

1 Einleitung

Die Troposphäre mit einer Höhe von 8-14 Kilometern kann innerhalb der Atmosphäre als "unterstes Stockwerk" betrachtet werden. Sie enthält den überwiegenden Anteil der gesamten Luftmasse (80%) und fungiert als eine Art Reaktionsraum für eine Vielzahl an chemischen Umsetzungen. Durch eingestrahktes Sonnenlicht ($\lambda > 300 \text{ nm}$) und durch anthropogene und biogene Emissionen wird dieser Reaktor mit Energie und Brennstoff versorgt.

Neben globalen Veränderungen der Lufthülle (Kohlendioxidgehalt, FCKW-Problematik) sind auch (temporäre) mesoskalische Verschiebungen in der Zusammensetzung der Atmosphäre von Bedeutung. Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Sommersmog.

Sommersmog zeichnet sich durch die erhöhten Konzentrationen von bodennahem Ozon aus. Neben dieser Leitkomponente treten auch andere Photooxidantien (insbesondere Radikale) in größeren Mischungsverhältnissen auf. Grundlage für die Ozonbildung ist die Reaktion von Kohlenwasserstoffen (KW) mit Stickoxiden (NO_x). Für eine maximale Ozonbildung ist ein bestimmtes KW/NO_x -Verhältnis notwendig, da nur dann die geringsten Radikalverluste in den Reaktionsketten auftreten. Sobald sich dieses "optimale" Verhältnis verschiebt, verkürzen sich die Reaktionszyklen und die Ozonbildung nimmt ab. In NO_x -armen Gebieten kehrt sich dieser Prozeß um; Kohlenwasserstoffe werden unter Ozonverbrauch abgebaut. Innerhalb dieser Radikalketten sind die Aldehyde & Ketone die ersten stabilen Zwischenprodukte beim Abbau der Kohlenwasserstoffe zu CO_2 . Durch zusätzliche primäre Emissionen und ihren weiteren photochemischen Abbau tragen die Carbonylverbindungen zum Radikalbudget in der Atmosphäre bei.

Mit den Grundlagen dieser atmosphärenchemischen Reaktionen beschäftigt sich seit 1995 ein Troposphären-Forschungsschwerpunkt (TFS) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung. Das übergeordnete Ziel dieses Verbundes ist es, eine Verbesserung der Smogvorhersage zu erreichen, sowie durch ein genaueres Prozeßverständnis die Wirksamkeit von Kontrollmaßnahmen zur Luftreinhaltung zu beurteilen (Sommersmogverordnung).

Zu diesem Zweck wurde im Sommer 1998 die Feldmeßkampagne BERLIOZ in Berlin und Brandenburg durchgeführt. Die feldexperimentellen Daten sollten dem Studium von Transportprozessen und chemischen Umwandlungen in der Abluffahne von Berlin dienen. Die Schwerpunkte der Kampagne lagen auf einer möglichst vollständigen Charakterisierung der Abluffahne zur Identifizierung von Ozonvorläufersubstanzen und der Messung von Radikalen als Maß für die Oxidationskapazität der Atmosphäre. Die Daten sollten außerdem die Grundlage für numerische Simulationsexperimente darstellen.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand in der Entwicklung eines Analyseverfahrens zur Bestimmung gasförmiger Carbonylverbindungen. Die Ergebnisse sollten dazu dienen, die Rolle der Carbonylverbindungen im Oxidationsverhalten der Atmosphäre zu untersuchen. Die Aufgabenstellung gliedert damit die Arbeit in einen analytischen und einen atmosphärenchemischen Teil.

Das analytische Verfahren sollte die Messung von gasförmigen Carbonylverbindungen mit möglichst kurzer Zeitauflösung ermöglichen. Angestrebt wurden Nachweisgrenzen im pptv-Bereich und ein Meßintervall von einer Stunde. Im Vergleich zu bisher bestehenden Systemen sollte ein möglichst umfangreicher Satz an Carbonylverbindungen erfaßt werden. Dies ist ein Problem, da die in der Atmosphäre vorkommenden Carbonylverbindungen unterschiedliche Funktionalitäten aufweisen und dadurch sehr heterogen in ihren physikalischen Eigenschaften sind. Die umfangreiche Qualitätssicherung im Rahmen des Forschungsprojektes sowie der BERLIOZ-Meßkampagne erforderte die Validierung von Probenahme und Analytik hinsichtlich ihrer feldexperimentellen Eignung.

Für die Aufklärung der übergeordneten atmosphärenchemischen Zielsetzung waren folgende Untersuchungsstrategien vorgesehen:

- (Möglichst) vollständige Bestandsaufnahme der gasförmigen Carbonylverbindungen.
- Identifizierung von primären anthropogenen Leitsubstanzen durch Emissionsmessungen an ausgesuchten Standorten.
- Identifizierung von sekundären Leitsubstanzen d.h. von Carbonylverbindungen mit eindeutiger Edukt-Produkt-Beziehung zu entsprechenden Kohlenwasserstoff-Vorläufern.
- Mechanistische Untersuchungen über das Abbauverhalten von Carbonylverbindungen mit Radikalen zur Ermittlung von Reaktionsausbeuten und Produktspektren.
- Aufnahme von Tagesprofilen.

Die Tagesprofile sollten unter Berücksichtigung meteorologischer und atmosphärenchemischer Parameter untersucht werden. Unter bestimmten Voraussetzungen gestattet die Interpretation dieser Werte die Identifizierung und Quantifizierung von Quellen und Senken gasförmiger Aldehyde & Ketone im realen System der Atmosphäre. Insbesondere die BERLIOZ-Kampagne sollte einen großen Datensatz zur Verfügung stellen, um auch komplexere Interpretationen zu erlauben.

3 Grundlagen – Analytik von gasförmigen Carbonylverbindungen

Die gasförmigen Carbonylverbindungen rückten Anfang der 60er Jahre in den Blickpunkt der Atmosphärenforschung. Man erkannte die Bedeutung der Hydroxylradikal-Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen [1] und identifizierte Formaldehyd als wichtiges Intermediat beim photochemischen Abbau von Methan.

Die ersten atmosphärischen Messungen von Formaldehyd wurden in den Jahren 1961/63 in Los Angeles durchgeführt [2/3]. Erst Ende der 70er Jahre wuchs das Interesse an den höhermolekularen Aldehyden & Ketonen. Durch die niedrigen atmosphärischen Konzentrationen konzentrierte sich die Forschung auf Emissionsprozesse (Kfz-Abgase, Zigarettenrauch, Arbeitsplatzhygiene). Durch die Verbesserung der Analysetechnik konnte Anfang der 80er Jahre das Analytenspektrum auch in den Immissionsbereich erweitert werden.

Da Carbonylverbindungen aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt, Polarität, Wasserlöslichkeit) eine vergleichsweise heterogene Substanzgruppe sind, wird neben der reinen Gasprobenahme die gleichzeitige Bestimmung der Flüssig- und Partikelphase immer wichtiger.

Die Übersichtsartikel [4/5/6] verschaffen eine erste Orientierung über die Atmosphärenanalytik von Aldehyden & Ketonen. Insbesondere die Formaldehyd-Analytik ist sehr umfangreich an kolorimetrischen Verfahren, mit mehr oder weniger spezifischen Eigenschaften. Die Analyse von Carbonylverbindungen erfordert meistens eine vorgeschaltete chromatographische oder elektroforetische Trennung; nur in Ausnahmefällen können spektroskopische Verfahren eingesetzt werden (siehe Kapitel 3.4).

3.1 Probenahme mit Derivatisierung

Die Analyten werden während der Anreicherung durch eine chemische Reaktion umgesetzt. Dies hat bei den Carbonylverbindungen den Vorteil, daß sowohl Probenahme als auch Analyse der Derivate erleichtert werden. Die Analyten können durch die Reaktion selektiv angereichert und selektiv detektiert werden. Dies führt im günstigsten Fall zu einer völligen Ausblendung der Matrix d.h. aller übrigen Luftbestandteile. Die selektive Detektion ist meistens mit einer Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit verbunden.

Die Derivatisierung ist ein weiterer Manipulationsschritt der Probe vor der Analyse, der mit zusätzlichen Arbeitsschritten und der Gefahr von Kontaminationen verbunden ist.

3.1.1 Beschichtete Adsorbentien und Festphasen

Das Prinzip der Probenahme mit beschichteten SPE-Kartuschen (SPE \equiv solid phase extraction) beruht auf der Immobilisierung von gasförmigen Analyten auf einer belegten Festphase durch die Reaktion mit einem Derivatisierungsmittel. Das Adsorbens befindet sich im Allgemeinen in einem Behältnis, durch das die Probeluft gesaugt wird. Anschließend werden das Reagenz und die Derivate mit einem geeigneten Lösemittel von der Festphase eluiert.

Der Vorteil dieses Verfahrens liegt in der unkomplizierten Handhabung bei Feldexperimenten: Die Kartuschen können im Labor vorbereitet werden, sie sind vor und nach der Probenahme lagerfähig und ohne weitere Vorbereitungen sofort einsatzbereit. Die Analyten liegen auf den Kartuschen in relativ konzentrierter Form vor, da für die Elution nur einige (1-5) Milliliter Lösemittel benötigt werden. Dies kommt der Nachweisempfindlichkeit zugute, die bis in den pptv-Bereich reicht. Nachteilige Effekte, verursacht durch oxidative Luftbestandteile (Ozon, NO₂), müssen bei Kartuschenprobenahmen sorgfältig überprüft werden. Da die Reaktionsprodukte in der vorderen Sammelschicht akkumulieren, sind sie Störsubstanzen stärker ausgesetzt als es in durchmischten Sammelsystemen (Waschflaschen, Sprühsammler) der Fall ist. Zur Verhinderung von Interferenzen kann man verschiedene Maßnahmen treffen, die in Kapitel 3.3 diskutiert werden. In der Literatur herrscht allerdings noch Uneinigkeit über den Einfluß und die Auswirkungen von O₃ und NO₂ bei der Probenahme [5/7].

Der Mechanismus der Derivatisierung auf der Festphase ist noch ungeklärt. In Frage kommt eine Filmreaktion in der Flüssigphase, eine heterogen katalysierte Reaktion auf der Oberfläche des Trägermaterials oder eine Kombination aus beidem. In jedem Fall liegt eine sehr schnelle Umsetzung vor, da die Analyten im Schnitt eine Kontaktzeit von 100-500 ms mit dem imprägnierten Adsorbens haben. Eine wichtige Funktion hat die hohe Anreicherung des Derivatisierungsmittels auf der Festphase.

- Für die Bestimmung von Carbonylverbindungen werden am häufigsten **2,4-Dinitrophenylhydrazin (DNPH-) Silicagelkartuschen** eingesetzt [8-14].

Die Umsetzung basiert auf folgender Reaktion und wurde 1980 von *Beasley et al.* [19] eingeführt (Abbildung 3-1):

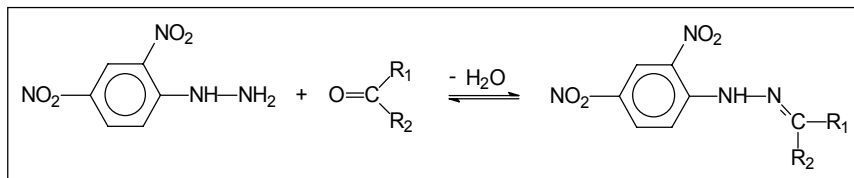


Abbildung 3-1:
Reaktion von 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit Carbonylverbindungen

Das Verfahren ist in der *Clean Air Act* -Vereinbarung der amerikanischen Umweltbehörde (Methoden-Nr.: TO-5, TO-11, IP-6A, ASTM D5197) und vom *Californian Air Research Board* (Methode CARB 1004) anerkannt worden. Die DNPH-Kartuschen können inzwischen kommerziell bezogen werden (*Macherey & Nagel, Supelco, Waters*); die Mehrzahl der Anwender stellt die Kartuschen aber nach eigenen Erfordernissen und Erfahrungen her [20].

Die Reaktion ist eine nucleophile Addition, gefolgt von einer Wasser-Eliminierung. Im Gegensatz zu den niedrigen Homologen verläuft die Reaktion bei den höheren und hydroxylierten Carbonylverbindungen nicht vollständig. Dies ist der größte Nachteil der Methode, da der Meßbereich auf aromatische und C₁-C₄ -Carbonylverbindungen beschränkt wird. Neuere Untersuchungen vermuten außerdem einen Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Umsatzrate von Ketonen [21].

Diese Effekte werden wahrscheinlich durch die polare Festphase verursacht. Es kommt zu einer Anreicherung von Luftfeuchtigkeit und Reaktionswasser im Sammelsystem. Dies wirkt sich negativ auf die Gleichgewichtslage der Umsetzung aus, insbesondere bei den reaktionsträgeren Analyten. Für die Analyse der DNPH-Derivate wird überwiegend HPLC mit UV-Detektion eingesetzt.

- Die oben beschriebenen Nachteile werden durch die Verwendung von **DNPH-beschichteten RP-C₁₈ Kartuschen** vermieden. Durch die Modifizierung der Silicagels mit Dimethyloctadecylsilan entsteht eine unpolare Oberfläche (RP ≡ reversed-phase) auf der sich kein Wasser anreichern kann. Damit wird das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Reaktionsprodukte verschoben. Die Methode wurde erstmals von *Kuwata et al.* [22] beschrieben. Im Ergebnis läßt sich mit den RP-C₁₈-Kartuschen das gesamte Spektrum an Carbonylverbindungen erfassen. Die Methode gewinnt neben den DNPH-Silica-Kartuschen immer mehr an Bedeutung [23-39].

- Andere **DNPH-belegte Sammelphasen** sind bspw. Glasperlen [40], Glasfaserfilter [41/42], Magnesiumsilicat (Florisil [43], XAD-Harze, Carboxpack B [44] oder Chromosorb P [45-47]). Im Vergleich zu den obengenannten Festphasen ist ihre Bedeutung gering.
- Die Probenahme mit **5-Dimethylaminonaphtalinsulfonsäurehydrazin** (Dansylhydrazin, DNSH) beschichteten Festphasen beruht auf folgender Reaktion (Abbildung 3-2):

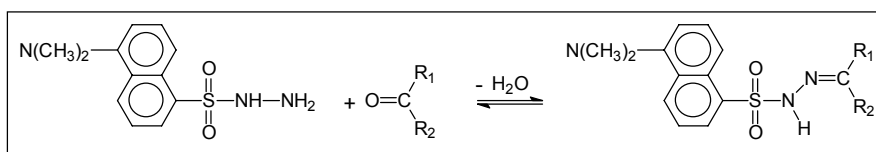


Abbildung 3-2:
Reaktion von DNSH mit Carbonylverbindungen

Als Festphasen werden silanisierte Glasperlen [48/49], Silicagel [50] und RP-C₁₈ Material eingesetzt [51]. Durch die niedrige Wasseraktivität scheint das RP-C₁₈ Material Vorteile bei der Anreicherung von reaktionsträgeren Analyten (z.B. Ketonen) zu haben; dies entspricht der Situation bei den DNPH-Festphasenextraktionskartuschen. Die DNSH-Derivate können flüssigchromatographisch oder kapillarelektrophoretisch getrennt werden. Als Detektionsmethoden kommen UV-Absorption oder Fluoreszenz in Frage.

- Im Rahmen der Diplom- [52] und dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren entwickelt, das zur Probenahme von atmosphärischen Carbonylverbindungen **RP-C₁₈ Kartuschen** verwendet, die mit **2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA)** belegt sind. Auf der Festphase läuft folgende Umsetzung ab (Abbildung 3-3):

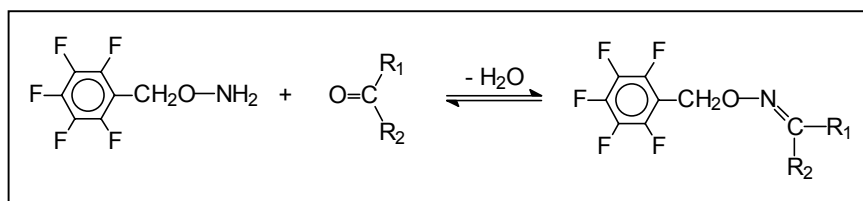


Abbildung 3-3:
Reaktion von PFBHA mit Carbonylverbindungen

Das Verfahren ist erfolgreich bei Luftprobenahmen eingesetzt worden [53-55]. Es weist keine Diskriminierungseffekte bezüglich spezieller Carbonylverbindungen auf und deckt ein ähnliches Analytenspektrum ab wie die DNPH RP-C₁₈ Methode. Durch das unpolare Reaktionsmilieu kann sich kein Wasser im Sammelsystem anreichern. Außerdem haben die länger-kettigen Carbonylverbindungen durch einen vorgelagerten Adsorptionsschritt auf der unpolaren Festphase mehr Zeit für die Reaktion. Durch die fluorierte Phenylgruppe lassen sich die Derivate nach gaschromatographischer Trennung sehr empfindlich mit einem Elektroneneinfangdetektor nachweisen.

Weitere Verfahren zur Probenahme von Carbonylverbindungen auf beschichteten Festphasen sind:

- Derivatisierung mit 2,4,6-Trichlorphenylhydrazin auf RP-C₁₈ Kartuschen, Analyse mit GC/ECD [56].
- Chromosorb P, beschichtet mit N-Methyl-2,4-Dinitrophenylhydrazin (M-DNPH), HPLC/UV-Analyse [57].
- Reaktion von 2-(Hydroxymethyl)piperidin mit Aldehyden & Ketonen auf XAD-Harz oder Chromosorb, GC-Trennung mit FID-Detektion [58/59].
- Probenahme von Formaldehyd mit Bisulfit-beschichteten Zellulosefiltern, Umderivatisierung mit DNPH [60/61].

3.1.2 Gaswaschflaschen

Die Probenahme mit Gaswaschflaschen (engl. *Impinger*) ist die älteste Methode zur Sammlung von Carbonylverbindungen. Für die Derivatisierung werden die Impinger mit Absorberlösungen gefüllt, die eine kolorimetrische oder eine UV- bzw. Fluoreszenzdetektion der Derivate ermöglichen.

Der Anreicherungsmechanismus in der Absorberlösung läßt sich in zwei Schritte gliedern:

1. Physikalische Lösung der Carbonylverbindungen in der flüssigen Phase.
2. Reaktion zu den (meist) unpolaren und weniger flüchtigen Derivaten.

Bedingt durch die kurze Verweilzeit der Gasblasen (≤ 1 s) in der Absorberlösung ist die Umsetzung meist nicht quantitativ. Dies betrifft insbesondere die längerkettigen Carbonylverbindungen. Limitierend wirken sich die Reaktionsgeschwindigkeit und der Phasenübergang aus. Das Löseverhalten der Analyten in der Absorberlösung spielt daher eine entscheidende Rolle für die Sammeleffizienz. Polare organische Solventien (Acetonitril) sind oftmals geeigneter, da sie eine höhere Löslichkeit für die Carbonylverbindungen aufweisen sowie durch ihre geringere Oberflächenspannung eine bessere Durchmischung der Gasblasen mit der Flüssigphase zulassen. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen können organische Sammelphasen ohne weitere Extraktionsschritte für die Analyse in der RP-HPLC oder GC verwendet werden.

Durch die Bevorratung und das Handling der Absorberlösung sind die Gaswaschflaschen für Feldmessungen weniger geeignet. Die Haltbarkeit der Sammelösungen ist begrenzt.

Ein weiterer Nachteil, insbesondere von organischen Absorberlösungen, sind Verdunstungsverluste während der Probenahme. Diese limitieren das Sammelvolumen. Zusätzlich verändert sich die chemische Zusammensetzung (Säurekonzentration, Wassergehalt) der eingesetzten Lösung. Da die Carbonylverbindungen in einem relativ großen Volumen (10-20 ml) angereichert werden, wird das Verfahren heutzutage hauptsächlich bei Emissions-

messungen (Autoabgase, Zigarettenrauch) eingesetzt und nicht für atmosphärische Bestimmungen.

In Tabelle 3-1 sind verschiedene Derivatisierungsreagenzien aufgeführt; in der Mehrzahl aller Anwendungen wird allerdings 2,4-Dinitrophenylhydrazin eingesetzt.

Tabelle 3-1: Derivatisierende Luftprobenahmen mit Gaswaschflaschen

Reagenz	Analyse	Anwendung	Literatur
DNPH	HPLC/UV	Außenluft Innenraumluft	62-64 65
DNPH	HPLC/UV GC/FID	Autoabgase	66/67 68
DNPH	HPLC/UV	Zigarettenrauch	69/70
PFBHA	GC/MS GC/ECD	Smogkammer- Untersuchungen Arbeitsplatzmessungen	71-73 74
2- Aminoethanthiol	GC/NPD	Geruchsstoffe Autoabgase	75 76
O-Benzylamin O-Methylamin	GC/FID (NPD)	synth. Gasstandards	77
Chromotropsäure	HPLC/UV	Brandgase	78
NaHSO ₃	HPLC/UV* nach Umdervatisierung mit DNPH	Außenluft	79

3.1.3 Diffusionssammler

Die Probenahme mit einem Diffusionsabscheider (engl. *Denuder*) ermöglicht die Trennung gasförmiger Analyten von der Partikelphase. Die Probeluft wird im einfachsten Fall durch ein Rohr gesaugt, dessen Innenwand mit einem geeigneten Sorbens für das Spurengas belegt ist. Unter laminaren Flußbedingungen wird das in molekulardispenser Form vorliegende Spurengas durch Diffusionstrennung an der Rohrwand irreversibel abgeschieden, während die weit weniger mobilen Aerosolteilchen das Rohr nahezu unbeeinflusst verlassen und dahinter auf einem Filter abgeschieden werden können (Abbildung 3-4). Physikalische Grundlage der Trennung ist der höhere Diffusionskoeffizient von Gasmolekülen im Vergleich zu Aerosolteilchen.

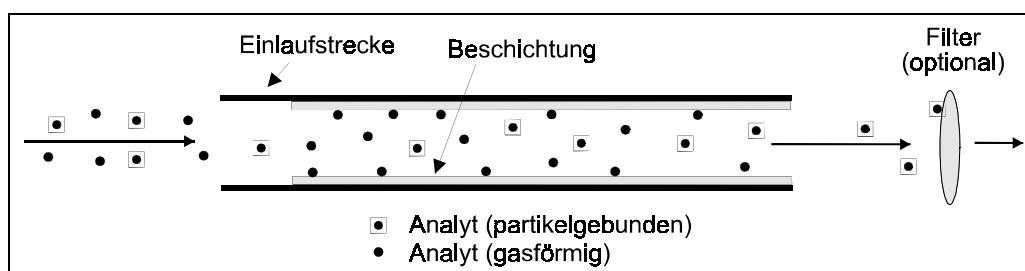


Abbildung 3-4: Funktionsprinzip Diffusionsabscheider

Denuder kommen in verschiedenen Konstruktionsvarianten vor und können kontinuierlich (Fließdenuder) oder diskontinuierlich operieren. Nach der Probenahme schließt sich bei den diskontinuierlichen Systemen eine Elution oder Thermodesorption an. Für die Auslegung der Diffusionsabscheider existieren empirische Berechnungsmodelle.

Neben einer Vielzahl an anderen atmosphärischen Spurenstoffen [80/81] sind auch Denudermessungen von Carbonylverbindungen bekannt. Meist werden Einfach- oder Annular-denuder aus Glas verwendet, die mit DNPH beschichtet sind [82-87].

Das Problem dieser Sammelsysteme ist die unvollständige Umsetzung von reaktions-trägeren Aldehyden & Ketonen sowie die nachlassende Sammeleffizienz bei höherer Luftfeuchtigkeit. Dies ist, analog zu den DNPH-Silicagelkartuschen, auf die polare Sammeloberfläche zurückzuführen.

Diese Effekte sollten in einer an der TUD durchgeführten Diplomarbeit [88] durch den Einsatz von unpolaren GC-Kapillaren vermieden werden. Als Sammelsystem wurden PFBHA-beschichtete Methylsiliconsäulen (320 µm ID, 5-10 µm Filmdicke) eingesetzt. Erste Versuche mit synthetischen Gasphasenstandards und Luftproben demonstrieren die prinzipielle Anwendbarkeit.

- Eine Abwandlung von der herkömmlichen Bauart stellen die **Membrandiffusionsabscheider** dar. Die Analyten diffundieren an eine poröse Membran und permeieren in eine Absorberlösung. Als Derivatisierungsreagenzien werden DNPH [89] oder 1,3-Cyclohexandion [90] verwendet. Die Absorberlösungen können im Kreislauf geführt und nach definierten Sammelintervallen analysiert werden. Dies ermöglicht einen automatisierten Betrieb.

Membrandiffusionsabscheider können in Verbindung mit wässrigen Absorberlösungen für eine kontinuierliche und schnelle Bestimmung von Formaldehyd eingesetzt werden [91/92].

Nach der Anreicherung findet folgende Reaktion statt (Abbildung 3-5):

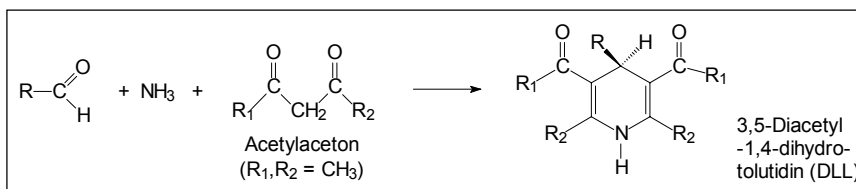


Abbildung 3-5:
Reaktion von HCHO mit
Ammoniak und Acetyl-
acetone

Die sogenannte **Hantzsch-Reaktion** wird auch in kommerziellen Geräten eingesetzt. Das Derivat kann fluorimetrisch sehr empfindlich nachgewiesen werden. Dies ermöglicht eine Zeitauflösung von 30 s bei einer Nachweisgrenze von einigen pptv. Höhere Aldehyde & Ketone zeigen die gleiche Reaktion, weisen aber viel niedrigere Fluoreszenzaktivitäten auf [93].

Die Messung über Diffusionstrennung kann bislang als einzige Technik, Hinweise über die Verteilung der Analyten in der Gas- oder Partikelphase liefern. Diese Aussagen sind wichtig

für besondere Probenahmesituationen (z.B. teilchenbelastetes Automobilabgas, Zigarettenrauch, Luftprobenahmen bei Dunst oder Nebel) oder für Fragen der Bilanzierung (z.B. Depositionseffekte von länger-kettigen Carbonylverbindungen auf Partikeln, Remobilisierung von Carbonylverbindungen nach Ozonolyse von partikelgebundenen Terpenen).

3.1.4 Andere Flüssigphasensammler

- Die Probenahme mit einem **Sprühsammler** (engl. *Scrubber*) beruht auf der feinen Vernebelung einer Absorberflüssigkeit mit der angesaugten Luft. Das Tröpfchengemisch wird an einem Filter abgeschieden, die angereicherte Flüssigphase läuft in das Reservoir zurück und kann erneut durch das Steigrohr angesaugt und an der Düse versprüht werden (Abbildung 3-6):

Die feine Vernebelung und die damit verbundene große Oberfläche zwischen Gas- und Flüssigphase führt zu einem schnellen Übergang der Analyten in die Absorberlösung. Der Scrubber kann dadurch (im Ggs. zu einer Gaswaschflasche) mit sehr hohen Sammelflüssen (6-10 l/min) operieren und ist dadurch für die Probenahme von Spurenkomponenten im ppb-ppt-Bereich geeignet.

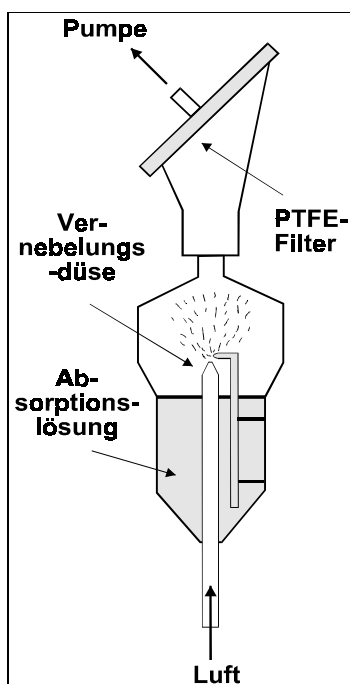
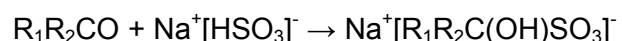


Abbildung 3-6: Scrubber

Die erste Anwendung wird von *Cofer et al.* [94] beschrieben, die eine DNPH-Lösung zur Anreicherung von Formaldehyd einsetzen. In einer anderen Anwendung werden Formaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal gesammelt [95].

Possanzini et al. [96] verwenden eine Natriumhydrogensulfit-Lösung zur Anreicherung. Die Carbonylverbindungen reagieren nach



zu den entsprechenden Bisulfit-Addukten und werden nach Umdervatisierung mit DNPH flüssigchromatographisch getrennt. Die Reaktion zu einem ionischen Produkt fixiert die Analyten irreversibel in der flüssigen Phase. Versuche mit DNPH-Absorberlösungen wiesen niedrigere Sammeleffizienzen auf. Dies ist vermutlich auf Verdunstungseffekte zurückzuführen. Bei länger-kettigen Carbonylverbindungen wird

der Phasenübertritt durch die schlechte Wasserlöslichkeit erschwert. Durch den hohen Druckabfall im Scrubber lassen sich organische Absorberlösungen nur bedingt einsetzen.

Eigene Arbeiten [97] mit einem Sprühsammler und Bisulfitderivatisierung führten zur erfolgreichen Anreicherung von polaren Carbonylverbindungen (C₁, GAld, HAct, Gly, MeGly). Die Bisulfit-Addukte wurden anschließend mit PFBHA umderivatisiert und mittels GC/ECD nachgewiesen.

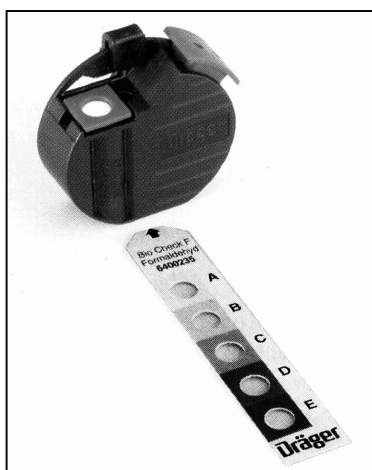
- Eine andere Bauform von Flüssigphasensammlern sind sogenannte **Reaktionsschleifen** (engl. *scrubbing coils*), in denen die Gasprobe in einer Glaswendel mit der Absorberlösung in Kontakt gebracht wird. Die Flüssigkeit wird dabei im Gleich- oder Gegenstrom an der Innenwandung geführt oder nach Art einer Fließinjektionsanalyse (FIA) in einzelne Pfropfen unterteilt, die von gasförmigen Probesegmten umgeben sind. Die Trennung beider Phasen findet in einem Abscheider statt.

Im Vergleich zum Scrubber weist die Reaktionsschleife einen niedrigeren Druckabfall und eine längere Kontaktzeit von Analyten und Derivatisierungsmittel auf. Dies geht allerdings zu Lasten von geringeren Sammelvolumina. Die Reaktionsschleifen eignen sich jedoch wie die Flüssigdenuder und die Membrandiffusionsabscheider gut als kontinuierliche Systeme. Zur Anreicherung von Carbonylverbindungen werden wässrige DNPH-Lösungen eingesetzt; damit beschränkt sich das Analytenspektrum auf gut wasserlösliche Verbindungen wie Formaldehyd, Glycolaldehyd, Hydroxyaceton, Glyoxal und Methylglyoxal [98/99].

3.1.5 Passivsammler

Ein anreicherndes Probenahmeverfahren ohne aktive Besaugung stellt die Passivsammlung dar. Die Analyten gelangen durch Diffusion an das Adsorbens. Bedingt durch die langen Sammelzeiten bzw. die geringe Anreicherung werden die Diffusionssammler hauptsächlich für die Arbeitsplatzüberwachung oder Innenraummessungen eingesetzt [100/101].

Neben DNPH-imprägnierten Filtern [102-105] verwendet man vereinzelt auch 2-Hydroxymethylpiperidin oder NaHSO₃ als Beschichtungsreagenz [106].



Für die Formaldehyd-Bestimmung in Innenräumen oder am Arbeitsplatz kann man inzwischen auf einen kommerziell erhältlichen Schnelltest zurückgreifen (Abbildung 3-7). Das Verfahren basiert auf einer enzymatischen Reaktion, bei der ein gefärbtes Produkt entsteht. Der Meßbereich beträgt 0.02-0.7 ppm bei einer Sammeldauer von zwei Stunden.

Abbildung 3-7:
Schnelltest zur HCHO-Bestimmung
(Fa. Dräger) [107]

3.2 Probenahme ohne Derivatisierung

Abhängig von der Sammeltechnik können die Analyten direkt in das analytische System überführt werden. Dies ermöglicht eine leichtere Automatisierbarkeit des Verfahrens und vermindert die Gefahr von Probeveränderungen. Als Nachteile sind zu nennen:

Die Probenahme kann meist nicht das gesamte Spektrum an Analyten erfassen, sie weist keinerlei Selektivität auf und die Detektionsmöglichkeiten sind begrenzt.

Die einfachste Form der direkten Probenahme ist die Sammlung von Luftproben in Behältnissen (Teflonbeutel, Metall- oder Glaskugeln). Dem Vorteil einer einfachen Handhabung steht der Nachteil einer Probenveränderung (Haltbarkeit reaktiver Komponenten, Adsorptionseffekte) entgegen. Dies gilt insbesondere für polare Analyten. Um ausreichende Nachweisempfindlichkeiten zu erzielen, müssen die Luftproben im Labor angereichert werden. Dies wird meistens über die unten beschriebenen Verfahren durchgeführt.

3.2.1 Adsorbentien

Die Probenahme mit Adsorbentien ist ein Standardverfahren zur Anreicherung von flüchtigen organischen Substanzen [108-110]. Meist werden organische Polymere oder unterschiedliche Kohlenstoffmodifikationen für die Anreicherung verwendet. Die Adsorbentien werden für die Probenahme besaugt und anschließend eluiert oder thermodesorbiert. Durch die unkomplizierte Handhabung eignen sie sich gut für Feldmeßeinsätze. Neben den Carbonylverbindungen werden auch Kohlenwasserstoffe und andere Substanzgruppen angereichert. Da die verschiedenen Materialien in unterschiedlichen Molekulargewichts- und Polaritätsbereichen aktiv sind, gibt es kein universelles Adsorbens für das gesamte Spektrum luftgetragener Aldehyde & Ketone.

Ein häufig eingesetztes Adsorbens ist **Tenax**, ein Polymer des 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxids [111-115]. Mit einer spezifischen Oberfläche von 15-30 m²/g eignet es sich zur Anreicherung von C₆-C₁₀ Carbonylverbindungen. Durch Kühlung des Adsorberröhrchens bei der Probenahme kann man das Analytenspektrum bis auf C₃(₄)-Carbonylkomponenten ausdehnen. Die Vorteile von Tenax sind eine hohe Sammelkapazität, ein geringes Wasseraufnahmevermögen, gute thermische Stabilität und ein geringer Blindwertuntergrund. Für sehr flüchtige oder polare Substanzen weist Tenax nur ein geringes Retentionsvermögen auf.

In anderen Arbeiten [116-120] werden **Kohlenstoffmodifikationen** als Adsorbentien eingesetzt. Man unterscheidet zwischen Kohlenstoffmolekularsieben (Carboxen, Carbosieve) mit 500-1200 m²/g und graphitisiertem Kohlenstoff (Carbopack, Carbotrap) mit 5-100 m²/g.

Im Unterschied zu Aktivkohle (1000-3000 m²/g) weist der graphitisierte Kohlenstoff eine unporöse und in Teilen hydrophile Struktur auf.

Kombiniert man die Materialien miteinander, kann man Carbonylverbindungen von C₃-C₁₀ anreichern. Im Vergleich zum Tenax weisen die Kohlenstoffmodifikationen höhere Oberflächenaktivitäten auf. Dies verursacht durch irreversible Adsorption (insbesondere von polaren Komponenten) Probleme bei der Wiederfindung. Bei der Thermodesorption kann es außerdem zu katalytischen Zersetzungsprozessen an aktiven Stellen auf der Kohlenstoffoberfläche kommen. Die Molekularsiebe werden zudem schnell durch Wasser deaktiviert. Durch ihre hohe thermische Beständigkeit können die Kohlenstoffadsorbentien gut ausgeheizt werden. Dies äußert sich in einem niedrigen Blindwertuntergrund. Die Materialien sind darüberhinaus beständig gegen oxidative Luftbestandteile.

In neueren Untersuchungen [121/122] werden zunehmend **Multibett-Adsorber** (z.B. Tenax/Carbosieve) eingesetzt, um den Arbeitsbereich bei der Probenahme zu erhöhen.

3.2.2 Kryoanreicherung

Bei der Anreicherung durch Kryofallen wird die Luftprobe soweit abgekühlt, daß die gewünschten Analyten auskondensieren, während Stickstoff und Sauerstoff gasförmig bleiben. Die Methode eignet sich vor allem für online-Messungen, andernfalls müssen die Proben bis zur Analyse gekühlt werden. Da man als Kühlmittel meistens tiefkalte Flüssigkeiten verwendet (Stickstoff, Argon), muß die Versorgung auch bei Feldexperimenten gesichert sein.

Der Großteil der angereicherten Probe besteht aus auskondensierter Luftfeuchtigkeit. Das Wasser bereitet Probleme, da es Verstopfungen in der Sammeleinrichtung oder nachgeschalteten Fokussierungsschritten verursachen kann. Eine Entwässerung der Luft mit hydrophilen Reagenzien (MgClO₄) oder Membrantrocknern ist zwar möglich, man riskiert aber den Verlust von polaren Analyten. Eine andere Möglichkeit ist die Verwendung einer gekühlten Wasserfalle, die die Luftfeuchtigkeit vor der eigentlichen Sammeleinrichtung auskondensiert [123]. Dies reduziert das Analytenspektrum allerdings auf leichterflüchtige Verbindungen. Wird das Wasser nicht bei der Sammlung entfernt, muß es in der nachgeschalteten gaschromatographischen Analyse abgetrennt werden. Man verwendet dazu polare Vorsäulen in Kombination mit einer Säulenschaltung [124-126].

Im Allgemeinen eignet sich das Verfahren zur Bestimmung von atmosphärischen Carbonylverbindungen von C₂ - C₅₍₆₎ [123/125-127].

3.3 Interferenzen

Bei der Luftprobenahme von Carbonylverbindungen sind verschiedene Störungen möglich, die chemischer oder physikalischer Natur sein können:

- chemische Interferenzen: Oxidative Luftbestandteile (Ozon, Stickoxide, Schwefeldioxid)
- physikalische Interferenzen: Phasenverhältnis Gas/Partikel

Generell gilt, daß Probenahmesysteme, die die Analyten nach der Anreicherung vor dem Sammelmedium abschirmen, weniger anfällig gegenüber chemischen Interferenzen sind. Dies sind hauptsächlich Flüssigphasensammler (Gaswaschflaschen, Sprühsammler, Flüssigdenuder, Membrandiffusionsabscheider, Reaktionsschleife). Alle Verfahren, die Analyten auf einer Festphase anreichern, exponieren diese stärker den oxidativen Luftbestandteilen (belegte Festphasen oder Denuder, Adsorbentien). Im Folgenden werden die Effekte, Auswirkungen und Strategien zur Verhinderung dieser Interferenzen näher beschrieben; leider wird in einem Großteil der Literatur diese Problematik völlig ignoriert.

3.3.1 Ozon

Die möglichen Auswirkungen von Ozon bei derivatisierenden Probenahmen sind:

- Oxidation der Analyten
- Verbrauch des Derivatisierungsmittels
- Querreaktionen des Ozons mit anderen Luftbestandteilen oder dem Trägermaterial

Bei Probenahmen mit Gaswaschflaschen [128], Membrandiffusionsabscheidern [89] und Reaktionsschleifen [98] konnte keine Interferenz durch Ozon festgestellt werden. Ozon weist in wässrigen Lösungen eine niedrige Löslichkeit auf ($1.3 \cdot 10^{-2}$ M/atm), zudem werden die Analyten in den gut durchmischten Systemen durch den großen Überschuss an Derivatisierungsmittel abgeschirmt. Hohe Konzentrationen an Ozon machen sich durch den Abbau des Derivatisierungsreagenzes bemerkbar [129].

Bei der Probenahme mit **DNPH-Silica-Kartuschen** in Anwesenheit von Ozon wird allgemein eine Abreaktion des Derivatisierungsmittels beobachtet, die mit einem Anwachsen von mehreren Abbauprodukten einhergeht [10/130]. Das Sammeln von Formaldehyd oder anderen Aldehyden in ozonhaltiger Luft führt zu einem Verlust der entsprechenden DNPH-Hydrazone [10/128/130]. Begast man DNPH-Silica-Kartuschen mit Ozon werden unterschiedliche Ergebnisse berichtet: Während *Parmar und Ugarowa* [131] Carbonylartefakte feststellen, finden *Kleindienst et al.* [130] keine Auswirkungen.

Bei der Probenahme mit **belegten RP-C₁₈-Kartuschen** werden ebenfalls unterschiedliche Ergebnisse berichtet. So finden bspw. *Arnts und Tejada* [128], *Druzik et al.* [25], *Zhou und Mopper* [26] und *Trapp* [132] keine Auswirkungen durch die Anwesenheit von Ozon und beobachten allenfalls ein Abbau des Derivatisierungsmittels [51].

In anderen Untersuchungen werden dagegen positive Interferenzen festgestellt, die auch längerkettige Aldehyde betreffen [130/131] sowie nichtidentifizierte Abbauprodukte [32].

Bei der nichtderivatisierenden Probenahme treten folgende Probleme im Zusammenhang mit Ozon auf:

- **Adsorbentien:**

Durch die Anreicherung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen neben den Carbonylverbindungen können durch Ozonolyse oxidierte Abbauprodukte entstehen [133]. Bei der Verwendung von Tenax wird vermutlich das Polymer selbst vom Ozon angegriffen, so daß sich oxidierte Artefakte wie Benzaldehyd, Acetophenon und andere Carbonylverbindungen bilden [134/135]. Die Kohlenstoff-basierten Adsorbentien sind dagegen inert.

- **Kryotrapping:**

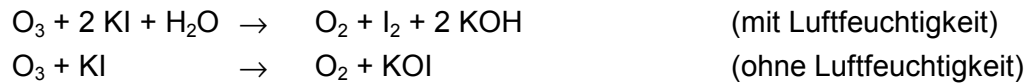
Neben den Analyten liegen auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Ozon in aufkonzentrierter Form in der Kühlfalle vor. Bei der Erwärmung der Probe zwecks Thermo-desorption kann es zu unerwünschten Reaktionen kommen. In der Literatur wird bspw. über den Abbau von Isopren zu Methylvinylketon in Anwesenheit von Ozon berichtet, wenn man ohne Ozonabscheider arbeitet [127].

Zusammenfassend gilt, daß in der Literatur Uneinigkeit über die Auswirkungen von Ozon bei der Probenahme herrscht. Dies führt dazu, daß je nach Problemeinschätzung des Anwenders mit oder ohne Ozonabscheider gemessen wird. Leider leidet darunter die Vergleichbarkeit der atmosphärenchemischen Ergebnisse. Eigene Untersuchungen zu dieser Thematik finden sich in Kapitel 6.3.5.

Entscheidet man sich für eine **Ozonabscheidung** vor der eigentlichen Probenahme, so kommen folgende Möglichkeiten in Betracht (für eine Übersicht siehe *Helmig* [7]).

- Gasphasentitration mit NO ($O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$).
- katalytische Zersetzung von O₃ an Metalloberflächen.
- chemische Zerstörung durch Reaktion mit CuO, MnO₂, Phenoxazin (C₁₂H₉ON), K₂CO₃, NaS₂O₃, Triethanolamin, Kaliumiodid. Der Einsatz erfolgt in gepackter Form oder auf belegten Denudern oder Filtern.

In der Mehrzahl aller Anwendungen werden gepackte Kaliumiodid-Kartuschen zur O₃-Abscheidung eingesetzt. Die Reaktion verläuft folgendermaßen:



Das Ozon wird quantitativ abgeschieden. Bei hohen Luftfechtigkeiten und großen Sammelvolumina reichert sich Wasser in den KI-Kartuschen an. Dies kann in Extremfällen zum Verlust von polaren Komponenten führen [130]. Unter "normalen" Probenahmebedingungen bereiten die Abscheider bezüglich ihrer Adsorptivität keine Probleme und verursachen keine Verluste an Carbonylverbindungen [111/127/136].

Ein neues Material zur O₃-Abscheidung wurde von *Calogirou et al.* [137] eingesetzt. Es handelt sich um ein Polyphenylensulfid-Polymer (Handelsname noXon[®]), das auch in kommerziellen Ozon-Analysatoren zur Nullgasherstellung verwendet wird. Das Polymer ist hydrophil und reagiert mit Ozon folgendermaßen (Abbildung 3-8):

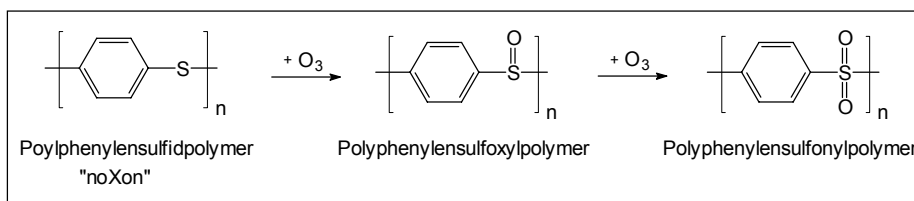


Abbildung 3-8:
Reaktion von noXon mit Ozon

In Kapitel 6.3.5 werden eigene Untersuchungen zu diesem Material vorgestellt.

3.3.2 Stickstoffdioxid

Über den Einfluß von NO₂ bei der Probenahme von Carbonylverbindungen sind nur wenige Untersuchungen bekannt. Unter atmosphärischen Konzentrationen geht man allgemein von vernachlässigbaren Effekten aus [25/138]. Die Situation ändert sich erst, wenn man NO₂-reiche Luftproben (z.B. Autoabgase) mit DNPH-basierten Systemen sammelt. Das NO₂ reagiert mit dem DNPH u.a. zu Dinitrophenylazid (Abbildung 3-9), das in vielen RP-HPLC Trennungen mit dem Formaldehyd-Hydrazon coeluiert.

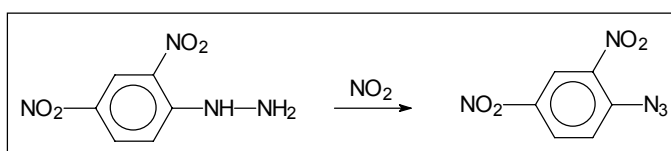


Abbildung 3-9:
Reaktion von DNPH mit NO₂

Neben dem DNPH werden auch die Carbonylhydrazone abgebaut, so daß eine Probenahme mit einer DNPH-Silica-Kartusche bei einer NO₂-Konzentration von > 5 ppm nicht mehr empfohlen wird [66]. Eine Probenahme mit Gaswaschflaschen ist dagegen unkritisch.

Verwendet man statt DNPH ein N-methyliertes Derivat (M-DNPH) entsteht in der Reaktion mit NO₂ mit N-Methyl-2,4-Dinitroanilin ein Abbauprodukt, das sich chromatographisch gut von den Hydrazonderivaten abtrennen läßt [57]. Für Luftprobenahmen scheint das Reagenz durch seine geringere Reaktivität (insbesondere mit Ketonen) weniger geeignet zu sein [57/139].

3.3.3 Verteilung Gas-, Partikelphase

Zur Frage der Verteilung von Carbonylverbindungen zwischen Gas- und Partikelphase existieren nur wenige Untersuchungen. Die Analyse von Gas- und Aerosolproben durch Grosjean [140] und Antrade *et al.* [42/141] kommt zu folgenden Ergebnissen (Tabelle 3-2):

Tabelle 3-2: Partikel- und Gasphasenkonzentrationen von Carbonylverbindungen

Analyt	Partikelphase [µg/m ³]	Gasphase [µg/m ³]	Meßverfahren/ Besonderheiten	Literatur
C ₁ C ₂ C ₃ C ₄ MEK	≤ 0.26 ≤ 0.40 ≤ 0.26 ≤ 0.10 ≤ 0.10	4 - 49 7.2 - 63 4.3 - 33 0.6 - 20 0.3 - 41	1 µm Teflon-Filter, DNPH- Waschflaschen	140
C ₁ C ₂	0.007 - 0.027 0.009 - 0.055	24 - 58 5 - 9.5	Glasfaserfilter	42
C ₁ C ₂	0.007 - 0.028 0.003 - 0.05	12 - 34 3 - 22	Glasfaserfilter, DNPH-C ₁₈ Kartusche	141
C ₁ C ₂	0.07 - 0.23 0.03 - 0.09	90 - 108 98 - 167	siehe oben/ Tunnelmessung	
C ₉	0.0007 - 0.01	k.A.	Glasfaserfilter	142

Aus den beobachteten Konzentrationen folgt, daß sich mehr als 99 % der Carbonylverbindungen in der Gasphase befinden, während weniger als 1 % partikelgebunden vorliegen.

Die Untersuchungen sind mit Vorsicht zu betrachten, da es außerordentlich schwierig ist, Gas- und Partikelphase getrennt zu sammeln. Die Anreicherung auf einem Filter bringt folgende Probleme mit sich:

- Verdampfung flüchtiger Komponenten durch Druckabfall hinter dem Filter (Blow-off-Effekte). Erhöhung des Druckabfalls bei steigender Filterbeladung.
- Adsorptions- und Desorptionseffekte bei langen Probenahmezeiten (4-24 h) und variierender Außentemperatur.
- Veränderung der Analyten durch Reaktion mit oxidierenden Luftbestandteilen (Sammelvolumen ≈ 5-35 m³).

Für eine theoretische Abschätzung kann man ein einfaches Gas-/Flüssigmodell einsetzen,

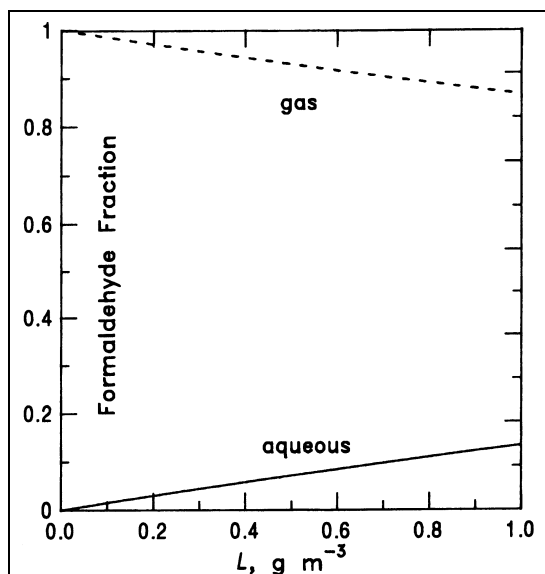


Abbildung 3-10: Gleichgewichtsverteilung von HCHO in Abhängigkeit vom Flüssigwassergehalt [143].

daß für die Verteilung zwischen den Phasen den Flüssigwassergehalt und die Henry-Konstante heranzieht. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 3-10 für Formaldehyd dargestellt: Selbst unter feuchten Bedingungen (z.B. bei Nebel mit einem Flüssigwassergehalt von 0.02 - 0.5 g/m^3) befinden sich mehr als 90 % des Formaldehyds in der Gasphase. Bei den höheren Carbonylverbindungen ist dieses Verhältnis noch ausgeprägter, da die **Wasserlöslichkeit** bzw. die Henry-Konstante abnimmt.

(K_H : HCHO/CH₃CHO = 6300/13 M/atm)

Der Übergang von der Gas- in die Partikelphase wird außerdem durch **Adsorptionsvorgänge** unterstützt. Dies gilt besonders für die Kombination von unpolaren Carbonylverbindungen mit unpolaren Partikeln (Ruß, EC: *elemental carbon*). Durch den abnehmenden Dampfdruck der höheren Carbonylverbindungen werden diese zunehmend schwerflüchtiger und kondensieren auf Partikel, wenn die Sättigungskonzentrationen in der Atmosphäre überschritten werden.

Dieser Effekt wird durch sogenanntes *secondary aerosol formation* verstärkt. Die Oxidation von längerkettigen Alkenen führt dabei zur Bildung von schwererflüchtigen Carbonylverbindungen. Durch die Ozonolyse von 1-Octen oder 1-Decen in Smogkammer-Experimenten lassen sich partikelgebundenes Heptanal bzw. Nonanal auf einer gleichzeitig gestiegenen Aerosolmenge nachweisen [144]. In einem ähnlichen Experiment konnte Nopinon als Abbauprodukt von β -Pinen auf Partikeln identifiziert werden [145].

Bislang wurden bei Luftprobenahmen nur vereinzelt höhere Aldehyde & Ketone im Aerosol nachgewiesen [142].

Informationen über die Verteilung von Carbonylverbindungen auf größenklassifizierten Partikeln werden von *Pickle et al.* [146] angegeben. Die Partikel wurden mit einem Niederdruck-Impaktor auf ZnSe-Stufen gesammelt und die Carbonylverbindungen als Summenparameter mit FT-IR bestimmt. Durch die methodische Unzulänglichkeit (flüchtige organische Substanzen \leftrightarrow Niederdruckimpaktor) sind die Ergebnisse als zweifelhaft einzustufen.

3.4 Analysetechniken

3.4.1 In-situ-Meßverfahren

Für die In-situ-Bestimmung von atmosphärischen Carbonylverbindungen (hauptsächlich Formaldehyd) werden folgende Verfahren eingesetzt [4/5/147/148]:

- Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)
- Differentielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS)
- Diodenlaser-Absorptionsspektroskopie (TDLAS)

Um ausreichende Nachweisempfindlichkeiten zu erzielen, werden Langpfadsysteme oder Mehrfachreflexionszellen eingesetzt. Der hohe apparative Aufwand ist ein genereller Nachteil dieser Systeme. Dies gilt insbesondere für Feldmessungen oder mobile Einsätze.

3.4.2 Chromatographische Trennverfahren

Für die Trennung gasförmiger Carbonylverbindungen werden flüssig- und gaschromatographische Verfahren eingesetzt. Die Kapillarelektrophorese spielt eine untergeordnete Rolle.

3.4.2.1 Flüssigchromatographie

Die große Mehrzahl aller Applikationen (ca. 70 Prozent) wird mit HPLC-Verfahren bearbeitet. Für die Trennung und Detektion setzt man hauptsächlich **DNPH-Derivate** ein, die auf RP-C₁₈-Säulen chromatographiert werden. Problematische Komponenten sind die C₃-Carbonylverbindungen, die auf vielen Säulen koeluiieren. In der Reaktion entstehen Diastereomere, die in den meisten Fällen chromatographisch nicht getrennt werden können. Die Detektion erfolgt über UV-Absorption (340-380 nm); bei Matrixproblemen bietet sich eine zweite Wellenlänge (300 nm) an, um koeluiierende Interferenzen zu erkennen [47].

Der Zeitbedarf für eine Analyse liegt bei ca. 20-30 min für Carbonylverbindungen von C₁ - C₁₀. Bei den absoluten Nachweisgrenzen sind 2-20 pmol pro Analyt erreichbar [27/32].

Für die Detektion der DNPH-Hydrazone kann man auch ein Massenspektrometer mit chemischer Ionisation verwenden. Bislang existieren nur wenige Anwendungen [36/39/149].

Eine Alternative sind die **DNSH-Derivate**, die unter den gleichen chromatographischen Trennbedingungen über Fluoreszenzdetektion erfaßbar sind. Die Nachweisgrenzen liegen im unteren pmol-Bereich [50]. Im Gegensatz zu den DNPH-Derivaten sind die Diastereomere bei den früh eluierenden Peaks getrennt. Das Verhältnis der syn- und anti-Isomere scheint von der Luftfeuchtigkeit während der Probenahme abhängig zu sein [51]; für eine Quantifizierung müssen daher alle Isomere integriert werden. In einer anderen Arbeit [150] wird eine

Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes und der Abbaureaktionen der DNSH-Derivate von der Luftfeuchtigkeit und der Säurekonzentration beobachtet.

Umfangreiche Erfahrungen mit Reaktion und Analytik existieren im eigenen Arbeitskreis [50].

3.4.2.2 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie gestattet die Analyse sowohl von freien Carbonylverbindungen als auch von Derivaten.

Die **DNPH-Derivate** werden in der GC nur eingeschränkt verwendet, da sich die höheren Carbonylverbindungen während der Trennung zersetzen. Dies ist zum Teil auf die hohen Siedepunkte zurückzuführen. Bei den niedrigeren Carbonylverbindungen findet man eine erhöhte Basislinie zwischen den syn- und anti-Isomeren, die darauf hindeutet, daß in der Säule eine Umwandlung zwischen den Diastereomeren stattfindet. Für eine Quantifizierung müssen daher beide Peaks bei der Integration berücksichtigt werden. Nach der Trennung auf einer unpolaren Säule kann man die Hydrazone mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), Elektroneneinfangdetektor (ECD) oder einem Massenspektrometer (MS) detektieren.

Für die Analyse von Aldehyden & Ketonen sind **PFBHA-Derivate** gut geeignet. Die Verbindungen sind flüchtiger als die DNPH-Derivate und lassen sich unzersetzt auf unpolaren Säulen chromatographieren. Das Peakflächenverhältnis der Diastereomere ist konstant. Mit Nachweisgrenzen im fg-Bereich eignet sich der ECD für eine empfindliche Detektion der Derivate, während das MS für die Bestätigung und Identifizierung eingesetzt werden kann.

Die Derivatisierung mit PFBHA wird im biochemisch-pharmazeutischen Bereich (z.B. für Ketosteroide, Prostaglandine, Thromboxane, Zuckern) und in der Umwelt- und Lebensmittelanalytik verwendet. Die Reaktion ist Grundlage für die Probenahme und Analyse von Carbonylverbindungen in dieser Arbeit. Weitergehende Informationen finden sich in einer von uns früher durchgeführten Untersuchung [52].

Neben den DNPH- und PFBHA-Verbindungen existieren noch ein Dutzend anderer Derivatisierungsmöglichkeiten für die gaschromatographische Analyse von Carbonylkomponenten. Soweit diese in der Luftanalytik eingesetzt werden, sind sie in Kapitel 3.1 aufgeführt; insgesamt ist ihre Bedeutung aber gering.

Der Großteil der Applikationen in der Gaschromatographie wird mit **underivatisierten Carbonylverbindungen** durchgeführt. Die Probe kann durch eine Gas-/Flüssiginjektion oder durch Thermodesorption in das analytische System überführt werden. Die Gas-/Flüssiginjektion bietet die Möglichkeit eine Probe mehrfach zu vermessen, die Thermodesorption weist die besseren (relativen) Nachweisgrenzen auf. Diese liegen, trotz niedriger Sammelvolumina (< 2 Liter), bei Luftprobenahmen im pptv-Bereich. Durch die thermische Belastung der Probe kann es in ungünstigen Fällen zu Zersetzungsreaktionen kommen (siehe Kapitel 3.2).

Die Detektion kann mit einem Massenspektrometer oder einem Flammenionisationsdetektor erfolgen. Die absoluten Nachweisgrenzen sind vergleichbar (ng-pg -Bereich), der FID ist allerdings nicht in der Lage Carbonylverbindungen mit einem hohen Sauerstoffanteil (Formaldehyd, Glyoxal) ausreichend empfindlich zu erfassen.

3.5 Kalibrierung

3.5.1 Flüssigphasenkalibrierung

- Für die Kalibration des analytischen Systems kann man flüssige Standardmischungen verwenden, die entweder aus den Reinsubstanzen oder den entsprechenden Derivaten bestehen. Mit Ausnahme der DNPH-Hydrazone, die kommerziell bezogen werden können, müssen die übrigen Derivate vom Anwender selbst synthetisiert werden.

Obwohl diese Art der Kalibration das Sammelsystem und die Probenahme nicht berücksichtigt, ist sie in der Literatur noch weit verbreitet [13/16/26/39/111/112].

- Ein ebenfalls verbreitetes Kalibrationsverfahren besteht darin, das Sammelsystem mit flüssigen Carbonylkomponenten-Standards zu versetzen. Die Probe wird anschließend wie eine Realprobe aufgearbeitet und vermessen [14/26/32].

Vorteile des Verfahrens sind der geringe Aufwand sowie die Möglichkeit eine große Anzahl von Analyten in die Kalibration miteinzubeziehen. Insbesondere bei höhersiedenden Carbonylverbindungen wird diese Methode fast ausschließlich angewandt. Das Sammelsystem wird zwar in die Kalibrierprozedur miteinbezogen, nicht aber die Probenahme.

Das Verfahren eignet sich vor allem für Sammelmethode, die die Analyten direkt in eine flüssige Phase anreichern, z.B. Waschflaschen oder Sprühsammler. Bei Adsorbentien oder belegten Festphasenextraktionskartuschen verfährt man auf die gleiche Weise, allerdings muß das Lösemittel vor den anschließenden Arbeitsschritten entfernt werden. Die Anwesenheit von Flüssigkeit kann zu einer verminderten Reaktivität auf den beschichteten Kartuschen führen. Bei (Membran-) Diffusionsabscheidern läßt sich die Kalibration durch Addition von Flüssigphasenstandards nicht durchführen. Diese System müssen mit Gasphasenstandards kalibriert werden.

3.5.2 Gasphasenkalibrierung

Die Herstellung von Gasphasenstandards im ppb- bzw. ppt-Bereich kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden (Abbildung 3-11). Folgende Schwierigkeiten sind damit verbunden:

- unvollständige Verdampfung der Analyten durch hohe Siedepunkte und/oder Polymerisation bzw. Zersetzung.
- mangelnde Wiederfindung durch Adsorptionseffekte.

Die beschriebenen Effekte werden durch den weiten Siede- und Polaritätsbereich der Carbonylverbindungen verstärkt.

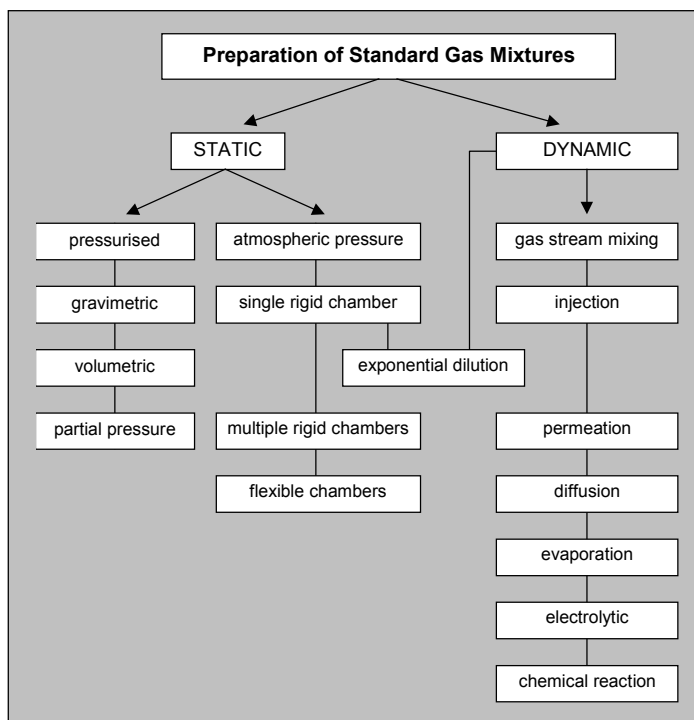


Abbildung 3-11:
Einteilung verschiedener Herstellungsmethoden von Gasphasenstandards (nach [151])

- Eine häufig verwendete Verfahren zur Erzeugung von gasförmigen Aldehyd- & Ketongemischen ist die **Verdampfung** von Reinsubstanzen in einem bekannten Volumen oder über exponentielle Verdünnung.

Problematisch ist die Abschätzung von Adsorption, verursacht durch Wandeffekte. Es empfiehlt sich, die tatsächliche Gasphasenkonzentration durch ein unabhängiges Analytensystem zu verifizieren. Eigene Kalibrationsversuche in einem Quarzglasreaktor zeigten, daß bei Verdampfung eines Carbonylkomponentengemisches, einige Analyten (Benzaldehyd, p-Toluylaldehyd) nur zu ca. 80 % in der Gasphase wiederzufinden waren [152].

Eine weitere Fehlerquelle sind Zersetzung oder Polymerisation bei der Verdampfung. Aus der Literatur ist bekannt, daß Formaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal beim Erhitzen polymerisieren. Bei eigenen Versuchen mit einer Verdampfungsapparatur und in einem evakuierten Reaktor konnten nur marginale Mengen an (Methyl-) Glyoxal in die Gasphase überführt werden (siehe [52] und Kapitel 6.5.3).

In der Literatur sind einige Anwendungen dieses Verfahrens bei der Kalibrierung von flüchtigen Carbonylverbindungen bekannt [11/30/34/132].

- Eine andere Möglichkeit besteht in der Verwendung von **Prüfgasgemischen** in Druckgasflaschen. Da sich die Konzentration der Analyten üblicherweise im unteren ppm-Bereich bewegt, muß der Standard verdünnt werden. Da Gasgemische mit Carbonylverbindungen nur als Sonderanfertigungen erhalten werden können, sind sie sehr teuer.

Unsicherheit besteht über die Haltbarkeit der Standardkomponenten in den Metallbehältern. *Batterman et al.* [153] zeigten, daß Gasphasengemische im ppb-Bereich von C₅-C₈ - Carbonylverbindungen in elektropolierten Kanistern nach 2-3 Wochen auf 60 Prozent des ursprünglichen Konzentrationsniveaus abgebaut waren. Die Konzentration der unpolaren Vergleichssubstanz Toluol blieb dagegen konstant.

In einem ähnlichen Versuch wurden Konzentrationsveränderungen von Acetongemischen gefunden, die man in unterschiedlich behandelten Al-Druckgasflaschen aufbewahrte [151]. Als Sicherheitsmaßnahme empfiehlt sich daher die kontinuierliche Überprüfung oder Rückvermessung des Druckgasflaschenstandards.

Beispiele für Anwendungen finden sich bei *Biesenthal et al.* [121] oder in Kapitel 6.5.1.

- In anderen Anwendungen werden **Diffusions-** oder **Permeationsquellen** zur Erzeugung von definierten Gasgemischen eingesetzt. Durch Anpassung der entsprechenden Parameter kann die Ausstoßrate in weiten Bereichen variiert werden. Für die Herstellung von Standards im ppb-Bereich werden Ausstoßraten in der Größenordnung von µg/Stunde benötigt. Die Bestimmung erfolgt gravimetrisch. Durch die starke Temperaturabhängigkeit von Diffusion und Permeation ist eine aufwendige Temperaturregelung ($\Delta T \leq 0.1^\circ\text{C}$) notwendig. Im Vergleich zu den Membrandosierern weisen die Kapillardosierer kürzere Einlaufzeiten auf.

Da die Diffusions- bzw. Permeationsquellen nur mit Reinsubstanzen betrieben werden können, muß für jeden einzelnen Analyten eine eigene, individuell ausgelegte, Quelle zur Verfügung gestellt werden. Neben der Selbstanfertigung [33/84/86/126/127] kann man inzwischen auch auf kommerziell erhältliche Permeationsquellen zurückgreifen (z.B. C₁-C₄, Acrolein, Methylethylketon; *Fa. Kintek*). Für höhere Aldehyde & Ketone sind bislang keine Anwendungen bekannt.

4 Grundlagen –

Atmosphärenchemie gasförmiger Carbonylverbindungen

Carbonylverbindungen spielen in der Atmosphäre eine zentrale Rolle, da sie Zwischenprodukte im photochemischen Abbauweg der Kohlenwasserstoffe (KW) sind. Vergleicht man die teiloxidierten Substanzgruppen der Alkohole, Carbonylverbindungen oder organischen Säuren miteinander, so verläuft der größte Teil der Abbaureaktionen über die Verbindungsklasse der Aldehyde & Ketone. Endprodukt des photochemischen Abbaus ist Kohlendioxid.

Im Unterschied zu den radikalischen Intermediaten mit Lebensdauern <1 s, beträgt die Aufenthaltsdauer von Aldehyden & Ketonen in der Atmosphäre mehrere Stunden bis Tage. Dies erleichtert zwar die meßtechnische Erfassung, erschwert aber die Interpretation. Generell gilt, daß die vorkommenden Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen in der Atmosphäre eine Kombination aus (aktueller) Photochemie, primären Quellen und Transportprozessen ist.

In der Atmosphäre tragen die Aldehyde & Ketone durch Photolyse zur Radikalbildung und damit zur Verstärkung der photochemischen Aktivität bei. Durch ihren weiteren Abbau und die Konversion von NO zu NO₂ kann in Folge Ozon entstehen.

Einige Carbonylkomponenten (Formaldehyd, Acrolein, Crotonaldehyd) besitzen direkte toxische Eigenschaften oder sind Vorläufersubstanzen für andere toxische Verbindungen in der Atmosphäre (z.B.: Peroxyacetylnitrat, PAN).

Ein Übersicht über die Atmosphärenchemie von RCHO/RC(O)R findet man in der angeführten Literatur [143/154/155].

4.1 Quellen gasförmiger Aldehyde & Ketone

Gasförmige Carbonylverbindungen können durch **direkte Emissionen** (primäre Quellen) oder durch **photochemische Entstehung aus Vorläufersubstanzen** (sekundäre Quellen) in die Atmosphäre gelangen.

Die primären Emissionen können sowohl **anthropogener** oder **biogener** Herkunft sein. Man schätzt, daß die biogenen Emissionen (KW incl. Carbonylverbindungen, 1000 Mt/a) im Jahresdurchschnitt die anthropogenen Quellen (100-150 Mt/a) um den Faktor 8-10 übersteigen [143/156]. Für einen Vergleich muß man berücksichtigen, daß die biogenen Emissionen im Jahresverlauf stark schwanken und sich im Verbindungsspektrum erheblich von den anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen unterscheiden.

Der **sekundären Bildung** von Aldehyden & Ketonen liegen ebenfalls biogene und anthropogene Vorläufersubstanzen zugrunde. Bei der Aufteilung in einzelne Anteile bestehen allerdings erhebliche Unsicherheiten. In der Literatur wird angenommen, daß der größte Teil der Carbonylverbindungen durch den sekundären Abbau von Kohlenwasserstoffen entsteht. Einige Untersuchungen werden in Kapitel 4.3 detaillierter vorgestellt.

Unter bestimmten Voraussetzungen übersteigen die primären Emissionen jedoch die sekundären Quellen. Dieser Effekt tritt umso deutlicher auf, je quellennäher der Meßstandort angesiedelt ist (z.B. Messungen an Straßen oder in Ballungsgebieten).

Ein anderer Einflußfaktor ist die von der Jahreszeit abhängige photochemische Aktivität. Dies führt dazu, daß Wintermessungen von Carbonylverbindungen meist bessere Korrelationen zu anthropogenen Leitsubstanzen aufweisen als die entsprechenden Untersuchungen im Sommer.

Die Abschätzung der Anteile biogener oder anthropogener Emissionen muß auch substanzspezifisch erfolgen. Im Vergleich zum anthropogenen Emissionsspektrum ist die Palette der biogen emittierten Verbindungen viel umfangreicher, d.h. die umgebende Vegetation des Probenahmeortes hat einen maßgeblichen Einfluß auf das Analytenspektrum. Erschwerend kommt hinzu, daß die biogenen Emissionen in ihrer Quellstärke sehr variabel sind.

4.1.1 Primär anthropogene Quellen

Carbonylverbindungen werden durch eine Vielzahl von industriellen Prozessen emittiert. Zu erwähnen sind die petrochemische Industrie, Kunststoffherstellung, Farben- und Lackproduktion, Müllverbrennung, Abwasserreinigung sowie die Verbrennung von fossilen Brennstoffen für Heizung und Energieerzeugung.

Als größte Quelle mit einem Anteil von 50% gilt der **Kraftfahrzeugverkehr** [140]. Zur Aufschlüsselung und Quantifizierung des Analytenspektrums sowie zur Ermittlung von Emissionsfaktoren existieren zahlreiche Untersuchungen [8/38/67/157-163].

Für die Messungen kann man die Rohemissionen verwenden oder man sammelt das Abgas in einem Verdünnungstunnel. Das Fahrzeug steht dabei auf einem Rollenprüfstand und absolviert die geforderten Fahrzyklen. Dies ist das gebräuchlichste Verfahren in der Automobilindustrie zur Ermittlung der Emissionswerte (Abbildung 4-1):

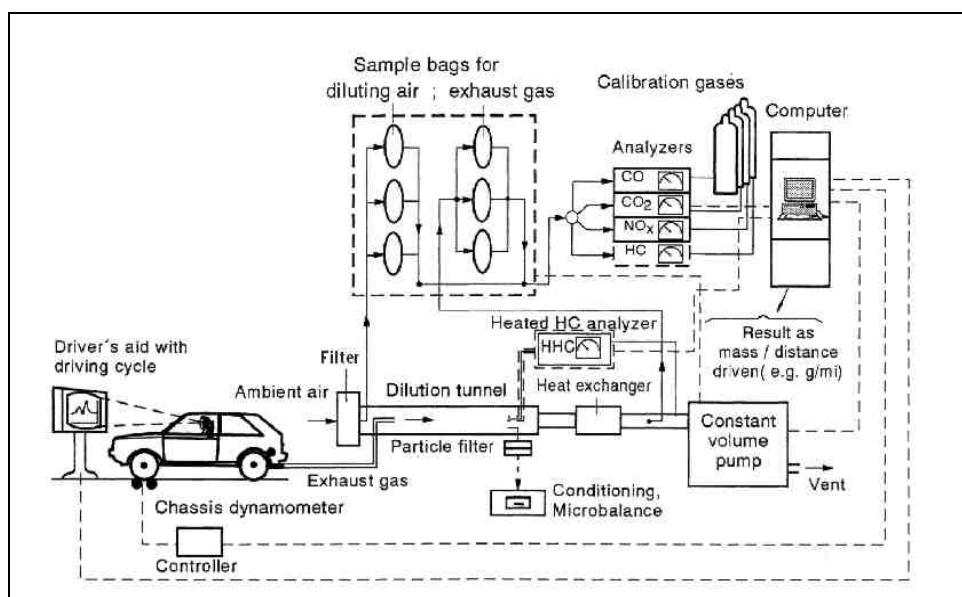


Abbildung 4-1: Analytik von Kfz-Abgasen mittels Verdünnungstunnel, aus [164]

Die Carbonylverbindungen entstehen im Kfz-Motor durch Flammenlöschung an Zylinder- und Kolbenwandzonen. Im Allgemeinen nehmen die Emissionen mit steigender Kettenlänge der Substanz ab. Eine weitere Reduktion erreicht man durch den Einsatz eines Katalysators, der den Ausstoß von Carbonylverbindungen auf einen Anteil $< 1\%$ verringert, verglichen mit Kfz ohne Abgasnachbehandlungssysteme [158]. Die Konzentrationen im Rohabgas bewegen sich durch diese Maßnahmen im ppb-Bereich. Den größten Einfluß auf die emittierten Konzentrationen haben die Katalysatoraktivität und die Motorleistung bzw. die (simulierte) Fahrgeschwindigkeit [158].

Vergleicht man moderne Benzin- und Dieselfahrzeuge miteinander, so bewegt sich der Ausstoß von Carbonylverbindungen bei Selbstzündern auf einem geringfügig höherem Niveau als bei Ottomotoren. Bei Dieselmotoren vermutet man außerdem einen größeren Anteil an

höheren Aldehyden & Ketonen, die für den Geruch von Dieselabgas in besonderen Motorsituationen (Lastwechsel, Kaltstart) verantwortlich sind (Tabelle 4-1). Untersuchungen zu dieser Thematik sind Gegenstand eines aktuellen FVV-Forschungsvorhabens.

Tabelle 4-1: Zusammensetzung von Carbonylverbindungen in Dieselabgas, aus [66]

Verbindung	Anteil [%]	Verbindung	Anteil [%]
Formaldehyd	73,5	Methacrolein	0,4
Acetaldehyd	15,2	Crotonaldehyd	0,6
Propanal	2,2	Pentanal	0,5
Aceton	2,0	Hexanal	0,1
Acrolein	4,4	Heptanal	0,1
(Iso)-Butanal	0,7	aromatische Aldehyde	0,3
Butanon	0,1		

Für die Ermittlung von Emissionsfaktoren (EF) benötigt man einen repräsentativen Querschnitt durch die Fahrzeugflotte. Da Reihenuntersuchungen auf Fahrzeugprüfständen zu aufwendig wären, führt man die Messungen in Straßentunneln durch (Tabelle 4-2):

In Kapitel 7.2 werden eigene Emissionsmessungen im Darmstädter Citytunnel vorgestellt.

Tabelle 4-2: Emissionsfaktoren Pkw/Lkw, aus [163]

Carbonyl- verbindung	EF Pkw [mg/km]	EF Lkw [mg/km]	Carbonyl- verbindung	EF Pkw [mg/km]	EF Lkw [mg/km]
Formaldehyd	10.54 ± 8.06	67.75 ± 36.45	Acrolein	1.29 ± 0.35	7.22 ± 1.59
Acetaldehyd	2.33 ± 1.12	14.62 ± 5.09	Butanon	0.08 ± 0.44	1.24 ± 1.97
Propanal	0.18 ± 0.45	3.14 ± 2.03	Glyoxal	0.17 ± 0.88	0.00 ± 3.42
Aceton	1.10 ± 1.80	7.95 ± 8.13	Methylglyoxal	0.07 ± 0.91	0.81 ± 3.53

In **Innenräumen** ist das Rauchen von Tabak eine weitere wichtige primäre Quelle. Neben 4000 anderen Substanzen, sind bisher mehr als 10 Carbonylverbindungen [69/70/165/166] nachgewiesen worden. Hauptkomponenten sind Form- und Acetaldehyd, Acrolein und Aceton. Durch den Zusatz von Acetaldehyd wird die Aufnahme von Nikotin in der Lunge beschleunigt [167].

Die größten Belastungen in Innenräumen gehen allerdings von industriell gefertigten Produkten aus, die Aldehyde & Ketone freisetzen. Im Allgemeinen scheint die Innenraumbelastung, insbesondere bei Formaldehyd und Aceton, höher zu sein als die Außenkonzentrationen [30/168/169]. Detaillierte Informationen zu Quellen, MAK-Werten und toxikologischer Relevanz findet man in der Literatur [170-172] oder beim Bundesgesundheitsamt bzw. den Landesumweltämtern [173/174].

4.1.2 Primär biogene Quellen

Geringe Mengen an Aldehyden & Ketonen gelangen durch Exkrememente und Stoffwechselaktivitäten von Tieren in die Atmosphäre. In der Literatur wird der Nachweis von Acetaldehyd und Aceton im menschlichen Atem berichtet [175]. Weitere primäre Quellen sind vulkanische Gase und Waldbrände.

Weitaus größere Mengen an Carbonylverbindungen werden durch Pflanzen emittiert. So enthalten bspw. die ätherischen Öle von Zitrusfrüchten Alkanale und Alkenale von C₆ bis C₁₆ [176/177/186].

Für eine Zuordnung der Analyten zu bestimmten Spezies können Messungen in Pflanzenkammern durchgeführt werden. Dabei konnten bislang ca. 20 Carbonylverbindungen identifiziert werden (Tabelle 4-3). Einen Literaturüberblick findet man bei *Kotzias et al.* [178] und *Puxbaum* [179].

Tabelle 4-3:
Pflanzliche Emissionen von Carbonylverbindungen [118/180-186]

Carbonyl- verbindung	Pflanze(n)	Carbonyl- verbindung	Pflanze(n)
Formaldehyd	Fichte, Pinie, Steineiche	Hexanal	Traubeneiche, Pinie, Farn, (Rot-, Hain-)-Buche, Birke, Steinlinde, Ginster, Alfalfa, Kirsche, Walnuß, Tomate, Kiwi, Baumwolle, Reis, Wein, Raps, Roggen, Weizen, Gras
Acetaldehyd	Fichte, Pinie, Steineiche		
Propanal	Sorb, Farn		
Aceton	Schottische & Sibirische Kiefer, Silberfichte, Birke, Zeder, Farn, Heidelbeere		
Butanal	Gras, Farn	trans-2-Hexenal "Blätteraldehyd"	Traubeneiche, Gras
Isobutanal	Zeder	Heptanal	Traubeneiche, Pinie
Methylethylketon	Fichte, Birke, Zypresse, Wein, Gras	Benzaldehyd	Eiche
Methacrolein	Espe, Balsampappel, Lärche	Oktanal	Traubeneiche, Pinie
Methylvinylketon	Espe, Eiche	3-Oktanon	Farn, Moos
Crotonaldehyd	Balsampappel	Nonanal	Pinie, (Stein-, Trauben-) Eiche, Steinlinde, Wach- holder, Erdbeerbaum, Ginster, Gras
Pentanal	Gras, Farn	Decanal	Steineiche, Steinlinde, Wachholder, Erdbeer- baum, Ginster
2-Pentanon	Zypresse, Fichte, Weizen		
3-Pentanon	Gras		

Neben der qualitativen Analyse werden quantitative Messungen von biogenen flüchtigen organischen Substanzen (*BVOC = biogenic volatile organic compounds*) immer wichtiger. Anhand der Konzentrationen der BVOC, dem Luftdurchsatz sowie der Blatt- oder Nadeloberfläche können in Kammerexperimenten die Emissionsraten verschiedener Pflanzen unter variierenden Bedingungen (Entwicklungs- und Ernährungszustand, Strahlung, Schadgase) bestimmt werden.

Im Allgemeinen gilt, daß die Emissionen mit steigenden (Blatt)-Temperaturen und erhöhter Lichtintensität zunehmen. Im Speziellen differenziert das Emissionsmuster und -spektrum sogar bei unterschiedlichen Eichen- oder Kiefernspesies [181].

Über Emissionsraten von Aldehyden und Ketonen existieren nur wenige Untersuchungen. Messungen an Steineichen in Italien ergaben für Form- und Acetaldehyd Werte von $400\text{-}700 \text{ ng h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Blattgewicht}$ [181]; für Traubeneichen in Österreich fanden *König et al.* [185] Hexanal- und Nonanalemissionen von 14 bzw. $2 \text{ ng h}^{-1} \text{ g}^{-1} \text{ Blattgewicht}$.

Im Gegensatz dazu existieren Untersuchungen in Innenräumen [187], die die Aufnahme von Formaldehyd durch Pflanzen (Birkenfeige, Efeutute) feststellen und konstatieren, daß diese zur Verringerung der Innenraumbelastung beitragen können.

Faßt man die Ergebnisse von Messungen in Pflanzenkammern sowie Außenluftproben in ländlichen Gebieten in einer quantitativen Aussage zusammen, dann gilt, daß die biogenen Emissionen von Form- und Acetaldehyd, Hexanal, Nonanal und Decanal die höchsten Quellstärken unter den identifizierten Carbonylverbindungen aufweisen.

Die pflanzenphysiologische Bedeutung ist bei den meisten Carbonylverbindungen noch unklar. Man vermutet zum einen eine pheromonartige Wirkung als Insektenlockstoff, zum anderen eine wichtige Funktion im chemischen Abwehrmechanismus der Pflanzen bei Verletzungen oder Schädlingsbefall [179]. Diese Funktion vermutet man z. B. bei trans-2-Hexenal (Blätteraldehyd). Es entsteht als Abwehrstoff bei Zellverletzungen und wirkt als pflanzeneigenes Pestizid. Ausgangssubstanz ist die α -Linolensäure, aus der gleichzeitig das Wundhormon Traumatol (induziert Zellteilung und Wundverschluß) gebildet wird. (Abbildung 4-2).

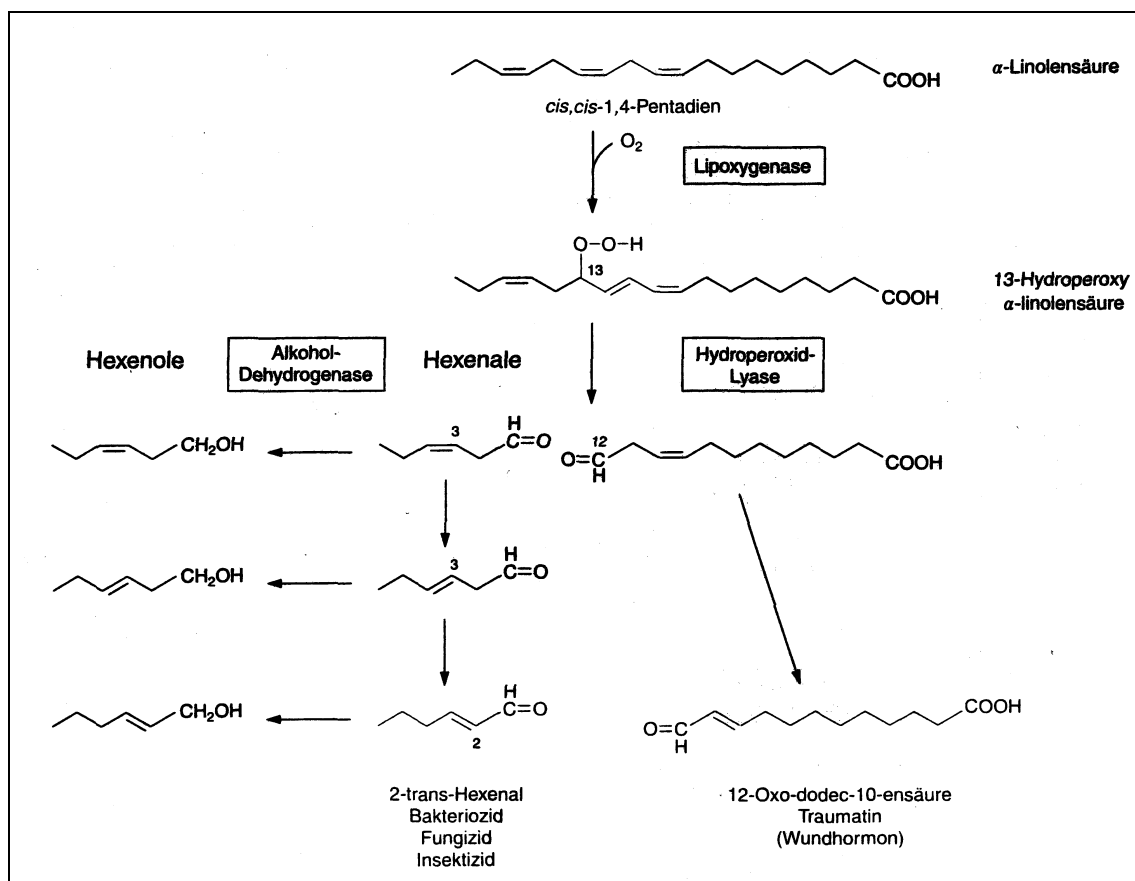


Abbildung 4-2: Metabolismus von Blätteraldehyd in der Pflanze, nach [188]

In einer Untersuchung von *König et al.* [185] konnte eine Verzehnfachung der ursprünglichen Emissionsrate von trans-2-Hexenal ($0.8 \text{ ng h}^{-1} \text{ g}^{-1}$ Blattgewicht) nach dem Abmähen einer Wiese festgestellt werden.

4.1.3 Photochemische Bildungsprozesse

Die Grundlage für die photochemische Bildung von Carbonylverbindungen sind die Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit OH- und NO₃-Radikalen und Ozon. Die Konzentrationen dieser drei Oxidantien bestimmen maßgeblich die Lebensdauer und damit die Aufenthaltszeit von Verbindungen in der Atmosphäre. Dies bezeichnet man auch als "Oxidationskapazität" der Atmosphäre.

Im folgenden werden die wichtigsten Reaktionswege und -mechanismen vorgestellt; eine vollständige Betrachtung findet sich in der angeführten Literatur [143/154/189].

4.1.3.1 Reaktionen mit dem OH-Radikal

Das OH-Radikal entsteht in der Atmosphäre durch die Photolyse von Ozon und anschließende Reaktion des Singulett-Sauerstoffs mit Wasser:



Die Konzentrationen von OH bewegen sich im Tagesmittel von 1-10 x10⁶ mol/cm³, dies entspricht einem Mischungsverhältnis von 0.01 - 0.1 ppt. Bei einer Lebensdauer < 1s reagiert das OH-Radikal, im Gegensatz zu anderen Oxidantien (O₃, NO₃, HO₂), mit allen organischen Luftinhaltsstoffen.

Gesättigte Kohlenwasserstoffe

Der Abbau gesättigter KW durch OH-Radikale ist in Abbildung 4-3 vereinfacht dargestellt:

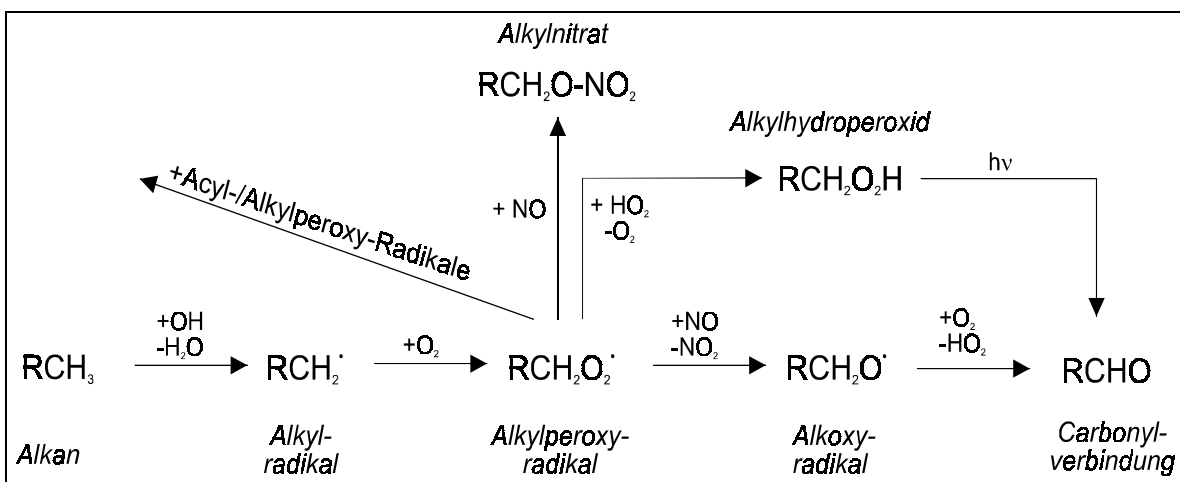


Abbildung 4-3: Reaktion von OH mit gesättigten Kohlenwasserstoffen

1. Im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt abstrahiert das OH-Radikal ein H-Atom des Kohlenwasserstoffes. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Kettenlänge zu, eine weitere Rolle spielt der Verzweigungs- und Substitutionsgrad. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt in der Reihenfolge H_{tert} > H_{sek} > H_{prim} ab.

Der Angriffsort des OH-Radikals bestimmt das Produktspektrum, nachdem sich das korrespondierende Alkoxyradikal gebildet hat.

- Erfolgt der OH-Angriff an einem primären H-Atom, entsteht der entsprechende Aldehyd. Bei längeren KW ($> C_4$) kann es außerdem zu Isomerisierungen kommen, bei denen Hydroxycarbonylverbindungen gebildet werden.
- Durch die Abstraktion eines sekundären H-Atoms entsteht entweder das dazugehörige Keton oder es kommt zu einem Bindungsbruch am sekundären C-Atom, in dessen Verlauf ein kleinerer Aldehyd und ein Alkylradikal entstehen (β -Spaltung).
Bei einer Kettenlänge $> C_5$ kommt als dritte Möglichkeit eine Isomerisierung in Frage, die durch einen zyklischen Übergangszustand ermöglicht wird (1,5-H-Verschiebung). Es entstehen hydroxylierte Carbonylverbindungen.
- Die Abstraktion eines tertiären H-Atoms führt zu einem Zerfall des Radikalproduktes und zur Bildung einer Carbonylkomponente und eines Alkylradikals.

Trotz vieler Untersuchungen in der Literatur [190-194] bestehen noch erhebliche Unsicherheiten bezüglich Produktspektrum und Reaktionswahrscheinlichkeiten. In Kapitel 7.1 werden eigene Ergebnisse vorgestellt.

2. Das Alkylradikal setzt sich in einer schnellen Reaktion mit Sauerstoff zum Alkylperoxyradikal um. Andere Reaktionen spielen unter atmosphärischen Bedingungen keine Rolle.

3. Das Alkylperoxyradikal kann auf verschiedenen Wegen weiterreagieren:

- Die Reaktion mit NO führt zu Alkylnitrat oder Alkoxyradikalen. Das Verhältnis beider Reaktionswege wird durch die Struktur des Alkylperoxyradikals sowie Temperatur (und Druck) bestimmt. Im Allgemeinen steigt der Alkylnitratanteil mit zunehmender Kettenlänge und Verzweigung sowie bei niedrigen Temperaturen. Die Alkylnitrate sind stabile Verbindungen mit Lebensdauern von einigen Stunden bis Tagen. Bei der Reaktion zu den Alkoxyradikalen findet eine Konversion von NO zu NO_2 statt.
- Durch Reaktion mit NO_2 entstehen Alkylperoxynitrate. Die Verbindungen sind thermisch instabil und können nur in höheren Atmosphärenschichten über längere Strecken transportiert werden.
- Die Reaktion mit HO_2 führt zu stabilen Alkylhydroperoxiden ($t_{1/2}$: 0.5-2d), die entweder zu den Ausgangssubstanzen oder (über einen weiteren Schritt) zu Carbonylverbindungen reagieren können.
- Weitere Reaktionspartner sind z.B. andere Alkylperoxyradikale oder Acylperoxyradikale. Die Produktspektren und -ausbeuten sind noch weitgehend unbekannt. Die Reaktion mit Acylperoxyradikalen wird als Quelle für Carbonylverbindungen und Carbonsäuren diskutiert [195].

Die Reaktion von Alkylperoxyradikalen mit NO zu Alkoxyradikalen und/oder Alkylnitrat ist in "normal" verschmutzter Luft ($NO \geq 20-50$ ppb) die Hauptreaktion [154].

4. Im letzten Schritt kann das Alkoxyradikal unter Konversion von O₂ zu HO₂ zu der entsprechenden Carbonylverbindung reagieren. Liegt ein sekundäres oder tertiäres Alkoxyradikal vor, sind die Verhältnisse komplizierter, da Isomerisierungen und Bindungsspaltungen möglich sind. Dies hat zur Folge, daß aus einem KW ein bis zwei Carbonylverbindungen hervorgehen können.

Die Reaktion von Alkoxyradikalen mit NO oder NO₂ spielt atmosphärenchemisch keine Rolle.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe

Alkene können mit dem OH-Radikal unter H-Abstraktion oder Addition reagieren. Die erste Möglichkeit entspricht dem Reaktionsweg von Alkanen, ist aber bei ungesättigten KW von untergeordneter Bedeutung. Ein Großteil der Alkene reagiert mit dem OH-Radikal unter Addition an die Doppelbindung (siehe Abbildung 4-4):

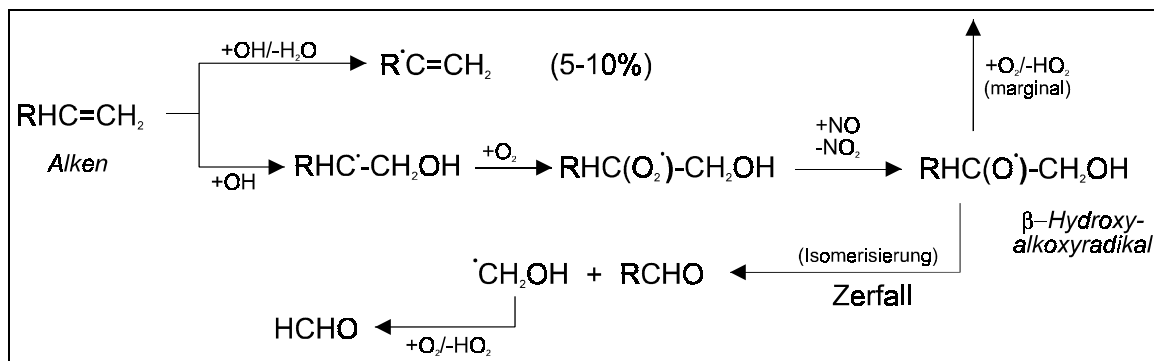


Abbildung 4-4: Reaktion von OH mit Alkenen

Nach einer kurzen Reaktionskette bildet sich das β-Hydroxyalkoxyradikal, das verschiedene Möglichkeiten hat, abzureagieren. Der wahrscheinlichste Reaktionsweg ist die Spaltung des Radikals, nach evtl. vorangegangener Isomerisierung. Im Ergebnis entstehen aus dem OH-Abbau eines Alkens zwei Carbonylverbindungen.

Alkine weisen einen ähnlichen Reaktionsmechanismus nach dem Angriff des OH-Radikals auf wie Alkene. Durch die Reaktion des NO-Radikals mit dem β-Hydroxyalkenylperoxy-Radikal entsteht allerdings nicht das korrespondierende Alkenoxyradikal, sondern die entsprechende Dicarbonylverbindung [189] (Abbildung 4-5).

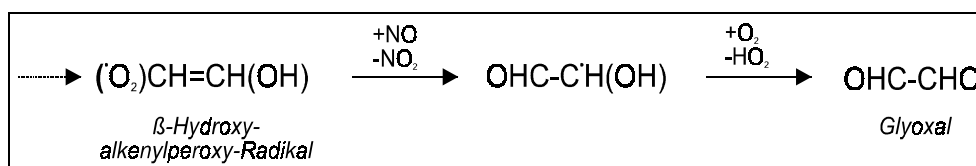


Abbildung 4-5: Reaktion von OH mit Alkinen (Ausschnitt)

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Der Angriff des OH-Radikals kann auf zwei Wegen erfolgen (Abbildung 4-6):

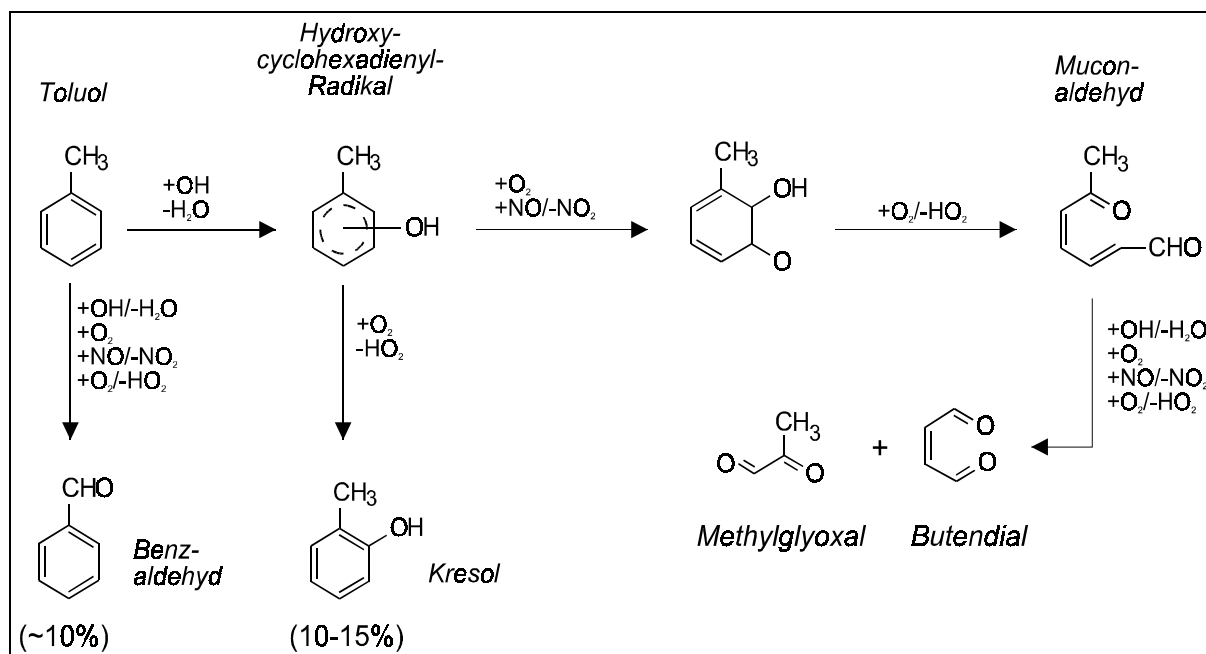


Abbildung 4-6: Reaktion von OH mit aromatischen Kohlenwasserstoffen

Durch Abstraktion eines H-Atoms an der aliphatischen Seitenkette entsteht eine aromatische Carbonylverbindung. Die Folgereaktionen entsprechen dem Mechanismus der OH-induzierten Alkanoxidation. Die Reaktionswahrscheinlichkeit beträgt 7-12 %.

Bei einem Großteil aller Reaktionen wird das OH-Radikal an das aromatische System addiert. In einer Nebenreaktion können, ausgehend vom Hydroxycyclohexadienyl-Radikal, Kresole in einer Ausbeute von 10-15 % entstehen. Die Hauptreaktion führt zur Bildung von ungesättigten Dicarbonylverbindungen. Über dem genauen Mechanismus der Ringspaltung bestehen in der Literatur noch Unsicherheiten, es scheinen jedoch mehrere Reaktionswege möglich zu sein [196]. Die ungesättigten Dicarbonylverbindungen addieren, analog der Alkene, OH an eine Doppelbindung und zerfallen in zwei weitere Carbonylprodukte. Das Produktspektrum ist vom Angriffsort des OH-Radikals abhängig; eine Addition in ortho-Stellung wird bevorzugt. In Kapitel 7.1 werden eigene Untersuchungen vorgestellt.

Die wichtigsten Ergebnisse des **OH-Abbaus** von **Kohlenwasserstoffen** sind im folgenden zusammengefaßt:

- In Abhängigkeit von der Ausgangssubstanz und dem Reaktionsmechanismus entstehen pro KW ein bis zwei Carbonylverbindungen unterschiedlicher Funktionalität.
- Die Reaktionen verlaufen ohne Radikalverbrauch. Das initiiierende OH-Radikal wird durch folgende Reaktion regeneriert:



- Durch den Abbau der KW wird NO zu NO₂ konvertiert. Dies beeinflusst das photo-stationäre Gleichgewicht und damit die Ozonbilanz (siehe Kapitel 4.4).

4.1.3.2 Reaktionen mit dem NO₃-Radikal

Das Nitrat-Radikal entsteht fast ausschließlich durch die folgende Reaktion:



Das Vorkommen von NO₃ ist hauptsächlich auf die Nachtstunden beschränkt, da es sehr schnell photolysiert (mittägliche Lebensdauer ca. 5s). In Verbindung mit der schnellen Komproportionierung von NO₃ mit NO zu NO₂ können sich tagsüber Konzentrationen bis max. 1 ppt aufbauen. Die Situation ändert sich nachts (keine Photolyse, kein NO) mit Mischungsverhältnissen von NO₃ bis 100 ppt. Diese relativ hohen Konzentrationen (verglichen mit OH) machen NO₃ zu einem wichtigen atmosphärischen Oxidans, obwohl die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von NO₃ mit den meisten KW um 1-5 Dekaden niedriger liegen als bei den entsprechenden Reaktionen mit OH-Radikalen. Eine umfassende Darstellung der Atmosphärenchemie von NO₃ findet sich bei Wayne et al. [197].

Das NO₃-Radikal abstrahiert bei der Reaktion mit **Alkanen** im ersten Schritt ein H-Atom des Kohlenwasserstoffs. Das entstandene Alkylradikal reagiert wie in Abbildung 4-3 beschrieben.

In der Reaktion mit **Alkenen** addiert das NO₃-Radikal an die Doppelbindung. Im weiteren Verlauf bildet sich das β-Nitratoalkoxy-Radikal, das mit Sauerstoff zu gemischten Nitrat-Carbonylverbindungen reagieren kann oder in zwei Carbonylverbindungen zerfällt. (Abbildung 4-7). Beide Reaktionen laufen mit ähnlichen Geschwindigkeitskonstanten ab.

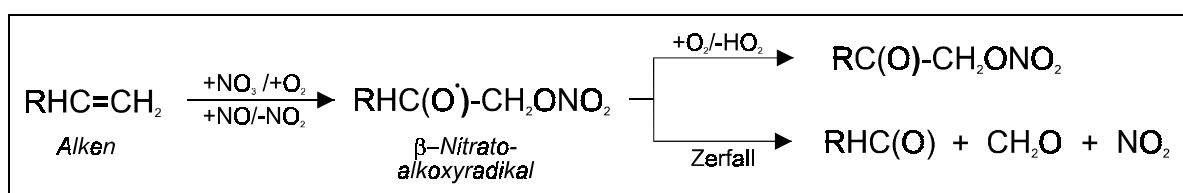


Abbildung 4-7: Reaktion von NO₃ mit Alkenen

Die Reaktion von NO₃ mit **Alkenen** oder **Aromaten** weist aufgrund der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten keine Bedeutung beim atmosphärenchemischen Abbau dieser Substanzen auf.

4.1.3.3 Reaktionen mit Ozon

Das globale Ozonbudget wird durch den Antransport ozonreicher Luftmassen aus der Stratosphäre sowie den photochemischen Abbau von Methan und Kohlenmonoxid in NO-haltiger Umgebung gespeist. Das entstandene NO₂ photolysiert und in einer Folgereaktion bildet sich Ozon. Die Konzentrationen in der Troposphäre liegen zwischen <10-150 ppb.



Die Reaktionen von Ozon mit **Alkanen** haben keine atmosphärenchemische Bedeutung. Gleiches gilt für die Umsetzung von O₃ mit **Alkenen** und **aromatischen Kohlenwasserstoffen**. Durch die niedrigen Geschwindigkeitskonstanten sind die Reaktionsgeschwindigkeiten vernachlässigbar klein.

In der Reaktion von Ozon mit **Alkenen** bildet sich im ersten Schritt ein Primärozonid, der in eine *Carbonylverbindung* und ein Criegee-Radikal zerfällt (Abbildung 4-8). Die Ausbeute der Reaktion beträgt nahezu 100%.

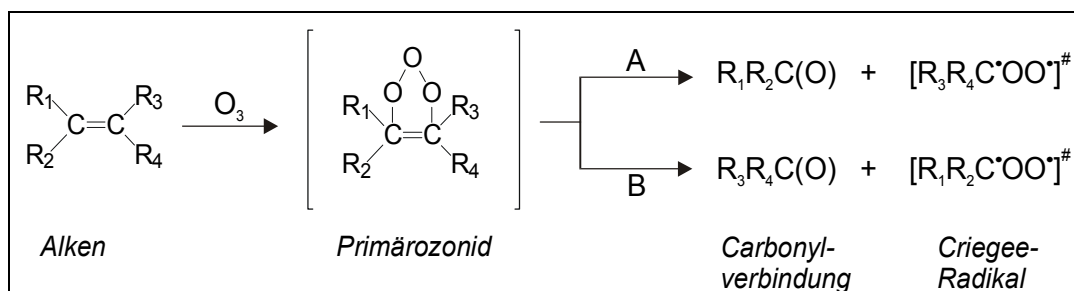


Abbildung 4-8: Reaktion von Ozon mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen

Die Reaktionswahrscheinlichkeit eines Zerfallsweges scheint mit steigendem Substitutionsgrad des Criegee-Intermediates zuzunehmen. Das Biradikal kann auf verschiedenen Wegen weiterreagieren:

- Durch Stoßdesaktivierung und Reaktionen mit Wasser entstehen Carbonsäuren. Andere Reaktionspartner können NO oder NO₂ sein, die unter H-Abstraktion reagieren und die entsprechende Carbonylverbindung bilden. Durch die hohen Wasserkonzentrationen in der Atmosphäre dominiert der erste Reaktionsweg.
 - Das energiereiche Criegee-Radikal isomerisiert, bildet ein ungesättigtes Hydroperoxid und lagert sich in eine angeregte Hydroxycarbonylverbindung um. Diese kann thermisch stabilisiert werden oder zerfällt in verschiedene Produkte. Der Hauptmechanismus scheint unter Abspaltung eines OH- und Alkylradikal zu verlaufen. Die Ausbeute dieser Reaktion kann bis zu 90% betragen [198] und ist gleichzeitig die einzige bekannte nächtliche Quelle für OH-Radikale. Der genaue Mechanismus ist in der Literatur noch umstritten.
 - Kleinere Criegee-Radikale (C₁, C₂) zerfallen im ersten Schritt in mehrere Produkte.
- Zusammenfassend gilt, daß Alkene unter Ozonverbrauch zu Aldehyden & Ketonen reagieren. Pro Kohlenwasserstoff (einfach ungesättigt) können maximal zwei Carbonylverbindungen entstehen. Die Reaktion ist umsatzmäßig vergleichbar mit dem Abbau von ungesättigten KW durch OH-Radikale (tagsüber) oder NO₃ (nachts) [199].

4.2 Senken gasförmiger Aldehyde & Ketone

Für die Entfernung gasförmiger Carbonylverbindungen aus der Atmosphäre gibt es mehrere Möglichkeiten:

Photolyse:

Die Carbonylverbindungen können durch Licht geeigneter Wellenlänge elektronisch angeregt werden und anschließend dissoziieren. Durch den Zerfall der angeregten Verbindungen erhält man verschiedene Produkte. Die Photolysegeschwindigkeit wird durch die Photolyserate j_A [1/s] ausgedrückt, die eine Funktion aus Absorptionsquerschnitt σ_A [cm²/Molekül], Strahlungsfluß I [Photon*cm⁻²*s⁻¹] und Quantenausbeute ϕ_A [Molekül/Photon] ist:

$$j_A = \int_{\lambda=290nm}^{\lambda_i} \sigma(\lambda) \times I(\lambda) \times \phi(\lambda) \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Während der Absorptionsquerschnitt und die Quantenausbeute experimentell bestimmt werden können, muß der Strahlungsfluß gemessen werden. Für die Abschätzung der photolytischen Lebensdauer ($\tau_{\text{Photolyse}} = 1/j_A$) wurden durchschnittliche troposphärische Strahlungswerte verwendet (40°N, 1. Juli, 12:00 Uhr) [154]. Detailliertere Ausführungen finden sich in Kapitel 4.2.1.

Abbau durch Oxidantien:

Eine bedeutende Senke für Carbonylverbindungen sind die Reaktionen mit OH-, HO₂-, NO₃-Radikalen und Ozon. Ein Anhaltspunkt für die Größenordnung dieser Abbauege liefert die Lebensdauer der entsprechenden Verbindung. Grundlage für die Berechnung ist ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Mit der dazugehörigen Geschwindigkeitskonstante k_x [cm³ * Molekül⁻¹ * s⁻¹] und einer angenommenen mittleren Oxidantienkonzentration C_x [Molekül * cm⁻³] kann die Lebensdauer τ_x [s] ermittelt werden. Es gilt:

$$\tau_x = 1/(k_x * C_x) \text{ mit } x = \text{OH, NO}_3, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}_2 \quad (\text{Gl. 4-8})$$

In Tabelle 4-4 sind die errechneten Lebensdauern zusammen mit bekannten Geschwindigkeitskonstanten aufgeführt:

Nasse Deposition:

Gasförmige Aldehyde & Ketone können durch Aufnahme in die flüssige Phase (Regen-, Wolken- und Nebeltropfen, Schnee) aus der Gasphase entfernt werden. Der Transport zur flüssigen Phase verläuft über Konvektions- und Diffusionsprozesse. In der Literatur existieren nur wenige Untersuchungen:

Kalabokas et al. [64] und *Kawamura et al.* [200] beobachteten eine bevorzugte Aufnahme von Formaldehyd gegenüber Acetaldehyd bei Regenereignissen. Bei Messungen von Wolkentropfen und Gasphase stellen *Munger et al.* [95] eine Gleichverteilung von Glyoxal fest, während Formaldehyd zu 90% in der Gasphase verbleibt (Henry-Konstanten: siehe Anhang).

Trockene Deposition

Eine weitere Senke für gasförmige Carbonylverbindungen ist die (irreversible) Abscheidung auf Oberflächen. Der Depositionsfluß (F) kann im einfachsten Modell durch eine Depositionskonstante (v_D) und die Gasphasenkonzentration (C) beschrieben werden:

$$F [\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})] = -v_D [\text{cm}/\text{s}] * C [\text{mol}/\text{cm}^3] \quad (\text{Gl. 4-9})$$

In der Depositionskonstante ist der Antransport der Substanz zur Oberfläche, die Diffusion durch die bodennahe Grenzschicht und die Aufnahme (Adsorption, Lösung) durch die Oberfläche enthalten. Im Allgemeinen ist der Depositionsfluß tagsüber größer, da durch stärkere Konvektion die Durchmischung erleichtert wird. In der Literatur sind keine Untersuchungen über Depositionskonstanten von Aldehyden & Ketonen bekannt; für Näherungen wird meistens ein Wert von 0.5 cm/s verwendet.

Die Anteile der einzelnen Senkenprozesse können bislang nur abgeschätzt werden. Man vermutet, daß tagsüber die photochemischen Prozesse (Photolyse, Reaktion) dominieren. Der (oft beobachtbare) nächtliche Konzentrationsrückgang vieler Verbindungen wird zum großen Teil auf trockene Deposition zurückgeführt. In einer Untersuchung von *Singh et al.* [201] wird der Acetonabbau folgendermaßen aufgeteilt: 64% Photolyse, 24% Reaktion mit OH Radikalen und 12% Deposition.

Die nasse Deposition wird für die meisten Aldehyde & Ketone als gering veranschlagt, selbst wenn die Verbindungen gut wasserlöslich sind. *Sakaguwa und Kaplan* [202] ermittelten bei Messungen für die prozentuale Verteilung zwischen trockener und nasser Deposition bei Formaldehyd und Acetaldehyd ein Verhältnis von 97:3 bzw. 99:1.

Tabelle 4-4:
Geschwindigkeitskonstanten [203] und Lebensdauer ausgewählter Carbonylverbindungen

Carbonyl- verbindung	k_{OH}	k_{NO_3}	k_{O_3}	j_A	τ_{OH} [h]	τ_{NO_3} [d]	τ_{O_3} [d]	$\tau_{Photolyse}$ [h]
Formaldehyd	9,4E-12	5,8E-16	1,0E-20	73,2E-6	19,8	407	1653	3,8
Acetaldehyd	1,6E-11	2,78E-15	1,0E-20	4,3E-6	11,7	85,0	1653	64
Glyoxal	1,1E-11	---	1,0E-20	---	16,2	---	1653	---
Glycolaldehyd	9,9E-12	---	---	---	18,7	---	---	---
Propanal	2,0E-11	---	---	18,0E-6	9,4	---	---	15,4
Aceton	2,2E-13	1,1E-17	---	0,6E-6	846	21473	---	460
Acrolein	2,0E-11	1,1E-15	2,9E-19	---	9,3	215	57,0	---
Hydroxyaceton	3,0E-12	---	---	---	61,7	---	---	---
Methylglyoxal	1,7E-11	---	1,0E-20	---	10,8	---	1653	---
Butanal	2,4E-11	---	---	60,0E-6	7,9	---	---	4,6
Isobutanal	2,6E-11	---	---	52,0E-6	7,0	---	---	5,3
Methylethylketon	1,2E-12	5,0E-17	---	12,0E-6	161	4724,1	---	23,2
Methacrolein	3,4E-11	4,0E-15	1,14E-18	---	5,5	59,1	14,5	---
Crotonaldehyd	3,6E-11	5,1E-15	9,0E-19	---	5,1	46,3	18,4	---
Methylvinylketon	1,9E-11	3,9E-16	4,56E-18	---	9,9	606	3,6	---
Biacetyl	2,4E-13	---	---	---	778	---	---	---
Pentanal	2,9E-11	---	---	---	6,5	---	---	---
2-Pentanon	4,9E-12	5,0E-17	---	17,0E-6	37,8	4724	---	16,3
3-Pentanon	2,0E-12	5,0E-17	---	13,0E-6	92,6	4724	---	21,4
Hexanal	* ¹			* ¹				---
2-Hexanon	9,1E-12	5,0E-17	---		20,4	4724	---	---
3-Hexanon	6,9E-12	5,0E-17	---		26,8	4724	---	---
Heptanal	* ¹			* ¹				---
Benzaldehyd	1,3E-11	2,0E-15	---	---	14,4	118	---	---
Oktanal	* ¹			---				---
6-MHO	1,6E-10	7,0E-12	3,8E-16	---	1,2	0,03	0,04	---
AMCH	1,29E-10	1,05E-11	1,5E-16	---	1,4	0,02	0,11	---
Nonanal	* ¹			* ¹				---
Nopinon	1,43E-11	2,0E-15	5,0E-21	---	13,0	118	3307	---
Decanal	* ¹			* ¹				---
Pinonaldehyd	9,1E-11	5,4E-14	8,9E-20	---	2,0	4,4	186	---

Annahme Oxidantienkonzentration: [OH]: 0.06 ppt, [HO₂]: 4 ppt, [NO₃]: 2 ppt, [O₃]: 30 ppb

Abkürzungen: 6-MHO: 6-Methyl-5-hepten-2-on

AMCH: 4-Acetyl-1-methylcyclohexen

*¹ die Geschwindigkeitskonstanten für OH-Reaktion und Photolyse sind Gegenstand einer aktuellen Untersuchung an der BUGH Wuppertal [204].

4.2.1 Photolyse

Die Photolyse ist neben der Reaktion mit OH-Radikalen der Hauptabbauweg von Aldehyden. Die wichtigsten Zerfallswege sind in Abbildung 4-9 dargestellt:

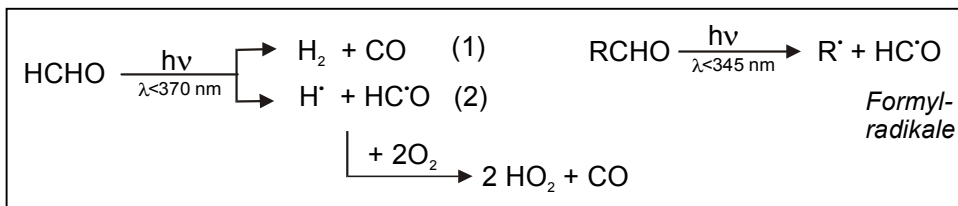


Abbildung 4-9:
Photolyse von Aldehyden

Für die Photolyse von **Formaldehyd** gibt es zwei Zerfallswege, die in etwa gleich wahrscheinlich sind. Der erste Weg stellt die größte Wasserstoffquelle in der Atmosphäre dar. Durch den zweiten Mechanismus entstehen *Formyl-* und anschließend Hydroperoxid-Radikale. Dies stellt auch die bevorzugte Dissoziation bei **höhermolekularen Aldehyden** dar. Die Lebensdauer von Formaldehyd liegt an sonnigen Tagen zwischen 3-6 Stunden, während bei höheren Aldehyden die Zeitspanne unter 12h liegt [155].

Die photolytischen Lebensdauern der **Dicarbonylverbindungen** Glyoxal, Methylglyoxal und Biacetyl liegen zwischen 0.5 und 3 Stunden [155/205]. Damit ist der Abbau durch Photo-dissoziation schneller als der Abbau durch Reaktionen mit Radikalen oder Ozon. Als Produkte bei der Photolyse von Methylglyoxal und Biacetyl wurden Acetylradikale identifiziert, die in weiteren Reaktionen zur Peroxyacetylnitratbildung (PAN) beitragen können.

Bei den **ungesättigten Carbonylverbindungen** liegen die Lebensdauern im Stunden- (Methylvinylketon/Methacrolein: 12h/22h) bzw. Tagebereich (Acrolein: 10d). Neben dem Zerfall in Formyl- und Alkylradikale findet man auch CO-Abspaltung [205].

Die **Ketone** weisen die niedrigsten Photolyseraten auf. Die Lebensdauer von Aceton beträgt mindestens 20 Stunden, für Methylethylketon und andere Ketoverbindungen mehrere Tage. Da die Ketone relativ langsam mit Radikalen reagieren (siehe Tabelle 4-4) stellt der photolytische Abbau einen wesentlichen Senkenprozeß dar. Die photolytische Dissoziation kann auf mehreren Wegen erfolgen, als wichtigster Mechanismus wird die Norrish-Reaktion angenommen (Abbildung 4-10):

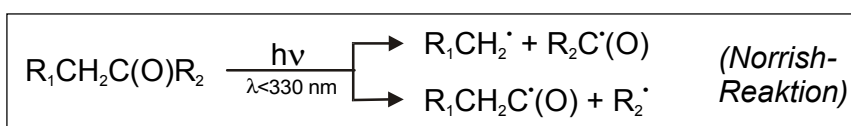


Abbildung 4-10:
Photolyse von Ketonen

Die Photolyse führt zu Alkylradikalen, die zu niedermolekularen Carbonylverbindungen weiterreagieren können, sowie zu Acylradikalen, die Vorläufer für Peroxyacetylnitrate sind. Die Bildung von PAN wird zu großen Teilen durch die Photolyse von Aceton verursacht [201].

4.2.2 Atmosphärenchemische Abbaureaktionen

4.2.2.1 Abbau durch OH-Radikale

Die Reaktion mit OH-Radikalen ist neben der Photolyse die Hauptsenke für atmosphärische Aldehyde. Der Abbauweg ist in Abbildung 4-11 dargestellt:

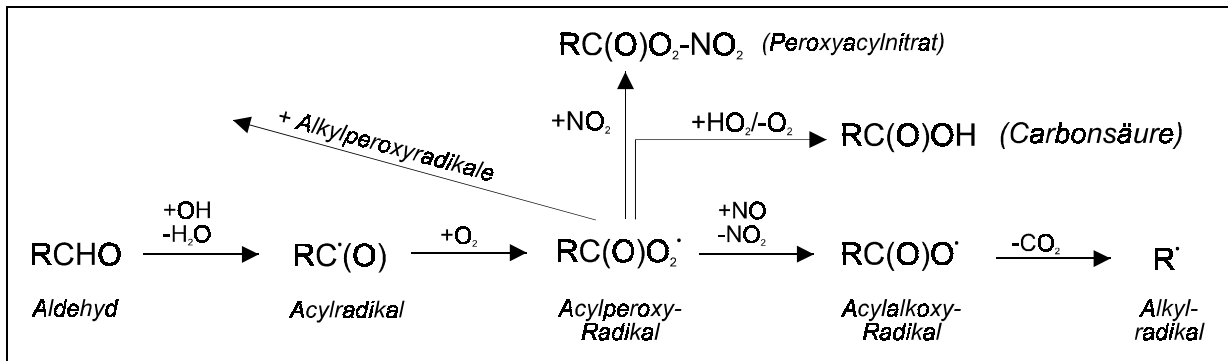


Abbildung 4-11: Reaktion von OH mit Aldehyden

1. Im geschwindigkeitsbestimmenden ersten Schritt abstrahiert das OH-Radikal das Carbonyl-H-Atoms des Aldehyds.
2. Das Acylradikal addiert in einer schnellen Reaktion Sauerstoff.
3. Für das entstandene Acylperoxy-Radikal gibt es mehrere Reaktionsmöglichkeiten (siehe Alkylperoxy-Radikal aus Abbildung 4-3):
 - Durch Reaktion mit NO entsteht das korrespondierende Acylalkoxy-Radikal zusammen mit NO₂.
 - In einer konkurrierenden Reaktion mit NO₂ bilden sich Peroxyacetyl nitrate. Die prozentuale Aufteilung in die beiden Reaktionswege wird durch das Verhältnis NO/NO₂ bestimmt. Da die Peroxyacetyl nitrate thermisch instabil sind, stehen sie (bei warmen Bedingungen) im Gleichgewicht mit ihren Ausgangsverbindungen. Bei niedrigen Temperaturen oder in der höheren Troposphäre nimmt ihre Lebensdauer zu. Da sie über weite Distanzen transportiert werden, sind sie wichtige Speichersubstanzen für NO₂ ("latentes Ozon").
 - Durch die Reaktion mit HO₂-Radikalen können Carbonsäuren gebildet werden. Der Mechanismus ist erst für Ameisen- und Essigsäure nachgewiesen worden und erfordert niedrige NO-Mischungsverhältnisse [206].
 - Eine weitere Reaktionsmöglichkeit bieten Alkylperoxyradikale. Reaktionen und Produktspektren sind in der Literatur noch umstritten. Man vermutet jedoch Carbonsäuren und Carbonylverbindungen.
4. Das Acylalkoxyradikal spaltet in einer schnellen Reaktion Kohlendioxid ab und steht als Alkylradikal dem weiteren Reaktionskreislauf wieder zur Verfügung (siehe Abbildung 4-3).

Da die **Ketoverbindungen** kein Carbonyl-H-Atom aufweisen, reagieren sie nach einem anderen Mechanismus als die Aldehyde. Durch den Angriff von OH-Radikalen werden C-gebundene Wasserstoffatome abstrahiert und es entstehen substituierte Alkylradikale. Diese reagieren gemäß Abbildung 4-12 und bilden in der Hauptsache weitere (Di-) Carbonylverbindungen und Peroxyacylnitratvorläufer.

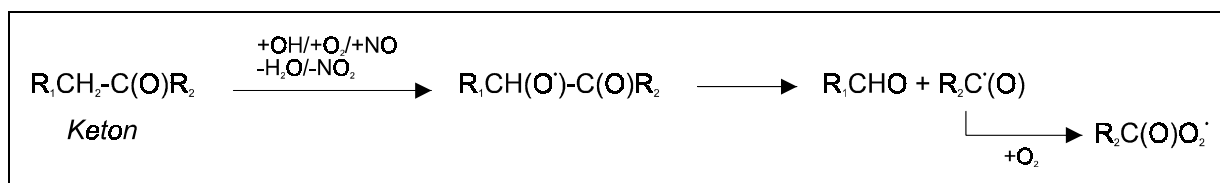


Abbildung 4-12: Reaktion von Ketoverbindungen mit OH-Radikalen

➤ Insgesamt betrachtet läuft der Abbau von Carbonylverbindungen unter OH-Radikalverbrauch ab. Es entstehen jedoch Radikalprodukte, die über weitere Reaktionen zu NO/NO₂-Konversion führen und HO₂-Radikale bilden. Damit ist eine Kreislaufführung realisiert, die es gestattet Carbonylverbindungen (und Kohlenwasserstoffe) sukzessive zu CO₂ abzubauen.

4.2.2.2 Abbau durch NO₃-Radikale und Ozon

Die Reaktionen mit dem **NO₃-Radikal** entsprechen mechanistisch den OH-Abbaureaktionen. Durch die niedrigen Geschwindigkeitskonstanten weisen die Umsetzungen bei den meisten Verbindungen nur eine geringe atmosphärische Relevanz auf.

Die Umsetzung mit **Ozon** weist nur für ungesättigte Carbonylverbindungen relevante Geschwindigkeiten auf. Der Abbau über OH-Radikale ist meistens um ein Vielfaches schneller. Der Mechanismus der Umsetzung entspricht der Ozonolyse von Alkenen (Abbildung 4-4).

4.3 Atmosphärische Messungen von Aldehyden & Ketonen

In der Literatur existieren zahlreiche Untersuchungen über Vorkommen und Konzentrationen von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre. Ein Großteil der Arbeiten beschäftigt sich mit Formaldehyd bzw. Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton, die einen Anteil von 50-80 (Massen)-% der Aldehyde & Ketone in der Atmosphäre ausmachen.

Durch Weiterentwicklung von Probenahme- und Analysetechniken sind auch höhere Carbonylverbindungen in der neueren Literatur (ab ca. 1990) immer häufiger Gegenstand der Untersuchungen.

Bei der Betrachtung der Meßergebnisse muß man berücksichtigen, daß die Konzentrationen sowie die Konzentrationsveränderungen der Carbonylverbindungen im Tagesverlauf das Ergebnis verschiedenster Prozesse darstellen. Die maßgeblichen Einflußgrößen, im folgenden aufgelistet, weisen ähnliche Größenordnungen auf und beeinflussen die Mischungsverhältnisse auf der gleichen Zeitskala. Dies macht die Interpretation von Tagesgängen schwierig, insbesondere wenn wichtige ergänzende Parameter nicht bekannt sind.

1. Primäre Emissionen

Die primären Emissionen aus anthropogenen wie biogenen Quellen sind in ihrer Quellstärke und ihrem Auftreten höchst variabel. Bei biogenen Emissionen kommt erschwerend die Vielzahl von Verbindungen hinzu, von denen ein großer Teil bislang nicht identifiziert ist.

2. Atmosphärenchemische Reaktionen

Das Mischungsverhältnis von Carbonylverbindungen wird beeinflusst durch die Summe aller Auf- und Abbauprozesse. Die Variablen sind dabei die Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen sowie der (KW-)Vorläufersubstanzen, die Konzentrationen der verschiedenen Oxidantien sowie die Lichtintensität.

3. Physikalische Prozesse und Meteorologie

Wichtige Parameter, die die Mischungsverhältnisse von Aldehyden & Ketonen beeinflussen sind z.B. Transport und Mischungsprozesse, Deposition sowie der noch weitgehend unerforschte Einfluß von Aerosolzusammensetzung und -konzentration und Luftfeuchtigkeit.

Im folgenden sind einige Untersuchungen aus der Literatur aufgeführt, die den Einfluß der oben aufgeführten Prozesse auf die Mischungsverhältnisse von Carbonylverbindungen abschätzen.

Arbeiten mit Probenahme auf reversed-phase Materialien und ohne Ozonabscheider wurden nicht berücksichtigt [24/26/28/33-35/37/39/132/207/208]. Dies gündet sich sowohl auf bestehende Unsicherheiten in der Literatur (Kapitel 3.3) als auch auf eigene Untersuchungen (Kapitel 6.3.5).

- In einer Studie von *Grosjean* [140] im Großraum Los Angeles wird der sekundär produzierte Anteil an Carbonylverbindungen (C_1 - C_4) auf 80 Prozent geschätzt. Diese Schätzung basiert auf der Annahme von Kohlenmonoxid als Leitsubstanz für anthropogene Emissionen. Der Anteil von primären zu sekundären Quellen kann durch das Konzentrationsverhältnis Kohlenmonoxid/Carbonylverbindung wiedergegeben werden. Der Ansatz vernachlässigt die primären biogenen Emissionen bzw. ordnet sie den sekundären Quellen zu, so daß eine Abschätzung auf diese Art und Weise, insbesondere im Sommer, problematisch ist.
- In einer Untersuchung von *Granby et al.* [16] wird bei Wintermessungen in Kopenhagen eine gute Korrelation von CO mit Formaldehyd festgestellt und damit auf den primär anthropogenen Ursprung hingewiesen. Die Korrelation löst sich beim Acetaldehyd und Aceton auf, bei denen photochemische Prozesse oder Transporteffekte als Quellen vermutet werden. Bei anschließenden Messungen von oxidierten Kohlenwasserstoffen (RCHO und RCOOH) im Frühjahr weisen diese gute Korrelationen untereinander und zu Oxidantien (O_3 , SO_2 , NO_x) auf. Dies wird auf den Antransport von photochemisch gealterten Luftmassen zurückgeführt und damit auf einen sekundären Quellenprozeß.
- Bei Wintermessungen von *Biesenthal und Shepson* [121] in Toronto wird eine gute Korrelation von Methacrolein und Methylvinylketon mit Kohlenmonoxid festgestellt und damit auf den anthropogenen primären Ursprung beider Verbindungen geschlossen. Die Korrelation löst sich in den Sommermonaten auf und an Stelle der anthropogenen Emissionen tritt der photochemische Abbau von Isopren als Quelle der beiden Carbonylverbindungen in den Vordergrund. Dies gilt insbesondere, wenn die Messungen weniger quellennah, sondern auf regionaler Ebene durchgeführt werden.
- In einer weiteren Untersuchung von *Biesenthal et al.* [111] in Kanada werden die sommerlichen Konzentrationen von Methacrolein und Methylvinylketon hauptsächlich auf den photochemischen Abbau von Isopren zurückgeführt. Durch Regressionsanalysen und Messungen von Alkylnitrat als Indikatoren für photochemischen Stoffumsatz wird als weitaus kleinere Quelle der Kfz-Verkehr identifiziert.
- Die Studie von *Li et al.* [112] liefert eine Abschätzung von primärer Emission (berechnet über CO) und sekundärer Produktion (berechnet über das Verhältnis NO_x/NO_2) von C_1 -, C_3 - und C_4 -Carbonylverbindungen in der näheren Umgebung (30 km) von Vancouver. Im Ergebnis überwiegt der photochemisch entstandene Anteil die primären Emissionen. Im Vergleich zu früheren Studien [67] wurde mit sehr hohen Emissionsfaktoren gerechnet und daher der primäre Anteil eher überschätzt.
- Messungen von Alkylnitrat und C_3 - und C_4 -Carbonylverbindungen veranlassen *O'Brien et al.* [209] zu der Vermutung, daß die Konzentrationen der untersuchten Aldehyde & Ketone lediglich zu 10 Prozent über das korrespondierende Alkylperoxyradikal aufgebaut werden. Als weitere sekundäre Quellprozesse wird der Zerfall höherer Alkoxyradikale angeführt sowie primäre anthropogene und biogene Emissionen.
- Bei Untersuchungen in Italien stellen *Ciccioli et al.* [118] fest, daß der Übergang von städtischen zu ländlichen Meßpositionen mit einem Konzentrationsanstieg von C_7 - C_{10} Carbonylverbindungen verbunden ist. Die Autoren vermuten primäre biogene Emissionen.

Als Indiz werden identische Tages- und Vertikalprofile der untersuchten Carbonylverbindungen und ausschließlich primär emittierter Terpene angeführt. Ähnliche Ergebnisse finden *Ciccioli et al.* [44/119] und *Helmig et al.* [116] auch an anderen ländlich geprägten Standorten. Allen Messungen ist gemeinsam, daß Aldehyde bis C₁₀ gemessen werden können, während Undecanal nur gelegentlich oder in Spurenkonzentrationen vorkommt.

- *Yokouchi et al.* [113] finden bei Messungen von C₆-C₁₀ Carbonylverbindungen, daß das Mischungsverhältnis der Aldehyde gleich bleibt, während die Konzentration der anthropogen emittierten KW Benzol und Toluol bei ländlich geprägten Meßstandorten abnimmt (Faktor 10). Als Ursache werden biogene Quellen angenommen. Unter den Aldehyden weist Nonanal die höchsten Konzentrationen auf, für die die Ozonolyse von 8-Oktadecensäure (Olsäure) verantwortlich gemacht wird.
- Bei (Sommer-) Messungen von Formaldehyd im Nordosten der USA konnten *Tanner et al.* [37] über den ¹⁴C-Gehalt abschätzen, daß 80% des HCHO-Kohlenstoffs aus biogenen Quellen stammt.
- Im Rahmen eines europäischen Meßprogramms stellen *Solberg et al.* [17] fest, daß die Konzentrationen von Carbonylverbindungen ≤ C₆ im Sommer höhere Konzentrationen aufweisen als im Winter. Durch den schnelleren Abbau mit OH und die schnellere Photolyse ist dieses Verhalten bei Aldehyden weniger ausgeprägt als bei Ketoverbindungen [18]. Die gleichzeitig gemessenen Kohlenwasserstoffe zeigen ein entgegengesetztes Verhalten. Die höchsten Mischungsverhältnisse werden an den, am südlichsten gelegenen, italienischen Stationen festgestellt und sind nach Ansicht der Autoren auf eine beschleunigte Oxidation von Vorläufersubstanzen oder stärkere biogene Emissionen zurückzuführen.
- Der Abbau von Isopren ist die hauptsächliche Quelle von Formaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal. Dies vermuten *Munger et al.* [95] bei einem Vergleich von Sommermessungen in einer ländlichen Umgebung mit Modellberechnungen. Die schlechte Korrelation der Verbindungen zu NO_y und CO weist auf den vernachlässigbaren Einfluß von primären anthropogenen Emissionen hin.
- Die guten Korrelationen ($R^2=0.7$) zwischen Carbonylverbindungen (HCHO, CH₃CHO, CH₃C(O)CH₃) sowie Ozon und PAN deuten nach *Christensen et al.* [18] auf die hauptsächlich photochemische Bildung dieser Verbindungen hin. Ein weiteres Indiz für diese Vermutung ist die Beobachtung, daß die Konzentrationen der Carbonylverbindungen mit steigendem photochemischen Alter der Luftmasse zunehmen. Ein geringer anthropogener Einfluß wird durch die mangelnde Korrelation zu SO₂ und NO_y sowie durch das Verhältnis Acetylen/Carbonylverbindungen festgestellt.

Die in der Literatur beschriebenen **Tagesgänge** lassen sich schwer miteinander vergleichen, da die gemessenen Werte eng an den Probenahmestandort und die Meteorologie gekoppelt sind. Einige allgemeine und übergreifende Betrachtungen finden sich in den folgenden Interpretationsansätzen:

- Viele Untersuchungen [14/15/18/41/96/209/210] stellen Tagesmaxima von Carbonylverbindungen fest, die mit dem Sonnenhöchststand oder dem Maximum der Ozonkonzentration einhergehen. Als Begründung für dieses Verhalten wird darauf verwiesen, daß sowohl Strahlung als auch Ozon Indikatoren für photochemische Aktivität darstellen und damit die sekundäre Bildung von Aldehyden & Ketonen widerspiegeln [155]. Bei niedriger photochemischer Aktivität nehmen die Konzentrationsunterschiede zwischen Tages- und Nachtmessungen ab. Nächtliche Konzentrationsmaxima werden außerdem auf die Ausbildung einer Bodeninversion zurückgeführt [18].
- Die Tagesgänge verlieren die oben beschriebene idealisierte Form, wenn die Messungen quellennah oder im Winter durchgeführt werden, wie Messungen von *Possanzini et al.* [14] in Rom, *Müller* [15] in Leipzig und *Schlitt* [62] in Mailand vermuten lassen. Im Gegensatz dazu, findet man bei Konzentrationsprofilen von Carbonylverbindungen in Reinluftgebieten vermehrt Tagesmaxima [211].
- *McClenny et al.* [210] finden bei Messungen in Tennessee gut korrelierte Konzentrationsprofile für die Aldehyde von C₄ bis C₁₀, Benzaldehyd, Methacrolein und Methylvinylketon weisen abweichende Tagesgänge auf. Ein ähnliches Verhalten für längerkettige Aldehyde ist bei *Yokouchi et al.* [113] und *Ciccioli et al.* [118] beschrieben.
- Ein interessanter Ansatz von *Slemr et al.* [212] versucht die Berechnung von Formaldehyd-Tagesgängen aus den Konzentrationen von NO_x und Peroxyacetylnitrat (PAN). NO_x dient dabei als Marker für primäre Emissionen und Transport während PAN als Leitsubstanz für die photochemische Bildungsprozesse herangezogen wird. Gemessene und berechnete Werte stimmen gut überein; die Messungen müssen aber unter Lagrange-Bedingungen durchgeführt werden.
- *Shepson et al.* [213] finden in einer ländlichen Umgebung in Kanada sehr ähnliche Tagesgänge für Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton. Da Quell- und Senkenprozesse sowie die Lebensdauer der Verbindungen sehr unterschiedlich sind, werden Transport- und Mischungsvorgänge für die Konzentrationsveränderungen verantwortlich gemacht. Ähnliche Beobachtungen bei Sommer-Tagesgängen von Formaldehyd, Acetaldehyd und Aceton von *Christensen et al.* [18] in Dänemark werden auf gleiche Quellen und konstante Emissionszusammensetzung zurückgeführt. In der Nacht nehmen die Korrelationen zwischen den Analyten ab, die Autoren vermuten eine schnellere trockene Deposition von Formaldehyd.

4.4 Carbonylverbindungen und troposphärisches Ozon

Neben dem Antransport ozonreicher Luft aus der Stratosphäre beschreiben die Gleichungen 4.5 und 4.6 (Kapitel 4.1.3.3) den einzigen ozonbildenden Prozeß in der Troposphäre [143/214]. Neben physikalischen Senkenprozessen (Deposition) ist die Rückreaktion von Ozon mit Stickstoffmonoxid der wichtigste Abbauweg:



Faßt man die Reaktionen aus Gleichung 4.5, 4.6 und 4.10 zusammen, erhält man die Gleichung für den **photostationären Zustand**:



Bezieht man die Photolyserate j_A und die Geschwindigkeitskonstante der Rückreaktion k_R mit ein, so erhält man für die Konzentration von Ozon im photostationären Gleichgewicht:

$$c(\text{O}_3) = \frac{j_A \times c(\text{NO}_2)}{k_R \times c(\text{NO})} \quad (\text{Gl. 4-12})$$

Während des Tages bestimmt daher das Verhältnis $c(\text{NO}_2)/c(\text{NO})$ die Konzentration von Ozon. Alle Prozesse, die unter Umgehung der O_3 -Verbrauchsreaktion (Gl. 4-10) zu einer Konversion von NO zu NO_2 führen, erhöhen dieses Verhältnis und infolgedessen auch die Ozonkonzentration.

Die NO/ NO_2 -Konversion wird im speziellen durch (Alkyl- und Hydro-) Peroxyradikale verursacht, die Zwischenprodukte im photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen mit OH- und NO_3 -Radikalen sind (siehe Kapitel 4.1). Eine weitere wichtige Quelle für Peroxyradikale ist der OH-Abbau von Carbonylverbindungen sowie deren Photolyse (siehe Kapitel 4.2).



Für die Reaktionswege (Gl. 4-13, 4-14) ist eine ausreichend hohe Konzentration an NO (> 10 ppt) Bedingung, damit die Peroxyradikale nicht durch Reaktionen untereinander die Reaktionsketten unterbrechen ($\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$, $\text{RO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{ROOH} + \text{O}_2$). In den meisten Gegenden Europas und Nordamerikas ist diese Forderung erfüllt.

Ein ähnliches Ergebnis wird durch sehr hohe NO_2 -Konzentrationen verursacht. Die für den VOC-Abbau verantwortlichen OH-Radikale werden unter Bildung von Salpetersäure ausgetitriert ($\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$) und limitieren so die weitere NO/ NO_2 -Konversion und damit die Ozonbildung.

Das Potential einer Verbindung beim photochemischen Abbau eine NO/NO₂-Konversion zu verursachen, versucht man durch Zuordnung eines sogenannten **NOCON**-Faktors zu quantifizieren [191]. Der NOCON-Faktor beschreibt die Anzahl der konvertierten NO-Moleküle je Verbindung unter Berücksichtigung der möglichen Kettenabbruchsreaktionen (Alkylnitratbildung, Selbstreaktion der Alkylperoxyradikale, Zerfall, Isomerisierung) [215].

In Tabelle 4-5 sind die möglichen Zwischenstufen sowie die Anzahl der maximalen NO/NO₂-Konvertierungen beim photochemischen Abbau von einigen KW und Carbonylverbindungen aufgelistet ([126] nach [216]). Die Tabelle berücksichtigt nicht die Radikalprodukte, die bei der Photolyse von Aldehyden und Ketonen entstehen, außerdem bestehen noch Unsicherheiten in der Literatur hinsichtlich des Produktspektrums beim KW-Abbau.

Tabelle 4-5: Maximal mögliche NO/NO₂-Konvertierungen beim photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen und Carbonylverbindungen

KW	Carbonylverbindung(en)	Anzahl der konvertierten NO-Moleküle		
		KW → RCHO	Oxid. RCHO	Summe
Ethan	Formaldehyd, Acetaldehyd	2	4	6
Propan	Aceton, Acetaldehyd, Formaldehyd	3	5	8
n-Butan	2x Acetaldehyd	3	8	11
Isobutan	Formaldehyd, Aceton	3	5	8
n-Pentan	Formaldehyd, Acetaldehyd, Propanal, Butanal	3	11	14
Ethen	2x Formaldehyd	2	2	4
Propen	Formaldehyd, Acetaldehyd	2	5	7
1-Buten	Formaldehyd, Propanal	2	8	10

Einen weiterentwickelten Ansatz zur Abschätzung der ozonbildenden Eigenschaften einer Verbindung stellt das IR- (incremental reactivity) Konzept dar [143/217/218]. Der IR-Wert ist definiert als die Änderung der Ozonkonzentration in einem Luftpaket bei Zu- oder Abnahme einer bestimmten Ozonvorläuferverbindung:

$$IR = \frac{\Delta [O_3]}{\Delta [VOC]} \quad (\text{Gl. 4-15})$$

Die Berechnung berücksichtigt zwei Faktoren, die für die ozonbildenden Eigenschaften einer Substanz verantwortlich sind:

- Kinetische Reaktivität (kinetic reactivity)
Reaktionsgeschwindigkeit mit OH, Bildungsrate Peroxyradikale.
- Mechanistische Reaktivität (mechanistical reactivity)
Konversionsrate NO/NO₂, Bildung von Kettenabbruchsprodukten (Alkylnitrate, Peroxyalkylnitrate), Regeneration OH-Radikal.

Basierend auf einem Satz von Reaktionsgleichungen können IR-Werte modellhaft berechnet werden (Tabelle 4-6):

Tabelle 4-6:
Berechnete IR-Werte sowie kinetische und mechanistische Reaktivitäten für CO und ausgesuchte VOC unter maximalen Ozonbildungsbedingungen basierend auf Szenarien für 12 städtische Gebiete in den USA, nach [143].

Compound	Incremental Reactivity (mol O ₃ /mol C)	Kinetic Reactivity (fraction reacted)	Mechanistic Reactivity (mol O ₃ /Mol C)
Carbon monoxide	0.019	0.043	0.45
Methane	0.0025	0.0016	1.6
Ethane	0.030	0.049	0.61
Propane	0.069	0.21	0.34
n-Butane	0.124	0.37	0.34
n-Octane	0.081	0.75	0.107
Ethene	0.77	0.81	0.95
Propene	0.82	0.97	0.85
trans-2-Butene	0.81	0.99	0.82
Benzene	0.023	0.21	0.111
Toluene	0.106	0.64	0.17
m-Xylene	0.50	0.96	0.52
Formaldehyde	1.26	0.97	1.30
Acetaldehyde	0.70	0.92	0.77
Acetone	-0.29	0.95	-0.31
Benzaldehyde	0.055	0.058	0.95
Methanol	0.147	0.16	0.93
Ethanol	0.19	0.44	0.42
Isoprene	0.70	1.00	0.70
a-Pinene	0.21	0.99	0.21
Urban mix ^{a)}	0.28		

^{a)} All city average urban VOC mixx

Aus Tabelle 4-6 wird ersichtlich, daß die Carbonylverbindungen Formaldehyd und Acetaldehyd neben den Alkenen die höchsten IR-Werte aufweisen. Das niedrige bzw. negative Ozonbildungspotential von Aceton oder Benzaldehyd ist auf die niedrige OH-Reaktivität (Aceton) bzw. die fehlende Regeneration des OH-Radikals bei der Phenolbildung (Benzaldehyd) zurückzuführen.

Bezieht man die atmosphärischen Konzentrationen in die Berechnungen mit ein, gewinnt die Stoffgruppe der Carbonylverbindungen und insbesondere der Aldehyde ein größeres Gewicht. In einer Studie von *Bowmann et al.* [218] wurden die Ozonproduktivitäten im Rahmen einer Modellanalyse kalkuliert (Abbildung 4-13).

Das Diagramm zeigt deutlich, daß die Aldehyde für einen Großteil der Ozonproduktivität verantwortlich sind, obwohl die angenommenen Konzentrationen weniger als 10% der Gesamtkohlenstoffmasse ausmachen.

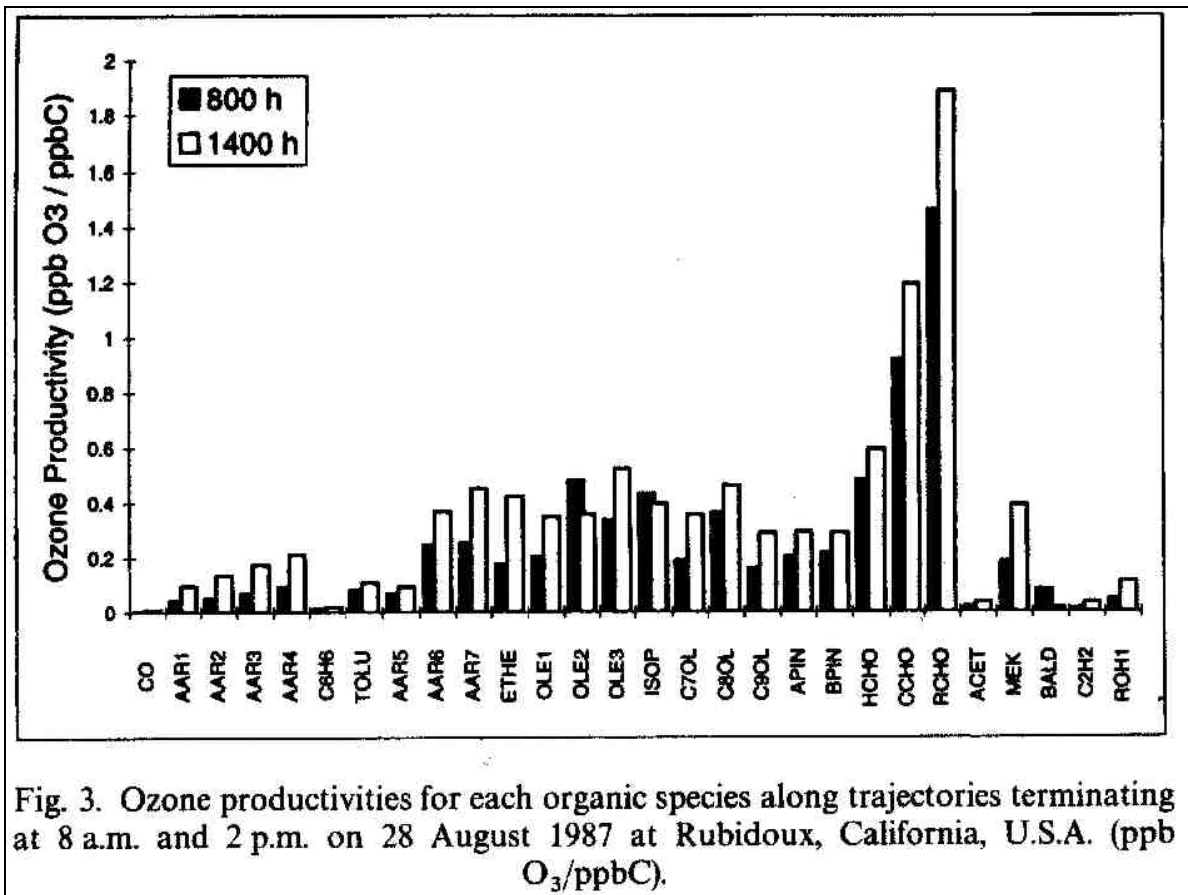


Abbildung 4-13: Ozonbildungspotential verschiedener VOC, berechnet für 2 Modellsituationen

AAR1-4: Alkane, C6H6/TOLU/AAR5-7: Aromaten, OLE/CxOL/APIN/BPIN: Alkene, ROH1: Alkohole, HCHO/CCHO/RCHO: Aldehyde, ACET: Aceton, MEK: Methyläthylketon, BALD: Benzaldehyd

Die angenommenen Konzentrationen in der Studie von Bowman stellen vermutlich eher eine Untergrenze der tatsächlichen Mischungsverhältnisse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre dar.

Untersuchungen von Solberg *et al.* [17] im Rahmen des Europäischen Meßnetzprogramms EMEP (Co-operative programme for monitoring and evaluation of the long range transport of air pollutants in Europe) schätzen den Anteil von Aldehyden & Ketonen am GesamtVOC-Gehalt auf 5-15% im Winter bzw. 40-50% im Sommer. Ähnliche Beobachtungen werden von Yokouchi *et al.* [113] und Leibrock *et al.* [127] bei Messungen an Einzelstandorten berichtet.