

# **Beiträge zur Klärung der biogenen Partikelbildung über borealen Nadelwäldern**

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
genehmigte Dissertation

von  
Diplom-Chemiker Jörg Spanke  
aus Warstein

Referent:	PD Dr. T. Hoffmann
Korreferent:	Prof. Dr. W. Kreiser
Tag der mündlichen Prüfung:	8. Februar 2002



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1997 bis Dezember 2001 am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund durchgeführt.

Ein besonderer Dank gilt PD Dr. Thorsten Hoffmann für die interessante Themenstellung und deren wissenschaftliche Betreuung sowie die stete Unterstützung.

Herrn Professor Dr. W. Kreiser danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe AG 321, insbesondere Rolf Bandur, Christoph Holzke, Andreas Kalkowski, Björn Papke, Jörg Warnke und Bettina Warscheid, sowie der Werkstatt und der Elektronik danke ich für die freundliche und angenehme Zusammenarbeit sowie für fachkundiges Interesse, Diskussionsbereitschaft und viel Geduld.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Terpene . . . . .	1
1.2	Bedeutung der BVOC Emission für die Troposphärenchemie . . . . .	2
1.3	Atmosphärisches Aerosol . . . . .	3
1.4	BIOFOR . . . . .	7
1.5	Aufgabenstellung . . . . .	8
<b>2</b>	<b>Konzentrationsgradienten von VOCs</b>	<b>10</b>
2.1	Probenahme . . . . .	12
2.1.1	Beschreibung der Meßstation . . . . .	12
2.1.2	Gerätebeschreibung . . . . .	14
2.1.3	Voranreicherung der Analyten . . . . .	26
2.2	Methodik . . . . .	29
2.2.1	Thermodesorption und Injektion . . . . .	30
2.2.2	Trennung der Substanzen mittels GC . . . . .	31
2.2.3	Detektion durch Ionenfallen-Massenspektrometer . . . . .	33
2.2.4	Identifizierung und Quantifizierung . . . . .	35
2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	40
2.3.1	Konzentrationsgradienten . . . . .	41
2.3.2	Korrelationen zwischen BVOC-Konzentrationen . . . . .	50
2.3.3	Reaktivität der Monoterpene . . . . .	54
2.3.4	Produktionsrate . . . . .	59
<b>3</b>	<b>Organische Bestandteile der atmosphärischen Partikelphase</b>	<b>63</b>
3.1	Analytik mittels Kapillar-HPLC/MS . . . . .	65
3.1.1	Probenahme . . . . .	65
3.1.2	Aufarbeitung der Probe . . . . .	67
3.1.3	Trennung und Detektion . . . . .	67
3.1.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	67
3.2	Analytik mittels TD-GC/MS . . . . .	68
3.2.1	Probenahme . . . . .	70
3.2.2	Methodik . . . . .	71
3.2.3	Ergebnisse . . . . .	79
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>

<b>A Korrelationskoeffizienten</b>	<b>85</b>
A.1 Lineare Regression . . . . .	85
A.2 Tabellen . . . . .	86
<b>B Massenspektren</b>	<b>91</b>
<b>C Moleküldaten</b>	<b>101</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>107</b>
<b>Index</b>	<b>123</b>

# 1 Einleitung

## 1.1 Terpene

Terpentin ist der Balsam (sog. „Kiefernharz“), der aus der verletzten Rinde oder jungem Holz von einigen Kiefern (*Pinaceae*) fließt. Dieser Balsam enthält unter anderem eine Klasse von Kohlenwasserstoffen, die herkunftsmäßig als Terpene bezeichnet werden. Zugehörig zu der Stoffgruppe der Terpene sind nach O. WALLACH, dessen Arbeit von RUZICKA [135] fortgeführt wurde, Naturstoffe, die sich aus Isopren-Einheiten  $(C_5)_n$ , zusammensetzen lassen [17]. Dabei wird je nach Anzahl der Isopren-Untereinheiten zwischen Hemi- ( $C_5$ ), Mono- ( $C_{10}$ ), Sesqui- ( $C_{15}$ )terpenen sowie ihren höherwertigen Analogen unterschieden (vgl. Tab. C.2 bis C.4).

Isopren, Monoterpene und Sesquiterpene werden von vielen Pflanzen, z.B. Nadelhölzer, Balsambäume, Lemongras, Rosen u.v.m., emittiert. Dies bewirkt u.a. den Duft der Nadelwälder. Welche biologische oder ökochemische Funktion die Terpene dabei erfüllen, ist nur vereinzelt bekannt [17]. Die Produktion des Sesquiterpens (*E*)- $\alpha$ -Bisabolens ist zum Beispiel Teil der chemischen Verteidigungsmaßnahmen der Küstentanne (*Abies grandis*) gegen herbivore Insekten und Pilzbefall [15]. Derivate des Bisabolens verhindern dabei unter anderem die Fortpflanzung einiger Insekten, in dem sie als Hormon Analoga (sog. Juvenilhormone) fungieren, welche die Weiterentwicklung der Insekten aus dem Larvenstadium heraus in ein fortpflanzungsfähiges Stadium unterdrücken. Die niederwertigen Analoga der Sesquiterpene die Monoterpene dienen in den harzbildenden Bäumen dazu, die Harzsäure, die ihrerseits wieder aus oxidierten Terpenen besteht, in Lösung zu halten und bei Verletzungen der Pflanze schnell zu verdunsten, um so die Wunde durch Aushärten des Harzes wieder zu verschließen. Weiterhin dienen Terpenoide der Pflanze dazu, die auf Pheromonen basierende Kommunikation der Insekten zu stören. Diese chemische Kommunikation zwischen Pflanzen und Insekten durch Terpenoide reflektiert dabei eine jahrtausendalte Koevolution, die zu der Mannigfaltigkeit und Spezifizierung in der pflanzlichen Terpensynthese führte [16].

Die Aufdeckung enzymatischer Terpenoid-Synthesen durch Pflanzen ist von großem wirtschaftlichen Interesse, da hierdurch die Steigerung der Produktionsausbeute von etherischen Ölen, Phytopharmazeutika und Insektiziden durch biotechnologische Verfahren ermöglicht wird. Weiterhin wurde dadurch

eine weite Palette von industriellen Zwischenprodukten erschlossen, die durch traditionelle chemische Synthese großtechnisch nicht zugänglich waren [16].

Aufgrund ihres starken Duftes fanden die Terpene und ihre substituierten Derivate (Terpenoide: Terpenalkohole, -aldehyde, -ketone, -carbonsäuren und -ester) eine starke Verbreitung als Rohstoffe in der Parfümindustrie. Da die Zusammensetzungen der aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnenen Mischungen an flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (etherische Öle) nicht immer bekannt ist bzw. für einzelne Substanzen keine kostengünstige Synthese zur Verfügung steht, werden auch viele Düfte durch Mischungen aus synthetisierten natürlichen bzw. nicht natürlich vorkommenden Terpenoiden imitiert. Ein Beispiel hierfür ist der Geruch des Sandelholzes, der aufgrund einer mangelnden kostengünstigen Totalsynthese für einzelne Bestandteile des etherischen Öls des Sandelholzes durch Produkte imitiert wird, die z.B. aus dem kostengünstigen Camphen oder dem als Nebenprodukt der Papierindustrie erhältlichen  $\alpha$ -Pinen hergestellt werden [94].

## 1.2 Bedeutung der BVOC Emission für die Troposphärenchemie

Die Vegetation emittiert zahlreiche flüchtige organische Verbindungen (engl.: *volatile organic compounds*; VOCs) in die Troposphäre. Die Emission der Terpene, insbesondere Isopren und Monoterpene, durch Wälder spielt dabei eine bedeutende Rolle für den Gesamteintrag an VOCs in der Atmosphäre. Abschätzungen von ISIDOROV ET AL. [67] zeigten z.B. einen Anteil von 25% (440,6 kt) an der Gesamtemission von VOCs für ein industrialisiertes Land wie Polen für das Jahr 1992. Global gesehen hat die Emission von biogenen VOCs einen noch höheren Stellenwert. Die phytogene VOC Emission liegt dort im Bereich von 1100 – 1500 Tg yr<sup>-1</sup> [46, 68], wohingegen die anthropogene Emission mit 103 Tg yr<sup>-1</sup> weniger als 10% dieses Wertes ausmacht [140]. Neben der Menge ist auch die hohe Reaktivität dieser meist ungesättigten Verbindungen für ihren Einfluß auf die Atmosphäre verantwortlich. Beispielsweise gibt es deutliche Hinweise, welche belegen, daß biogene Kohlenwasserstoffe die regionale Verteilung von Ozon beeinflussen [48, 72] und an Bildung bzw. Wachstum von organischem Aerosol beteiligt sind [77, 102].

Durch die Reaktion der Monoterpene mit Ozon, Hydroxyl- und Nitrat-Radikalen, die zusammen für den größten Anteil der in der Atmosphäre ablaufenden Oxidationsprozesse verantwortlich sind, entsteht eine Vielzahl unterschiedlicher Reaktionsprodukte. In Abbildung 1.1 ist beispielhaft für die Monoterpene die Reaktion von Ozon mit  $\alpha$ -Pinen dargestellt. Das Ozon addiert sich an das  $\alpha$ -Pinen unter Bildung einer Peroxo-Verbindung. Die daraus entstehenden Criegee-Radikale reagieren weiter unter Öffnung des Sechsrings zu Pinonsäure und Pinonaldehyd beziehungsweise Pinsäure und Norpinsäure [11, 20, 76].

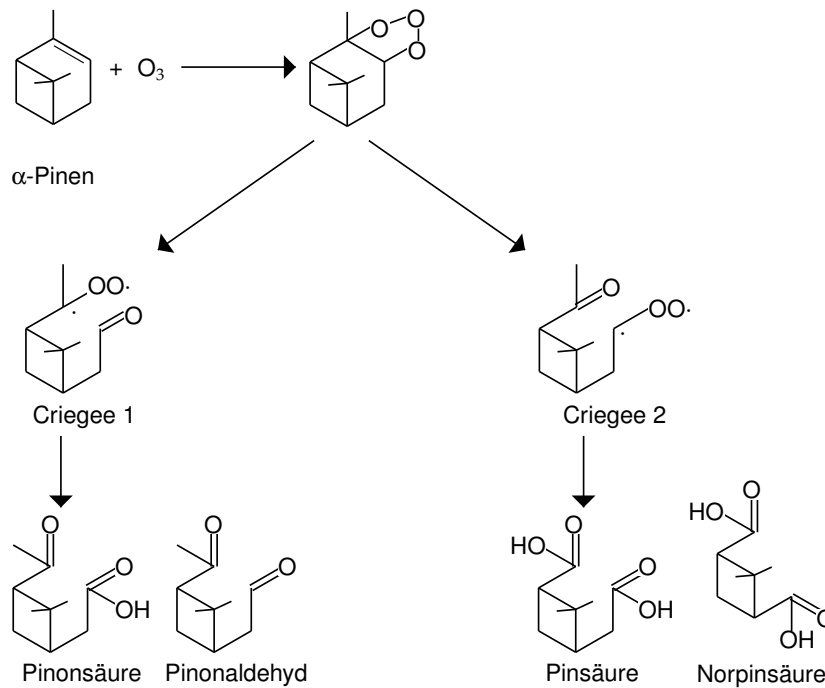


Abbildung 1.1: Reaktionsschemata für die Reaktion von  $O_3$  mit  $\alpha$ -Pinen mit den für die vorliegende Arbeit wichtigsten Endprodukten.

Bei der Reaktion von Hydroxyl-Radikalen mit  $\alpha$ -Pinen entsteht über verschiedene Reaktionspfade unter anderem wiederum der Pinonaldehyd in hoher Ausbeute (vgl. Abb. 1.2) [7, 117]. Der Pinonaldehyd ist allerdings unter atmosphärischen Bedingungen nicht stabil. Zwei der möglichen Reaktionspfade, die den weiteren Abbau des Pinonaldehyds unter Lichteinfluß und bei Anwesenheit von Sauerstoff zu Pinonsäure und Nopinonaldehyd beschreiben, sind in Abbildung 1.3 aufgeführt. Das Nopinonaldehyd reagiert anschließend unter anderem weiter zu Norpinonsäure. Die neben einer Vielzahl niederwertiger Kohlenwasserstoffe wie z.B. Aceton, Formaldehyd [71] als oxidative Endprodukte der Monoterpene auftretenden schwerflüchtigen Carbonsäuren sind nun in der Lage von der Gasphase in die Partikelphase zu wechseln [76, 116]. Die Bedeutung dieser Bestandteile der atmosphärischen Partikelphase für das Klima soll im folgenden erläutert werden.

## 1.3 Atmosphärisches Aerosol

Die durch verschiedene gasförmige Substanzen (sog. Treibhausgase) wie Methan und  $CO_2$  verursachte Klimaerwärmung (sog. Treibhauseffekt) ist in den letzten zwei Jahrzehnten immer mehr in das Licht der Öffentlichkeit gerückt. In den letzten Jahren ist darüber hinaus die Einflußnahme von Aerosolen auf das Klima diskutiert worden. Aerosolpartikel nehmen wahrscheinlich vor al-



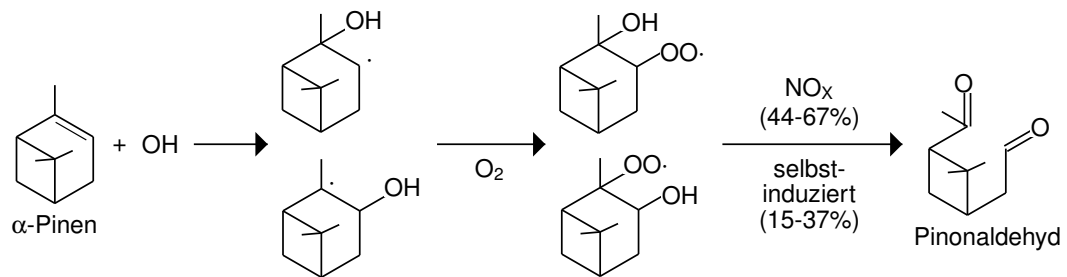


Abbildung 1.2: Reaktionsschemata für die Entstehung von Pinonaldehyd aus  $\text{OH}^\cdot$  und  $\alpha$ -Pinen.

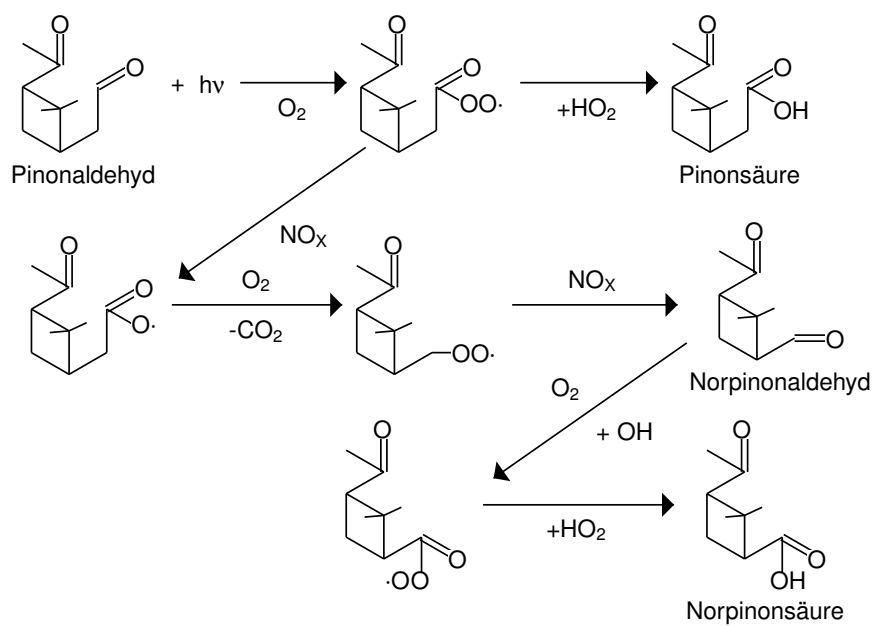


Abbildung 1.3: Reaktionsschemata für die Reaktion von Pinonaldehyd zu Pinonsäure und Norpinonaldehyd.

lem über drei direkte Routen und einem indirekten Weg an der Klimabildung teil:

- Steigerung der Albedo des Planeten durch die direkte Reflektion von Sonnenstrahlung [124].
- Absorption von Strahlung durch z.B. Rußpartikel [124].
- Absorption und Emission von langwelliger Infrarotstrahlung durch anorganische Bestandteile des Mineralstaubs [38].
- Der indirekte Anstieg der Wolken-Reflexion, der durch eine erhöhte Anzahl an Wolken-Kondensations-Keimen verursacht wird [5, 87].

Klimarelevantes troposphärisches Aerosol entsteht unter anderem durch Winderosion, Biomasseverbrennung, Vulkane, anthropogene Aktivitäten wie die Verbrennung von fossilen Brennstoffen und Gas-Partikel-Umwandlung (engl.: *gas-to-particle conversion*). Die meisten dieser Quellen führen zu einem negativen Strahlungsantrieb (engl.: *radiative forcing*), d.h. zu einer Erhöhung der Rückstreuung (engl.: *backscattering*) der einfallenden Sonnenstrahlung und damit zu einer globalen Temperaturerniedrigung. Obwohl die Freisetzung von Aerosolpartikeln oft regional begrenzt ist, können sie kontinentale oder hemisphärische Effekte auf das Klima ausüben. Die mittlere Verweildauer von luftgetragenen Partikeln in der Atmosphäre bewegt sich dabei im Bereich von wenigen Tagen bis wenigen Wochen. Dies ist vergleichsweise kurz im Vergleich zu der mittleren atmosphärischen Verweildauer von langlebigen Treibhausgasen wie z.B.  $\text{CCl}_4$  (42 yr) oder  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (102 yr) [138]. Hierdurch wirken sich Veränderungen in der Aerosolfreisetzung unmittelbar auf den Strahlungsantrieb aus [45, 123]. Dabei deuten Modellrechnungen darauf hin, daß bei der erwarteten Veränderung des Klimas die Emissionen von natürlichen Aerosolen wie Seesalz, Staub, und Gasphasenvorläufern wie Terpenen weiter ansteigen [2].

Außer den oft diskutierten anthropogenen Aerosolen werden vor allem bei bestimmten Wetterlagen verstärkt biogene Aerosole gebildet, die über bewaldeten Gebieten zu einem signifikanten Anteil an der Bildung von Kondensationskeimen beteiligt sein können [5]. Welchen Einfluß die biogenen Kohlenwasserstoffe auf das Klima haben und wie ihr quantitativer Anteil bei der Bildung und dem Wachstum von organischen Aerosolen ist, konnte allerdings noch nicht befriedigend geklärt werden, obwohl auf die Wichtigkeit der Quantifizierung dieser natürlich gebildeten Aerosole und ihrer Vorläufersubstanzen unter anderem schon im Ausblick des Nobel-Vortrages von CRUTZEN [29] hingewiesen wurde.

Die Bildung dieser biogenen Aerosole geschieht über die Gas-Partikel-Umwandlung. Aus der Reaktion der biogenen VOCs mit den hauptsächlich für Oxidationsprozesse in der Atmosphäre verantwortlichen Substanzen Ozon, Hydroxyl- und Nitrat-Radikalen resultiert die Bildung von schwerflüchtigen organischen Produkten, die von der Gasphase in die Partikelphase überwechseln

können. Um diesen Anteil an organischem Aerosol von dem direkten Eintrag von organischen Partikeln in die Atmosphäre (sog. primäres organisches Aerosol), z.B. durch Wachs von Blättern, Verbrennungsprodukten, usw. unterscheiden zu können, wird er als sekundäres organisches Aerosol (engl.: *secondary organic aerosol*; SOA) bezeichnet [61, 120]. Neben den organischen Vorläufern tragen aber auch gasförmige anorganische Bestandteile der Atmosphäre wie  $\text{SO}_2$  oder reduzierte Schwefelverbindungen (Dimethylsulfid, Schwefelwasserstoff) sowie Stickoxide durch Bildung eines anorganischen Anteils (Sulfate und Nitrate) zur atmosphärischen Partikelphase bei.

Abschätzungen gehen von  $40 - 200 \text{ Tg yr}^{-1}$  an sekundärem organischem Aerosol aus natürlichen Vorläufern aus und von nur  $5 \text{ bis } 25 \text{ Tg yr}^{-1}$  aus anthropogenen Vorläufern gebildetem SOA [74]. KAWAMURA ET AL. [84] untersuchten bis zu ca. 450 Jahre alte Eisbohrkerne aus Grönland und stellte einen Zusammenhang zwischen verstärkten Sonnenaktivitäten und einer damit höheren photochemischen Aktivität und der Oxalsäurekonzentration in den Eisbohrkernen fest. Darüberhinaus zeigte sich, daß niedermolekulare Dicarbonsäuren sehr wahrscheinlich durch photochemische Oxidation von biogenen organischen Substanzen entstehen und nicht aus anthropogen erzeugten Verbindungen. Daher stellt sich die Frage, ob diese niedermolekularen Dicarbonsäuren und ihre höhermolekularen Analoga an der Klimabildung teilnehmen. Falls sie eine Wirkung auf das Klima haben, bleibt der Mechanismus zu klären [84].

Da diese oxidierten Kohlenwasserstoffe schwer flüchtig sind, werden sie vor allem in der atmosphärischen Partikelphase gefunden [134, 156]. Dabei ist aber noch nicht eindeutig geklärt, ob der Anteil der Oxidationsprodukte zur troposphärischen Aerosolmasse einfach durch Aufkondensation auf die vorher existierenden Partikel verursacht wird, oder ob sie auch die Anzahlkonzentration der Aerosole durch homogene Nukleation von nichtflüchtigen Produkten beeinflussen [58].

Derzeitige Aerosol-Klima-Modelle fokussieren sich hauptsächlich auf die Chemie des Schwefels, insbesondere wenn die Bildung von neuen Partikeln in der Troposphäre modelliert wird, weil davon ausgegangen wird, daß die Anwesenheit von Schwefelsäure der auslösende Faktor für die Nukleation in einem entweder binärem ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ ) oder ternärem ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) System ist [99]. Auch O'DOWD ET AL. [118] postulierten aufgrund von Feldmessungen in Mace Head, Irland, und Modellrechnungen ein  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ -System, allerdings wurde für die beobachteten plötzlichen Partikelbildungen noch eine unbekannte Substanz benötigt. Untersuchungen in der Atmosphäre in den betroffenen Küstengebieten in Irland [21] und Emissionsstudien an den dort vorherrschenden Makroalgen (*Fucus serrata*, *Fucus spiralis*, *Fucus vesiculosus*) [65] legten die Vermutung nahe, daß eine oder mehrere Photolyseprodukte der dort von Makroalgen emittierten halogenierten Verbindungen ( $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ ,  $\text{CH}_2\text{ICl}$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ ) die zur beobachteten Partikelbildung benötigte Substanz ist. Kammerexperimente bestätigten, daß die bei der Photolyse entstehenden Produkte von  $\text{CH}_2\text{I}_2$  ein hohes Partikelbildungspotential besitzen [60].

Im Gegensatz zu der Partikelbildung in Küstengebieten durch halogenhaltige Kohlenwasserstoffe zeigten kürzliche Feldstudien in anthropogen unbeeinflussten Waldgebieten eine Verbindung zwischen Partikelneubildungsprozessen und der Oxidation von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: *biogenic volatile organic compounds*, BVOC) auf. Die Beobachtung der Bildung von Partikeln im unteren Nanometerbereich an der SMEAR II Meßstation im südlichen Finnland ist ein Beispiel für Partikelbildungsereignisse über borealen Kieferwäldern [105]. Ähnliche Beobachtungen wurden in bewaldeten Gegenden in Portugal [80], Griechenland [81], Kanada [103], und der USA [108] gemacht. In all diesen Fällen wurden die Nukleationsereignisse über abgelegenen bewaldeten Gegenden beobachtet, wobei die Emission von hochreaktiven VOCs durch Bäume, gefolgt durch eine schnelle Oxidation zu schwerflüchtigen Produkten, eine potentielle Quelle für die kondensierenden Verbindungen ist. Die geringen absoluten Mengen an kondensierbaren Substanzen, die gebraucht werden, um Partikel im Nanometerbereich zu formen, führten zu Problemen bei der chemischen Charakterisierung der gerade zur Nukleation beitragenden Verbindungen im Feld.

## 1.4 BIOFOR

Wie im obigen Abschnitt erwähnt, wird an der südfinnischen forst-meteorologischen Meßstation SMEAR II in Hyytiälä an ca. 50 bis 60 Tagen im Jahr beobachtet, daß ab ca. 10 Uhr kleine Partikel verstärkt gemessen werden können und im Laufe der Zeit durch Aufkondensation von schwerflüchtigen Verbindungen anwachsen [106]. Solch ein mit Hilfe eines Differenziellen-Mobilitäts-Partikelgrößen-Analysators (engl.: *differential mobility particle sizer*; DMPS) beobachtetes Partikelneubildungsereignis ist für den 15.04.1998 in Abbildung 1.4 dargestellt. Dieses Diagramm zeigt die Größenverteilung der atmosphärischen Partikel zwischen 3 und 500 nm als Funktion von der Tageszeit. Dabei steht  $dN/d\lg_{10} D_P$  für die Anzahl von Partikeln  $N$  in einem definiertem Größenintervall  $\Delta D_P$ . Die von MÄKELÄ ET AL. [105] durchgeführten Untersuchungen deuten darauf hin, daß diese Partikelneubildungsphänomene in und über dem dortigen abgelegenen Kiefernwaldbestand stattfinden.

Dieses war Ausgangspunkt für das von der Europäischen Union geförderte internationale Forschungsprojekt BIOFOR („*BIOgenic aerosol formation in the boreal FORest*“<sup>1</sup>). Im Rahmen dieses Projekts sollte am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie (ISAS) in Dortmund, in dem die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, zusammen mit Arbeitsgruppen der Universität Helsinki (AG Markku Kulmala), dem Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung in Garmisch-Partenkirchen (AG Winfried Seidl), der Universität

<sup>1</sup>EU - Projekt mit der Kontraktnummer: ENV4-CT97-0405 im Programm: Environment & Climate; Untergruppe: Aerosols & Clouds.

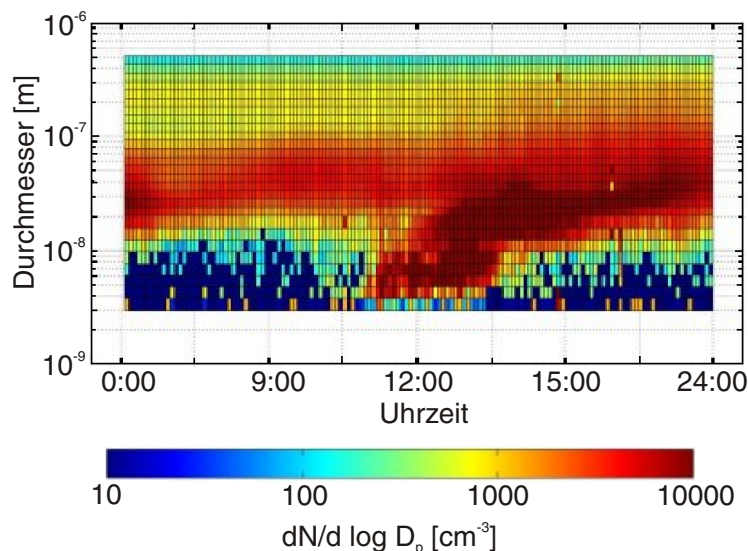


Abbildung 1.4: Größenwachstum und Partikelneubildung am 15.04.98 in Hyytiälä/Finland gemessen auf 2 m mit einem DMPS Instrument.

Stockholm (AG Hans-Christen Hansson), der Universität Sunderland (AG Colin O'Dowd) und dem Finnischen Meteorologischen Institut (AG Yrjö Viisanen) der Bildungsmechanismus der Nanometerpartikel im Rahmen von Feldmessungen in den Jahren 1998–1999 aufgeklärt werden, um die dabei erhaltenen Ergebnisse letztendlich durch Modellrechnungen in Klimamodelle übertragen zu können. Die Rolle des ISAS war hierbei darauf angelegt, durch Entwicklung und Einsatz verschiedener analytischer Techniken den möglichen Zusammenhang zwischen der Emission biogener VOCs und der Aerosolbildung besser zu verstehen. Um dieses Ziel zu erreichen, sollten daher sowohl die Tagesgänge der Vorläuferkonzentrationen möglichst genau erfaßt werden als auch die Mischungsverhältnisse einiger Oxidationsprodukte der primär freigesetzten Kohlenwasserstoffe bestimmt werden. Die Arbeitsschwerpunkte der anderen Gruppen lagen bei der Bestimmung der Emissionsraten biogener VOCs unter Verwendung von Zweigküvetten (Universität Stockholm)[70, 71], der Charakterisierung der Partikelphase durch Messung der Größenverteilung und Untersuchungen zur Volatilität und Hygroskopizität (Universität Helsinki, Universität Stockholm, Universität Sunderland) sowie der Modellierung (Universität Helsinki, Fraunhofer-Institut Garmisch-Partenkirchen) [98].

## 1.5 Aufgabenstellung

Um die für das BIOFOR-Projekt erforderlichen Daten liefern zu können, sollte zunächst das vertikale Konzentrationsprofil der organischen Luftbestandteile gemessen werden, um Aufschluß über Art, Menge und Chemie der biogenen

Kohlenwasserstoffe zu erhalten. Für den Einsatz während der geplanten Meßkampagnen wurde dafür ein Probenahmesystem entwickelt. Benötigt wurde eine zeitbergesteuerte Luftprobenahme, durch die auf dem dort vorhandenen Meßturm auf drei Höhen (17,8 m; 38,4 m; 64,6 m) simultan Proben genommen werden konnten. Dies ermöglichte die Untersuchung von vertikalen Konzentrationsprofilen von biogenen und anthropogenen VOCs an mehreren Tagen während der drei Meßkampagnen im April/März, im Juli/August 1998 und im März/April 1999. Die Probenahme sollte dabei mit Hilfe von mit zwei Adsorptionsmitteln (Carbotrap und Tenax TA) befüllten Glasröhrchen durchgeführt werden. Nach Beendigung der Meßkampagne sollten diese Proben mit Hilfe eines Systems aus Gaschromatographen (GC) zur Trennung und Massenspektrometer (MS) zur Detektion (GC/MS-System) im ISAS analysiert werden.

Um den Einfluß der biogenen VOCs auf die Partikelbildung durch Bildung von Oxidationsprodukten zu untersuchen, sollten die vertikalen Konzentrationsgradienten von reaktiven und unreaktiven VOCs miteinander verglichen werden. Daraus können dann Rückschlüsse über den Beitrag ihrer Oxidationsprodukte an der Partikelphase gezogen werden.

Zusätzlich sollte die Charakterisierung und Quantifizierung der organischen Bestandteile der atmosphärischen Partikelphase Informationen darüber liefern, welche schwerflüchtigen Abbauprodukte der BVOCs zur Bildung bzw. Wachstum von Partikeln beitragen. Daher wurden Partikelproben mittels Quarzfaserfilter gesammelt. Um der Nachweisstärke der verwendeten Methode Rechnung zu tragen, wurden jeweils zwei Proben während des Tages und eine während der Nacht direkt über den Baumkronen gesammelt. Aufgrund der hohen Zahl der erwarteten schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffe sollten hauptsächlich die Oxidationsprodukte der häufigsten Terpene untersucht werden, z.B. cis-Pinonsäure und cis-Pinsäure, beide Oxidationsprodukte von  $\alpha$ -Pinen.

Da sich im Lauf dieser Arbeit zeigte, daß die Zeitauflösung der Oxidationsproduktstudien nicht ausreichte, um detaillierte Aussagen über deren Beteiligung an Aerosolbildungsprozessen zu erlangen (vgl. Abb. 1.4), wurde eine nachweisstärkere Analysenmethode gesucht. Dazu sollte ein Verfahren entwickelt werden, bei dem die auf Quarzfiltern gesammelten Proben nach einer unproblematischen Probenvorbereitung mittels Thermodesorption in ein GC/MS System injiziert werden können.

Zusammenfassend sollte in dieser Arbeit versucht werden, eine mögliche Verbindung zwischen VOC Emissionen durch Pflanzen und der Bildung von Aerosolen aufzuzeigen, basierend auf der Verwendung von verschiedenen analytischen Techniken und Interpretationsansätzen. Dazu sollen sowohl die potentiellen Aerosolvorläufer in der Gasphase als auch ihre Oxidationsprodukte in der Gas- und Partikelphase untersucht werden.

## 2 Konzentrationsgradienten von VOCs

Die Analytik der biogenen Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre unterteilt sich prinzipiell in drei unterschiedliche Methoden:

- Emissionsstudien an einzelnen Pflanzen.
- Konzentrationsmessungen der BVOCs in der Troposphäre.
- Konzentrationsmessungen der Oxidationsprodukte der BVOCs in der Gas- und Partikelphase der Troposphäre.

Bei den Emissionsstudien werden häufig Küvetten eingesetzt, die aus einer im allgemeinen aus Kunststoffolie (Teflon, FEP) bestehenden Kammer bestehen und eine komplette Pflanze bzw. einzelne Kompartimente einer Pflanze umschließen. Bei Kenntnis der Pflanzenoberfläche bzw. ihres Gewichts lassen sich durch diese Messungen direkte Aussagen über Art und Menge der durch die Pflanze emittierten Kohlenwasserstoffe treffen und unmittelbar in Emissionsraten umsetzen. Diese Methode dient daher oft zur Untersuchung der biologischen Mechanismen (z.B. Licht- und Temperatureinfluß; Zusammenhang der Monoterpenfreisetzung mit CO<sub>2</sub>-Assimilation und -Respiration, vgl. Abschnitt 2.3.2), welche zum Eintrag der Spurengase durch die Biosphäre in die Atmosphäre führen [65, 75, 85, 93]. Um den Beitrag von Bakterien, dem u.a. aus verrottenden Baumnadeln bzw. Blättern bestehenden Bodenbelag und anderen Bestandteilen des Bodens an der Produktion von Atmosphärenbestandteilen zu bestimmen, werden darüber hinaus auch Küvettenmessungen an Böden durchgeführt [52].

Die Untersuchungen der Gasphase auf verschiedenen Höhen gibt hingegen Aufschluß darüber, wie die vertikale Verteilung der durch die Biosphäre emittierten Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre erfolgt, und gegebenenfalls welchen chemischen Reaktionen die flüchtigen Verbindungen unterliegen. Um die vertikalen Massenflüsse gasförmiger Verbindungen zu bestimmen, werden drei unterschiedliche Methoden verwandt, die Gradienten-, die REA- und die Eddy-Kovarianz-Methode. Bei der Eddy-Kovarianz- und bei der REA-Methode (engl.: *relaxed eddy accumulation*) wird die dreidimensionale Bewegung von Luftpaketen mit Hilfe eines Ultraschall-Anemometers bestimmt, wodurch diese

---

Methoden die Probenahme auf nur einer Höhe benötigen. Bei den Eddy-Kovarianz-Fluß-Messungen wird die Kovarianz der Konzentration einzelner Verbindungen mit der vertikalen Windgeschwindigkeit direkt bestimmt, wohingegen bei der REA-Methode eine Anreicherung des Analyten vorgenommen wird, indem ein schnelles Probenahmesystem zwischen mindestens zwei Kanälen hin und her schaltet, je nachdem ob sich das Luftpaket gerade auf- bzw. abwärts bewegt [24, 26]. Da die Eddy-Kovarianz ohne diesen Anreicherungsschritt auskommen muß, wird von der dafür eingesetzten Methode eine Spezifizierung der einzelnen Verbindungen gekoppelt mit einer sehr kurzen Probenahmezeit gefordert. Zu diesem Zweck wurde ein von HANSEL ET AL. [51], LINDINGER ET AL. [104] entwickeltes Protonen-Transfer-Reaktion-Massenspektrometer (engl.: *proton-transfer reaction mass spectrometer*; PTR-MS) von KARL ET AL. [78] erstmalig zur Bestimmung von VOC-Massenflüssen eingesetzt. Bei chemisch sehr ähnlich aufgebauten Substanzen wie den Monoterpenen kann dieses Analyseverfahren allerdings nur die Summe aller vertikalen Monoterpen Massenflüsse liefern und wurde aus diesem Grund bisher für die Analytik weniger, zumeist reaktiver, leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe wie Hexenal, Hexenol oder Acetaldehyd eingesetzt [78, 79].

Bei der Gradienten-Methode werden die Proben im Gegensatz zu den beiden oben beschriebenen Methoden auf zwei, besser drei Höhen über dem Bodenniveau gesammelt und später analysiert. Aus dem so ermittelten Konzentrationsgradienten der VOCs können daraufhin die Massenflüsse berechnet werden [30, 133, 137].

Aufgrund der einfacheren und damit robusteren Probenahme wurde für das BIOFOR Projekt die Gradientenmethode gewählt. Die Berechnung der BVOC Flüsse innerhalb der atmosphärischen Mischungsschicht (engl.: *mixing layer*) wurde von Ü. RANNIK<sup>1</sup> durchgeführt [141, 142]. Die Verwendung einer adsorptiven Voranreicherung und einer sehr empfindlichen Thermodesorptions GC/MS Technik [59] erlaubte dabei nicht nur die Konzentrationen der flüchtigen Kohlenwasserstoffe zu bestimmen, sondern auch die einiger ihrer oxidativen Abbauprodukte, die aufgrund ihres Dampfdrucks sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase existieren. Für die vorgestellte Methode eignen sich dabei insbesondere in der Atmosphäre relativ langlebige Reaktionsprodukte, wie Nopinon, dem Hauptoxidationsprodukt von  $\beta$ -Pinen. Auf die dazu notwendigen Messungen soll in dem folgenden Kapitel näher eingegangen und die daraus resultierenden Ergebnisse diskutiert werden.

Schließlich wird auch die atmosphärische Partikelphase untersucht, die Aufschluß darüber gibt, welche schwerflüchtigen Abbauprodukte der BVOCs zur Bildung bzw. zum Wachstum von Partikeln beitragen. Auf den Beitrag dieser Arbeit zu diesen Untersuchungen wird in Kapitel 3 eingegangen.

---

<sup>1</sup>Üllar Rannik, University of Helsinki, Department of Physics, P.O. Box 9, FIN-00014 University of Helsinki, Finland



## 2.1 Probenahme

Im Rahmen des BIOFOR-Projektes wurden drei Meßkampagnen in den Jahren 1998 und 1999 zusammen mit den anderen Projektteilnehmern in Finnland durchgeführt. Im folgenden werden der ausgewählte Ort mit seiner Umgebung und die technischen Details der Probenahme vorgestellt.

### 2.1.1 Beschreibung der Meßstation

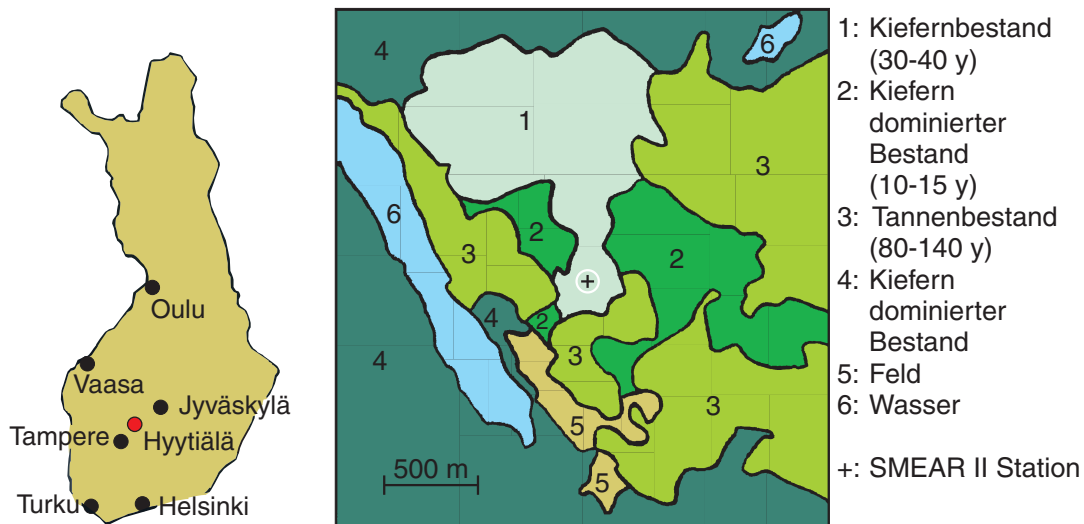


Abbildung 2.1: Geographische Einordnung der SMEAR II Station/Hyytiälä in Finnland und die Umgebung der Station mit den unterschiedlichen Baumbeständen [130].

Die Kampagnen wurden an der Feldmeßstation SMEAR II („Station for Measuring forest Ecosystem-Atmosphere Relations“) durchgeführt. Diese liegt nahe der Ortschaft Hyytiälä ( $61^{\circ} 51' N$ ,  $24^{\circ} 17' O$ , 181 m üNN) inmitten eines typischen borealen Kiefernwaldes. Die beiden nächsten Städte sind 50 km (Tampere) bzw. 100 km (Jyväskylä) entfernt (vgl. Abb. 2.1). Die Baumbestände in der Umgebung der SMEAR II Station sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Ungefähr 34 Jahre alte Waldkiefern (*Pinus sylvestris* L.) dominieren den Waldbestand im Umkreis von 200 m um die Meßstation. Dieser Waldbestand dehnt sich nach Norden noch weiter aus, seine mittlere Kronendachhöhe beträgt 14 m, und die Holzbiomasse beträgt  $47 \text{ t ha}^{-1}$  bei einer Baumdichte von 2500 Stück pro Hektar. Unmittelbar um die Station finden sich lediglich 1% andere Baumspesies: Moorbirken (*Betula pubescens*), Erlen (*Alnus incana*) und Espen (*Populus tremula*). Die Bodenvegetation besteht aus Heidekraut (*Calluna vulgaris*), Preiselbeere (*Vaccinium vitis-idaea*) und Blaubeere (*Vaccinium myrtillus*). Dominierende Moosspesies sind Gabelzahnmoose (*Dicranum undulatum*). In der weiteren Umgebung

der Meßstation befinden sich noch verschiedene Kiefern- und Tannenbestände sowie bewirtschaftete Felder und ein See (siehe Abb. 2.1). Die Jahresmitteltemperatur beträgt  $3\text{ }^{\circ}\text{C}$  und die Jahresniederschlagshöhe  $700\text{ mm}$  [97].

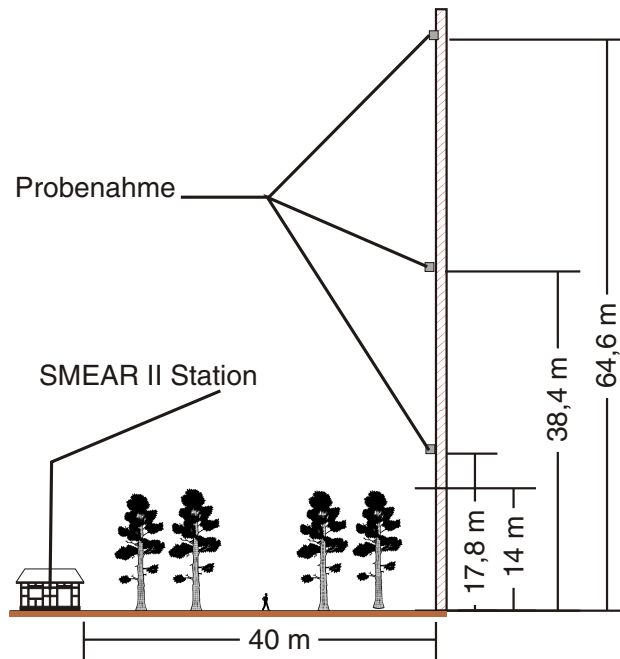


Abbildung 2.2: SMEAR II Meßstation mit dem Probenahmeturm in Hyytiälä/Finland.

Zur Bestimmung der vertikalen Konzentrationsprofile biogener und anthropogener VOCs wurde die Probenahme auf drei verschiedenen Höhen ( $17,8\text{ m}$ ;  $38,4\text{ m}$ ;  $64,6\text{ m}$ ) über der Baumkrone durchgeführt. Die an einem  $72\text{ m}$  hohen Turm befestigten Probenahmeeinrichtungen (siehe Abb. 2.2) sammelten an insgesamt 13 ausgewählten Tagen während der drei BIOFOR Meßkampagnen (April-Mai und August 1998, April 1999; siehe Tab. 2.1) Proben. Zusätzliche kontinuierliche Gradienten- und Eddy-Kovarianz-Messungen der Konzentrationen bzw. Flüsse von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}_x$  wurden über das gesamte Jahr hindurch an der SMEAR II Station durchgeführt. Eine detailliertere Beschreibung der Meßstation und eine komplette Liste der Messungen, die während BIOFOR Meßkampagnen durchgeführt wurden, sind KULMALA ET AL. [98] und HAATAJA und VESALA [47] zu entnehmen.

Um sowohl die kontinuierlichen Messungen an der SMEAR II Station, wie Ozonkonzentration, Temperatur usw., als auch die während der Meßkampagnen stattfindenden Messungen und Probenahmen und ihre anschließende Datenauswertung zu synchronisieren, wurde die finnische Winterzeit (UTC + 2) als gemeinsame Zeitbasis für alle Messungen gewählt.

Der Standort wurde von RANNIK [130] unter dem Gesichtspunkt der Oberflächenschicht-Gleichheits Theorie (engl.: *surface layer similarity theory*) unter-

Tabelle 2.1: Probenahmetage in den drei BIOFOR-Meßkampagnen.

Meßkampagne	Datum	Probenanzahl
BIOFOR 1	23.04.1998	10
BIOFOR 1	24.04.1998	10
BIOFOR 1	25.04.1998	10
BIOFOR 1	13.05.1998	10
BIOFOR 1	15.05.1998	8
BIOFOR 2	11.08.1998	10
BIOFOR 2	12.08.1998	10
BIOFOR 2	13.08.1998	10
BIOFOR 2	15.08.1998	14
BIOFOR 3	21.04.1999	10
BIOFOR 3	22.04.1999	5
BIOFOR 3	26.04.1999	11
BIOFOR 3	27.04.1999	8

sucht. Dabei wurde die mikrometeorologische Profil-Methode (engl.: *micro-meteorological profile method*) für die Abschätzungen der Wärmeflüsse (engl.: *heat flux*) verwendet. Die dabei erhaltenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Eddy-Kovarianz Messungen (engl.: *eddy covariance measurements*). Daraus ist zu folgern, daß der Standort für die Anwendung der Gradienten-Methode geeignet ist.

### 2.1.2 Gerätebeschreibung

Die Proben wurden mit Hilfe einer neu entwickelten Probenahmeeinrichtung genommen, die in der Lage war, 7 Proben nacheinander zu nehmen (siehe Abb. 2.3). Als Zeitgeber und Steuereinheit für die Magnetventile, die in den drei Einheiten für das Schalten zwischen den verschiedenen Probenahmekanälen verantwortlich waren, diente ein Kleinrechner, der innerhalb der SMEAR II Station plaziert war. Der Gasfluß wurde durch Membranpumpen (Fa. AFS Thomas Industries, Puchheim) erzeugt, die sich innerhalb der drei Probenahmeeinrichtungen befanden und durch Massenflußregler (engl.: *mass flow controller*; Typ MFC 1159 und MFC 1259, Fa. MKS Instruments Deutschland GmbH, München; max. Fluß  $200 \text{ ml min}^{-1}$ ) geregelt wurden. Die Kalibrierung der Probenahmeeinheiten mit einem Volumenstrommesser (Fa. Gilian, Wil, CH) erfolgte am ISAS.

Viele reaktive flüchtige Kohlenwasserstoffe, wie die Terpene und ihre Oxidationsprodukte, werden durch Ozon abgebaut. Um die Bildung von Artefakten durch diese Oxidationsreaktionen zu verhindern, wurde ein Ozonscrubber vor den Probenahmeröhrchen installiert [56]. Verschiedene Verbindungen wer-

den zu diesem Zwecke eingesetzt, z.B. KI,  $MnO_2$ , Polyphenylensulfid (noXon),  $NaSO_3$  [19, 36]. Der in der vorliegenden Arbeit verwendete Scrubber besteht aus drei mit Mangandioxid beschichteten Kupfernetzen (Außendurchmesser: 24 mm) in einem Glasgehäuse (vgl. Abb. 2.4). Die Netze stammen aus einem Ozon-Analysator, wo sie genutzt werden, um ozonfreie Luft im Kalibrationskreislauf des Geräts zur Verfügung zu stellen (Fa. Ansyco GmbH, Karlsruhe).

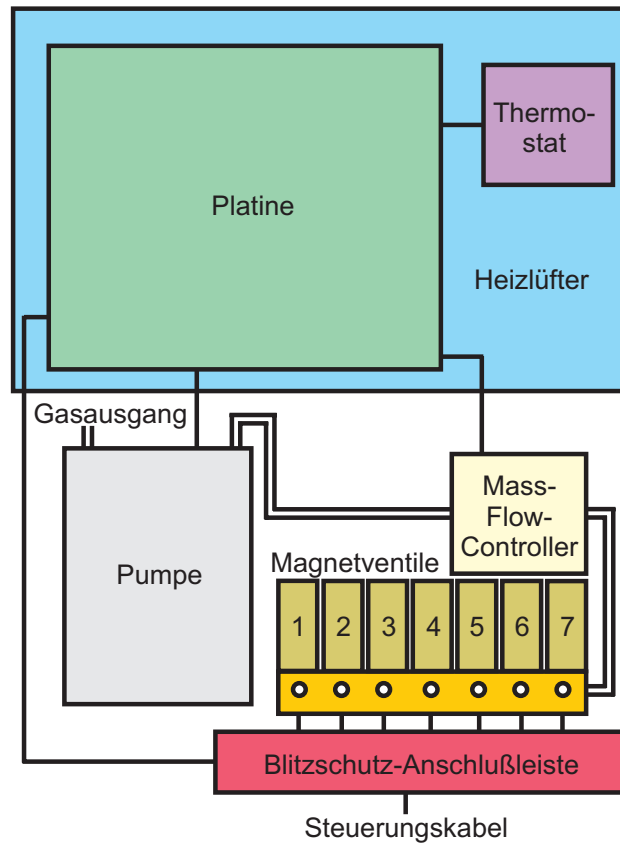


Abbildung 2.3: Schemazeichnung der verwendeten Probenahmeeinrichtung.

Einer der sieben Probenahmekanäle wurde ausschließlich dazu verwendet, um den Ozonscrubber über einen Zeitraum von 10 min vor der Probenahme mit Umgebungsluft zu spülen. Der Ozonscrubber war über ein Swagelok Übergangsstück aus Edelstahl mit sieben deaktivierten Quarzkapillaren (Vorsäulen aus Quarz mit Methyl-Silyl-Desaktivierung; ID: 0,53 mm, AD: 0,75 mm; Fa. Klaus Ziemer GmbH, München) verbunden, die wiederum über Swagelok Übergangsstücke mit den Adsorptionsröhrchen verbunden waren. Die Kapillaren wurden als Diffusionsbarrieren benutzt, um ein Eindringen von Luftkomponenten außerhalb der Probenahmezeit zu minimieren (Siehe Abschnitt ‚Diffusionsbestimmter Transport durch eine Kapillare‘ auf Seite 16).

Während der Probenahme wurde der Gasstrom auf ca.  $130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  eingestellt und es wurde eine Probenahmezeit von 40 min ausgewählt, um ein

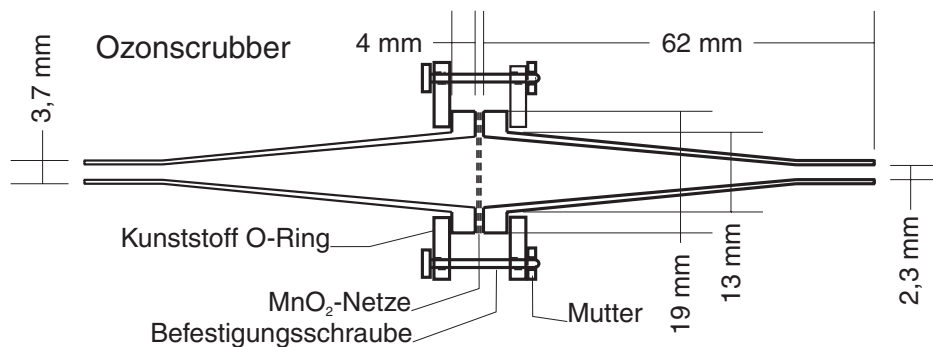


Abbildung 2.4: Schemazeichnung des eingesetzten Ozonscrubbers.

Probenahmevolumen von 5 bis 5,5 l zu erhalten. Dieses Volumen reichte auf der einen Seite aus, um neben Spurenbestandteilen einiger Kohlenwasserstoffe auch die Oxidationsprodukte der wichtigsten Terpene zu identifizieren, ohne auf der anderen Seite einen Durchbruch der Analyten zu riskieren (siehe Abschnitt 2.1.3). Da der Einsatzbereich der Probenahmeeinrichtung ein möglichst geringes Gewicht vorschrieb, mußten bei der Auslegung der Probenahmeeinrichtung die drei folgenden Parameter aufeinander abgestimmt werden:

- Länge und Durchmesser der Diffusionsbarriere
- Der minimale Ansaugdruck der gewählten Pumpe
- Die Förderleistung der Pumpe

Dabei war die Förderleistung der Pumpe aufgrund der gewünschten Zeitauflösung der Probenahme festgelegt. Die zur Auslegung der Pumpe und der Diffusionsbarriere durchgeführten theoretischen Überlegungen werden in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben.

### Diffusionsbestimmter Transport durch eine Kapillare

Das zeitbergesteuerte Probenahmesystem ermöglichte den Anschluß von sieben Probenahmeröhrchen. Wie bereits erwähnt, wurden diese an einem Ozonscrubber angeschlossen, um die Bildung von positiven oder negativen Artefakten zu verhindern. Um nun zu vermeiden, daß während der Zeit, in der keine Probe mit dem jeweiligen Röhrchen genommen wurde, größere Mengen an Analytmolekülen in das Adsorptionsröhrchen diffundieren, sollte die Verbindung zwischen Ozonscrubber und Röhrchen optimiert werden. Der im Prinzip einfachste Lösungsweg, die Verwendung von Magnetventilen zwischen Probenahmeröhrchen und Ozonscrubber, sollte aufgrund möglicher Artefaktbildung (Ausgasung von Komponenten, Adsorption von Analyten) nicht eingeschlagen werden.

Daher sollte als Sperre eine sogenannte Diffusionsbarriere eingesetzt werden, die in diesem Fall aus einer Kapillare bestehen sollte, die durch ihre Länge und ihren Querschnitt verhindert, daß sich die Blindwerte während der „inaktiven Zeit“ erhöhen. Um die Effektivität dieser Diffusionsbarriere abzuschätzen, wird im folgenden berechnet, wieviel Masse einer Substanz „A“, die in der Gasatmosphäre „B“ enthalten ist, nach der Zeit  $t$  durch eine Kapillare hindurch diffundiert. Zur Berechnung des Teilchenflusses wird folgende Gleichung verwendet [12]:

$$N_{Az}|_{z=z_1} = \frac{\dot{n}}{F} = \frac{p_{ges} \cdot D_{AB}}{(z_2 - z_1) \cdot R \cdot T} \cdot \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (2.1)$$

Dabei ist der Teilchenfluß  $N_{Az}|_{z=z_1}$  [mol s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>] die Anzahl der Teilchen pro Zeit  $\dot{n}$  [mol s<sup>-1</sup>], die durch eine Fläche  $F$  [m<sup>2</sup>] treten,  $p_{ges}$  der Umgebungsdruck [Pa],  $D_{AB}$  ist der Diffusionskoeffizient [cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>],  $R = 8,314$  Pa m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> ist die Allgemeine Gaskonstante,  $T$  die Temperatur in [K],  $p_B$  ist die Summe der Partialdrücke aller übrigen Komponenten und  $(z_2 - z_1)$  entspricht der Länge der Kapillare  $l$  [cm]. Dabei steht der Index „1“ für das der Umgebung zugewandte Ende der Kapillare und der Index „2“ für das dem Probenahmeröhrchen zugewandte Ende der Kapillare (siehe Abb. 2.5).

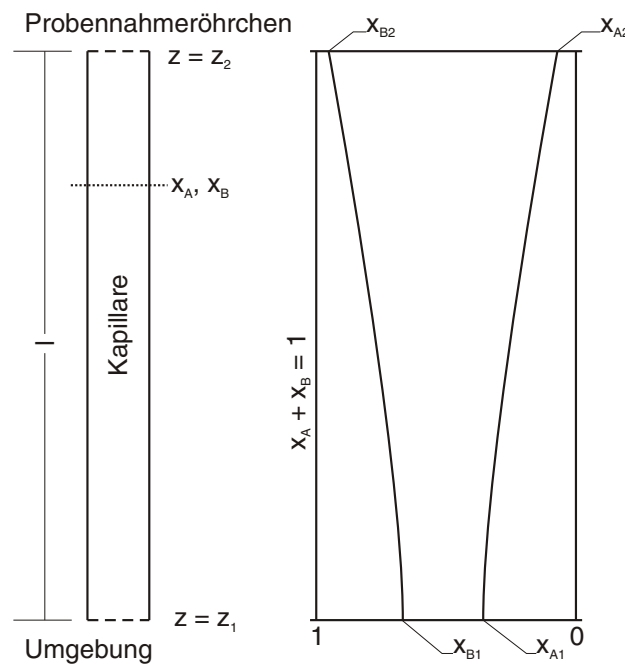


Abbildung 2.5: Änderung der Molenbrüche  $x_A$  und  $x_B$  während der Diffusion durch eine Kapillare [12].

Der Teilchenfluß soll nun durch einen Massenfluß  $\dot{m}$  [g s<sup>-1</sup>] ersetzt werden:

$$\dot{m} = \dot{n} \cdot M \quad (2.2)$$

Dabei ist  $M$  die Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ].

$$\frac{\dot{m}}{M \cdot F} = \frac{p_{ges} \cdot D_{AB}}{(z_2 - z_1) \cdot R \cdot T} \cdot \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (2.3)$$

$F$  [ $\text{cm}^2$ ] entspricht der inneren Querschnittsfläche der Kapillare.

$$F = \pi \cdot r^2 = \pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (2.4)$$

Einsetzen ergibt:

$$\frac{\dot{m}}{(\pi \cdot d^2/4) \cdot M} = \frac{p_{ges} \cdot D_{AB}}{l \cdot R \cdot T} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (2.5)$$

Umstellen der Gleichung ergibt für den Massenfluß:

$$\dot{m} = \frac{\pi \cdot d^2 \cdot p_{ges} \cdot D_{AB} \cdot M}{4 \cdot l \cdot R \cdot T} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad (2.6)$$

Dabei ist  $d$  der Innendurchmesser der Kapillare [mm],  $l$  die Länge der Kapillare [cm] und  $M$  die Molmasse [ $\text{g mol}^{-1}$ ].

**Optimierung der Diffusionssperre:** An dem Beispiel der Diffusion des Monoterpens Camphen in das Probenahmeröhrchen soll der auftretende Massenfluß berechnet werden. Dazu werden folgende Werte verwendet:

$$\begin{aligned} d &= 0,053 \text{ cm} \\ p_{ges} &= 101325 \text{ Pa} \\ M &= 136,2 \text{ g mol}^{-1} \\ l &= 5 \text{ cm} \\ R &= 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ T &= 293,15 \text{ K} \\ c_{A1} &= 0,1 \text{ ppm(v/v)} \end{aligned}$$

Bei der Annahme des idealen Gasgesetzes folgt:

$$c_{A1} = \frac{V_{A1}}{V_{A1} + V_{B1}} = \frac{p_{A1}}{p_{A1} + p_{B1}} = \frac{n_{A1}}{n_{A1} + n_{B1}} = \frac{0,1 \cdot 10^{-6}}{1} \quad (2.7)$$

Falls der Analyt im Probenahmeröhrchen (Punkt 2) vollständig adsorbiert wird ( $p_{A2} = 0$ ), folgt daraus:

$$\frac{p_{B2}}{p_{B1}} = \frac{1}{1 - 0,1 \cdot 10^{-6}} \quad (2.8)$$

Der Diffusionskoeffizient von Camphen ist in Tabelle 2.2 aufgeführt und wurde wie im folgenden Abschnitt ‚Bestimmung der Diffusionskoeffizienten‘ auf Seite 20 beschrieben aus experimentellen Daten ermittelt. Einsetzen dieser Werte in Gleichung (2.6) ergibt für den durch Diffusion verursachten Massenfluß an Camphen für die verwendeten Kapillaren:

$$\dot{m} = 2,03 \cdot 10^{-14} \text{ g s}^{-1}$$

Innerhalb der Zeit  $t$  reichert sich aufgrund von Diffusion auf einem Probenahmeröhrchen die Substanz  $A$  mit der Masse  $m_{A,Blind}$  an.

$$m_{A,Blind} = \dot{m} \cdot \Delta t \quad (2.9)$$

Die Probenahmeröhrchen sollten mindestens zweimal täglich ausgewechselt werden, d.h. Analytmoleküle können maximal über einen Zeitraum  $\Delta t$  von 12 h in die Röhrchen hineindiffundieren und damit die Blindwerte erhöhen. Dies ergibt für eine angenommene atmosphärische Camphen-Konzentration von 100 ppb(v/v) und einem Zeitraum von 12 h für die Erhöhung des Blindwertes durch Diffusion folgenden Wert:

$$\begin{aligned} m_{A,Blind} &= 2,03 \cdot 10^{-14} \text{ g s}^{-1} \cdot (12 \text{ h} \cdot 60 \text{ min h}^{-1} \cdot 60 \text{ s min}^{-1}) \\ &= 8,79 \cdot 10^{-10} \text{ g} \end{aligned}$$

Die Adsorption der Analyten auf den Adsorptionsmitteln im Probenahmeröhrchen wird zu 100% angenommen, d.h. nach der Probenahme sollte die Masse  $m_{A,Probe}$  an Analyt auf dem Probenahmeröhrchen zu finden sein. Für die Berechnung von  $m_{A,Probe}$  wird nun die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes angenommen:

$$\begin{aligned} m_{A,Probe} &= \frac{M \cdot p_{ges}}{R \cdot T} \cdot \frac{n_{A2}}{n_{A2} + n_{B2}} \cdot t_{Probe} \cdot \dot{V}_{ges} \quad (2.10) \\ m_{A,Probe} &= \frac{136,2 \text{ g mol}^{-1} \cdot 101325 \text{ Pa}}{8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 293,15 \text{ K}} \cdot \frac{0,1 \cdot 10^{-6}}{1} \cdot 40 \text{ min} \cdot 130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \\ &= 2,94 \cdot 10^{-6} \text{ g} \end{aligned}$$

Dabei ist  $\dot{V}_{ges} = 130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  der Gasstrom während der Probenahme und  $t_{Probe} = 40 \text{ min}$  die verwendete Probenahmezeit.

Aus dem Verhältnis der in das Röhrchen hineindiffundierten Masse  $m_{A,Blind}$  zur während der Probenahmezeit adsorbierten Masse  $m_{A,Probe}$  kann die Effizienz der Diffusionsbarriere  $\eta_{Barriere}$  abgeschätzt werden.

$$\eta_{Barriere} = \left( 1 + \frac{m_{A,Blind}}{m_{A,Probe}} \right)^{-1} = \left( 1 + \frac{8,79 \cdot 10^{-10} \text{ g}}{2,94 \cdot 10^{-6} \text{ g}} \right)^{-1} = 0,9991$$

Für die häufigsten Monoterpene und das anthropogen verursachte Benzol ist  $\eta_{Barriere}$  in Tabelle 2.2 aufgeführt. Aus diesen Werten folgt, daß durch Diffusion ein Überbefund zwischen 0,06% und 0,64% zu erwarten ist. Da dieser Fehler als gering gegenüber anderen Probenahmefehlern einzuschätzen ist, wurden die Abmessungen der Diffusionsbarriere als optimal für die benötigte Probenahme angesehen.



### Massentransport durch Druckabfall in einer Kapillare

Um eine aktive Probenahme zu gewährleisten, mußte der dazu notwendige minimale Ansaugdruck der verwendeten Pumpe bestimmt werden. Entscheidend hierfür sollte der minimale Ansaugdruck sein, der an den als Diffusionsbarrieren verwendeten Kapillaren anliegen muß. Um den minimal benötigten Ansaugdruck für den gewünschten Volumenstrom durch eine Kapillare zu berechnen, wird von folgenden Annahmen ausgegangen [12]:

- laminare Strömung,
- die Kapillare hat innen runde, konstante Abmessungen,
- die Rauigkeit der Kapillare ist vernachlässigbar klein.

Bei Gültigkeit dieser Annahmen ist der benötigte Druckabfall  $\Delta p$  gegeben durch [12, 54]:

$$\Delta p = p_1 - p_2 = \frac{128 \cdot \dot{V} \cdot \mu \cdot l}{\pi \cdot d^4} \quad (2.11)$$

Dabei ist  $p_1$  der Umgebungsdruck [Pa] und  $p_2$  der Druck hinter der Kapillare (siehe Abb. 2.5),  $\mu$  die dynamische Viskosität [ $\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ],  $\dot{V}$  der Volumenfluß [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ],  $d$  der Innendurchmesser [cm] der Kapillare und  $l$  ihre Länge [cm].

Für die Probenahme während der BIOFOR-Meßkampagnen wurde ein Probenahmefluß von  $\dot{V} = 200 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$  gewählt. Der Innendurchmesser der verwendeten Kapillare ist  $d = 0,053 \text{ cm}$  und ihre Länge  $l = 5 \text{ cm}$ . Die dynamische Viskosität von trockener Luft bei 273 K ist nach SEINFELD und PANDIS [138]  $\mu = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Einsetzen dieser Werte liefert:

$$\begin{aligned} \Delta p &= \frac{128 \cdot 200 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1} \cdot 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{s}^{-1} \cdot 5 \text{ cm}}{\pi \cdot (0,053 \text{ cm})^4} \\ &= 1,48 \text{ kPa} \end{aligned}$$

Das bedeutet, daß mindestens ein Druckabfall von 1,48 kPa erzeugt werden muß, um eine aktive Probenahme zu gewährleisten. Die daraufhin ausgewählte Pumpe (siehe Abschnitt 2.1.2) war in der Lage, eine Druckdifferenz von 10 kPa zu erzeugen, bei einem zur gleichen Zeit sehr geringen Gewicht der Membranpumpe.

### Bestimmung der Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten der in der Atmosphäre am häufigsten vorkommenden Monoterpene (vgl. Abb. 2.13) wurde für die im Abschnitt ‚Probenahmefehler‘ auf Seite 22 durchgeführten Berechnungen sowie zur Auslegung der Diffusionsbarriere (Abschnitt ‚Diffusionsbestimmter Transport durch eine Kapillare‘

auf Seite 16) benötigt. Da diese in der Literatur noch nicht verfügbar waren, wurde die im Abschnitt ‚Testgasquelle‘ auf Seite 36 beschriebene Testgasquelle dazu verwendet, die Diffusionskoeffizienten ausgewählter Monoterpene experimentell zu ermitteln. Bei der verwendeten Testgasquelle (siehe Abb. 2.11) diffundierte die flüchtige Substanz A, z.B. ein Monoterpen, durch eine Kapillare in eine Stickstoffatmosphäre (Substanz B). Der Diffusionskoeffizient  $D_{AB}$  ist sowohl von den physikochemischen Daten der Substanz A als auch von denen der Substanz B abhängig. Dieser Zusammenhang wird durch Gleichung (2.6) beschrieben. Umstellen dieser Gleichung nach dem Diffusionskoeffizienten  $D_{AB}$  liefert:

$$D_{AB} = \frac{\dot{m} \cdot 4 \cdot l \cdot R \cdot T}{\pi \cdot d^2 \cdot p_{ges} \cdot M \cdot \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}}} \quad (2.12)$$

Dabei ist  $p_{ges}$  der Gesamtdruck (Umgebungsdruck) über der Kapillare und das Verhältnis  $p_{B2}/p_{B1}$  läßt sich auch folgendermaßen beschreiben:

$$\frac{p_{B2}}{p_{B1}} = \frac{p_{ges} - p_{A2}}{p_{ges} - p_{A1}} \quad (2.13)$$

Der Partialdruck  $p_{A1}$  kann an dem Punkt 1 ( $z_1$  siehe Abb. 2.5) mit dem Dampfdruck der Komponente A gleichgesetzt werden und  $p_{A2}$  kann nach dem idealen Gasgesetz berechnet werden,

$$p_{A2} = \frac{\dot{m}_{A2} \cdot R \cdot T}{M_A \cdot \dot{V}}, \quad (2.14)$$

mit dem Massenfluß  $\dot{m}_{A2}$  der Komponente A am Punkt 2 ( $z_2$  siehe Abb. 2.5), dem Volumenfluß  $\dot{V}$  an Trägergas über der Kapillaren und der allgemeinen Gaskonstanten  $R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Für die im folgenden beschriebenen Versuchsbedingungen gilt:

$$p_{A2} \ll p_{ges} \Rightarrow p_{ges} - p_{A2} \approx p_{ges} \quad (2.15)$$

In der in Abschnitt ‚Testgasquelle‘ auf Seite 36 beschriebenen Testgasquelle wurde ständig ein Volumenfluß von  $\dot{V} = 7,2 \text{ l h}^{-1}$  und ein Überdruck von 1500 Pa ( $p_{ges} = 101325 \text{ Pa} + 1500 \text{ Pa}$ ) mit  $\text{N}_2$  als Trägergas aufrechterhalten. Die auf  $T = 303,15 \text{ K}$  temperierte Testgasquelle war mit Testgasgefäßen bestückt. Bei diesen Glasgefäßen, die jeweils mit einer Substanz gefüllt und mit einer deaktivierten Quarzkapillare mit definiertem Durchmesser ( $d = 0,53 \text{ mm}$ ) und auf den Dampfdruck der Substanz abgestimmter Länge versehen sind, wurde über einen Zeitraum von 13 Monaten kontinuierlich gravimetrisch der Massenverlust bestimmt (vgl. Tab. 2.2).

Beim Vergleich der aus der Literatur [53] bekannten Diffusionskoeffizienten ( $D_{AB,lit}$ ) von Benzol und Toluol mit den experimentell bestimmten ( $D_{AB,exp}$ ) fällt auf, daß die experimentellen Werte dreimal bzw. siebenmal so hoch sind

Tabelle 2.2: Dampfdruck  $p_{A1}$ , Massenfluß  $\dot{m}$ , Kapillarlänge  $l$ , der daraus berechnete Diffusionskoeffizient  $D_{AB,exp}$  ( $T = 30 \text{ °C}$ ), die aus der Literatur bekannten Diffusionskoeffizienten  $D_{AB,lit}$  [53] und die Effizienz der Diffusionsbarriere  $\eta_{Barriere}$  für die häufigsten Monoterpene, Benzol und Toluol

Substanz	$p_{A1}$ [Pa]	$\dot{m}$ [ $\mu\text{g h}^{-1}$ ]	$l$ [mm]	$D_{AB,exp}$ [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$D_{AB,lit}$ [ $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ]	$\eta_{Barriere}$
Camphen	510	9,4	19	0,081		0,9991
Limonen	470	13,2	21	0,137		0,9985
$\beta$ -Pinen	610	8,4	17	0,054		0,9994
$\alpha$ -Pinen	840	8,4	27	0,165		0,9982
Benzol	15913	162,4	79	0,302	0,102 (26,9 °C)	0,9968
Toluol	5534	102,3	97	0,601	0,086 (25,0 °C)	0,9936

(vgl. Tab. 2.2). Diese starken Abweichungen können durch einen systematischen Fehler bei dem hier vorgestellten Experiment oder durch einen zu hohen Massenfluß für diese beiden Substanzen verursacht worden sein, denn wie aus Tabelle 2.2 ersichtlich, sind die Massenflüsse für die Aromaten um den Faktor 10 höher als die für die betrachteten Terpene. Dies könnte dazu führen, daß der Massentransport durch die Kapillaren nicht vollständig durch Diffusion bestimmt wird. Da für die Terpene noch keine Diffusionskoeffizienten publiziert worden sind, sollen die hier kalkulierten Werte trotz der mangelnden Verifizierung für die in dieser Arbeit notwendigen Berechnungen verwendet werden.

### Probenahmefehler

Bei den in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen soll ausschließlich die Gasphase untersucht werden. Ein Teil der untersuchten Substanzen, insbesondere der schwerflüchtigen Komponenten, z.B. die Oxidationsprodukte Pinonaldehyd und Nopinon, sind nicht nur in der Gasphase vorhanden, sondern auch zum Teil kondensiert auf der atmosphärischen Partikelphase. Dieser Anteil sollte idealerweise in das Analysenergebnis einfließen. Die Größe der Probenahmeöffnung ist aber für die Effizienz der Partikelprobenahme von entscheidender Bedeutung [64]. Da aber in der Probenahmeeinrichtung Kapillaren als Diffusionsbarriere zwischen Ozonscrubber und Adsorptionsröhrchen verwendet wurden, soll im folgenden der dadurch auftretende Fehler betrachtet werden. Weiterhin sollen geeignete Parameter für die in Kapitel 3 diskutierte Probenahme von Partikeln gefunden werden.

Da die Probenahme schon im Hinblick auf kurze Wege für die Gasströme und inerte Materialien konstruiert wurde, bleibt noch die Minimierung eines häufigen systematischen Fehlers, der durch die Masseträgheit der Partikel verursacht wird. Positive oder negative Artefakte treten bei der Probenahme von Aerosolen durch die Größe der Eintrittsöffnung der Probenahmeeinrichtung

und durch die Richtung des Gasstroms in Bezug auf die Richtung der Luftströmung auf. Dieser Aspekt soll aus zwei Blickwinkeln betrachtet werden. Im vorliegenden Kapitel wird eine kleine Eintrittsöffnung (Kapillare) und ein relativ kleiner Volumenstrom und in Kapitel 3 wird eine große Eintrittsöffnung und ein hoher Volumenstrom für eine möglichst effektive Probenahme von Partikeln verwendet. Um den auftretenden systematischen Fehler zu beschreiben, wird die Größe der Probenahme-Eintrittseffizienz (engl.: *sample inlet efficiency*) eingeführt [64]:

$$\eta_{inlet} = \frac{c_{Probe}(D_P)}{c_{Atm}(D_P)} \quad (2.16)$$

Sie bezieht sich auf Partikel mit dem Durchmesser  $D_P$  und der Anzahlkonzentration (engl.: *number concentration*)  $c(D_P)$  und beschreibt das Verhältnis der Anzahlkonzentration in der Probe zu der in der Atmosphäre vorliegenden Anzahlkonzentration. Die Probenahme-Eintrittseffizienz kann dann durch folgende Gleichung näherungsweise beschrieben werden:

$$\eta_{inlet} = 1 + \left( \frac{\nu_{ae}}{\nu_{sam}} - 1 \right) \left( 1 - \frac{1}{1 + Stk (2 + 0,62 \cdot \nu_{sam}/\nu_{ae})} \right) \quad (2.17)$$

$\nu_{sam}$  ist die über alle Teilchen gemittelte Geschwindigkeit am Eingang der Probenahme und  $\nu_{ae}$  ist die durchschnittliche Geschwindigkeit der Aerosolpartikel, die sich von der Gasgeschwindigkeit  $\nu_g$  unterscheiden kann.  $Stk$  ist die sogenannte Stokeszahl (engl.: *Stokes number*), die das Verhältnis von  $s_{st}$  und dem Durchmesser der Probenahmeeintrittsöffnung  $a$  angibt:

$$Stk = s_{st}/a = \nu_{rel,P} \cdot \tau_P/r \quad (2.18)$$

Dabei ist  $s_{st}$  die gesamte Entfernung, die ein Partikel, welches mit der Geschwindigkeit  $\nu_0$  in ein ruhendes Gasvolumen eintritt, zurücklegt, bevor es stoppt (engl.: *stopping distance*).  $r$  ist der Radius der Probenahmeeintrittsöffnung  $a = 2r$  und  $\nu_{rel,P}$  ist die relative Geschwindigkeitsdifferenz  $\nu_{rel,P} = |\vec{\nu}_P - \vec{\nu}_G|$  zwischen Partikel und Gas, wobei sowohl Betrag als auch Richtung berücksichtigt werden. Die ebenso benötigte charakteristische Relaxationszeit eines Partikels  $\tau_P$  ergibt sich zu:

$$\tau_P = \frac{m_P C_c}{3\pi\mu D_P} \quad (2.19)$$

Dabei ist  $m_P$  die Masse und  $D_P$  der Durchmesser des Partikels,  $\mu$  die Viskosität der gasförmigen Umgebung und  $C_c$  ein Korrekturfaktor (engl.: *slip correction faktor*) [138],

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_P} \left[ 1,257 + 0,4 \exp \left( -\frac{1,1D_P}{2\lambda} \right) \right], \quad (2.20)$$

mit der mittleren freien Weglänge  $\lambda$  der Gasmoleküle.

**Beispielrechnung:** Im folgenden wird ein kugelförmiges Partikel mit der Dichte  $\rho = 1 \text{ g cm}^{-3}$  und einen Durchmesser von  $D_P = 100 \text{ nm}$  angenommen. Die Viskosität von Luft  $\mu = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$  und die mittlere freie Weglänge  $\lambda = 6,98 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  wurden aus SEINFELD und PANDIS [138] entnommen.

Es bleiben drei unbestimmte Variablen übrig, die die Probenahme-Eintrittseffizienz beeinflussen:

1. Die relative Geschwindigkeit  $v_{rel,P}$ ,
2. das Verhältnis  $v_{sam}/v_{ae}$
3. der Durchmesser der Probenahmeöffnung  $a = 2r$ .

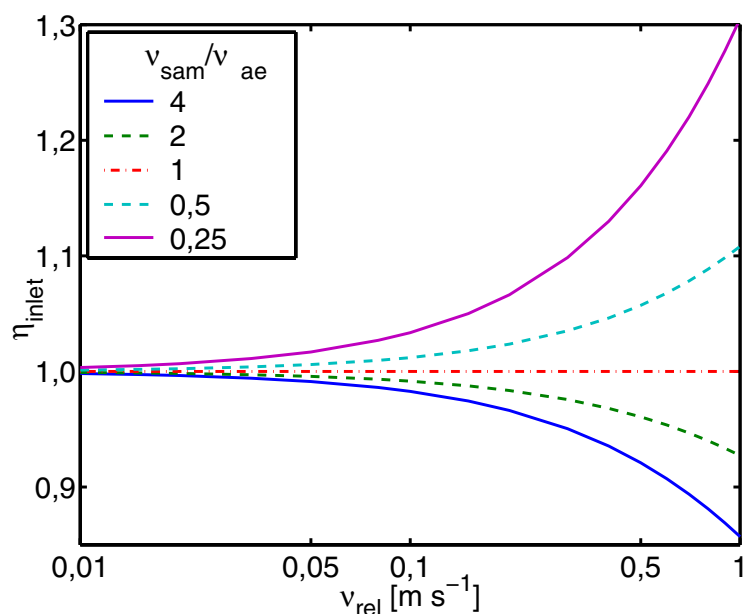


Abbildung 2.6: Probenahme-Eintrittseffizienz in Abhängigkeit von der relativen Geschwindigkeitsdifferenz  $v_{rel,P}$  bei einer Variation von  $v_{sam}/v_{ae}$  von 0,25 bis 4.

In Abbildung 2.6 wird die Probenahme-Eintrittseffizienz  $\eta_{inlet}$  in Abhängigkeit von der relativen Geschwindigkeitsdifferenz bei einer Variation von  $v_{sam}/v_{ae}$  von 0,25 bis 4 dargestellt. Die Abbildung zeigt, daß bei einer gleichen vektoriellen Geschwindigkeit von Partikel und Gas  $\eta_{inlet} = 1$  ergibt und daß bei einer relativen Geschwindigkeitsdifferenz von kleiner  $0,01 \text{ m s}^{-1}$  die Probenahme-Eintrittseffizienz näherungsweise ebenfalls 1 ist. Bei höheren Werten von  $v_{rel,P}$  nimmt der Einfluß des Verhältnisses  $v_{sam}/v_{ae}$  zu. Wie aus Abbildung 2.6 zu erkennen ist, kommt es bei  $v_{sam} > v_{ae}$  zu Unterbefunden und bei  $v_{sam} < v_{ae}$  zu

Überbefunden. Die folgende Fallunterscheidung zeigt die Zusammenfassung der Aussagen:

$$\eta_{inlet} \begin{cases} = 1 & \text{falls } \vec{v}_P = \vec{v}_G, \\ \approx 1 & \text{falls } \vec{v}_P \neq \vec{v}_G \ \& \ \nu_{rel,P} < 0,01 \text{ m s}^{-1}, \\ = 1 & \text{falls } \vec{v}_P \neq \vec{v}_G \ \& \ \nu_{rel,P} > 0,01 \text{ m s}^{-1} \ \& \ \nu_{sam} = \nu_{ae}, \\ < 1 & \text{(Unterbefund) falls } \vec{v}_P \neq \vec{v}_G \ \& \ \nu_{rel,P} > 0,01 \text{ m s}^{-1} \ \& \ \nu_{sam} > \nu_{ae}, \\ > 1 & \text{(Überbefund) falls } \vec{v}_P \neq \vec{v}_G \ \& \ \nu_{rel,P} > 0,01 \text{ m s}^{-1} \ \& \ \nu_{sam} < \nu_{ae}. \end{cases} \quad (2.21)$$

Um eine korrekte Probenahme zu gewährleisten, sollte also einer der ersten drei Fälle vorliegen. Da die Parameter  $\nu_{sam}$  und  $\nu_{ae}$  nur schwer zu kontrollieren sind, ist es praktikabler, Fall 2 anzustreben.

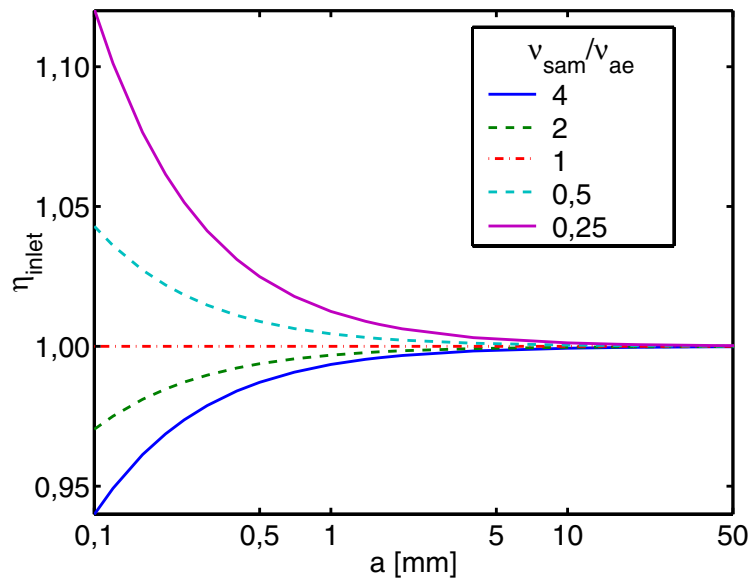


Abbildung 2.7: Probenahme-Eintrittseffizienz in Abhängigkeit von dem Durchmesser  $a$  der Probenahmeeintrittsöffnung bei einer Variation von  $\nu_{sam}/\nu_{ae}$  von 0,25 bis 4.

Abb. 2.7 zeigt die Abhängigkeit der Probenahme-Eintrittseffizienz in Abhängigkeit von dem Durchmesser der Probenahmeeintrittsöffnung bei einer gleichzeitigen Variation von  $\nu_{sam}/\nu_{ae}$ . Dabei wurde  $\nu_{rel,P} = 0,01 \text{ m s}^{-1}$  gewählt. Die Abbildung zeigt deutlich, daß durch die Wahl einer Probenahmeöffnung für die Partikelprobenahme von 1 bis 5 cm sich die Probenahme-Eintrittseffizienz zu  $\eta_{inlet} \approx 1$  ergibt. Unter der Annahme, daß der kritische Punkt bei der VOC Probenahme die Einlaßöffnung des Ozonscrubbers mit einer Öffnung von 2,3 mm ist, ist die Probenahme-Eintrittseffizienz auch für eine Probenahme im Partikelbereich hinreichend.

### 2.1.3 Voranreicherung der Analyten

Da sämtliche Untersuchungen in der Atmosphäre in einem sehr niedrigen Konzentrationsbereich stattfinden, konnten online-Messungen mit dem zur Verfügung stehenden Instrumentarium nicht realisiert werden. Für online-Messungen der Massenflüsse von VOCs wurde bisher nur das zu Beginn dieses Kapitels vorgestellte PTR-MS System von KARL ET AL. [79] beschrieben. Dieses wurde auch in Kombination mit einem Anemometer für REA-Messungen auf einer Höhe von 4,5 m über dem Boden verwendet [78]. Diese Methode kam für die hier durchgeführten Untersuchungen nicht in Frage, da die Inbetriebnahme des PTR-MS über der Baumkrone nur schwer zu realisieren gewesen wäre bzw. die Einlaßleitung des PTR-MS zu lang gewesen wäre. Erschwerend kommt hinzu, daß die einzelnen Monoterpene wie vorher beschrieben nicht unterschieden werden können.

Um die angestrebte Nachweisgrenze zu erreichen und gleichzeitig eine zeitaufgelöste Probenahme zu ermöglichen, wurde eine 40 minütige Voranreicherung der Proben durchgeführt. Zur Voranreicherung stehen im wesentlichen drei Möglichkeiten zur Verfügung: die Adsorption an festen Adsorbentien, die Absorption in Flüssigkeiten oder das Ausfrieren der Substanzen. Das Ausfrieren der Substanzen mit z.B. flüssigem Stickstoff oder festem CO<sub>2</sub> (sog. Trockeneis) erweist sich meist als unpraktikabel, da der Transport und die Lagerung dieser Proben aufwendig und kostenintensiv ist. Außerdem wird beim Ausfrieren gleichzeitig der sich in der Atmosphäre befindliche Wasserdampf mit angereichert, welches bei der Probenvorbereitung bzw. späteren Analytik zu Problemen führt [37].

Die Absorption in Flüssigkeiten bietet sich nur an, wenn ein anschließender Derivatisierungsschritt zur Probenvorbereitung notwendig ist. Nachteilig ist aber die Verdünnung der Probe und eventuell auch zusätzliche Blindwerte durch das Lösungsmittel. Daß auch bei einer notwendigen Derivatisierung diese Art der Voranreicherung umgangen werden kann, zeigt Abschnitt 3.2.

Für eine spätere Analyse mit Hilfe der Gaschromatographie bietet sich im allgemeinen die im folgenden beschriebene Voranreicherung mit Hilfe fester Adsorptionsmaterialien an. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die Adsorptionsmaterialien aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften für die verschiedenen flüchtigen Kohlenwasserstoffe unterschiedlich hohe Aufnahmevermögen aufweisen. Wird das Aufnahmevermögen überschritten, kommt es zu einer unvollständigen Adsorption der Substanz, und diese tritt am Ende des Adsorptionsröhrchens wieder aus (sog. Durchbruch). Daher sollten vor der Probenahme die Konzentrationsbereiche der auftretenden Substanzklassen ungefähr bekannt sein, um die Adsorptionsmaterialien aufgrund der stoffspezifischen Adsorptionskapazitäten und damit unterschiedlicher maximaler Probenahmevolumina (sogenannte Durchbruchvolumina) für die einzelnen Verbindungsklassen auszuwählen [37, 55].

## Adsorptionsmaterialien

Verschiedene Adsorptionsmaterialien können zur quantitativen Bestimmung gasförmiger Kohlenwasserstoffe benutzt werden, die sich grundsätzlich in zwei Klassen gliedern [32]:

- Auf Kohlenstoffbasis beruhende Adsorbentien, wie graphitisierter Ruß oder Kohlenstoff-Molekularsiebe.
- Synthetische Polymere wie Tenax.

Die einzelnen Adsorbentien weisen dabei häufig nur für Kohlenwasserstoffe mit bestimmten Stoffeigenschaften, wie polar bzw. unpolar oder leicht- bzw. schwerflüchtig, optimale Eigenschaften auf. Um ein möglichst breites Spektrum an organischen Verbindungen zu erfassen, werden daher häufig Kombinationen von Adsorptionsmaterialien, wie Carbotrap B und Carboxen 1000 [121], Tenax GR [147], Carbosieve S-III, Carbotrap und Carbotrap C [144], eingesetzt.

Für die vorliegende Arbeit wurde eine Kombination von Tenax TA (Fa. Macherey-Nagel, Düren) und Carbotrap (Fa. Sigma-Aldrich, Bereich Supelco, Deisenhofen) ausgewählt, deren technische Details in Tabelle 2.3 aufgeführt sind. Dadurch war es möglich, anthropogene Kohlenwasserstoffe wie Benzol, biogene wie die Terpene inklusive ihrer Oxidationsprodukte und C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffe (z.B.: Sesquiterpene) simultan mit einem akzeptablen Probenahmevermögen zu erfassen [55, 56, 129]. Ein Nachteil des verwendeten Tenax TA ist, daß dieses organische Polymer mit Ozon reagieren kann. Die dabei auftretenden Artefakte wie Acetophenon und Benzaldehyd wurden allerdings bereits von CLAUSEN und WOLKOFF [27] charakterisiert und bei der Auswertung der hier vorgestellten Ergebnisse nicht berücksichtigt. Weiterhin können negative Artefakte durch chemische Reaktion des Analyten auf der Adsorbentienoberfläche zustande kommen. Dies betrifft vor allem die ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie 1,3-Butadien, Isopren und viele Monoterpene [32, 56]. Zur Vermeidung von Minderbefunden wurde daher in dieser Arbeit ein der Probenahmeeinrichtung vorgeschalteter Ozonscrubber verwendet (vgl. Abschnitt 2.1.2).

## Präparation der Adsorptionsröhrchen

Als Adsorptionsröhrchen wurden Glasröhrchen (Innendurchmesser: 3,8 mm; Außendurchmesser: 6 mm; Länge: ca. 177 mm) verwendet, die mit 100 mg Tenax TA und 100 mg Carbotrap befüllt wurden (siehe Abb. 2.8). Um mögliche Einflüsse von „aktiven“ Stellen auf der Oberfläche der verwendeten Glasröhrchen auf den Analyten zu minimieren, wurden die Glasröhrchen vor ihrer Verwendung zur Deaktivierung der Oberfläche silanisiert. Die schrittweise Herstellung der Probenahmeröhrchen wird im folgenden beschrieben:



Tabelle 2.3: Technische Daten der verwendeten Adsorptionsmaterialien

Handelsname	Tenax TA	Carbotrap
Substanz	Poly-2,6-diphenyl-p-phenylenoxid	Graphitisierter Ruß
Spezifische Oberfläche	35 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	100 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
Porenvolumen	2,4 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	
Durchschnittliche Porengröße	0,2 nm	
Dichte	0,2 g cm <sup>-3</sup>	
Thermische Stabilität	bis ca. 350 °C	bis ca. 400 °C
UV-Resistenz	Schlecht	Gut
Adsorbierbare Substanzen	Monoterpene, Diole, Phenole, Alkohole, Aldehyde, Ketone, chlorierte Aromaten	NMVOC mittlerer und geringerer Flüchtigkeit
Korngröße		0,4 – 0,8 mm
techn. Korngrößenbereich	60/80 mesh	20/40 mesh

- Zur Silanisierung wurden die auf 120 °C in einem Trockenschrank temperierten Glasröhrchen in einen Meßzylinder, der mit n-Hexan (Gradient Grade; Merck, Darmstadt) versetzt mit 5 Vol.% Dimethyldichlorsilan (WGA GmbH - Analystechnik, Moers) gefüllt war, eingetaucht und nach ca. 5 min in einen Meßzylinder mit Methanol (SupraSolv; Merck, Darmstadt) zum Abreagieren des übrigen Dimethyl-Dichlorsilans gestellt. Anschließend wurden sie erneut bei 120 °C getrocknet [55].
- Die Adsorbentien Carbotrap und Tenax TA wurden in einem Soxhlet-Extraktor für 18 h mit Methanol gereinigt.
- Packen der Röhrchen nach der Schemazeichnung in Abbildung 2.8 mit silanisierter Glaswolle zur Fixierung und Trennung der Adsorptionsmaterialien.
- Die gepackten Röhrchen wurden mit Methanol in einem Soxhlet-Extraktor für 12 h gereinigt.
- Die endgültige Konditionierung erfolgte durch Ausheizen der Röhrchen unter einem Gasstrom von ca. 30 ml min<sup>-1</sup> Stickstoff in einem GC-Ofen mit speziellen am ISAS gefertigten Halterungen bei 275 °C für 12 h. Der Stickstoffgasstrom wurde vor dem Passieren der Röhrchen durch flüssigen Stickstoff geführt, um eventuelle Verunreinigungen auszufrieren.

Um ein Eintreten von Verunreinigungen aus der Umgebungsluft zu verhindern, wurden die Röhrrchen mit als Restriktoren dienenden Swagelok Blindstopfen, die mit einer 0,3 mm Bohrung versehen waren, auf der Auslaßseite verschlossen. Zur Kontrolle wurde von jeder Charge von 16 Adsorptionsröhrrchen mindestens eins auf Blindwerte überprüft.

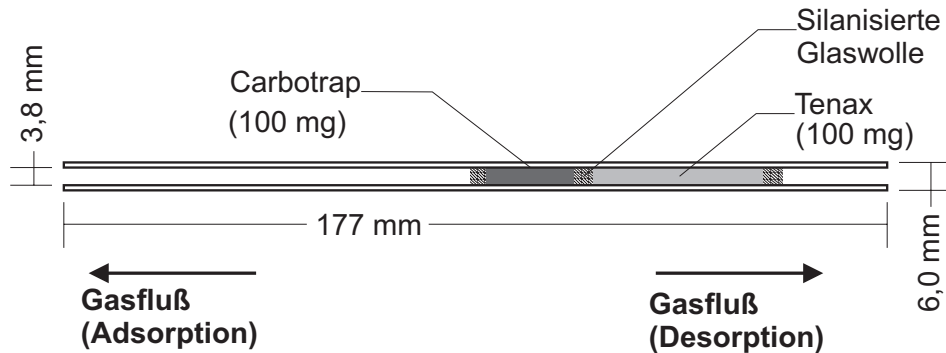


Abbildung 2.8: Adsorptionsröhrrchen (Glasrohr gefüllt mit 100 mg Tenax TA und 100 mg Carbotrap).

## 2.2 Methodik

Nach der Beendigung der in Abschnitt 2.1 beschriebenen Probenahme in Finnland wurden die Probenahmeröhrrchen mit Swagelok Blindstopfen verschlossen und zum Labor des ISAS transportiert. Dort wurden die Adsorptionsröhrrchen mit Hilfe eines speziell für diese analytische Fragestellung von HOFFMANN [55] entwickeltem gekoppelten TD-GC/MS Systems (Thermodesorption-Gaschromatographie/Massenspektrometer) analysiert (vgl. Abbildung 2.9). Die angereicherten Analytsubstanzen werden bei dieser Methode zuerst in einem Ofen thermisch desorbiert und in einer Kühlfalle fokussiert. Nach der zehnminütigen Desorption werden die Komponenten in eine Kapillartrennsäule durch schnelles Aufheizen der Kühlfalle injiziert. Nach der Trennung im GC werden die eluierten Substanzen schließlich in einen massenspektrometrischen Detektor transferiert und deren typische Molekül- bzw. Fragment-Ionen aufgezeichnet. Der Vergleich der Massenspektren und Retentionszeiten mit denen von Referenzsubstanzen wird benutzt, um die unterschiedlichen biogenen Kohlenwasserstoffe zu identifizieren. Die Gesamtdauer der Analyse einer Probe beträgt für die im folgenden im Detail beschriebene Methode etwa 60 min. Die einzelnen Arbeitsschritte werden im folgenden noch im Detail erläutert.

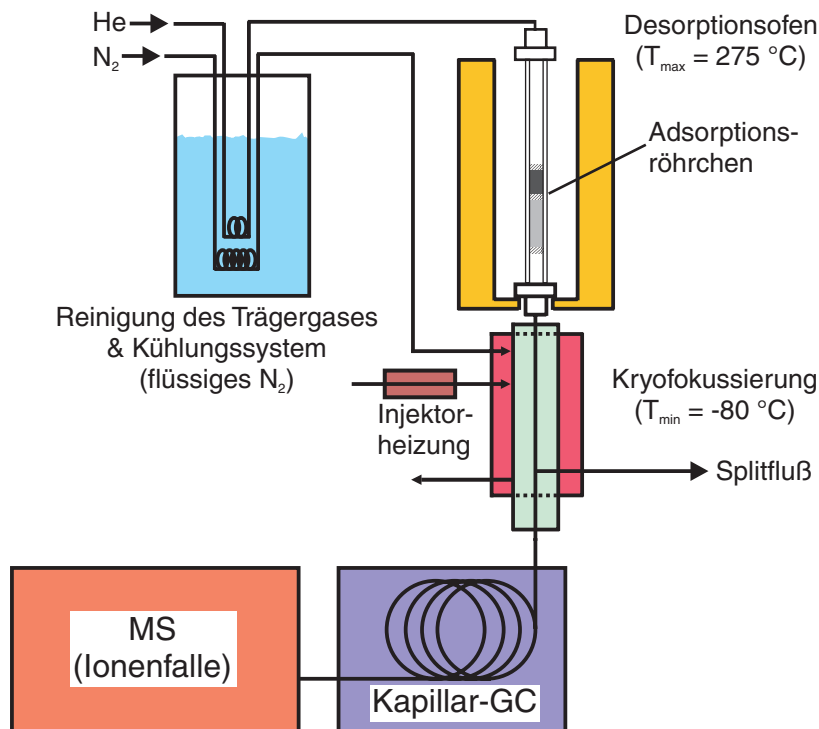


Abbildung 2.9: Aufbau des TD-GC/MS Systems

### 2.2.1 Thermodesorption und Injektion

Der Analyt wird während der Thermodesorption zur Anreicherung in einer sogenannten Kühlfalle (engl.: *cryotrap*) aufgefangen. Die Kühlfalle besteht aus einer glasbeschichteten Metallkapillare (engl.: *glass lined tube*; GLT), die auf eine Temperatur unter  $-80\text{ °C}$  (i.allg.:  $-100\text{ °C}$ ) abgesenkt wird. Wenn die Temperatur der Kühlfalle unter  $-80\text{ °C}$  gefallen ist, wird ein Adsorptionsröhrchen zur Anreicherung in den Trägergasstrom (Trägergas: Helium 5.0) des TD-GC/MS Systems eingesetzt (vgl. Abb. 2.9) und gasdicht mit Hilfe von Swagelok-Verschläüssen verschraubt. Dann werden die zwei Hälften des Desorptionsofens aus Leitbronze geschlossen und über eine Dauer von 10 Minuten erwärmt. Insgesamt vier Heizpatronen erhöhen innerhalb von fünf Minuten die Temperatur im Ofen auf  $275\text{ °C}$ . Diese Temperatur wird für weitere fünf Minuten gehalten. Während der zur Desorption nötigen Zeit ist ein zusätzlicher Gasfluß (Split) mit Hilfe eines Magnetventils (Splitventil) zugeschaltet. Nach Ablauf der Zeit wird dieser Splitfluß noch eine weitere Minute aufrechterhalten und dann abgeschaltet. Dann wird die Kühlfalle durch einen Pressluftstrom, der mit Hilfe einer Injektorheizung (Dani GmbH, Mainz-Kastel) erhitzt wird, für 2 min auf  $250\text{ °C}$  geheizt. Die Endtemperatur wird nach ca. 40 s erreicht.

Um die zur quantitativen Kryofokussierung des Analyten notwendige niedrige Temperatur von  $-80\text{ °C}$  zu erreichen, wurde zur Kühlung der verwendete

ten Kühlfalle ein Stickstoffgasstrom verwendet, der zuvor durch ein Dewar-Gefäß mit flüssigem Stickstoff geleitet wurde (siehe Abb. 2.9). Der hohe Verbrauch dieser Kühlmethode an flüssigem Stickstoff sowie logistische Probleme bei der aufwendigen Lieferung und Lagerung des flüssigen Stickstoffs beschränkt ihre Verwendung vorbehaltlich auf größere Laboratorien mit der dazu notwendigen Infrastruktur. Alternativ zu der hier verwendeten Stickstoffkühlung wurde daher für mobile Instrumente oder kleinere Laboratorien die thermoelektrische Kühlung entwickelt [63], die mittlerweile auch in kommerziell erhältlichen Systemen zu finden ist (z.B.: Fa. Perkin-Elmer, Weiterstadt). Diese mit sog. Peltier-Elementen durchgeführte Kühlung erreicht aber nicht die hier geforderte Temperatur von  $-80\text{ °C}$  und braucht im Vergleich zur Stickstoffkühlung eine längere Zeit zum Erreichen der Endtemperatur, wodurch längere Analysezeiten verursacht werden.

### 2.2.2 Trennung der Substanzen mittels GC

Da in den anfallenden Proben eine große Anzahl unterschiedlicher Substanzen auftritt, muß im allgemeinen ein Trennverfahren vor der eigentlichen Detektion geschaltet werden. Oft sollen dabei Verbindungen getrennt werden, die zur gleichen Substanzklasse gehören und dementsprechend ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften aufweisen, wie z.B. die Gruppe der Monoterpene. Für diese Zwecke hat sich die Kapillarsäulen-Gaschromatographie bei der Analytik flüchtiger Kohlenwasserstoffe bewährt. Durch die kommerzielle Verfügbarkeit einer großen Anzahl unterschiedlicher Kapillarsäulen, die sich in Säulendurchmesser, Art und Dicke der stationären Phase unterscheiden, kann ein breites Spektrum an Verbindungen aufgetrennt werden. Um die Trennleistung zu verbessern, wird die Weiterentwicklung der verschiedenen Säulentypen dabei ständig vorangetrieben [34]. Bestimmend für die Auswahl der Kapillarsäule ist hauptsächlich die Polarität, der Dampfdruck und die Menge des zu trennenden Analyten.

Zusätzlich zu der effektiven Trennung ermöglicht diese Trennmethode auch die Quantifizierung, da sie einfach mit nachweisstarken Detektoren wie dem Flammen-Ionisations-Detektor (FID) gekoppelt werden kann oder mit aktuelleren Weiterentwicklungen wie dem elektrolytisch betriebenen Flammen-Ionisations-Detektor (engl.: *Electrolyzer-Powered Flame Ionization Detector*; EFID), der sich besonders für Feldmessungen eignet, da das zum Betrieb benötigte Wasserstoffgas bei Bedarf direkt hergestellt wird [4]. Pestizide können z.B. auch mit Hilfe des gepulsten Flammen-Photometer-Detektors (engl.: *Pulsed-Flame Photometer Detector*; PFPD) analysiert werden [73]. Die Identifikation der Substanzen geschieht dabei durch einen Vergleich ihrer Retentionszeit mit denen von Referenzsubstanzen. Darüberhinaus können auch substanzspezifische Detektoren wie das Massenspektrometer eingesetzt werden, wodurch die Identifizierung unbekannter Substanzen ermöglicht wird [131, 132].

**Technische Details:** In der hier vorgestellten Arbeit wurde ein Gaschromatograph vom Typ DANI 6500 GC (Dani GmbH, Mainz-Kastel) verwendet. Für die Trennung der untersuchten Substanzen wurde eine unpolare Säule der Länge 50 m mit einer Filmdicke der stationären Phase von 1  $\mu\text{m}$  und einem Innendurchmesser von 0,32 mm verwendet (Typ 50QC2/BPX5 1.0, Fa. SGE, Weiterstadt). Als Trägergas wurde Helium der Qualität 5.0 mit einem Vordruck von 3,5 bar verwendet.

Als Temperaturprogramm des Gaschromatographen wurde folgendes Programm verwendet:

Zu Beginn wurde 37 °C für 2 min gehalten. Daraufhin wurde mit 8 °C/min auf 200 °C geheizt, anschließend mit 10 °C/min weiter auf 220 °C geheizt und diese Temperatur wurde für 18 min gehalten. Das komplette Temperaturprogramm dauerte 42,5 min. Zum Rekonditionieren der Säule wurde der Gaschromatograph über Nacht auf eine Temperatur von 150 °C geheizt und zusätzlich am darauffolgenden Morgen für ca. 20 min auf 230 °C aufgeheizt.

### GC/MS-Interface

Zur Kopplung von GC und MS stehen grundsätzlich zwei Möglichkeiten zur Verfügung [1, 66]:

**Offene Kopplung:** Das Interface besteht aus einem T-Stück, und nur ein definierter konstanter Gasstrom gelangt durch eine Restriktorkapillare in das Massenspektrometer. Das überschüssige Gas kann für einen weiteren Detektor (z.B. FID) verwendet oder verworfen werden. Da im Interface Atmosphärendruck herrscht, wird der Kopplungsbereich mit einem Trägergas umspült, um Lufteinbrüche zu verhindern. Das Vorliegen des Atmosphärendrucks ermöglicht einen direkten Vergleich der Retentionszeiten mit denen konventioneller Detektoren (z.B. FID). Desweiteren können in dem offenen Interface Kapillarsäulen verschiedener Durchmesser leichter ausgetauscht werden.

**Direkte Kopplung:** Die analytische Trennsäule wird bis in die Ionenquelle des Massenspektrometers vorgeschoben. Dies hat eine verbesserte Empfindlichkeit zur Folge, da der gesamte Eluent in die Ionenfalle gelangt. Außerdem wird die Artefaktbildung durch einen einheitlichen Weg des Analyten vom GC-Injektor bis zum massenspektrometrischen Detektor vermieden.

Beide Kopplungen haben ihre Vor- und Nachteile, aber im Hinblick auf die erwarteten geringen Analytkonzentrationen wurde in der vorliegenden Arbeit die direkte Kopplung gewählt.

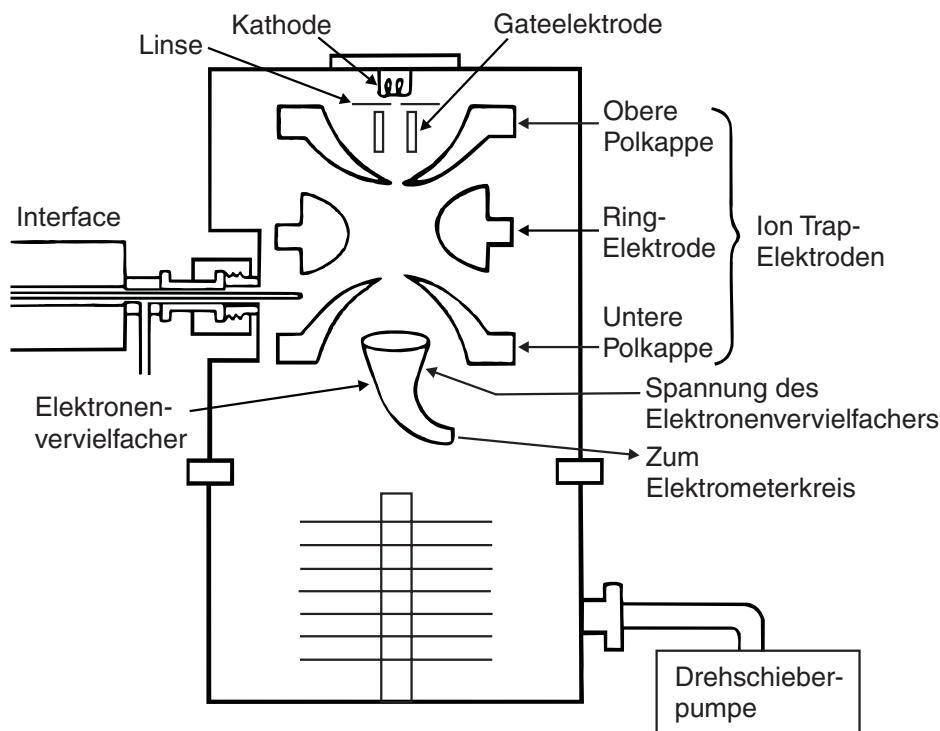


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des verwendeten Ionenfallen-Detektors.

### 2.2.3 Detektion durch Ionenfallen-Massenspektrometer

Als Detektor wurde ein Ionenfallen-Massenspektrometer (Typ ITD 700, Fa. Finnigan, Bremen) an den Gaschromatographen angeschlossen. Die wesentlichen Bauteile der in Abbildung 2.10 schematisch dargestellten Ionenfalle (engl.: *ion trap*) setzen sich aus der Kathode, einer Linse, einer Gateelektrode, drei Ionenfallen-Elektroden und einem Elektronenvervielfacher zusammen. Die aus der analytischen Säule austretenden Substanzen treten in die Ionenfalle ein, wo sie mittels Elektronenstoß (engl.: *electron impact*; EI) bei 70 eV ionisiert und detektiert werden. Dabei registriert der Elektronenvervielfacher (engl.: *photomultiplier*) die positiven Ionen, die durch die Löcher der unteren Polkappe austreten und verstärkt den auftretenden Primärionenstrom um den Faktor  $10^5$ . Auf diese Weise kann alle 0,5 s ein Massenspektrum im  $m/z$  Bereich von 46-240 über eine Dauer von 40 min aufgezeichnet werden.

#### Ionisation durch Elektronenstoß

Die Elektronenstoß Ionisation (EI) wurde zuerst von DEMPSTER [31] benutzt. Die erste kommerziell erhältliche Version basierte auf einen Entwurf von NIER [114]. Das zugrundeliegende Prinzip ist vergleichsweise einfach: Ein durch eine Glühkathode erzeugter Elektronenstrahl wird durch eine geeignete Elektro-

denanordnung beschleunigt und in eine Ansammlung von Analytmolekülen bei niedrigen Drücken gerichtet. Dadurch werden ein oder mehrere Sekundärelektronen emittiert und relativ instabile positive Ionen mit einem ungepaarten Elektron oder mehrfach geladene positive Ionen produziert. Falls die Moleküle hohe Elektronenaffinitäten besitzen, können auch negative Ionen produziert werden [146].

Der Elektronenstrahl wird durch Erhitzen eines Metallfilaments, gewöhnlich geformt aus einem feinen Draht aus Wolfram oder Rhenium, produziert. Die aus der Kathode austretenden Elektronen werden durch die Potentialdifferenz zwischen Filament und der Ionenquelle beschleunigt, passieren die Eingangs- und Ausgangsöffnung der Quelle (vgl. Abb. 2.10). Während sich die Elektronen innerhalb der Ionenquelle aufhalten, kommt es zu Stoßprozessen mit den Analytmolekülen, wodurch diese ionisiert werden [146].

Da die Proben direkt in die Ionenquelle injiziert werden, muß für die meisten analytischen Applikationen der Massenfluß in die Ionenquelle und ihre Eintrittsöffnung so gewählt werden, daß die Wahrscheinlichkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen minimal wird. Um reine EI Spektren zu generieren, ist es im allgemeinen notwendig, den Druck in der Ionenquelle unter 10 Pa zu halten. Dies ist insbesondere notwendig, wenn die erhaltenen Resultate zur Identifizierung von Verbindungen durch Vergleiche mit einer Spektren-Datenbank dienen sollen. Das Haupteinsatzgebiet von EI ist die Bestimmung der molekularen Masse und Struktur von Molekülen, die ohne Zersetzung verdampfbar sind [146].

Für analytische Anwendungen hat sich eine Elektronenenergie von 70 eV als Standard durchgesetzt. Diese Energie wurde gewählt, weil sie mit dem maximalen Wirkungsquerschnitt der meisten Moleküle übereinstimmt, während sie gleichzeitig relativ intensive Fragment-Ionen produziert, die Strukturinformationen liefern. Abgesehen von den Schwierigkeiten bei der Interpretation und Vorhersage von EI Massenspektren, sind die Spektren, die unter Standardbedingungen aufgezeichnet wurden, reproduzierbar und größtenteils unabhängig von dem verwendeten Instrument [146].

### **Die Ionenfalle**

Die Ionenfalle besteht aus drei Elektroden, der oberen Polkappe, der Ringelektrode und der unteren Polkappe, deren Innenflächen hyperbolische Profile aufweisen. Wenn eine entsprechende Hochfrequenzspannung an die Ionenfallenelektroden angelegt wird, generieren diese ein dreidimensionales elektrisches Feld, in dem Ionen in aperiodischen Schwingungen auf Bahnen innerhalb der Elektrodenabmessungen gehalten werden können. Die Ionen können dann durch ein zusätzliches Gleichstrompotential zwischen den beiden Polkappen mit ansteigendem  $m/z$  Verhältnis aus der Ionenfalle ausgeschleust werden [107].

Das Prinzip der Ionenfalle beruht auf Arbeiten von W. PAUL, der dafür 1989 den Nobelpreis erhielt [122]. Aufgrund des großen Interesses waren die er-

sten kommerziellen Massenspektrometer schon Ende der fünfziger Jahre erhältlich. Trotzdem fand eine große Anzahl an mittlerweile auch kommerziell erhältlichen Weiterentwicklungen in der Quadrupol/Ionenfallen-Massenspektrometrie noch zwischen Mitte der achtziger Jahre und Anfang der neunziger Jahre statt, wie die Erweiterung des bestimmbar Masse/Ladungs-Verhältnisses auf bis zu 70.000, Hochauflösung durch langsames Scannen (bis zu  $10^7$  bei  $m/z = 600$ ) und die Entwicklung von  $MS^n$  fähigen Instrumenten (mit  $n$  bis zu 10) [110]. Verstärkte Anstrengungen werden dabei z.Z. auf dem Gebiet der Miniaturisierung unternommen, sowohl um die Kosten für Laborgeräte zu senken als auch um transportable Geräte für den Einsatz in Feldexperimenten herzustellen [9].

### 2.2.4 Identifizierung und Quantifizierung

Im massenspektrometrischen Detektor werden die organischen Moleküle ionisiert. Da die meisten Molekülionen nach der Ionisation durch Elektronenstoß nicht stabil sind, fragmentieren sie in verschiedene Ionen. Die resultierenden Fragmentmuster können zur Identifizierung der Analyten herangezogen werden. Da die aus dem massenspektrometrischen Detektor erhaltenen Signale keine direkten Rückschlüsse auf die Konzentrationen zulassen, erfolgte die Quantifizierung mittels externer Standards (siehe Abschnitt ‚Testgasquelle‘ auf Seite 36).

#### Identifizierung

In den untersuchten Proben wurde eine sehr große Anzahl unterschiedlicher organischer Verbindungen gefunden. Quantifiziert, identifiziert und diskutiert werden im folgenden aber nur die für die Beantwortung der in der Einleitung aufgeführten Fragestellungen (vgl. Abschnitt 1.5) relevanten Verbindungen.

Zur Identifizierung der Analyten wurden kommerziell erhältliche Referenzsubstanzen einzeln mit Hilfe des GC/MS analysiert. Die substanzspezifischen Retentionszeiten für die verwendete Kapillarsäule und die Fragmentierungsmuster der Massenspektren wurden zur späteren Identifizierung der Analyten herangezogen.

Die Massenspektren einiger der detektierten Verbindungen, für die keine Referenzsubstanz zur Verfügung stand, konnten über den Vergleich mit einer Spektren-Datenbank (NIST, Gaithersburg, USA) bestimmt werden. Die EI-Spektren der wichtigsten untersuchten Verbindungen werden im Anhang B dargestellt.

Da bei der in dieser Arbeit eingesetzten Elektronenstoß-Ionisation die hauptsächlich untersuchten Monoterpene in der Ionenfalle stark fragmentieren, finden sich für die unfragmentierten Molekül-Ionen der Monoterpene üblicherweise nur schwache Signale im Massenspektrum. Das entstehende Fragmentmuster ist allerdings charakteristisch für die Gruppe der Monoterpene. Weil



sich aber die Massenspektren der einzelnen Monoterpene oft kaum unterscheiden (vgl. Abbildungen B.2 bis B.7 im Anhang B), können sie oft nur durch ihre unterschiedlichen Retentionszeiten im GC unterschieden werden (vgl. Tabelle C.1 im Anhang C). Die qualitative und quantitative Bestimmung der Verbindungen erfolgt daher über die Haupt-Fragmente des jeweiligen Moleküls. Die  $m/z$  Verhältnisse der verwendeten Fragmente sind in Tabelle C.1 im Anhang C aufgeführt.

### Testgasquelle

Um die einzelnen Detektorsignale den gesuchten Verbindungen zuzuordnen und von den Intensitäten des Detektorsignals auf die Konzentrationen schließen zu können, muß das TD-GC/MS System mit Hilfe von Referenzsubstanzen kalibriert werden. Verschiedene Arbeiten beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der Kalibrierung von leicht- bzw. schwerflüchtigen Verbindungen. Dabei können die organischen Verbindungen sowohl über externe als auch über interne Standards identifiziert bzw. quantifiziert werden. BLOUNT ET AL. [13] beschreiben die Zugabe von mit  $^{13}\text{C}$  markierten Referenzsubstanzen zur Probe. Diese Verwendung von internen Standards ist am sichersten, aber auch am kostenintensivsten, da viele Verbindungen, u.a. die hier untersuchten Monoterpene, nicht kommerziell erhältlich sind.

Daher wird zumeist durch die Verwendung von externen Standards kalibriert bzw. identifiziert, das heißt, Mischungen, welche die zu untersuchenden Substanzen enthalten, werden in unterschiedlichen Konzentrationen analysiert. Bei der derzeit gängigsten Methode werden Mischungen der gesuchten Substanzen in organischen Lösungsmitteln gelöst, die dann in die Adsorptionsröhrchen eingespritzt werden. Diese Röhrchen werden dann auf die herkömmliche Weise mit Hilfe einer Thermodesorptionseinheit in ein GC/MS Systems injiziert und anschließend analysiert [41, 50].

Ein alternatives System basiert auf dem Prinzip der Permeation von flüchtigen Verbindungen durch Membranen aus Kunststoffen wie Polytetrafluorethylen (PTFE) oder fluoriertes Ethylenpropylen (FEP). Dieses Verfahren ermöglicht z.B. die Herstellung einer Multi-Komponenten Mischung von VOCs im ppb(v/v)-Bereich mit einer gleichzeitigen Kontrolle der atmosphärischen Bedingungen, wie Luftfeuchtigkeit und Temperatur [10]. POSSANZINI ET AL. [128] beschreiben ein System zu Kalibrierung von schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen im ppb(v/v) bis ppt(v/v)-Bereich, das ähnlich dem in dieser Arbeit verwendeten Testgassystem [55] auf dem Prinzip des diffusionskontrollierten Transports der Referenzsubstanzen durch Kapillare beruht. Durch verschiedene Längen bzw. Innendurchmesser der Kapillaren kann auf einfache Weise den unterschiedlichen Dampfdrücken der VOCs Rechnung getragen werden. Dies ist bei den permeationskontrollierten Systemen, wo nicht immer die notwendigen Materialstärken der Kunststoffolien zur Verfügung stehen, oft nur durch erheblichen Aufwand zu erreichen.

In beiden Systemen, sowohl in dem durch Diffusion kontrollierten als auch in dem durch Permeation kontrollierten von BALLESTA ET AL. [10], wird sichergestellt, daß die Anreicherung auf den Adsorptionsmaterialien auf dem gleichen Wege stattfindet wie bei der späteren Probenahme. Die Notwendigkeit einer solchen Anordnung unterstreichen Ringuntersuchungen (engl.: *interlaboratory comparison*) von 10 europäischen Laboratorien, die gezeigt haben, daß die beobachteten Abweichungen der Laboratorien untereinander und von der tatsächlich vorliegenden Konzentration häufig auf die Verwendung von flüssigen Kalibrationsstandards zurückgeführt werden können [101]. Zu den gleichen Schlüssen kamen auch APEL ET AL. [6] bei einem international angelegten Ringversuch. Dies führte zu der Empfehlung, daß hochqualitative Standards in der Gasphase verwendet werden sollten [6].

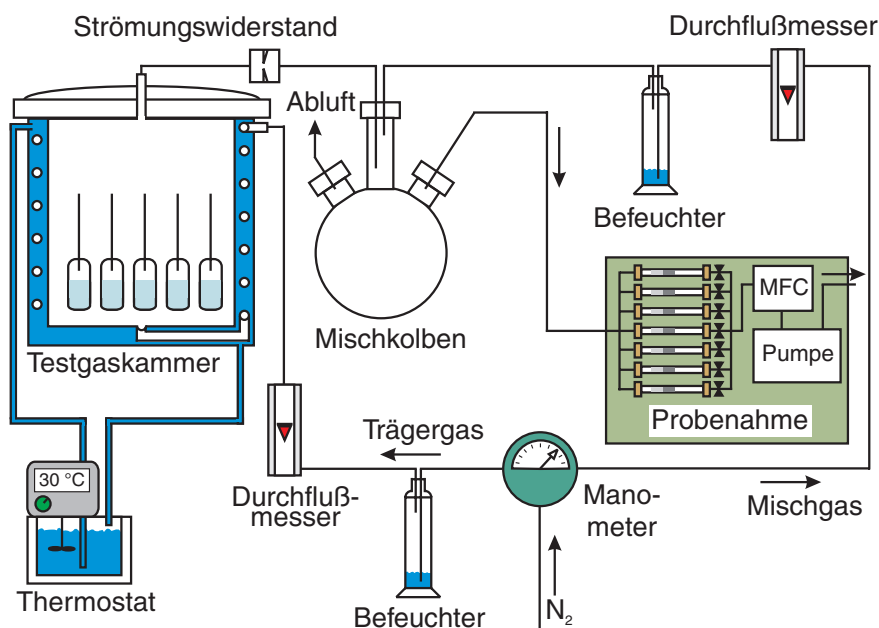


Abbildung 2.11: Schema der verwendeten Testgasquelle.

Für die Herstellung der Gasphasen-Standards wurde in der vorliegenden Arbeit eine Testgasquelle verwendet, wie in Abbildung 2.11 skizziert. Glasgefäße (Testgasgefäße), welche als Öffnung zur Umgebung eine eingeklebte Kapillare besitzen, befinden sich in einer Kammer aus Glas, der Testgaskammer, und enthalten jeweils eine Referenzsubstanz. Als Referenzsubstanzen wurden vierzehn kommerziell erhältliche Kohlenwasserstoffe (siehe Tabelle 2.4) mit einem Reinheitsgrad größer 97% (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) in jeweils einem Testgasgefäß in die Kalibrationsgasquelle eingesetzt.

In den Glasfläschchen bildet sich nun über der flüssigen Substanz eine Kohlenwasserstoff gesättigte Gasphase aus, welche als Reservoir für einen konstanten, durch Diffusion bestimmten Massenfluß durch die Kapillare in die umge-

Tabelle 2.4: Kapillarlänge der Testgasgefäße, Massenfluß und Bestimmtheitsmaß der verwendeten Referenzsubstanzen.

Verbindung	Kapillarlänge $l$ [mm]	Massenfluß $\dot{m}$ [ $\mu\text{g h}^{-1}$ ]	Bestimmtheitsmaß $r^2$
Benzol	79	162,	0,99953
Toluol	97	102,	0,99896
Tricyclen	19	20,8	0,99978
$\alpha$ -Pinen	19	8,40	0,99986
Camphen	19	9,40	0,99986
Sabinen	20	7,54	0,99949
$\beta$ -Pinen	18	8,40	0,99962
$\Delta^3$ -Caren	19	4,62	0,99808
Limonen	20	13,2	0,99959
n-Undecan	20	1,01	0,96892
Bornylacetat	1,6*	7,83	0,99877
$\beta$ -Caryophyllen	1,4*	2,84	0,98400
Nopinon	1,4*	20,2	0,99992
Pinonaldehyd	1,6*	2,58	0,99545

\*Aufgrund des geringen Dampfdrucks wurde keine Kapillare verwendet. Stattdessen ist der Durchmesser der Austrittsöffnung in mm angegeben.

bende Stickstoffatmosphäre fungiert. Stoffspezifisch und damit entscheidend für die Dimensionierung der Länge bzw. des Durchmessers der Kapillare ist nach Gleichung (2.12) dabei der unterschiedliche Dampfdruck der einzelnen Kohlenwasserstoffe (siehe Abschnitt ‚Diffusionsbestimmter Transport durch eine Kapillare‘ auf Seite 16). Für alle Testgasgefäße wurden die gleichen Kapillaren aus unbeschichtetem, deaktiviertem Quarzmaterial (engl.: *fused silica*), welches Wechselwirkungen der Kapillaroberfläche mit den Referenzsubstanzen verhindert, mit einem Innendurchmesser von 0,53 mm verwendet (Fa. Ziemer Chromatografie GmbH, Mannheim). Die Längen der verwendeten Kapillaren sind in Tabelle 2.4 aufgeführt.

Da nach Gleichung (2.12) der diffusionsbestimmte Massentransport auch von Druck und Temperatur abhängt, wurde die Wandung der Testgaskammer kontinuierlich mit Hilfe eines Wasserbad-Thermostaten (Typ Fison Haake L, Fa. Haake, Karlsruhe) auf 30 °C temperiert. In die Wandung des Glasgefäßes eingelassen befindet sich eine Gasleitung, welche den als Trägergas dienenden Stickstoff temperiert zuführt. Der Volumenstrom des hochreinen Stickstoffs (Qualität 5.0) wurde auf 7,2 l h<sup>-1</sup> mit Hilfe eines Rotameters (Typ 121117A2; Fa. Krohne Meßtechnik GmbH & Co. KG, Duisburg ) eingestellt. Der Druck wurde auf 1500 Pa über Atmosphärendruck eingestellt, um zu verhindern, daß Gasbestandteile aus der Atmosphäre in die Testgaskammer eindringen.

Aus der Testgaskammer gelangen die Kohlenwasserstoffe im Trägergasstrom in den Mischkolben. Durch Einleiten eines zweiten Stickstoffgasstroms (Mischgas) in diesen Kolben können die Konzentrationen der Substanzen auf Werte erniedrigt werden, die in dem Bereich der in der Atmosphäre vorliegenden Konzentrationen liegen. Als Durchflußmesser wurde ein Rotameter (Typ Rota 6,3/250; Fa. Yohogawa Deutschland GmbH, Ratingen) mit einem Meßbereich von 50 bis 4500 ml min<sup>-1</sup> verwendet. Um den in der Testgaskammer vorliegenden Überdruck gegenüber der Atmosphäre aufrechtzuerhalten, wurde zwischen Testgaskammer und Mischkolben ein Restriktor (unbeschichtete, deaktivierte Quarz-Kapillare, 0,53 mm ID, Fa. Ziemer Chromatografie GmbH, Mannheim) eingesetzt. Aus dem Mischkolben wurden Proben mittels Adsorptionsröhrchen genommen. Hierzu wurden dieselben Probenahme-Einheiten verwendet, welche für die Konzentrationsmessungen in Finnland zum Einsatz kamen.

Der Gewichtsverlust der mit Referenz-Substanz gefüllten Testgasgefäße wurde über Differenz-Wägung (Waage: Analysenwaage, Sartorius Digital Typ R 160 P, Fa. Sartorius, Göttingen) über 13 Monate hinweg in Intervallen von ein bis drei Wochen bestimmt. Die meisten der verwendeten Testgasgefäße zeigten eine lineare Abnahme des Gewichts mit gutem bis sehr gutem Bestimmtheitsmaß  $r$  der Gewichtsabnahme pro Zeit von 0,984 bis 0,9992. In Tabelle 2.4 sind die Ausstoßraten und die Werte für das Bestimmtheitsmaß der Gewichtsabnahme pro Zeit für alle Substanzen der Testgasquelle aufgeführt.

## Quantifizierung

Zum Quantifizieren der Substanz (1) wird der gravimetrisch bestimmte Massenverlust aus den Testgasgefäßen  $m_{Testgas,1}$  gegen die Zeit  $t$  aufgetragen, welches den Massenfluß  $\dot{m}_{Testgas,1}$  ergibt. Aus der Dauer der Probenahme und dem Volumenfluß  $\dot{V}_{Testgas}$  wird das Probenahmevolumen  $V_{Testgas}$  berechnet. Aus diesen Werten, dem gesamten Volumenfluß (Trägergas und Mischgas)  $\dot{V}_{Testgas,ges}$  und der Signalfläche (engl.: *peak area*) der Hauptfragmente in den Massenchromatogrammen ( $Pa_1$ ), wird die Masse pro Intensitätswert erhalten. Wird dieser Wert nun durch die Molmasse geteilt, ergibt sich das folgende Verhältnis für die gesuchte Substanz (1):

$$\frac{n_{Testgas,1}}{Pa_{Testgas,1}} = \frac{V_{Testgas} \cdot \dot{m}_{Testgas,1}}{\dot{V}_{Testgas,ges} \cdot Pa_{Testgas,1} \cdot M_1} \quad (2.22)$$

Da in der Atmosphärenforschung im allgemeinen Volumenmischungsverhältnisse angegeben werden und keine absoluten Konzentrationen, wird die Molzahl des beprobten Luftvolumens mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ausgerechnet:

$$n_{Probe,gesamt} = \frac{p_{Probe} \cdot V_{Probe}}{R \cdot T_{Probe}} \quad (2.23)$$

Daraus folgt für die Angabe des Mischungsverhältnisses der Substanz (1) (z.B. ppt(v/v), engl.: *parts per trillion*,  $1:10^{12}$ ) in dem beprobten Gasvolumen:

$$c_{rel.} = \frac{Pa_{Probe,1}}{n_{Probe,gesamt}} \cdot \frac{n_{Testgas,1}}{Pa_{Testgas,1}} \quad (2.24)$$

## 2.3 Ergebnisse und Diskussion

Die Analyse der Außenluftproben zeigte eine große Anzahl an unterschiedlichen Substanzen. Unter den flüchtigen Kohlenwasserstoffen konnten neben den biogen freigesetzten VOCs auch einige anthropogene organische Bestandteile der Atmosphäre identifiziert werden, z.B. die Aromaten Benzol und Toluol sowie einige Fluorchlor- bzw. Chlorkohlenwasserstoffe. Aufgrund der Aufgabenstellung werden in der vorliegenden Arbeit nur die biogenen Kohlenwasserstoffe diskutiert. Lediglich Tetrachlorethen, ein in der Atmosphäre besonders langlebiger Chlorkohlenwasserstoff, wurde zur Normierung der Konzentrationen der reaktiven biogenen VOCs herangezogen (vgl. Abschnitt ‚Normierung der Konzentrationsgradienten‘ auf Seite 48).

Die neben Isopren am häufigsten auftretenden biogenen VOCs in der Atmosphäre sind die Monoterpene, in borealen Nadelwäldern vor allem:  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren, Camphen, Limonen, Sabinen und Tricyclen. Besonderes Interesse erweckten in Bezug auf die Partikelbildung in den letzten Jahren auch

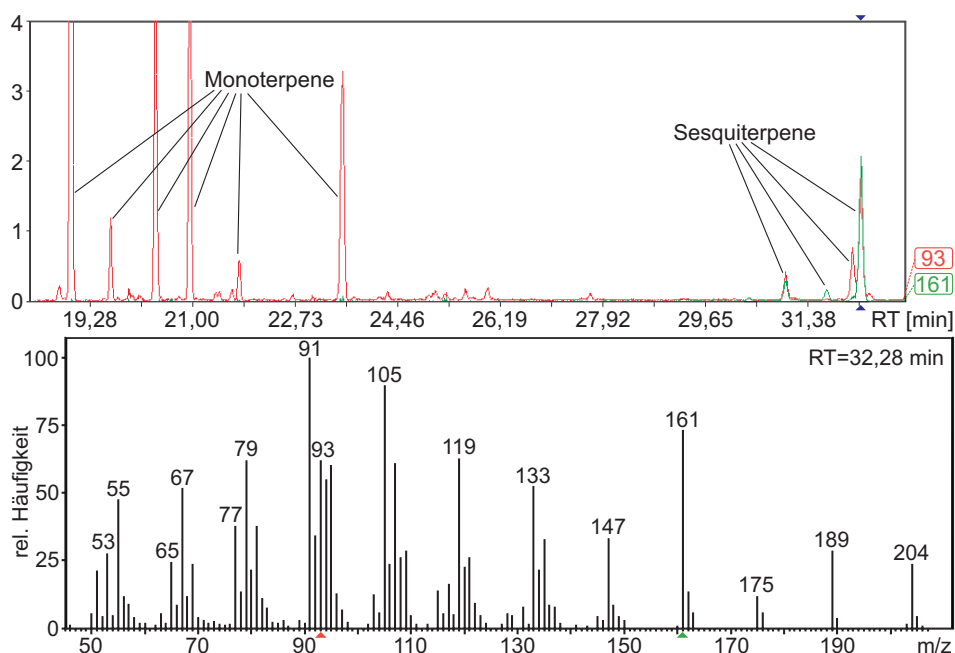


Abbildung 2.12: GC/MS Chromatogramm von einer Probenahme über 24 h im August 1998 und das Massenspektrum eines identifizierten Sesquiterpens (Longifolen).

die flüchtigen Oxidationsprodukte der Monoterpene. In der vorliegenden Arbeit werden die Hauptoxidationsprodukte von  $\alpha$ -Pinen (Pinaldehyd) und  $\beta$ -Pinen (Nopinon) erstmalig als Markersubstanzen für die Bildung von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten verwendet. Zusätzlich zu den erwähnten Komponenten wurden z.B. während der BIOFOR 2 Kampagne, in der eine kleine Anzahl an Proben über einen Zeitraum von 24 h genommen wurden, einige sehr reaktive  $C_{15}$ -Kohlenwasserstoffe (Sesquiterpene) identifiziert, die ebenfalls als Aerosolvorläufer in Frage kommen. Beispielhaft sind in Abbildung 2.12 zwei zur Identifizierung dieser Substanzklasse genutzte m/z-Verhältnisse dargestellt. Der untere Teil der Abbildung zeigt ein für die Substanzklasse der Sesquiterpene typisches Massenspektrum. Aufgrund der niedrigen atmosphärischen Konzentration der Sesquiterpene beträgt die Signalintensität des häufigsten Sesquiterpens nur ca. 12% der  $\alpha$ -Pinen-Signalintensität. Aufgrund ihrer niedrigen Konzentration über der Baumkrone soll diese Substanzklasse daher im weiteren nicht diskutiert werden.

### 2.3.1 Konzentrationsgradienten

Die Konzentrationen der organischen Luftbestandteile wurden während der drei BIOFOR Meßkampagnen (BIOFOR 1 (April/Mai 1998), BIOFOR 2 (August

1998), BIOFOR 3 (April 1999)) auf drei verschiedenen Höhen (17,8 m, 38,4 m und 64,6 m) untersucht. Dabei wurden an 13 ausgewählten Tagen insgesamt 378 Proben gesammelt (siehe Tab. 2.1). Die Entscheidung, ob an einem speziellen Tag die VOC-Konzentrationen gemessen werden sollten, verlangte die Abstimmung mit anderen aufwendigen Kampagnenaktivitäten. Hauptkriterium für die Auswahl der Probenahmetage war, ob ein charakteristischer Partikelneubildungstag (sog.: „*event day*“) bzw. ein Tag ohne Neubildung von Partikeln (sog.: „*non-event days*“) zu erwarten war. Basierend auf Beobachtungen von MÄKELÄ ET AL. [105] sollten die ausgewählten Tage wolkenlos sein und Wind-Trajektorien aus nördlicher Richtung aufweisen. Unter den letztlich ausgewählten Tagen befinden sich aufgrund dieser schwer vorhersagbarer Kriterien bedauerlicherweise keine „idealen“ Meßtage, also beispielsweise ein typischer „*event day*“ oder „*non-event day*“, an denen die charakteristische Unterschiede in der VOC-Chemie hätten eindeutig herausgearbeitet werden könnten.

Um eine Übersicht über die prozentuale Zusammensetzung und Größenordnung der Konzentrationen der häufigsten Monoterpene in den einzelnen Meßkampagnen zu bekommen, sind diese in den Tortendiagrammen in Abbildung 2.13 dargestellt. Es wurden dabei alle Proben berücksichtigt, die auf der entsprechenden Höhe während der jeweiligen Feldstudie anfielen. Die Anzahl der Proben, die in den jeweiligen Meßkampagnen genommen wurden, ist in Tabelle 2.1 aufgeführt. Dabei ist auffällig, daß bei allen drei Kampagnen die endocyclischen Monoterpene  $\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren die prozentuale Zusammensetzung mit mehr als 75% der gesamten Monoterpen-Konzentration klar dominierten.

Wie erwartet, wurden die höchsten Konzentrationen der Monoterpene auf dem unterstem Niveau gefunden und nahmen generell mit ansteigender Höhe ab. Dieser vertikale Konzentrationsgradient war während der BIOFOR 2 Kampagne im Sommer deutlicher ausgeprägt als im Frühling (BIOFOR 1 und 3, siehe Abb. 2.13). Der vertikale Gradient der relativen Zusammensetzung der Monoterpene zeigte während BIOFOR 2 andere Tendenzen als in den BIOFOR 1 und BIOFOR 3 Kampagnen. Während die prozentuale Zusammensetzung beinahe konstant auf den drei beprobten Niveaus in den Frühlingskampagnen war, zeigen die BIOFOR 2 Daten einen deutlichen Anstieg des relativen Beitrags der weniger reaktiven Terpene (Tricyclen, Camphen) mit ansteigender Höhe. Da der Einzugsbereich (engl.: *footprint area*) der drei Probenahmehöhen mit ansteigender Höhe immer weiter reicht, könnten die unterschiedlichen Baumspesies der verschiedenen Waldgebiete (siehe Abb. 2.1) für die Veränderung in der prozentualen Zusammensetzung verantwortlich gemacht werden (vgl. Abschnitt ‚Normierung der Konzentrationsgradienten‘ auf Seite 48)[70]. Weiterhin könnte sich die relative Zusammensetzung auf den verschiedenen Höhen auch aufgrund von chemischem Abbau während des vertikalen Transports verändern. Der quantitative Anteil der chemischen Abbaureaktionen wird im folgenden ausführlich diskutiert.

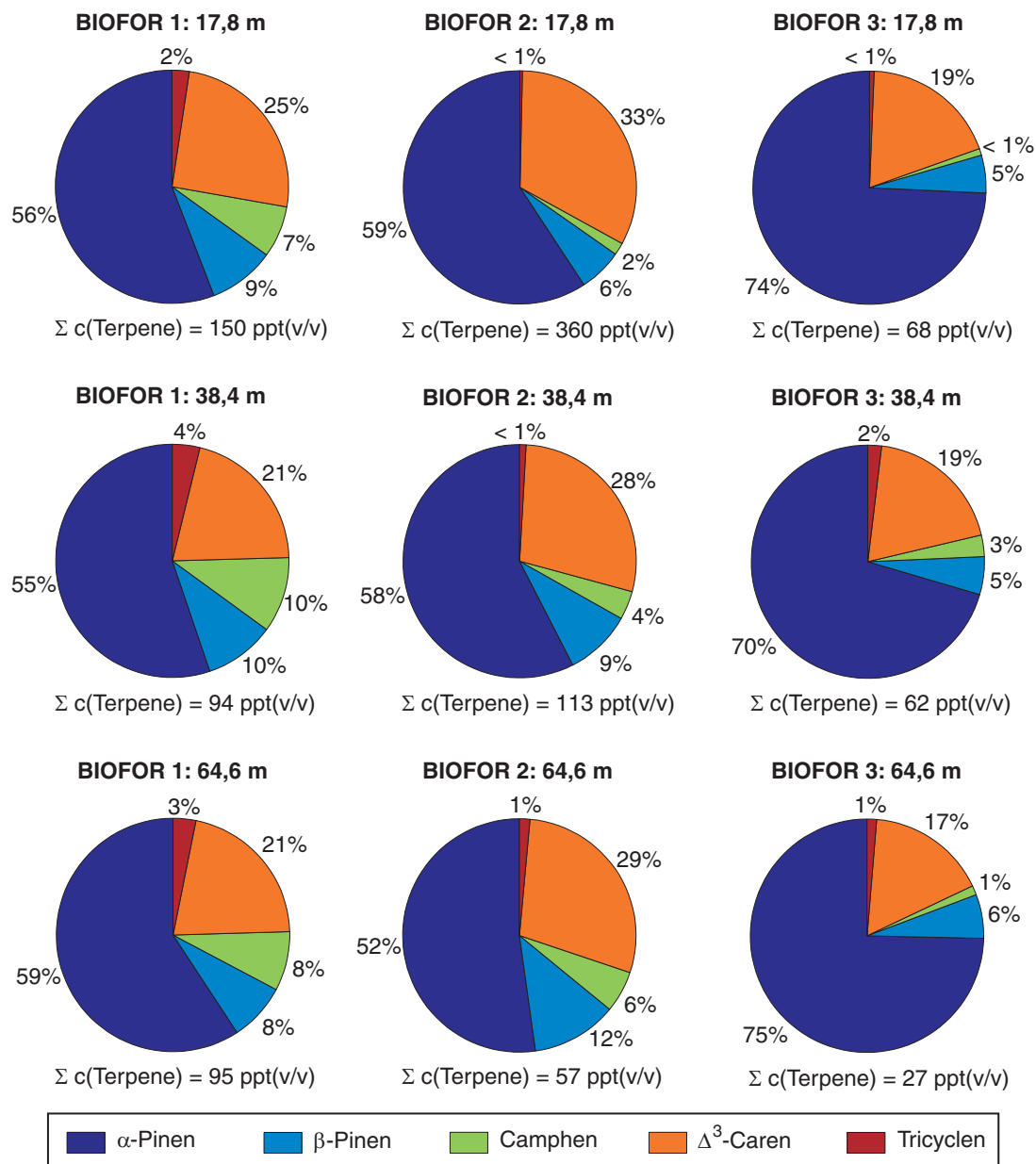


Abbildung 2.13: Prozentuale Verteilung der Monoterpene während der drei BIOFOR Meßkampagnen: BIOFOR 1 (April/Mai 1998), BIOFOR 2 (August 1998), BIOFOR 3 (April 1999).



Tabelle 2.5: Reaktionskonstanten  $k$  bei 298 K und 101325 Pa absoluten Luftdruck für die Reaktionen ausgewählter Terpene mit  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{NO}_3$  und  $\text{O}_3$  [8].

	$10^{-12} \times k_{\text{OH}}$ [cm <sup>3</sup> Moleküle <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$10^{-12} \times k_{\text{NO}_3}$ [cm <sup>3</sup> Moleküle <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]	$10^{-18} \times k_{\text{O}_3}$ [cm <sup>3</sup> Moleküle <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ]
Camphen	53	0,66	0,90
$\Delta^3$ -Caren	88	9,1	37
$\beta$ -Caryophyllen	197	19	11600
Limonen	171	12,2	200
Longifolen	47	0,68	<0,5
Myrcen	215	11	470
$\beta$ -Phellandren	168	8,0	47
$\alpha$ -Pinen	53,7	6,16	86,6
$\beta$ -Pinen	78,9	2,51	15
Sabinen	117	10	86

Während der BIOFOR Kampagnen wurden zusätzlich zu den Konzentrationsmessungen von biogenen Kohlenwasserstoffen auch noch Emissionsmessungen an einzelnen Waldkiefern von JANSON ET AL. [70], JANSON und DE SERVES [71] durchgeführt. Dabei wurden zusätzlich zu den oben angeführten Monoterpenen auch noch die sehr reaktiven Verbindungen Myrcen, Limonen und  $\beta$ -Phellandren (siehe deren Reaktionskonstanten in Tab. 2.5) gefunden. Diese fehlen in den Tortendiagrammen in Abbildung 2.13. Myrcen und  $\beta$ -Phellandren fehlen aufgrund ihrer geringen Konzentrationen über der Baumkrone, welches vermutlich wie im obigen Abschnitt erwähnt, durch den chemischen Abbau während des vertikalen Transports und durch Mischung mit Paketen aus gealterten Luftmassen, in denen diese reaktiven Monoterpene schon oxidiert worden sind, herbeigeführt wurde. Wie auch HAKOLA ET AL. [50] beobachteten, werden für Limonen häufig hohe Blindwerte in unbeprobten Adsorptionsröhrchen gefunden, so daß die auftretenden Konzentrationen oft unterhalb der dadurch resultierenden hohen Nachweisgrenze lagen. Daher wurde diese Verbindung ebenfalls in den Tortendiagrammen nicht berücksichtigt.

Die Abbildungen 2.14a-c zeigen die Tagesgänge der atmosphärischen Mischungsverhältnisse dreier biogener VOCs ( $\alpha$ -Pinen, Tricyclen,  $\beta$ -Pinen) am 11. August 1998. Alle drei Kohlenwasserstoffe zeigten an diesem Tag einen ähnlichen Tagesgang ihrer Konzentrationen; erhöhte Mischungsverhältnisse während der Nacht, die mit Tagesanbruch allmählich abnahmen und in der darauffolgenden Nacht wieder auf vergleichbare Konzentrationen anstiegen, wie in der Nacht zuvor. Dieses Verhalten, das im Gegensatz zur täglichen Variation

der Emissionen steht [65, 143], wurde unter anderem auch von HAKOLA ET AL. [50] beobachtet. Die hohen Konzentrationswerte während der Nacht werden dabei einerseits durch einen nicht von Temperatur und Lichtintensität abhängigen Anteil der Emission der Monoterpene durch spezielle Speicherorgane einiger Baumarten (z.B. Waldkiefer, vgl. Gl. (2.25)) bestimmt [65, 86] und andererseits durch meteorologischen Parameter beeinflusst. Die Meteorologie verursacht während der Nacht meist eine stabile Schichtung der bodennahen Atmosphäre (Mischungsschicht), welches einen geringen vertikalen Austausch der Luftpakete bedingt. Dies führt zu einer Akkumulation der während der Nacht freigesetzten VOCs innerhalb dieser Mischungsschicht. In den Morgenstunden kommt es dann wieder zu einer verstärkten Vermischung durch zunehmende Erwärmung. Durch dieses Phänomen wird zumindest der nächtliche bzw. morgendliche Verlauf der Monoterpenkonzentrationen stark beeinflusst.

Während die Tagesgänge der verschiedenen biogenen VOCs sehr ähnlich ausfielen, waren ihre absoluten Konzentrationen sehr unterschiedlich. Um beispielsweise die Konzentration von Tricyclen zu bestimmen, mußte die VOC-Analytik auch im sub-ppt(v/v)-Konzentrationsbereich verlässliche Daten liefern. Bei dem Vergleich der Abbildungen 2.14c und 2.14d, die den Tagesgang der  $\beta$ -Pinen-Konzentration am 11. und 15. August darstellen, zeigt sich, daß ein solcher Verlauf durchaus nicht untypisch war und bei den ähnlichen meteorologischen Verhältnissen, die an diesen beiden Tagen herrschten, auch vergleichbare Konzentrationen resultieren.

Obwohl alle im folgenden betrachteten Monoterpene die gleiche Summenformel besitzen ( $C_{10}H_{16}$ ), ist deren chemisches Verhalten in der Gasphase aufgrund einer unterschiedlichen Anzahl von Doppelbindungen und der Lage der Doppelbindung im Molekülgerüst sehr verschieden. Als gesättigter Kohlenwasserstoff reagiert Tricyclen beispielsweise praktisch ausschließlich mit  $\cdot$ OH-Radikalen. Auch Camphen, obwohl ungesättigt, reagiert unter atmosphärischen Bedingungen praktisch nicht mit Ozon. Stammen beide Substanzen aus der gleichen Quelle und nimmt man ein konstantes Verhältnis ihrer Emissionsraten an, was gerade bei diesen beiden VOCs durch sehr ähnliche Biosynthesewege gegeben ist [55], besteht der einzige hier relevante Unterschied in der Geschwindigkeit der  $\cdot$ OH-Reaktion. Camphen reagiert um ca. einen Faktor 5 schneller mit  $\cdot$ OH als Tricyclen (siehe Tabelle 2.5). Änderungen der Konzentrationsverhältnisse dieser beiden Terpene spiegeln folglich im wesentlichen die aktuellen  $\cdot$ OH-Konzentrationen wieder. In der Tat zeigen die Meßergebnisse, wie in den Abbildungen 2.15c und 2.15d wiedergegeben, daß das Camphen/Tricyclen-Verhältnis dem erwarteten Tagesgang von Hydroxylradikalen umgekehrt proportional folgte. Die Unterschiede in den Monoterpenkonzentrationsverhältnissen liefern dadurch Einblicke in die Atmosphärenchemie biogener Kohlenwasserstoffe. So ist zum Beispiel die Umsetzungsgeschwindigkeit von  $\Delta^3$ -Caren mit  $\cdot$ OH-Radikalen fast doppelt so hoch wie die von  $\alpha$ -Pinen. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der  $\Delta^3$ -Caren/Ozon-Reaktion beträgt hingegen lediglich ca. ein Drittel der Geschwindigkeitskonstante

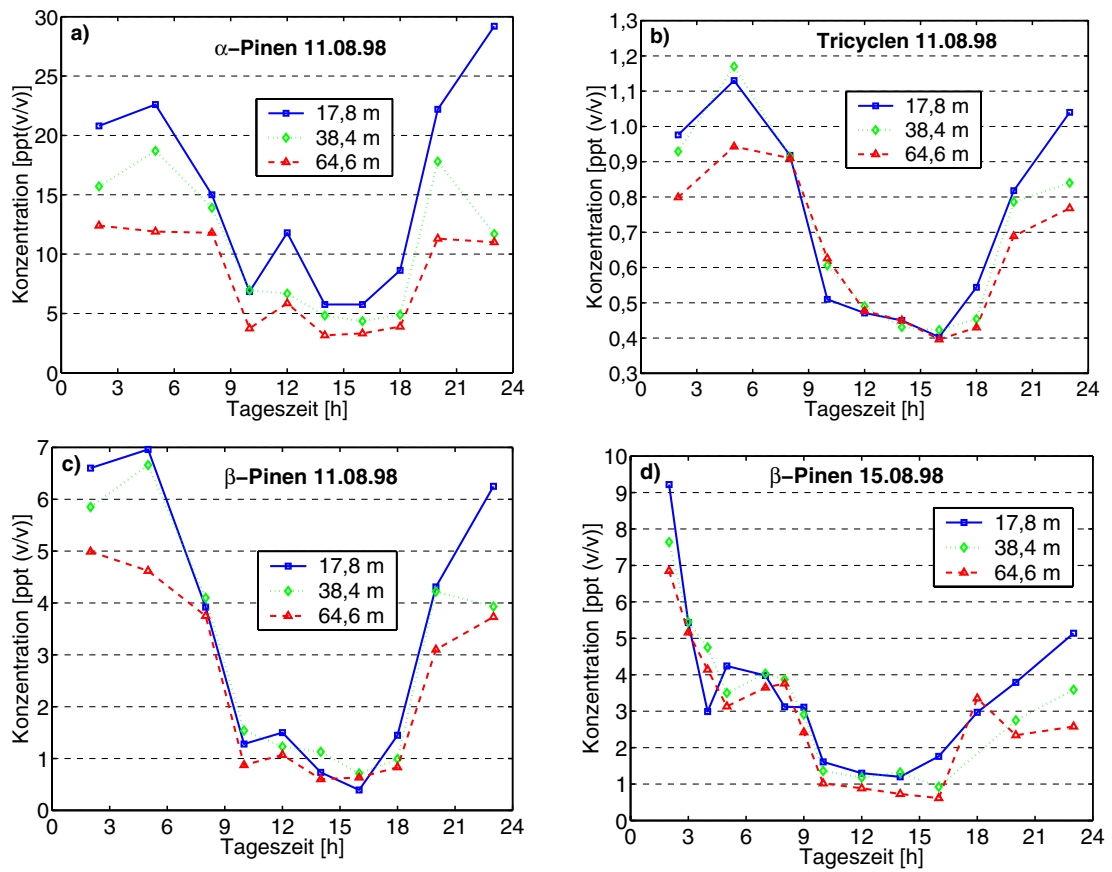


Abbildung 2.14: Tagesgänge einiger biogener VOCs am 11. und 15. August 1998 (BIOFOR 2 Kampagne).

der  $\alpha$ -Pinen/Ozon-Reaktion. Die Tagesgänge der Konzentrationsverhältnisse der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe stellen daher ein sensibles Instrument zur Abschätzung aktueller luftchemischer Umsetzungen dar, mit dem Vorteil, daß diese im Gegensatz zu den Absolutkonzentrationen unabhängig von der zeitlichen Variation der Freisetzungsrates oder der atmosphärischen Konvektion sind [57].

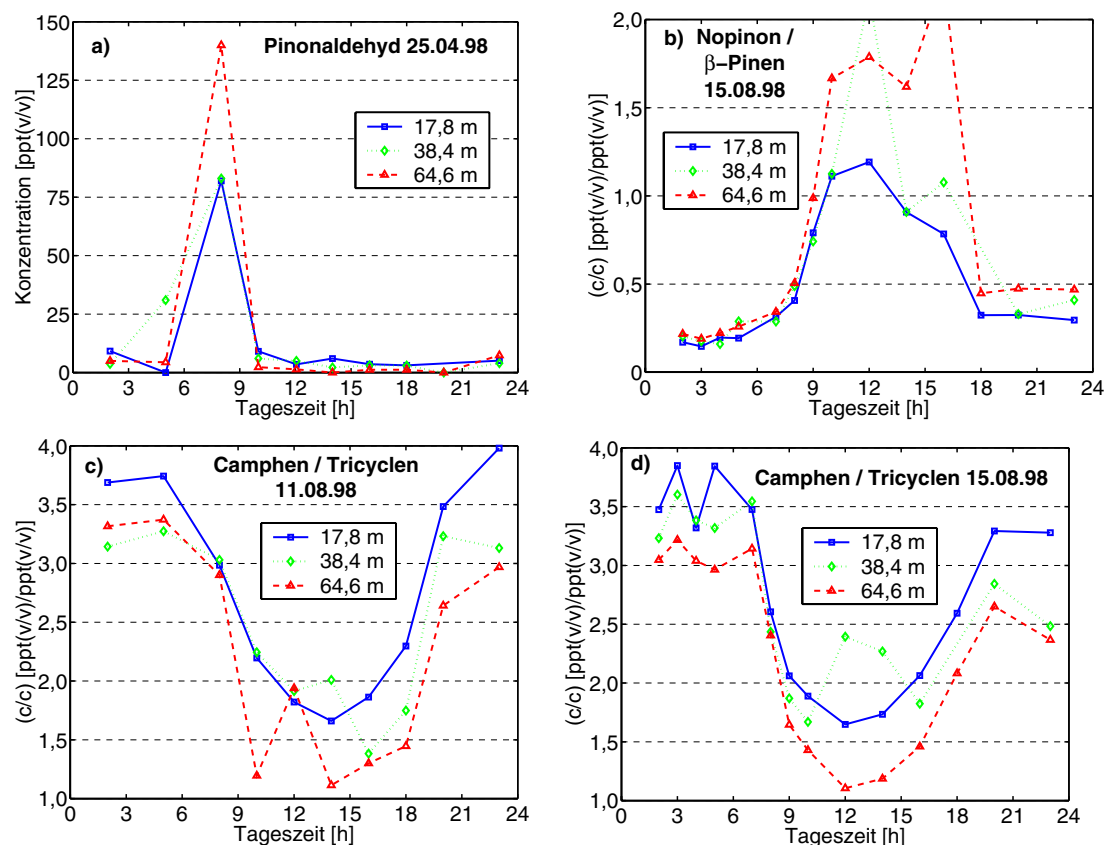


Abbildung 2.15: Der Tagesgang der Pinonaldehyd-Konzentrationen am 25.04.1998 (BIOFOR 1 Kampagne) und einiger ausgewählter Konzentrationsverhältnisse während der BIOFOR 2 Kampagne.

Die atmosphärische Konzentration von Nopinon und Pinonaldehyd, welche die Hauptoxidationsprodukte von  $\beta$ -Pinen und  $\alpha$ -Pinen sind, lagen während der dritten Meßkampagne meist unter der Nachweisgrenze, zeigten aber erhöhte Werte während BIOFOR 1 und die höchsten Werte während BIOFOR 2. Auch wenn die für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Datensätze begrenzt sind, kann dies qualitativ durch die höheren Temperaturen im Sommer erklärt werden, begleitet von höheren natürlichen Emissionen und höheren Photolyse-rates, die zu einer höheren  $\cdot\text{OH}$ -Konzentration führen. Dies sollte zu der Beobachtung eines schnelleren Abbaus der reaktiveren Terpene im Sommer führen, welches die höheren Werte der biogenen Oxidationsprodukte erklären würde.

Die höchsten Konzentrationen der beiden Komponenten wurden oft in den frühen Morgenstunden beobachtet, wahrscheinlich hervorgerufen durch eine Kombination von hohen Eduktkonzentrationen, die ihrerseits durch die geringe vertikale Vermischung der Mischungsschicht und dem morgendlichen Beginn der Photochemie verursacht wird. Dadurch traten maximale Konzentrationen im Bereich von 30 bis 140 ppt(v/v) für Pinonaldehyd (siehe Abb. 2.15a) und 10 bis 45 ppt(v/v) für Nopinon auf. Um den starken Einfluß von Transportprozessen zu eliminieren, wurden die Konzentrationsverhältnisse der Oxidationsprodukte und ihrer Edukt-Kohlenwasserstoffe berechnet. Um den Einfluß der Chemie auf die Edukt- und Produkt-Konzentrationen im Verlauf der Kampagne im August 1998 zu demonstrieren, zeigt Abbildung 2.15b die Veränderung der Verhältnisse von Nopinon und seinem Vorläufer  $\beta$ -Pinen. Die maximalen Werte werden demnach über die Mittagszeit beobachtet, ein deutlicher Hinweis auf einen  $\cdot$ OH induzierten Abbau des freigesetzten  $\beta$ -Pinsens. Bei genauer Betrachtung spiegelt das Konzentrationsverhältnis sehr gut den Tagesgang der  $\cdot$ OH-Radikalkonzentration wieder.

### Normierung der Konzentrationsgradienten

Bei der Bewertung der Konzentrationsgradienten treten immer wieder Fragen nach Herkunft und „Qualität“ der beprobten Luftmassen auf. Die Partikelbildungsereignisse an der SMEAR II Station konnten z.B. besonders gut beobachtet werden, wenn eine nördliche Windrichtung vorlag, genauer, wenn die Trajektorien der Hyytiälä passierenden Luftpakete anthropogen weitgehend unbeeinflusste arktische Luftmassen waren. Dadurch herrschte in den Luftmassen eine niedrige Partikelfracht vor, und Bildung und Wachstum der Partikel waren so einfacher zu beobachten und zu bewerten.

Um sicherzustellen, daß die beobachteten Konzentrationsgradienten und ihre zeitliche Variation nicht durch den Wechsel der Windrichtung bzw. des Einzugsbereichs verursacht wurden, wurde der Versuch einer Normierung der Monoterpenkonzentrationen mit besonders stabilen Gasphasenbestandteilen unternommen. Durch diese Normierung könnten im Prinzip auch Fehler durch einen instabilen Gasfluß während der Probenahme bzw. der Analytik (Thermodesorption) beseitigt werden.

Von den in den Proben gefundenen Fluorchlor- bzw. Chlorkohlenwasserstoffen (u.a.: Tetrachlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und 1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan) fiel die Wahl auf Tetrachlorethen, weil es relativ hohe, zeitlich wenig variierende Konzentrationen aufwies. Diese Verbindung hat in der Atmosphäre eine relativ hohe Lebensdauer von 0,4 yr und ist eindeutig anthropogenen Ursprungs [138]. Daher soll versucht werden, die Konzentrationswerte dieses unreaktiven Chlorkohlenwasserstoffs zur Normierung der Konzentrationen der reaktiven Terpene zu verwenden. In den Abbildungen 2.16a,b ist das Konzentrationsprofil für Tetrachlorethen am 13. und 15. August 1998 aufgezeigt. Wie das in Abbildung 2.16d dargestellte Verhältnis von  $\alpha$ -Pinen zu

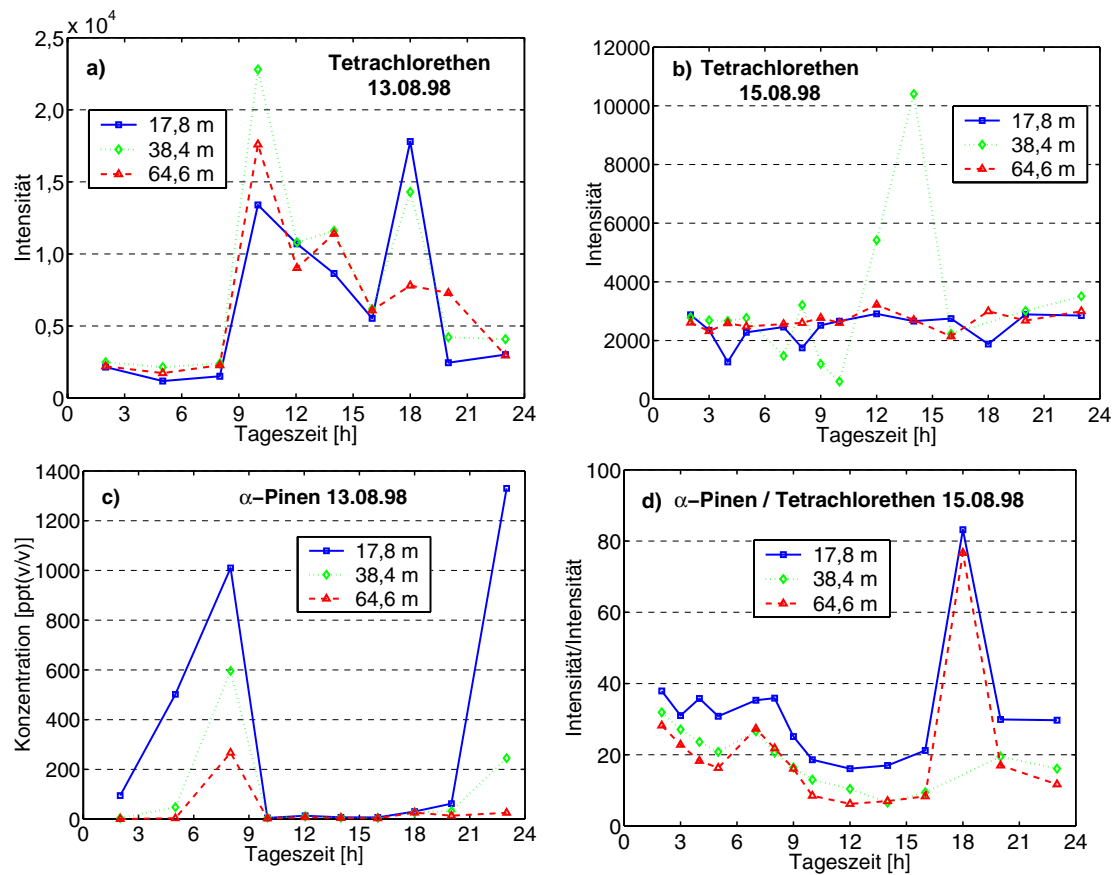


Abbildung 2.16: Tagesgang der Konzentrationen von  $C_2Cl_4$  am 13.05.1998 und 15.05.1998, von  $\alpha$ -Pinen am 13.05.1998 und das Konzentrationsverhältnis von  $\alpha$ -Pinen zu Tetrachlorethen am 15.05.1998.

Tetrachlorethen zeigt, ermöglichen die konstanten  $C_2Cl_4$ -Konzentrationen im Verlaufe des 15. August 1998 eine sinnvolle Normierung. Im Gegensatz zu den wenig variierenden Tetrachlorethen-Konzentrationen am 15.08. zeigt der Tagesgang der Konzentrationen des Tetrachlorethens aber am 13.08.1998 einen deutlichen Wechsel der beprobten Luftpakete. Dies macht eine Normierung wenig sinnvoll. Die Abbildungen 2.16a,c legen nahe, daß zwei Effekte gleichzeitig stattfinden. Zum einen ein Wechsel in der Zusammensetzung der ankommenden Luftpakete und zum anderen ein starker Anstieg der  $\alpha$ -Pinen-Konzentrationen in den Morgen- und Abendstunden. Die Gründe des starken Anstiegs der Monoterpen-Konzentrationen in den Morgen- und Abendstunden wurden bereits im vorherigen Abschnitt erläutert. Währenddessen war die Quelle bzw. die Begründung des starken Anstieg der Tetrachlorethen-Konzentration in den Morgenstunden nicht auszumachen. Erst der Wechsel der Windrichtung in den Abendstunden von südlich auf östlich führte zu einem Absinken der Tetrachlorethen-Konzentration auf mit dem 15.08. vergleichbare Werte. Da auch an anderen Tagen die Konzentrationen des Tetrachlorethen stark schwankten, wurde auf die Normierung und die damit einhergehende Quantifizierung des Chlorkohlenwasserstoffes verzichtet.

### 2.3.2 Korrelationen zwischen BVOC-Konzentrationen

Um festzustellen, ob sich tageszeitliche Änderungen in der Emission der Monoterpene anhand ihrer atmosphärischen Mischungsverhältnisse über dem Bestand nachweisen lassen bzw. ob die Vermischung mit oberen Luftschichten dazu führt, daß gealterte Luftpakete mit unterschiedlichen Einzugsbereichen (engl.: *footprint area*) die Konzentrationsmessungen verfälschen, soll die Korrelation der Konzentrationen der Monoterpene untereinander und einige ihrer Oxidationsprodukte festgestellt werden. Dazu wurde der Korrelationskoeffizient unter Verwendung des in Anhang A.1 vorgestellten mathematischen Verfahrens der linearen Regression für die einzelnen Paare während der drei Meßkampagnen auf den drei untersuchten Höhen ermittelt (vgl. Tab. A.1-A.3 im Anhang A.2). Zusätzlich wurden noch die Korrelationskoeffizienten über alle drei Kampagnen berechnet (siehe Tab. A.4).

Abbildung 2.17 zeigt die Korrelationen zwischen den Konzentrationen der unterschiedlichen Monoterpene unter Berücksichtigung aller drei Kampagnen auf dem Probenahmehöhe von 17,8 m.  $\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren zeigen in den einzelnen Meßkampagnen eine sehr hohe Korrelation mit  $r = 0,992 - 0,998$  (vgl. Tab. A.1-A.3). Selbst über alle Meßkampagnen ist der Korrelationskoeffizient noch zwischen 0,928 und 0,982 (siehe Abb. 2.17, Tab. A.4). Auch die Korrelation zwischen den  $\alpha$ -Pinen- und  $\beta$ -Pinen- bzw.  $\Delta^3$ -Caren- und  $\beta$ -Pinen-Konzentrationen sind noch vergleichsweise hoch. Diese Zusammenhänge wurden auch von HAKOLA ET AL. [50] bei Konzentrationsmessungen in Pötönvaara, Iloimnatsi, Ost-Finnland, auf einem Niveau von 1,5 m über dem Boden

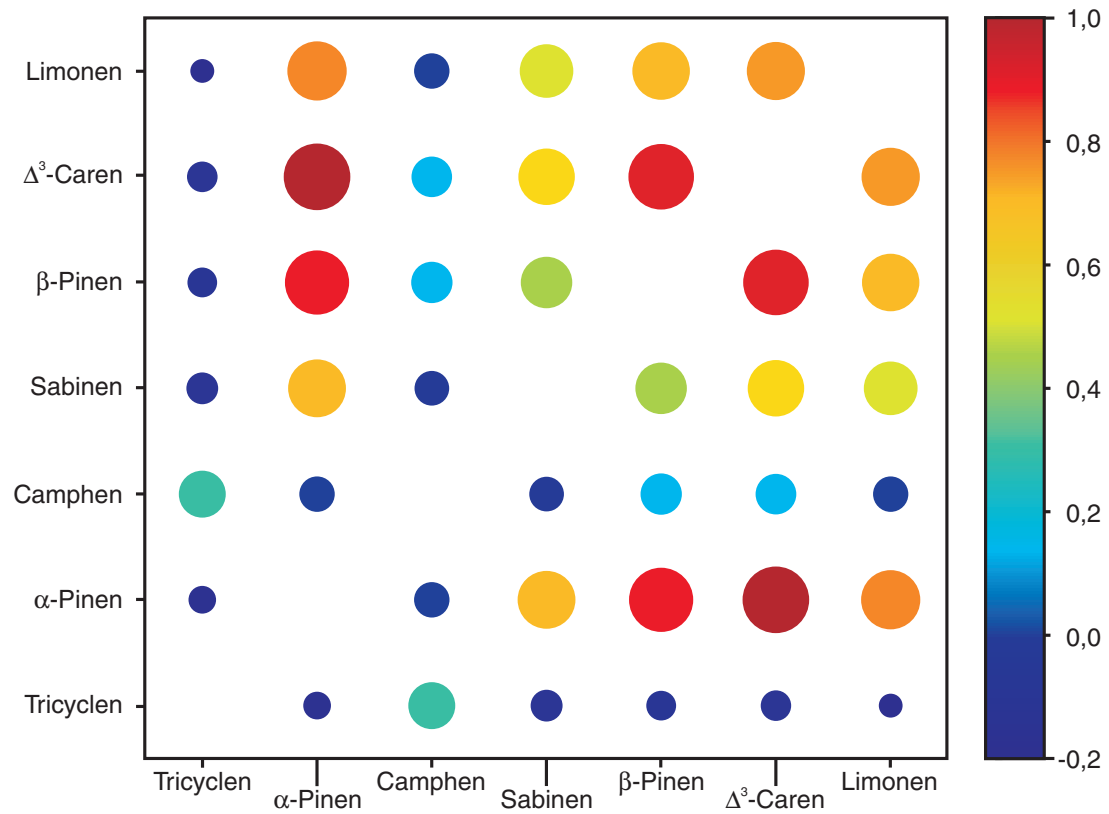


Abbildung 2.17: Korrelationen zwischen den Konzentrationen ausgewählter Monoterpene auf 17,8 m während der drei BIOFOR Meßkampagnen.



gefunden. Die hohe Korrelation deutet auf sehr ähnliche Emissionsquellen hin, d.h. eine bestimmte Baumart, in diesem Fall die in der Umgebung der Meßstation SMEAR II vorherrschende Waldkiefer, emittiert beide Verbindungen unabhängig von Jahreszeit und meteorologischen Bedingungen in konstanten Verhältnissen, eventuell hervorgerufen durch sehr ähnliche Biosynthesewege.

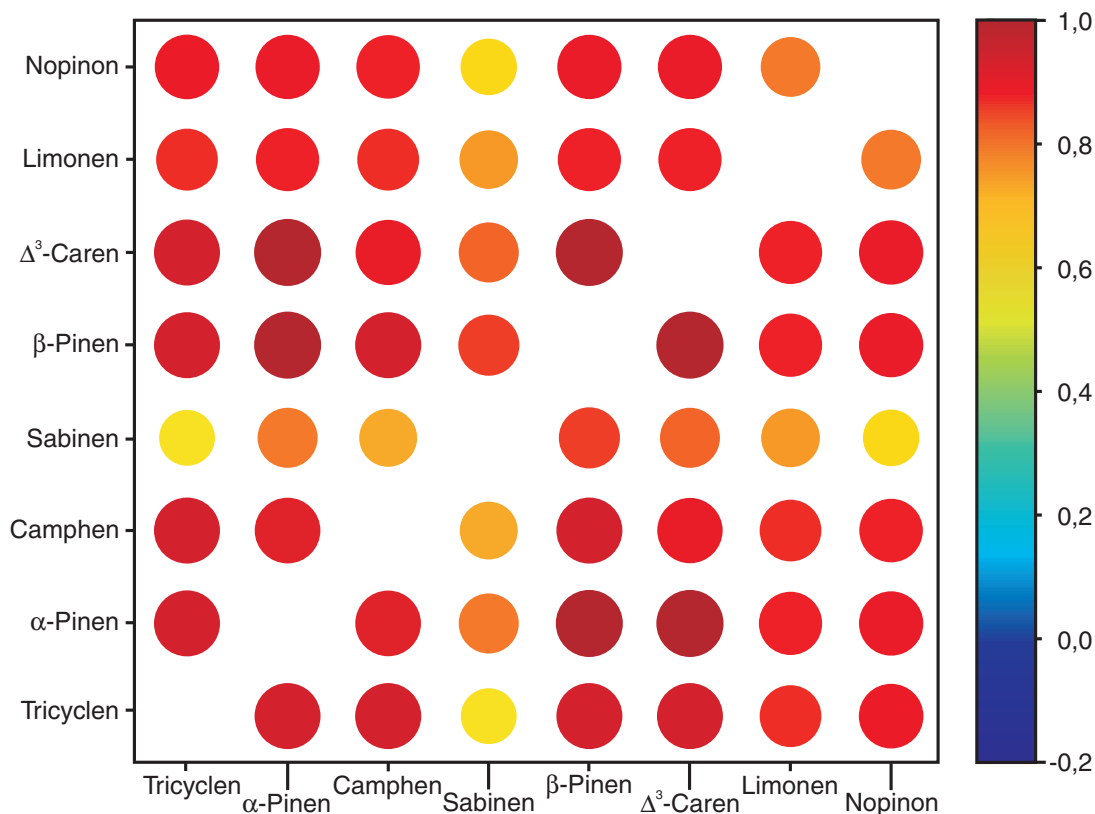


Abbildung 2.18: Korrelationen zwischen BVOC-Konzentrationen auf 17,8 m während BIOFOR 2 (August 1998).

Die Abbildungen 2.18 und 2.19 zeigen die Korrelationen ausgewählter biogener Kohlenwasserstoffe in der zweiten BIOFOR Kampagne im August 1998. Auf 17,8 m besteht eine sehr hohe Korrelation zwischen den verschiedenen Verbindungen. Lediglich die lineare Abhängigkeit der Sabinen-Konzentration von den anderen betrachteten Monoterpenen ist auffallend niedrig. HAKOLA ET AL. [50] stellten ebenfalls eine geringe Korrelation fest, konnten aber eine hohe Korrelation zu Isopren feststellen. Da dieser Kohlenwasserstoff hauptsächlich von Birken und weniger von Waldkiefern emittiert wird, würde diese Emissionsquelle die geringe Korrelation zu den übrigen von der Waldkiefer emittierten Monoterpenen erklären [50].

SCHUH ET AL. [136] postulierten, daß die VOC Emissionen hauptsächlich über zwei Wege stattfinden, einerseits aus Speichern (engl.: *pool*) in speziellen

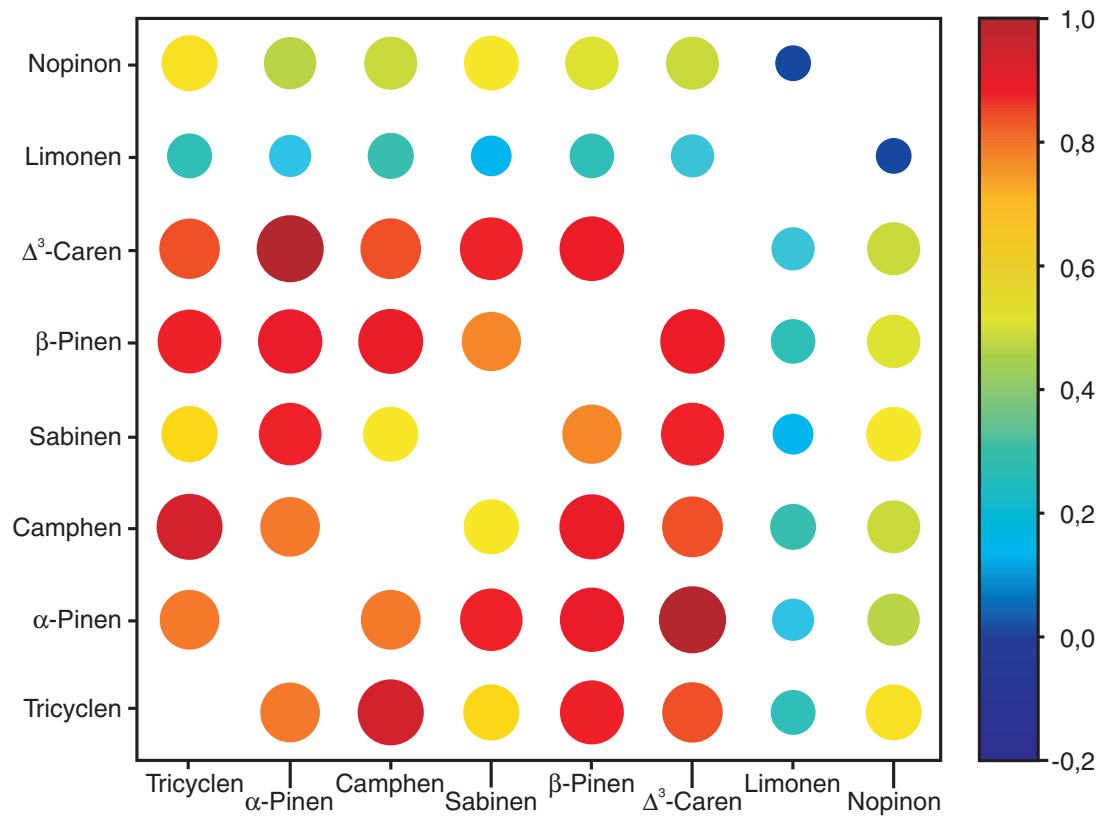


Abbildung 2.19: Korrelationen zwischen BVOC-Konzentrationen auf 64,6 m während BIOFOR 2 (August 1998).

Organen und andererseits über einen zeitlich eng an die Photosynthese gekoppelten Emissionsweg (*de novo*-Biosynthese). Die Emissionsrate der VOCs bestimmt sich dann nach [136]:

$$\Phi_{VOC} = \Phi_{VOC}^P + \Phi_{VOC}^B \quad (2.25)$$

Dabei ist  $\Phi_{VOC}^P$  die Emissionsrate über Speicherorganen und  $\Phi_{VOC}^B$  die durch *de novo*-Biosynthese induzierte Emissionsrate. Bei letzterem wird der Kohlenwasserstoff von der Pflanze synthetisiert und unmittelbar danach spontan emittiert. Dabei nehmen Temperatur und photosynthetisch aktive Strahlung (engl.: *photosynthetic active radiation*; PAR) Einfluß auf den physiologischen Zustand der Pflanze und insbesondere auf die *de novo*-Biosynthese der beobachteten Substanzen durch licht- und temperaturregulierte Enzyme. Die Emission über Speicherorgane, z.B. Harzkanäle bei der Kiefer, hängt demgegenüber in erster Näherung nur vom Dampfdruck der emittierten Substanz ab und ist damit nur temperaturabhängig. Falls die Emission, wie im Fall des Isoprens, aber eine starke Abhängigkeit von der Lichtintensität zeigt, deutet dies darauf hin, daß der wesentliche Einflußparameter auf die Emission die Biosynthese ist. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß für Verbindungen wie das Isopren keine langfristige Speicherung innerhalb der Pflanze möglich ist. Aufgrund dessen werden sie nach nur geringer Zeitverzögerung nach der daher sogenannten *de novo*-Biosynthese emittiert [65, 136].

Durch Variation der Lichtintensität bei Emissionsexperimenten an Hainbuchen (*Fagus sylvatica* L.) konnten SCHUH ET AL. [136] zeigen, daß die Emission von Sabinen ausschließlich über den *de novo*-Biosyntheseweg erfolgt ( $\Phi_{VOC}^P = 0 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $\Phi_{VOC}^B = 720 \pm 70 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 25 \text{ °C}$ ) und die Emission von  $\alpha$ -Pinen ( $\Phi_{VOC}^P = 50 \pm 5 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ;  $\Phi_{VOC}^B = 34 \pm 3 \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  bei  $T = 25 \text{ °C}$ ) zu etwa gleichen Teilen durch beide Emissionswege erfolgt. Um dies näher zu untersuchen wurden von KAHL ET AL. [75] Emissionsexperimente mit  $^{13}\text{C}$  markiertem  $\text{CO}_2$  an *Fagus sylvatica* L. durchgeführt, in denen die Autoren zeigten, daß 100% des emittierten Sabinens und 20% des  $\alpha$ -Pinsens *de novo* durch die Pflanze synthetisiert werden. 80% des  $\alpha$ -Pinsens und 100% des Limonens werden aus einem Speicher freigesetzt. Dieser Nachweis der unterschiedlichen Emissionswege für die einzelnen Monoterpene stimmt gut überein mit der niedrigen Korrelation der Sabinen und Limonen-Konzentrationen mit denen von  $\alpha$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren und  $\beta$ -Pinen. Weiterhin legen sie nahe, daß außer  $\alpha$ -Pinen auch  $\Delta^3$ -Caren und  $\beta$ -Pinen hauptsächlich über die Speicherorgane freigesetzt werden, wohingegen die Emission des Sabinens vor allem über den *de novo*-Biosyntheseweg erfolgt.

### 2.3.3 Reaktivität der Monoterpene

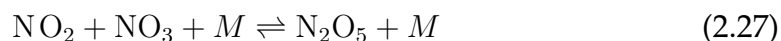
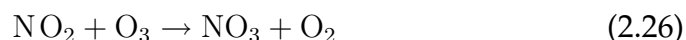
Da die vertikale Transportzeit der Monoterpene vom Bodenniveau auf das höchste beprobte Niveau (67,4 m) im Bereich von 2 min liegt, soll abgeschätzt wer-

den, ob die Reaktion der Monoterpene mit den reaktiven atmosphärischen Bestandteilen ( $O_3$ ,  $\cdot NO_3$  und  $\cdot OH$ -Radikalen) in dieser Zeitspanne zu einem beobachtbaren Abbau führt.

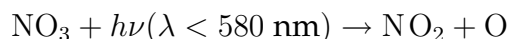
### $\cdot NO_3$ -Konzentrationen

Da die Messung von  $\cdot NO_3$ -Radikalen instrumentell sehr aufwendig ist und das notwendige Instrumentarium wie z.B. die differenzielle optische Absorptions-Spektroskopie (engl.: *Differential Optical Absorption Spectroscopy*; DOAS) [127, 148] während der BIOFOR-Meßkampagnen nicht zur Verfügung stand, wurden die Konzentrationen dieses Radikals nicht gemessen, sondern sollen aus den aktuellen  $NO_2$ - und Ozonkonzentrationen berechnet werden.

Der hauptsächliche Bildungsweg für  $\cdot NO_3$ , welches sich in Gegenwart von  $NO_2$  im Gleichgewicht mit  $N_2O_5$  befindet, ist die Reaktion von  $NO_2$  mit  $O_3$ .



Durch Sonneneinstrahlung photolysiert das  $\cdot NO_3$  Radikal schnell (Lebensdauer während der Mittagszeit  $\sim 5$  s) über die folgenden zwei Pfade:



$\cdot NO_3$  kann außerdem mit  $NO$  reagieren:



In der Nacht, wenn üblicherweise wenig  $NO$  vorhanden ist, da es mit Ozon abreagiert, als auch die Photolyse bedeutungslos ist, können die  $\cdot NO_3$ -Mischungsverhältnisse allerdings bis zu 100 ppt(v/v) erreichen [138]. Der hauptsächliche Abbauweg in der Nacht sollte dann durch die Reaktionen mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen wie  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und Isopren bestimmt werden [44].

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = k_1[O_3][NO_2] - [NO_3]/\tau_N(NO_3) \quad (2.30)$$

$$\tau_N(NO_3) = (k_2[\text{Isopren}] + k_3[\alpha\text{-Pinen}] + k_4[\beta\text{-Pinen}] + \dots + k_n[\text{Terpen}])^{-1} \quad (2.31)$$

$k_1$  ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Bildung von  $\cdot NO_3$  aus  $O_3$  und  $NO_2$ .  $k_2$  bis  $k_n$  sind die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktionen von  $\cdot NO_3$  mit Isopren,  $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und anderen Terpenen.

Aufgrund der hohen Geschwindigkeit der  $\cdot NO_3$ -Terpen-Reaktion sowie  $\cdot NO_3$ -Ozon-Reaktionen stellt sich ein quasi-stationäres Gleichgewicht für  $\cdot NO_3$  ein. Dadurch kann (Gl. (2.30)) gleich Null gesetzt werden. Dies ergibt:

$$[NO_3] = k_1[O_3][NO_2]\tau_N(NO_3) \quad (2.32)$$

Diese Gleichung wird im folgenden Abschnitt zur Abschätzung der  $\cdot\text{NO}_3$ -Konzentrationen eingesetzt.

### Gradienten

Um den Einfluß der  $\text{O}_3$ ,  $\cdot\text{NO}_3$  und  $\cdot\text{OH}$ -Reaktionen auf die beobachteten vertikalen Terpen-Konzentrationsgradienten abzuschätzen, wird die prozentuale Abreaktion der am häufigsten in der Atmosphäre über nördlichen Nadelwäldern vorkommenden Terpene berechnet. In Abbildung 2.20 ist der Abbau der häufigsten Terpene in der Atmosphäre durch  $\text{O}_3$ ,  $\cdot\text{NO}_3$  und  $\cdot\text{OH}$  für den vertikalen Transport vom Bodenniveau auf 65 m Höhe dargestellt, wo sich die höchstgelegene Probenahmeeinheit während der BIOFOR-Meßkampagnen befand. Die Zeitspanne für den vertikalen Transport von ca. 2 min läßt sich durch folgende Gleichung abschätzen [30, 133]:

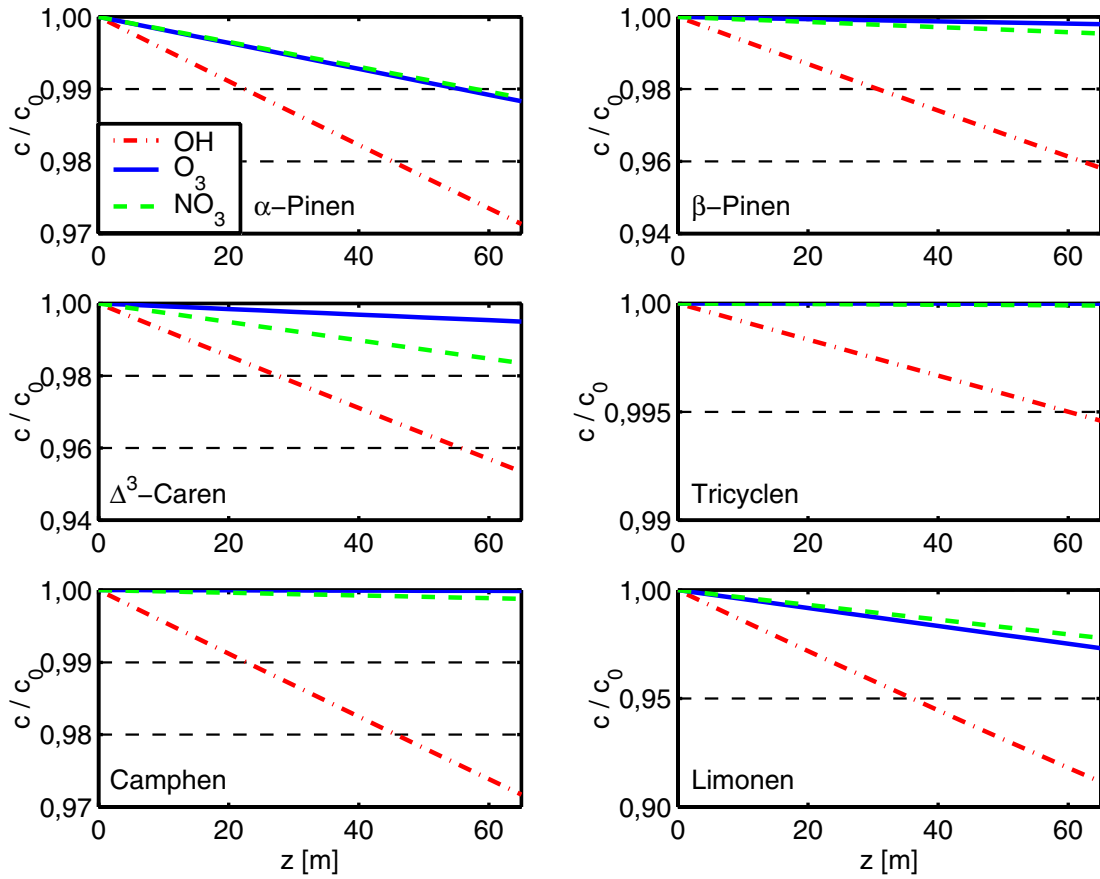
$$\tau = \frac{z}{u_*} \quad (2.33)$$

Dabei ist  $z$  die Höhe über dem Bodenniveau und  $u_*$  die Reibungsgeschwindigkeit (engl.: *friction velocity*), die für die unmittelbare Umgebung der Meßstation in Hyytiälä zu  $u_* = 0,6 \text{ m s}^{-1}$  bestimmt wurde [141].

Für die Berechnung der  $\cdot\text{NO}_3$ -Konzentration (Nachts:  $1,7 \cdot 10^7$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) wurde Gleichung (2.32) verwendet. Die dazu benötigten Konzentrationen für  $\text{O}_3$  (Tagsüber: 50 ppb(v/v), Nachts: 40 ppb(v/v)) und  $\text{NO}_2$  (Tagsüber: 0 ppb(v/v), Nachts: 2,5 ppb(v/v)) wurden aufgrund von typischen Werten während der BIOFOR 2 Kampagne im August 1998 gewählt. Die für den chemischen Senkenterm (siehe Gl. (2.31)) benötigten Terpenkonzentrationen wurden mit den mittleren Konzentrationen der Terpene während der August-Meßkampagne gleichgesetzt (vgl. Abb. 2.13). Die Hydroxyl-Radikalkonzentrationen (Tagsüber:  $1 \cdot 10^7$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$ ) basierte auf den Abschätzungen durch HOFFMANN ET AL. [62] und die verwendeten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten stammen von ATKINSON [8] und HAKOLA ET AL. [49] (siehe Tab. 2.5). Abbildung 2.20 zeigt deutlich, daß die  $\cdot\text{OH}$ -Reaktivität den größten Einfluß auf den atmosphärischen Abbau der Terpene hat, da durch  $\cdot\text{OH}$  bis zu 12% (Limonen) des Monoterpens abgebaut werden. Im Gegensatz dazu wird von dem gesättigten, unreaktiven Monoterpen Tricyclen nur 0,5% durch  $\cdot\text{OH}$  abgebaut.

In der Abbildung 2.21 wird der geschätzte Abbau der Terpene während des vertikalen Transports für die Tages- und Nachtzeit dargestellt. Es werden unterschiedliche Abbauraten erwartet, da die Konzentration von  $\cdot\text{OH}$  durch Photolyse bestimmt wird und tagsüber die  $\cdot\text{NO}_3$ -Konzentration zu vernachlässigen ist (s.o.). Daher wird tagsüber nur die Reaktion von  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{O}_3$  mit den Terpenen berücksichtigt und nachts nur die von  $\text{O}_3$  und  $\cdot\text{NO}_3$  mit denselbigen.

Es zeigt sich, daß zwischen  $\sim 0\%$  (Tricyclen) bis 4% (Limonen) in der Nacht abgebaut werden und tagsüber 0,6% (Tricyclen) bis 12% (Limonen). Zumindest tagsüber ist daher mit einem deutlichen Beitrag zum beobachteten Konzen-

Abbildung 2.20: Abbau von Terpenen durch  $O_3$ ,  $\cdot OH$  und  $\cdot NO_3$

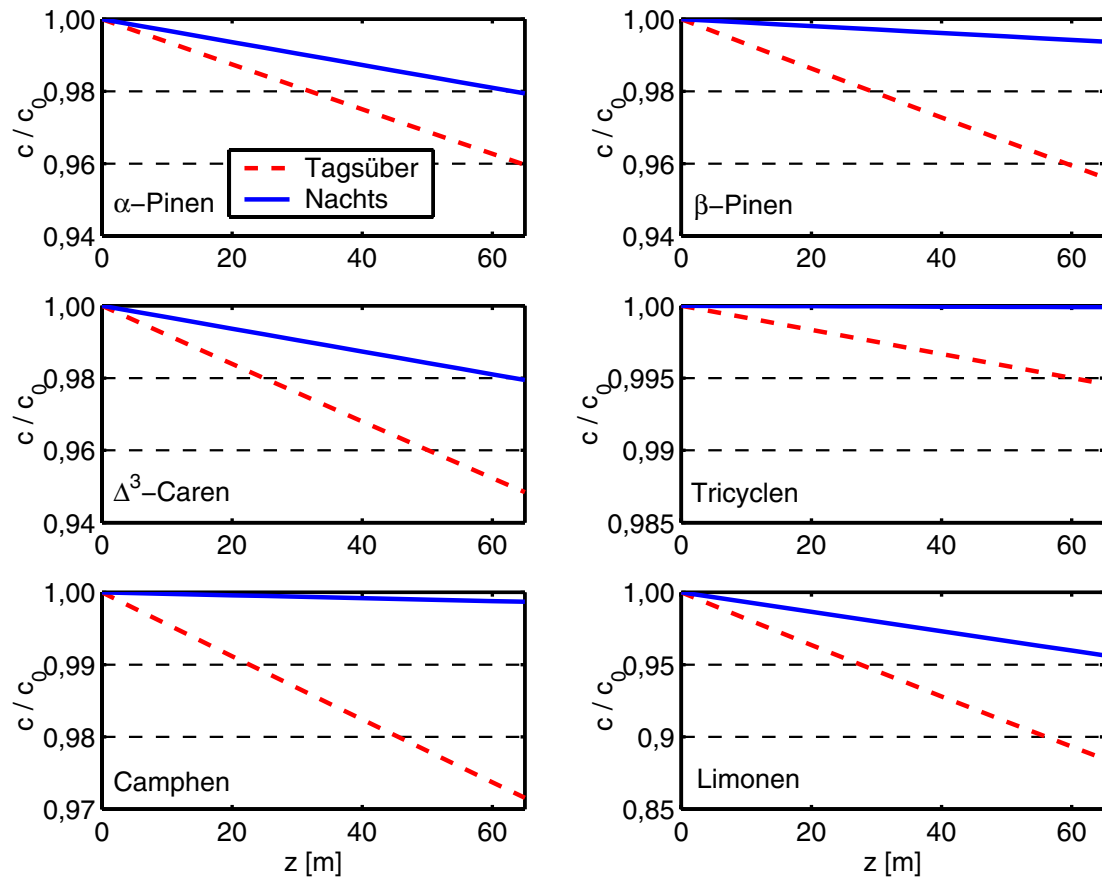


Abbildung 2.21: Abbau von Terpenen tagsüber bzw. nachts

trationsgradienten zu rechnen. Aufgrund dieser theoretischen Abschätzungen sollte untersucht werden, welcher quantitative Anteil der chemische Abbau an den Konzentrationsgradienten der BVOCs hat.

### 2.3.4 Produktionsrate

Basierend auf den oben gemachten Annahmen und Abschätzungen können weiterhin die atmosphärischen Konzentrationen der schwerflüchtigen Produkte im Verlauf eines Tages errechnet werden. Allerdings ist diese Größe nur von beschränktem Nutzen, falls sie, wie in der vorliegenden Arbeit, mit Nukleationsprozessen in Verbindung gebracht werden soll, da gerade für schwerflüchtige Substanzen die Kondensation auf bereits vorhandenen Partikeln eine signifikante Senke darstellt. Hier ist es hilfreicher, die Produktionsraten – also die Anzahl der gebildeten Moleküle pro Volumen und Zeiteinheit – als Funktion der Tageszeit zu berechnen. Genau diese Größe bestimmt nämlich, ob die gebildeten Produkte durch Kondensation auf vorhandenen Aerosolpartikeln die Gasphase verlassen oder durch homogene Nukleation zur Partikelneubildung führen [28].

Um die Menge an organischer Substanz zu berechnen, die zur Partikelbildung beitragen kann, wurde von den BIOFOR-Projektpartnern Ü. RANNIK und R. FORKEL<sup>2</sup> auf unterschiedlichen Wegen der chemische Senkenterm  $\bar{Q}(h)$  für die drei häufigsten an der SMEAR II-Meßstation gefundenen Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren) an der Baumkrone ( $h = 13,3$  m) am Beispielfall des 11. August 1998 um 12:00 Uhr Mittags berechnet [141]. Diese drei Substanzen machten für die beobachteten Tage im August 1998 mehr als 95% der vorkommenden Terpene aus. Der 11. August wurde ausgewählt, weil an diesem Tag fast ideale Verhältnisse bezüglich der meteorologischen Parameter vorlagen. Ü. RANNIK verwendete einen von GALMARINI ET AL. [42] vorgeschlagenen Ansatz, um aus dem gemessenen Konzentrationsgradienten den Massenfluß zu berechnen. In diesem Ansatz wird der zur Berechnung der Produktionsrate gesuchte chemische Senkenterm  $\bar{Q}_{calc.}(h)$  eingeführt, um die chemische Abreaktion von vertikalen Transportphänomenen zu trennen [42]. R. FORKEL hingegen verwendete das eindimensionale Mehrschichten-Bestands-Chemiemodell CACHE (*Canopy Atmospheric Chemistry Emission Model*), um  $\bar{Q}_{model}(h)$  zu berechnen [40]. Die aus den beiden Ansätzen erhaltenen Werte sind in Tabelle 2.6 gegenübergestellt.

Der von der Höhe  $h$  abhängige über die Probenahmezeit gemittelte chemische Senkenterm  $\bar{Q}(h)$  [ppb(v/v) s<sup>-1</sup>] ist definiert als:

$$\bar{Q}(h) = \frac{N_i/N_a}{t} = -k_{O_3}\bar{c}_i(h) [O_3] - k_{OH}\bar{c}_i(h) [OH] \quad (2.34)$$

<sup>2</sup>Renate Forkel, Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU), Kreuzeckbahnstrasse 19, D-82467 Garmisch-Partenkirchen



Dabei ist  $N_i$  die Anzahl der Teilchen, welche pro Zeiteinheit  $t$  abreagieren,  $N_a = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  die Avogadro Konstante,  $k$  die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion der Substanz  $i$  mit  $\text{O}_3$  bzw.  $\cdot\text{OH}$  und  $\bar{c}_i(h)$  die Konzentration auf der Höhe  $h$  der Komponente  $i$ . Der Überstrich bedeutet wiederum eine Mittelung über die Zeit (40 min Probenahmedauer).

Für die Kalkulation des Gasvolumens soll näherungsweise das ideale Gasgesetz gelten:

$$\frac{N_{ges}}{V} = \frac{n_{ges}}{V} \cdot N_a = \frac{p}{R \cdot T} \cdot N_a \quad (2.35)$$

Mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R = 8,314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$  und  $p = 101325 \text{ Pa}$  sind Temperatur und Druck. Die Produktionsrate  $Pr$  (engl.: *source rate*) [ $\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ] wird nun definiert als die Anzahl der gebildeten Moleküle pro Volumen  $V$  und Zeit  $t$ :

$$Pr = \frac{N_i}{t \cdot V} \cdot FY \quad (2.36)$$

Dabei ist  $FY$  die mittlere molare Ausbeute bei der Bildung von kondensierbaren Oxidationsprodukten (engl.: *formation yield*). Erweitern dieser Gleichung ergibt:

$$Pr = \frac{N_i/N_{ges}}{t} \cdot FY \cdot \frac{N_{ges}}{V} \quad (2.37)$$

Einsetzen von Gl. (2.34) und Gl. (2.35) in Gl. (2.37) ergibt:

$$Pr = Q(h) \cdot FY \cdot \frac{p}{R \cdot T} \cdot N_a \quad (2.38)$$

Für  $FY$  wird aufgrund der Arbeiten von JANG und KAMENS [69], YU ET AL. [154] ein Wert für die beiden tagsüber relevanten Reaktionen ( $\text{O}_3$ - und  $\cdot\text{OH}$ -Reaktion) von 5% angenommen. Für die drei hier berücksichtigten Monoterpene ergeben sich dadurch Werte von  $1,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Flußberechnung) bzw.  $1,3 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (Modellrechnung) für die Summe der Produktionsraten der kondensierbaren organischen Substanzen (siehe Tab. 2.6). Die aus den zwei verschiedenen Ansätzen erhaltenen Werte für die Produktionsrate stimmen dabei sehr gut überein.

Natürlich wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß die Bildung von sekundären organischen Aerosolen durch die Gas/Partikel-Verteilungs Theorie (engl.: *gas/particle partitioning theory*) beschrieben wird und deshalb nicht alle Produkte notwendigerweise aus der Gasphase in die Partikelphase wechseln [119]. Doch in Anbetracht der Tatsache, daß bei den obigen Berechnungen nur schwerflüchtige Produkte berücksichtigt wurden, die einen relativ hohen Verteilungskoeffizienten (engl.: *partitioning coefficient*) besitzen, können die oben

Tabelle 2.6: Konzentrationen, Flüsse und chemischer Abbauraten über der Baumkrone ( $h = 13,3$  m), kalkuliert für den 11. August 1998 zur Mittagszeit.

Substanz		$\alpha$ -Pinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	$\sum$ Terpene
$\bar{c}(h)$	[ppb(v/v)]	$2,66 \cdot 10^{-2}$	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-2}$
$F(h)$	[ppt(v/v) m s <sup>-1</sup> ]	$3,9 \pm 0,6$	$0,31 \pm 0,03$	$2,7 \pm 0,3$	
$\bar{Q}_{calc.}(h)$	[ppb(v/v) m s <sup>-1</sup> ]	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-6}$
$Pr_{calc.}$	[cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	6400	920	4700	12000
$\bar{Q}_{model}(h)$	[ppb(v/v) m s <sup>-1</sup> ]	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$9,9 \cdot 10^{-7}$	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-5}$
$Pr_{model}$	[cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	5900	1200	6000	13000

angeführten Zahlen als eine obere Grenze für die Bildung von kondensierbaren Molekülen durch BVOCs am 11. August 1998 in Hyytiälä angesehen werden. Dieser Wert kann dann mit Resultaten aus der Analyse von Aerosolwachstumsraten verglichen werden [98], bei denen Produktionsraten von kondensierbaren Gasphasebestandteilen von  $7,5$  bis  $11 \cdot 10^4$  Moleküle cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> berechnet wurden. Unter der Annahme, daß eine mittlere molare Ausbeute von 5% bei der Produktion von kondensierbaren Verbindungen aus  $\alpha$ -Pinen,  $\Delta^3$ -Caren und  $\beta$ -Pinen vorliegt, kann ihr chemischer Abbau zwischen 10 und 16% der benötigten Substanzmengen aus der Gasphase erklären, die gebraucht werden, um das in Hyytiälä beobachteten Partikelwachstum zu erklären.

Modellberechnungen von SHEEHAN und BOWMAN [139] zeigten, daß die mittleren molaren Ausbeuten an kondensierbaren Produkten für eine  $\alpha$ -Pinen-Konzentration von  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  mit abnehmender Temperatur um 30-100% pro 10 °C Temperaturabfall ansteigen. Dabei werden Werte von bis zu  $FY = 0,3$  für die mittlere molare Ausbeute erreicht. Dieser Bereich an möglichen Ausbeuten ergibt sich durch die nicht exakt bekannte Verdampfungsenthalpie der schwerflüchtigen Oxidationsprodukte. Bei niedrigeren Ausgangskonzentrationen an  $\alpha$ -Pinen fällt der prozentuale Zuwachs in der Ausbeute sogar noch höher aus [139]. Wird der obere Wert von 0,3 für  $FY$  eingesetzt, kann bereits 66-100% des aufkondensierten Aerosolmaterials auf die Oxidationsprodukte biogener Kohlenwasserstoffe zurückgeführt werden. Diese Ergebnisse lassen gerade aufgrund der niedrigen Temperaturen für die Zeiträume im Frühling und Herbst, in denen die meisten Partikelneubildungsereignisse in Hyytiälä/Finnland beobachtet wurden, eine hohe Ausbeute an organischem Aerosol erwarten.

Um allerdings quantitative Aussagen über den Anteil der biogenen Oxidationsprodukte an der Partikelphase während der in Hyytiälä beobachteten Partikelneubildungsphänomene treffen zu können, muß entweder die Produktions-

rate für die gegebenen atmosphärischen Bedingungen bestimmt werden oder eine Analytik entwickelt werden, die eine Zeitauflösung von 1 – 2 h für die Probenahme ermöglicht. Eine solche analytische Methode soll im nächsten Kapitel vorgestellt werden.

### 3 Organische Bestandteile der atmosphärischen Partikelphase

Das Klima und die Chemie der Atmosphäre werden unter anderem durch die troposphärische Partikelphase beeinflusst. Dabei kann der organische Teil des Aerosols über ausgedehnten Wäldern zu einem hohen Prozentsatz aus Oxidationsprodukten von flüchtigen natürlichen Kohlenwasserstoffen bestehen. Atmosphärisches Aerosol enthält typischerweise hunderte von organischen Substanzen, und nur ca. 10% dieser Verbindungen können mit den existierenden analytischen Methoden nachgewiesen werden. Daher ist die Entwicklung und Verbesserung der analytischen Möglichkeiten von großem Interesse für die Atmosphärenchemie [111]. Im folgenden soll eine Methode zur Bestimmung von organischen Säuren in der Partikelphase vorgestellt werden, die entwickelt wurde, um eine Quantifizierung ohne die derzeit übliche aufwendige Probenvorbereitung zu ermöglichen.

Motiviert wurde die Erarbeitung dieses Verfahrens ebenfalls durch das in Abschnitt 1.4 eingehend erläuterte EU-Projekt BIOFOR. In diesem Rahmen sollte der Beitrag schwerflüchtiger organischer Substanzen bei der Partikelneubildung bzw. dem Partikelwachstum in finnischen Nadelwäldern geklärt werden. Da der zeitliche Verlauf des Partikelwachstums im Bereich von Stunden liegt, wurde eine Zeitauflösung von 1 – 2 h für die Probenahme angestrebt.

Die organische Partikelphase (engl.: *particulate organic matter*; POM) enthält eine große Anzahl an unterschiedlichen Substanzen. PIO ET AL. [125] fanden z.B. in Filterproben, die aus einem Waldgebiet in Griechenland stammen, ca. 1050 unterschiedliche Verbindungen. Darunter befanden sich n-Alkane, n-Alkan-2-one, n-Alkanole und n-Fettsäuren mit einem hohen Anteil an langkettigen Kohlenwasserstoffen ( $>C_{20}$ ). Außerdem wurde noch eine große Anzahl an schwerflüchtigen Oxidationsprodukten von Terpenen (z.B. Linalooloxid<sup>1</sup>, Sabinol<sup>2</sup>, Verbenon<sup>3</sup>) gefunden. Größtenteils anthropogen verursachte polyaromatische Kohlenwasserstoffe (engl.: *polycyclic aromatic hydrocarbons*; PAH) sowie die photochemisch entstandenen nitrierten PAHs wurden von CECINATO ET AL. [22] in Spitzbergen, Norwegen, gefunden. Weiterhin sind auch organische Säuren in der Partikelphase zu finden. Am häufigsten treten dabei C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> Mo-

<sup>1</sup>5-Ethenyl-tetrahydro- $\alpha,\alpha,5$ -trimethyl-2-furanmethanol

<sup>2</sup>4-Methylen-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3.1.0]hexan-3-ol

<sup>3</sup>4,6,6-Trimethyl-bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one

nocarbonsäuren auf, die aber noch größtenteils in der Gasphase vorliegen. In abgelegenen biogen beeinflussten Gegenden sind insbesondere die geradzahli- gen Monocarbonsäuren, wie  $C_6$  und  $C_8$ , verstärkt zu finden. Dieser Trend ist in anthropogen bestimmten Gebieten nicht zu beobachten. Dabei ist die Konzen- tration der Monocarbonsäuren immer korreliert mit der Sonneneinstrahlung, da diese Carbonsäuren zumindest zum Teil auf photochemischen Wege ent- stehen [83]. Die von RÖHRL und LAMMEL [134] gefundenen  $C_2$ - $C_5$  Dicarbon- säuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, und Glutarsäure) liegen im Gegensatz zu den Monocarbonsäuren schon fast vollständig in der Partikelphase vor. Diese Dicarbonsäuren unterliegen teilweise weiteren photochemisch induzierten Re- aktionen mit Acetyl-Radikalen. KUBÁTOVÁ ET AL. [95] konnten z.B. 3-Acetyl- Pentansäure und 3-Acetyl-Hexansäure in der atmosphärischen Partikelphase in Balbina, Brasilien, nachweisen. Schließlich wurden auch durch Photooxida- tion aus Monoterpenen entstehenden Dicarbonsäuren in der Partikelphase ge- funden [82].

Eine dieser Dicarbonsäuren, die cis-Pinsäure, ist ein bekanntes Ozonolyse- produkt von  $\alpha$ -Pinen (vgl. Abb. 1.1) [25, 58]. Die physiko-chemischen Eigen- schaften dieser Substanz, insbesondere ihr niedriger Dampfdruck von ca.  $(7,5 \pm 5,3) \cdot 10^{-6}$  Pa [91] und ihre Tendenz zur Bildung von stabilen Dimeren [58], machen sie zu einer interessanten Ausgangssubstanz für die Neubildung von sekundären organischen Aerosolen. Die Oxidationsprodukte und die auf- tretenden Reaktionsmechanismen wurden für einige Terpene, wie  $\alpha$ -Pinen [96, 150],  $\beta$ -Pinen [153] und Sabinen [102], mittlerweile durch Kammerexperimente näher charakterisiert. Dazu wird eine definierte Menge des zu untersuchen- den Kohlenwasserstoffs in eine Reaktionskammer gegeben, in der eine defi- nierte Konzentration an Ozon herrscht. Dann wird die zeitliche Entwicklung des Aerosolvolumens und die Konzentrationen ausgewählter Oxidationspro- dukte (Aldehyde bzw. Ketone und Carbonsäuren) verfolgt.

Aufgrund der großen Anzahl an zu erwartenden unterschiedlichen Substan- zen soll der Schwerpunkt bei der Auswertung der in Finnland gesammelten Proben in der vorliegenden Arbeit auf die schwerflüchtigen Oxidationsproduk- te (z.B.: Pin- und Pinonsäure) der häufigsten BVOCs (u.a.  $\alpha$ -Pinen und  $\beta$ -Pinen) gelegt werden.

Für die Analyse oxidierter Kohlenwasserstoffe in der Partikelphase stehen derzeit verschiedene Methoden zur Verfügung, denen aber meist eine Probe- nahme mittels Filter oder Impaktoren vorausgeht, da selbst in Kammerexpe- rimenten oft die Konzentration der Analyten für eine Quantifizierung mittels online-Methoden nicht ausreicht, so daß eine Anreicherung nötig wird [90, 92, 109]. Falls keine chemische Charakterisierung unterschiedlich großer Partikel- fraktionen gefordert ist, können die wesentlich unkomplizierteren und preis- werteren Filterprobenahme-Systeme eingesetzt werden. Diese Art der Probe- nahme ermöglicht darüber hinaus eine höhere Anreicherung, da sie die ver- schiedenen Impaktorstufen auf einem Filter vereinigt. Als Filtermaterial wer- den in Feldexperimenten Glas, Teflon [25, 43], Quarz [126, 145], Nylon (Nyla-

sorb) oder Polycarbonat (Nucleopore) [39] eingesetzt. In einem Übersichtsartikel von CHOW [23] werden die Eigenschaften der verschiedenen Filtermaterialien im Detail vorgestellt und bewertet.

Die Filter werden meist extrahiert und der Extrakt weiter aufgearbeitet und analysiert. RÖHRL und LAMMEL [134] extrahierten z.B. Quarzfilter mit Wasser und untersuchten den Extrakt anschließend mittels Ionenchromatographie (IC). Mit dieser Methode wurde zusätzlich zur chemischen Charakterisierung einer hohen Anzahl unterschiedlicher Dicarbonsäuren die gesamte gelöste organische Masse (engl.: *Total suspended particulate matter*, TSP) mittels Differenzwägung der Filter untersucht. Die Detektionsgrenze für die organischen Säuren lag dabei zwischen 10 und 50 ng [134]. Dies ist für die in dieser Arbeit angestrebte Untersuchung der Oxidationsprodukte der Terpene bei den zur Verfügung stehenden Analytmengen nicht ausreichend (vgl. Abb. 3.1).

## 3.1 Analytik mittels Kapillar-HPLC/MS

Bei der in Kapitel 2 diskutierten Probenvoranreicherung werden auch die im wesentlichen in der organischen Partikelphase vermuteten Carbonsäuren auf den Adsorptionsmaterialien angereichert. Das für die Bestimmung der VOCs verwendete Verfahren ist allerdings aus zwei Gründen nicht geeignet, um die Carbonsäuren quantitativ zu bestimmen. Zum einen verursachen die niedrigen Dampfdrücke der gesuchten organischen Säuren hohe Retentionszeiten während der Auftrennung mittels Gaschromatographie. Zum anderen kann davon ausgegangen werden, daß die thermische Stabilität einiger besonders schwerflüchtiger Säuren nicht für eine direkte Thermodesorption ausreicht, sondern daß die Säuren dabei teilweise oder vollständig zerfallen. Daher mußte ein anderes analytisches Verfahren zur Bestimmung dieser Substanzklasse entwickelt werden. Bei dem im folgenden vorgestellten Verfahren wurden zur Anreicherung der Proben Filter verwendet und die Filterproben anschließend unter Verwendung eines Kapillar-HPLC/MS Systems mit MS/MS Möglichkeiten analysiert, um die auftretenden biogenen Oxidationsprodukte aus der Partikelphase auftrennen und identifizieren zu können.

### 3.1.1 Probenahme

Zur Analytik der Hauptoxidationsprodukte der BVOCs in der Partikelphase, wurden Glasfaserfilter ( $\varnothing$ : 70 mm; Typ GF 55; Fa. Schleicher & Schuell, Dassel, Deutschland) zur Anreicherung der Analyten verwendet. Die Filter wurden vor ihrer Verwendung für 5 h in einem Ofen bei 400 °C konditioniert. Während der Probenahme wurde ein wesentlich höherer Gasfluß von 1,8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> im Gegensatz zu dem in Abschnitt 2.1.2 verwendeten gewählt, um den niedrigen Konzentrationen der biogenen Oxidationsprodukte in der atmosphärischen Partikelphase Rechnung zu tragen. Innerhalb von 24 h wurden direkt

über den Baumkronen jeweils zwei Proben während des Tages (6 h) und eine während der Nacht (12 h) gesammelt. Die Glasfaserfilter wurden einzeln bis zur späteren Analyse am ISAS in Glasgefäßen gelagert.

### Probenahmeartefakte

Durch die Verwendung dieser Probenahmetechnik kann das Auftreten von positiven oder negativen Artefakten nicht vollständig ausgeschlossen werden [100]. Leider sind sehr wenig Informationen über die möglichen Fehler bei der Probenahme der untersuchten Substanzen erhältlich. KAVOURAS ET AL. [80] untersuchten den Einfluß von Ozon auf die Wiederfindung von Pinonsäure, ein auch in der Partikelphase vorkommendes Produkt der BVOC Oxidation, und beobachtete keinen Abbau dieser organischen Säure. Andere mögliche Probenahmeartefakte, wie Verluste durch Verdunstung des Analyten vom Filter während der Probenahme sind für die hier betrachteten Substanzen noch nicht untersucht worden.

Um mögliche Verluste durch Verflüchtigung der Analyten während der Probenahme zu minimieren, wurde bei diesen Untersuchungen ein geringer Volumenfluß ( $1 - 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) gegenüber der bei der üblicherweise für die Anreicherung von organischen Aerosolbestandteilen genutzten hochvolumigen Probenahme (engl.: *high volume sampling*;  $60 - 75 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) verwendet [80]. Deshalb kann der hierdurch verursachte Fehler als potentiell gering angesehen werden. KAWAMURA ET AL. [83] setzten mit KOH imprägnierte Filter zur Probenahme von aliphatischen  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_{10}$ -Säuren ein, wodurch Überbefunde durch Oxidation von Aldehyden zustande kommen können. Häufig wird eine Massenbilanzierung über den organischen Kohlenstoff (engl.: *organic carbon*; OC) in der Partikelphase bei der Impaktor- bzw. Filterprobenahme angestrebt. Da auch gasförmige organische Atmosphärenbestandteile an dem Filtermaterial adsorbieren, kommt es oft zu Überbefunden, die vermieden werden können, wenn ein zweiter Filter (engl.: *backup filter*) unter den ersten gelegt wird. Auf diesem finden sich, durch das hohe Rückhaltevermögen des ersten Filters für die Partikelphase, nur die adsorbierten Bestandteile der Gasphase wieder, die dann bei der Massenbilanzierung abgezogen werden können [88]. Da in der vorliegenden Arbeit keine Massenbilanzierung durchgeführt wurde, brauchte diese Fehlerquelle nicht weiter berücksichtigt zu werden. Allerdings zeigten KIRCHSTETTER ET AL. [89], daß Unterschiede in der Flüchtigkeit zwischen anthropogenem und biogenem Aerosol auftreten. Während die untersuchten Bestandteile der anthropogen verursachten Aerosole nur über eine sehr geringe Flüchtigkeit verfügten, traten bei den Proben, die hauptsächlich aus biogen verursachten Aerosolen bestanden, Verluste durch Verflüchtigung der Kohlenwasserstoffe auf. Dieser Effekt war bei Teflonfiltern höher als bei Quarzfiltern. Der Einsatz eines Denuders führte darüber hinaus zu weiteren negativen Artefakten [89]. Daher wurde in der vorliegenden Arbeit auf den Einsatz von Denudern und Teflonfiltern verzichtet.

### 3.1.2 Aufarbeitung der Probe

Die Verwendung der HPLC oder der GC zur Trennung von Substanzgemischen machte es notwendig, den Analyten zunächst von der Filterprobe zu extrahieren. Dazu wurde der Filter in eine Glassäule (AD: 1,3 cm), die bodenseitig über eine Glasfritte der Größe 0 verfügte, überführt. Anschließend wurde der Glasfaserfilter für 5 min in 2 ml Methanol (SupraSolv; Merck, Darmstadt) belassen. Nachdem die Flüssigkeit in ein Probengefäß abgelassen worden war, wurde erneut mit 1,5 ml Methanol extrahiert. Beide Extraktionsfraktionen wurden anschließend vereinigt und die so gewonnene Probenlösung wurde vor der Weiterverarbeitung für 2 h in ihrem Gefäß belassen, damit die durch die Glasfritte gelangten Glasfasern sedimentieren konnten. Danach wurde vorsichtig 1,8 ml des Überstands abgenommen und mit Stickstoff bei 50 °C auf 100 µl eingengt. Vor allen Extraktionen wurde eine Blindprobe in der Weise durchgeführt, daß 3,5 ml Methanol in die Glassäule gegeben wurden und auf 100 µl eingengt wurde.

### 3.1.3 Trennung und Detektion

Die Proben wurden an einem Finnigan MAT 90 mit Hilfe einer Anreicherungstechnik in Kombination mit Kapillar-HPLC/MS analysiert. Dabei wurde 20 µl der extrahierten Lösung auf einer µ-Vorsäule angereichert (Länge: 5 mm; ID: 0,3 mm; Nucleosil SB, 10 µm Partikelgröße; 10 nm Porengröße; Fa. GROM, Herrenberg, Deutschland) und daraufhin direkt in eine analytische Säule injiziert (Länge: 15 cm; ID: 0,1 µm ; Gromsil 120 ODS 3 CP, 5 µm Partikelgröße; Fa. GROM, Herrenberg, Deutschland). Die Auftrennung wurde unter Verwendung eines Lösungsmittelgradienten durchgeführt (A: H<sub>2</sub>O + NH<sub>4</sub>Ac (10 mmol, pH 3,6); B: 5% Acetonitril + 95% A; (t min<sup>-1</sup>)/% A: 0/98, 5/90, 20/20, 50/0) mit einer Flußrate von 5 µl min<sup>-1</sup>. Der Ausgang der Trennsäule war über ein Elektrospray-Interface mit einem Massenspektrometer (doppel fokussierendes Sektorfeldgerät, MAT 90; Fa. Finnigan MAT, Bremen) gekoppelt. Dabei wurden die zu untersuchenden Verbindungen anhand ihrer Quasimolekülonen ([M-H]) im negativen Ionen-Modus detektiert.

### 3.1.4 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der hohen Zahl an Oxidationsprodukten wurden nur die wichtigsten Komponenten näher betrachtet, wobei bis jetzt zwei Substanzen eindeutig identifiziert werden konnten, cis-Pinonsäure und cis-Pinsäure, die beide durch die Reaktion von α-Pinen mit Ozon gebildet werden können (vgl. Abb. 1.1). Mit der verwendeten Methode wurde für die beiden Säuren eine Nachweisgrenze von 5 ng erreicht. Daraus folgte ein minimale Probenahmedauer von 5 h bei einem Volumenstrom von 1,8 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.



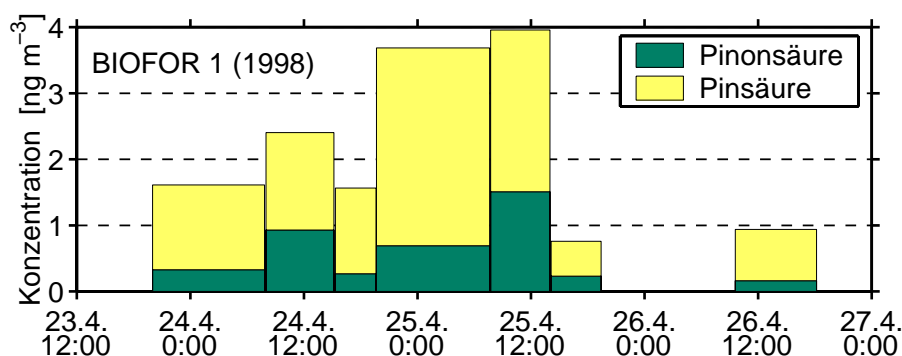


Abbildung 3.1: Organische Säuren, die auf einem Glasfaserfilter identifiziert wurden während der BIOFOR 1 Meßkampagne (April 1998).

Die Abbildung 3.1 zeigt die Konzentrationen für die zwei identifizierten Substanzen während der BIOFOR 1 Meßkampagne im April 1998. So wie ihre Vorläufersubstanzen (siehe Abb. 2.14) zeigten beide Säuren und insbesondere die Pinonsäure tagsüber höhere Konzentrationen als während der Nacht. Die meiste Zeit lag die Summe der Konzentrationen von Pin- und Pinonsäure in einem Bereich zwischen 0,8 und 2,4 ng m<sup>-3</sup>. Am 25. April 1998 wurde ein schwaches Partikelbildungsereignis in Hyttiälä beobachtet (ein sogenannter „class 3 event“, siehe [98]). An diesem Tag lagen die höchsten Konzentrationswerte im Beobachtungszeitraum vor, was auf eine Verbindung zwischen den Partikelneubildungsereignissen und den Konzentrationen der detektierten Oxidationsprodukte hindeutet.

Da nur eine geringe Zeitauflösung bei der Probenahme vorliegt, ist eine direkte Verbindung zwischen der Zusammensetzung der Partikelphase und der Nukleation bzw. dem Partikelwachstum bisher nicht eindeutig herzustellen. Dabei ist allerdings nicht zu vernachlässigen, daß, wie in Abschnitt 1.2 gezeigt wurde, die nachgewiesenen Verbindungen in der Gasphase entstanden sind und von der Gasphase in die Partikelphase überwechselten. Dieser Prozeß hat einen großen Einfluß auf das Wachstum und die Zusammensetzung von Submikrometer-Partikeln. Aufgrund des Potentials der beiden oben diskutierten organischen Säuren zur Bildung und Wachstum von sekundärem organischem Aerosol beizutragen [25, 150], ist davon auszugehen, daß SOA-Komponenten einen wichtigen Beitrag zu den Partikelbildungsprozessen an der SMEAR II Station liefern.

## 3.2 Analytik mittels TD-GC/MS

Da die Nachweisstärke des in Abschnitt 3.1 diskutierten Verfahrens nicht ausreichte, um die benötigte Zeitauflösung von 1 – 2 h zu liefern, wurde nach einem anderen Analysenverfahren gesucht. Die Wahl fiel dabei auf ein GC/MS

System zur Trennung und Detektion, da diese Systeme im allgemeinen nachweisstärker als vergleichbare LC/MS Systeme sind. Dabei existieren bereits verschiedene Methoden, um die Partikelphase mit Hilfe eines GC/MS-Systems analysieren zu können. NEUSÜSS ET AL. [112] verwenden z.B. eine sehr schnelle Verdampfung (engl.: *flash evaporation*) durch Curie Punkt Pyrolyse (engl.: *Curie point pyrolysis*), gekoppelt mit einem GC/MS System (CPP-GC/MS). Dabei wird eine ferromagnetische Folie (Fe/Ni-Legierung; Pyrofoil) durch Induktion, verursacht durch Strahlung im Radiofrequenzbereich, bis zu ihrem Curie-Punkt aufgeheizt (in diesem Fall 590 °C innerhalb von  $\sim 20$  ms). Durch die Tatsache, daß die Legierung am Curie-Punkt paramagnetisch wird, bleibt die Temperatur nach Erreichen des Curie-Punktes konstant, solange die Induktionsheizung aufrecht erhalten wird. Die beprobten Quarzfilter werden zur Analyse in diese Folie eingewickelt. Dies ermöglicht die Detektion einer großen Anzahl an unterschiedlichen Verbindungen mit einer hohen Reproduzierbarkeit, falls sie über ausreichende thermische Stabilität verfügen wie z.B. Fettsäuren und niedermolekularen Dicarbonsäuren von Oxal- bis Adipinsäure [112]. Problematisch ist für viele thermisch labilere Verbindungen, u.a. die in dieser Arbeit untersuchten Dicarbonsäuren, Pin- und Pinonsäure, die auftretenden hohen Temperaturen sowohl während der Verdampfung als auch während ihrer Aufenthaltsdauer im Gaschromatographen. Daher muß für die Analyse dieser Substanzen eine andere thermisch wenig belastende Methode angewendet werden.

Desweiteren ist die thermische Instabilität einiger Carbonsäuren problematisch, falls die bei GC/MS Systemen häufig verwendete Elektronenstoß-Ionisation zum Einsatz kommt, da hierbei stabile neutrale Moleküle in der Gasphase vor der Ionisation benötigt werden. Viele höhermolekulare Verbindungen sind allerdings instabil bei den Temperaturen, die zu ihrer Verdampfung notwendig sind. Um diese Begrenzung zu umgehen, wurden chemische Derivatisierungstechniken entwickelt. Allerdings sind die konventionellen Methoden der Derivatisierung in der Flüssigphase von begrenztem Nutzen bei der Spurenanalytik in komplexen Matrices, da die Matrix zusammen mit dem Analyten injiziert wird [146]. Zur Probenvorbereitung wird bei diesen herkömmlichen Analyseverfahren der Probenfilter mit einem organischen Lösungsmittel (z.B.: Methanol oder Dichlormethan) extrahiert. Dieser Extrakt wird mit einem Derivatisierungsmittel versetzt und anschließend wieder eingeeengt. Bei der folgenden Analyse wird ein Aliquot des eingeeengten Extrakts injiziert [69].

Eine dieser auf Derivatisierung beruhenden Methoden wurde von YU ET AL. [154, 155] anhand von Kammerexperimenten erarbeitet und später in Feldmessungen verifiziert [156]. Bei dieser Methode werden -C=O Gruppen mittels O-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-hydroxylamin (PFBHA), und -COOH und -OH Gruppen unter Zuhilfenahme des Silierungsmittels N,O-bis(trimethylsilyl)-trifluoroacetamide (BSTFA) derivatisiert. Die Detektionsgrenze wurde auf den ppt(v/v)-Bereich bei einem Probenahmenvolumen von 300 l und einer hundertprozentigen Effizienz von Probenahme und Derivatisierung sowie keinen Ver-

lusten bei der Probenvorbereitung abgeschätzt. Eine vergleichsweise hohe Nachweisgrenze dieser Methode wird dadurch bedingt, daß nur 20 µl von dem aufgearbeiteten 310 µl Extrakt injiziert werden.

ZDRÁHAL ET AL. [157] verfolgten einen ähnlichen Ansatz. Die Filter wurden mit Dichlormethan extrahiert. Der Extrakt wurde bis zur Trockene eingengt, erneut in 30 µl Dichlormethan aufgenommen und mit 0,5 ml Diazomethan methyliert. Diese Lösung wurde erneut komplett eingedampft und der Rückstand mit 30 µl Dichlormethan aufgenommen. Von dieser Lösung wurde 1 µl in ein GC/MS System injiziert. Mögliche Verluste sollten dadurch umgangen werden, daß vor der Extraktion zwei perdeuterierte Standards auf den Filter gegeben wurden (Tetradecansäure ( $C_{14}D_{28}O_2$ ), Dotriacontan ( $C_{32}D_{66}$ )). Die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse negativ beeinflussen wird sicherlich die Tatsache, daß während der Probenvorbereitung zweimal bis zur Trockene eingengt wird, wodurch Veränderungen und Verluste des Analyten nicht ausgeschlossen werden können. Desweiteren leidet die Nachweisgrenze bei dieser Methode sicherlich an der Tatsache, daß nur 1/30 der aufgearbeiteten Probe in das GC injiziert wird.

Bei dem im folgenden vorgestellten Verfahren sollen die Vorteile der bisher vorgestellten Verfahren kombiniert werden. Die Probenfilter werden daher mit dem gasförmigen Derivatisierungsmittel Diazomethan behandelt, um die in der Probe vorhandenen organischen Säuren in die leichter flüchtigen Methyl ester zu überführen [35, 113]. Anschließend wird der gesamte auf dem Filter vorhandene Analyt mit Hilfe der in Kapitel 2 eingeführten Thermodesorptions-einheit thermisch in eine Kühlfalle zur Voranreicherung transportiert und von dieser in ein GC/MS Systems injiziert.

Dadurch ist eine Derivatisierung möglich, die in der Gasphase vonstatten geht. Dies verschafft diesem Analysenverfahren mehrere Vorteile gegenüber den herkömmlichen Verfahren, deren gesamte Probenvorbereitung in der Flüssigphase erfolgt. Zum einen treten keine Verluste durch die Aufarbeitung und unvollständige Injektion auf und zum anderen werden keine Blindwerte durch die Lösungsmittel eingetragen. Die Thermodesorption sollte letztendlich durch die vollständige Injektion des Analyten eine um mehr als eine Größenordnung niedrigere Nachweisgrenze ermöglichen.

### 3.2.1 Probenahme

Im Unterschied zu den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Untersuchungen wurden für das hier vorgestellte Analysenverfahren Quarzfaserfilter ( $\varnothing$ : 37 mm und 70 mm; Typ QF 20; Fa. Schleicher & Schuell, Dassel, Deutschland) statt Glasfaserfilter eingesetzt, die zuvor für 5 h in einem Ofen bei 750 °C konditioniert wurden. Durch diese hohe Temperatur sollte erreicht werden, daß auch organische Rückstände mit sehr niedrigen Dampfdrücken vollständig vom Filter entfernt werden. Die bei diesem Filtermaterial eingesetzten Quarzfasern

verfügen im Gegensatz zu Glasfasern darüber hinaus über weniger „aktive“ Stellen an der Oberfläche, an denen es zu Reaktionen des Analyten mit Atmosphärenbestandteilen kommen kann.

### 3.2.2 Methodik

#### Probenvorbereitung

Die organischen Säuren werden vor der Analyse methyliert, um die thermische Desorption der Derivate zu erleichtern und darüber hinaus eine geringere Analysenzeit zu erhalten. Dazu werden die Filter im oberen Teil von Schnappdeckelgläschen eingeklemmt (siehe Abb. 3.2b). Anschließend wird 1 ml etherische Diazomethan-Lösung in das Gläschen gegeben, ohne den Filter dabei zu benetzen. Um die vollständige Methylierung zu gewährleisten, wird vorher noch 0,1 ml Methanol (SupraSolv; Merck, Darmstadt) auf den Filter gegeben [115].

**Diazomethan-Herstellung:** Das zur Methylierung der organischen Säuren verwendete Diazomethan neigt im gasförmigen Zustand zur Explosion, die insbesondere durch Metalloberflächen oder geschliffene Glasoberflächen induziert werden [14]. Daher wird es in einer wesentlich unkritischeren etherischen Lösung hergestellt und aufbewahrt. Zur Herstellung wurde eine speziell für diese Zwecke geeignete Destillationsapparatur verwendet, die über keine rauhen bzw. angeschliffenen Oberflächen verfügt (Diazald-Kit; Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) [3]. Die Herstellung der etherischen Diazomethan Lösung geschieht im einzelnen wie folgt:

10 g NaOH-Plättchen (p.A.; Fa. Merck, Darmstadt) werden in 40 ml dest. H<sub>2</sub>O gelöst und nach dem Abkühlen in den Destillierkolben überführt. Daraufhin werden 30 ml Methanol (SupraSolv; Merck, Darmstadt) zugegeben. 4,2 g Diazald<sup>4</sup> (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) werden in 50 ml Diethylether (Gradient Grade; Fa. Merck, Darmstadt) gelöst und in einen Tropftrichter gegeben. Nun wird die Destillationsapparatur zusammengesetzt und der Auffangkolben im Eisbad gekühlt. Die Vorlage aus NaOH/MeOH/Wasser wird auf 55 °C erhitzt. Nach dem Erreichen der Temperatur wird das in Diethylether gelöste Diazald in Portionen von 5 ml alle 5 min zugegeben. Das entstehende Diazomethan wird dabei gemeinsam mit dem Diethylether überdestilliert (Kopftemperatur (Siedepunkt des Diethylethers): 34 °C). Dadurch entfärbt sich die Lösung im Destillierkolben. Nach Beendigung der Zugabe der etherischen Diazald-Lösung wird der Tropftrichter mit bis zu 30 ml Diethylether nachgespült, welcher der Reaktionsmischung portionsweise zugeführt wird. Der Diethylether wird dabei solange zugegeben, bis die Lösung im Kolben farblos wird, um eventuell noch vorhandenes Diazomethan zusammen mit dem Diethylether durch

<sup>4</sup>N-Methyl-N-nitroso-p-Toluensulfonamid (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)NO)

Destillation aus der Vorlage zu entfernen. Die entstandene etherische Diazomethan-Lösung (ca.  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) wird im Kühlschrank bei  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach dem Abkühlen der Vorlage wird der Reaktionsmischung solange Essigsäure zugesetzt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist (ca. 40 ml), um im Reaktionskolben verbliebenes Diazomethan bzw. Diazald zu vernichten.

Die Konzentration des Diazomethans in der etherischen Lösung wird mit Hilfe von Benzoesäure bestimmt. 0,5 ml der etherischen Diazomethanlösung wird mit Diethylether in einem Meßkolben auf 5 ml aufgefüllt und in eine mit Eis gekühlte Lösung von 2 mmol Benzoesäure in Diethylether (61 mg Benzoesäure mit Diethylether in einem Meßkolben auf 250 ml aufgefüllt) unter Schütteln eingelassen. Die Lösung muß dabei farblos bleiben, um einen Benzoesäureüberschuß zu gewährleisten. Das Diazomethan reagiert mit der Benzoesäure unter  $\text{N}_2$ -Entwicklung, und die Restkonzentration an Benzoesäure wird durch Titration mit einer wässrigen  $\text{NaOH}$ -Lösung ( $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ) unter Zuhilfenahme von Phenolphthalein als Indikator bestimmt [152].

### Thermodesorption und Injektion

Um die Filter aufzunehmen wurden Glasrohre mit einem Außendurchmesser von 13 mm hergestellt, die an einem Ende auf 6 mm Außendurchmesser verjüngen. Um die „aktiven“ Stellen an der Oberfläche zu entfernen wurde die Innenfläche der Glasrohre mit etherischer Diazomethan-Lösung behandelt und anschließend mit Methanol im Soxhlet Extraktor über 12 h gereinigt.

Da die Methylester über einen niedrigeren Dampfdruck als die im Kapitel 2 hauptsächlich betrachteten Monoterpene verfügen, wurde die Thermodesorptionseinheit in Hinblick hierauf optimiert, d.h. mögliche Kältebrücken wurden konsequent eliminiert. Als möglicher Schwachpunkt wurde dabei die Vorsäule bzw. Kühlfalle betrachtet.

Zum Aufkonzentrieren des Analyten während der Thermodesorption wird die aus der „klassischen GC“ bekannte Vorsäule auf unter  $-80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt (vgl. Abschnitt 2.2.1). Diese Kühlfalle wurde gegenüber der Version von HOFFMANN [55] umgebaut. Die GLT-Kapillare wurde durch eine deaktivierte Quarzkapillare (0,53 mm ID; 0,75 mm AD), die in ein  $1/16''$  Stahlrohr eingeschoben wurde, ausgetauscht. Die Quarzkapillare ragt dabei 1 cm in das Glasrohr hinein, welches die Probe aufnimmt. Dadurch soll erreicht werden, daß der Analyt während der Thermodesorption nicht mit der heißen Metalloberfläche des Swagelok-Übergangstückes in Kontakt kommt, welches das Glasrohr mit der Kühlfalle verbindet. Weitere Vorteile dieses neuen Aufbaus sind zum einen der einfachere Austausch der eigentlichen Vorsäule bzw. Kühlfallenkapillaren, da GLT-Kapillaren nur unter großem technischem Aufwand auf die gewünschte Länge gekürzt werden können, als auch die Senkung der Austauschkosten.

Beim ersten Austausch der deaktivierten Quarzkapillaren fiel auf, daß die heiße Pressluft, die die Injektorheizung (siehe Abb. 3.2a) verließ, innerhalb kürzester Zeit (4-6 Wochen) zur Zerstörung der Kapillaren führt. Um dies zu um-

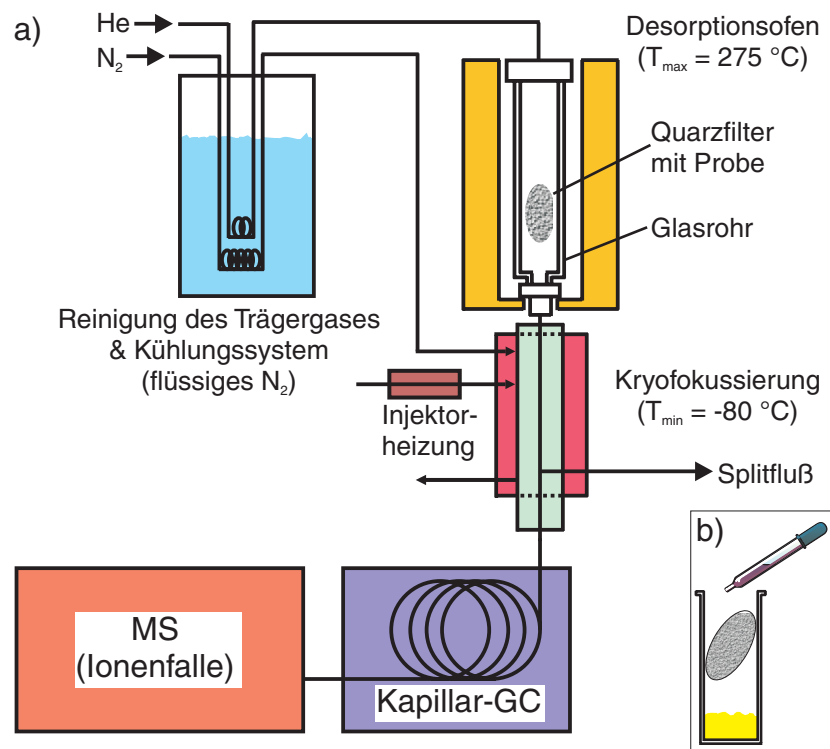


Abbildung 3.2: Verfahren zur direkten Analyse des Filters mit a) Thermo-desorptionseinheit, Kühlfalle, Gaschromatographen und Massenspektrometer und b) Probenvorbereitung.

gehen wurde eine Stahlkapillare als Ummantelung gewählt, da die Stahlkapillare punktuelle Überhitzungen besser ableitet und auch das Auftreten einer Kältebrücke zwischen dem Swagelok Übergangsstück und dem Beginn der Kühlfalle verhindert. Da weiterhin lokale Überhitzungen an der Vorsäule auftraten, wurde die Aufheizrate von  $150\text{ °C min}^{-1}$  auf  $100\text{ °C min}^{-1}$  gesenkt. Durch diese Maßnahme war es möglich, die Quarzkapillare über mehrere Monate zu verwenden, ohne dass es zu einer Beeinträchtigung des Materials kam.

### Trennung und Detektion

Die Filter werden anschließend direkt mit Hilfe eines am ISAS entwickelten TD-GC/MS Systems analysiert (siehe Abb. 3.2a). Am Beispiel von vier kommerziell erhältlichen organischen Säuren (Glutarsäure, Pinonsäure, cis-Pinsäure und trans-Norpinsäure; Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) konnte gezeigt werden, daß die durch Derivatisierung entstehenden Methylester mit diesem System problemlos injiziert und gaschromatographisch getrennt werden können (siehe Abb. 3.3). Bei der cis-Pinsäure und der trans-Norpinsäure lag allerdings eine Mischung aus cis- und trans-Isomeren vor. Aufgrund des generellen chromatographischen Verhaltens von Methylestern wurde davon ausgegangen, daß das cis-Isomer vor dem trans-Isomer eluiert. Dies konnte durch Analyse von cis/trans-Dimethyl-Pinat und cis/trans-Dimethyl-Norpinat mittels GC-IR bestätigt werden.

**GC-Methode:** Zur Analyse der Methylester der verschiedenen organischen Säuren wurde zu Beginn der Untersuchungen die für die Trennung der Monoterpene in Abschnitt 2.2.2 vorgestellte Kapillartrennsäule verwendet. Lediglich das Temperaturprogramm für den DANI-Gaschromatographen wurde geändert, um den im Vergleich mit den Monoterpenen niedrigeren Dampfdrücken der Methylester der Carbonsäuren Rechnung zu tragen und die Analysenzeit zu verkürzen:

Die Starttemperatur von  $100\text{ °C}$  wurde für 1 min gehalten. Daraufhin wurde mit  $12\text{ °C min}^{-1}$  auf  $220\text{ °C}$  geheizt und diese Temperatur 19 min gehalten. Nach Beendigung dieses zur Auftrennung der Substanzen dienenden Temperaturprogramms wurde die Säule des GC zum Rekonditionieren mit  $20\text{ °C min}^{-1}$  auf  $230\text{ °C}$  geheizt und diese Temperatur für 2 min gehalten. Für die Analyse einer Probe werden daher ab der Injektion 32,5 min benötigt.

Im Verlauf der Methodenentwicklung wurde die eingesetzte unpolare Kapillartrennsäule durch eine polarere ausgetauscht, um die Analysenzeit noch weiter verkürzen zu können und vor allem um eine bessere Trennleistung mit dem Gaschromatographen zu erreichen. Diese Kapillartrennsäule (Sil-o-Bond SB-5; WGA GmbH-Analysentechnik, Moers) verfügte über eine Länge von 60 m, einem Innendurchmesser von  $320\text{ }\mu\text{m}$  und einer Filmdicke der stationären Phase von  $0,5\text{ }\mu\text{m}$ . Durch die verbesserte Trennleistung für die Methylester organi-

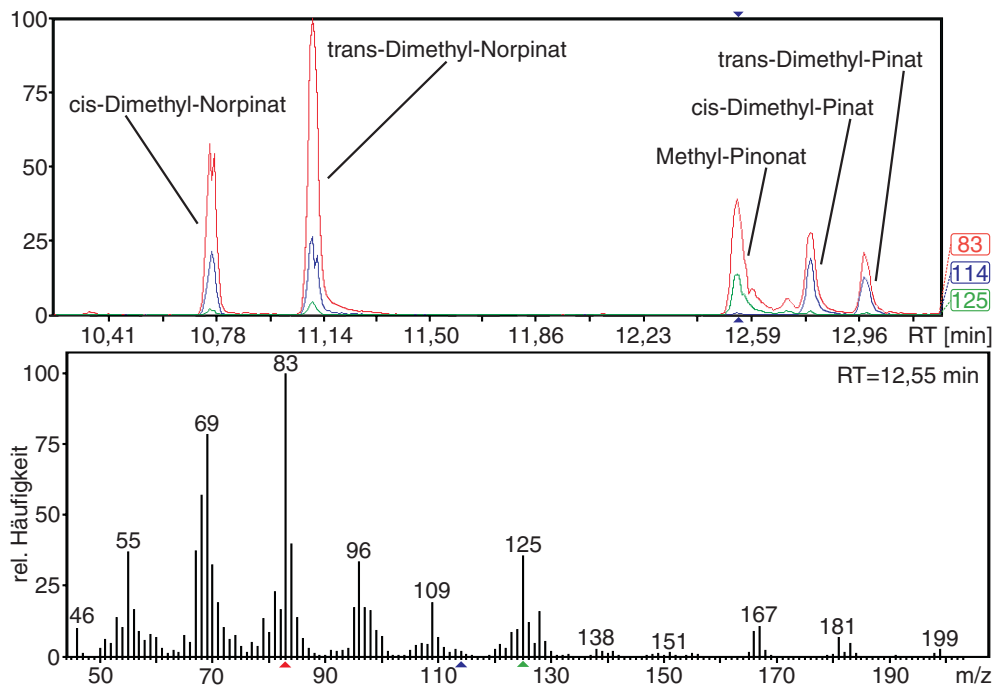


Abbildung 3.3: GC/MS Chromatogramm von einer Testmischung der Methyl-ester der Norpin-, Pinon-, und Pinsäure und das Massenspektrum von Pinonsäuremethylester.



scher Säuren konnte das Temperaturprogramm des Gaschromatographen erneut wesentlich verkürzt werden:

Die Starttemperatur von 100 °C wurde für 1 min gehalten. Daraufhin wurde mit 8 °C min<sup>-1</sup> auf 220 °C geheizt und diese Temperatur für 4 min gehalten. Nach Beendigung dieses zur Auftrennung der Substanzen dienenden Temperaturprogramms wurde die Säule des GC zum Rekonditionieren mit 20 °C min<sup>-1</sup> auf 240 °C geheizt und diese Temperatur für 1 min gehalten. Für die Analyse einer Probe werden daher ab der Injektion nur noch 22,5 min benötigt, wodurch die Analysendauer auf ca. 40 min verkürzt wird.

### Quantifizierung der Methylester

Die Quantifizierung der Methylester, die nach der Reaktion der im Analyten enthaltenen organischen Säuren mit Diazomethan entstehen, erfolgte durch die Verwendung einer Standardlösung von verschiedenen organischen Säuren, die in Ethylacetat gelöst wurden. Diese Lösung wurde in unterschiedlichen Mengen auf einen Quarzfilter aufgebracht und nach dem Verdunsten des Ethylacetats der gleichen Probenvorbereitung unterzogen wie die Proben.

**Ansetzen der Testlösung:** Jeweils 3,125 mg der vier organischen Säuren (Glutarsäure, Pinonsäure, cis-Pinsäure und trans-Norpinsäure) (Fa. Sigma-Aldrich, Deisenhofen) werden eingewogen und mit Ethylacetat im Meßkolben auf 25 ml aufgefüllt (Stammlösung). 0,1 ml der Stammlösung werden mit Ethylacetat im Meßkolben auf 25 ml aufgefüllt (1. Verdünnung, 500 ng ml<sup>-1</sup>). 0,1 ml der 1. Verdünnung werden mit 25 ml Ethylacetat im Meßkolben versetzt (2. Verdünnung, 2 ng ml<sup>-1</sup>).

Ein Quarzfilter mit einem Durchmesser von 37 mm in Abständen von 20 mm mit 5 mal 0,1 ml mit der vorbereiteten Testlösung (2. Verdünnung) versetzt ( $\hat{=}$  1 ng). Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wird 0,1 ml Methanol auf den Filter gegeben und der Filter in ein Schnappdeckelglaschen verbracht, das mit 1 ml etherischer Diazomethan-Lösung gefüllt ist. Dabei kommt der Filter mit dieser Lösung nicht in Kontakt.

**Interne Standards:** Um sicherzustellen, daß die Diazotierung immer vollständig verläuft und um eventuelle Matrixeinflüsse zu umgehen, wurde die Methode des internen Standards eingesetzt. Dazu wurden verschiedene organische Säuren getestet. Dabei sollte die ausgewählte Säure eine ähnliche Struktur und Retentionszeit wie die untersuchten biogenen Säuren aufweisen sowie nicht in atmosphärischen Aerosolen vorkommen. Diese Merkmale wiesen die vier folgenden kommerziell erhältlichen organischen Säuren auf:

- keto-Pinsäure<sup>5</sup>

---

<sup>5</sup>(1S)-7,7-Dimethyl-2-Oxobicyclo[2.2.1]heptan-1-carbonsäure

- (1R,3S)-(+)-Camphersäure<sup>6</sup>
- (1S,3R)-(-)-Camphersäure
- 1,1-Cyclohexandiessigsäure

Diese vier Säuren wurden in Ethylacetat gelöst und mit Hilfe von Diazomethan in ihre Methylester bzw. Dimethylester überführt. Die Methylester wurden einzeln auf Quarzfilter gegeben und nach Trocknung im Stickstoffgasstrom über einen Zeitraum von 2 min mit Hilfe der TD-GC/MS analysiert.

Begonnen wurden diese Untersuchungen mit der keto-Pinsäure, da sie nach dem derzeitigen Wissensstand nicht durch biogene oder anthropogenen Quellen in die Atmosphäre eingetragen wird. Ein weiterer Vorteil war, daß es bei einer Retentionszeit von 13,15 min zu keiner Koelution mit den bisher identifizierten biogenen Säuren kam. Im Verlaufe einer durchgeführten Kalibrationsreihe stellte sich jedoch heraus, daß diese Säure bei einer absoluten Menge von mehr als 5 ng dazu neigte, als Reaktantgas für chemische Ionisation (CI) zu dienen. Dadurch kam es zu einer Veränderung der Massenspektren, woraus eine ungenügende Quantifizierbarkeit der Signalfächen resultierte. Doch selbst bei Mengen von 1 ng zeigten die Massenspektren zwar kein Anzeichen von störender CI, aber die Signalfäche war bei Wiederholungsmessungen nicht konstant. Da sich ein ähnliches instabiles Verhalten auch bei Untersuchungen mit Hilfe eines HPLC/MS Systems [149] zeigte, wurde diese Verbindung nicht weiter in Betracht gezogen.

Daraufhin wurde die Reproduzierbarkeit der Camphersäure untersucht. Bei dieser Säure trat keine störende CI im untersuchten Konzentrationsbereich auf. 1R,3S-(+)-Camphersäure ist das in der Natur vorkommenden Enantiomer der Camphersäure. Da nicht ausgeschlossen werden kann, daß diese Säure in den zu untersuchenden Proben vorkommt, und eine Trennung des natürlich vorkommenden Enantiomers und der (1S,3R)-(-)-Camphersäure mit der zur Verfügung stehenden Kapillartrennsäule nicht möglich war wurde auf die vierte Säure, die ebenfalls nach dem derzeitigen Wissensstand nicht in der atmosphärischen Partikelphase vorkommende 1,1-Cyclohexandiessigsäure ausgewichen. Die 1,1-Cyclohexandiessigsäure wurde zuerst Wiederholungsmessungen unterzogen, die eine gute Reproduzierbarkeit der Analysen ergab ( $RSD = 3\%$ ). Bei der in Abbildung 3.4 dargestellten anschließend durchgeführten Kalibration zeigte der ermittelte Regressionskoeffizient von  $r = 0,9962$  einen guten linearen Zusammenhang zwischen analysierte Masse (2,5 bis 30 ng) der Säure und der Signalfäche bei einem Masse zu Ladungs-Verhältnis von 196. Erst bei einer Analytmasse von 30 ng zeigte das Massenspektrum eine deutliche Veränderung aufgrund von Selbst-CI.

<sup>6</sup>(1R,3S)-(+)-1,2,2-Trimethyl-1,3-Cyclopentandicarboxylsäure

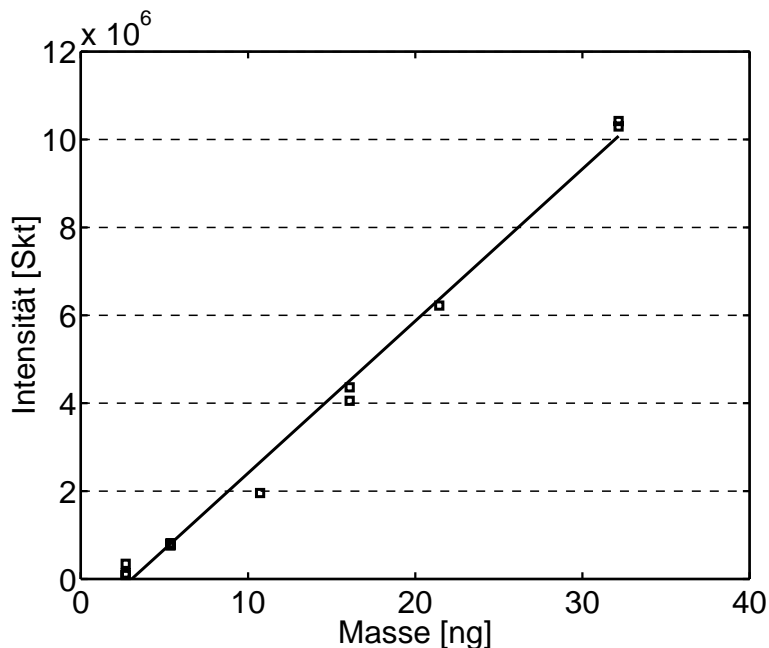


Abbildung 3.4: Kalibration des 1,1-Cyclohexandiessigsäuredimethylesters

**Reproduzierbarkeit:** Um nun die Reproduzierbarkeit der TDS-GC/MS Methode für die Analyse der Methylester der interessierenden organischen Carbonsäuren zu überprüfen wurde 0,2 ml einer Mischung von vier Methylester gelöst in Ethylacetat auf einen Quarzfilter gegeben. Auf diese Weise wurden sieben Proben vorbereitet und analysiert. Bei einer anschließenden Auswertung der Analysen ergab sich eine relative Stichprobenstreuung von 3% bis 14% (vgl. Tabelle 3.1). Besonders die Methylester der für die Partikelbildung wichtigen Pinsäure (3%) und Pinonsäure (6%) weisen dabei eine ausgezeichnete Reproduzierbarkeit auf.

Bei dem Dimethyl-Glutarat und dem Dimethyl-Norpinat wurde zur Quantifizierung die Signalfäche mehrerer  $m/z$ -Verhältnisse in den Massenchromatogrammen addiert, um eine verbesserte Empfindlichkeit zu erzielen. Da sich die Massenspektren des Methyl-Pinats und des Dimethyl-Pinonats sehr ähneln und die Retentionszeit von Dimethyl-Pinonat (12,34 min) und *cis*-Dimethyl-Pinat (12,46 min) sehr eng beieinander liegen, wurde auf eine solche Addition bei diesen Analyten verzichtet. Dies führt allerdings zu einer um eine Größenordnung kleineren Signalfäche.

Die Mittelwerte der Signalfächen wurden noch zur Lösung eines anderen Problems herangezogen. Für die Quantifizierung der Norpin- und Pinsäure mußte bestimmt werden, in welchem Verhältnis die *cis*- und *trans*-Isomere vorliegen. Dazu wurde angenommen, daß beide Isomere mit der gleichen Empfindlichkeit von der Ionenfalle detektiert werden. Dann kann die Summe ihrer Signalfächen der Menge der eingesetzten Säure zugeordnet werden und darüber die prozentuale Verteilung der *cis*/*trans*-Isomere berechnet werden (siehe

he Tabelle 3.1). Es zeigte sich, daß jeweils ein beträchtlicher Anteil des nicht ausgewiesenen Isomers vorhanden war (cis-Dimethyl-Norpinat: 31,0%, trans-Dimethyl-Pinat: 41,9%).

Um nun die Reproduzierbarkeit der Methylierung zu überprüfen wurde 0,1 ml einer Mischung von fünf Säuren gelöst in Ethylacetat auf mehrere Quarzfilter gegeben und der oben beschriebenen Probenvorbereitung unterzogen. Bei einer anschließenden Auswertung der Analysen ergab sich eine relative Stichprobenstreuung von 14-24%.

### 3.2.3 Ergebnisse

Die Nachweisgrenze lag mit 50 pg für die untersuchten Säuren um den Faktor 100 unter dem in Abschnitt 3.1 vorgestellten Analysenverfahren, bei dem ein HPLC/MS System zur Trennung und Detektion eingesetzt wurde. Das hier vorgestellte Analysenverfahren ist in der Lage, bei der geforderten Probenahmedauer von 1 h, bei einem Gasfluß von  $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  aussagekräftige Ergebnisse zu liefern.

Bei der Analyse mittels GC wurden sowohl die verschiedenen Säuren, als auch ihre cis-trans-Isomere vollständig getrennt.

Die Probenvorbereitung besteht aus wenigen Schritten und liegt zeitlich deutlich unter 10 min. Zusammen mit der Gesamtanalysendauer von 40 min ist dieses Verfahren daher bestens für die Untersuchung größerer Probenmengen geeignet, wie sie bei einer angestrebten Probenahmedauer von 1 – 2 h zwangsläufig anfallen.

Während die Reproduzierbarkeit der zentralen Analysenschritten (Desorption/Trennung/Detektion) noch zufriedenstellend ist, erfordert die geringe Reproduzierbarkeit des Gesamtverfahrens, inklusive Probenvorbereitung, Wiederholungsmessungen zur Absicherung der Analysenergebnisse. Zu diesem Zwecke können Filter mit einem Durchmesser von 70 mm oder größer gewählt werden, die vor der Probenvorbereitung zerteilt und getrennt analysiert werden.

Tabelle 3.1: Auswertung der sieben Wiederholungsmessungen der Testlösungen mit dem Mittelwert, der Standardabweichung (SD) und der relativen Standardabweichung (RSD) sowie der Berechnung des cis-/trans Verhältnisses der kommerziell erhältlichen Norpinsäure und Pinsäure

Substanz	Fragmentationen [m/z]	Signalfläche Mittelwert	SD	RSD	$m$ [ng]	Prozentuale Verteilung	$m_{calc}$ [ng]
Dimethyl-Glutarat	59+100+129	3649108	512378	14%	9,04		
cis-Dimethyl-Norpinat	83+114+140	1234844	66613	5%	(9,60)	31,0%	2,98 ± 0,15
trans-Dimethyl-Norpinat	83+114+140	2744530	221256	8%	(9,60)	69,0%	6,62 ± 0,53
Methyl-Pinonat	125	508009	28278	6%	8,32		
cis-Dimethyl-Pinat	114	325292	9885	3%	(9,60)	58,1%	5,58 ± 0,17
trans-Dimethyl-Pinat	114	234621	8127	3%		41,9%	4,02 ± 0,12

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

$\alpha$ -Pinen und  $\Delta^3$ -Caren dominieren die Monoterpenverteilung über dem Nadelwald in Hyytiälä, Finnland, gefolgt von  $\beta$ -Pinen und Camphen. Die absoluten Konzentrationen variieren stark von  $< 10$  bis mehreren Hundert ppt(v/v). Typischerweise werden die höchsten Konzentrationen in der Nacht und während der frühen Morgenstunden und die niedrigsten tagsüber erreicht. Wie erwartet sinken die Konzentrationen mit ansteigender Höhe über dem Waldbestand. Dieser Effekt war im Sommer und dort insbesondere während der Nacht am stärksten ausgeprägt. Während des Sommers war zusätzlich noch ein Anstieg der unreaktiven Terpene wie Tricyclen und Camphen in der relativen Zusammensetzung mit ansteigender Höhe zu beobachten.

Die Hauptoxidationsprodukte von  $\alpha$ -Pinen, Pinonaldehyd, und von  $\beta$ -Pinen, Nopinon, wurden in der Atmosphäre über dem nördlichen Nadelwald nachgewiesen und zeigten die höchsten Konzentrationen in den frühen Morgenstunden mit einer maximalen Konzentration von 140 ppt(v/v) für Pinonaldehyd und von 45 ppt(v/v) für Nopinon. Die täglichen Konzentrationsänderungen können zusammen mit den Mischungsverhältnissen ihrer Vorläufersubstanzen dazu benutzt werden, Perioden von deutlicher VOC Oxidation aufzuzeigen. Diese Informationen können dann dazu verwendet werden, um vorherzusagen, wann eine effektive Produktion von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten, die zur Partikelphase beitragen, vonstatten geht. Weiterhin konnten schwerflüchtige Oxidationsprodukte von biogenen VOCs, Pinon- und Pinsäure in der Partikelphase direkt über der Baumkrone im Frühling 1998 in Hyytiälä, Finnland, nachgewiesen werden. Die Summe der Konzentrationen für diese beiden Substanzen in der Partikelphase lag im Bereich von 1 bis 4 ng m<sup>-3</sup>.

Der chemische Senkenterm aus Flußberechnungen konnte dazu benutzt werden, um die Produktionsrate von schwerflüchtigen Oxidationsprodukten zu berechnen. Für die drei wichtigsten Monoterpene wurde diese Produktionsrate für die Mittagszeit zur Sommerzeit am Ort der Probenahme kalkuliert, indem sowohl die Flußberechnungen als auch ein Modellansatz benutzt wurden. Die Werte über der Baumkrone lagen zwischen 1,2 bis  $1,3 \cdot 10^4$  Moleküle m<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> (unter der Annahme eine Ausbeute an schwerflüchtigen Oxidationsprodukten von 0,05). Die Produktionsrate nahm mit steigender Höhe erwartungsgemäß ab. Die hier bestimmten Produktionsraten schwerflüchtiger Oxidationsprodukte biogener VOCs machen einen prozentualen Anteil von 10 bis 16% des kondensierbaren Materials aus, der benötigt wird, um den beobachteten Partikel-

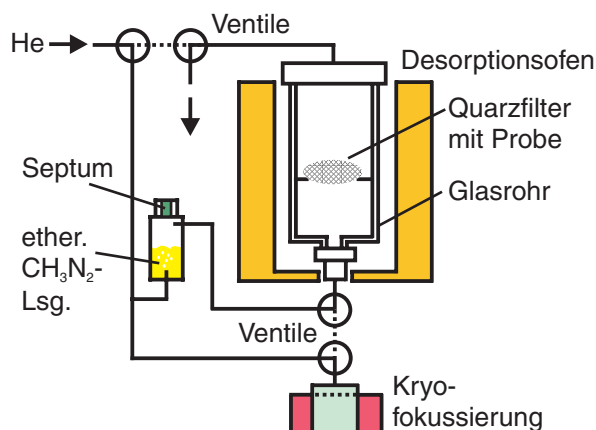


Abbildung 4.1: Möglicher Umbau der Thermodesorptionseinheit (vgl. Abb. 3.2)

wachstum während der Meßkampagne zu erklären.

Diese Beobachtungen legen nahe, daß zumindest das Wachstum der in Finnland beobachteten Partikel im Nanometerbereich zu einem wesentlichen Teil auf der Kondensation von organischen Mono- bzw. Dicarbonsäuren auf bereits existierende Partikel beruht. Ob biogene Oxidationsprodukte in der sehr frühen Phase der Partikelneubildung (Clusterbildung) eine Rolle spielen (z.B. in dem die primär gebildeten Mono- und Dicarbonsäuren sich zu stabilen Dimeren zusammenschließen) läßt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig beantworten.

Die in der vorliegenden Arbeit erstmalig vorgestellte Methode zur Analyse der in der atmosphärischen Partikelphase vorkommenden Dicarbonsäuren mittels Derivatisierung auf dem Probemedium, TD-GC/MS liefert aufgrund ihrer Nachweisstärke die gewünschte Zeitauflösung von 1 – 2 h. Dies ermöglicht zukünftig den zeitlichen Verlauf des Partikelwachstums mit der chemischen Zusammensetzung in Beziehung setzen zu können. Die Methode benötigt nur eine vergleichsweise kurze Probenvorbereitung und die niedrige Gesamtdauer der Einzelanalysen macht sie interessant für die Routineanalytik.

Um die vorgestellte Methode zur Analyse von Dicarbonsäuren für den tatsächlichen Einsatz in der Routineanalytik weiter zu optimieren, wäre eine weitere Vereinfachung der Probenvorbereitung denkbar, z.B. eine optimierte Thermodesorptionseinheit, die eine Methylierung der Analyten innerhalb des zur Thermodesorption dienenden Gefäßes erlaubt (siehe Abb. 4.1). Durch ein Septum könnte die ätherische Diazomethan-Lösung in ein Glasgefäß injiziert und das Diazomethan durch einen Helium-Gasstrom dem Quarzfilter zugeführt werden. Magnetventile würden nach Beendigung der Methylierung den Gasstrom umschalten, so daß die Anreicherung der Analyten in der Kühlfalle mittels thermischer Desorption eingeleitet werden könnte.

Durch eine solche optimierte Thermodesorptionseinheit wäre eine Methylierung möglich, während gleichzeitig die Analyse einer kryofokussierten Probe

---

stattfindet. Dies würde die Probenvorbereitung weiter vereinfachen und die für die Analyse einer Probe benötigte Zeit weiter reduzieren.

Obwohl durch die geschilderten Arbeiten eine Reihe von neuen Einsichten über das Verhalten der Monoterpene und deren Oxidationsprodukte in der Atmosphäre gewonnen werden konnten, bleiben naturgemäß weitere Fragen innerhalb dieses Themenkomplexes unbeantwortet. So ist beispielsweise weiterhin unklar, wie hoch die relativen Beiträge anthropogener und natürlicher VOCs zur Bildung sekundärer organischer Aerosole in der Troposphäre sind.

Um die Rolle, die die biogenen Oxidationsprodukte während der Partikelbildung bzw. -wachstum spielen, im Detail beschreiben zu können, sollten die Massenflüsse der Monoterpene und ihre leichtflüchtigen Oxidationsprodukte in der Gasphase sowie die schwerflüchtigen Dicarbonsäuren in der Partikelphase gleichzeitig im Rahmen von Feldversuchen bestimmt werden.

Im Zuge dieser Untersuchungen sollte auch eine Massenbilanzierung für die organischen und anorganischen Bestandteile der atmosphärischen Partikelphase, wie sie WATSON ET AL. [151] für organische Verbindungen in verschiedenen Städten vorgestellt hat, für biogen beeinflussten Gebiete durchgeführt werden, um den quantitativen Anteil der organischen Bestandteile festzustellen.



# Anhang

# A Korrelationskoeffizienten

## A.1 Lineare Regression

Aus der Grundgesamtheit der möglichen Konzentrationsmessungen wurden Stichproben mit der Anzahl  $n$  genommen. Zur Überprüfung der Hypothese, daß die Konzentrationen der Substanz  $X$  in einem linearen Zusammenhang mit den Konzentrationen der Substanz  $Y$  stehen, wird eine lineare Regression durchgeführt [18, 33]. Dabei wird von folgender Gleichung ausgegangen:

$$y = a + b \cdot x \quad (\text{A.1})$$

Dadurch werden  $n$  Meßwerte der Konzentration der Substanz  $Y$  ( $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ ) mit der entsprechenden Konzentration der Substanz  $X$  ( $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ) korreliert. Um die theoretischen Parameter  $a$  und  $b$  bestimmen zu können, werden die beiden zufallsbedingten Schätzgrößen  $\alpha$  und  $\beta$  eingeführt.

$$\beta = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (\text{A.2})$$

$$\alpha = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - \beta \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A.3})$$

Diese Konstanten führen zu folgender Geradengleichung:

$$y = \alpha + \beta \cdot x \quad (\text{A.4})$$

Die Güte des linearen Zusammenhangs von  $x$  und  $y$  wird durch den Korrelationskoeffizienten  $r$  zahlenmäßig ausgedrückt [33].

$$r = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 \right] \cdot \left[ n \sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2 \right]}} \quad (\text{A.5})$$

$r \in [-1; +1]$

Je näher der Betrag des Korrelationskoeffizienten  $r$  an 1 liegt, desto besser ist der lineare Zusammenhang zwischen  $y$  und  $x$  gegeben. Darüberhinaus entsprechen  $\alpha$  und  $\beta$  den theoretischen Werten  $a$  und  $b$  bei  $|r| = 1$ . Dabei zeigt ein

positives Vorzeichen von  $r$  an, daß  $x$  und  $y$  gleichsinnig wachsen, d.h. die Emissionen werden durch die gleichen Quellen verursacht und der chemische Abbau ist von den gleichen Reaktionsparametern abhängig. Ein  $r \simeq -1$  dagegen könnte durch ein Edukt/Produkt-Verhältnis von den Substanzen  $X$  und  $Y$  verursacht werden, d.h. bei ansteigender Produktkonzentration sinkt die Eduktkonzentration.

### **A.2 Tabellen**

In den folgenden Tabellen werden die Korrelationskoeffizienten der Konzentrationen der Monoterpene sowie deren detektierte Oxidationsprodukte aufgeführt. Für die Diskussion dieser Ergebnisse siehe Abschnitt 2.3.2.

Tabelle A.1: BIOFOR 1

17,8 m	<i>Tricyclen</i>	<i><math>\alpha</math>-Pinen</i>	<i>Camphen</i>	<i>Sabinen</i>	<i><math>\beta</math>-Pinen</i>	<i><math>\Delta^3</math>-Caren</i>	<i>Limonen</i>	<i>Nopinon</i>	<i>Pinonaldehyd</i>
Tricyclen	1.000	0.512	0.957	0.462	0.546	0.498	0.355	0.320	0.547
$\alpha$ -Pinen	0.512	1.000	0.682	0.911	0.988	0.996	0.488	0.707	0.371
Camphen	0.956	0.682	1.000	0.656	0.723	0.670	0.485	0.439	0.574
Sabinen	0.462	0.910	0.656	1.000	0.931	0.915	0.561	0.614	0.300
$\beta$ -Pinen	0.546	0.988	0.723	0.931	1.000	0.991	0.540	0.719	0.435
$\Delta^3$ -Caren	0.498	0.996	0.670	0.915	0.991	1.000	0.468	0.714	0.384
Limonen	0.355	0.488	0.485	0.561	0.540	0.468	1.000	0.340	0.392
Nopinon	0.320	0.707	0.439	0.614	0.719	0.714	0.340	1.000	0.563
Pinonaldehyd	0.547	0.371	0.574	0.300	0.435	0.384	0.392	0.563	1.000

38,4 m	<i>Tricyclen</i>	<i><math>\alpha</math>-Pinen</i>	<i>Camphen</i>	<i>Sabinen</i>	<i><math>\beta</math>-Pinen</i>	<i><math>\Delta^3</math>-Caren</i>	<i>Limonen</i>	<i>Nopinon</i>	<i>Pinonaldehyd</i>
Tricyclen	1.000	0.352	0.968	0.152	0.373	0.314	0.117	0.116	0.434
$\alpha$ -Pinen	0.352	1.000	0.500	0.456	0.982	0.998	0.343	0.741	0.955
Camphen	0.968	0.500	1.000	0.275	0.538	0.463	0.220	0.263	0.559
Sabinen	0.152	0.456	0.275	1.000	0.518	0.452	0.580	0.404	0.408
$\beta$ -Pinen	0.373	0.982	0.538	0.518	1.000	0.975	0.440	0.748	0.944
$\Delta^3$ -Caren	0.314	0.998	0.463	0.452	0.975	1.000	0.324	0.746	0.954
Limonen	0.117	0.343	0.220	0.580	0.440	0.324	1.000	0.273	0.284
Nopinon	0.116	0.741	0.263	0.404	0.748	0.746	0.273	1.000	0.699
Pinonaldehyd	0.434	0.955	0.559	0.408	0.944	0.954	0.284	0.699	1.000

64,6 m	<i>Tricyclen</i>	<i><math>\alpha</math>-Pinen</i>	<i>Camphen</i>	<i>Sabinen</i>	<i><math>\beta</math>-Pinen</i>	<i><math>\Delta^3</math>-Caren</i>	<i>Limonen</i>	<i>Nopinon</i>	<i>Pinonaldehyd</i>
Tricyclen	1,000	0,413	0,889	0,283	0,476	0,417	-0,012	0,525	0,539
$\alpha$ -Pinen	0,413	1,000	0,677	0,825	0,938	0,992	0,389	0,503	0,838
Camphen	0,889	0,678	1,000	0,502	0,698	0,658	0,264	0,540	0,680
Sabinen	0,283	0,826	0,502	1,000	0,830	0,833	0,263	0,505	0,756
$\beta$ -Pinen	0,476	0,938	0,698	0,830	1,000	0,955	0,171	0,473	0,948
$\Delta^3$ -Caren	0,417	0,992	0,658	0,833	0,955	1,000	0,295	0,533	0,874
Limonen	-0,012	0,389	0,264	0,263	0,171	0,295	1,000	-0,038	-0,056
Nopinon	0,525	0,503	0,540	0,505	0,473	0,533	-0,038	1,000	0,449
Pinonaldehyd	0,539	0,838	0,680	0,756	0,948	0,874	-0,056	0,449	1,000

ANHANG A. KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN

Tabelle A.2: BIOFOR 2

17,8 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,949	0,957	0,580	0,952	0,953	0,793	0,901
$\alpha$ -Pinen	0,949	1,000	0,931	0,719	0,988	0,998	0,839	0,877
Camphen	0,957	0,931	1,000	0,651	0,952	0,922	0,787	0,859
Sabinen	0,580	0,719	0,651	1,000	0,767	0,724	0,677	0,596
$\beta$ -Pinen	0,952	0,988	0,952	0,767	1,000	0,987	0,845	0,880
$\Delta^3$ -Caren	0,953	0,998	0,922	0,724	0,987	1,000	0,841	0,878
Limonen	0,793	0,839	0,787	0,677	0,845	0,841	1,000	0,713
Nopinon	0,901	0,877	0,859	0,596	0,880	0,878	0,713	1,000

38,4 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,825	0,967	0,707	0,892	0,849	0,039	0,806
$\alpha$ -Pinen	0,825	1,000	0,839	0,726	0,940	0,997	0,012	0,646
Camphen	0,967	0,839	1,000	0,697	0,937	0,862	-0,005	0,756
Sabinen	0,707	0,726	0,697	1,000	0,706	0,749	-0,039	0,732
$\beta$ -Pinen	0,892	0,940	0,937	0,706	1,000	0,947	-0,064	0,714
$\Delta^3$ -Caren	0,849	0,997	0,862	0,749	0,947	1,000	-0,006	0,664
Limonen	0,039	0,012	-0,005	-0,039	-0,064	-0,006	1,000	0,110
Nopinon	0,806	0,646	0,756	0,732	0,714	0,664	0,110	1,000

64,6 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,705	0,957	0,588	0,869	0,742	0,243	0,579
$\alpha$ -Pinen	0,705	1,000	0,712	0,821	0,883	0,996	0,177	0,466
Camphen	0,957	0,712	1,000	0,552	0,915	0,754	0,273	0,489
Sabinen	0,588	0,821	0,552	1,000	0,695	0,829	0,140	0,537
$\beta$ -Pinen	0,869	0,883	0,915	0,695	1,000	0,898	0,233	0,494
$\Delta^3$ -Caren	0,742	0,996	0,754	0,829	0,898	1,000	0,197	0,480
Limonen	0,243	0,177	0,273	0,140	0,233	0,197	1,000	0,025
Nopinon	0,579	0,466	0,489	0,537	0,494	0,480	0,025	1,000

Tabelle A.3: BIOFOR 3

17,8 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,205	0,784	0,207	0,217	0,566	0,033
$\alpha$ -Pinen	0,205	1,000	0,230	0,967	0,992	0,538	0,023
Camphen	0,784	0,230	1,000	0,219	0,257	0,846	0,039
$\beta$ -Pinen	0,207	0,967	0,219	1,000	0,980	0,503	0,088
$\Delta^3$ -Caren	0,217	0,992	0,257	0,980	1,000	0,570	0,037
Limonen	0,566	0,538	0,846	0,503	0,570	1,000	-0,001
Nopinon	0,033	0,023	0,039	0,088	0,037	-0,001	1,000

38,4 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,050	0,936	0,121	0,075	0,349	0,141
$\alpha$ -Pinen	0,050	1,000	0,149	0,983	0,992	0,110	-0,082
Camphen	0,936	0,149	1,000	0,221	0,196	0,551	0,279
$\beta$ -Pinen	0,121	0,983	0,221	1,000	0,986	0,184	-0,001
$\Delta^3$ -Caren	0,075	0,992	0,196	0,986	1,000	0,189	-0,014
Limonen	0,349	0,110	0,551	0,184	0,189	1,000	0,865
Nopinon	0,141	-0,082	0,279	-0,001	-0,014	0,865	1,000

64,6 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen	Nopinon
Tricyclen	1,000	0,446	0,645	0,555	0,437	0,126	-0,064
$\alpha$ -Pinen	0,446	1,000	0,721	0,967	0,997	0,230	-0,042
Camphen	0,645	0,721	1,000	0,780	0,735	0,534	-0,003
$\beta$ -Pinen	0,555	0,967	0,780	1,000	0,972	0,180	-0,047
$\Delta^3$ -Caren	0,437	0,997	0,735	0,972	1,000	0,252	-0,027
Limonen	0,126	0,230	0,534	0,180	0,252	1,000	0,267
Nopinon	-0,064	-0,042	-0,003	-0,047	-0,027	0,267	1,000

ANHANG A. KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN

Tabelle A.4: BIOFOR Gesamt

17,8 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen
Tricyclen	1,000	-0,132	0,305	-0,053	-0,094	-0,083	-0,194
$\alpha$ -Pinen	-0,132	1,000	0,019	0,643	0,880	0,982	0,693
Camphen	0,305	0,019	1,000	0,000	0,155	0,139	0,018
Sabinen	-0,053	0,643	0,000	1,000	0,445	0,597	0,503
$\beta$ -Pinen	-0,094	0,880	0,155	0,445	1,000	0,934	0,640
$\Delta^3$ -Caren	-0,083	0,982	0,139	0,597	0,934	1,000	0,666
Limonen	-0,194	0,693	0,018	0,503	0,640	0,666	1,000

38,4 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen
Tricyclen	1,000	-0,126	0,270	0,548	-0,067	-0,011	-0,020
$\alpha$ -Pinen	-0,126	1,000	0,017	0,312	0,893	0,928	0,100
Camphen	0,270	0,017	1,000	0,198	0,256	0,353	0,010
Sabinen	0,548	0,312	0,198	1,000	0,294	0,360	0,138
$\beta$ -Pinen	-0,067	0,893	0,256	0,294	1,000	0,943	0,120
$\Delta^3$ -Caren	-0,011	0,928	0,353	0,360	0,943	1,000	0,093
Limonen	-0,020	0,100	0,010	0,138	0,120	0,093	1,000

64,6 m	Tricyclen	$\alpha$ -Pinen	Camphen	Sabinen	$\beta$ -Pinen	$\Delta^3$ -Caren	Limonen
Tricyclen	1,000	-0,136	0,292	-0,059	-0,084	-0,064	-0,149
$\alpha$ -Pinen	-0,136	1,000	0,150	0,551	0,925	0,977	0,426
Camphen	0,292	0,150	1,000	0,194	0,236	0,261	0,040
Sabinen	-0,059	0,551	0,194	1,000	0,529	0,573	0,123
$\beta$ -Pinen	-0,084	0,925	0,236	0,529	1,000	0,952	0,237
$\Delta^3$ -Caren	-0,064	0,977	0,261	0,573	0,952	1,000	0,335
Limonen	-0,149	0,426	0,040	0,123	0,237	0,335	1,000

## B Massenspektren

EI-Massenspektren der detektierten Monoterpene, Sesquiterpene und ihrer Oxidationsprodukte.

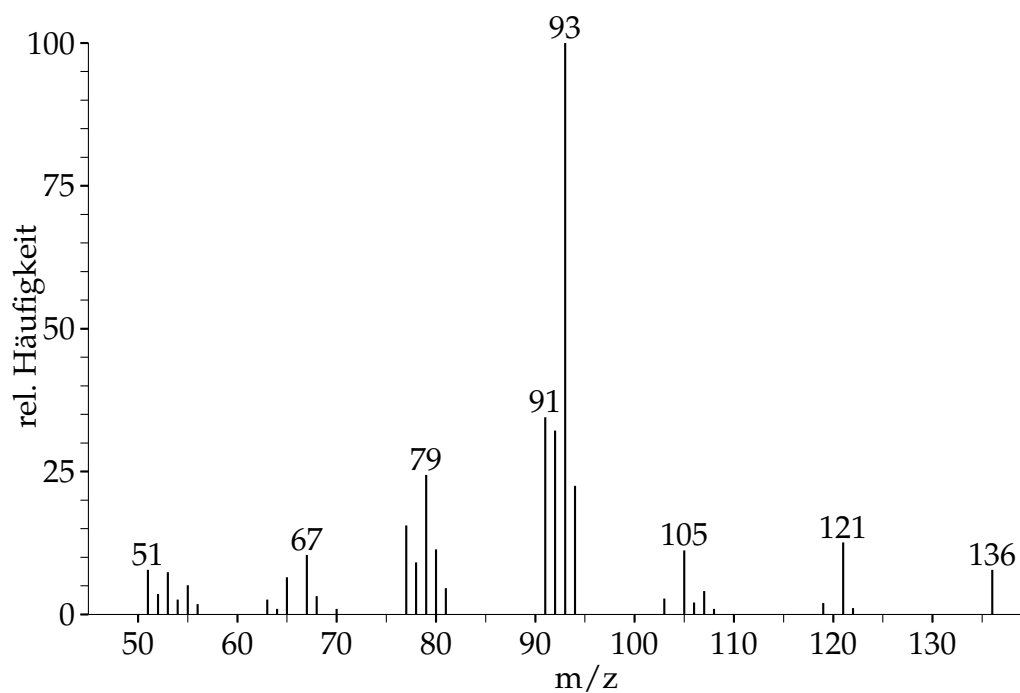


Abbildung B.1: EI-Massenspektrum von Tricyclen



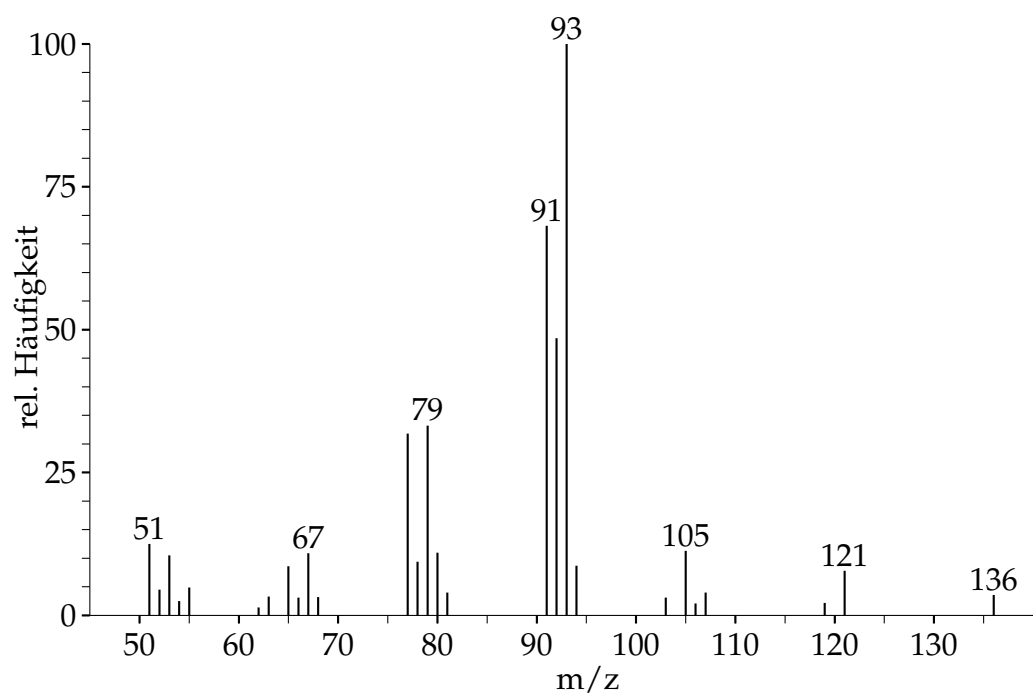


Abbildung B.2: EI-Massenspektrum von  $\alpha$ -Pinen

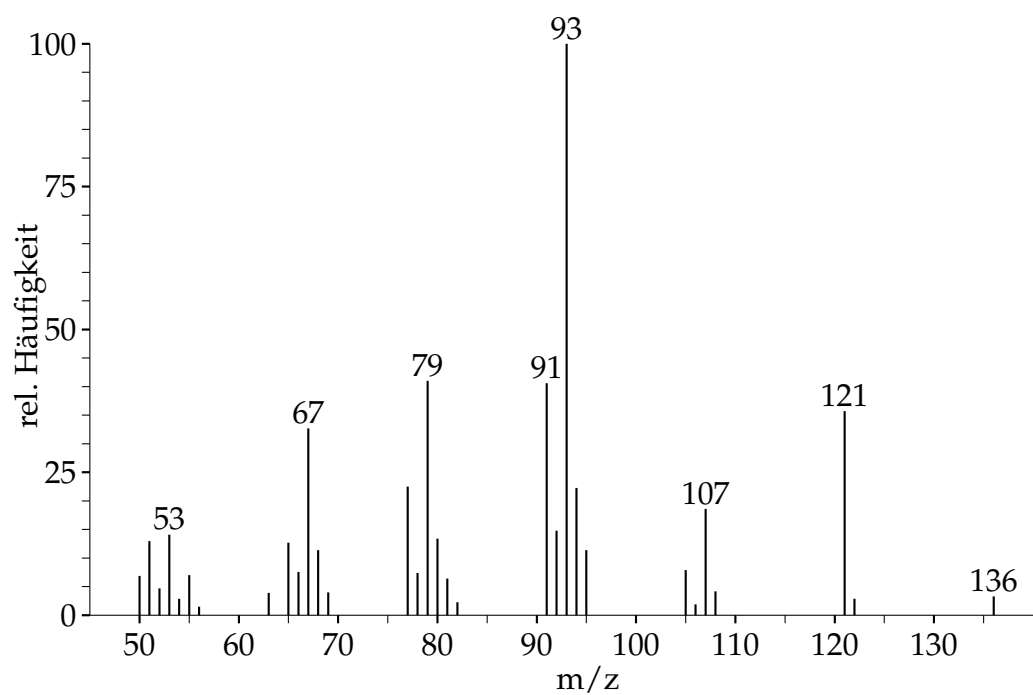


Abbildung B.3: EI-Massenspektrum von Camphen

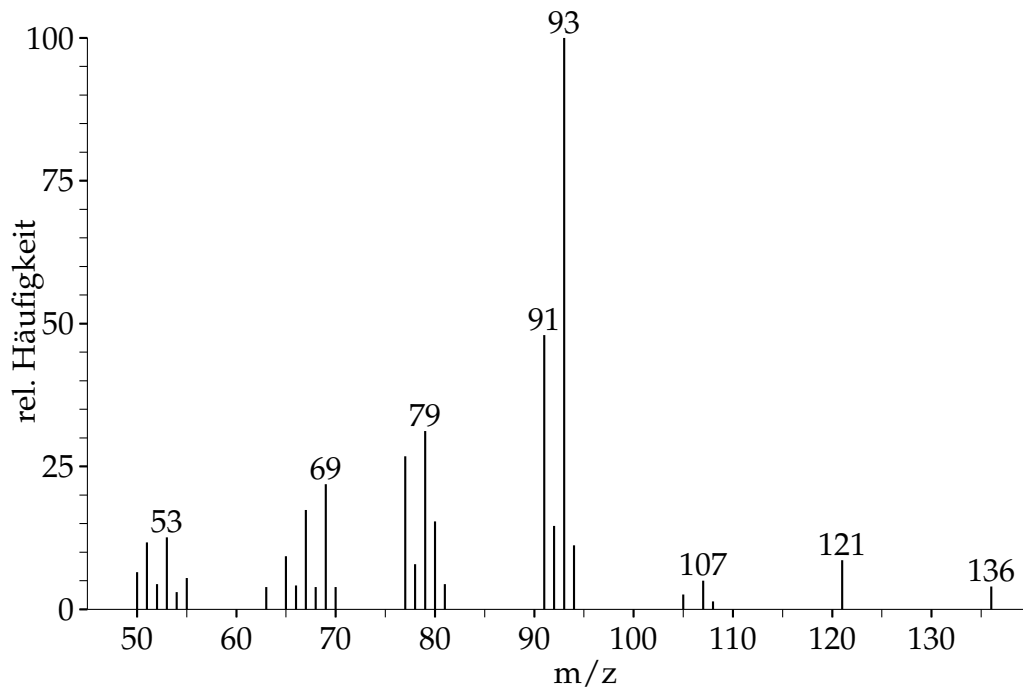


Abbildung B.4: EI-Massenspektrum von  $\beta$ -Pinen.

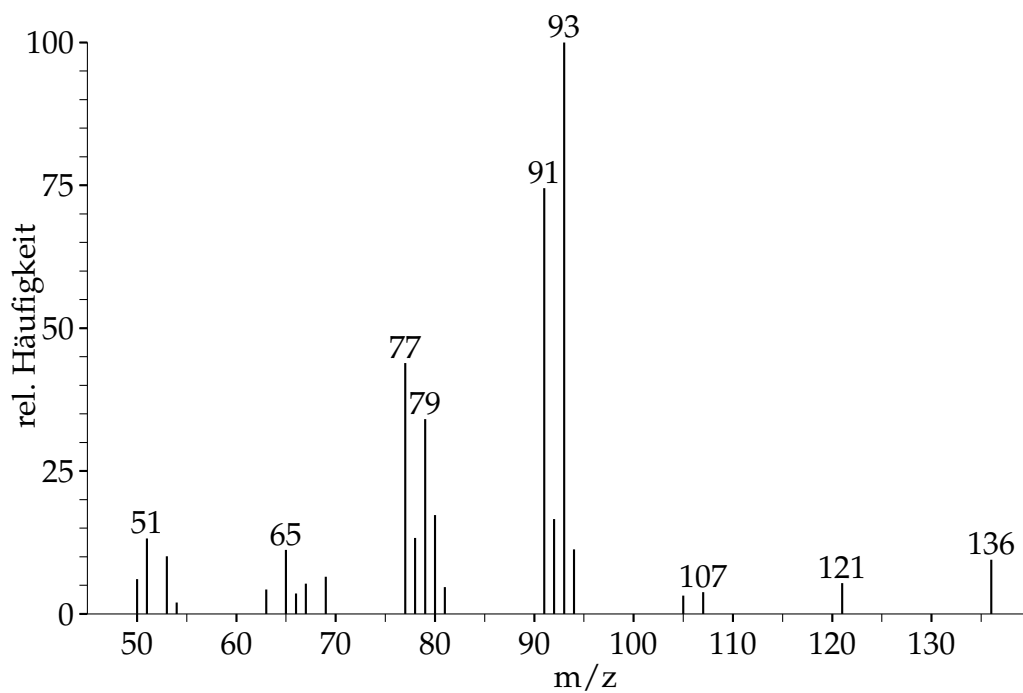


Abbildung B.5: EI-Massenspektrum von Sabinen

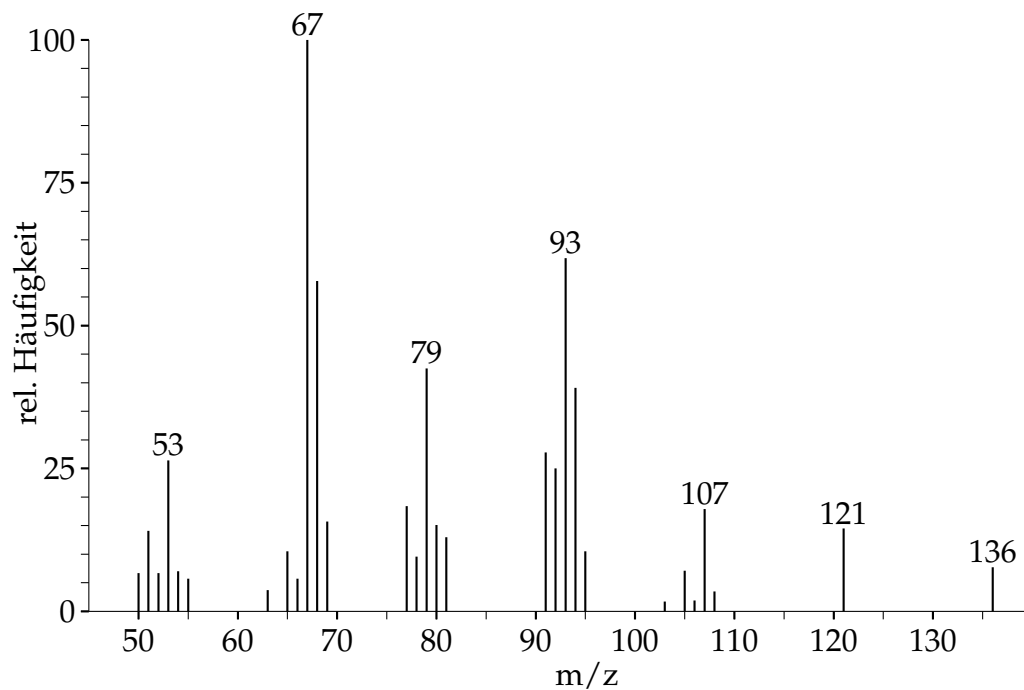


Abbildung B.6: EI-Massenspektrum von Limonen

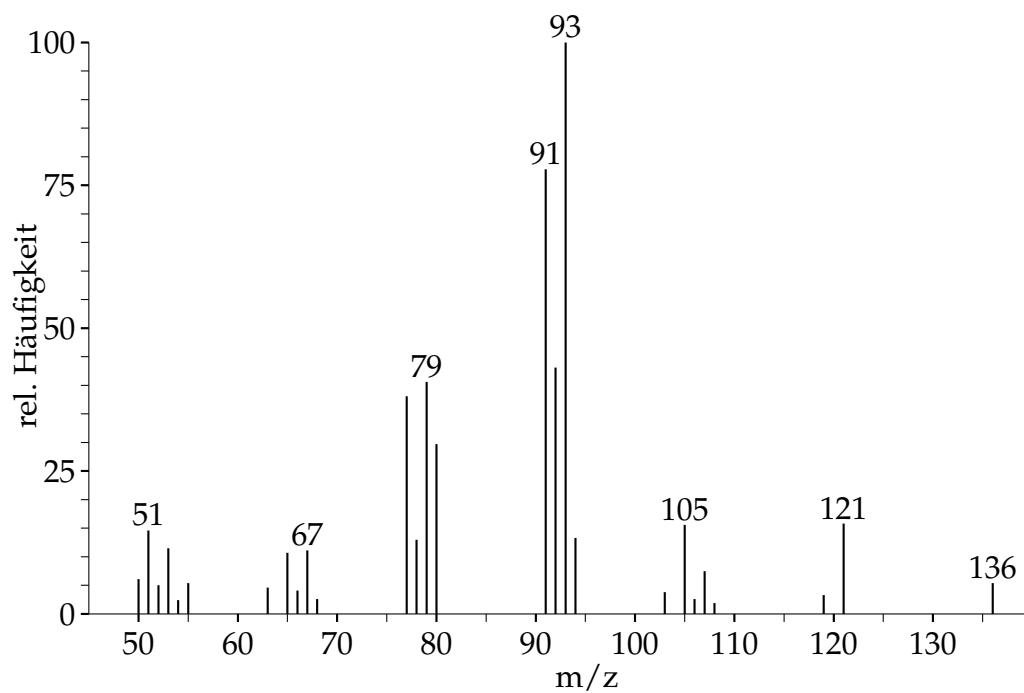


Abbildung B.7: EI-Massenspektrum von  $\Delta^3$ -Caren

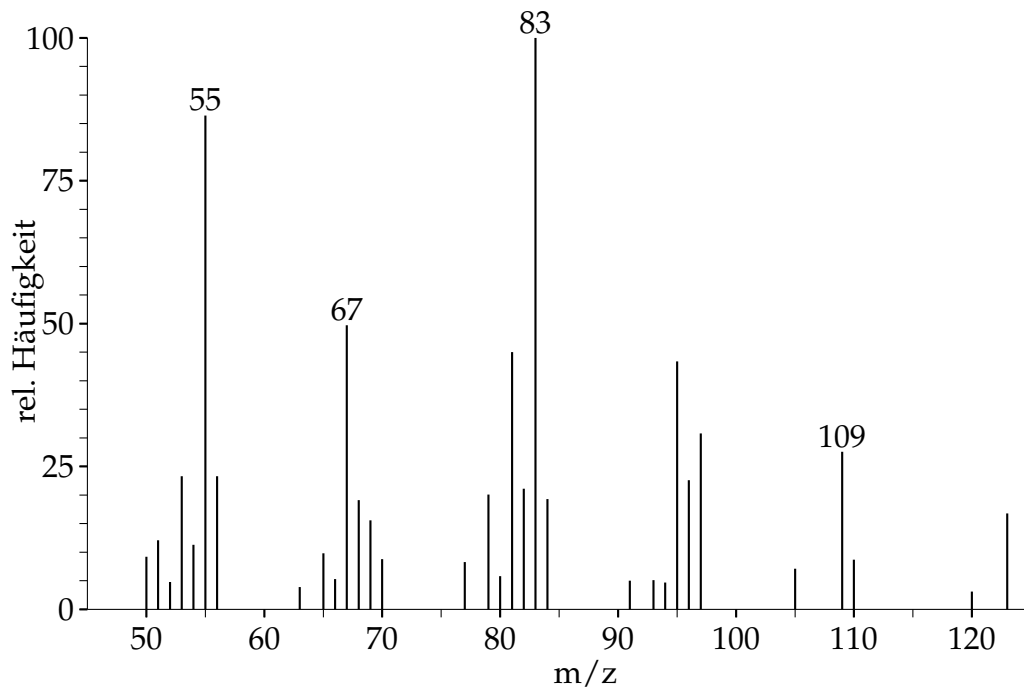


Abbildung B.8: EI-Massenspektrum von Nopinon

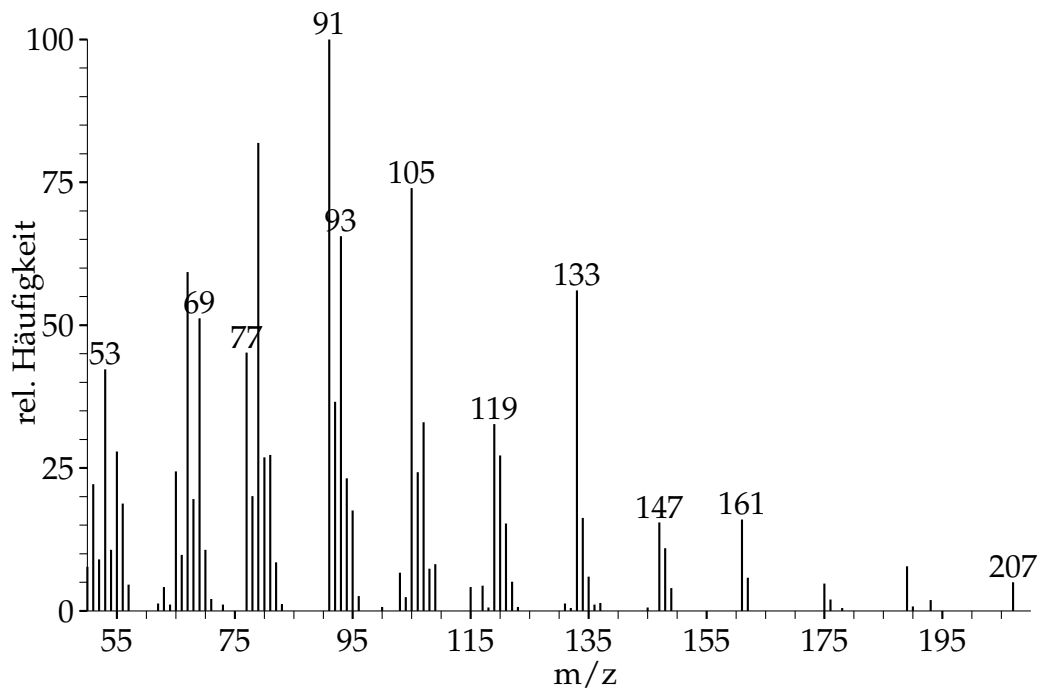


Abbildung B.9: EI-Massenspektrum von β-Caryophyllen

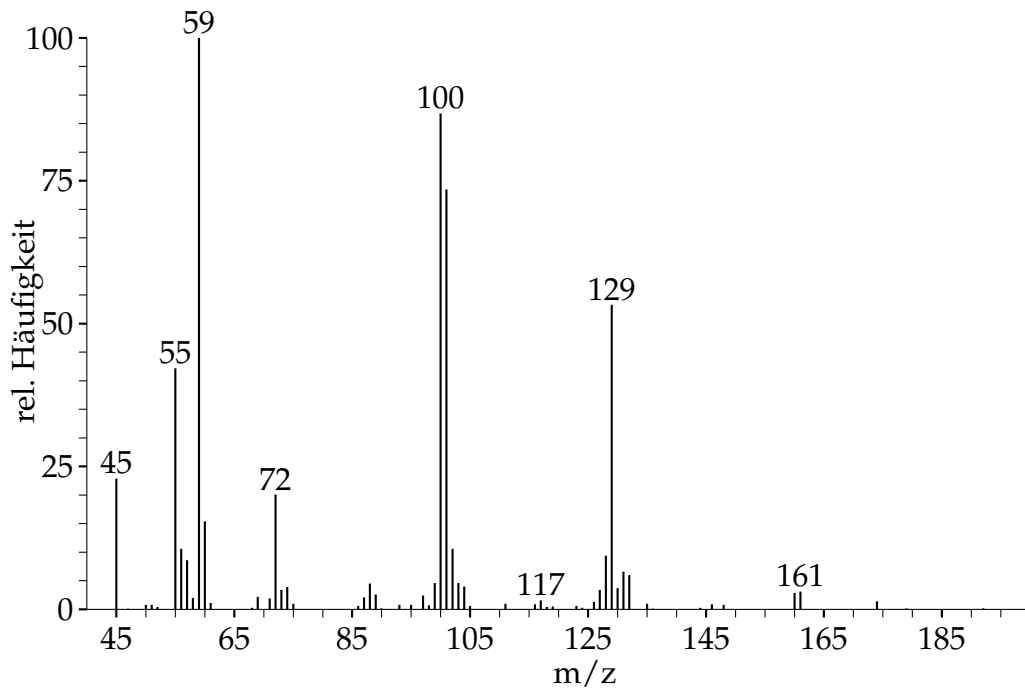


Abbildung B.10: EI-Massenspektrum von Glutarsäuredimethylester

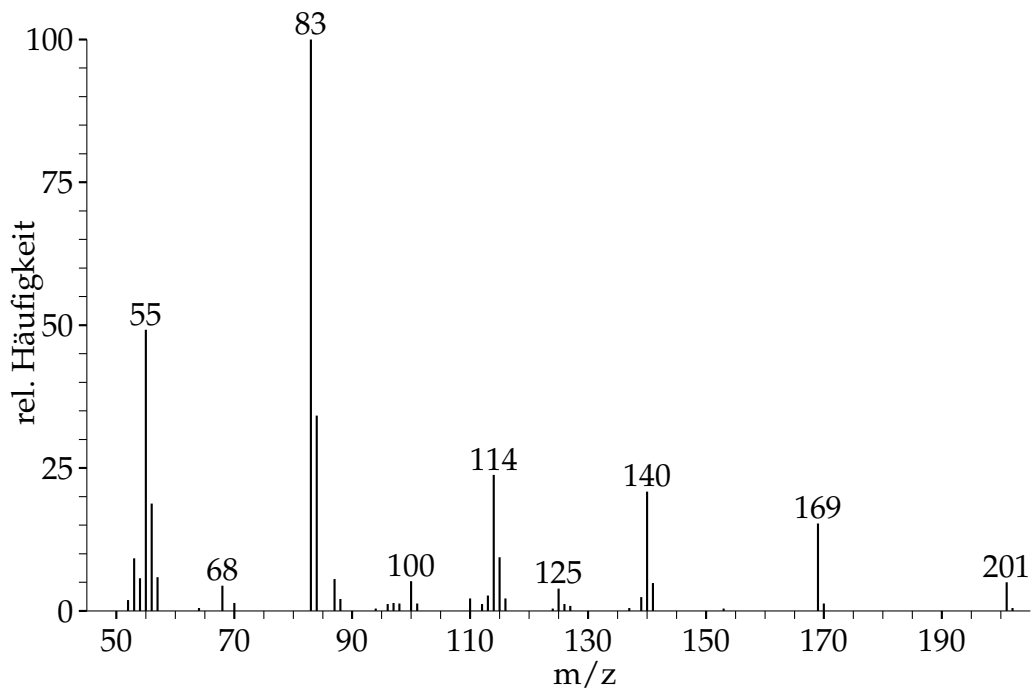


Abbildung B.11: EI-Massenspektrum von trans-Norpinsäure-Dimethylester.

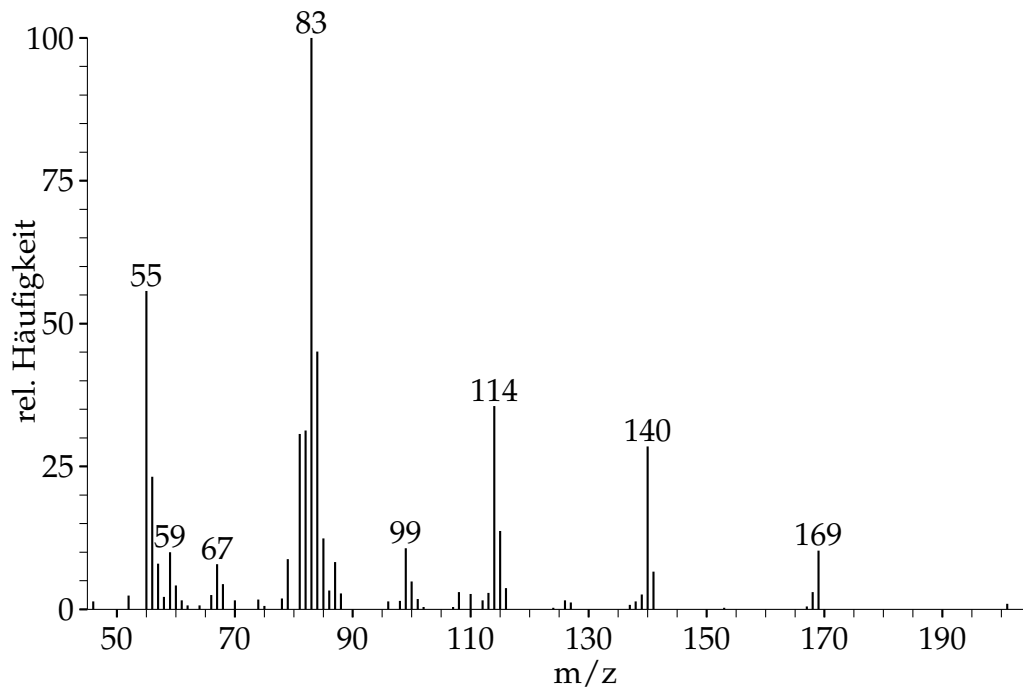


Abbildung B.12: EI-Massenspektrum von cis-Norpinsäure-Dimethylester.

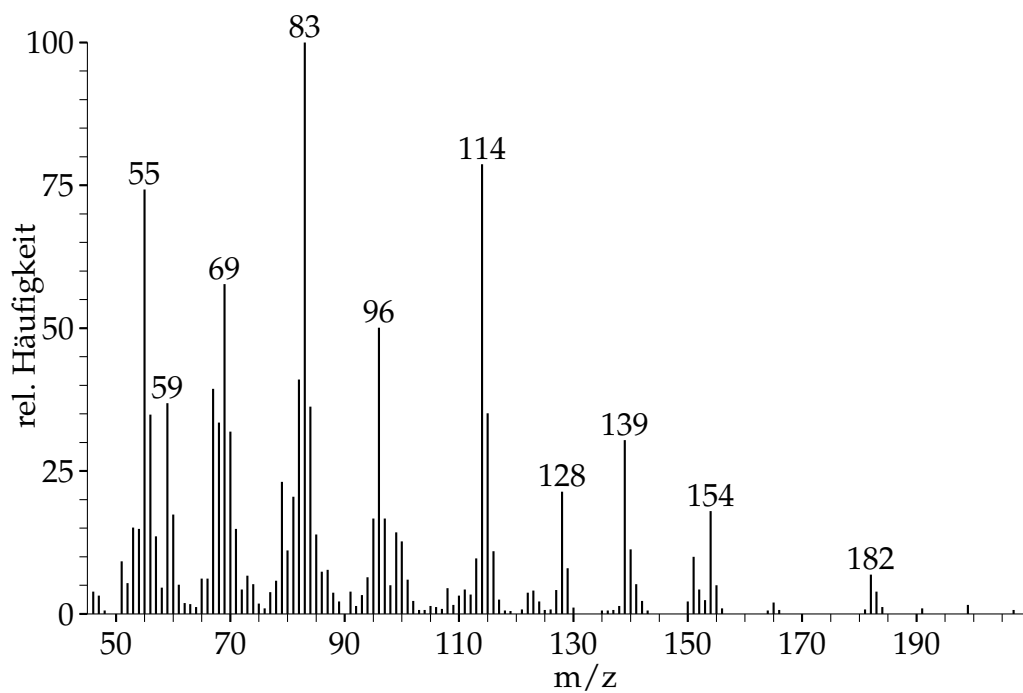


Abbildung B.13: EI-Massenspektrum von cis-Pinsäure-Dimethylester.

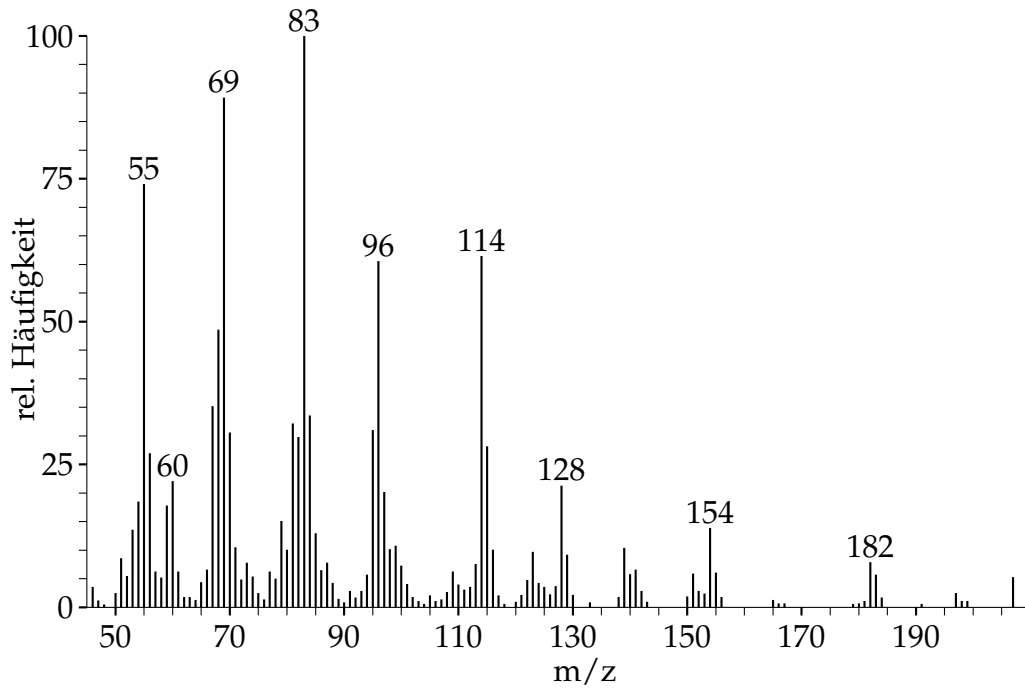


Abbildung B.14: EI-Massenspektrum von trans-Pinsäuredimethylester.

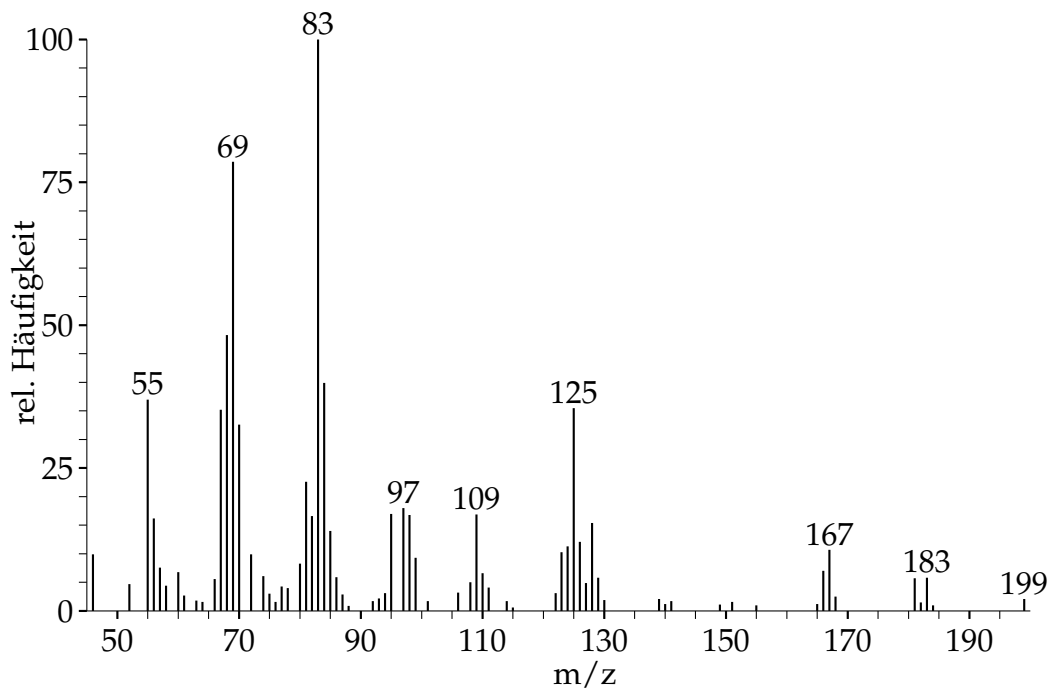


Abbildung B.15: EI-Massenspektrum von Pinonsäure-Methylester.

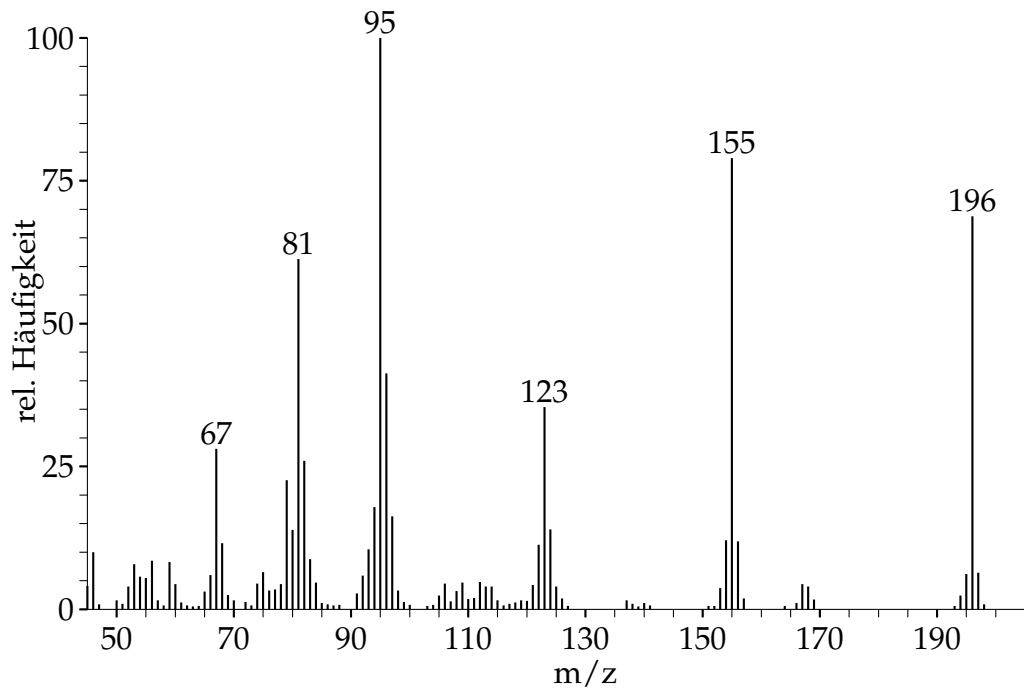


Abbildung B.16: EI-Massenspektrum von 1,1-Cyclohexandiessigsäuredimethylester

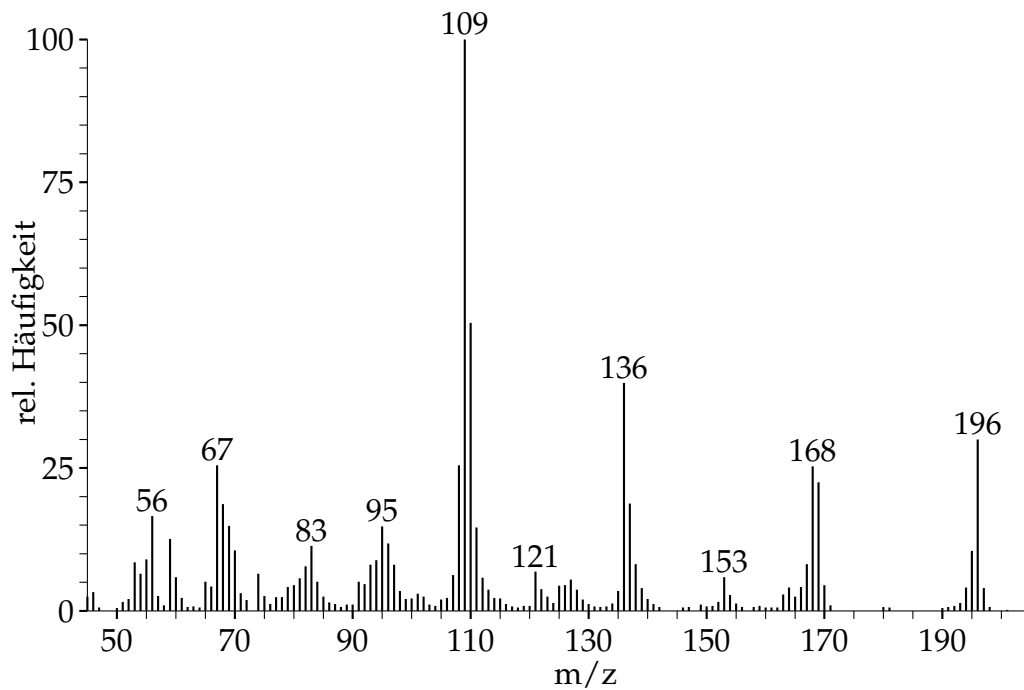


Abbildung B.17: EI-Massenspektrum von Camphersäuredimethylester



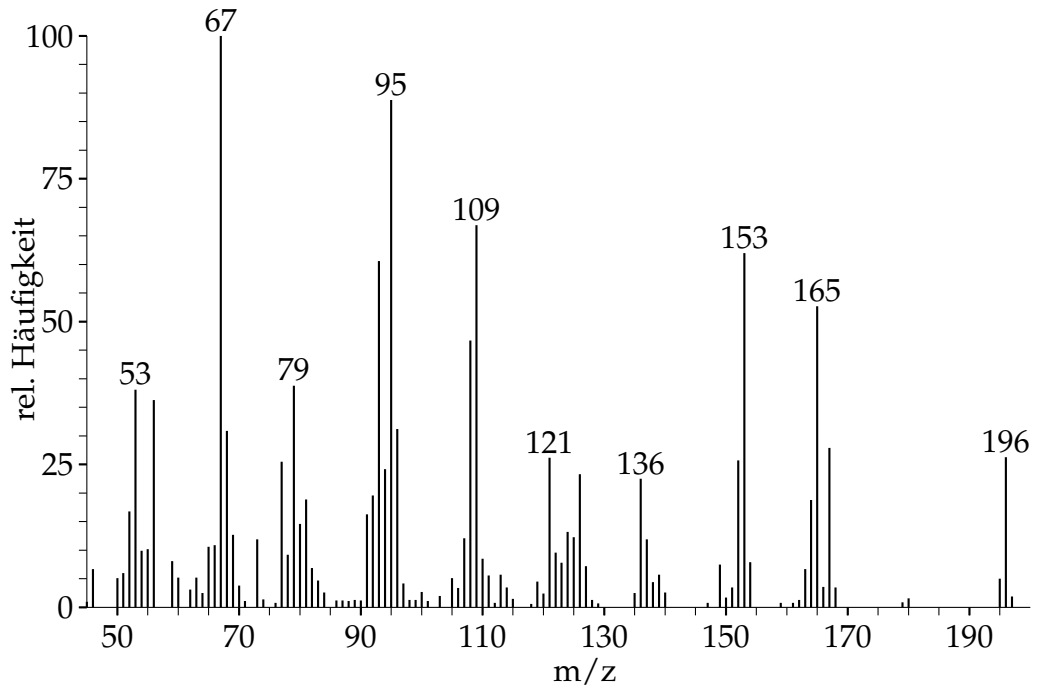


Abbildung B.18: EI-Massenspektrum von Methyl-keto-Pinat

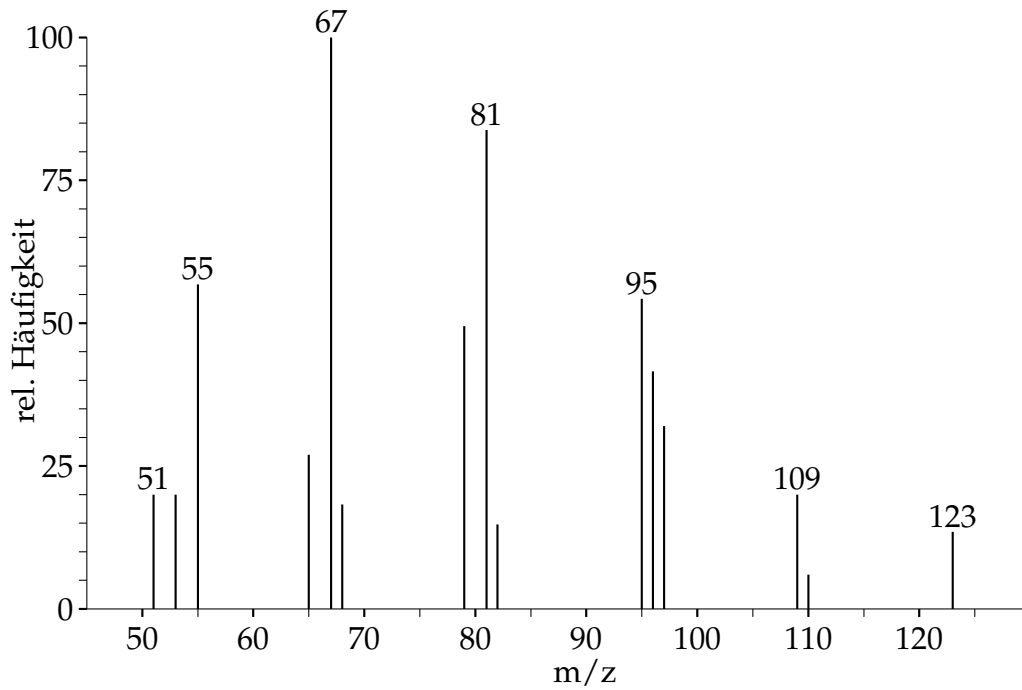


Abbildung B.19: EI-Massenspektrum von Sabinenoxid

# C Moleküldaten

Im folgenden werden die Strukturformeln, Summenformeln und molaren Massen der wichtigsten Terpene, Sesquiterpene sowie einiger Oxidationsprodukte dargestellt.

Tabelle C.1: Summenformeln, molare Masse, charakteristischen Fragmentationen und Retentionszeiten der nachgewiesenen Substanzen.

Substanz	Summenformel	M [g mol <sup>-1</sup> ]	Fragmente [m/z]	RT [min]
Tricyclen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	18,51*
α-Pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	18,72*
Camphen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	19,38*
Sabinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	19,73*
β-Pinen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	20,12*
Δ <sup>3</sup> -Caren	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	93	20,71*
Limonen	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	136,2	67	21,22*
Longicyclen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204,4	91+105+161	30,63*
β-Caryophyllen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	204,4	77+91+105	31,75*
Pinonaldehyd	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	168,2	83	27,33*
1,8-Cineol	C <sub>9</sub> H <sub>16</sub> O	140,2	81+139	21,47*
Bornylacetat	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	196,3	95+121+136	27,29*
Nopinon	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138,2	55+83	24,81*
3-Hydroxy-Nopinon	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	154,2	-	-
Sabinenoxid	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	138,2	67+105	25,50*
Pinonsäure	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	184,2	-	-
Methyl-Pinonat	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	198,3	125	18,10* (12,28 <sup>†</sup> )
Pinsäure	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	186,2	-	-
cis-Dimethyl-Pinat	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	214,3	114	18,23* (12,53 <sup>†</sup> )
trans-Dimethyl-Pinat	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>	214,3	114	18,56* (12,72 <sup>†</sup> )
Norpinonsäure	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	170,2	-	-
Norpinsäure	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	172,2	-	-
cis-Dimethyl-Norpinat	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200,2	83+114+140	15,43* (10,53 <sup>†</sup> )
trans-Dimethyl-Norpinat	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	200,2	83+114+140	15,85* (10,85 <sup>†</sup> )
Glutarsäure	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	132,2	-	-
Glutarsäuredimethylester	C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	160,2	59+100+129	12,58* (7,97 <sup>†</sup> )
keto-Pinsäure	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	182,2	-	-
Methyl-keto-Pinat	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> O <sub>3</sub>	196,2	121+156+196	(13,15 <sup>†</sup> )
1,1-Cyclohexandiessigsäuredimethylester	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	228,3	95+155+196	(15,30 <sup>†</sup> )
Camphersäuredimethylester	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	228,3	109+136+196	(13,95 <sup>†</sup> )
Tetrachlorethen	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	165,8	164-166	14,90*

\*Angaben zu dem GC-Temperaturprogramm und den Säulenparametern siehe Abschnitt 2.2.2

†Angaben zu dem GC-Temperaturprogramm und den Säulenparametern siehe Abschnitt 'GC-Methode:' auf Seite 74

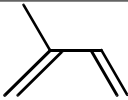
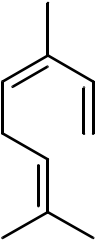
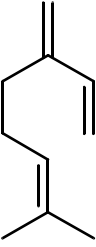
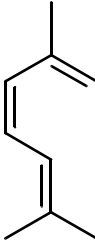
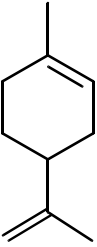
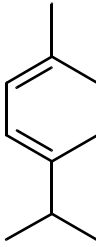
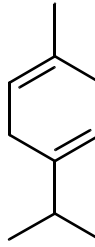
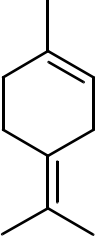
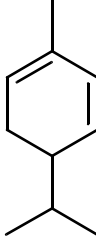
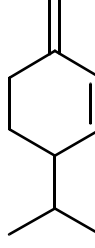
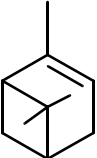
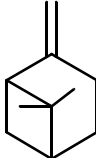
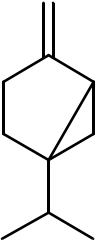
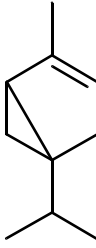
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname		
<i>Hemiterpene</i>	 Isopren		
<i>Monoterpene</i> (acyclisch)	 Ocimen	 Myrcen	 Allocimen
(monocyclisch)	 Limonen	 $\alpha$ -Terpinen	 $\gamma$ -Terpinen
p-Menthan- gerüst	 Terpinolen	 $\alpha$ -Phellandren	 $\beta$ -Phellandren
(bicyclisch)	 $\alpha$ -Pinen	 $\beta$ -Pinen	
Pinangerüst	 Sabinen	 Thujen	
Thujangerüst			

Tabelle C.2: Strukturformeln der häufigsten Terpene.

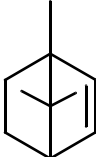
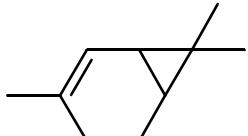
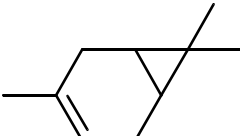
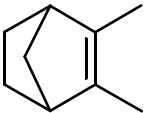
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname		
Monoterpene (bicyclisch)			
Bornangerüst	2-Bornen		
Carangerüst			
	Δ²-Caren	Δ³-Caren	
sonstige	Camphen	Tricyclen	Santen

Tabelle C.3: Strukturformeln der häufigsten Terpene.

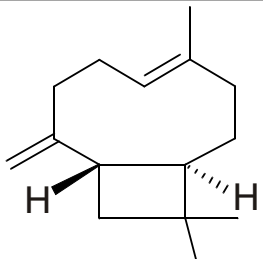
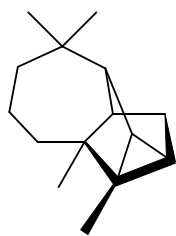
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname	
Sesquiterpene		
	β-Caryophyllen	Longicyclen

Tabelle C.4: Strukturformeln von ausgewählten Sesquiterpenen.

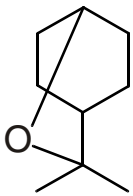
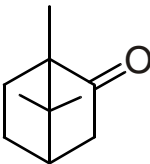
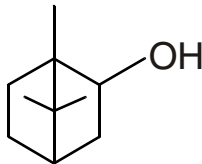
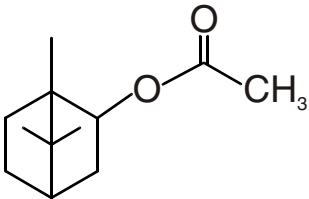
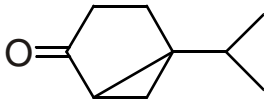
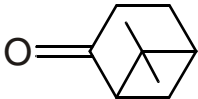
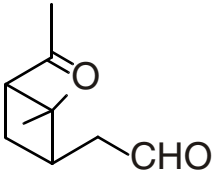
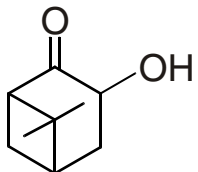
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname		
sauerstoffhaltige Terpenderivate			
	1,8-Cineol	Campher	Borneol
			
	Bornylacetat		
Oxidations- produkte			
	Sabinenoxid	Nopinon	
			
	Pinonaldehyd	3-Hydroxy-Nopinon	

Tabelle C.5: Strukturformeln von sauerstoffhaltigen Terpenderivaten und Oxidationsprodukten.

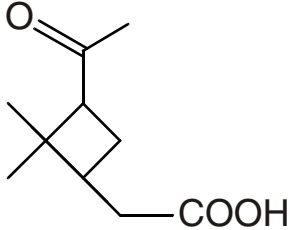
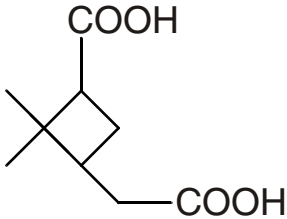
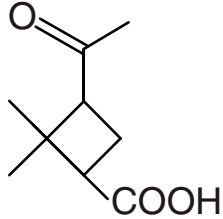
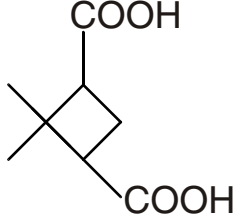
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname
	
	
	<p style="text-align: center;">Pinonsäure                      Pinsäure</p>
	
	
	<p style="text-align: center;">Norpinonsäure                      Norpinsäure</p>

Tabelle C.6: Strukturformeln der häufigsten biogenen Terpensäuren.

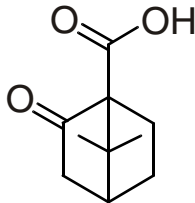
Substanzklasse	Strukturformel/Trivialname
	
	<p style="text-align: center;">keto-Pinsäure</p>

Tabelle C.7: Strukturformel der keto-Pinsäure.

# Literaturverzeichnis

- [1] ABIAN, J., The coupling of gas and liquid chromatography with mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* (1999), 34(3); 157–168.
- [2] ALBRITTON, D. L.; L. G. M. FILHO ET AL., Climate change 2001: The scientific basis, *Third assessment report*, IPCC (2001), URL <http://www.ipcc.ch/>.
- [3] ALDRICH, *Diazald, MNNG and Diazomethane Generators*, Aldrich, Milwaukee, USA (1999), URL <http://www.sigma-aldrich.com/aldrich/bulletin>.
- [4] AMIRAV, A. und N. TZANANI, Electrolyzer-powered flame ionization detector, *Anal. Chem.* (1997), 69; 1248–1255.
- [5] ANDREWS, E.; S. M. KREIDENWEIS; J. E. PENNER und S. M. LARSON, Potential origin of organic cloud condensation nuclei observed at marine site, *J. Geophys. Res.* (1997), D18(102); 21 997–22 012.
- [6] APEL, E. C.; J. G. CALVERT; T. M. GILPIN; F. C. FEHSENFELD; D. D. PARRISH und W. A. LONNEMAN, The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 3, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D21); 26 069–26 086.
- [7] ASCHMANN, S. M.; A. REISELL; R. ATKINSON und J. AREY, Products of the gas phase reactions of the OH radical with  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene in the presence of NO, *J. Geophys. Res.* (1998), 103(D19); 25 553–25 561.
- [8] ATKINSON, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data* (1997), 26(2); 215–290.
- [9] BADMAN, E. R. und R. G. COOKS, Miniature mass analyzers, *J. Mass Spectrom.* (2000), 35; 659–671.
- [10] BALLESTA, P. P.; A. BALDAN und J. CANCELINHA, Atmosphere generation system for the preparation of ambient air volatile organic compound standard mixture, *Anal. Chem.* (1999), 71(11); 2241–2245.



- [11] BARTHELMIE, R. J. und S. C. PRYOR, A model mechanism to describe oxidation of monoterpenes leading to secondary organic aerosol - 1.  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D19); 23 657–23 669.
- [12] BIRD, R. B.; W. E. STEWART und E. N. LIGHTFOOT, *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [13] BLOUNT, B. C.; K. E. MILGRAM; M. J. SILVA; N. A. MALEK; J. A. REIDY; L. L. NEEDHAM und J. W. BROCK, Quantitative detection of eight phthalate metabolites in human urine using HPLC-APCI-MS/MS, *Anal. Chem.* (2000), 72; 4127–4134.
- [14] DE BOER, T. und H. BACKER, in RABJOHN, N. (Hg.), *Organic Synthesis*, Bd. IV, John Wiley & Sons, New York, 1963; 250.
- [15] BOHLMANN, J.; J. CROCK; R. JETTER und R. CROTEAU, Terpenoid-based defenses in conifers: cDNA cloning, characterization, and functional expression of wound-inducible (E)-bisabolene synthase from grand fir (*Abies grandis*), *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1998), 95(12); 6756–6761, URL <http://www.pnas.org/cgi/content/abstract/95/12/6756>.
- [16] BOHLMANN, J.; G. MEYER-GAUEN und R. CROTEAU, Plant terpenoid synthases: Molecular biology and phylogenetic analysis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* (1998), 95(8); 4126–4133, URL <http://www.pnas.org/cgi/content/abstract/95/8/4126>.
- [17] BREITMAIER, E., *Terpene: Aromen, Düfte, Pharmaka, Pheromone*, Teubner-Studienbücher: Chemie, Teubner, Leipzig, 1999, ISBN 3-519-03548-0.
- [18] BRONSTEIN, I. N. und K. A. SEMENDJAJEW, *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, 1989, 24. Aufl., ISBN 3-87144-492-8.
- [19] CALOIROU, A.; M. DUANE; D. KOTZIAS; M. LAHANIATI und B. R. LARSEN, Polyphenylenesulfide, Noxon(R), an ozone scavenger for the analysis of oxygenated terpenes in air, *Atmos. Environ.* (1997), 17(31); 2741–2751.
- [20] CALOIROU, A.; B. R. LARSEN und D. KOTZIAS, Gas-phase terpene oxidation products: A review, *Atmos. Environ.* (1999), 33(9); 1423–1439.
- [21] CARPENTER, L. J.; W. T. STURGES; S. A. PENKETT; P. S. LISS; B. ALICKE; K. HEBESTREIT und U. PLATT, Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D1); 1679–1689.

- [22] CECINATO, A.; R. MABILIA und F. MARINO, Relevant organic components in ambient particulate matter collected at Svalbard Islands (Norway), *Atmos. Environ.* (2000), 34(29-30); 5061–5066.
- [23] CHOW, J. C., Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Air & Waste Management Assoc.* (1995), 45(5); 320–382.
- [24] CHRISTENSEN, C. S.; P. HUMMELSHOJ; N. O. JENSEN; B. LARSEN; C. LOHSE; K. PILEGAARD und H. SKOV, Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation, *Atmos. Environ.* (2000), 34(19); 3057–3067.
- [25] CHRISTOFFERSEN, T. S.; J. HJORTH; O. HORIE; N. R. JENSEN; D. KOTZIAS; L. L. MOLANDER; P. NEEB; L. RUPPERT; R. WINTERHALTER; A. VIRKKULA; K. WIRTZ und B. R. LARSEN, Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of  $\alpha$ -pinene, *Atmos. Environ.* (1998), 10; 1657–1661.
- [26] CICCIOLO, P.; E. BRANCALEONI; M. FRATTONI; V. DIPALO; R. VALENTINI; G. TIRONE; G. SEUFERT; N. BERTIN; U. HANSEN; O. CSIKY; R. LENZ und M. SHARMA, Emission of reactive terpene compounds from orange orchards and their removal by within-canopy processes, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D7); 8077–8094.
- [27] CLAUSEN, P. A. und P. WOLKOFF, Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis: Indicators of reactive species indoors, *Atmos. Environ.* (1997), 5(31); 715–725.
- [28] CLEMENT, C. F. und I. J. FORD, Gas-to-particle conversion in the atmosphere: II. Analytical models of nucleation bursts, *Atmos. Environ.* (1999), 33; 489–499.
- [29] CRUTZEN, P. J., Mein Leben mit O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> und anderen YZO<sub>x</sub>-Verbindungen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* (1996), 108; 1878–1898.
- [30] DARMAIS, S.; L. DUTAUR; B. LARSEN; S. CIESLIK; L. LUCHETTA; V. SIMON und L. TORRES, Emission fluxes of VOC by orange trees determined by both relaxed eddy accumulation and vertical gradient approaches, *Chemosphere: Global Change Sci.* (2000), 2(1); 47–56.
- [31] DEMPSTER, A. J., A new method of positive ray analysis, *Phys. Rev.* (1918), 11; 316–324.
- [32] DETTMER, K.; T. KNOBLOCH und W. ENGEWALD, Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption, *Fresenius J. Anal. Chem.* (2000), 366(1); 70–78.

- [33] DOERFFEL, K., *Statistik in der analytischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1984, 3. Aufl.
- [34] EICEMAN, G. A.; H. H. HILL, Jr. und J. GARDEA-TORRESDEY, Gas chromatography, *Anal. Chem.* (1998), 70(12); 321–340.
- [35] FALES, H. M.; T. M. JAOUNI und J. F. BABASHAK, Simple device for preparing ethereal diazomethane without resorting to codistillation, *Anal. Chem.* (1973), 45(13); 2302–2303.
- [36] FICK, J.; L. POMMER; B. ANDERSSON und C. NILSSON, Ozone Removal in the Sampling of Parts per Billion Levels of Terpenoid Compounds: An Evaluation of Different Scrubber Materials, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35; 1458–1462.
- [37] FIGGE, K.; W. RABEL und A. WIECK, Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen, *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1987), 327(1); 261–278.
- [38] FINLAYSON-PITTS, B. J. und J. N. PITTS, Jr., *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000, ISBN 0-12-257060-x.
- [39] FINN, D.; B. RUMBURG; C. CLAIBORN; L. BAMESBERGER; W. F. SIEMS; J. KOENIG; T. LARSON und G. NORRIS, Sampling artifacts from the use of denuder tubes with glycerol based coatings in the measurement of atmospheric particulate matter, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35; 40–44.
- [40] FORKEL, R.; W. R. STOCKWELL und R. STEINBRECHER, Multilayer canopy/chemistry model to simulate the effect of in-canopy processes on the emission rates of biogenic VOCs, in BORELL, P. M. und P. BORELL (Hg.), *Proceedings of the EUROTRAC-2 Symp. 98*, Witpress, Southampton, 1999; 45–49.
- [41] GALLAGHER, M. W.; R. CLAYBOROUGH; K. M. BESWICK; C. N. HEWITT; S. OWEN; J. MONCRIEFF und K. PILEGAARD, Assessment of a relaxed eddy accumulation for measurements of fluxes of biogenic volatile organic compounds: study over arable crops and a mature beech forest, *Atmos. Environ.* (2000), 34(18); 2887–2899.
- [42] GALMARINI, S.; J. VILÀ-GUERAU DE ARELLANO und P. G. DUYNKERKE, Scaling the turbulent transport of chemical compounds in the surface layer under neutral and stratified conditions, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* (1997), 123; 223–242.
- [43] GLASIUS, M.; M. DUANE und B. R. LARSEN, Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* (1999), 833(2); 121–135.

- [44] GOLDAN, P. D.; W. C. KUSTER und F. C. FEHSENFELD, Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) program 1990, *J. Geophys. Res.* (1995), 100(D12); 25 945–25 963.
- [45] GRAEDEL, T. E. und P. J. CRUTZEN, *Chemie der Atmosphäre: Bedeutung für Klima und Umwelt*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, 1994.
- [46] 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. SCHOLLES; R. STEINBRECHER; R. TALLAMRAJU; J. TAYLOR und P. ZIMMERMAN, A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.* (1995), 100(D5); 8873–8892.
- [47] HAATAJA, J. und T. VESALA (Hg.), *SMEAR II station for measuring forest ecosystem - atmosphere relations*, Bd. 17, University of Helsinki Department of Forest Ecology Publications, Orivesi, 1997.
- [48] HAGERMAN, L. M.; V. P. ANEJA und W. A. LONNEMAN, Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States, *Atmos. Environ.* (1997), 31(23); 4017–4038.
- [49] HAKOLA, H.; J. AREY; S. M. ASCHMANN und R. ATKINSON, Product formation from the gas-phase reactions of OH radical and O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.* (1994), 18; 75–102.
- [50] HAKOLA, H.; T. LAURILA; J. RINNE und K. PUHTO, The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern European, boreal site, *Atmos. Environ.* (2000), 34(29-30); 4971–4982.
- [51] HANSEL, A.; A. JORDAN; R. HOLZINGER; P. PRAZELLER; W. VOGEL und W. LINDINGER, Proton transfer reaction mass spectrometry: On-line trace gas analysis at the ppb level, *Intern. J. Mass Spectrom.* (1995), 149-150(0); 609–619.
- [52] HAYWARD, S.; R. J. MUNCEY; A. E. JAMES; C. J. HALSALL und C. N. HEWITT, Monoterpene emissions from soil in a Sitka spruce forest, *Atmos. Environ.* (2001), 35(24); 4081–4087.
- [53] HEILAND, W.; P. HERTEL; S. JOVANOVIĆ; J. V. KRATZ; M. D. LECHNER; B. MARKERT; E. NORDMEIER; H. ROSEMEYER; D. STEINMEIER; O. THIE-MANN und M. WÖHLECKE, Physikalisch-chemische Daten, in LECHNER, M. D. (Hg.), *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, Bd. I, Springer-Verlag, Berlin, 1992, 4. Aufl., ISBN 3-540-52895-4; 717.
- [54] HERING, E.; R. MARTIN und M. STOHRER, *Physik für Ingenieure*, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1989, 3. Aufl., ISBN 3-18-400916-5.

- [55] HOFFMANN, T., *Entwicklung eines Verfahrens zur Messung luftgetragener biogener Kohlenwasserstoffe und seine Anwendung zur Untersuchung von Emission und Abbau von Terpenen in Waldbeständen*, Dissertation, Universität Dortmund (1992).
- [56] HOFFMANN, T., Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for the measurement of reactive natural hydrocarbons in ambient air, *Fresenius J. Anal. Chem.* (1995), 351; 41–47.
- [57] HOFFMANN, T., *Analytische Untersuchungen zur Bildung sekundärer organischer Aerosolpartikel in der Troposphäre*, Habilitationsschrift, Universität Dortmund, Fachbereich Chemie (2000).
- [58] HOFFMANN, T.; R. BANDUR; U. MARGGRAF und M. LINSCHIED, Molecular composition of organic aerosols formed in the  $\alpha$ -pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes, *J. Geophys. Res.* (1998), 103(D19); 25 569–25 578.
- [59] HOFFMANN, T.; P. JACOB; M. LINSCHIED und D. KLOCKOW, Measurement of biogenic hydrocarbons and their atmospheric degradation in forests, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* (1993), 52; 29–37.
- [60] HOFFMANN, T.; C. D. O'DOWD und J. H. SEINFELD, Iodine oxide homogeneous nucleation: An explanation for coastal new particle production, *Geophys. Res. Lett.* (2001), 28(10); 1949–1952.
- [61] HOFFMANN, T.; J. ODUM; F. BOWMAN; D. COLLINS; D. KLOCKOW; R. F. FLAGAN und J. H. SEINFELD, Aerosol formation potential of biogenic hydrocarbons, *J. Aerosol Sci.* (1996), 27(Supplement 1); S233–S234.
- [62] HOFFMANN, T.; J. R. ODUM; F. BOWMAN; D. COLLINS; D. KLOCKOW; R. C. FLAGAN und J. H. SEINFELD, Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* (1997), 26; 189–222.
- [63] HOLDREN, M.; S. DANHOF; M. GRASSI; J. STETS; B. KEIGLEY; V. WOODRUFF und A. SCRUGLI, Development and Evaluation of a thermoelectric cold trap for the gas chromatographic analysis of atmospheric compounds, *Anal. Chem.* (1998), 70(22); 4836–4840.
- [64] HOLLÄNDER, W., Sampling of airborne particulate matter, in KOUIMTZIS, T. und C. SAMARA (Hg.), *Airborne particulate matter*, Bd. 4 Part D von *The Handbook of Environmental Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1995, ISBN 3-540-58932-5; 154–156.
- [65] HOLZKE, C., *Untersuchungen zur Biosynthese und zum Emissionsverhalten ausgesuchter Terpenoide bei Pflanzen*, Inaugural-Dissertation, Univ. Köln (2001).

- [66] HÜBSCHMANN, H.-J., *Handbuch der GC/MS - Grundlagen und Anwendungen*, VCH, Weinheim, 1996, ISBN 3-527-28604-7.
- [67] ISIDOROV, V.; J. JAROSZYNSKA; T. SACHAREWICZ und E. PIROZNIKOW, Natural VOC emissions from forests in Poland, *Atmos. Environ.* (1999), 33(28); 4739–4744.
- [68] ISIDOROV, V. A., *Organic Chemistry of the Earth's Atmosphere*, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [69] JANG, M. und R. M. KAMENS, Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone, *Atmos. Environ.* (1999), 33(3); 459–474.
- [70] JANSON, R.; K. ROSMAN; A. KARLSSON und H.-C. HANSSON, Gaseous precursors to the forest aerosol, *Tellus, Ser. B* (2001), 53(4); 423–440.
- [71] JANSON, R. und C. DE SERVES, Acetone and monoterpene emissions from the boreal forest in northern Europe, *Atmos. Environ.* (2001), 35(27); 4629–4637.
- [72] JENKIN, M. E. und K. C. CLEMITSHAW, Ozone and other secondary photochemical pollutants: Chemical processes governing their formation in the planetary boundary layer, *Atmos. Environ.* (2000), 34(16); 2499–2527.
- [73] JING, H. und A. AMIRAV, Pesticide analysis with the pulsed-flame photometer detector and a direct sample introduction device, *Anal. Chem.* (1997), 69(7); 1426–1435.
- [74] JONAS, P. R.; R. CHARLSON und H. ROHDE, *Climate Change 1994*, IPCC special report, Cambridge University Press, New York, 1995, ISBN 0-521-55962-6; Kap. Aerosols.
- [75] KAHL, J.; T. HOFFMANN und D. KLOCKOW, Differentiation between de novo synthesized and constitutively released terpenoids from *Fagus sylvatica*, *Phytochemistry* (1999), 51(3); 383–388.
- [76] KAMENS, R. M. und M. JAOUI, Modeling aerosol formation from  $\alpha$ -pinene + NO<sub>x</sub> in the presence of natural sunlight using gas-phase kinetics and gas-particle partitioning theory, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35(7); 1394–1405.
- [77] KANAKIDOU, M.; K. TSIGARIDIS; F. DENTENER und P. CRUTZEN, Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation, *J. Geophys. Res.* (2000), 105(D7); 9243–9254.

- [78] KARL, T.; A. GUENTHER; A. JORDAN; R. FALL und W. LINDINGER, Eddy covariance measurement of biogenic oxygenated VOC emissions from hay harvesting, *Atmos. Environ.* (2001), 35; 491–495.
- [79] KARL, T.; A. GUENTHER; A. JORDAN; R. FALL und W. LINDINGER, On-Line Analysis of Reactive VOCs from Urban Lawn Mowing chromatography-mass spectrometry (GC-MS) methods to show that in addition to C<sub>6</sub> VOCs, cutting grass or clover, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35; 2926–2931.
- [80] KAVOURAS, I. G.; N. MIHALOPOULOS und E. G. STEPHANOU, Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests, *Nature* (1998), 395(6703); 683–686.
- [81] KAVOURAS, I. G.; N. MIHALOPOULOS und E. G. STEPHANOU, Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests, *Geophys. Res. Lett.* (1999), 26(1); 55–58.
- [82] KAVOURAS, I. G.; N. MIHALOPOULOS und E. G. STEPHANOU, Secondary organic aerosol formation vs primary organic aerosol emission: In situ evidence for the chemical coupling between monoterpene acidic photooxidation products and new particle formation over forests, *Environ. Sci. Technol.* (1999), 33(7); 1028–1037.
- [83] KAWAMURA, K.; S. STEINBERG und I. R. KAPLAN, Homologous series of C-1-C-10 monocarboxylic acids and C-1-C-6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhausts, *Atmos. Environ.* (2000), 34(24); 4175–4191.
- [84] KAWAMURA, K.; K. YOKOYAMA; Y. FUJII und O. WATANABE, A Greenland ice core record of low molecular weight dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and alpha-dicarbonyls: A trend from Little Ice Age to the present (1540 to 1989 AD), *J. Geophys. Res.* (2001), 106(D1); 1331–1345.
- [85] KESSELMEIER, J.; K. BODE; L. SCHAFER; G. SCHEBESKE; A. WOLF; E. BRANCALEONI; A. CECINATO; P. CICCIOLI; M. FRATTONI; L. DUTAUR; J. L. FUGIT; V. SIMON und L. TORRES, Simultaneous field measurements of terpene and isoprene emissions from two dominant Mediterranean oak species in relation to a north American species, *Atmos. Environ.* (1998), 11; 1947–1953.
- [86] KESSELMEIER, L. und M. STAUDT, Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atmos. Chem.* (1999), 33; 23–88.
- [87] KING, M. D.; L. F. RADKE und P. V. HOBBS, Optical properties of marine stratocumulus clouds modified by ships, *J. Geophys. Res.* (1993), 98(D2); 2729–2939.

- [88] KIRCHSTETTER, T. W.; C. E. CORRIGAN und T. NOVAKOV, Laboratory and field investigation of the adsorption of gaseous organic compounds onto quartz filters, *Atmos. Environ.* (2001), 35(9); 1663–1671.
- [89] KIRCHSTETTER, T. W.; T. NOVAKOV; R. MORALES und O. ROSARIO, Differences in the volatility of organic aerosols in unpolluted tropical and polluted continental atmospheres, *J. Geophys. Res.* (2000), 105(D21); 26 547–26 554.
- [90] KLEINDIENST, T. E.; D. F. SMITH; W. LI; E. O. EDNEY; D. J. DRISCOLL; R. E. SPEER und W. S. WEATHERS, Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol, *Atmos. Environ.* (1999), 33(22); 3669–3681.
- [91] KOCH, S.; R. WINTERHALTER; A. KOLLOFF; E. UHEREK und P. NEEB, Formation of dicarboxylic acids in the gas phase ozonolysis of terpenes, in *Proceedings of the EC/EUROTRAC-2 Joint Workshop, Aachen, 1999*; 20–22.
- [92] KOCH, S.; R. WINTERHALTER; E. UHEREK; A. KOLLOFF; P. NEEB und G. K. MOORTGAT, Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes, *Atmos. Environ.* (2000), 34(23); 4031–4042.
- [93] KOMENDA, M.; E. PARUSEL; A. WEDEL und R. KOPPMANN, Measurements of biogenic VOC emissions: sampling, analysis and calibration, *Atmos. Environ.* (2001), 35(12); 2069–2080.
- [94] KRAFT, P.; J. A. BAJGROWICZ; C. DENIS und G. FRÁTER, Allerlei Trends: die neuesten Entwicklungen in der Riechstoffchemie, *Angew. Chem.* (2000), 112(17); 3106–3138.
- [95] KUBÁTOVÁ, A.; R. VERMEYLEN; M. CLAEYS; J. CAFMEYER; W. MAENHAUT; G. ROBERTS und P. ARTAXO, Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.* (2000), 34; 5037–5051.
- [96] KÜCKELMANN, U.; B. WARSCHIED und T. HOFFMANN, On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.* (2000), 72(8); 1905–1912.
- [97] KULMALA, M.; K. HÄMERI; J. M. M. P. P. AALTO; L. PIRJOLA; M. VÄKEVÄ; E. D. NILSSON; I. K. KOPONEN; G. BUZORIUS; P. KERONEN; Ü. RANNIK; L. LAAKSO; T. VESALA; K. BIGG; W. SEIDL; R. FORKEL; T. HOFFMANN; J. SPANKE; R. JANSSON; M. SHIMMO; H. C. HANSSON; C. O'DOWD; E. BECKER; J. PAATERO; K. TEINILÄ; R. HILLAMO; Y. VIISANEN; A. LAAKSONEN; E. SWIETLICKI; J. SALM; P. HARI; N. ALTIMIR und R. WEBER, Biogenic aerosol formation in the boreal forest, *Boreal Environ. Res.* (2000), 5; 281–297.



- [98] KULMALA, M.; K. HÄMERI; P. P. AALTO; J. M. MÄKELÄ; L. PIRJOLA; E. D. NILSSON; G. BUZORIOUS; Ü. RANNIK; M. D. MASO; W. SEIDL; T. HOFFMANN; R. JANSON; H. C. HANSSON; Y. VIISANEN; A. LAAKSONEN und C. D. O'DOWD, Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR), *Tellus, Ser. B* (2001), 53(4); 324–343.
- [99] KULMALA, M.; L. PIRJOLA und J. M. MÄKELÄ, Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles, *Nature* (2000), 404; 66–69.
- [100] LANE, D. A. (Hg.), *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*, Bd. 2 von *Advances in Environmental, Industrial and Process Control Technologies*, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, The Netherlands, 1999.
- [101] LARSEN, B.; T. BOMBOIMINGARRO; E. BRANCALEONI; A. CALOIROU; A. CECINATO; C. COEUR; I. CHATZIANESTIS; M. DUANE; M. FRATTONI; J. L. FUGIT; U. HANSEN; V. JACOB; N. MIMIKOS; T. HOFFMANN; S. OWEN; R. PEREZPASTOR; A. REICHMANN; G. SEUFERT; M. STAUDT und R. STEINBRECHER, Sampling and analysis of terpenes in air. An interlaboratory comparison, *Atmos. Environ.* (1997), Suppl. 1; 35–49.
- [102] LARSEN, B. R.; D. DI BELLA; M. GLASIUS; R. WINTERHALTER; N. R. JENSEN und J. HJORTH, Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* (2001), 38(3); 231–276.
- [103] LEAITCH, W. R.; J. W. BOTTENHEIM; T. A. BIESENTHAL; S. M. LI; P. S. K. LIU; K. ASALIAN; H. DRYFHOUTCLARK; F. HOPPER und F. BRECHTEL, A case study of gas-to-particle conversion in an eastern Canadian forest, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D7); 8095–8111.
- [104] LINDINGER, W.; A. HANSEL und A. JORDAN, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS). Medical application, food control and environmental research, *Intern. J. Mass Spectrom.* (1998), 173(3); 191–241.
- [105] MÄKELÄ, J. M.; P. AALTO; V. JOKINEN; T. POHJA; A. NISSINEN; S. PALMROTH; T. MARKKANEN; K. SEITSONEN; H. LIHAVAINEN und M. KULMALA, Observations of ultrafine aerosol particle formation and growth in boreal forest, *Geophys. Res. Lett.* (1997), 10(24); 1219–1222.
- [106] MÄKELÄ, J. M.; M. DAL MASO; L. P. P. KERONEN; L. LAAKSO; M. KULMALA und A. LAAKSONEN, Characteristics of the atmospheric particle formation events observed at a boreal forest site in southern Finland, *Boreal Environ. Res.* (2000), 5; 299–313.

- [107] MARCH, R. E., An introduction to quadrupole ion trap mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* (1997), 32; 351–369.
- [108] MARTI, J. J.; R. J. WEBER; P. H. MCMURRY; F. EISELE; D. TANNER und A. JEFFERSON, New particle formation at a remote continental site: Assessing the contributions of SO<sub>2</sub> and organic precursors, *J. Geophys. Res.* (1997), 102(D5); 6331–6339.
- [109] MAYOL-BRACERO, O. L.; O. ROSARIO; C. E. CORRIGAN; R. MORALES; I. TORRES und V. PÉREZ, Chemical characterization of submicron organic aerosols in the tropical trade winds of the Caribbean using gas chromatography/mass spectrometry, *Atmos. Environ.* (2001), 35(10); 1735–1745.
- [110] MCLUCKEY, S. A. und J. M. WELLS, Mass analysis at the advent of the 21st century, *Chem. Rev.* (2001), 101(2); 571–606.
- [111] MCMURRY, P. H., A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmos. Environ.* (2000), 34; 1959–1999.
- [112] NEUSÜSS, C.; M. PELZING; A. PLEWKA und H. HERRMANN, A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particles: Methods and first results, *J. Geophys. Res.* (2000), 105(D4); 4513–4527.
- [113] NGAN, F. und M. TOOFAN, Modification of preparation of diazomethane for methyl esterification of environmental samples analysis by gas chromatography, *J. Chromatogr. Sci.* (1991), 29; 8–10.
- [114] NIER, A. O. C., A mass spectrometer for isotope and gas analysis, *Rev. Sci. Instrum.* (1947), 18; 398–411.
- [115] NOLTE, J. und B. JONKE, Bestimmung von Nitrophenolen in Wässern mit GC/MS nach Festphasenanreicherung, *Vom Wasser* (2000), 94; 191–201.
- [116] NOZIERE, B. und I. BARNES, Evidence for formation of a PAN analogue of pinonic structure and investigation of its thermal stability, *J. Geophys. Res.* (1998), 103(D19); 25 587–25 597.
- [117] NOZIERE, B.; I. BARNES und K. H. BECKER, Product study and mechanisms of the reactions of  $\alpha$ -pinene and of pinonaldehyde with OH radicals, *J. Geophys. Res.* (1999), 104(D19); 23 645–23 656.
- [118] O'DOWD, C. D.; G. McFIGGANS; D. CREASEY; L. PIRJOLA; C. HOELL; M. H. SMITH; B. J. ALLEN; J. M. C. PLANE; D. E. HEARD; J. D. LEE; M. J. PILLING und M. KULMALA, On the photochemical production of new particles in the coastal boundary layer, *Geophys. Res. Lett.* (1999), 26; 1707–1710.

- [119] ODUM, J. R.; T. HOFFMANN; F. BOWMAN; D. COLLINS; R. C. FLAGAN und J. H. SEINFELD, Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.* (1996), 30(8); 2580–2585.
- [120] PANDIS, S. N.; R. A. HARLEY; G. R. CASS und J. H. SEINFELD, Secondary organic aerosol formation and transport, *Atmos. Environ.* (1992), 26A(13); 2269–2282.
- [121] PANKOW, J. F.; W. LUO; L. M. ISABELLE; D. A. BENDER und R. J. BAKER, Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.* (1998), 70(24); 5213–5221.
- [122] PAUL, W., Elektromagnetische Käfige für geladene und neutrale Teilchen (Nobel-Vortrag), *Angew. Chem.* (1990), 102; 780–789.
- [123] PENNER, J. E.; D. H. LISTER; D. J. GRIGGS; D. J. DOKKEN und M. MCFARLAND (Hg.), *Aviation and the global atmosphere: Summary for policymakers*, IPCC Special Report, Cambridge University Press, Cambridge, UK., 1999, ISBN 0-521-66404-7, URL <http://www.ipcc.ch/>.
- [124] PENNER, J. E. und T. NOVAKOV, Carbonaceous particles in the atmosphere: A historical perspective to the Fifth International Conference on Carbonaceous Particles in the Atmosphere, *J. Geophys. Res.* (1996), 101; 19 373–19 378.
- [125] PIO, C.; C. ALVES und A. DUARTE, Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, *Atmos. Environ.* (2001), 35(2); 389–401.
- [126] PIO, C. A.; C. A. ALVES und A. C. DUARTE, Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, *Atmos. Environ.* (2001), 35(8); 1365–1375.
- [127] PLATT, U., Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases, *PCCP Phys. Chem. Chem. Phys.* (1999), 1(24); 5409–5415.
- [128] POSSANZINI, M.; V. DI PALO; E. BRANCALEONI; M. FRATTONI und P. CICCIOLO, Dynamic system for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air, *J. Chromatogr., A* (2000), 883(1-2); 171–183.
- [129] RABONG, R., *Die Isoprenemission von Fichten (Picea abies (L.) Karst.) in einem montanen Bergökosystem und von Eichen (Quercus frainetto Ten., Q. petraea (Matt.) Liebl., Q. pubescens Willd.) an einem mediterranen Standort, sowie Kontrollfaktoren der Isoprenemission und Verhalten des Isoprens in der Atmosphäre*, Dissertation, Techn. Univ. München (1995).
- [130] RANNIK, Ü., On the surface layer similarity at a complex forest site, *J. Geophys. Res.* (1998), 103; 8685–8697.

- [131] RICHARDSON, S. D., Environmental Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* (2000), 72; 4477–4496.
- [132] RICHARDSON, S. D., Mass Spectrometry in Environmental Sciences, *Chem. Rev.* (2001), 101(2); 211–254.
- [133] RINNE, J.; H. HAKOLA; T. LAURILA und Ü. RANNIK, Canopy scale monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests, *Atmos. Environ.* (2000), 34(7); 1099–1107.
- [134] RÖHRL, A. und G. LAMMEL, Low-molecular weight dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35(1); 95–101.
- [135] RUZICKA, L., The isoprene rule and the biogenesis of terpenic compounds, *Experientia* (1953), 9; 357–367.
- [136] SCHUH, G.; A. C. HEIDEN; T. HOFFMANN; J. KAHL; P. ROCKEL; J. RUDOLPH und J. WILDT, Emission of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity, *J. Atmos. Chem.* (1997), 27; 291–318.
- [137] SCHWEEN, J. H.; R. DLUGI; C. N. HEWITT und P. FOSTER, Determination and accuracy of VOC-fluxes above the pine/oak forest at Castelporziano, *Atmos. Environ.* (1997), Suppl. 1; 199–215.
- [138] SEINFELD, J. H. und S. N. PANDIS, *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998, ISBN 0-471-17815-2.
- [139] SHEEHAN, P. E. und F. M. BOWMAN, Estimated effects of temperature on secondary organic aerosol concentrations, *Environ. Sci. Technol.* (2001), 35(11); 2129–2135.
- [140] SINGH, H. B. und P. ZIMMERMANN, *Gaseous pollutants characterization and cycles*, Wiley, New York, 1992; Kap. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, 117–235.
- [141] SPANKE, J.; Ü. RANNIK; R. FORKEL; W. NIGGE und T. HOFFMANN, Emission fluxes and atmospheric degradation of monoterpenes above a boreal forest: Field measurements and modelling, *Tellus, Ser. B* (2001), 53(4); 406–422.
- [142] SPANKE, J.; Ü. RANNIK und T. HOFFMANN, Estimates of biogenic VOC fluxes above a boreal forest and their atmospheric degradation, in KULMALA, M. und K. HÄMÄRI (Hg.), *Biogenic Aerosol Formation in the Boreal Forest (BIOFOR)*, Nr. 47 in Report Series in Aerosol Science, Aerosol tutkimuskeskus R.Y., Helsinki, 2000; 131–145.

- [143] STEINBRECHER, R.; K. HAUFF; H. HAKOLA und J. RÖSSLER, A revised parametrisation for emission modelling of isoprenoids for boreal plants, in LAURILA, T. und V. LINDFORS (Hg.), *Biogenic VOC emission and photochemistry in the boreal regions of Europe*, Nr. 7 in Air Pollution Research Report, European Commission, Luxembourg, 1999, ISBN 92-828-6990-3; 29–43.
- [144] TOLNAI, B.; J. HLAVAY; D. MOLLER; H. J. PRUMKE; H. BECKER und M. DOSTLER, Combination of canister and solid adsorbent sampling techniques for determination of volatile organic hydrocarbons, *Microchem. J.* (2001), 67(1-3); 163–169.
- [145] TRAN, N. K.; S. M. STEINBERG und B. J. JOHNSON, Volatile aromatic hydrocarbons and dicarboxylic acid concentrations in air at an urban site in the Southwestern US, *Atmos. Environ.* (2000), 34(11); 1845–1852.
- [146] VESTAL, M. L., Methods of Ion Generation, *Chem. Rev.* (2001), 101(2); 361–375.
- [147] VILLBERG, K. und A. VEIJANEN, Analysis of a GC/MS thermal desorption system with simultaneous sniffing for determination of off-odor compounds and VOCs in fumes formed during extrusion coating of low-density polyethylene, *Anal. Chem.* (2001), 73(5); 971–977.
- [148] WANGBERG, I.; T. ETZKORN; I. BARNES; U. PLATT und K. H. BECKER, Absolute determination of the temperature behavior of the  $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 + (\text{M}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_5 + (\text{M})$  equilibrium, *J. Phys. Chem. A* (1997), 101(50); 9694–9698.
- [149] WARNKE, J. (2001), persönliche Mitteilung.
- [150] WARSCHIED, B. und T. HOFFMANN, On-line measurements of  $\alpha$ -pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer, *Atmos. Environ.* (2001), 35(16); 2927–2940.
- [151] WATSON, J. G.; J. C. CHOW und E. M. FUJITA, Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmos. Environ.* (2001), 35(9); 1567–1584.
- [152] WIELAND, T. und W. SUCROW, *Die Praxis des organischen Chemikers*, Walter de Gruyter, Berlin, 1982, 43. Aufl.; 627.
- [153] WINTERHALTER, R.; P. NEEB; D. GROSSMANN; A. KOLLOFF; O. HORIE und G. MOORTGAT, Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with  $\beta$ -pinene, *J. Atmos. Chem.* (2000), 35; 165–197.

- [154] YU, J.; D. R. COCKER III; R. J. GRIFFIN; R. C. FLAGAN und J. H. SEINFELD, Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products, *J. Atmos. Chem.* (1999), 34; 207–258.
- [155] YU, J.; R. C. FLAGAN und J. H. SEINFELD, Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* (1998), 32(16); 2357–2370.
- [156] YU, J. Z.; R. J. GRIFFIN; D. R. COCKER; R. C. FLAGAN; J. H. SEINFELD und P. BLANCHARD, Observation of gaseous and particulate products of monoterpene oxidation in forest atmospheres, *Geophys. Res. Lett.* (1999), 26(8); 1145–1148.
- [157] ZDRÁHAL, Z.; R. VERMEYLEN; M. CLAEYS; W. MAENHAUT; P. GUYON und P. ARTAXO, Characterization of novel di- and tricarboxylic acids in fine tropical aerosols, *J. Mass Spectrom.* (2001), 36(4); 403–416.



# Index

Die fremdsprachlichen Fachausdrücke in Englisch und Lateinisch wurden wie schon im Text zur besseren Unterscheidung in kursiv gesetzt.

- Abies grandis*, 1
- Aerosol
  - primäres organisches, 6
  - sekundäres organisches, 6
- Allocimen, 103
- Alnus incana*, 12
- Anzahlkonzentration, 23
- Artefakte
  - negative, 16
  - positive, 16
- Ausbeute
  - mittlere molare, 60
  
- backscattering*, 5
- backup filter*, 66
- Betula pubescens*, 12
- BIOFOR, 7
- biogenic volatile organic compounds*, 7
- Biosphäre, 10
- Biosynthese, *de novo*, 54
- 2-Bornen, 104
- Borneol, 105
- Bornylacetat, 102, 105
  
- Calluna vulgaris*, 12
- Camphen, 92, 102, 104
- Campher, 105
- Camphersäuredimethylester, 102
- Canopy Atmospheric Chemistry Emission Model*, 59
- Carbotrap, 27
- chemische Ionisation, 77
- CI, *siehe: chemische Ionisation*
- 1,8-Cineol, 102, 105
- cis-Dimethyl-Pinat, 97
- CPP-GC/MS, 69
- cryotrap*, 30
- Curie point pyrolysis*, 69
- 1,1-Cyclohexandiessigsäuredimethylester, 102
  
- Diazomethan, 71
- Dicranum undulatum*, 12
- differential mobility particle sizer*, 7
- Differential Optical Absorption Spectroscopy*, 55
- differenzielle optische Absorptions-Spektroskopie, 55
- cis-Dimethyl-Norpinat, 102
- trans-Dimethyl-Norpinat, 102
- cis-Dimethyl-Pinat, 102
- trans-Dimethyl-Pinat, 102
- Direkte Kopplung, 32
- DMPS, 7
- DOAS, 55
- Durchbruch, 26
- Durchbruchsvolumina, 26
  
- eddy covariance measurements*, 14
- EI, *siehe: electron impact*
- Electrolyzer-Powered Flame Ionization Detector*, 31
- electron impact*, 33
- Emissionsstudien, 10
- etherische Öle, 2
- event day*, 42



- Fagus sylvatica*, 54  
*flash evaporation*, 69  
*footprint area*, 42, 50  
*formation yield*, 60  
*friction velocity*, 56  
*Fucus serrata*, 6  
*Fucus spiralis*, 6  
*Fucus vesiculosus*, 6  
*fused silica*, 39
- gas-to-particle conversion*, 5  
*gas/particle partitioning theory*, 60  
 Gaschromatographie, 31  
 GC, *siehe*: Gaschromatographie  
     Kapillarsäulen, 31  
     Temperaturprogramm, 32, 74  
*glass lined tube*, 30  
 GLT, *siehe*: *glass lined tube*  
 Glutarsäure, 102  
 Glutarsäuredimethylester, 102
- heat flux*, 14  
*high volume sampling*, 66  
 3-Hydroxy-Nopinon, 102, 105
- interlaboratory comparison*, 37  
*ion trap*, 33  
 Ionenfalle, 33, 34  
 Isopren, 103
- Juvenilhormone, 1
- Konzentrationsgradienten, 41  
 Korrelationskoeffizienten, 85  
 Kühlfalle, 30, 72  
 Kühlung  
     Stickstoff, 30  
     thermoelektrische, 31  
 Küvetten, 10
- Limonen, 94, 102, 103  
 lineare Regression, 85  
 Longicyclen, 102, 104
- mass flow controller*, 14  
 Massenspektrometer, 33
- Methyl-keto-Pinat, 100, 102  
 Methyl-Pinonat, 102  
*micro-meteorological profile method*, 14  
 Mischungsschicht, 48  
 Mischungsschicht, 45  
*mixing layer*, 11  
 molare Masse, 102  
 MS, *siehe*: Massenspektrometer  
 Myrcen, 44, 103
- non-event days*, 42  
 Nopinon, 95, 102, 105  
 Norpinonsäure, 102, 106  
 Norpinsäure, 102, 106  
 cis-Norpinsäure-Dimethylester, 97  
 trans-Norpinsäure-Dimethylester, 96  
*number concentration*, 23
- OC, *siehe*: organic carbon  
 Ocimen, 103  
 Offene Kopplung, 32  
*organic carbon*, 66  
 Ozonscrubber, 16
- PAH, *siehe*: *polycyclic aromatic hydrocarbons*  
 PAR, 54  
*particulate organic matter*, 63  
*partitioning coefficient*, 60  
*parts per trillion*, 40  
*peak area*, 40  
 Peltier-Element, 31  
*photomultiplier*, 33  
*photosynthetic active radiation*, 54  
*Pinaceae*, 1  
 trans-Dimethyl-Pinat, 98  
 Pinonaldehyd, 48, 102, 105  
 Pinonsäure, 102, 106  
 Pinonsäure-Methylester, 98  
 keto-Pinsäure, 102, 106  
 Pinsäure, 102, 106  
 cis-Pinsäure-Dimethylester, 97  
*Pinus sylvestris*, 12  
*polycyclic aromatic hydrocarbons*, 63  
 POM, *siehe*: *particulate organic matter*

- pool*, 52  
*Populus tremula*, 12  
Probenahme  
    aktive, 20  
    Eintrittseffizienz, 23  
Probenahmeeinrichtung, 15  
Probenahmeröhrchen, 27  
Profil-Methode, 14  
*proton-transfer reaction mass spectrometer*, 11  
PTR-MS, 11, 26  
*Pulsed-Flame Photometer Detector*, 31  
Quarz  
    deaktiviertes, **15, 39**  
  
*radiative forcing*, 5  
REA, *siehe*: relaxed eddy accumulation  
*relaxed eddy accumulation*, 10  
Reproduzierbarkeit, 78  
  
Sabinen, 93, 102, 103  
Sabinenoxid, 100, 102, 105  
*sample inlet efficiency*, 23  
Santen, 104  
*secondary organic aerosol*, 6  
Sesquiterpene, 41  
Silanisierung, 28  
*slip correction faktor*, 23  
SMEAR II, 12  
SOA, *siehe*: *secondary organic aerosol source rate*, 60  
Split, 30  
Splitventil, 30  
*Stokes number*, 23  
Stokeszahl, 23  
*stopping distance*, 23  
Strukturformeln, 101  
Summenformeln, 101  
*surface layer similarity theory*, 13  
  
TD, *siehe*: Thermodesorption  
TD-GC/MS, **29**  
Tenax TA, 27  
  
Terpene, **1**  
Terpenoide, 1  
Terpentin, **1**  
Terpinolen, 103  
Testgasgefäße, 37  
Testgasquelle, **37**  
    Schemazeichnung, 37  
Tetrachlorethen, 102  
Thermodesorption, 30  
Thujen, 103  
*Total suspended particulate matter*, 65  
Treibhauseffekt, 3  
Treibhausgase, 3  
Tricyclen, 91, 102, 104  
TSP, 65  
  
*Vaccinium myrtillus*, 12  
*Vaccinium vitis-idaea*, 12  
VOC, *siehe*: *volatile organic compounds*  
*volatile organic compounds*, 2  
Voranreicherung, 26  
  
Waldkiefer, 12