre sind Stickstoff (78%), Sauerstoff (21%) und Edelgase, hauptsächlich Argon. Obwohl die übrigen Komponenten zusammen nur ca. 0,1% ausmachen, spielen sie eine entscheidende Rolle für die physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre. Zu diesen Komponenten zählen neben schwefel- und stickstoffhaltigen Verbindungen, wie SO_2 und NO_x und denen als Treibhausgasen bekannten Verbindungen Methan und Kohlendioxid, auch atmosphärische Aerosole. Die Partikel werden aus unterschiedlichen Quellen in die Atmosphäre emittiert, wobei deren Konzentrationen je nach Quellstärke regional stark divergieren. In der Atmosphäre greifen sie sowohl direkt als auch indirekt in den Strahlungshaushalt der Erde ein und beeinflussen damit das Wetter und das Klima [Müller et al., 2008]. Die Quellen, die Lebensdauer, die Chemie von Aerosolpartikeln und deren Klimawirksamkeit sind Gegenstand der folgenden Kapitel.

1.2 Charakterisierung von Aerosolpartikeln und ihr Einfluss auf das Klima

Bei einem Aerosol handelt es sich um ein zwei Phasen-System. Es besteht aus fein verteilten festen oder flüssigen Partikeln, welche in ein gasförmiges Medium suspendiert sind [Kulkarni, NJ: Wiley, 2011]. Die Partikel werden als *Particulate Matter* (PM) oder Feinstaub bezeichnet. Ihre Größe variiert um fünf Größenordnungen, wobei die kleinsten Teilchen einen Radius von 1,6 nm besitzen, die größten hingegen Radien von bis zu 10 μm aufweisen können [Feichter, 2003]. Abbildung 1 zeigt die Größenverteilung atmosphärischer Partikel [Mann, M. J. D., 2015], modifiziert nach [Schnelle-Kreis et al., 2007].

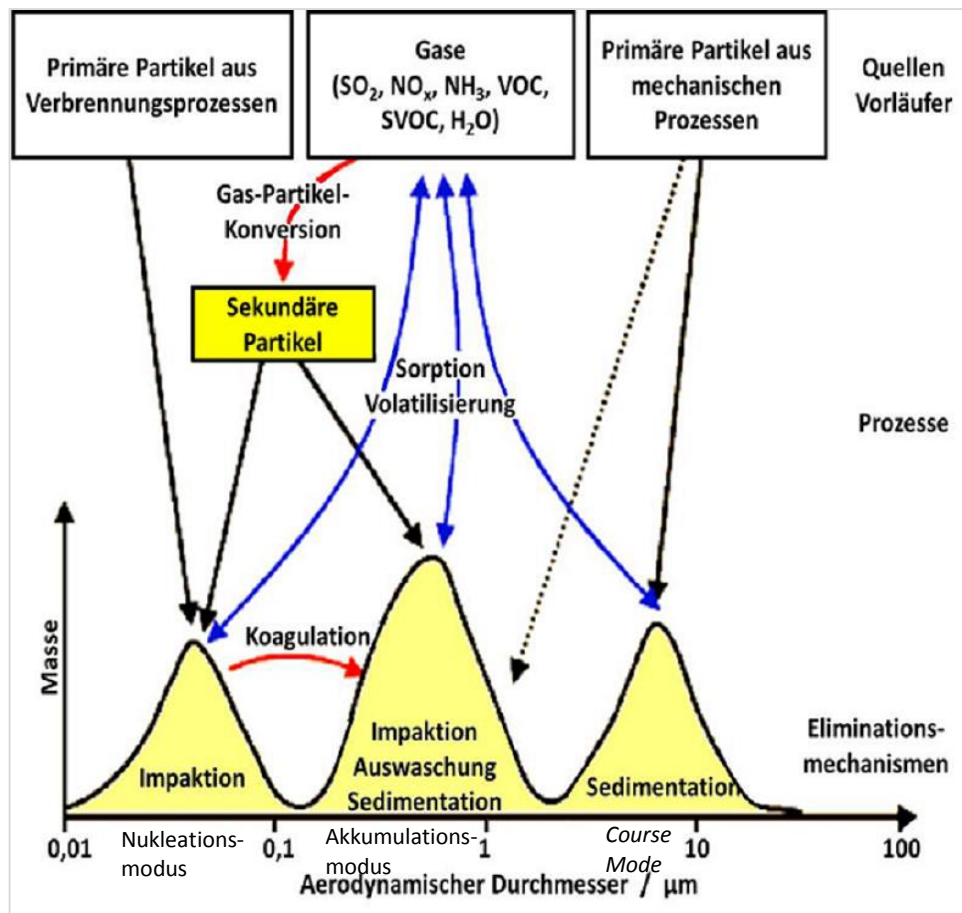


Abbildung 1: Größenverteilung sowie Entstehungs- und Eliminierungsprozesse atmosphärischer Partikel ([Mann, M. J. D., 2015], modifiziert nach [Schnelle-Kreis et al., 2007]).

Diese lassen sich in drei Modi unterteilen, den Nukleationsmodus, den Akkumulationsmodus und den *Course Mode*. Ultrafeine Partikel im Nukleationsmodus besitzen aerodynamische Durchmesser (D_{ae}) $< 0,1 \mu\text{m}$. Die aerodynamischen Durchmesser von feinen Partikeln im Akkumulationsmodus liegen zwischen $0,1$ und $2,5 \mu\text{m}$ und grobe Partikel weisen D_{ae} von $> 2,5 \mu\text{m}$ auf (*Course Mode*) [Nel, 2005]. Feine Partikel werden auch als PM 2,5 Teilchen bezeichnet. Aufgrund ihrer Größe sind diese in der Lage tief in die menschliche Lunge einzudringen, wo sie Allergien oder Entzündungen auslösen können. Ultrafeine Partikel können darüber hinaus von dort in den Blutkreislauf des Körpers gelangen [Pöschl, 2005]. Auf die Bildung von Partikeln und die daraus resultierende Größenverteilung wird im folgenden Kapitel 1.3 „Bildung und daraus resultierende Größenverteilungen von Aerosolpartikeln“ genauer eingegangen.

Da die Größe feiner Partikel im selben Bereich wie die Wellenlänge des sichtbaren Lichts liegt, wird die einfallende Sonnenstrahlung an ihnen besonders effektiv sowohl gestreut als auch von ihnen absorbiert oder reflektiert. Als sogenannte Wolkenkondensationskeime (*cloud condensation nuclei*, CCN) tragen Aerosolpartikel zur Wolkenbildung in der Troposphäre bei,

indem sie dem dort befindlichen Wasserdampf als Kondensationsoberfläche zur Verfügung stehen. Sie beeinflussen so die Albedo, das Rückstrahlvermögen der Wolken [Kanakidou et al., 2005]. Insgesamt besitzen sie einen negativen Strahlungsantrieb von durchschnittlich $-0,9 \text{ W m}^{-2}$. Sie gleichen so einen Teil des, von den im Rahmen des Klimawandels diskutierten Treibhausgasen verursachten, positiven Strahlungsantriebs wieder aus [IPCC, 2013]. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2 dargestellt. Allerdings ist das wissenschaftliche Verständnis über ihren tatsächlichen Beitrag noch sehr unzureichend, denn beispielsweise der als *black carbon*, BC, bezeichnete Ruß trägt nachgewiesener Maßen zum positiven Strahlungsantrieb bei, da er Strahlung in einem breiten Spektrum vom ultravioletten bis zum infraroten Bereich absorbiert [Hansen, 2005]. Andere lichtabsorbierende Verbindungen, wie zum Beispiel Imidazole, werden zum sogenannten *brown carbon* gezählt. Diese absorbieren Strahlung im nahen UV- und sichtbaren Bereich. Anders als der BC, weisen deren Absorptionskoeffizienten eine deutliche Wellenlängenabhängigkeit auf [Laskin et al., 2015]. Die Eigenschaften und die Klimawirksamkeit der Imidazole werden in Kapitel 1.3.2 „SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase“ vorgestellt.

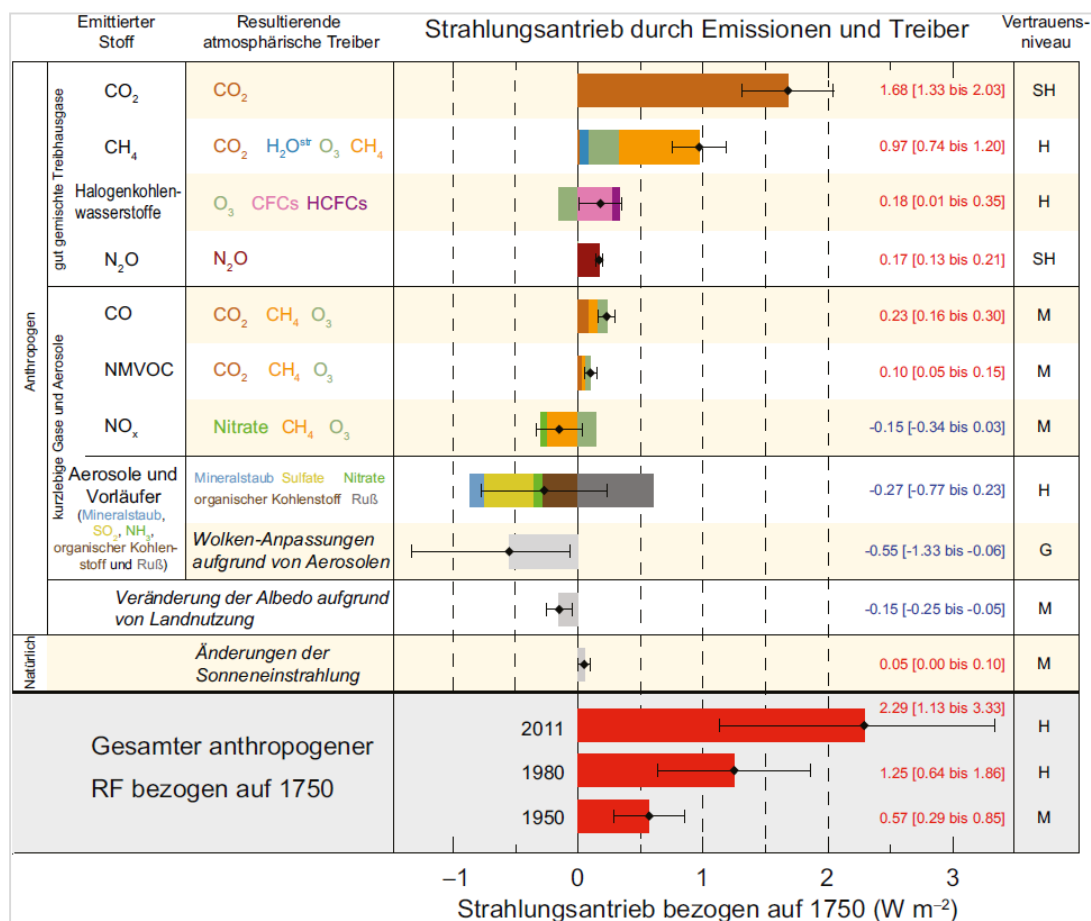


Abbildung 2: Geschätzte Veränderungen des Strahlungsantriebs durch Emissionen und Treiber [IPCC, 2013].

1.3 Bildung und daraus resultierende Größenverteilungen von Aerosolpartikeln

Je nach Art der Bildung unterscheidet man zwischen primären und sekundären Aerosolen. Die Partikel primärer Aerosole werden direkt von natürlichen oder anthropogenen Quellen in die Atmosphäre eingetragen. Mineralstaubpartikel und Seesalzaerosole stellen die im globalen Maßstab mengenmäßig wichtigsten natürlichen Aerosolquellen dar, aber auch Vulkanaktivität und Wald- bzw. Buschfeuer führen zur Bildung primärer Partikel [Schnelle-Kreis et al., 2007]. Als anthropogene primäre Quellen sind insbesondere der Straßenverkehr, Industrieprozesse und Verbrennungsanlagen zur Energiegewinnung zu nennen. Der Schwerpunkt der Massenverteilungen bei den primär gebildeten Teilchen liegt bei groben Partikeln.

Das klassische Konzept der Bildung sekundärer Partikel besagt, dass diese durch Kondensation schwerflüchtiger Substanzen aus der Gas- in die Partikelphase entstehen (*gas-to-particle conversion*). Die schwerflüchtigen Verbindungen werden durch Oxidation von, aus biogenen oder anthropogenen Quellen emittierten, gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet [Warnke et al., 2006]. Wichtige gasförmige Vorläufersubstanzen sind NH_3 , SO_2 , NO_x und flüchtige organische Verbindungen (*volatile organic compounds*, VOCs). Quellen für NH_3 , SO_2 und NO_x sind überwiegend anthropogener Natur, wie beispielsweise die Landwirtschaft oder die Verbrennung fossiler Brennstoffe. Bei der Bildung von sekundären organischen Aerosolpartikeln aus VOCs dominieren hingegen biogene Quellen. Es handelt sich bei diesen Substanzen um ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Isopren oder Mono- und Sesquiterpene, welche besonders bei hohen Temperaturen und intensiver Sonneneinstrahlung aus Wäldern emittiert werden [Hoffmann et al., 2007]. Durch Oxidation mit OH-Radikalen, Ozon oder, falls vorhanden, Nitrat bilden sie so sekundäres organisches Aerosol (SOA). Die Teilchen weisen zu Beginn sehr kleine Partikelgrößen im ultrafeinen Modus auf. Auf SOA aus biogenen Quellen wird in Kapitel 1.3.1 „SOA aus biogenen chiralen Vorläufersubstanzen“ genauer eingegangen.

Der Übergang von der Gas- in die Partikelphase (*gas-to-particle-conversion*) kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Die Kondensation der schwerflüchtigen Verbindungen an bereits in der Atmosphäre vorhandene Primärpartikel wird als heterogene Nukleation bezeichnet. Bei der homogenen Nukleation hingegen bilden die Gasphasenkomponenten zunächst thermodynamisch stabile Cluster (TSC, *thermodynamic stable cluster*). Diese wachsen durch die Aufnahme von weiteren Gasphasenmolekülen und bilden so neue Partikel. Da in der Regel genügend Partikeloberfläche für die heterogene Nukleation vorhanden ist und die homogene

Nukleation einen sehr hohen Dampfdruck erfordert, findet vorwiegend die heterogene Nukleation statt [Feichter, 2003]. Das Maximum der Partikelgrößenverteilung der so gebildeten Teilchen liegt unabhängig davon, wie diese entstehen, im Bereich des Akkumulationsmodus. Ein Konkurrenzprozess zur homogenen Nukleation ist die Koagulation. Dabei diffundieren die TSC an durch heterogene oder homogene Nukleation entstandene Aerosolpartikel und stehen somit der Partikelneubildung nicht mehr zur Verfügung [Kulmala, 2003]. Allerdings liegen die mit Modellen berechneten SOA-Konzentrationen deutlich unterhalb der tatsächlich beobachteten. Die Differenz beträgt einen Faktor von 2-100, so dass neben der homogenen und heterogenen Nukleation auch noch andere SOA-Bildungsarten existieren müssen [Ervens, und Volkamer, 2010].

Gasphasenmoleküle werden in Wolkentropfen oder flüssigen Partikeln gelöst, reagieren dort beispielsweise mit OH-Radikalen und bilden so schwerflüchtige Verbindungen [Lim et al., 2010]. Verdunstet das umgebende Wasser, verbleiben diese Verbindungen, zumindest teilweise, im Partikel. Dort unterliegen sie heterogenen chemischen Prozessen, die ebenfalls zur Bildung von sekundärem organischem Aerosol beitragen.

Der Unterschied zwischen einem flüssigen Partikel und einem Wolkentropfen lässt sich am besten am Durchmesser und damit am Gesamtwassergehalt feststellen. Davon abhängig sind außerdem das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und die Konzentration der gelösten Verbindungen [Ervens, und Volkamer, 2010]. Die genannten Unterschiede sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Zusammenfassung der charakteristischen Parameter zur Beschreibung der wässrigen Phase in Wolkentropfen und Aerosol Partikeln (modifiziert nach [Ervens, und Volkamer, 2010]).

Parameter	Wolkentropfen	Aerosol Partikel
Wassergehalt (<i>liquid water content</i> , LWC) [g m ⁻³]	~0,1-1	~10 ⁻⁰⁶ – 10 ⁻⁰⁵
Durchmesser D [μm]	~1 – 50	~0,01 - 1
Partikeloberfläche A=π D ² [cm ²]	~10 ⁻⁰⁶	~10 ⁻¹⁰
Anzahlkonzentration N [cm ⁻³]	~10 – 100	100 - 10000
Tropfen-, Partikeloberfläche/Tropfen-, Partikelvolumen A/(π/6 D ³) [cm ⁻¹]	~10 ⁴	~10 ⁹
Partikeloberfläche/Partikelvolumen einer Population A/(π/6 D ³) • N [cm ⁻¹ cm ⁻³]	~10 ⁵ - 10 ⁶	~10 ¹¹ - 10 ¹³
Lebensdauer	~min	~Tage

Da nicht jeder in der Atmosphäre gebildete Tropfen als Regen zur Erde fällt, durchläuft ein Partikel zwischen 5-10 Wolkenaktivierungs-/ Wolkenverdampfungszyklen, ehe er aus der Atmosphäre ausgetragen wird [SEINFELD, und Pandis, 1998]. Zur Beschreibung der in der flüssigen Phase stattfindenden Vorgänge wird häufig das einfachste α-Dicarbonyl, Glyoxal, als Modellsubstanz, *Proxy*, herangezogen [Ervens, und Volkamer, 2010]. Der Beitrag von Glyoxal zum sekundären organischen Aerosol, sowie die heterogene Chemie in der wässrigen Phase werden in Kapitel 1.3.2 „SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase“ diskutiert.

1.3.1 SOA aus biogenen chiralen Vorläufersubstanzen

Die Emissionen von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen (*Biogenic Volatile Organic Compounds*, BVOCs) aus Wäldern überwiegen im globalen Maßstab den anthropogenen VOC-Emissionen, beispielsweise aus Verkehr und Industrie, um den Faktor 10 [Atkinson, und Arey, 2003]. 1150 Tg Kohlenstoff werden schätzungsweise weltweit jedes Jahr als BVOCs emittiert [Guenther et al., 1995], wobei Monoterpene und Isopren zusammen für 55% dieser Emissionen verantwortlich sind [Williams et al., 2007]. Tropische Regenwälder spielen hierbei eine entscheidende Rolle im globalen Ökosystem, wobei dem Amazonas Regenwald aufgrund seiner enormen Dimension eine Schlüsselfunktion zukommt [Andreae et al., 2015]. Auch die borealen Waldregionen auf der nördlichen Hemisphäre gehören zu den größten VOC-Emittern weltweit. Allerdings unterliegen diese Emissionen starken jahreszeitlichen Schwankungen

[Hakola et al., 2001]. Dies ist in der folgenden Abbildung 3 deutlich zu erkennen. In ihr sind die geschätzten globalen Emissionsraten von Monoterpenen ($\text{g C m}^{-2} \text{Monat}^{-1}$) a) im Januar und b) im Juli gezeigt. Copyright: American Geophysical Union [Hoffmann, und KLOCKOW, 1998]. Im Januar können auf der nördlichen Hemisphäre aufgrund der geringen Sonneneinstrahlung und der niedrigen Temperaturen keine Emissionen beobachtet werden. Im Sommer hingegen, während der Wachstumsphase der Pflanzen, darf der VOC-Beitrag des über den gesamten nördlichen Teil des Globus verteilten borealen Nadelwaldes nicht vernachlässigt werden.

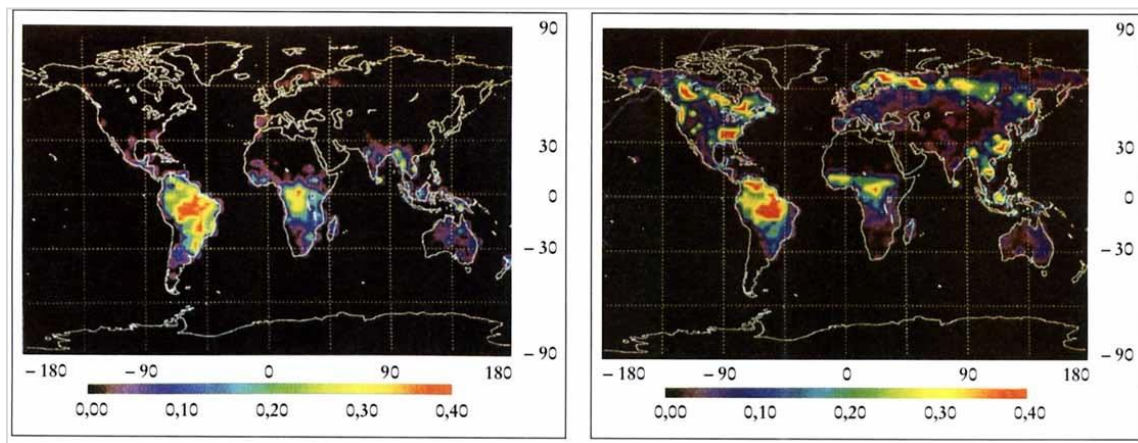


Abbildung 3: Geschätzte globale Emissionsraten von Monoterpenen a) Januar und b) Juli. Copyright: American Geophysical Union [Hoffmann, und KLOCKOW, 1998].

Die biologischen Funktionen der Monoterpene bestehen darin, die Pflanze vor Fressfeinden zu schützen, sowie Bestäuber anzulocken [Croteau, 1987]. Sie werden aber auch als Kommunikationsmittel in der Interaktion von Pflanze zu Pflanze diskutiert [Baldwin et al., 2006]. Viele der Monoterpene sind chiral, d.h. es existieren zwei Moleküle, welche sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten und als Enantiomere bezeichnet werden. Die Enantiomere verhalten sich zwar chemisch identisch, unterscheiden sich aber in ihren biologischen Eigenschaften, da bereits die Biosynthese auf verschiedenen Wegen erfolgt [Croteau, 1987]. So weisen beschädigte Kiefernadeln eine andere Zusammensetzung der α -Pinen-Enantiomere auf als gesunde [Yassaa, und Williams, 2007].

Da die meisten Monoterpene mindestens eine Doppelbindung enthalten, beträgt ihre Lebensdauer in der Atmosphäre nur einige Minuten bis zu wenigen Stunden [Kesselmeier, und Staudt, 1999]. Ein Partikel hingegen besitzt eine Lebensdauer von mehreren Tagen bis Wochen [Müller et al., 2012]. Auf die Abhängigkeit der Partikel Lebensdauer von der Partikelgröße wird in Kapitel 1.4 „Lebensdauer und Abbau von atmosphärischen Bestandteilen“ genauer eingegangen.

Das mengenmäßig am häufigsten emittierte Monoterpen ist α -Pinen [Hoffmann et al., 2007], welches mit Ozon unter anderem zu organischen Säuren reagiert, wobei Pinsäure eines der Hauptprodukte darstellt [Vestenius et al., 2014]. Abbildung 4 zeigt den Reaktionsmechanismus dieser Reaktion.

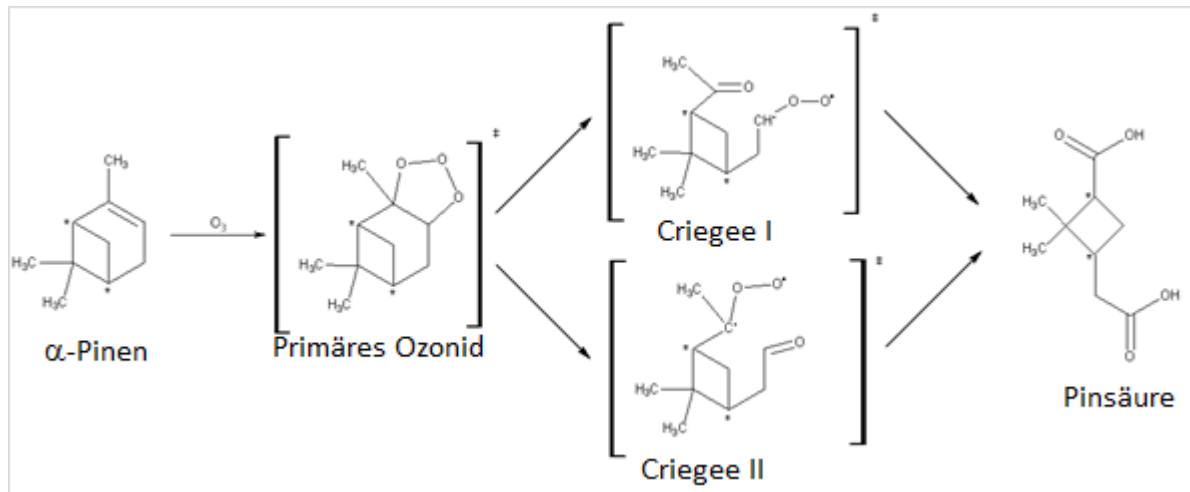


Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von α -Pinen.

Bei der Ozonolyse des α -Pinsens bleiben beide stereogenen Zentren unverändert [Hoffmann et al., 1997]. Aufgrund des cyclischen Grundgerüsts kann allerdings nur die cis-Konfiguration der Säure gebildet werden und somit erhält man, trotz der beiden chiralen Zentren, nur zwei Enantiomere. Es wird erwartet, dass das eine Enantiomer der Pinsäure aus (+)- α -Pinen entsteht, das andere hingegen aus (-)- α -Pinen gebildet wird. Da die Reaktionsraten von (+)- α -Pinen und (-)- α -Pinen mit Ozon identisch sind, wurden die beiden Enantiomere in den meisten atmosphärenchemischen Studien bisher als eine Verbindung behandelt [Song et al., 2014]. In einer Publikation von 2007 untersuchten Williams et.al. die VOC Zusammensetzungen bezogen auf die Enantiomere verschiedener Substanzen über dem tropischen Regenwald in Suriname und dem borealen Nadelwald in Südfinnland. Für α -Pinen wurde ein deutlicher Überschuss der (-)-Form gegenüber der (+)-Form im tropischen Regenwald gefunden, wohingegen die Emissionen im borealen Nadelwald ein umgekehrtes Ergebnis aufwiesen. Eine ihrer wichtigsten Schlussfolgerungen war, dass in zukünftigen Arbeiten die Enantiomere der Monoterpene als individuelle Substanzen zu betrachten sind und als solche gemessen werden müssen [Williams et al., 2007].

1.3.2 SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase

Für die im vorherigen Kapitel beschriebene klassische Bildung von SOA Partikeln sind große Vorläufermoleküle ($>C_7$) nötig, welche nach der Oxidation Produkte mit niedrigem Dampfdruck bilden, die zumindest teilweise in die Partikelphase übergehen [Lim et al., 2010]. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, sollte Glyoxal (CHOCHO), auf Grund seines hohen Dampfdrucks von 220 Torr bei 20°C, nicht zur Partikelbildung beitragen [Galloway et al., 2009]. Glyoxal ist allerdings sehr gut wasserlöslich. Verantwortlich hierfür sind die beiden Aldehydgruppen, durch deren Hydratisierung Verbindungen mit einem deutlich niedrigeren Dampfdruck entstehen. Deshalb ist es sowohl in der Gas- als auch in der kondensierten Phase zu finden. Glyoxal dient demnach nicht nur als SOA-Vorläufer, sondern trägt aktiv zur SOA-Bildung bei. In der Partikelphase unterliegt es heterogenen chemischen Prozessen, durch welche je nach Reaktionspartner organische Säuren, Oligomere oder Organosulfate gebildet werden. Die molaren Massen dieser Produkte sind signifikant höher als die des Vorläufers Glyoxal und tragen damit zusätzlich zur SOA-Masse bei. Durch saure Katalyse erhöht sich deren Produktausbeute und damit die SOA-Konzentration weiter. Prinzipiell kommen als atmosphärische Katalysatoren Schwefelsäure, Salpetersäure und deren Ammoniumsalze in Frage, welche ubiquitär als primäre Partikel in der Atmosphäre vorhanden sind [Jang et al., 2002]. Damit ist die SOA-Bildung außerdem abhängig von der chemischen Zusammensetzung dieser anorganischen Saataerosole [Kroll et al., 2005]. Auf diesen Einfluss wird an späterer Stelle detaillierter eingegangen.

Die wichtigsten primären Quellen für Glyoxal sind die Verbrennung von Biokraftstoffen und Autoabgase [Myriokefalitakis et al., 2008]. Des Weiteren entsteht es bei der Photooxidation zahlreicher VOCs. Hierbei überwiegen biogene Quellen, hauptsächlich Isopren. Aber auch aus anthropogenen Vorläufern, beispielsweise Acetylen (17%) und aromatischen Verbindungen (11%), wird Glyoxal gebildet. Die geschätzte Glyoxalproduktion liegt bei 45 Tg/a bzw. 56 Tg/a [Galloway et al., 2009]. Stavrou et al. (2009) gehen sogar von 108 Tg/a aus [Stavrou et al., 2009]. Auch marine Quellen werden als Glyoxalproduzenten diskutiert [Sinreich et al., 2010]. Der Abbau in der Troposphäre geschieht überwiegend durch die Reaktion mit OH-Radikalen (23%) und Photolyse (63%), aber auch trockene (6%) und nasse Deposition (8%) [Myriokefalitakis et al., 2008]. Damit beträgt die mittlere Lebensdauer von Glyoxal in der Atmosphäre tagsüber etwa zwei Stunden [Fu et al., 2008]. Die Menge an sekundärem organischem Aerosol, welches auf Glyoxal und andere α -Dicarbonylverbindungen zurückzuführen

ist, liegt mit 5-11 Tg/a im globalen Maßstab in derselben Größenordnung wie das SOA, welches aus den zuvor beschriebenen BVOCs und anthropogenen VOCs gebildet wird [Kampf et al., 2013].

Die Glyoxalaufnahme aus der Gasphase in die flüssige Phase, beispielsweise einem Wolkentropfen, lässt sich mit dem Henryschen Gesetz beschreiben. Dieses besagt, dass die Löslichkeit eines Gases in einer Flüssigkeit proportional zum Partialdruck über der Lösung ist (Gleichung 1) [Römpf et al.] (Band 2).

$$[Gly]_p = K_H x [Gly]_g \quad (1)$$

$[Gly]_p$ beschreibt die Konzentration von Glyoxal in der Partikelphase in mol/L, $[Gly]_g$ die Gasphasenkonzentration in atm und K_H ist die Henry-Konstante in mol L⁻¹ atm⁻¹. Experimentell ermittelte Henry-Konstanten für Glyoxal werden immer von der Hydratisierung der Carbonylgruppen beeinflusst. Es ergibt sich somit eine effektive Henry-Konstante (Gleichung 2):

$$K_{H,eff} = K_H x (1 + K_{hyd1} + K_{hyd1} x K_{hyd2}) \quad (2)$$

K_{hyd1} und K_{hyd2} sind dimensionslose Gleichgewichtskonstanten, welche das Verhältnis der Ratekonstanten für die Vorwärts- und Rückwärtsreaktion der ersten und zweiten Hydratisierung beschreiben. Die Henry Konstanten für flüssige Aerosole sind 2-3 Größenordnungen größer als für verdünnte wässrige Lösungen, beispielsweise Wolkentropfen. Wie bereits beschrieben, setzen sich die meisten atmosphärischen Partikel aus mehreren Komponenten zusammen und enthalten sowohl organische Verbindungen als auch anorganische Salze [Wang et al., 2014]. Solche Mischungen, beispielsweise mit Ammoniumsulfat als Saataerosol, besitzen eine größere $K_{H,eff}$ als reines Wasser. Dieser Effekt wird als „*salting-in*“ bezeichnet und ist bereits seit dem späten 19. Jahrhundert durch Setschenow bekannt. Die Löslichkeit von sehr polaren organischen Verbindungen, wie Glyoxal, steigt exponentiell mit der Salzkonzentration. Für unpolare oder nur schwach polare organische Verbindungen sinkt die Löslichkeit („*salting-out*“) [Kampf et al., 2013]. Entsprechend führt NaCl zu einem „*salting-in*“ im Vergleich zu reinem Wasser. Allerdings gibt es in der Literatur widersprüchliche Aussagen über das Verhalten von Glyoxal bei Erhöhung der Salzkonzentration. Ip et.al. (2009) beobachten ein „*salting-out*“, wohingegen Waxman et.al. (2015) ein „*salting-in*“ beschreiben [Ip, H. S. Simon et al., 2009], [Waxman et al., 2015b]. Die Größenordnung dieses Effekts hängt demnach sowohl von der

organischen Verbindung, als auch von der in der Lösung vorhandenen anorganischen Spezies ab und ist bisher für Glyoxal in den meisten Studien nur für bulk-Experimente beschrieben.

In Abbildung 5 sind die Prozesse und die dabei entstehenden Produkte der wässrigen heterogenen Partikelphasenchemie von Glyoxal dargestellt (modifiziert nach [Kampf et al., 2013]).

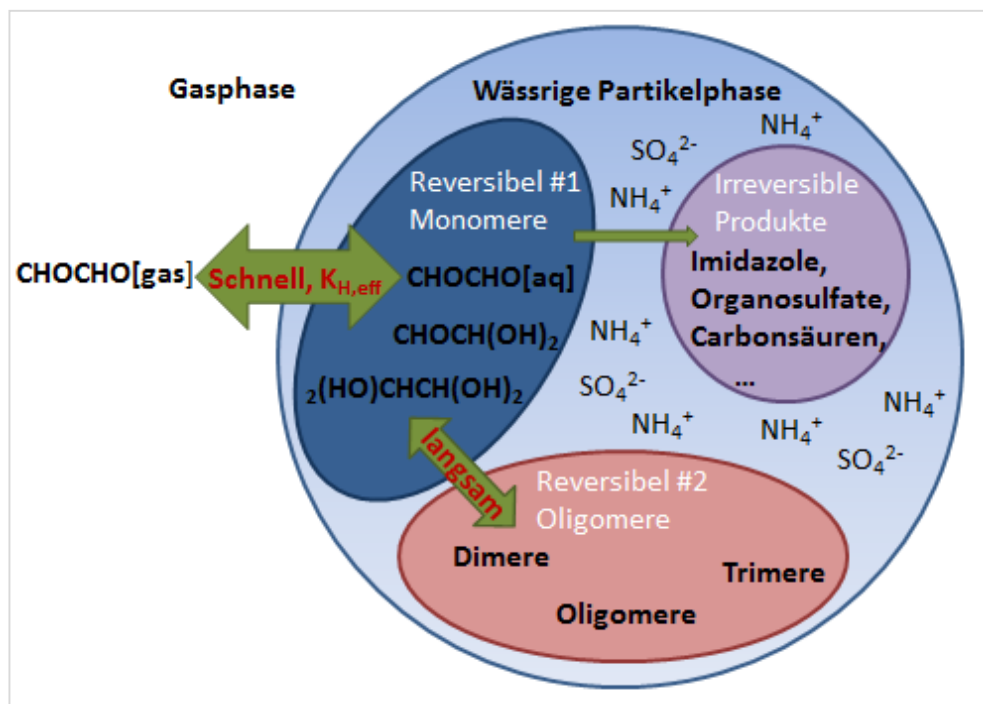


Abbildung 5: Prozesse und Produkte der wässrigen heterogenen Partikelphasenchemie von Glyoxal (modifiziert nach [Kampf et al., 2013]).

Sie lassen sich unterteilen in radikalische und nicht-radikalische Reaktionen. Die radikalischen Reaktionen mit verschiedenen atmosphärischen Oxidantien, wie Ozon, NO_3 und OH , werden durch Photolyse initiiert und bilden irreversibel verschiedene Carbonsäuren, hauptsächlich Oxalsäure. Die nicht-radikalischen Reaktionen führen zu reversibel gebildeten Produkten z.B. Oligomeren und Hemiacetalen, sowie irreversibel gebildeten Verbindungen beispielsweise Anhydriden, Estern, Organosulfaten, Iminen, Imidazolen u.a.

Bei den Imidazolen handelt es sich um Stickstoff Heteroverbindungen, welche aus Ammonium, Aminosäuren oder Aminen mit Glyoxal und anderen Dicarbonylverbindungen entstehen. Dabei wird eine der beiden Carbonylgruppen nukleophil von der Aminogruppe angegriffen [Lim et al., 2010]. Die möglichen Reaktionswege zur Bildung von Imidazolen sind in Abbildung 6 dargestellt (modifiziert nach Yu et al., 2011, Kampf et al., 2012b). Die Nomenklatur der Verbindungen entspricht den von Kampf et.al. (2012) gewählten Bezeichnungen, allerdings wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit $\text{IC}_{\text{hydratisiert}}$ an Stelle von HIC für das hydratisierte 1-*H*-Imidazol-4-carbaldehyd verwendet.

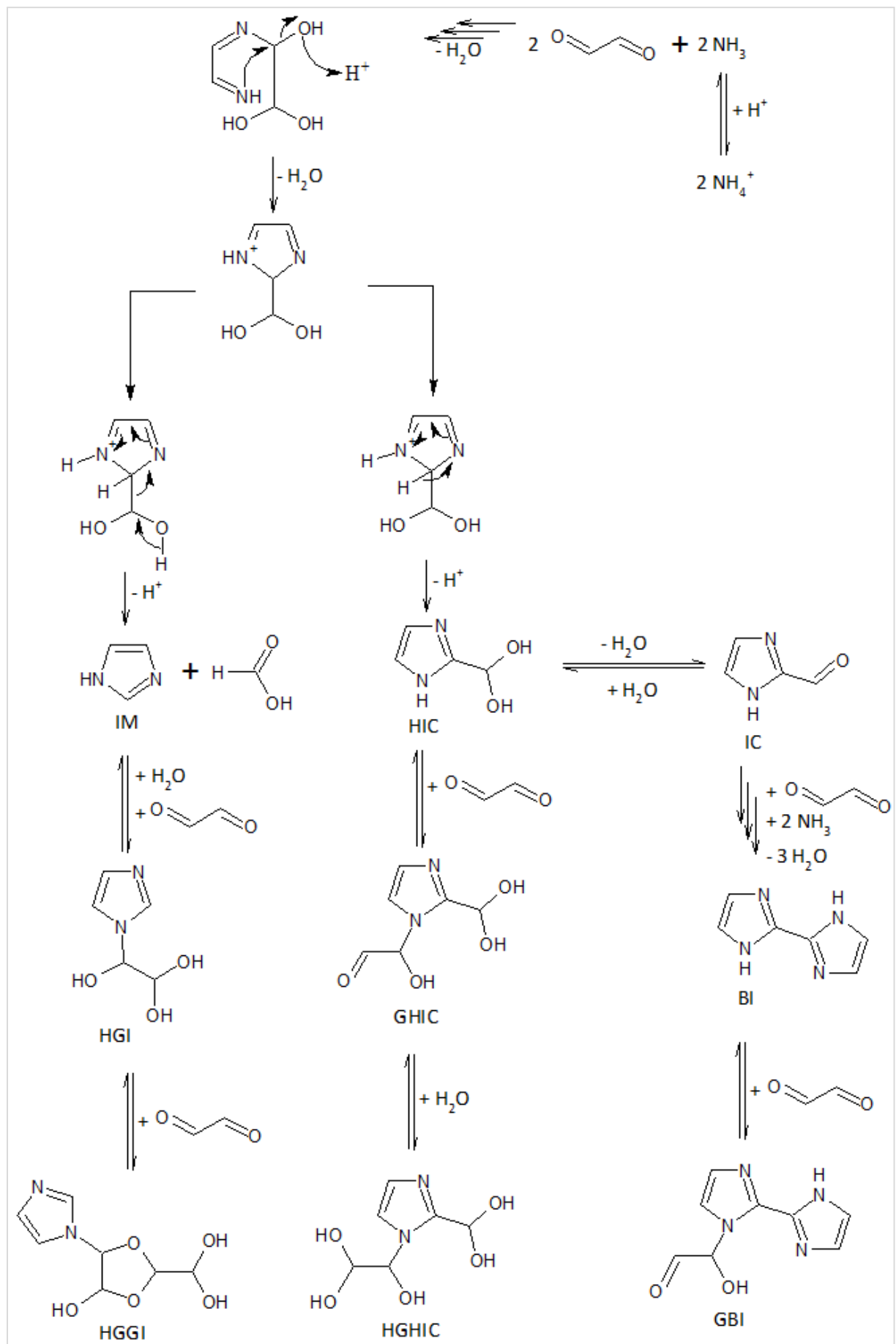


Abbildung 6: mögliche Reaktionswege zur Bildung von Imidazolen (modifiziert nach [Yu et al., 2011], [Kampf et al., 2012b]).

Auf Grund der Aerosolzusammensetzung in der Atmosphäre aus anorganischen Salzen, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat u.a., ist der pH-Wert von atmosphärischem Aerosol sauer und liegt bei etwa $\text{pH}=4$ [Laskin et al., 2015]. Die Imidazolbildung wiederum ist stark pH abhängig [Kampf et al., 2012b], [Nozière et al., 2009]. Bei der Untersuchung von bulk-Experimenten mit einer Mischung aus Glyoxal und Ammoniumsulfat beobachteten Yu et.al. (2011) eine signifikante Abnahme des pH-Werts über den beobachteten Zeitraum von $\sim 3,5$ auf <2 [Yu et al., 2011]. Dies ist auf die bei der Bildung von Imidazol (IM) ebenfalls entstehende Ameisensäure und den Verbrauch von NH_3 zurückzuführen. Damit bleibt unreaktiertes H^+ zurück, was zu der genannten pH-Wert Abnahme führt. Die Bildungsrate von 1-*H*-Imidazol-4-carbaldehyd (IC) ist deutlich kleiner als die von IM, aber etwa zwei Größenordnungen größer als die von 2,2'-Biimidazol (BI) [Kampf et al., 2012b]. Allerdings entsprechen bulk-Experimente nur bedingt atmosphärisch relevanten Bedingungen, wie dies an dem folgenden Beispiel ersichtlich wird. Yu et.al. fanden heraus, dass nach 5,5 monatiger Reaktionsdauer von 1 M Glyoxal mit 1 M Ammoniumsulfat nur 45 mM Imidazol gebildet wurden [Laskin et al., 2015]. In einer Studie von De Haan, et.al. (2009) berechneten die Autoren die Geschwindigkeit der Bildung von Imidazolen aus Glyoxal und der Aminosäure Glycin unter atmosphärisch relevanten Bedingungen auf ungefähr einen Tag [Haan, David O. De et al., 2009]. Dies ist deutlich weniger als die Lebensdauer eines Partikels, so dass Imidazole, wenn auch in sehr geringen Konzentrationen, in der Atmosphäre zu finden sein sollten. Auf Grund ihrer lichtabsorbierenden Eigenschaften und als Photosensitizer sind sie aber durchaus in der Lage, signifikant in den Strahlungshaushalt der Erde einzugreifen [Herrmann et al., 2015]. Bei einem Photosensitizer handelt es sich um ein lichtabsorbierendes Molekül im angeregten Triplettzustand, welches sich durch Bestrahlung bildet und so mit anderen Verbindungen, beispielsweise Halogenanionen oder VOCs reagieren kann. Es dient damit ebenfalls als Initiator von Partikelwachstum und beeinflusst die Zusammensetzung der Partikelphase [Tinel et al., 2014], [Rossignol et al., 2014]. Insbesondere das IC ist als effizienter Photosensitizer bekannt [Aregahegn et al., 2013]. Des Weiteren besitzt beispielsweise BI einen molaren Extinktionskoeffizient von $36690 \pm 998 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 280 nm in Wasser und trägt damit maßgeblich zur Absorptionsbande bei 280 nm bei, welche im Ammoniumsulfat/Glyoxal-System beobachtet wird [Kampf et al., 2012b].

Dass die Bildung von Imidazolen unter atmosphärisch relevanten Bedingungen nur eine untergeordnete Rolle spielt, gilt insbesondere für Bedingungen, welche in Nordamerika oder Europa vorherrschen. Allerdings könnten diese Verbindungen insbesondere in Regionen der

Erde von Bedeutung sein, in denen auf Grund der Zusammensetzung der Böden das dort vorhandene Aerosol eher alkalisch ist, wie beispielsweise in Nordindien [Kulshrestha et al., 1998]. Ammoniak-Emissionen aus der Tierhaltung führen außerdem zu einer Erhöhung des Aerosol pH-Wertes und einer erhöhten Ammonium-Konzentration und damit vermutlich ebenfalls zu einer gesteigerten Imidazolproduktion. Bisher wurden allerdings noch keine Studien veröffentlicht, in welchen Imidazole in Feldproben nachgewiesen werden konnten.

1.4 Lebensdauer und Abbau von atmosphärischen Bestandteilen

Die Lebensdauern atmosphärischer Spurengase umfassen eine große Zeitspanne von wenigen Sekunden bis zu Jahrhunderten und mehr [SEINFELD, und Pandis, 1998]. Im Gegensatz zu den gasförmigen Verbindungen liegen sie bei Aerosolpartikeln in einem deutlich engeren Zeitraum. Für die untere und mittlere Troposphäre beträgt die Verweildauer ungefähr eine Woche, in der Stratosphäre können Partikel Lebensdauern von Monaten bis Jahren erreichen. Der Abbau von Partikeln aus der Atmosphäre geschieht auf zwei verschiedenen Wegen. Dies ist zum einen die trockene Deposition, bei welcher die Teilchen durch Sedimentation an einer Oberfläche abgelagert werden. Zum anderen werden Partikel als Regen oder Schnee aus der Atmosphäre ausgetragen. Dieser Prozess wird als nasse Deposition bezeichnet [Graedel, und Crutzen, 1994].

Bei Aerosolpartikeln nimmt die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf deren Lebensdauern. Partikel im Nukleationsmodus koagulieren infolge von Brownscher Bewegung innerhalb weniger Stunden. Die Lebensdauer grober Partikel liegt in derselben Größenordnung, da diese durch gravitationsbedingte Sedimentation ebenfalls schnell wieder aus der Atmosphäre ausgeschieden werden. Wie der Name schon sagt, besitzen Partikel im Akkumulationsmodus die längsten Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre, da die genannten Abbaumechanismen für Partikel dieser Größe weniger effektiv sind und somit eine Anreicherung stattfindet.

2 ANALYTISCHE INSTRUMENTE UND METHODEN

Das folgende Kapitel behandelt die in dieser Arbeit verwendeten analytischen Instrumente Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Massenspektrometrie und stellt die Techniken zur Filterprobenahme und Filterextraktion, sowie die Festphasenextraktion vor.

2.1 Chromatographie

Bei der Chromatographie wird die Probe in einer mobilen Phase gelöst und diese dann über eine, mit ihr nicht mischbaren, stationäre Phase bewegt, welche in einer Säule fixiert ist. Die Analyten der Probe verteilen sich aufgrund ihrer divergenten Polaritäten in unterschiedlichem Maß in den beiden Phasen und werden so von der stationären Phase verschieden stark retardiert und dadurch in diskrete Banden aufgetrennt [Skoog et al., 2013].

Bei der am häufigsten verwendeten Trenntechnik, der Flüssigchromatographie, handelt es sich um eine flüssige mobile Phase. Seit der Erfindung der Flüssigkeitssäulenchromatographie kurz nach Beginn des letzten Jahrhunderts durch den russischen Botaniker Mikhail Tswett, ist die Zahl der Anwendungen explosionsartig angestiegen. Waren die verwendeten Säulen bei Tswett noch Glassäulen mit einem Innendurchmesser von 1 bis 5 cm und einer Länge von 50 bis 500 cm, bestehen heutige Säulen meist aus rostfreien Stahlrohren, die in der Regel zwischen 5 und 25 cm lang sind und einen Innendurchmesser von 3 bis 5 mm besitzen [Otto, 2011], [Skoog et al., 2013]. Die Korngrößen der stationären Phase betrugen bei Tswett 150 bis 200 μm . Da lediglich die Schwerkraft für den Fluss der mobilen Phase sorgte, dauerten die Trennungen sehr lange.

2.1.1 Hochleistungsflüssigkeitschromatographie

In der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (*High Performance Liquid Chromatography*, HPLC) werden poröse sphärische Mikropartikel mit Durchmessern von $\leq 5 \mu\text{m}$ als stationäre Phase eingesetzt [Cammann, 2010]. Um bei diesen kleinen Teilchen einen akzeptablen Fluss zu erreichen, muss bei hohen Drücken gearbeitet werden. Abbildung 7 zeigt den schematischen Aufbau einer HPLC-Anlage.

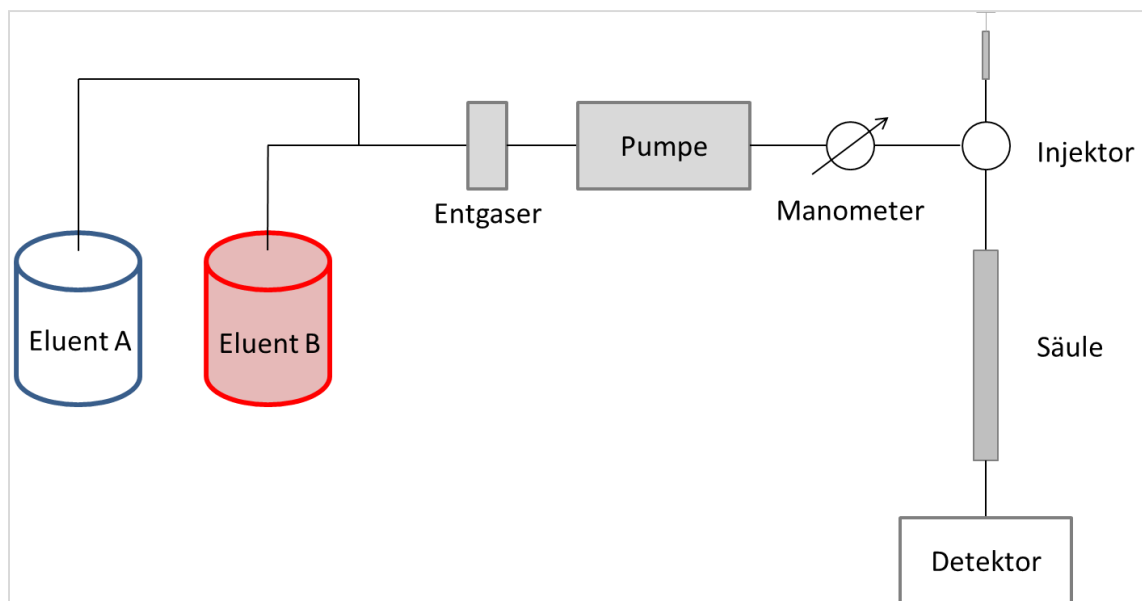


Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage (modifiziert nach [Bosle, 2014]).

Im Lösungsmittelgemisch gelöste Gase, beispielsweise Sauerstoff oder Stickstoff, werden zunächst mit Hilfe eines Entgasers ausgetrieben, da diese zu nicht reproduzierbaren Fließgeschwindigkeiten und Störsignalen im Detektor führen. Der Eluent wird durch eine oder mehrere Pumpen gefördert, welche Drücke von bis zu 400 bar bei Fließgeschwindigkeiten von 0,1 bis 10 mL/min erzeugen. Es besteht die Möglichkeit sowohl bei einer konstanten Zusammensetzung der Lösungsmittel (isokratisch) als auch mittels Gradientenelution zu arbeiten. Dabei wird das Volumenverhältnis von, in der Regel zwei Lösungsmittel unterschiedlicher Polarität, schrittweise oder kontinuierlich geändert. Der Vorteil liegt in einer Verkürzung der Trennzeit, ohne die Auflösung des ersten Signals zu beeinträchtigen und in einer Verringerung der Bandenverbreiterung der zuletzt eluierenden Substanz. Allerdings ist die Gradientenelution nicht mit allen Detektorsystemen kompatibel, da es aufgrund der unterschiedlichen Lösungsmittelzusammensetzungen zu Störungen kommen kann [Cammann, 2010].

Über ein Injektionssystem wird die Probe in den Eluentenstrom eingebracht. Auf der Trennsäule findet der eigentliche Prozess der chromatographischen Trennung statt. Das Säulenmaterial besteht aus einem chemisch modifizierten Trägermaterial, überwiegend Kieselgel. Enthält die Beschichtung polare funktionelle Gruppen spricht man von einer Normalphase, wohingegen unpolare Reste als Umkehrphasen (*reversed phase*, RP) bezeichnet werden. Die verwendeten langkettigen Kohlenstoffreste, wie n-Octadecylreste (C₁₈-Phase), aber auch C₈- und C₄-Phasen, sind parallel nebeneinander und senkrecht zur Teilchenoberfläche angeord-

net, so dass sich eine bürstenartige Oberfläche ausbildet. Als Eluenten werden in der RP-Chromatographie polare Solventien wie Wasser, Methanol und Acetonitril eingesetzt. Polare Analyten eluieren zuerst, da sich diese am besten in der mobilen Phase lösen und am wenigsten mit der stationären Phase wechselwirken [Otto, 2011]. Zur Trennung chiraler Verbindungen setzt man chirale stationäre Phasen (CSP) ein, bei welchen optisch aktive Substanzen chemisch an die Oberfläche eines Kieselgelmaterials gebunden werden [Cammann, 2010]. Die Analyten werden im Anschluss mit Hilfe eines Detektors identifiziert. Man unterscheidet Detektoren, die zum einen auf Änderungen der physikalischen Parameter des gesamten Elutionsstroms ansprechen (z.B. Brechungsindexdetektoren), und zum anderen analytselektive Detektoren, die nur auf bestimmte Eigenschaften der gelösten Substanzen reagieren (UV/Vis-, Fluoreszenzdetektoren u.a.). Auch die Kopplung eines HPLC-Geräts an ein Massenspektrometer ist möglich [Skoog et al., 2013].

Eine Weiterentwicklung ist die sogenannte UPLC (*Ultra Performance Liquid Chromatography*), bei welcher die stationäre Phase aus Teilchen mit einem Durchmesser von 1,5 bis 2 µm besteht [Harris et al., Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2014]. Dies führt zu einer erheblichen Verkürzung der Analysezeit, wobei allerdings Drücke von bis zu 1000 bar erreicht werden müssen.

2.2 Massenspektrometrie

Seit ihrer Einführung durch J. J. Thomson zu Beginn des vorigen Jahrhunderts hat sich die Massenspektrometrie (MS) zu einer analytischen Routinemethode, nicht nur in der Chemie und Biochemie, sondern auch in vielen verwandten Fachgebieten, entwickelt. Das Prinzip der MS besteht darin, aus anorganischen oder organischen Substanzen in einer Ionenquelle Ionen zu erzeugen, diese anhand ihres Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses (m/z) im Massenanalysator zu trennen und sie anschließend nach ihrem spezifischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnis und ihrer Häufigkeit sowohl qualitativ als auch quantitativ durch einen Detektor nachzuweisen. Die Trennung und die Detektion der Ionen erfolgen im Hochvakuum, da Stöße der gebildeten Ionen mit anderen Molekülen oder untereinander zum Verlust der Analyten führen würden. Trotz des vergleichsweise einfachen allgemeinen Aufbaus eines Massenspektrometers gibt es zahlreiche Realisierungsmöglichkeiten der einzelnen Bauteile.

2.2.1 Elektrospray Ionisation

Die Atmosphärendruck-Ionisation (*atmospheric pressure ionization*, API) erlaubt es Analyten aus der flüssigen Phase direkt in einen Massenspektrometer zu überführen und bietet damit die Möglichkeit ein HPLC-System an ein Massenspektrometer zu koppeln. Bei den API-Techniken findet der Übergang der Ionen aus der kondensierten Phase in den Zustand isolierter Ionen in der Gasphase zunächst bei Atmosphärendruck statt. Das im Massenspektrometer nötige Hochvakuum wird anschließend über verschiedene fokussierende Linsen und mehrere Pumpstufen erreicht. Zu den API-Techniken gehört neben der Atmosphärendruck-Chemischen Ionisation (*atmospheric pressure chemical ionization*, APCI) und der Atmosphärendruck-Photoionisation (*atmospheric pressure photoionization*, APPI) auch die Elektrospray-Ionisation (*electrospray ionization*, ESI). Die ESI ist eine sehr weiche Technik, mit deren Hilfe hochmolekulare, polare, nichtflüchtige und thermisch labile Verbindungen aber auch kleine polare Moleküle ohne Fragmentierung ionisiert werden können. Die Ionisierungseffizienz unter Atmosphärendruck ist 10^3 - 10^4 mal höher als dies für eine unter reduziertem Druck arbeitende chemische Ionisationsquelle (*chemical ionization*, CI) der Fall ist [Hoffmann, und Stroobant, 2006].

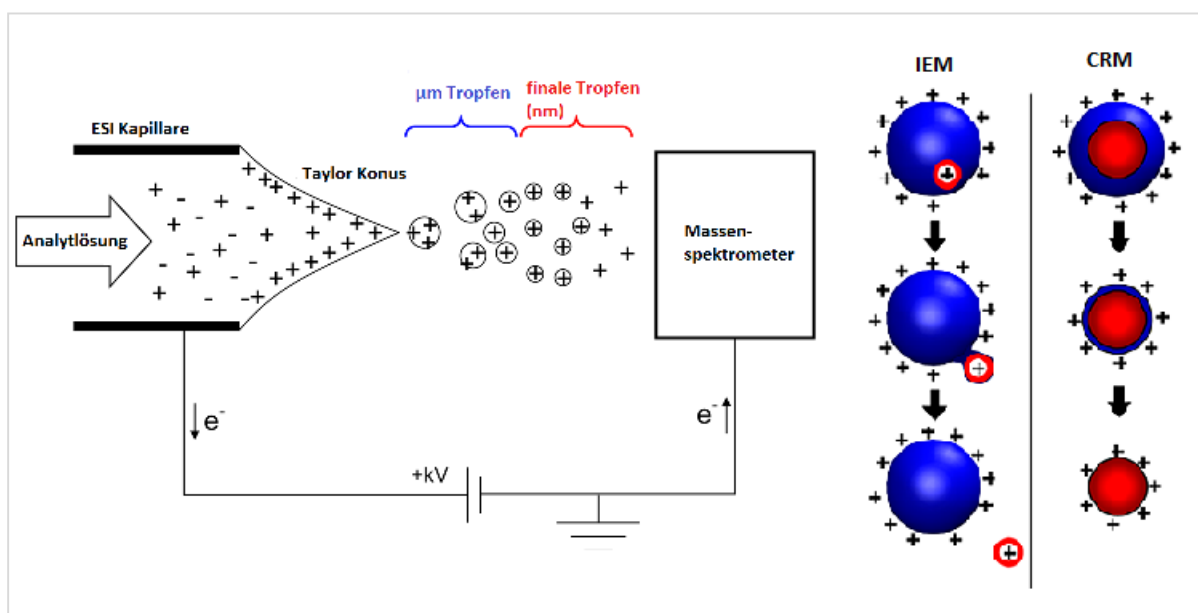


Abbildung 8: Prozess der Ionenbildung bei der ESI, hier am Beispiel der positiven Ionenbildung und die beiden Modelle zur Beschreibung der Bildung freier Ionen in der Gasphase (Ionverdampfung (*ion evaporation model*, IEM) und Modell des geladenen Rückstands (*charged residue model*, CRM)) (modifiziert nach [Konermann et al., 2013]).

Die Ionenbildung bei der ESI findet in einem dreistufigen Prozess statt, hier am Beispiel der positiven Ionenbildung dargestellt (Abbildung 8) [Konermann et al., 2013]. In einem ersten Schritt erfolgt die Erzeugung von geladenen Tröpfchen aus der von der HPLC kommenden

Elektrolytlösung. Hierzu wird die Flüssigkeit durch eine Sprühkapillare (Innendurchmesser ca. 75 μm) geleitet. Zwischen deren Ende und einer etwa 1 cm entfernten Gegenelektrode wird ein hohes elektrisches Potenzial von 3-4 kV angelegt. Die aus der Kapillare austretende Flüssigkeit ist somit einem starken elektrischen Feld ausgesetzt und es kommt zur Ladungstrennung in der Lösung. Ionen, welche die entgegengesetzte Polarität aufweisen als die Kapillare, werden von dieser angezogen und entladen. Die entsprechenden Gegenionen reichern sich an der Flüssigkeitsoberfläche an. Infolge dieser Anreicherung entsteht kein sphärischer Tropfen, sondern ein Konus, der sogenannte Taylor-Konus. Sind die elektrostatischen Kräfte stärker als die Oberflächenspannung bildet sich ein feiner Flüssigkeitsstrahl in Richtung der Gegenelektrode aus. Dieser ist allerdings nicht stabil, da sich die Tröpfchen aufgrund der gleichen Ladung stark abstoßen und es entsteht ein Spray. Die Ladung der Tröpfchen ist abhängig von der Polarisierung der Kapillare. Um den Einfluss der Oberflächenspannung zu verringern und damit einen höheren Fluss zu ermöglichen, kann ein Inertgasstrom (*sheath gas*), in der Regel Stickstoff, welcher konzentrisch um die Kapillare angeordnet ist, eingesetzt werden.

Im zweiten Schritt wird das Lösungsmittel verdampft. Dies erfolgt entweder durch einen heißen Stickstoffgegenstrom oder durch die Verwendung einer beheizten Transferkapillare, welche die unter Atmosphärendruck stehende Sprayzone mit der ersten Pumpstufe ($\approx 10^2$ Pa) verbindet. Dadurch nimmt die Größe der Tröpfchen ab und die Ladungsdichte an der Oberfläche zu. Wird die Oberflächenladung größer als die Oberflächenspannung, also das sogenannte *Rayleigh-Limit* erreicht, zerfällt das Tröpfchen in weitere noch kleinere Tröpfchen. Diese Mikrotropfen besitzen nur noch 1-2% der Masse, aber 10-18% der Ladung der Vorläufertröpfchen. Dieser Prozess wird auch als *Droplet Jet Fission* bezeichnet.

Für den letzten Schritt, die Bildung von freien Ionen in der Gasphase, existieren zwei verschiedene Modelle (Abbildung 8). Das ältere Modell ist das Modell des geladenen Rückstands (*charged residue model*, CRM). Dieses besagt, dass die Tröpfchen am Ende hinreichend klein sind, um nur noch ein Analytmolekül je Tropfen zu enthalten. Beim Verdampfen des Lösungsmittels geht die Ladung auf das Molekül über, welches nun in die Gasphase emittiert wird. Dieses Modell wird für die Beschreibung der Bildung von sehr großen Molekül-Ionen herangezogen [Koner mann et al., 2013]. Das neuere Modell der Ionenverdampfung (*ion evaporation model*, IEM) beschreibt die direkte Emission eines Ions in die Gasphase von der Oberfläche des hoch geladenen Tröpfchens. Mit diesem Modell lässt sich die Bildung kleinerer Ionen

erklären. Die Ionen werden anschließend durch den Skimmer fokussiert, hinter welchem der Hochvakuumbereich ($\approx 10^{-3}$ - 10^{-4} Pa) mit dem Massenanalysator beginnt.

In der ESI werden Ionen der Form $[M+H]^+$ im positiven und $[M-H]^-$ im negativen Modus erzeugt. Bei hochmolekularen Verbindungen kann es zur Bildung von mehrfachgeladenen Ionen kommen, die so für Standardmassenanalysatoren erst zugänglich gemacht werden, da viele Analysatoren nur bis zu einem bestimmten m/z Bereich arbeiten. Ein weiterer Vorteil der ESI stellt die Möglichkeit der Verwendung eines breiten Spektrums an Lösungsmitteln dar, darunter Acetonitril, Methanol und Wasser, bei welchen es sich um Standardlösungsmitteln in der HPLC handelt [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

Eine von Thermo Scientific vorgestellte Weiterentwicklung zur ESI ist die sogenannte beheizte ESI (*heated electrospray ion source*, HESI) Quelle [Lu et al., 2008]. Hierbei wird das zur besseren Vernebelung verwendete inerte Hilfsgas auf 200-600°C erhitzt. Dadurch kommt es zu einer schnelleren Desolvatisierung des Lösungsmittels und somit zu einer Verbesserung der Ionisierungseffizienz, besonders bei Eluenten, welche einen hohen Wasseranteil aufweisen. Diese sind häufig bei der Umkehrphasen-Chromatographie zu Beginn eines Laufs zu finden.

2.2.2 Massenanalysatoren

2.2.2.1 Ionenfalle

Die dreidimensionale Quadrupol-Ionenfalle (QIT) besteht aus einer Ringelektrode und zwei hyperbolisch geformten, miteinander elektrisch verbundenen Elektroden, welche als Endkappen fungieren. Durch eine Öffnung in einer der beiden Endkappen gelangen die Ionen in die Falle (Abbildung 9). Da diese sich auf Grund ihrer identischen Ladungen in der QIT abstoßen, expandieren ihre Bewegungen als eine Funktion der Zeit. Um dem entgegen zu wirken, wird Helium als Puffergas eingesetzt (0,13 Pa), um durch Stöße überschüssige Energie von den Ionen abzuleiten [Hoffmann, und Stroobant, 2006]. Diese sogenannte Stoßkühlung führt zu einer deutlichen Verbesserung der Empfindlichkeit und des Auflösungsvermögens der Ionenfalle. Die Ionen verlassen die QIT durch eine Öffnung in der zweiten Kappe, hinter welcher sich der Detektor, in der Regel ein Sekundärelektronenvervielfacher, SEV befindet [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

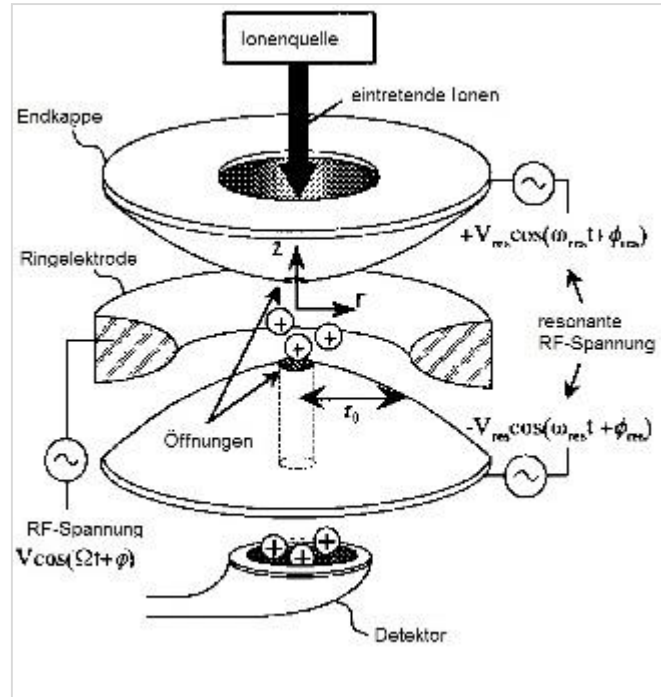


Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (QIT) [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

Durch das Überlappen eines Gleichstrom- und eines RF-Potenzials, die an der Ringelektrode anliegen, wird eine Art dreidimensionaler Quadrupol erzeugt, in welchem die Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses bzw. m/z -Bereiches auf dreidimensionalen Trajektorien gespeichert werden. Die Endkappen sind in den meisten kommerziell erhältlichen Geräten geerdet. Das Potenzial im Inneren der Falle beträgt demnach:

$$\Phi_0 = U + V \cos \Omega t \quad (3)$$

Mit $\Omega = 2\pi f$ und f der Frequenz des RF-Potenzials (~ 1 MHz) [Gross, Heidelberg : Imprint: Springer Spektrum, 2013].

Die Beschreibung der Bereiche, in welchen die Ionen stabile Trajektorien besitzen, geschieht über die sogenannten Mathieu Gleichungen. Das Lösen dieser Gleichungen liefert die Parameter a_z und q_z .

$$a_z = -2a_r = -\frac{16eU}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (4)$$

$$q_z = -2q_r = -\frac{8eV}{m_i(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (5)$$

Dabei bezieht sich e auf die Ladung des Ions und m auf dessen Masse [Yoshinari, 2000].

Diese Parameter spannen in einem sogenannten Stabilitätsdiagramm Flächen als Funktion von U (Gleichstrompotenzial) und V (Amplitude des Wechselstrompotenzials) auf (Abbildung 10). Um in der Falle gespeichert zu werden, muss sich ein Ion sowohl in r - als auch in z -Richtung auf einer stabilen Bahn befinden. Begrenzt werden die Trajektorien von den Dimensionen r_0 und z_0 der Ionenfalle. Da in den meisten kommerziellen Ionenfallen $U=0$ ist, erfahren alle Ionen entlang der $a_z=0$ Linie innerhalb der Stabilitätsregion eine stabile Oszillation, die nur noch von q_z abhängt und die bei einem Wert von $q_z=0,908$ das Stabilitätslimit erreicht. Dabei liegen die Trajektorien von Ionen mit höherem m/z näher am Ursprung als leichtere Ionen [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

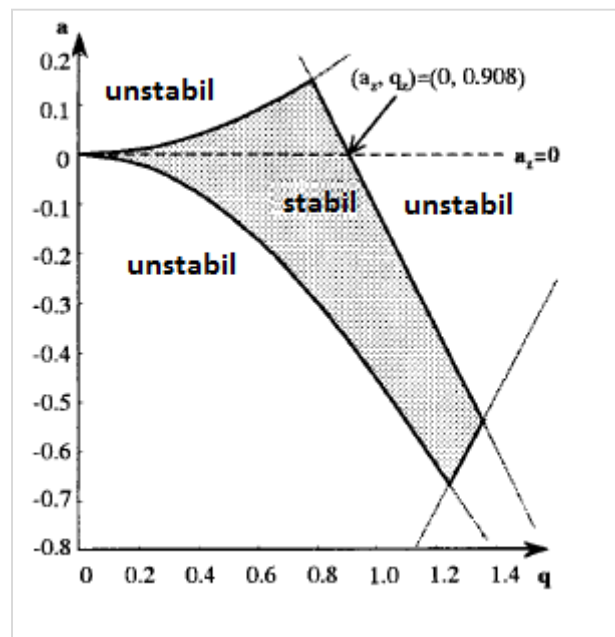


Abbildung 10: Stabilitätsdiagramm einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (modifiziert nach [Yoshinari, 2000]).

Zur Analyse von in der Ionenfalle gespeicherten Ionen, kann diese in zwei verschiedenen Modi betrieben werden. Beim Modus der massenselektiven Instabilität (*mass-selective instability*) werden zunächst alle erzeugten Ionen in der Falle gespeichert. Anschließend wird die Amplitude V der an der Ringelektrode anliegenden RF-Spannung erhöht, bis die Ionen nacheinander das Stabilitätslimit bei $q_z=0,908$ erreichen und in z -Richtung ausgeworfen werden. 50% erreichen so den Detektor und es kann ein Massenscan aufgezeichnet werden [Hoffmann, und Stroobant, 2006]. Beim resonanten Ionenauswurf (*resonant ejection*) wird an die Endkappen eine zusätzliche RF-Spannung angelegt. Stimmt diese mit der axialen Resonanzfrequenz eines gespeicherten Ions überein, wird dieses bei $q<0,908$ aus der Falle ausgeworfen [Splendore et al., 1997]. Der Vorteil dieses Modus besteht darin, dass er sowohl in

Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung betrieben werden kann und er so das Speichern von Ionen eines bestimmten m/z -Wertes in der Falle ermöglicht. Dies kann anschließend für die Durchführung von MS^n -Experimenten ausgenutzt werden. Darunter versteht man die erneute massenspektrometrische Analyse von Fragmenten aus zuvor selektierten Ionen. Nach der Isolation der Vorläufer-Ionen wird durch stoßinduzierte Dissoziation (*collision-induced dissociation*, CID) mit bereits in der Falle vorhandenen Helium-Atomen die Fragmentierung der Vorläufer-Ionen herbeigeführt und die Spektren der Fragmente anschließend aufgezeichnet. Man unterscheidet hierbei in *Tandem-in-Time*-Geräte, wozu die Quadrupol-Ionenfalle zählt und *Tandem-in-Space*-Geräte, beispielsweise das im folgenden Abschnitt beschriebene Quadrupol-Orbitrap-Massenspektrometer. Der große Vorteil bei den *Tandem-in-Time*-Geräten besteht darin, dass nur ein m/z -Analysator zum Einsatz kommt, welcher die Ionenselektion, die Fragmentierung und die Analyse am selben Ort, aber zeitlich nacheinander durchführt. Dadurch sind weitere Isolationen und Fragmentierungen von erzeugten Fragmenten möglich und damit die Umsetzung von MS-Experimenten n-ter Ordnung [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

2.2.2.2 Orbitrap Massenspektrometer

Das Orbitrap Massenspektrometer zeichnet sich durch ein hohes Auflösungsvermögen und eine exakte Massenbestimmung aus, wobei das Auflösungsvermögen die Fähigkeit eines Gerätes benachbarte Signale aufzulösen, beschreibt [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013]. Der schematische Aufbau eines Q-Exactive-Orbitrap-Massenspektrometers ist in Abbildung 11 dargestellt.

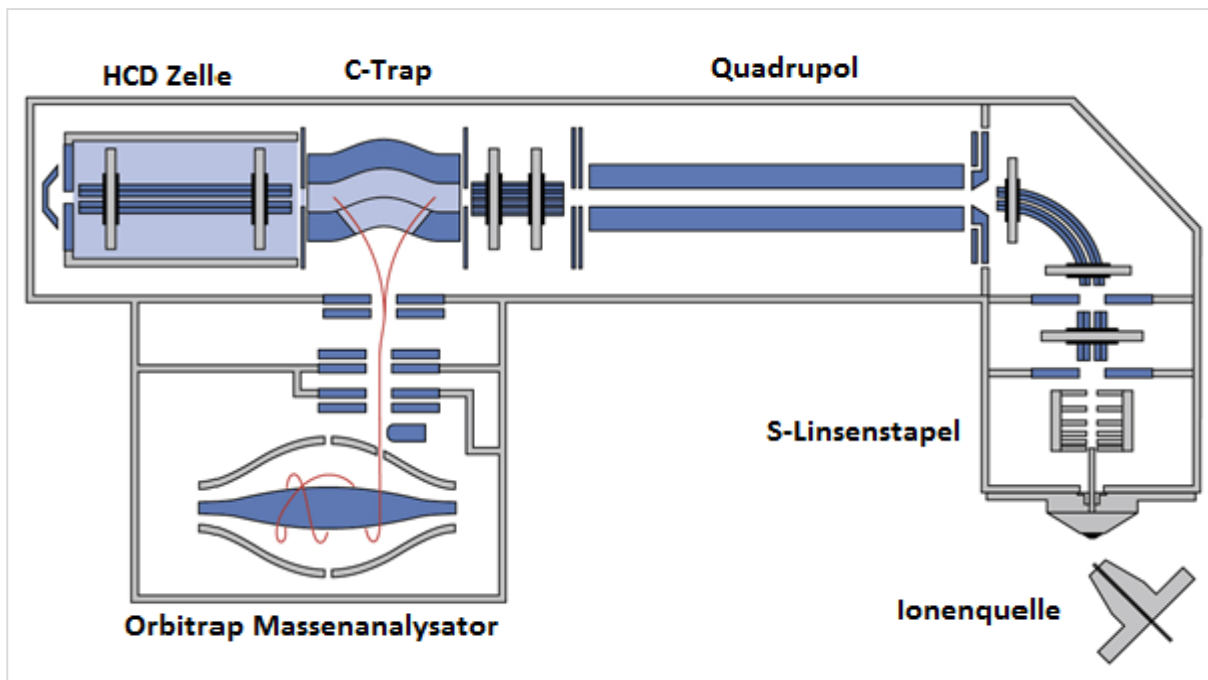


Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Q-Exactive-Orbitrap-Massenspektrometers (modifiziert nach [Thermo Fisher Scientific, 2015]).

Zunächst erfolgt die Ionenerzeugung in der Ionenquelle, wobei in dieser Arbeit sowohl eine ESI- als auch eine HESI-Quelle zum Einsatz kamen. Durch den S-Linsenstapel und weitere Bauteile werden die Ionen fokussiert, bevor sie in den Quadrupol gelangen, in welchem gegebenenfalls Vorläuferionen selektiert werden können. Bei der C-Trap handelt es sich um einen gekrümmten RF-Quadrupol, in welchem die Ionen vor dem Einschuss in den Orbitrap Massenanalysator zunächst akkumuliert, gespeichert und bei niedrigem Stickstoffdruck thermalisiert werden, um eine reproduzierbare Injektion zu gewährleisten [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013]. Da der Orbitrap Massenanalysator alleine nicht Tandem-MS fähig ist, schließt sich an die C-Trap die sogenannte HCD (*Higher-Energy C-Trap Dissociation*) Zelle an. Diese besteht aus einer RF-Oktopol-Ionenfalle, in welcher, die durch den Quadrupol isolierten Vorläuferionen, durch die Zugabe von Stickstoff bei 5 mbar, fragmentiert werden. Die Fragmente werden anschließend in der C-Trap fokussiert und in den Orbitrap Massenanalysator überführt. Somit wird ein MS^2 ermöglicht.

Das elementare Bauteil eines Orbitrap Massenspektrometers ist eine zentrale spindelförmige Elektrode (a) und eine fassförmige äußere Elektrode (b), welche durch einen isolierenden Keramikring in zwei Hälften geteilt wird (c) (Abbildung 12) [Scigelova, und Makarov, 2006].

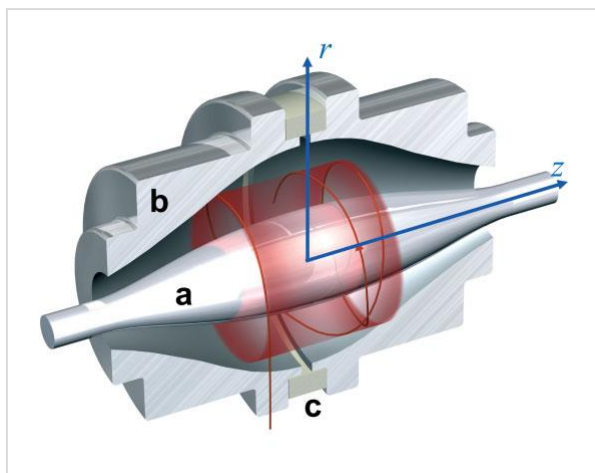


Abbildung 12: Elementares Bauteil eines Orbitrap Massenspektrometers bestehend aus (a) einer zentralen spindelförmigen Elektrode, (b) einer fassförmigen äußeren Elektrode, welche durch einen isolierenden Keramikring in zwei Hälften geteilt wird (c) [Scigelova, and Makarov, 2006].

Die Ionen werden orthogonal zur spindelförmigen Elektrode aber nicht mittig in die Falle eingebracht, so dass sie durch das zwischen den beiden Elektroden (a) und (b) anliegende elektrostatische Feld beginnen, um die axiale Elektrode in z-Richtung harmonisch zu oszillieren. Durch die besondere Form der Elektroden sind die Bewegungen in r- und in z-Richtung unabhängig voneinander und das m/z -Verhältnis lässt sich über die Frequenz der Oszillation berechnen. Dies ist möglich, da die Frequenz proportional zu $(m/z)^{-1/2}$, aber unabhängig von der kinetischen Energie der Ionen ist [Makarov, 2000], [Perry et al., 2008]. Die Detektion der Oszillationen erfolgt über einen Bildstrom, welcher mit Hilfe eines mit den beiden Hälften der äußeren Elektrode verbundenen Differenzverstärkers bestimmt und dann über Fourier-Transformation in ein Massenspektrum umgewandelt wird [Gross, Heidelberg : Imprint: Springer Spektrum, 2013].

Das maximale Auflösungsvermögen der Orbitrap beträgt 140000 bei einem m/z -Verhältnis von 200 und die Massengenauigkeit liegt bei <1 ppm für interne und <3 ppm für externe Kalibrierung.

Bei der Massengenauigkeit unterscheidet man zwischen der absoluten Massengenauigkeit, bei welcher es sich um die Differenz zwischen der gemessenen exakten Masse und der berechneten exakten Masse handelt (Gleichung 6) und der relativen Massengenauigkeit. Die relative Massengenauigkeit ist der Quotient aus der absoluten Massengenauigkeit und der Masse, für die sie bestimmt wird (Gleichung 7) und wird in *parts per million* (ppm) angegeben.

$$\Delta m/z = m/z_{\text{experimentell}} - m/z_{\text{berechnet}} \quad (6)$$

$$\delta m/m = (\Delta m/z) / (m/z) \quad (7)$$

Die externe Kalibrierung der Massengenauigkeit erfolgt über Kalibrierstandards, welche sich aus Verbindungen mit bekanntem m/z -Verhältnis zusammensetzen. Die gemessenen m/z -Werte werden anschließend mittels einer Software mit den m/z -Werten aus einer Referenzliste abgeglichen und das Massenspektrometer so rekaliert [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].

Das hohe Auflösungsvermögen sowie die exakte Massengenauigkeit des Orbitrap-Massenspektrometers ermöglichen die Bestimmung der Summenformeln der gemessenen Verbindungen [Hu et al., 2005].

Tabelle 2 zeigt die allgemein für die Durchführung einer HPLC-MS-Messung verwendeten Chemikalien.

Tabelle 2: Für die Durchführung einer HPLC-Messung verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Reinstwasser	18,2 MΩ	Millipore Inc. (Hausanlage)
Wasser (Orbitrap)	OPTIMA® LC/MS	Fisher-Scientific
Ameisensäure	Eluent additive for LC-MS	Fluka
Methanol	HPLC grade	Fisher Scientific
Acetonitril (ACN)	HPLC Gradient grade	Fisher Scientific
ACN (Orbitrap)	OPTIMA® LC/MS grade	Fisher Scientific
Stickstoff	aus Generator	Nitrox UHPLCMS Nitrogen Generator und Stickstoff Generator NGM 11, CMC Instruments, Eschborn, Deutschland
Helium	5.0	Westfalen

2.3 Filterprobenahmetechnik und Filterextraktion

2.3.1 Probenahme

Die Filterprobenahme ist die am häufigsten verwendete Technik, um Partikel von der Gasphase abzutrennen und anzureichern. Ihre großen Vorteile bestehen aus einer leichten Handhabung, einer hohen Flexibilität und geringen Kosten [Kulkarni, NJ: Wiley, 2011]. Außerdem sind die Proben leicht zu transportieren und zu lagern. Ein typischer Filterprobenahmeaufbau besteht aus einem Filterhalter, welcher das geeignete Filtermedium enthält, einem Massendurchflussmesser, einem Ventil und einer Pumpe. Häufig wird dem Filterhalter noch ein Impaktor oder Zyklon vorgeschaltet. Bei diesen Bauteilen handelt es sich um Vorabscheider, welche größere Partikel, abhängig von der zu analysierenden Größenklasse (z.B. für PM₁₀, PM_{2,5} oder PM₁ Messungen), aus dem Luftstrom entfernen und somit die Anreicherung der gewünschten Partikelgröße auf dem Filter gewährleisten. Mit Hilfe der Filterprobenahme lassen sich lange Probenzeiten und damit große Probevolumina realisieren. Dadurch werden Langzeitmessungen sowie Bestimmungen extrem geringer Konzentrationen möglich [Cammann, 2010].

Für die Anreicherung und anschließende Charakterisierung von Aerosolpartikeln sind zwei Schritte notwendig. Zunächst erfolgt die Probenahme einer repräsentativen Probe. Der gewählte Probenahmeaufbau richtet sich in erster Linie nach der Fragestellung und ist durch die vorhandene Infrastruktur determiniert. Der Begriff der Infrastruktur schließt hier sowohl die im Labor vorhandenen Geräte für den Probenahmeaufbau als auch die am Messort gegebenen Bedingungen mit ein. In einem zweiten Schritt müssen die auf dem Filter gesammelten Partikel in eine zur Analyse adäquate Form überführt werden. Hierzu wird der Filter mit einem geeigneten Extraktionsmittel überschichtet, der Analyt somit in dieses aufgenommen und die Lösung anschließend mittels eines Analysengerätes gemessen. Die Extraktion der Filter stellt einen Kompromiss zwischen einer hohen Effizienz und der Dauer dar. Aus diesem Grund ist die Entwicklung einer passenden Extraktionsmethode erforderlich.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich Partikel der Größe PM_{2,5} analysiert. Außer bei den Proben aus dem borealen Nadelwald, welche bereits von der Arbeitsgruppe vor Ort extrahiert worden waren, kamen in der vorliegenden Arbeit sowohl mit Tetrafluoroethylen beschichtete Borosilikatglas Faserfilter (Fiberfilm, Pallflex®, Pall, Life Sciences, USA) als auch an PTFE gebundene Borosilikatglas Mikrofaserfilter, welche mit Glasfasergewebe verstärkt waren (Emfab,

Pallflex®, Pall Life Sciences, USA), als Filtermaterial zum Einsatz. Tabelle 3 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Filter.

Tabelle 3: In dieser Arbeit verwendete Filter.

Kampagne, Analyt	Filter	Durchmesser
Kammerexperimente, chirale Analyse	Pallflex Fiberfilm	70 mm
Amazonas Regenwald, chirale Analyse	Pallflex Fiberfilm	47 mm
Finnland, chirale Analyse	Pallflex Tissuequartz 2500QAT-UP	47 mm
PSI-Kampagne, Glyoxal	Pallflex Emfab	70 mm
PSI-Kampagne, Imidazole	Pallflex Emfab	70 mm
CYPHEX-Kampagne, Imidazole	Pallflex Fiberfilm	70 mm

2.3.2 Filterextraktion

Grundlage für die Methodenentwicklung war die Modifikation zweier bereits bestehender Verfahren von Müller et.al. (2012) [Müller et al., 2012] für die Terpenoxidationsprodukte und die Imidazole sowie von Kampf et.al. (2011) [Kampf et al., 2011] für das Glyoxal. Hierfür kamen mit unterschiedlichen Mengen Analyt dotierte Filterhälften, sogenannte Filter *Spikes*, zum Einsatz. Die Herstellung der Analytstandards für die Dotierung sowie die Verwendung der jeweiligen Lösungsmittel werden für die Terpenoxidationsprodukte in Kapitel 4.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung“, für das Glyoxal in Kapitel 5.2.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse von Glyoxal“ und für die Imidazole in Kapitel 5.3.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse der Imidazole“ beschrieben.

Allgemein wurden die kleingeschnittenen, dotierten Filterhälften zusammen mit 1,5 mL eines Extraktionsmittels 30 Minuten im Ultraschallbad (Sonorex Digitec, Bandelin, Deutschland) bei Raumtemperatur extrahiert. Der Extrakt wurde anschließend mit einer Einwegspritze (Norm-Ject® Einmalspritzen 1 mL, Henke Sass Wolf, Deutschland) und einer Einwegkanüle (Fine Ject® Einmalkanülen, 0,9 x 40 mm, Henke Sass Wolf, Deutschland) aufgenommen und über einen PTFE-Spritzenvorsatzfilter (Rotilabo®-Spritzenfilter, PTFE, Porengröße 0,45 µm, Ø 15 mm, Carl Roth, Deutschland) in ein HPLC-Probengefäß überführt. Die Extraktion erfolgte weitere drei Mal mit jeweils 1 mL Extraktionsmittel. Die vereinigten Extrakte wurden im Stickstoffgegenstrom (Reacti-Therm III, # TS-18824, Heating Module, Thermo Scientific, Deutschland), bei Raumtemperatur für die reinen Lösungsmittel oder 50°C bei Lösungsmittelgemischen, evaporiert. Bei den Terpenoxidationsprodukten und den Imidazolen erfolgte das Eindampfen bis zur

Trockene, beim Glyoxal hingegen musste unbedingt darauf geachtet werden, dass 200 μL Lösungsmittel im Gefäß verblieben, da sonst mögliche Verluste aufgrund der Flüchtigkeit des Analyten auftreten konnten. Die Terpenoxidationsprodukte und die Imidazole wurden anschließend mit 200 μL Flüssigkeit wieder aufgenommen und mittels einer HPLC-CSP-ESI-IT/MS- bzw. UPLC-HESI-HR/MS-Methode gemessen.

Aufgrund seiner Größe musste Glyoxal mittels Derivatisierung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin, DNPH zunächst für eine massenspektrometrische Analyse zugänglich gemacht werden. Die Aufreinigung des Derivatisierungsproduktes erfolgte mittels Festphasen-Extraktion (*solid phase extraction*, SPE). Die Methodenentwicklung für die SPE Methode wird im nächsten Kapitel beschrieben.

2.4 Festphasenextraktion, SPE

Die Festphasenextraktion ist eine Methode zur Anreicherung und Reinigung von organischen Bestandteilen aus flüssigen Proben. Hierzu wird ein festes Adsorbens, in der Regel 100 mg, 500 mg oder 1 g, zwischen zwei Fritten in eine Glas- oder Kunststoffkartusche eingebracht. Als Adsorbentien kommen auch in der Flüssigchromatographie bekannte Materialien zum Einsatz, wie Kieselgel, Aluminiumoxid, modifizierte Kieselgele oder Ionenaustauscher, wobei sich die Auswahl des Adsorbens nach den zu analysierenden Komponenten richtet.

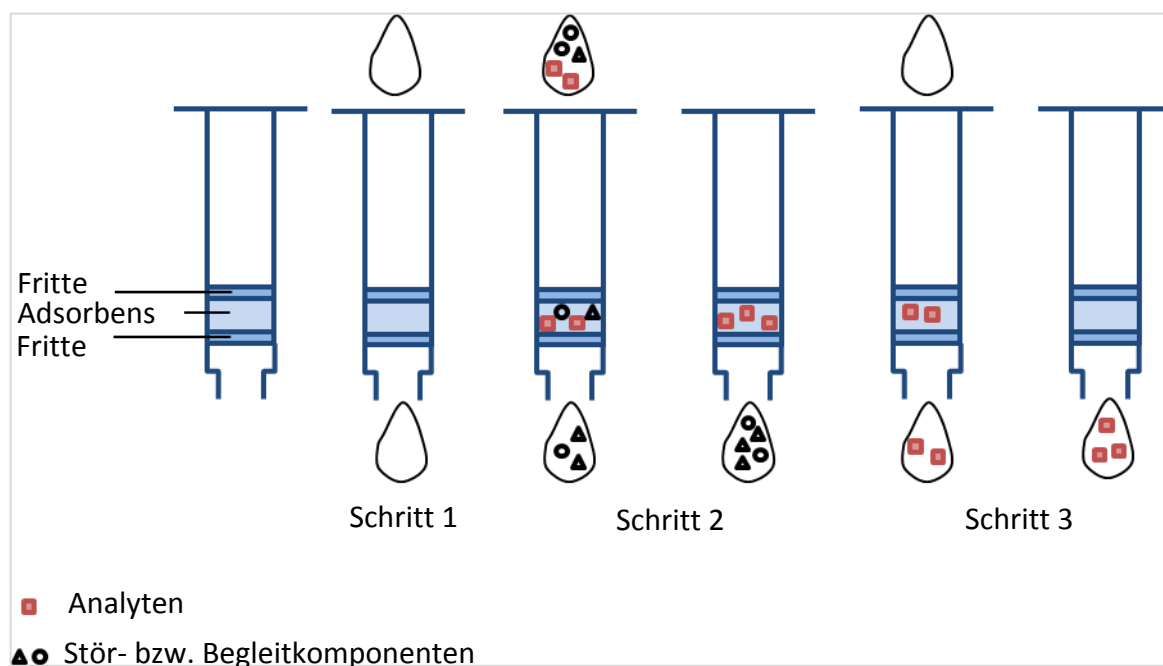


Abbildung 13: Schematischer Ablauf einer Festphasen-Extraktion (modifiziert nach [Cammann, 2010]).

Abbildung 13 zeigt den schematischen Ablauf einer Festphasen-Extraktion. Das Adsorbens wird in einem ersten Schritt gewaschen, um eventuell vorhandene Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess zu entfernen. Anschließend wird die Festphase mit einem geeigneten Lösungsmittel konditioniert und somit „aktiviert“. Es folgt das Auftragen der Probe, welche nun langsam durch das Adsorbens eluiert. Der Analyt wird an der Festphasenoberfläche zurückgehalten, das Lösungsmittel hingegen kann ungehindert passieren. Stör- und Begleitkomponenten, die sich ebenfalls in der Lösung befinden, werden von der Kartusche gewaschen, bevor die Elution des Analyten mit einem geeigneten Lösungsmittel hoher Elutionskraft von der Festphasenoberfläche erfolgt [Cammann, 2010].

3 MOTIVATION

Wie bereits in Kapitel 1 „Atmosphärische Grundlagen“ diskutiert, spielen Aerosole für die Physik und Chemie der Atmosphäre eine entscheidende Rolle. Viele der biogenen Vorläufersubstanzen sind chiral, werden aber in den meisten Studien als eine Verbindung angesehen und als solche analysiert. Über die Verhältnisse der Enantiomere in der Partikelphase gibt es, nach bisherigem Stand, keine Angaben. Studien, welche das Verhältnis der α -Pinen-Emissionen im tropischen Regenwald und im borealen Nadelwald untersuchten, konnten deutliche Unterschiede im Verhältnis der gebildeten Enantiomere zueinander finden [Williams et al., 2007], [Hakola et al., 2012]. Auch der Gesundheitszustand einer Pflanze ist verantwortlich für das resultierende Verhältnis der emittierten Monoterpene [Yassaa, und Williams, 2007]. Da die Lebensdauer der gasförmigen Vorläufersubstanzen allerdings nur wenige Stunden beträgt, muss die Probenahme direkt am Ort der Emission erfolgen. Dazu wird sie zum Teil mit Hilfe von Flugzeugen realisiert [Williams et al., 2007]. Dies ist nicht nur sehr aufwendig, sondern birgt auch die Gefahr, dass nicht alle Emissionen erfasst werden können. Da Partikel eine deutlich längere Lebensdauer besitzen, könnte deren Analyse eine einfache und kostengünstige Möglichkeit bieten, große Waldgebiete zu überwachen und zu kontrollieren. Die Entwicklung einer Filtermethode zur Erforschung der chiralen Zusammensetzung der Partikelphase ist daher Ziel dieser Arbeit.

Viele Modelle, die auf dem klassischen Konzept der SOA-Bildung beruhen, unterschätzen die tatsächlich in der Atmosphäre befindlichen SOA-Konzentrationen. Laut diesem klassischen Konzept werden schwerflüchtige Verbindungen, die aus der Gas- in die Partikelphase übergehen, aus gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet, die mindestens ein C_7 -Gerüst besitzen müssen. Dieses klassische Konzept wurde in aktuellen Studien nun auch auf Substanzen ausgeweitet, die in dessen Sinne nicht zur Partikelbildung beitragen sollten, wie beispielsweise Glyoxal. Das Glyoxal-Molekül ist auf Grund seiner zwei Aldehydgruppen sehr gut wasserlöslich und damit trotz seines hohen Dampfdrucks auch in der Partikelphase zu finden. Die Verteilung von Glyoxal zwischen der Gas- und der Partikelphase lässt sich mit dem Henryschen Gesetz beschreiben, mit der Henry Konstante als Gleichgewichtskonstante. Das Verhalten von orga-

nischen Verbindungen in Anwesenheit von anorganischen Salzen wurde bereits im 19. Jahrhundert von Setchenow erforscht. Eine Erhöhung der Salzkonzentration führt zu einer erhöhten Aufnahme von polaren organischen Verbindungen in den Partikel. Neben der Beschaffenheit der organischen Verbindung, ist dies aber auch von der Natur des Salzes abhängig. Salze stellen einen wesentlichen Bestandteil der Partikelphase dar, wobei die Zusammensetzung regional sehr unterschiedlich ausfallen kann. Bisher gibt es nur wenige Kammerexperimente, die sich mit der Fragestellung des Verhaltens von Glyoxal in Anwesenheit verschiedener Saataerosole auseinandersetzen. Der Großteil der Forschung beschäftigte sich bisher vor allem mit Ammoniumsulfat als Saataerosol oder wurde mit bulk-Experimenten durchgeführt [Waxman et al., 2015b], [Kampf et al., 2013]. Wie bereits erwähnt, können aber bulk- und Atmosphärensimulationskammerexperimente durchaus unterschiedliche Ergebnisse liefern. Die Durchführung von Atmosphärensimulationskammerexperimenten in Anwesenheit verschiedener Saataerosole ist ein weiterer Gegenstand dieser Forschungsarbeit. Ziel ist es, zusätzliche Daten im Hinblick auf das Verhalten von Glyoxal in Anwesenheit unterschiedlicher Saataerosole zu erhalten, mit deren Hilfe bestehende SOA-Bildungsmodelle verbessert werden können.

Das Glyoxal im Partikel ist nicht inert, sondern unterliegt verschiedenen heterogenen chemischen Reaktionen. In Anwesenheit von Ammoniumionen bilden sich beispielsweise Imidazole. Diese Verbindungen besitzen stark lichtabsorbierende Eigenschaften. Obwohl sie nur zu einem kleinen Teil zur SOA-Gesamtmasse beitragen, können sie durchaus eine Rolle in Bezug auf die Strahlungsbilanz der Erde spielen. Auch diese Verbindungen wurden bisher überwiegend mit Hilfe von bulk-Experimenten erforscht [Kampf et al., 2012b], [Yu et al., 2011]. Ziel dieser Arbeit ist es, die Imidazolbildung zeitaufgelöst im Kammeraerosol zu untersuchen und damit den auf bulk-Experimenten beruhenden Bildungsmechanismus zu bestätigen und gegebenenfalls zu modifizieren. Nozière et.al. (2015) betonen in ihrem Review Artikel die Wichtigkeit, die in Kammer- und bulk-Experimenten gefundene Existenz von Imidazolen auch in atmosphärischem Aerosol nachzuweisen [Nozière et al., 2015]. Der bis dato fehlende Beweis für die Existenz von Imidazolen in der Atmosphäre, ist Forschungsgegenstand dieser Arbeit.

4 CHIRALE VERBINDUNGEN IM SOA

Ziel war es, eine Filterextraktions- sowie eine HPLC-CSP-(-)ESI-IT/MS-Methode zu entwickeln, mit deren Hilfe Proben aus dem brasilianischen Amazonas Regenwald und dem borealen Nadelwald in Finnland extrahiert und analysiert werden sollten. Des Weiteren wurden Experimente in einer Atmosphärensimulationskammer durchgeführt, welche die Reaktion von (+)- α -Pinen und (-)- α -Pinen mit Ozon charakterisieren und die Produkte eindeutig den beiden Enantiomeren der Pinsäure zuordnen sollten.

4.1 HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Die für die HPLC-MS-Messungen verwendeten Chemikalien sind bereits in Tabelle 2 aufgeführt. Tabelle 4 zeigt die für die Extraktion der Pinsäure und die Durchführung der Kammerexperimente benötigten Substanzen und Gase.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien für die Extraktion von Pinsäure aus Filterproben und die Durchführung von Kammerexperimenten.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	HPLC Gradient grade	Fisher Scientific
Reinstwasser	18,2 M Ω	Millipore Inc. (Hausanlage)
Methanol	HPLC grade	Fisher Scientific
Ammoniumacetat	p.A.	Merck
Essigsäure	Eluent additive for LC-MS	Fluka
cis-Pinsäure	Eigensynthese	Christina Müller-Tautges, [Müller-Tautges, 2014]
synthetische Luft		Westfalen
(+)- α -Pinen	$\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
(-)- α -Pinen	$\geq 99\%$	Fluka
Δ^3 -Caren	p.A.	Fluka

4.1.2 HPLC-CSP-(-)ESI-IT/MS Parameter

Alle chiralen Messungen wurden mit einem HPLC-System (Agilent 1100 Serie: Degasser, Gradientenpumpe, Autosampler; Agilent Technologies GmbH, Deutschland), welches an ein HCT-

Plus Ionenfallen (*ion trap*, IT)/ Massenspektrometer (Bruker-Daltonics GmbH, Bremen, Deutschland) gekoppelt war, durchgeführt. Die Trennung der Analyten erfolgte an einer chiralen stationären Phase (Astec CHIROBIOTIC™ R, 15 cm × 2.1 mm, Supelco, USA). Das für die Trennung verantwortliche Material dieser Säule bestand aus makrocyclischen Glykoproteinen, im Fall der CHIROBIOTIC™ R aus Ristocetin A, die kovalent an Silikagelkugeln mit einem Durchmesser von 5 µm gebunden waren.

Als Eluenten für das Gradientenprogramm wurden Reinstwasser mit 400 µL/L Ameisensäure (Eluent A) und *HPLC-grade* Methanol (Eluent B) eingesetzt. Die ersten zwölf Minuten der Trennung erfolgten isokratisch, wobei die Bedingungen mit 0% B stark polar waren. Anschließend änderte sich die Zusammensetzung innerhalb von fünf Minuten auf 80% B. Um eventuelle Verunreinigungen von der Säule zu spülen, wurde binnen drei Minuten eine unpolare Mischung eingestellt (99% B) und diese für weitere zehn Minuten gehalten. Während einer Minute wurde die Anfangszusammensetzung wiederhergestellt und die Säule eine Stunde equilibriert, bevor eine neue Messung starten konnte. Eine Messung dauerte demnach 1,5 Stunden. Die Flussrate betrug 100 µL/min und das Injektionsvolumen war 10 µL.

Die ESI-Quelle wurde im negativen Ionenmodus betrieben und somit deprotonierte Molekülonen der Form $[M-H]^-$ erzeugt, so dass die Detektion der Pinsäure bei einem m/z -Verhältnis von 185 erfolgte. Die verwendeten massenspektrometrischen Bedingungen waren: Zerstäubendruck (N_2) 35 psi, Trockengasfluss (N_2) 9 L/min, Trockengastemperatur 350°C und Spannung der Kapillare -4,5 kV.

4.1.3 Filterextraktionsmethodenentwicklung

Die für die Methodenentwicklung benötigten Pinsäurestandards wurden aus einer Pinsäurestammlösung der Konzentration 1 mg/mL angesetzt, für welche zunächst ca. 25 mg Säure eingewogen und diese in 25 mL H_2O /Acetonitril (ACN) 8/2 v/v gelöst wurden. Aus einer durch weiteres Verdünnen auf eine Konzentration von 1 µg/mL im beschriebenen H_2O /ACN Gemisch erhaltenen Lösung wurden die Standards für die externe Kalibrierung hergestellt, welche Konzentrationen von ca. 50; 100; 200; 300; 400 und 500 ng/mL aufwiesen.

Die Startbedingungen für die Entwicklung der HPLC-CSP-Trennmethode beruhten auf Empfehlungen des Säulenherstellers. Diese sahen zunächst eine wässrige Phase (A) bestehend aus einem 20 mmol Ammoniumacetat Puffer in essigsaurer Lösung mit einem pH Wert von 5,67 und einer methanolischen organischen Phase (B) vor. Der Eluent zu Beginn der Messung war

aus 97/3 A/B bei einem Fluss von 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ zusammengesetzt. Mit diesen Einstellungen konnte keine Trennung erreicht werden, da beide Enantiomere koeluierten und das Signal bereits in der Totzeit auftrat. Für eine bessere Separation musste ein niedrigerer pH Wert und ein Lösungsmittelgemisch mit höherem Wasseranteil gewählt werden. Außerdem wurde der Fluss von 200 $\mu\text{L}/\text{min}$ auf 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ reduziert. Der Verzicht auf den Ammoniumacetat Puffer führte zu einer deutlichen Steigerung der Ionisierungseffizienz. Die Verwendung von Ameisensäure an Stelle von Essigsäure in der wässrigen Phase hatte zwar etwas kleineren Intensitäten zur Folge, allerdings waren die Signale deutlich schärfer. Da im weiteren Verlauf nicht die absoluten Intensitäten der beiden Enantiomere interessieren, sondern vor allem deren Verhältnisse, ist eine genaue Bestimmung der Signalgrenzen erstrebenswerter als die Größe der Flächen. Eine basislinien getrennte Separation lieferte ein 100% wässriger Eluent, welcher mit Ameisensäure auf einen pH Wert von 2,8 eingestellt war. Die Retentionszeiten der beiden Enantiomere betrugen $8,7 \pm 0,11$ bzw. $10,5 \pm 0,15$ Minuten. Erst nach der Elution der Analyten wurde der organische Anteil im Laufmittel durch Zugabe von Methanol erhöht.

Um die Kalibriergerade zu erstellen, mussten die aus Triplikat Messungen erhaltenen gemittelten Signalflächen gegen die entsprechenden Konzentrationen in ng/mL aufgetragen werden. Die Pinsäurestandards enthielten die beiden Enantiomere als racemisches Gemisch, also in einem Verhältnis 1:1. Um diesem Sachverhalt Rechnung zu tragen, wurden die Konzentrationen der Standards durch zwei dividiert und die Kalibriergeraden für beide Enantiomere getrennt betrachtet. Tabelle 5 zeigt die Ergebnisse der linearen Regression, welche anhand der externen Kalibrierung ermittelt wurden.

Tabelle 5: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung für die beiden Enantiomere der Pinsäure.

	Enantiomer 1	Enantiomer 2
Steigung	$3,77 \cdot 10^4$	$3,53 \cdot 10^4$
Ordinatenabschnitt	$-1,80 \cdot 10^5$	$-3,17 \cdot 10^4$
R	0,9980	0,9986
R²	0,9959	0,9971
RSD/%	2,6-12,0	2,6-11,2
LOD/ng mL^{-1}	10,36	18,27
LOQ/ng mL^{-1}	34,53	60,90

Sowohl der Korrelationskoeffizient (R) als auch das Bestimmtheitsmaß (R^2) beider Enantiomere zeigen einen hohen linearen Zusammenhang. Um die Werte für die Nachweisgrenze (LOD) und die Bestimmungsgrenze (LOQ) zu erhalten, wurden die Standardabweichungen der Blindprobe ($n=3$) mit 3 bzw. 10 multipliziert und anschließend durch die Steigung der jeweiligen linearen Regressionsgeraden dividiert. Aufgrund der etwas höheren Standardabweichung von Enantiomer 2 sind hier die Werte höher als bei Enantiomer 1. Die Berechnung der dargestellten Standardabweichungen (RSD) erfolgte auf Grundlage der Triplikat Messungen, wobei die Werte der Blindprobe nicht aufgeführt sind.

Die Beschreibung der allgemeinen Filterextraktionsmethode ist in Kapitel 2.3.2 „Filterextraktion“ zu finden. Die Herstellung der für die Methodenentwicklung verwendeten Filter *Spikes* erfolgte ebenfalls mit der zuvor beschriebenen 1 $\mu\text{g/mL}$ Pinsäure Lösung. Hierzu wurden die Filterhälften kleingeschnitten, in zuvor für acht Stunden bei 450°C ausgeheizte Glasgefäße überführt und mit 10; 20; 40; 60; 80 und 100 μL Pinsäurestandard versetzt. Für die Aufnahme des Rückstands nach der Extraktion wurden 200 μL eines $\text{H}_2\text{O}/\text{ACN}$ Gemisches im Verhältnis 8/2 v/v verwendet.

Die bereits bestehende Methode von Müller et.al (2012) [Müller et al., 2012], bei welcher die Extraktion mit einem Gemisch aus $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 1/10 v/v erfolgte, dauerte, seit einer Modifizierung der Filter durch den Hersteller, mehrere Tage. Diese Zeit ist im Routinebetrieb unzumutbar. Aus diesem Grund wurden ACN, MeOH und $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ 9/1 v/v als Extraktionsmittel getestet. In Abbildung 14 sind die gemessenen Signalflächen gegen unterschiedliche Konzentrationen von Enantiomer 1 bei verschiedenen Extraktionsmitteln aufgetragen. Die Verläufe für Enantiomer 2 sind analog.

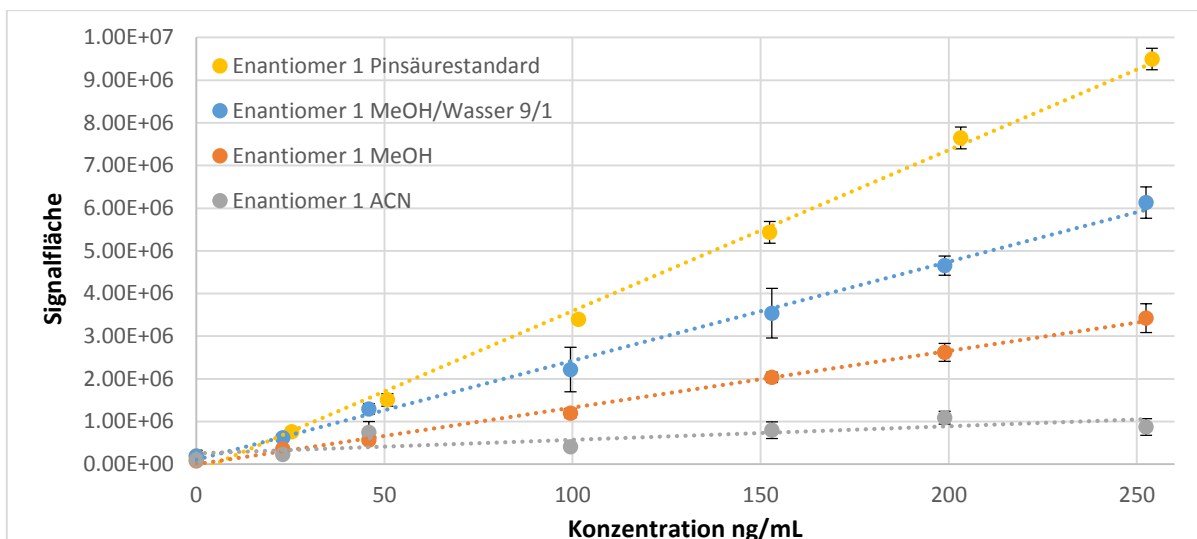


Abbildung 14: Auftragung der Signalfächen gegen die Konzentration von Pinsäure Enantiomer 1 bei unterschiedlichen Extraktionsmitteln.

Setzt man für den Pinsäurestandard in Gelb ohne Filterextraktion eine Extraktionseffizienz von 100% voraus, so erhält man für Enantiomer 1 für das MeOH/H₂O Gemisch im Durchschnitt eine Effizienz von $65 \pm 8\%$, für reines MeOH $38 \pm 3\%$ und bei reinem ACN liegt die Effizienz bei nur $15 \pm 3\%$. Für Enantiomer 2 liegen die Werte für das MeOH/H₂O Gemisch im Durchschnitt bei einer Extraktionseffizienz von $68 \pm 6\%$, für reines MeOH ebenfalls bei $38 \pm 3\%$ und die Extraktion mit reinem ACN weist eine Extraktionseffizienz von $14 \pm 2\%$ auf. Zur Berechnung der Extraktionseffizienzen wurden mit Hilfe der gemessenen Signalfächen und der Geradengleichungen der externen Kalibrierungen zunächst die Konzentrationen der entsprechenden Proben bestimmt und diese anschließend durch die zu erwartenden Konzentrationen dividiert, welche sich aus der Menge der zu Beginn der Experimente auf die Filter dotierten Pinsäurestandards ergaben. Multiplikation mit dem Faktor 100 lieferte die Extraktionseffizienzen in %. Hierbei war zu beachten, dass aufgrund des vorliegenden racemischen Gemischs die zu Beginn der Experimente auf die Filter dotierten Konzentrationen ebenfalls durch zwei zu dividieren waren. Wie in Abbildung 15 und 16 zu erkennen ist, sind die Effizienzen bei kleinen Konzentrationen höher. Dies ist nicht auf eine bessere Extraktion kleinerer Konzentrationen zurück zu führen, sondern auf den Verlauf der externen Kalibriergeraden. Aus diesem Grund wurden für die hier beschriebenen Werte nur die Proben ab einer Konzentration von 100 ng/mL in die Berechnung mit aufgenommen.

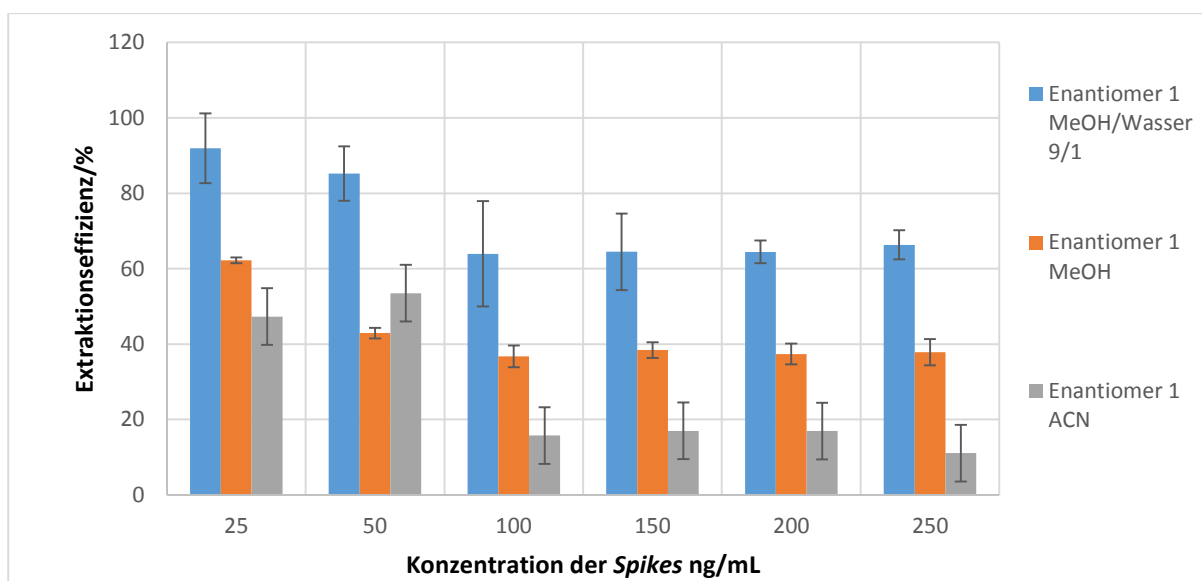


Abbildung 15: Extraktionseffizienzen für das Pinsäure Enantiomer 1 bei verschiedenen Extraktionsmitteln.

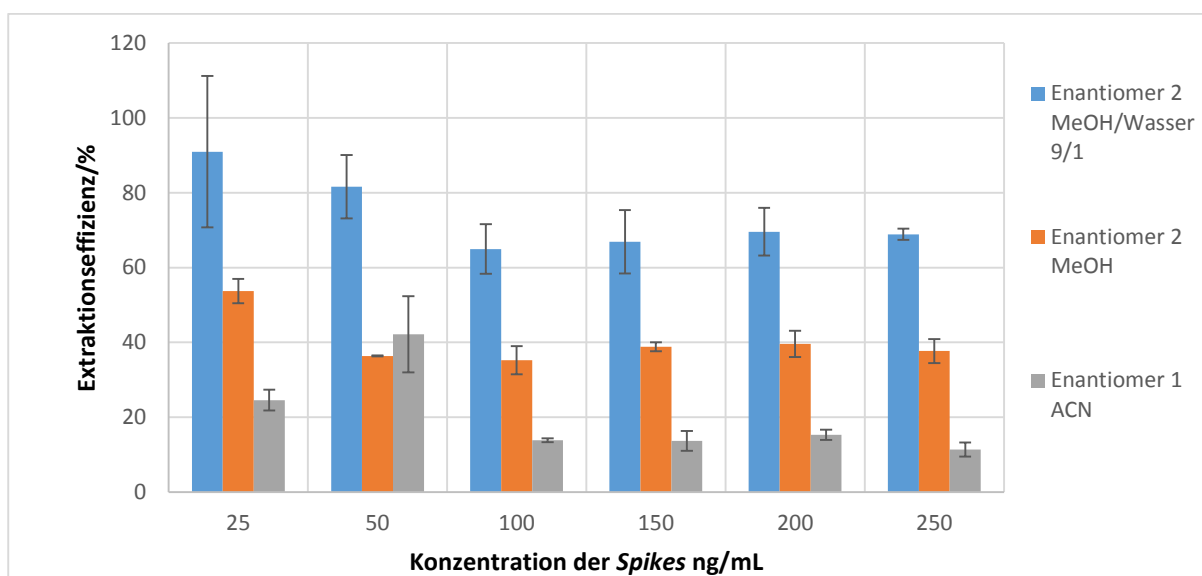


Abbildung 16: Extraktionseffizienzen für das Pinsäure Enantiomer 2 bei verschiedenen Extraktionsmitteln.

Für eine hohe Effizienz musste demnach ein gewisser Anteil von Wasser im Extraktionsmittel vorhanden sein. Trotzdem war die Extraktionsdauer für das MeOH/H₂O Gemisch mit ca. sechs Stunden nur unwesentlich länger als für die beiden reinen Lösungsmittel, die Extraktionseffizienz aber deutlich höher, so dass sämtliche Realproben mit diesem extrahiert wurden.

4.2 Kammerexperimente

Für die Charakterisierung der Pinsäure Enantiomere wurden Ozonolyse Experimente in einer Atmosphärensimulationskammer zwischen (+) bzw. (-)- α -Pinen und Ozon durchgeführt. Ziel war es herauszufinden, ob bei der Ozonolyse die chiralen Zentren des α -Pinens erhalten blieben und welcher Pinen Vorläufer welches Pinsäure Produkt bildete.

Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau der Atmosphärensimulationskammer, modifiziert nach [Müller et al., 2008].

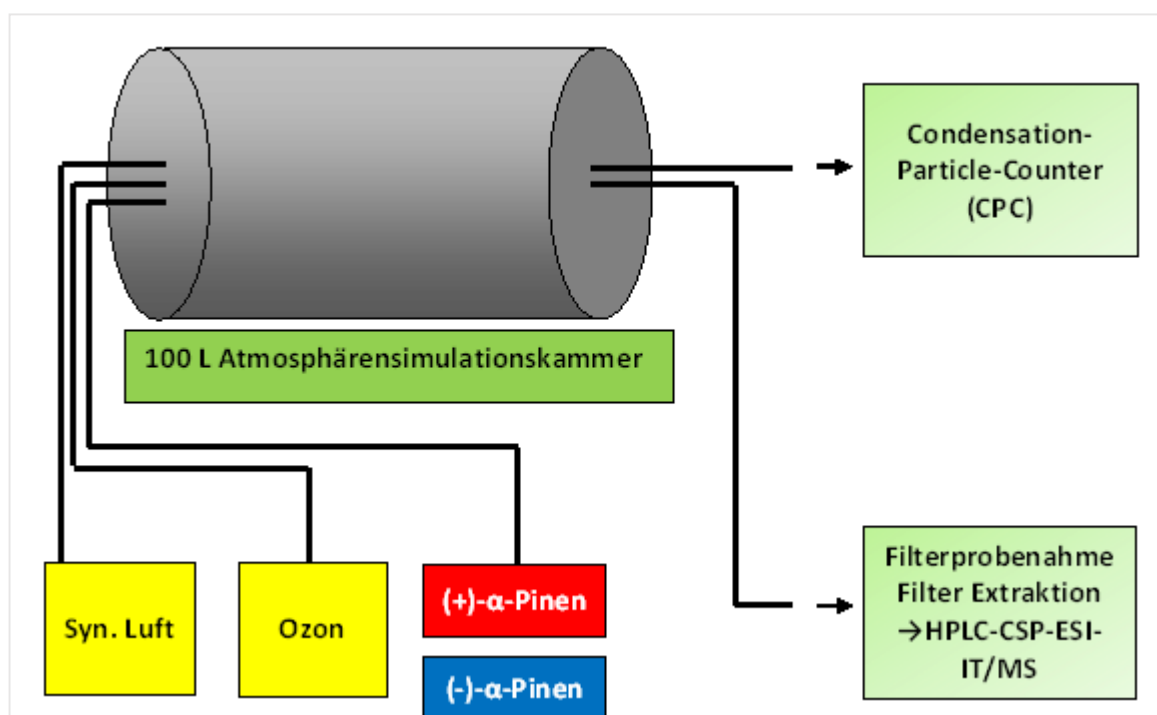


Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Atmosphärensimulationskammer (modifiziert nach [Müller et al., 2008]).

Die verwendete Atmosphärensimulationskammer bestand aus einem permanent mit Luft gespülten (3 L/min) und zudem abgedunkelten 100 L Glaszylinder. Ein Generator (Jun-Air) saugte die Umgebungsluft an, welche mit Hilfe einer Hydrocarbon Trap (Agilent Big Hydrocarbon Trap, Model BHF-4) von störenden organischen Verbindungen befreit wurde. In einem Ozon Generator (Dasibi 1008-RS, Glendale Kalifornien, USA) fand die Erzeugung von Ozon durch Bestrahlung von Luftsauerstoff mit UV-Licht statt, wobei die Flussrate bei ebenfalls 3 L/min lag. Die Ozonkonzentration in der Kammer betrug ca. 1 ppm. Die Vorläufersubstanz befand sich in einer auf 35°C temperierten Diffusionsquelle. Ein stetiger Stickstoffstrom durch die Quelle mit einem Fluss von 0,15 L/min sorgte dafür, dass die Substanz kontinuierlich aus der Quelle in die Kammer diffundieren konnte. Die Konzentration des α -Pinens in der Kammer

wurde über Differenzwägung der Quelle zu Beginn und am Ende eines Versuchstages berechnet. Für diese ergab sich ein durchschnittlicher Wert von 510 ppb. Die Aufenthaltszeit der Substanzen in der Kammer von ca. 16 min ergab sich aus dem Gesamtfluss von 6,15 L/min und dem Kammervolumen von 100 L.

Durch einen leichten Überdruck wurde verhindert, dass Umgebungsluft in die Kammer eindringen konnte. Dieser Überdruck konnte an einem Wasserbarometer überwacht werden, welches gleichzeitig als Überdruckventil fungierte. Ein Partikelzähler (*Condensation Particle Counter, CPC*; Porta Count Plus, TSI Corp., USA) erfasste die Anzahl der bei der Ozonolyse entstandenen Partikel. Die zur Analyse nötige Anreicherung der Partikel fand auf einem mit PTFE beschichteten Faserfilter (PALLFLEX, T60A20, Pall Life Sciences, USA) statt, welcher einen Durchmesser von 70 mm besaß und sich in einem Filterhalter befand. Der Filterhalter war über einen Teflonschlauch sowohl mit einer Pumpe als auch mit der Kammer verbunden. Der Fluss an der Pumpe wurde über ein Ventil reguliert und mit einem Gilibrator zu Beginn und am Ende jedes Experiments bestimmt.

Ein gängiges Kammerexperiment setzte sich aus folgenden Schritten zusammen. Zunächst wurde die Kammer ca. 30-45 Minuten mit α -Pinen gesättigt. Anschließend folgte die Zuschaltung des Ozons bis sich eine stabile Partikelkonzentration eingestellt hatte. Dies dauerte ca. 2 Stunden. Dann wurde die Filterprobenahme gestartet. Durch den an der Pumpe eingestellten Fluss von 4,4 L/min und einer durchschnittlichen Probenahmedauer von ca. 4 Stunden berechnete sich das Probenahmenvolumen auf ca. 1056 L. Vor der Durchführung von Versuchen mit dem jeweils anderen α -Pinen Enantiomer, wurde die Kammer mit einem mit Methanol getränkten Laborwischtuch ausgerieben.

Die Extraktion und Analyse der Filter erfolgte mit der in Kapitel 4.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung“ beschriebenen Filterextraktions- und HPLC-CSP-ESI-IT/MS-Methode. Die Ergebnisse zweier solcher Kammerexperimente sind in Abbildung 18 dargestellt. Bei dem grünen Chromatogramm handelt es sich um den Pinsäurestandard. Das rote Chromatogramm zeigt das Pinsäureenantiomer, welches aus der Reaktion von (+)- α -Pinen mit Ozon gebildet wird, wohingegen das blaue Chromatogramm das Pinsäureenantiomer aus der Reaktion von (-)- α -Pinen mit Ozon darstellt.

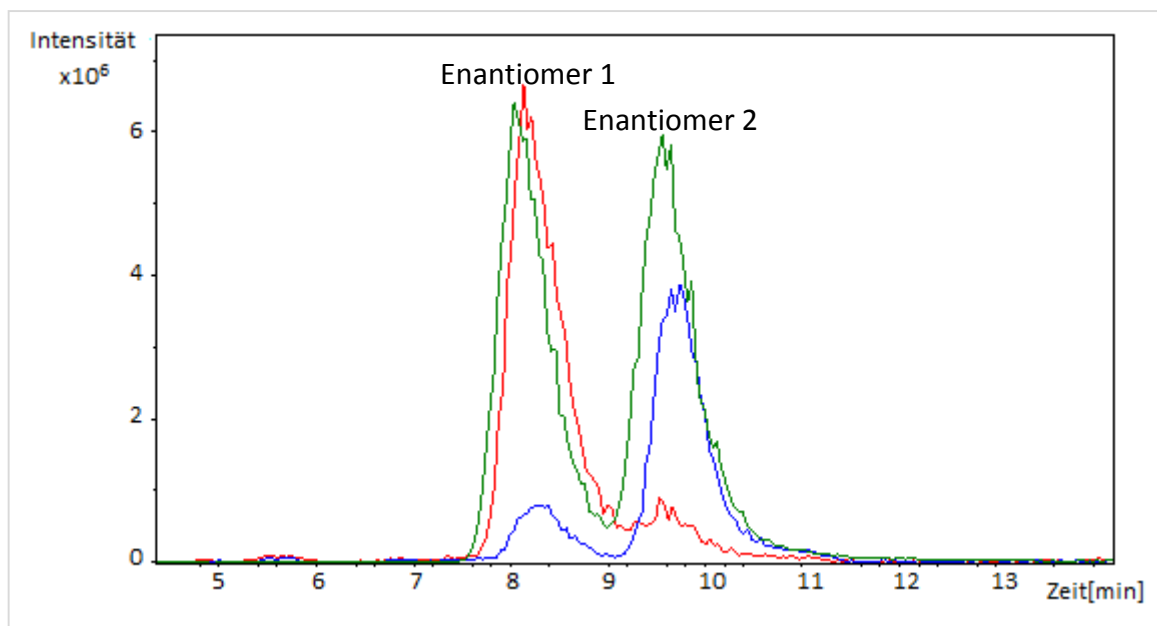


Abbildung 18: Ergebnisse der Kammerexperimente, grün: Pinsäurestandard, rot: Pinsäureenantiomer aus der Reaktion von (+)- α -Pinen mit Ozon, blau: Pinsäureenantiomer aus der Reaktion von (-)- α -Pinen mit Ozon.

Die beiden chiralen Zentren des α -Pinsens sind nicht an der Ozonolysereaktion beteiligt, da die hierfür nötige Ringöffnung mit anschließendem Ringschluss des vier Kohlenstoffe zählenden Grundgerüsts aus sterischer Sicht als unwahrscheinlich angenommen werden kann. Außerdem wurde keine Racemisierung der Produkte beobachtet, diese lagen demnach enantiomerenrein vor, was ebenfalls die Theorie stützt, dass ein Vorläufer zu einem Produkt führt. (+)- α -Pinen und Ozon bildeten offensichtlich das Pinsäureenantiomer 1, das Pinsäureenantiomer 2 hingegen entstand demnach aus der Reaktion von (-)- α -Pinen und Ozon. Das kleinere Signal bei Enantiomer 1 im blauen Chromatogramm ist auf sogenannte Memory-Effekte der Kammer zurück zu führen, da dieser Versuch nach einem Experiment mit (+)- α -Pinen durchgeführt wurde und hiervon scheinbar noch Reste, beispielsweise an den Wänden der Kammer, vorhanden waren. Überträgt man diese Ergebnisse auf die Publikation von Williams et.al. wird das Pinsäureenantiomer 1 überwiegend im borealen Nadelwald vermutet, Enantiomer 2 hingegen im tropischen Regenwald.

4.3 Anwendung der Methode auf Realproben aus dem borealen Nadelwald und dem tropischen Regenwald

4.3.1 Beschreibung der Probenahmeorte

Der boreale Nadelwald auf der Nordhalbkugel der Erde erstreckt sich über ca. 16 Mio. km² [Hakola et al., 2001]. Die Beprobung der Filter im borealen Nadelwald fand in Südfinnland von Juni 2010 bis Oktober 2011 auf der Messstation SMEAR II (*Station for Measuring Forest Ecosystem-Atmosphere Relations II*, 61° 51' N, 24° 18' E, 181 NN) in Hyytiälä statt. Die größte Stadt in der Nähe der Messstation, etwa 60 km südwestlich, ist Tampere mit 200000 Einwohnern. Die Station befindet sich inmitten eines homogenen Kiefernwaldes (*Pinus sylvestris*), in welchem außerdem einige Birken (*Betula*) und Fichten (*Picea abies*) wachsen [Vestenius et al., 2014]. Das Klima ist jahreszeitlich geprägt, woraus eine große Variabilität der von den Bäumen emittierten VOCs im Jahresverlauf resultiert. Die Dauer der Messkampagne über den Zeitraum von mehr als einem Kalenderjahr lässt sowohl Rückschlüsse über die Veränderung der Terpenemissionen als auch die Veränderung der Bildung von Oxidationsprodukten aus diesen Terpenen im Jahresverlauf zu [Hakola et al., 2012], [Vestenius et al., 2014].

Die Filterproben für die Messungen aus dem tropischen Regenwald stammen von der ATTO Station (*Amazonian Tall Tower Observatory*) und wurden im Februar und August 2014 beprobt. Der Amazonasregenwald umfasst eine Fläche von ca. 5,3 Mio. km². Davon befinden sich ungefähr 75% in Brasilien, was einer Fläche von ca. 4 Mio. km² entspricht [Aragão, Luiz E O C et al., 2014]. Das Amazonasbecken enthält etwa 10⁵ Pflanzenspezies, von welchen jede ihre eigene BVOC Emission Signatur besitzt [Martin et al., 2010]. Die ATTO Station befindet sich in einem ursprünglichen Waldgebiet etwa 150 km nordöstlich von Manaus. Seit 2012 werden dort zwei etwa 80 m hohe Türme in einer Kooperation zwischen dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz und zweier brasilianischer Forschungsinstitute betrieben. Die Filterprobenahme fand auf einer Höhe von ca. 42 m statt [Andreae et al., 2015].

Das Klima an der Station ist feucht tropisch mit einer Jahresdurchschnittstemperatur von 28°C und Durchschnittsniederschlägen von 2376 mm. Charakteristisch für die Region ist eine ausgeprägte Regenzeit von Februar bis Mai und eine Trockenzeit, welche von Juni bis Oktober dauert [Andreae et al., 2015]. Die Messkampagnen fanden zu beiden Perioden statt und ermöglichen so Rückschlüsse über die entstandenen Terpenoxidationsprodukte in Bezug auf die

unterschiedlichen klimatischen Bedingungen während der niederschlagsreichen und -armen Zeit.

4.3.2 Probenahme und Extraktion

Die Filterprobenahme sowie die Probenvorbereitung der Filter aus dem borealen Nadelwald werden bei Vestenius et.al. (2014) [Vestenius et al., 2014] beschrieben. Bei den auf den Filtern abgeschiedenen Partikeln handelte es sich um die PM_{2,5} Fraktion. Die Probenahmedauer variierte zwischen 1-7 Tagen pro Filter, bei einem Fluss von 16 L/min, so dass das beprobte Volumen zwischen 23 und 179 m³ lag. Dabei betrug die Probenahme im Winter aufgrund der niedrigeren Konzentrationen 7 Tage, wohingegen die Filter im Sommer 1-3 Tage beprobt wurden, um eine bessere Zeitauflösung zu gewährleisten. Von den insgesamt 86 erhaltenen Filtern, wurden in dieser Arbeit zwölf verwendet. Tabelle 24 im Anhang zeigt die Probenahmedaten der verwendeten Proben.

Nach der Aufarbeitung der Filter in Finnland lagen die Proben als methanolische Lösungen vor. Von diesen Lösungen wurde jeweils ein definiertes Volumen im Stickstoffgegenstrom bis zur Trockene eingengt und anschließend mit demselben Volumen eines H₂O/ACN-Gemisches im Verhältnis 8:2 wieder aufgenommen. Die Messung der Proben erfolgte mittels HPLC-CSP-ESI-IT/MS.

Die Probenahmedauer der Amazonas Filter betrug jeweils ca. 24 Stunden, dies entsprach einem beprobten Volumen von 15 bis 31 m³, wobei auch bei dieser Kampagne die Partikelfraktion mit einer Größe von PM_{2,5} auf den Filtern angereichert wurde. Bei den verwendeten Filtern handelte es sich um Faserfilter mit einem Durchmesser von 47 mm. Insgesamt wurden 37 Filter beprobt. Die Daten der Filterprobenahme sind in den Tabellen 25 und 26 im Anhang dargestellt. Die Extraktion der Filter erfolgte nach dem in Kapitel 4.1 „HPLC-MS und Filterextraktionsmethodenentwicklung“ beschriebenen Verfahren.

4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Vestenius et.al. (2014) vergleichen in ihrer Studie die Verläufe der Emissionen der BVOCs mit den daraus gebildeten korrespondierenden Säuren und finden ein ähnliches jahreszeitliches Verhalten [Vestenius et al., 2014]. In der Publikation werden die beiden Pinsäurevorläufer α -Pinen und β -Pinen gemeinsam betrachtet, da sowohl α - als auch β -Pinen bei der Ozonolyse zu Pinsäure reagieren. In der hier vorliegenden Studie wird allerdings davon ausgegangen, dass der überwiegende Teil der untersuchten Pinsäure aus α -Pinen gebildet wird. Diese Annahme

ist gerechtfertigt, da im borealen Nadelwald eine signifikante Emission von β -Pinen nur im Sommer stattfindet. α -Pinen und Δ^3 -Caren stellen die Hauptkomponenten dar, welche von Kiefern im Sommer emittiert werden, wobei im Frühsommer im Durchschnitt zehn Mal mehr α -Pinen in die Atmosphäre freigesetzt wird als β -Pinen, während im Rest des Jahres die Emission von α -Pinen gegenüber β -Pinen um einen Faktor zwischen zwei und sechs überwiegt [Hakola et al., 2012]. Des Weiteren ist die Reaktionsratekonstante von α -Pinen mit Ozon größer ($8.66 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) als die von β -Pinen mit Ozon ($1.5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ Molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [Hakola et al., 2012]. Auch im tropischen Regenwald überwiegt die α -Pinen Emission gegenüber der von β -Pinen [Kesselmeier et al., 2000], wobei nach Kuhn et. al. (2007) die Hälfte der über dem tropischen Regenwald emittierten Monoterpene aus α -Pinen besteht [Kuhn et al., 2007].

Abbildung 19 zeigt Chromatogramme eines Pinsäurestandards in Grün, einer Probe aus dem Amazonas Regenwald in Blau und einer Probe aus dem borealen Nadelwald in Rot.

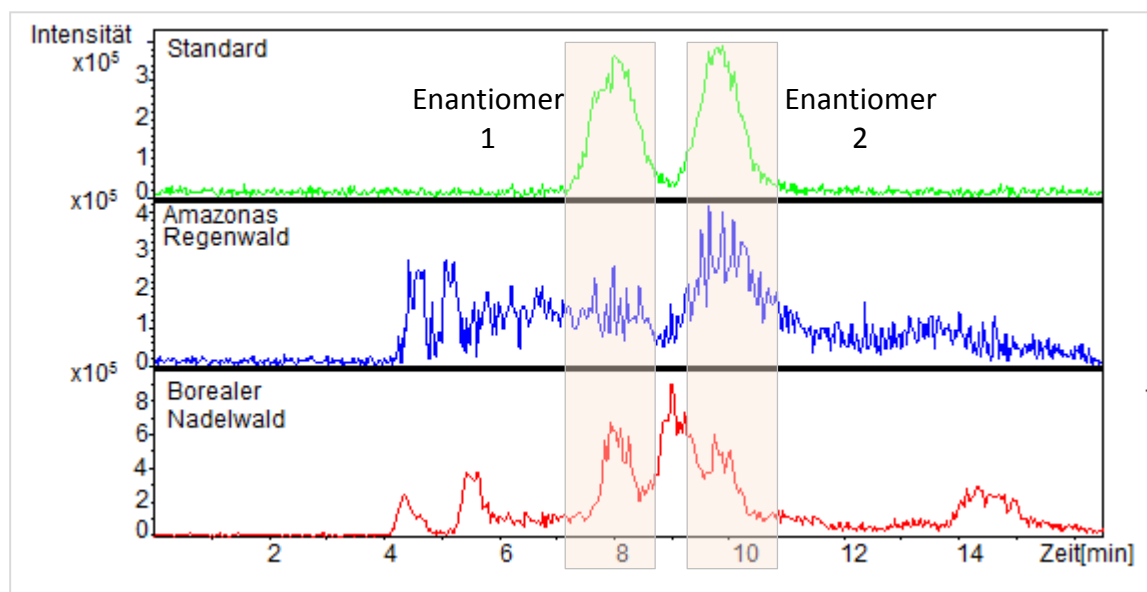


Abbildung 19: Chromatogramme eines Pinsäurestandards (grün), einer Probe aus dem Amazonas Regenwald (blau) und einer Probe aus dem borealen Nadelwald (rot).

Bei der Probe aus dem Amazonas Regenwald handelt es sich um den Filter vom 17.08.2014 08:59-18.08.2014 09:00. In der Probe ist ein deutliches Signal für Enantiomer 2, dem Produkt aus (-)- α -Pinen und Ozon, zu erkennen. Das Signal für Enantiomer 1 hingegen wird vom Rauschen überdeckt und liegt demnach unterhalb der Nachweisgrenze (LOD). Des Weiteren treten keine anderen überlagernden Signale auf. Dieses Enantiomeren-Verhältnis wurde für sämtliche Filterproben der ATTO Kampagne detektiert. Es spielte hierbei keine Rolle, ob die

Proben während der Regen- oder der Trockenzeit genommen wurden. Williams et.al. beschreiben ein Verhältnis von 74 pptv zu 34 pptv (-)- α -Pinen zu (+)- α -Pinen für den tropischen Regenwald [Williams et al., 2007]. Der gefundene Überschuss (-)- α -Pinenoxidaionsprodukt kann also mit den in der Literatur beschriebenen α -Pinen Emissionen erklärt werden.

Der Filter aus dem borealen Nadelwald wurde vom 28.03.2011 09:00 bis 04.04.2011 09:00 beprobt. Zu den entscheidenden Retentionszeiten sind drei Signale deutlich zu erkennen. Signal eins entspricht dem Pinsäure Enantiomer 1. Das kleinere dritte Signal stammt vom Pinsäure Enantiomer 2. Sowohl Williams et.al. (2007) als auch Hakola et.al. (2012) untersuchten das Enantiomerenverhältnis des emittierten α -Pinsens über dem borealen Nadelwald. Beide beschrieben (+)- α -Pinen als das dominante Stereoisomer. Das Verhältnis lag bei Williams et.al. bei 75% (+)- α -Pinen gegenüber 25% (-)- α -Pinen, Hakola et.al. detektierten hingegen 60% (+)- α -Pinen zu 40% (-)- α -Pinen [Williams et al., 2007], [Hakola et al., 2012]. Die Produktverteilung in dieser Studie zeigt ebenfalls eine höher Konzentration des Pinsäure Enantiomers 1, also des Oxidationsprodukts, dessen Vorläufer überwiegend von borealen Nadelbäumen emittiert wird. Im Mittel liegt das Verhältnis von Enantiomer 1 zu Enantiomer 2 bei $1,29 \pm 0,24$, das bedeutet, dass 56% Enantiomer 1 gegenüber 44% Enantiomer 2 gefunden wurden. Abbildung 20 zeigt die detektierten Verhältnisse von Enantiomer 1 zu Enantiomer 2 über den gesamten Zeitraum der Kampagne. Bei Hakola et.al. (Abbildung 21) wurden die Verhältnisse der Vorläuferverbindung α -Pinen nur während der Wachstumsphase von Mai bis September 2011 bestimmt, welche keine starken Variationen zeigten. Auch die bei der vorliegenden Studien gefundenen Werte unterlagen keinen starken Schwankungen. Im März 2011 hatte das Pinsäure Enantiomer 1 mit 63,64% den größten Anteil an der Gesamtpinsäure Konzentration im beobachteten Zeitraum, den geringsten hingegen im Juni 2010 mit nur 50,48%. Ein Überschuss von Enantiomer 2 wurde zu keinem Zeitpunkt festgestellt.

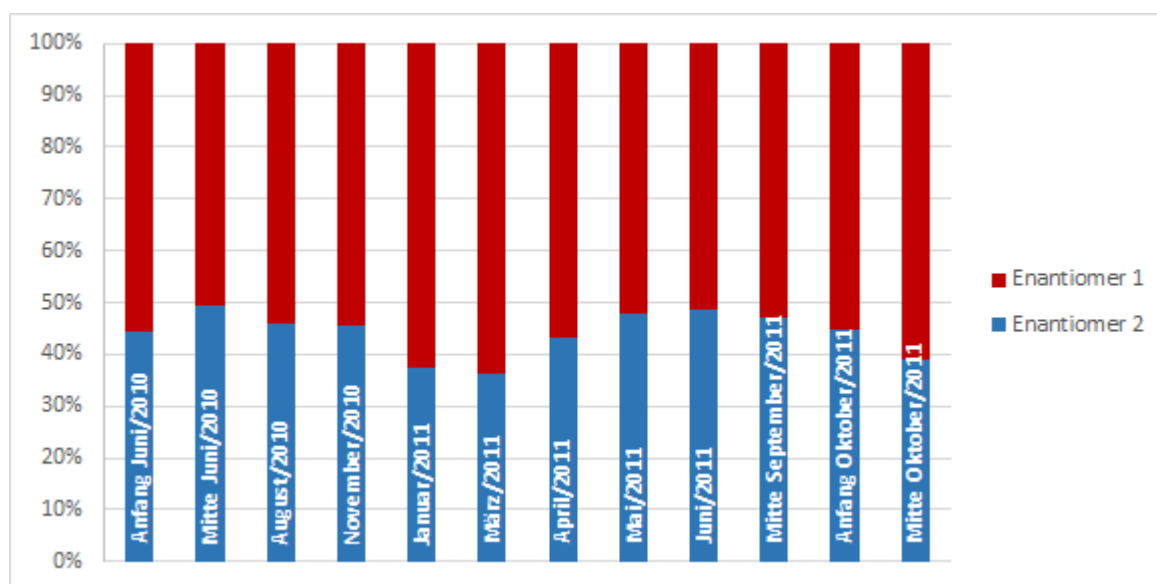


Abbildung 20: detektierten Verhältnisse von Enantiomer 1 zu Enantiomer 2 über den gesamten Zeitraum der Kampagne.

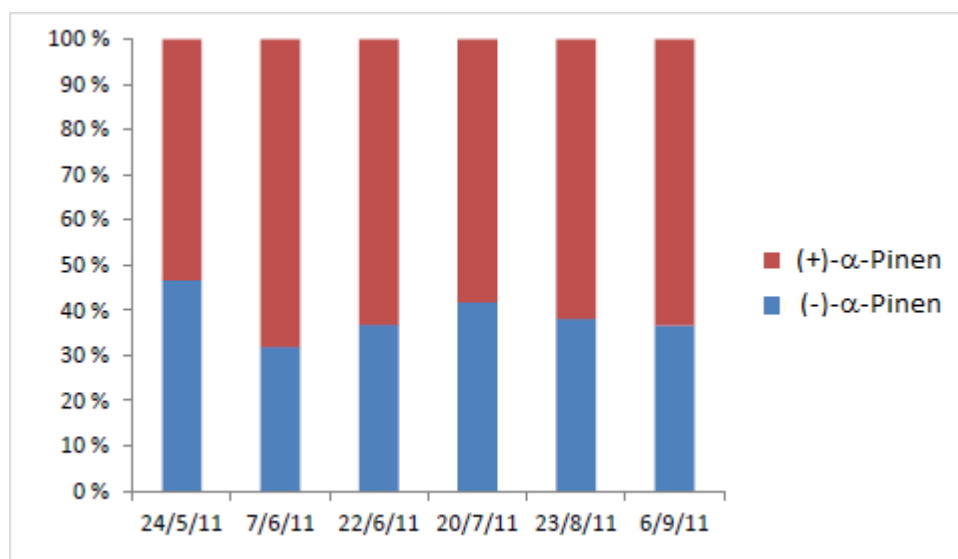


Abbildung 21: Darstellung der bei Hakola et.al. gefundenen Verhältnisse der Vorläuferverbindung α -Pinen während der Wachstumsphase von Mai bis September 2011 (modifiziert nach [Hakola et al., 2012]).

Die Bestimmung der Signalfäche von Enantiomer 2 war allerdings nicht immer trivial, da dieses Signal mit einem weiteren unbekannten Signal beinahe koeluierte. Vestenius et.al. (2014) beschrieben in ihrer Studie über saure Reaktionsprodukte aus Mono- und Sesquiterpenen im borealen Nadelwald zwei weitere Strukturisomere von Pinsäure. Zum einen fanden sie Limonensäure, ein Oxidationsprodukt von Limonen und zum anderen *cis*-3-Carensäure, ein Oxidationsprodukt von Δ^3 -Caren [Vestenius et al., 2014]. *Cis*-3-Carensäure wies durchgängig die höheren Konzentrationen auf und auch bei den Emissionen der Vorläuferverbindungen überwog die Bildung von Δ^3 -Caren gegenüber Limonen [Hakola et al., 2012]. Aufgrund dieser Vorüber-

legungen wurde die Ozonolyse von Δ^3 -Caren durch Kammerexperimente, analog zu den in Kapitel 4.2 „Kammerexperimente“ beschriebenen, untersucht und die Oxidationsprodukte anschließend mittels HPLC-CSP-ESI-IT/MS analysiert. Das stärkste Signal trat bei einer Retentionszeit von 9,3 Minuten auf. Diese stimmt sehr gut mit der Retentionszeit der unbekannten Substanz aus dem borealen Nadelwald überein. Ein weiteres Indiz ist in der Literatur zu finden. Williams et.al. (2007) untersuchten nicht nur die Emissionen von (α)-Pinen sondern auch von Δ^3 -Caren und Limonen sowohl im tropischen Regenwald als auch im borealen Nadelwald. Limonen wurde über dem borealen Nadelwald nur in sehr geringen Konzentrationen gefunden. Δ^3 -Caren hingegen war auch hier, analog zu Hakola et.al. (2012), die am zweit häufigsten vorkommende Spezies nach (+)- α -Pinen. Im tropischen Regenwald hingegen waren die Verhältnisse genau umgekehrt. Hier wurde mehr Limonen emittiert als Δ^3 -Caren [Williams et al., 2007]. Hätte es sich bei der unbekannten Verbindung um das Oxidationsprodukt von Limonen gehandelt, müsste diese auch in der Probe aus dem tropischen Regenwald zu finden sein und zwar in einer höheren Konzentration als in der Probe aus dem borealen Nadelwald. Aus den beiden genannten Gründen wurde das Signal zwei der *cis*-3-Carensäure, dem Oxidationsprodukt des Δ^3 -Caren, zugeordnet.

In den Abbildungen 22 und 23 sind die Konzentrationen des Pinsäure Enantiomers 2 in ng/m³ beprobte Luft gegen die Probenahmezeiträume im Februar bzw. August für die Proben aus dem Amazonas Regenwald aufgetragen. Obwohl die Balken dieselbe Breite aufweisen, muss beachtet werden, dass die Probenahmezeiträume nicht identisch sind. Es fällt auf, dass die Konzentrationen im August generell höher sind als im Februar.

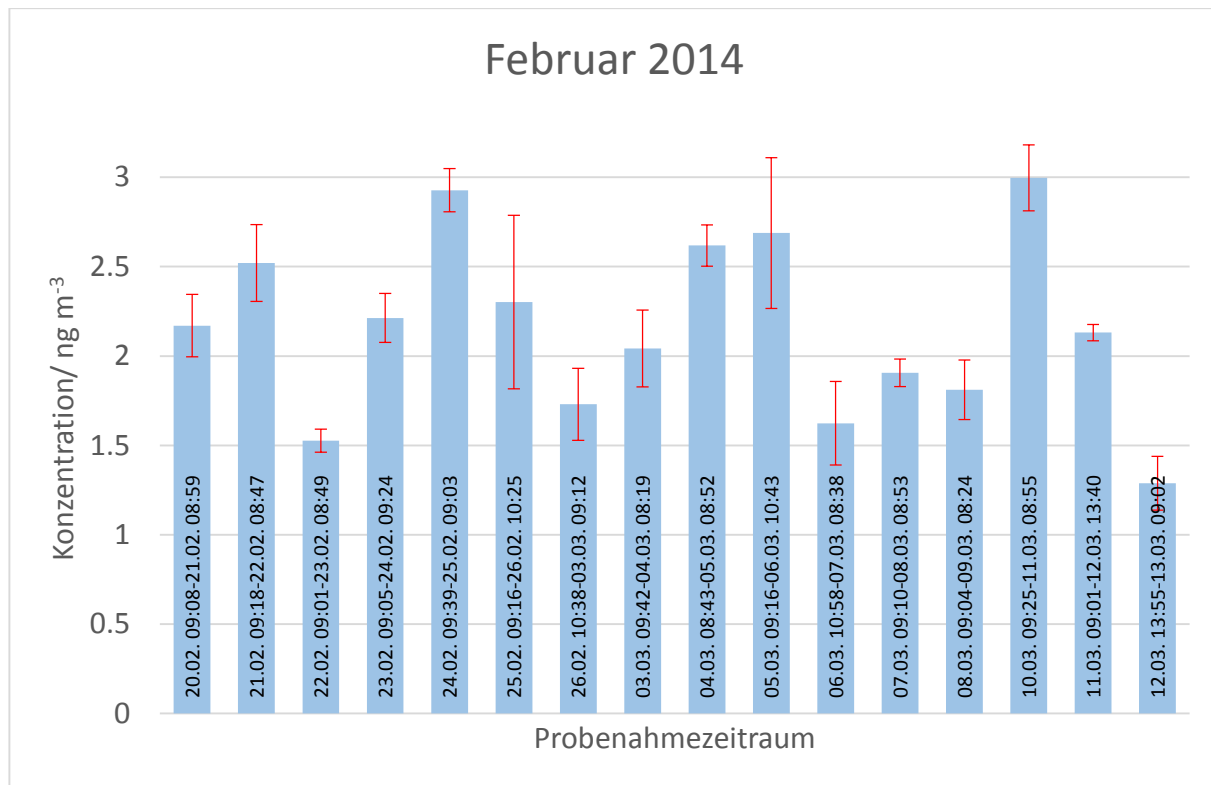


Abbildung 22: Konzentrationen des Pinsäure Enantiomers 2 in ng/m³ beprobte Luft im Februar 2014 aus dem Amazonas Regenwald (Regenzeit).

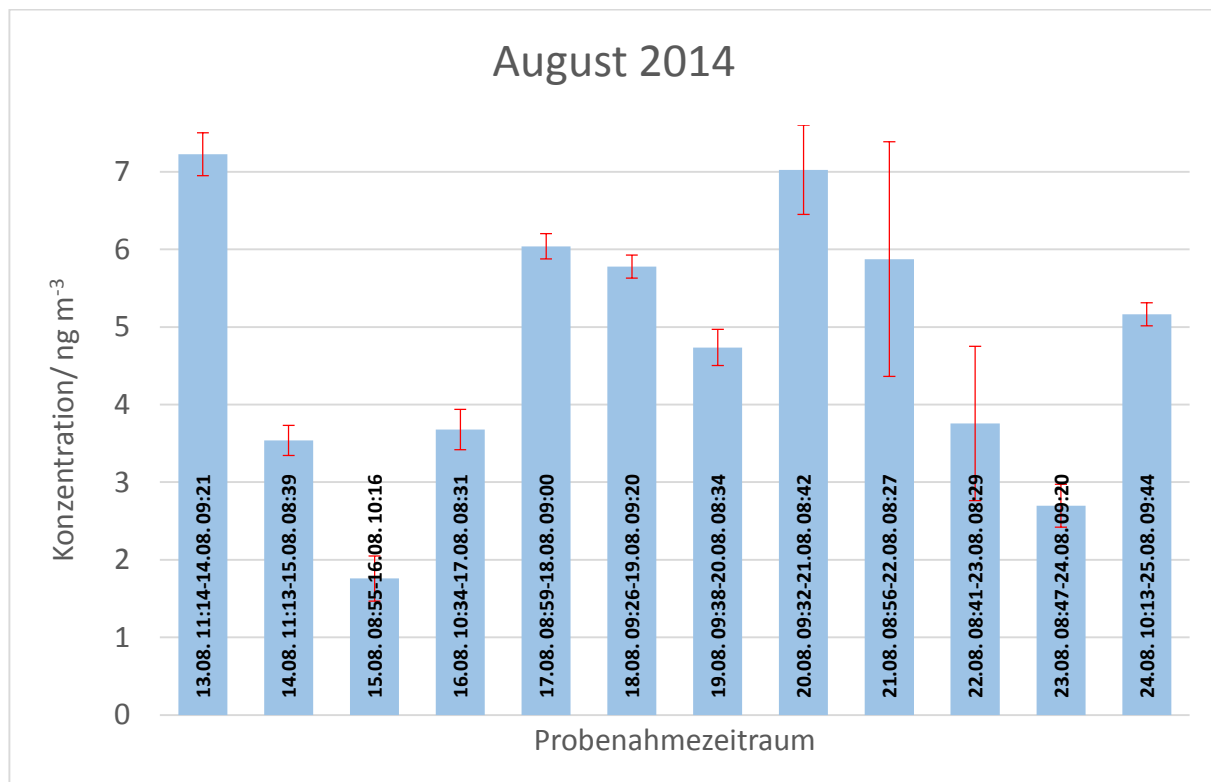


Abbildung 23: Konzentrationen des Pinsäure Enantiomers 2 in ng/m³ beprobte Luft im August 2014 aus dem Amazonas Regenwald (Trockenzeit).

Yáñez-Serrano et.al. [Yáñez-Serrano et al., 2015] untersuchten die Verläufe der Emissionen verschiedener Monoterpene während der Trocken- und Regenzeit auf der ATTO Station im

Amazonas Regenwald bei Messhöhen von 24 m bzw. 79 m. Die Probenahmehöhe der in dieser Studie verwendeten Filter von 42 m lag demnach dazwischen. Die höchsten Werte wurden für die Trockenzeit bei einer Messhöhe von 24 m zwischen 15 und 18 Uhr gefunden und betrugen ungefähr 1 ppb in Summe. In der Regenzeit lagen die Werte nahe am Detektionslimit von 0,23 ppb. Da die Temperaturunterschiede zwischen Trocken- und Regenzeit im Amazonas Regenwald nur ungefähr 2°C betragen (Durchschnittstemperatur September 27,5°C, März 25,9°C [Andreae et al., 2015]), wird davon ausgegangen, dass das temperaturabhängige Kondensieren eines Partikels aus der Gasphase zu beiden Zeiten gleich ist und somit die höheren Partikelkonzentrationen während der Trockenzeit durch die zuvor beschriebenen erhöhten Emissionsraten erklärt werden können. Weiterhin muss auch die Niederschlagsmenge in die Kalkulation der Partikelkonzentrationen mit einbezogen werden, da die nasse Deposition eine Senke für atmosphärische Aerosolpartikel darstellt. Die Niederschlagsmenge ist im März mit 335,4 mm am höchsten und im August mit 47,3 mm am niedrigsten [Andreae et al., 2015]. Auch dies steht im Einklang mit den höheren Pinsäure Konzentrationen während der Trockenzeit, da durch den geringeren Niederschlag weniger Partikel aus der Atmosphäre entfernt werden als während der Regenzeit.

Abbildung 24 zeigt die Konzentrationen der Summe der beiden Pinsäure Enantiomere in ng/m³ beprobte Luft aus dem borealen Nadelwald. Die Konzentrationen des jeweiligen Enantiomers sind in Tabelle 23 im Anhang aufgelistet.

Wie zu erwarten war, sind die Konzentrationen im Sommer höher als im Winter, da die Bäume während der Wachstumsphase große Mengen Monoterpene emittieren. Auch die erhöhten Temperaturen und die Sonneneinstrahlung tragen zu verstärkten Emissionen bei. In der Literatur werden ebenfalls im Sommer die größten Konzentrationen sowohl der gasförmigen Vorläufersubstanzen als auch der sauren Oxidationsprodukte gefunden [Hakola et al., 2012], [Vestenius et al., 2014].

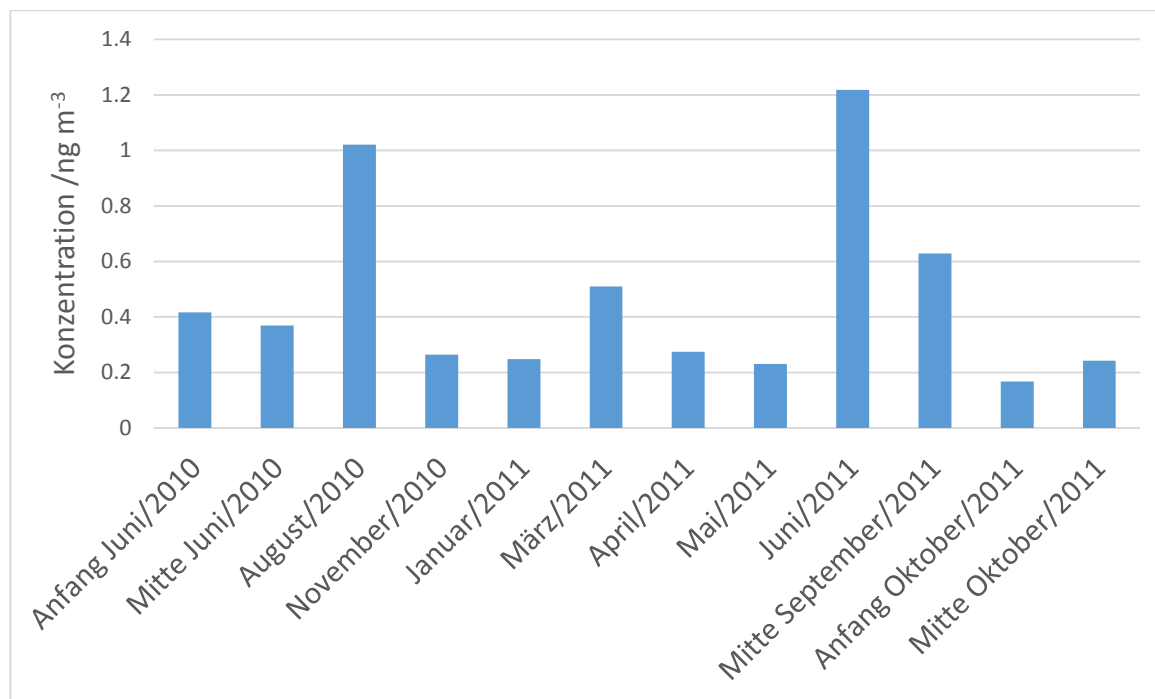


Abbildung 24: Konzentration der Summe der beiden Pinsäure Enantiomere in ng/m³ beprobte Luft in Proben aus dem borealen Nadelwald.

Die Werte korrelieren signifikant mit den von Vestenius et.al. (2014) beschriebenen Werten mit $R = 0,854$ ($p = 0,007$) (Abbildung 25), was den jahreszeitlichen Verlauf bestätigt.

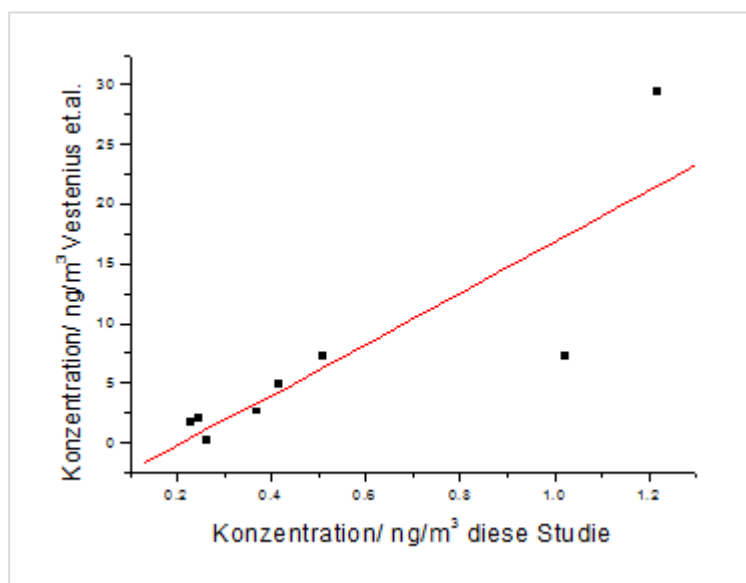


Abbildung 25: Korrelation zwischen den in dieser Arbeit vorgestellten Messwerten und den bei Vestenius et.al. (2014) beschriebenen Werten [Vestenius et al., 2014].

Allerdings konnten die absoluten Konzentrationen nicht miteinander verglichen werden, da die Konzentrationen bei Vestenius et.al. im Schnitt um eine Faktor 10 und mehr höher waren als die in dieser Studie gefundenen Werte. Dies kann zum einen auf die zuvor beschriebene

Behandlung der Proben zurückgeführt werden. Diese wurden zunächst (vermutlich irgendwann 2012) aufgearbeitet und nach der Analyse eingefroren, um dann für die chirale Analyse im Januar 2015 bis zur Trockene eingeengt zu werden und anschließend mit einem anderen Lösungsmittelgemisch wieder aufgenommen zu werden. Dies kann zu erheblichem Verlust des Analyten geführt haben, was allerdings eindeutig keine Auswirkungen auf das Verhältnis der Enantiomere zueinander oder der Proben zueinander hatte. Zum anderen führte die Koelution des Pinsäure Enantiomers 2 mit der *cis*-3-Carensäure möglicherweise zu einer Unterbestimmung der beiden Pinsäure Enantiomere, da sowohl zwischen Pinsäure Enantiomer 1 und *cis*-3-Caren Säure als auch zwischen *cis*-3-Carensäure und dem Pinsäure Enantiomer 2 keine Basislinientrennung stattfand und damit die Bestimmung der Signalflächen nicht trivial war. Aus den genannten Gründen lassen sich außerdem keine Vergleiche zu den absoluten Konzentrationen der Proben aus dem tropischen Regenwald ziehen.

4.4 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Studie wurde die erfolgreiche Entwicklung einer chiralen HPLC-ESI-IT/MS zur Trennung der Enantiomere eines Oxidationsprodukts des α -Pinens vorgestellt. Die Extraktion der Analyten von Filterproben konnte mit Effizienzen von 65% für Enantiomer 1 und 68% für Enantiomer 2 mit Hilfe eines Methanol/Wasser Gemisches im Verhältnis 9/1 realisiert werden. Des Weiteren war es möglich durch Kammerexperimente die Ozonolysereaktion des α -Pinens zu untersuchen und dabei die beiden Enantiomere eindeutig dem jeweiligen α -Pinen Vorläufer zuzuordnen. Das Pinsäure Enantiomer 1 wurde demnach aus (+)- α -Pinen gebildet, das Enantiomer 2 hingegen aus (-)- α -Pinen.

Die Anwendung der Methode auf Proben aus dem Amazonas Regenwald und dem borealen Nadelwald in Finnland zeigten gute Übereinstimmungen der Ergebnisse mit der Literatur. So wurde im Amazonas Regenwald ausschließlich das Pinsäure Enantiomer 2 gefunden, die Konzentration von Enantiomer 1 lag dauerhaft unterhalb des Detektionslimits von 18,27 ng/mL. Im borealen Nadelwald hingegen war die Konzentration von Enantiomer 1 höher als die von Enantiomer 2. Anders als im tropischen Regenwald lagen beide Konzentrationen oberhalb des Detektionslimits und es ergab sich ein durchschnittliches Verhältnis von 56% zu 44% Enantiomer 1 zu 2.

Bei den Proben aus Finnland kam es zur Koelution einer unbekannten Verbindung gleichen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisses mit Pinsäure Enantiomer 2. Mit Hilfe von Kammerexperimenten konnte festgestellt werden, dass es sich dabei um *cis*-3-Carensäure, einem Oxidationsprodukt von Δ^3 -Caren handelte.

Die saisonalen Verläufe zeigten für den tropischen Regenwald höhere Konzentrationen während der Trockenzeit im August gegenüber der Regenzeit im Februar, was auf erhöhte Emissionen des Vorläufers und verringerte nasse Deposition durch weniger Niederschlag zurückzuführen war. Da sich die Temperaturen zwischen Trocken- und Regenzeit nur um 2°C unterschieden, spielte die *gas-to-particle conversion* zu beiden Zeiten dieselbe Rolle und hatte keinen Einfluss auf die saisonal unterschiedlichen Konzentrationen in der Partikelphase.

Die Konzentrationsverläufe der Summe beider Pinsäure Enantiomere aus dem borealen Nadelwald zeigten eine signifikante Korrelation mit Literaturdaten derselben Proben. Wie zu erwarten, waren die Konzentrationen während der Wachstumsphase im Sommer höher als im Winter. Trotz der Koelution und der damit verbundenen Schwierigkeiten beim Bestimmen der Signalfläche von Pinsäure Enantiomer 2, stimmten sowohl die Verhältnisse als auch die Verläufe gut mit den in der Literatur angegebenen Werten überein. Aufgrund des Alters und der Behandlung der Proben, erneutes Eindampfen und Aufnahme mit einem anderen Lösungsmittel, wurden allerdings deutlich abweichende absolute Konzentrationen zu den in der Literatur angegebenen Konzentrationen in den Proben aus Finnland gefunden. Es ließ sich damit weder ein Vergleich zu den in der Literatur angegebenen absoluten Konzentrationen aus dem borealen Nadelwald noch zu den absoluten Konzentrationen im tropischen Regenwald ziehen.

Generell war es möglich atmosphärisch relevante Konzentrationen mit Hilfe der verwendeten chiralen stationären Phase zu trennen und zu detektieren. Allerdings wurde die Bestimmung der Signalflächen durch eine hohes Untergrundrauschen und die Koelution mit einem weiteren atmosphärischen Oxidationsprodukt erschwert. Das Untergrundrauschen ist auf die speziellen Eigenschaften des Säulenmaterials zurückzuführen, welche unter den gegebenen Bedingungen zu unvermeidlichem Säulenbluten führen. Ein geringerer Untergrund würde sowohl das Detektions- als auch das Quantifizierungslimit senken und damit die Bestimmung der Signalflächen erleichtern. Damit ließe sich die Quantifizierung der Analyten deutlich verbessern. Allerdings ist hierfür eine neue Methodenentwicklung mit einer anderen chiralen stationären Phase nötig. Des Weiteren wäre es von Interesse andere Waldregionen dieser Erde

auf das gebildete Verhältnis der Pinsäure Enantiomere zu untersuchen und auch zusätzliche chirale Verbindungen, wie Pinonsäure oder Limonensäure mit in die Analysen einzubeziehen.

5 MESSKAMPAGNE AN DER ATMOSPHÄRENSIMULATIONS-KAMMER DES PSI 2013

Der große Vorteil in der Durchführung von Kammerexperimenten liegt darin, dass sowohl die Reaktionen in der Gasphase, das *partitioning*, die Reaktionen in der flüssigen Phase, also im flüssigen Partikel und die SOA-Bildung in einem einzigen System untersucht werden können [Lim et al., 2010]. Photochemisch aus Acetylen erzeugtes Glyoxal dient hierbei als Modellsubstanz, um in Anwesenheit von Saataerosolpartikeln die SOA-Bildung zu untersuchen [Volkamer et al., 2009].

Aus den gewonnenen Daten der in den folgenden Abschnitten vorgestellten Studie sollten die Henry Konstanten von Glyoxal ermittelt werden. Hierzu kamen verschiedene Saataerosole und unterschiedliche relative Luftfeuchtigkeiten zum Einsatz. Ein weiterer Forschungsgegenstand war außerdem die irreversible Produktbildung aus Glyoxal in Anwesenheit von Ammoniak.

5.1 Beschreibung der Atmosphärensimulationskammer

Die für diese Studie verwendete Kammer befand sich am Paul Scherrer Institut in Villigen in der Schweiz und bestand aus einem 27 m³ großen Teflon Sack, welcher sich in einem temperierten 4 x 5 x 4 m Holzgehäuse befand [Paulsen et al., 2005]. Die Wände und die Decke des Holzkastens waren mit reflektierender Aluminiumfolie ausgekleidet, um eine maximale Lichtintensität und -reflexion zu gewährleisten. Die Kammer enthielt zwei verschiedene Lichtquellen. Zum einen handelte es sich um UV Lampen (Philips, Cleo performance 100 W/R), die sich auf dem Kastenboden befanden und zum anderen um 4 kW Xenonbogenlampen, welche das sichtbare Spektrum des Sonnenlichts simulierten. Da die Xenonbogenlampen ebenfalls Licht im UV Bereich ausstrahlten, waren sie mit 410 nm Langpassfilter ausgestattet, um diese Strahlung zu entfernen [Kampf et al., 2013]. Die Xenonbogenlampen kamen allerdings nur bei Experiment 0 zum Einsatz. Ein hochauflösenden Flugzeitaerosolmassenspektrometer (*High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer*, HR-ToF-AMS), welches an die Kammer angeschlossen war, ermöglichte die online-Überwachung der chemischen Zusammensetzung der Partikelphase. Des Weiteren wurden der Gesamtkohlenstoffgehalt, die Konzentration der

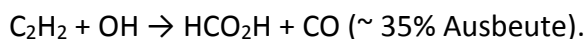
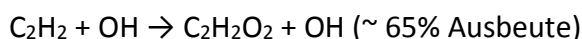
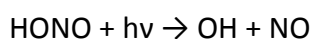
salpetrigen Säure (HONO), die Luftfeuchtigkeit, die Partikelbildung und die Temperatur in der Kammer aufgezeichnet.

Die Durchführung eines typischen Experiments setzte sich aus folgenden Schritten zusammen. Zunächst musste die gewünschte relative Luftfeuchtigkeit in der Kammer erzeugt werden (62-85% RH). Hierzu wurde Luft über in einem Pyrex Kolben erhitztes 18 M Ω Wasser (Millipore, Bedford, MA) in die Kammer geleitet. Anschließend wurde eine Ammoniumsulfat (AS) Lösung (1,6 g AS/L, Sigma Aldrich) durch einen internen Nebulizer ohne weitere Trocknung in die Kammer gesprüht und so das Saataerosol generiert, bis die Konzentration in der Kammer ca. 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ Sulfat betrug. Als Saataerosol kam des Weiteren Natriumnitrat, Natriumchlorid, Ammoniumnitrat und Kaliumsulfat zum Einsatz.

Glyoxal wurde photochemisch aus der OH-Oxidation von Acetylen erzeugt. Um sicher zu gehen, dass OH die einzige in der Kammer vorhandene oxidative Verbindung war, musste eventuell anwesendes O₃ vor der Glyoxalproduktion durch 100 ppb NO zu O₂ reduziert werden. Die Photolyse von salpetriger Säure (HONO) lieferte die benötigten OH-Radikale. Hierzu wurden NaNO₂ (0,003 M) und H₂SO₄ (0,01 M) kontinuierlich mit einer peristaltischen Pumpe gemischt und das aus dieser Reaktion resultierende HONO in die Kammer überführt. Die HONO Konzentration in der Kammer betrug etwa 10 ppbv. Eine halbe Stunde Ruhezeit gewährleistete eine vollständige Durchmischung der Komponenten in der Kammer.

Zehn der 18 Experimente erfolgten unter Zugabe von NH₃. Nach einer 20 minütigen Konditionierung des Injektionsschlauchs wurden im Anschluss an die 30 minütige Ruhezeit der Kammer etwa 20 ppb NH₃ injiziert. Eventuell vorhandene organische Verunreinigungen, welche beispielsweise von vorherigen Experimenten noch an den Kammerwänden hafteten, mussten vor der Glyoxalproduktion entfernt werden. Hierzu wurde durch Bestrahlung mit UV Licht die Produktion der OH Radikale gestartet. Das Licht wurde zwei Mal drei Minuten lang eingeschaltet, dazwischen lagen drei Minuten ohne Licht. Die gebildeten OH-Radikale reagierten mit den Verunreinigungen, wobei die Reaktionsprodukte anschließend in die Partikelphase übergingen und somit im HR-ToF-AMS als SOA zu detektiert waren. Eine Erhöhung der SOA-Konzentration nach der OH-Radikal Erzeugung sollte also auf noch vorhandene Verunreinigungen in der Kammer zurück zu führen sein.

Anschließend wurden 1 ppm Acetylen in die Kammer injiziert und, falls verwendet, abermals 20 ppb NH₃, nach erneuter vorheriger Konditionierung der Leitung. Es folgte eine weitere Ruhezeit von 30 Minuten. Für die Glyoxalproduktion wurden wieder für zwei Mal drei Minuten die UV Lampen eingeschalten. Die Zeit ohne Licht dazwischen betrug fünf Minuten. Diese Zeiten stellten allerdings nur einen ungefähren Wert dar, da die tatsächliche Glyoxalproduktion überwacht wurde, um eine Konzentration von etwa 20 ppb Glyoxal zu erzeugen. Die Bildung des Glyoxals erfolgte nach folgenden Reaktionsgleichungen [Hatakeyama et al., 1986]:



Die Kammer equilibrierte für vier Stunden, gefolgt von einer weiteren Glyoxalproduktion. Dies wurde noch einmal wiederholt und die Kammer erneut für ca. acht Stunden equilibriert. Die durch die Filterprobenahme verlorene Luft wurde durch einen kleinen kontinuierlichen Luftstrom ersetzt, welcher die während des Experiments in der Kammer herrschende Luftfeuchtigkeit aufwies.

Die Temperatur in der Kammer betrug bei allen Experimenten 20°C. Für mechanistische Studien wurden die beiden Experimente 16 und 17 mit ¹³C markiertem Acetylen durchgeführt. Tabelle 27 im Anhang zeigt die, für die verschiedenen Experimente verwendeten, Bedingungen.

Die Filterprobenahmedauer betrug für jeden Filter ca. 30 Minuten bei einer Flussrate von 5,6 L min⁻¹, so dass das beprobte Luftvolumen etwa 0,17 m³ entsprach. Durch die im Folgenden beschriebene, typische Vorgehensweise der Filterprobenahme war eine gewisse Zeitauflösung gewährleistet. Vor der Erzeugung des Glyoxals wurden jeweils zwei Blindfilter beprobt. Der erste nach dem Generieren des Saataerosols und der zweite nach der Erzeugung des HONO. Die auf diesen Filtern gefundenen Analytmengen stammten von Verunreinigungen aus vorherigen Experimenten. Zwischen der ersten und der zweiten Glyoxalproduktion wurden in der Regel vier Filter beprobt und zwar ungefähr 30 Minuten, 60 Minuten, 1,5 Stunden und zwei Stunden nach den UV-Lichtimpulsen. Die Probenahme nach der zweiten Glyoxalproduktion sah die Beprobung von einem oder zwei Filtern vor, je nach Experiment und zwar unmittelbar, sowie mehrere Stunden nach der Bestrahlung. Erfolgte eine dritte Glyoxalproduktion,

schloss sich eine weitere Beprobung von einem bis zwei Filtern an und zwar ebenfalls unmittelbar, sowie mehrere Stunden nach der Glyoxalproduktion. Insgesamt wurden demnach je nach Experiment zwischen vier und elf Filtern beprobt. Die Filter wurden im Anschluss an die Probenahme halbiert und jeweils eine Hälfte in einem mit einer Schraubkappe (UltraBond TM, Schraubkappen, PP, weiß, Carl Roth) verschlossenem 20 mL Gewindefläschen (Rotilabo®-Gewindefläschen, ND 24, EPA, 20 mL, Braunglas, Carl Roth) aufbewahrt, welches zur Entfernung von eventuell vorhandenen organischen Verunreinigungen zuvor bei 450°C für ca. acht Stunden ausgeheizt worden war. Die Lagerung der mit Aluminiumfolie umhüllten, beschrifteten Gewindefläschen erfolgte bis zur Analyse bei -18°C.

Die Filterhälften wurden im Hinblick auf das im SOA der Kammer befindliche Glyoxal, sowie die vorhandenen Imidazole untersucht. Die eine Filterhälfte wurde demnach mit Hilfe der in Kapitel 5.2.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse von Glyoxal“ beschriebenen Methoden extrahiert und analysiert, die Extraktion und Analyse der zweiten Hälfte erfolgte hingegen mit den in Kapitel 5.3.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse der Imidazole“ beschriebenen Methoden.

Für die Ergebnisdiskussion, sowohl im Hinblick auf das Glyoxal als auch die Imidazole, werden nur Experimente 0-11 und Experiment 17 betrachtet, da bei den Experimenten 12-16 keine Verbindung zwischen Pumpe und Filterhalter bestand und somit keine Beprobung der Filter stattfand.

5.2 Henry Konstanten von Glyoxal bei unterschiedlichen Saataerosolen

5.2.1 HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse von Glyoxal

Da das Glyoxalmolekül sehr polar und mit einer molaren Masse von 58 g/mol zu klein für eine direkte Detektion mittels Massenspektrometrie ist, muss es zunächst derivatisiert werden. Ein hierfür häufig verwendetes Reagenz ist 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Der Reaktionsmechanismus der Derivatisierung ist in Abbildung 26 dargestellt. Die NH₂-Gruppe des Hydrazins greift eine Carbonylgruppe des Glyoxals nukleophil an und unter Wasserabspaltung bildet sich ein Hydrazon. Da es sich bei Glyoxal um ein Dicarbonyl handelt, erfolgt die Reaktion an beiden Carbonylgruppen und letztendlich bildet sich das bis-Dinitrophenylhydrazon (siehe Abbildung 27).

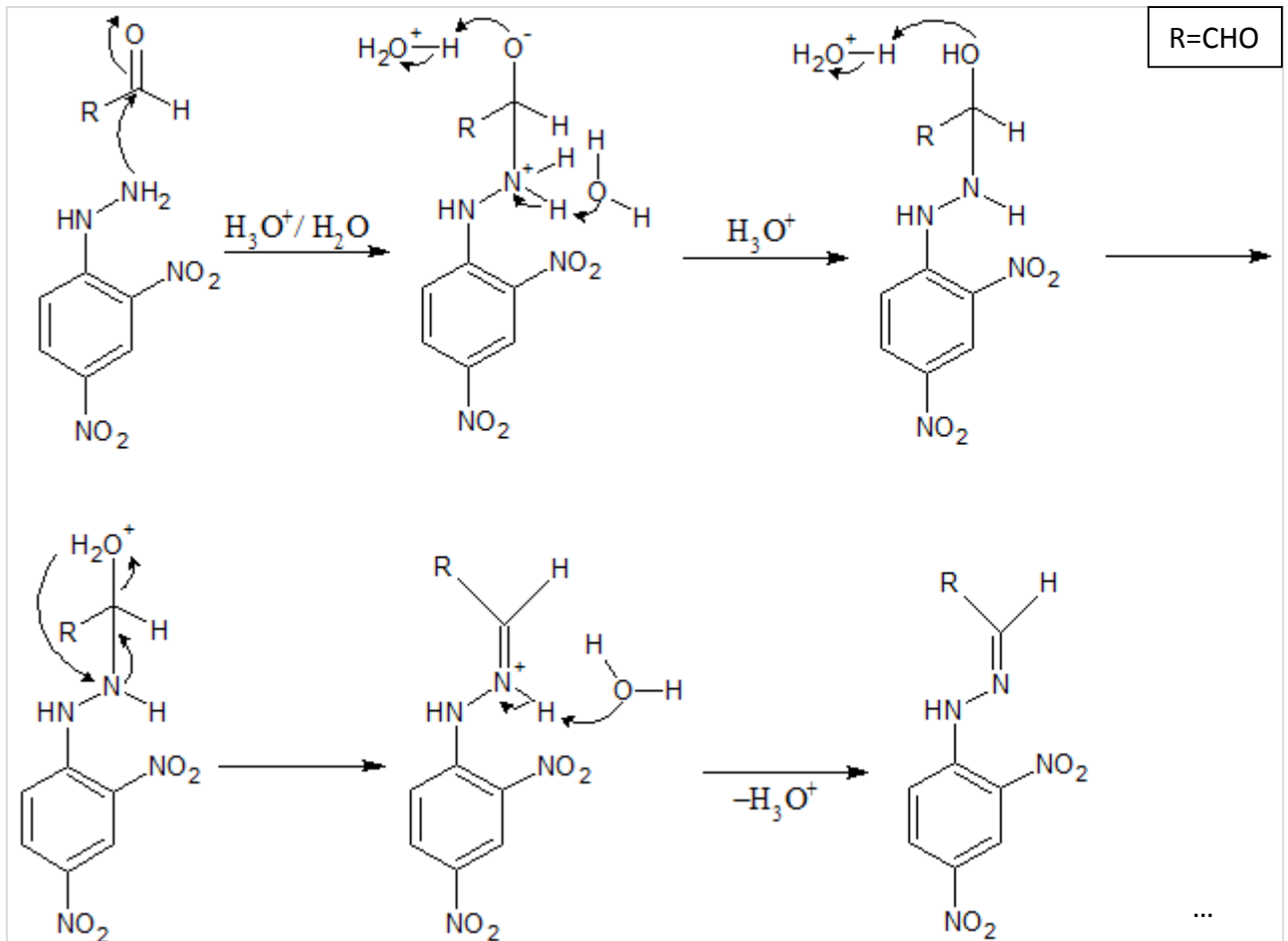


Abbildung 26: Reaktionsmechanismus der Derivatisierung von Glyoxal mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

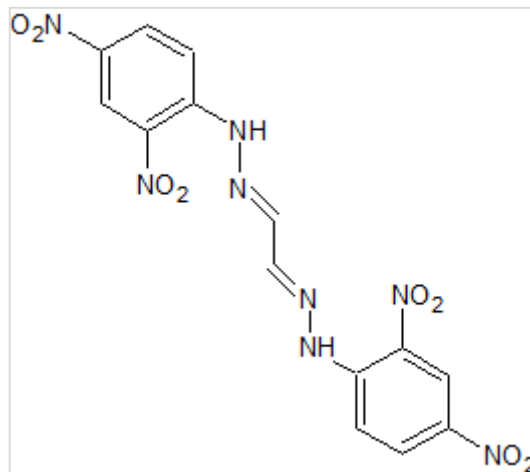


Abbildung 27: Endprodukt der Derivatisierung von Glyoxal mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

5.2.1.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 6: Für die Derivatisierung von Glyoxal und die massenspektrometrische Analyse des Derivatisierungsprodukts verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
2,4-Dinitrophenylhydrazin	Moist solid, contains min. 30% water	Acros Organics
Glyoxal-Lösung	Glyoxal pure 40 wt% solution in water	Acros Organics
Schwefelsäure	95-97% p.A.	Sigma-Aldrich
Methanol	HPLC grade	Fisher Scientific
Acetonitril	HPLC Gradient grade	Fisher Scientific
Reinstwasser	18,2 MΩ	Millipore Inc. (Hausanlage)
Ethanol	ROTISOLV® HPLC Gradient grade	Carl Roth

5.2.1.2 HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung

Die Methodenentwicklung wurde zunächst an einem HCT plus Ionenfallen (*ion trap*, IT)/ Massenspektrometer (Bruker-Daltonics GmbH, Bremen, Deutschland), welches mit einem HPLC System (Agilent 1100 Serie: Autosampler, Gradientenpumpe, Degasser; Agilent Technologies GmbH, Deutschland) ausgestattet war, durchgeführt. Es kamen zwei verschiedene Säulen zum Einsatz. Zum einen die bei Kampf et.al. (2011) [Kampf et al., 2011] beschriebene Pursuit XRs 3 C₈, 150 x 2,0 mm, Säule mit einer Partikelgröße von 3 µm (Varian, Deutschland) und zum anderen eine Atlantis T3 C₁₈, 2,1 x 150 mm, Säule mit ebenfalls 3 µm Partikelgröße (Waters, Deutschland). Diese zweite Säule wurde eingesetzt, um eine bessere Vergleichbarkeit mit der UPLC-ESI-HR/MS-Methode zu gewährleisten. Der Eluent setzte sich aus einer wässrigen Phase (Eluent A; 98% Reinstwasser, 2% ACN und 400 µL/L Ameisensäure) und einer organischen Phase (Eluent B; 98% ACN, 2% Reinstwasser) zusammen. Der Gradient startete bei einer Lösungsmittelzusammensetzung von 65% B. Diese Mischung wurde für 15 Minuten konstant gehalten. Innerhalb von zwei Minuten änderte sich die Zusammensetzung auf 100% B, um auf der Säule vorhandene Verunreinigungen zu entfernen. Nach 20 Minuten Spülzeit erfolgte innerhalb von einer Minute das Umschalten auf die Anfangsbedingungen. Die Säule wurde anschließend für 22 Minuten equilibriert, bevor eine neue Messung gestartet werden konnte. Die Gesamtdauer einer Messung betrug also eine Stunde bei einer Flussrate von 200 µL/min. Es wurden jeweils 20 µL injiziert. Die ESI-Quelle wurde im positiven Ionenmodus betrieben und damit Ionen der Form [M+H]⁺ erzeugt. Für das Glyoxal-bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon

(Gly-bis-DNPH) entsprach dies einem detektierten m/z -Verhältnis von 419,2. Für eine bessere Selektivität wurde der MRM-Modus (*multiple reaction monitoring*) eingesetzt. Hierbei erfolgte zunächst die Isolation des gewünschten Ions in der Ionenfalle, welches anschließend mittels CID, mit Helium als Kollisionsgas, bei einer Fragmentierungsamplitude von 0,6 (instrumentenspezifischer Parameter), fragmentiert wurde. Die Detektion des Fragmentions erfolgte bei einem m/z -Verhältnis von 236. Demnach wurde bei der Fragmentierung ein Molekül 2,4-Dinitroanilin abgespalten. Der Zerstäuberdruck (N_2) lag bei 35 psi, der Trockengasfluss (N_2) betrug 9 L/min, die Trockengastemperatur war 360°C und die Kapillare wies eine Spannung von 4,5 kV auf. Die Retentionszeit lag bei 5,6 Minuten.

Die HPLC-ESI-IT/MS/MS Methode wurde anschließend auf ein UPLC-ESI-HR/MS Gerät adaptiert. Hierbei handelte es sich um ein UltiMate 3000 UHPLC System (Dionex, Thermo Scientific, Deutschland). Dieses bestand aus einem Degasser, einer binären Gradientenpumpe, einem temperierbaren Autosampler und einem Säulenofen. Die Autosampler Temperatur betrug 20°C und der Säulenofen war auf eine Temperatur von 25°C eingestellt. Bei der Säule handelte es sich um eine Hypersil Gold, C_{18} , 50 x 2,0 mm, Säule mit einer Partikelgröße von 1,9 μm (Thermo Scientific). Die Eluenten waren analog zu den in der zuvor beschriebenen HPLC-ESI-IT/MS/MS-Methode. Der Gradient wurde folgendermaßen gewählt: 50% B bei 0 Minuten, 50% B bei 0,25 Minuten, 75% B bei 1,05 Minuten, 75% B bei 1,2 Minuten, 99% B bei 1,25 Minuten, 99% B bei 5 Minuten und 50% B bei 5,09 Minuten. Die Gesamtdauer einer Messung betrug demnach 5,1 Minuten und das Injektionsvolumen waren 10 μL . Als Flussrate wurden 500 $\mu L/min$ eingestellt. Die hochaufgelösten Massenspektren wurden unter Verwendung eines Q Exactive™ Hybrid Quadrupol Orbitrap Massenspektrometers (Thermo Scientific, Deutschland), welches mit einer HESI-Quelle ausgestattet war, aufgezeichnet. Da der Gradient bereits mit 50% organischem Anteil begann und somit die Entstehung eines stabilen Sprays gewährleistet war, wurde die HESI Funktion deaktiviert und die Quelle im normalen ESI Modus betrieben. Anders als bei der HPLC-ESI-IT/MS/MS-Methode erfolgte die Erzeugung der Ionen nicht im positiven Ionenmodus, sondern im negativen, so dass die Ionen die Form $[M-H]^-$ aufwiesen. Bei dem detektierten m/z -Verhältnis handelte es sich ebenfalls um das Glyoxal-bis-2,4-Dinitrophenylhydrazon (Gly-bis-DNPH), mit einer exakten Masse von 417,0548825. Der detektierte Massenbereich war, mit eine Massentoleranz von 5 ppm, 417,05281-417,05699. Die ESI-Quelle wurde mit folgende Einstellungen verwendet: *Auxilliarygas* Druck (N_2) 20 psi,

Sheathgas Druck (N_2) 40 psi, Kapillartemperatur 350°C und Spannung -3,5 kV. Im *Full-MS* Modus wurde ein Scan Bereich von 80-500 m/z bei einer Auflösung von 70000 eingestellt. Die erzeugten Ionen wurden von Beginn der Messung bis 2,51 Minuten aufgezeichnet. Die Retentionszeit des Analyten lag bei 1,42 Minuten. Die qualitative und quantitative Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software XCalibur® (Thermo Scientific).

Aufgrund der deutlich verkürzten Analysezeiten am Orbitrap-Massenspektrometer, erfolgten die Messungen der Realproben, welche in Kapitel 5.2.2 „Ergebnisse und Diskussion“ beschrieben werden, an diesem Gerät. Die nun folgende Methodenentwicklung wurde am Ionenfallen-Massenspektrometer durchgeführt.

5.2.1.3 Filterextraktionsmethodenentwicklung

Die für die Glyoxal Methode benötigten Kalibrierstandards wurden durch Derivatisierung von Glyoxal-Lösungen unterschiedlicher Konzentrationen mit DNPH hergestellt. Die Filterextraktion nach dem von Kampf et.al. (2011) [Kampf et al., 2011] beschriebenen Verfahren mit Methanol/Wasser 1/1 v/v konnte angesichts der Dauer des Abdampfschrittes von mehr als zwei Tagen nicht übernommen werden. Aus diesem Grund musste eine neue Extraktionsmethode entwickelt werden. Die Reinigung sämtlicher verwendeter Glasgefäße erfolgte für mindestens 24 Stunden in einem 10% HNO_3 -Bad.

Für die Herstellung der DNPH-Lösung wurden 0,398 g zweifach aus Acetonitril umkristallisiertes DNPH in 4,89 mL konz. H_2SO_4 gelöst und mit 13,5 mL ultrareinem Wasser aufgefüllt. Bereits in der Mischung vorhandenes Glyoxal, welches als Hydrazon Glyoxal-bis-DNPH vorlag, führte zu hohen Blindwerten und damit zu untolerierbaren Detektionslimits. Daher musste die Lösung vor Verwendung mittels SPE gereinigt werden. Hierzu wurden Aliquote von max. 2 mL DNPH-Lösung über eine mit 2 x 0, mL ACN gespülte und mit 2 x 0,8 mL ultrareinem Wasser konditionierte C_{18} -SPE-Kartusche mit 100 mg Packungsmaterial eluiert (Discovery® DSC-18, 1 mL Tubes, 100 mg, Supelco, Deutschland). Hierbei retardierte die Störkomponente, das Glyoxal-bis-DNPH, aufgrund der geringeren Polarität auf der Kartusche und das DNPH wurde herunter gespült. Das so gereinigte DNPH musste direkt zur Derivatisierung eingesetzt werden.

Das Ansetzen der für die Kalibrierstandards und die Extraktionsmethodenentwicklung verwendeten Glyoxallösungen geschah nach folgendem Prinzip. 20 μ L einer 40% (w/w)- Glyoxallösung wurden in einem 20 mL Messkolben in Milli-Q Wasser gelöst und homogenisiert. 20 μ L dieser als Lösung 1 bezeichneten Mischung wurden erneut in einem 20 mL Messkolben mit

Milli-Q Wasser verdünnt. Die Herstellung von Lösung 3 erfolgte in einem 2 mL Messkolben durch Verdünnen von 200 µL der zuvor hergestellten Lösung 2 ebenfalls mit Milli-Q Wasser. Lösung 3 wies eine Konzentration von 50,6 ng/mL auf. Die Kalibrierstandards wurden durch Verdünnen von Lösungen 2 und 3 mit Milli-Q Wasser auf ein Gesamtvolumen von 0,2 mL hergestellt. Ihre Konzentrationen betrugen ca. 0; 10; 50; 100; 200 und 300 ng/mL.

Nach dem Versetzen der Kalibrierlösungen mit 0,2 mL Ethanol und 0,2 mL gereinigtem DNPH wurden die Mischungen zur Derivatisierung für 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen gelassen. Zur Abtrennung von Schwefelsäure und anderen polaren Verunreinigungen vom Derivatisierungsprodukt erfolgte das langsame Auftragen der einzelnen Lösungen auf jeweils eine C₁₈-SPE-Kartusche, welche analog zur Reinigung des DNPH gespült und konditioniert war. Die Kartuschen wurden dann mit 2 x 0,4 mL Reinstwasser gewaschen und anschließend die Derivatisierungsprodukte mit einer Mischung aus ACN/H₂O 65/35 v/v in jeweils einen 2 mL Messkolben eluiert. Anschließend erfolgte die massenspektrometrische Analyse der Mischungen. Die Kalibrierstandards konnten jeweils nur einmal verwendet werden und wurden daher an jedem Versuchstag neu angesetzt.

Nach dem Auswerten der Ergebnisse fiel auf, dass die Intensität der Blindprobe höher war als die des ersten Kalibrierstandards. Die Reinigung des DNPH mittels Festphasenextraktion genügte demnach nicht, um das im Derivatisierungsmittel befindliche Glyoxal vollständig zu entfernen. Es musste also ein zweiter SPE-Schritt durchgeführt werden. Hierzu wurde die zur ersten Reinigung verwendete Kartusche mit 3 x 0,2 mL Reinstwasser gespült und anschließend trocken gesaugt. Es folgte das Eluieren des Rückstands mit 3 x 0,8 mL ACN/H₂O 65/35 v/v und erneutes Spülen mit 4 x 0,8 mL ACN und Konditionieren mit 2 x 0,8 mL H₂O. Das DNPH wurde erneut auf dieselbe Kartusche aufgegeben und langsam eluiert, wobei die ersten zehn Tropfen verworfen wurden. Außerdem erfolgte die anschließende Derivatisierung mit 300 µL DNPH anstelle der bisher verwendeten 200 µL. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der linearen Regression und die LODs und LOQs, welche mit der HCT+-Ionenfalle, sowie dem Orbitrap-Massenspektrometer erhalten wurden.

Tabelle 7: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung am HCT-Ionenfallen-Massenspektrometer und am Orbitrap-Massenspektrometer für Glyoxal.

	Ionenfalle	Orbitrap
Steigung	$6,27 \cdot 10^4$	$4,21 \cdot 10^5$
Ordinatenabschnitt	$6,57 \cdot 10^5$	$4,65 \cdot 10^6$
R	0,9958	0,9966
R²	0,9917	0,9933
RSD/%	4,4-10,4	1,4-11,9
LOD/ng mL⁻¹	3,32	0,09
LOQ/ng mL⁻¹	11,08	0,31

Auf Grund der höheren Massengenauigkeit der Orbitrap ist die Steigung deutlich größer als beim Ionenfallenmassenspektrometer. Der Korrelationskoeffizient (R) und das Bestimmtheitsmaß (R²) weisen für beide Geräte einen hohen linearen Zusammenhang auf, sind aber bei der Orbitrap noch etwas höher als bei der Ionenfalle. Auch die Nachweisgrenze (LOD) und die Bestimmungsgrenze (LOQ), welche, wie in Kapitel 4.1 „HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung“ beschrieben, berechnet wurden, zeigen für das Orbitrap-Massenspektrometer deutlich besser Werte als für die Ionenfalle. Diese liegen unterhalb der Konzentrationen, die in Realproben aus Finnland und in einem deutschen Mittelgebirge (Taunus Observatorium, kleiner Feldberg) gefunden wurden [Kampf et al., 2012a], [Kampf et al., 2011].

Als Extraktionsmittel für die Entwicklung der Filtermethode kamen sowohl 100% ACN als auch 100% MeOH in Frage. Hierzu wurden mit 50 µL Glyoxal-Lösung 2 dotierte Filter und undotierte Filter, mit der in Kapitel 2.3.2 „Filterextraktion“ beschriebenen Methode, mit 100% ACN, respektive 100% MeOH extrahiert. Die Derivatisierung erfolgte anschließend mit 300 µL zweifach gereinigtem DNPH und 200 µL Ethanol für 30 Minuten bei Raumtemperatur. Die Lösungen wurden dann mittels Festphasenextraktion, wie davor schon bei der SPE-Prozedur der Kalibrierstandards beschrieben, aufgereinigt und die Ergebnisse in Bezug auf Extraktionseffizienz und Blindwerte verglichen. Abbildung 28 zeigt in Violett den Blindwert für die Extraktion mit MeOH, wohingegen in Grün der Blindwert für ACN als Extraktionsmittel dargestellt ist.

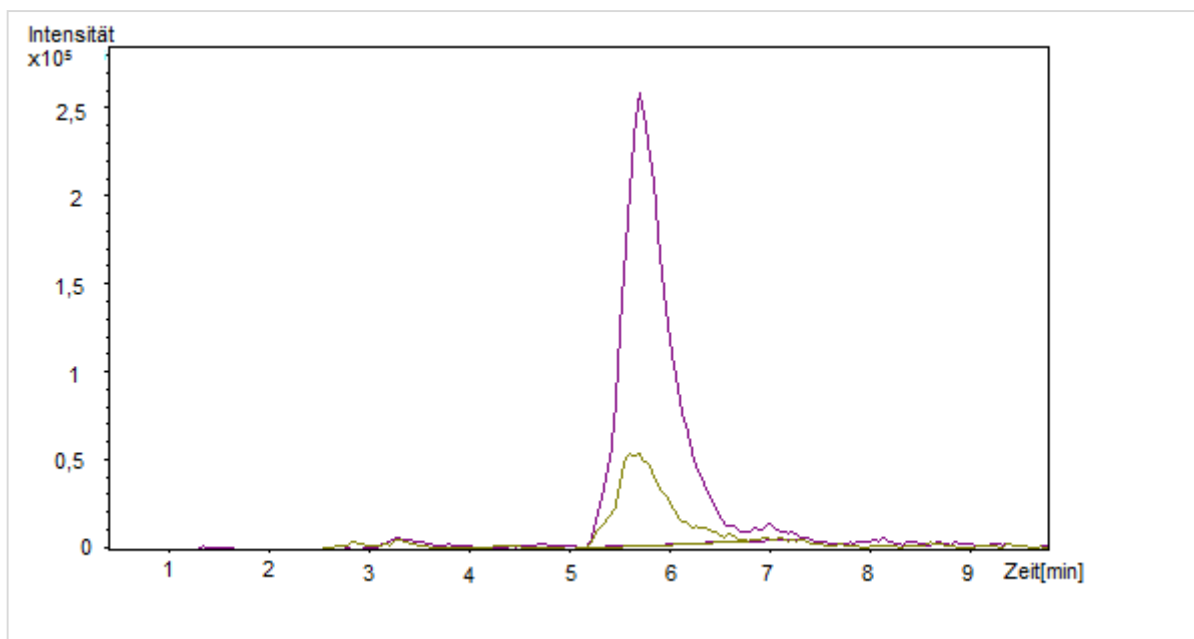


Abbildung 28: Vergleich der Blindwerte für die Extraktion von Glyoxal mit 100% MeOH (violett) und mit 100% ACN (grün).

Die Extraktionseffizienzen lagen für MeOH als Extraktionsmittel bei 40%, wurde mit ACN extrahiert, konnte hingegen eine Effizienz von 85% erreicht werden. Für die Berechnung der Extraktionseffizienzen wurden die gemessenen Intensitäten der Blindprobe von den Intensitäten der dotierten Filter abgezogen und die Konzentrationen mit Hilfe einer aus Kalibrierstandards erhaltenen Regressionsgeraden bestimmt. Division durch die bekannte Menge Glyoxal, welche auf den Filtern vorgelegt war und Multiplikation mit 100 lieferte die Extraktionseffizienz. Da sowohl der Blindwert als auch die Extraktionseffizienz für die Extraktion mit 100% ACN bessere Ergebnisse lieferte, wurden sämtliche Filterextraktionen mit diesem Lösungsmittel durchgeführt.

5.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Die theoretischen Grundlagen zum Henryschen Gesetz und der Verteilung von Glyoxal zwischen der Gas- und Partikelphase (*Partitioning*) wurden in Kapitel 1.3.2 „SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase“ dargestellt. Ziel der Messkampagne 2013 am Paul-Scherrer-Institut war die Untersuchung des Glyoxal-*Partitioning* unter Verwendung verschiedener Saataerosole. Die folgenden Salze kamen dabei zum Einsatz: Ammoniumsulfat, Natriumnitrat, Natriumchlorid, Kaliumsulfat und Ammoniumnitrat. Dieser Studie vorausgegangen war eine weitere Messkampagne an derselben Atmosphärensimulationskammer im Jahr

2011, deren Ergebnisse 2013 von Kampf et.al. in *Environmental Science & Technology* veröffentlicht wurden und die als Grundlage für die im Folgenden diskutierte Nachfolgestudie dienten [Kampf et al., 2013].

Die Gleichgewichtskonstante der Konzentration des zwischen der Gas- und der Partikelphase verteilten Glyoxals ist die Henry-Konstante K_H bzw. $K_{H,eff}$ bei experimentell bestimmten Werten, siehe Gleichung 1 und 2. Für deren Berechnung werden demnach die Glyoxal-Konzentrationen der Gas- als auch der Partikelphase benötigt. Für die Messung der Glyoxal-Gasphasenkonzentrationen kam ein CU LED-CE-DOA-Spektrometer (*University of Colorado Light-Emitting-Diode Cavity-Enhanced Differential Optical Absorption*) zum Einsatz. Diese Technik wird detailliert in der Literatur beschrieben [Thalman, und Volkamer, 2010]. Die mit dem Gerät erreichte Zeitauflösung betrug eine Minute und das Detektionslimit für gasförmiges Glyoxal lag bei 30 pptv.

Die Bestimmung der Glyoxal-Partikelphasen-Konzentration erfolgte mit Hilfe der in Kapitel 5.2.1.3 „Filterextraktionsmethodenentwicklung“ beschriebenen Filterextraktionsmethode. Da sich im Kammeraerosol nach der zweiten Bestrahlung das Glyoxal-Gleichgewicht änderte, konnten zur Berechnung der Henry-Konstanten nur Filter, die zwischen der ersten und der zweiten Glyoxalproduktion beprobt wurden, verwendet werden. Die Blindwert korrigierten Glyoxal Konzentrationen mussten anschließend noch in Konzentrationen bezogen auf den im Partikel befindlichen Wassergehalt (ALWC, *Aerosol Liquid Water Content*) umgerechnet werden. Der Wassergehalt wurde mit Hilfe des *aerosol inorganics model* (AIM-III und AIM-IV), einem temperatur-abhängigen thermodynamischen Modell, bestimmt [Clegg et al., 1998], [Frieze, und Ebel, 2010]. Um den ALWC zu berechnen, mussten die Stoffmengen der in der Kammer befindlichen Salze bekannt sein. Hierzu wurden mit dem HR-ToF-AMS gemessene und anschließend CE (*collection efficiency*) korrigierte Konzentrationen, welche anschließend in Stoffmengen umgerechnet wurden, verwendet. Die Funktionsweise eines solchen Gerätes wird detailliert in der Literatur beschrieben [DeCarlo et al., 2006]. Die Korrektur der Werte war erforderlich, um den Verlust an Analytmolekülen durch die Geometrie des Gerätes auszugleichen. Weiterhin wurden für die Berechnung des ALWC die relative Luftfeuchtigkeit (RH) und die Temperatur im Inneren der Kammer benötigt. Die RH-Werte, die Stoffmengen der Salze und die Temperatur wurden über den Zeitraum der Filterprobenahme gemittelt. Außer

des ALWCs konnte mit Hilfe des Modells auch die Molalität der Anionen (mol kg^{-1} ALWC) berechnet werden. Die in das Modell eingegebenen Werte unterlagen diversen Näherungen, welche im Folgenden kurz erläutert werden.

In der Regel waren die Anionen-Konzentrationen der nicht als Saataerosol verwendeten Salze um mindestens eine Größenordnung kleiner als die des verwendeten Salzes. War dies der Fall, konnten sie vernachlässigt werden (Experiment 5; 7; 9; 11). Bei den Experimenten 2; 8; 10; 17, jeweils zwei Experimenten mit Ammoniumsulfat bzw. Natriumchlorid, war die Nitrat-Konzentration allerdings so hoch, dass sie berücksichtigt werden musste. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse für die Filter zwischen der ersten und zweiten Glyoxalproduktion der Experimente 2 und 17, welche beide mit Ammoniumsulfat als Saataerosol durchgeführt wurden. In ihr sind die Molalitäten der Anionen und Henry-Konstanten unter Vernachlässigung und unter Berücksichtigung der Nitrat-Konzentration dargestellt. Die Werte der Henry-Konstanten werden unter Berücksichtigung der Nitrat-Konzentration zwischen 9% und 18% niedriger und die Molalitäten sind etwa 7% höher. Um die Gesamtmolalität zu berechnen, wurden zunächst die Einzelmolalitäten und der ALWC mit Hilfe des Modells bestimmt, diese Einzelmolalitäten anschließend mit dem jeweiligen ALWC multipliziert und zum Schluss die Summe dieser Werte durch die Summe der ALWCs geteilt.

Tabelle 8: Ergebnisse für die Filter zwischen erster und zweiter Glyoxalproduktion der Experimente 2 und 17.

Experiment #_Filter #	2_3	17_3	17_4	17_5	17_6
Konz. $\text{NO}_3^- / \text{mol L}^{-1}$	$6,91 \cdot 10^{-08}$	$1,08 \cdot 10^{-07}$	$1,15 \cdot 10^{-07}$	$1,09 \cdot 10^{-07}$	$1,17 \cdot 10^{-07}$
Konz. $\text{SO}_4^{2-} / \text{mol L}^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-07}$	$3,86 \cdot 10^{-07}$	$3,73 \cdot 10^{-07}$	$3,49 \cdot 10^{-07}$	$3,75 \cdot 10^{-07}$
Sulfat Molalität/ mol kg^{-1}	6,06	5,52	4,98	4,98	4,98
$K_{H, \text{eff}} / m \text{ atm}^{-1}$	$2,31 \cdot 10^7$	$2,68 \cdot 10^7$	$2,49 \cdot 10^7$	$2,50 \cdot 10^7$	$1,65 \cdot 10^7$
Summe Anionen Molalität/ mol kg^{-1}	6,72	5,97	5,4	5,39	5,4
Summe $K_{H, \text{eff}} / m \text{ atm}^{-1}$	$1,88 \cdot 10^7$	$2,26 \cdot 10^7$	$2,03 \cdot 10^7$	$2,06 \cdot 10^7$	$1,35 \cdot 10^7$

In Tabelle 9 ist ein ähnlicher Vergleich mit Ergebnissen des Experiments 5 dargestellt. Auch dieses Experiment wurde mit Ammoniumsulfat als Saataerosol durchgeführt. Im Unterschied zu den Experimenten 2 und 17 lag hier aber die Nitratkonzentration um mehr als eine Größenordnung unter der Sulfatkonzentration und war damit für die Berechnung des Wassergehalts vernachlässigbar, da die Henry-Konstanten nur um ca. 3% und die Molalitäten nur um etwa 2% voneinander abwichen.

Tabelle 9: Ergebnisse für die Filter zwischen erster und zweiter Glyoxalproduktion von Experiment 5.

Experiment #_Filter #	5_4	5_5	5_6
Konz. NO_3^- / mol L^{-1}	$5,99 \cdot 10^{-09}$	$5,55 \cdot 10^{-09}$	$5,26 \cdot 10^{-09}$
Konz. SO_4^{2-} / mol L^{-1}	$1,22 \cdot 10^{-07}$	$9,47 \cdot 10^{-08}$	$9,47 \cdot 10^{-08}$
Sulfat Molalität/ mol kg^{-1}	6,87	7,15	7,15
$K_{\text{H, eff}}/m \text{ atm}^{-1}$	$1,37 \cdot 10^7$	$7,77 \cdot 10^7$	$3,63 \cdot 10^7$
Summe Anionen Molalität/ mol kg^{-1}	7,01	7,32	7,31
Summe $K_{\text{H, eff}}/m \text{ atm}^{-1}$	$1,33 \cdot 10^7$	$7,53 \cdot 10^7$	$3,52 \cdot 10^7$

Für die Berechnung der Experimente 3 und 4, welche mit Kaliumsulfat als Saataerosol durchgeführt wurden, ließ sich weder das AIM-III- noch das AIM-IV-Modell anwenden, da Kalium als Kation nicht berechnet werden konnte. Diese beiden Experimente werden also in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt. Auch Experiment 6, mit Ammoniumnitrat als Saataerosol, wird hier nicht diskutiert, da die Ammoniumnitrat-Partikel während des Experiments sehr schnell verdampften und somit für den Verlauf des Experiments nicht mehr zur Verfügung standen.

Die beiden Experimente 9 (NaNO_3) und 10 (NaCl) wurden bei sehr niedrigen RH-Werten (50% bzw. 58%) durchgeführt. Das AIM-IV-Modell konnte für diese Bedingungen bei einer Reaktionstemperatur von 293 K keine flüssige Phase berechnen. Dies war hingegen mit dem AIM-III Modell möglich, allerdings nur bei einer festgelegten Temperatur von 298 K. Tabelle 10 zeigt die Henry-Konstanten und die Molalitäten der Anionen von Experiment 8 sowohl bei 293 K als auch bei 298 K. Die Molalitäten und der Wassergehalt setzen sich aus den Werten der Anionen Nitrat und Chlorid zusammen. Weder die berechneten ALWC-Werte noch die Molalitäten zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur. Auch die Henry-Konstanten weichen maximal 1% voneinander ab, so dass es bei dieser Studie keine Rolle spielte, mit welchem Modell die durchgeführten Experimente berechnet wurden.

Tabelle 10: Henry-Konstanten und Molalitäten von Experiment 8 bei 293 K und 298 K.

Experiment #_Filter #	Masse H ₂ O/kg bei 20°C	Anionen Molalität/ mol kg ⁻¹ bei 20°C	K _{H, eff} /m atm ⁻¹ bei 20°C	Masse H ₂ O/kg bei 25°C	Anionen Molalität/ mol kg ⁻¹ bei 25°C	K _{H, eff} /m atm ⁻¹ bei 25°C
8_3	1,31•10 ⁻⁰⁷	7,60	6,66•10 ⁶	1,31•10 ⁻⁰⁷	7,60	6,61•10 ⁶
8_4	1,17•10 ⁻⁰⁷	7,43	6,06•10 ⁵	1,17•10 ⁻⁰⁷	7,42	6,00•10 ⁵
8_5	8,60•10 ⁻⁰⁸	7,85	3,82•10 ⁶	8,61•10 ⁻⁰⁸	7,84	3,77•10 ⁶
8_6	8,81•10 ⁻⁰⁸	7,93	4,56•10 ⁶	8,82•10 ⁻⁰⁸	7,93	4,50•10 ⁶
8_7	6,10•10 ⁻⁰⁸	8,18	7,96•10 ⁶	6,10•10 ⁻⁰⁸	8,18	7,88•10 ⁶
8_8	6,18•10 ⁻⁰⁸	8,12	1,49•10 ⁶	6,18•10 ⁻⁰⁸	8,11	1,47•10 ⁶

Das Versagen des AIM-IV-Modells bei niedrigen relativen Luftfeuchtigkeiten ist auf ein Hystereseverhalten der Partikel zurückzuführen, welches bei allen drei untersuchten Saataerosolen zu finden ist. Bei sehr niedrigen RH-Werten liegen salzhaltige atmosphärische Aerosolpartikel als Feststoffe vor. Steigt die Luftfeuchtigkeit löst sich bei einem bestimmten Grenzwert der Partikel im Wasser auf und bildet eine konzentrierte Lösung. Dieser Prozess wird als „*deliquescence*“ bezeichnet und die dazugehörige relative Luftfeuchtigkeit als *deliquescence relative humidity*, DRH. Mit zunehmender Luftfeuchtigkeit steigt auch der Wassergehalt im Partikel und die Salzkonzentration wird verdünnt. Wird die einen Partikel umgebende Luftfeuchtigkeit hingegen verringert, reduziert sich auch der im Partikel befindliche Wassergehalt. Bei der DRH kristallisiert dieser allerdings nicht aus, sondern verbleibt in einem übersättigten Zustand, bis an einem viel niedrigeren RH die Kristallisation (*efflorescence*) stattfindet [McNeill, 2015]. Man muss folglich die „RH Geschichte“ des Partikels kennen, um eine Aussage über den ALWC treffen zu können. Diese „RH Geschichte“ wird demnach im AIM-IV-Modell anders berücksichtigt als im AIM-III-Modell.

Generell lösen sich Partikel, die verschiedene organische Verbindungen enthalten, bei niedrigeren RH-Werten als die reinen Komponenten und enthalten bis zu einem geringen RH noch Wasser. Da komplexe Mischungen organischer Spezies typisch für atmosphärische Aerosole sind, liegen die meisten Partikel in gelöster Form vor [SEINFELD, und Pandis, 1998].

Um die Henry-Konstanten zu berechnen, wurde die auf den Filtern befindliche, Blindwert korrigierte, Glyoxal-Stoffmengenkonzentration durch den mit Hilfe der Modelle erhaltenen ALWC dividiert und dieser Wert anschließend durch die Glyoxal-Gasphasenkonzentration geteilt.

Tabelle 11: In dieser Studie verwendete Filter, sowie die bei den Experimenten herrschenden relativen Luftfeuchtigkeiten, die gemessenen Stoffmengen der Anionen, die gefundenen Glyoxal-Konzentrationen sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase und die mit Hilfe dieser Werte berechneten Henry-Konstanten.

Filter #	Mittlerer RH/%	NO ₃ ⁻ /mol	Cl ⁻ /mol	SO ₄ ²⁻ /mol	Gly _g /10 ⁻⁰⁸ atm	Gly _p /mol	K _{H,eff} /10 ⁷ m atm ⁻¹
2_3	79	6,9•10 ⁻⁰⁸	/	1,9•10 ⁻⁰⁷	2,31	0,44	1,88
5_4	76	/	/	1,2•10 ⁻⁰⁷	0,86	0,12	1,37
5_5	75	/	/	9,5•10 ⁻⁰⁸	0,59	0,46	7,77
5_6	75	/	/	9,5•10 ⁻⁰⁸	0,53	0,19	3,63
7_3	74	1,3•10 ⁻⁰⁶	/	/	2,56	0,14	0,54
7_4	75	1,2•10 ⁻⁰⁶	/	/	2,01	0,09	0,44
7_5	72	9,4•10 ⁻⁰⁷	/	/	1,15	0,06	0,49
8_3	75	4,6•10 ⁻⁰⁷	5,4•10 ⁻⁰⁷	/	2,58	0,17	0,67
8_4	76	4,3•10 ⁻⁰⁷	4,4•10 ⁻⁰⁷	/	1,92	0,01	0,06
8_5	75	3,6•10 ⁻⁰⁷	3,2•10 ⁻⁰⁷	/	1,09	0,04	0,38
8_6	74	3,3•10 ⁻⁰⁷	3,7•10 ⁻⁰⁷	/	1,03	0,05	0,46
8_7	73	2,3•10 ⁻⁰⁷	2,7•10 ⁻⁰⁷	/	8,92	0,07	0,80
8_8	73	2,2•10 ⁻⁰⁷	2,8•10 ⁻⁰⁷	/	8,72	0,01	0,15
9_3	51	1,8•10 ⁻⁰⁷	/	/	3,51	2,77	7,91
9_4	51	1,7•10 ⁻⁰⁷	/	/	3,19	4,65	14,6
9_5	51	1,5•10 ⁻⁰⁷	/	/	2,52	0,77	3,04
9_6	50	1,4•10 ⁻⁰⁷	/	/	2,24	0,92	4,09
10_3	59	2,9•10 ⁻⁰⁷	8,2•10 ⁻⁰⁷	/	3,16	0,13	0,40
10_4	59	2,7•10 ⁻⁰⁷	5,9•10 ⁻⁰⁷	/	2,76	0,33	1,18
10_5	56	2,2•10 ⁻⁰⁷	2,7•10 ⁻⁰⁷	/	1,95	0,24	1,22
10_6	55	2,0•10 ⁻⁰⁷	2,1•10 ⁻⁰⁷	/	1,80	0,47	2,60
11_3	63	/	/	1,6•10 ⁻⁰⁷	3,38	4,17	12,3
11_4	63	/	/	1,4•10 ⁻⁰⁷	3,05	2,62	8,58
11_5	64	/	/	1,2•10 ⁻⁰⁷	2,22	4,49	20,2
11_6	63	/	/	1,1•10 ⁻⁰⁷	1,98	5,04	25,5
17_3	81	1,1•10 ⁻⁰⁷	/	3,9•10 ⁻⁰⁷	1,98	0,24	1,23

17_4	83	$1,2 \cdot 10^{-07}$	/	$3,7 \cdot 10^{-07}$	1,36	0,15	1,13
17_5	83	$1,1 \cdot 10^{-07}$	/	$3,5 \cdot 10^{-07}$	1,19	0,14	1,14
17_6	83	$1,2 \cdot 10^{-07}$	/	$3,7 \cdot 10^{-07}$	1,10	0,08	0,75

Die Tabelle 11 zeigt alle für diese Studie verwendeten Filter und die dazugehörigen relativen Luftfeuchtigkeiten, gemessenen Nitrat-, Sulfat- und Chlorid-Stoffmengen, die Glyoxalgasphasenkonzentrationen in atm, die Glyoxal Stoffmenge im Partikel, bereits bezogen auf den ALWC in mol und die dazugehörigen berechneten Henry-Konstanten. Die Henry-Konstanten für Ammoniumsulfat als Saataerosol lagen in einem Bereich von $7,45 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$ bis $2,55 \cdot 10^8 \text{ m atm}^{-1}$ bei RH-Werten von 63% bis 83%. Der $K_{H,\text{eff}}$ -Wert von Natriumnitrat als Saataerosol bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75% lag bei $4,89 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$ und für NaCl als Saataerosol wurde ebenfalls bei einem RH von 75% ein $K_{H,\text{eff}}$ -Wert von $4,18 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$ gefunden.

Tabelle 12: In der Literatur beschriebene Henry-Konstanten für unterschiedliche Saataerosole.

Matrix/Saataerosol/verwendete Technik	K_H Glyoxal/ m atm^{-1}	Quelle
Meerwasser, Blasensäulen-Technik	$3,6 \times 10^5$	[Zhou, and Mopper, 1990]
Reines Wasser, Blasensäulen-Technik	$4,2 \times 10^5$	[Ip, H. S. Simon et al., 2009]
NaCl 0,05 M, Blasensäulen-Technik	$1,9 \times 10^6$	[Ip, H. S. Simon et al., 2009]
NaCl 4,0 M, Blasensäulen-Technik	$8,5 \times 10^5$	[Ip, H. S. Simon et al., 2009]
Na_2SO_4 0,03 M, Blasensäulen-Technik	$2,40 \times 10^7$	[Ip, H. S. Simon et al., 2009]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 40%-80% RH, gemessen in Kammeraerosol	$0,4 \times 10^7 - 2,4 \times 10^8$	[Kampf et al., 2013]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gemessen in Kammeraerosol	$2,6 \times 10^7$	[Kroll et al., 2005]

Tabelle 12 zeigt in der Literatur beschriebene $K_{H,\text{eff}}$ -Werte. Allerdings ist ein direkter Vergleich mit den in dieser Studie gefundenen Werten schwierig, da nicht alle Literaturwerte durch Kammerexperimente generiert wurden. Zum Beispiel konnte, anders als bei Ip et.al. (2009), für NaCl kein „Salting-out“ beobachtet werden. Bei Verwendung von Ammoniumsulfat als Saataerosol stimmen die in dieser Studie gefundenen Werte gut mit den von Kampf et.al.

(2013) gefundenen Werten überein. Generell sind die für Natriumchlorid als Saataerosol gefundenen Konstanten sowohl in der Literatur als auch in dieser Studie niedriger als die für Ammoniumsulfat bestimmten $K_{H,eff}$ -Werte.

Mit Hilfe eines, analog zu dem in der Literatur dargestellten, modifizierten Setchenow-Diagramms, ist es möglich das „*Salting-in*“ von Glyoxal bei steigender Molalität des Saataerosols zu visualisieren [Kampf et al., 2013]. Dies ist in Abbildung 29 dargestellt. Hierbei wird auf der Ordinate $\log(K_{H,W}/K_{H,Salz})$, mit $K_{H,W}$ der Henry-Konstante von Glyoxal in reinem Wasser und $K_{H,Salz}$ den berechneten Henry-Konstanten dieser Studie, aufgetragen. $K_{H,Salz}$ -Werte gleicher Molalität wurden gemittelt. Auf der Abszisse sind die Molalitäten des Saataerosols abgebildet, welche mit den in Tabelle 11 aufgelisteten Stoffmengen berechnet wurden.

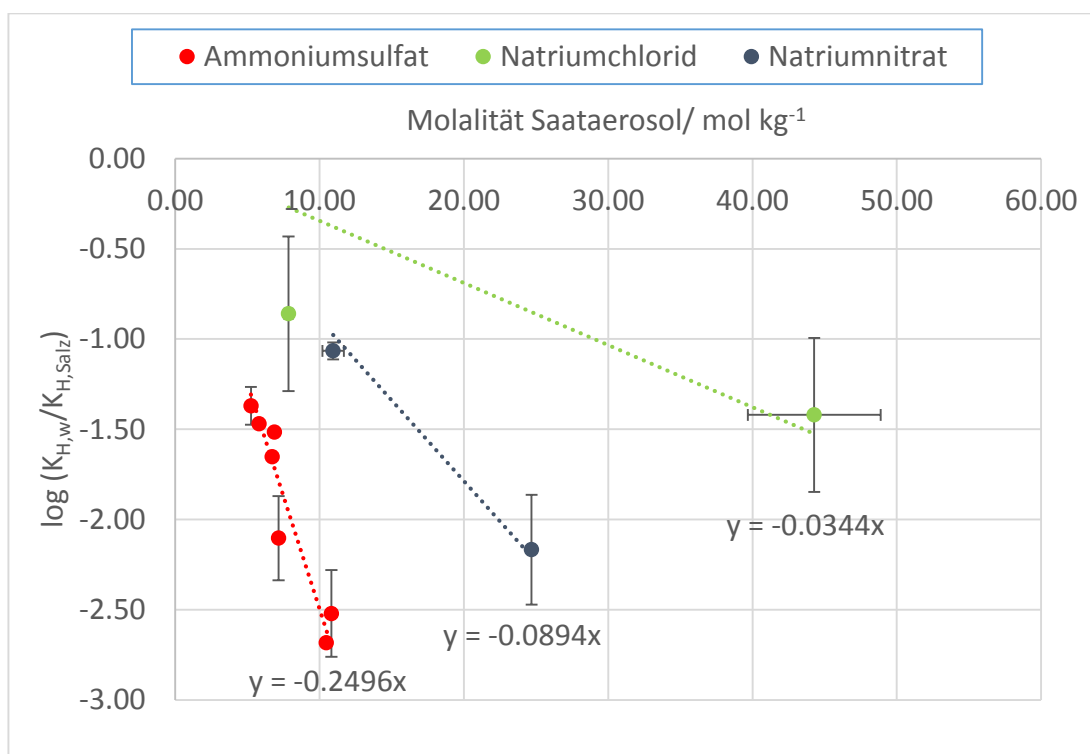


Abbildung 29: Modifiziertes Setchenow-Diagramm für die in dieser Studie gefundenen Henry-Konstanten für Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Natriumchlorid als Saataerosol.

Da der $K_{H,W}$ -Wert im Ursprung liegt, wurden sämtliche Regressionsgeraden durch diesen gezwungen. Die Steigung der Geraden ergibt die „*Salting-Konstante*“ K_{CHOCHO}^S . Diese beträgt für Ammoniumsulfat $(-0,25 \pm 0,01) m^{-1}$, für Natriumnitrat $(-0,089 \pm 0,004) m^{-1}$ und für Natriumchlorid $(-0,034 \pm 0,013) m^{-1}$. Verglichen mit dem von Kampf et.al. (2013) beschriebenen K_{CHOCHO}^S -Wert von $(-0,24 \pm 0,02) m^{-1}$, zeigte der in dieser Studie gefundene Wert eine sehr gute Übereinstimmung [Kampf et al., 2013]. Diese Übereinstimmung ist in Abbildung 30, ebenfalls

einem modifizierten Setchenow-Diagramm mit Werten aus der Literatur dargestellt (modifiziert nach Kampf et al., 2013).

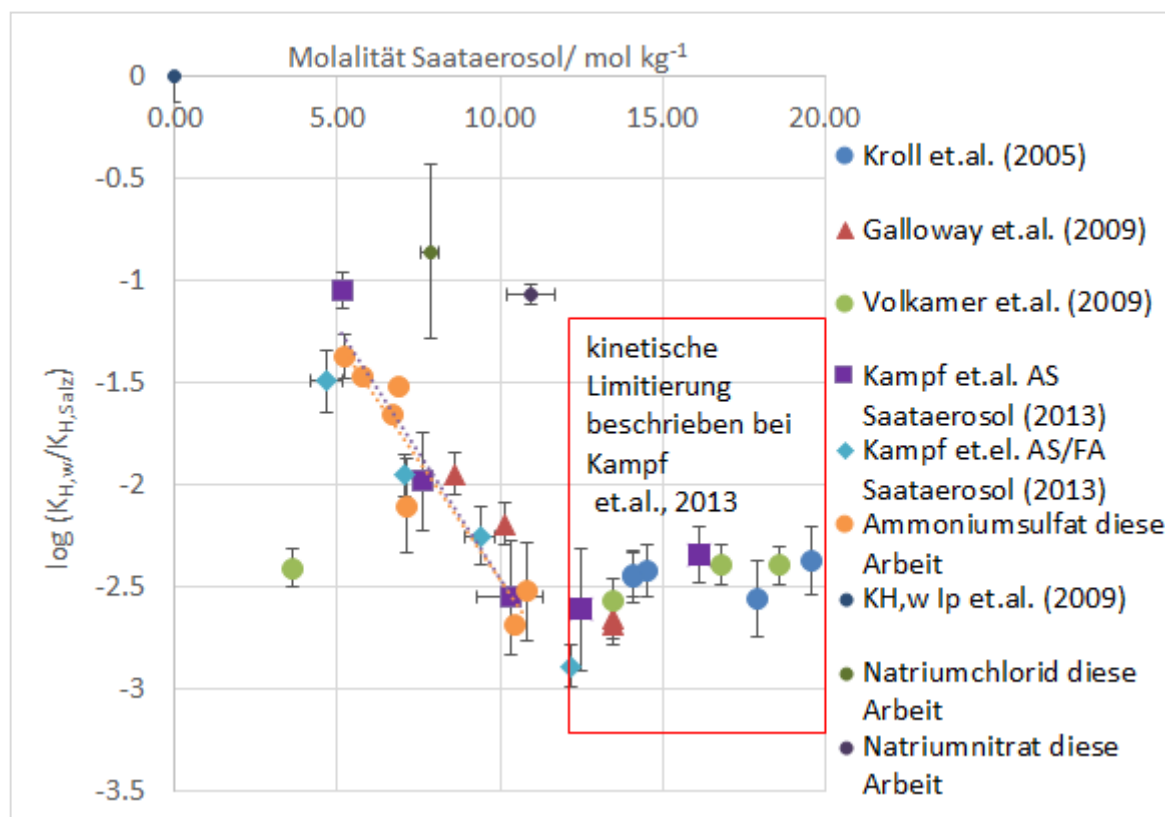


Abbildung 30: Modifiziertes Setchenow-Diagramm mit den in dieser Studie vorgestellten Werten für Ammoniumsulfat als Saataerosol und den bei Kampf et al. (2013) beschriebenen Werten.

Auch mit der von Waxman et al. (2015) veröffentlichten Studie gibt es gute Übereinstimmungen, besonders im Hinblick auf Natriumnitrat als Saataerosol (Tabelle 13), auch wenn die in der vorliegenden Arbeit gefundenen „Salting“-Konstanten für Natriumchlorid und Natriumnitrat mit großen Unsicherheiten behaftet sind.

Tabelle 13: Vergleich von verschiedenen in der Literatur beschriebenen K_s -Werte für Glyoxal bei unterschiedlichen Saataerosolen.

K_s (NH_4) $_2\text{SO}_4$	K_s NaNO_3	K_s NaCl	Quelle
$(-0,25 \pm 0,01) \text{ m}^{-1}$	$(-0,089 \pm 0,004) \text{ m}^{-1}$	$(-0,034 \pm 0,013) \text{ m}^{-1}$	Diese Arbeit
$(-0,24 \pm 0,02) \text{ m}^{-1}$	/	/	[Kampf et al., 2013]
$(-0,16 \pm 0,02) \text{ m}^{-1}$	$(-0,065 \pm 0,006) \text{ m}^{-1}$	$(-0,10 \pm 0,02) \text{ m}^{-1}$	[Waxman et al., 2015b]

Die Unterschiede beruhen zum Einen darauf, dass die Ergebnisse von Waxman et al. (2015) durch die Durchführung von bulk-Experimenten und nicht durch Atmosphärensimulationkam-

merexperimenten generiert wurden. Zum anderen lagen die Molalitäten der beiden Experimente 9 und 10 bei 25 bzw. 44 mol kg⁻¹. Kampf et.al. (2013) beschreiben in ihrer Studie einen kinetisch limitierten Bereich, welcher ab einer Molalität von ca. 12 mol kg⁻¹ auftritt. Ab diesem Wert ist kein exponentieller Verlauf mehr gewährleistet, da für die Glyoxalaufnahme in die Partikel weniger Wasser zur Verfügung steht. Damit befinden sich die Werte weit innerhalb des von Kampf et.al. (2013) beschriebenen kinetisch limitierten Bereichs. Corrigan et.al. (2008) kommen sogar zu dem Ergebnis, dass es mit Hilfe des Henry-Gesetzes nur möglich ist, das Glyoxal-*Partitioning* für stark verdünnte Lösungen, beispielsweise Wolkentröpfchen, zu beschreiben, nicht aber für Aerosolpartikel bei niedrigen bis moderaten relativen Luftfeuchtigkeiten [Corrigan et al., 2008].

Außerdem gab es nur je zwei Experimente für Natriumchlorid und Natriumnitrat als Saataerosol. Die Datengrundlage ist also recht dürftig um von eindeutigen Werten für die „*Salting*“-Konstanten zu sprechen. Dennoch sieht es so aus, als würde bei beiden Salzen analog zu Waxman et.al. (2015) ein „*Salting-in*“, anstelle eines „*Salting-outs*“, wie bei Ip et.al. (2009) beschrieben, stattfinden.

5.3 Imidazole während der Messkampagne am PSI 2013

5.3.1 HPLC-MS- und Filterextraktionsmethodenentwicklung für die Analyse der Imidazole

5.3.1.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 14: Für die massenspektrometrische Analyse unterschiedlicher Imidazole verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Reinheit	Hersteller
Salzsäure	Suprapur® 30%	Merck
Reinstwasser	18,2 MΩ	Millipore Inc. (Hausanlage)
1- <i>H</i> -Imidazol-4-carbaldehyd (IC)	97%	Maybridge, GB
Imidazol (IM)	99+%	Acros Organics
2,2'-Biimidazol (BI)	Eigensynthese	Christopher Kampf [Kampf et al., 2012b]
Acetonitril	HPLC Gradient grade	Fisher Scientific
Ameisensäure	ULC/MS Optigrade®	Promochem®, LGC Standard GmbH, Wesel, Deutschland

5.3.1.2 HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung

Die in den folgenden Abschnitten verwendeten Abkürzungen IM für Imidazol, IC für 1-*H*-Imidazol-4-carbaldehyd und BI für 2,2'-Biimidazol folgen im Wesentlichen den von Kampf et.al. (2012) verwendeten Begrifflichkeiten. Falls nicht anders kenntlich gemacht, bezieht sich IC auf die Summe der drei in wässriger Lösung vorhandenen IC Spezies, IC, IC_{hydratisiert} (HIC, bei Kampf, et.al.) und IC_{oxidiert}, siehe Abbildung 31 und wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit als „Summe IC“ bezeichnet.

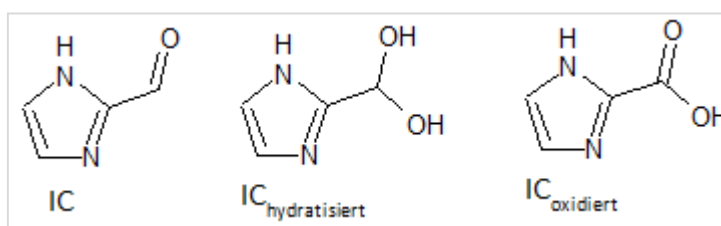


Abbildung 31: Verbindungen, aus welchen sich die im weiteren Verlauf als „Summe IC“ bezeichnete Komponente zusammensetzt.

Die Methodenentwicklung für die chromatographische Trennung der Imidazole erfolgte anfangs an dem in Kapitel 4.1.2 „HPLC-CSP(-)ESI-IT/MS Parameter“ und 5.2.1.2 „HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung“ beschriebenen HCT plus Ionenfallen-Massenspektrometer. Hierzu wurden zunächst verschiedenen Säulen und Lösungsmittelzusammensetzungen für den Gradienten sowie unterschiedliche Flussraten mit Hilfe eines BI-Standards getestet. Die verwendeten Säulen waren eine C₁₈-, eine C₈-, eine Phenyl-Hexyl-, eine Fluoro-Phenyl- und eine Cyano- Säule (C₁₈: Atlantis T3, 3 µm, 2,1 x 150 mm, Waters, Deutschland, C₈: XBridge™, 3,5 µm, 2,1 x 150 mm, Waters, Deutschland, Phenyl-Hexyl: XSelect CSH™, Phenyl-Hexyl, 3,5 µm, 2,1 x 150 mm, Waters, Deutschland, Fluoro-Phenyl: XSelect CSH™, Fluoro-Phenyl, 3,5 µm, 2,1 x 150 mm, Waters, Deutschland, Cyano: Ascentis®, Express ES-CN, 15 cm x 2,1 mm, 2,7 µm, Supelco, USA), die Flussraten betrugen 200; 150 und 100 µL/min. Ziel war es eine möglichst späte Retentionszeit der Verbindung zu erreichen. Als Eluenten wurden H₂O/ACN 98/2 plus 400 µL/L Ameisensäure (Eluent A), ACN/H₂O 98/2 (Eluent B) oder 100% MeOH (Eluent B) eingesetzt. Die Gradienten begannen entweder mit 1% B oder mit 0% B. Diese Zusammensetzung wurde fünf Minuten gehalten und dann innerhalb von 25 Minuten auf 99% B umgespült. Diese Zusammensetzung wurde erneut 25 Minuten gehalten und die Anfangsbedingungen anschließend innerhalb von fünf Minuten wieder hergestellt. Um die Säule zu equilibrieren, schloss sich eine Post-Zeit von 20 Minuten an. Am besten eignete sich ein Gradient aus H₂O/ACN 98/2 plus 400 µL/L

Ameisensäure (Eluent A) und 100% MeOH (Eluent B) mit 1% B als Startbedingung und einer Laufmittelfließgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{L}/\text{min}$. Die Chromatogramme der verwendeten Säulen sind in Abbildung 32 dargestellt. Das blaue Chromatogramm zeigt die Messung mit der C_{18} -Säule, das rosa Chromatogramm die Messung mit der C_8 -Säule, die Messung mit der Fluoro-Phenyl-Säule ist in türkis dargestellt, die Messung mit der Cyano-Säule in Rot und bei dem grünen Chromatogramm handelt es sich um die Phenyl-Hexyl-Säule.

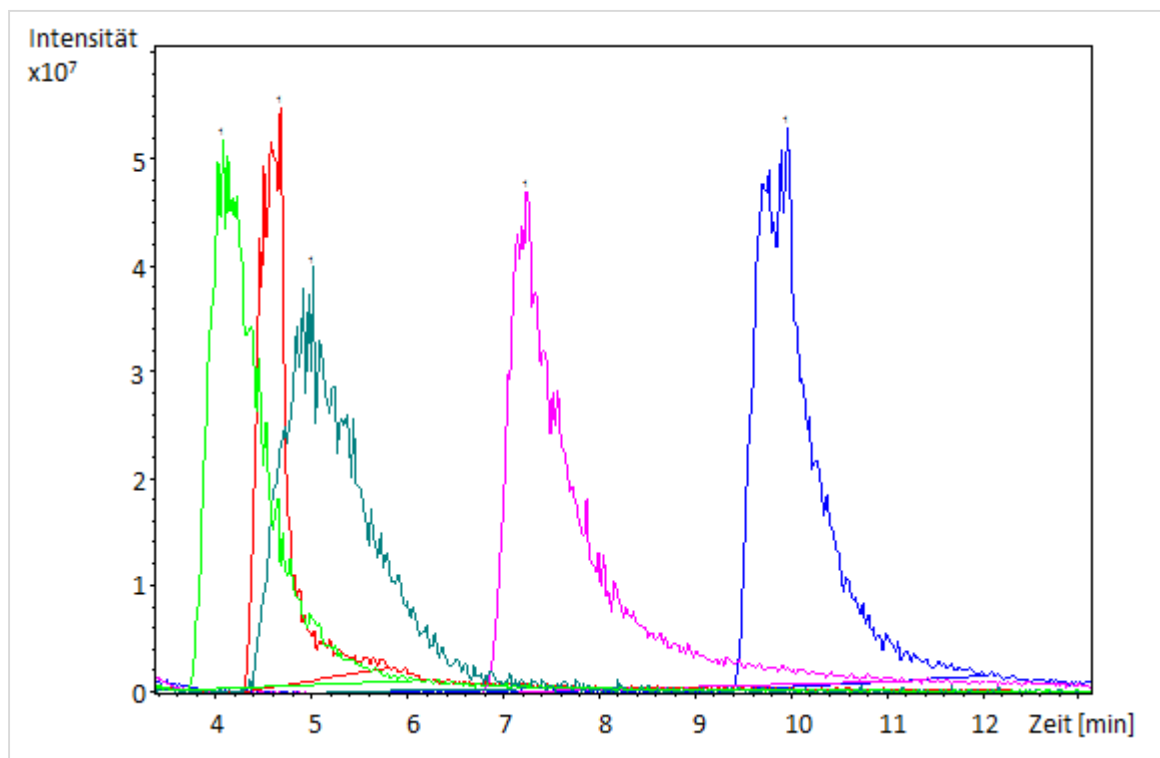


Abbildung 32: Chromatogramme von BI aufgenommen mit unterschiedlichen Säulentypen. Blau: C_{18} -Säule, Rosa: C_8 -Säule, Türkis: Fluoro-Phenyl-Säule, Rot: Cyano-Säule, Grün: Phenyl-Hexyl-Säule.

Die späteste Retentionszeit mit 10,0 min wurde mit der C_{18} -Säule erreicht. Das Signal, welches mit der C_8 -Säule erhalten wurde, hatte eine Retentionszeit von 7,2 min. Allerdings wies dieses ein sehr ausgeprägtes Peak-tailing mit einer Peakbreite von über drei Minuten auf. Auch die Signale bei Verwendung der Fluoro-Phenyl- und der Phenyl-Hexyl-Säule waren ca. zwei Minuten breit und kamen bereits nach 5 bzw. 4,1 min. Die Cyano-Säule lieferte mit einer Peakbreite von 1,5 min ein vergleichsweise schmales Signal, allerdings betrug die Retentionszeit nur 4,7 min. Als optimale Säule wurde die C_{18} -Säule angenommen, da diese die späteste Retentionszeit erzeugte und die Peakbreite mit ca. zwei Minuten im selben Größenbereich lag, wie die der anderen Säulen mit früheren Retentionszeiten. Es wurden jeweils 10 μL Probe injiziert. Die ESI-Quelle wurde im positiven Ionenmodus betrieben und damit Ionen der Form $[\text{M}+\text{H}]^+$

erzeugt. Der Zerstäuberdruck (N_2) lag bei 40 psi, der Trockengasfluss (N_2) betrug 10 L/min, die Trockengastemperatur war 365°C und die Kapillare wies eine Spannung von -4,6 kV auf.

Im nächsten Schritt wurde eine Mischung aus zwei verschiedenen Imidazolen, nämlich BI und IM, mit Hilfe der C_{18} -Säule getrennt. Die detektierten m/z -Verhältnisse sowie die Retentionszeiten für die beiden Analyten sind in Tabelle 15 dargestellt.

Tabelle 15: Detektierte m/z -Verhältnisse und Retentionszeiten für IM und BI erzielt mit der C_{18} -Säule am HCT-Ionenfallen-Massenspektrometer.

Verbindung	m/z	RT/min
IM	69	4,1
BI	135	10

Die Retentionszeiten lagen hinreichend weit auseinander, so dass die C_{18} -Säule für die Trennung unterschiedlicher Imidazole geeignet war. Da die Messdauer am Ionenfallen-Massenspektrometer für Triplikatmessungen pro Probe ungefähr vier Stunden gedauert hätte und dies im Routinebetrieb nicht annehmbar war, wurde die Methode für ein Orbitrap-Massenspektrometer und eine UPLC-Pumpe adaptiert. Bei diesen handelte es sich um die in Kapitel 5.2.1.2 „HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung“ beschriebenen Geräte. Der Autosampler wurde analog zu Kapitel 5.2.1.2 „HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung“ auf 20°C temperiert und der Säulenofen auf eine Temperatur von 25°C eingestellt. Bei der Säule handelte es sich ebenfalls um die in Kapitel 5.2.1.2 „HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung“ beschriebene C_{18} -Säule. Als Eluenten wurden zunächst, analog zur Entwicklung der HPLC-ESI-IT/MS-Methode, H_2O/ACN 98/2 plus 400 $\mu L/L$ Ameisensäure (Eluent A), ACN/H_2O 98/2 (Eluent B) oder 100% MeOH (Eluent B) getestet. Da die Retentionszeiten der Analyten bei einer Trennung mit ACN/H_2O 98/2 als Eluent B weiter auseinander lagen als mit 100% MeOH als Eluent B, wurde die zuerst genannte Lösungsmittelzusammensetzung als optimales Laufmittel B angenommen. Der folgende Gradient wurde gewählt: 1% B bei 0 Minuten, 1% B bei 0,5 Minuten, 99% B bei 1,5 Minuten, 99% B bei 5,25 Minuten, 1% B bei 5,34 Minuten. Eine Messung dauerte insgesamt 5,34 Minuten bei einer Flussrate von 500 $\mu L/min$ und einem Injektionsvolumen von 10 μL . Die Ionen wurden mit einer HESI-Quelle erzeugt. Das Beheizen der Nadel war nötig, da der Gradient mit einem sehr hohen Wasseranteil begann, was zu einer starken Tröpfchenbildung an der Nadel und damit zu Analytverlusten

führte. Damit bewirkte es eine effektivere Überführung der Analyten in die Gasphase. Folgende Parameter wurden an der HESI-Quelle eingestellt: *Auxilliarygas* Druck (N₂) 15 psi, *Sheathgas* Druck (N₂) 30 psi, Kapillartemperatur 350°C, Spannung 4,0 kV, HESI Temperatur 150°C. Der Scan Bereich im *Full-MS* Modus betrug 50-300 *m/z* bei einer Auflösung von 35000. Die erzeugten Ionen wurden jeweils für die ersten 1,5 Minuten einer Messung aufgezeichnet. Die qualitative und quantitative Auswertung der Messdaten erfolgte mittels der Software XCalibur® von Thermo Scientific.

Tabelle 16: Die exakten Massen und zugehörigen detektierten Massenbereiche sowie Retentionszeiten der in dieser Studie quantifizierten Imidazole.

Verbindung	Exakte Masse	Detektierter Massenbereich	RT/min
IC	97,03964	97,03915-97,04013	0,37
IC _{hydratisiert}	115,05020	115,04962-115,05078	0,37
IC _{oxidiert}	113,03455	113,03398-113,03512	0,37
IM	69,04473	69,04508-69,04578	0,33
BI	135,06652	135,06587-135,06720	0,45

Tabelle 16 zeigt die mit Hilfe des Orbitrap-Massenspektrometers bestimmten exakten Massen der Zielverbindungen, sowie den zur Messung dieser exakten Massen detektierten Massenbereich und die gefundenen Retentionszeiten an. Die exakte Masse des IM stimmte nicht mit dem detektierten Massenbereich überein. Dies war auf die geringe Masse der Verbindung und damit auf eine Ungenauigkeit im Massenspektrometer zurückzuführen, da dieses nur mit höheren Massen kalibriert wurde (siehe Kapitel 2.2.2.2 „Orbitrap Massenspektrometer“). Diese Differenz von ungefähr 10,36 ppm wurde in sämtlichen Messungen detektiert und somit als systematisch angenommen.

Die nun folgende Methodenentwicklung für die Filterextraktion sowie die in den Kapiteln 5.3.2 „Ergebnisse und Diskussion“ und 6 „CYPHEX-Kampagne 2014“ beschriebenen Messungen der Realproben wurden am Orbitrap-Massenspektrometer durchgeführt.

5.3.1.3 Filterextraktionsmethodenentwicklung

Das Ansetzen der Imidazolstammlösungen erfolgte wie nachfolgend beschrieben, wobei IM und IC analog behandelt wurden. Zunächst wurden ca. 10 mg Substanz eingewogen und in 100 mL mit 200 µL 1 M HCl angesäuertem Reinstwasser gelöst. Von dieser Lösung 1 wurden 20 µL in einem 2 mL Messkolben zunächst mit 4 µL 1 M HCl versetzt und anschließend mit

Reinstwasser bis zur Markierung aufgefüllt. Lösung 3 wurde durch weiteres Verdünnen der davor hergestellten Lösung 2 auf eine Konzentration von 100 ng/mL erhalten. Hierzu wurden 200 µL Lösung 2 mit 4 µL 1 M HCl in einen 2 mL Messkolben pipettiert und dann bis zur Markierung mit Milli-Q Wasser aufgefüllt. Zum Ansetzen der BI Stammlösung wurde eine von Kampf et.al. hergestellte Lösung mit einer Konzentration von 10 µg/mL aus synthetisiertem BI verwendet [Kampf et al., 2012b]. 20 µL dieser Lösung wurden auf ein Gesamtvolumen von 2 mL mit Reinstwasser aufgefüllt. Sie besaß somit ebenfalls eine Konzentration von 100 ng/mL. Die Stammlösungen für IM und BI konnten über längere Zeiträume verwendet werden. Die IC Lösung musste jeden Tag frisch angesetzt werden, da IC in Wasser nicht stabil war.

Für die Entwicklung der Extraktionsmethode wurden Filter *Spikes* mit BI, IM und IC aus 50 µL der ca. 100 ng/mL konzentrierten Stammlösungen hergestellt. Mit Hilfe dieser Filter *Spikes* wurden verschiedene Extraktionsmöglichkeiten und- mittel getestet. Bei Methode 1 erfolgte die Extraktion mit 100% ACN, welches mit 4,8 µL 30% HCl pro 100 mL versetzt war. Die Durchführung der Extraktionsprozedur dieses sowie der nachfolgenden Verfahren geschah nach der in Kapitel 2.3.2 Filterextraktion“ beschriebenen Methode. Die Aufnahme des Rückstands erfolgte mit 200 µL Reinstwasser. Des Weiteren wurde die Extraktion mit 22,59 µL/mL konzentrierter Ameisensäure in Methode 2 verwendet. Die Extrakte wurden in Greiner Röhrchen vereinigt und das Lösungsmittel anschließend mittels Gefriertrocknung entfernt. Die Aufnahme des Rückstands erfolgte mit 200 µL Ameisensäure, welche auf einen pH-Wert von ~2 eingestellt war. Als drittes wurde eine Mischung aus ACN/H₂O im Verhältnis 9/1 als Extraktionsmittel getestet, welche mit 4,86 µL einer 30% HCl Lösung pro 100 mL versetzt war. Auch hier wurde der Rückstand zum Schluss mit 200 µL Reinstwasser aufgenommen. Sämtliche Versuche wurden in Duplikaten angefertigt.

Die Extraktionseffizienzen für die verschiedenen Methoden und die unterschiedlichen Imidazole sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Extraktionseffizienzen für unterschiedliche Imidazole unter Verwendung verschiedener Extraktionsmethoden.

	IM Extraktionseffizienz /%	„Summe IC“ Extraktionseffizienz /%	BI Extraktionseffizienz /%
ACN (angesäuert)	47,8 ± 4,11	-9,61 ± 1,14	24,55 ± 0,69
Gefriertrocknung	25,41 ± 6,38	-13,38 ± 0,23	12,95 ± 0,95
ACN/H₂O 9/1 (angesäuert)	111 ± 39,71	58,31 ± 12,23	67,8 ± 8,42

Die besten Extraktionseffizienzen für alle drei Imidazole wurden mit Methode drei erreicht. Allerdings zeigten sich große Unterschiede zwischen den Duplikaten. Aus diesem Grund wurden je Analyt sieben Filter *Spikes* verschiedener Konzentrationen hergestellt (0; 7,5; 15; 32,5; 50; 65; 82,5 ng/mL für BI, 0; 9,375; 18,75; 40,625; 62,5; 81,25; 103,125 ng/mL für die „Summe IC“ und 0; 8,4; 16,8; 36,4; 56; 72,8; 92,4 ng/mL für IM), die Filter mit Methode drei extrahiert und anschließend unter der Verwendung von Triplikatmessungen analysiert, um einen verlässlichen Mittelwert für die Extraktionseffizienzen bilden zu können. Diese lagen bei 95 ± 14% für BI, 58 ± 21% für die Summe IC und 75 ± 47% für IM (Tabelle 17). Die großen Standardabweichungen kamen durch die unterschiedlichen Konzentrationen der *Spikes* zustande. Insbesondere bei IM wiesen niedrige Konzentrationen deutlich schlechtere Effizienzen auf als höhere.

Um die Effizienzen zu bestätigen, wurde des Weiteren ein Standardadditionsverfahren mit Filtern aus Zypern (Kapitel 6 „CYPHEX-Kampagne 2014“) angewandt. Hierbei wurde ein beprobter Filter in Viertel geschnitten und anschließend jeweils drei Viertel mit unterschiedlichen Mengen an Imidazolstandard dotiert. Die Aufarbeitung der Filter erfolgte ebenfalls mit Methode drei. Um nun die Extraktionseffizienz zu erhalten, wurde das Messergebnis des undotierten Filterviertels von den Messergebnissen der dotierten Viertel abgezogen, die Steigung der erhaltenen Werte berechnet und diese durch die Steigung einer externen Kalibrierung dividiert. Multiplikation des Wertes mit 100 lieferte die Extraktionseffizienz. In Tabelle 18 sind die Effizienzen, welche mit den beiden unterschiedlichen Methoden erhalten wurden, aufgeführt. Wegen des hohen Aufwands wurden nur zwei Filter für das Standardadditionsverfahren verwendet, wodurch die geringen Standardabweichungen erklärt werden können.

Tabelle 18: Vergleich der Extraktionseffizienzen für verschiedene Imidazole bei externer Kalibrierung und Standardaddition.

Verfahren	Mittelwert Extraktionseffizienz BI/%	Mittelwert Extraktionseffizienz „Summe IC“/%	Mittelwert Extraktionseffizienz IM/%
Externe Kalibrierung	95 ± 14	58 ± 21	75 ± 47
Standardaddition	34 ± 3,4	55 ± 2,8	58 ± 0,8

Für die „Summe IC“ stimmen die beiden Methoden gut überein. Für IM und insbesondere BI weichen sie allerdings stark voneinander ab. Da aber die Ergebnisse für die Standardaddition nur durch zwei Proben zustande kamen, sowie die Konzentrationen der Realproben nicht bekannt waren und damit auch keine *Spikes* ausgeschlossen werden konnten, wurden die Mittelwerte der *Filterspikes* als Extraktionseffizienzen angenommen und sämtliche in dieser Arbeit verwendeten Imidazolfilter mit diesen korrigiert.

In Tabelle 19 sind die Daten für die externen Kalibrierungen der verschiedenen Imidazolspezies aufgeführt.

Tabelle 19: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung (hohe Konzentration) am Orbitrap-Massenspektrometer der verschiedenen Imidazolspezies.

	BI	„Summe IC“	IM
Steigung	2,45•10 ⁶	5,48•10 ⁵	1,27•10 ⁶
Ordinatenabschnitt	1,18•10 ⁵	2,97•10 ⁶	3,42•10 ⁶
R	0,9998	0,9791	0,9960
R²	0,9997	0,9587	0,9921
RSD/%	1,51-15,42	0,57-5,30	1,54-4,06
LOD/ng mL⁻¹	0	0,01	0,04
LOQ/ng mL⁻¹	0	0,04	0,13

Die Konzentrationen der Kalibrierstandards waren für BI: 0; 5; 10; 20; 30; 40; 50; 100 ng/mL, für die „Summe IC“: 0; 5,4; 10,8; 21,6; 32,4; 43,2 und 54 ng/mL und für IM: 0; 5,6; 11,2; 22,4; 33,6; 44,8; 56 ng/mL. In den Blindproben konnte kein BI nachgewiesen werden. Daher war es nicht möglich, mit Hilfe der Standardabweichung des Rauschens das Detektionslimit und das Quantifizierungslimit zu berechnen. Alle Analyten zeigen eine hohe Linearität, wobei die der „Summe IC“ etwas niedriger als die der beiden anderen Verbindungen ist, was darauf zurückzuführen ist, dass die „Summe IC“ aus drei verschiedenen Verbindungen zusammengesetzt ist. Sowohl das Detektionslimit als auch das Quantifizierungslimit von der Summe IC und IM lagen im pg/mL Bereich.

Da die Konzentrationen der Zypern Filter und der Kammerexperimente ohne Ammoniak (siehe Kapitel 6 „CYPHEX-Kampagne“ und 5.3.2 „Ergebnisse und Diskussion“) deutlich unter 5 ng/mL und damit unterhalb des im vorigen Abschnitt beschriebenen, niedrigsten Kalibrierstandard lagen, wurde eine weitere Kalibrierung durchgeführt, bei welcher die Konzentrationen um einen Faktor zehn geringer waren als zuvor beschrieben (Tabelle 20). Diese unterschieden sich sowohl in der Steigung als auch im Ordinatenabschnitt deutlich von den zuvor beschriebenen Kalibrierungen. Die LOD- und LOQ-Werte hingegen waren kaum verändert. Welche Kalibrierung für welches Experiment verwendet wurde, wird im jeweiligen Abschnitt behandelt.

Tabelle 20: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung (niedrige Konzentration) am Orbitrap-Massenspektrometer der verschiedenen Imidazolspezies.

	„Summe IC“	IM
Steigung	$8,66 \cdot 10^5$	$2,23 \cdot 10^6$
Ordinatenabschnitt	$8,34 \cdot 10^4$	$-1,10 \cdot 10^5$
R	0,9776	0,9988
R²	0,9557	0,9977
RSD/%	2,28-8,45	3,16-15,42
LOD/ng mL⁻¹	0,05	0,02
LOQ/ng mL⁻¹	0,15	0,08

5.3.2 Ergebnisse und Diskussion

Das folgende Kapitel beschäftigt sich in erster Linie mit den Experimenten, bei welchen Ammoniumsulfat als Saataerosol zum Einsatz kam, nämlich die Experimente 1; 2; 5; 11 und 17, sowie Experiment 3, da dieses zwar mit Kaliumsulfat als Saataerosol durchgeführt wurde, allerdings auch in Gegenwart von Ammoniak.

Neben den hier beschriebenen, mittels Orbitrap-MS analysierten Filtern, kamen für die Detektion der Imidazole weitere Filterprobenahmetechniken und Analysemethoden zum Einsatz. Für die Analyse mittels nano-DESI (*nanospray desorption electrospray ionization mass spectrometry*) wurden die Partikel auf Filtern aus Aluminiumfolie in einem rotierenden MOUDI Impaktor gesammelt [Waxman, 2015a]. Da für diese Art der Analyse ungefähr 10 µg organische Masse nötig waren, betrug die Probenahmedauer zwischen einer und 2,5 Stunden. Mit dieser Methode konnten nur qualitative Aussagen bezüglich der gebildeten Imidazole getroffen, sowie die Verhältnisse dieser zueinander bestimmt werden. Weitere Analysen mittels HPLC-ESI/Orbitrap-MS erfolgten in Lyon mit Filtern, welche am Ende jedes Experiments für ca.

drei Stunden beprobt wurden. Mit allen drei Methoden war es möglich, Imidazole im Kammer-SOA nachzuweisen. Die vorliegende Arbeit beschränkt sich im weiteren Verlauf allerdings auf die Ergebnisse, welche mit den zuvor beschriebenen zeitaufgelösten Filtern erhalten wurden.

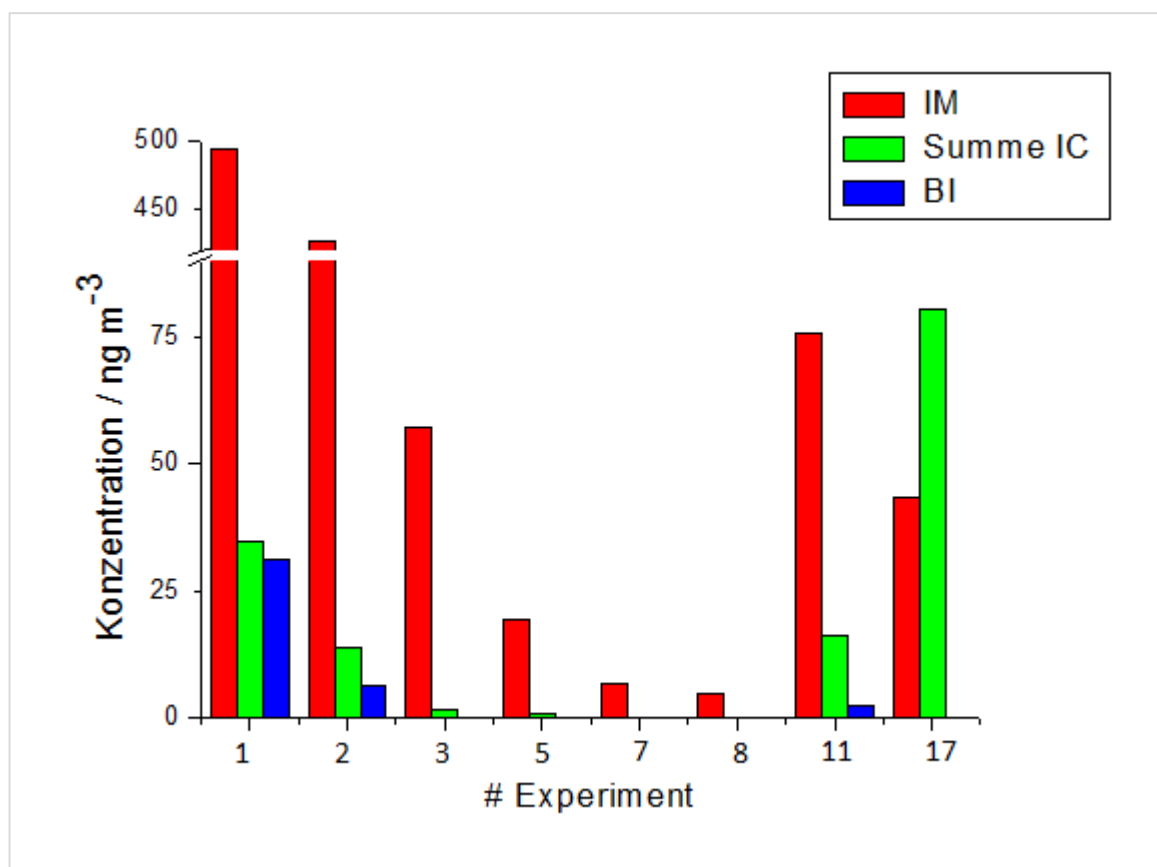


Abbildung 33: Imidazolhöchstkonzentrationen sämtlicher unter Zugabe von Ammoniak durchgeführten Experimente sowie Experiment 5 (ohne Ammoniak, aber AS Saataerosol) und Experimente 7 und 8 (ohne Ammoniak und Ammonium).

In Abbildung 33 sind die, in den Experimenten 1; 2; 3; 5; 7; 8; 11 und 17 gefundenen, Höchstkonzentrationen für IM, die „Summe IC“ und BI dargestellt. Dabei handelt es sich um Werte, die im Verlauf eines gesamten Experiments gemessen wurden und nicht nur zwischen der ersten und zweiten Glyoxalproduktion. Dies geschah im Hinblick auf eine bessere Vergleichbarkeit mit den, in der Literatur beschriebenen, Ergebnissen, da insbesondere bei den Lyon Filtern, welche am Ende jedes Experiments beprobt wurden, keine Zeitauflösung gegeben war. Generell sind die IM Konzentrationen aus Lyon höher als die in dieser Arbeit vorgestellten Werte, was auf die längere Probenahmedauer zurückzuführen ist. Weitere Vergleiche der Ergebnisse der verschiedenen Gruppen untereinander, sind in der Literatur ausgeführt [Waxman, 2015a].

Grundsätzlich wurden bei Experimenten unter Zugabe von Ammoniak (Experimente 1; 2; 3; 11; 17) deutlich höhere Imidazolkonzentrationen gefunden als bei Experimenten ohne Ammoniak (Experiment 5; 7 und 8), mit anderen Worten, es ließ sich die in der Literatur beschriebene pH-Abhängigkeit der Imidazolbildung eindeutig belegen [Nozière et al., 2009], [Kampf et al., 2012b]. Aber auch das Saataerosol spielte eine entscheidende Rolle, da Experiment 3 zwar unter Zugabe von Ammoniak erfolgte, die Imidazolkonzentration aber deutlich geringer war als bei Experiment 11, welches von den Experimenten mit Ammoniumsulfat als Saataerosol und Ammoniakzugabe die geringste Imidazolkonzentration besaß. Bei allen anderen Experimenten, bei welchen weder Ammoniak noch Ammoniumsulfat verwendet wurden, waren die Konzentrationen von IM kleiner als bei Experiment 5, für die „Summe IC“ lagen sie generell unterhalb der Bestimmungsgrenze und BI konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden. Waren keine stickstoffhaltigen Verbindungen vorhanden, konnten demnach auch keine Imidazole gebildet werden. Aber die Anwesenheit von Ammoniumionen war ausreichend, um zumindest kleine Mengen Imidazole zu erzeugen.

Auch die relative Feuchtigkeit spielt eine wichtige Rolle. Diese lag bei Experiment 1; 2; 3 und 5 bei 75%, bei Experiment 11 hingegen bei nur 62% und Experiment 17 wies eine deutliche höhere relative Luftfeuchtigkeit von 85% auf. Sowohl eine hohe als auch eine niedrige Luftfeuchtigkeit führte demnach zu einer verringerten Imidazolbildung. Grund hierfür kann, wie in der Literatur bereits ausgeführt, die Limitierung der Glyoxalverfügbarkeit im Partikel sein [Waxman, 2015a].

Mit Hilfe von Experiment 17, bei welchem ^{13}C -markiertes Acetylen zur Erzeugung von Glyoxal verwendet wurde, ließ sich nachweisen, dass es sich bei den gebildeten Imidazolen eindeutig um Glyoxalprodukte handelte. Da im Kammeruntergrund immer noch unmarkiertes Acetylen und damit Glyoxal vorhanden war, konnten außerdem verschiedene „Kreuzprodukte“, welche sowohl markierten als auch unmarkierten Kohlenstoff enthielten, detektiert werden. Tabelle 21 zeigt die auf den Filtern gefundenen Produkte mit ihren Summenformeln, exakten Massen und Massengenauigkeit.

Tabelle 21: Auf den Filtern gefundene Imidazolprodukte, sowie deren exakte Massen und Massengenauigkeiten.

IM		
Summenformel	Exakte Masse/g mol ⁻¹	Massengenauigkeit/ppm
C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	69,0447	10,359
¹³ C ₃ H ₅ N ₂ ⁺	72,0548	9,588
¹³ CC ₂ H ₅ N ₂ ⁺	70,0481	9,857
¹³ C ₂ CH ₅ N ₂ ⁺	71,0514	10,072
IC		
Summenformel	Exakte Masse/g mol ⁻¹	Massengenauigkeit/ppm
C ₄ H ₅ N ₂ O ⁺	97,0396	4,850
¹³ C ₄ H ₅ N ₂ O ⁺	101,0531	4,171
¹³ C ₂ C ₂ H ₅ N ₂ O ⁺	99,0463	4,554
IC _{oxidiert}		
Summenformel	Exakte Masse/g mol ⁻¹	Massengenauigkeit/ppm
C ₄ H ₅ N ₂ O ₂ ⁺	113,0346	1,381
¹³ C ₄ H ₅ N ₂ O ₂ ⁺	117,0480	2,024
¹³ C ₂ C ₂ H ₅ N ₂ O ₂ ⁺	115,0413	1,968
IC _{hydratisiert}		
Summenformel	Exakte Masse/g mol ⁻¹	Massengenauigkeit/ppm
C ₄ H ₇ N ₂ O ₂ ⁺	115,0502	2,399
¹³ C ₄ H ₇ N ₂ O ₂ ⁺	119,0636	1,821
¹³ C ₂ C ₂ H ₇ N ₂ O ₂ ⁺	117,0569	2,617

Außerdem war Experiment 17 das einzige, bei welchem die Konzentration der mit „Summe IC“ zusammengefassten Verbindungen größer war als die IM Konzentration. Bei allen anderen durchgeführten Experimenten wies IM mit deutlichem Abstand die höchsten Konzentrationen gegenüber den anderen quantifizierbaren Imidazolen, „Summe IC“ und BI, auf.

Die IM Konzentrationen bei Experimenten unter Zugabe von Ammoniak wurden mit Hilfe der durch höher konzentrierte Kalibrierstandards erzeugten Kalibriergeraden aus Tabelle 19, berechnet, wohingegen für die Berechnung der IM Konzentrationen bei Experimenten ohne Zugabe von Ammoniak die Kalibriergerade aus Tabelle 19 herangezogen wurde. Für die Bestimmung der detektierbaren BI Konzentrationen wurde die BI Kalibrierung aus Tabelle 19 verwendet. Für die Berechnung der Summe IC Konzentrationen kam, soweit diese überhaupt

über dem LOQ lagen, die Kalibriergerade, welche mit den niedriger konzentrierten Standards erhalten wurde, zum Einsatz (Tabelle 20).

Dass die Filtermethode verlässliche Ergebnisse erzeugte, zeigte der Vergleich der erhaltenen IM Werte mit vom HR-ToF-AMS generierten Daten. Hierzu wurden die mit den Filtern erhalten IM Konzentrationen mit den über den Probenahmezeitraum gemittelten HR-ToF-AMS Werten (m/z 68,0375) korreliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Korrelation zwischen den mittels Filterextraktion und mittels HR-ToF-AMS analysierten IM-Konzentrationen.

Experiment #	Pearson-Faktor	p-Wert
1	0,943	0,005
2	0,935	0,006
3	0,922	0,001
5	0,137	0,726
11	0,403	0,282

Bis auf Experiment 11 sind die Korrelationen für sämtliche Experimente mit Ammoniakzugabe signifikant hoch. Generell waren die mit dem HR-ToF-AMS erhaltenen Werte höher als die Werte, welche mit der Filtermethode gefunden wurden. Dies ist auf die Art der Ionenbildung im HR-ToF-AMS zurückzuführen. Dieses ist mit einer EI-Ionenquelle ausgestattet, welche zu den harten Ionisierungstechniken zählt und damit starke Fragmentbildung aufweist. Zur Massenspur 68 zählen somit sämtliche Verbindungen, die das Fragment mit der Masse 68 bilden, so das nicht mehr unterschieden werden kann, ob diese tatsächlich von IM stammen oder von einer Verbindung, die dieselbe Masse als Fragment besitzt.

Durch das hohe Auflösungsvermögen und die exakte Massengenauigkeit des Orbitrap-Massenanalysators war es möglich, mit Hilfe eines im *full-scan* aufgezeichneten Massenspektrums, Summenformeln einzelner Massen zu ermitteln. Experiment 1, welches die höchsten Imidazolkonzentrationen während der gesamten Messkampagne aufwies und davon insbesondere der Filter, mit den höchsten Imidazolkonzentrationen, bot sich für eine solche Analyse an. Verschiedene gemessene Masse-zu-Ladungsverhältnisse wurden über ihre Massengenauigkeit einer Summenformel und einer möglichen Verbindung zugeordnet, welche zusammen mit den gefundenen Retentionszeiten in Tabelle 23 dargestellt sind. Die Strukturen der möglichen Verbindungen sowie deren Abkürzungen wurden bereits in Kapitel 1.3.2 „SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase“ in Abbildung 6 eingeführt.

Tabelle 23: In der Literatur [Kampf et al., 2012b], beschriebene und im Kammeraerosol gefundene Imidazole, sowie deren Summenformeln, gemessene m/z -Verhältnisse, die dazugehörigen Massengenauigkeiten und Retentionszeiten.

gemessenes m/z $[M+H]^+$	Summenformel	Massengenauigkeit/ppm	RT/min	Mögliche Verbindung
69,04544	$C_3H_4N_2$	10,359	0,34	IM
97,04011	$C_4H_4N_2O$	4,85	0,38	IC
113,03471	$C_4H_4N_2O_2$	1,381	0,37	IC ox
115,05048	$C_4H_6N_2O_2$	2,399	0,33	HIC
135,06679	$C_6H_6N_4$	1,978	0,45	BI
193,07169	$C_8H_8O_2N_4$	-1,616	1,39	GBI
145,06096	$C_5H_8O_3N_2$	1,319	0,46	HGI
173,05586	$C_6H_8O_4N_2$	1,021	0,37	GHIC
191,06644	$C_6H_{10}O_5N_2$	1,005	0,38	HGHIC

Bis auf HGGI konnten alle der von Kampf et.al. (2012) in bulk-Experimenten gefundenen Verbindungen auch unter atmosphärisch relevanten Bedingungen im Kammeraerosol nachgewiesen werden.

Außerdem ließen sich durch die zeitaufgelöste Probenahme Untersuchungen zu den Bildungsmechanismen der Imidazole durchführen. Basierend auf den Orbitrap-MS Filtern der Experimente 1 und 11, sowie den Nano-DESI Filtern von Experiment 1 wurden diese bereits in der Literatur vorgestellt [Waxman, 2015a]. Hier soll nun ein kurzer Überblick über diese Ergebnisse gegeben und jene im Hinblick auf verschiedene Vorschläge von Waxman et.al., Kampf et.al. und Yu et.al. zu den zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen diskutiert werden.

Um während der Experimente auftretende Verluste der Imidazole, beispielsweise an den Wänden der Kammer, auszuschließen, erfolgte die Diskussion der Bildungsmechanismen in der Literatur anhand der Verhältnisse der Imidazole zueinander. Hintergrund dieses Vorgehens war die Annahme, dass die Wandverluste alle Imidazole gleichmäßig betreffen und somit die Verhältnisse der Imidazole zueinander nicht beeinflusst sein sollten. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da die Bildung der Imidazole in der Partikelphase und nicht in der Gasphase stattfindet. Damit ist der gesamte Partikel von den Wandverlusten betroffen und nicht eine einzelne Spezies in der Gasphase [Waxman, 2015a].

Mit beiden Methoden, Nano-DESI und Orbitrap-MS und in den beiden untersuchten Experimenten 1 und 11 war eine Abnahme sowohl des IC/IM- als auch des IC/BI-Verhältnisses zu

beobachten. Das IM/BI-Verhältnis hingegen zeigte für die Nano-DESI Daten einen nahezu konstanten Wert von ungefähr zehn über den gesamten Verlauf des Experiments, wohingegen bei den Orbitrap-MS Daten kein Trend auszumachen war. Unterschiede zwischen beiden Methoden waren in den Ratekonstanten festzustellen. Diese waren bei den Orbitrap-MS Daten signifikant geringer als bei den Nano-DESI Daten. Als mögliche Begründung wird in der Literatur die Art der Probenahme genannt. Da, wie bereits erwähnt, für die Nano-DESI Daten ungefähr 10 µg organische Masse für die Analyse benötigt wurden, standen für die Orbitrap-MS Messungen deutlich mehr Datenpunkte zur Verfügung. Aus diesem Grund werden die Orbitrap-MS Daten in der Literatur als die zutreffenderen angesehen. Außerdem setzt sich bei den Orbitrap-MS Daten die Verbindung IC, wie bereits beschrieben, aus den drei Verbindungen, IC, IC_{oxidiert} und IC_{hydratisiert} (HIC) zusammen. Wie weiter unten diskutiert wird, spielen zumindest die Verbindungen IC und IC_{hydratisiert} (HIC) eine nicht unerhebliche Rolle in der Aufklärung des Reaktionsmechanismus. Die Nano-DESI Analysen hingegen erfassen IC nur als Einzelverbindung.

Der Reaktionsmechanismus, wie er von Yu et.al. (2011) und Kampf et.al. (2012) vorgeschlagen wurde, ist in Abbildung 34 dargestellt, einem Ausschnitt aus Abbildung 6.

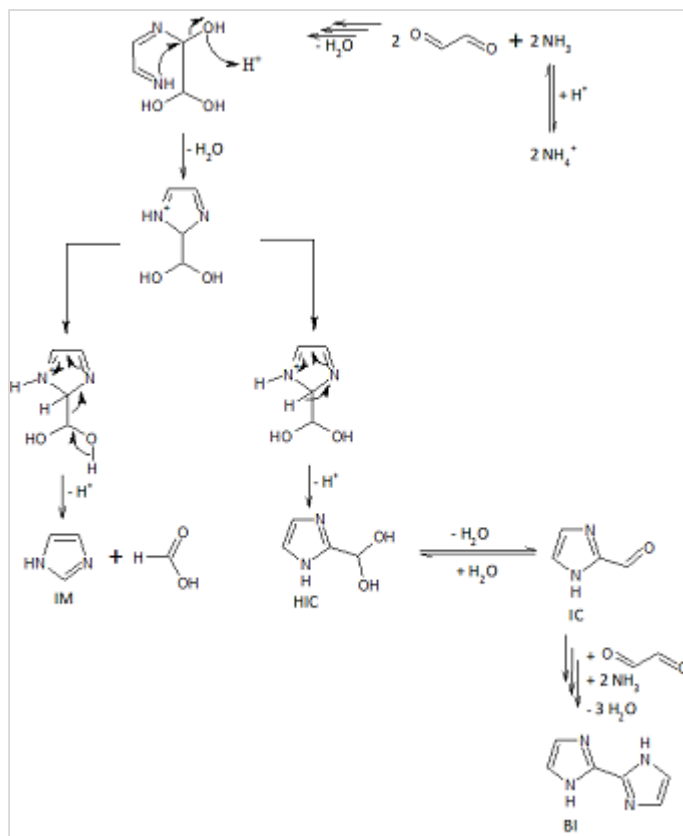


Abbildung 34: Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. Ausschnitt aus Abbildung 6.

Dieser Mechanismus sieht die parallele Bildung von IM und IC aus einer, im weiteren Verlauf Vorläufermolekül genannten, Verbindung vor. Zwischen HIC und IC besteht ein chemisches Gleichgewicht. BI wird anschließend aus der Reaktion von weiterem Glyoxal und Ammoniak mit IC gebildet.

Eleanor Waxman schlussfolgert in ihrer Dissertation, dass laut des in Abbildung 34 dargestellten Mechanismus das Verhältnis von IC/IM konstant bleiben müsste. Da dies aber nicht der Fall ist, schlägt sie IC als Zwischenprodukt in der Synthese von IM plus Ameisensäure und BI vor (Abbildung 35). Dieser Mechanismus erklärt auch die Abnahme des IC/BI-Verhältnisses, da er weiterhin die Bildung von BI aus IC vorsieht.

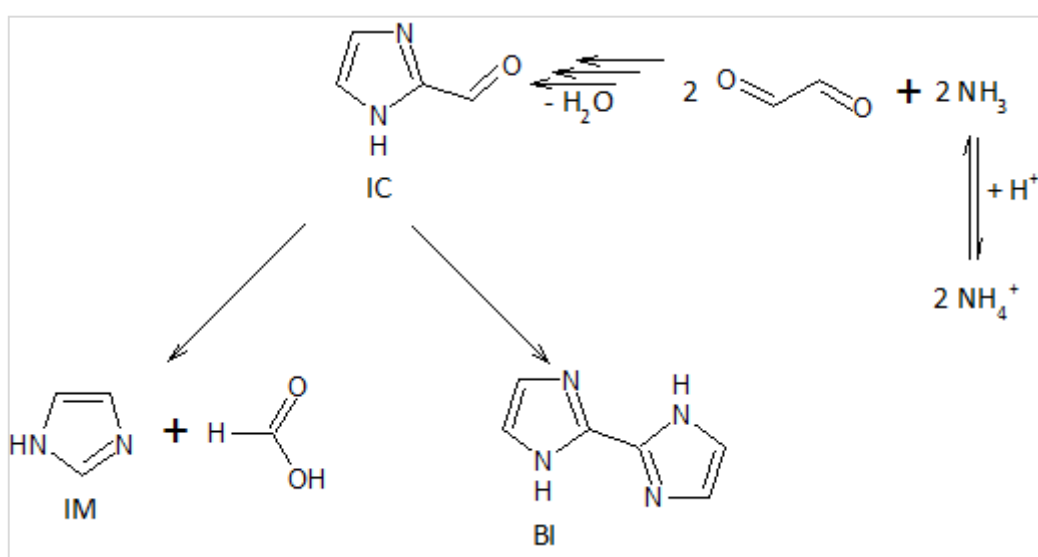


Abbildung 35: Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. Vorgeschlagen von Eleanor Waxman [Waxman, 2015a].

Dass das IC/IM-Verhältnis abnimmt, ist allerdings bereits mit dem von Yu et.al. und Kampf et.al. beschriebenen Mechanismus begründbar (Abbildung 34). Durch die Bildung von BI wird IC verbraucht und damit nimmt dessen Konzentration im Verhältnis zu IM ab. Allerdings ist mit diesem Mechanismus der konstante Wert von IM/BI nicht zu erklären, denn dieser müsste stattdessen kleiner werden. Neben diesem Aspekt, existiert noch eine zweite Schwäche in dem in Abbildung 35 dargestellten Mechanismus. Die Abspaltung von Ameisensäure aus IC ist nur über das bei Yu et.al. und Kampf et.al. beschriebenen Vorläufermolekül und HIC möglich. Um die Abnahme des IC/IM-Verhältnisses bei gleichzeitig konstantem IM/BI-Verhältnis unter Berücksichtigung des Vorläufermoleküls zu erklären, ist keiner der beiden Mechanismen geeignet. Damit das Verhältnis von IM/BI konstant bleibt, müssen sowohl IM als auch BI mit immer derselben Rate aus IC gebildet werden. Die Bildung von IM aus IC kann außerdem nur über das Vorläufermolekül und HIC erfolgen. Berücksichtigt man diese beiden Bedingungen,

muss es ein pH abhängiges Gleichgewicht zwischen dem Vorläufermolekül und HIC geben. Bei niedrigen pH-Werten liegt dieses auf der Seite von HIC und IC und bei höheren pH-Werten auf der Seite des Vorläufermoleküls. IM und BI werden beide irreversibel gebildet. Dies ist in Abbildung 36 dargestellt.

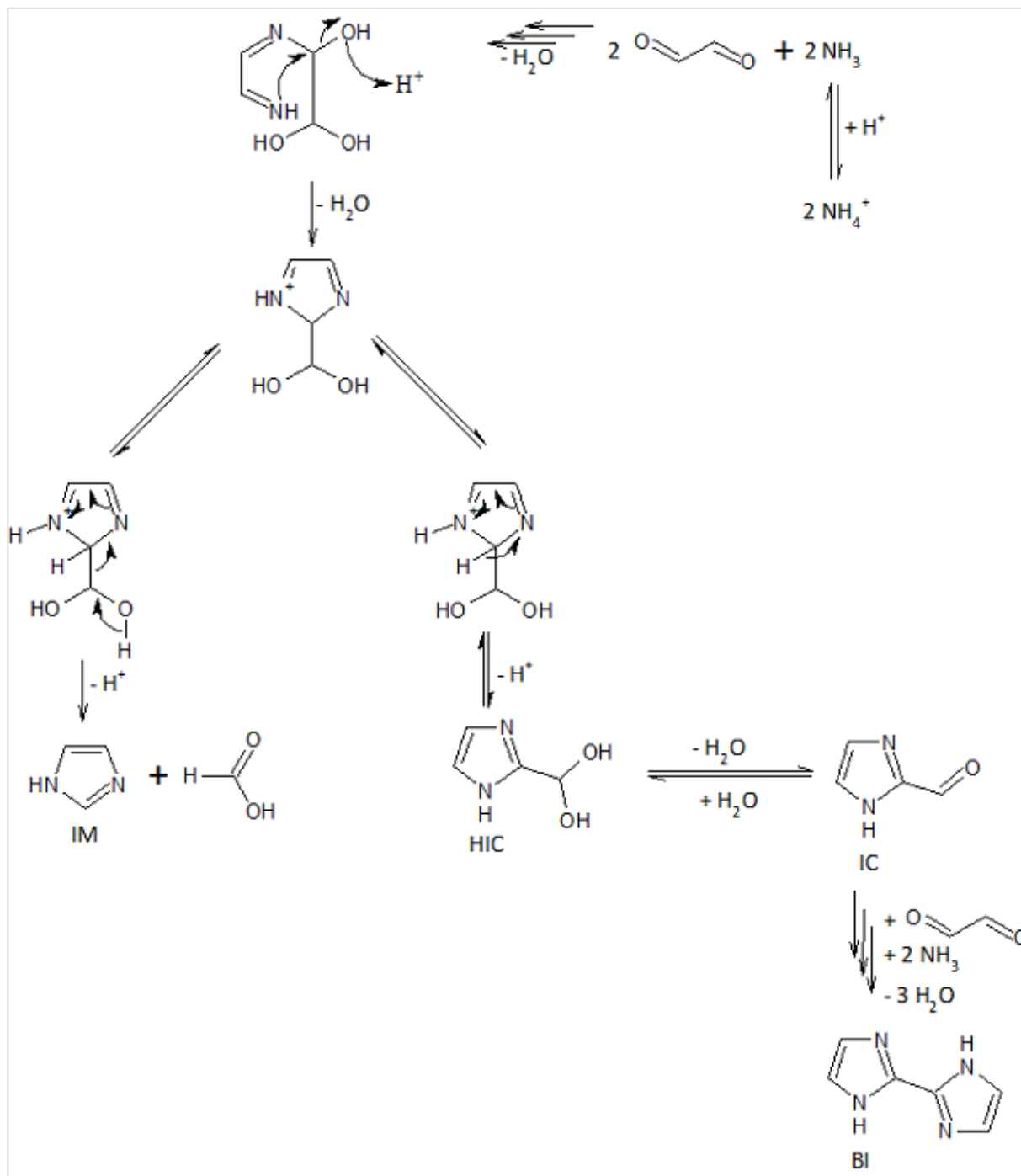


Abbildung 36: Erweiterter Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. HIC und IC stehen mit einem Vorläufermolekül in einem pH abhängigen chemischen Gleichgewicht. IM und BI werden irreversibel gebildet.

5.4 Zusammenfassung und Fazit der Messkampagne

Ziel der in diesem Kapitel vorgestellten Messkampagne am Paul-Scherrer-Institut in Villigen (Schweiz) war die Erforschung des *Partitioning* von Glyoxal zwischen der Gas- und der Partikelphase unter Verwendung verschiedener Saataerosole, nämlich Ammoniumsulfat, Natriumchlorid, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat und Kaliumsulfat sowie die Untersuchung der irreversiblen Produktbildung aus Glyoxal in Anwesenheit von Ammoniak. Hierzu wurde zunächst eine bestehende Filter- und Festphasenextraktionsmethode für die Aufarbeitung von Glyoxal Filterproben modifiziert und eine UPLC-ESI-HR/MS-Methode für deren Analyse entwickelt [Kampf et al., 2011]. Die Extraktion der Filter mit 100% ACN lieferte eine Extraktionseffizienz von 85%. Um die durch die anschließende Derivatisierung entstehenden Blindwerte zu minimieren, wurde das verwendete Derivatisierungsmittel DNPH drei Mal mittels Festphasenextraktion gereinigt und die glyoxalhaltige Lösung mit 300 μL gereinigtem DNPH und 200 μL Ethanol versetzt. Diese Reaktionslösung wurde dann ebenfalls mittels SPE aufgereinigt und im Anschluss massenspektrometrisch analysiert.

Die Verteilung des Glyoxals zwischen der Gas- und der Partikelphase lässt sich mit dem Henryschen Gesetz beschreiben. Durch Daten, welche mit einem CU LED-CE-DOAS-Spektrometer, einem HR-ToF-AMS und den beschriebenen Filtern erhalten wurden, sowie durch die Anwendung des AIM-III- und -IV-Modells zur Berechnung des im Partikel befindlichen Wassergehalts, konnten die Henry-Konstanten berechnet werden. Diese lagen für Ammoniumsulfat als Saataerosol in einem Bereich von $7,45 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$ bis $2,55 \cdot 10^8 \text{ m atm}^{-1}$ bei RH-Werten von 63% bis 83%. Für Natriumnitrat als Saataerosol wurde bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 75% ein $K_{\text{H,eff}}$ -Wert von $4,89 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$ gefunden und für NaCl als Saataerosol ebenfalls bei einem RH von 75% betrug der $K_{\text{H,eff}}$ -Wert $4,18 \cdot 10^6 \text{ m atm}^{-1}$. Die Werte für das Ammoniumsulfat-Saataerosol stimmen gut mit in der Literatur gefundenen Werten von $4 \cdot 10^6$ - $2,4 \cdot 10^8 \text{ m atm}^{-1}$ bei 40-80% relativer Luftfeuchtigkeit überein [Kampf et al., 2013]. Auch, dass für NaCl und NaNO_3 als Saataerosole kleinere Werte gefunden wurden, ist in Übereinstimmung mit der Literatur [Ip, H. S. Simon et al., 2009]. Für Ammoniumnitrat und Kaliumsulfat konnten keine Konstanten berechnet werden.

Mit Hilfe eines modifizierten Setchenow-Diagramms, bei welchem der $\log(K_{\text{H,W}}/K_{\text{H,Salz}})$ -Wert gegen die Molalität der Anionen des Saataerosols aufgetragen wurde, konnte eine mögliche

Zu- bzw. Abnahme der Glyoxalkonzentration bei steigendem Salzgehalt im Partikel visuell dargestellt werden. Für alle drei untersuchten Saataerosole wurde ein „*Salting-in*“ beobachtet. Die „*Salting*“-Konstanten lagen für Ammoniumsulfat als Saataerosol bei $(-0,25 \pm 0,01) \text{ m}^{-1}$, für Natriumchlorid als Saataerosol bei $(-0,034 \pm 0,013) \text{ m}^{-1}$ und für Natriumnitrat als Saataerosol bei $(-0,089 \pm 0,004) \text{ m}^{-1}$. Allerdings sind die Werte für Natriumchlorid und Natriumnitrat mit großen Unsicherheiten behaftet, da einerseits nur jeweils zwei Experimente mit diesen Saataerosolen durchgeführt wurden und andererseits jeweils ein Experiment bei sehr geringen relativen Luftfeuchtigkeiten stattfand. Aus den genannten Gründen lag pro Saataerosol nur eine Messung außerhalb des von Kampf et.al. (2013) beschriebenen kinetisch limitierten Bereichs. Nur außerhalb dieses Bereichs gibt es in einem modifizierten Setchenow-Diagramm einen exponentiellen Zusammenhang zwischen $K_{H,\text{Salz}}$ und der Molalität der Saataerosol-Anionen. Dennoch zeigen auch diese Werte eine relativ gute Übereinstimmung mit der Literatur, wo K_S -Werte von Ammoniumsulfat $(-0,24 \pm 0,02) \text{ m}^{-1}$ [Kampf et al., 2013], Natriumnitrat $(-0,065 \pm 0,006) \text{ m}^{-1}$ und Natriumchlorid $(-0,10 \pm 0,02) \text{ m}^{-1}$ [Waxman et al., 2015b] beschrieben werden. Die K_S -Literaturwerte für Natriumchlorid und Natriumnitrat wurden aus bulk-Experimenten erhalten. Für eine bessere Vergleichbarkeit wäre es wünschenswert weitere Kammerexperimente mit Natriumchlorid- und Natriumnitrat-Saataerosolen durchzuführen. Hierbei sollte der Schwerpunkt auf dem nicht kinetisch limitierten Bereich der Anionenmolalität liegen um fundiertere Ergebnisse zu erhalten.

Die chromatographische Trennung der Imidazole wurde mit verschiedenen Säulenmaterialien getestet, wobei eine C_{18} -Säule die beste Trennleistung erreichte. Als Extraktionsmittel für die Filterextraktion war am besten eine mit HCl angesäuerte Mischung aus ACN/ H_2O im Verhältnis 9/1 geeignet. Die gefundenen Extraktionseffizienzen lagen bei 95% für BI, 58% für die „Summe IC“ und 75% für IM.

Kammerexperimente, welche unter Zugabe von Ammoniak durchgeführt wurden, zeigten grundsätzlich höhere Imidazolkonzentrationen als Experimente ohne Zugabe von Ammoniak. Von den Experimenten ohne Zugabe von Ammoniak war die Imidazolkonzentration bei Experimenten mit Ammoniumsulfat als Saataerosol höher als bei Experimenten ohne Ammoniumionen. Neben dieser pH Abhängigkeit spielte auch die relative Luftfeuchtigkeit eine wichtige Rolle. Sowohl eine hohe als auch eine niedrige relative Luftfeuchtigkeit führte zu einer verringerten Imidazolbildung, was in der Literatur auf eine Limitierung der Glyoxalverfügbarkeit im

Partikel zurückgeführt wird [Waxman, 2015a]. Außer bei dem mit ^{13}C -markiertem Acetylen durchgeführten Experiment, bei welchem die „Summe IC“ überwog, war IM immer das Hauptprodukt.

Durch die Verwendung von ^{13}C -markiertem Acetylen als Glyoxalvorläufer ließ sich eindeutig nachweisen, dass es sich bei den gebildeten Imidazolen um Glyoxalprodukte handelte. Die mittels Filterextraktion erhaltenen Daten zeigten eine hohe Übereinstimmung mit von einem HR-ToF-AMS erzeugten Daten. Mit Hilfe des verwendeten hochauflösenden Massenspektrometers war es außerdem möglich zuvor in der Literatur beschriebene, durch bulk-Experimente erzeugte Imidazole im Kammeraerosol nachzuweisen [Kampf et al., 2012b].

Studien zu den Bildungsmechanismen der Imidazole ergaben ein pH abhängiges chemisches Gleichgewicht zwischen HIC und einem Vorläufermolekül, welches bei hohen pH-Werten auf Seiten des Vorläufermoleküls und bei niedrigen pH-Werten auf Seiten von HIC und damit IC lag. Aus IC wird in einem weiteren Schritt irreversibel BI gebildet, IM hingegen entsteht durch irreversible Abspaltung von Ameisensäure aus dem Vorläufermolekül. Mit Hilfe der in dieser Messkampagne generierten Daten war es demnach möglich, die in der Literatur beschriebenen Reaktionsmechanismen weiterzuentwickeln [Kampf et al., 2012b], [Yu et al., 2011].

6 CYPHEX KAMPAGNE 2014

Der folgende Abschnitt wurde in Kooperation mit Moritz Mann und Marcel Weloe erarbeitet. Diese führten während der beschriebenen Kampagne Messungen mit einem Aerosolmassenspektrometer (HR-ToF-AMS) durch. Ebenfalls während der Kampagne beprobte Filter sollten auf deren Gehalt an Imidazolen untersucht und die gewonnenen Daten mit denen des HR-ToF-AMS korreliert werden. Sämtliche in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden mit den Kalibrierungen analog zu Tabelle 20 berechnet. Weitere Ergebnisse, insbesondere zur Zusammensetzung des Aerosols, zur Größenverteilung der Partikel und die Berechnung der Aerosolacidität sind in der Dissertation von Moritz Mann (2015) beschrieben [Mann, M. J. D., 2015].

6.1 Beschreibung der Messstation

Die CYPHEX (*Cyprus Photochemistry Experiment*) Messkampagne fand zwischen dem 04.07.2014 und dem 03.08.2014 auf der Militärbasis ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ im Westen Zyperns statt und wurde vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz in Kooperation mit dem Cyprus Institute in Nikosia organisiert. Die Militärbasis ΣΤΡΑΤΟΠΕΔΟ Γ. ΣΤΥΛΙΑΝΟΥ befindet sich im Bezirk Pafos, 672 m über dem Meeresspiegel und liegt in einer Gebirgskette (35° Nord, 32° Ost). Die Entfernung zum Mittelmeer beträgt, sowohl in westlicher als auch in nördlicher Richtung, etwa 10 km. Im Osten schließt sich das bewaldete Troodos-Gebirge an. Die Probenahmehöhe betrug 7,5 m und die Probenahmedauer waren ca. 12 Stunden, wobei die Filter jeweils um 05:30 und um 17:30 UTC gewechselt wurden. Es existierten demnach Filter, die tagsüber und hauptsächlich nachts beprobt wurden. Da die Tageslänge mehr als 12 Stunden betrug, war es nicht möglich, Filter ohne Tageslicht zu erhalten. Das beprobte Gesamtvolumen lag zwischen 26,36 und 30,15 m³. Es wurde die PM 2,5 Fraktion auf den Filtern angereichert. Die beprobten Filter wurden in Petrischalen, bis zum Ende der Kampagne im Kühlschrank und anschließend bis zur Analyse bei -18°C, gelagert. Die Petrischalen waren mit Parafilm verschlossen und mit Alufolie umwickelt, um zu verhindern, dass Licht an die Filter gelangte. Um außerdem möglichst wenig Luft an die Filter gelangen zu lassen, wurden die Petrischalen weiterhin in verschlossenen Zipp-Beuteln aufbewahrt. Die Zusammenfassung der Probenahmedaten befindet sich im Anhang Tabelle 28.

Die nächst gelegenen Städte sind Polis Chrysochous, welches 10 km in nordnordöstlicher Richtung liegt, mit ca. 3500 Einwohnern, Pegeia 10 km südlich mit etwa 6000 Einwohnern und ebenfalls in südlicher Richtung, 20 km entfernt, Pafos mit ca. 66000 Einwohnern. Die direkte Umgebung der Messstation ist nur dünn besiedelt und weist außerdem eine geringe Vegetation auf.

Da der Wind während der Kampagne hauptsächlich aus südsüdwestlicher Richtung kam, die Kasernen, Tankstelle, der Parkplatz, diverse Dieselgeneratoren für die Stromversorgung und der Auslass für die Abgase aber im Nordwesten und Südsüdosten zu finden waren, ist der Einfluss lokaler Quellen als gering einzuschätzen [Mann, M. J. D., 2015].

Die Luftmassen, welche im Sommer den Westen Zyperns erreichen, stammen meist aus Zentral- oder Westeuropa. Sie sind auf ihrem Weg über das Mittelmeer starker Sonnenstrahlung ausgesetzt und damit einer hohen photochemischen Aktivität. Des Weiteren sind Niederschläge sehr selten, was zu einer starken Alterung der Aerosole führt, ohne dass diese mit neuen lokalen Aerosolen vermischt werden [Mann, M. J. D., 2015]. Da die Reaktionsraten zur Bildung von Imidazolen, zumindest in bulk-Experimenten, sehr gering sind [Yu et al., 2011], ist die Wahrscheinlichkeit Imidazole in alten Aerosolen zu finden größer als in jungen und damit bietet sich Zypern als Probenahmestandort für die Imidazolmessung an. Der Aufbau und die Anordnung der bei der Messkampagne eingesetzten Geräte wurde bereits in der Dissertation von Moritz Mann (2015) beschrieben [Mann, M. J. D., 2015].

6.2 Ergebnisse und Diskussion

Die Filter wurden mit der in Kapitel 5.3.1.3 „Filterextraktionsmethodenentwicklung“ beschriebenen Methode extrahiert und mittels UHPLC-ESI-HR/MS analysiert. In Abbildung 37 sind die während der gesamten Kampagne erhaltenen Messergebnisse für die „Summe IC“ und IM dargestellt. Die Abkürzungen und Bestandteile von „Summe IC“ wurden in Kapitel 5.3.1.2 „HPLC-ESI-IT/MS/MS- und UPLC-ESI-HR/MS-Einstellungen und -methodenentwicklung“ eingeführt.

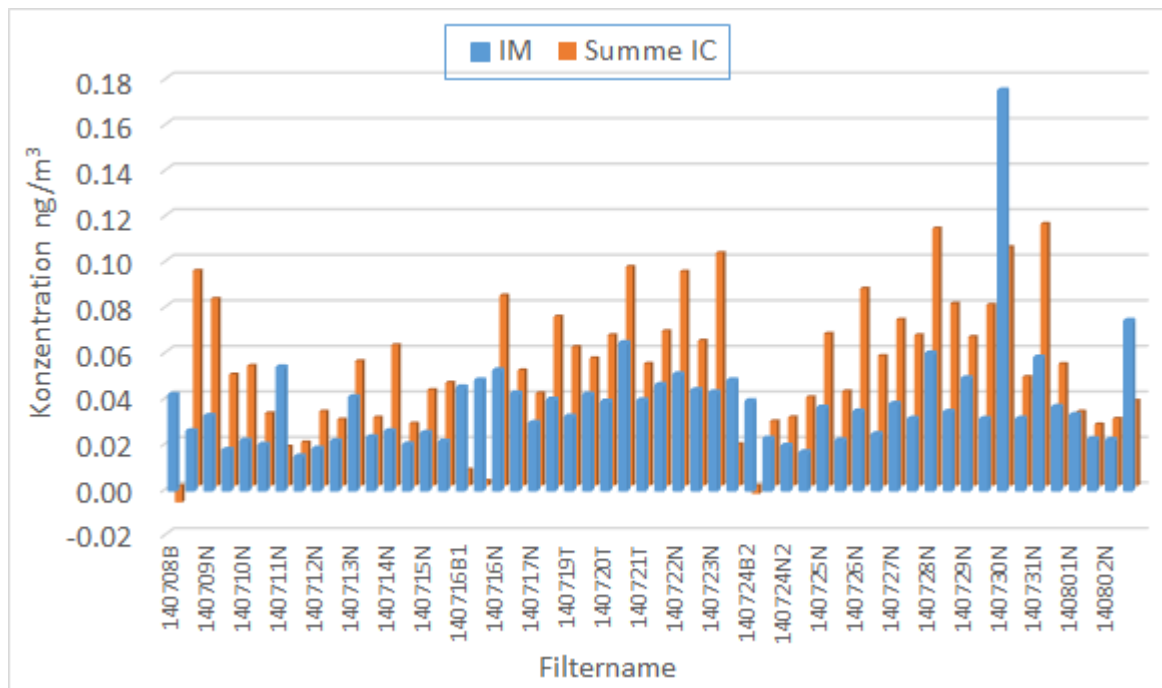


Abbildung 37: Über den Zeitraum der Kampagne gefundene IM- und „Summe IC“-Konzentrationen in ng/m³ beprobte Luft.

Auffällig ist, dass bis auf einen deutlich erhöhten Wert in der Nacht vom 30.07.2014, die Konzentrationen von IM in der Regel niedriger ist als die Konzentration der „Summe IC“. Dieser Wert stimmt allerdings mit einem durch das AMS gefundenen sehr hohen Organikanteil in dieser Nacht überein und ist damit nicht auf eine Kontamination zurückzuführen [Mann, M. J. D., 2015]. Außerdem liegen die IM Konzentrationen der Blindproben (Filter 1; 17; 18; 32; 33; 54) zum Teil deutlich über den Konzentrationen der Realproben. Anders als dies die Kammerexperimente, sowie die in der Literatur beschriebenen Bildungsraten vermuten ließen, ist IM nicht das Hauptprodukt [Kampf et al., 2012b]. Für die „Summe IC“ sind die Werte der Blindproben, bis auf Filter 54, immer deutlich niedriger als die Realproben. Da die Messergebnisse von IM aus den genannten Gründen keine verlässliche Interpretation zuließen, wird in der weiteren Diskussion nur die „Summe IC“ behandelt. BI konnte in keiner der Proben nachgewiesen werden. Die höhere Konzentration der „Summe IC“ ist auf die pH-Abhängigkeit der Imidazolbildung zurück zu führen, welche durch den in Kapitel 5.3.2 „Ergebnisse und Diskussion“ dargestellten Reaktionsmechanismus beschrieben wird. Demnach wird IC überwiegend bei niedrigen pH-Werten gebildet. Wie nachfolgend beschrieben, war das vorhandene Aerosol sehr sauer. Der höchste pH-Wert wurde allerdings in der Nacht vom 30.07. gemessen und fällt damit zusammen mit dem höchsten Messwert von IM. Auch diese Beobachtung lässt sich

durch die pH-Abhängigkeit erklären, denn bei höheren pH-Werten liegt das Gleichgewicht auf der Seite von IM.

In der folgenden Graphik (Abbildung 38) sind die Tag- und Nacht-Messwerte der „Summe IC“ aufgetragen. Bis auf wenige Ausnahmen sind die Konzentrationen nachts höher als tagsüber. Auf die Gründe hierfür wird weiter unten detaillierter eingegangen.

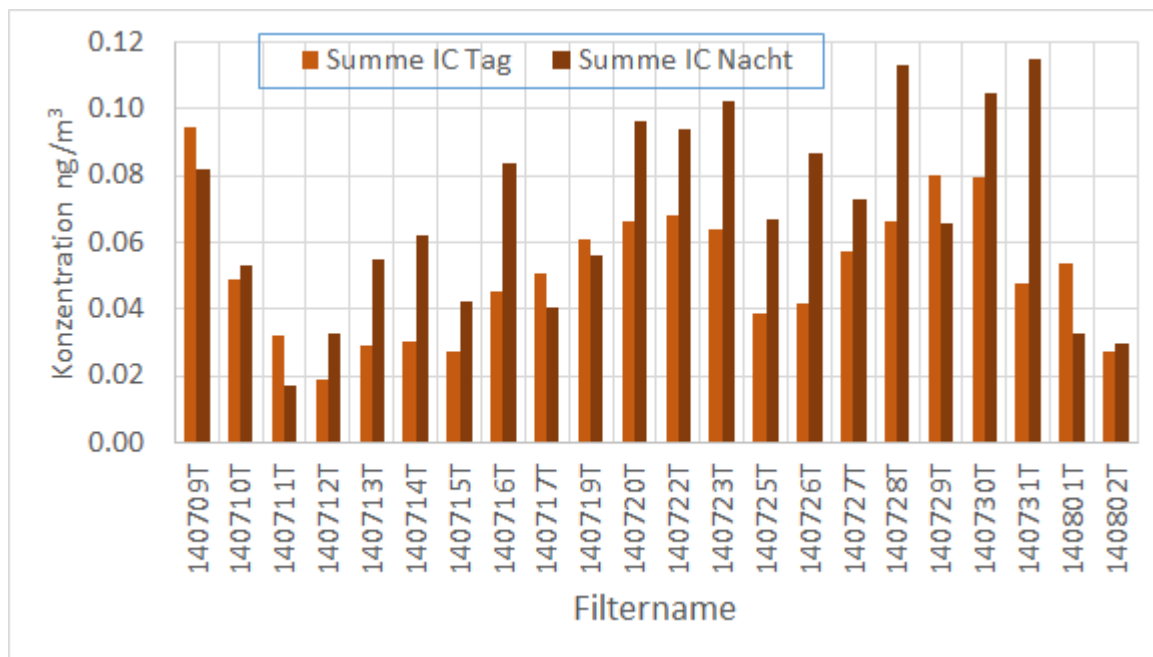


Abbildung 38: Konzentrationen der „Summe IC“ aufgeteilt in Tag und Nacht.

Die betrachteten Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse bei den HR-ToF-AMS Messungen waren die der Molekülonen mit m/z 96,032356 (IC) und m/z 112,027275 (IC_{hydratisiert}). Wie auch schon bei der Korrelation mit den AMS Daten der Kammerexperimente sind die mit dem AMS erhaltenen Konzentrationen deutlich höher als die Konzentrationen der Filterproben. Das liegt daran, dass bei einem AMS die Ionen mittels einer EI-Quelle erzeugt werden, was zu einer starken Fragmentierung der Analyten führt. Es ist also nicht zuzuordnen, ob das Ionen mit dem m/z -Verhältnis von 96,032356 bzw. 112,027275 tatsächlich nur das Molekülion von IC bzw. IC_{hydratisiert} darstellt oder die Summe aus IC bzw. IC_{hydratisiert} und dem möglichen Fragment einer anderen Verbindung mit derselben Masse. Ebenfalls analog zu den Kammerexperimenten ist auch bei den Realproben eine signifikante, wenn auch schwache, Korrelation zwischen den Filterdaten und den AMS Daten zu erkennen ($R=0,553$, $p<0,001$) (Abbildung 39).

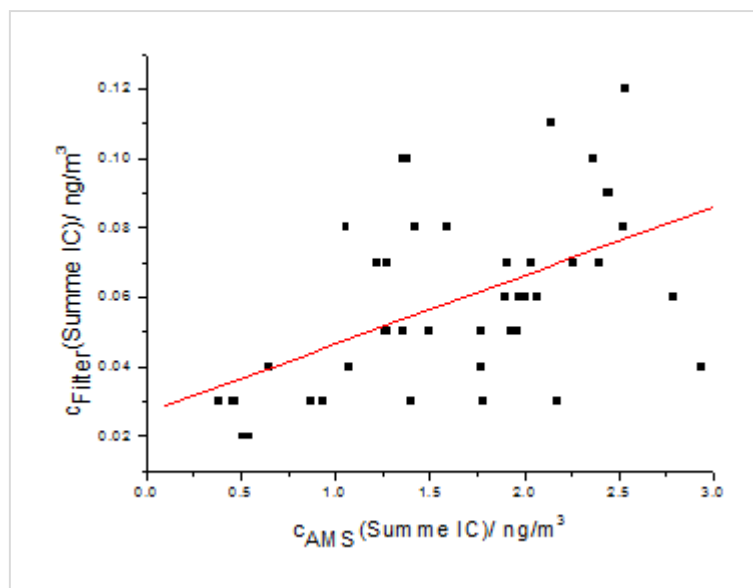


Abbildung 39: Korrelation von „Summe IC“ zwischen den Filterdaten und mit Hilfe des HR-ToF-AMS generierten Daten.

Das Aerosol auf Zypern war sehr sauer und die Zusammensetzung der anorganischen Bestandteile entsprach überwiegend Ammoniumhydrogensulfat [Mann, M. J. D., 2015]. In der Dissertation von Moritz Mann wird eine Methode zur Berechnung für das Maß der Acidität eines Aerosols vorgestellt. Hierbei wird das Verhältnis der gemessenen molaren Ammoniumionenkonzentration zur berechneten molaren Ammoniumionenkonzentration gebildet $c_n(\text{NH}_4^+, \text{gemessen}) / c_n(\text{NH}_4^+, \text{berechnet})$. Das Verhältnis wird im weiteren Verlauf als Acidität bezeichnet, wobei der berechnete Wert die Menge an Ammoniumionen angibt, die man bräuchte um sämtliche anorganischen Anionen zu neutralisieren. Liegt dieses Verhältnis bei eins, ist das Aerosol neutral. Werte kleiner als eins beschreiben ein saures Aerosol, bei Werten größer als eins ist das Aerosol basisch [Mann, M. J. D., 2015].

Die Werte waren immer kleiner als eins und lagen meistens in einem Bereich von 0,5 bis 0,65, wobei das Aerosol tagsüber deutlich saurer war als nachts. Grund hierfür waren die Konzentrationsunterschiede des Sulfats, da dies tagsüber häufig Maxima und nachts Minima aufwies. Die Ammoniumionenkonzentration korrelierte mit der Sulfatkonzentration, allerdings waren keine eindeutigen Tag- und Nacht Unterschiede auszumachen. Eine Erniedrigung der Acidität war demnach eher auf die Verringerung der Sulfatkonzentration als auf eine Erhöhung der Ammoniumionenkonzentration zurück zu führen.

Da, wie bereits in Kapitel 5.3.2 „Ergebnisse und Diskussion“ beschrieben, für die Imidazolbildung sowohl der pH-Wert als auch die Ammoniumionenkonzentration eine erhebliche Rolle spielen, sind in Abbildung 40 die Gesamtverläufe der Ammoniumionenkonzentration, der

Konzentration der mit „Summe IC“ zusammengefassten Verbindungen und die Verläufe der Acidität aufgetragen. Dabei wurden Daten der Ammoniumionenkonzentration und der Acidität über den Zeitraum der Filterprobenahme gemittelt. Man erkennt eindeutig die, auf die Sulfatkonzentration zurück zu führende, Tag-Nacht-Variation in der Acidität, insbesondere zwischen dem 14. und 21. Juli.

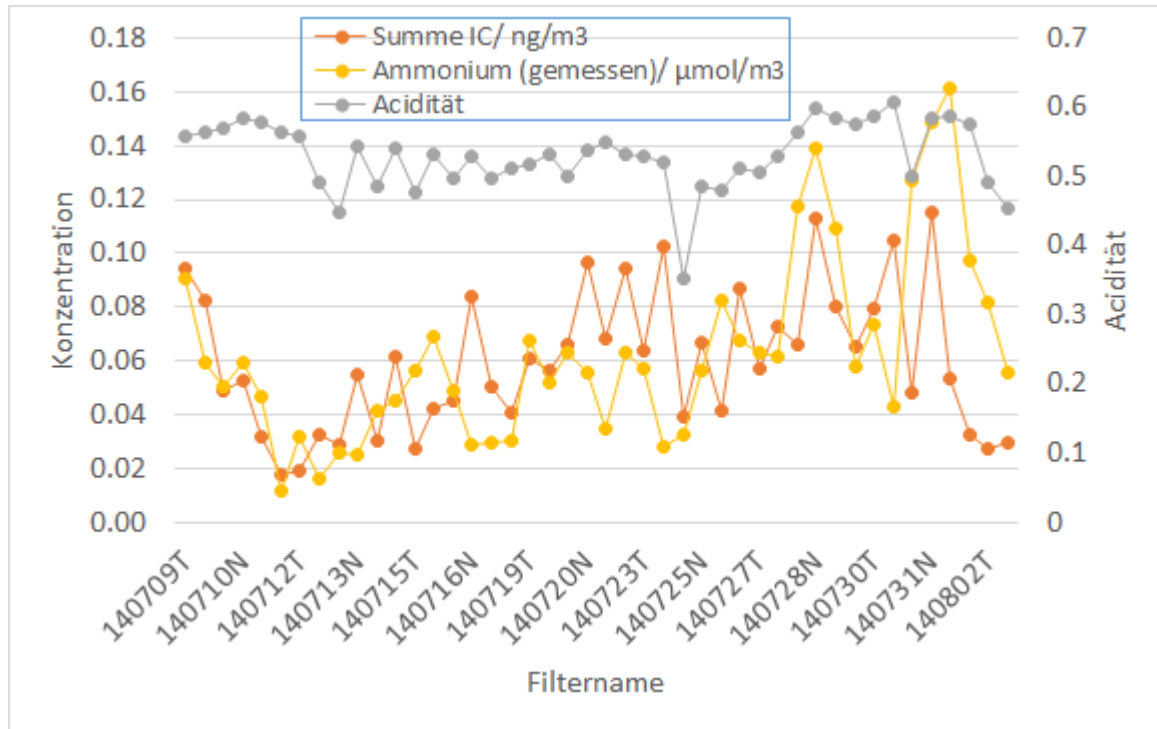


Abbildung 40: Gesamtverläufe der Ammoniumionenkonzentrationen, der Acidität und der „Summe IC“-Konzentration über den gesamten Kampagnenzeitraum.

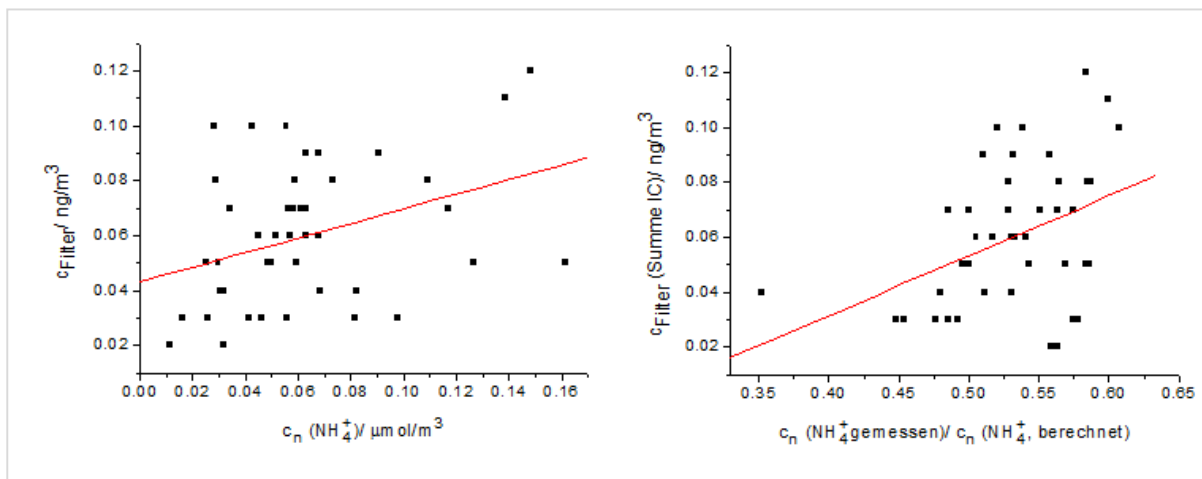


Abbildung 41: Korrelationen der in Abbildung 37 dargestellten Verläufe zwischen den „Summe IC“-Konzentrationen und den Ammoniumionenkonzentrationen sowie den „Summe IC“-Konzentrationen und der Acidität.

Abbildung 41 zeigt die entsprechenden Korrelationen. Diese sind in beiden Fällen recht schwach ($R = 0,349$ für die Korrelation der Filterdaten mit der Ammoniumionenkonzentration

und $R=0,435$ für die Korrelation der Filterdaten mit der Acidität) aber signifikant ($p=0,02$ für die Korrelation mit der Ammoniumionenkonzentration und $p=0,003$ für die Korrelation mit der Acidität). Die Konzentrationen der unter „Summe IC“ zusammengefassten Verbindungen hängen also mit der Acidität und der Ammoniumionenkonzentration zusammen. Steigt diese und sinkt damit die Acidität, erhöht sich auch die Menge an gebildeten Imidazolen. Wie bereits erwähnt, ist dies insbesondere nachts der Fall. Neben dem Zusammenhang von Imidazolbildung und Acidität des Aerosols, sowie der Ammoniumionenkonzentration, gibt es weitere mögliche Gründe für die tageszeitlichen Unterschiede der Konzentration der IC Produkte. Zum einen sinkt nachts auf Grund der geringeren Temperatur die planetarische Grenzschicht auf <500 m ab (siehe Kapitel 1.1 „Der Aufbau der Erdatmosphäre“) [Liu, und Liang, 2010]. Somit erhöht sich die Konzentration der in den unteren Luftschichten befindlichen Verbindungen u.a. auch der „Summe IC“. Des Weiteren führt die Funktion als Photosensitizer (siehe Kapitel 1.3.2 „SOA durch heterogene Chemie in der wässrigen Phase“) tagsüber zu einem Abbau von IC, da dieses bei der zugrunde liegenden Licht induzierten radikalischen Reaktion verbraucht wird. Da nachts nicht genügend Licht vorhanden ist, steigt die Lebensdauer von IC und damit auch dessen Konzentration in der Partikelphase.

6.3 Zusammenfassung und Ausblick der CYPHEX-Messkampagne

Bei den hier vorgestellten Ergebnissen handelt es sich, bis dato, um die ersten Messungen von Imidazolen in Realproben. Generell sind die detektierten Konzentrationen sehr gering, da die Bildung der Imidazole sowohl stark vom pH-Wert des Aerosols als auch von der Konzentration der vorhandenen Ammoniumionen abhängt. Trotz der sehr sauren Bedingungen des zypriotischen Aerosols konnten IC, IC_{hydratisiert} und IC_{oxidiert} als Summe quantifiziert und ein Zusammenhang zwischen der Ammoniumionenkonzentration und der Acidität des Aerosols hergestellt werden. Die Produktverteilung weist einen eindeutigen tageszeitlichen Verlauf auf, mit höheren Imidazolkonzentrationen während der Nacht. Sie korreliert signifikant schwach mit der Ammoniumionenkonzentration im Aerosol, welche ebenfalls nachts Maxima aufweist und der Acidität des Aerosols. Dieses war tagsüber deutlich saurer als nachts. Die Produktverteilung zwischen Tag und Nacht lässt sich außerdem über die Lage der planetarischen Grenzschicht und die Funktion des IC als Photosensitizer erklären. Auf Grund der hohen Sonneneinstrahlung tagsüber und der damit verbundenen turbulenten Durchmischung der unteren Luftschichten,

liegt die planetarische Grenzschicht tagsüber deutlich höher als nachts. Den Partikeln steht damit tagsüber ein deutlich größeres Mischungsvolumen zur Verfügung, was nachts, beim Absinken der planetarischen Grenzschicht, zur Erhöhung der Partikelkonzentration führt. Als Photosensitizer besitzt IC tagsüber darüber hinaus eine deutlich kürzere Lebensdauer als nachts. Es wird tagsüber durch Bestrahlung abgebaut und kann sich daher nur nachts anreichern.

Das auf Zypern gemessene Aerosol war sehr alt, da es nicht aus regionalen Quellen stammte, sondern unter anderem vom europäischen Festland über das Mittelmeer bis nach Zypern transportiert wurde. Um höhere Imidazolkonzentrationen im atmosphärischen Aerosol messen zu können, muss dieses andere Eigenschaften aufweisen. Zunächst sollte es deutlich weniger sauer sein. Der pH-Wert des Aerosols wird auch durch den in einer Region vorhandenen Boden beeinflusst, da durch Aufwirbelung von primären Mineralstaubpartikeln Saataerosole entstehen. Böden mit alkalischen Eigenschaften sind beispielsweise in Nordindien zu finden. Aber auch Aerosole mit höheren Ammoniumionenkonzentrationen, beispielsweise erzeugt durch Viehhaltung, sollten zu höheren Imidazolkonzentrationen führen. Die Analyse von Filterproben, beispielsweise aus Nordindien oder stark landwirtschaftlich genutzten Gebieten, wäre daher für die Imidazolforschung prädestiniert.

7 SCHLUSSFOLGERUNGEN UND AUSBLICK

In dieser Studie gelang es erstmalig die beiden Enantiomere der Pinsäure mittels chiraler LC chromatographisch zu trennen und massenspektrometrisch zu analysieren. Bei Pinsäure handelt es sich um das Hauptoxidationsprodukt von α -Pinen, welches wiederum das mengenmäßig am häufigsten emittierte Monoterpen aus Bäumen darstellt. Des Weiteren war es möglich mit Hilfe von Atmosphärensimulationskammerexperimenten die beiden Pinsäure-Enantiomere jeweils einem α -Pinen-Edukt eindeutig zuzuordnen. Diese Erkenntnisse konnten anschließend auf Filterproben aus dem tropischen Regenwald in Brasilien und dem finnischen borealen Nadelwald adaptiert werden. Die Ergebnisse zeigten, dass im tropischen Regenwald nur Enantiomer 2 gefunden wurde, das Ozonolyseprodukt von (-)- α -Pinen, wohingegen im borealen Nadelwald überwiegend Enantiomer 1 gebildet wurde, das Reaktionsprodukt von (+)- α -Pinen mit Ozon. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit Studien, welche das Verhältnis der α -Pinen-Emissionen, ebenfalls im tropischen Regenwald und im borealen Nadelwald, erforschten [Williams et al., 2007], [Hakola et al., 2012]. Da die Lebensdauer von α -Pinen in der Atmosphäre nur maximal einige Stunden beträgt, kann die Probenahme nur direkt am Ort der Emission erfolgen. In den vorgestellten Studien wurde dies teilweise durch Flugzeuge realisiert. Diese Art der Probenahme ist sehr teuer und aufwendig und beschränkt sich lediglich auf den Umkreis, welcher zu einer bestimmten Zeit mit dem Flugzeug überflogen werden kann. Mit der in dieser Studie vorgestellten Filtermethode könnte hingegen sehr einfach und kostengünstig ein großes Waldgebiet überwacht und kontrolliert werden. Da das Enantiomerenverhältnis, wie in dieser Studie gezeigt, keiner jahreszeitlichen Veränderungen unterliegt, aber sehr wohl von der Pflanzenart und deren Gesundheitszustand abhängt, könnte eine Veränderung im Verhältnis der Enantiomere Aussagen über den Zustand des Waldes liefern. Die routinemäßige Anwendung der chiralen LC bei der Analyse von Monoterpenoxidationsprodukten im SOA sowie die Erweiterung der vorgestellten Methode auf weitere chirale SOA-Produkte sollten Gegenstand folgender wissenschaftlicher Arbeiten werden.

Des Weiteren wurde in dieser Studie die heterogene Chemie in der wässrigen Partikelphase untersucht. Modelle, welche auf dem klassischen Ansatz der SOA-Partikelbildung beruhen,

unterschätzen die tatsächlich in der Atmosphäre befindlichen SOA-Konzentrationen. Als Modellschubstanz dient hierbei das Glyoxalmolekül, welches auf Grund seiner Größe und seines Dampfdrucks in der Gasphase zu finden sein sollte. Wegen seiner chemischen Struktur ist es aber sehr gut wasserlöslich und damit besteht ein Gleichgewicht zwischen dem in der Gas- und in der Partikelphase befindlichen Glyoxal. Dieses Gleichgewicht lässt sich mit Hilfe des Henryschen Gesetzes beschreiben, wobei die Henry-Konstante die Gleichgewichtskonstante dieser Verteilung darstellt. Bereits seit dem 19. Jahrhundert ist bekannt, dass die Anwesenheit von anorganischen Salzen das Gleichgewicht von polaren organischen Verbindungen auf die Seite der Partikelphase verschiebt. Eine Erhöhung der Salzkonzentration führt demnach zu einer vermehrten Aufnahme der organischen Komponente in den Partikel. Dieser Vorgang wird auch als „*Salting-in*“ bezeichnet. Er hängt stark von dem zugrunde liegenden Salz und der organischen Verbindung ab. Bei unpolaren organischen Verbindungen beispielsweise kommt es zu einem „*Salting-out*“. Anorganische Salze kommen in der Atmosphäre ubiquitär vor und werden durch Bodenerosion oder Gischt in die Atmosphäre eingetragen. Alle drei, mit Hilfe von Atmosphärensimulationskammerexperimenten untersuchten, anorganischen Saataerosole, nämlich Ammoniumnitrat, Natriumchlorid und Natriumnitrat, zeigten ein „*Salting-in*“ von Glyoxal. Dies ist konsistent mit durch bulk-Experimente gewonnenen Daten [Waxman et al., 2015b]. Allerdings zeigen diese einen deutlich höheren Wert für das Natriumchlorid-Saataerosol. Der exponentielle Zusammenhang zwischen der Henry-Konstante der organischen Verbindung und der Salz-Molalität gilt nur außerhalb des sogenannten kinetisch limitierten Bereichs bei hinreichend kleinen Molalitäten. Jeweils eins der zwei pro Natriumchlorid- und Natriumnitrat-Saataerosol durchgeführten Experimente lag aber innerhalb dieses Bereichs. Aus diesem Grund wäre es wichtig in folgenden Studien detailliert das Verhalten von Glyoxal bei diesen sowie weiteren Saataerosolen zu untersuchen um mit den gewonnenen Daten bestehende SOA-Bildungsmodelle weiterzuentwickeln. Diese Bildungsmodelle könnten anschließend in verlässlichere Klimaprognosen eingepflegt werden.

Dass es bei der Vorhersage der Klimawirksamkeit von Aerosolbestandteilen nicht auf die Menge der im SOA befindlichen Verbindungen ankommt, zeigen die Imidazole. Diese werden in Anwesenheit von Ammoniumionen bei basischen pH-Werten aus Glyoxal im Partikel gebildet. Sie machen nur einen sehr kleinen Anteil an der Gesamtmasse des SOAs aus, besitzen aber stark lichtabsorbierende Eigenschaften und sind dadurch durchaus in der Lage zumindest

regional die optischen Eigenschaften der in der Atmosphäre befindlichen Partikel zu beeinflussen. Beispielsweise existieren in Nordindien Regionen, wo aufgrund der bodengeographischen Eigenschaften basische Aerosole zu erwarten sind. Obwohl die Bildung der Imidazole stark pH abhängig ist, konnten sie trotzdem im sehr sauren Aerosol einer auf Zypern stattgefundenen Messkampagne nachgewiesen werden. Dies war die erste Beschreibung von Imidazolen in Realproben außerhalb von Atmosphärensimulationskammer- oder bulk-Experimenten. Um die Bedeutung der Imidazole für den Strahlungshaushalt der Erde einschätzen zu können, sollten allerdings unbedingt Filter aus Nordindien und stark landwirtschaftlich genutzten Gebieten beprobt und analysiert werden.

8 ANHANG

8.1 Zusatzmaterial

Tabelle 24: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der verwendeten Filter aus dem borealen Nadelwald.

Start	Uhrzeit	Ende	Uhrzeit	Beprobtes Volumen/m ³	Konzentration Enantiomer 1/ng m ⁻³	Konzentration Enantiomer 2/ng m ⁻³
04.06.2010	13:09	07.06.2010	13:05	71,4635	0,23	0,18
11.06.2010	15:19	14.06.2010	12:39	68,8314	0,19	0,18
02.08.2010	13:09	04.08.2010	09:29	44,032	0,55	0,47
22.11.2010	10:00	29.11.2010	10:00	166,32	0,14	0,12
03.01.2011	09:00	10.01.2011	09:00	170,81	0,15	0,09
28.03.2011	09:00	04.04.2011	09:00	163,432	0,32	0,19
26.04.2011	10:00	02.05.2011	10:15	142,8075	0,16	0,12
16.05.2011	12:39	24.05.2011	01:55	179,454	0,12	0,11
30.06.2011	08:29	01.07.2011	08:22	23,6445	0,62	0,59
09.09.2011	08:35	12.09.2011	07:50	70,5375	0,33	0,30
30.09.2011	08:08	03.10.2011	08:30	71,643	0,09	0,07
07.10.2011	09:17	10.10.2011	08:25	70,422	0,15	0,09

Tabelle 25: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der Filter aus dem Amazonas Regenwald Februar 2014.

Start	Uhrzeit	Ende	Uhrzeit	Beprobtes Volumen/m ³	Konzentration Enantiomer 1/ng m ⁻³	Konzentration Enantiomer 2/ng m ⁻³
20.02.2014	09:08	21.02.2014	08:59	26,1665	n.f	2,17
21.02.2014	09:18	22.02.2014	08:47	25,9025	n.f	2,52
22.02.2014	09:01	23.02.2014	08:49	26,3105	n.f	1,53
23.02.2014	09:05	24.02.2014	09:24	26,898	n.f	2,21
24.02.2014	09:39	25.02.2014	09:03	25,9105	n.f	2,93
25.02.2014	09:16	26.02.2014	10:25	27,8645	n.f	2,30
26.02.2014	10:38	03.03.2014	09:12	131,3385	n.f	1,73
03.03.2014	09:42	04.03.2014	08:19	25,031	n.f	2,04
04.03.2014	08:43	05.03.2014	08:52	26,7775	n.f	2,62
05.03.2014	09:16	06.03.2014	10:43	28,2135	n.f	2,69
06.03.2014	10:58	07.03.2014	08:38	23,9995	n.f	1,62
07.03.2014	09:10	08.03.2014	08:53	26,303	n.f	1,91
08.03.2014	09:04	09.03.2014	08:24	25,829	n.f	1,81
10.03.2014	09:25	11.03.2014	08:55	26,0215	n.f	3,00

11.03.2014	09:01	12.03.2014	13:40	31,6255	n.f	2,13
12.03.2014	13:55	13.03.2014	09:02	21,164	n.f	1,29

Tabelle 26: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der Filter aus dem Amazonas Regenwald August 2014.

Start	Uhrzeit	Ende	Uhrzeit	Beprobtes Volumen/m ³	Konzentration Enantiomer 1/ng m ⁻³	Konzentration Enantiomer 2/ng m ⁻³
13.08.2014	11:14	14.08.2014	09:21	15,143	n.f	7,23
14.08.2014	11:13	15.08.2014	08:39	15,997	n.f	3,54
15.08.2014	08:55	16.08.2014	10:16	19,17	n.f	1,76
16.08.2014	10:34	17.08.2014	08:31	16,45	n.f	3,68
17.08.2014	08:59	18.08.2014	09:00	19,195	n.f	6,04
18.08.2014	09:26	19.08.2014	09:20	28,1055	n.f	5,78
19.08.2014	09:38	20.08.2014	08:34	26,9964	n.f	4,74
20.08.2014	09:32	21.08.2014	08:42	19,222	n.f	7,02
21.08.2014	08:56	22.08.2014	08:27	19,549	n.f	5,87
22.08.2014	08:41	23.08.2014	08:29	19,549	n.f	3,76
23.08.2014	08:47	24.08.2014	09:20	20,62	n.f	2,70
24.08.2014	10:13	25.08.2014	09:44	19,316	n.f	5,16

Tabelle 27: Während der Kampagne am PSI durchgeführte Experimente und deren Bedingungen.

Experiment #	Datum	Saataerosol	RH/%	NH ₃
0	16.-17.05.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	nein
1	20.-21.05.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	ja
2	23.-24.05.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	ja
3	25.-26.05.2013	K ₂ SO ₄	75	ja
4	27.-28.05.2013	K ₂ SO ₄	65	nein
5	29.-30.05.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	75	nein
6	31.05.2013	NH ₄ NO ₃	75	nein
7	03.-04.06.2013	NaNO ₃	77	nein
8	06.-07.06.2013	NaCl	75	nein
9	08.-09.06.2013	NaNO ₃	51	nein
10	11.-12.06.2013	NaCl	58	nein
11	14.-15.06.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	62	ja
12	17.-18.06.2013	NaNO ₃	72	ja
13	19.-20.06.2013	NaCl	85	ja
14	22.-23.06.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	85	ja
15	25.-26.06.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	85	ja
16	29.-30.06.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	85	ja
17	02.-03.07.2013	(NH ₄) ₂ SO ₄	85	ja

Tabelle 28: Zusammenfassung der Probenahmedaten der CYPHEX-Kampagne sowie die gefundenen IM und „Summe IC“-Konzentrationen.

Filtername	Start	Uhrzeit (UTC)	Ende	Uhrzeit (UTC)	Beprobtes Volumen/m ³	Konzentration IM/ng m ⁻³	Konzentration Summe IC/ng m ⁻³
140708B	08.07.2014	17:18	08.07.2014	17:23	0,01	0,04	-0,01
140709T	09.07.2014	05:31	09.07.2014	17:25	26,45	0,03	0,09
140709N	09.07.2014	17:30	10.07.2014	05:25	26,70	0,03	0,08
140710T	10.07.2014	05:29	10.07.2014	17:25	27,00	0,02	0,05
140710N	10.07.2014	17:28	11.07.2014	05:25	26,68	0,02	0,05
140711T	11.07.2014	05:28	11.07.2014	17:25	26,95	0,02	0,03
140711N	11.07.2014	17:29	12.07.2014	05:25	27,02	0,05	0,02
140712T	12.07.2014	05:27	12.07.2014	17:25	27,42	0,01	0,02
140712N	12.07.2014	17:28	13.07.2014	05:25	27,23	0,02	0,03
140713T	13.07.2014	05:30	13.07.2014	17:25	27,53	0,02	0,03
140713N	13.07.2014	17:29	14.07.2014	05:25	26,63	0,04	0,05
140714T	14.07.2014	05:29	14.07.2014	17:25	26,98	0,02	0,03
140714N	14.07.2014	17:28	15.07.2014	05:25	27,79	0,03	0,06
140715T	15.07.2014	05:29	15.07.2014	17:25	27,44	0,02	0,03
140715N	15.07.2014	17:28	16.07.2014	05:25	26,81	0,03	0,04
140716T	16.07.2014	05:28	16.07.2014	17:25	27,25	0,02	0,05
140716B1	16.07.2014	17:28	16.07.2014	17:33	0,00	0,05	0,01
140716B2	16.07.2014	17:36	16.07.2014	17:41	0,00	0,05	0,00
140716N	16.07.2014	17:44	17.07.2014	05:25	26,36	0,05	0,08
140717T	17.07.2014	05:28	17.07.2014	17:25	28,01	0,04	0,05
140717N	17.07.2014	17:28	18.07.2014	05:25	27,34	0,03	0,04
140718T	18.07.2014	05:28	18.07.2014	17:25	27,71	0,04	0,07
140719T	19.07.2014	05:29	19.07.2014	17:25	27,67	0,03	0,06
140719N	19.07.2014	17:30	20.07.2014	05:25	27,43	0,04	0,06
140720T	20.07.2014	05:28	20.07.2014	17:25	27,86	0,04	0,07
140720N	20.07.2014	17:28	21.07.2014	05:25	27,55	0,06	0,10
140721T	21.07.2014	05:29	21.07.2014	17:25	27,79	0,04	0,05
140722T	22.07.2014	05:29	22.07.2014	17:25	28,01	0,05	0,07
140722N	22.07.2014	17:27	23.07.2014	05:25	27,90	0,05	0,09
140723T	23.07.2014	05:28	23.07.2014	17:25	27,97	0,04	0,06
140723N	23.07.2014	17:28	24.07.2014	05:25	30,15	0,04	0,10
140724B1	24.07.2014	05:28	24.07.2014	05:33	0,02	0,05	0,02
140724B2	24.07.2014	05:37	24.07.2014	05:42	0,02	0,04	0,00
140724N1	24.07.2014	05:45	24.07.2014	17:25	28,42	0,02	0,03
140724N2	24.07.2014	17:28	25.07.2014	05:25	29,01	0,02	0,03
140725T	25.07.2014	05:28	25.07.2014	17:25	29,26	0,02	0,04

140725N	25.07.2014	17:28	26.07.2014	05:26	28,93	0,04	0,07
140726T	26.07.2014	05:31	26.07.2014	17:25	29,35	0,02	0,04
140726N	26.07.2014	17:27	27.07.2014	05:25	29,00	0,03	0,09
140727T	27.07.2014	05:28	27.07.2014	17:25	28,99	0,02	0,06
140727N	27.07.2014	17:28	28.07.2014	05:25	28,06	0,04	0,07
140728T	28.07.2014	05:28	28.07.2014	17:25	28,28	0,03	0,07
140728N	28.07.2014	17:27	29.07.2014	05:25	28,23	0,06	0,11
140729T	29.07.2014	05:28	29.07.2014	17:25	28,29	0,03	0,08
140729N	29.07.2014	17:27	30.07.2014	05:25	28,41	0,05	0,07
140730T	30.07.2014	05:28	30.07.2014	17:25	27,95	0,03	0,08
140730N	30.07.2014	17:28	31.07.2014	05:25	28,16	0,18	0,10
140731T	31.07.2014	05:28	31.07.2014	17:25	27,84	0,03	0,05
140731N	31.07.2014	17:28	01.08.2014	05:25	27,87	0,06	0,12
140801T	01.08.2014	05:28	01.08.2014	17:25	27,71	0,04	0,05
140801N	01.08.2014	17:28	02.08.2014	05:25	27,03	0,03	0,03
140802T	02.08.2014	05:27	02.08.2014	17:25	27,77	0,02	0,03
140802N	02.08.2014	17:28	03.08.2014	05:25	28,57	0,02	0,03
140803B	03.08.2014	05:28	03.08.2014	05:33	0,00	0,07	0,04

8.2 Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
AIM IV	<i>aerosol inorganics model</i>
ALWC	<i>Aerosol Liquid Water Content</i>
APCI	<i>atmospheric pressure chemical ionization</i> (Atmosphärendruck-Chemische Ionisation)
API	<i>atmospheric pressure ionization</i> (Atmosphärendruck-Ionisation)
APPI	<i>atmospheric pressure photoionization</i> (Atmosphärendruck-Photoionisation)
AS	Ammoniumsulfat
ATTO	<i>Amazonian Tall Tower Observatory</i>
BC	<i>black carbon</i>
BI	2,2'-Biimidazol
BVOCs	<i>biogenic volatile organic compounds</i> (biogene flüchtige organische Verbindungen)
CCN	<i>cloud condensation nuclei</i> (Wolkenkondensationskeime)
CI	<i>chemical ionization</i> (chemische Ionisation)
CID	<i>collision induced dissociation</i> (stoßinduzierte Dissoziation)
CRM	<i>charged residue model</i> (Modell des geladenen Rückstands)
CSP	chirale stationäre Phase
CU LED-CE-DOAS	<i>University of Colorado Light-Emitting-Diode Cavity-Enhanced Differential Optical Absorption Spectroscopy</i>
CYPHEX	<i>Cyprus Photochemistry Experiment</i>
D _{ae}	aerodynamischer Durchmesser
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
ESI	<i>electrospray ionization</i> (Elektrospray Ionisation)
HCD	<i>higher-energy c-trap dissociation</i>
HESI	<i>heated electrospray ion source</i> (beheizte ESI Quelle)
HONO	salpetrige Säure
HPLC	<i>high performance liquid chromatography</i> (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
HR	<i>high resolution</i> (Hochauflösung)
HR-ToF-AMS	<i>High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer</i> (hochauflösendes Flugzeitaerosolmassenspektrometer)
IC	1- <i>H</i> -Imidazol-4-carbaldehyd

IEM	<i>ion evaporation model</i> (Ionenverdampfung)
IM	Imidazol
IT	<i>iontrap</i> (Ionenfalle)
LOD	<i>Limit of detection</i> (Nachweisgrenze)
LOQ	<i>Limit of quantification</i> (Bestimmungsgrenze)
LWC	<i>Liquid Water Content</i> (Wassergehalt)
MeOH	Methanol
MRM	<i>multiple reaction monitoring</i>
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
Nano-DESI	<i>nanospray desorption electrospray ionization mass spectrometry</i>
PM	<i>Particulate Matter</i> (Feinstaub)
ppb	<i>parts per billion</i>
ppm	<i>parts per million</i>
PTFE	Polytetrafluoroethylen
QIT	Quadrupol-Ionenfalle
R	Korrelationskoeffizient
R ²	Bestimmtheitsmaß
RF	Radiofrequenz
RP	<i>reversed phase</i> (Umkehrphasen-)
RSD	Standardabweichung
RT	Retentionszeit
SEV	Sekundärelektronenvervielfacher
SMEAR II	<i>Station for Measuring Forest Ecosystem-Atmosphere Relations II</i>
SOA	sekundäres organisches Aerosol
SPE	<i>solid phase extraction</i> (Festphasenextraktion)
TSC	<i>thermodynamic stable cluster</i> (thermodynamisch stabile Cluster)
UPLC	<i>ultra performance liquid chromatography</i>
UV	ultraviolett
VOCs	<i>volatile organic compounds</i> (flüchtige organische Verbindungen)

8.3 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Größenverteilung sowie Entstehungs- und Eliminierungsprozesse atmosphärischer Partikel ([Mann, M. J. D., 2015], modifiziert nach [Schnelle-Kreis et al., 2007]).....	3
Abbildung 2: Geschätzte Veränderungen des Strahlungsantrieb durch Emissionen und Treiber [IPCC, 2013].	4
Abbildung 3: Geschätzte globale Emissionsraten von Monoterpenen a) Januar und b) Juli. Copyright: American Geophysical Union [Hoffmann, und KLOCKOW, 1998].	8
Abbildung 4: Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von α -Pinen.	9
Abbildung 5: Prozesse und Produkte der wässrigen heterogenen Partikelphasenchemie von Glyoxal (modifiziert nach [Kampf et al., 2013]).....	12
Abbildung 6: mögliche Reaktionswege zur Bildung von Imidazolen (modifiziert nach [Yu et al., 2011], [Kampf et al., 2012b]).....	13
Abbildung 7: Schematischer Aufbau einer HPLC-Anlage (modifiziert nach [Bosle, 2014]).	18
Abbildung 8: Prozess der Ionenbildung bei der ESI, hier am Beispiel der positiven Ionenbildung und die beiden Modelle zur Beschreibung der Bildung freier Ionen in der Gasphase (Ionenverdampfung (<i>ion evaporation model</i> , IEM) und Modell des geladenen Rückstands (<i>charged residue model</i> , CRM)) (modifiziert nach [Konermann et al., 2013]).	20
Abbildung 9: Schematischer Aufbau einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (QIT) [Gross, Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013].....	23
Abbildung 10: Stabilitätsdiagramm einer dreidimensionalen Quadrupol-Ionenfalle (modifiziert nach [Yoshinari, 2000]).....	24
Abbildung 11: Schematischer Aufbau eines Q-Exactive-Orbitrap-Massenspektrometers (modifiziert nach [Thermo Fisher Scientific, 2015]).	26
Abbildung 12: Elementares Bauteil eines Orbitrap Massenspektrometers bestehend aus (a) einer zentralen spindelförmigen Elektrode, (b) einer fassförmigen äußeren Elektrode, welche durch einen isolierenden Keramikring in zwei Hälften geteilt wird (c) [Scigelova, and Makarov, 2006].....	27
Abbildung 13: Schematischer Ablauf einer Festphasen-Extraktion (modifiziert nach [Cammann, 2010]).....	31
Abbildung 14: Auftragung der Signalflächen gegen die Konzentration von Pinsäure Enantiomer 1 bei unterschiedlichen Extraktionsmitteln.	39
Abbildung 15: Extraktionseffizienzen für das Pinsäure Enantiomer 1 bei verschiedenen Extraktionsmitteln.	40
Abbildung 16: Extraktionseffizienzen für das Pinsäure Enantiomer 2 bei verschiedenen Extraktionsmitteln.	40
Abbildung 17: Schematischer Aufbau der Atmosphärensimulationskammer (modifiziert nach [Müller et al., 2008]).	41
Abbildung 18: Ergebnisse der Kammerexperimente, grün: Pinsäurestandard, rot: Pinsäureenantiomer aus der Reaktion von (+)- α -Pinen mit Ozon, blau: Pinsäureenantiomer aus der Reaktion von (-)- α -Pinen mit Ozon.....	43
Abbildung 19: Chromatogramme eines Pinsäurestandards (grün), einer Probe aus dem Amazonas Regenwald (blau) und einer Probe aus dem borealen Nadelwald (rot).....	46
Abbildung 20: detektierten Verhältnisse von Enantiomer 1 zu Enantiomer 2 über den gesamten Zeitraum der Kampagne.	48

Abbildung 21: Darstellung der bei Hakola et.al. gefundenen Verhältnisse der Vorläuferverbindung α -Pinen während der Wachstumsphase von Mai bis September 2011 (modifiziert nach [Hakola et al., 2012]).	48
Abbildung 22: Konzentrationen des Pinsäure Enantiomers 2 in ng/m^3 beprobte Luft im Februar 2014 aus dem Amazonas Regenwald (Regenzeit).	50
Abbildung 23: Konzentrationen des Pinsäure Enantiomers 2 in ng/m^3 beprobte Luft im August 2014 aus dem Amazonas Regenwald (Trockenzeit).	50
Abbildung 24: Konzentration der Summe der beiden Pinsäure Enantiomere in ng/m^3 beprobte Luft in Proben aus dem borealen Nadelwald.	52
Abbildung 25: Korrelation zwischen den in dieser Arbeit vorgestellten Messwerten und den bei Vestenius et.al. (2014) beschriebenen Werten [Vestenius et al., 2014].	52
Abbildung 26: Reaktionsmechanismus der Derivatisierung von Glyoxal mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.	61
Abbildung 27: Endprodukt der Derivatisierung von Glyoxal mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin..	61
Abbildung 28: Vergleich der Blindwerte für die Extraktion von Glyoxal mit 100% MeOH (violett) und mit 100% ACN (grün).	67
Abbildung 29: Modifiziertes Setchenow-Diagramm für die in dieser Studie gefundenen Henry-Konstanten für Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Natriumchlorid als Saataerosol. ...	74
Abbildung 30: Modifiziertes Setchenow-Diagramm mit den in dieser Studie vorgestellten Werten für Ammoniumsulfat als Saataerosol und den bei Kampf eta.al. (2013) beschriebenen Werten.	75
Abbildung 31: Verbindungen, aus welchen sich die im weiteren Verlauf als „Summe IC“ bezeichnete Komponente zusammensetzt.	77
Abbildung 32: Chromatogramme von BI aufgenommen mit unterschiedlichen Säulentypen. Blau: C_{18} -Säule, Rosa: C_8 -Säule, Türkis: Fluoro-Phenyl-Säule, Rot: Cyano-Säule, Grün: Phenyl-Hexyl-Säule.	78
Abbildung 33: Imidazolhöchstkonzentrationen sämtlicher unter Zugabe von Ammoniak durchgeführten Experimente sowie Experiment 5 (ohne Ammoniak, aber AS Saataerosol) und Experimente 7 und 8 (ohne Ammoniak und Ammonium).	85
Abbildung 34: Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. Ausschnitt aus Abbildung 6.	90
Abbildung 35: Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. Vorgeschlagen von Eleanor Waxman [Waxman, 2015a].	91
Abbildung 36: Erweiterter Reaktionsmechanismus der Imidazolbildung. HIC und IC stehen mit einem Vorläufermolekül in einem pH abhängigen chemischen Gleichgewicht. IM und BI werden irreversibel gebildet.	92
Abbildung 37: Über den Zeitraum der Kampagne gefundene IM- und „Summe IC“-Konzentrationen in ng/m^3 beprobte Luft.	99
Abbildung 38: Konzentrationen der „Summe IC“ aufgeteilt in Tag und Nacht.	100
Abbildung 39: Korrelation von „Summe IC“ zwischen den Filterdaten und mit Hilfe des HR-ToF-AMS generierten Daten.	101
Abbildung 40: Gesamtverläufe der Ammoniumionenkonzentrationen, der Acidität und der „Summe IC“-Konzentration über den gesamten Kampagnenzeitraum.	102
Abbildung 41: Korrelationen der in Abbildung 37 dargestellten Verläufe zwischen den „Summe IC“-Konzentrationen und den Ammoniumionenkonzentrationen sowie den „Summe IC“-Konzentrationen und der Acidität.	102

8.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der charakteristischen Parameter zur Beschreibung der wässrigen Phase in Wolkentropfen und Aerosol Partikeln (modifiziert nach [Ervens, und Volkamer, 2010]).	7
Tabelle 2: Für die Durchführung einer HPLC-Messung verwendete Chemikalien.	28
Tabelle 3: In dieser Arbeit verwendete Filter.	30
Tabelle 4: Verwendete Chemikalien für die Extraktion von Pinsäure aus Filterproben und die Durchführung von Kammerexperimenten.	35
Tabelle 5: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung für die beiden Enantiomere der Pinsäure.	37
Tabelle 6: Für die Derivatisierung von Glyoxal und die massenspektrometrische Analyse des Derivatisierungsprodukts verwendete Chemikalien.	62
Tabelle 7: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung am HCT-Ionenfallen-Massenspektrometer und am Orbitrap-Massenspektrometer für Glyoxal.	66
Tabelle 8: Ergebnisse für die Filter zwischen erster und zweiter Glyoxalproduktion der Experimente 2 und 17.	69
Tabelle 9: Ergebnisse für die Filter zwischen erster und zweiter Glyoxalproduktion von Experiment 5.	70
Tabelle 10: Henry-Konstanten und Molalitäten von Experiment 8 bei 293 K und 298 K.	71
Tabelle 11: In dieser Studie verwendete Filter, sowie die bei den Experimenten herrschenden relativen Luftfeuchtigkeiten, die gemessenen Stoffmengen der Anionen, die gefundenen Glyoxal-Konzentrationen sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase und die mit Hilfe dieser Werte berechneten Henry-Konstanten.	72
Tabelle 12: In der Literatur beschriebene Henry-Konstanten für unterschiedliche Saataerosole.	73
Tabelle 13: Vergleich von verschiedenen in der Literatur beschriebenen K_s -Werte für Glyoxal bei unterschiedlichen Saataerosolen.	75
Tabelle 14: Für die massenspektrometrische Analyse unterschiedlicher Imidazole verwendete Chemikalien.	76
Tabelle 15: Detektierte m/z-Verhältnisse und Retentionszeiten für IM und BI erzielt mit der C ₁₈ -Säule am HCT-Ionenfallen-Massenspektrometer.	79
Tabelle 16: Die exakten Massen und zugehörigen detektierten Massenbereiche sowie Retentionszeiten der in dieser Studie quantifizierten Imidazole.	80
Tabelle 17: Extraktionseffizienzen für unterschiedliche Imidazole unter Verwendung verschiedener Extraktionsmethoden.	82
Tabelle 18: Vergleich der Extraktionseffizienzen für verschiedene Imidazole bei externer Kalibrierung und Standardaddition.	83
Tabelle 19: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung (hohe Konzentration) am Orbitrap-Massenspektrometer der verschiedenen Imidazolspezies.	83
Tabelle 20: Ergebnisse der linearen Regression erhalten mittels externer Kalibrierung (niedrige Konzentration) am Orbitrap-Massenspektrometer der verschiedenen Imidazolspezies.	84
Tabelle 21: Auf den Filtern gefundene Imidazolprodukte, sowie deren exakte Massen und Massengenauigkeiten.	87
Tabelle 22: Korrelation zwischen den mittels Filterextraktion und mittels HR-ToF-AMS analysierten IM-Konzentrationen.	88

Tabelle 23: In der Literatur [Kampf et al., 2012b], beschriebene und im Kammeraerosol gefundene Imidazole, sowie deren Summenformeln, gemessene m/z -Verhältnisse, die dazugehörigen Massengenauigkeiten und Retentionszeiten.	89
Tabelle 24: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der verwendeten Filter aus dem borealen Nadelwald.	109
Tabelle 25: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der Filter aus dem Amazonas Regenwald Februar 2014.	109
Tabelle 26: Probenahmedaten und Pinsäurekonzentrationen der Filter aus dem Amazonas Regenwald August 2014.	110
Tabelle 27: Während der Kampagne am PSI durchgeführte Experimente und deren Bedingungen.	110
Tabelle 28: Zusammenfassung der Probenahmedaten der CYPHEX-Kampagne sowie die gefundenen IM und „Summe IC“-Konzentrationen.	111

8.5 Literaturverzeichnis

- Andreae, M. O., O. C. Acevedo, A. Araùjo, P. Artaxo, Barbosa, C. G. G., Barbosa, H. M. J., J. Brito, S. Carbone, X. Chi, Cintra, B. B. L., da Silva, N. F., N. L. Dias, C. Q. Dias-Júnior, F. Ditas, R. Ditz, Godoi, A. F. L., Godoi, R. H. M., M. Heimann, T. Hoffmann, J. Kesselmeier, T. Könemann, M. L. Krüger, J. V. Lavric, A. O. Manzi, D. Moran-Zuloaga, A. C. Nölscher, D. Santos Nogueira, Piedade, M. T. F., C. Pöhlker, U. Pöschl, L. V. Rizzo, C.-U. Ro, N. Ruckteschler, Sá, L. D. A., Sá, M. D. O., C. B. Sales, Santos, R. M. N. D., J. Saturno, J. Schöngart, M. Sörgel, de Souza, C. M., de Souza, R. A. F., H. Su, N. Targhetta, J. Tóta, I. Trebs, S. Trumbore, A. van Eijck, D. Walter, Z. Wang, B. Weber, J. Williams, J. Winderlich, F. Wittmann, S. Wolff, and A. M. Yáñez-Serrano (2015), The Amazon Tall Tower Observatory (ATTO) in the remote Amazon Basin: overview of first results from ecosystem ecology, meteorology, trace gas, and aerosol measurements, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 15(8), 11599–11726.
- Aragão, Luiz E O C, B. Poulter, J. B. Barlow, L. O. Anderson, Y. Malhi, S. Saatchi, O. L. Phillips, and E. Gloor (2014), Environmental change and the carbon balance of Amazonian forests, *Biological reviews of the Cambridge Philosophical Society* 89(4), 913–931.
- Aregahegn, K. Z., B. Nozière, and C. George (2013), Organic aerosol formation photo-enhanced by the formation of secondary photosensitizers in aerosols, *Faraday Discuss.* 165, 123.
- Atkinson, R., and J. Arey (2003), Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment* 37, 197–219.
- Baldwin, I. T., R. Halitschke, A. Paschold, von Dahl, Caroline C, and C. A. Preston (2006), Volatile signaling in plant-plant interactions: "talking trees" in the genomics era, *Science (New York, N.Y.)* 311(5762), 812–815.
- Bosle, J. M. (2014), Methodenentwicklung zur Spurenanalyse organischer Biomarker in Speläothemen und Tropfwasser mittels Flüssigchromatographie-(HR-) Massenspektrometrie, Dissertation, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, Mainz.
- Cammann, K. (Ed.) (2010), *Instrumentelle analytische Chemie. Verfahren, Anwendungen, Qualitätssicherung*, 1st ed., pp. 800, Spektrum Akad. Verl, Heidelberg.
- Clegg, S. L., P. Brimblecombe, and A. S. Wexler (1998), Thermodynamic Model of the System $\text{H} + \text{NH}_4^+ + \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K, *J. Phys. Chem. A* 102(12), 2155–2171.
- Corrigan, A. L., S. W. Hanley, and De Haan, David O. (2008), Uptake of Glyoxal by Organic and Inorganic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.* 42(12), 4428–4433.
- Croteau, R. (1987), Biosynthesis and catabolism of monoterpenoids, *Chem. Rev.* 87(5), 929–954.
- DeCarlo, P. F., J. R. Kimmel, A. Trimborn, M. J. Northway, J. T. Jayne, A. C. Aiken, M. Gonin, K. Fuhrer, T. Horvath, K. S. Docherty, D. R. Worsnop, and J. L. Jimenez (2006), Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer, *Analytical chemistry* 78(24), 8281–8289.

- Ervens, B., and R. Volkamer (2010), Glyoxal processing by aerosol multiphase chemistry: towards a kinetic modeling framework of secondary organic aerosol formation in aqueous particles, *Atmos. Chem. Phys.* 10(17), 8219–8244.
- Feichter, J. (2003), Aerosole und das Klimasystem: Atmosphärenforschung, *Physik in unserer Zeit* 34(2), 72–79.
- Friese, E., and A. Ebel (2010), Temperature dependent thermodynamic model of the system $\text{H}^{+}\text{-NH}_4^{+}\text{-Na}^{+}\text{-SO}_4^{2-}\text{-NO}_3^{-}\text{-Cl}^{-}\text{-H}_2\text{O}$, *The journal of physical chemistry. A* 114(43), 11595–11631.
- Fu, T.-M., D. J. Jacob, F. Wittrock, J. P. Burrows, M. Vrekoussis, and D. K. Henze (2008), Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols, *J. Geophys. Res.* 113(D15).
- Galloway, M. M., P. S. Chhabra, Chan, A. W. H., J. D. Surratt, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, and F. N. Keutsch (2009), Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions, *Atmos. Chem. Phys.* 9(10), 3331–3345.
- Graedel, T. E., and P. J. Crutzen (1994), *Chemie der Atmosphäre. Bedeutung für Klima und Umwelt, Spektrum Lehrbuch*, Spektrum Akademischer Verl, Heidelberg.
- Gross, J. H. (Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2013), *Massenspektrometrie. Ein Lehrbuch*, Imprint: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, and P. Zimmerman (1995), a global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.* 100(D5), 8873.
- Haan, David O. De, A. L. Corrigan, K. W. Smith, D. R. Stroik, J. J. Turley, F. E. Lee, M. A. Tolbert, J. L. Jimenez, K. E. Cordova, and G. R. Ferrell (2009), Secondary Organic Aerosol-Forming Reactions of Glyoxal with Amino Acids, *Environ. Sci. Technol.* 43(8), 2818–2824.
- Hakola, H., H. Hellén, M. Hemmilä, J. Rinne, and M. Kulmala (2012), In situ measurements of volatile organic compounds in a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.* 12(23), 11665–11678.
- Hakola, H., V. Tarvainen, T. Laurila, V. Hiltunen, and Hellén, H. and Keronen, P. (2001), Variation of the VOC emission rates of birch species during the growing season, *Boreal. Environ. Res.* 6(3), 237–249.
- Hansen, J. (2005), Efficacy of climate forcings, *J. Geophys. Res.* 110(D18).
- Harris, D. C., G. Werner, and T. Werner (Heidelberg: Imprint: Springer Spektrum, 2014), *Lehrbuch der Quantitativen Analyse [Elektronische Ressource]*, Imprint: Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg.
- Hatakeyama, S., N. Washida, and H. Akimoto (1986), Rate constants and mechanisms for the reaction of hydroxyl (OH) radicals with acetylene, propyne, and 2-butyne in air at 297 ± 2 K, *J. Phys. Chem.* 90(1), 173–178.

- Herrmann, H., T. Schaefer, A. Tilgner, S. A. Styler, C. Weller, M. Teich, and T. Otto (2015), Tropospheric aqueous-phase chemistry: kinetics, mechanisms, and its coupling to a changing gas phase, *Chemical reviews* 115(10), 4259–4334.
- Hoffmann, E. d., and V. Stroobant (2006), *Mass spectrometry. Principles and applications*, Wiley, Chichester.
- Hoffmann, T., and D. KLOCKOW (1998), Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe, *Chem. Unserer Zeit* 32(4), 182–191.
- Hoffmann, T., J. R. ODUM, F. BOWMAN, D. COLLINS, D. KLOCKOW, R. C. FLAGAN, and J. H. SEINFELD (1997), Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *Journal of Atmospheric Chemistry* 26(2), 189–222.
- Hoffmann, T., C. Zetzsch, and M. J. Rossi (2007), Chemie von Aerosolen, *Chem. Unserer Zeit* 41(3), 232–246.
- Hu, Q., R. J. Noll, H. Li, A. Makarov, M. Hardman, and R. Graham Cooks (2005), The Orbitrap: a new mass spectrometer, *Journal of mass spectrometry : JMS* 40(4), 430–443.
- Ip, H. S. Simon, Huang, X. H. Hilda, and J. Z. Yu (2009), Effective Henry's law constants of glyoxal, glyoxylic acid, and glycolic acid, *Geophys. Res. Lett.* 36(1).
- IPCC (2013), IPCC, 2013: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Stocker, T.F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jang, M., N. M. Czoschke, S. Lee, and R. M. Kamens (2002), Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science (New York, N.Y.)* 298(5594), 814–817.
- Kampf, C. J., B. Bonn, and T. Hoffmann (2011), Development and validation of a selective HPLC-ESI-MS/MS method for the quantification of glyoxal and methylglyoxal in atmospheric aerosols (PM_{2.5}), *Analytical and bioanalytical chemistry* 401(10), 3115–3124.
- Kampf, C. J., A. L. Corrigan, A. M. Johnson, W. Song, P. Keronen, R. Königstedt, J. Williams, L. M. Russell, T. Petäjä, H. Fischer, and T. Hoffmann (2012a), First measurements of reactive α -dicarbonyl concentrations on PM_{2.5} aerosol over the Boreal forest in Finland during HUMPPA-COPEC 2010 – source apportionment and links to aerosol aging, *Atmos. Chem. Phys.* 12(14), 6145–6155.
- Kampf, C. J., R. Jakob, and T. Hoffmann (2012b), Identification and characterization of aging products in the glyoxal/ammonium sulfate system – implications for light-absorbing material in atmospheric aerosols, *Atmos. Chem. Phys.* 12(14), 6323–6333.
- Kampf, C. J., E. M. Waxman, J. G. Slowik, J. Dommen, L. Pfaffenberger, A. P. Praplan, Prévôt, André S H, U. Baltensperger, T. Hoffmann, and R. Volkamer (2013), Effective Henry's law partitioning and the salting constant of glyoxal in aerosols containing sulfate, *Environmental science & technology* 47(9), 4236–4244.
- Kanakidou, M., J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S.

- Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, Myhre, C. E. L., K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, and J. Wilson (2005), Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.* 5(4), 1053–1123.
- Kesselmeier, J., U. Kuhn, A. Wolf, M. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, De Castro Vasconcellos, P. T. de Oliva, T. Tavares, and P. Artaxo (2000), Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia, *Atmospheric Environment* 34(24), 4063–4072.
- Kesselmeier, J., and M. Staudt (1999), Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *Journal of Atmospheric Chemistry* 33(1), 23–88.
- Konermann, L., E. Ahadi, A. D. Rodriguez, and S. Vahidi (2013), unraveling the mechanism of electrospray ionization, *Analytical chemistry* 85(1), 2–9.
- Kroll, J. H., N. L. Ng, S. M. Murphy, V. Varutbangkul, R. C. FLAGAN, and J. H. SEINFELD (2005), Chamber studies of secondary organic aerosol growth by reactive uptake of simple carbonyl compounds, *J. Geophys. Res.* 110(D23).
- Kuhn, U., M. O. Andreae, C. Ammann, A. C. Araújo, E. Brancaleoni, P. Ciccioli, T. Dindorf, M. Frattoni, L. V. Gatti, L. Ganzeveld, B. Kruijt, J. Lelieveld, J. Lloyd, F. X. Meixner, A. D. Nobre, U. Pöschl, C. Spirig, P. Stefani, A. Thielmann, R. Valentini, and J. Kesselmeier (2007), Isoprene and monoterpene fluxes from Central Amazonian rainforest inferred from tower-based and airborne measurements, and implications on the atmospheric chemistry and the local carbon budget, *Atmos. Chem. Phys.* 7(11), 2855–2879.
- Kulkarni, P. (Ed.) (NJ: Wiley, 2011), *Aerosol measurement. Principles, techniques, and applications*, 3rd ed., Wiley, Hoboken, NJ.
- Kulmala, M. (2003), Atmospheric science. How particles nucleate and grow, *Science (New York, N.Y.)* 302(5647), 1000–1001.
- Kulshrestha, U. C., A. Saxena, N. Kumar, K. M. Kumari, and S. S. Srivastava (1998), Chemical Composition and Association of Size-Differentiated Aerosols at a Suburban Site in a Semi-Arid Tract of India, *Journal of Atmospheric Chemistry* 29(2), 109–118.
- Laskin, A., J. Laskin, and S. A. Nizkorodov (2015), Chemistry of atmospheric brown carbon, *Chemical reviews* 115(10), 4335–4382.
- Lim, Y. B., Y. Tan, M. J. Perri, S. P. Seitzinger, and B. J. Turpin (2010), Aqueous chemistry and its role in secondary organic aerosol (SOA) formation, *Atmos. Chem. Phys.* 10(21), 10521–10539.
- Liu, S., and X.-Z. Liang (2010), Observed Diurnal Cycle Climatology of Planetary Boundary Layer Height, *J. Climate* 23(21), 5790–5809.
- Lu, W., B. D. Bennett, and J. D. Rabinowitz (2008), Analytical strategies for LC-MS-based targeted metabolomics, *Journal of chromatography. B, Analytical technologies in the biomedical and life sciences* 871(2), 236–242.
- Makarov, A. (2000), Electrostatic Axially Harmonic Orbital Trapping: A High-Performance Technique of Mass Analysis, *Anal. Chem.* 72(6), 1156–1162.
- Mann, M. J. D. (2015), Einsatz eines Aerosolmassenspektrometers während der CYPHEX-Kampagne und zur Methodenentwicklung einer Echtzeitquantifizierung gasförmiger

- Amine, Dissertation, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, Mainz.
- Martin, S. T., M. O. Andreae, P. Artaxo, D. Baumgardner, Q. Chen, A. H. Goldstein, A. Guenther, C. L. Heald, O. L. Mayol-Bracero, P. H. McMurry, T. Pauliquevis, U. Pöschl, K. A. Prather, G. C. Roberts, S. R. Saleska, Silva Dias, M. A., D. V. Spracklen, E. Swietlicki, and I. Trebs (2010), Sources and properties of Amazonian aerosol particles, *Rev. Geophys.* 48(2).
- McNeill, V. F. (2015), Aqueous organic chemistry in the atmosphere: sources and chemical processing of organic aerosols, *Environmental science & technology* 49(3), 1237–1244.
- Müller, L., M.-C. Reinnig, K. H. Naumann, H. Saathoff, T. F. Mentel, N. M. Donahue, and T. Hoffmann (2012), Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid – a mass spectrometric study of SOA aging, *Atmos. Chem. Phys.* 12(3), 1483–1496.
- Müller, L., M.-C. Reinnig, J. Warnke, and T. Hoffmann (2008), Unambiguous identification of esters as oligomers in secondary organic aerosol formed from cyclohexene and cyclohexene/ α -pinene ozonolysis, *Atmos. Chem. Phys.* 8(5), 1423–1433.
- Müller-Tautges, C. (2014), Development and application of mass-spectrometric methods for the quantification and characterization of organic compounds in ice cores, Dissertation, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, Mainz.
- Myriokefalitakis, S., M. Vrekoussis, K. Tsigaridis, F. Wittrock, A. Richter, C. Brühl, R. Volkamer, J. P. Burrows, and M. Kanakidou (2008), The influence of natural and anthropogenic secondary sources on the glyoxal global distribution, *Atmos. Chem. Phys.* 8(16), 4965–4981.
- Nel, A. (2005), Atmosphere. Air pollution-related illness: effects of particles, *Science (New York, N.Y.)* 308(5723), 804–806.
- Nozière, B., P. Dziedzic, and A. Córdova (2009), Products and kinetics of the liquid-phase reaction of glyoxal catalyzed by ammonium ions (NH_4^+), *The journal of physical chemistry. A* 113(1), 231–237.
- Nozière, B., M. Kalberer, M. Claeys, J. Allan, B. D'Anna, S. Decesari, E. Finessi, M. Glasius, I. Grgić, J. F. Hamilton, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jaoui, A. Kahnt, C. J. Kampf, I. Kourtchev, W. Maenhaut, N. Marsden, S. Saarikoski, J. Schnelle-Kreis, J. D. Surratt, S. Szidat, R. Szmigielski, and A. Wisthaler (2015), The molecular identification of organic compounds in the atmosphere: state of the art and challenges, *Chemical reviews* 115(10), 3919–3983.
- Otto, M. (2011), *Analytische Chemie*, Wiley-VCH Verl, Weinheim.
- Paulsen, D., J. Dommen, M. Kalberer, Prévôt, André S. H., R. Richter, M. Sax, M. Steinbacher, E. Weingartner, and U. Baltensperger (2005), Secondary Organic Aerosol Formation by Irradiation of 1,3,5-Trimethylbenzene– NO_x – H_2O in a New Reaction Chamber for Atmospheric Chemistry and Physics, *Environ. Sci. Technol.* 39(8), 2668–2678.
- Perry, R. H., R. G. Cooks, and R. J. Noll (2008), Orbitrap mass spectrometry: instrumentation, ion motion and applications, *Mass spectrometry reviews* 27(6), 661–699.

- Pöschl, U. (2005), Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects, *Angewandte Chemie (International ed. in English)* 44(46), 7520–7540.
- Römpp, H., J. Falbe, and E. Amelingmeier (Eds.), *Römpp kompakt Basislexikon Chemie. Karina Gobbato ...*, Thieme, Stuttgart.
- Rossignol, S., K. Z. Aregahegn, L. Tinel, L. Fine, B. Nozière, and C. George (2014), Glyoxal induced atmospheric photosensitized chemistry leading to organic aerosol growth, *Environmental science & technology* 48(6), 3218–3227.
- Schnelle-Kreis, J., M. Sklorz, H. Herrmann, and R. Zimmermann (2007), Atmosphärische Aerosole: Quellen, Vorkommen, Zusammensetzung, *Chem. Unserer Zeit* 41(3), 220–230.
- Scigelova, M., and A. Makarov (2006), Orbitrap mass analyzer--overview and applications in proteomics, *Proteomics* 6 Suppl 2, 16–21.
- SEINFELD, J. H., and S. N. Pandis (1998), *Atmospheric chemistry and physics. From air pollution to climate change*, A Wiley Interscience publication, Wiley, New York.
- Sinreich, R., S. Coburn, B. Dix, and R. Volkamer (2010), Ship-based detection of glyoxal over the remote tropical Pacific Ocean, *Atmos. Chem. Phys.* 10(23), 11359–11371.
- Skoog, D. A., F. J. Holler, and S. R. Crouch (2013), *Instrumentelle Analytik. Grundlagen - Geräte - Anwendungen, Lehrbuch*, Springer Spektrum, Berlin.
- Song, W., M. Staudt, I. Bourgeois, and J. Williams (2014), Laboratory and field measurements of enantiomeric monoterpene emissions as a function of chemotype, light and temperature, *Biogeosciences* 11(5), 1435–1447.
- Splendore, M., M. Lausévic, Z. Lausévic, and R. E. March (1997), Resonant Excitation and/or Ejection of Ions Subjected to DC and RF fields in a Commercial Quadrupole Ion Trap, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11(2), 228–233.
- Stavrou, T., J.-F. Müller, I. de Smedt, M. van Roozendaal, M. Kanakidou, M. Vrekoussis, F. Wittrock, A. Richter, and J. P. Burrows (2009), The continental source of glyoxal estimated by the synergistic use of spaceborne measurements and inverse modelling, *Atmos. Chem. Phys.* 9(21), 8431–8446.
- Thalman, R., and R. Volkamer (2010), Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode, *Atmos. Meas. Tech.* 3(6), 1797–1814.
- Thermo Fisher Scientific (2015), “Schematic of the Q Exactive”, verfügbar: <http://planetorbitrap.com/q-exactive#tab:schematic>. (Zugriff 25. September 2015).
- Tinel, L., S. Dumas, and C. George (2014), A time-resolved study of the multiphase chemistry of excited carbonyls: Imidazole-2-carboxaldehyde and halides, *Comptes Rendus Chimie* 17(7-8), 801–807.
- Vestenius, M., H. Hellén, J. Levula, P. Kuronen, K. J. Helminen, T. Nieminen, M. Kulmala, and H. Hakola (2014), Acidic reaction products of monoterpenes and sesquiterpenes in atmospheric fine particles in a boreal forest, *Atmos. Chem. Phys.* 14(15), 7883–7893.

- Volkamer, R., P. J. Ziemann, and M. J. Molina (2009), Secondary Organic Aerosol Formation from Acetylene (C_2H_2): seed effect on SOA yields due to organic photochemistry in the aerosol aqueous phase, *Atmos. Chem. Phys.* 9(6), 1907–1928.
- Wang, C., Y. D. Lei, S. Endo, and F. Wania (2014), Measuring and modeling the salting-out effect in ammonium sulfate solutions, *Environmental science & technology* 48(22), 13238–13245.
- Warnke, J., R. Bandur, and T. Hoffmann (2006), Capillary-HPLC-ESI-MS/MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples, *Analytical and bioanalytical chemistry* 385(1), 34–45.
- Waxman, E. M. (2015a), Secondary Organic Aerosol Formation from alpha-dicarbonyls in Aerosol Water: Salt interactions and multi-phase chemistry, Dissertation, Department of chemistry and biochemistry, University of Colorado, Boulder.
- Waxman, E. M., J. Elm, T. Kurtén, K. V. Mikkelsen, P. J. Ziemann, and R. Volkamer (2015b), Glyoxal and Methylglyoxal Setschenow Salting Constants in Sulfate, Nitrate and Chloride Solutions: Measurements and Gibbs Energies, *Environmental science & technology*.
- Williams, J., N. Yassaa, S. Bartenbach, and J. Lelieveld (2007), Mirror image hydrocarbons from Tropical and Boreal forests, *Atmos. Chem. Phys.* 7(3), 973–980.
- Yáñez-Serrano, A. M., A. C. Nölscher, J. Williams, S. Wolff, E. Alves, G. A. Martins, E. Bourtsoukidis, J. Brito, K. Jardine, P. Artaxo, and J. Kesselmeier (2015), Diel and seasonal changes of biogenic volatile organic compounds within and above an Amazonian rainforest, *Atmos. Chem. Phys.* 15(6), 3359–3378.
- Yassaa, N., and J. Williams (2007), Enantiomeric monoterpene emissions from natural and damaged Scots pine in a boreal coniferous forest measured using solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of chromatography. A* 1141(1), 138–144.
- Yoshinari, K. (2000), Theoretical and numerical analysis of the behavior of ions injected into a quadrupole ion trap mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14(4), 215–223.
- Yu, G., A. R. Bayer, M. M. Galloway, K. J. Korshavn, C. G. Fry, and F. N. Keutsch (2011), Glyoxal in aqueous ammonium sulfate solutions: products, kinetics and hydration effects, *Environmental science & technology* 45(15), 6336–6342.
- Zhou, X., and K. Mopper (1990), Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; implications for air-sea exchange, *Environ. Sci. Technol.* 24(12), 1864–1869.

TAGUNGSBEITRÄGE

In der elektronischen Version gelöscht.

DANKSAGUNG

In der elektronischen Version gelöscht.

LEBENS LAUF

In der elektronischen Version gelöscht.