

**Untersuchungen zur troposphärischen Oxidation
von Limonen:
Produktanalysen, Aerosolbildung und
Photolyse von Produkten**

Inauguraldissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
(Dr. rerum naturalium)
im Fachbereich Chemie der
Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal

vorgelegt von
Markus Spittler
aus Wuppertal
im Oktober 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1997 bis Oktober 2001 im Fachbereich 9 – Physikalische Chemie der Bergischen Universität – Gesamthochschule Wuppertal in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. K. H. Becker angefertigt.

Referent: Prof. Dr. K. H. Becker

Korreferent: Prof. Dr. E. H. Fink

Für meine Eltern

- Ich danke Herrn Prof. Dr. K. H. Becker für die Überlassung dieses Themas sowie für die kritischen Diskussionen bei der Anfertigung dieser Arbeit.
- Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. E. H. Fink für das Korreferat dieser Arbeit.
- Ich möchte allen Mitarbeitern der Physikalischen Chemie für ihre Unterstützung und hilfreichen Diskussionen während der Anfertigung dieser Arbeit herzlich danken.
- Herrn Dr. K. Wirtz danke ich für die Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Experimente in den EUPHORE-Kammern.
- Den Herren R. Giese, V. Kriesche und W. Nelsen danke ich für ihre technische Unterstützung.
- Den Mitarbeitern der technischen Werkstatt und der Glasbläserei sowie der Organischen Chemie möchte ich für ihre Unterstützung und Ratschläge danken.
- Ich danke dem Landesamt für Graduiertenförderung Nordrhein-Westfalen für die Förderung durch ein Graduiertenstipendium.

Abstract

In this work, the mechanism of the OH-radical initiated oxidation of limonene was examined in the presence of NO_x. Three carbonyl compounds, 3-isopropenyl-6-oxoheptanal ("endolim"), 4-acetyl-1-methyl-cyclohex-1-ene ("AcMeCHex") and formaldehyde were quantified with FT-IR in molar yields of 47.8±6.3 %, 30.4±4.7 % and 27.5±5.6 %, respectively. Endolim is formed after OH attack on the internal C=C bond, and AcMeCHex and formaldehyde are formed after addition of OH on the terminal C=C bond. The sum of organic nitrates accounts for a molar yield of 22.4±6.2 %. In addition, two isomeric C₁₀ β-hydroxy nitrates could be identified using a sampling method with chromatographic analysis, and their molar yields were determined to 7.9±0.7 % and 3.0±0.4 %. This is the first identification of organic β-hydroxy nitrates as products of the OH-radical reaction with a terpene. The identified products represent 88.9±7.7 % of the total carbon reacted. Carboxylic acids and acetone were not detected as limonene oxidation products under the experimental conditions used in this work.

The observed product yields decrease with increasing VOC/NO_x ratio and increasing VOC concentration in the beginning of the reaction because of increasing gas-to-particle partitioning.

The nitrate-forming branching ratio of the limonene peroxy radicals could be calculated to 17.7 %. In comparison to similar experiments for *trans*-2-butene also performed in this work the results show that this important reaction pathway terminating the radical chain increases for alkenes with increasing molecular size as has been observed for alkanes. For the β-hydroxy nitrate 3-nitrooxybutane-2-ol ("BUHN") formed as a product of *trans*-2-butene a molar yield of 3.7±1.0 % was determined, the remaining 104±15 % being acetaldehyde. So far, only nitrate-forming branching ratios for alkenes with up to six carbon atoms are known in the literature. The two alkenes studied here show branching ratios which are smaller by a factor of 2 than those of alkanes of the same molecular size. This is most likely due to the weakening influence of the OH group in a position β to the peroxy radical group which is intermediately formed in alkene reaction products.

The photolysis of β-hydroxy nitrates was examined in the EUPHORE facility with BUHN as a model compound. The measured photolysis frequency is 1-2·10⁻⁵ s⁻¹, the

uncertainty being mostly due to the wall deposition of the compound. This measured range for the photolysis results in an atmospheric lifetime for BUHN of 14-28 hrs and represents the predominant loss process. Previous studies on the photolysis of β -hydroxy nitrates are not available, and consequently on the basis of known UV spectra this atmospheric loss process is presently underestimated. The fast atmospheric photolysis is also probably due to the effect of the OH neighbouring group. For the β -hydroxy nitrates formed in the limonene + OH reaction no photolysis frequencies could be measured but because of their high reactivity towards OH, photolysis can be assumed to be a minor atmospheric sink.

The formation of secondary organic aerosols was examined for the reactions of limonene with OH radicals with and without NO_x present, and with NO_3 radicals. The aerosol formation for the OH reaction in the presence of NO_x was also studied as a function of temperature and VOC/ NO_x ratio. The parameters density, surface tension and medium molecular weight were determined for a three compound model aerosol designed in this work on the basis of the mechanistic results.

The mass yield for the limonene + OH reaction decreased between 284 and 313 K from 8.7 ± 4.8 % to 2.1 ± 2.8 % in the presence of NO_x . Under NO_x -free conditions at 298 K the mass yield increases to approximately 25 %. This is an indication for an increasing atmospheric importance for the limonene + OH reaction for the total organic aerosol mass under clean conditions and low temperatures. The analysis of the nucleation concentration for the limonene + OH reaction as a function of temperature showed that the reaction will have almost no influence on the formation of new particles under atmospheric conditions.

The aerosol formation of the identified products endolim, AcMeCHex and the two β -hydroxy nitrates was also analyzed in separate experiments and showed that the formation of organic aerosols proceeds almost entirely via the oxidation of the internal C=C bond.

The limonene + NO_3 reaction examined in this work forms an organic aerosol with a mass yield of 40.6 ± 16.9 % at 298 K and therefore exceeds the OH-radical initiated oxidation of limonene by far. Corresponding experiments for the ozonolysis of limonene performed within EU projects together with members of other institutions showed aerosol mass yields of 38.0 %. Consequently, the formation of new particles by limonene oxidation occurs almost entirely by reaction with O_3 and NO_3 . The importance of the OH reaction for the total organic aerosol mass strongly depends upon the VOC/ NO_x ratio and under NO_x -free conditions can exceed 50 %.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
1.1 Biogene Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre	1
1.2 Stand des Wissens	3
1.3 Ziel dieser Arbeit	12
2. EXPERIMENTELLER TEIL	15
2.1 Aufbau der verwendeten Reaktionskammern	15
2.1.1 Der 1080 l-Reaktor	15
2.1.2 EUPHORE	18
2.2 Durchführung der Versuche und verwendete Analytik	20
2.2.1 Versuche im 1080 l-Reaktor	20
2.2.2 Aerosolanalytik	23
2.2.3 Analytik mittels Probennahme und Gaschromatographie	27
2.2.4 Versuche in EUPHORE	30
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	31
3.1 Mechanistische Untersuchungen	31
3.1.1 Limonen + OH in Anwesenheit von NO _x : Ergebnisse	31
3.1.2 Diskussion	47
3.1.3 <i>trans</i> -2-Buten + OH in Anwesenheit von NO _x : Ergebnisse	56
3.1.4 Diskussion	59
3.1.5 Vergleich der Produktausbeuten für organische Nitrate mit der Literatur	60
3.2 Aerosolbildung	61
3.2.1 Beschreibung eines Modellaerosols und seiner Eigenschaften	61
3.2.2 Limonen + OH: Ergebnisse	65
3.2.3 Limonen + NO ₃ : Ergebnisse	80
3.2.4 Diskussion der Aerosolbildung bei der Limonenoxidation	82

3.2.5	Endolim + OH: Ergebnisse	88
3.2.6	AcMeCHex + OH: Ergebnisse	90
3.2.7	Nitrat 1 + OH: Ergebnisse	93
3.2.8	Nitrat 2 + OH: Ergebnisse	95
3.2.9	Diskussion der Aerosolanalysen an Limonenabbauprodukten	96
3.2.10	Vergleich der Aerosolanalysen für Limonen und untersuchte Produkte	101
3.3	Photolyse von Abbauprodukten in der Atmosphäre	106
3.3.1	Photolyse von Nitrat 1	106
3.3.2	Photolyse von BUHN	106
3.3.3	Diskussion	111
4.	BEDEUTUNG DER ERGEBNISSE FÜR DIE ATMOSPHERE	115
5.	ZUSAMMENFASSUNG	117
6.	ANHANG	121
6.1	Synthesen von Chemikalien	121
6.1.1	Synthese von Limonenhydroxynitrat	121
6.1.2	Synthese von Nitrat 1	123
6.1.3	Synthese von Nitrat 2	125
6.1.4	Synthese von BUHN	127
6.1.5	Synthese von Limonen-1,2-diol	129
6.1.6	Synthese von Endolim	131
6.1.7	Synthese von Limononsäure	133
6.1.8	Synthese von N ₂ O ₅	135
6.2	Verwendete Gase und Chemikalien	136
6.3	Verwendete Abkürzungen	137
6.4	Mischungsverhältnisse	138
6.5	FT-IR-Absorptionsquerschnitte	138
7.	LITERATUR	139

1. EINLEITUNG

1.1 Biogene Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Zu den wichtigsten Themen der Atmosphärenchemie zählen heute die Bildung von sogenanntem Sommersmog, auch Photosmog genannt, und die als Treibhauseffekt bekannte zunehmende Erwärmung der Atmosphäre. Die fundamentalen chemischen und physikalischen Vorgänge, die die Ursachen für diese Probleme darstellen, wurden bis zum Ende des 20. Jahrhunderts aufgedeckt und werden heute qualitativ grundsätzlich verstanden (*Finlayson-Pitts und Pitts, 2000*), während quantitative Aussagen über chemische Prozesse in der Gasphase auf einige Teilgebiete beschränkt sind (*Atkinson, 2000*).

Die Beteiligung biogener Kohlenwasserstoffe an chemischen Umsetzungen in der Atmosphäre und die damit verbundene Bildung von Partikeln wurde zuerst von *Went* (1960) erwähnt. Heute ist bekannt, daß die Emissionen flüchtiger biogener Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (BVOC) auf globaler Ebene die vom Menschen verursachten Emissionen um etwa eine Größenordnung übersteigen (*Piccot et al., 1992; Guenther et al., 1995; Atkinson und Arey, 1998*) und selbst in städtischen Umgebungen in Industriestaaten wie Deutschland oder den USA einen Einfluß auf regionale Ozonkonzentrationen haben können (*Chameides et al., 1988; Chameides et al., 1992; Roselle, 1994; Vogel et al., 1995; Pierce et al., 1998*). In Deutschland bestehen biogene Emissionen nach einer Studie von *Simpson et al. (1999)* zu 24 % aus Isopren, Monoterpene machen etwa 32 % aus und Nicht-Terpene 30 %. Die genaue Zusammensetzung der Emissionen hängt dabei stark von der Pflanzenart sowie den äußeren Bedingungen ab (*Guenther et al., 2000*). Aufgrund ihrer ungesättigten Molekülstrukturen zeigen die meisten BVOCs sehr hohe Reaktivität gegenüber OH, O₃ und NO₃ und haben daher in der Troposphäre in der Regel Lebensdauern im Bereich von Minuten bis zu wenigen Stunden, während die meisten anthropogen emittierten VOCs aufgrund ihrer zumeist geringeren Reaktivitäten Lebensdauern zwischen einigen Stunden und mehreren Tagen haben (*Atkinson, 2000*). Zusätzlich zeigen Untersuchungen, daß Alkene neben einigen speziellen aromatischen Verbindungen mit das höchste Ozon- und PAN-Bildungspotential besitzen und auf diese Weise in besonderem Maße zur Photosmogproblematik beitragen können (*Derwent et al., 1998*).

Das Erdklima wird allerdings nicht nur durch gasförmige Spurengase mitbestimmt, sondern auch durch das Vorhandensein von Partikeln. Messungen weisen darauf hin, daß organischen Aerosolen eine Schlüsselrolle bei der Wolkenbildung zukommen könnte, da sie unter geeigneten Umständen in stärkerem Maße als Sulfataerosole als Wolkenbildungskeime (CCN) dienen können (*Novakov und Penner, 1993*) und in vergleichbarem Maße wie Sulfataerosole zur Streuung des Sonnenlichts beitragen (*Li et al., 2000*). Messungen in Europa und den USA ergaben, daß rund 50 % der Partikelmasse organische Verbindungen sind (*Molnár et al., 1999; Mazurek et al., 1997*). Partikel haben somit durch Lichtstreuung und Lichtabsorption einerseits und durch ihre Eignung als Wolkenbildungskeime andererseits direkte und indirekte Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Diese Auswirkungen werden in der Literatur an Bedeutung teilweise den bekannten Treibhausgasen wie H₂O, CO₂ und Methan gleichgesetzt (*Preining, 1991*). Ein Eintrag zu hoher Konzentrationen an feinen Partikeln oder ein Entfernen zu vieler Partikel aus der Atmosphäre wäre somit für ein als angenehm empfundenenes Klima abträglich (*Turco, 1999*). Zusätzlich werden in die Lungen aufgenommene feine und ultrafeine Partikel als direkte Gefahr für die menschliche Gesundheit angesehen (*Donaldson et al., 1998*).

Viele Produkte der atmosphärischen Oxidation von BVOCs haben aufgrund ihres Molekulargewichts und polarer Molekülgruppen so niedrige Dampfdrücke, daß sie an der Neubildung von Partikeln beteiligt sind oder auf bestehende Partikel aufkondensieren. Kürzlich wurde abgeschätzt (*Andreae und Crutzen, 1997*), daß die globale atmosphärische Oxidation von Terpenen und anderen reaktiven BVOC zu 30-270 Tg·Jahr⁻¹ an Partikelmasse führt und somit in der gleichen Größenordnung liegt wie die Produktion an biogenem und anthropogenem Sulfataerosol (90 bzw. 140 Tg·Jahr⁻¹). Simulationsrechnungen ergaben, daß die Oxidation von BVOCs wie α -Pinen und anderer Monoterpene selbst in der stark belasteten Region von Los Angeles in signifikantem Maße zur Ausbildung von sekundärem organischen Aerosol (SOA) führt (*Pandis et al., 1992*).

Diese direkten und indirekten Auswirkungen biogener Emissionen auf die chemischen und physikalischen Vorgänge in der Atmosphäre haben dazu geführt, daß in den Industriestaaten mit öffentlichen Mitteln zahlreiche Projekte zur weiteren Erforschung von BVOCs durchgeführt wurden und auch in Zukunft benötigt werden, um die vielfältigen, von BVOCs induzierten Wechselwirkungen in der Atmosphäre besser zu verstehen (*Fuentes et al., 2001*).

1.2 Stand des Wissens

Oxidationsmechanismen von biogenen Kohlenwasserstoffen

Die troposphärischen Abbauwege des Isoprens wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen intensiv untersucht und inzwischen in verschiedene detaillierte Mechanismen implementiert, so daß die Chemie des Isoprens als relativ gut bekannt bezeichnet werden kann.

Zu allen wichtigen Monoterpenen wurden bislang Geschwindigkeitskonstanten zu den Reaktionen mit OH, O₃ und NO₃ publiziert (Atkinson, 1997; Calogirou *et al.*, 1999). In der Literatur sind allerdings nur wenige Produktstudien zu Gasphasenreaktionen von Terpenen vorhanden, wobei die Mehrzahl der Arbeiten die vermutlich am weitesten verbreiteten Terpene α - und β -Pinen behandeln (Atkinson, 1997; Atkinson und Arey, 1998; Hallquist *et al.*, 1999; Nozière *et al.*, 1999a; Calogirou *et al.*, 1999; Yu *et al.*, 1999). Die Massenbilanzen betragen dabei für die meisten untersuchten Terpene weniger als 50 % und differieren zwischen den einzelnen Arbeiten teilweise deutlich. So wurden für das am intensivsten in der Literatur identifizierte Produkt Pinonaldehyd aus der Reaktion α -Pinen + OH in Anwesenheit von NO_x Ausbeuten von 28±5 %, 29 %, 31±15 %, 34±9 %, 56±4 % und 87±20 % angegeben (Hakola *et al.*, 1994; Arey *et al.*, 1990; Vinckier *et al.*, 1998; Wisthaler *et al.*, 2000; Hatakeyama *et al.*, 1991; Nozière *et al.*, 1999a). Diese Unterschiede sind zum Teil auf unterschiedliche Analysetechniken zurückzuführen und teilweise auch auf unterschiedliche Reaktionsbedingungen. Nur wenige Produktstudien wurden bislang zur Reaktion von NO₃ mit Terpenen durchgeführt. Wängberg *et al.* (1997) konnten bei der Oxidation von α -Pinen durch NO₃ neben Pinonaldehyd erstmals zwei multifunktionale organische Nitate als Abbauprodukte von Terpenen identifizieren. Bis heute ist dies die einzige Identifikation einzelner organischer Nitate als Produkte von Terpenen. Geschwindigkeitskonstanten wurden bislang nur für die als Hauptprodukte identifizierten Carbonylverbindungen gemessen (Nozière *et al.*, 1999b; Calogirou *et al.*, 1999). Dazu zählen die in Abbildung 1.2.1 dargestellten Verbindungen Pinonaldehyd, Nopinon, Endolim und AcMeCHex

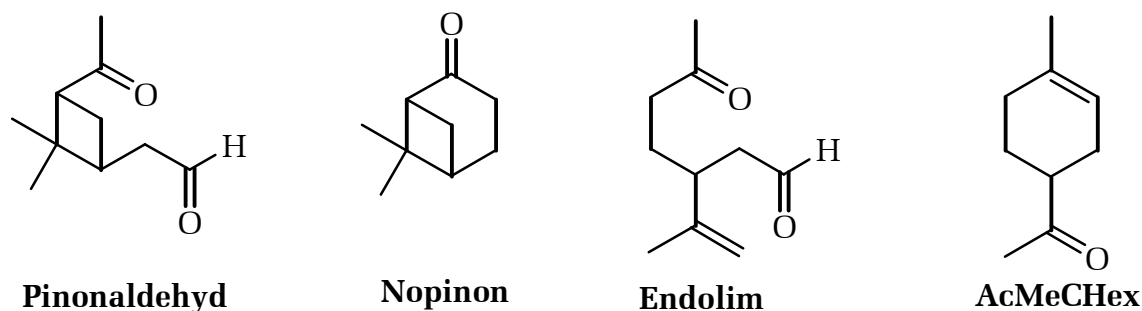


Abbildung 1.2.1: Vier Carbonylverbindungen, die in der Literatur als Hauptabbau-
produkte von Terpenen identifiziert wurden.

Gründe für diese bislang unvollständigen Kenntnisse über Oxidationsprodukte von Terpenen und ihre Eigenschaften liegen zum einen darin, daß viele dieser Verbindungen kommerziell nicht erhältlich sind und ihre Synthesen in der Regel nicht Gegenstand der organisch-chemischen Forschung sind. Zum zweiten sind viele der entstehenden Produkte hochmolekulare Verbindungen mit mehreren funktionalen Gruppen und daher mit herkömmlichen analytischen Techniken wie FT-IR nicht sicher zu analysieren. Spektroskopische Techniken können außerdem durch die Ausbildung einer Partikelphase im Verlauf von Terpenoxidationen und damit verbundene Lichtstreuung im Beobachtungsraum behindert werden.

Für die Reaktion von Limonen mit OH in Anwesenheit von NO_x wurden Endolim, AcMeCHex und Formaldehyd als Abbauprodukte identifiziert. Die Produktausbeuten für AcMeCHex wurden dabei mit $17,4 \pm 2,8$ % bzw. 20 ± 3 % und für Endolim mit 28 % bzw. 29 ± 6 % angegeben (Arey *et al.*, 1990; Hakola *et al.*, 1994). Allerdings war Endolim in keiner dieser beiden Arbeiten als Standard für Kalibrationen und Messungen von Wand- oder Photolyseverlusten verfügbar, daher sind die angegebenen Produktausbeuten für Endolim als grobe Abschätzungen anzusehen. Arey *et al.* (1990) schätzten zudem die OH-Geschwindigkeitskonstanten für die sekundären Verluste dieser beiden Carbonylverbindungen mittels SAR (Structure-Activity-Relationship) ab. Arey *et al.* (1990) und Grosjean *et al.* (1992) diskutierten die Bildung von multifunktionalen organischen Nitraten als mögliche zusätzliche Reaktionskanäle, allerdings ohne quantitative Angaben über das Ausmaß der Nitratbildung machen zu können. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung wurde die Ausbeute von AcMeCHex in Abwesenheit von NO_x zu 39 ± 15 % und von Formaldehyd zu 36 ± 5 % bestimmt (Larsen *et al.*, 2001). Die darin zusätzlich als Produkte des Limonenabbaus genannten Verbindungen Ameisensäure, CO und CO_2 sind als Sekundärprodukte anzusehen, die im Verlauf von längeren Reaktionssequenzen gebildet werden. Bei der Reaktion von Limonen mit Ozon konnten Endolim, AcMeCHex, Ameisensäure und

Formaldehyd als Abbauprodukte nachgewiesen werden (*Grosjean et al.*, 1993; *Hakola et al.*, 1994; *Hjorth*, 1998). AcMeCHex wurde zudem in Feldmessungen zögerlich identifiziert (*Grosjean et al.*, 1996). Da keine anderen Quellen für AcMeCHex außer dem Abbau von Limonen bekannt sind, müssen diese gemessenen Konzentrationen aus der troposphärischen Oxidation von emittiertem Limonen herrühren.

Aerosolbildung bei biogenen Kohlenwasserstoffen

Die Bildung von sekundärem organischen Aerosol bei der Oxidation von Terpenen mit OH, O₃ und NO₃ wurde in verschiedenen Außenlicht-Simulationskammern und Photoreaktoren untersucht (siehe z. B. *Hoffmann et al.*, 1997; *Hjorth*, 1998; *Hallquist et al.*, 1999; *Glasius et al.*, 2000; *Koch et al.*, 2000; *Larsen et al.*, 2001), wobei der Schwerpunkt der bisherigen Arbeiten wie bei den Produktstudien beim α - und β -Pinen lag. Die publizierten Massenausbeuten der Partikelbildung sind dabei vor allem für die Ozon- und NO₃-Reaktionen im Vergleich zum OH-Abbau sehr hoch und erreichen je nach Reaktionsbedingungen und VOC Werte von über 50 %. Nur wenige Publikationen behandeln dabei allerdings die reinen OH-VOC-Reaktionen ohne gleichzeitig ablaufende O₃- oder NO₃-Reaktionen (*Hatakeyama et al.*, 1991; *Nozière et al.*, 1999a; *Larsen et al.*, 2001). Für Limonen wurden in Smogexperimenten Massenausbeuten von 36-41 % (*Hoffmann et al.*, 1997) und unter NO_x-reicheren Bedingungen von 7,6 % angegeben (*Hjorth*, 1998). *Schuetzle und Rasmussen* (1978) gaben für die Reaktionen von Limonen mit OH und O₃ Massenausbeuten von über 50 % an. Bei Messungen in EUPHORE fanden *Hallquist et al.* (1999) für die NO₃-initiierte Oxidation von Limonen eine Massenausbeute von 17 %. Das Konzept der inkrementellen Aerosolreaktivität nach *Griffin et al.* (1999) ergab bei Smogkammerexperimenten mit biogenen und anthropogenen VOCs für das Limonen das höchste Aerosolbildungspotential aller untersuchten Monoterpene. Nur Sesquiterpene mit einer um 50 % höheren Molekularmasse wurden dabei höher eingestuft als Limonen. Eine gezielte Messung der Temperaturabhängigkeit der Aerosolbildung für Terpene wurde in der Literatur bislang nicht durchgeführt, allerdings sind Modellierungen der Temperaturabhängigkeit auf der Basis einzelner experimenteller Daten verfügbar, die eine deutliche Zunahme der Aerosolbildung bei abnehmender Temperatur vorhersagen (*Sheehan und Bowman*, 2001).

Larsen et al. (2001) gaben für die Reaktion von Limonen mit OH eine Kohlenstoffmassenausbeute in der Partikelphase von 4,2 % an, wobei die Verbindungen in der Partikelphase mittels LC-MS als Carbonsäuren sowie Endolim und AcMeCHex identifiziert werden konnten. Durch den Einsatz von GC-MS und HPLC-MS bei der Reak-

tion von Limonen mit Ozon konnten *Glasius et al.* (2000) 8 Carbonsäuren und 7 Carbonylverbindungen in der Partikelphase identifizieren. Aufgrund fehlender Referenzverbindungen konnten jedoch nur Abschätzungen zu den Ausbeuten der einzelnen Produkte gemacht werden. Bei der Analyse von organischen Aerosolen während Feldmessungen in Griechenland konnten *Pio et al.* (2001) C₈- und C₉-Carbonsäuren sowie Limonenoxid in der Partikelphase identifizieren, die aus der Oxidation von Limonen durch O₃ oder NO₃ entstehen können.

Bedeutung von Limonen in der Atmosphäre

Limonen gehört in Nordeuropa zu den am häufigsten emittierten BVOCs (*Hakola et al.*, 2000; *Lindfors et al.*, 2000) und erreicht in mediterranen Gebieten, die von Zitrusfruchtanbau dominiert werden, maximale Anteile von deutlich über 50 % an den Gesamtterpenemissionen (*Steinbrecher et al.*, 1999). Bei Feldmessungen in Deutschland und Südkalifornien wurden für Limonen mit mehreren unabhängigen Meßverfahren Mischungsverhältnisse von bis zu 6,3 bzw. 3,8 ppbV gemessen (*Dulson*, 1993; *Reissell und Arey*, 2001). Diese Spitzenwerte lagen deutlich über den durchschnittlichen Limonenmischungsverhältnissen von etwa 200 bzw. 40 pptV und wurden von den Autoren durch mögliche anthropogene Einflüsse erklärt. Auch in für Europa untypischen Vegetationen stellt Limonen einen signifikanten Anteil an den gemessenen biogenen Emissionen dar und erreicht beispielsweise bei australischen Eukalyptuspflanzen über 30 % (*He et al.*, 2000). In Nordamerika wird Limonen zu den vier am meisten emittierten Monoterpenen gezählt (*Lamb et al.*, 1999).

Da Limonen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für unpolare Verbindungen ist und von der amerikanischen Umweltschutzbehörde EPA als unbedenklich eingestuft wird (*EPA*, 1994), findet Limonen seit einigen Jahren als Ersatz für halogenierte Kohlenwasserstoffe als Lösemittel, Pestizidzusatz sowie in Reinigungs- und Pflegeprodukten breite Verwendung. Die dabei bis heute erreichten Produktionszahlen betragen bei einem geschätzten Anteil von 5 % von Limonen an den Terpenemissionen allerdings nur etwa 0,6 % der geschätzten biogenen Limonenemissionen. Aufgrund der möglichen hohen Limonenmischungsverhältnisse in geschlossenen Räumen wird die Gasphasenreaktion mit Ozon als Quelle von Partikeln im sub-Mikrometerbereich diskutiert (*Weschler und Shields*, 1999).

In Abbildung 1.2.2 ist die ansteigende Entwicklung der Limonenjahresproduktion durch Extraktion von Zitrusfruchtschalen dargestellt.

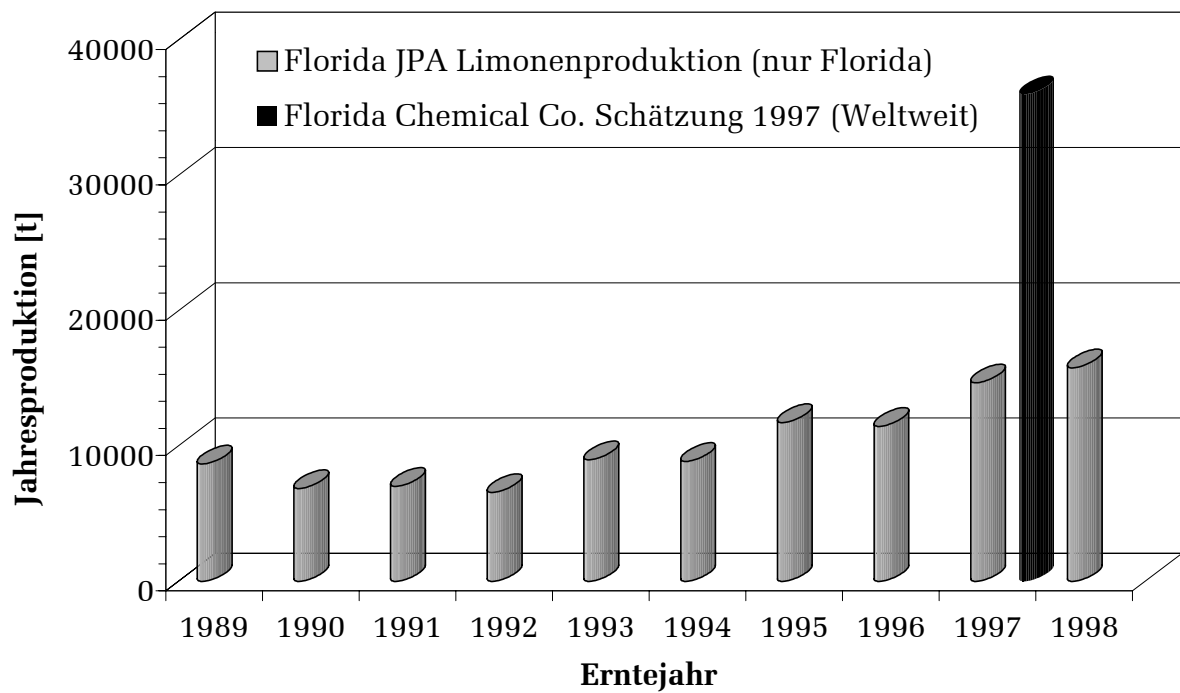
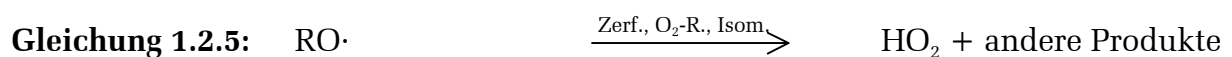
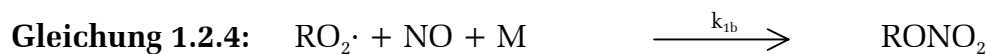


Abbildung 1.2.2: Zeitliche Entwicklung der Jahresproduktion von Limonen durch Extraktion von Zitrusfruchttresten zwischen 1989 und 1998 in Florida und nach einer Schätzung weltweit (*Florida JPA, 2000; Florida Chemical Co., 2000*).

Bildung organischer Nitrats im Verlauf der Oxidation von VOCs

Die Bildung von organischen Nitraten nach Gleichung 1.2.4 stellt eine der wichtigsten Kettenabbruchreaktionen beim OH-Radikal-initiierten Abbau von Kohlenwasserstoffen dar.



Durch die Bildung von organischen Nitraten kommt es zu einer verminderten Konvertierung von NO in NO₂ und damit zu einer geringeren Bildung von HO₂ und O₃. Gleichzeitig wird ein Molekül NO im organischen Nitrat fixiert und steht unmittelbar für weitere Reaktionen nicht mehr zur Verfügung. Die Kenntnis des Verzweignungsverhältnisses $k_{1a}/(k_{1a} + k_{1b})$ stellt daher eine wichtige Größe zur Beschreibung des radikalischen Abbaus von Kohlenwasserstoffen dar und ist von großer Bedeutung zur

Simulation bzw. Vorhersage von Ozonkonzentration-Zeitprofilen in der Atmosphäre (Kasibhatla *et al.*, 1997; Atkinson, 2000). Das Verzweungsverhältnis $k_{1a}/(k_{1a} + k_{1b})$ wurde in Abhängigkeit von Druck und Temperatur für eine Reihe von VOCs gemessen. Der daraus postulierte Mechanismus (Abbildung 1.2.3) sieht im ersten Reaktionsschritt die Addition von NO an das Alkylperoxyradikal unter Bildung eines angeregten Alkylperoxynitrits vor, welches entweder zu einem Alkoxyradikal und NO₂ zerfällt oder durch einem Stoßpartner M desaktiviert wird und zu einem organischen Nitrat isomerisiert (Roberts, 1990):

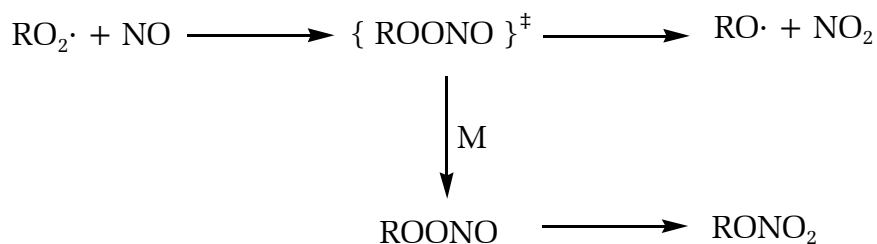


Abbildung 1.2.3: Postulierter Mechanismus der Nitratbildung bei der Reaktion von Alkylperoxyradikalen mit NO.

Unsicherheiten bestehen nach wie vor über die genauen Verzweungsverhältnisse. Die in den 80er und 90er Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen gemessenen Nitrat- ausbeuten bei der Oxidation von Alkanen wurden kürzlich überprüft und teilweise deutlich nach unten korrigiert (Hoppe, 2000; Arey *et al.*, 2001). In zwei Arbeiten (Chen *et al.*, 1998; O'Brien *et al.*, 1998) wurden außerdem deutlich niedrigere Nitrat- ausbeuten bei der Oxidation von Alkenen gebildet als bei Alkanen gleicher Kohlenstoffzahl. Dies liegt möglicherweise an unterschiedlichen Bindungsenergien im intermediär gebildeten Alkylperoxynitrit, da eine bei der Oxidation von Alkenen vorhandene β -ständige OH-Gruppe einen destabilisierenden Einfluß auf das Peroxynitrit hat (O'Brien *et al.*, 1998):

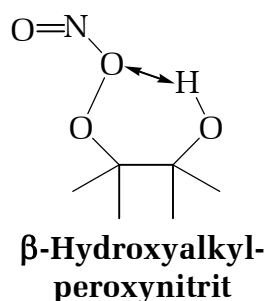


Abbildung 1.2.4: Von O'Brien *et al.* (1998) vorgeschlagene Destabilisierung eines bei der Oxidation von Alkenen gebildeten Peroxyradikals durch eine benachbarte OH-Funktion zur Erklärung der beobachteten geringeren Nitrat- ausbeuten bei Alkenen im Vergleich zu Alkanen.

Nitratverzweignungsverhältnisse wurden zudem bislang nur für Peroxyradikale mit maximal 8 Kohlenstoffatomen untersucht. Die meisten Peroxyradikale wurden dabei durch die Reaktionen von n-Alkanen, Cycloalkanen und 1- oder 2-Alkenen mit OH erzeugt. Daten für größere organische Nitratre und für komplex substituierte Kohlenstoffgerüste wie bei Terpenen sind in der Literatur bislang kaum vorhanden. Nur in einer Arbeit (*Nozière et al.*, 1999a) wurde für die Oxidation von α -Pinen durch OH in Anwesenheit von NO_x eine Gesamtnitratausbeute von 18 ± 9 % angegeben, ohne daß dabei einzelne organische Nitratre identifiziert werden konnten. Weil experimentell bestimmte Nitratverzweignungsverhältnisse für VOCs mit mehr als 8 Kohlenstoffatomen bislang nicht publiziert wurden, enthalten aktuelle chemische Mechanismen Verzweignungsverhältnisse, die entweder von kleineren VOCs extrapoliert oder aus modellierten Photosmogexperimenten gewonnen wurden und daher mit großen Unsicherheiten behaftet sind. So ist im aktuellen RACM-Mechanismus für die Nitratausbeute der Reaktion von Limonenperoxyradikalen mit NO ein von kleineren Alkanen extrapoliertes Wert von 37 % enthalten (*Stockwell et al.*, 1997). In Abbildung 1.2.5 sind publizierte Nitratausbeuten bei Alkanen, Cycloalkanen und Alkenen graphisch dargestellt, um die Unsicherheit über Nitratausbeuten bei Monoterpenen (10 Kohlenstoffatome) zu verdeutlichen.

Organische Nitratre werden über ihren Einfluß auf die Ozonbildung hinaus seit längerem auch diskutiert, weil sie in verschiedenen Feldmessungen als Bestandteile von organischen Aerosolen identifiziert wurden (*Schuetzle et al.*, 1975; *Schuetzle und Rasmussen*, 1978; *Mylonas et al.*, 1991; *Nielsen et al.*, 1995; *Nielsen et al.*, 1998; *Cornell et al.*, 2001). Der Anteil von partikelgebundenen organischen Nitraten am NO_y -Budget betrug bei diesen Messungen allerdings weniger als 1 %. In Simulationen von Smogkammerexperimenten mit α - und β -Pinen (*Jenkin*, 2001; *Kamens und Jaoui*, 2001) wurden Gas-Partikelverteilungskoeffizienten verschiedener organischer Nitratre auf der Grundlage verschiedener theoretischer Ansätze berechnet, da bisher in der Literatur keine experimentellen Daten veröffentlicht wurden. Derartige Simulationen zeigen, daß sich die als Produkte der Gasphasenoxidation entstehenden organischen Nitratre auf die Gas- und Partikelphase verteilen und auch unter niedrigen NO_x -Konzentrationen zum Teil erheblich zur Gesamt-Partikelmasse beitragen können.

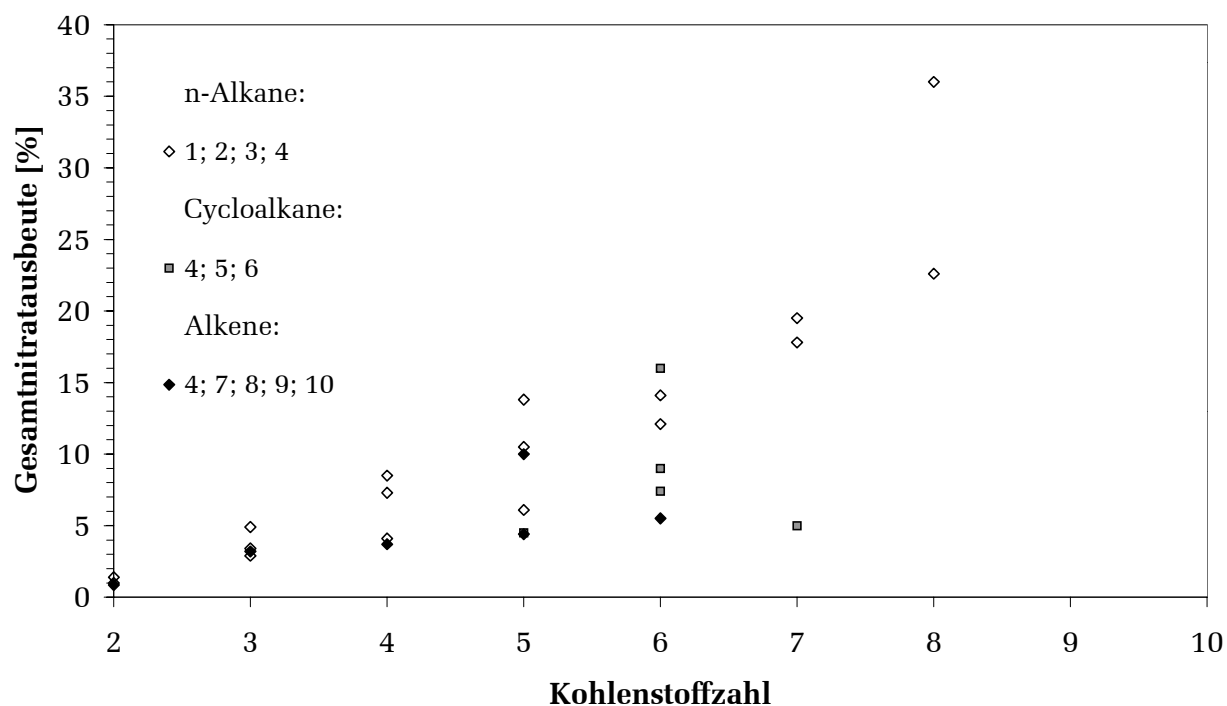


Abbildung 1.2.5: Darstellung einiger in der Literatur publizierter Nitratausbeuten für verschiedene Stoffklassen. 1: *Atkinson et al.* (1982); 2: *Arey et al.* (2001); 3: *Hoppe* (2000); 4: *Wirtz* (1991); 5: *Atkinson et al.* (1984); 6: *Takagai et al.* (1981); 7: *O'Brien et al.* (1998); 8: *Shepson et al.* (1985); 9: *Muthuramu et al.* (1993); 10: *Chen et al.* (1998).

Von *Kames und Schurath* (1992), *Shepson et al.* (1996), *Fischer und Ballschmiter* (1998) und *Treves et al.* (2000) wurden Henrykonstanten von Alkylnitrat, Hydroxynitrat und Dinitrat gemessen. Als Lebensdauern für die atmosphärische Auswaschung von Hydroxynitrat wurden Werte zwischen 2 und 7 Tagen berechnet (*Shepson et al.*, 1996; *Treves et al.*, 2000).

Atmosphärische Photolyse von organischen Nitraten als mögliche Quelle von Radikalen und NO_x

Die Photolyse organischer Nitrate als mögliche NO_x -Quelle in der Atmosphäre wurde durch Aufnahme von UV-Spektren von Alkylnitrat untersucht (*Roberts und Fajer*, 1989; *Zhu und Kellis*, 1997). Die atmosphärischen Lebensdauern von C_1 - C_5 -Alkylnitrat liegen demnach bei 1-25 Tagen und verlaufen praktisch ausschließlich durch Dissoziation der RO-NO_2 -Bindung in ein Alkoxyradikal und NO_2 . Die Quantenausbeuten liegen für diesen Reaktionsweg bei $0,91 \pm 0,2$ bzw. $1,0 \pm 0,1$ (*Talukdar et al.*, 1997b; *Zhu und Kellis*, 1997). Von difunktionalen organischen Nitraten, wie sie bei der Reaktion von Alkenen mit OH und NO_3 entstehen, wurden von *Roberts und Fajer* (1989), *Barnes et al.* (1993) und *Wängberg et al.* (1996) UV-Absorptionsquerschnitte gemes-

sen. Die beiden einzigen bislang analysierten β -Hydroxynitrate zeigten dabei deutlich kleinere Absorptionen im aktinischen Bereich als alle anderen untersuchten organischen Nitrate. Da die von *Roberts und Fajer* (1989) angegebenen relativen Fehler sehr groß sind, besteht hinsichtlich der Photolyselebensdauer dieser Verbindungen gegenwärtig noch große Unsicherheit. Direkte Messungen von Photolysefrequenzen unter natürlichem Sonnenlicht wurden bislang nicht publiziert.

Reaktion organischer Nitrate mit OH-Radikalen

Die Geschwindigkeitskonstanten von einer Reihe von mono- und bifunktionalen organischen Nitraten mit OH-Radikalen wurden in der Literatur mit Absolut- und Relativtechniken gemessen (*Becker und Wirtz*, 1989; *Zhu et al.*, 1991; *Nielsen et al.*, 1991; *Wängberg et al.*, 1996; *Talukdar et al.*, 1997a). Für gesättigte organische Nitrate liegen die Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit OH-Radikalen im Bereich von einigen Tagen bis zu mehreren Wochen. Für ungesättigte organische Nitrate, die bei der Gasphasenoxidation von mehrfach ungesättigten VOCs entstehen können, sind die Lebensdauern deutlich kürzer und liegen in der Größenordnung von einem Tag.

1.3 Ziel dieser Arbeit

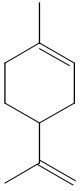
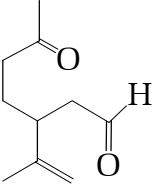
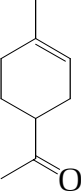
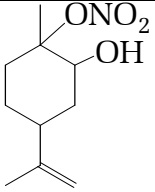
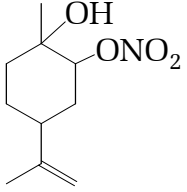
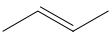
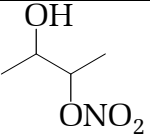
Im Rahmen dieser Arbeit soll der Abbau von Limonen als einer der wichtigsten BVOCs mit OH-Radikalen mechanistisch detaillierter untersucht werden als bisher in der Literatur geschehen. Im besonderen soll die Ausbeute der dabei entstehenden multifunktionalen organischen Nitrate geklärt werden, um bestehende Unsicherheiten in aktuellen Chemiemodellen zu beseitigen. Dazu sollen als Referenzen organische β -Hydroxynitrate hergestellt werden.

Die Ausbildung eines sekundären organischen Aerosols soll bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen untersucht und dabei Zusammenhänge zwischen den verschiedenen Reaktionskanälen des Limonens und der beobachteten Aerosolbildung aufgezeigt werden.

Des Weiteren sollen die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Nitrate dazu benutzt werden, um die atmosphärische Photolyse dieser Verbindungen in den EUPHORE-Kammern erstmals unter natürlichem Sonnenlicht direkt zu messen und auf diese Weise in der Literatur vorhandene gemessene UV-Spektren zu ergänzen.

In Tabelle 1.3.1 sind die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen und ihre verwendeten Abkürzungen zusammengestellt.

Tabelle 1.3.1: Darstellung von Verbindungen, zu denen in dieser Arbeit Produktstudien, Photolysestudien oder Untersuchungen der Aerosolbildung durchgeführt wurden.

IUPAC-Bezeichnung	In dieser Arbeit verwendete Bezeichnung	Struktur
Limonen	Limonen	
3-Isopropenyl-6-oxoheptanal	Endolim	
4-Acetyl-1-methylcyclohex-1-en	AcMeCHex	
5-Isopropenyl-2-methyl-2-nitrooxycyclohexanol	Nitrat 1	
4-Isopropenyl-1-methyl-2-nitrooxycyclohexanol	Nitrat 2	
<i>trans</i> -2-Buten	<i>trans</i> -2-Buten	
3-Nitrooxybutan-2-ol	BUHN	

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Aufbau der verwendeten Reaktionskammern

2.1.1 Der 1080 l-Reaktor

Der wesentliche Teil dieser Arbeit wurde in einem Quarzglasreaktor mit einem Volumen von 1080 l bei einem Rohrdurchmesser von 47 cm und einer Gesamtlänge von 6 m durchgeführt. Der Aufbau des Reaktors ist in Abbildung 2.1.1 dargestellt:

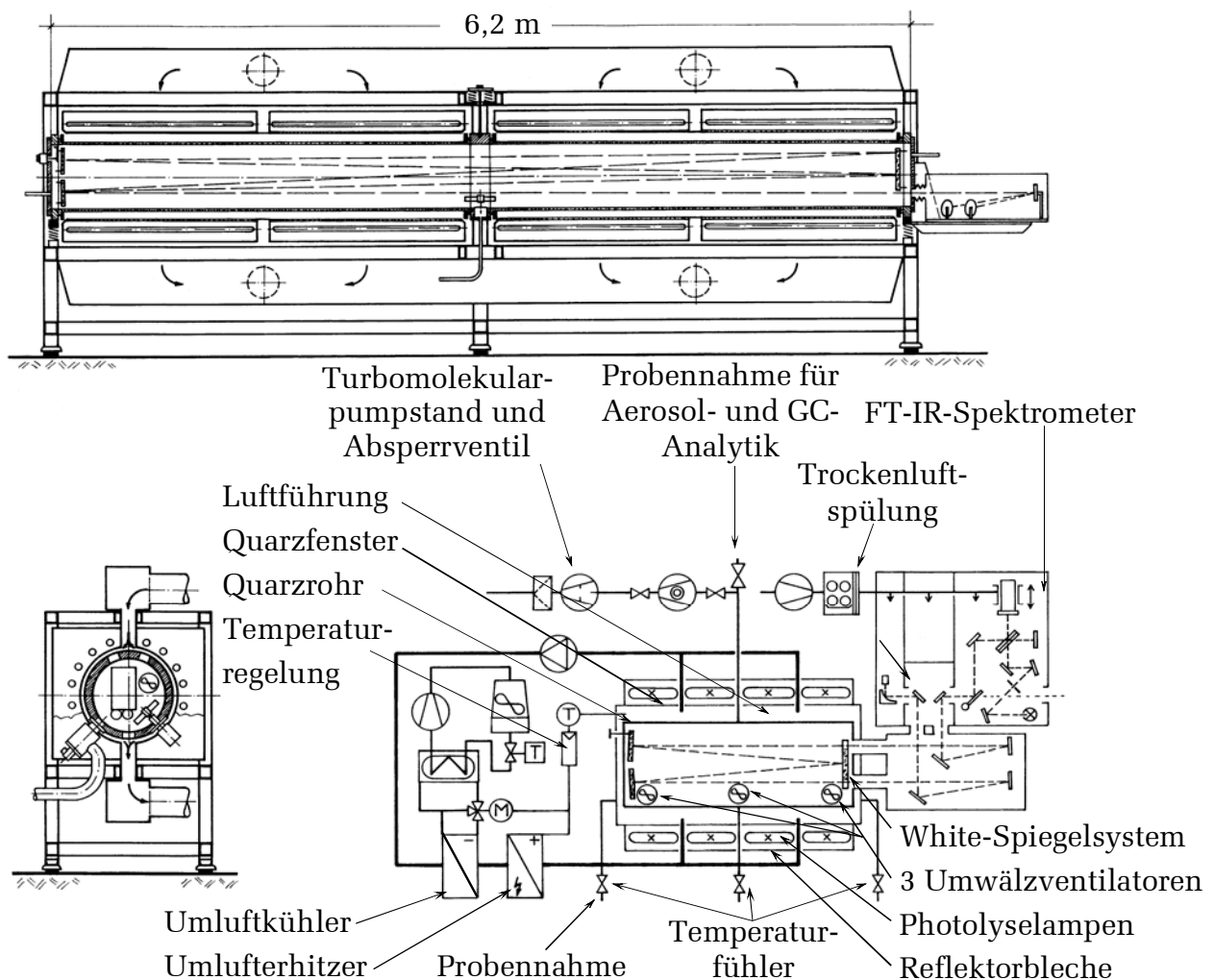


Abbildung 2.1.1: Schematische Darstellung des 1080 l-Reaktors.

Der Reaktor ist aus zwei einzelnen Quarzrohren mit einer Wandstärke von 5 mm zusammengesetzt. Die Verbindung der beiden Rohre besteht aus einem emaillierten

Flanschring mit Flachdichtung aus Silikongummi. An diesem Verbindungsring befindet sich der Anschluß zum Turbomolekularpumpstand LEYBOLD-HERAEUS PT 450 C, mit dem ein Endvakuum im Reaktor von $<10^{-2}$ mbar erreicht werden kann. Außerdem trägt der Mittelring einen Temperaturfühler PT-100, einen Teflon-Umwälzventilator und zwei ¼-Zoll Edelstahlleitungen, die der Probennahme für die Aerosol- und Gaschromatographieanalytik dienen. An den beiden Enden des Reaktors befinden sich emaillierte Endflansche mit O-Ringdichtungen, die jeweils einen weiteren PT-100-Temperaturfühler und einen weiteren Teflon-Umwälzventilator tragen. Alle Ventilatoren werden über Magnetkupplungen angetrieben.

An einem der beiden Endflansche ist über KBr-Fenster der Strahl eines FT-IR-Spektrometers vom Typ BRUKER IFS 88 eingekoppelt, dessen optische Weglänge durch ein White-Spiegelsystem mit 82 Strahldurchgängen 484,7 m beträgt. Der Lichtstrahl wird außerhalb des Reaktors mit Trockenluft gespült. Alle Spiegel im Strahlengang sind zur Erhöhung des Reflexionsvermögens mit Gold bedampft. Als Lichtquelle wird ein Globar verwendet, als Detektor ein HgCdTe-Detektor, der mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlt wird. Die Datenaufnahme erfolgt mit einem Aspect 1000-Rechner, die Auswertung der FT-IR-Spektren mit einem PC mit dem Programm OPUS.

An den Spektrometerflansch sind zusätzlich die Druckmeßköpfe sowie Anschlüsse für die Zugabe von Chemikalien und Gasen und für die Entnahme von Gasproben montiert. In die Zuleitung für die verwendeten Füllgase ist ein Gasflußregler mit maximalem Regelbereich bis $2,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ integriert, so daß bei einer kontinuierlichen Entnahme von Gasproben aus dem Reaktor für die Aerosol- oder Gaschromatographieanalytik entsprechende Volumina des reinen Füllgases kontinuierlich in den Reaktor nachgefüllt werden können.

Am anderen Ende des Reaktors trägt der Endflansch zwei Anschlüsse für die Entnahme von Gasproben sowie ein Sicherheitsventil und ein mit einem Ventil absperbares, rückschlagsicheres Solleck mit optischem und akustischem Signalgeber zum Schutz vor Überdruck im Reaktor. Der Aufbau des Reaktors mit kontinuierlicher Nachfüllung von Füllgas bei gleichzeitiger Aerosol- oder Gaschromatographieanalytik ist in Abbildung 2.2.2 dargestellt.

Um den Reaktor sind in 4 Lampenkästen 32 im folgenden als VIS-Lampen bezeichnete superaktinische Fluoreszenzlampen PHILIPS TL05 (40 W) mit einem Emissionsmaximum bei 360 nm und 32 im folgenden als UV-Lampen bezeichnete Hg-Niederdrucklampen PHILIPS TUV (40 W) mit einem Emissionsmaximum bei 254 nm angebracht. Die VIS-Lampen können in den beiden äußeren Kästen paarweise, in den inneren Kästen einzeln geschaltet werden. Die UV-Lampen sind paarweise schaltbar.

Nach außen wird der Reaktor durch Aluminiumbleche abgeschirmt, die gleichzeitig als Reflektoren dienen. Zwischen den Lampen und dem Quarzrohr befindet sich eine Luftführung, durch die Luft als Wärmeträger umgewälzt werden kann. Durch im Luftkanal montierte Umluftkühler und Umlufterhitzer mit Temperaturregelung kann der Reaktor zwischen 283 und 313 K auf $\pm 1^\circ\text{C}$ thermostatisiert werden. Die Kapazität des Umluftkühlers ist so bemessen, daß die Temperatur im Innern des Reaktors auch bei Bestrahlung mit voller Lampenintensität im Verlauf eines 30-minütigen Experiments nur um maximal 1°C ansteigt.

2.1.2 EUPHORE

Ein Teil der Experimente wurde im **Europäischen Photoreaktor EUPHORE** durchgeführt. Der Reaktor besteht aus zwei halbkugelförmigen Reaktionskammern auf dem Dach des CEAM-Instituts in Valencia (Spanien). Eine detaillierte Beschreibung der Konstruktion von EUPHORE und der dort vorhandenen analytischen Instrumente wurde von *Brockmann et al.* (1996) und *Becker* (1996) gegeben. Hier soll nur auf die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Aufbauten eingegangen werden. Eine schematische Darstellung der verwendeten Kammer A ist in Abbildung 2.1.2 gezeigt.

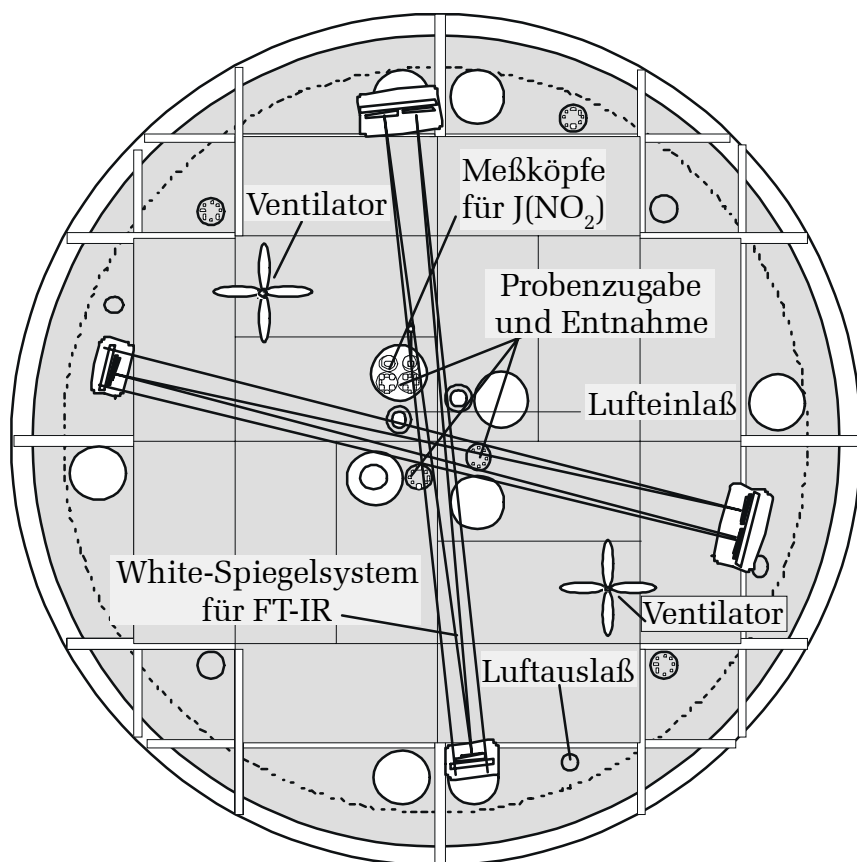


Abbildung 2.1.2: Aufsichtsschema der verwendeten Kammer A nach *Brockmann et al.* (1996).

Beide Reaktionskammern werden aus einer 0,127 mm starken FEP-Folie (Fluor-Ethen-Propen; Du Pont) gebildet, die mit federnden Stützstäben und einem äußeren Leitergestell über eine mit FEP-Folie belegte kühlbare Bodenplatte gespannt sind. Die Folie besitzt im Wellenlängenbereich zwischen 280 und 640 nm eine Transmission von mehr als 80 % und erlaubt somit die Durchführung von Experimenten unter sehr atmosphärennahen Lichtbedingungen. Zum Schutz vor Wind oder Feuchtigkeit können beide Kammern unabhängig voneinander mit hydraulisch betätigten Kuppeln aus

Stahlsegmenten verschlossen werden. Beide Kammern haben einen Durchmesser von 9,2 m und ein Volumen von etwa 195 m³. Als Füllgas wird Außenluft verwendet, die mit einem Absorptionstrockner auf einen Taupunkt unter -45°C getrocknet wird. Mit einem Molekularsieb sowie einem Aktivkohlefilter werden die Mischungsverhältnisse von Nichtmethankohlenwasserstoffen und NO_x auf unter 1 ppbV bzw. unter 50 pptV gesenkt. Diese gefilterte Außenluft wird von Kompressoren durch Öffnungen in den Bodenplatten in die Kammern gepreßt und von je zwei Ventilatoren umgewälzt. Durch eine Differenzdrucksteuerung wird im Verlauf eines Experiments der Innendruck der Kammern unter einem Überdruck von etwa 1-2 mbar gehalten. Die Kammern können gespült werden, indem die gefilterte Außenluft kontinuierlich durch die Kammern strömt und Chemikalienreste vorangegangener Experimente durch ein Auslaßventil entfernt werden. Die EUPHORE-Anlage erreicht dabei eine Spülleistung von etwa einem Kammervolumen innerhalb von 90 min und wälzt somit in der Nacht das gesamte Kammervolumen etwa 8-9 mal um. Für die in dieser Arbeit beschriebenen Experimente erwiesen sich die Luftreinheit und Spülleistung als völlig ausreichend.

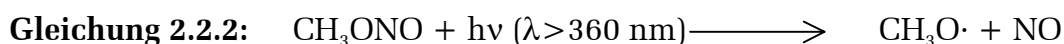
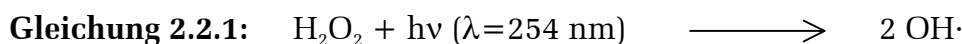
Die Zugabe von Chemikalien erfolgt entweder durch Injektion in einen Verdampfungseinsatz aus Glas und einen Teflonschlauch oder über einen preßluftgesteuerten Zerstäuber in die Mitte der Kammer.

In der Kammer A wird als FT-IR-Spektrometer ein NICOLET MAGNA 550 mit einer optischen Auflösung von 1 cm⁻¹ und einer optischen Weglänge von 326,8 m verwendet. Als Analysatoren der Konzentration von NO_x werden ein Chemilumineszenzdetektor ECO PHYSICS CLD 770 AL mit einem photolytischen Konverter ECO PHYSICS PLC 760 für NO₂-Analysen und ein Chemilumineszenzdetektor MONITOR LABS ML9841A mit einem Molybdänkonverter eingesetzt. Zur Bestimmung der Ozonkonzentration ist ein nach dem UV-Absorptionsprinzip arbeitender MONITOR LABS 9810 vorhanden. Die Luftfeuchte und Lufttemperatur werden mit einem WALZ Taupunktmesser TS2 nach dem Spiegelreflexionsverfahren bestimmt. Die Lichtintensität in der Kammer wird mit zwei 180° J(NO₂)-Filterradiometern (Meteorologie Consult GmbH) gemessen, von denen eines nach oben weist und die direkte Lichteinstrahlung mißt, das andere weist nach unten und mißt die vom Kammerboden reflektierte Strahlung. Die Daten der Ozon-, NO_x-, J(NO₂)-, Luftfeuchte- und Lufttemperaturmeßgeräte werden mit einer zentralen Datenerfassung aufgezeichnet. Die Konzentrationen von VOCs und von PAN können mit zwei Gaschromatographen HP 6890 mit einem Elektroneneinfangdetektor und einem Flammenionisationsdetektor bestimmt werden.

2.2 Durchführung der Versuche und verwendete Analytik

2.2.1 Versuche im 1080 l-Reaktor

Zur Generierung von OH-Radikalen im 1080 l-Reaktor wurden in dieser Arbeit die Photolyse von H_2O_2 mittels UV-Lampen ($I_{\text{max}}=254 \text{ nm}$) sowie die Photolyse von Methylnitrit mittels VIS-Lampen ($I_{\text{max}}=370 \text{ nm}$) verwendet.



NO_3 -Radikale wurden im 1080 l-Reaktor durch thermischen Zerfall von N_2O_5 generiert.



Zur Durchführung der Experimente wurde der gut gespülte und evakuierte Reaktor mit dem für den Versuch vorgesehenen Füllgas auf $1000 \pm 20 \text{ mbar}$ aufgefüllt und mit dem FT-IR-Spektrometer ein Hintergrundspektrum mit 256 Interferogrammen aufgenommen, um eventuelle Verunreinigungen in der Reaktionskammer von später aufgenommenen Spektren automatisch abziehen zu können. Bei den Experimenten, bei denen eine Analyse des gebildeten Aerosols stattfand, wurde diese Reaktorfüllung zusätzlich verwendet, um die Gasflüsse im Innern des Aerosolmeßgeräts korrekt einzustellen. Dabei wurden auch die Uhrzeiten der Computer für die Datenaufnahme des FT-IR-Spektrometers, der Aerosolmeßgeräte und des Ultrafein-Partikelzählers gleichgesetzt. Die Chemikalien wurden nach dem Einschalten der drei Ventilatoren in den wieder evakuierten Reaktor gegeben, wobei die am wenigsten flüchtigen Verbindungen zuerst injiziert wurden. Gasförmige Chemikalien wie NO und Methylnitrit wurden danach direkt in den Gasstrom beim Auffüllen des Reaktors eingespritzt.

Bei Experimenten, die mit Anfangsmischungsverhältnissen von weniger als etwa 100 ppbV durchgeführt werden sollten, war die direkte Dosierung derart kleiner Chemikalienvolumina zu ungenau. Bei diesen Experimenten wurde nach der Chemikalienzugabe bei etwa 500 mbar ein Testspektrum aufgenommen, um die Konzentration der Reaktanden zu ermitteln. Aus der vorhandenen und gewünschten Konzentration

wurde dann ein Verdünnungsfaktor berechnet und das Gasgemisch im Reaktor um diesen Faktor mit dem verwendeten Füllgas verdünnt.

Nach dem Auffüllen auf 1000 ± 10 mbar wurde das Gasgemisch noch 10 min durchmischt und die Rührer anschließend ausgeschaltet, um Wandverluste sowohl von gasförmigen Oxidationsprodukten als auch von Partikeln zu minimieren. Nach dieser Wartezeit wurde ein FT-IR-Spektrum aufgenommen, das zur Bestimmung der Anfangskonzentrationen der Reaktanden diente. Sofern eine Analytik der Aerosolbildung stattfand, wurde während der Aufnahme des ersten FT-IR-Spektrums die Datenaufnahme der Aerosolmeßgeräte und des Ultrafein-Partikelzählers gestartet, um die im Reaktor vorhandene Anfangskonzentration an Partikeln zu messen. Typischerweise wurden vor der Gasphasenoxidation des eingesetzten VOC mit dem Ultrafein-Partikelzähler nur $10\text{-}50$ Partikel $\cdot\text{cm}^{-3}$ gezählt. Nach der Ermittlung der Anfangskonzentrationen der Reaktanden und der Partikel wurden bei den Experimenten mit OH alle VIS- bzw. UV-Lampen eingeschaltet, um das eingesetzte Methylnitrit bzw. H_2O_2 zu photolysieren.

Eine zu geringe Wartezeit würde speziell bei Experimenten zur Aerosolbildung zu mangelhafter Reproduzierbarkeit oder zu Artefakten führen. Daher wurde die Durchmischungszeit im 6 m-Reaktor für diese Arbeit bestimmt, indem CO_2 in den mit N_2 auf 950 mbar aufgefüllten Reaktor auf der Spektrometerseite eingelassen wurde und seine Konzentration auf der anderen Reaktorseite mit einem Gaschromatographen CHROMATOSUD mit einer gepackten Säule PORAPAK Q (2 m, 80-100 mesh) und einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gemessen wurde. Es ergab sich dabei eine Durchmischungszeit von 6-7 min. Der Reaktor wurde daher bei den einzelnen Experimenten mindestens 10 min lang durchmischt.

Bei Experimenten mit NO_3 wurde zuerst der VOC in der oben beschriebenen Weise in den Reaktor gegeben und mit synthetischer Luft auf 950 mbar aufgefüllt. Von dieser Mischung wurde die Anfangskonzentration des VOC durch Aufnahme eines FT-IR-Spektrums ermittelt. Danach wurde festes N_2O_5 aus einer Kühlfalle in den Reaktor expandiert und der Reaktor mit synthetischer Luft auf 1000 ± 10 mbar aufgefüllt. Die Synthese von N_2O_5 ist in 6.1.8 beschrieben.

Die Gasphasenoxidation des VOC wurde anschließend durch Aufnahme von FT-IR-Spektren verfolgt, wobei je nach Reaktionsgeschwindigkeit zwischen 16 und 128 Interferogramme pro Spektrum aufgenommen wurden und eine Verzögerungszeit zwischen 2 Spektren von 0-60 s gewählt wurde. Bei den Untersuchungen mit OH-Radikalen wurden nach einer typischen Reaktionszeit von 15-20 min die Lampen ausgeschaltet und im Dunkeln noch ein weiteres Spektrum aufgenommen. Bei Experimen-

ten, die zur gaschromatographischen Analyse der Produktbildung dienten, wurde dem Reaktor nach dem letzten FT-IR-Spektrum eine 30 l-Gasprobe zur Analyse entnommen.

Die Analyse der aufgenommenen Spektren wurde durchgeführt, indem Referenzspektren von Edukten und bekannten Produkten von den aufgenommenen Spektren anhand charakteristischer Schwingungs- und Rotationsstrukturen subtrahiert wurden. Bei einem Teil der Experimente wurde anstelle einer Spektrensubtraktion eine Integration charakteristischer Schwingungsbanden durchgeführt.

2.2.2 Aerosolanalytik

Die Bildung von Aerosolen im 1080 l-Reaktor wurde mit einem elektrostatischen Klassifizierer TSI 3071 A und einem nachgeschalteten Partikelzähler TSI 3022 A analysiert. Der elektrostatische Klassifizierer ist mit einer ¼“-Edelstahlkapillare über einen ¼“-Absperrhahn mit dem Mittelring des 1080 l-Reaktors verbunden und wird gemeinsam mit dem Partikelzähler von einem Windows-PC gesteuert, der auch die Datenerfassung übernimmt. Der Weg des Aerosols durch diesen Aufbau ist in Abbildung 2.2.1 schematisch dargestellt.

Im Innern des Klassifizierers werden Partikel, deren Größe oberhalb des Meßbereichs liegt, mit einem Massenträgheits-Partikelabscheider abgetrennt. Die im Gasstrom verbleibenden Partikel werden an einem β -Strahler vorbeigeleitet und besitzen danach eine definierte Ladungsverteilung. Nach einer Verdünnung mit gefilterter Außenluft im Verhältnis 1 zu 10 wird das Aerosol durch ein zwischen 10 und 11000 V regelbares elektrisches Feld geleitet und unter Ausnutzung der unterschiedlichen elektrischen Mobilität in einzelne Mobilitätsklassen aufgetrennt. Dieses monodisperse Aerosol gelangt in den Partikelzähler, und nach Aufkondensation von übersättigtem n-Butanoldampf zur Erfassung von Partikeln auch im unteren nm-Bereich wird die Partikelkonzentration durch Lichtstreuung ermittelt. Unter Berücksichtigung des jeweils am Klassifizierer anliegenden elektrischen Felds kann aus der gemessenen Partikelkonzentration die Größenverteilungsfunktion des Aerosols berechnet werden, sofern für die klassifizierten Partikel Kugelsymmetrie angenommen werden kann. Aufgrund der Analyse des Aerosols mit Hilfe eines variablen elektrischen Feldes wird der Aufbau im folgenden SMPS („scanning mobility particle sizer“) genannt.

In Abhängigkeit von den Gasflüssen im Klassifizierer und vom verwendeten Massenträgheits-Partikelabscheider können Aerosolgrößenverteilungen zwischen 10 und 1000 nm analysiert werden. In dieser Arbeit lag der Größenbereich typischerweise zwischen 12 und 650 nm. Die Zeitauflösung des SMPS betrug bei diesen Parametern 5 min.

Zusätzlich wurden in einer Reihe von Experimenten Analysen mit einem Ultrafeinpartikelzähler TSI 3025A durchgeführt, da dieser Partikelzähler bei einem Partikeldurchmesser von 3 nm bereits eine Zählquote von 50 % erreicht und somit noch kleinere Partikel erfassen kann, die vom SMPS nicht mehr analysiert werden. Der grundsätzliche Aufbau dieses Zählers ist der gleiche wie im linken Teil von Abbildung 2.2.1, die höhere Empfindlichkeit für ultrafeine Partikel wird durch eine zusätzliche Verdünnung des Aerosols im Innern des Gerätes erreicht. Dieser Partikelzähler wurde

parallel zum SMPS-System ohne einen elektrostatischen Klassifizierer betrieben und lieferte daher die gesamte Partikelkonzentration im Meßbereich des Gerätes. Die Meßdatenerfassung des Ultrafein-Partikelzählers wurde separat mit einem eigenen Windows-PC betrieben. Ein Übersichtsschema für den Parallelbetrieb des SMPS und des Ultrafein-Partikelzählers ist in Abbildung 2.2.2 dargestellt. Die Zeitauflösung des Ultrafein-Partikelzählers betrug typischerweise 5 s. Aufgrund dieser Eigenschaften wurde dieser Ultrafein-Partikelzähler dazu eingesetzt, die Startphase der Partikelbildung in hoher Zeitauflösung zu verfolgen. Das Gesamtvolumen der Partikelphase und daraus abgeleitet die Gesamtmasse der Partikel wurde hingegen mit dem SMPS ermittelt.

Die Richtigkeit der gemessenen Partikelkonzentrationen hängt entscheidend von den im SMPS herrschenden Gasflüssen und von der Zähleffizienz des Streulichtdetektors ab. Aus diesem Grund wurden die Wärmeleitfähigkeits-Massenflußmesser des SMPS und der Differenzdruckmesser am Massenträgheits-Partikelabscheider in regelmäßigen Abständen mit Hilfe eines Blasen Zählers neu kalibriert. Die Gasflüsse in den beiden Aerosolzählern wurden wiederholt mit dem Blasen Zähler überprüft und stimmten mit den vom Hersteller vorgeschriebenen Sollwerten überein.

Ein möglicher Einfluß der gefilterten Laborluft bei der Verdünnung des zu messenden Aerosols auf die Partikelverteilung wurde überprüft, indem vergleichsweise bei Aerosolmessungen von gefilterter Laborluft auf Stickstoff umgeschaltet wurde. Eine Veränderung der gemessenen Daten konnte dabei nicht festgestellt werden, so daß Verfälschungen durch einen ungeeigneten experimentellen Aufbau ausgeschlossen werden können.

Die vom Hersteller angegebenen Zähleffizienzen der beiden Partikelzähler TSI 3022A und 3035A wurden unverändert übernommen. Die Meßgenauigkeit des eingesetzten SMPS-Systems wurde während dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsprojekts OLAK (*Weitkamp et al.*, 2001) im Stadtgebiet von Berlin mit einem Kondensationspartikelzähler einer anderen Arbeitsgruppe verglichen und zeigte dabei gute Übereinstimmung. Bei Partikeldurchmessern am unteren Ende des Meßbereichs des SMPS (12 nm) sind laut TSI rund 99 % der Partikel ungeladen und werden somit im elektrischen Feld nicht abgelenkt. Bei Partikeldurchmessern von 400 nm reduziert sich der Anteil der ungeladenen Partikel auf etwa 20 %. Abweichungen der Zähleffizienz in einem TSI-SMPS führen daher nur bei sehr kleinen Partikeldurchmessern zu deutlichen Meßfehlern. Da die in dieser Arbeit analysierten Partikel deutlich größer sind (siehe Abbildung 3.2.2 auf Seite 66), können die Meßergebnisse des verwendeten SMPS als verläßlich angesehen werden. Der Ultrafein-Partikelzähler wurde aus-

schließlich zur Messung von relativen Änderungen der Partikelkonzentrationen eingesetzt, so daß mögliche Abweichungen der Zählereffizienz die Ergebnisse nicht beeinflussen.

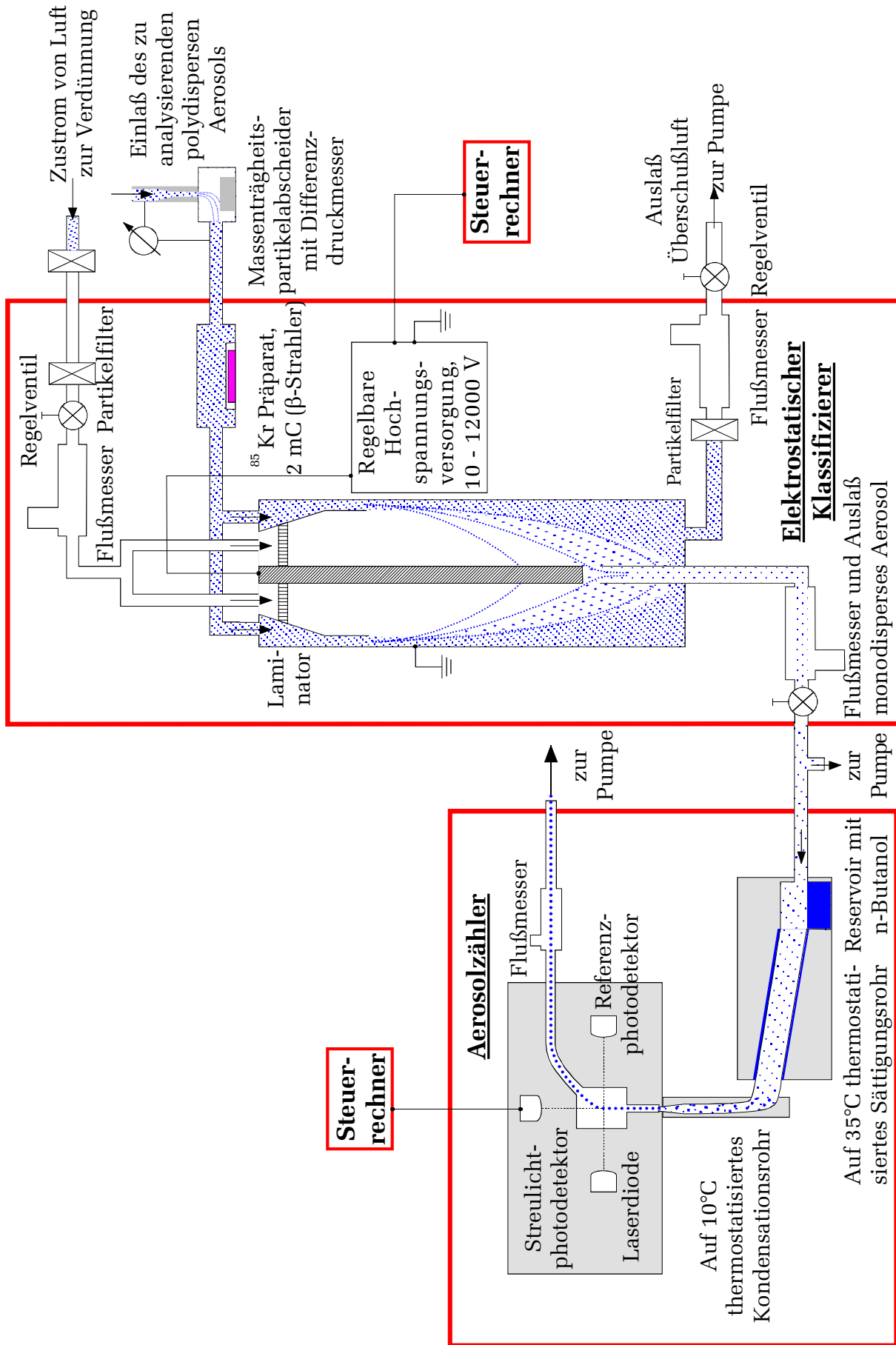


Abbildung 2.2.1: Schematischer Aufbau des elektrostatischen Klassifizierers TSI 3071A und des Aerosolzählers TSI 3022A.

2.2.3 Analytik mittels Probennahme und Gaschromatographie

Zur Identifizierung und quantitativen Analyse von mehreren Produkten der Gasphasenoxidation von Limonen wurden dem 1080 l-Reaktor Gasproben entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht. Die Gasproben wurden hierzu mit einer Drehschieberpumpe mit einem Gasflußregler der Firma BRONCKHORST mit einer Flußrate von $1,0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ durch eine Intensiv-Kühlfalle gesaugt, die mit einem Ethanolkältebad auf $-100 \pm 5 \text{ } ^\circ\text{C}$ gekühlt wurde. Vor dem Beginn der Probennahme wurden $1,0 \pm 0,01 \text{ ml}$ Diethylether in die Kühlfalle pipettiert, um zur Erhöhung der Sammeleffizienz Abbauprodukte sowohl ausfrieren als auch auflösen zu können. Nach der Entnahme von 30 l Gasprobe wurden weitere $0,5 \pm 0,01 \text{ ml}$ Diethylether in die Kühlfalle pipettiert, um ausgefrorene Bestandteile der Probe in Lösung zu bringen. Die Probenlösung wurde dann in ein 4 ml -Probengläschen überführt und im unmittelbaren Anschluß eine Dreifachanalyse vorgenommen, um die Fehlerstatistik der Analyse zu optimieren. Diese Analytik wurde gewählt, weil eine Unterscheidung höhermolekularer organischer Nitate anhand ihrer FT-IR-Spektren ausgeschlossen ist, wie Abbildung 3.1.1 (Seite 32) zeigt. Der Aufbau der Probennahme wurde in einer früheren Arbeit erfolgreich getestet (Spittler, 1997) und ist in Abbildung 2.2.2 schematisch dargestellt.

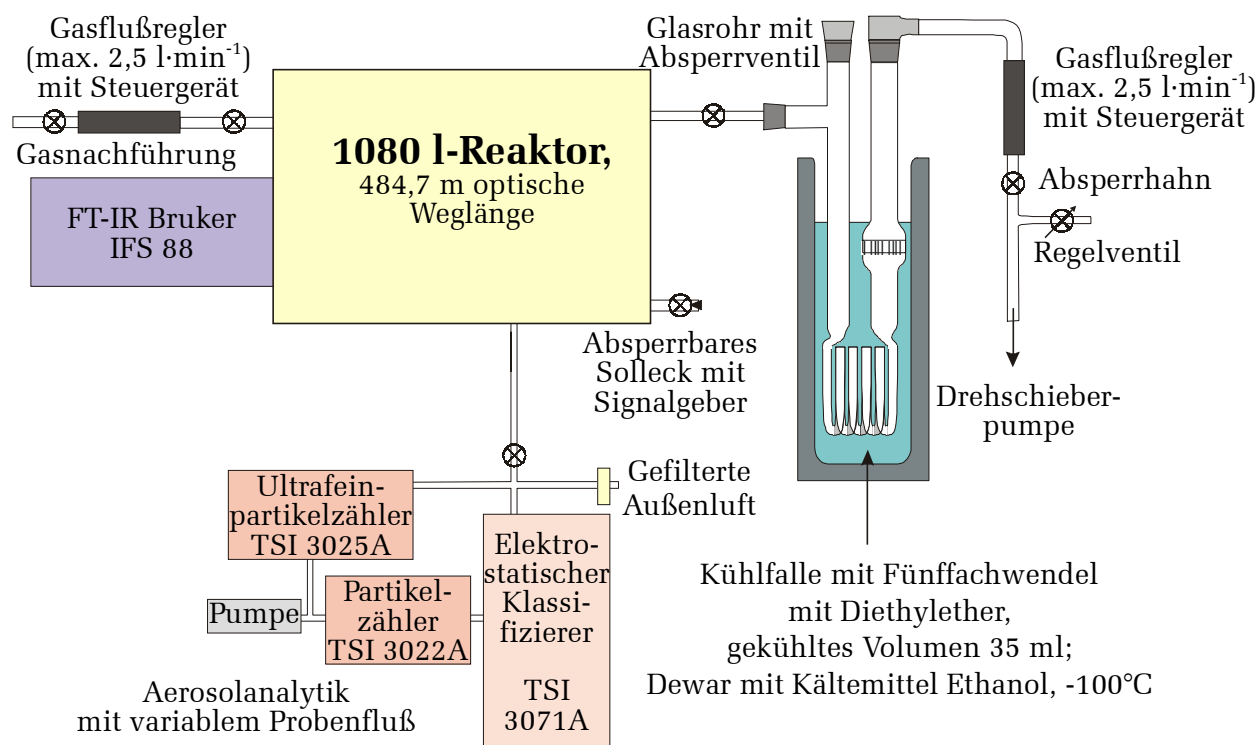


Abbildung 2.2.2: Schematischer Aufbau zur Aerosolanalytik und zur Entnahme von Gasproben aus dem 1080 l-Reaktor.

Zur Analyse der gesammelten Proben aus dem Reaktor wurde ein Gaschromatograph HEWLETT-PACKARD 5890 SERIES II mit einem Integrator HEWLETT-PACKARD 3395 verwendet. Der Gaschromatograph ist mit einem Elektroneneinfangdetektor ECD und einem Flammenionisationsdetektor FID ausgerüstet, die mit zwei Trennsäulen RESTEX RTX-1301 mit je 30 m Länge, 0,53 mm Innendurchmesser und 0,25 μm Filmdicke verbunden sind. Für die Analyse mittels FID wird Helium als Detektorzusatzgas und als Trägergas mit einer Flußrate von 4 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ verwendet, bei der ECD-Analyse kommt ECD- N_2 als Trägergas mit 3,2 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ und als Detektorzusatzgas zum Einsatz. Beide Säulen sind in einem gemeinsamen Ofen untergebracht, der zwischen Raumtemperatur und 270°C auf 1°C genau temperiert und mit einem Temperaturprogramm gesteuert werden kann. Die Injektoreinsätze bestehen aus Borosilikatglas mit Füllungen aus Glaswolle und wurden in den Zeiträumen, in denen quantitative Analysen stattfanden, alle zwei Wochen für zwei Tage in 100 % HNO_3 passiviert, um basische Gruppierungen auf der Glasoberfläche zu neutralisieren. Die Identifikation von einzelnen Abbauprodukten wurde durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen von Referenzverbindungen durchgeführt. Abbildung 2.2.3 gibt einen Überblick über den Aufbau des Gaschromatographen.

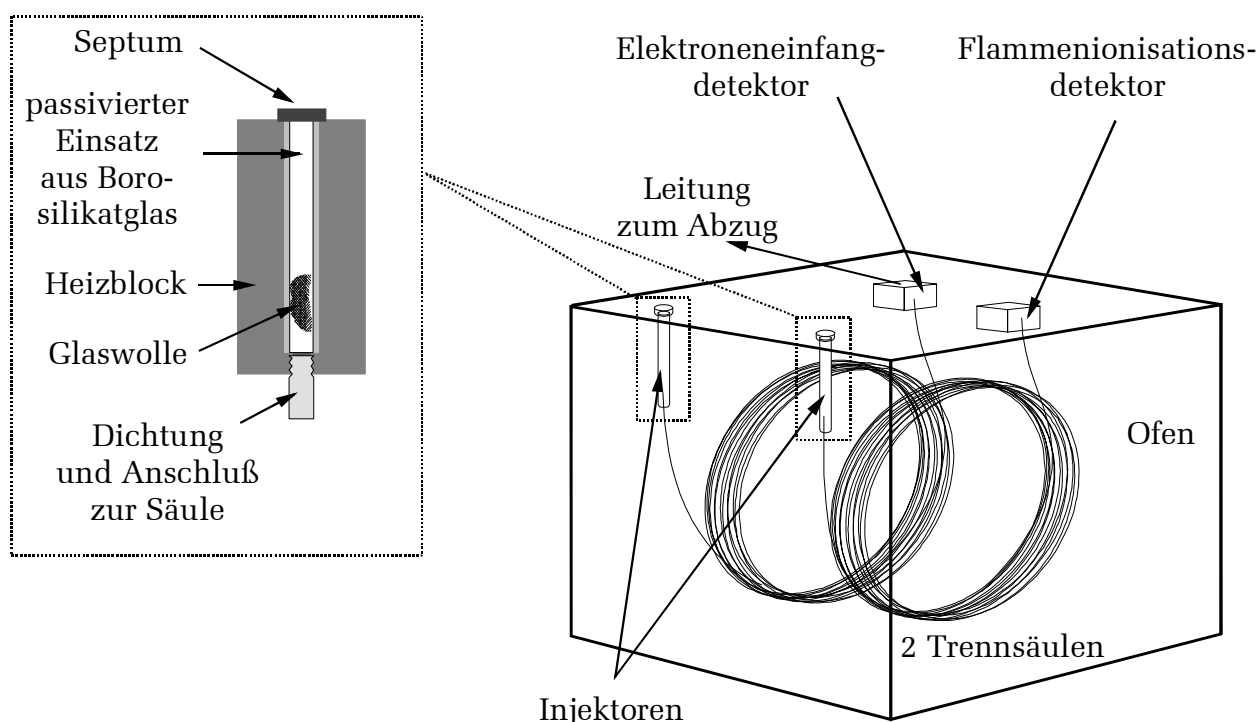


Abbildung 2.2.3: Schematischer Aufbau des für Produktanalysen im Wuppertaler Labor verwendeten Gaschromatographen.

In anderen Arbeiten (*Shepson et al.*, 1985; *Muthuramu et al.*, 1993; *O'Brien et al.*, 1998; *Chen et al.*, 1998) wurde ebenfalls eine gaschromatographische Analyse von β -Hydroxynitraten aus der Gasphasenoxidation von Alkenen erfolgreich durchgeführt. Die Vorteile der Probennahme mit anschließender gaschromatographischer Analyse gegenüber einer gleichzeitig mit dem Experiment verlaufenden Analyse liegen zum einen in der Erfassung von gasförmigen und partikelgebundenen Bestandteilen. Zum zweiten ist eine ausführliche Analyse nach Beendigung des Experiments besser dazu geeignet, eine komplexe Mischung von vielen verschiedenen Verbindungen aus unterschiedlichen Stoffklassen in ihre Bestandteile aufzutrennen. Außerdem führt eine Probennahme mit Vorkonzentration zu einer deutlichen Verbesserung der Nachweisgrenze, und nur bei Vorhandensein einer gesammelten Probe ist eine Mehrfachanalyse sowie eine Analyse mit verschiedenen Detektoren mit unterschiedlicher Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Stoffgruppen möglich. Der Nachteil einer Probennahme mit anschließender Analyse ist die schlechte Zeitauflösung, da für jedes Experiment nur ein einziger Datenpunkt erhalten wird.

2.2.4 Versuche in EUPHORE

Zu Beginn der Messungen wurde die Spülung der Reaktionskammer ausgeschaltet und ein Hintergrundspektrum mit 550 Interferogrammen mit dem FT-IR-Spektrometer aufgezeichnet. Vor der Zugabe der Chemikalien wurden die Ventilatoren eingeschaltet und die einzelnen analytischen Geräte sowie die zentrale Datenerfassung gestartet. Die Zeitauflösung lag für das FT-IR in der Regel bei 10 min, bei den Gaschromatographen bei 3-20 min und bei den Meßgeräten für Ozon, NO_x , $\text{J}(\text{NO}_2)$ sowie für die Luftfeuchte und Temperatur bei 1 min. Die Zugabe von leicht verdampfenden oder gasförmigen Verbindungen geschah durch Injektion in einen Verdampfungseinsatz aus Glas in einem starken Gasstrom. Schwer flüchtige Verbindungen wurden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einem Zerstäuber in die Kammer gesprüht. Zusätzlich wurden 5-25 ppbV SF_6 als Inertgas in die Kammer injiziert, um durch die Messung seiner abnehmenden Konzentration mittels FT-IR-Spektroskopie die Leckrate der Kammer zu messen. Anschließend wurde die Startkonzentration der einzelnen Reaktanden über einen in der Regel 30 min langen Zeitraum gemessen und dabei die Kühlung des Kammerbodens eingeschaltet. Bei Verbindungen, die eine Wanddeposition als zusätzliche Senke neben Photolyse oder Reaktion mit Oxidantien zeigten, wurde in einer verlängerten Anfangsphase des Experiments im Dunkeln die Zeitkonstante für diese Wanddeposition gemessen. Danach wurde die Kammerkuppel geöffnet und die Reaktandenkonzentrationen über 3-8 h verfolgt. Bei abnehmender Lichtintensität wurde die Kammerkuppel geschlossen und die Kühlung des Kammerbodens abgeschaltet. Nach dem Beenden der Datenerfassung wurde die Kammer durch Aktivieren der Luftspülung über Nacht gereinigt.

3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

3.1 Mechanistische Untersuchungen

3.1.1 Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x: Ergebnisse

Die Produktanalysen der Reaktion Limonen + OH wurden in Anwesenheit von NO_x im 1080 l-Reaktor bei einem Totaldruck von 1000±20 mbar und 298±2 K in synthetischer Luft durchgeführt. Das Verhältnis VOC/NO_x wurde dabei zwischen 4,4 und 16,4:1 ppb-C/ppb-NO_x variiert. Zur Analyse der Bildung von C₁₀- und C₉-Carbonylverbindungen und von organischen Nitraten wurde die Photolyse von Methylnitrit als OH-Quelle verwendet.

Die Konzentrationen von Limonen, Endolim, AcMeCHex und Formaldehyd wurden durch Subtraktion von Referenzspektren analysiert. Die Gesamtkonzentration an organischen Nitraten in den Restspektren wurde mit Hilfe der für BUHN bestimmten integrierten Bandenstärke $\sigma_{1660\text{ cm}^{-1}} = (2,17 \pm 0,04) \cdot 10^{-17} \text{ cm} \cdot \text{Molekül}^{-1}$ für die asymmetrische O-NO₂-Valenzschwingung abgeschätzt. Abbildung 3.1.1 zeigt, daß Nitrat 1 und Nitrat 2 mittels FT-IR bei einer Auflösung von 1 cm⁻¹ nicht anhand von Feinstrukturen unterschieden werden können und somit eine detaillierte Produktanalyse für diese Verbindungen mit Hilfe von Referenzspektren bekannter Konzentrationen ausgeschlossen ist. Aufgrund der Ergebnisse früherer Arbeiten (*Roberts*, 1990; *Wirtz*, 1991; *Wängberg et al.*, 1997) kann davon ausgegangen werden, daß die FT-IR-Spektroskopie für die Unterscheidung einzelner organischer Nitrate generell nur bedingt geeignet ist. Da die Bildung von organischen Nitraten auch durch Weiterreaktion von Produkten möglich ist, führt die Auftragung der Gesamtkonzentration an organischen Nitraten gegen die abreagierte VOC-Konzentration zu einer Überschätzung der Gesamt-Nitratausbeute.

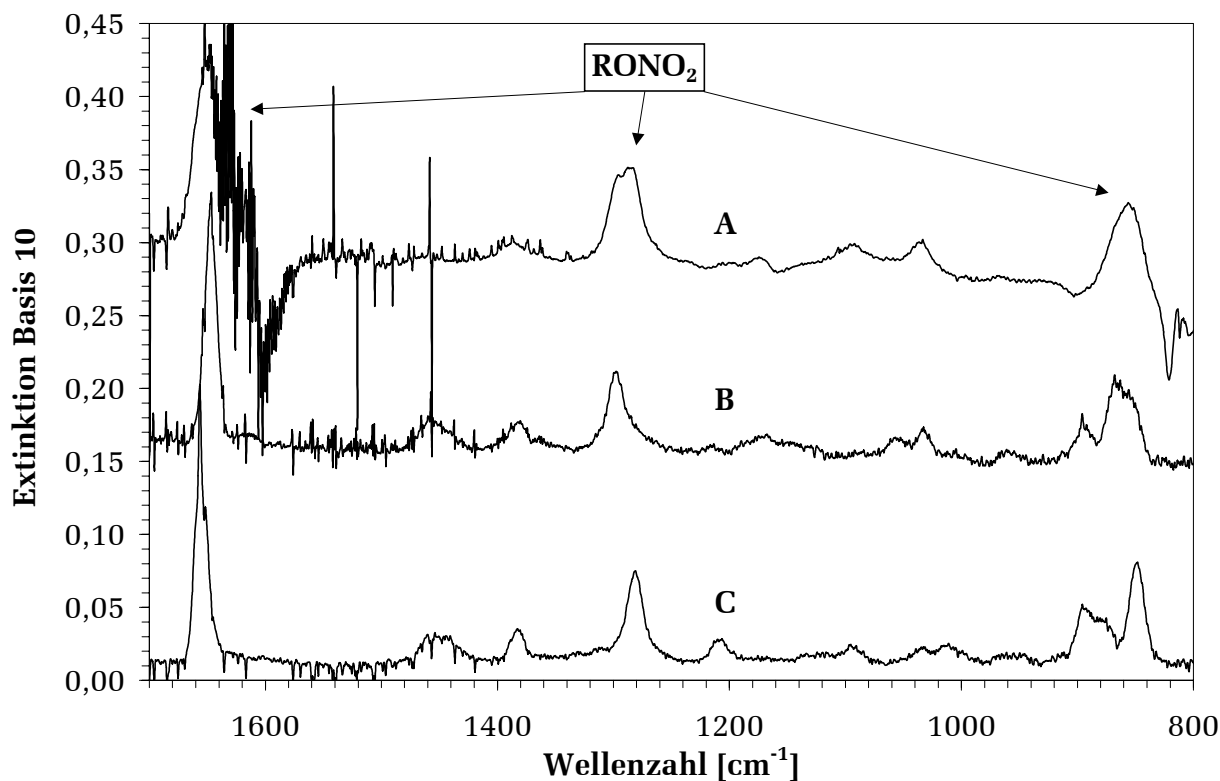


Abbildung 3.1.1: Vergleich eines Restspektrums **A** der Reaktion Limonen + OH mit Referenzspektren von Nitrat 1 (**B**) und Nitrat 2 (**C**). Aufgrund der einander überlagernden Schwingungsbanden der Referenzspektren ist eine Konzentrationsbestimmung für die beiden Nitratsmittel mittels Spektrensubtraktion ausgeschlossen. Die negativen Strukturen im Restspektrum **A** bei 1580-1630 cm⁻¹ rühren von NO₂ her, dessen Extinktion im Verlauf des Experiments das Lambert-Beer'sche Gesetz nicht mehr erfüllt und das daher nicht korrekt subtrahiert werden kann.

In Abbildung 3.1.2 ist beispielhaft für ein Experiment das Konzentrations-Zeitverhalten für Limonen, Endolim, AcMeCHex und die Summe aller organischen Nitrats dargestellt. Man erkennt, daß die beiden Carbonylverbindungen und organische Nitrats ohne zeitliche Verzögerung als Primärprodukte der Reaktion gebildet werden und gegen Ende der Reaktionszeit von 1200 s eine maximale Konzentration erreichen.

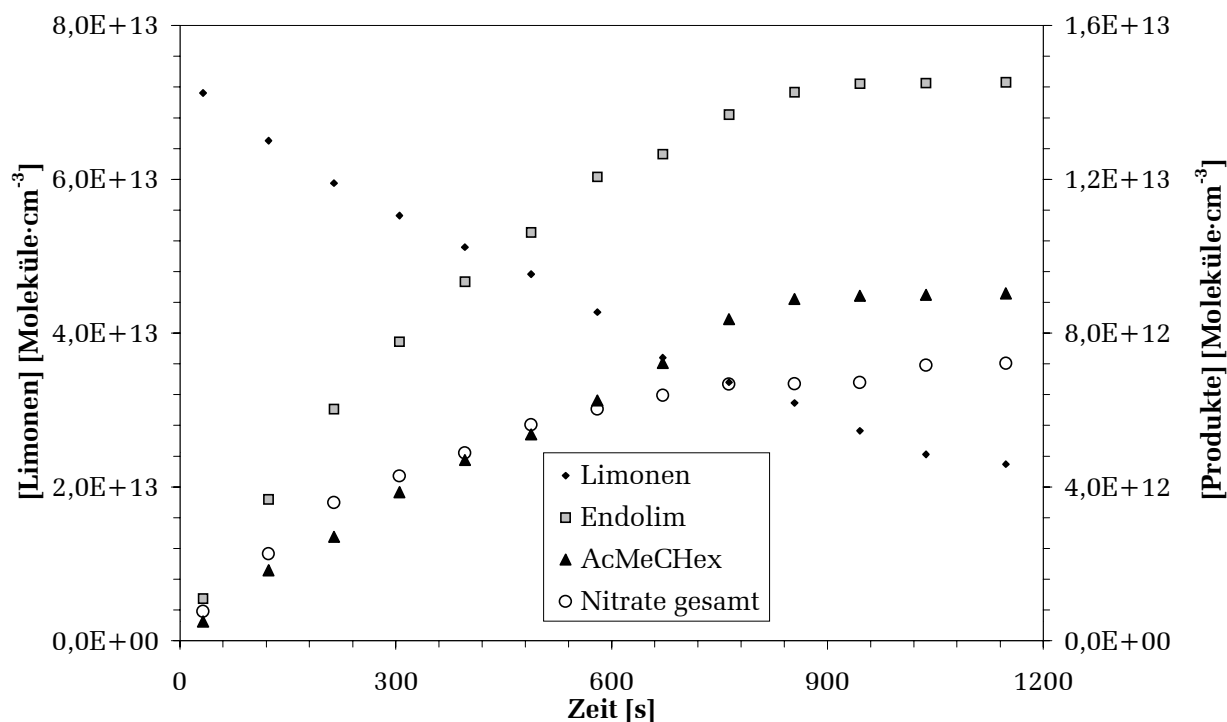


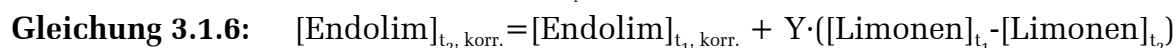
Abbildung 3.1.2: Konzentrations-Zeit-Darstellung der Konzentrationen von Limonen, Endolim, AcMeCHex und aller organischer Nitrate.

Die Abbildung 3.1.3 zeigt eine durch die sekundären Verlustprozesse OH-Weiterreaktion, Photolyse und Wanddeposition verursachte negative Krümmung für die als Produkte identifizierten Verbindungen, die nach *Tuazon et al.* (1986) durch Gleichung 3.1.5 und Gleichung 3.1.6 (hier exemplarisch für Endolim) korrigiert wurde.



Gleichung 3.1.5:
$$Y = \frac{[\text{Endolim}]_{t_2} - [\text{Endolim}]_{t_1} \cdot e^{-(k_2[\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}}) \cdot (t_2 - t_1)}}{[e^{-k_1[\text{OH}] \cdot (t_2 - t_1)} - e^{-(k_2[\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}}) \cdot (t_2 - t_1)}]}$$

$$\frac{(k_2 - k_1) \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}}}{[\text{Limonen}]_{t_1} \cdot k_1 \cdot [\text{OH}]}$$



Die Korrekturterme Y lagen in der Regel zwischen 0,2 und 0,5. Die korrigierten Daten sind zum Vergleich in Abbildung 3.1.4 dargestellt.

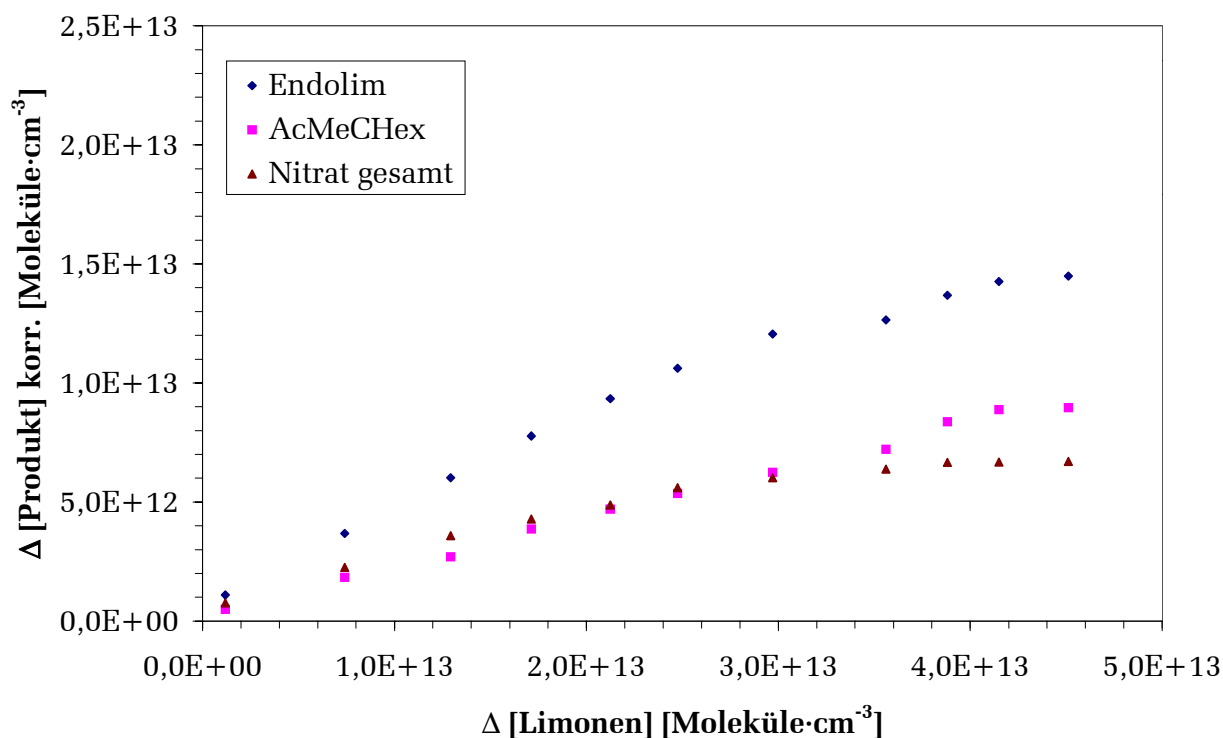


Abbildung 3.1.3: Produktanalyse mittels FT-IR bei der Oxidation von 2940 ppbV Limonen durch OH. Dargestellt sind die Konzentrationen der Produkte ohne Korrektur für sekundäre Verlustprozesse.

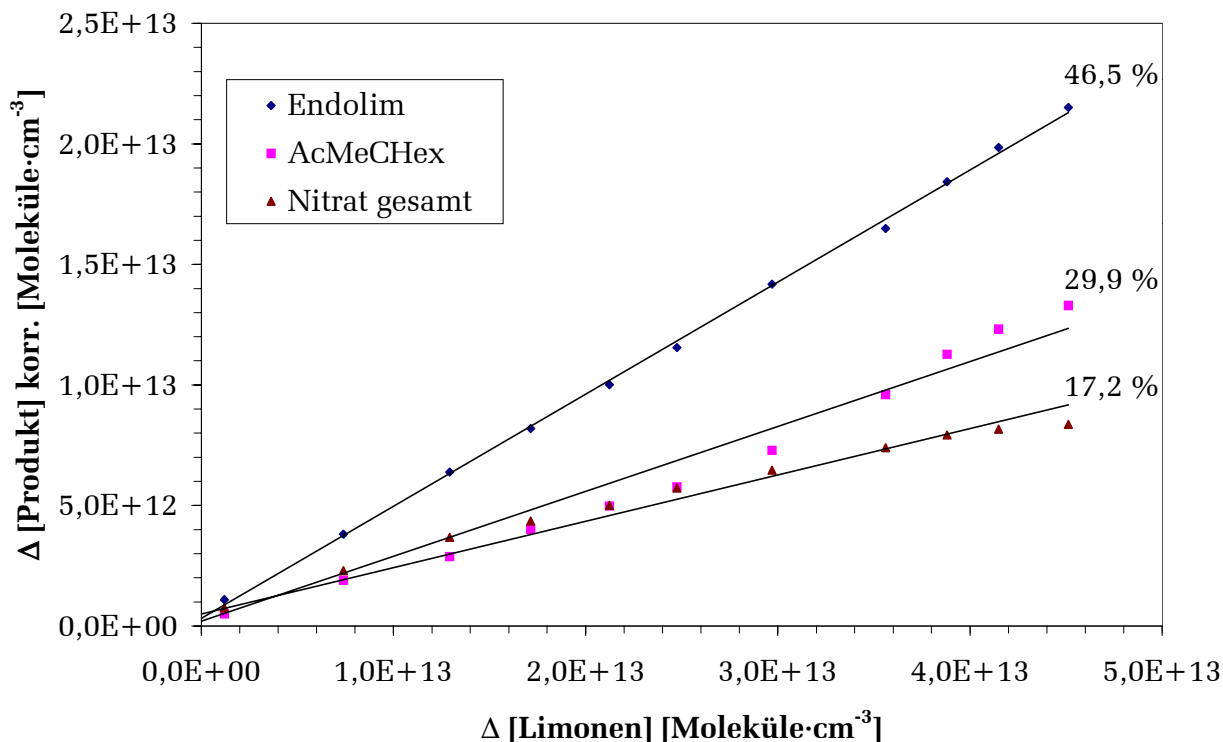


Abbildung 3.1.4: Auftragung der Konzentrationen der Produkte des gleichen Experiments nach Korrektur für sekundäre Verlustprozesse.

In Übereinstimmung mit der Literatur (*Grosjean et al.*, 1992; *Reissell et al.*, 1999; *Larsen et al.*, 2001) konnte Aceton als Produkt der Reaktion von Limonen mit OH nicht nachgewiesen werden.

Der Limonenabbau konnte in allen Experimenten nach Gleichung 3.1.7 als Prozeß pseudo-1. Ordnung beschrieben werden, so daß die konstante Konzentration der OH-Radikale zur Korrektur sekundärer Verluste für die einzelnen Produkte mit Hilfe der bekannten Geschwindigkeitskonstanten k_{OH} aus der Konstanten k' bestimmt werden konnte.

Gleichung 3.1.7:
$$\ln \frac{[\text{Limonen}]_t}{[\text{Limonen}]_{t=0}} = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot t = k' \cdot t$$

Die Konzentration der OH-Radikale lag in der Regel zwischen $4 \cdot 10^6$ und $2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Die Geschwindigkeitskonstanten für Wanddeposition und Photolyse wurden für die einzelnen Produkte in separaten Experimenten bei $1000 \pm 20 \text{ mbar}$ bestimmt. Zur Verfolgung möglicher OH-Bildung bei der Messung von Photolysekonstanten wurde Isopren in den Reaktor gegeben und die OH-Konzentration analog zu Gleichung 3.1.7 aus der zeitlichen Variation der Isoprenkonzentration berechnet. Isopren wurde verwendet, weil zum einen seine Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{OH}} = 1,01 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (*Atkinson*, 1997) in der gleichen Größenordnung liegt wie die der Produkte von Limonen, zweitens hat Isopren im 6m-Reaktor keine zu korrigierende Wanddeposition oder Photolyse, und zum anderen weisen die FT-IR-Spektren von Isopren und seinen Hauptabbauprodukten Methylvinylketon und Methacrolein gut identifizierbare Strukturen auf, die eine weitgehend fehlerfreie Spektrensubtraktion ermöglichen. Beispielfür die Analyse von Wand- und Photolysefrequenzen von Abbauprodukten von Limonen ist in Abbildung 3.1.5 die Vorgehensweise für Nitrat 1 dargestellt.

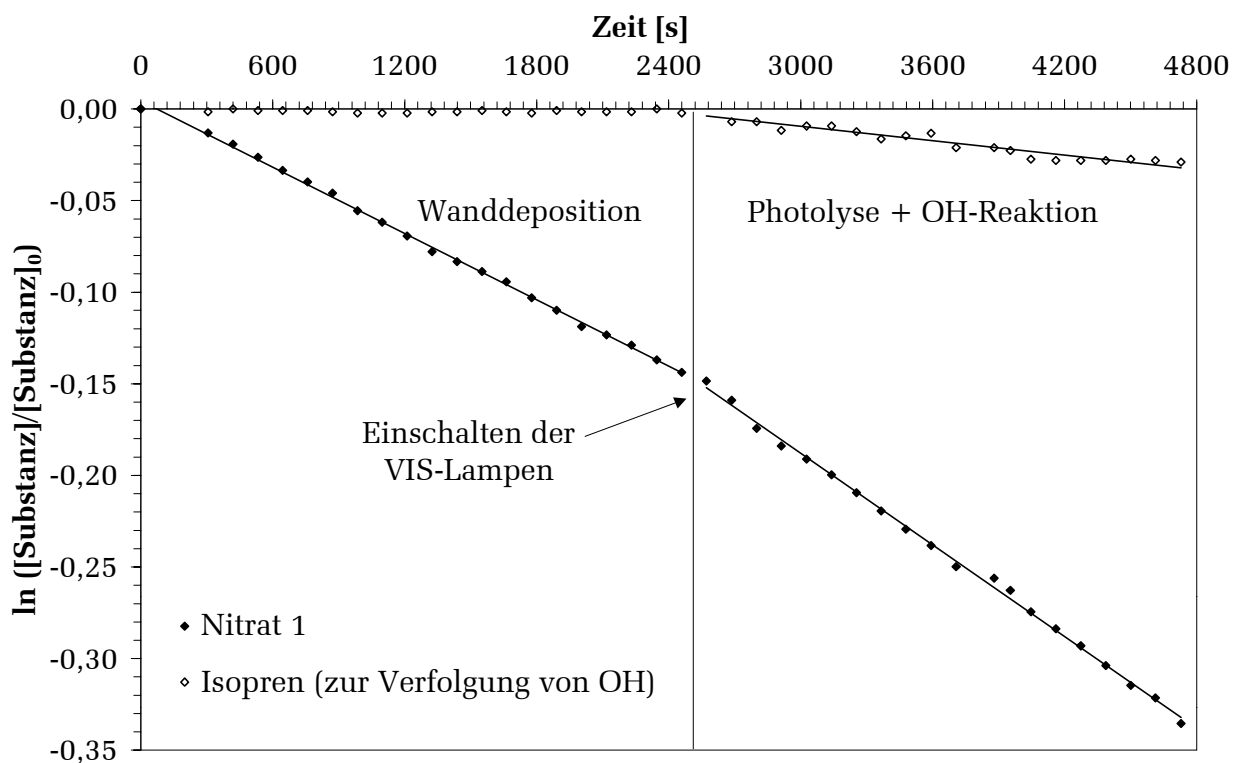


Abbildung 3.1.5: Analyse der Wand- und Photolysekonstanten von Nitrat 1. Zur Verfolgung der OH-Bildung bei eingeschalteten VIS-Lampen wurde Isopren zugesetzt.

Die Ergebnisse für Wand- und Photolysekonstanten für die einzelnen Limonenabbau-
produkte sowie die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten für die OH-Reaktion
sind in Tabelle 3.1.1 dargestellt.

Die mit Hilfe dieser Konstanten korrigierten Produktkonzentrationen sind in
Abbildung 3.1.4 gegen die Konzentration an reagiertem Limonen aufgetragen und bil-
den Geraden, deren Steigungen die molaren Ausbeuten darstellen.

Tabelle 3.1.1: Gemessene Wand- und Photolysekonstanten der identifizierten Produkte bei 298 K. ^① Wanddepositionen veränderten sich aufgrund wechselnder Wandbelegung mit der Zeit. ^② Atkinson, (1997). ^③ Calogirou et al., (1999a). ^④ Atkinson und Aschmann, (1993). ^⑤ Atkinson, (1994). ^⑥ Berechnet mittels SAR nach Kwok und Atkinson (1995). Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen σ_{n-1} .

Substanz	$10^5 \cdot \text{Wanddeposition}$ [s ⁻¹] ^①	Photolyse [s ⁻¹]	$10^{12} \cdot k_{\text{OH}}$ [cm ³ ·Molekül ⁻¹ ·s ⁻¹]
Limonen	0	0	171 ^②
Endolim	5,95-10,0	$(3,55 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$	110 ^③
AcMeCHex	3,29-11,4	$(5,30 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$	129 ^④
HCHO	0	$(3,03 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$	9,37 ^⑤
Nitrat 1	4,00-8,38	$(1,53 \pm 0,14) \cdot 10^{-5}$	60 ^⑥
Nitrat 2	4,08-13,6	$(1,88 \pm 0,39) \cdot 10^{-5}$	60 ^⑥

Bei der Reaktion von Limonen mit OH muß aufgrund der Molekülstruktur auch Formaldehyd als Abbauprodukt erwartet werden. Da HCHO jedoch auch bei der Photolyse von Methylnitrit mit praktisch 100 Mol-% Ausbeute gebildet wird, ist eine Analyse der HCHO-Ausbeute bei der Reaktion von VOCs mit OH unter Verwendung von Methylnitrit als OH-Quelle zu unsicher. Die Ausbeute an Formaldehyd aus dem Limonenabbau wurde daher in einer zweiten Versuchsreihe mit H₂O₂ als OH-Quelle in Anwesenheit von NO_x unter Verwendung von 50 % der UV-Lampen quantifiziert. Das VOC/NO_x-Verhältnis lag bei diesen Experimenten zwischen 4,7 und 15,9 ppb-C/ppb-NO_x. Da die Produkte Endolim, AcMeCHex und die in dieser Arbeit synthetisierten Nitrate unter diesen Lichtbedingungen erheblich stärker photolysieren, wurde auf eine Analyse ihrer Produktausbeuten bei den Experimenten mit den UV-Lampen verzichtet.

Da Formaldehyd in unbekanntem Ausbeuten auch in Sekundärreaktionen entsteht, wurde bei den Experimenten zur Bestimmung der primären HCHO-Ausbeute die Reaktionsmischung nur 5-10 min photolysiert und dadurch das eingesetzte Limonen typischerweise zu nur 5-10 % abgebaut. Um genügend Datenpunkte für eine lineare Regression zu erhalten, wurde daher bei dieser Versuchsreihe die Anzahl der gemittelten Interferogramme auf 16 reduziert und die Zeitauflösung des FT-IR so auf ¼ reduziert. Die Korrektur der HCHO-Konzentrationen für OH- und Photolyseverluste

wurde ebenfalls nach Gleichung 3.1.5 und Gleichung 3.1.6 durchgeführt, wobei auch hier die Korrekturterme Y in der Regel zwischen 0,2 und 0,5 lagen. Eine Wanddeposition von HCHO wurde nicht beobachtet.

Die Ausbeute von Formaldehyd Y_{HCHO} wurde für Weiterreaktionen der anderen Produkte korrigiert, indem nach Gleichung 3.1.8 die Reaktionsraten von OH mit Limonen und seinen Produkten am Ende der Reaktion ins Verhältnis gesetzt wurden und Y_{HCHO} nach Gleichung 3.1.9 mit diesem Faktor multipliziert wurde. Für k_{Produkt} in Gleichung 3.1.8 wurde der Wert für Endolim eingesetzt, weil Endolim zum einen mit nahezu 50 % das Hauptprodukt des Limonenabbaus ist und zum anderen über eine terminale Doppelbindung verfügt, deren Weiterreaktion mit OH zur Bildung von HCHO führt. Der auf diese Weise berechnete Korrekturfaktor stellt eine Obergrenze dar, weil Gleichung 3.1.8 die Sekundärproduktion von HCHO am Ende der Reaktion beschreibt und die Reaktionen der Primärprodukte von Limonen mit OH-Radikalen nur zum Teil zur Bildung von Formaldehyd führen. Im Durchschnitt reagierten am Ende der Reaktion 8,2 % der OH-Radikale mit Primärprodukten.

Gleichung 3.1.8:
$$F_{\text{Sekundär}} = \frac{([\text{Limonen}]_0 - [\text{Limonen}]_{\text{Ende}}) \cdot k_{\text{Produkt}}}{[\text{Limonen}]_{\text{Ende}} \cdot k_{\text{Limonen}}}$$

Gleichung 3.1.9:
$$Y_{\text{HCHO, kor.}} = Y_{\text{HCHO}} \cdot F_{\text{Sekundär}}$$

Da die in Abbildung 3.1.6 beispielhaft gezeigte graphische Auftragung der korrigierten HCHO-Konzentration gegen die abreagierte Limonenkonzentration unter den verwendeten Reaktionsbedingungen lineare Verläufe zeigt, können die angewendeten Korrekturen als verlässlich angesehen werden.

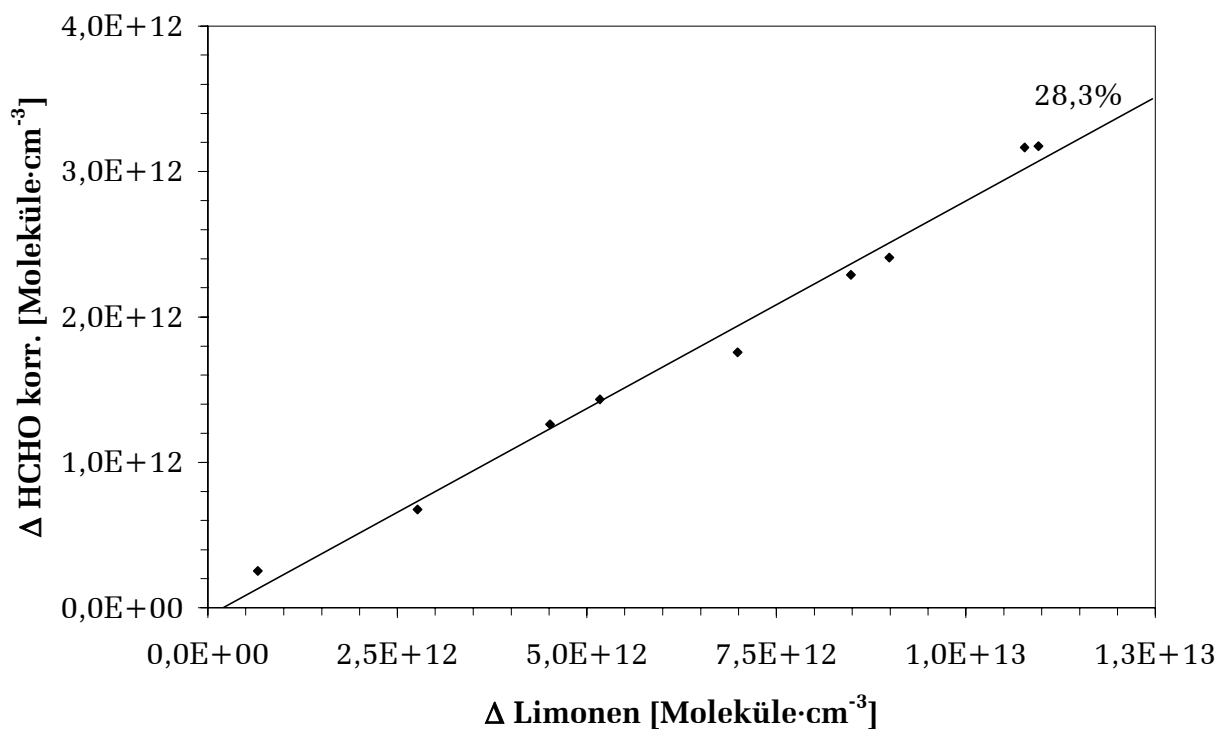


Abbildung 3.1.6: Bestimmung der HCHO-Ausbeute beim Abbau von 2640 ppbV Limonen (H_2O_2 -Photolyse).

In Abbildung 3.1.7 und Abbildung 3.1.8 sind die Abhängigkeiten der Produktausbeuten von Endolim, AcMeCHex, Formaldehyd und der organischen Nitraten vom VOC/NO_x -Verhältnis und vom Limonenmischungsverhältnis zu Beginn der Reaktion dargestellt.

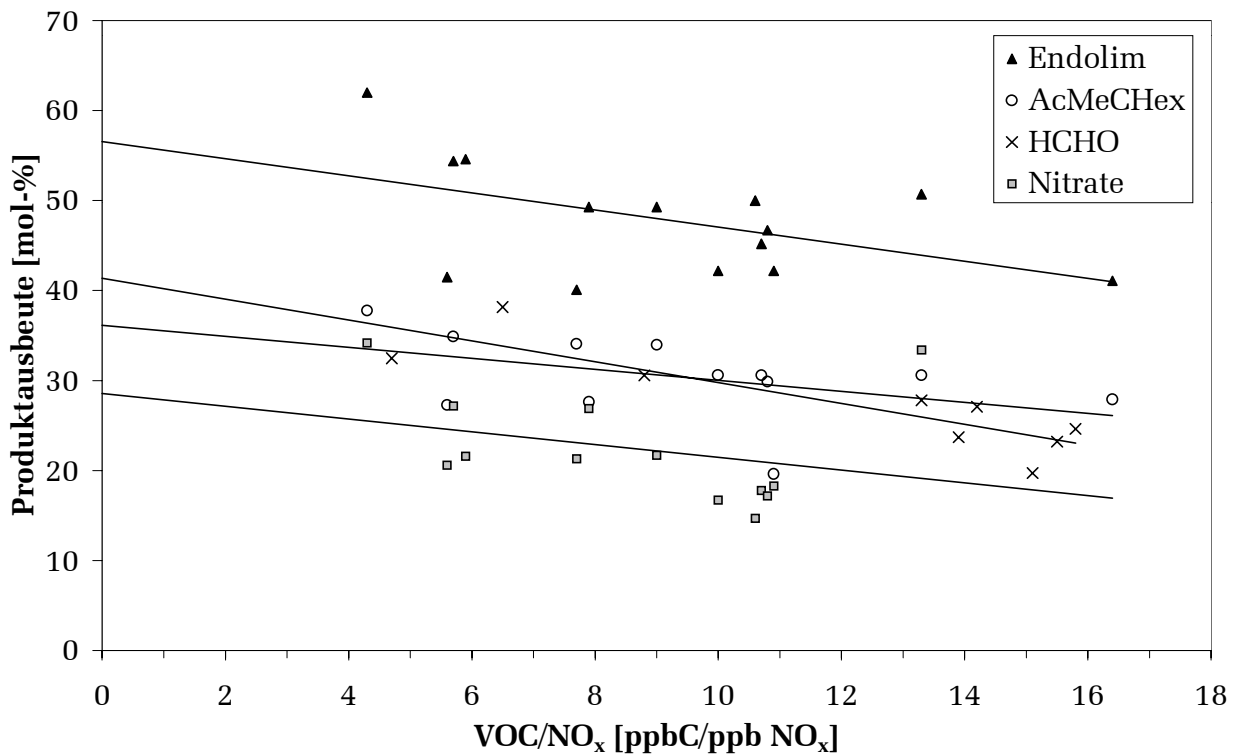


Abbildung 3.1.7: Abhängigkeit der Produktausbeuten für Endolim, AcMeCHex, Formaldehyd und organische Nitrate vom $[\text{VOC}]_0/[\text{NO}_x]_0$ -Verhältnis.

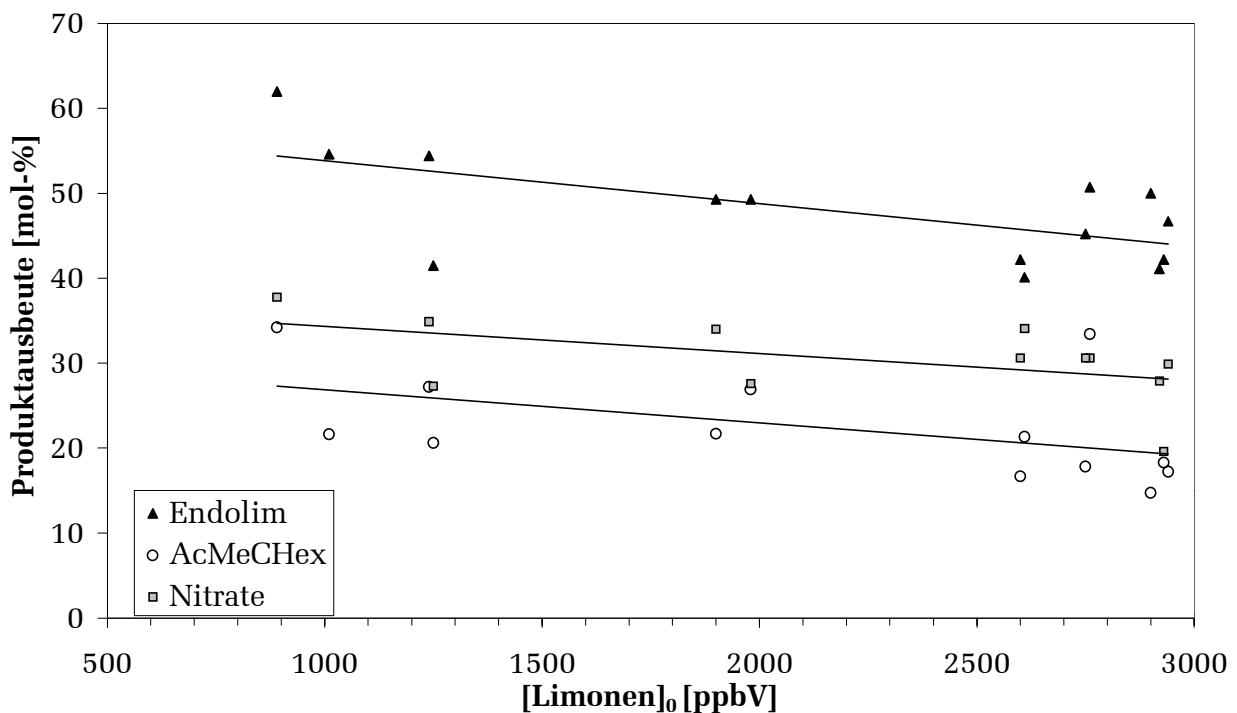


Abbildung 3.1.8: Abhängigkeit der Produktausbeuten vom Mischungsverhältnis von Limonen zu Beginn der Reaktion.

Die einzelnen mit FT-IR bestimmten Produktausbeuten wurden zur Gegenüberstellung mit Literaturwerten zum einen über die verschiedenen VOC/NO_x-Verhältnisse und Limonenanfangskonzentrationen gemittelt und zum anderen auf VOC/NO_x=0 extrapoliert und sind in Tabelle 3.1.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.1.2: Vergleich der mittels FT-IR-Spektroskopie in dieser Arbeit erhaltenen Produktausbeuten mit Literaturwerten. Die für diese Arbeit angegebenen Fehler entsprechen der Standardabweichung σ_{n-1} .

^① Keine authentische Probe zur Kalibrierung vorhanden. ^② Eine Korrektur für Verluste durch OH-Abbau erfolgte durch einen abgeschätzten Wert für k_{OH} . ^③ Zumeist in Abwesenheit von NO_x.

^④ Beobachtete organische Nitrate werden als Primärprodukte mit gleicher FT-IR-Bandenstärke angenommen.

Verbindung	Ausbeute [Mol-%]		Literatur
	Diese Arbeit Mittel	Extrap. (VOC/NO _x =0)	
Endolim	47,8±6,3	56,6±4,7	28 (Arey et al., 1990) ^{①, ②}
			29±6 (Hakola et al., 1994) ^①
AcMeCHex	30,4±4,7	36,1±3,8	17,4±2,8 (Arey et al., 1990) ^②
			20±3 (Hakola et al., 1994)
			39±15 (Larsen et al., 2001) ^③
HCHO	27,5±5,6	41,4±3,1	36±5 (Larsen et al., 2001) ^③
Summe Nitrate	22,4±6,2 ^④	28,6±6,0	-

Die über den statistischen Fehler hinausgehenden Fehler bei der Analyse von FT-IR-Spektren resultieren vor allem aus den Kalibrationen und den subjektiven Spektrensubtraktionen beziehungsweise Spektrenintegrationen. Für HCHO wird dieser Fehler auf 10 % geschätzt, für Endolim und AcMeCHex auf 15-20 %, und für die Summe der organischen Nitrate wird ein Fehler von 30 % angenommen.

Eine zusätzliche Identifizierung und quantitative Analyse von Endolim und AcMeCHex wurde, wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben, durchgeführt, indem bei einzelnen Experimenten Gasproben aus dem 1080 l-Reaktor durch eine Intensivkühlfalle mit Diethylether geleitet wurden. Die erhaltenen Lösungen wurden mittels Gaschromatographie mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) durch Dreifachmessung analysiert. Die Kalibrationsgeraden wurden durch Analyse von Lösungen bekannter

Konzentrationen erhalten, wie in Abbildung 3.1.9 dargestellt ist. Ein typisches Chromatogramm ist in Abbildung 3.1.10 gezeigt.

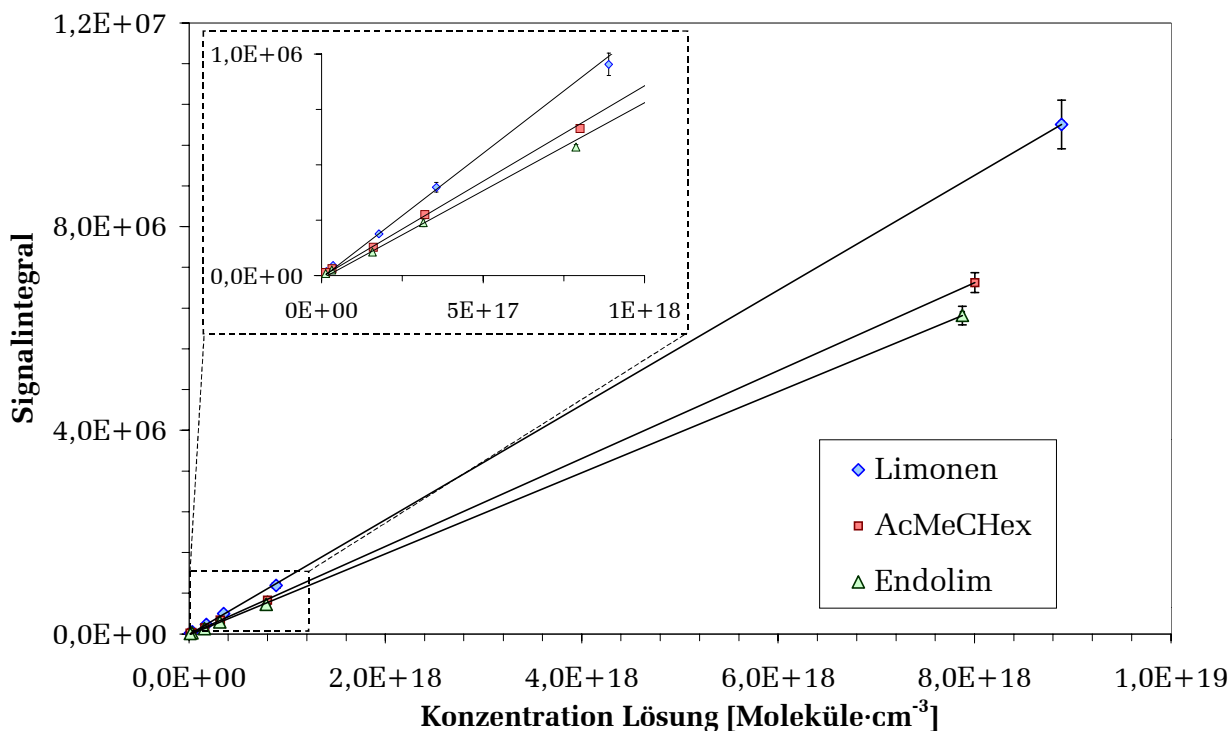


Abbildung 3.1.9: Kalibrationsgeraden des GC-FID für Lösungen von Limonen, Endolim und AcMeCHex. Die eingezeichneten Fehlerbalken der Integrale entsprechen σ_{n-1} für Dreifachbestimmungen der Lösungen und haben daher unterschiedliche Größe.

Die Kalibrationsgeraden für Limonen und die beiden Carbonylverbindungen lauten:

Gleichung 3.1.10: $F_{\text{Limonen}} = (1,13 \pm 0,003) \cdot 10^{-12} \cdot [\text{Limonen}]_{\text{Lösung}} + (-10898 \pm 9985)$

Gleichung 3.1.11: $F_{\text{AcMeCHex}} = (8,63 \pm 0,02) \cdot 10^{-13} \cdot [\text{AcMeCHex}]_{\text{Lösung}} + (-6492 \pm 5642)$

Gleichung 3.1.12: $F_{\text{Endolim}} = (7,96 \pm 0,03) \cdot 10^{-13} \cdot [\text{Endolim}]_{\text{Lösung}} + (-15607 \pm 8699)$

Für die Umrechnung der Signalintegrale F in Konzentrationen wurden nur die Steigungen verwendet. Aus den Konzentrationen der Lösungen wurden die Gasphasenkonzentrationen am Ende der Produktuntersuchungen unter Berücksichtigung der Wandraten im Reaktor während der Probennahme und Verluste in der Leitung zur Kühlfalle berechnet. Diese Verluste wurden in separaten Experimenten gemessen, indem bekannte Gasphasenkonzentrationen von Limonen, Endolim und AcMeCHex in der Kühlfalle gesammelt und anschließend analysiert wurden. Die Sammeleffizienz von Limonen betrug dabei 99 %, von Endolim 90 % und von AcMeCHex 79 %. Die so

erhaltenen Ergebnisse stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den Ergebnissen der FT-IR-Analysen überein.

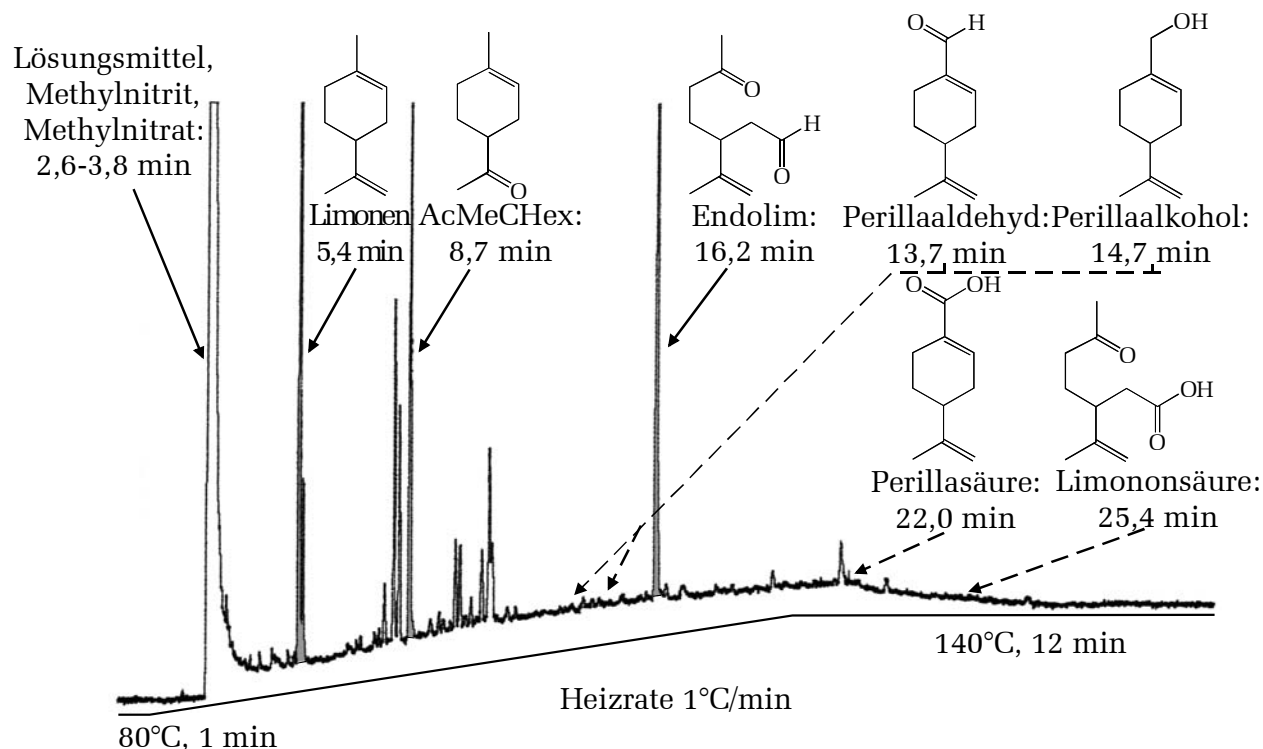


Abbildung 3.1.10: Typisches GC-FID-Chromatogramm zur Analyse der Konzentrationen von Endolim und AcMeCHex sowie zum Versuch, Carbonsäuren als Abbauprodukte zu identifizieren. Zur Verdeutlichung wurden die Ausdrücke der Retentionszeiten entfernt und die integrierten Flächen und das verwendete Temperaturprogramm eingezeichnet. Untersuchte Verbindungen, die in dieser Arbeit nicht als Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten, sind gestrichelt dargestellt.

Die Produktausbeuten von Nitrat 1 und Nitrat 2 wurden ausschließlich durch Entnahme von Gasproben aus dem 1080 l-Reaktor mit anschließender Analyse der erhaltenen Lösungen mittels GC-ECD ermittelt.

In Abbildung 3.1.11 ist ein Gaschromatogramm mit den Signalen für Nitrat 1 und Nitrat 2 zusammen mit nicht identifizierten Signalen, die sekundären Abbauprodukten von Endolim und AcMeCHex zugeordnet werden konnten, dargestellt.

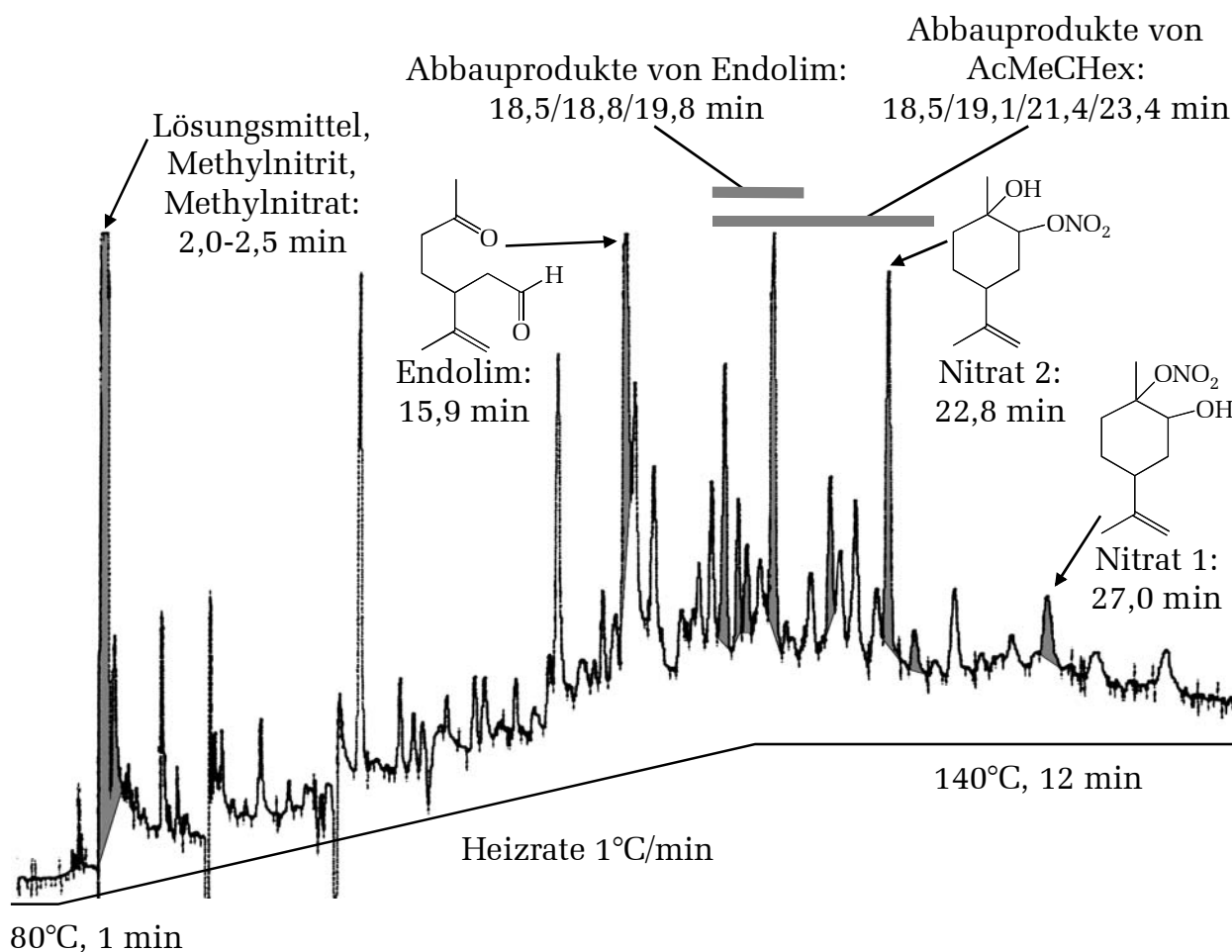


Abbildung 3.1.11: Typisches GC-ECD-Chromatogramm zur Analyse der Konzentrationen von Nitrat 1 und Nitrat 2. Zur Verdeutlichung wurden die Ausdrücke der Retentionszeiten entfernt und die integrierten Flächen und das verwendete Temperaturprogramm eingezeichnet.

In separaten Blindexperimenten mit Gasmischungen aus 1,5 - 3 ppmV Limonen, NO_x und Methylnitrit mit anschließender Probennahme und gaschromatographischer Analyse wurde nur das Lösungsmittelsignal erhalten. Alle anderen Signale in Abbildung 3.1.11 werden daher von Produkten der Reaktion Limonen + OH verursacht.

Um die aus Dreifachbestimmungen erhaltenen integrierten Signale F in Konzentrationen umrechnen zu können, wurde der Gaschromatograph mit Lösungen bekannter Konzentrationen von Nitrat 1 und Nitrat 2 kalibriert. Reproduzierbare Ergebnisse mit Standardabweichungen σ_{n-1} von in der Regel 10 % für Dreifachbestimmungen von Lösungen wurden erhalten, indem der Injektionseinsatz aus Borosilikatglas in regelmäßigen Abständen mit 100 % HNO_3 passiviert wurde. Zusätzlich wurde die Trennsäule des Gaschromatographen vor Analysen durch Injektion von reinem Diethylether oder

von etherischen Lösungen der beiden untersuchten Limonennitrate konditioniert. Ohne diese Passivierung und Konditionierung lagen die Standardabweichungen von Dreifachbestimmungen bei bis zu 50 %. Auf diese Problematik bei chromatographischen Analysen von organischen Nitraten wurde auch von *Roberts* (1990), *Kames und Schurath* (1992) und *Muthuramu et al.* (1993) hingewiesen.

In Abbildung 3.1.12 sind Kalibrationsgeraden dargestellt, die im gleichen Konzentrationsbereich erstellt wurden wie die Lösungen, die bei der Probennahme aus dem Reaktor erhalten wurden.

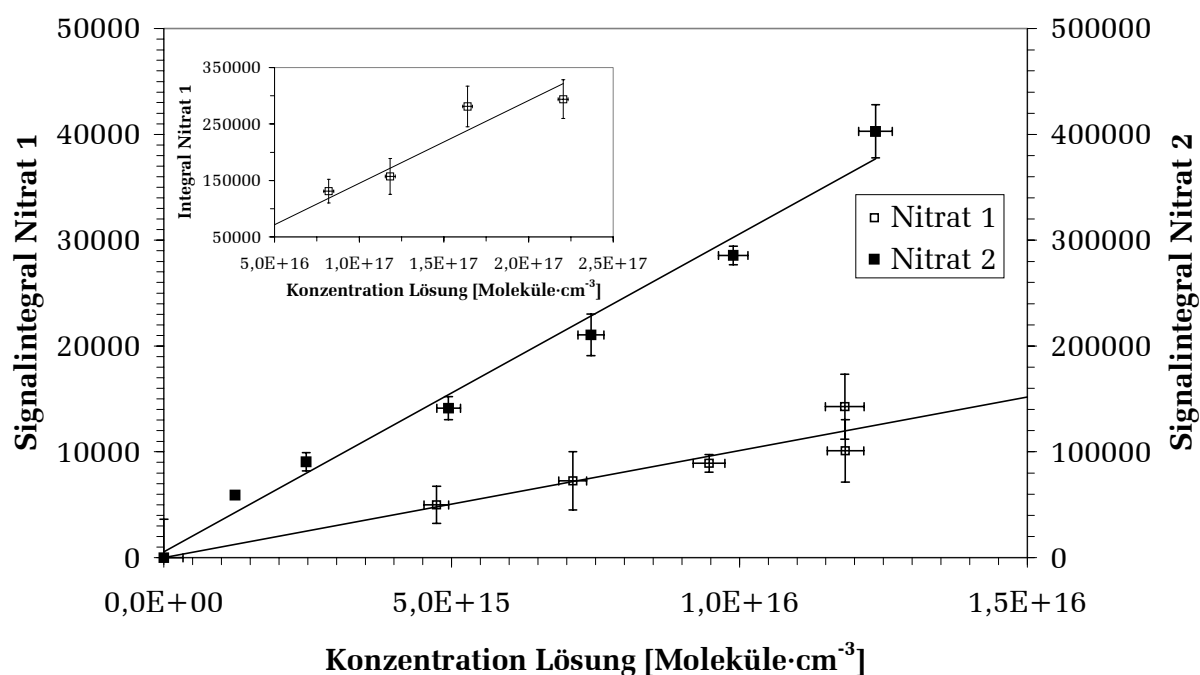


Abbildung 3.1.12: Kalibrationsgeraden des GC-ECD für Lösungen von Nitrat 1 und Nitrat 2. Die eingezeichneten Fehlerbalken der Integrale entsprechen σ_{n-1} für Dreifachbestimmungen der Lösungen und haben daher unterschiedliche Größe.

Die Kalibrationsgeraden für die Nitrate 1 und 2 lauten:

Gleichung 3.1.13: $F_{\text{Nitrat 1}} = (1,46 \pm 0,08) \cdot 10^{-12} \cdot [\text{Nitrat 1}]_{\text{Lösung}} + (-1320 \pm 7936)$

Gleichung 3.1.14: $F_{\text{Nitrat 2}} = (3,01 \pm 0,17) \cdot 10^{-11} \cdot [\text{Nitrat 2}]_{\text{Lösung}} + (5449 \pm 11854)$

Da die Kalibrationsgeraden innerhalb der Fehlergrenzen durch den Nullpunkt verlaufen, wurden die Achsenabschnitte vernachlässigt und nur die Steigungen zur Umrechnung der gemessenen Signalflächen F in Konzentrationen verwendet.

Die Steigungen der Kalibrationsgeraden für Nitrat 1 und 2 unterscheiden sich voneinander um einen Faktor 20. Gleichzeitig liegt der für Nitrat 2 erhaltene Wert bei umge-

rechnet 83 % der Steigung, die für den gleichen Gaschromatographen für Isobutylnitrat als einfaches Alkylnitrat gemessen wurde (*Spittler*, 1997). Dieser Unterschied zwischen einem tertiären (Nitrat 1) und einem sekundären (Nitrat 2) β -Hydroxynitrat kann durch deutlich unterschiedliche thermische Zersetzung dieser Verbindungen erklärt werden. *Hiskey et al.* (1991) beschrieben für eine Anzahl organischer Nitrate die thermische Zersetzung als Prozeß 1. Ordnung und gaben hierfür Aktivierungsenergien und präexponentielle Faktoren nach Arrhenius an. Die Aktivierungsenergien für den thermischen Zerfall von tertiären Nitraten liegen danach um etwa $42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unter den Aktivierungsenergien für sekundäre Nitrate. Für die in dieser Arbeit verwendete Temperatur von 195°C im Injektionssystem des Gaschromatographen berechnet sich mit den Werten von *Hiskey et al.* (1991) eine um den Faktor 5000 schnellere thermische Zersetzung von Nitrat 1 gegenüber Nitrat 2.

Muthuramu et al. (1993) gaben für die relativen Empfindlichkeiten von zwei Gaschromatographen gegenüber primären und sekundären C_2 - C_4 - β -Hydroxynitraten Unterschiede bis zu einem Faktor 3 an.

Die mit Hilfe der Kalibrationsgeraden ermittelten Konzentrationen der Lösungen wurden in Konzentrationen in der Gasphase im Reaktor vor der Probennahme umgerechnet. Die Sammeleffizienz für Nitrat 1 konnte auf diese Weise zu 78,9 % bestimmt werden. Die fehlende Substanzmenge konnte nach Auswaschen des Glasrohres zwischen dem Reaktor und der Kühlfalle innerhalb der Fehlergrenzen wiedergefunden werden. Für Nitrat 2 wurde aufgrund der großen Ähnlichkeit der Molekülstrukturen und der innerhalb der Fehlergrenzen gleichen Wandrate die gleiche Sammeleffizienz angenommen. Für die Nachweisgrenzen von Nitrat 1 und Nitrat 2 ergeben sich somit in Abhängigkeit von der Wandrate im Reaktor Werte zwischen 100 pptV und 2 ppbV. Die gemessenen Konzentrationen von Nitrat 1 und Nitrat 2 am Ende der Gasphasenoxidation von Limonen wurden analog zur Vorgehensweise bei Endolim und AcMeCHex mit Gleichung 3.1.5 und Gleichung 3.1.6 für sekundäre Verlustprozesse korrigiert und die Produktausbeuten, wie in Abbildung 3.1.13 gezeigt, durch Auftragung der korrigierten Konzentrationen aus 23 Einzelexperimenten gegen die jeweils mit OH reagierte Limonenkonzentration ermittelt.

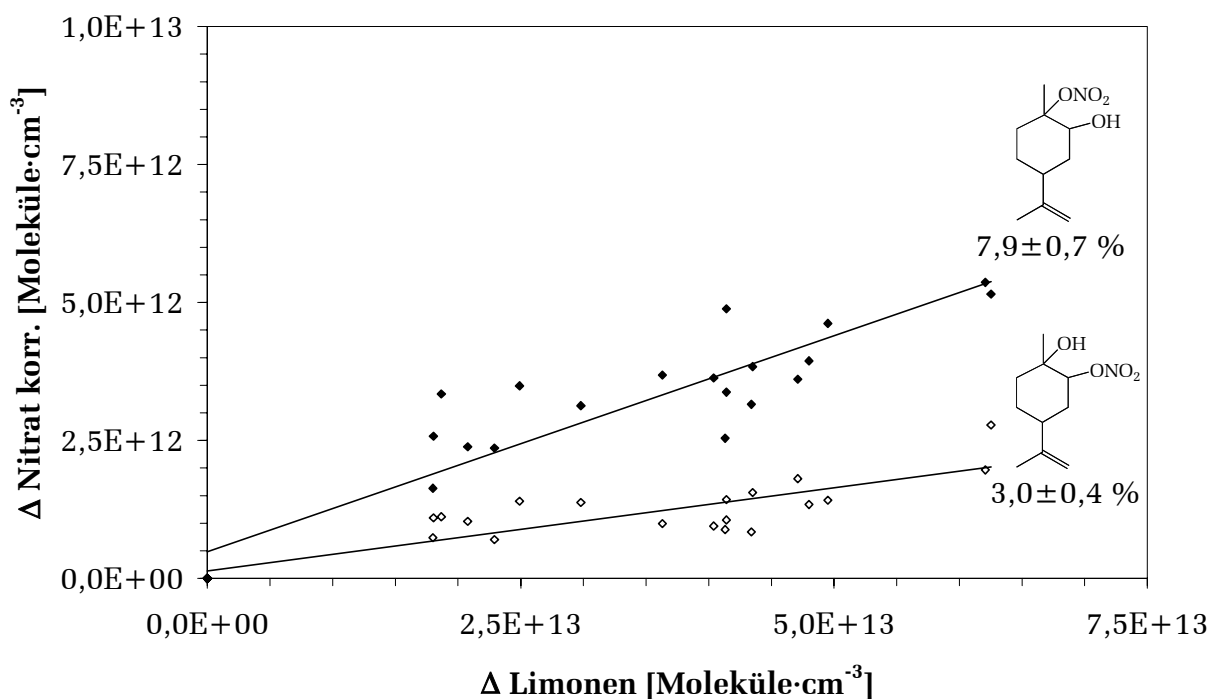


Abbildung 3.1.13: Analyse der Produktausbeuten für Nitrat 1 und Nitrat 2 bei der Oxidation von ppbV Limonen durch OH-Radikale. Jeder gezeigte Datenpunkt entspricht einem eigenen Experiment.

3.1.2 Diskussion

Die mittels FT-IR und GC-FID/GC-ECD erhaltenen Produktausbeuten von Endolim, AcMeCHex, Formaldehyd, Nitrat 1 und Nitrat 2 erlauben die Aufstellung des in Abbildung 3.1.14 gezeigten Oxidationsmechanismus. Alle identifizierten Produkte stammen aus Reaktionswegen, die durch den Angriff von OH an eine der beiden C=C-Doppelbindungen des Limonens herrühren. Produkte wie Perillaaldehyd, die durch Abstraktion eines H-Atoms als einleitende Reaktion erklärt werden könnten, konnten nicht beobachtet werden. Dies läßt sich durch die außerordentlich hohe Reaktivität der Doppelbindungen im Vergleich zum Alkylrest erklären. Ebenso erklärt die beim Limonen im Vergleich zu vielen anderen Monoterpenen fehlende $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe, daß Aceton nicht als Produkt des Limonenabbaus durch OH auftritt.

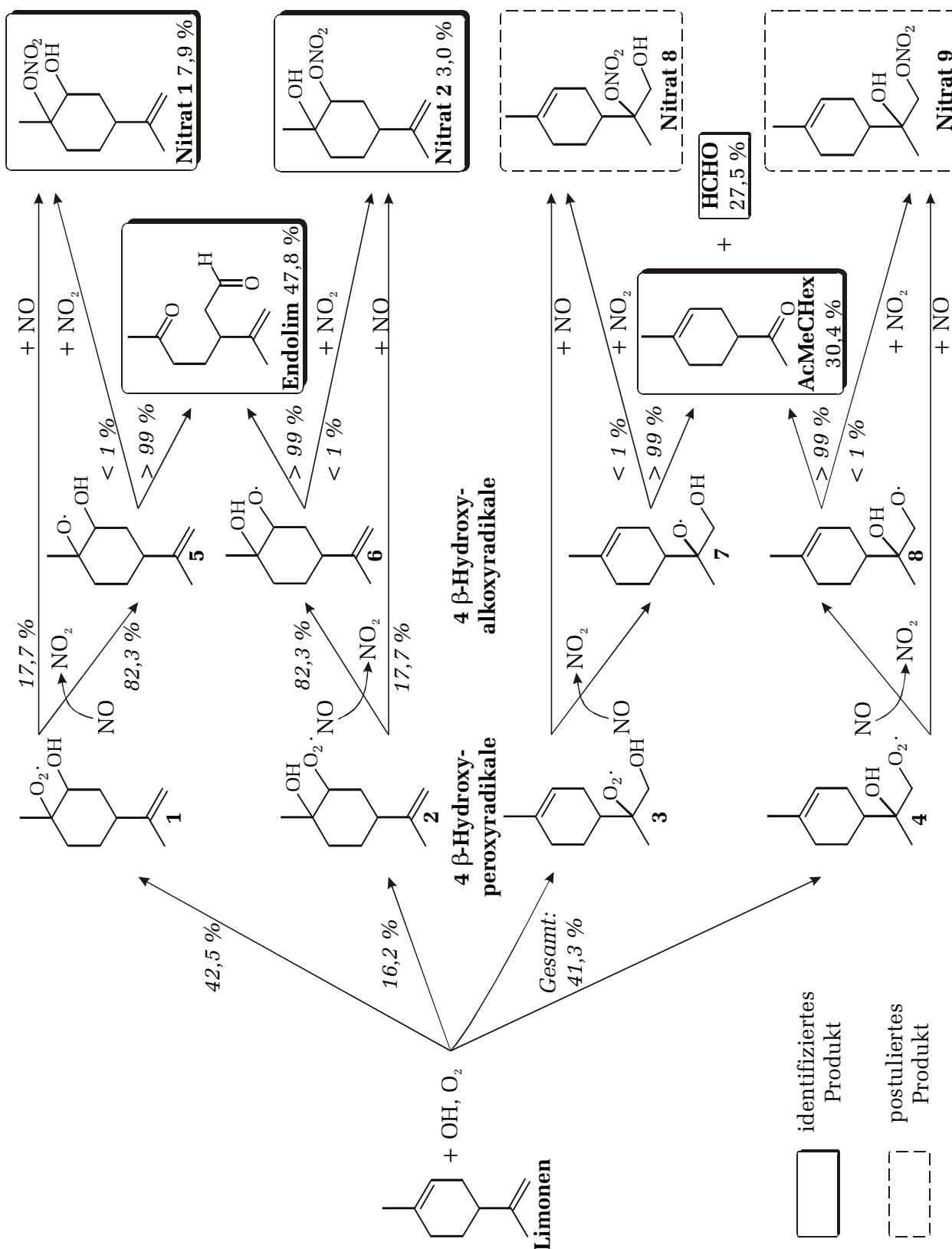


Abbildung 3.1.14: Mechanismus der Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x. Reaktionen des Alkylrestes sind nicht gezeigt. Die Fehler der Produktausbeuten wurden aufgrund der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Abhängigkeit der Produktausbeuten vom verwendeten VOC/NO_x-Verhältnis wurde in der Literatur auch für Pinonaldehyd als das bislang am besten untersuchte Oxidationsprodukt von Terpenen gefunden (*Hjorth, 1998*). *Nozière et al. (1999)* und *Hatakeyama et al. (1991)* konnten diese Abhängigkeit nicht bestätigen, allerdings wurde in der Arbeit von *Nozière et al. (1999)* das VOC/NO_x-Verhältnis nicht systematisch in einem weiten Bereich variiert. Die in dieser Arbeit gefundenen Abhängigkeiten der Produktausbeuten von Endolim, AcMeCHex und der organischen Nitrate können durch die verstärkte Aerosolbildung mit zunehmender VOC-Anfangskonzentration und zunehmendem VOC/NO_x-Verhältnis und dadurch verstärkte Gas-Partikelverteilung der untersuchten Produkte erklärt werden. Eine mögliche Beeinträchtigung der Ergebnisse durch das Auftreten von RO₂· – RO₂· -Reaktionen oder die Bildung von Ozon kann durch die FT-IR-Analyse der Konzentrations-Zeitprofile von NO und NO₂ ausgeschlossen werden. Eine vergleichbare Abhängigkeit für die Produktausbeute von Pinonaldehyd von der VOC-Anfangskonzentration konnten *Nozière et al. (1999)* bei der α -Pinenoxidation finden.

Die Geschwindigkeitskonstanten von Nitrat 1 und Nitrat 2 für die OH-Reaktion konnten mit den verwendeten Instrumenten nicht bestimmt werden, weil die Absorptionen im FT-IR den Produkten dieser organischen Nitrate zu stark ähneln und ein chromatographisches System mit der notwendigen Trennleistung und hoher Zeitauflösung nicht zur Verfügung stand. Das im Kapitel 2.2.3 (Seite 27) beschriebene Verfahren zur Probennahme und gaschromatographischen Analyse hat eine Zeitauflösung von 30 min und ist für kinetische Messungen somit nicht geeignet. Die Abschätzung der Geschwindigkeitskonstanten für Nitrat 1 und Nitrat 2 erfolgte daher analog zu einer kürzlich erschienenen Publikation (*Arey et al., 2001*) mittels Struktur-Reaktivitätsbeziehung (*Kwok und Atkinson, 1995*). Es ist zwar bekannt, daß die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für einfache Alkylnitrate problematischer ist als für Kohlenwasserstoffe oder sauerstoffhaltige Verbindungen (*Neeb, 2000*). Die verschiedenen hier untersuchten Limonenhydroxynitrate sind allerdings ungesättigte Verbindungen und sollten zum weitaus überwiegenden Anteil mit der zweifach bzw. dreifach substituierten Doppelbindung mit OH reagieren. Da die C=C- und ONO₂-Gruppen über eine weite intramolekulare Distanz getrennt sind und für Limonen, Endolim und AcMeCHex eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit Abweichungen von +18 %, +40 % und + 39 % zwischen den in der Literatur gemessenen und ebenfalls mittels SAR abgeschätzten Werten berechnet wurde, können die Abschätzungen für Nitrat 1 und Nitrat 2 als verlässlich angesehen werden.

Bei der Interpretation der Produktausbeuten von organischen Nitraten RONO_2 ist zu beachten, daß die beobachteten Verbindungen nicht nur durch Reaktion von Peroxyradikalen $\text{RO}_2\cdot$ mit NO gebildet werden können, sondern nach Gleichung 3.1.15 auch durch Reaktion von Alkoxyradikalen $\text{RO}\cdot$ mit NO_2 . Diese Reaktion ist in der Atmosphäre aufgrund der geringen NO_2 -Konzentrationen nahezu bedeutungslos (Roberts, 1990), aber unter Laborbedingungen können so hohe NO_2 -Konzentrationen auftreten, daß ein signifikanter Teil der beobachteten organischen Nitratre über diese Reaktion gebildet wird. Die wesentlichen Reaktionskanäle von Alkoxyradikalen sind Zerfallsreaktionen, die Reaktion mit molekularem Sauerstoff und Isomerisierungsreaktionen (Gleichung 3.1.16-Gleichung 3.1.18). Die relative Bedeutung von Gleichung 3.1.15 im Vergleich zu den anderen möglichen Reaktionskanälen für Alkoxyradikale unter den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen wurde mit den Geschwindigkeitskonstanten aus Tabelle 3.1.3 berechnet.



Tabelle 3.1.3: Verwendete Geschwindigkeitskonstanten zur Abschätzung der Obergrenze der Nitratbildung durch Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO_2 (Atkinson, 1994).

Reaktion	k (298 K)
$\text{RO}\cdot + \text{NO}_2$	$3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Zerfall	$8,6 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
$\text{RO}\cdot + \text{O}_2$	$7,6 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$
Isomerisierung	0 s^{-1} (s. u.)

Für die Reaktion $\text{RO}\cdot + \text{NO}_2$ wurde eine Nitratausbeute von 100 % angenommen und für k_{O_2} , k_{Zerfall} und $k_{\text{Isomerisierung}}$ die kleinsten Literaturwerte verwendet, um mit Gleichung 3.1.19 eine Obergrenze für die Nitratbildung durch Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO_2 zu erhalten.

$$\text{Gleichung 3.1.19: } Y_{\text{Nitrat}}(\text{RO}\cdot + \text{NO}_2) = \frac{k_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]_{\text{Mittel}}}{k_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2]_{\text{Mittel}} + k_{\text{O}_2} \cdot [\text{O}_2] + k_{\text{Zerfall}} + k_{\text{Isomerisierung}}}$$

Setzt man für die einzelnen Experimente in dieser Arbeit jeweils die mittleren gemessenen NO_2 -Konzentrationen ein, so erhält man als Obergrenze $Y_{\text{Nitrat}}(\text{RO}\cdot + \text{NO}_2)$ für die

Nitratbildung durch Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO_2 1,1 % . Da der Zerfall gegenüber der O_2 -Reaktion und Isomerisierung dominiert, ist der Anteil $Y_{\text{Nitrat}}(\text{RO}\cdot + \text{NO}_2)$ für primäre, sekundäre und tertiäre Alkoxyradikale praktisch gleich groß. Bei der Isomerisierung von β -Hydroxyalkoxyradikalen des Limonens ist zu bedenken, daß eine H-Verschiebung nach Abbildung 3.1.15 entweder über eine sterisch ungünstige 2,5-axial-äquatoriale Anordnung (**1a** und **2a**) oder über einen gespannten Vier- (**2b**) oder Fünfring (**1b**) verlaufen muß und daher unwahrscheinlicher ist als eine Isomerisierung langkettiger Alkoxyradikale (Eberhard *et al.*, 1995; Calogirou *et al.*, 1999). Bei der Untersuchung des strukturell ähnlichen, jedoch nicht substituierten Cyclohexoxyradikals konnten keine Produkte gefunden werden, die auf eine Isomerisierung des Radikals hindeuten (Aschmann *et al.*, 1997). Der Isomerisierungskanal sollte beim Limonen und ähnlich substituierten Cyclohexanderivaten noch weniger ausgeprägt sein als beim Cyclohexan, da der Ring durch sperrige Substituenten in der Sesselkonformation fixiert wird und somit intramolekulare Bewegungen zusätzlich eingeschränkt werden. Daher wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Isomerisierung der betreffenden Alkoxyradikale mit 0 angenommen.

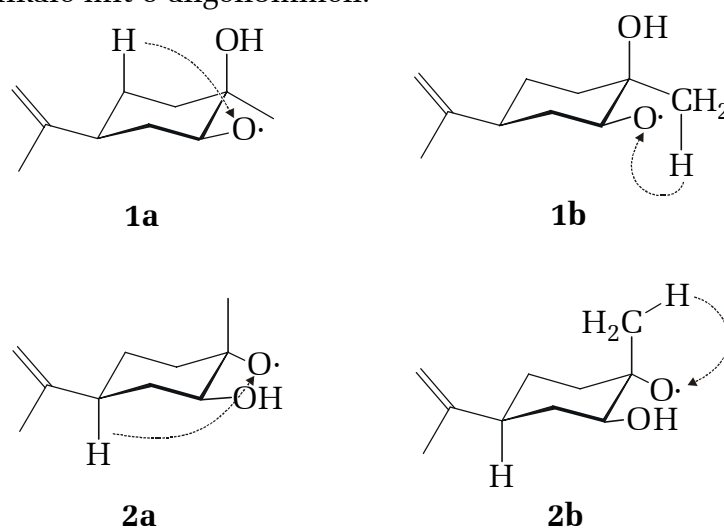


Abbildung 3.1.15: Zwei der Alkoxyradikale, deren Reaktionen mit NO_2 zur Bildung von Nitrat 1 und Nitrat 2 führen können. Die gezeigten möglichen Isomerisierungen durch H-Verschiebung stehen wie die Zerfalls- und O_2 -Reaktionen in Konkurrenz zur Nitratbildung über die NO_2 -Reaktion.

Es kann auf diese Weise abgeschätzt werden, daß von den mittels GC-ECD ermittelten Produktausbeuten für Nitrat 1 und Nitrat 2 von zusammen 10,9 Mol-% maximal 0,5 % aus der Reaktion der vorhandenen Alkoxyradikale mit NO_2 gebildet werden. Die so ermittelten Verzweungsverhältnisse sind in den in Abbildung 3.1.14 dargestellten Mechanismus integriert.

Tabelle 3.1.4: Produktausbeuten für die beiden untersuchten Limonenhydroxynitrate, korrigiert für den Anteil der Reaktion $\text{RO}\cdot + \text{NO}_2$.

Verbindung	Ausbeute [Mol-%]
Nitrat 1	$7,5 \pm 0,7$
Nitrat 2	$2,9 \pm 0,4$

Die gemessenen Produktausbeuten für Nitrat 1 und Nitrat 2 resultieren aus der unterschiedlich großen Stabilität der durch Addition von OH an die endozyklische C=C-Doppelbindung entstehenden sekundären und tertiären β -Hydroxyalkylradikale **1** und **2** (siehe Abbildung 3.1.14). Derartige Verhältnisse von Angriffswahrscheinlichkeiten von OH an olefinische Doppelbindungen sind in der Literatur bislang kaum bekannt, da die analysierten Produkte in der Mehrzahl Carbonylverbindungen sind und ihre Bildung daher unabhängig von der Regioselektivität des OH-Angriffs ist. In einer Abschätzung von *Peeters et al.* (1994) aus publizierten Geschwindigkeitskonstanten wurde für den Angriff von OH an Isopren ein Verhältnis von tertiären und sekundären β -Hydroxyalkylradikalen von 65:35 prognostiziert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die beim Isopren entstehenden Radikale durch Resonanz mit der allylischen Doppelbindung stabiler sind als die beim Limonen entstehenden Radikale. Aus den für Nitrat 1 und Nitrat 2 gewonnenen Daten kann für die endozyklische Doppelbindung von Limonen eine Angriffswahrscheinlichkeit von 72:28 zugunsten des tertiären Alkylradikals berechnet werden.

Bislang liegen nur wenige sowie widersprüchliche Messungen über die Nitratbildung tertiärer Alkylperoxyradikale vor (*Wirtz, 1991; Hoppe, 2000*). Aus diesen Arbeiten läßt sich gegenwärtig nicht ableiten, ob die Nitratbildung für sekundäre und tertiäre Alkylperoxyradikale unterschiedlich groß ist. Als sicher kann lediglich die um einen Faktor 2-3 verminderte Nitratbildung primärer Alkylperoxyradikale angesehen werden (*Hoppe, 2000*). Unter der Annahme, daß der nitratbildende Reaktionskanal für die gebildeten sekundären und tertiären Alkylperoxyradikale gleich groß ist, kann diese Nitratbildung aus den gemessenen Produktausbeuten für Endolim, Nitrat 1 und Nitrat 2 zu 17,7 % berechnet werden. Das Verhältnis der Produktausbeuten von Endolim und AcMeCHex spiegelt die Angriffswahrscheinlichkeit von OH auf die endozyklische bzw. terminale C=C-Doppelbindung wieder und beträgt somit 59:41. Der in dieser Arbeit experimentell bestimmte Wert stimmt sehr gut mit der mittels SAR (*Kwok und Atkinson, 1995*) bestimmten Angriffswahrscheinlichkeit von 63:37 überein. Berücksichtigt man diese Angriffswahrscheinlichkeit, so kann für Nitrat 8 und Nitrat 9

eine Produktausbeute von zusammen 7,0 % und für alle vier in Abbildung 3.1.16 dargestellte β -Hydroxynitrate eine Gesamtausbeute von 17,9 % erwartet werden.

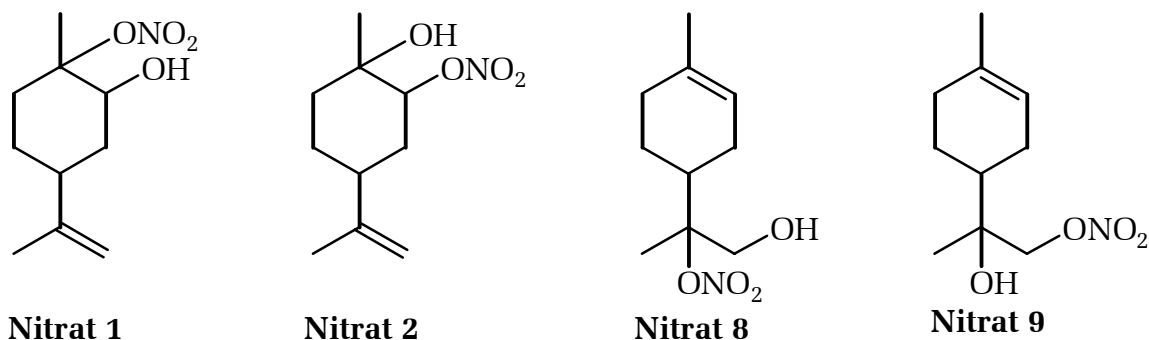


Abbildung 3.1.16: Vier isomere β -Hydroxynitrate, die bei der Reaktion von Limonen mit OH in Anwesenheit mit NO_x gebildet werden.

Dieses Ergebnis stimmt gut mit Gesamtnitratenausbeuten von 18 ± 9 % überein, die von *Nozière et al.* (1999a) für den Abbau von α -Pinen mit OH in Anwesenheit von NO_x bestimmt wurden. Durch Modellierung von Photosmogexperimenten von α -Pinen erhielten *Kamens und Jaoui* (2001) Gesamtnitratenausbeuten von 23 %.

Da die mittels FT-IR abgeschätzte Gesamtausbeute an organischen Nitraten von $22,4 \pm 6,2$ % (Tabelle 3.1.2) leicht über den in dieser Arbeit bestimmten Ausbeuten für Nitrat 1 und Nitrat 2 und den abgeschätzten Ausbeuten für Nitrat 8 und Nitrat 9 liegt, wurde in zusätzlichen Experimenten mittels FT-IR und GC-ECD die Gesamtausbeute an organischen Nitraten bei den Weiterreaktionen der beiden Hauptabbauprodukte Endolim und AcMeCHex mit OH bestimmt. Die Gesamtnitratenausbeute dieser Weiterreaktionen wurde mittels FT-IR in der gleichen Weise wie bei den Limonenexperimenten mit einer integrierten Bandenstärke abgeschätzt. In den erhaltenen ECD-Chromatogrammen konnte aufgrund fehlender Referenzverbindungen kein Produkt identifiziert werden. Aufgrund der Retentionszeiten von Nitrat 1 und Nitrat 2 wurden die in Abbildung 3.1.17 gezeigten Signale den organischen Nitraten zugeordnet, die beim Abbau von Endolim und AcMeCHex entstehen. Mit einem gemittelten Kalibrierungsfaktor von $1,5 \cdot 10^{-11}$ $\text{Signalfläche} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1}$ und der gleichen Wandrate wie der von Endolim kann eine Gesamtnitratenausbeute aller Folgereaktionen von 25-33 % abgeschätzt werden.

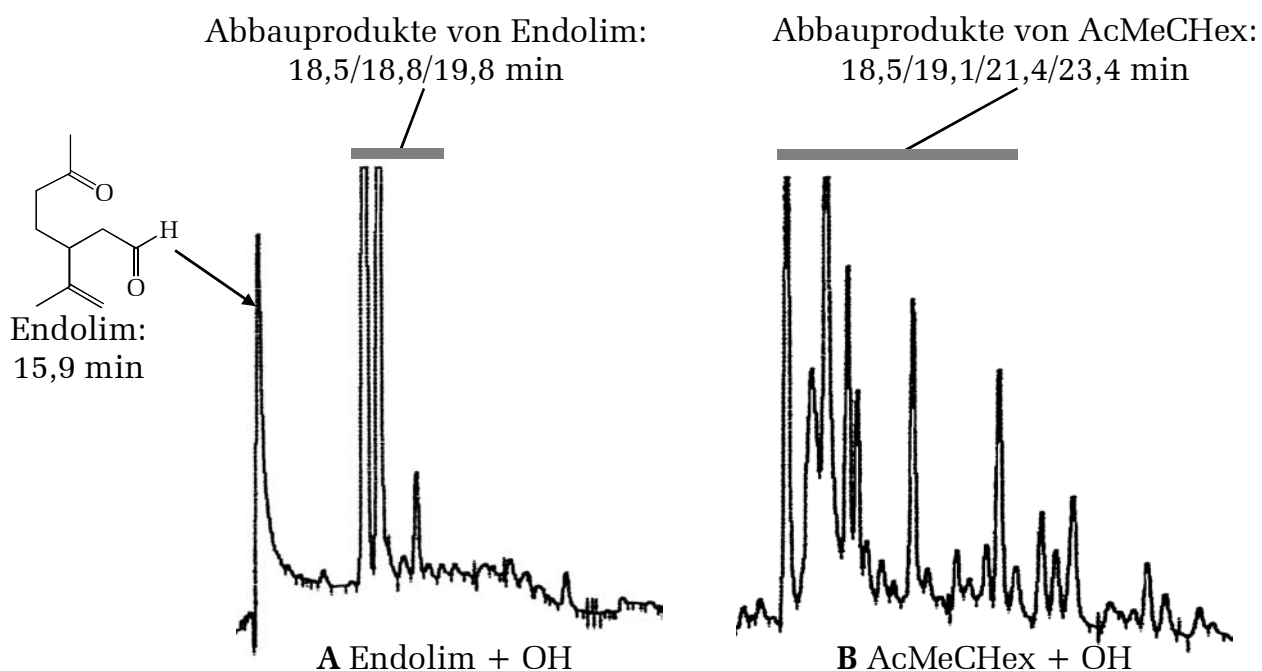


Abbildung 3.1.17: Analyse der Reaktionen von Endolim (A) und AcMeCHex (B) mit OH-Radikalen mittels GC-ECD auf Bildung von organischen Nitraten. Die Signale unter den grauen Balken wurden als Signale von organischen Nitraten angenommen.

Eine in Abbildung 3.1.18 dargestellte Simulation zeigt, daß bei einer Nitratausbeute von jeweils 17,9 % für die Folgereaktionen von Endolim, AcMeCHex und den primär entstehenden organischen Nitraten am Ende eines typischen Limonenexperiments etwa 30 % der beobachteten organischen Nitrate aus Sekundärreaktionen stammen und somit für die Berechnung einer Produktausbeute nicht berücksichtigt werden dürfen. Produktausbeuten für organische Nitrate bei der OH-Reaktion von Isopren, die in früheren Arbeiten durch Integration typischer Nitratschwingungsbanden von FT-IR-Spektren gemessen wurden (Wirtz, 1991; Ruppert, 1996), haben diese Produktion von organischen Nitraten in sekundären Folgereaktionen möglicherweise unterschätzt und kamen daher zu höheren Ausbeuten, als mittels Gaschromatographie beim Isopren (Chen *et al.*, 1998) gemessen wurde.

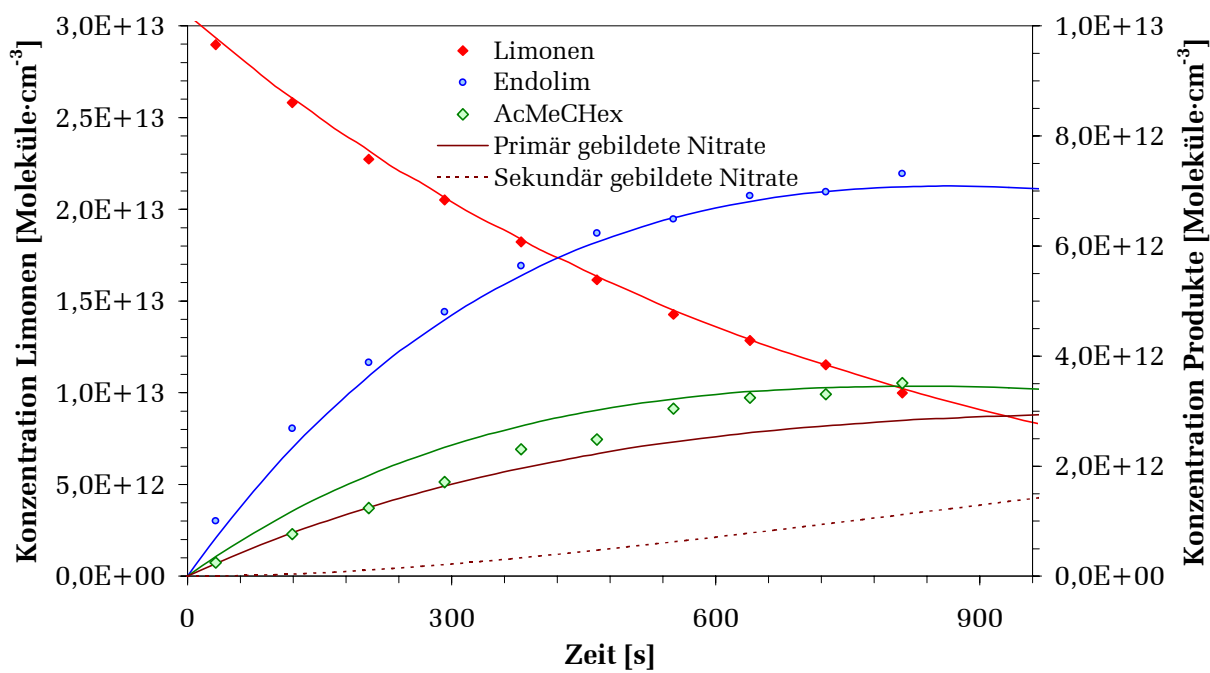


Abbildung 3.1.18: Simulation der Reaktion von 1,24 ppmV Limonen mit OH zur Aufklärung des Einflusses von sekundären Reaktionswegen auf die beobachtete Gesamtkonzentration an organischen Nitraten.

3.1.3 *trans*-2-Buten + OH in Anwesenheit von NO_x: Ergebnisse

Die Oxidation von *trans*-2-Buten mit OH wurde zum einen untersucht, weil das Produkt 3-Nitrooxybutan-2-ol (BUHN) in dieser Arbeit als Modellverbindung für die Photolyse von β -Hydroxynitrat verwendet wird. Zum anderen wurden bislang in der Literatur nur Untersuchungen am *cis*-2-Buten durchgeführt, so daß ein Vergleich der beiden Isomere sinnvoll ist. Zur Bestimmung der Produktausbeuten wurden in der EUPHORE-Kammer A zwei sogenannte Photosmog-Experimente durchgeführt, bei denen der VOC und NO_x sowie SF₆ in die Kammer gegeben wurden und anschließend die Abnahme des VOC und die Bildung von Produkten unter trockenen Bedingungen verfolgt wurden. Dabei wurden Acetaldehyd und BUHN als Hauptabbauprodukte nachgewiesen. Da die FT-IR-Absorptionen von BUHN nicht zweifelsfrei von den Absorptionen anderer möglicher organischer Nitrate unterschieden werden können, wurde die Bildung von BUHN mit einem GC-ECD verfolgt. Zusätzlich zum BUHN-Signal zeigten die ECD-Chromatogramme ein weiteres Signal, welches keinem bekannten Produkt der *trans*-2-Butenoxidation zugeordnet werden konnte. Mittels FT-IR konnten Acetaldehyd und PAN als Abbauprodukte identifiziert und quantifiziert werden. In Abbildung 3.1.19 ist ein Konzentrations-Zeitprofil eines dieser Experimente dargestellt. Es wird deutlich, daß Acetaldehyd und BUHN ohne zeitliche Verzögerung als Primärprodukte der OH-Reaktion gebildet werden.

Die Mischungsverhältnisse des Eduktes und der identifizierten Produkte wurden für sekundäre Verluste korrigiert. Die Leckverluste in der Kammer wurden durch Verfolgung der SF₆-Abnahme mittels FT-IR zu $(0,96-1,00) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Für die Photolyseverluste für BUHN wurde die separat bestimmte Photolysefrequenz von $9,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ verwendet (siehe dazu Kapitel 3.3.2).

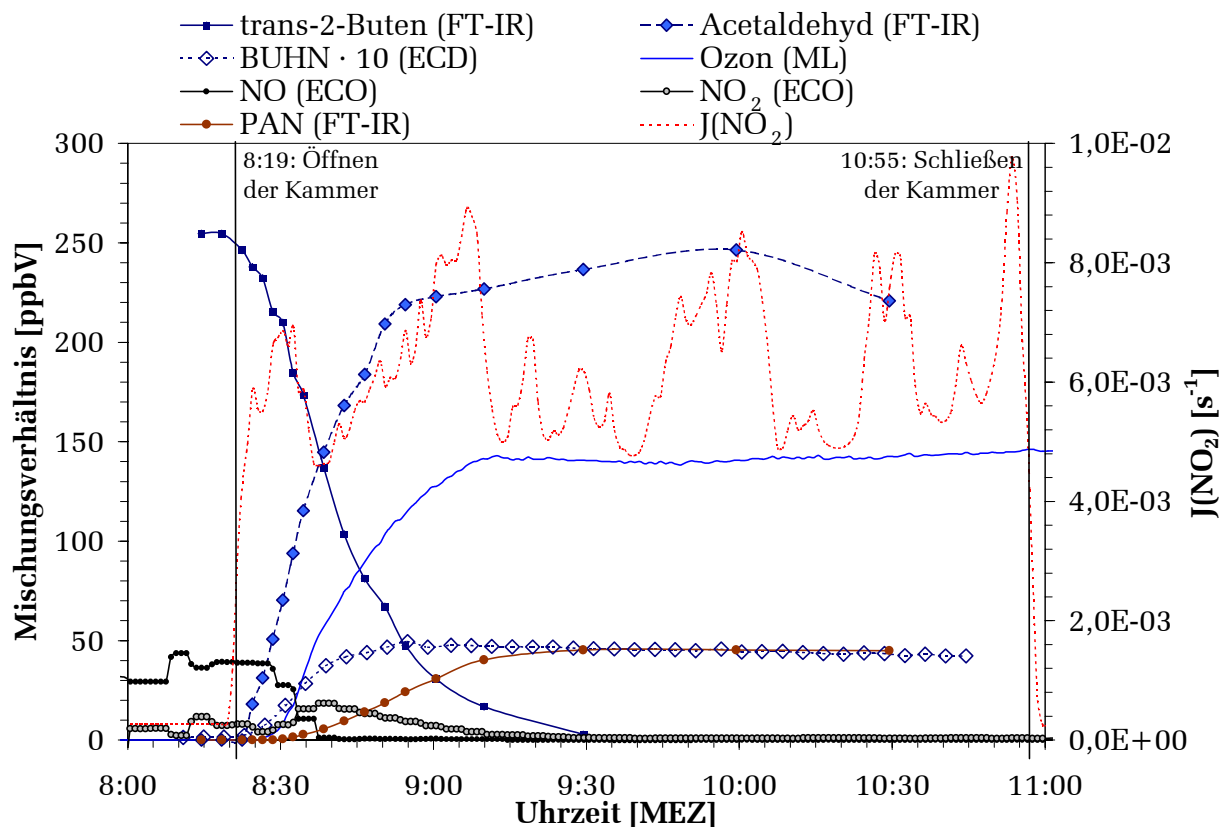


Abbildung 3.1.19: Konzentrations-Zeit-Verlauf eines Smogexperiments von 255 ppbV *trans*-2-Buten und 47 ppbV NO_x .

Die Korrektur für Photolyseverluste von Acetaldehyd unter den in den Smogexperimenten herrschenden Lichtbedingungen wurde mit Hilfe der in Kammer B gemessenen Spektralverteilung, den Absorptionsquerschnitten für Butanal und einer Quantenausbeute von 0,06 berechnet (Moortgat, 2000). Diese Photolyseverluste betragen allerdings weniger als 2 % am Gesamtverlust von Acetaldehyd. Bei den Korrekturen für Verluste für OH-Reaktion der Produkte wurde für Acetaldehyd die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{OH}} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson, 1994) verwendet und für BUHN mittels SAR (Kwok und Atkinson, 1995) k_{OH} zu $2,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Zusätzlich wurden die gemessenen Mischungsverhältnisse für *trans*-2-Buten für die Reaktion mit Ozon mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{O}_3} = 1,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson, 1997) korrigiert. Die korrigierten Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd und BUHN wurden, wie in Abbildung 3.1.20 gezeigt, zur Ermittlung der Produktausbeuten gegen die korrigierten Mischungsverhältnisse von *trans*-2-Buten aufgetragen.

Für die nachgewiesene, jedoch nicht identifizierte Verbindung, berechnet sich bei einer mit BUHN vergleichbaren Detektorempfindlichkeit des ECD eine Produktausbeute von deutlich unter 1 %.

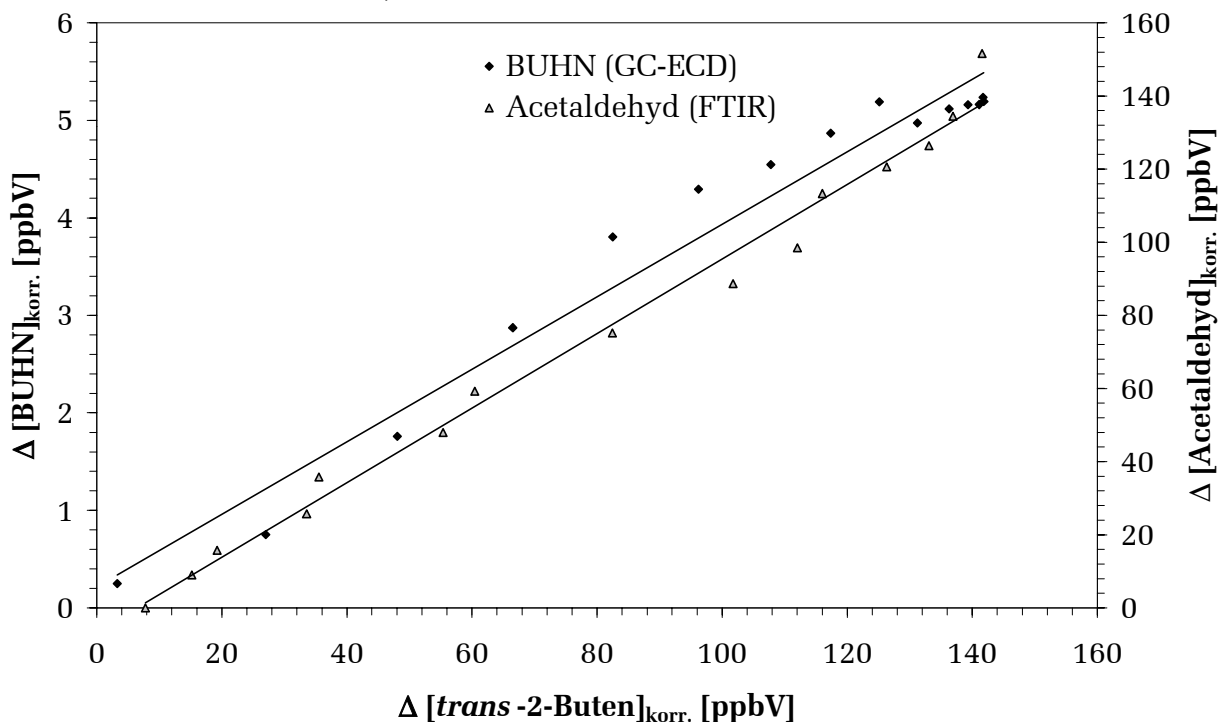


Abbildung 3.1.20: Produktausbeuten für Acetaldehyd und BUHN bei einem Smogexperiment mit 255 ppbV *trans*-2-Buten. Alle Mischungsverhältnisse wurden für sekundäre Verluste korrigiert.

Die Ergebnisse der beiden Smogexperimente sind in Tabelle 3.1.5 zusammengestellt, wobei die Fehler aus den Standardabweichungen σ_{n-1} sowie den Fehlern durch die Kalibrierungen des FT-IR und des ECD für *trans*-2-Buten, Acetaldehyd und BUHN berechnet wurden.

Tabelle 3.1.5: Produktausbeuten bei Smogexperimenten von *trans*-2-Buten in der EUPHORE-Kammer A. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen dem Gesamtfehler (siehe Text).

Datum	[<i>trans</i> -2-Buten] ₀ [ppbV]	[NO] _{x,0} [ppbV]	Ausbeute Acetaldehyd [%]	Ausbeute BUHN [%]
30. April 1999	306	49	106 ± 15	3,7 ± 1,2
1. Mai 1999	255	47	102 ± 15	3,7 ± 0,8

3.1.4 Diskussion

Die Ergebnisse lassen sich durch den in Abbildung 3.1.21 dargestellten Oxidationsmechanismus erklären und zeigen, daß die Reaktion von *trans*-2-Buten **1** mit OH in Anwesenheit von NO_x praktisch ausschließlich zum β-Hydroxyperoxyradikal **2** führt, das entweder unter Addition von NO zu BUHN **3** oder unter Bildung von NO₂ zu einem β-Hydroxyalkoxyradikal **4** reagiert. Dessen Zerfall oder Reaktion mit O₂ liefert Acetaldehyd **5** als einziges identifiziertes Produkt. Eine Isomerisierung des Radikals **4** würde einen fünfgliedrigen Übergangszustand voraussetzen und darüber hinaus die Abstraktion eines H-Atoms von einer Methylgruppe bedingen und ist daher sehr unwahrscheinlich.

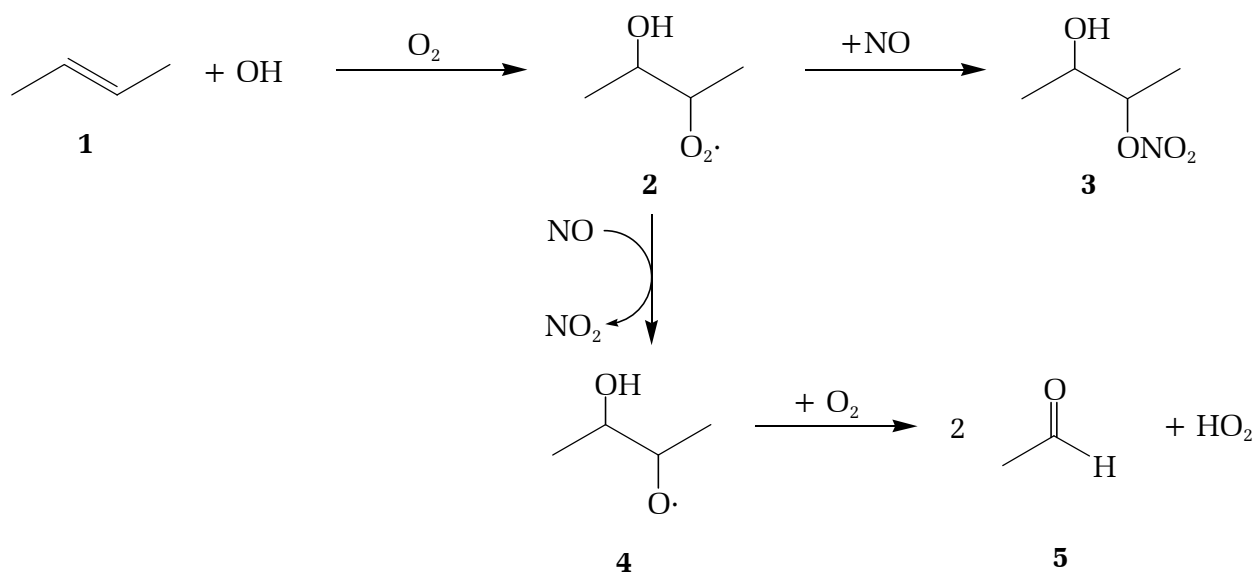


Abbildung 3.1.21: Vorgeschlagener Oxidationsmechanismus für die Reaktion von *trans*-2-Buten mit OH in Anwesenheit von NO_x unter Bildung von Acetaldehyd und BUHN.

BUHN konnte in zwei Veröffentlichungen in Laborexperimenten mit künstlichen Lichtquellen als Produkt der Reaktion von *cis*-2-Buten nachgewiesen werden (*O'Brien et al.*, 1998; *Muthuramu et al.*, 1993). Die Produktausbeute wurde in diesen Arbeiten zu (3,4±0,5) % beziehungsweise (3,7±0,9) % bestimmt und stimmt damit ausgezeichnet mit der in dieser Arbeit gefundenen Produktausbeute beim *trans*-Isomer überein. Dieser Vergleich zeigt, daß die Reaktionen der entstehenden β-Hydroxyperoxyradikale **2** mit NO unabhängig von der Stereochemie des VOC in gleichem Maße zum beobachteten Produkt BUHN führt. Acetaldehyd konnte von *Tuazon et al.* (1998) als Produkt der Reaktion des *cis*-Isomers von 2-Buten mittels FT-IR, GC-FID und API-MS identifiziert und mit einer Ausbeute von (185±25) % molarer Ausbeute quantifiziert werden. Auch dieses Ergebnis von *Tuazon et al.* (1998) stützt somit den hier vorgestellten Abbaumechanismus von *trans*-2-Buten.

3.1.5 Vergleich der Produktausbeuten für organische Nitrate mit der Literatur

Die beim Limonen und *trans*-2-Buten gemessenen Gesamtnitratenausbeuten können mit den in Kapitel 1.2 (Seite 10) vorgestellten Literaturwerten in einem gemeinsamen Diagramm aufgetragen werden, um den funktionalen Zusammenhang zwischen der Molekülgröße und der Gesamtnitratenausbeute zu erläutern.

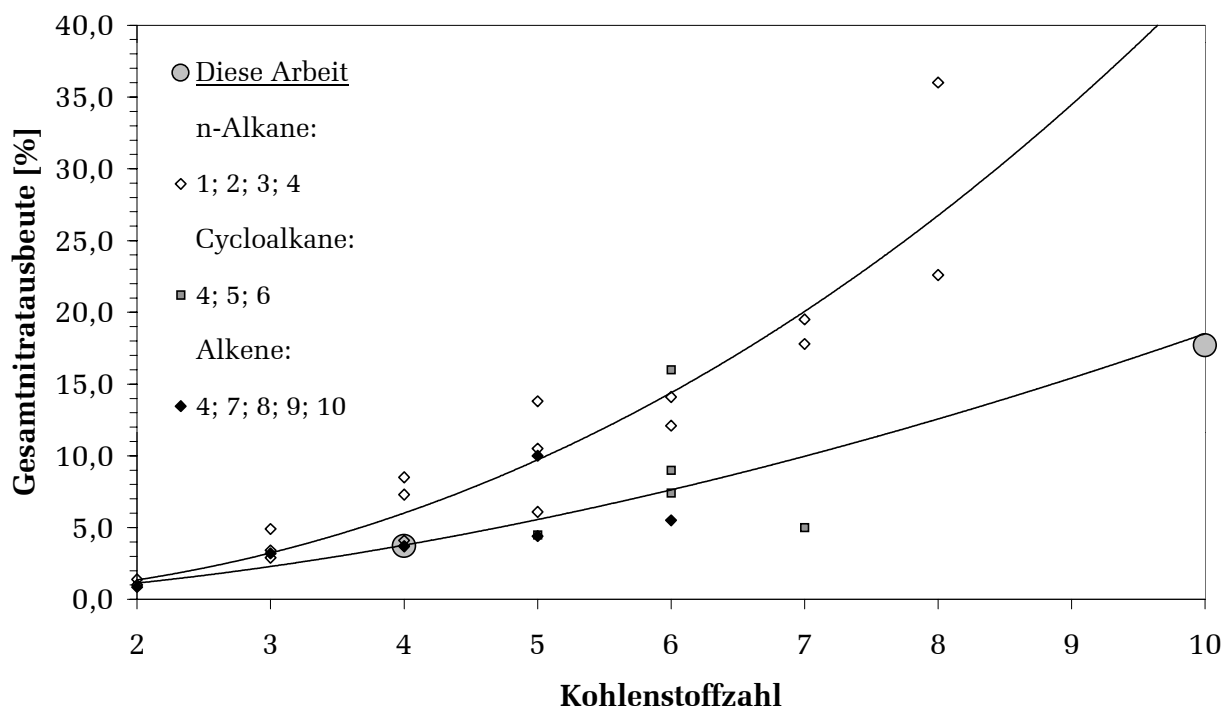


Abbildung 3.1.22: Vergleich der beim Limonen und *trans*-2-Buten gemessenen Gesamtnitratenausbeuten mit den in Abbildung 1.2.5 vorgestellten Literaturwerten. Zur Zuordnung der Legendeneinträge zu den einzelnen Arbeiten siehe Seite 10.

Man erkennt in Abbildung 3.1.22, daß die Produktausbeuten für organische Nitrate für Alkene aufgrund des erwähnten Nachbargruppeneffekts zwischen der OH- und ONO₂-Gruppe um praktisch einen Faktor 2 unter den Ausbeuten der Alkane mit gleicher Kohlenstoffzahl liegen. An der gezeigten Informationslücke für Alkene mit 7 bis 9 Kohlenstoffatomen erkennt man ebenfalls die Wichtigkeit, für BVOCs wie in dieser Arbeit die Ausbeute für organische Nitrate direkt zu messen. Aufgrund der Fehler der Einzelmessungen und der teilweise deutlichen Abweichungen zwischen den verschiedenen Publikationen ist eine Extrapolation von Produktausbeuten für große Moleküle wie Terpene zu unsicher.

3.2 Aerosolbildung

3.2.1 Beschreibung eines Modellaerosols und seiner Eigenschaften

Auf der Grundlage der Ergebnisse der Produktanalysen für die Reaktion von Limonen mit OH-Radikalen wurde ein aus drei Abbauprodukten des Limonens bestehendes Modellaerosol entwickelt. Hintergrund hierfür ist die Notwendigkeit, für die Auswertung von Aerosolexperimenten und Anwendung ihrer Ergebnisse physikalische Eigenschaften der Partikelphase wie Dichte, Oberflächenspannung und Brechungsindex zu kennen. Oft wird als Dichte $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ angenommen, um aus gemessenen Volumenverteilungen die Masse der Partikelphase berechnen zu können (*Hatakeyama et al.*, 1991; *Hallquist et al.*, 1999; *Yu et al.*, 1999). Werte für die Oberflächenspannung, den Brechungsindex und andere Parameter wurden in der Literatur wiederholt von als vergleichbar angesehenen Modellverbindungen übernommen (*Seinfeld und Pandis*, 1998; *Moldanova und Ljungström*, 2000). Für diese Arbeit wurden die physikalischen Eigenschaften des in Abbildung 3.2.1 gezeigten Modellaerosols als repräsentativ für die bei der Oxidation von Limonen entstehenden Aerosole angenommen. Da die in dieser Arbeit durchgeführten mechanistischen Untersuchungen der Reaktion von Limonen mit OH eine Abhängigkeit der Produktausbeuten von Endolim, AcMeCHex und organischen Nitraten von der anfänglichen Limonenkonzentration ergaben und dies durch eine Aufkondensation auf vorhandene Partikel erklärt werden kann, erscheint der Ansatz eines Modellaerosols aus diesen drei Verbindungen gerechtfertigt.

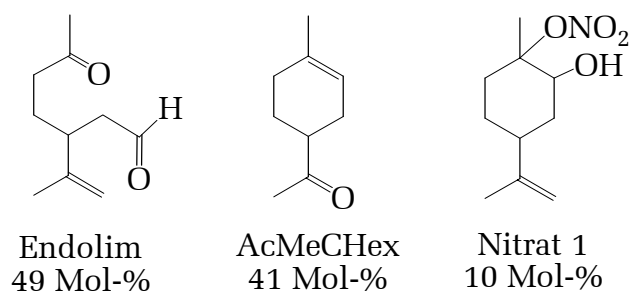


Abbildung 3.2.1: Zusammensetzung des verwendeten Modellaerosols.

Die Oberflächenspannungen von Limonen, Endolim und AcMeCHex sowie von mehreren Mischungen wurden mit einem Interfacial-Tensiometer (KRÜSS K 8600) bei 22°C gemessen. Zur Korrektur möglicher Gerätefehler wurde zusätzlich die Oberflächenspannung von Wasser gemessen und durch Vergleich mit dem auf 22°C extrapolierten Literaturwert (*Lide*, 1994) ein Korrekturfaktor von 0,991 ermittelt. Alle Meßwerte für die organischen Verbindungen wurden auf diese Weise korrigiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.1 zusammengefaßt.

Falls sich bei der Ausbildung einer Partikelphase geringe Mengen des unpolaren VOC auf der Oberfläche eines Partikels akkumulieren, würde dies die Oberflächenspannung des Partikels wesentlich beeinflussen. Gegenwärtige Modelle zur Beschreibung der Bildung und des Verhaltens eines Aerosols gehen jedoch davon aus, daß ein Molekülagglomerat die gleiche Oberflächenspannung besitzt wie eine Flüssigkeit der gleichen Zusammensetzung (*Seinfeld und Pandis, 1998*). Durch Vergleich der Oberflächenspannungen von Mischung 1 und 2 erkennt man allerdings, daß sich bei Zugabe einer kleinen Menge an Limonen zu Mischung 1 die Oberflächenspannung nur geringfügig um 1,7 % verkleinert. Eine durch Oberflächenanreicherung von Limonen auf dem sekundär gebildeten organischen Aerosol verursachte Änderung der Oberflächenspannung kann daher vernachlässigt werden.

Die Dichte des Modellaerosols wurde durch eine Dreifachanalyse auf einer Analysenwaage bei 298 K bestimmt:

Gleichung 3.2.1: $\sigma = 1,129 \pm 0,031 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Diese Dichte wurde verwendet, um bei den Reaktionen von Limonen und Endolim mit OH-Radikalen und bei der Reaktion von Limonen mit NO_3 die Volumina der gemessenen Partikelverteilungen in ihre Massen umzurechnen und so Massenausbeuten berechnen zu können. Die gewichtete Molmasse des Modellaerosols beträgt

Gleichung 3.2.2: $M = 161 \text{ g}\cdot\text{Mol}^{-1}$.

Tabelle 3.2.1: Gemessene Oberflächenspannungen von in dieser Arbeit untersuchten Reinsubstanzen und Mischungen bei 22°C.

Name	Molenbruch				Oberflächenspannung $\rho[\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}]$
	Limonen	Endolim	AcMeCHex	Nitrat 1	
Limonen					$29,5 \pm 0,1$
Endolim					$38,0 \pm 0,1$
AcMeCHex					$34,7 \pm 0,1$
Mischung 1	0	0,695	0,305	0	$36,2 \pm 0,1$
Mischung 2	0,02	0,68	0,3	0	$35,6 \pm 0,1$
Modellaerosol	0	0,49	0,41	0,1	$35,6 \pm 0,1$

Zusätzlich wurde der Brechungsindex des Modellaerosols bei 20°C mit einem Abbé-Refraktometer von ZEISS bestimmt und dabei auch die Brechungsindizes von Methanol und Toluol aufgenommen und durch Vergleich mit den Literaturwerten (*Lide, 1994*) mögliche Gerätefehler korrigiert.

Gleichung 3.2.3: $n^{20^\circ\text{C}}(\text{Modellaerosol}) = 1,482 \pm 0,0007$

Der Wert ist typisch für eine Probe, die über eine C=C-Doppelbindung verfügt. Der Zahlenwert könnte in Modellierungen verwendet werden, deren Ziel die Aufklärung des Einflusses von sekundär gebildetem organischem Aerosol auf den Strahlungshaushalt der Atmosphäre ist.

Mit Hilfe der Oberflächenspannung σ , der Dichte ρ und der Molmasse M wurde mit der Kelvin-Gleichung 3.2.4 berechnet, wie groß die Übersättigung P_A/P_A^\ominus der Gasphase des Modellaerosols über der gekrümmten Oberfläche eines Partikels von $r_p = 1,5$ nm Radius sein muß, damit Verdampfung und Kondensation von Materie im Gleichgewicht stehen und das Partikel damit stabil ist. Der Wert für r_p wurde eingesetzt, weil er einer Detektionseffizienz von 50 % des in den Experimenten verwendeten Ultrafein-Partikelzählers entspricht und die so berechnete Übersättigung der Gasphase vergleichbar ist mit dem Zustand im 1080 l-Reaktor zu dem Zeitpunkt, an dem eine Partikelbildung nachweisbar ist.

Gleichung 3.2.4: $\frac{P_A}{P_A^\ominus} = e^{\frac{2 \cdot \sigma \cdot M}{R \cdot T \cdot \rho \cdot r_p}}$

Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für σ , ρ und M sowie die daraus berechnete Übersättigung der Gasphase können mit Werten von *Moldanova und Ljungström* (2000) verglichen werden, die Simulationsexperimente für die Reaktion Limonen + NO_3 aus EUPHORE mit abgeschätzten Werten für ρ und M anfitteten und auf diese Weise die Partikelbildung der Reaktion untersuchten. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 3.2.2 zusammengestellt.

Tabelle 3.2.2: Berechnete Übersättigung in der Gasphase mit in dieser Arbeit gemessenen und in der Literatur verwendeten Werten. ^①: aus Anfittung von Experimenten erhalten; ^②: abgeschätzte Eingangswerte für die Fittung.

	<i>Moldanova und Ljungström (2000)</i>	Diese Arbeit
σ [dyn·cm ⁻¹]	31,2 ^①	35,6 ± 0,1
ρ [g·cm ⁻³]	1,08 ^②	1,129 ± 0,031
M [g·mol ⁻¹]	150 ^②	161
$\frac{P_A}{P_A^\ominus}$ (T=298 K)	10,3	15,4

Man erkennt, daß die in der Literatur abgeschätzten beziehungsweise aus Anfittung erhaltenen Werte recht gut mit den gemessenen Werten des hier beschriebenen Mo-

dellaerosols übereinstimmen. Aufgrund des exponentiellen Ausdrucks für die Übersättigung der Gasphase führt die systematische Abweichung der gemessenen Werte nach oben jedoch zu einem um 50 % höheren Wert für die Übersättigung der Gasphase. Da auch in anderen für Aerosolmodellierungen verwendeten Gleichungen exponentielle Terme auftreten, wird die Unsicherheit deutlich, experimentelle Werte anzufitten, bzw. aus makroskopisch ermittelten Parametern die Ausbildung einer Partikelphase zu berechnen.

3.2.2 Limonen + OH: Ergebnisse

Die Untersuchung der Bildung eines sekundären organischen Aerosols (SOA) beim Abbau von Limonen durch OH-Radikale wurde im 1080 l-Reaktor bei einem Totdruck von 1000 ± 20 mbar im Temperaturbereich von 284 - 313 K durchgeführt. Das Mischungsverhältnis von Limonen zu Beginn der Reaktion wurde zwischen 5 und 2700 ppbV variiert. Bei den meisten Experimenten wurden OH-Radikale durch Photolyse von Methylnitrit in synthetischer Luft als Füllgas generiert. Bei einem Teil der Experimente wurden die OH-Radikale jedoch durch H_2O_2 -Photolyse in synthetischer Luft erzeugt, um einen möglichen Einfluß der spektralen Verteilung im Reaktor auf die Aerosolbildung zu untersuchen. Bei den einzelnen Experimenten wurde der Reaktorinhalt vor dem Start der Aerosolanalytik und der Photolyse im Dunkeln durchmischt. Während der Experimente blieben die Umwälzventilatoren ausgeschaltet, um Wandverluste für die gasförmigen und partikelgebundenen Verbindungen zu minimieren.

Die Gasmenge, die dem Reaktor kontinuierlich für die Aerosolanalytik entnommen wurde, mußte während der Experimente ebenso kontinuierlich nachgeführt werden, um den Gesamtdruck im Reaktor und damit die Gasflüsse durch das SMPS konstant zu halten. Aus dem kontinuierlich nachgeführten Gasstrom $v_{\text{Verd.}}$ in das Reaktorvolumen V_{Reaktor} wurde die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{Verd.}}$ für die Verdünnung des Reaktionsgemisches nach Gleichung 3.2.5 berechnet.

$$\text{Gleichung 3.2.5: } k_{\text{Verd.}} = \frac{V_{\text{Verd.}}}{V_{\text{Reaktor}} \cdot 60}$$

$$\text{Gleichung 3.2.6: } V(t_2)_{\text{korr.}} = V(t_2)_{\text{gem.}} + K(t_2)$$

$$\text{Gleichung 3.2.7: } K(t_2) = V(t_1)_{\text{gem.}} \cdot (1 - e^{-k_{\text{Verd.}} \cdot (t_2 - t_1)}) + K(t_1)$$

$$\text{Gleichung 3.2.8: } Y_{\text{Masse}} = \frac{V_{\text{korr.}} \cdot \sigma \cdot 100}{\Delta M_{\text{VOC, korr.}}}$$

$$\text{Gleichung 3.2.9: } \Delta M_{\text{VOC, korr.}} = \frac{k_{\text{OH, Limonen}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{OH, Limonen}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Verd.}}} \cdot \Delta M_{\text{VOC, gem.}}$$

Die gemessenen Aerosolvolumenkonzentrationen $V_{\text{gem.}}$ wurden mit Hilfe von Gleichung 3.2.6 und Gleichung 3.2.7 korrigiert, um für die Bestimmung der Massenausbeute Y_{Masse} nach Gleichung 3.2.8 auch die Partikel zu berücksichtigen, die durch das Meßverfahren während des Experiments aus dem Reaktor gesaugt wurden. Die maximale Korrektur belief sich am Ende eines halbstündigen Experiments auf nur etwa 3 %, so daß die Verdünnung des Reaktionsgemisches aufgrund des großen Reak-

torvolumens keine große Fehlerquelle darstellt. Eine Wandrate für das gebildete Partikelvolumen konnte über einen Zeitraum von einer halben Stunde innerhalb der Fehlergrenzen nicht festgestellt werden und wurde daher bei der Korrektur der gemessenen Partikelvolumina nicht berücksichtigt. Eine kinetische Korrektur des Partikelvolumens für den Verlust von Limonen durch die kontinuierliche Verdünnung des Reaktionsgemisches wurde nicht durchgeführt, da nicht bekannt ist, welche Verbindungen den entscheidenden Schritt der Nukleation starten. Der Bruchteil an Limonen, der während der Experimente für die Aerosolanalytik aus dem Reaktor gesaugt wurde, ist sehr klein im Vergleich zu dem Anteil, der mit den vorhandenen OH-Radikalen reagierte. Andere Verlustprozesse wie Photolyse oder Wanddeposition wurden bei den Experimenten dieser Versuchsreihe nicht beobachtet. Die Konzentration an OH-Radikalen betrug typischerweise $5 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$, so daß aufgrund der hohen Reaktivität von Limonen ($k_{\text{OH},298\text{K}} = 1,71 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) die Korrektur für $\Delta M_{\text{VOC, kor.}}$ nach Gleichung 3.2.9 bei allen Experimenten kleiner als 3 % war. In Abbildung 3.2.2 ist exemplarisch eine Volumenverteilung für die Reaktion von Limonen mit OH gezeigt.

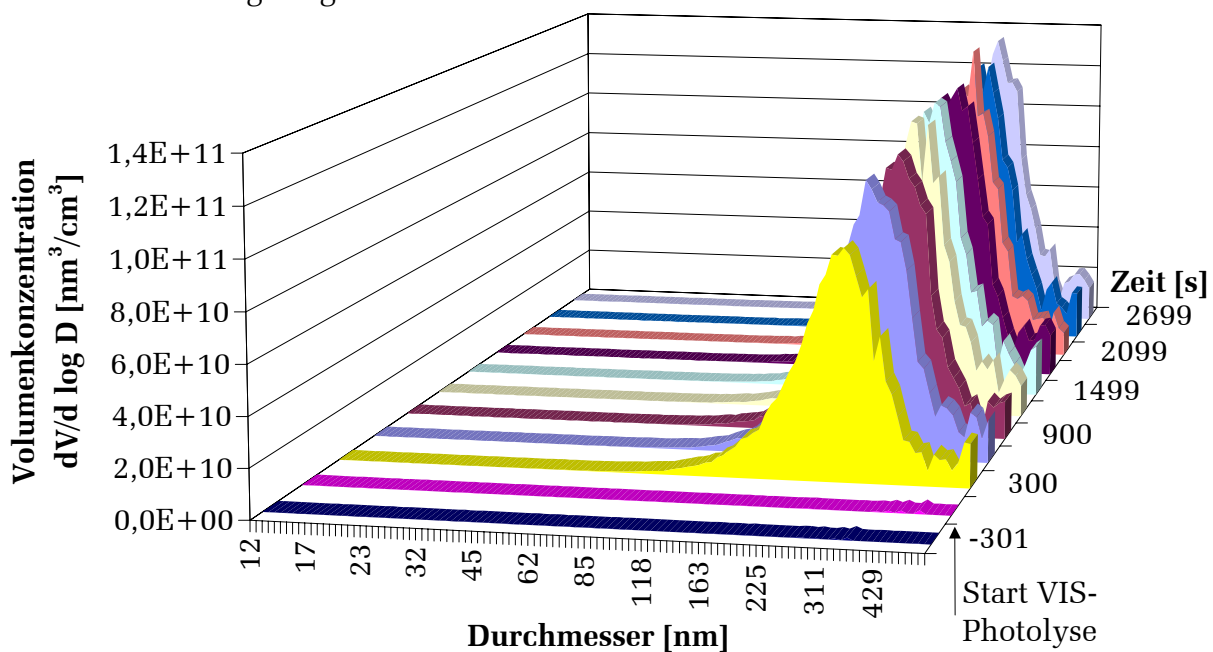


Abbildung 3.2.2: Analyse der Aerosolgrößenverteilung bei der Oxidation von 89 ppbV Limonen bei 298 K durch OH-Radikale mit dem SMPS.

Es fällt bei nahezu allen mit dem SMPS gemessenen Partikelverteilungen auf, daß das Reaktionsvolumen zu Beginn praktisch partikelfrei ist und ab etwa 5-10 min nach dem Start der OH-Generierung Verteilungsfunktionen gemessen werden, ohne daß Zwischenschritte von kleinen Integralen und Partikeldurchmessern auftreten. Dies

läßt sich durch die hohe Geschwindigkeit der Partikelbildung von bis zu $2500 \text{ Partikel} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ im Vergleich zur Zeitauflösung von 5 min für das SMPS-Gerät erklären. Abbildung 3.2.3 zeigt die mit dem Ultrafein-Partikelzähler in hoher Zeitauflösung gemessene Gesamtpartikelkonzentration in Abhängigkeit von der Reaktionszeit für das gleiche Experiment wie in Abbildung 3.2.2. Man erkennt, daß mit einer kurzen Zeitverzögerung von 177 s nach dem Beginn der OH-Generierung die Bildung von Partikeln einsetzt und nach nur 120 s bereits die maximale Partikelkonzentration erreicht wird. Das Durchlaufen eines Maximums der Gesamtkonzentration an Partikeln kann dadurch erklärt werden, daß mit fortschreitender Reaktionszeit die zur Partikelneubildung führende homogene Nukleation abnimmt zugunsten einer Aufkondensation von Materie auf vorhandenen Partikeln. Außerdem stellt die Koagulation von kleinen Partikeln eine Senke für die Partikelanzahl dar.

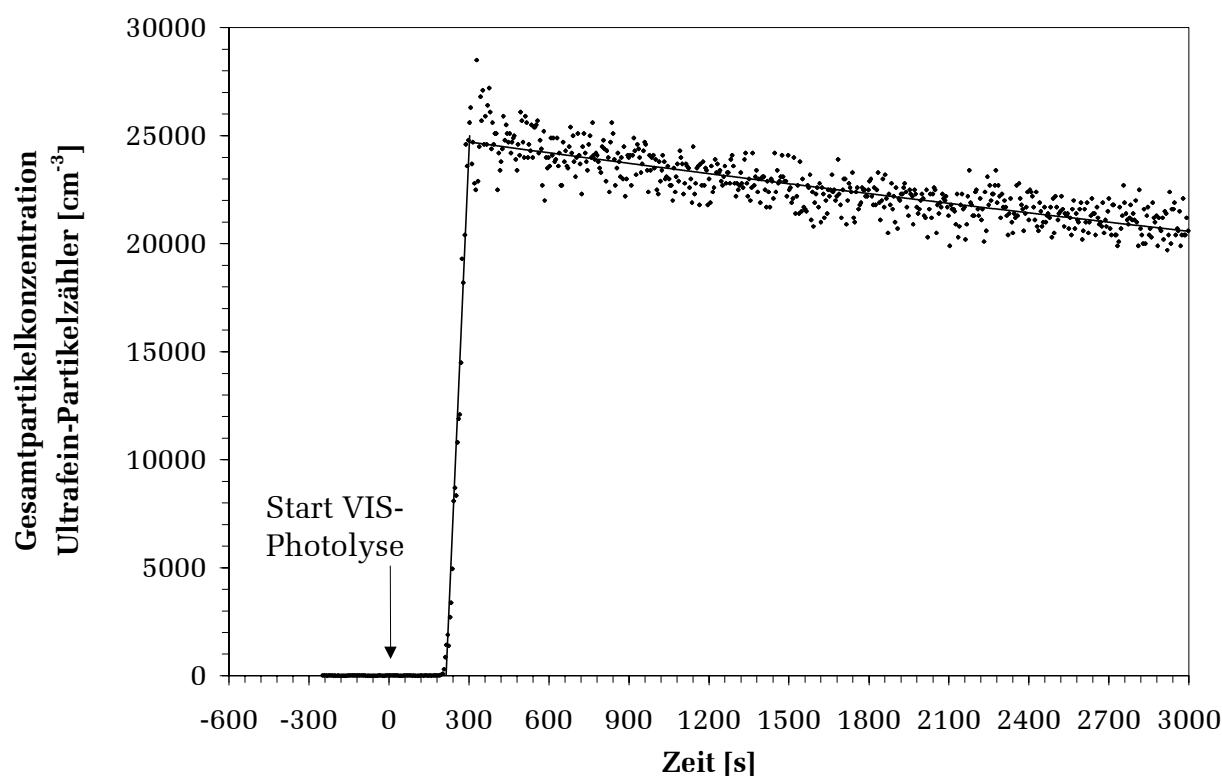


Abbildung 3.2.3: Analyse der Nukleationskonzentration bei der Oxidation von 89 ppbV Limonen bei 298 K durch OH-Radikale mit dem Ultrafein-Partikelzähler.

In der Anfangsphase des Experiments reicht die verwendete Zeitauflösung des SMPS daher nicht aus, um Größenverteilungen zu messen, so daß in Abbildung 3.2.2 ab 300 s Reaktionszeit plötzlich eine Volumenverteilung mit einem Maximum bei 280 nm zu sehen ist. Auf eine Veränderung der Gasflüsse und Variationszeiten für die

Steuerung des elektrischen Feldes im Innern des elektrostatischen Klassifizierers wurde dennoch verzichtet, weil das Gesamtpartikelvolumen am Ende der Reaktion ein wichtiges Ergebnis der SMPS-Analyse ist und mit deutlich verringerter Zeitauflösung nicht bestimmt werden kann.

Die Anfangsphase des Experiments liefert durch Messung der Gesamtpartikelkonzentration mit dem Ultrafein-Partikelzähler bei gleichzeitiger Messung des VOC-Abbaus mit dem FT-IR die Nukleationskonzentration, das heißt die VOC-Konzentration, bei der die Nukleation startet. Dieser Schwellenwert der Partikelbildung folgt aus der Notwendigkeit, daß zumindest eine der im Reaktor vorhandenen Verbindungen ihren Sättigungsdampfdruck P_A^\ominus bei der gegebenen Temperatur soweit überschreiten muß, daß sich stabile Partikelkeime bilden können, auf die schwer flüchtige Abbauprodukte aufkondensieren können. Für die Experimente bei Raumtemperatur wurde die Übersättigung der Gasphase nach der Kelvin-Gleichung 3.2.4 für das Limonen-Modellaerosol zu

Gleichung 3.2.10: $P_A/P_A^\ominus(298\text{ K})=15,4$

bestimmt. Die Obergrenze des Dampfdrucks der reinen, die Partikelbildung auslösenden Verbindung, muß also um diesen Faktor kleiner sein als der Druck, der der Konzentration an Produkten entspricht, die mit der in Abbildung 3.2.3 dargestellten Methode gemessen wurde:

Gleichung 3.2.11: $P_A^\ominus = \frac{n \cdot R \cdot T}{15,4 \cdot V}$

Aus den in diesen Experimenten gewonnenen Daten läßt sich somit die Obergrenze des Dampfdrucks der die Nukleation startenden Verbindung abschätzen.

Bei einem Teil der Experimente wurde beobachtet, daß die Aerosolgrößenverteilungen im Verlauf der Reaktion teilweise aus dem Meßbereich wanderten und somit eine fehlerfreie Integration zur Bestimmung des Gesamtvolumens der Partikel nicht mehr möglich war. Dieses Verhalten der Partikel ist darauf zurückzuführen, daß im Verlauf des Experiments die Kondensation von schwerflüchtigen Produkten auf bestehenden Partikeln zu Lasten der Partikelneubildung begünstigt wird. Das gleiche Problem wurde von *Hallquist et al.* (1999) bei der Aerosolbildung der Reaktionen von NO_3 mit α - und β -Pinen geschildert. Da die Obergrenze des Meßbereiches stark von den verwendeten Gasflüssen und von der Konfiguration des Massenträgheits-Partikelabscheiders im SMPS-System abhängt und somit nicht beliebig zu größeren Durchmessern ausgeweitet werden kann, wurde eine mathematische Lösung des Problems angewendet. Bei diesen Experimenten konnten die Meßwerte, die noch innerhalb des

Meßbereichs lagen, als log-normalverteilt angesehen und somit entsprechend Gleichung 3.2.12 angefitet werden.

Gleichung 3.2.12:
$$\frac{dV}{dD} = a \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln D - \ln x_0}{b} \right)^2}$$

Durch Integration der log-Normalverteilungsfunktion erhält man Gleichung 3.2.13 (Pawłowski, 1971), in die zur Berechnung des Gesamtvolumens die Fitparameter a, b und x_0 eingesetzt werden müssen.

Gleichung 3.2.13:
$$V = \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot a \cdot b \cdot e^{\ln x_0 + \frac{1}{2} b^2}$$

Die Übereinstimmung dieser Vorgehensweise mit den Ergebnissen des Meßdatenerfassungsprogramms von TSI wurde an einem Experiment getestet, bei dem die Verteilungsfunktion noch vollständig innerhalb des Meßbereiches lag. Die Meßwerte wurden gemäß Gleichung 3.2.12 angefitet und die Fitparameter in Tabelle 3.2.3 erhalten. Eine graphische Darstellung der Anfittung ist in Abbildung 3.2.4 gezeigt.

Tabelle 3.2.3: Ermittelte Fitparameter zur Überprüfung des verwendeten Integrationsverfahrens.

Fitparameter	Ergebnis
a	$(1,65 \pm 0,03) \cdot 10^8 \text{ nm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$
b	$0,2862 \pm 0,0045$
x_0	$252,6 \pm 1,1 \text{ nm}$

Aus den erhaltenen Fitparametern wurde das Gesamtvolumen der Partikelphase zu $3,12 \cdot 10^{10} \text{ nm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ bestimmt. Die Auswertung mit dem Meßdatenerfassungsprogramm von TSI liefert mit $3,21 \cdot 10^{10} \text{ nm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ ein Gesamtvolumen, das um nur 3 % vom berechneten Wert abweicht. Dieser Vergleich zeigt zusammen mit den kleinen statistischen Unsicherheiten der Fitparameter, daß eine Anfittung der Experimente in der beschriebenen Weise zu verlässlichen Resultaten führt und somit auch Experimente ausgewertet werden können, bei denen die Verteilungsfunktion zu einem Teil aus dem Meßbereich wandert. Die unkorrigierten Volumina lagen typischerweise um 30 % unter den durch Anfittung erhaltenen Werten, der höchste Korrekturfaktor lag bei 2,7.

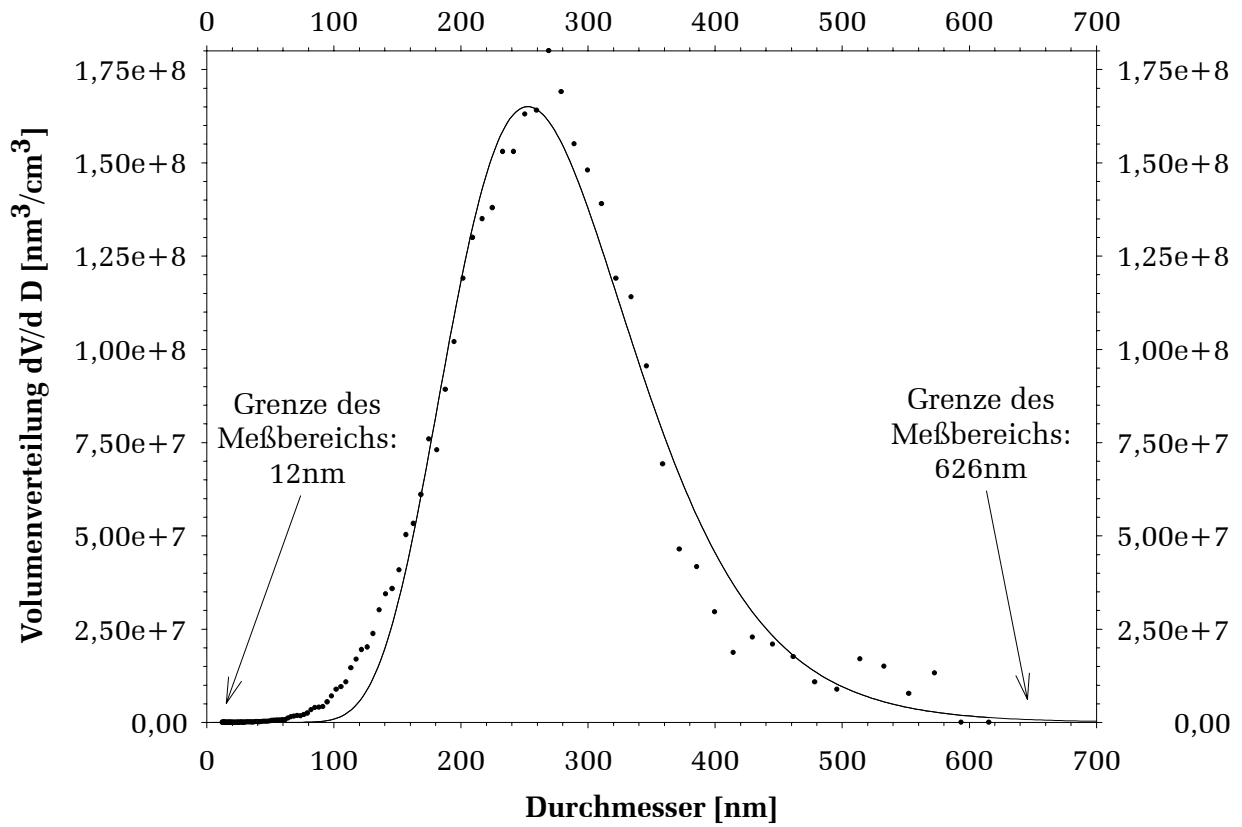


Abbildung 3.2.4: Überprüfung auf log-Normalverteilung der mit dem SMPS erhaltenen Verteilungsfunktionen.

Temperaturabhängigkeit der Aerosolbildung

In Tabelle 3.2.4 sind die Ergebnisse für die Massenausbeute und die Nukleationskonzentration für die Reaktion Limonen + OH sowie für den nach Gleichung 3.2.11 abgeschätzten Dampfdruck der die Nukleation einleitenden Verbindung zusammengefaßt. Eine graphische Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 3.2.5 gegeben.

Tabelle 3.2.4: Zusammenfassung der Temperaturabhängigkeit für die Aerosolbildung der Reaktion Limonen + OH. ^①: Für die Umrechnung von Volumina in Massen wurde gemäß Gleichung 3.2.1 eine Dichte von $1,129 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ verwendet. ^②: Obergrenze.

Temperatur [K]	Massenausbeute [%] ^①	[Limonen] _{Nukleation} [ppbV]	$10^{-12}\cdot$ [Limonen] _{Nukleation} [Moleküle·cm ⁻³]	$10^9\cdot P_{\text{Nukleation}}$ [bar] ^②
284	$8,7\pm 4,8$	52 ± 15	$1,34\pm 0,39$	$3,0\pm 0,9$
298	$6,0\pm 3,6$	85 ± 21	$2,09\pm 0,49$	$5,6\pm 1,4$
313	$2,1\pm 2,8$	71 ± 16	$1,66\pm 0,37$	$5,3\pm 1,2$

Als Fehlergrenzen sind bei allen Experimenten die statistischen Fehler als Standardabweichungen σ_{n-1} angegeben. Die Fehler der Einzelmessungen wurden aus den Angaben des Geräteherstellers und aus den durchgeführten Kalibrationen der Gasflüsse im SMPS und dem Ultrafein-Partikelzähler auf 10-20 % abgeschätzt.

Um die gemessenen Nukleationskonzentrationen zu verifizieren, wurden zusätzlich Experimente bei Raumtemperatur mit Limonenstartkonzentrationen durchgeführt, die unterhalb der ermittelten Mischungsverhältnisse für die Nukleation lagen. Zwischen 5 und 25 ppbV Limonen wurden dabei vollständig oxidiert, ohne daß mit dem Ultrafein-Partikelzähler eine Partikelneubildung festgestellt werden konnte.

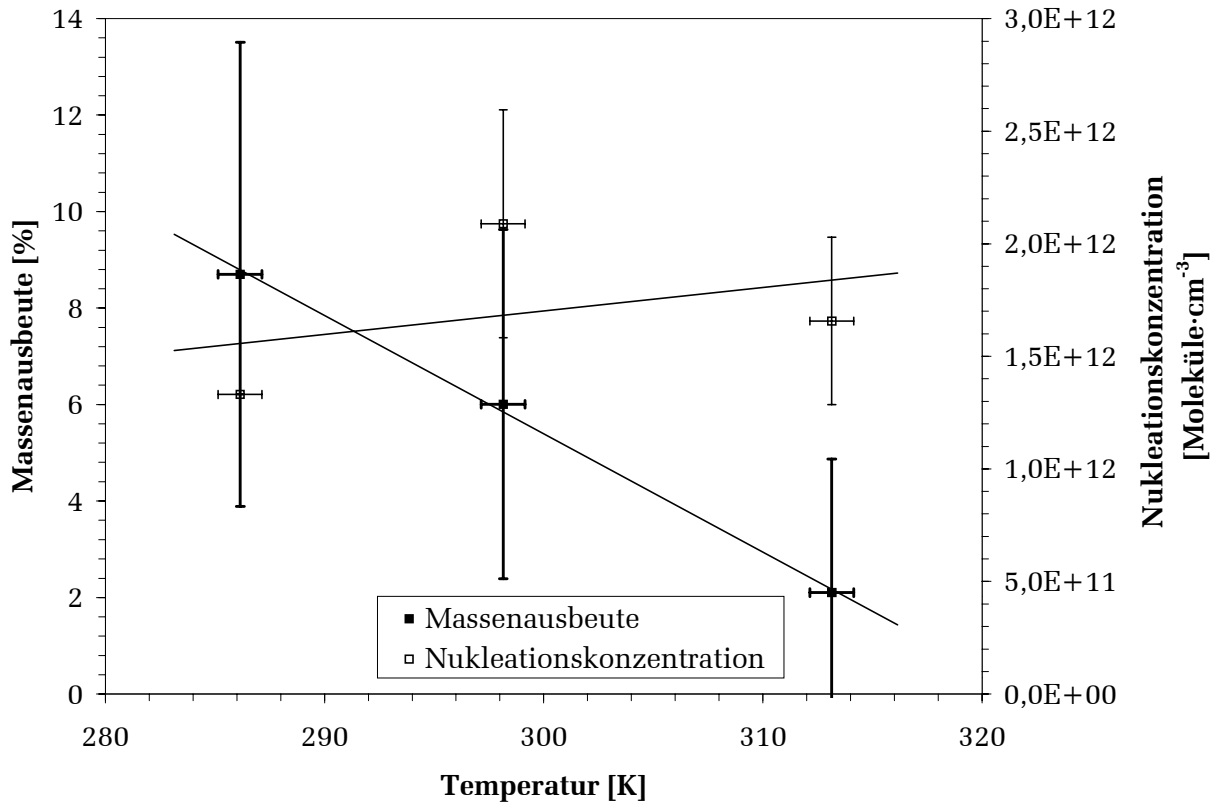


Abbildung 3.2.5: Temperaturabhängigkeit der Aerosolbildung für die Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x .

Man erkennt innerhalb des gerätetechnisch limitierten Temperaturbereichs von 284 – 313 K eine deutliche Zunahme der Massenausbeute mit abnehmender Temperatur um einen Faktor 4. Die Nukleationskonzentration nimmt dabei gleichzeitig nur etwa um einen Faktor 1,3 zu. Die Erklärung für diesen Zusammenhang liegt in der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks der an der Partikelbildung beteiligten Verbindungen, die näherungsweise durch die *August'sche* Dampfdruck-Gleichung 3.2.14 beschrieben werden kann und die für die erhaltenen Ergebnisse in Abbildung 3.2.6 aufgetragen ist. Da die Aerosolmassenausbeute der Reaktion Limonen + OH aus der temperaturabhängigen Verteilung verschiedener Verbindungen zwischen Gas- und Partikelphase resultiert, ist eine logarithmische Darstellung dieser Ergebnisse mit aufgetragen.

Gleichung 3.2.14:
$$\ln \frac{P}{P^\ominus} = - \frac{\Delta H_{\text{Verdampfung}}}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S_{\text{Verdampfung}}}{R}$$

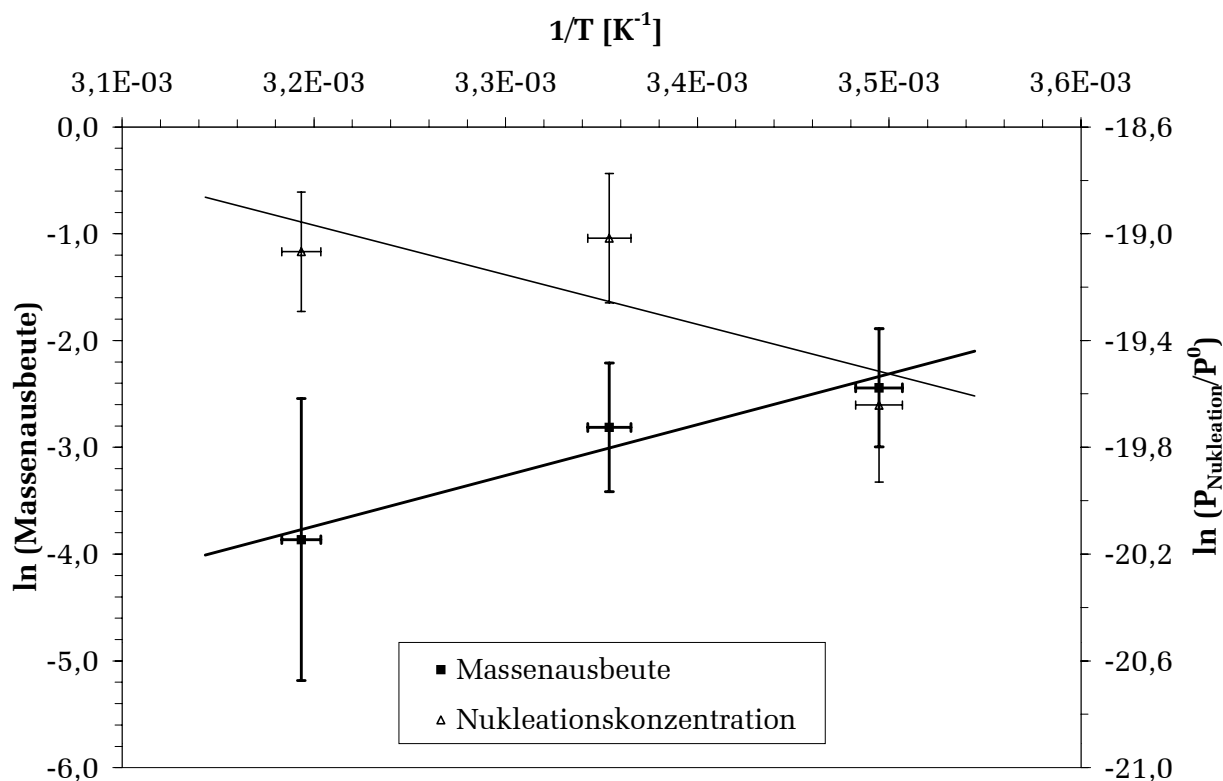


Abbildung 3.2.6: Auftragung analog *August* für die Temperaturabhängigkeit der Massenausbeute und der Nukleationskonzentration für die Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x.

Für die in Gleichung 3.2.14 angegebene molare Verdampfungsentropie kann nach *Trouton* für eine Vielzahl an Substanzen für Raumtemperatur ein Wert von $85 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ angenommen werden. Verwendet man den für 298 K gemessenen Wert für $\ln(P/P^0)$, so berechnet sich daraus eine molare Verdampfungsenthalpie für die die Nukleation einleitende Verbindung von

Gleichung 3.2.15: $\Delta H_{\text{Verdampfung}}(298 \text{ K}) = 72 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Da der nach Gleichung 3.2.11 berechnete Dampfdruck P eine Obergrenze darstellt, ist das Ergebnis für die molare Verdampfungsenthalpie die Untergrenze für die die Nukleation einleitende Verbindung. Der Wert liegt in dem Bereich von $42\text{-}105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, der in aktuellen Modellierungen der Temperaturabhängigkeit der Aerosolbildung angesetzt wird (*Sheehan und Bowman, 2001*) und erscheint beim Vergleich mit Literaturwerten (*Lide, 1994*) als typisch für Verbindungen mit etwa neun bis zehn Kohlenstoffatomen und polaren Gruppen wie einer Alkoholfunktion.

Abhängigkeit der Aerosolbildung von der Spektralverteilung im Reaktor

Bei einer Reihe von Experimenten wurde zur Generierung der benötigten OH-Radikale anstelle der Photolyse von Methylnitrit mit superaktinischen Fluoreszenzlampen die Photolyse von H_2O_2 mit 16 Hg-Niederdrucklampen durchgeführt, um mögliche Veränderungen der Nukleationskonzentration zu beobachten. Bei diesen Experimenten stand der Ultrafein-Partikelzähler nicht zur Verfügung, so daß für diese Experimente der Partikelzähler TSI 3022A ohne dazugeschalteten elektrostatischen Klassifizierer verwendet wurde. Dieser Partikelzähler weist eine Zähleffizienz von 50 % bei einem Partikeldurchmesser von 7 nm statt bei 3 nm auf. Auf die gemessenen Nukleationskonzentrationen sollte dies keinen wesentlichen Einfluß haben, da die Evolution der Partikelzahlen nach dem Erreichen der Nukleationskonzentration äußerst schnell voranschreitet und dabei die Partikel ebenfalls sehr schnell über die untere Detektionsgrenze des verwendeten Partikelzählers anwachsen (vergleiche Abbildung 3.2.2 und Abbildung 3.2.7).

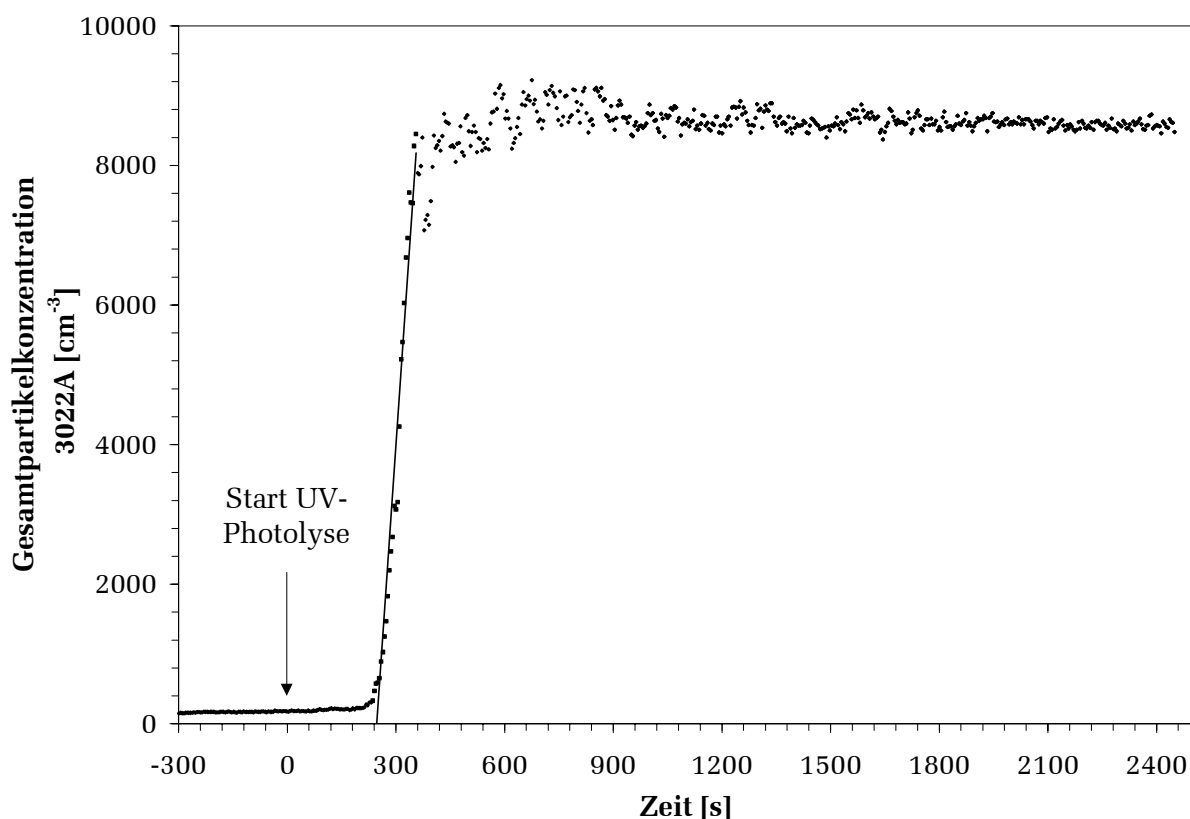


Abbildung 3.2.7: Analyse der Nukleationskonzentration bei der Oxidation von 1395 ppbV Limonen bei 291 K durch UV-Photolyse von H_2O_2 mit dem Partikelzähler TSI 3022A.

Die Ergebnisse für die Nukleationskonzentration sowie für den abgeschätzten Dampfdruck der Verbindung, die den Nukleationsprozeß initiiert, sind in Tabelle 3.2.5 zusammengefaßt.

Tabelle 3.2.5: Gemessene Nukleationskonzentrationen für die Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x sowie daraus abgeschätzte Dampfdrücke bei der Generierung von OH-Radikalen aus H₂O₂ mit den UV-Lampen. [⊙]: Obergrenze. Alle Fehlergrenzen entsprechen σ_{n-1} .

Temperatur [K]	[Limonen] _{Nukleation} [ppbV]	10 ⁻¹² ·[Limonen] _{Nukleation} [Moleküle·cm ⁻³]	10 ⁹ ·P _{Nukleation} [bar] [⊙]
292	238±61	5,97±1,54	1,5±0,4
298	364±57	8,95±1,41	2,4±0,4

Abhängigkeit der Aerosolbildung vom verwendeten VOC/NO_x-Verhältnis

Das VOC/NO_x-Verhältnis der Reaktion Limonen + OH wurde durch Erhöhung der VOC-Anfangskonzentration zwischen 1 und 15 ppb-C/ppb-NO_x variiert, um den Einfluß dieses Parameters auf die Massenausbeute der Aerosolbildung zu untersuchen. Außerdem wurde eine Reihe von Experimenten mit H₂O₂ als OH-Quelle und ohne NO_x im zuvor sorgfältig gereinigten Reaktor durchgeführt. Das H₂O₂ wurde dabei wie im Abschnitt zuvor mit 16 Niederdruck-Hg-Lampen photolysiert. Unter diesen Bedingungen wurde das Anfangsmischungsverhältnis von Limonen zwischen 91 und 627 ppbV variiert. Da unter den genannten Reaktionsbedingungen die Bildung von organischen Nitraten ausgeschlossen werden kann, wurde für die Umrechnung der gemessenen Partikelvolumina in Massen die Dichte des nitrathaltigen Modellaerosols nicht verwendet. Stattdessen wurde die Dichte der NO_x-frei generierten Partikelphase mit 1 g·cm⁻³ angenommen.

Bei der in Abbildung 3.2.8 gezeigten Variation des VOC/NO_x-Verhältnisses fällt auf, daß die Massenausbeute zwischen den Werten 1:1 und 15:1 nur leicht von 6 auf 9 % ansteigt, beim Übergang zu völlig NO_x-freien Bedingungen dann aber ein deutlicher Anstieg der Massenausbeute auf etwa 27 % zu erkennen ist.

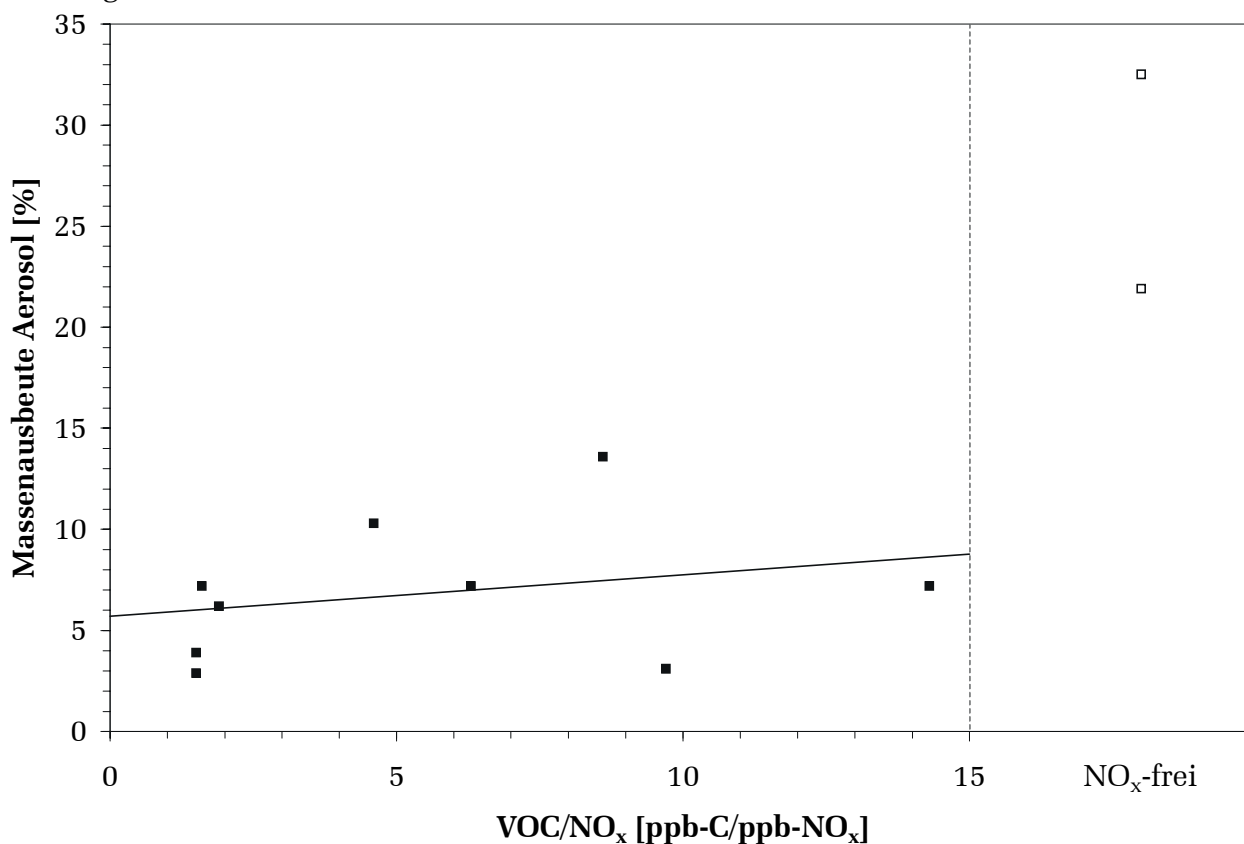


Abbildung 3.2.8: Abhängigkeit der Massenausbeute der Reaktion Limonen + OH unter NO_x-freien Bedingungen und bei Variation des VOC/NO_x-Verhältnisses.

Die gezeigten Ergebnisse stimmen gut mit Aerosolmassenausbeuten überein, die bei Experimenten mit Limonen in EUPHORE erzielt wurden (Hjorth, 1998). Unter „Photosmog“-Bedingungen bei einem VOC-NO_x-Verhältnis von 2,8:1 wurde unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit verwendeten Dichte $\sigma=1,129 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ eine Aerosolmassenausbeute von 8,6 % erreicht. Dabei wurde allerdings zu Beginn des Experiments ein anorganisches Saataerosol zugegeben, und im Verlauf des Experiments bildeten sich maximal 12 ppbV Ozon, so daß die Aerosolbildung nicht ausschließlich auf die OH-Reaktion zurückgeführt werden kann. Bei den unter gleichen „Photosmog“-Bedingungen untersuchten Verbindungen α -Pinen und β -Pinen betrug die maximale Aerosolmassenausbeute 13,5 % bei einem VOC-NO_x-Verhältnis von 63:1. Eine vergleichbare Abhängigkeit der Aerosolmassenausbeute beim Übergang von NO_x-haltigen zu NO_x-freien Bedingungen wurde von Hatakeyama *et al.* (1991) bei Untersuchungen am α -Pinen gefunden.

Carbonsäuren als mögliche partikelbildende Spezies bei der Reaktion Limonen + OH

Da in der jüngsten Literatur Carbonsäuren und Dicarbonsäuren als wahrscheinlichste Verbindungsklassen für die Bildung von Partikeln diskutiert werden (*Christoffersen et al.*, 1998; *Yu et al.*, 1999; *Gladius et al.*, 1999, 2000; *Koch et al.*, 2000; *Winterhalter et al.*, 2000; *Larsen et al.*, 2001), wurde in dieser Arbeit der Versuch unternommen, organische Säuren auch bei der Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x als Produkte nachzuweisen. Als authentische Standards standen dazu die in Abbildung 3.2.9 gezeigte kommerzielle Perillasäure **1** und die in dieser Arbeit synthetisierte Limononsäure **2** zur Verfügung.

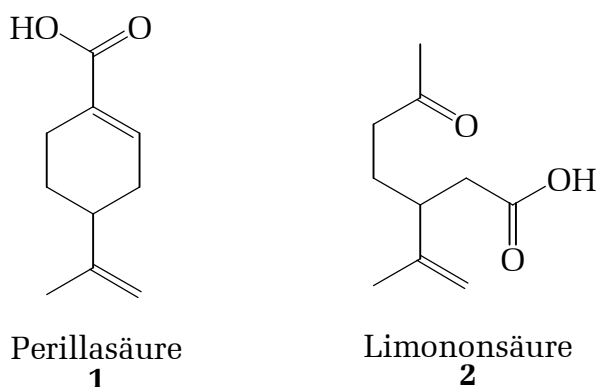


Abbildung 3.2.9: Zwei als Referenzverbindungen vorhandene Carbonsäuren, die als mögliche Abbauprodukte der Reaktion Limonen + OH diskutiert werden.

Diese Verbindungen konnten mittels FT-IR als Abbauprodukte der Reaktion Limonen + OH nicht nachgewiesen werden. Ein Vergleich von Restspektren mit Referenzspektren der beiden Carbonsäuren ist in Abbildung 3.2.10 dargestellt. Eine mögliche Ursache ist die zu hohe Nachweisgrenze, die im 6m-Reaktor bei einer optischen Weglänge von 484,7 m auf 2-10 ppbV geschätzt wird. Eine gaschromatographische Analyse mit FID ist in Abbildung 3.1.10 (Seite 43) dargestellt. Da durch diese Analysen Perillasäure **1** und Limononsäure **2** ebenfalls nicht detektiert werden konnten, muß davon ausgegangen werden, daß diese Verbindungen bei der OH-Reaktion von Limonen nicht gebildet werden und daher andere, nicht identifizierte Substanzen für die Neubildung von Partikeln verantwortlich sind.

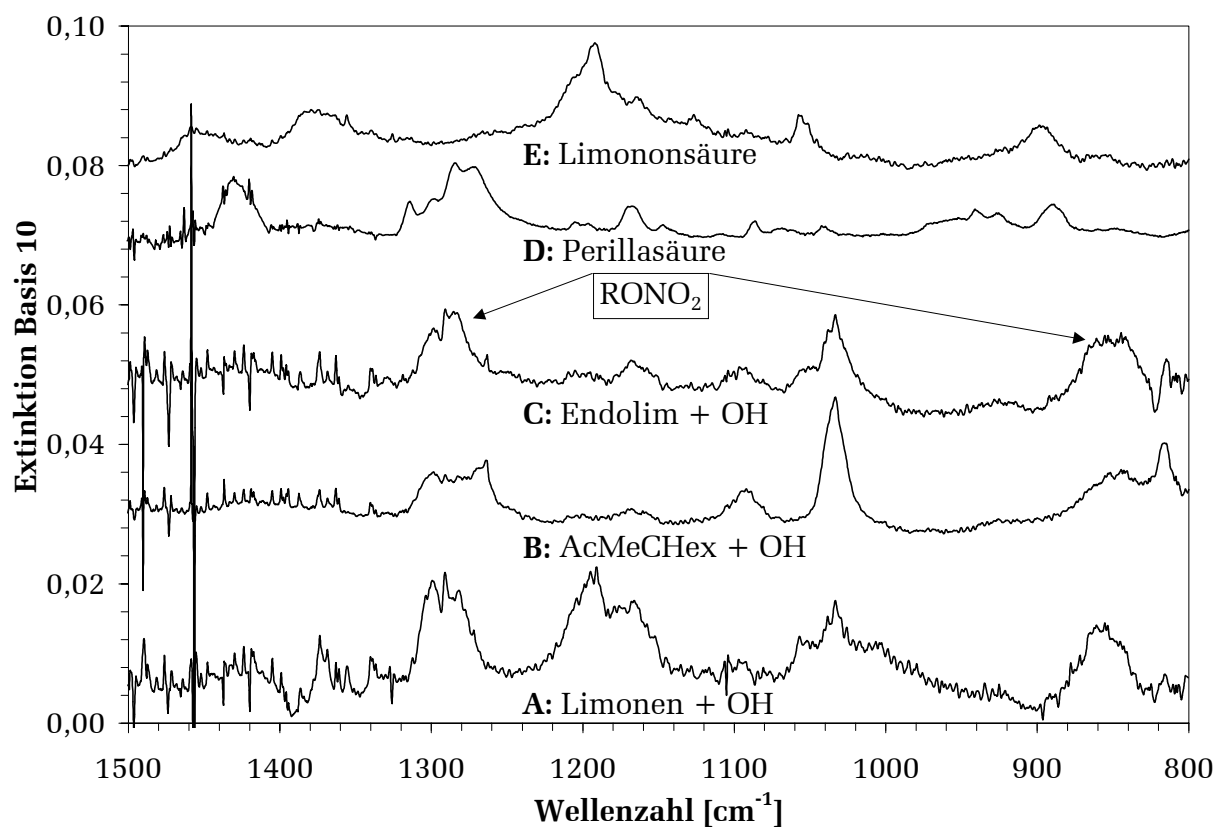


Abbildung 3.2.10: Vergleich von Restspektren der Reaktionen von OH mit Limonen (A), AcMeCHex (B) und Endolim (C) mit Referenzspektren von Perillasäure (D) und Limononsäure (E).

3.2.3 Limonen + NO_3 : Ergebnisse

Die Aerosolbildung der Reaktion Limonen + NO_3 wurde bei 298 K bei einem Totaldruck von 1000 ± 20 mbar durchgeführt. Die Analyse der Aerosolbildung wurde mit dem gleichen Aufbau vorgenommen wie zuvor bei der Untersuchung der Reaktion Limonen + OH. Das Mischungsverhältnis von Limonen zu Beginn der Reaktion wurde zwischen 56 und 108 ppbV variiert. Das verwendete N_2O_5 als Vorläufersubstanz für NO_3 -Radikale wurde unmittelbar vor Reaktionsbeginn aus einer auf 280 K temperierten Kühlfalle in den unter leichtem Unterdruck stehenden Reaktor expandiert, und somit konnte bei diesen Experimenten keine Verteilungsfunktion vor dem Start der Limonenoxidation aufgenommen werden. Die Untersuchungen der Reaktion Limonen + OH zeigen jedoch, daß nach der Injektion von Limonen und dem Auffüllen auf Normaldruck praktisch keine Partikel im Reaktor vorhanden sind. Fehlerquellen wie eine mögliche Generierung von Partikeln durch Reaktion von Limonen mit Verunreinigungen im Reaktor können somit auch bei den Experimenten mit N_2O_5 ausgeschlossen werden.

Im Unterschied zur OH-Reaktion mußte während der ersten Minuten der Reaktion der Betrieb der drei Umwälzventilatoren aufrecht erhalten werden, um eine homogene Durchmischung des N_2O_5 im Reaktor zu gewährleisten. Ein möglicher Verlust von SOA durch Wanddeposition kann daher nicht völlig ausgeschlossen werden.

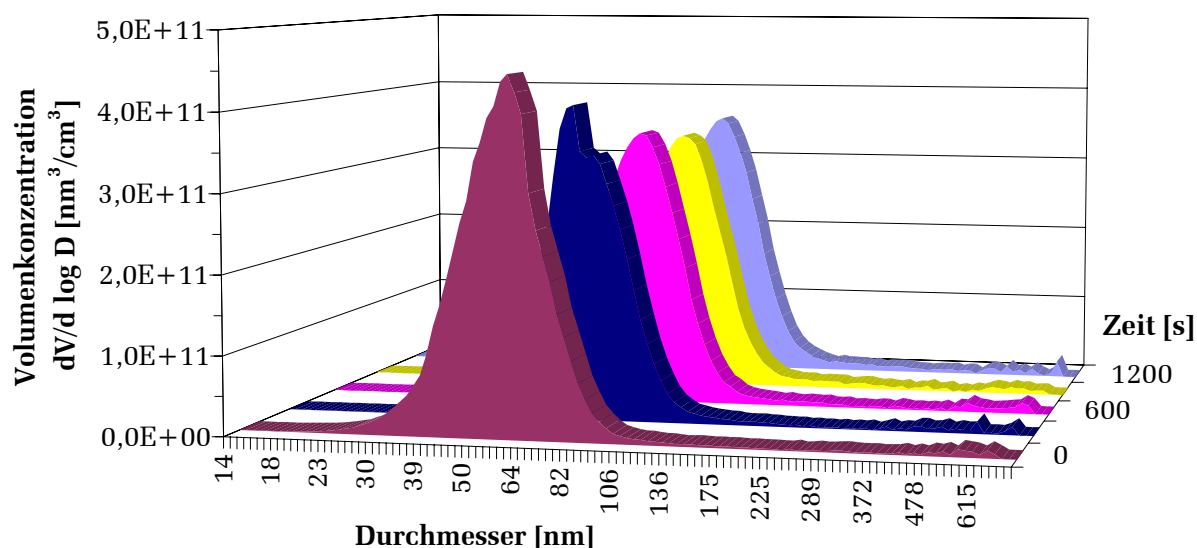


Abbildung 3.2.11: Typische Aerosolvolumenverteilung bei der Oxidation von 56 ppbV Limonen bei 298 K durch NO_3 -Radikale.

In den Experimenten mit NO_3 -Radikalen wurde eine Korrektur der Partikelvolumina durch Anfitzung als log-Normalverteilung nicht durchgeführt, da die Verteilungsfunktionen bei allen Experimenten innerhalb des Meßbereichs des SMPS lagen. Ebenso

wie bei den Experimenten mit OH in Abwesenheit von NO_x liegen die mittleren Partikeldurchmesser deutlich unter den Werten der Experimente, bei denen Limonen in Anwesenheit von NO_x mit OH reagierte.

Aufgrund der publizierten Erkenntnisse über die NO_3 -Radikal-initiierte Oxidation von Alkenen (Wängberg *et al.*, 1997; Hallquist *et al.*, 1999; Atkinson, 2000) ist als sicher anzunehmen, daß bei diesen Gasphasenreaktionen vor allem Carbonylverbindungen und multifunktionale organische Nitate gebildet werden. Ein Vergleich der Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Modellaerosols mit Ergebnissen von Modellrechnungen für die Reaktion Limonen + NO_3 in EUPHORE (Moldanova *et al.*, 2000) im Kapitel 3.2.1 zeigt eine gute Übereinstimmung bezüglich des Molekulargewichts, der Dichte und Oberflächenspannung. Daher wird im folgenden davon ausgegangen, daß die Eigenschaften des Modellaerosols auch auf die bei der NO_3 -Reaktion von Limonen gebildeten Partikel angewendet werden können. Auch bei diesen Experimenten wurden die gemessenen Volumina der Partikelphase mit Hilfe der Dichte $1,129 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (Gleichung 3.2.1) in Massen umgerechnet.

Für 298 K wurden für die Reaktion Limonen + NO_3 Massenausbeuten von $40,6 \pm 16,9 \%$ erhalten. Bei allen Experimenten wurde mit dem Ultrafein-Partikelzähler die Bildung von Partikeln unmittelbar nach der Zugabe von N_2O_5 beobachtet, so daß aufgrund der Zeitauflösung des Gerätes und der Durchmischungszeit im Reaktor keine Nukleationskonzentration von Limonen als Schwellenwert für die Partikelbildung bestimmt werden kann.

Tabelle 3.2.6: Gemessene Massenausbeute bei der Aerosolbildung der Reaktion Limonen + NO_3 .^①: Für die Umrechnung von Volumina in Massen wurde gemäß Gleichung 3.2.1 eine Dichte von $1,129 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ verwendet.

Temperatur [K]	Massenausbeute [%] ^①	Nukleationszeit [s]	[Limonen] _{Nukleation} [ppbV]
298	$40,6 \pm 16,9$	unmeßbar kurz	unmeßbar klein

Hallquist *et al.* (1999) fanden bei einem einzelnen Experiment in EUPHORE für die Reaktion von Limonen mit NO_3 eine Massenausbeute von 17 % bei einer angenommenen Dichte von $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Dichte entspricht dies 19,2 % Massenausbeute. Die Differenz zu dem in dieser Arbeit gemessenen Wert kann zum einen in der niedrigeren Limonenanfangskonzentration in dem EUPHORE-Experiment liegen, und zum anderen in möglichen Weiterreaktionen gasförmiger Produkte im 6m-Reaktor, da das N_2O_5 in dieser Arbeit im Überschuß vorlag.

3.2.4 Diskussion der Aerosolbildung bei der Limonenoxidation

Temperaturabhängigkeit der Aerosolbildung

Die unterschiedlich starke Temperaturabhängigkeit für die Massenausbeute und die Nukleationskonzentration bei der Reaktion von Limonen mit OH kann dadurch erklärt werden, daß an der Bildung von detektierbaren Partikelkeimen nur ein oder zwei Verbindungen beteiligt sind und bei Variation der Temperatur entsprechend nur ein oder zwei Dampfdrücke für die Veränderung des Schwellenwertes der Partikelbildung maßgeblich sind. Andere in der Gasphase vorhandene Verbindungen besitzen im verwendeten Temperaturbereich einen zu hohen Sättigungsdampfdruck, als daß sie zum Nukleationsstart beitragen könnten. Sobald jedoch Kondensationskeime vorhanden sind, können auf ihnen auch diese anderen Verbindungen aufkondensieren und erhöhen somit die Massenausbeute für die Aerosolbildung. Die Veränderung von Dampfdrücken verschiedener Verbindungen durch Variation der Temperatur hat dabei wesentlichen Einfluß auf das Ausmaß dieser Kondensation von Materie auf den Nukleationskeimen.

Bisher sind in der Literatur keine Aerosolmassenausbeuten bei Abbaureaktionen von Terpenen als Funktion der Temperatur bekannt. Für die Reaktion von α -Pinen mit OH sagen Modellrechnungen von *Sheehan und Bowman* (2001) allerdings eine Vergrößerung der Aerosolbildung um einen Faktor 3-6 bei Abnahme der Temperatur von 35°C auf 15°C voraus und können somit durch die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigt werden.

Die gemessenen Nukleationskonzentrationen der Reaktion Limonen + OH liegen deutlich über den entsprechenden Werten für die Reaktion Limonen + O₃, die kürzlich veröffentlicht wurden (*Koch et al.*, 2000) und auf ähnliche Weise ermittelt wurden wie in dieser Arbeit. Für Limonen wurde dabei ein Wert von $(6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{10}$ Moleküle·cm⁻³ ermittelt. Der in dieser Arbeit bei Raumtemperatur für die Reaktion von Limonen mit OH gemessene Wert liegt also um einen Faktor 30 über dem veröffentlichten Wert für die Ozonreaktion von Limonen. Der wesentliche Grund dafür ist der deutlich verschiedene Reaktionsmechanismus, bei dem im Fall der Reaktion mit O₃ unter anderem sehr schwer flüchtige Dicarbonsäuren gebildet werden. Die abgeschätzten Dampfdrücke dieser Dicarbonsäuren (*Koch et al.*, 2000; *Saxena und Hildemann*, 1996) liegen um etwa 2 Größenordnungen unter den Werten, die in dieser Arbeit für die die Nukleation der OH-Reaktion startenden Verbindungen abgeschätzt wurden. Daher erscheint eine Beteiligung von Dicarbonsäuren an der Nukleation bei der Reaktion Limonen + OH unwahrscheinlich.

Das Ergebnis der Produktanalysen, daß Carbonsäuren beim Abbau von Limonen mit OH in Anwesenheit von NO_x nicht mit signifikanten Produktausbeuten auftreten, steht im Widerspruch zu der Arbeit von *Larsen et al.* (2001), in der mittels LC-MSⁿ bei der Reaktion von Limonen mit OH 6 Carbonsäuren mit abgeschätzten molaren Ausbeuten von zusammen 2,3 % gefunden wurden. Diese Experimente wurden jedoch mittels UV-Bestrahlung von Limonen/H₂O₂-Mischungen mit unbekanntem VOC/NO_x-Verhältnissen in einer Reaktionskammer mit Teflonwänden durchgeführt. Die Bildung von Ozon kann unter diesen Bedingungen nicht ausgeschlossen werden. Die Erklärung von *Larsen et al.* (2001), daß die gemessenen Carbonsäuren **2** nach Abbildung 3.2.12 durch Reaktion von α-Hydroxyalkylradikalen **1** mit Sauerstoff entstehen könnten, kann durch Erkenntnisse über die Radikalreaktionen einfacher Kohlenwasserstoffe nicht gestützt werden, denn es ist bekannt, daß diese Radikale Sauerstoff zu HO₂ konvertieren. Es erscheint wahrscheinlicher, daß die mögliche Bildung von Carbonsäuren stark von den herrschenden Reaktionsbedingungen abhängt.

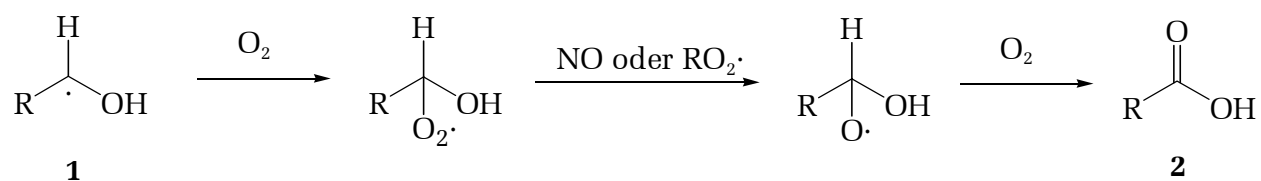


Abbildung 3.2.12: Mögliche Bildung von Carbonsäuren durch Weiterreaktion von α-Hydroxyradikalen (*Larsen et al.*, 2001).

Der hohe Schwellenwert der für die Partikelbildung benötigten Limonenkonzentration im Vergleich zur Ozonreaktion (*Koch et al.*, 2000) und das schnelle Anwachsen der Partikel unter den in dieser Arbeit verwendeten Reaktionsbedingungen in Anwesenheit von NO_x stützen die Beobachtung, daß keine sehr schwerflüchtigen Verbindungen wie Dicarbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren gebildet werden.

Abhängigkeit der Aerosolbildung von der Spektralverteilung

Beim Vergleich der Experimente mit den VIS- und UV-Lampen erkennt man, daß der Start der Nukleation bei Verwendung der energiereicheren Hg-Niederdrucklampen deutlich verzögert erfolgt und für den Nachweis der Partikelneubildung etwa die vierfache Menge an Limonen oxidiert werden muß. Dieses Ergebnis läßt sich dadurch erklären, daß alle identifizierten Abbauprodukte von Limonen über photolyseempfindliche funktionelle Gruppen verfügen und bei der Photolyse eine Spaltung in mehrere kleinere Molekülbruchstücke erfolgen kann, deren Dampfdrücke höher liegen als die

jeweiligen Ausgangsverbindungen. Für die Limonenabbauprodukte Nitrat 1 und Nitrat 2 wurde eine Zunahme der Photolysefrequenz um einen Faktor 45 festgestellt, wenn anstelle aller VIS-Lampen alle UV-Lampen zur Photolyse eingesetzt wurden. Ein derart großer Unterschied in der Photolyse stabiler Primär- oder Sekundärprodukte könnte die Nukleationskonzentration in dem beobachteten Umfang erhöhen.

Abhängigkeit der Aerosolbildung vom verwendeten VOC/NO_x-Verhältnis

Der Anstieg der Massenausbeute mit zunehmendem VOC/NO_x-Verhältnis läßt sich dadurch erklären, daß auch unter den NO_x-limitierten Bedingungen gegen Reaktionsende noch soviel NO vorhanden war, daß Radikalreaktionen, die für NO_x-freie Bedingungen typisch sind, in den Experimenten mit NO_x noch wirkungsvoll unterdrückt werden. Hierzu zählen RO₂· - RO₂· - und RO₂· - HO₂· -Reaktionen, die zur Bildung von Diolen, Carbonylverbindungen und Hydroperoxiden führen können (Gleichung 3.2.16-Gleichung 3.2.18).



In Abbildung 3.2.13 sind mehrere Produkte dargestellt, die sich unter den gewählten Bedingungen aus den β -Hydroxyalkylperoxyradikalen **2a** – **2d** bilden können. Dabei ist zu beachten, daß Isomerisierungsreaktionen der zyklischen Alkoxyradikale aufgrund der starren Ringstruktur als vernachlässigbar angesehen werden können. Endolim **3**, AcMeCHex **4** und Ameisensäure **8** konnten mittels FT-IR als Abbauprodukte identifiziert werden. Von den anderen, kommerziell nicht erhältlichen Verbindungen konnte das Diol **5a** synthetisiert werden (siehe Kapitel 6.1.5). Eine eindeutige Identifizierung anhand seines FT-IR-Spektrums konnte aufgrund des Fehlens charakteristischer Absorptionen jedoch nicht erreicht werden. Die Problematik der Identifizierung von Diolen als mögliche Abbauprodukte von Terpenen anhand ihrer FT-IR-Spektren ist in der Literatur bekannt (*Hjorth*, 1998). Die Bildung von 2 ungesättigten 1,2-Diolen beim OH-initiierten Abbau von Isopren unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen mit einer Ausbeute von 7,1 % wurde allerdings vor kurzem veröffentlicht (*Ruppert und Becker*, 2000). Nach Abzug von Referenzspektren der bekannten Produkte **3**, **4** und **8** verblieben Restabsorptionen im Carbonylbereich, die möglicherweise von den β -Hydroxycarbonylverbindungen **6a** und **6b** verursacht werden. Eine

zu **6a** analoge β -Hydroxycarbonylverbindung konnte kürzlich bei der Reaktion von α -Pinen mit OH unter NO_x -freien Bedingungen in einer geschätzten Ausbeute von 5 % mittels GC-FID und GC-MS als Produkt gefunden werden (Aschmann *et al.*, 2000).

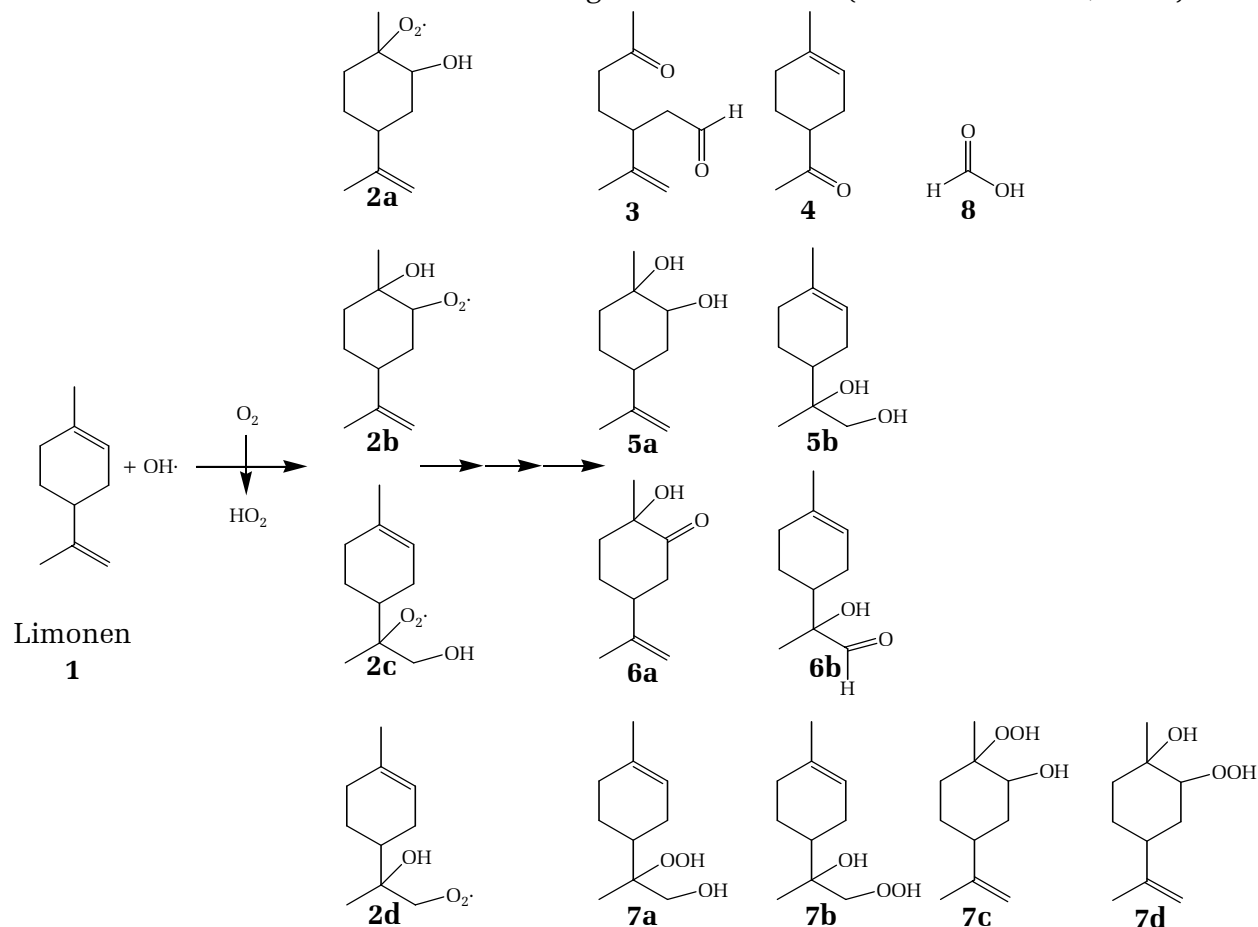


Abbildung 3.2.13: Mögliche Produkte bei der Reaktion Limonen + OH unter NO_x -freien Bedingungen: Diole, Carbonylverbindungen und Hydroperoxide.

Neben der vergrößerten Massenausbeute verändert sich auch das Zeitverhalten der Aerosolbildung deutlich im Vergleich zu Experimenten in Anwesenheit von NO_x unter gleichen Lichtbedingungen. Bei den Experimenten ohne NO_x wird eine sehr schnelle Neubildung von Partikeln nach nur 23 ppbV abgebautem Limonen beobachtet. Diese verstärkte Partikelbildung in Abwesenheit von NO_x wurde auch beim Abbau von α -Pinen mit OH beobachtet (Hatakeyama *et al.*, 1991) und ist auf die unterschiedliche Produktverteilung der Reaktionsmechanismen und die unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften der jeweils gebildeten Produkte zurückzuführen. Insbesondere bei den Diolen **5a** und **5b** handelt es sich um Verbindungen, für die aus dem hohen Schmelzpunkt von 73-74 °C für Diol **5a** (Wolinsky und Barker, 1960) sehr niedrige Dampfdrücke abgeleitet werden können.

In Abbildung 3.2.14 ist eine typische Volumenverteilung unter NO_x -freien Bedingungen abgebildet. Auffällig im Vergleich zu den Experimenten in Anwesenheit von NO_x ist das langsamere Anwachsen der Partikel zu größeren Durchmessern unter NO_x -freien Bedingungen, so daß eine Auswertung der Partikelvolumina durch log-normale Anfitzung in keinem Experiment notwendig war. Das Aufkondensieren von Produktmolekülen auf vorhandenen Partikeln wird unter diesen Bedingungen zugunsten der Neubildung von Partikeln durch sehr schwer flüchtige Verbindungen weitgehend unterbunden.

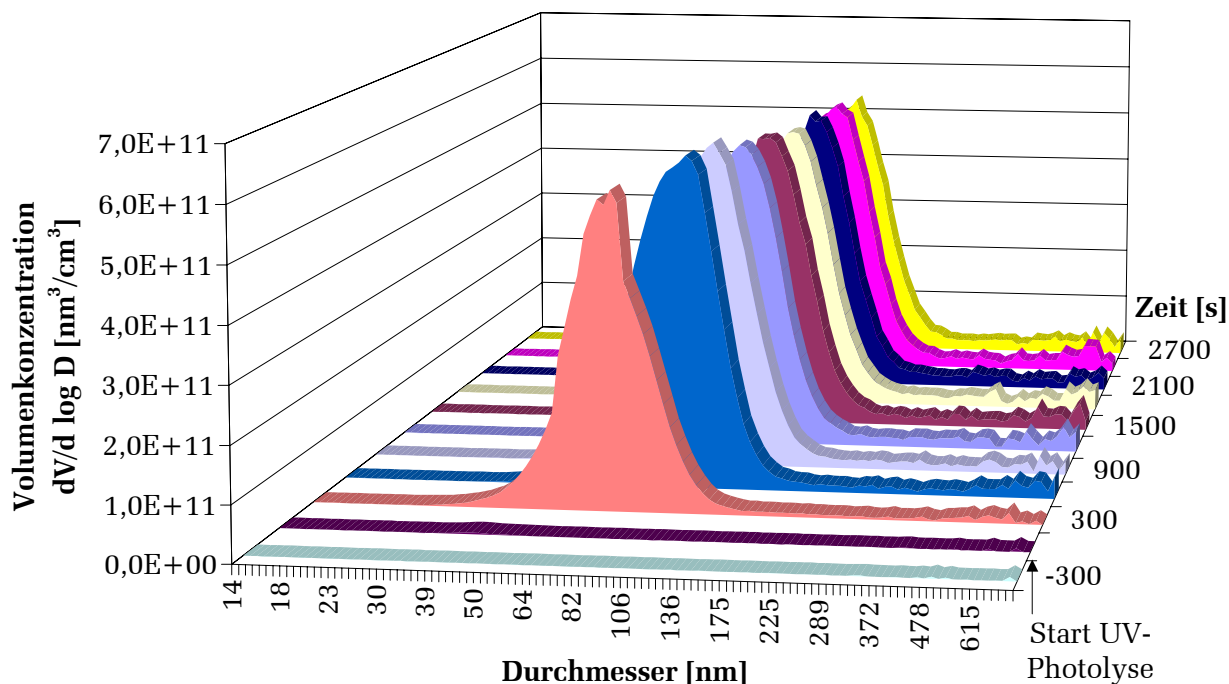


Abbildung 3.2.14: Analyse der Aerosolgrößenverteilung bei der Oxidation von 215 ppbV Limonen bei 298 K durch OH-Radikale unter NO_x -freien Bedingungen mit dem SMPS.

Vergleich der Aerosolbildung beim Limonenabbau durch OH und NO_3

Beim Vergleich der Aerosolmassenausbeuten für die Reaktionen von Limonen mit OH und NO_3 wird deutlich, daß der Wert für die NO_3 -initiierte Oxidation um einen Faktor 5-6 über dem der OH-Reaktion in Anwesenheit von NO_x und um einen Faktor 1,5 über dem der OH-Reaktion ohne NO_x liegt. Gleichzeitig setzt die Partikelbildung bei der NO_3 -Reaktion mit unmeßbar kurzer Verzögerungszeit ein, während bei der OH-Reaktion in Anwesenheit von NO_x eine Partikelbildung erst nach einer Verzögerungszeit und einem Abbau von 85 ± 12 ppbV erfolgt. Außerdem ist auffällig, daß bei der NO_3 -Reaktion die Verteilungsfunktion ein typisches Maximum zwischen 55 und 120 nm hat und im Vergleich dazu bei der OH-Reaktion Maxima von 300 nm und größer

erreicht werden. Dies kann so interpretiert werden, daß bei der NO_3 -Reaktion die Neubildung von Partikeln gegenüber der Kondensation ebenso wie bei der OH-Reaktion in Abwesenheit von NO_x stärker bevorzugt wird, während die bei der OH-Reaktion in Anwesenheit von NO_x entstehenden Produkte schneller auf vorhandene Partikel aufkondensieren und somit zum Anwachsen der Partikel beitragen.

3.2.5 Endolim + OH: Ergebnisse

Da Endolim das Hauptprodukt der OH-initiierten Oxidation von Limonen ist und auch bei der Ozonolyse und NO₃-Reaktion von Limonen als Produkt auftritt (Hjorth, 1998), wurde untersucht, in welchem Ausmaß der zu Endolim führende Produktkanal zur Partikelbildung durch OH-Radikale beiträgt. Die Analyse der Ausbildung einer Partikelphase bei der Oxidation von Endolim durch OH wurde unter den gleichen experimentellen Bedingungen und mit dem gleichen analytischen Aufbau durchgeführt wie bei der Reaktion von Limonen mit OH. Allerdings wurde ausschließlich die Photolyse von Methylnitrit mit den VIS-Lampen zur Erzeugung von OH-Radikalen verwendet, um die Photolyse des Endolims als sekundären Verlustprozeß zu minimieren. Das Mischungsverhältnis von Endolim zu Beginn der Reaktion wurde dabei zwischen 40 und 95 ppbV variiert. Die aus der Gasphase entfernte Menge $\Delta M_{\text{VOC, gem.}}$ von Endolim wurde sowohl für Photolyse als auch für Wanddeposition und Verdünnung des Reaktionsgemisches nach Gleichung 3.2.19 korrigiert.

Gleichung 3.2.19:
$$\Delta M_{\text{VOC, kor.}} = \frac{k_{\text{OH, Endolim}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{OH, Endolim}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}} + k_{\text{Verd.}}} \cdot \Delta M_{\text{VOC, gem.}}$$

Typischerweise lag die Konzentration von OH-Radikalen bei $5 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$. Bei einem Wert von k_{OH} für Endolim von $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Calogirou et al., 1999a) betrug der Anteil an Endolim, der mit OH-Radikalen reagierte, in der Regel 80 %. Unter den anderen Verlustprozessen dominiert die Wandrate von Endolim mit durchschnittlich 10 %. Die Photolyse von Endolim stellt mit $(3,55 \pm 0,32) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ nur einen Anteil von 3-4 % am Gesamtverlust von Endolim.

Für die Umrechnung der gemessenen Partikelvolumina in Partikelmassen wurde ebenso wie bei den Experimenten für die Reaktion Limonen + OH die Dichte $1,129 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ des Modellaerosols (Gleichung 3.2.1) verwendet.

Bei den meisten Experimenten lagen die gemessenen Volumenverteilungsfunktionen vollständig im Meßbereich des SMPS. Bei den Experimenten, bei denen eine Korrektur durch log-normale Anfittung durchgeführt werden mußte, lag die Korrektur im Höchstfall bei 30 %. Ein typisches Ergebnis der SMPS-Analyse ist in Abbildung 3.2.15 dargestellt.

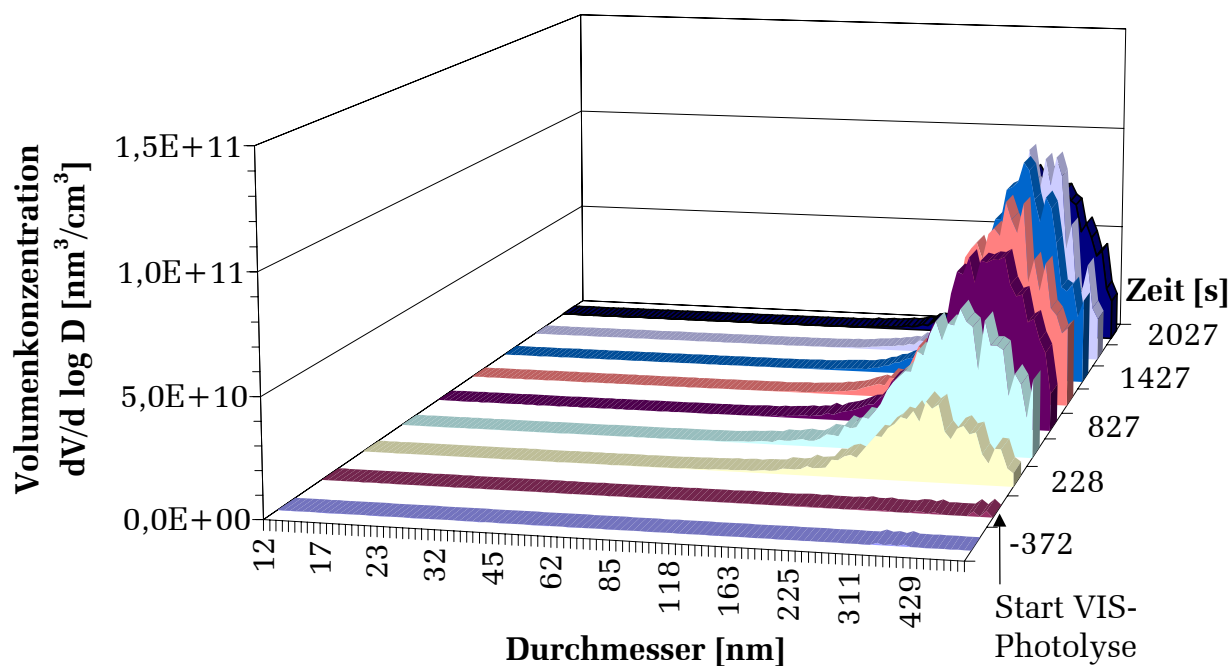


Abbildung 3.2.15: Analyse der Aerosolgrößenverteilung bei der Oxidation von 95 ppbV Endolim bei 298 K durch OH-Radikale mit dem SMPS. Die Korrektur durch log-normale Anfitting lag bei dem gezeigten Experiment bei 2,1 %.

Tabelle 3.2.7: Zusammenfassung der Aerosolbildung beim Abbau von Endolim durch OH-Radikale. ^①: Verwendete Dichte 1,129 g·cm⁻³. ^②: Obergrenze. Alle Fehlergrenzen entsprechen σ_{n-1} .

Temperatur [K]	Massenausbeute [%] ^①	[Endolim] _{Nukleation} [ppbV]	$10^{-11} \cdot [\text{Endolim}]_{\text{Nukleation}}$ [Moleküle·cm ⁻³]	$10^9 \cdot P_{\text{Nukleation}}$ [bar] ^②
298	10,9±7,0	16,7±3,6	4,02±0,92	1,1±0,3

3.2.6 AcMeCHex + OH: Ergebnisse

Die Bildung von Partikeln bei der Oxidation von AcMeCHex durch OH in Anwesenheit von NO_x wurde unter gleichen Bedingungen untersucht wie bei der Reaktion von OH mit Endolim. Für die Korrektur des gemessenen Abbaus $\Delta M_{\text{VOC, gem.}}$ von AcMeCHex für sekundäre Verlustprozesse wurde analog zu den Experimenten mit Endolim Gleichung 3.2.20 verwendet. Dabei waren sowohl die Photolyserate mit $(5,3 \pm 1,9) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ als auch die Wandraten deutlich kleiner als beim Endolim, so daß die Korrektur für AcMeCHex in der Regel nur 1-5 % betrug. Grund dafür ist die höhere Photolyseempfindlichkeit und Polarität der Aldehydfunktion des Endolim gegenüber der Ketofunktion des AcMeCHex.

Gleichung 3.2.20:
$$\Delta M_{\text{VOC, kor.}} = \frac{k_{\text{OH, AcMeCHex}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{OH, AcMeCHex}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}} + k_{\text{Verd.}}} \cdot \Delta M_{\text{VOC, gem.}}$$

Bei der Reaktion AcMeCHex + OH konnte auffälligerweise weder mit dem SMPS noch mit dem Ultrafein-Partikelzähler eine Neubildung von Partikeln festgestellt werden, wenn die Reaktion bei Raumtemperatur und unter Verwendung aller VIS-Lampen wie bei den Untersuchungen am Limonen und Endolim durchgeführt wurde. Zur Interpretation dieser Ergebnisse wurde die Temperatur auf 286 K reduziert und die Reaktionszeit verlängert, um den Einfluß dieser Parameter auf die Partikelbildung zu verifizieren. Wie in Abbildung 3.2.16 dargestellt, führen auch diese verschärften Reaktionsbedingungen nicht zur Ausbildung einer analysierbaren Partikelverteilung im Reaktor, sondern es werden nur vereinzelte Partikel vom SMPS statistisch erfaßt. Die Partikelkonzentration von unter 10 cm^{-3} entspricht der Anzahl an Partikeln im sauberen Reaktor.

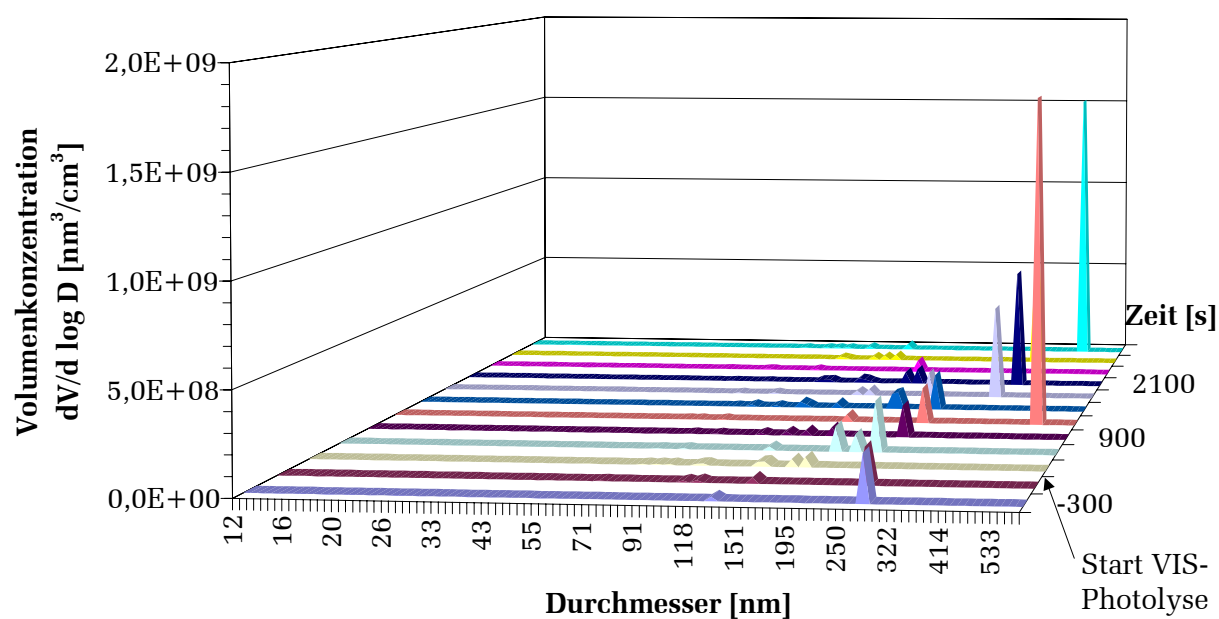


Abbildung 3.2.16: Analyse der Aerosolgrößenverteilung bei der Oxidation von 60 ppbV AcMeCHex bei 286 K durch OH-Radikale mit dem SMPS.

Ein weiteres Experiment zum Abbau von AcMeCHex wurde mit 25 % der VIS-Lampen durchgeführt, da die Analyse der Reaktion Limonen + OH bei Verwendung der UV-Lampen eine stark verzögerte Partikelneubildung ergab. Um für einen Vergleich mit den Experimenten mit normaler Lichtintensität möglichst die gleiche Konzentration an OH-Radikalen zu erhalten, wurde die Anfangskonzentration an Methylnitrit entsprechend um einen Faktor 4 erhöht. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.2.17 dargestellt.

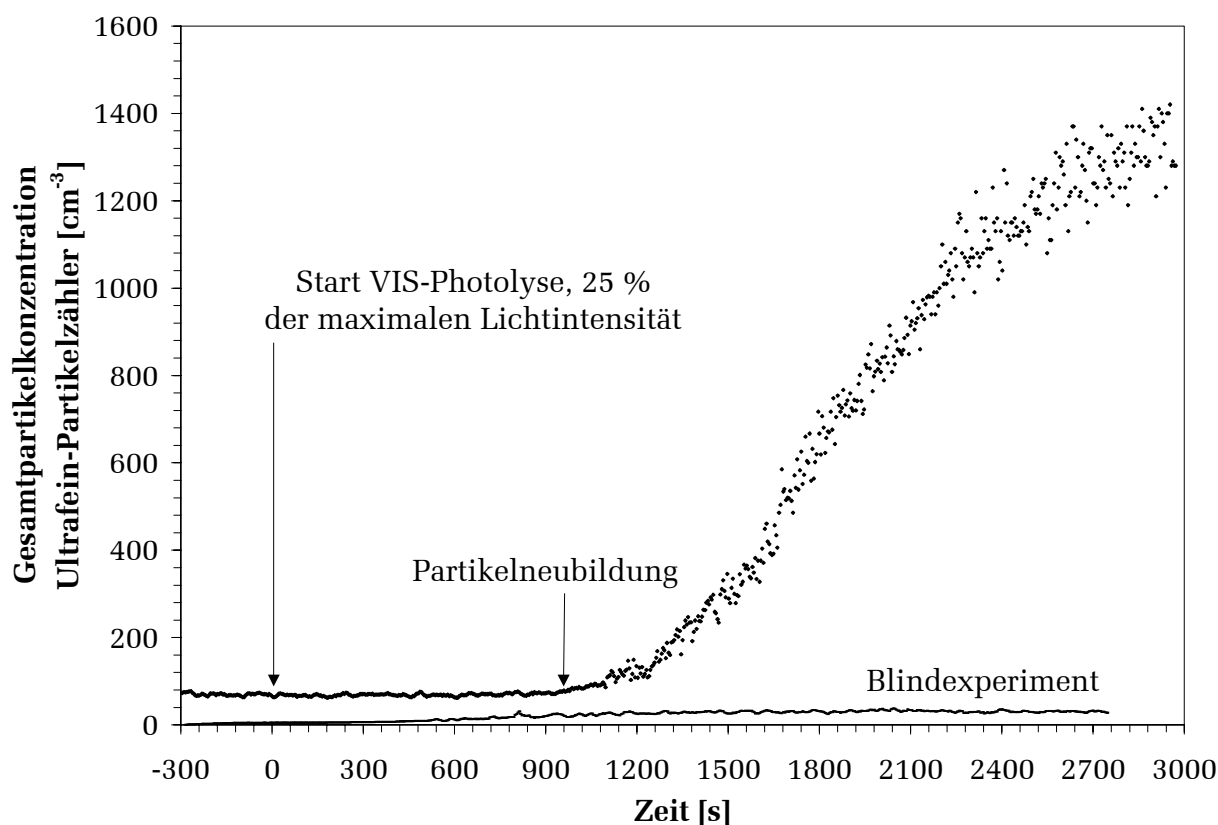


Abbildung 3.2.17: Analyse der Partikelbildung bei der Oxidation von 260 ppbV AcMeCHex bei 298 K durch OH-Radikale mit dem Ultrafein-Partikelzähler. Im Bild unten ist ein am gleichen Tag durchgeführtes Blindexperiment zum Vergleich dargestellt.

Das Experiment zeigt, daß bei reduzierter Photolyse von Zwischenprodukten eine Partikelbildung auch bei der Oxidation von AcMeCHex durch OH stattfindet. Um eine Partikelbildung durch Reaktionen von eventuellen Verunreinigungen im Reaktor auszuschließen, wurde am gleichen Tag ein Blindexperiment mit der gleichen Menge an Methylnitrit, jedoch ohne AcMeCHex, durchgeführt, bei dem eine Partikelbildung vollständig ausblieb. Die SMPS-Analyse des Experiments mit AcMeCHex ergab jedoch auch unter diesen Bedingungen eine Massenausbeute von unter 1 % und damit einen Wert, der im Vergleich zu den Ergebnissen beim Limonen, Endolim und den Nitraten 1 und 2 als vernachlässigbar gering erscheint.

3.2.7 Nitrat 1 + OH: Ergebnisse

Im Vergleich mit den zuvor besprochenen Produkten Endolim und AcMeCHex ist die molare Ausbeute der identifizierten organischen Nitrate gering. Bisher ist jedoch nicht bekannt, welchen Anteil diese Stoffklasse an der Partikelbildung und an der Aerosolmassenausbeute hat. Daher wurde die Bildung von sekundärem organischen Aerosol bei der Oxidation von Nitrat 1 und Nitrat 2 mit OH auf gleiche Weise untersucht wie für die identifizierten Carbonylprodukte. Zur Generierung von OH-Radikalen wurde bei allen Experimenten Methylnitrit mit allen VIS-Lampen photolysiert. Die Startkonzentration von Nitrat 1 wurde dabei zwischen 14 und 97 ppbV variiert. Die Reaktionstemperatur lag zum Vergleich mit den beim Limonen erhaltenen Ergebnissen bei 298 und 312 K.

Der Anteil der OH-Reaktion ($k_{\text{OH, Nitrat 1}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, abgeschätzt mittels SAR nach *Kwok und Atkinson*, 1995) am gemessenen Gesamtabbau von Nitrat 1 beträgt bei den im 6 m-Reaktor erreichten OH-Konzentrationen typischerweise 85 %. Unter den Sekundärprozessen dominiert die Wandrate ($6\text{-}8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) mit bis zu 12 %, die Photolyse des Nitrats ($1,53 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) spielt unter den verwendeten Bedingungen eine untergeordnete Rolle. Die aus der Gasphase entfernte Masse von Nitrat 1 wurde zur Berechnung der Massenausbeute durch Gleichung 3.2.21 korrigiert.

Gleichung 3.2.21:
$$\Delta M_{\text{VOC, kor.}} = \frac{k_{\text{OH, Nitrat 1}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{OH, Nitrat 1}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}} + k_{\text{Verd.}}} \cdot \Delta M_{\text{VOC, gem.}}$$

Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Untersuchungen am Limonen und den beiden Carbonylprodukten Endolim und AcMeCHex wurde für die Umrechnung der gemessenen Partikelvolumina in Partikelmassen nicht die Dichte des Modellaerosols verwendet, weil davon auszugehen ist, daß die Mehrzahl der entstehenden Produkte der Reaktion Nitrat 1 + OH über eine oder mehrere $-\text{ONO}_2$ -Gruppen verfügt und die Dichte von organischen Nitraten in aller Regel deutlich über denen von Carbonylverbindungen liegt (*Roberts*, 1990). Stattdessen wurde die für Nitrat 2 gemessene Dichte $\sigma^{25^\circ\text{C}} = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ verwendet.

Bei den Experimenten, die durch log-normale Anfittung korrigiert wurden, lag die Korrektur typischerweise bei 40 %. In Tabelle 3.2.8 sind die Ergebnisse der Aerosolbildung der Reaktion Nitrat 1 + OH für 298 K und 312 K dargestellt.

Tabelle 3.2.8: Zusammenfassung der Aerosolbildung beim Abbau von Nitrat 1 durch OH-Radikale. [Ⓢ]: Verwendete Dichte $1,15 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [Ⓣ]: Obergrenze. Alle Fehlergrenzen entsprechen σ_{n-1} .

Temperatur [K]	Massenausbeute [%] [Ⓢ]	[Nitrat 1] _{Nukleation} [ppbV]	$10^{-11}\cdot$ [Nitrat 1] _{Nukleation} [Moleküle·cm ⁻³]	$10^9\cdot P_{\text{Nukleation}}$ [bar] [Ⓢ]
298	$14,2 \pm 12,2$	$14,4 \pm 5,6$	$3,84 \pm 1,41$	$1,0 \pm 0,4$
312	$7,9 \pm 4,2$	$10,0 \pm 0,6$	$2,35 \pm 0,33$	$0,6 \pm 0,1$

3.2.8 Nitrat 2 + OH: Ergebnisse

Die Untersuchung der Bildung von sekundärem organischen Aerosol bei der Oxidation von Nitrat 2 wurde auf die gleiche Weise durchgeführt wie die von Nitrat 1, allerdings wurden die Experimente mit Nitrat 2 ausschließlich bei 298 K durchgeführt. Die Startkonzentration von Nitrat 2 wurde zwischen 33 und 97 ppbV variiert.

Bei den Experimenten wurden zwischen $9 \cdot 10^6$ und $1,2 \cdot 10^7$ OH-Radikale cm^{-3} erreicht, so daß zwischen 75 und 92 % des beobachteten Umsatzes von Nitrat 1 auf die Reaktion mit OH zurückzuführen ist ($k_{\text{OH, Nitrat 2}} = 6 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, abgeschätzt mittels SAR nach Kwok und Atkinson, 1995). Die Photolyse von Nitrat 2 ist mit 2,2 – 2,6 % Anteil am beobachteten Umsatz wie bei Nitrat 1 von geringer Bedeutung. Die Wandverluste betragen maximal 18 %. Zur Korrektur der sekundären Verluste von Nitrat 2 wurde Gleichung 3.2.22 verwendet. Die Korrektur der gemessenen Partikelvolumina für Verdünnungsverluste lag wie bei den anderen Versuchsreihen bei einem typischen halbstündigen Experiment bei maximal 3-4 %.

Gleichung 3.2.22:
$$\Delta M_{\text{VOC, kor.}} = \frac{k_{\text{OH, Nitrat 2}} \cdot [\text{OH}]}{k_{\text{OH, Nitrat 2}} \cdot [\text{OH}] + k_{\text{Wand}} + k_{\text{Photo}} + k_{\text{Verd.}}} \cdot \Delta M_{\text{VOC, gem.}}$$

Für die Umrechnung der gemessenen Partikelvolumina in Massen wurde die für Nitrat 2 gemessene Dichte $\sigma^{25^\circ\text{C}} = 1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ verwendet. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für Nitrat 2 findet sich in Tabelle 3.2.9.

Tabelle 3.2.9: Zusammenfassung der Aerosolbildung beim Abbau von Nitrat 2 durch OH-Radikale. ^①: Verwendete Dichte $1,15 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. ^②: Obergrenze. Alle Fehlergrenzen entsprechen σ_{n-1} .

Temperatur [K]	Massenausbeute [%] ^①	[Nitrat 2] _{Nukleation} [ppbV]	$10^{-11} \cdot [\text{Nitrat 2}]_{\text{Nukleation}}$ [Moleküle·cm ⁻³]	$10^9 \cdot P_{\text{Nukleation}}$ [bar] ^②
298	$27,9 \pm 14,0$	$14,7 \pm 5,0$	$3,63 \pm 1,23$	$1,0 \pm 0,4$

3.2.9 Diskussion der Aerosolanalysen an Limonenabbauprodukten

Während sich die Aerosolmassenausbeute beim Abbau von Endolim durch OH-Radikale im Vergleich zum Abbau von Limonen von $6,8 \pm 3,5$ % auf $10,9 \pm 7,0$ % vergrößert, nimmt die Stoffmenge, die zur Einleitung des Nukleationsprozesses abgebaut werden muß, von $2,09 \pm 0,49 \cdot 10^{12}$ Moleküle \cdot cm $^{-3}$ um einen Faktor 5 auf $4,02 \pm 0,92 \cdot 10^{11}$ Moleküle \cdot cm $^{-3}$ ab. Das Zeitverhalten der Aerosolbildung läßt sich so erklären, daß bei der Oxidation von Limonen eine oder mehrere Generationen an gebildeten Produkten bis zum Beginn der Nukleation durchlaufen werden müssen. Endolim selbst ist zu flüchtig, um den Nukleationsprozeß starten zu können. Beim Abbau von Limonen durch OH wird zunächst die erste Generation stabiler Produkte gebildet. In Abbildung 3.2.18 ist der Ausschnitt der Limonenoxidation, der über Endolim als Primärprodukt verläuft, dargestellt. Beim Verhältnis $[\text{Endolim}]/[\text{Limonen}] = k_{\text{OH, Limonen}}/k_{\text{OH, Endolim}} = 1,5$ sind die Abbauraten von Endolim und Limonen bezüglich der vorhandenen OH-Radikale gleich groß. Mit einer entsprechenden zeitlichen Verzögerung reagiert Endolim in den Limonenexperimenten weiter, so daß bei Experimenten mit Endolim als Ausgangs-VOC eine deutlich kürzere zeitliche Verzögerung gemessen wird als bei Verwendung von Limonen.

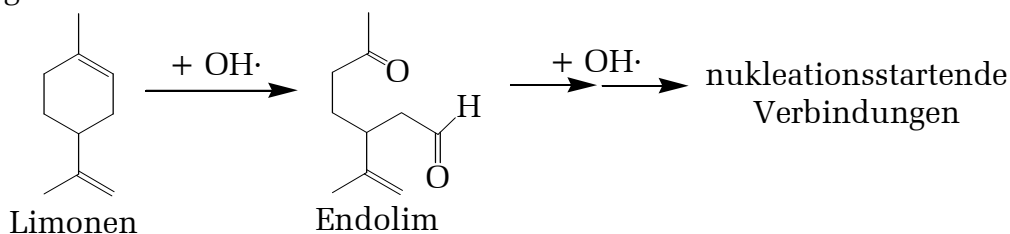


Abbildung 3.2.18: Ausschnitt des Abbaumechanismus von Limonen durch OH-Radikale in Anwesenheit von NO_x .

Die Ergebnisse der Aerosolbildung bei der Oxidation von AcMeCHex durch OH sind durch mechanistische Überlegungen zur Weiterreaktion von AcMeCHex nicht zu erklären. Wie in Abbildung 3.2.19 dargestellt sollte AcMeCHex **2** in Anwesenheit von NO_x mit OH-Radikalen im wesentlichen zum Limonadiketoaldehyd **3** und in geringerem Maße zu den beiden β -Hydroxynitraten **4** und **5** reagieren, da die interne Doppelbindung im AcMeCHex **2** die höchste Reaktivität im Molekül aufweist. Diese drei vermuteten Hauptprodukte der AcMeCHex-Oxidation besitzen polare funktionelle Gruppen und haben ein hinreichend hohes Molekulargewicht, um auf Kondensationskeimen aufzukondensieren zu können. Limonadiketoaldehyd **3** wurde auch von *Grosjean et al.* (1992) als Hauptabbauprodukt von AcMeCHex postuliert und konnte

von *Larsen et al.* (2001) in der Partikelphase von Limonenabbaureaktionen nachgewiesen werden. Die Bildung von organischen Nitraten bei der Oxidation von AcMeCHex konnte in dieser Arbeit mittels Gaschromatographie und FT-IR nachgewiesen werden. Ein Restspektrum nach Abzug bekannter Verbindungen mit typischen Schwingungsbanden organischer Nitrate ist in Abbildung 3.2.22 dargestellt.

Eine Abschätzung der Reaktivität der einzelnen Atomgruppen im AcMeCHex nach der Struktur-Reaktivitätsmethode (*Kwok und Atkinson, 1995*) ergibt eine Reaktivität der C=C-Doppelbindung von 93 %. Bei der Addition von OH an diese Doppelbindung (Abbildung 3.2.19) sollten keine niedermolekularen Produkte mit hohen Dampfdrücken erhalten werden. Selbst bei einer Abstraktion eines Alkyl-Wasserstoffatoms in Position 4 des AcMeCHex **2** (relative Reaktivität 2 %) werden C₇-Fragmente erhalten, deren Dampfdrücke niedrig genug sein sollten, um unter den verwendeten Reaktionsbedingungen die Ausbildung einer Partikelphase einzuleiten (*Seinfeld und Pandis, 1998*). Eine Spaltung des AcMeCHex in einem einzigen Reaktionsschritt in mehrere kleine Molekülbruchstücke mit jeweils hohem Dampfdruck erscheint aufgrund der zyklischen Struktur des AcMeCHex ausgeschlossen.

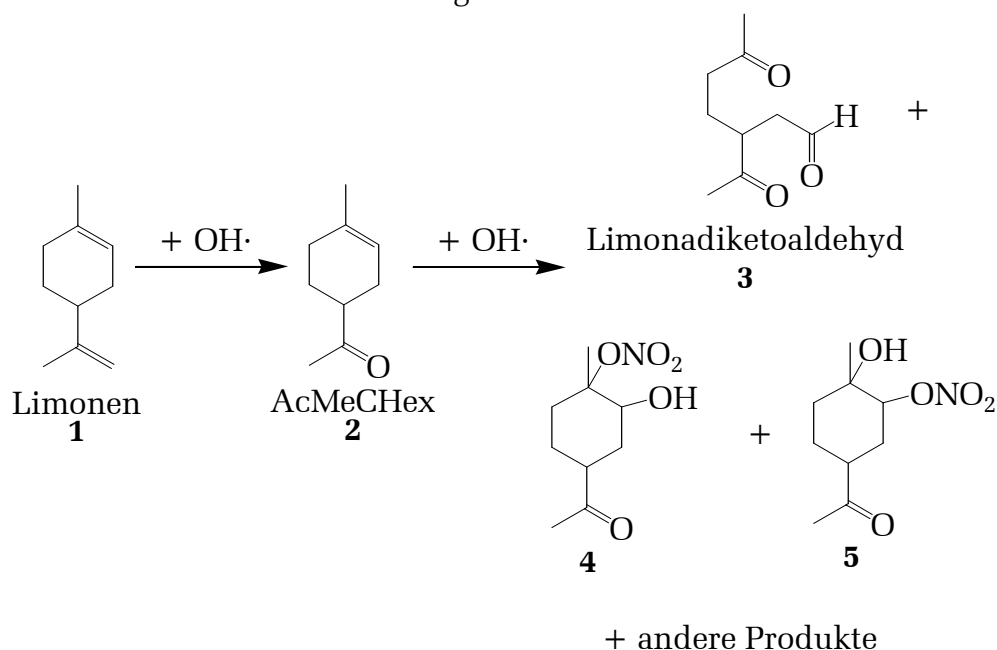


Abbildung 3.2.19: Bildung von AcMeCHex und vermutete Weiterreaktion unter den angewendeten Reaktionsbedingungen. Reaktionen des Alkylrests sowie mögliche Nebenreaktionen sind nicht gezeigt.

In den Experimenten, die mit normaler Lichtintensität durchgeführt wurden, betrug die aus dem Konzentrations-Zeitprofil des AcMeCHex berechnete konstante OH-Radikalkonzentration zwischen 5 und $7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$. Mit Hilfe der Struktur-Reaktivitätsme-

thode (Kwok und Atkinson, 1995) wurde die OH-Geschwindigkeitskonstante des Limonadiketoaldehyds **3** auf $2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ abgeschätzt. Daraus berechnet sich ein Abfall für die OH-Reaktion pseudo-1. Ordnung für dieses vermutete Hauptprodukt von $1,1 \cdot 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Um diesen Wert einzuordnen, kann zum Vergleich die Photolysekonstante des Endolim unter gleichen Lichtbedingungen herangezogen werden: sie beträgt $(3,55 \pm 0,32) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Da der Limonadiketoaldehyd **3** über eine Carbonylgruppe mehr verfügt als Endolim, ist mit einer verstärkten Photolyse im Reaktor zu rechnen, die in der gleichen Größenordnung wie die OH-Reaktion liegen kann. Die Photolyse dieses Aldehyds kann auf mehreren Wegen kleinere Molekülbruchstücke ergeben, die so hohe Dampfdrücke aufweisen, daß eine Partikelneubildung unterbleibt. Sofern das Photolyseverhalten des Limonadiketoaldehyds **3** mit dem anderer kettenförmiger Aldehyde vergleichbar ist, sollten im wesentlichen die Reaktionskanäle Norrish Typ I und II durchlaufen werden.

Beim Durchlaufen des radikalischen Reaktionskanals Norrish Typ I (Abbildung 3.2.20) werden unter den NO_x -reichen Reaktionsbedingungen aus dem zunächst entstehenden Radikal **4a** nach Reaktion mit Sauerstoff das Alkylperoxyradikal **4b** und das Alkoxyradikal **4c** sowie das organische Nitrat **4d** gebildet. Das Alkoxyradikal **4c** reagiert mit Luftsauerstoff zum 2-Acetyl-5-oxohexanal **5** und kann in nicht gezeigten Nebenreaktionen isomerisieren und zerfallen. Der Aldehyd **5** ist aufgrund seiner Struktur ähnlich photolyseempfindlich wie der Limonadiketoaldehyd **3** und sollte in weiteren Photolyseprozessen weiter gespalten werden.

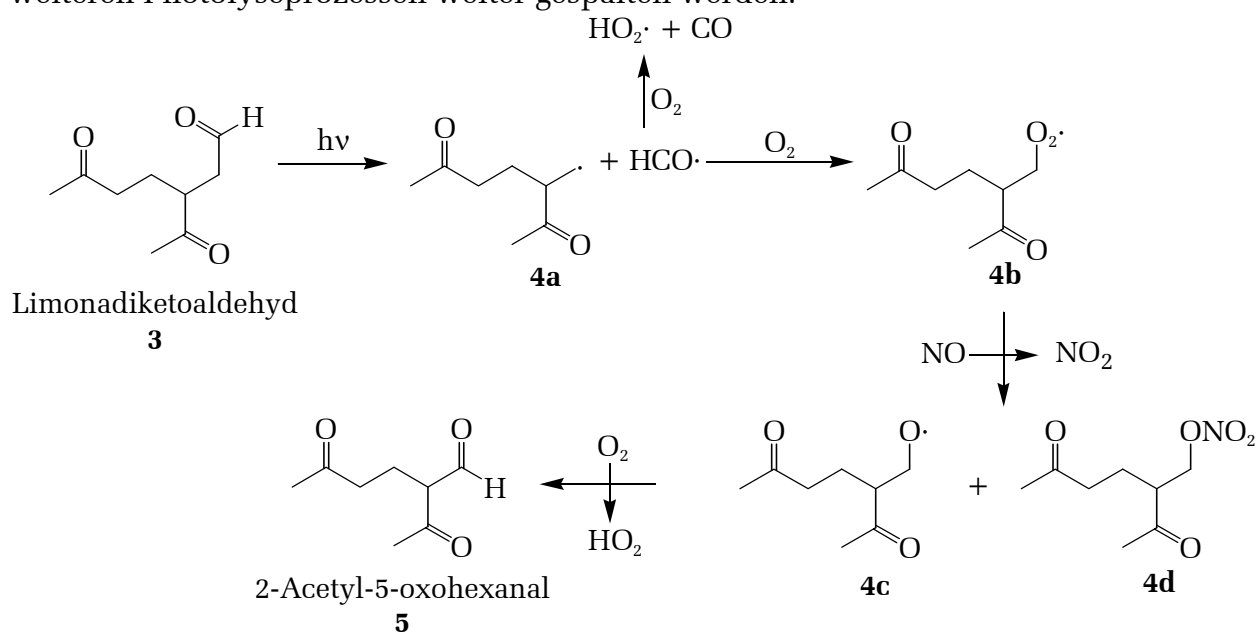


Abbildung 3.2.20: Möglicher Photolysemechanismus von Limonadiketoaldehyd nach dem Norrish Typ I Mechanismus.

Beim Durchlaufen des nicht-radikalischen Reaktionskanals Norrish Typ II (Abbildung 3.2.21) werden nach Bildung des Diradikals **3a** Ethenol **6** und Hept-3-en-2,6-dion **8** als *cis*- und möglicherweise *trans*-Isomer gebildet, wobei Ethenol **6** mit Acetaldehyd **7** im Gleichgewicht steht. Bei einer Weiterreaktion der ungesättigten und daher vermutlich sehr reaktiven Verbindung Hept-3-en-2,6-dion **8** mit OH unter NO_x-reichen Bedingungen werden darüber hinaus Methylglyoxal **9** und 3-Oxobutanal **10** sowie nicht dargestellte β-Hydroxynitrate gebildet.

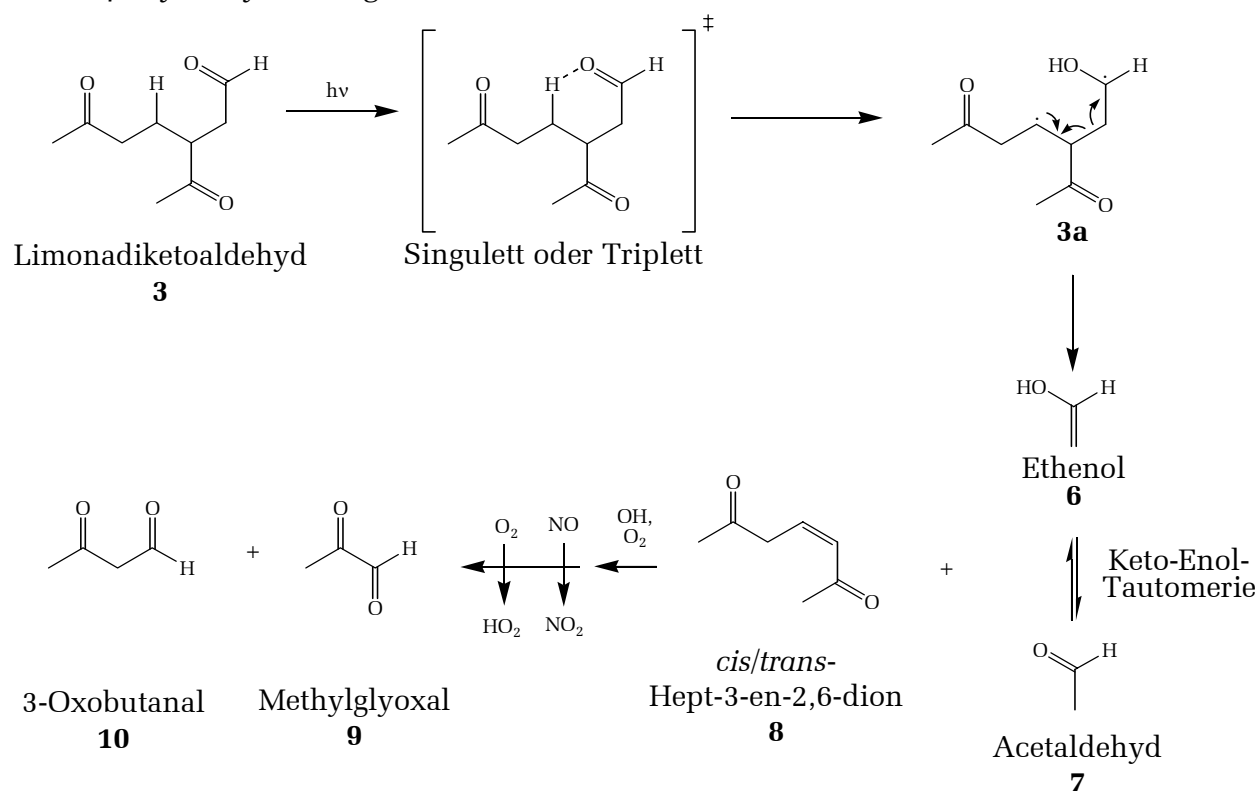


Abbildung 3.2.21: Möglicher Photolysemechanismus von Limonadiketoaldehyd nach dem Norrish Typ II Mechanismus.

Alle in den beiden Norrish-Reaktionskanälen gebildeten Verbindungen haben aufgrund des geringen Molekulargewichts hohe Dampfdrücke und sollten daher an einem Nukleationsprozeß nicht beteiligt sein.

Ethenol **6**, Hept-3-en-2,6-dion **8** und 3-Oxobutanal **10** sind kommerziell nicht erhältlich, aber von Ethenol **6** ist ein Referenzspektrum zum Vergleich mit ausgewerteten Restspektren der Reaktion AcMeCHex + OH ebenso vorhanden wie von Acetaldehyd **7** und Methylglyoxal **9**. Abbildung 3.2.22 zeigt, daß diese drei möglichen Photolyseprodukte vom Limonadiketoaldehyd **3** mittels FT-IR nicht nachgewiesen werden können und daß die vermutete Photolyse des Aldehyds **3** daher überwiegend nach dem Norrish Typ I Mechanismus verläuft.

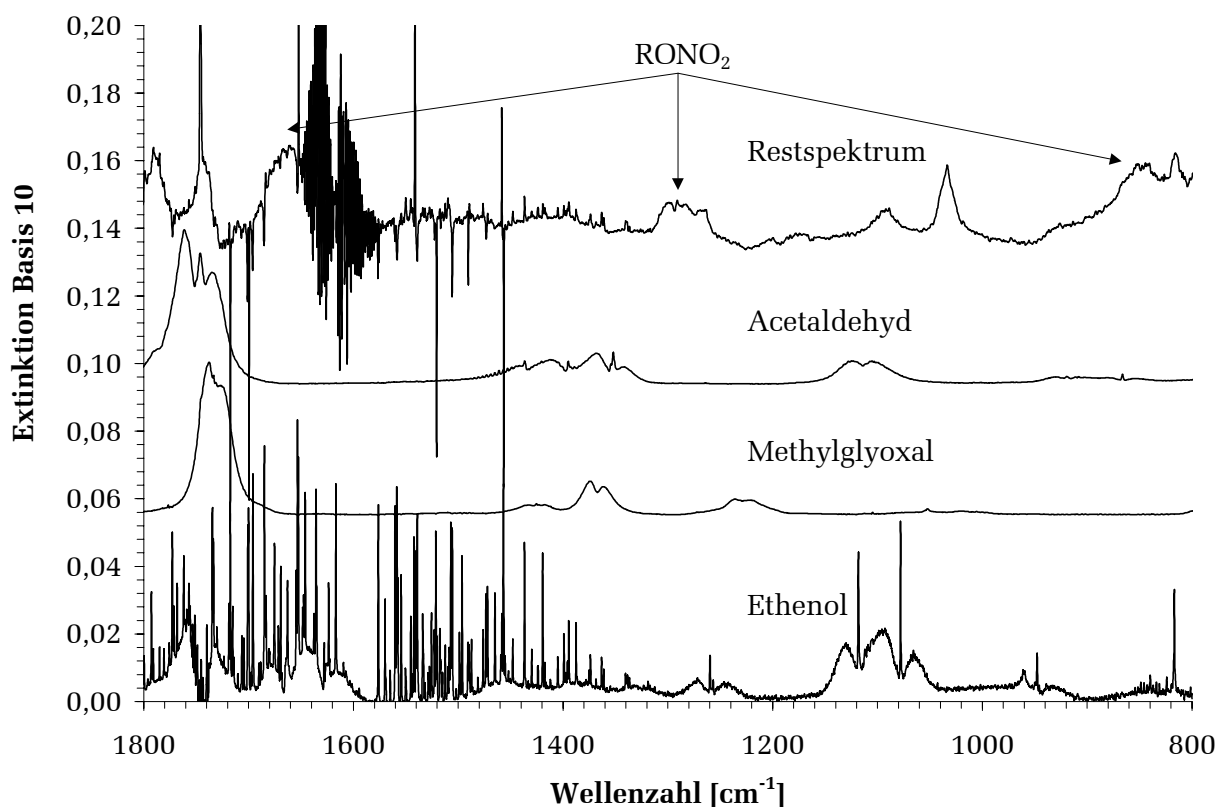


Abbildung 3.2.22: Vergleich eines Restspektrums nach der Reaktion von 63 ppbV AcMeCHex mit OH-Radikalen (alle VIS-Lampen) mit Referenzspektren von Ethenol **6**, Acetaldehyd **7** und Methylglyoxal **9**.

Auf der Grundlage dieser Ergebnisse wurde der Versuch unternommen, den kommerziell nicht erhältlichen Limonadiketoaldehyd **3** nach dem prinzipiell gleichen Verfahren wie das Endolim zu synthetisieren (siehe Kapitel 6.1.6), um seine Eigenschaften im 6m-Reaktor näher zu untersuchen. Das erhaltene Rohprodukt deutete durch rötliche Färbung hohe Photolyseempfindlichkeit an, zersetzte sich aber beim Versuch der Reinigung, so daß ein experimenteller Nachweis für die Photolyse des Limonadiketoaldehyds als Hauptursache der unterbundenen Partikelneubildung bei der Oxidation von AcMeCHex durch OH-Radikale ausbleibt.

Die Massenausbeute und die Nukleationskonzentration von Nitrat 1 und Nitrat 2, bei der mit dem Ultrafein-Partikelzähler eine Partikelneubildung registriert werden kann, sind für Raumtemperatur vergleichbar mit den Werten, die bei der Untersuchung der Reaktion Endolim + OH erhalten wurden. Bei Zunahme der Temperatur ist beim Nitrat 1 eine Abnahme der Massenausbeute von 14,2 auf 7,9 % zu beobachten. Dies muß, wie schon bei der Untersuchung der Reaktion Limonen + OH in Kapitel 3.2.2 erläutert, auf die Temperaturabhängigkeit der Dampfdrücke aller im Reaktor vorhandenen schwerflüchtigen Verbindungen zurückgeführt werden. Unklar ist allerdings die gleichzeitige Abnahme des Mischungsverhältnisses von Nitrat 1, bei dem eine Neubildung von Partikeln beobachtet werden kann.

3.2.10 Vergleich der Aerosolanalysen für Limonen und untersuchte Produkte

Die in Tabelle 3.2.10 zusammengefaßten Ergebnisse der Aerosolanalysen bei den Reaktionen von Limonen, Endolim, AcMeCHex, Nitrat 1 und Nitrat 2 mit OH können unter Berücksichtigung der in Kapitel 3.1.1 erhaltenen Produktausbeuten miteinander verglichen werden.

Tabelle 3.2.10: Zusammenfassung der Ergebnisse der Aerosolbildung von Limonen und untersuchten Abbauprodukten bei 25°C. Verwendete Dichten: ^①: 1,129 g·cm⁻³. ^②: 1,150 g·cm⁻³. ^③: 1,0 g·cm⁻³.

Reaktion	VOC/NO _x [ppb-C/ppb-NO _x]	Massenausbeute [%]	[Substanz] ₀ [ppbV]	[Substanz] _{Nukleation} [ppbV]
Limonen + OH mit NO _x	1-15	6,0±3,6 ^①	5-3400	85±21
Limonen + OH ohne NO _x	∞	27,2±7,5 ^③	91-627	22,9±2,2
Endolim + OH	1-2	10,9±7,0 ^①	40-95	16,7±3,6
Nitrat 1 + OH	1-2	14,2±12,2 ^②	14-97	14,4±5,6
Nitrat 2 + OH	1-2	27,9±14,0 ^②	33-97	14,7±5,0
AcMeCHex + OH	1-4	0 ^①	60-270	n. d.
Limonen + NO ₃	1-2	40,2±16,0 ^①	56-192	zu schnell

Die gemessenen Aerosolmassenausbeuten für die Reaktion von Limonen mit OH in Anwesenheit von NO_x und für die verschiedenen Limonenabbauprodukte mit OH können gemeinsam mit den in Kapitel 3.1.1 vorgestellten Produktausbeuten in einem Reaktionsschema (Abbildung 3.2.23) zusammengefaßt werden, um die Kopplung zwischen den verschiedenen Abbaukanälen der Reaktion und der dabei beobachteten Aerosolbildung zu verdeutlichen. Da die Aerosolanalysen Massenausbeuten ergaben, wurde die in Tabelle 3.1.2 angegebene molare Ausbeute für AcMeCHex in eine Kohlenstoffausbeute umgerechnet. Da Endolim, Nitrat 1 und Nitrat 2 ebenso wie Limonen 10 Kohlenstoffatome enthalten, ist für diese Verbindungen die molare Ausbeute gleich der Kohlenstoffausbeute.

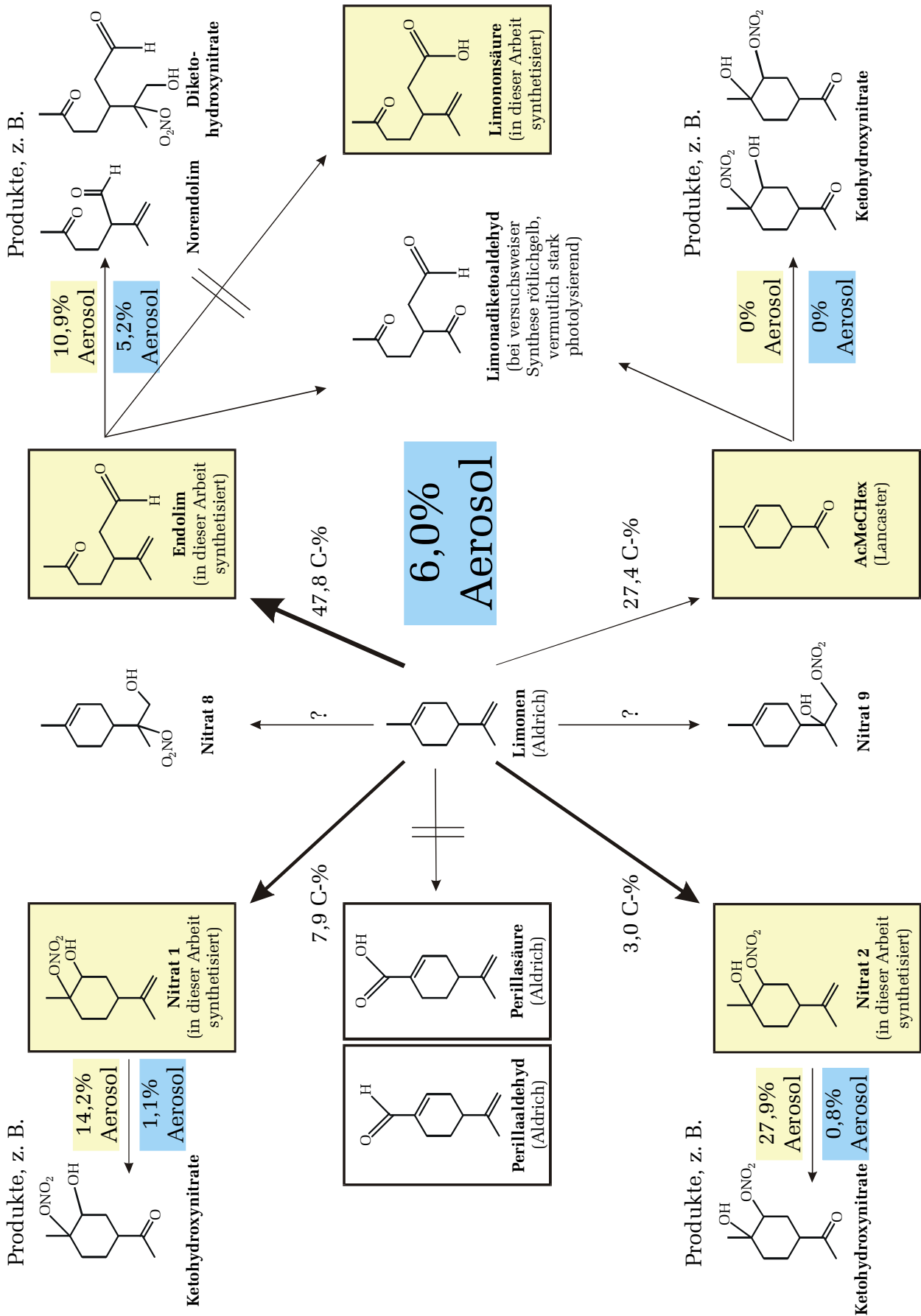


Abbildung 3.2.23: Kopplung zwischen dem Abbaumechanismus der Reaktion von Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x und der Aerosolbildung.

Neben den Reaktionspfeilen zu den identifizierten Primärprodukten sind die gemessenen Produktausbeuten in % des reagierten Kohlenstoffs dargestellt. Über den Reaktionspfeilen ist die gemessene Aerosolmassenausbeute der jeweiligen Folgereaktion hellgrau unterlegt angegeben, und unter den Reaktionspfeilen ist der Anteil der Aerosolmasse der jeweiligen Folgereaktion an der Masse des oxidierten Limonens gezeigt (dunkelgrau). An Abbildung 3.2.23 ist zu sehen, daß die drei Reaktionskanäle beim Abbau des Limonens mit OH, die über die Bildung von Endolim, Nitrat 1 und Nitrat 2 führen, innerhalb der Fehlergrenzen die beim Limonenabbau beobachtete Gas-Partikelverteilung der reagierten organischen Masse vollständig erklären. Abbildung 3.2.23 zeigt nicht alle möglichen Reaktionskanäle bei der Reaktion von Limonen mit OH, so sind zum Beispiel die Reaktionsmöglichkeiten des Alkylrestes durch Abstraktion von H-Atomen nicht dargestellt. Diese Reaktionskanäle können aber aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen am Endolim, AcMeCHex, Nitrat 1 und Nitrat 2 nur einen sehr geringen Anteil an der Aerosolmassenausbeute beim Abbau von Limonen durch OH haben.

Um den Einfluß der über die Bildung von Endolim, Nitrat 1 und Nitrat 2 laufenden Reaktionskanäle auf die beobachtete Neubildung von Partikeln im 6m-Reaktor zu analysieren, wurden mehrere Konzentrations-Zeitprofile von Limonen und seinen Abbauprodukten für verschiedene VOC/NO_x-Verhältnisse durch Einsetzen der in Kapitel 3.1.1 erhaltenen Produktausbeuten und der gemessenen Verluste für die Primärprodukte durch OH-Reaktion, Wanddeposition und Photolyse mit dem Programm CHEMSIMUL (*Rasmussen et al.*, 1993) simuliert. Die OH-Konzentrationen wurden dazu an die gemessenen Limonenkonzentrationen angepaßt. Eines dieser Profile ist in Abbildung 3.2.24 dargestellt. Die Rechnungen zeigen, daß zum beobachteten Zeitpunkt der Neubildung von Partikeln nur Endolim in dem Ausmaß mit OH-Radikalen reagiert hat, daß über diesen Reaktionskanal unter den gewählten Reaktionsbedingungen im 6m-Reaktor eine Neubildung von Partikeln erfolgen kann. Erst zu einem deutlich späteren Zeitpunkt haben genügend Nitrat 1 und Nitrat 2 mit OH reagiert, so daß diese Reaktionskanäle im Reaktionssystem Limonen + OH nicht zur Neubildung von Partikeln beitragen.

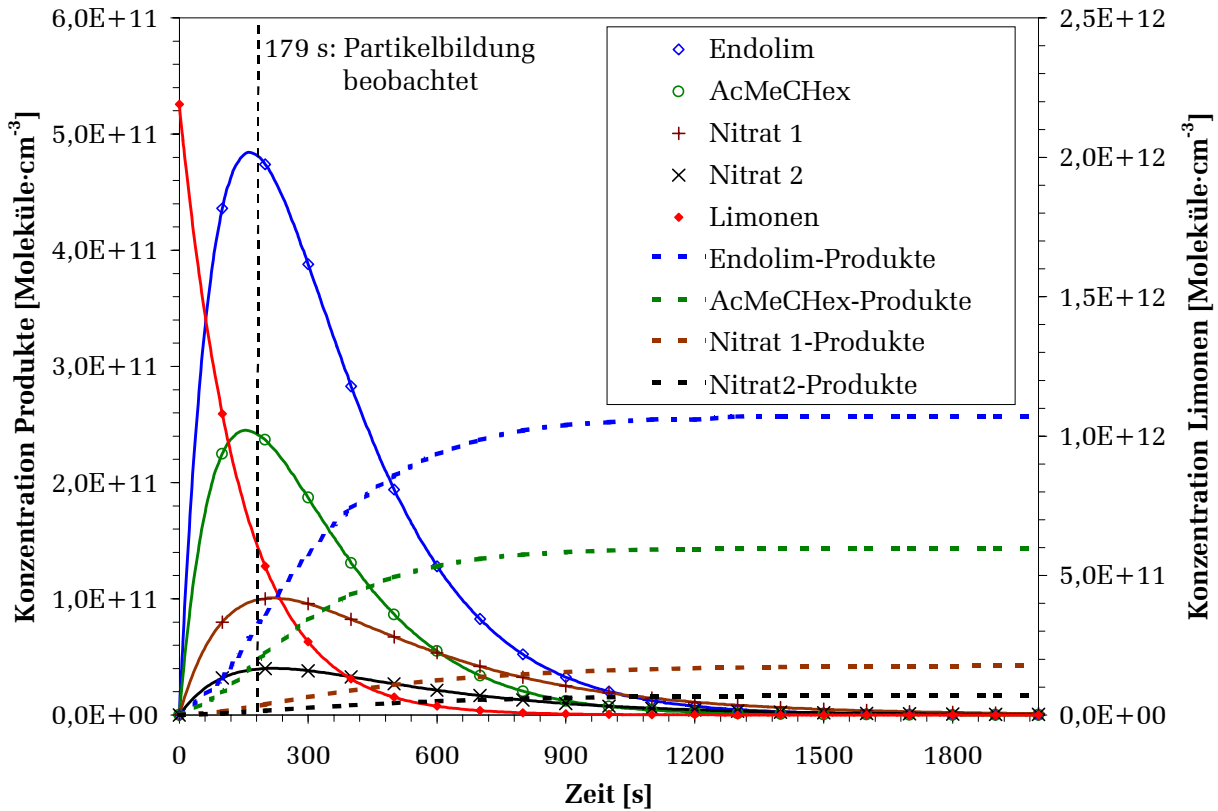


Abbildung 3.2.24: Mit CHEMSIMUL berechnete Konzentrations-Zeitverläufe für Limonen ($[\text{Limonen}]_0 = 205 \text{ ppbV}$, $T = 298 \text{ K}$) und die einzelnen auf ihre Aerosolbildung untersuchten Produkte Endolim, AcMeCHex, Nitrat 1 und Nitrat 2.

Die gemessenen Aerosolmassenausbeuten können auch für die Abbaureaktionen von Limonen durch OH, O_3 und NO_3 verglichen werden, wobei die Konzentrationen der Reaktanden unter Tages- und Nachtbedingungen sowie die jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten berücksichtigt werden müssen. Dieser Vergleich ist in Tabelle 3.2.11 dargestellt.

Die in Tabelle 3.2.10 zusammengefaßten Nukleationsmischungsverhältnisse der Reaktion Limonen + OH sind unter allen NO_x -Konzentrationen so hoch, daß eine Neubildung von Partikeln in der Atmosphäre nur unter besonderen Bedingungen möglich ist. Hierzu zählt vor allem der Abbau von Limonen in der Grenzschicht direkt über der Pflanzenoberfläche, weil hier aller Voraussicht nach die höchsten Mischungsverhältnisse für Limonen erreicht werden. Im Vergleich zur OH-Reaktion ist die Partikelbildung durch den Abbau durch NO_3 so schnell, daß sie mit der in dieser Arbeit verwendeten Technik nicht zeitaufgelöst verfolgt werden kann. Koch *et al.* (2000) gaben für die Reaktion von Limonen mit O_3 ein Nukleationsmischungsverhältnis von 2,5 ppbV Limonen an, also einen deutlich niedrigeren Schwellenwert für die Partikel-

neubildung als bei der hier gemessenen OH-Reaktion. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß der Abbau von Limonen durch OH in der Atmosphäre zum weitaus überwiegenden Teil zu einer Aufkondensation von schwerflüchtigen Verbindungen auf bereits vorhandene Partikel und damit zur Gesamtmasse an organischem Aerosol führt. Die mögliche Neubildung von Partikeln durch Oxidation von Limonen wird in der Atmosphäre im wesentlichen durch die O₃- und NO₃-Reaktion mit Limonen eingeleitet.

Tabelle 3.2.11: Vergleich der Bedeutung der Aerosolmassenausbeute für den Abbau von Limonen durch OH, O₃ und NO₃ bei 298 K. Angenommene Konzentrationen der Oxidantien tagsüber: OH 3·10⁶ cm⁻³, O₃ 30 ppbV, NO₃ 0,6 pptV; nachts: OH 2·10⁵ cm⁻³, O₃ 30 ppbV, NO₃ 20 pptV. ^① Atkinson, (1997). ^② Diese Arbeit. ^③ Hjorth (1998). ^④ Für die OH-Reaktion wurde zwischen NO_x-belasteter und praktisch NO_x-freier Luft (Angaben in Klammern) unterschieden.

	k [cm ³ ·Molekül ⁻¹ ·s ⁻¹]	Abbau [%]		Aerosol-Mas- senausbeute [%]	Anteil Aerosolmasse [%]	
		Tag	Nacht		Tag ^④	Nacht ^④
OH	1,71·10 ⁻¹⁰ ^①	60,6	0,5	6,0 (27,2) ^{②,④}	19,1 (51,7)	0,1 (0,4)
O ₃	2,00·10 ⁻¹⁶ ^①	17,7	2,4	38,0 ^③	35,6 (21,1)	2,3 (2,3)
NO ₃	1,22·10 ⁻¹¹ ^①	21,6	97,1	40,2 ^②	45,6 (27,2)	97,6 (97,3)

3.3 Photolyse von Abbauprodukten in der Atmosphäre

3.3.1 Photolyse von Nitrat 1

Die Photolysefrequenz von Nitrat 1 wurde bei zwei Meßaufenthalten in beiden EUPHORE-Kammern gemessen. Da eine Analytik der Verbindung mittels Gaschromatographie in beiden Kammern aufgrund ungeeigneter Trennsäulen nicht möglich war, wurde die Photolyse von Nitrat 1 mittels FT-IR gemessen. Die Photolyse der Verbindung konnte auch durch eine zusätzliche Bildung von 30 – 40 ppbV Ozon und 2 ppbV NO_x im Vergleich zu Blindexperimenten nachgewiesen werden. Bei diesen Blindexperimenten wurde Cyclohexan in einem Mischungsverhältnis von 10-20 ppmV ohne Zugabe von anderen Verbindungen über einen Zeitraum von 6-8 h dem Sonnenlicht ausgesetzt, um Aussagen über den Einfluß der Reinheit der Kammer auf die Ozon- und NO_x-Profile machen zu können. Typisch für diese Blindexperimente waren maximale Mischungsverhältnisse von 20-30 ppbV für Ozon und 1,5-2 ppbV für NO_x.

Da das FT-IR-Spektrum von Nitrat 1 nicht fehlerfrei von anderen organischen Nitraten unterschieden werden kann, die im Verlauf der Experimente gebildet werden können, ist durch FT-IR-Analyse nur eine Abschätzung der Photolysefrequenz möglich. Als Produkte der Photolyse konnten Endolim, Formaldehyd und Ameisensäure nachgewiesen werden.

Um dennoch präzisere Aussagen über die Photolyse von β -Hydroxynitraten unter troposphärischen Bedingungen machen zu können, wurden mehrere Experimente mit BUHN durchgeführt, welches als Modellverbindung für die β -Hydroxynitrate angesehen werden kann, die bei der Limonenoxidation durch OH in Anwesenheit von NO_x entstehen.

3.3.2 Photolyse von BUHN

Zur Bestimmung der Photolysefrequenz von BUHN und seinen Photolyseprodukten wurden in der EUPHORE-Kammer A bei zwei Meßaufenthalten mehrere Experimente durchgeführt. Dabei wurde neben BUHN und SF₆ auch Cyclohexan als Fänger von OH-Radikalen in die Kammer gegeben, um unerwünschte OH-Verluste für BUHN zu minimieren. In Abbildung 3.3.1 ist ein typisches Konzentrations-Zeitprofil dargestellt.

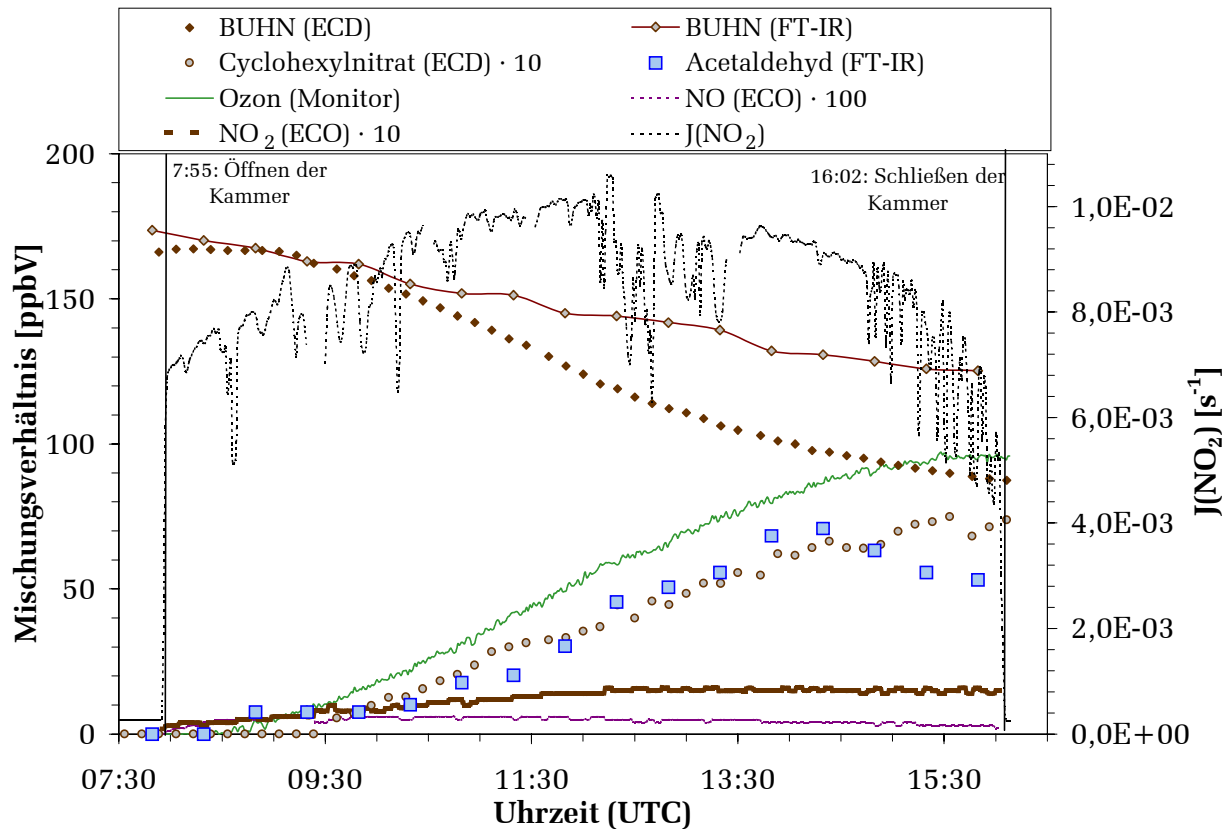


Abbildung 3.3.1: Konzentrations-Zeit-Diagramm der Photolyse von BUHN und der Bildung von Produkten in der EUPHORE-Kammer A (2. Mai 1999).

Der Vergleich der mittels FT-IR und GC-ECD erhaltenen Daten zeigt, daß das FT-IR die durch Photolyse, Wanddeposition, OH-Reaktion und Leckverluste bedingte Abnahme des BUHN-Mischungsverhältnisses deutlich unterschätzt. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß Cyclohexylnitrat in Mischungsverhältnissen gebildet wird, die die Differenz zwischen der FT-IR- und GC-Analyse erklärt. Dabei ist zu beachten, daß BUHN und Cyclohexylnitrat anhand ihrer FT-IR-Spektren nicht eindeutig unterschieden werden können. Für die Analyse der Photolysefrequenz von BUHN wurden daher nur die GC-ECD-Daten verwendet.

Abbildung 3.3.2 zeigt, daß der Gesamtverlust für BUHN anhand der GC-ECD-Analyse nicht über den ganzen Tag konstant ist, sondern mittags bei maximaler Sonneneinstrahlung einen Maximalwert erreicht.

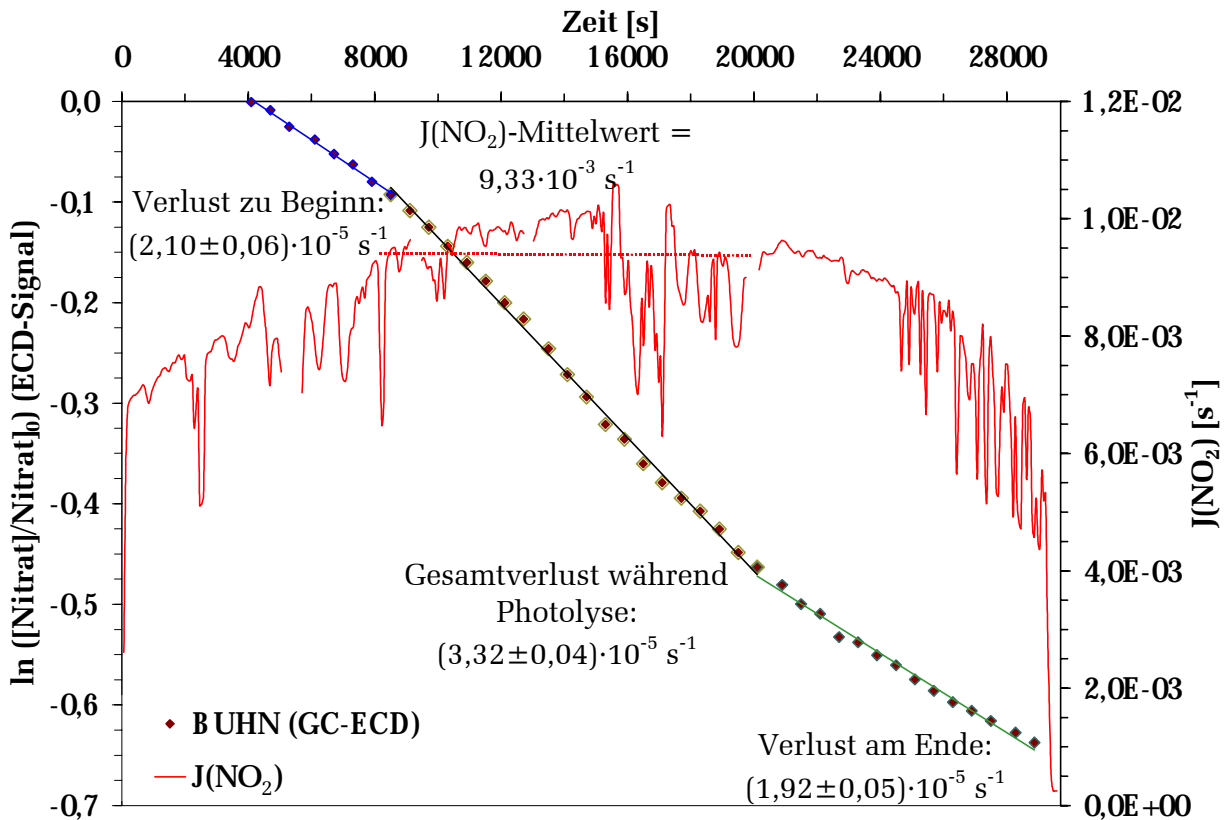


Abbildung 3.3.2: Gesamtverlust von BUHN mittels GC-ECD-Analyse in der EUPHORE-Kammer A (2. Mai 1999).

Die Photolyse des eingesetzten BUHN konnte ebenso wie die von Nitrat 1 auch durch die vermehrte Bildung von Ozon und NO_x im Verlauf der Experimente im Vergleich zu Blindexperimenten nachgewiesen werden. Im Vergleich zu diesen bildeten sich bei den Photolyseexperimenten von BUHN bis zu 95 ppbV Ozon und 3 ppbV NO_x . Dies zeigt, daß die gemessenen Verluste an BUHN nicht allein auf Wanddeposition und Kammerlecks zurückgeführt werden können.

Durch Analyse der Abnahme der SF_6 -Konzentrationen in den Experimenten mittels FT-IR konnte der Verlust durch Kammerlecks zu $1,21\text{--}1,28 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bestimmt werden. Bei beiden Meßaufenthalten wurde die Wanddeposition von BUHN in Dunkelexperimenten zu $(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bzw. $(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ bestimmt. Abbildung 3.3.2 zeigt dabei, daß der BUHN-Verlust zu Beginn und am Ende der Photolyseverluste kleiner ist als die Summe aus der Leckrate und der Wanddeposition. Dieses Verhalten wurde in den EUPHORE-Kammern auch für andere Verbindungen wie Salpetersäure gefunden. Eine mögliche Erklärung ist die Aufheizung der Wandfolie bei Bestrahlung mit Sonnenlicht und eine daraus resultierende kleinere Wandrate für BUHN unter Lichtbedingungen. Die im Dunkeln gemessenen Wandraten sind somit als Obergrenzen zu betrachten.

Die Konzentration von Cyclohexan als OH-Fänger wurde so gewählt, daß 95 % aller OH-Radikale mit Cyclohexan reagierten. Da der Abbau von Cyclohexan aufgrund der geringen Radikalkonzentration im Verlauf der Experimente für eine genaue Bestimmung zu klein war, wurde das gebildete Cyclohexylnitrat als typisches Abbauprodukt von Cyclohexan zur Bestimmung des OH-Abbaus von BUHN verwendet, indem aus den gemessenen Konzentrationen von Cyclohexylnitrat und seiner Produktausbeute von 7,4 % (*Le Bras, 1997*) mittlere OH-Konzentrationen von $2,2-4,8 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-3}$ für die einzelnen Photolyseexperimente berechnet wurden. Mit der mittels SAR (*Kwok und Atkinson, 1995*) abgeschätzten OH-Geschwindigkeitskonstanten von $2,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für BUHN wird der pseudo-1. Ordnungsverlust für die OH-Reaktion von BUHN zu $0,6-1,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ermittelt, so daß die OH-Verluste für BUHN gegenüber der Photolyse sowie Wanddeposition und Kammerlecks vernachlässigt werden können. Die Photolysefrequenz wurde daher für jedes Experiment durch Differenz aus gemessenem Gesamtverlust für BUHN und den Verlusten für Wanddeposition und Kammerlecks bestimmt.

Die Photolyse einfacher Alkylnitrate verläuft praktisch ausschließlich über die Spaltung der $-\text{O}-\text{NO}_2$ -Bindung in ein Molekül NO_2 und ein Alkoxyradikal (*Talukdar et al., 1997b; Zhu und Kellis, 1997*). Da bei der Photolyse von BUHN Acetaldehyd als einzige organische Verbindung als Photolyseprodukt identifiziert werden konnte, erscheint der in Abbildung 3.3.3 dargestellte Photolysemechanismus für BUHN als zutreffend. Das im Photolyseschritt unter NO_2 -Abspaltung gebildete β -Hydroxyalkoxyradikal **1** zerfällt in Acetaldehyd **2** und ein Alkoxyradikal **3**, welches neben HO_2 ebenfalls ein Molekül Acetaldehyd bildet. Die molare Ausbeute für Acetaldehyd sollte somit 200 % betragen.

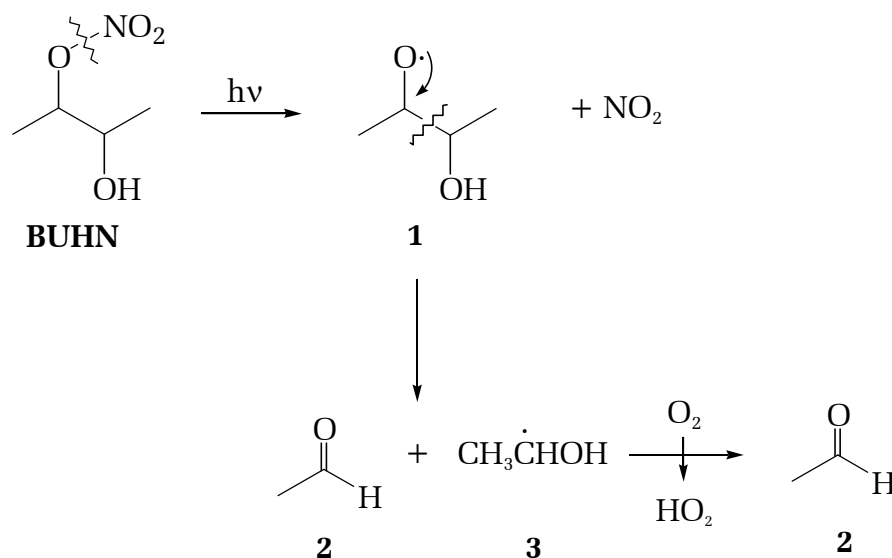


Abbildung 3.3.3: Photolyse von BUHN unter Bildung von zwei Molekülen Acetaldehyd sowie NO_2 und HO_2 .

Die mittels FT-IR gemessenen Acetaldehydkonzentrationen wurden für Leckverluste, OH-Reaktion und Photolyseverluste korrigiert, wobei die Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{OH}} = 1,58 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{Molekül}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (Atkinson, 1994) verwendet wurde. Die Photolyseverluste wurden mit einer Photolysefrequenz korrigiert, die aus der gemessenen Photolysefrequenz $J(\text{NO}_2)$ und dem Verhältnis der Photolysefrequenzen von NO_2 und Acetaldehyd berechnet wurde. Die so berechneten Photolysefrequenzen von Acetaldehyd betragen $4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und stimmen gut mit einer in EUPHORE gemessenen Photolysefrequenz von $2,9 \pm 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ überein (Moortgat, 2000). Aufgrund der Unsicherheit hinsichtlich der Wandverluste für BUHN unter Lichtbedingungen wurde die Geschwindigkeitskonstante für die Wanddeposition von BUHN und damit das Ausmaß der Korrektur für diesen Verlust so variiert, daß die erwartete molare Ausbeute für Acetaldehyd von 200 % erreicht wurde. Da der Beitrag der Photolyse von Acetaldehyd am Gesamtverlust bei allen Experimenten nur bei rund 25 % lag und die Korrektur der Acetaldehydkonzentrationen am Ende der Experimente nur 15-25 % betragen, erscheint diese Vorgehensweise zur Klärung der Wanddeposition von BUHN als gerechtfertigt. Diese angeftteten Werte für die Wandrate von BUHN sind zusammen mit den gemessenen Konstanten in Tabelle 3.3.1 zusammengefaßt.

Tabelle 3.3.1: Zusammenfassung der gemessenen Verlustkonstanten für BUHN in der EUPHORE-Kammer A. ^① Im Dunkeln gemessene Wandrate, entspricht der Obergrenze. ^② Anpassung der Wandrate an die erwartete molare Acetaldehydausbeute von 200 %.

Datum	Maximale Verlustrate [s^{-1}]	Leckrate [s^{-1}]	Wandrate [s^{-1}]	Photolyse [s^{-1}]
2. Mai 1999	$(3,32 \pm 0,04) \cdot 10^{-5}$	$(1,04 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(1,37 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$ ^①	$(9,0 \pm 0,7) \cdot 10^{-6}$
			$(3,0 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ ^②	$(1,97 \pm 0,20) \cdot 10^{-5}$
24. März 2000	$(3,29 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(1,24 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ ^①	$(1,74 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$
			$(3,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ ^②	$(1,74 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$
25. März 2000	$(2,50 \pm 0,02) \cdot 10^{-5}$	$(1,21 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ ^①	$(1,04 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$
			$(3,1 \pm 1,5) \cdot 10^{-6}$ ^②	$(1,04 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$
26. März 2000	$(2,85 \pm 0,06) \cdot 10^{-5}$	$(1,28 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$	$(3,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$ ^①	$(1,26 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$
			$(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ ^②	$(1,47 \pm 0,12) \cdot 10^{-5}$

Die in Tabelle 3.3.1 angegebenen Fehler stellen für die gemessenen Gesamtverluste sowie Leck- und Wandraten den statistischen Fehler σ_{n-1} dar, weil es sich hierbei um

gemessene relative Konzentrationsänderungen handelt, für die mögliche systematische Fehler weitestgehend ausgeschlossen werden können. Für die aus den Acetaldehydausbeuten angefitteten Wandraten wurde ein Fehler von 50 % angenommen, weil in diese berechneten Werte auch Absorptionsquerschnitte und Geschwindigkeitskonstanten eingehen.

3.3.3 Diskussion

Die gewonnenen Werte für die Photolysefrequenzen von BUHN schwanken zwischen den als Unter- und Obergrenzen anzusehenden Werten $1,0 \cdot 10^{-5}$ und $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Der nach *Finlayson-Pitts und Pitts* (2000) berechnete aktinische Fluß zwischen 290 und 350 nm liegt am 2. Mai aufgrund des kleineren Sonnenzenithwinkels ($24,6^\circ$ gegenüber $38,1^\circ$) um 11 % über dem Wert vom 25. März. Die bei Verwendung der angefitteten Wandrate höchste Photolysefrequenz für BUHN im Mai 1999 ist daher zum Teil auf den erhöhten Strahlungsfluß im Vergleich zu den Experimenten im März zurückzuführen.

Der Vergleich der Lebensdauern von BUHN hinsichtlich OH-Abbau, Photolyse und Deposition zeigt, daß die Photolyse von BUHN auch unter Berücksichtigung der bestehenden Unsicherheit bei der Photolysefrequenz die Hauptsenke in der Atmosphäre darstellt. Im Vergleich dazu liegt die Lebensdauer der β -Hydroxynitrate von Limonen bei 1-2 h, so daß für diese höhermolekularen, ungesättigten Verbindungen die Photolyse eine untergeordnete Senke in der Atmosphäre ist.

Tabelle 3.3.2: Lebensdauern von BUHN in der Atmosphäre bezüglich der Reaktion mit OH, Photolyse sowie nasser und trockener Deposition. ^① Berechnet mit $3 \cdot 10^6 \text{ OH cm}^{-3}$. ^② Depositionen nach *Shepson et al.* (1996).

OH-Reaktion [h]	Photolyse [h]	Auswaschung, trockene Deposition [h]
46 ^①	14-28	90 ^②

Photolysefrequenzen von unsubstituierten C_3 - C_5 -Alkylnitraten wurden für Bedingungen ähnlich wie in EUPHORE auf $1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ berechnet (*Zhu und Kellis*, 1997). Die in dieser Arbeit gemessenen Werte für BUHN sind je nach Licht- und Wandbedingungen um einen Faktor 10-20 größer. Bislang wurden in der Literatur allerdings nur zwei UV-Absorptionsspektren von β -Hydroxynitrat veröffentlicht, direkte Messungen der

Photolyseraten unter atmosphärischen Bedingungen sind in der Literatur noch nicht bekannt. Die Spektren für 2-Hydroxyethylnitrat und 2-Hydroxycyclopentylnitrat (*Roberts und Fajer, 1989; Wängberg et al., 1996*) zeigen im Vergleich zu unsubstituierten Alkylnitrat eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen und kleinere Absorptionen im aktinischen Bereich. Daher wurde bislang eine mögliche Photolyse von β -Hydroxynitrat unter troposphärischen Bedingungen als vernachlässigbar gegenüber anderen Senken wie OH-Reaktion und trockene oder feuchte Deposition angenommen. Die Ergebnisse der Photolyseexperimente am β -Hydroxynitrat BUHN stehen daher im deutlichen Widerspruch zu diesen bisherigen Annahmen.

Anhand mehrerer kürzlich erschienenen Studien läßt sich jedoch bezweifeln, daß β -Hydroxy-substituierte Alkylnitrate vergleichbare physikalische Eigenschaften aufweisen wie ihre unsubstituierten Analoga. *Treves et al. (2000)* zeigten an den in Abbildung 3.3.4 dargestellten isomeren Butylhydroxynitrat **1**, **2** und **3**, daß die Henrykonstanten $H=[\text{Nitrat}]/P_{\text{Nitrat}}$ um einen Faktor 3-4 ansteigen, wenn sich die beiden funktionellen Gruppen innerhalb des Moleküls voneinander entfernen. Dies läßt auf einen deutlichen Nachbargruppeneffekt zwischen der OH- und ONO_2 -Gruppe bei β -Hydroxynitrat schließen: bei dem β -Hydroxynitrat **1** ist die Wechselwirkung zwischen der OH- und ONO_2 -Gruppe so hoch, daß im Lösungsmittel Wasser nur in eingeschränktem Maße Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden können. Bei einer Vergrößerung des Abstandes der beiden Molekülgruppen wie in den γ - und δ -Hydroxynitrat **2** und **3** verringert sich die intramolekulare Wechselwirkung, und aufgrund der verstärkt möglichen Wasserstoffbrückenbindungen steigt die Wasserlöslichkeit an.

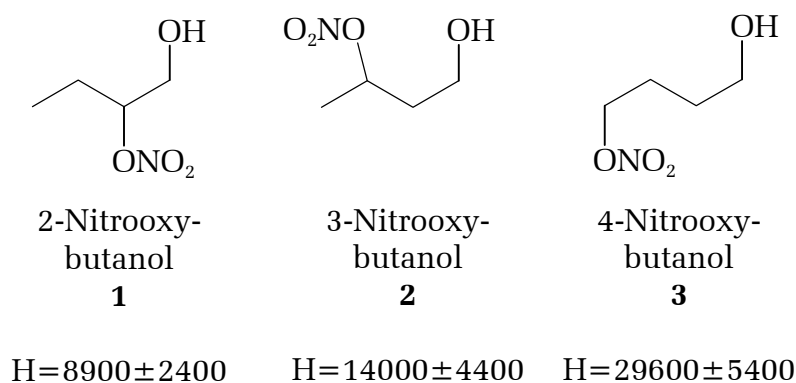


Abbildung 3.3.4: Änderung der Henrykonstanten bei isomeren Butylhydroxynitrat nach *Treves et al. (2000)*.

Fischer und Ballschmiter (1998) konnten für organische Dinitrate den gleichen Nachbargruppeneffekt zeigen.

Zur Klärung der beobachteten niedrigeren Nitratausbeuten beim OH-initiierten Abbau von Alkenen im Vergleich zu analogen Alkanen wurden von *O'Brien et al.* (1998) die Dissoziationsenergien D_0 der Peroxybindungen in Ethylperoxynitrit und β -Hydroxyethylperoxynitrit quantenmechanisch berechnet. Sie fanden, daß die O-O-Bindung durch eine β -ständige OH-Gruppe um etwa $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geschwächt wird und daher der Zerfall der $-\text{O}-\text{ONO}$ -Gruppe begünstigt wird. Vergleichbare Rechnungen wurden bislang für die analogen β -Hydroxynitrate nicht durchgeführt, allerdings ist zu erwarten, daß eine derartige Beeinflussung der $-\text{O}-\text{NO}_2$ -Bindung durch eine direkt benachbarte OH-Gruppe, wie in Abbildung 3.3.5 dargestellt, ebenfalls stattfindet. Eine Schwächung dieser Bindung in vergleichbarem Ausmaß würde die höhere Photolysefrequenz von BUHN im Vergleich zu einfachen Alkylnitratn erklären.

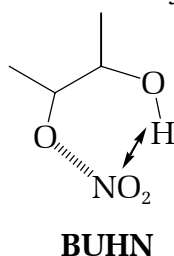


Abbildung 3.3.5: Ein möglicher intramolekularer Nachbargruppeneffekt bei β -Hydroxynitratn wie BUHN führt zur Schwächung der gestrichelt dargestellten O- NO_2 -Bindung.

4. BEDEUTUNG DER ERGEBNISSE FÜR DIE ATMOSPHERE

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Produktuntersuchungen am Limonen zeigen, daß der regioselektive Angriff von OH an die beiden Doppelbindungen sehr gut durch die SAR-Methode von *Kwok und Atkinson* (1995) berechnet werden kann. Diese Arbeit bestätigt zudem erstmals durch direkte Messung einzelner organischer Nitrats, daß die Bildung von organischen β -Hydroxynitraten beim OH-initiierten Abbau von Terpenen deutlich geringere Bedeutung hat als beim Abbau von Alkanen gleicher Molekülgröße. Speziell in NO_x -limitierten Szenarien ist eine Fixierung von NO im organischen Molekül in Verbindung mit einem Abbruch der Radikalkette von großer Bedeutung für das Ozonprofil. Diese Ergebnisse lassen sich für Modellierungen zur Bildung von bodennahem Ozon in der Atmosphäre oder für Simulationen von Smogkammerexperimenten auch auf viele andere BVOCs übertragen.

In gleicher Weise ist Limonen bezüglich seiner Aerosolbildung als Modellverbindung für andere Terpene geeignet. Die Bedeutung der Reaktionen von Limonen mit OH, O_3 und NO_3 für die Gesamtmasse an organischem Aerosol muß für jedes Szenario einzeln durch Modellrechnungen ermittelt werden, die Neubildung von Partikeln bei der Oxidation von BVOCs und die dadurch bedingte Beeinflussung des Strahlungshaushaltes der Atmosphäre verläuft allerdings praktisch ausschließlich über die O_3 - und NO_3 -Reaktionen.

Die in dieser Arbeit untersuchte Photolyse des β -Hydroxynitrats BUHN verläuft unter natürlichem Sonnenlicht schneller, als in früheren Arbeiten für Alkylnitrats angenommen wurde. Eine Bedeutung für die Atmosphäre durch Transport von NO_x und Neubildung von Radikalen kommt diesem Prozeß allerdings nur für gesättigte Verbindungen wie BUHN zu. Für die beim Abbau mehrfach ungesättigter BVOCs entstehenden organischen Nitrats sind die Reaktionen mit OH, O_3 und NO_3 die wichtigsten Verlustprozesse.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Der in dieser Arbeit untersuchte Mechanismus der OH-initiierten Oxidation von Limonen in Anwesenheit von NO_x führt zur Bildung von drei Carbonylverbindungen, und zwar Endolim, AcMeCHex und Formaldehyd, und zusätzlich zur Bildung organischer Nitrate, von denen 2 isomere β -Hydroxynitrate (Nitrat 1 und Nitrat 2) durch eine dafür entwickelte Probennahme und gaschromatographische Analyse identifiziert und quantifiziert werden konnten. Es handelt sich dabei um die erste Identifikation organischer β -Hydroxynitrate als Produkte der Reaktion von OH mit Terpenen. Carbonsäuren konnten unter den verwendeten Reaktionsbedingungen nicht identifiziert werden.

Die Produktausbeuten nehmen infolge zunehmender Gas-Partikelverteilung mit zunehmendem VOC/ NO_x -Verhältnis und zunehmender VOC-Anfangskonzentration ab. Endolim entsteht aus der Reaktion der internen C=C-Doppelbindung des Limonens als Hauptprodukt mit einer Ausbeute von $47,8 \pm 6,3$ Mol-%. AcMeCHex und HCHO entstehen als Produkte der Reaktion der externen C=C-Doppelbindung mit Produktausbeuten von $30,4 \pm 4,7$ und $27,5 \pm 5,6$ Mol-%. Die Summe aller mittels FT-IR beobachteten organischen Nitrate würde eine Ausbeute von 22,4 Mol-% ergeben. Durch Vergleich der FT-IR-Ergebnisse mit gaschromatographischen Analysen und durch Modellrechnungen zeigt sich jedoch, daß am Ende der Experimente bis zu 30 % der organischen Nitrate auf sekundären Reaktionswegen gebildet werden. Nitrat 1 und Nitrat 2 werden mit Produktausbeuten von $7,9 \pm 0,7$ und $3,0 \pm 0,4$ Mol-% gebildet, wobei die Bildung dieser Verbindungen über die Reaktion $\text{RO}\cdot + \text{NO}_2$ als vernachlässigbar angesehen werden kann. Insgesamt repräsentieren die 5 in dieser Arbeit identifizierten Abbauprodukte somit $88,9 \pm 7,7$ C-%.

Das nitratbildende Verzweigungsverhältnis der Reaktionen der Limonenperoxyradikale mit NO konnte zu 17,7 % berechnet werden und zeigt im Vergleich zu ebenfalls durchgeführten mechanistischen Untersuchungen am *trans*-2-Buten, daß diese wichtige Kettenabbruchreaktion mit zunehmender Molekülgröße deutlich zunimmt. Für das β -Hydroxynitrat BUHN als Produkt von *trans*-2-Buten wurde ein Wert von $3,7 \pm 1,0$ % ermittelt. Bislang sind in der Literatur nur Werte für Alkene mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen bekannt. Das Verzweigungsverhältnis liegt dabei gleichzeitig um etwa einen Faktor 2 unter dem für Alkane anzunehmenden Wert. Dieses Ergebnis be-

ruht im wesentlichen auf einem starken Nachbargruppeneffekt zwischen den $-\text{ONO}_2$ - und $-\text{OH}$ -Gruppen.

Die Bildung von organischen Aerosolen wurde für die Reaktion von Limonen mit OH in Anwesenheit von NO_x sowohl in Abhängigkeit der Temperatur als auch als Funktion des VOC/NO_x -Verhältnisses bei Reaktionsbeginn untersucht. Die dabei benötigten Parameter Dichte, Oberflächenspannung und mittlere Molekularmasse wurden durch Zusammenstellung eines Modellaerosols aus Endolim, AcMeCHex und Nitrat 1 auf der Grundlage der Produktanalysen und Messung seiner Eigenschaften ermittelt.

Die Massenausbeute wurde mit einem kommerziellen SMPS bestimmt und verringert sich zwischen 284 und 313 K von $8,7 \pm 4,8$ % auf $2,1 \pm 2,8$ %. Beim Übergang zu NO_x -freien Reaktionsbedingungen steigt die Massenausbeute von $6,0 \pm 3,6$ % auf etwa 25 % an. Dies sind deutliche Hinweise auf eine zunehmende Bedeutung der Reaktion Limonen + OH zur Gesamtmasse an organischem Aerosol unter schwach belasteten Bedingungen und bei niedrigen Temperaturen.

Die Nukleationskonzentration von Limonen, bei der die Neubildung von Partikeln einsetzt, wurde ebenfalls temperaturabhängig ermittelt und beträgt bei Raumtemperatur 85 ppbV. Daraus kann eine Obergrenze für den Sättigungsdampfdruck der partikelbildenden Verbindung von $5,5 \pm 1,4 \cdot 10^{-9}$ bar berechnet werden. Aus diesen Werten folgt, daß der OH-initiierte Abbau von Limonen in der Atmosphäre in aller Regel nicht zur Neubildung von Partikeln führen kann, sondern praktisch ausschließlich zur Gesamtmasse an organischem Aerosol beiträgt.

Eine Korrelation zwischen dem aufgestellten Oxidationsmechanismus der Reaktion Limonen + OH in Anwesenheit von NO_x und der dabei beobachteten Aerosolbildung konnte aufgezeigt werden, indem die Aerosolbildung für die Reaktionen von OH mit den Verbindungen Endolim, AcMeCHex, Nitrat 1 und Nitrat 2 in separaten Versuchsreihen untersucht wurde. Bei der Reaktion von AcMeCHex mit OH wurde dabei überhaupt keine Partikelbildung beobachtet, während die Aerosolmassenausbeuten der Reaktionen von OH mit Endolim und den beiden Nitraten unter Berücksichtigung der jeweiligen Produktausbeuten der Gesamtmassenausbeute der Reaktion Limonen + OH entsprechen. Demzufolge verläuft die Aerosolbildung beim Limonenabbau durch OH praktisch ausschließlich über die Reaktion der zyklischen C=C-Doppelbindung, andere mögliche Reaktionswege haben einen vernachlässigbaren Anteil an der Gesamtmassenausbeute. Modellrechnungen ergaben unter Berücksichtigung der Nukleationskonzentrationen von Endolim und den beiden Nitraten, daß die Neubildung von Partikeln beim Limonenabbau durch OH praktisch ausschließlich durch Weiterreaktion von Endolim mit OH verläuft.

Zum Vergleich wurden Untersuchungen der Aerosolbildung der Reaktion Limonen + NO₃ bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Massenausbeute dieser Reaktion liegt mit 40,6±16,9 % deutlich über dem Wert der OH-Reaktion unter allen Reaktionsbedingungen. Die Nukleation erfolgt dabei so schnell, daß die Nukleationskonzentration von Limonen mit der in dieser Arbeit verwendeten Analysetechnik nicht erfaßt werden kann. Die Diskrepanz zu einem Wert von etwa 19 % von *Hallquist et al.* (1999) erklärt sich im wesentlichen aus den verwendeten Reaktionsbedingungen.

Die Aerosolbildung der Ozonolyse von Limonen wurde im Rahmen von europäischen Forschungsprojekten zusammen mit anderen Arbeitsgruppen in den EUPHORE-Kammern in Valencia untersucht. Die Massenausbeute der Reaktion liegt demnach bei 38,0 %, und die Nukleation erfolgt wie beim NO₃-initiierten Limonenabbau zu schnell für die verwendeten Analysegeräte.

Für die Atmosphäre folgt daraus, daß die Neubildung von Partikeln in Gebieten, deren VOC-Emissionen vom Limonen dominiert werden, nahezu ausschließlich über die O₃- oder NO₃-initiierte Oxidation von Limonen erfolgt. Der Beitrag der OH-Reaktion zur Gesamtmasse des organischen Aerosols kann je nach den Konzentrationen der Oxidantien am Tag über 50 % liegen und damit den Beitrag der O₃- und NO₃-Reaktion deutlich übersteigen. Unter Nachtbedingungen ist die OH-Reaktion hingegen vor allem im Vergleich zur NO₃-Reaktion unbedeutend.

Die Photolyse der gebildeten β-Hydroxynitrate wurde für 3-Nitrooxybutan-2-ol (BUHN) als Modellverbindung in EUPHORE gemessen. Die gemessene Photolysefrequenz liegt bei 1-2·10⁻⁵ s⁻¹, wobei die Unsicherheit dieses Wertes vor allem aus der Unsicherheit der Wandrate von BUHN unter Lichtbedingungen herrührt. Für BUHN wurde in dieser Arbeit erstmals die Photolyse als dominierender atmosphärischer Verlustprozeß mit einer Lebensdauer von 14-28 h erkannt. Der Abbau durch OH sowie die in der Literatur abgeschätzte trockene und nasse Deposition verlaufen im Vergleich dazu um einen Faktor 2-4 langsamer. Für die bei der Reaktion von Limonen mit OH entstehenden β-Hydroxynitrate konnten aufgrund ungeeigneter Analysegeräte keine genauen Werte für die Photolysefrequenz ermittelt werden. Da diese Nitrate jedoch ungesättigt sind, ist ihre Abbaurate bezüglich der OH-Reaktion in der Atmosphäre um eine Größenordnung schneller als die Photolysefrequenz von BUHN. Für diese Verbindungen stellt die Photolyse also nur eine untergeordnete Senke dar.

6. ANHANG

6.1 Synthesen von Chemikalien

6.1.1 Synthese von Limonenhydroxynitraten

Die Synthese der β -Hydroxynitrate des Limonens wurde generell durch Öffnung des entsprechenden Oxirans mit Salpetersäure durchgeführt. Aufgrund der am Terpenkohlenstoffgerüst zahlreichen denkbaren Konkurrenzreaktionen zur Ringöffnung, im wesentlichen Eliminierung von Wasser oder Bildung von Carbeniumionen mit deren nachfolgender Umlagerung, wurde auf der Basis einer Arbeit von *Muthuramu et al.* (1993) eine Reaktionsführung entwickelt, die auf alle untersuchten Limonenoxirane angewendet werden konnte und auch bei der Synthese von 3-Hydroxybutyl-2-nitrat aus *cis*-Buten-2,3-oxid erfolgreich war.

Die getrennte Synthese von 5-Isopropenyl-2-methyl-2-nitrooxy-cyclohexanol („Nitrat 1“) und 4-Isopropenyl-1-methyl-2-nitrooxy-cyclohexanol („Nitrat 2“) ohne eine zeitraubende und schwierige Trennung der Isomeren konnte durch die Reaktion von Salpetersäure mit den kommerziell separat erhältlichen *cis*- bzw. *trans*-Limonen-1,2-oxiden durchgeführt werden, wobei die regioselektive Ringöffnung des Cyclohexanoxirans nach der Fürst-Plattner-Regel durch *trans*-diaxiale Orientierung des Nukleophils und der Austrittsgruppe erreicht wird. Eine Übersicht über die Ringöffnung von Oxiranen am *para*-Menthangerüst, die diese Regioselektivität übereinstimmend mit den Ergebnissen dieser Arbeit erläutert, findet sich in einer Monographie von *Erman* (1985).

Das zur Darstellung von 2-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-2-nitrooxypropanol („Nitrat 8“) und 2-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-1-nitrooxypropan-2-ol („Nitrat 9“) benötigte Limonen-8,9-oxid ist kommerziell nicht erhältlich. Seine Synthese auf verschiedenen Wegen wurde in der Literatur von mehreren Autoren beschrieben. Allerdings erwies sich das von *Kergomard und Veschambre* (1975) vorgeschlagene Verfahren aufgrund nicht vorhandener technischer Hilfsmittel als unbrauchbar. Der von *Carman et al.* (1993) aufgezeigte Syntheseweg durch Schützen der internen Doppelbindung von Limonen als Dibromid mit nachfolgender Epoxidation der terminalen Doppelbindung und Entschützen der internen Doppelbindung mit Zink konnte in dieser Arbeit nicht verifiziert werden. Der Grund hierfür ist wohl die bekannte Reaktion des entstandenen Li-

monenoxids mit dem Nebenprodukt ZnBr_2 , das als Lewis-Säure eine Umlagerung des Oxirans initiiert (Erman, 1985).

Aus diesem Grund wurde die Synthese von Limonen-8,9-oxid analog zu einer Arbeit von Michnick und Matteson (1991) erfolgreich durchgeführt:

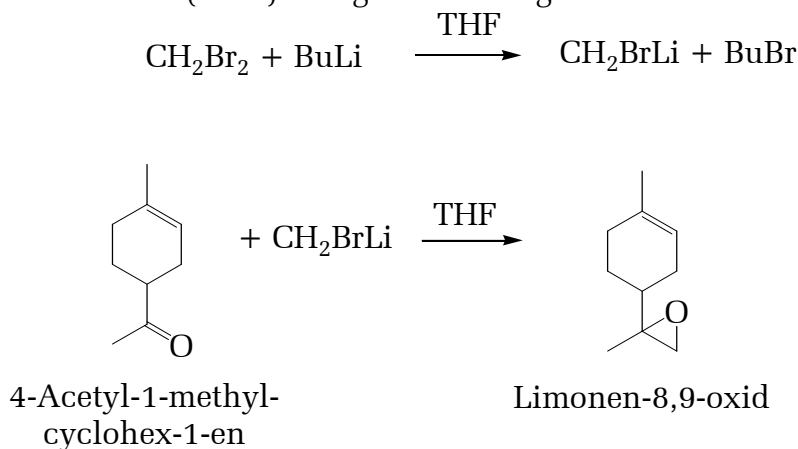
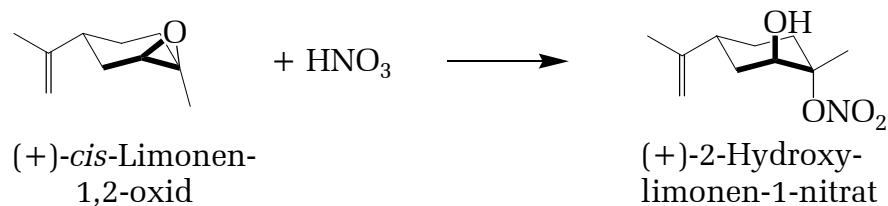


Abbildung 6.1.1: Gewählte Syntheseroute zur Darstellung von Limonen-8,9-oxid.

Eine Synthese der als Abbauprodukte von Limonen vermuteten Verbindungen 2-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-2-nitrooxypropanol („Nitrat 8“) und 2-(4-Methylcyclohex-3-enyl)-1-nitrooxypropan-2-ol („Nitrat 9“) aus dem Limonen-8,9-oxid gelang jedoch bislang nicht.

Einige der dargestellten Syntheseprodukte können über die gezeigten Synthesewege nur als Mischungen von Stereoisomeren erhalten werden. Auf eine Trennung dieser Isomeren wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet. Zum einen erfolgte dies aus der Überlegung, daß gegenwärtig verwendete oder in der Entwicklung befindliche Chemiemodelle noch nicht die Stereochemie von radikal-initiierten Abbaureaktionen organischer Verbindungen in der Atmosphäre berücksichtigen. Experimentell gewonnene Informationen über diese Stereochemie würden zur Zeit also noch keine Verwendung finden. Zum zweiten erschienen mit den verwendeten analytischen Verfahren (FT-IR / GC) nicht alle identifizierten Abbauprodukte der Gasphasenoxidationen als Signale von verschiedenen Diastereoisomeren. Eine Ermittlung von Informationen über die Stereoselektivität der Gasphasenoxidationen beim Limonen würde also zusätzlich zu den Schwierigkeiten bei der Trennung der entstandenen Stereoisomeren zeit- und kostenintensive Veränderungen insbesondere am verwendeten Gaschromatographen voraussetzen, zum Beispiel durch Verwendung einer chiralen Trennsäule.

6.1.2 Synthese von Nitrat 1



Ansatz:

4,6 g *cis*-Limonen-1,2-oxid (30 mmol)

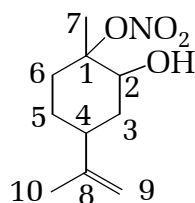
1,4 ml 100 % Salpetersäure (34 mmol)

50 ml Diethylether

Durchführung:

Das Limonenoxid wird in 40 ml gut getrocknetem Diethylether gelöst und in einem Rundkolben mit Innenthermometer auf einem Ethanol / Trockeneisbad auf -100°C gekühlt. Die 100 %ige Salpetersäure wird in einem mit gemörsertem Trockeneis gekühlten Tropftrichter in 10 ml Diethylether gelöst und unter Rühren so zu der Oxiranlösung zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemischs -95°C nicht übersteigt. Die Lösung wird anschließend innerhalb von 23 h auf Raumtemperatur aufgetaut und dann mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die wäßrige Lösung wird dann dreimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer einrotiert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,9 g hellgelbes Öl (27 mmol, 92 % der Theorie).



Nitrat 1

Position	^1H -Signal	^{13}C -Signal
1		91,45
2	4,09 (1 H, m)	69,10
3	1,75 - 1,82 (2 H, m)	33,80
4	2,29 - 2,38 (1 H, m)	36,78
5	1,40 - 1,53 (2 H, m)	26,05
6	2,16 - 2,23 (2 H, m)	29,88
7	1,63 (3 H, s)	20,78
8		148,43
9	4,72 + 4,74 (2 H, m)	109,35
10	1,72 (3 H, s)	20,83

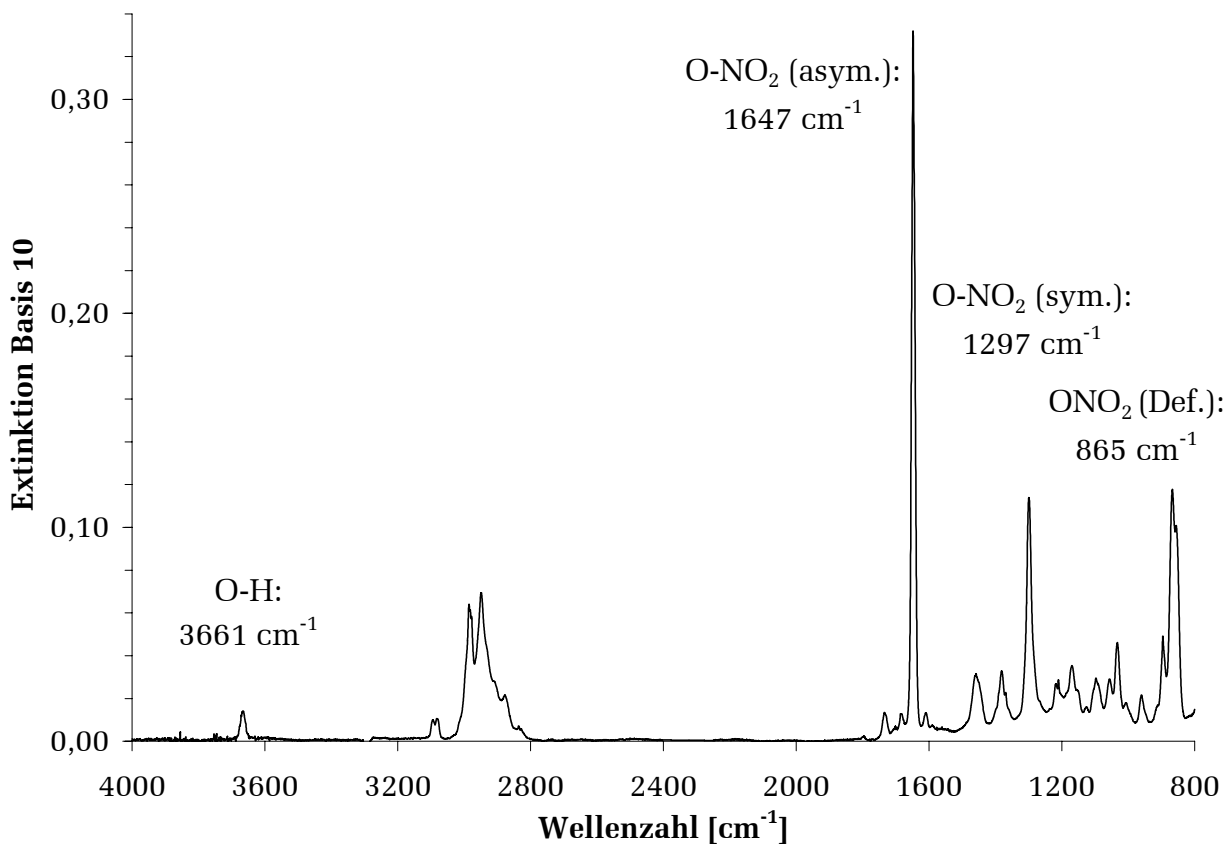
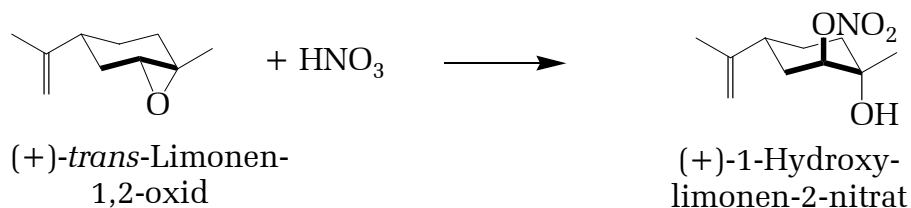
Messung in CDCl_3 bei 400 MHz

Abbildung 6.1.2: FT-IR-Referenzspektrum von Nitrat 1 (167 ppbV) in 1 atm SL bei 25°C.

6.1.3 Synthese von Nitrat 2



Ansatz:

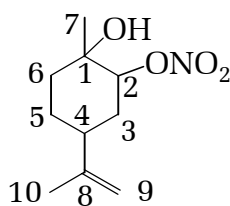
0,9 g *trans*-Limonen-1,2-diol (5,9 mmol)

0,3 ml 100 % Salpetersäure (6,5 mmol)

35 ml Diethylether

Die Durchführung erfolgt analog zur Synthese von Nitrat 1.

Ausbeute: 1,0 g hellgelbes Öl (4,7 mmol, 79 % der Theorie).



Nitrat 2

Position	¹ H-Signal	¹³ C- Signal
1		69,43
2	4,98 (1 H, m)	84,45
3	1,81-1,92 (2 H, m)	27,96
4	2,14-2,16 (1 H, m)	37,97
5	1,34-1,38 (2 H, m)	25,71
6	1,55-1,66 (2 H, m)	34,76
7	1,29 (3 H, s)	20,13
8		148,24
9	4,72 + 4,74 (2 H, m)	109,48
10	1,72 (3 H, s)	20,76

Messung in CDCl₃ bei 400 MHz

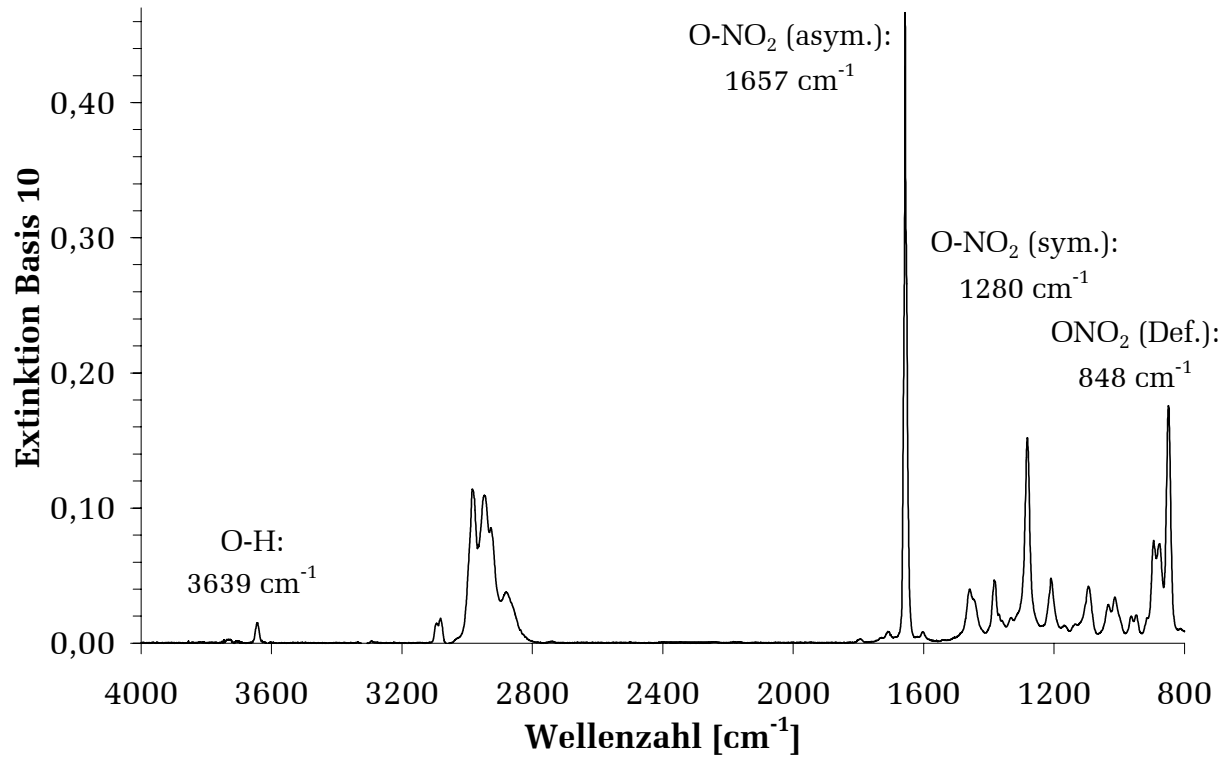
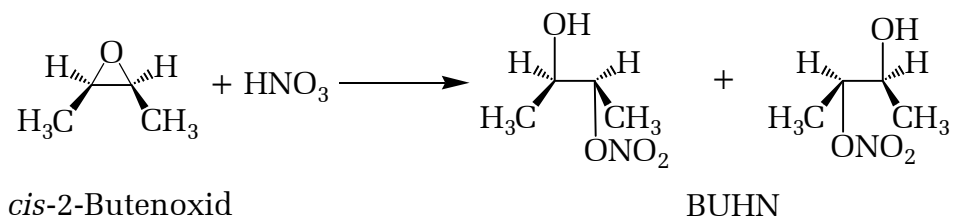


Abbildung 6.1.3: FT-IR-Referenzspektrum von Nitrat 2 (195 ppbV) in 1 atm SL bei 25°C.

6.1.4 Synthese von BUHN



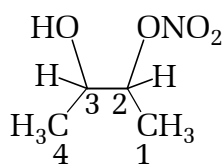
Ansatz:

- 5,0 ml (57 mmol) *cis*-2-Butenoxid
- 3,0 ml (72 mmol) 100 % Salpetersäure
- 100 ml Diethylether

Durchführung:

5,0 ml des *cis*-2-Butenoxids werden in 75 ml gut getrocknetem Diethylether gelöst und auf einem Ethanol/Trockeneisbad auf -95°C gekühlt. 3,0 ml 100 % Salpetersäure wurden in 25 ml gut getrocknetem Diethylether gelöst und aus einem mit Trockeneis gekühlten Tropftrichter unter Rühren innerhalb von 15 min so zu der Oxiranlösung zugetropft, daß die Reaktionstemperatur -95°C nicht übersteigt. Das Reaktionsgemisch wird dann unter Rühren innerhalb von 48h aufgetaut und anschließend mit 100 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung neutralisiert. Die wäßrige Phase wird mit Diethylether ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,1g farblose Flüssigkeit (53 mmol, 92 % der Theorie).



BUHN

Position	^1H -Signal	Kopplungen	^{13}C -Signal
1	1,28 (3 H, d)		14,5
2	4,93 (1 H, m)	$^3\text{J}(1-2)$: 6,3 Hz	84,2
3	3,79 (1 H, m)	$^3\text{J}(2-3)$: 6,4 Hz	68,2
4	1,18 (3 H, d)	$^3\text{J}(4-3)$: 6,4 Hz	18,5
OH	3,00 (br)		

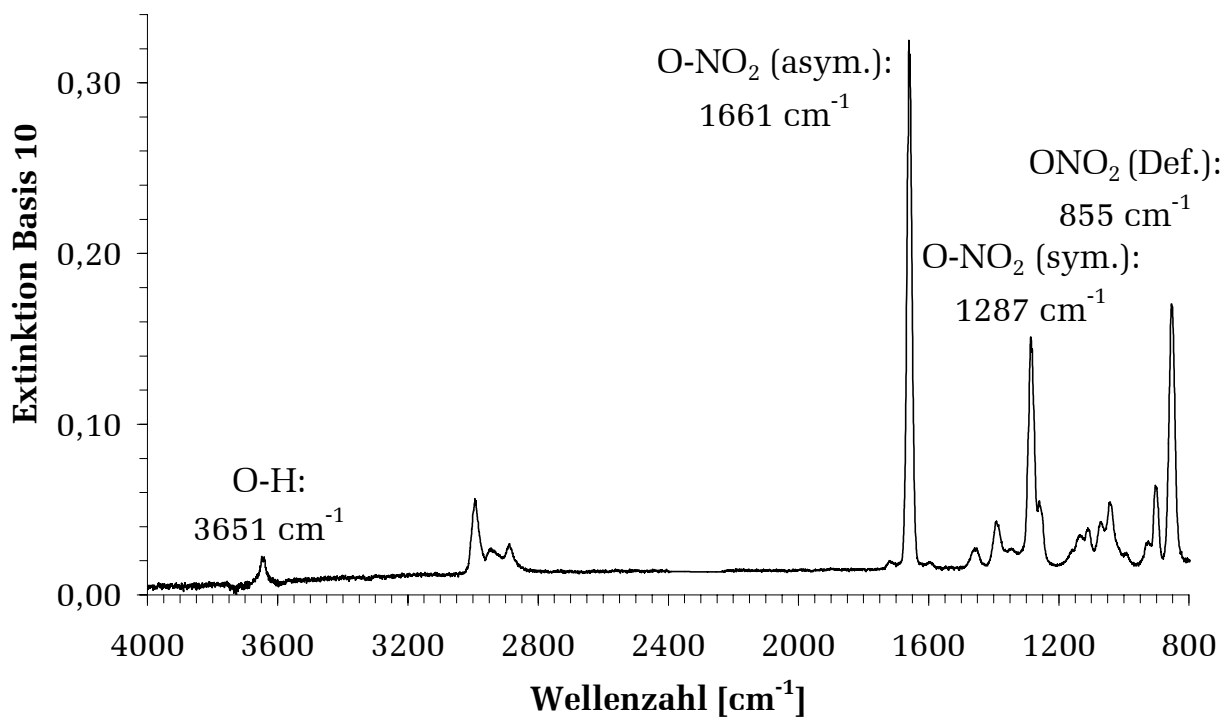
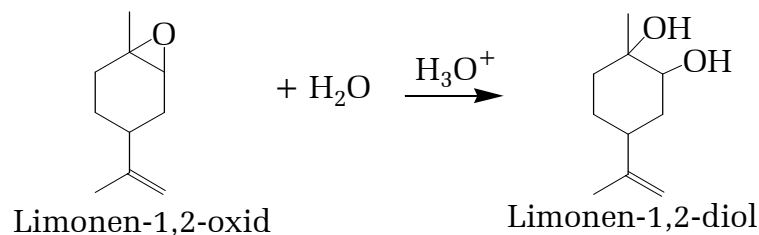
Messung in CDCl_3 bei 400 MHz

Abbildung 6.1.4: FT-IR-Referenzspektrum von BUHN (219 ppbV) in 1 atm SL bei 25°C.

6.1.5 Synthese von Limonen-1,2-diol



Ansatz:

20 ml (18,58g = 122 mmol) Limonen-1,2-oxid (Mischung aus *cis/trans*)

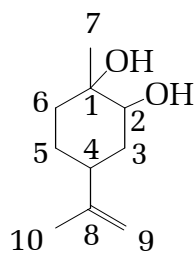
100 ml H₂O

0,52 ml 96 % H₂SO₄

Durchführung:

Die Synthese erfolgt analog *Wolinsky und Barker* (1960). Das Limonen-1,2-oxid wird zu einer Lösung von 0,52 ml 96 % Schwefelsäure in 100 ml Wasser gegeben und bei Raumtemperatur stark gerührt. Nach 10 min scheiden sich farblose Kristalle ab. Nach 2 h werden 200 ml Methyl-*tert.*-butylether zugegeben und die beiden Phasen in einem Scheidetrichter getrennt. Die wäßrige Phase wird anschließend mit gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und zweimal mit je 30 ml Methyl-*tert.*-butylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesaugt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,2 g farblose Kristalle (107 mmol, 88 % der Theorie), Reinheit 96 % (GC-FID).



Limonen-1,2-diol

Position	¹ H-Signal	¹³ C-Signal
1	OH: 2,6 + 3,0 (2 H, br)	71,4
2	3,39 (1 H, s)	73,5
3	1,55-1,68 (2 H, m)	33,5
4	2,22-2,26 (1 H, m)	37,4
5	1,47-1,55 (2 H, m)	26,0
6	1,86-1,93 (2 H, m)	33,7
7	1,22 (3 H, s)	26,1
8		149,1
9	4,68-4,71 (2 H, s)	108,8
10	1,70 (3 H, s)	20,7

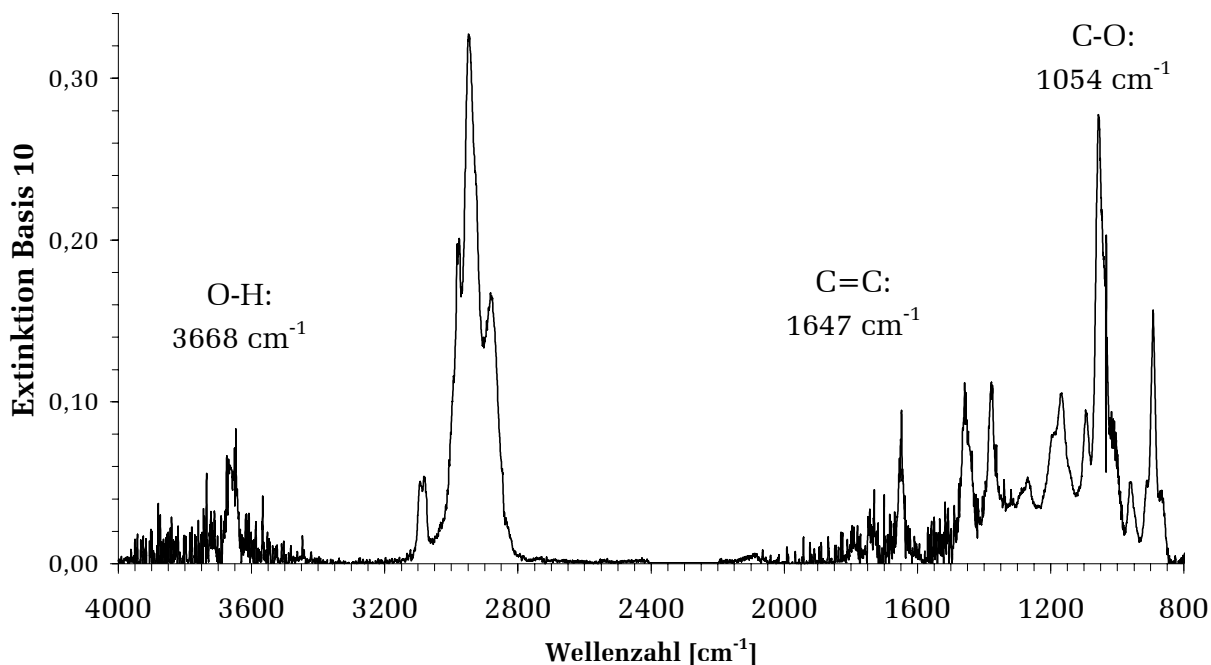
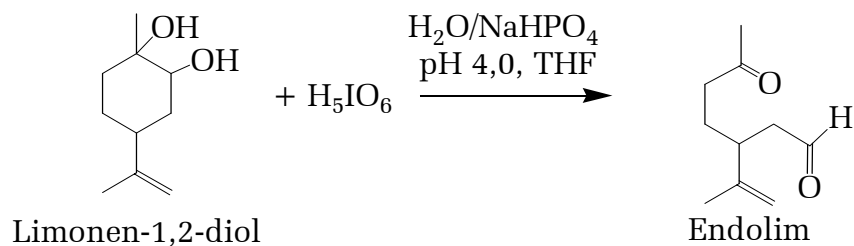
Messung in CDCl₃ bei 400 MHz

Abbildung 6.1.5: FT-IR-Referenzspektrum von Limonen-1,2-diol in 1 atm SL und 25°C.

6.1.6 Synthese von Endolim



Ansatz:

18,2g H_5IO_6 (79 mmol)

13,5g Limonen-1,2-diol

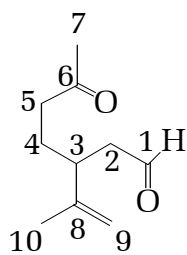
530 ml H_2O

60 ml Tetrahydrofuran

Durchführung:

Die Synthese erfolgt ebenfalls nach der Vorschrift von *Wolinsky und Barker* (1960). 18,2g H_5IO_6 werden in 470 ml Wasser gelöst und unter Zusatz von Na_2HPO_4 auf pH 4,0 gebracht. Der pH-Wert der Lösung wird dabei mit einem Leitfähigkeits-pH-Meter (Macherey-Nagel pH90 mit WTW-E50-1,5-Elektrode) kontrolliert. 13,5g Limonen-1,2-diol werden in einem Rundkolben in 60 ml Wasser und 60 ml Tetrahydrofuran gelöst und die Periodatlösung unter Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h aus einem Tropftrichter zugetropft. Nach 3 Tagen wird die Lösung dreimal mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgesaugt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,8g farblose Flüssigkeit (70 mmol, 89 % der Theorie).



Endolim

Position	¹ H-Signal	¹³ C-Signal
1	9,53 (1 H, s)	201,38
2	2,22-2,37 (4 H, m)	47,13
3	2,50-2,56 (1 H, m)	40,51
4	1,54-1,62 (2 H, m)	26,23
5	2,22-2,37 (4 H, m)	40,60
6		207,82
7	1,99 (3 H, s)	29,67
8		144,93
9	4,63-4,69 (2 H, m)	112,85
10	1,51 (3 H, s)	18,19

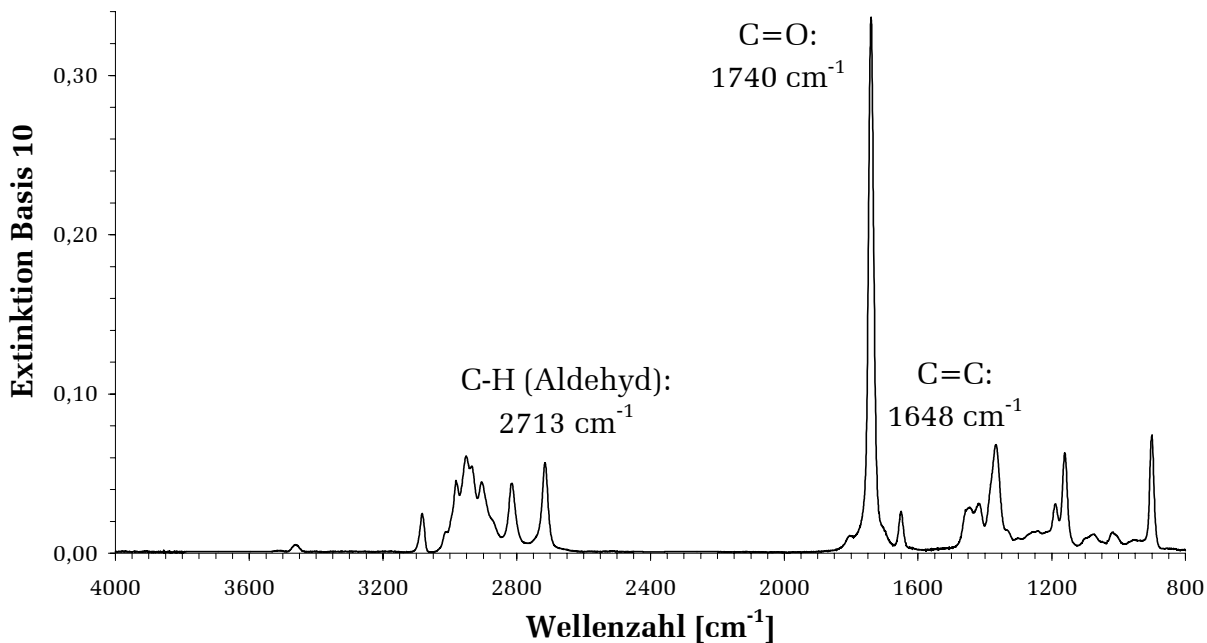
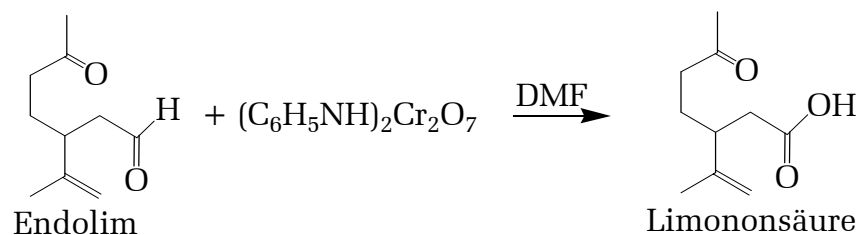
Messung in CDCl₃ bei 400 MHz

Abbildung 6.1.6: FT-IR-Referenzspektrum (585 ppbV) von Endolim in 1 atm SL bei 25°C.

6.1.7 Synthese von Limononsäure

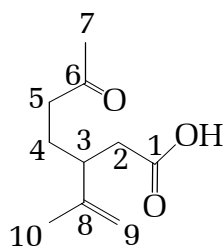


Ansatz: 3,0g Endolim (17,8 mmol)
 9,9g Pyridindichromat (26,3 mmol)
 20 ml Dimethylformamid

Durchführung:

Pyridindichromat wird nach einer Vorschrift (*Corey und Schmidt, 1979*) aus CrO_3 und Pyridin in wässrigem Aceton bei 0°C hergestellt und vor dem Einsatz über P_4O_{10} getrocknet. 9,9g Pyridindichromat werden in 20 ml gut getrocknetem Dimethylformamid vorgelegt und unter Rühren bei Raumtemperatur 3,0g Endolim zugetropft. Nach 15 h wird die Reaktionsmischung in 200 ml Wasser gegossen, filtriert und das Filtrat dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und durch Kieselgel filtriert und eingeeengt. Der Rückstand wird in einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung aufgenommen und filtriert. Nach dem Ansäuern mit HCl wird die Lösung mit Methyl-*tert.*-butylether extrahiert und die organischen Phasen nach dem Trocknen über Na_2SO_4 am Rotationsverdampfer abgesaugt. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,3g farbloses Öl (7,1 mmol, 40 % der Theorie), Reinheit 97 % (GC-FID).



Limononsäure

Position	¹ H-Signal	¹³ C-Signal
1	10,2 (1 H, br)	177,73
2	2,26-2,37 (4 H, m)	40,98
3	2,43-2,48 (1 H, m)	38,69
4	1,59-1,69 (2 H, m)	29,67
5	2,26-2,37 (4 H, m)	42,59
6		208,73
7	2,04 (3 H, s)	26,23
8		145,00
9	4,67-4,73 (2 H, m)	112,81
10	1,56 (3 H, s)	18,32

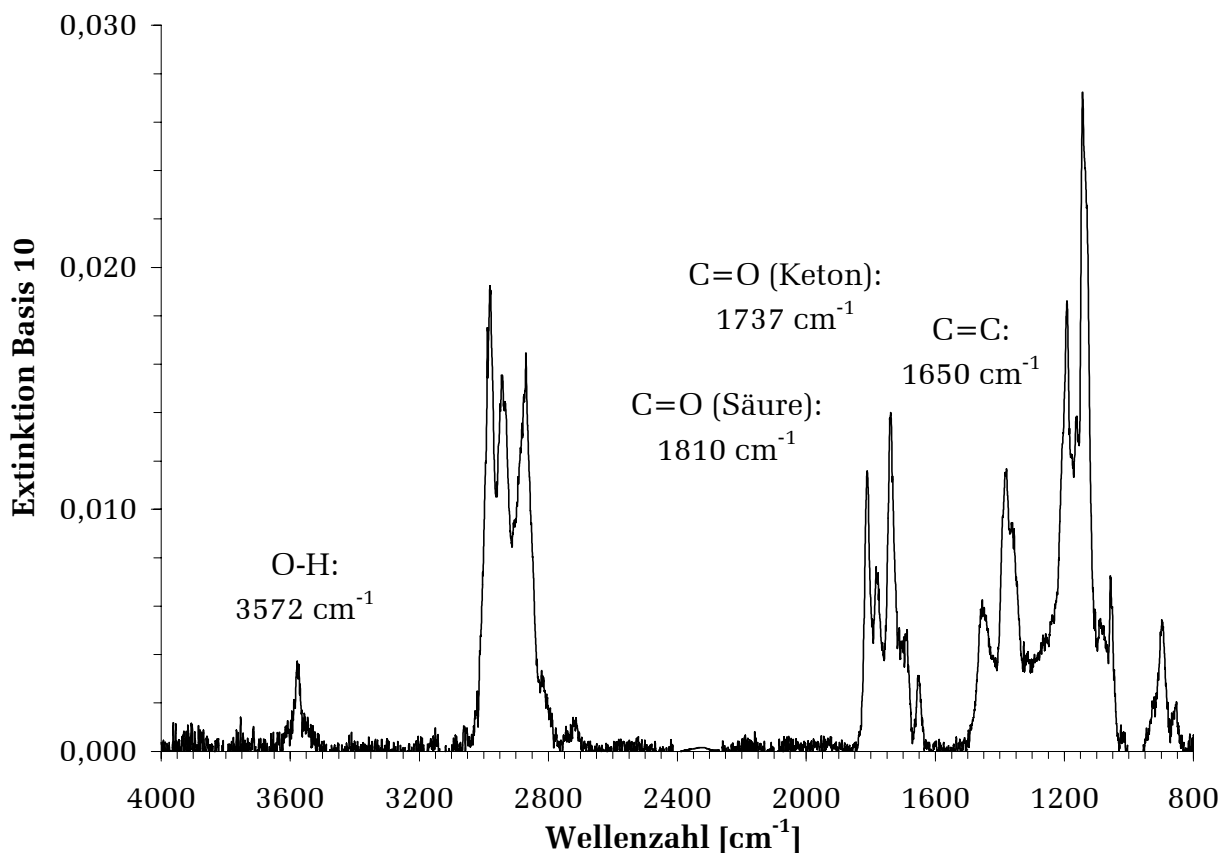
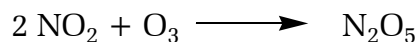
Messung in CDCl₃ bei 400 MHz

Abbildung 6.1.7: FT-IR-Referenzspektrum von Limononsäure in 1 atm SL und 25°C.

6.1.8 Synthese von N_2O_5

Die Synthese von N_2O_5 nach



wurde von *Schott und Davidson* (1958) beschrieben und ohne wesentliche Änderungen übernommen.

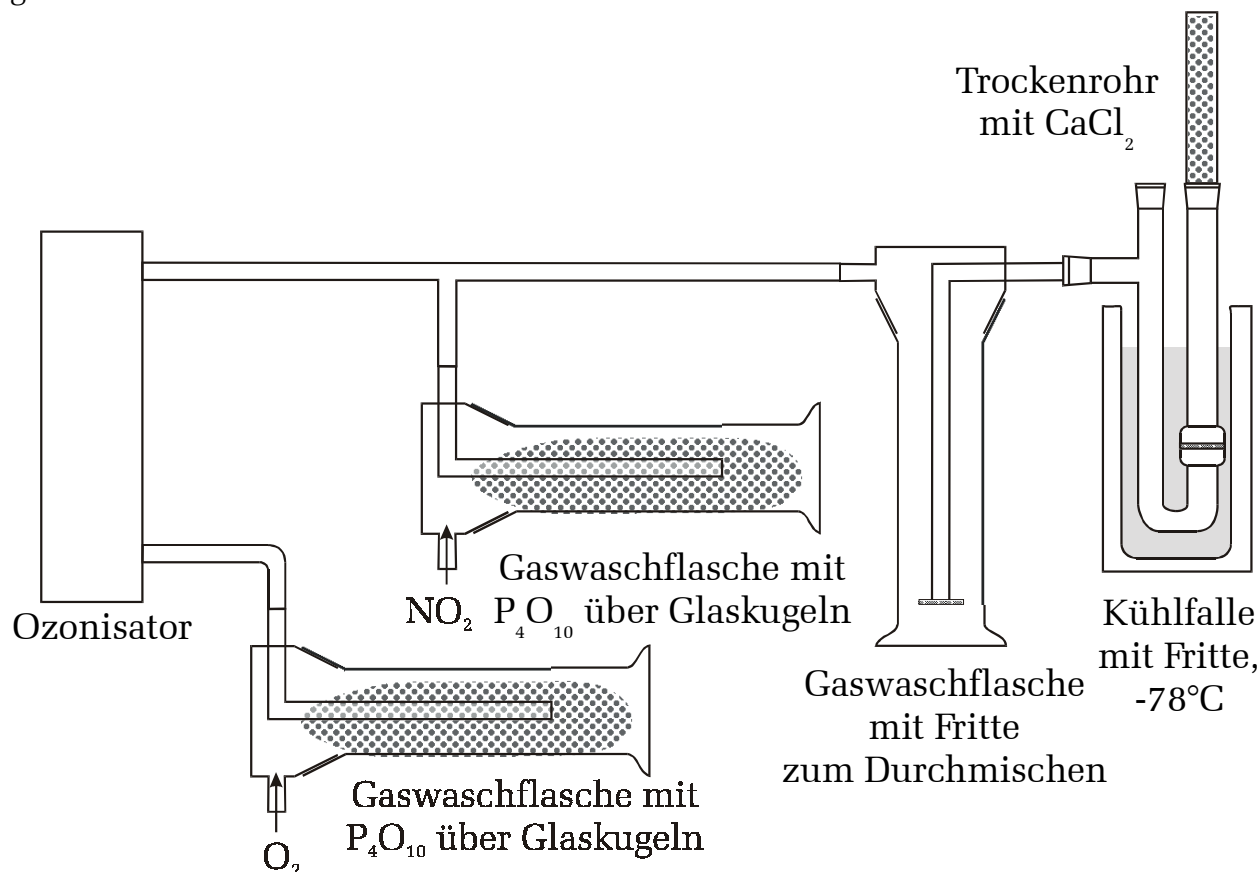


Abbildung 6.1.8: Versuchsaufbau zur Darstellung von N_2O_5 .

Durchführung:

Sauerstoff und NO_2 werden durch Überleiten über P_4O_{10} getrocknet, das zur Erhöhung der Oberfläche in Gaswaschflaschen über Glaskugeln verteilt wird. Der vorgetrocknete Sauerstoff wird danach durch einen Ozonisator geleitet und das entstandene Sauerstoff-Ozongemisch mit dem NO_2 vermischt. Die vereinigten Gase werden zur besseren Durchmischung durch eine dritte Gaswaschflasche mit Fritte geleitet und das entstandene N_2O_5 in einer Kühlfalle bei -78°C in Form von farblosen Kristallen ausgefroren. Der Sauerstofffluß durch den Ozonisator wird dabei so eingeregelt, daß in der letzten Gaswaschflasche vor der Kühlfalle keine nitrosen Gase mehr zu erkennen sind. Eine Ausbeute wurde für N_2O_5 nicht bestimmt.

6.2 Verwendete Gase und Chemikalien

Gase:	Reinheit:	Hersteller:
Synthetische Luft (20,5 Vol.-% O ₂ in N ₂)	99,995 %	Messer-Griesheim
Stickstoff	99,999 %	Messer-Griesheim
ECD-Stickstoff	(Kohlenwasserstoffe < 0,1 ppmV)	Messer-Griesheim
CO ₂		Messer-Griesheim
NO	99,5 %	Messer-Griesheim
NO ₂	98 %	Messer-Griesheim
Chemikalien:		
4-Acetyl-1-methylcyclohex-1-en	97 %	Aldrich; Lancaster
<i>cis</i> -2-Butenoxid	99 %	Aldrich
Chloroform, CHCl ₃	99 %	Aldrich
<i>meta</i> -Chlorperoxybenzoesäure, MCPBA	77 %	Aldrich
Dichlormethan, CH ₂ Cl ₂	99 %	Aldrich
Diethylether, CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	99 %	Aldrich
H ₅ IO ₆	99 %	Riedel-de-Haën
Isobutylnitrat	97 %	Aldrich
(+)-Limonen	97 %	Aldrich
(+)-Limonen-1,2-oxid (<i>cis/trans</i> -Gemisch)	97 %	Aldrich
(+)-Limonen-1,2-oxid (<i>cis</i>)	97 %	Fluka
(+)-Limonen-1,2-oxid (<i>trans</i>)	99 %	Fluka
(+)-Perillaalkohol	99 %	Fluka
(+)-Perillaaldehyd	99 %	Fluka
(-)-Perillasäure		Sigma
Pyridiniumhydrochlorid-Perbromid	90 %	Aldrich
Pyridin, C ₅ H ₆ N	99,8 %	Aldrich
Salpetersäure, rauchend, HNO ₃	100 %	Fluka
Tetrahydrofuran, THF	99 %	Aldrich
Wasserstoffperoxid (wäßrige Lösung, stabilisiert)	85 Gew.-%	Peroxid-Chemie

6.3 Verwendete Abkürzungen

AcMeCHex	4-Acetyl-1-methylcyclohex-1-en
br	breit
d	Dublett
ECD	Elektroneneinfangdetektor (<u>E</u> lectron <u>c</u> apture <u>d</u> etector)
FID	Flammenionisationsdetektor
FT-IR	Fouriertransformations-Infrarot
GC	Gaschromatograph
h	Stunde
m	Multipllett
min	Minute
NMHC	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoff („non-Methane hydrocarbon“)
s	Sekunde; Singulett
SAR	Structure-Reactivity Relationship, Struktur-Reaktivitätsbeziehung
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer, Analysegerät für die Partikelgrößenverteilung
SOA	Sekundäres organisches Aerosol
VOC	Flüchtige organische Verbindung („volatile organic compound“)

6.4 Mischungsverhältnisse

Tabelle 6.4.1: Umrechnung von Mischungsverhältnissen in Konzentrationen für die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen.

Mischungsverhältnis	Konzentration in Moleküle·cm ⁻³ bei 1 atm und			
	11°C	19°C	25°C	40°C
1 ppmV	$2,58 \cdot 10^{13}$	$2,51 \cdot 10^{13}$	$2,46 \cdot 10^{13}$	$2,34 \cdot 10^{13}$
1 ppbV	$2,58 \cdot 10^{10}$	$2,51 \cdot 10^{10}$	$2,46 \cdot 10^{10}$	$2,34 \cdot 10^{10}$
1 pptV	$2,58 \cdot 10^7$	$2,51 \cdot 10^7$	$2,46 \cdot 10^7$	$2,34 \cdot 10^7$

6.5 FT-IR-Absorptionsquerschnitte

Tabelle 6.5.1: In dieser Arbeit gemessene FT-IR-Absorptionsquerschnitte und Bandenstärken bei 298 K, 1 atm Totaldruck und einer spektralen Auflösung von 1 cm⁻¹. Die angegebenen Fehlergrenzen entsprechen der Standardabweichung σ_{n-1} .

Verbindung	Bereich [cm ⁻¹]	Wert
Limonen	3110-2800	$(2,30 \pm 0,07) \cdot 10^{-17}$ cm·Molekül ⁻¹
	3000-2961	$(3,66 \pm 0,10) \cdot 10^{-18}$ cm·Molekül ⁻¹
Endolim	1858-1673	$(1,14 \pm 0,01) \cdot 10^{-17}$ cm·Molekül ⁻¹
	2757-2677	$(1,48 \pm 0,05) \cdot 10^{-18}$ cm·Molekül ⁻¹
	927-873	$(9,62 \pm 1,18) \cdot 10^{-19}$ cm·Molekül ⁻¹
AcMeCHex	1783-1666	$(7,76 \pm 0,20) \cdot 10^{-18}$ cm·Molekül ⁻¹
	1063-991	$(7,62 \pm 0,15) \cdot 10^{-18}$ cm·Molekül ⁻¹
	2932	$(2,15 \pm 0,05) \cdot 10^{-19}$ cm ² ·Molekül ⁻¹
BUHN	1685-1629	$(2,17 \pm 0,04) \cdot 10^{-17}$ cm·Molekül ⁻¹
	1324-1265	$(1,20 \pm 0,02) \cdot 10^{-17}$ cm·Molekül ⁻¹
	882-816	$(1,17 \pm 0,02) \cdot 10^{-17}$ cm·Molekül ⁻¹

7. LITERATUR

Andreae, M. O., Crutzen, P. J.

Atmospheric Aerosols: Biogeochemical Sources and Role in Atmospheric Chemistry

Science **276** (1997) 1052-1058

Arey, J., Atkinson, R., Aschmann, S. M.

Product Study of the Gas Phase Reactions of Monoterpenes with the OH Radical in the Presence of NO_x

Journal of Geophysical Research **95** (1990) 18539-18546

Arey, J., Aschmann, S. M., Kwok, E. S. C., Atkinson, R.

Alkyl Nitrate, Hydroxyalkyl Nitrate, and Hydroxycarbonyl Formation from the NO_x-Air Photooxidations of C₅-C₈ n-Alkanes

Journal of Physical Chemistry A **105** (2001) 1020-1027

Aschmann, S. M., Chew, A. A., Arey, J., Atkinson, R.

Products of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Cyclohexane: Reactions of the Cyclohexoxy Radical

Journal of Physical Chemistry A **101** (1997) 8042-8048

Aschmann, S. M., Arey, J., Atkinson, R.

Formation of β-Hydroxycarbonyls from the OH Radical-Initiated Reactions of Selected Alkenes

Environmental Science and Technology **34** (2000) 1702-1706

Atkinson, R., Arey, J.

Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds

Accounts of Chemical Research **31** (1998) 574-583

- Atkinson, R., Aschmann, S., Carter, W., Winer, A., Pitts, J., Jr.
Alkyl Nitrate Formation from the NO_x -Air Photooxidations of C_2 - C_8 n-Alkanes
Journal of Physical Chemistry **86** (1982) 4563-4569
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L., Winer, A. M., Pitts, N. J., Jr.
Formation of Alkyl Nitrates from the Reaction of Branched and Cyclic Alkyl Peroxy Radicals with NO
International Journal of Chemical Kinetics **16** (1984) 1085-1101
- Atkinson, R., Aschmann, S. M.
Atmospheric Chemistry of the Monoterpene Reaction Products Nopinone, Camphenilone, and 4-Acetyl-1-Methylcyclohexene
Journal of Atmospheric Chemistry **16** (1993) 337-348
- Atkinson, R.
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds
Journal of Physical and Chemical Reference Data Monographie Nr. 2 (1994) 1-216
- Atkinson, R.
Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes
Journal of Physical and Chemical Reference Data **26** (1997) 215-280
- Atkinson, R.
Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x
Atmospheric Environment **34** (2000) 2063-2101
- Barnes, I., Becker, K. H., Zhu, T.
Near UV Absorption Spectra and Photolysis Products of Difunctional Organic Nitrates: Possible Importance as NO_x Reservoirs
Journal of Atmospheric Chemistry **17** (1993) 353-373
- Becker, K. H., Wirtz, K.
Gas Phase Reactions of Alkyl Nitrates with Hydroxyl Radicals under Tropospheric Conditions in Comparison with Photolysis
Journal of Atmospheric Chemistry **9** (1989) 419-433

Becker, K. H.

The European Photoreactor EUPHORE. Final Report of the EC-Project Contract EV5V-CT02-0059

Physikalische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1996)

Brockmann, K. J., Kriesche, V., Etzkorn, T., Volkamer, R., Wirtz, K.

The European Photoreactor EUPHORE: A Technical Description. Proceedings of EUROTRAC Symposium '96. Editiert von P. M. Borell, P. Borell, T Cvitaš, K. Kelly, und W. Seiler

Computational Mechanics Publications, Southampton (1996)

Calogirou, A., Jensen, N. R., Nielsen, C. J., Kotzias, D., Hjorth, J.

Gas-Phase Reactions of Nopinone, 3-Isopropenyl-6-oxo-heptanal, and 5-Methyl-5-vinylnorbornene-2-ol with OH, NO₃, and Ozone

Environmental Science and Technology **33** (1999a) 453-460

Calogirou, A., Larsen, B. R., Kotzias, D.

Gas-Phase Terpene Oxidation Products: A Review

Atmospheric Environment **33** (1999b) 1423-1439

Carman, R. M., Garner, A. C., Klika, K. D.

Halogenated Terpenoids. XXVII Dibromo Epoxy Derivatives of (R)-(+)-Limonene

Australian Journal of Chemistry **46** (1993) 233-238

Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., Kiang, C. S.

The Role of Biogenic Hydrocarbons in Urban Photochemical Smog: Atlanta as a Case Study

Science **241** (1988) 1473-1475

Chameides, W. L., Fehsenfeld, F., Rodgers, M. O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D. R., Rasmussen, R. A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P., Wang, T.

Ozone Precursor Relationships in the Ambient Atmosphere

Journal of Geophysical Research **97** (1992) 6037-6055

Chen, X., Hulbert, D., Shepson, P. B.

Measurement of the Organic Nitrate Yield from OH Reaction with Isoprene
Journal of Geophysical Research **103** (1998) 25563-25568

Christoffersen, T. S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N. R., Kotzias, D., Molander, L. L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K., Larsen, B. R.
cis-Pinic Acid, a Possible Precursor for Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of α -Pinene

Atmospheric Environment **32** (1998) 1657-1661

Corey, E. J., Schmidt, G.

Useful Procedures for the Oxidation of Alcohols Involving Pyridinium Dichromate in Aprotic Media

Tetrahedron Letters **5** (1979) 399-402

Cornell, S., Mace, K., Coeppicus, S., Duce, R., Huebert, B., Jickells, T., Zhuang, L.-Z.

Organic Nitrogen in Hawaiian Rain and Aerosol

Journal of Geophysical Research **106** (2001) 7973-7983

Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S. M., Pilling, M. J.

Photochemical Ozone Creation Potentials for Organic Compounds in Northwest Europe Calculated with a Master Chemical Mechanism

Atmospheric Environment **32** (1998) 2429-2441

Donaldson, K., Li, X. Y., MacNee, W.

Ultrafine (Nanometre) Particle Mediated Lung Injury

Journal of Aerosol Science **29** (1998) 553-560

Dulson, W.

Untersuchung der natürlich vorkommenden Terpene in geschädigten Waldbeständen

Abschlußbericht des Ministers für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes NRW im Rahmen des Forschungsprogramms „Luftverunreinigung und Waldschäden“, Auftrags-Nr. VA3-8819.3.6

ISSN 0934-5124 (1993)

Eberhard, J., Müller, C., Stocker, D. W., Kerr, J. A.

Isomerization of Alkoxy Radicals Under Atmospheric Conditions
Environmental Science and Technology **29** (1995) 232-241

Environmental Protection Agency (EPA)

<http://www.epa.gov> (1994)

Erman, W. F.

Chemistry of the Monoterpenes. An Encyclopedic Handbook Part A
Marcel Dekker, Inc. (New York), 1. Auflage (1985) ISBN 0-8247-1573-X

Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., Jr.

Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere
Academic Press (San Diego), **1. Auflage** (2000) ISBN 0-12-257060-x

Fischer, R. G., Ballschmiter, K.

Determination of Vapor Pressure, Water Solubility, Gas-Water Partition Coefficient P_{GW} , Henry's Law Constant, and Octanol-Water Partition Coefficient P_{OW} of 26 Alkyl Dinitrates
Chemosphere **36** (1998) 2891-2901

Florida Chemical Co., Inc.

<http://www.floridachemical.com/datasheets/dlimone.html> (2000)

Florida JPA (Juice Processors Association)

<http://www.fl-ag.com/agfacts/citjuice.htm> (2000)

Fuentes, J. D., Hayden, B. P., Garstang, M., Lerdau, M., Fitzjarrald, D., Baldocchi, D.

D., Monson, R., Lamb, B., Geron, C.
New Directions: VOCs and Biosphere – Atmosphere Feedbacks
Atmospheric Environment **35** (2001) 189-191

Glasius, M., Duane, M., Larsen, B. R.

Determination of Polar Terpene Oxidation Products in Aerosols by Liquid Chromatography - Ion Trap Mass Spectrometry
Journal of Chromatography A **833** (1999) 121-135

Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N. R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B. R.

Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone

Environmental Science and Technology **34** (2000) 1001-1010

Griffin, R. J., Cocker III, D. R., Seinfeld, J. H.

Incremental Aerosol Reactivity: Application to Aromatic and Biogenic Hydrocarbons

Environmental Science and Technology **33** (1999) 2403-2408

Grosjean, D., Williams, E. L., II, Seinfeld, J. H.

Atmospheric Oxidation of Selected Terpenes and Related Carbonyls: Gas-Phase Carbonyl Products

Environmental Science and Technology **26** (1992) 1526-1533

Grosjean, D., Williams, E. L., II, Grosjean, E., Andino, J. M., Seinfeld, J. H.

Atmospheric Oxidation of Biogenic Hydrocarbons: Reactions of Ozone with β -Pinene, D-Limonene, and *trans*-Carophyllene

Environmental Science and Technology **27** (1993) 2754-2758

Grosjean, E., Grosjean, D., Fraser, M. P., Cass, G. R.

Air Quality Model Evaluation Data for Organics. 1. C₁-C₁₄ Carbonyls in Los Angeles Air

Environmental Science and Technology **30** (1996) 2687-2703

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P.

A Global Model of Natural Volatile Organic Compound Emissions

Journal of Geophysical Research **100** (1995) 8873-8892

Guenther, A., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., Fall, R.

Natural Emissions of Non-Methane Volatile Organic Compounds, Carbon Monoxide, and Oxides of Nitrogen from North America

Atmospheric Environment **34** (2000) 2205-2230

- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M., Atkinson, R.
Product Formation from the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and O₃ with a Series of Monoterpenes
Journal of Atmospheric Chemistry **18** (1994) 75-102
- Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J., Puhto, K.
The Ambient Concentrations of Biogenic Hydrocarbons at a Northern European, Boreal Site
Atmospheric Environment **34** (2000) 4971-4982
- Hallquist, M., Wängberg, I., Ljungström, E., Barnes, I., Becker, K. H.
Aerosol and Product Yields from NO₃ Radical-Initiated Oxidation of Selected Monoterpenes
Environmental Science and Technology **33** (1999) 553-559
- Hatakeyama, S., Izumi, K., Fukuyama, T., Akimoto, H., Washida, N.
Reactions of OH with α - and β -Pinene in Air: Estimate of Global CO Production from the Atmospheric Oxidation of Terpenes
Journal of Geophysical Research **96** (1991) 947-958
- He, C., Murray, F., Lyons, T.
Monoterpene and Isoprene Emissions from 15 Eucalyptus Species in Australia
Atmospheric Environment **34** (2000) 645-655
- Hiskey, M. A., Brower, K. R., Oxley, J. C.
Thermal Decomposition of Nitrate Esters
Journal of Physical Chemistry A **95** (1991) 3955-3960
- Hjorth, J. (Edit.)
Final Report on EU Project on „Degradation Mechanisms of Biogenic VOCs (BIOVOC)“
ENV4-CT95-0059 (1998)
- Hoppe, Lars
Untersuchungen zur Chemie von Peroxyradikalen beim Abbau von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von NO_x
Dissertation, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal (2000)

Husstedt, U., Schäfer, H. J.

Selective Monoprotection of the Higher Alkylated Double Bond in Dienes by Bromination

Synthesis (1979) 966-968

Jenkin, M.

Progress Report 2000/2001 on: Origin and Formation of Secondary Organic Aerosol (OSOA)

Kamens, R. M., Jaoui, M.

Modeling Aerosol Formation from α -Pinene + NO_x in the Presence of Natural Sunlight Using Gas-Phase Kinetics and Gas-Particle Partitioning Theory

Environmental Science and Technology **35** (2001) 1394-1405

Kames, J., Schurath, U.

Alkyl Nitrates and Bifunctional Nitrates of Atmospheric Interest: Henry's Law Constants and their Temperature Dependencies

Journal of Atmospheric Chemistry **15** (1992) 79-95

Kasibhatla, P., Chameides, W. L., Duncan, B., Houyoux, M., Jang, C., Mathur, R., Odman, T., Xiu, A.

Impact of Inert Organic Nitrate Formation on Ground-Level Ozone in a Regional Air Quality Model Using the Carbon Bond Mechanism 4

Geophysical Research Letters **24** (1997) 3205-3208

Kergomard, A., Veschambre, H.

Préparation des deux (+) Uroterpenols Diastéreoisomères leurs configurations absolues

Tetrahedron Letters (1975) 835-838

Koch, S., Winterhalter, R., Uherek, E., Kolloff, A., Neeb, P., Moortgat, G. K.

Formation of New Particles in the Gas-Phase Ozonolysis of Monoterpenes

Atmospheric Environment **34** (2000) 4031-4042

Kwok, E. S. C., Atkinson, R.

Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds Using a Structure-Reactivity Relationship: An Update

Atmospheric Environment **29** (1995) 1685-1695

Lamb, B., Grosjean, D., Pun, B., Seigneur, C. (Edit.)

Review of the Emissions, Atmospheric Chemistry, and Gas/Particle Partition of Biogenic Volatile Organic Compounds and Reaction Products

CRC Project Number A-23, Document Number CP051-1b-99 (1999)

Larsen, B., Di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N. R., Hjorth, J.

Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products

Journal of Atmospheric Chemistry **38** (2001) 231-276

Li, S.-M., Tang, J., Xue, H., Toom-Sauntry, D.

Size Distribution and Estimated Optical Properties of Carbonate, Water Soluble Organic Carbon, and Sulfate in Aerosols at a Remote High Altitude Site in Western China

Geophysical Research Letters **27** (2000) 1107-1110

Lide, D. R. (Edit.)

Handbook of Chemistry and Physics

Verlag CRC Press, 74. Auflage 1994

Lindfors, V., Laurila, T., Hakola, H., Steinbrecher, R., Rinne, J.

Modeling Speciated Terpenoid Emissions from the European Boreal Forest

Atmospheric Environment **34** (2000) 4983-4996

Mazurek, M., Masonjones, M. C., Masonjones, H. D., Salmon, L. G., Cass, G. R., Hallack, K. A., Leach, M.

Visibility-Reducing Organic Aerosols in the Vicinity of Grand Canyon National Park: Properties Observed by High Resolution Gas Chromatography

Journal of Geophysical Research **102** (1997) 3779-3793

Michnick, T. J., Matteson, D. S.

(Bromomethyl)lithium: Efficient in situ Reactions

Synlett (1991) 631-632

Moldanova, J., Ljungström, E.

Modelling of Particle Formation from NO₃ Oxidation of Selected Monoterpenes

Journal of Aerosol Science **31** (2000) 1317-1333

Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H. C., Karlsson, H., Gelencsér, A., Kiss, G. Y., Krivácsy, Z.

The Importance of Organic and Elemental Carbon in the Fine Atmospheric Aerosol Particles

Atmospheric Environment **33** (1999) 2745-2750

Moortgat, G. (Edit.)

Final Report on EU Project on „Evaluation of Radical Sources in Atmospheric Chemistry through Chamber and Laboratory Studies (RADICAL)“

ENV4-CT97-0419 (2000)

Muthuramu, K., Shepson, P., O'Brien, J.

Preparation, Analysis, and Atmospheric Production of Multifunctional Organic Nitrates

Environmental Science and Technology **27** (1993) 1117-1124

Mylonas, D. T., Allen, D. T., Ehrman, S. H., Pratsinis, S. E.

The Sources and Size Distributions of Organonitrates in Los Angeles Aerosol

Atmospheric Environment **25** (1991) 2855-2861

Neeb, P.

Structure-Reactivity Based Estimation of the Rate Constants for Hydroxyl Radical Reactions with Hydrocarbons

Journal of Atmospheric Chemistry **35** (2000) 295-315

Nielsen O. J., Sidebottom, H. W., Donlon, M., Treacy, J.

An Absolute- and Relative-Rate Study of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals and Cl Atoms with *n*-Alkyl Nitrates

Chemical Physics Letters **178** (1991) 163-170

- Nielsen, T., Egeløv, A. H., Granby, K., Skov, H.
Observations on Particulate Organic Nitrates and Unidentified Components of NO_y
Atmospheric Environment **29** (1995) 1757-1769
- Nielsen, T., Platz, J., Granby, K., Hansen, A. B., Skov, H., Egeløv, A. H.
Particulate Organic Nitrates: Sampling and Night/Day Variation
Atmospheric Environment **32** (1998) 2601-2608
- Novakov, T., Penner, J. E.
Large Contribution of Organic Aerosols to Cloud-Condensation-Nuclei Concentrations
Nature **365** (1993) 823-826
- Nozière, B., Barnes, I., Becker, K.-H.
Product Study and Mechanisms of the Reactions of α -Pinene and of Pinonaldehyde with OH Radicals
Journal of Geophysical Research **104** (1999a) 23645-23656
- Nozière, B., Spittler, M., Ruppert, L., Barnes, I., Becker, K. H., Pons, M., Wirtz, K.
Kinetics of the Reactions of Pinonaldehyde with OH Radicals and with Cl Atoms
International Journal of Chemical Kinetics **31** (1999b) 291-301
- O'Brien, J. M., Czuba, E., Hastie, D. R., Francisco, J. S., Shepson, P. B.
Determination of the Hydroxy Nitrate Yields from the Reaction of C_2 - C_6 Alkenes with OH in the Presence of NO
Journal of Physical Chemistry A **102** (1998) 8903-8908
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R., Seinfeld, J. H.
Secondary Organic Aerosol Formation and Transport
Atmospheric Environment **26** (1992) 2269-2282
- Pawłowski, Z.
Einführung in die mathematische Statistik
Verlag Die Wirtschaft, Berlin 1971

- Peeters, J., Boullart, W., Van Hoeymissen, J.
Site-Specific Partial Rate Constants for OH Addition to Alkenes and Dienes. A
Contribution to Subproject LACTOZ
in: Borrell, P. M., Borrell, P., Cvitaš, T., Seiler, W. (Edit.):
The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94 110-114
SPB Academic Publishing (1994) ISBN 90-5103-095-9
- Piccot, S. D., Watson, J. J., Jones, J. W.
A Global Inventory of Volatile Organic Compound Emissions from Anthropogenic
Sources
Journal of Geophysical Research **97** (1992) 9897-9912
- Pierce, T., Geron, C., Bender, L., Dennis, R., Tonnesen, G., Guenther, A.
Influence of Increased Isoprene Emissions on Regional Ozone Modeling
Journal of Geophysical Research **103** (1998) 25611-25629
- Pio, C., Alves, C., Duarte, A.
Organic Components of Aerosols in a Forested Area of Central Greece
Atmospheric Environment **35** (2001) 389-401
- Preining, O.
Aerosol and Climate - An Overview
Atmospheric Environment **25** (1991) 2443-2444
- Rasmussen, O. L., Bjergbakke, E., Lynggaard, B., Pagsberg, P., Kirkegaard, P.
CHEMSIMUL Version 9306 (1993)
- Reissell, A., Harry, C., Aschmann, S. M., Atkinson, R., Arey, J.
Formation of Acetone from the OH Radical- and O₂-Initiated Reactions of a Series
of Monoterpenes
Journal of Geophysical Research **104** (1999) 13869-13879
- Reissell, A., Arey, J.
Biogenic Volatile Organic Compounds at Asuza and Elevated Sites During the
1997 Southern California Ozone Study
Journal of Geophysical Research **106** (2001) 1607-1621

Roberts, J. M., Fajer, R. F.

UV Absorption Cross Sections of Organic Nitrates of Potential Atmospheric Importance and Estimation of Atmospheric Lifetimes

Environmental Science and Technology **23** (1989) 945-951

Roberts, J.

The Atmospheric Chemistry of Organic Nitrates

Atmospheric Environment **24** (1990) 243-287

Roselle, S. J.

Effects of Biogenic Emission Uncertainties on Regional Photochemical Modeling of Control Strategies

Atmospheric Environment **28** (1994) 1757-1772

Ruppert, L.

Abbaumechanismen biogener Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre: Laboruntersuchungen am Beispiel des Isoprens

Bericht 37, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1996)

Ruppert, L., Becker, K. H.

A Product Study of the OH Radical-Initiated Oxidation of Isoprene: Formation of C₅-Unsaturated Diols

Atmospheric Environment **34** (2000) 1529-1542

Saxena, P., Hildemann, L. M.

Water-Soluble Organics in Atmospheric Particles: A Critical Review of the Literature and Application of Thermodynamics to Identify Candidate Compounds

Journal of Atmospheric Chemistry **24** (1996) 57-109

Schott, G., Davidson, N.

Shock Waves in Chemical Kinetics: The Decomposition of N₂O₅ at High Temperatures

Journal of the American Chemical Society **80** (1958) 1841-1853

- Schuetzle, D., Cronn, D., Crittenden, A. L., Charlson, R. J.
Molecular Composition of Secondary Aerosol and Its Possible Origin
Environmental Science and Technology **9** (1975) 838-845
- Schuetzle, D., Rasmussen, R. A.
The Molecular Composition of Secondary Aerosol Particles Formed from Terpenes
Journal of the Air Pollution Control Association **28** (1978) 236-240
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N.
Atmospheric Chemistry and Physics – From Air Pollution to Climate Change
John Wiley & Sons, Inc., **1. Auflage** (1998)
- Sheehan, P. E., Bowman, F. M.
Estimated Effects of Temperature on Secondary Organic Aerosol Concentrations
Environmental Science and Technology **35** (2001) 2129-2135
- Shepson, P. B., Edney, E. O., Kleindienst, T. E., Pittman, J. H., Namie, G. R.
The Production of Organic Nitrates from Hydroxyl and Nitrate Radical Reaction with Propylene
Environmental Science and Technology **19** (1985) 849-854
- Shepson, P. B., MacKay, E., Muthuramu, K.
Henry's Law Constants and Removal Processes for Several Atmospheric β -Hydroxy Alkyl Nitrates
Environmental Science and Technology **30** (1996) 3618-3623
- Simpson, D., Winiwarter, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreiro, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M. A. K., Owen, S., Pierce, T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrasón, L., Öquist, M. G.
Inventorying Emissions from Nature in Europe
Journal of Geophysical Research **104** (1999) 8113-8152

Spittler, M.

Die Bildung organischer Nitrate bei der Gasphasenoxidation von α -Pinen mit OH-Radikalen

Bericht 43, Fachbereich 9, Physikalische Chemie, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal (1997)

Steinbrecher, R., Hauff, K., Rössler, J., Dürr, M., Seufert, G.

Monoterpene Emission from Soils in Orange Plantations of the Valencian Citrus Belt, Spain

Physics And Chemistry Of The Earth, Part B 24 (1999) 695-698

Stockwell, W. R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S.

A New Mechanism for Regional Atmospheric Chemistry Modeling

Journal of Geophysical Research 102 (1997) 25847-25879

Takagi, H., Washida, N., Bandow, H., Akimoto, H., Okuda, M.

Photooxidation of C₅-C₇ Cycloalkanes in the NO-H₂O-Air System

Journal of Physical Chemistry 85 (1981) 2701-2705

Talukdar, R. K., Herndon, S. C., Burkholder, J. B., Roberts, J. M., Ravishankara, A. R.

Atmospheric Fate of Several Alkyl Nitrates. Part 1: Rate Coefficients of the Reactions of Alkyl Nitrates with Isotopically Labelled Hydroxyl Radicals

Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 93 (1997) 2787-2796

Talukdar, R. K., Burkholder, J. B., Hunter, M., Gilles, M. K., Roberts, J. M., Ravishankara, A. R.

Atmospheric Fate of Several Alkyl Nitrates. Part 2: UV Absorption Cross-Sections and Photodissociation Quantum Yields

Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 93 (1997) 2797-2805

Treves, K., Shragina, L., Rudich, Y.

Henry's Law Constants of Some β - γ , and δ -Hydroxy Alkyl Nitrates of Atmospheric Interest

Environmental Science and Technology 34 (2000) 1197-1203

- Tuazon, E. C., Mac Leod, H., Atkinson, R., Carter, W. P. L.
 α -Dicarbonyl Yields from the NO_x-Air Photooxidations of a Series of Aromatic Hydrocarbons in Air
Environmental Science and Technology **20** (1986) 383-387
- Tuazon, E. C., Aschmann, S. M., Arey, J., Atkinson, R.
Products of the Gas-Phase Reactions of a Series of Methyl-Substituted Ethenes with the OH-Radical
Environmental Science and Technology **32** (1998) 2106-2112
- Turco, R. P.
Aerosols and Clouds: A Postscript.
In: Brasseur, G. P., Orlando, J. J., Tyndall, G. S. (Edit.): Atmospheric Chemistry and Global Change.
Oxford University Press 1. Auflage (1999) ISBN 0-19-510521-4
- Vinckier, C., Compernelle, F., Saleh, A. M., Van Hoff, N., Van Hess, I.
Product Yields of the α -Pinene Reaction with Hydroxyl Radicals and the Implication on the Global Emission of Trace Compounds in the Atmosphere
Fresenius Environmental Bulletin **7** (1998) 361-368
- Vogel, B., Fiedler, F., Vogel, H.
Influence of Topography and Biogenic Volatile Compounds Emissions in the State of Baden-Württemberg on Ozone Concentrations During Episodes of High Air Temperatures
Journal of Geophysical Research **100** (1995) 22907-22928
- Wängberg, I., Barnes, I., Becker, K. H.
Atmospheric Chemistry of Bifunctional Cycloalkyl Nitrates
Chemical Physical Letters **261** (1996) 138-144
- Wängberg, I., Barnes, I., Becker, K. H.
Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO₃ Radicals and α -Pinene
Environmental Science and Technology **31** (1997) 2130-2135

Weitkamp, C., Glauer, J., Neidhard, B., Kanter, H. J., Junkermann, W., Mohnen, V. A., Seiler, W., Glaser, K., Vogt, U., Braun-Schoen, S., Burger, H., Baumbach, G., Dinev, S., Löscher, A., Windholz, L., Fabian, R., Schmidt, V., Schaller, E., Möller, D., Frey, S., Herb, F., Immler, F., Wöste, L., Schubert, G., Fritzsche, K., Siegel, S., Spittler, M., Olariu, R., Becker, K. H., Reimer, E., Lindemann, C., Weidauer, D.

Vergleichsmessungen von Ozon-Vertikalprofilen zwischen vier Lidar- und drei In-situ-Meßsystemen. Abschlußbericht des Vorhabens OLAK.

GKSS-Bericht **2001/24** (2001), ISSN 0344-9629

Went, F. W.

Organic Matter in the Atmosphere, and its Possible Relation to Petroleum Formation

Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA **46** (1960) 212-221

Weschler, C. J., Shields, H. C.

Indoor Ozone/Terpene Reactions as a Source of Indoor Particles

Atmospheric Environment **33** (1999) 2301-2312

Winterhalter, R., Neeb, P., Grossmann, D., Kolloff, A., Horie, O., Moortgat, G.

Products and Mechanism of the Gas-Phase Reaction of Ozone with β -Pinene

Journal of Atmospheric Chemistry **35** (2000) 165-197

Wirtz, K.

Kinetische Untersuchung von Bildung und Reaktionen organischer Nitrate bei der Oxidation von reaktiven Kohlenwasserstoffen durch OH in Gegenwart von NO_x

Dissertation, Bergische Universität – Gesamthochschule Wuppertal (1991)

Wisthaler, A., Jensen, N. R., Winterhalter, R., Lindinger, W., Hjorth, J.

Laboratory Studies of the Formation of Acetone and Other Volatile Products of the Atmospheric Oxidation of Monoterpenes

In: Rossi, M. J., Rossi, E.-M. (Edit.): *Proceedings of the EC / EUROTRAC-2 Joint Workshop, Lausanne* (2000)

Wolinsky, J., Barker, W.

The Synthesis of 1-Acetyl-4-Isopropenyl-1-Cyclopentene

Journal of the American Chemical Society **82** (1960) 636-638

Yu, J., Cocker III, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H.

Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products
Journal of Atmospheric Chemistry **34** (1999) 207-258

Zhu, T., Barnes, I., Becker, K. H.

Relative-Rate Study of the Gas-Phase Reaction of Hydroxy Radicals with Difunctional Organic Nitrates at 298 K and Atmospheric Pressure
Journal of Atmospheric Chemistry **13** (1991) 301-311

Zhu, L., Kellis, D.

Temperature Dependence of the UV Absorption Cross Sections and Photodissociation Products of C₃-C₅ Alkyl Nitrates
Chemical Physics Letters **278** (1997) 41-48

