

Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden

Christian Spindler

Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG)
Troposphäre (ICG-2)

Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden

Christian Spindler

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 63

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-622-4

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek, Verlag
D-52425 Jülich
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2010

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 63

D 468 (Diss., Wuppertal, Univ., 2010)

ISSN 1866-1793
ISBN 978-3-89336-622-4

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Abstract

Atmospheric aerosols have important influence on the radiation balance of the Earth, on visibility and human health. Secondary organic aerosol is formed from gas-to-particle conversion of oxidized volatile organic compounds. A dominant fraction of the gases originates from plant emissions, making biogenic secondary organic aerosol (BSOA) an especially important constituent of the atmosphere. Knowing the chemical composition of BSOA particles is crucial for a thorough understanding of aerosol processes in the environment.

In this work, the chemical composition of BSOA particles was measured with aerosol mass spectrometry and analyzed with statistical methods. The experimental part of the work comprises process studies of the formation and aging of biogenic aerosols in simulation chambers. Using a plant chamber, real tree emissions were used to produce particles in a way close to conditions in forest environments. In the outdoor chamber SAPHIR, OH-radicals were produced from the photooxidation of ozone under illumination with natural sunlight. Here, BSOA was produced from defined mixtures of mono- and sesquiterpenes that represent boreal forest emissions. A third kind of experiments was performed in the indoor chamber AIDA. Here, particles were produced from ozonolysis of single monoterpenes and aged by condensing OH-oxidation products.

Two aerosol mass spectrometers (AMS) were used to measure the chemical composition of the particles. One of the instruments is equipped with a quadrupole mass spectrometer providing unit mass resolution. The second instrument contains a time-of-flight mass spectrometer and provides mass resolution sufficient to distinguish different fragments with the same nominal mass.

Aerosol mass spectra obtained with these instruments are strongly fragmented due to electron impact ionization of the evaporated molecules. In addition, typical BSOA mass spectra are very similar to each other. In order to get a more detailed knowledge about the mass spectral characteristics of aerosol from different precursor mixtures or of different age, statistical methods comprise a major part of the analysis performed in this work.

First, hierarchical cluster analysis is used to classify similar mass spectra. This method is based on the distances between pairs of mass spectra and is helpful to distinguish between groups of very similar data sets. Cluster analysis operates on static mass spectra and does not incorporate time-dependent processes. As a result it is found that the chemical composition of BSOA is almost independent from the detailed composition of the terpene precursor mixture.

Second, elemental analysis of the mass spectra is performed using the high resolving power of the time-of-flight AMS. For each mass spectrum, the ratio of oxygen to carbon atoms, O/C, can be calculated by knowing the chemical composition of the individual fragments and counting the respective elements. This analysis helps interpreting the results from the statistical methods. The temporal evolution of O/C can be directly interpreted as an aging process. The evolution is further compared to the oxidation conditions of the respective experiments. It is found that the temporal O/C evolution in SAPHIR

experiments is strongly dependent on the abundance of OH.

Finally, a matrix factorization method constraining the entries in the solution matrices to positive values (PMF) is applied to determine factors in aging experiments. The results are linked to fragment distributions in high-resolved mass spectra and to external measurements of terpene oxidation products. A main result from PMF is that the chemical composition of BSOA particles is a combination of many parallel processes with different time constants.

Additional measurements were performed on heated aerosol to infer the volatility and changes in the chemical composition with evaporation of the most volatile compounds. The discussion of the results from these measurements forms the final chapter of this work.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Atmosphärische Aerosole	1
1.2. Bildung von sekundärem organischen Aerosol	4
1.3. Chemische Zusammensetzung von atmosphärischem Aerosol	4
1.4. Bedeutung von biogenem Aerosol	6
1.5. Ziel dieser Arbeit	8
2. Messung und Analyse von BSOA	11
2.1. Aerosolkammern	11
2.1.1. SAPHIR	11
2.1.2. AIDA	13
2.1.3. Pflanzenkammer	13
2.2. Instrumentierung	14
2.2.1. Aerosol Massenspektrometer	14
2.2.2. Bestimmung der Partikelanzahl und -größenverteilung	23
2.2.3. Bestimmung der Dichte von BSOA	23
2.2.4. Volatilitäts-Tandem-DMA (VTDMA)	24
2.3. Statistische Methoden	25
2.3.1. Motivation	25
2.3.2. Clusteranalyse an massenspektrometrischen Daten	25
2.3.3. Elementverhältnisse von BSOA	32
2.3.4. Positive Matrix-Faktorisierung	37
3. Die Experimente im Überblick	41
3.1. Photochemische Alterung in SAPHIR	41
3.2. Alterung von BSOA in AIDA	46
3.3. Reale Vorläufergemische in der Pflanzenkammer	49
4. Ergebnisse und Diskussion	53
4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren	53
4.1.1. Modellsystem in SAPHIR	53
4.1.2. Modellsystem in AIDA	55
4.1.3. Natürliche Vorläufergemische in der Pflanzenkammer	57
4.1.4. Vergleich der Clusteranalyse mit VOC-Emissionen und O/C	64
4.1.5. Vergleich der Clusteranalyse von Pflanzenkammer- und SAPHIR-Experimenten	66
4.1.6. Vergleich der Clusteranalyse von Pflanzenkammer-Experimenten zu Massenspektren aus der Literatur	67

Inhaltsverzeichnis

4.1.7. Zusammenfassung der Ergebnisse der Clusteranalyse	69
4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA	70
4.2.1. Allgemeine Charakteristika hochaufgelöster Massenspektren	70
4.2.2. Photochemische Alterung in SAPHIR	73
4.2.3. Alterung von BSOA in AIDA	78
4.2.4. O/C von Pflanzenkammer-Aerosol	81
4.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Elementaranalyse	81
4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF	82
4.3.1. Vorausgehende Überlegungen	82
4.3.2. Ergebnis der PMF-Analyse eines photochemischen Alterungsexperiments	87
4.3.3. Detektion von Verunreinigungen in Alterungsexperimenten mit PMF	97
4.3.4. Zusammenfassung und Ausblick der PMF-Analysen	103
4.4. Chemische Eigenschaften von teilweise verdampften BSOA	105
4.4.1. Volatilität von BSOA bei photochemischer Alterung	105
4.4.2. Volatilität von BSOA bei Alterungsexperimenten an AIDA	107
4.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse	108
5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol	109
5.1. Interpretation der PMF-Faktoren	109
5.2. Zusammenhang zu atmosphärischen Prozessen	116
6. Zusammenfassung und Ausblick	117
A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse	133
B. Oxidation von Terpenen und atmosphärische Produktion von Ozon	147
C. Modellierung eines photochemischen Alterungsexperiments	149
D. Abkürzungsverzeichnis	155
E. Curriculum Vitae	157
F. Publikationen	159
G. Danksagung	161

1. Einleitung

1.1. Atmosphärische Aerosole

Aerosole sind definiert als eine Suspension fester oder flüssiger Partikel in einem gasförmigen Medium. Der Begriff umfasst sowohl die partikuläre (kondensierte) Phase als auch die Gasphase. In der Literatur findet man häufig die Bezeichnung Aerosol allein für die Partikelphase. In der Atmosphäre kommen Aerosole vorwiegend in der Troposphäre vor, die bis in eine Höhe von etwa 10 km reicht, doch auch in der Stratosphäre finden sich noch Partikel. Aerosole überspannen einen weiten Größenbereich, beginnend bei Cluster mit nur einigen Molekülen und einer Größe von lediglich wenigen Nanometern, bis hin zu Staubpartikeln oder Pollen mit einigen Mikrometern im Durchmesser.

Eine erste Klassifizierung von atmosphärischem Aerosol wird durch die Unterscheidung in primäres und sekundäres Aerosol vorgenommen. Primäre Aerosole werden direkt als Partikel in die Atmosphäre emittiert. Beispiele hierfür sind Ruß und Asche aus Verbrennungsprozessen, sowie durch Wind aufgewirbelter Staub oder Meersalz. Sekundäre Aerosole werden durch Oxidation gasförmiger Vorläufersubstanzen in der Atmosphäre gebildet. Die Oxidationsprodukte haben häufig einen niedrigeren Dampfdruck als ihre Vorläufer und können entweder zu neuen Partikeln nukleieren oder sich an die Oberfläche vorhandener Partikel anlagern (Seinfeld and Pandis, 1998).

Eine zweite Klassifizierung unterscheidet zwischen natürlichem und anthropogenem Ursprung der Aerosole. Winderosion natürlicher Landflächen, Vulkane, natürliche Waldfeuer und Konversion flüchtiger biogener Gase zu Partikeln stellen natürliche Quellen dar. Anthropogene Quellen sind Verbrennungsprozesse, industrielle Emissionen sowie der Straßenverkehr (Seinfeld and Pandis, 1998).

Die chemische Zusammensetzung und die mikrophysikalischen Eigenschaften atmosphärischer Aerosole sind vielfältigen Einflüssen ausgesetzt. Unterschiedliche Prozesse wirken sich auf bestimmte Partikelgrößen besonders aus. Es werden üblicherweise vier Größenfraktionen unterschieden. Abb. 1.1 zeigt die relevanten Prozesse, die Bildung und Abbau atmosphärischer Aerosole beeinflussen. Die Senken für Aerosole sind für die einzelnen Größenfraktionen verschieden. Bei den schweren Partikeln der groben Fraktion ($> 2.5 \mu\text{m}$) bildet Sedimentation den hauptsächlichen Verlustprozess. Partikel zwischen

1. Einleitung

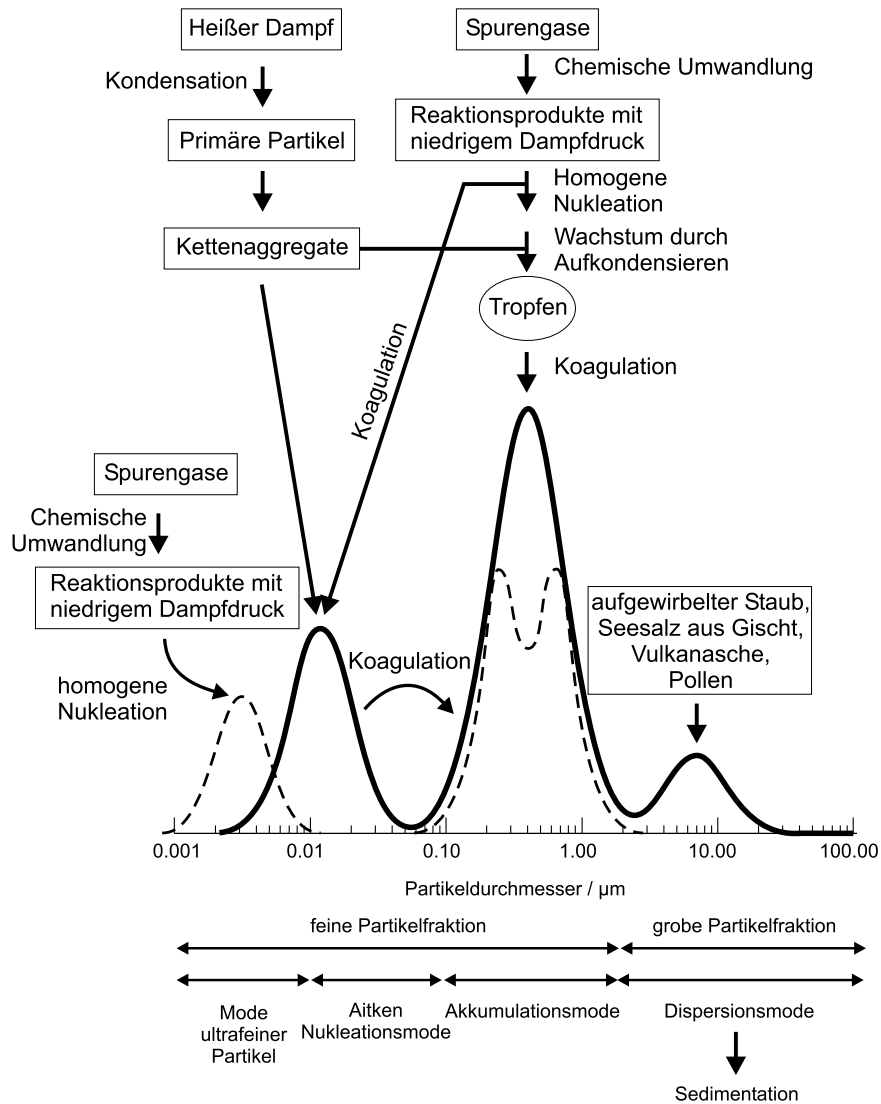


Abbildung 1.1.: Größenverteilung atmosphärischer Aerosole sowie Quellprozesse und Senken. Entnommen aus Finlayson-Pitts and Pitts (2000). In der Literatur wird von einer viermodalen Größenverteilung ausgegangen. Als durchgezogene Linie ist die ursprüngliche Annahme einer trimodalen Verteilung nach Whitby and Sverdrup (1980) gezeigt. Die gestrichelte Verteilung berücksichtigt zusätzlich ultrafeine Partikel sowie eine bimodale Akkumulationsmode.

100 nm und 1 μm gehören der Akkumulationsmode an und verschwinden vorwiegend durch trockene oder feuchte Deposition aus der Atmosphäre. Trockene Deposition wird als Anlagerung der Partikel an Oberflächen nach konvektivem Transport bezeichnet. Bei feuchter Deposition werden die Partikel zunächst in übersättigtem Wasserdampf aktiviert und wachsen schließlich zu Wolkentröpfchen, die ausregnen. Die Aitkenmode umfasst Partikel mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm. Der dominierende Verlustprozess in dieser Größenfraktion ist Koagulation mit anderen Partikeln der Aitkenmode. Auch Wachstum durch Kondensation gering flüchtiger Verbindungen auf den Partikeloberflächen spielt eine Rolle. Ultrafeine Partikel kleiner als 10 nm wachsen ebenfalls durch Kondensation übersättigter Dämpfe und gelangen so in die Aitkenmode. Die Verweildauer von Aerosolen in der Atmosphäre reicht von Stunden bis Wochen und ist von den Aerosoleigenschaften und von den meteorologischen Bedingungen abhängig (Pöschl, 2005; Raes et al., 2000; Williams et al., 2002).

Durch ihre hohe chemische und physikalische Variabilität haben Aerosole Einfluss auf verschiedenste Bereiche der Umwelt und der Gesundheit. Abhängig von ihren optischen Eigenschaften können Aerosole Sonnenlicht entweder absorbieren (Beispiel: Ruß) oder streuen (Beispiel: sulfathaltige Partikel). Dies wird als direkter Effekt auf die Strahlungsbilanz der Erde bezeichnet. Der vierte Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) gibt die Stärke dieses Effekts mit $-0.5 \pm 0.4 \text{ Wm}^{-2}$ an (Forster et al., 2007). Das — auch unter Berücksichtigung der Toleranz — negative Vorzeichen zeigt, dass der direkte Effekt kühlend auf das Klima der Erde wirkt. Aufgrund ihrer Hygroskopizität bilden Aerosole Kondensationskeime (CCN, Cloud condensation nuclei, oder IN, Ice nuclei) für Wolkentröpfchen oder Eiskristalle. Erhöhte Partikelkonzentrationen führen zu kleineren Tröpfchen und damit zu verringerten Niederschlägen. Damit einher geht eine Erhöhung des Albedos der Wolken. Dies wird als indirekter Effekt der Aerosole auf die Strahlungsbilanz der Erde bezeichnet. Seine Stärke beträgt -0.7 Wm^{-2} mit einem Toleranzbereich von -0.3 bis -1.8 Wm^{-2} (Forster et al., 2007). Eine kürzlich durchgeführte Studie (Kiendler-Scharr et al., 2009a) deutet allerdings auf eine Relativierung dieses Effekts hin und zeigt, wie wenig die zu Grunde liegenden Prozesse bislang verstanden sind.

Weiterhin stellen Partikel eine große Oberfläche in der Atmosphäre dar, an der chemische Reaktionen ablaufen können. Hierdurch wird auch die Chemie in der Gasphase beeinflusst (Pöschl, 2005).

Schließlich können Aerosole negative Auswirkungen auf die Gesundheit haben. Insbesondere Partikel kleiner als 100 nm können effizient in die Lunge vordringen und über Membranen auch in den Blutkreislauf gelangen. Herz-, Gefäß- und Atemwegserkrankungen sowie Allergien bilden die Folgeerscheinungen. Die Auswirkungen hängen von der kumulierten inkorporierten Aerosolmenge ab, somit sind sowohl Aerosolkonzentration als

1. Einleitung

auch Dauer der Exposition für gesundheitliche Schäden relevant (Pöschl, 2005; Pope, 2007).

1.2. Bildung von sekundärem organischen Aerosol

Verschiedene Studien zeigen (Kanakidou et al., 2005), dass sekundäres organisches Aerosol (SOA) mit Anteilen von mehr als 50 % einen Hauptbestandteil des organischen Aerosols bildet. Regional, beispielsweise über ausgedehnten Waldgebieten in den Tropen und den borealen Zonen der Erde, können bis zu 90 % des organischen Aerosols sekundär sein. Aktuelle Modelle unterschätzen die Menge an SOA um eine bis zwei Größenordnungen (Heald et al., 2005; Volkamer et al., 2006; Goldstein and Galbally, 2007).

In der Atmosphäre wird SOA durch die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen (VOC, Volatile organic compounds) mit Ozon, OH- und NO₃-Radikalen gebildet. Die Oxidationsprodukte haben eine geringere Volatilität als ihre Vorläufer und eine höhere Polarität (Odum et al., 1996; Seinfeld and Pankow, 2003). Erhöht sich die Konzentration der Oxidationsprodukte soweit, dass der Sättigungsdampfdruck überschritten wird, kann die Verbindung in die Partikelphase kondensieren. Dieser Prozess wird als homogene Nukleation bezeichnet. Der Dampfdruck bleibt dann auch weiterhin auf dem Sättigungsdampfdruck konstant, während die Konzentration in der Partikelphase wächst. Falls bereits Partikel aus der gleichen oder aus anderen chemischen Verbindungen vorliegen, können Substanzen auch in Konzentrationen unterhalb ihres Sättigungsdampfdrucks auf die vorhandenen Partikel kondensieren. Dadurch kann die Menge von gebildetem SOA in Abhängigkeit der Konzentration des Vorläufers erheblich steigen.

1.3. Chemische Zusammensetzung von atmosphärischem Aerosol

Die chemische Zusammensetzung von atmosphärischem Aerosol variiert von leicht verdampfbaren Komponenten wie Wasser und organischen Verbindungen, sowie Sulfat, Nitrat und Ammonium bis hin zu temperaturstabilen mineralischen Substanzen, Metallen oder elementarem Kohlenstoff (Seinfeld and Pandis, 1998). Abb. 1.2 zeigt die Zusammensetzung von Partikeln kleiner als 1 μm (PM₁), die bei 600 °C verdampfbar sind (Zhang et al., 2007). Die Messungen wurden mit Aerosol-Massenspektrometern (AMS) an verschiedenen Orten der nördlichen Hemisphäre durchgeführt. Es zeigt sich, dass organisches Aerosol mit Massenanteilen zwischen 18 und 70 % einen Hauptbestandteil der Partikel bildet.

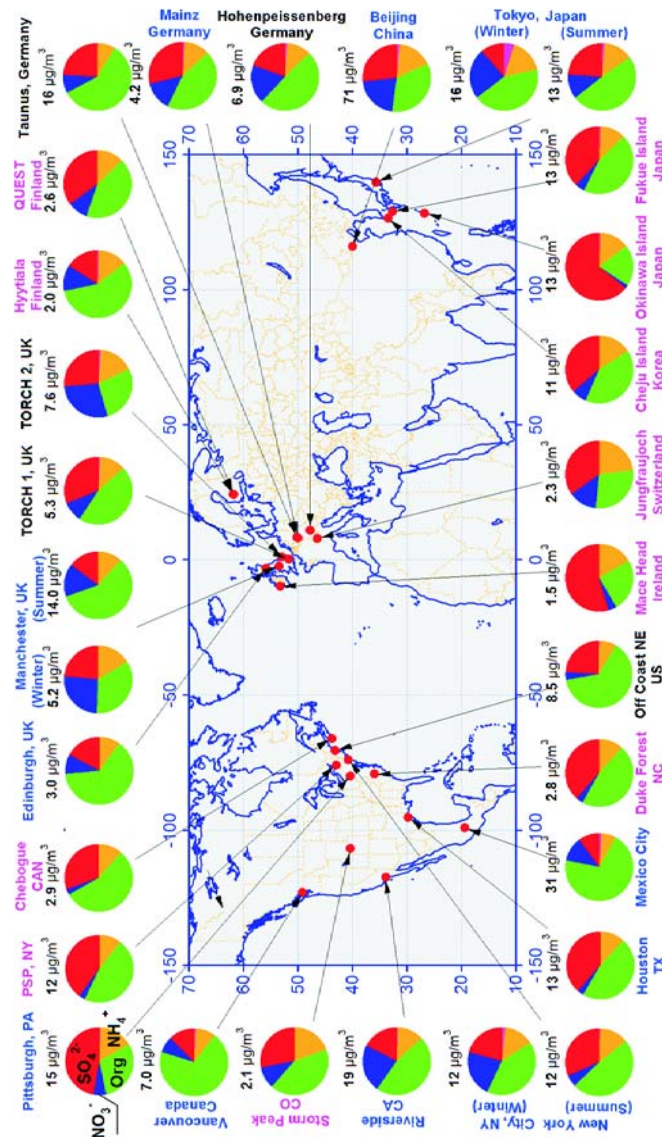


Abbildung 1.2.: Chemische Zusammensetzung von PM₁, bestimmt mit dem AMS. Die Messungen fanden in urbanen Gebieten (blaue Schrift), <100 Meilen in Richtung der Abluft größerer Städte (schwarze Schrift) und in Gebieten abseits (>100 Meilen) anthropogener Verschmutzung (violette Schrift) statt. Die Tortendiagramme zeigen die Massenkonzentration und die chemische Zusammensetzung aufgeschlüsselt nach organischen Fragmenten (grün), Sulfat (rot), Nitrat (blau), Ammonium (orange) und Chlor (pink). Entnommen aus Zhang et al. (2007).

1. Einleitung

In Mexico City oder Vancouver stammen besonders hohe Anteile aus anthropogenen Verbrennungsprozessen (Boudries et al., 2004; Volkamer et al., 2006; Dzepina et al., 2007). Sulfat bildet eine weitere wichtige Klasse mit Massenanteilen zwischen 10 und 67 %, wobei hier küstennahe Orte in Ostasien oder auf Irland die höchsten Werte aufweisen. Die verbleibende Partikelmasse kann Nitrat und Ammonium und, in geringen Mengen, Chlorverbindungen zugeordnet werden.

Wenngleich die Trennung in organische und anorganische Spezies mit dem AMS gut gelingt, so ist die chemische Zusammensetzung der organischen Spezies noch weitgehend unbekannt. Wie aus Rogge et al. (1993) deutlich wird, kann lediglich ein kleiner Anteil der organischen Spezies molekular identifiziert werden. Aufgrund des Einflusses der chemischen Zusammensetzung der Aerosole auf klimatische und atmosphärenchemische Effekte sowie die Gesundheit ist es dennoch wichtig, mehr über die Eigenschaften des organischen Anteils in Aerosolen zu wissen.

Eine wesentliche Herausforderung für die Aufschlüsselung der organischen Spezies stellt die Vielzahl an organischen Vorläufern dar, die zur Bildung von SOA in der Atmosphäre beitragen. Goldstein and Galbally (2007) schätzen die Zahl der bislang gemessenen verschiedenen organischen Verbindungen auf 10^4 bis 10^5 . Unter Berücksichtigung von Isomeren kann diese Zahl auf über 10^6 ansteigen. Entsprechend groß ist die Bandbreite der Polarität, Volatilität und Masse dieser Substanzen. Die größten Emissionen stammen dabei aus biogenen Quellen. Neben Methan werden große Mengen weiterer VOC emittiert, darunter Isopren (C_5H_8), Monoterpene ($C_{10}H_{16}$), Sesquiterpene ($C_{15}H_{24}$) (Abb. 1.3) und weitere oxygenierte Substanzen. Die jährlichen Emissionen dieser VOC werden auf 430 - 1150 Tg/a Kohlenstoff geschätzt, mit einem Anteil von 130 - 480 Tg/a Kohlenstoff in Form von Monoterpenen (Guenther et al., 1995). Die anthropogenen VOC-Emissionen liegen demgegenüber mit 160 Tg/a Kohlenstoff um eine Größenordnung unter den biogenen Emissionen. Die Bandbreite dieser Schätzungen zeigt jedoch, dass noch große Unsicherheit über die Emissionen existiert.

1.4. Bedeutung von biogenem Aerosol

Die Dominanz biogener-VOC Emissionen und der hohe Anteil von SOA in der Atmosphäre lassen biogenem sekundären organischen Aerosol (BSOA) besondere Bedeutung zukommen. Eine wichtige Quelle biogener Emissionen ist der boreale Wald, der ein Drittel der gesamten Waldfläche der Erde ausmacht. Tunved et al. (2006) zeigten durch Trajektorienanalyse in Zentral- und Nordfinnland, dass der europäische boreale Wald erhebliche Produktionsraten von BSOA sowohl nach Anzahl als auch nach Masse besitzt. Insbesondere Mono- und Sesquiterpene tragen zur Bildung und zum Wachstum der biogenen Partikel

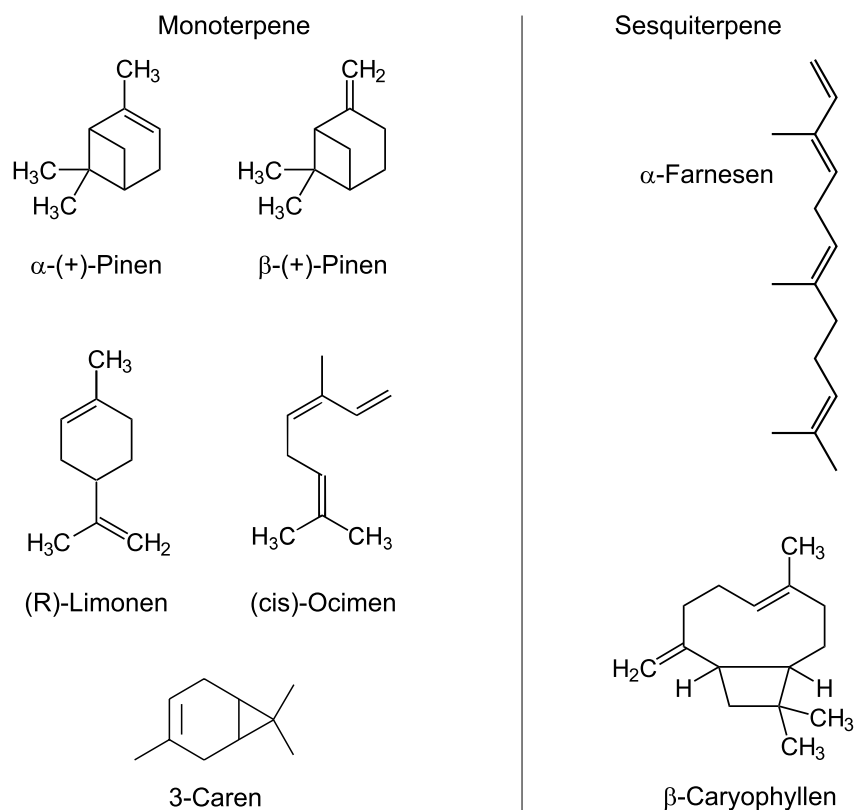


Abbildung 1.3.: Typische Mono- und Sesquiterpenedes borealen Waldes. Diese Terpene werden als Vorläufersubstanzen für die Erzeugung und photochemische Alterung von biogenem SOA in den Aerosolkammern SAPHIR und AIDA verwendet.

bei (Bonn et al., 2008; Laaksonen et al., 2008). Pflanzen produzieren und emittieren diese Terpene einerseits während ihres natürlichen Metabolismus. Das Monoterpene Ocimen sowie Sesquiterpene werden andererseits verstärkt produziert, wenn Pflanzen unter Stress stehen.

Vom späten Frühling an bis in den frühen Herbst liegt die Aerosolkonzentration über dem borealen Wald typischerweise bei 1000 bis 2000 Partikel/cm³ mit einer Größe von 40 bis 100 nm. Die Partikel entstehen aus häufig auftretenden Nukleationsereignissen (Tunved et al., 2006). Die Bildung von Aerosol über dem borealen Wald trägt damit entscheidend zur Konzentration von CCN und von Wolkenröpfchen über diesen Gebieten bei (Kerminen et al., 2005). Dadurch ergeben sich Auswirkungen auf den indirekten Effekt auf die Strahlungsbilanz der Erde. Die Messungen in dieser Studie wurden an abgelegenen Stationen in Finnland durchgeführt und legen somit nahe, dass ähnliche Mechanismen für

1. Einleitung

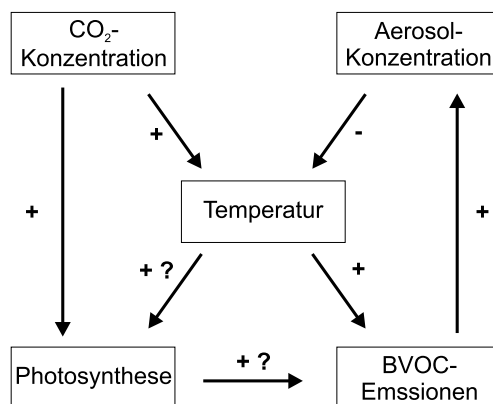


Abbildung 1.4.: Rückkopplungen zwischen BVOC-Emissionen, Aerosolen und Klima. Nach Kulmala et al. (2004).

große Regionen der nördlichen Hemisphäre eine Rolle spielen. Sie zeigen, dass der boreale Wald eine starke Quelle für klimarelevante Aerosole darstellt.

In Kulmala et al. (2004) wurde ein Rückkopplungsmechanismus vorgeschlagen, der BVOC-Emissionen aus der Vegetation mit der Bildung von Aerosol und dem Klima in Verbindung setzt (Abb. 1.4). Ausgangspunkt ist eine steigende CO₂-Konzentration in der Atmosphäre, die zu beschleunigter Photosynthese führt. Durch das verstärkte Pflanzenwachstum können mehr BVOC in die Atmosphäre emittiert werden, was wiederum höhere Aerosolkonzentrationen zur Folge hat. Der direkte und indirekte Effekt verstärkt hierdurch die kühlende Wirkung der Aerosole. Biogene Aerosole tragen durch diesen Mechanismus zu einer Abschwächung der Änderung der Strahlungsbilanz bei steigender CO₂-Konzentration bei. Neue Studien der Partikelbildung aus borealen Spezies in der Jülicher Pflanzenkammer (Kiendler-Scharr et al., 2009a) haben jedoch gezeigt, dass diese Abschwächung weniger stark ausfallen könnte als vermutet. Das ebenfalls von Pflanzen emittierte Isopren hemmt die Partikelbildung und greift somit abschwächend in den Pfad von BVOC-Emissionen zu Aerosol in Abb. 1.4 ein.

1.5. Ziel dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Experimente zur Bildung und chemischen Alterung von Aerosol aus der Oxidation von biogenen Vorläufern durchgeführt. Der Begriff chemische Alterung bezeichnet die fortschreitende chemische Umwandlung der Verbindungen im atmosphärischen Aerosol, insbesondere deren Oxidation. Ein erster Satz von Experimenten fand an der Jülicher Pflanzenkammer statt. Hier wurden typische Baumspesies aus bo-

1.5. Ziel dieser Arbeit

realen, gemäßigten und mediterranen Wäldern eingesetzt und die Partikelbildung aus den realen Emissionsgemischen dieser Bäume untersucht. Weiterhin wurden Simulationsexperimente an Aerosolkammern durchgeführt, bei denen als Vorläufer einzelne Monoterpenen oder definierte Terpengemische eingesetzt wurden.

Ziel dieser Arbeit war die chemische Charakterisierung der biogenen Partikel mit dem Aerosol-Massenspektrometer (AMS) mittels statistischer Methoden. Die Ergebnisse sollten mit Messungen weiterer Aerosol- oder Gasphaseneigenschaften verglichen werden. Als Aussage sollte eine Verbindung zwischen der chemischen Zusammensetzung und dem chemischen Alter der Aerosole mit den Resultaten der statistischen Analysen hergestellt werden.

Die Arbeit ist gegliedert in einen methodischen Teil, der die Aerosolkammern (Abschnitt 2.1) und die eingesetzten Messinstrumente (Abschnitt 2.2) vorstellt. Abschnitt 2.3 beschreibt detailliert die statistischen Methoden Clusteranalyse, Elementaranalyse und Positive Matrix-Faktorisierung (PMF) und zeigt, wie die Methoden bei der Analyse der Experimente eingesetzt werden. Im experimentellen Teil wird ein Überblick über die durchgeführten Experimente gegeben (Kapitel 3). Anschließend werden die Clusteranalyse (Abschnitt 4.1), Elementaranalyse (Abschnitt 4.2) und PMF (Abschnitt 4.3) jeweils auf die durchgeführten Experimente angewandt. Ein abschließendes experimentelles Kapitel geht auf Änderungen in der chemischen Zusammensetzung des Aerosols ein, wenn die volatilsten Substanzen durch Erhitzen daraus entfernt wurden (Abschnitt 4.4). Schließlich wird in Kapitel 5 die Oxidation von Monoterpenen durch ein konzeptionelles Modell nachvollzogen und im Vergleich zu PMF-Faktoren eines photochemischen Alterungsexperimentes interpretiert. Zu jedem Abschnitt findet eine Diskussion der Ergebnisse mit einem Vergleich zu Daten statt, die mit anderen Geräten gemessen wurden.

1. Einleitung

2. Messung und Analyse von BSOA

2.1. Aerosolkammern

Die Studien in dieser Arbeit wurden in Simulationskammern durchgeführt. Dabei handelt es sich um Kammern, die es erlauben, Aerosole unter kontrollierten Bedingungen zu erzeugen sowie deren Eigenschaften über längere Zeit zu untersuchen. Im Gegensatz zu Messungen an Außenluft erleichtert dies die gezielte Aufklärung von chemischen und physikalischen Prozessen der Aerosoldynamik. In dieser Arbeit wurden Experimente an drei Aerosolkammern durchgeführt, die in den folgenden Abschnitten beschrieben werden.

2.1.1. SAPHIR

Die Atmosphärensimulationskammer SAPHIR (Simulation of Atmospheric Photochemistry in a large Reaction chamber, Rohrer et al. (2005), Abb. 2.1) besteht aus einer doppelwandigen, chemisch inerten FEP-Folie, die einen horizontal ausgerichteten Zylinder bildet. Die Kammer ist umgeben von lamellenförmigen Jalousien, die innerhalb von etwa 30 Sekun-



Abbildung 2.1.: Die SAPHIR-Kammer am Forschungszentrum Jülich.

2. Messung und Analyse von BSOA

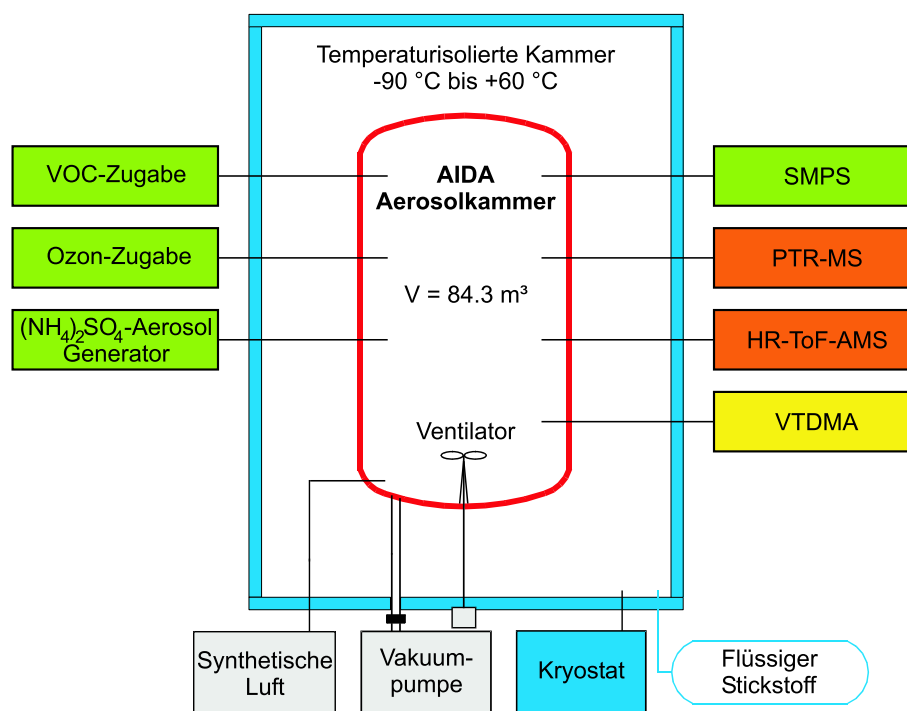


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung der AIDA-Kammer am Forschungszentrum Karlsruhe mit der hier verwendeten Instrumentierung.

den geöffnet oder geschlossen werden können. Im geöffneten Zustand kann Sonnenlicht durch die FEP-Folie scheinen, die im photochemisch aktiven Wellenlängenbereich von 280 - 420 nm eine hohe Transmission von $\geq 90\%$ aufweist. Dies erlaubt die Durchführung photochemischer Experimente mit einem natürlichen Lichtspektrum. Bei geschlossenem Jalousiensystem ist das Kammerinnere dunkel, wodurch das Studium atmosphärischer Nachtchemie ermöglicht wird. Mit einem Innenraum von 270 m^3 und einem niedrigen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis von $\sim 1\text{ m}^{-1}$ werden Wandverluste minimiert. Um eine möglichst vollständige Abschirmung der Kammerluft gegen die Umgebung zu erreichen, wird durch einen schwachen Reinluftstrom stets ein geringer Überdruck im Kammerinneren aufrechterhalten. Zudem wird der Raum zwischen den beiden Folienwänden kontinuierlich mit hochreiner, synthetischer Luft (Linde, Reinheit 6.0) gespült.

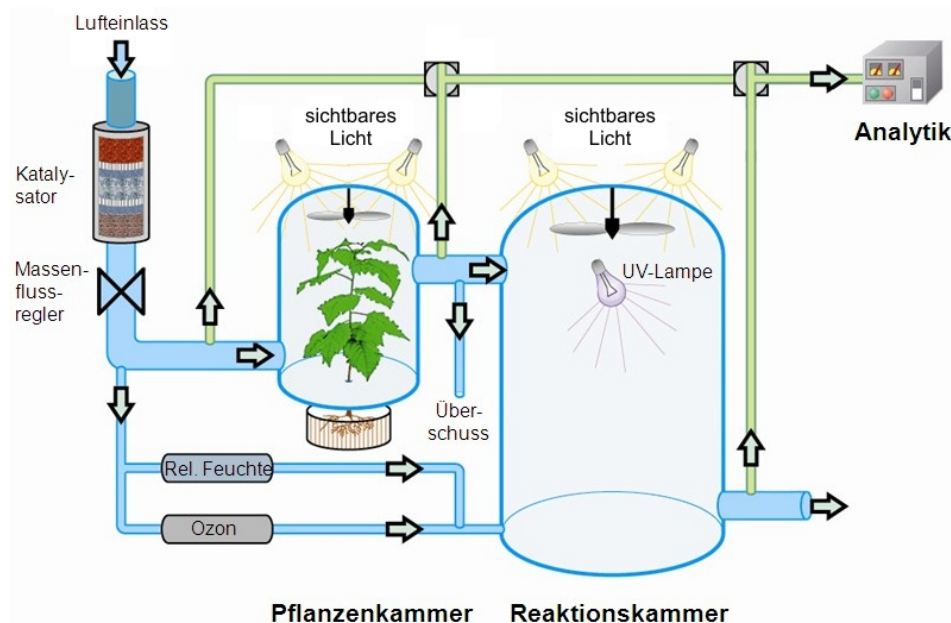


Abbildung 2.3.: Die Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich.

2.1.2. AIDA

Abb. 2.2 zeigt eine schematische Darstellung der AIDA-Kammer (Aerosols, Interactions and Dynamics in the Atmosphere) des Forschungszentrums Karlsruhe mit der für diese Arbeit relevanten Instrumentierung. Eine detaillierte Beschreibung der Aerosolkammer ist in Saathoff et al. (2003) gegeben. Die Kammer besteht aus einem Aluminiumzylinder mit einem Volumen von 84.3 m^3 . Sie ist in einem thermisch isolierten Behälter untergebracht und kann auf einer beliebigen Temperatur zwischen $+60 \text{ °C}$ und -90 °C konstant gehalten werden. Dieser breite Temperaturbereich ermöglicht beispielsweise Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der SOA-Bildung oder Studien zu Eiskeimeigenschaften von Partikeln. Im Gegensatz zu SAPHIR finden AIDA-Experimente in Dunkelheit statt.

2.1.3. Pflanzenkammer

Die Jülicher Pflanzen-Aerosol-Atmosphären-Kammer (JPAC, Abb. 2.3) besteht aus zwei separaten Borsilikat-Glas-Gefäßen und dient der Untersuchung atmosphärischer Prozesse an pflanzenemittierten VOC. In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Bildung von BSOA aus diesen Emissionen und der Messung der chemischen Zusammensetzung der Aerosole mit dem AMS. Eine ausführliche Beschreibung der Pflanzenkammer, des Messaufbaus

2. Messung und Analyse von BSOA

und des Ablaufs der Experimente findet sich in Mentel et al. (2009).

Die wesentlichen Merkmale des Aufbaus sind einerseits eine Trennung von VOC-Produktion und VOC-Oxidation, wodurch Umweltbedingungen wie Temperatur und Feuchte der Luft in beiden Prozessen individuell kontrolliert werden können. Andererseits sind durch die Verwendung lebender Bäume Studien an atmosphärisch vorkommenden VOC-Gemischen möglich. Beide Kammern können unabhängig voneinander auf Temperaturen zwischen 10 °C und 50 °C stabilisiert werden. In der ersten Kammer (1150 Liter) finden bis zu sieben Bäume bis etwa 1 m Höhe Platz. Die Pflanztöpfe mit den Wurzeln der Bäume stehen unterhalb der Kammer. Die Stämme werden durch Bohrungen im Teflonboden der Kammer nach innen geführt, so dass sich nur der nadel- oder laubtragende Teil der Bäume innerhalb der Kammer befindet. Die Durchführungen werden mit Optosil[®] (Bayer) gasdicht verschlossen. Entladungslampen beleuchten die Pflanzen und führen zur Emission von VOC. Diese werden durch einen Reinluftstrom kontinuierlich in die zweite Kammer überführt. In dieser Reaktionskammer (1450 Liter) werden die VOC oxidiert und Partikel gebildet. Die Analytik beinhaltet Gasphasen- und Partikelmessgeräte. Die Kammern arbeiten als Durchflussreaktoren (CSTRs, Continuously stirred tank reactors), die Aufenthaltsdauer beträgt in der Pflanzenkammer 20 Minuten, in der Reaktionskammer 65 Minuten.

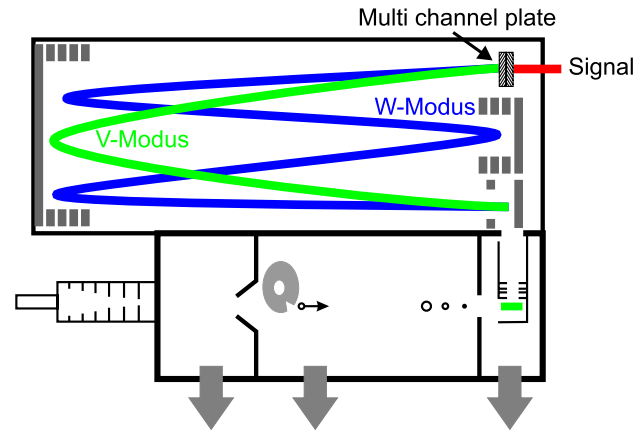
2.2. Instrumentierung

2.2.1. Aerosol Massenspektrometer

Das Aerosol Massenspektrometer (AMS) von Aerodyne Research Inc, Massachusetts, dient zur Messung der chemischen Zusammensetzung von verdampfbaren Aerosolpartikeln (Jayne et al., 2000; Jimenez et al., 2003). Das Gerät arbeitet mit einer hohen Zeitaufösung im Bereich von Sekunden und erstellt sowohl Massenspektren der integralen Partikelverteilung als auch chemisch aufgelöste Größenverteilungen der Partikel. Es existieren mehrere Varianten des Geräts, die sich in der Ionisierungsmethode und in der Detektionstechnik unterscheiden. In dieser Arbeit werden Messungen mit dem Quadrupol-Massenspektrometer (Q-AMS) und dem hochauflösenden Flugzeitmassenspektrometer (HR-ToF-AMS, DeCarlo et al. (2006)) vorgestellt. Abb. 2.4 zeigt den schematischen Aufbau des Instruments, der sich in die Abschnitte Einlasssystem, Partikel-Flugzeitstrecke und Detektionseinheit gliedert.

Am Beginn des Einlasssystems beschränkt eine kritische Öffnung von 100 μm Innendurchmesser den Probenstrom auf etwa 80 cm^3/min . Das Aerosol passiert eine aerodynamische Linse, die aus einer Anordnung aus sechs aufeinander folgenden, enger werdenden metallischen Ringlochblenden aufgebaut ist (Liu et al., 1995a,b). Nach Durchlaufen al-

a) HR-ToF Massenspektrometer



b) Quadrupol Massenspektrometer

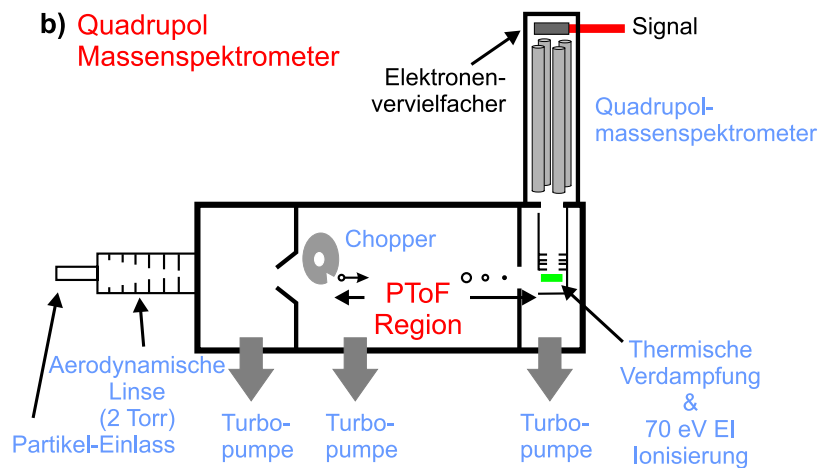


Abbildung 2.4.: Aerosol Massenspektrometer (AMS). a) zeigt ein Schema des HR-ToF-AMS und b) des Q-AMS. Beide Instrumente besitzen eine identisch aufgebaute Partikel-Flugzeitkammer (nur in b) beschriftet). Im HR-ToF-AMS schließt sich eine Ionen-Flugzeitkammer an, in der die Ionenbahn im V-Modus oder W-Modus verlaufen kann. Im Q-AMS schließt sich ein Quadrupol-Massenspektrometer an. Nach DeCarlo et al. (2006).

ler Blenden sind die Partikel zu einem leicht divergenten Partikelstrahl von unter 1 mm Durchmesser kollimiert. Partikel zwischen 50 nm und 700 nm werden nahezu vollständig transmittiert (Liu et al., 2007). Am Ausgang der aerodynamischen Linse schließt sich eine Vakuumkammer mit einem Druck von 10^{-2} hPa an. Das divergent expandierende Gas

2. Messung und Analyse von BSOA

wird hier abgepumpt, während der durch die Überschall-expansion beschleunigte Partikelstrahl durch einen Skimmer eine zweite Vakuumkammer mit 10^{-5} hPa erreicht. Hierdurch wird die Partikelkonzentration relativ zu der Gaskonzentration um etwa 10^7 angereichert. Trotz dieser starken Anreicherung liegt das Signal von Luftmolekülen (N_2^+ : m/z 28, O_2^+ : m/z 32) meist um mehrere Größenordnungen über dem Signal partikulärer Fragmente. Da die Konzentration der Luftmoleküle konstant ist, werden diese Signale als Referenz für die Sensitivität des Detektors herangezogen.

Am Ende der zweiten Vakuumkammer treffen die Partikel auf einem konkav geformten Verdampfer bei etwa 600 °C auf. Die volatilen und semivolatilen Bestandteile der Partikel verdampfen und werden durch Elektronenstoß bei 70 eV ionisiert. Durch eine Ionenoptik werden die Ionen schließlich in die Detektionseinheit transferiert.

In beiden Geräten werden jeweils zwei Massenspektren aufgenommen, um die Aerosol-Massenkonzentration zu bestimmen. Dazu kann durch ein Chopperrad der Partikelstrahl entweder vollständig blockiert oder vollständig durchgelassen werden. Im ersten Fall wird ein Massenspektrum des Untergrunds im Instrument aufgenommen. Anschließend wird der Partikelstrahl freigegeben und es wird die Probe zusammen mit dem Untergrund gemessen. Die Differenz des ersten vom zweiten Massenspektrum gibt somit das Massenspektrum der Probe.

Im HR-ToF-AMS besteht die Detektionseinheit aus einer Ionen-Flugzeitkammer. Durch Pulse mit einer Frequenz im kHz-Bereich wird die Ionenflugbahn am Eingang der Kammer transversal abgelenkt. Nach Durchlaufen einer Flugzeitstrecke erreichen die Ionen am Ausgang der Kammer eine MCP (Multi channel plate), in der durch Vervielfachung von Sekundärelektronen ein messbares Signal erzeugt wird. Je nach Einstellungen können Massenspektren bis $m/z > 1000$ aufgenommen werden. Da die Flugzeit der Ionen quadratisch von m/z abhängt, können somit unterschiedlich schwere Fragmente separiert werden. Je nach Einstellung der Potentiale in der Ionenflugzeitkammer können die Ionen unterschiedliche Bahnen durchlaufen. Im V-Modus (grün in Abb. 2.4) findet eine einzelne Umkehr der Flugbahn statt. Die Sensitivität liegt für organische Fragmente bei 22 ng (1 min Messzeit) mit einer Auflösung (FWHM) von 2100 (m/z 200). Im W-Modus ist die Flugbahn verlängert, wodurch sich die Auflösung auf 4300 (m/z 200) erhöht (DeCarlo et al., 2006). Durch die längere Flugbahn und die kleinere Rate, mit der Ionen auf diese Bahn extrahiert werden, verringert sich jedoch die Sensitivität um etwa einen Faktor 50.

Im Q-AMS besteht die Detektionseinheit aus einem Quadrupol-Massenselektor mit anschließendem Elektronenvervielfacher. Ein Massenspektrum wird aufgenommen, indem das selektierte Verhältnis von Masse zu Ladung (m/z) von 0 bis 300 durchgestimmt wird. Die Massenauflösung beträgt 1 amu. Daher wird im Folgenden von UMR-Massenspektren (unit mass resolution) gesprochen.

Neben Massenspektren der gesamten Partikelverteilung können mit dem AMS auch Größenverteilungen der Partikel ermittelt werden (PToF-Modus, Particle time-of-flight-Modus). Zu diesem Zweck kann das rotierende Chopperrad in eine mittlere Stellung gebracht werden. Der Partikelstrahl trifft somit in periodischen Abständen auf einen Spalt im Chopperrad und wird dadurch in Pakete aufgeteilt. Die Moleküle und Partikel, die den Spalt passieren, haben eine höhere Geschwindigkeit, je kleiner sie sind. Daher werden zunächst Massenspektren der Luftmoleküle detektiert und anschließend Massenspektren von Partikeln wachsender Größe aufgenommen. Die Partikelflugzeit entspricht der Zeit, die die Partikel vom Chopper zum Ofen benötigen, da die Flugzeit der Ionen im Verhältnis dazu kurz ist. Mit der bekannten Entfernung des Choppers zum Ofen kann die Geschwindigkeit der Partikel errechnet werden. Die Geschwindigkeit der Partikel ist durch die Expansion in die Vakuumkammer von deren vakuumaerodynamischen Durchmesser d_{va} (Gl. (2.1)) abhängig. Auf diese Weise werden chemisch aufgelöste Massenverteilungen erhalten. Durch die Anwendung eines 1 %-Chopperspalts geht 99 % des Signals bei PToF-Messungen verloren. Aus diesem Grund wird der PToF-Modus bei Messungen mit dem HR-ToF-AMS nur im höher sensitiven V-Modus angewandt.

Kalibrierung des AMS

Die Bedienung des AMS umfasst mehrere Kalibrierungen, von denen hier nur diejenigen aufgeführt sind, die routinemäßig vor den Messungen durchgeführt werden.

Im PToF-Modus werden unterschiedlich große Partikel in Anhängigkeit der Partikelflugzeit detektiert. Um die Partikelflugzeit in die Partikelgröße umzurechnen, wird eine Größenkalibrierung durchgeführt. Als Referenzpartikel werden Polystyrol-Latex-Kugeln (PSL) verwendet, da diese kugelförmig sind, eine konstante Dichte von 1.05 g/cm^3 aufweisen und als monodisperse Größenverteilungen verfügbar sind. Zur Kalibrierung wird die Partikelflugzeit von mehreren Größen im Bereich von 80 nm bis 600 nm gemessen. Aufgrund der thermischen Stabilität des Materials wird die Kalibrierung bei einer erhöhten Verdampfungstemperatur von 900 °C durchgeführt.

Die Kalibrierung des vakuumaerodynamischen Partikeldurchmessers d_{va} gegen die Partikelflugzeit t_p findet über folgende Abhängigkeit statt (Jayne et al., 2000):

$$v = \frac{s}{t_p} = v_l + \frac{v_g - v_l}{1 + \left(\frac{d_{va}}{D^*}\right)^b}. \quad (2.1)$$

Darin ist v in m/s die aus der gemessenen Partikelflugzeit t_p und der bekannten Flugzeitstrecke s berechnete Partikelgeschwindigkeit und d_{va} der bekannte vakuumaerodynamische Durchmesser der Referenzpartikel. v_g und v_l bezeichnen die Gasgeschwindigkeit nach, beziehungsweise in der aerodynamischen Linse in m/s. D^* in nm und b sind Kali-

2. Messung und Analyse von BSOA

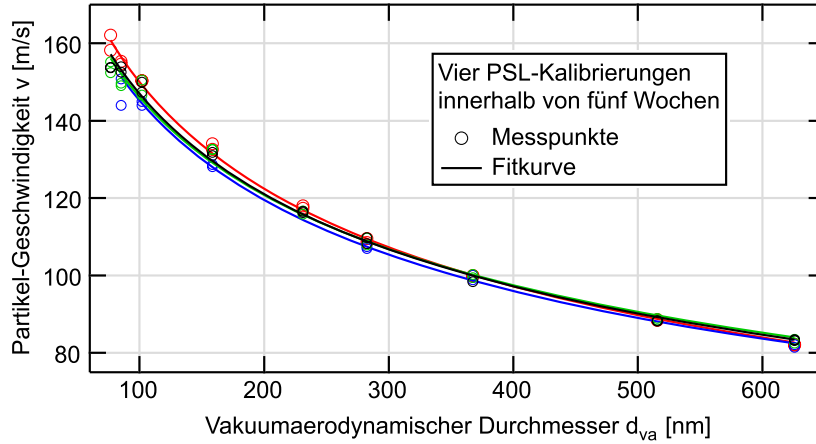


Abbildung 2.5.: Größenkalibrierung des AMS. Gezeigt sind Messdaten (Punkte) und Fitkurven (Linien) von vier Kalibrierungen, die farblich unterschieden sind.

brierungskonstanten und werden zusammen mit v_g und v_l durch den Fit von Gl. (2.1) an die Messpunkte erhalten. Abb. 2.5 zeigt ein typisches Ergebnis einer Serie von vier Kalibrierungen, die innerhalb von fünf Wochen durchgeführt wurden. Die Messpunkte und die Fitkurven weichen nur wenig voneinander ab, es ist keine Drift im Gerät zu beobachten. Typischerweise ist die Stabilität dieser Kalibration sehr hoch.

Die Massenspektrometer messen ein Signal primär als Ionenrate $I_{m,t}$ in $[s^{-1}]$ zum Zeitpunkt t . Um hieraus die Massenkonzentration $C_{s,t}$ einer Spezies s in $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$ zu berechnen, wird die Gleichung

$$C_{s,t} = \frac{M_{\text{NO}_3}}{CE_{s,t} RIE_s IE_{\text{NO}_3} Q_t N_A} \sum_{m=1}^{\max m/z} f_{s,m,t} I_{m,t}. \quad (2.2)$$

verwendet (Jimenez et al., 2003; Allan et al., 2004). Das Signal besteht aus der Summe aller Ionenraten $I_{m,t}$, gewichtet mit dem Anteil $f_{s,m,t}$, den die Spezies s am Fragment mit dem Verhältnis $m/z = m$ hat. Die Massenkonzentration wird durch die relative Ionisierungseffizienz der Spezies RIE_s (einheitenlos) auf die Ionisierungseffizienz IE_{NO_3} der Kalibrierungssubstanz Ammoniumnitrat (molare Masse M_{NO_3}) zurückgeführt. Schließlich gehen im Nenner des Bruchs die Avogadrokonstante N_A , die Sammeleffizienz $CE_{s,t}$ (einheitenlos) der Spezies sowie die volumetrische Flussrate Q_t (in cm^3/s) des Probenstroms in das AMS ein. Die Ionisierungseffizienz IE ist allgemein das Verhältnis aus detektierten

Ionen zu verdampften Molekülen einer Spezies:

$$IE = \frac{\text{detektierte Ionen pro Partikel, IPP}}{\text{verdampfte Moleküle pro Partikel}} \quad (2.3)$$

Sowohl im Q-AMS als auch im HR-ToF-AMS wird trockenes, monodisperses Aerosol aus NH_4NO_3 zur Kalibrierung der Ionisierungseffizienz verwendet. Ammoniumnitrat eignet sich, weil es bei 600 °C vollständig verdampft. Zusätzlich ist die Form und die Dichte der Partikel genau bekannt, was für die Bestimmung von IPP notwendig ist. Die Kalibrierung ist auf Einzelpartikelbasis oder auf Massenbasis möglich. Im ersten Fall werden im AMS Einzelpartikelsignale registriert und IPP über ein vorher bestimmtes Einzelionensignal bestimmt. Durch die bekannte Größe der Partikel ist auch die Zahl der Moleküle pro Partikel bekannt, so dass IE_{NO_3} berechnet werden kann. Bei der Kalibrierung auf Massenbasis wird die Massenkonzentration des monodispersen Aerosols mit dem AMS unter Annahme einer Ionisierungseffizienz gemessen. Gleichzeitig zählt ein Kondensationskeimzähler (CPC, Abschnitt 2.2.2) die Partikelkonzentration. Aus der Größe und Dichte der Partikel lässt sich damit die vom CPC registrierte Massenkonzentration berechnen. Da beide Werte der Massenkonzentration gleich sein müssen, erhält man so eine Korrektur für die angenommene IE_{NO_3} . Die beiden Verfahren stimmen mit einer Abweichung von etwa 30 % überein.

Im HR-ToF-AMS ist schließlich eine manuelle Kalibrierung von m/z über die Ionenflugzeit notwendig. Diese wird durch einen quadratischen Fit an den generell häufig vorhandenen Hintergrundionen N^+ ($m/z=14.00307$), O_2^+ ($m/z=31.9898$) sowie $^{184}\text{W}^+$ ($m/z=183.9509$) durchgeführt. Weiterhin wird vor jeder Kalibrierung der Ionisierungseffizienz im Q-AMS eine untere Schwelle für das Einzelpartikelsignal bei Ammoniumnitratfragmenten bestimmt. Im HR-ToF-AMS wird die Stärke des Einzelionensignals von Hintergrundionen gemessen.

Auf kurzer Zeitskala können Druckschwankungen die Flussrate beeinflussen, während langfristig die Alterung des Detektors die Sensitivität der Geräte abnehmen lässt. Um diese Änderungen zu berücksichtigen, werden bei der Auswertung die Flussrate und die Stärke des Luftsignals auf die Werte während der zeitlich nächstliegenden Kalibrierung der Ionisierungseffizienz bezogen.

Bestimmung des Massenspektrums der organischen Fragmente

AMS Massenspektren sind stark fragmentiert. Dies liegt wesentlich an der harten Ionisierung der Moleküle durch Elektronenstoß bei 70 eV. Anorganische Spezies wie Nitrat (NO^+ : m/z 30, NO_2^+ : m/z 46) und Sulfat (SO^+ : m/z 48, SO_2^+ : m/z 64, SO_3^+ : m/z 80, HSO_3^+ : m/z 81), aber auch Luft (N_2^+ : m/z 28, O_2^+ : m/z 32, Ar^+ : m/z 40) sind gut vonein-

2. Messung und Analyse von BSOA

ander trennbar und besetzen nur wenige m/z . Organische Fragmente finden sich jedoch auf nahezu allen m/z , daher treten Interferenzen mit anorganischen Spezies auf. Während in den hochaufgelösten Spektren des HR-ToF-AMS die verschiedenen Spezies aufgrund ihres unterschiedlichen Massendefekts aufgelöst werden können, ist dies bei UMR-Spektren nicht möglich. Gänzlich unmöglich ist eine Trennung bei identischen Ionen, die organischen und anorganischen Ursprungs sein können. H_2O^+ kann etwa als Luftfeuchtigkeit, als flüssiges Wasser in Partikeln, sowie als Fragment organischer Moleküle in das AMS gelangen. Zur Trennung der Anteile unterschiedlicher Spezies werden Fragmentierungstabellen nach dem Ansatz von Allan et al. (2004) herangezogen. In einer Tabelle stehe jede Spalte für eine Spezies X , deren jeweiliger Anteil an einem Signal auf $m/z = k$ in Zeile k definiert ist. Dabei können Referenzen auf die gleiche Spezies X bei einem anderen m/z , oder auf andere Spezies auftreten. Beispielsweise wird durch den Eintrag „frag_organic[49] = 49,-frag_sulphate[49]“ beschrieben, dass der Anteil des organischen Fragments auf m/z 49 (C_4H^+) dem Gesamtsignal auf m/z 49 entspricht, abzüglich des Sulfat-Fragments auf m/z 49 ($^{33}\text{SO}^+$). Durch Auswerten dieser Beziehungen ergibt sich ein lineares Gleichungssystem, aus dem sich partielle Massenspektren für organische und anorganische Spezies ableiten lassen. In einigen Fällen ist es nötig, die Standardeinträge der Fragmentierungstabelle den Bedingungen des Experiments anzupassen. Die wichtigsten Änderungen sind folgende:

- Durch Abweichungen der Spannungen in der Elektronenoptik des Massenspektrometers zwischen verschiedenen Instrumenten kann die Ionisierungseffizienz von ^{16}O schwanken und muss angepasst werden. Dies wird erreicht, indem eine partikelfreie Messung betrachtet wird. Hier wird das berechnete Verhältnis von ^{16}O zu ^{14}N durch die Fragmentierungstabelle so lange verändert, bis das gesamte Signal auf m/z 16 zu ^{16}O zugeordnet ist und das davon abhängige Ammoniumfragment (NH_2^+) verschwindet.
- Aus Messungen partikelgefilterter Luft lässt sich weiterhin die Konzentration von gasförmigem CO_2 bestimmen. Da die Probe dann keine Partikel enthält, muss das gemessene Signal von CO_2^+ bei m/z 44 vollständig aus der Gasphase stammen. Der Anteil von CO_2 aus der Gasphase wird auf N_2^+ bezogen und kann über einen Faktor in der Fragmentierungstabelle angepasst werden.
- Bei konstanter Luftfeuchte kann der Anteil des gasförmigen Wassers ebenfalls aus der Messung mit Partikelfilter gewonnen werden. Dies wird erreicht, indem der errechnete Beitrag von gasförmigem Wasser zum Signal auf m/z 18 so lange verändert wird, bis der errechnete Beitrag des partikulären Wassers verschwindet. Schwankt die Luftfeuchtigkeit, etwa durch einen Tagesgang, kann dies durch externe Daten

berücksichtigt werden. In diesem Fall wird ein Faktor der Fragmentierungstabelle durch einen Zeitreihenvektor ersetzt.

- Partikelsignale, die mit starken Gasphasensignalen interferieren, sind CO^+ und C_2H_4^+ auf m/z 28 (Interferenz mit N_2^+) und H_2O^+ , das als Fragment von organischen Molekülen auftritt (Interferenz mit H_2O^+ aus der Gasphase und partikulärem Wasser). Im PToF-Modus des AMS lassen sich Gasphasensignal und Partikelsignal bei gleichem m/z trennen, da die Partikel den Verdampfer zu späteren Flugzeiten erreichen als die kleineren Gasmoleküle. Für diese Trennung betrachtet man die PToF-Signale von m/z 18, 28 und 44 und subtrahiert die entsprechenden Signale einer Referenzmessung mit Partikelfilter. Dies eliminiert die Gasphase aus dem PToF-Signal. Die Flächen der verbleibenden Partikelsignale werden zur Fläche von m/z 44 ins Verhältnis gesetzt und somit die Einträge in der Fragmentierungstabelle der organischen Fragmente bei m/z 18 und 28 auf den Anteil der organischen Fragmente bei m/z 44 bezogen. Diese Abhängigkeit von partikulärem CO_2 ist sinnvoll, da durch die Fragmentierung von Carboxylsäuren CO_2^+ , CO^+ und H_2O^+ entstehen können.
- Die Unterscheidung von Sulfat- und Nitratfragmenten von organischen Fragmenten bei gleicher nominaler Masse ist durch den jeweils unterschiedlichen Massendefekt im W-Modus des HR-ToF-AMS leicht möglich. In einigen der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden Q-AMS und HR-ToF-AMS parallel eingesetzt. In diesen Fällen wurden die Ergebnisse der W-Modus-Analyse des Anteils von Sulfat und Nitrat auf das Q-AMS übertragen und die jeweiligen Einträge in der Fragmentierungstabelle beider Instrumente gleich gesetzt.

Fehlerbetrachtung

Die Standardfehler des statistischen Rauschens der Signale in den Massenspektren sind essentiell für die Durchführung von Positiver Matrix-Faktorisierung (PMF). Ebenso werden sie bei der Clusteranalyse verwendet, um zu entscheiden, ob zwei Cluster voneinander verschieden sind oder im Rahmen der Fehler das gleiche Massenspektrum beschreiben.

Zunächst wird die Standardabweichung für jedes m/z bestimmt. Dazu werden n Massenspektren von partikelfreier Luft, beispielsweise unter Verwendung eines Partikelfilters, aufgenommen. Wenn m_i das Signal auf einem beliebigen m/z eines Massenspektrums ist, und \bar{m} den Mittelwert dieser Signale darstellt, dann gilt für die Standardabweichung

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (m_i - \bar{m})^2}. \quad (2.4)$$

2. Messung und Analyse von BSOA

Im Q-AMS wird die Standardabweichung direkt aus dem Differenz-Massenspektrum ermittelt. Im HR-ToF-AMS wird die Standardabweichung aus Hintergrundmassenspektren mit geschlossenem Chopper berechnet, mit der zusätzlichen Annahme, dass das Rauschen des Signals bei geöffnetem und geschlossenem Chopper gleich ist. Dies wurde mehrfach überprüft. Durch Fehlerfortpflanzung gilt dann für die Standardabweichung des Differenz-Massenspektrums:

$$\sigma_m = \sqrt{2}\sigma_{m, \text{Chopper geschlossen}}. \quad (2.5)$$

Wird in weiteren Analysen nicht mit einzelnen, sondern mit gemittelten Massenspektren gearbeitet, reduziert sich der Standardfehler des Mittelwerts gegenüber der Standardabweichung der Einzelmessungen mit der Wurzel der Anzahl der gemittelten Massenspektren n' :

$$s_{\bar{m}} = \sigma_m / \sqrt{n'}. \quad (2.6)$$

Diese Fehler werden in der Clusteranalyse zur Abschätzung der Ähnlichkeit von Massenspektren verwendet. Für die PMF-Analyse werden die Fehler s_m bei $m/z = k$ aus der Differenz der Ionenraten bei freigegebenem ($I_{k,o}$) und blockiertem ($I_{k,b}$) Partikelstrahl,

$$s_m = \sqrt{\frac{I_{k,o} - I_{k,b}}{\Delta t}}, \quad (2.7)$$

abgeschätzt. Δt ist die Integrationszeit für einen Datenpunkt.

Die Aufbereitung der Daten des Q-AMS fand mit der Daten-Analyse-Software „deluxe“ (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/QAMSResources>) in den Versionen 1.33 bis 1.41 unter der Datenanalyseumgebung IGOR Pro (Wavemetrics Inc.) statt. Eine entsprechende Software für Daten des HR-ToF-AMS wurde unter dem Namen „Squirrel“ entwickelt. Diese Software sowie Werkzeuge zur Behandlung von hochaufgelösten Daten („PIKA“) sowie zur Elementaranalyse („APES“) können unter <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/ToFAMSResources/ToFSoftware/index.html> heruntergeladen werden.

Massenspektren des Q-AMS werden stets als Balkendiagramme der Massenkonzentration pro m/z dargestellt. Massenspektren des HR-ToF-AMS liegen zunächst als Ionenrate über Ionenflugzeit vor. Diese Darstellung hilft, hochaufgelöste Fragmente auf einem m/z zu erkennen. Wird die jeweilige Fläche unter den Signalen als Balkendiagramm dargestellt, wird von integrierten Massenspektren gesprochen.

2.2.2. Bestimmung der Partikelanzahl und -größenverteilung

Zwei Standard-Messinstrumente der Aerosolforschung messen die Partikelanzahl pro Volumenelement Gas, sowie die Größenverteilung der Partikel. Im Kondensationskeimzähler (CPC, Condensation Particle Counter) wachsen Partikel durch Kondensation eines Arbeitsfluids an und werden schließlich durch Lichtstreuung detektiert. Der CPC misst die Anzahlkonzentration von Partikeln im Bereich einiger Nanometer bis zu Mikrometern.

Die Größenverteilung des Partikelensembles kann durch ein SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) gewonnen werden. Das Gerät ist eine Serienschaltung aus einem Elektromobilitätsanalysator (DMA, Diffusion Mobility Analyzer) und einem CPC. Der DMA selektiert Partikel eines spannungsabhängigen, schmalen Größenbereichs, die anschließend durch den CPC gezählt werden. Zunächst werden die Partikel durch Bestrahlung mit einer radioaktiven ^{85}Kr -Quelle elektrisch geladen und an der äußeren Elektrode in den DMA eingeleitet. Dort werden sie durch einen partikelfreien Schleierluftstrom an der äußeren Elektrode entlanggeführt. Die innere, negativ geladene Elektrode wirkt anziehend auf die Partikel, wodurch die Partikel abhängig von ihrer elektrischen Mobilität $Z = q/m = Z(d_m)$ abgelenkt werden. Nur Partikel mit der richtigen Mobilität und damit eines einheitlichen Mobilitätsdurchmessers d_m passieren ein schmales Loch am Ende der Elektrode und gelangen zum CPC. Durch Anlegen einer Spannungsrampe an den DMA kommen somit Partikel wachsender Größe zeitlich nacheinander am CPC an. Hieraus entsteht die Größenverteilung, die zur Verbesserung der Zählstatistik in Größenklassen zusammengefasst wird.

2.2.3. Bestimmung der Dichte von BSOA

Sowohl AMS als auch DMA messen die Größenverteilung von Partikeln. Im AMS erlangen die Partikel durch die aerodynamische Expansion in die zweite Vakuumkammer unterschiedliche Geschwindigkeiten, die abhängig von ihrem vakuumaerodynamischen Durchmesser d_{va} sind. Das AMS misst die Massenverteilung der Partikel, die bei konstanter Dichte äquivalent zur Volumenverteilung ist. Hingegen hängt im DMA die Flugbahn von Partikeln von ihrem elektrischen Mobilitätsdurchmesser d_m ab. Das SMPS misst die Anzahlverteilung der Partikel. Da die Volumenverteilung zu größeren Durchmessern verschoben ist (vgl. Abschnitt 8.1 aus Seinfeld and Pandis (1998)), wird die Anzahlverteilung ebenfalls in eine Volumenverteilung umgerechnet. Ist $d_{m,V}$ das Maximum dieser Verteilung, so berechnet sich die effektive Dichte der Partikel zu

$$\rho_{\text{eff}} = \frac{\rho_0}{S} \frac{d_{va}}{d_{m,V}}. \quad (2.8)$$

2. Messung und Analyse von BSOA

Dabei ist $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$ und S ein modifizierter Formfaktor (Jayne et al., 2000). In DeCarlo et al. (2004) wird Gl. (2.8) ausführlich abgeleitet und weitere Einflüsse der Morphologie und der Dichte der Partikel auf die Ergebnisse von AMS- und DMA-Größenmessungen dargestellt.

Während der in dieser Arbeit vorgestellten AMS-Messungen stehen stets auch Messungen der Größenverteilung der Partikel zur Verfügung. Die kombinierten Datensätze von AMS und SMPS wurden unter der Annahme sphärischer Partikel ($S = 1$) hinsichtlich der Dichte ausgewertet. Dazu wurde in einem ersten Schritt die gröbere Zeitreihe des SMPS auf die Zeitreihe der V-Modus-Messungen des AMS durch lineare Interpolation synchronisiert. Anschließend wurden die PToF-Daten des AMS und die Volumenverteilungen des SMPS jeweils durch eine Lognormal-Funktion gefittet:

$$y(d) = A \exp \left[- \left(\frac{\ln(d/d_0)}{w} \right)^2 \right], \quad (2.9)$$

wobei je nach Gerät $d = d_{va}$ oder $d = d_{m,V}$. Nach Gl. (2.8) ergibt dann der Quotient von $d_{0,va}$ und $d_{0,m,V}$ an den Stellen der Maxima der Fitkurven die effektive Dichte ρ_{eff} der Partikel.

2.2.4. Volatilitäts-Tandem-DMA (VTDMA)

Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben selektiert ein DMA Partikel einer bestimmten Größe. Verwendet man diese Partikel als Anfangszustand und setzt sie chemischen oder physikalischen Prozessen aus, kann sich ihre Größe ändern. Diese Änderung kann durch ein SMPS aus einem zweiten DMA und einem CPC ermittelt werden. Solche Anordnungen aus Präparation durch einen ersten DMA, gezielter Veränderung der Partikel sowie Analyse durch einen zweiten DMA werden Tandem-DMA Systeme genannt. Hier wird ein Volatilitäts-Tandem-DMA (VTDMA) beschrieben, der bei Messungen an SAPHIR und AIDA Einsatz fand.

Die Kondensation semivolatiler Verbindungen auf Partikeln hängt wesentlich von ihrem Dampfdruck und damit der Temperatur ab. Ein VTDMA (Jonsson et al., 2007) ermöglicht die Untersuchung der Volatilität von Aerosolpartikeln. Er ist als dreistufiges System aus Präparations-, Manipulations- und Analyseeinheit aufgebaut. Ein erster DMA selektiert Partikel einer Größenklasse aus der getrockneten Aerosolverteilung. Die Partikel gelangen in einen Ofen, in dem bei erhöhter Temperatur semivolatile Verbindungen von der Oberfläche der Partikel verdampfen können. Ein Abscheider aus Aktivkohle verhindert Rekondensation der Dämpfe nach dem Ofen. Dadurch nehmen der Durchmesser und die Masse der Partikel ab. Ein SMPS charakterisiert die veränderte Größenverteilung der Partikel. Durch Messungen an einer Reihe von Temperaturen wird die Verringerung des

Durchmessers verfolgt. Aus dem Vergleich dieser Kurven für verschiedene Aerosole werden Aussagen über die Volatilität der Substanzen im Aerosol getroffen.

2.3. Statistische Methoden

2.3.1. Motivation

Das Ziel dieser Arbeit ist die Analyse von BSOA-Massenspektren mit statistischen Methoden. Die starke Fragmentierung der AMS-Massenspektren macht chemische Speziation nur in Spezialfällen, wie etwa bei Aerosol aus einzelnen Substanzen möglich. Die Ausgangslage ist in dieser Arbeit noch komplexer, da die Aerosole aus Mischungen von verschiedenen Oxidationsprodukten von VOC bestehen. Des Weiteren sind bereits die VOC chemisch ähnlich aufgebaut, da es sich überwiegend um Mono- und Sesquiterpene handelt.

In dieser Arbeit werden zunächst Massenspektren mit Clusteranalyse (Abschnitt 2.3.2) klassifiziert. Abschnitt 2.3.3 zeigt, wie Elementaranalyse an AMS-Massenspektren durchgeführt und das Elementverhältnis O/C bestimmt wird. Diese Methode bildet eine Brücke zwischen der statischen Clusteranalyse und der zeitabhängigen PMF-Analyse, indem O/C für einzelne Messpunkte ermittelt und als zeitliche Entwicklung dargestellt wird. Schließlich stellt Abschnitt 2.3.4 mit PMF eine Form der Faktorenanalyse vor, mit der nach unterschiedlichen zeitlichen Prozessen innerhalb einer Messreihe von Massenspektren gesucht wird.

2.3.2. Clusteranalyse an massenspektrometrischen Daten

Mit einer Clusteranalyse werden hochdimensionale Datensätze gleichen Typs in Kategorien, so genannte Cluster, eingeteilt. Dabei wird durch ein mathematisch definiertes Abstandsmaß erreicht, dass die Abstände der Elemente innerhalb der Cluster möglichst klein sind. Bei der hier verwendeten hierarchischen Clusteranalyse werden die Abstände aller Massenspektren im Datensatz zueinander in einer Abstandsmatrix zusammengefasst. Die beiden nächstliegenden Massenspektren werden durch Mittelung zu einem Cluster zusammengefügt. Durch sukzessives Zusammenfügen von Massenspektren oder Clustern zu neuen Clustern bilden die entstehenden Cluster ein repräsentatives Mittel von Partikeln mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung. Ein Kriterium, wann zwei Massenspektren oder Cluster als chemisch verschieden interpretiert werden, wird extern vorgegeben.

Marcolli et al. (2006) wandten eine hierarchische Clusteranalyse auf Q-AMS Massenspektren von Feldmessungen an und reduzierten so 12 730 Messungen auf 14 Kategorien, wobei die fünf meistbesetzten Kategorien bereits 92 % der Massenspektren enthielten. In der Diskussion wurden diese Kategorien einerseits mit Referenzspektren korreliert und

2. Messung und Analyse von BSOA

andererseits mit Messungen von Ozon, Isopren und Monoterpenen verglichen.

Im Unterschied zu atmosphärischen Messungen sind in BSOA aus Simulationskammern anorganische Spezies zu vernachlässigen. Die Ergebnisse der Clusteranalyse werden jedoch auch hier durch den Vergleich der Cluster mit Referenzmassenspektren oder den Vorläufergemischen interpretiert. Im Folgenden wird die Clusteranalyse beschrieben sowie eine Analyse der Fehler und der Ähnlichkeit von BSOA-Massenspektren entwickelt. Ergebnisse und Diskussion der Anwendung der Clusteranalyse finden sich in Abschnitt 4.1.

Technische Beschreibung der Clusteranalyse

Voraussetzung zur Durchführung einer aussagekräftigen Clusteranalyse ist die Aufbereitung der Massenspektren durch Anpassen der Fragmentierungstabelle und die Bestimmung der Fehler der einzelnen m/z in IGOR. Anschließend werden die Massenspektren und die Fehler als Textdateien exportiert und in RSI IDL eingeladen, da die Clusteranalyse in dieser Skriptsprache mit Bibliotheksfunktionen programmiert wurde.

In IDL werden nun diejenigen m/z -Werte ausgewählt, die bei der Clusteranalyse berücksichtigt werden sollen. Nicht berücksichtigte m/z -Werte werden aus den Daten entfernt. Auf diese Weise ist es möglich, m/z auszuschließen, bei denen die Zuordnung zu organischen Fragmenten schwierig ist, wie etwa m/z 28 (CO^+). Wiederholte Clusteranalysen mit und ohne diese m/z zeigen zudem den Einfluss dieser m/z auf die Klassifizierung. Des Weiteren können die Massenspektren für die Clusteranalyse auf ein Teilintervall eingeschränkt werden. Wie später gezeigt schränkt $41 \leq m/z \leq 150$ die Massenspektren derart ein, dass sowohl leichte Fragmente mit starker Interferenz der Gasphase, als auch schwere Fragmente mit vernachlässigbarer Massenkonzentration ignoriert werden.

In der Clusteranalyse werden Massenspektren \vec{c} und die zugehörigen Spektren der Messfehler \vec{e} durch Vektoren im hochdimensionalen Raum der ganzzahligen m/z repräsentiert. Die Massenkonzentration in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ auf $(m/z)_k$ ergibt den Eintrag in das k -te Element eines Vektors. Während zu Beginn der Clusteranalyse die Einträge der Vektoren noch real gemessenen Signalen entsprechen, ist dies nach dem ersten Cluster-Schritt nicht mehr der Fall. Daher wird im Folgenden von Clusterzentren oder kurz Clustern gesprochen. Das Gesamtsignal in jedem Spektrum wird zunächst auf 1 normiert,

$$\vec{c} = \frac{(c'_1, c'_2, \dots, c'_N)^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^N c'_k}}, \quad \vec{e}_c = \frac{(e'_1, e'_2, \dots, e'_N)^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^N c'_k}}. \quad (2.10)$$

Die Summen laufen über alle N ausgewählten m/z -Werte. Nun folgt die Clusteranalyse als iterativer Prozess:

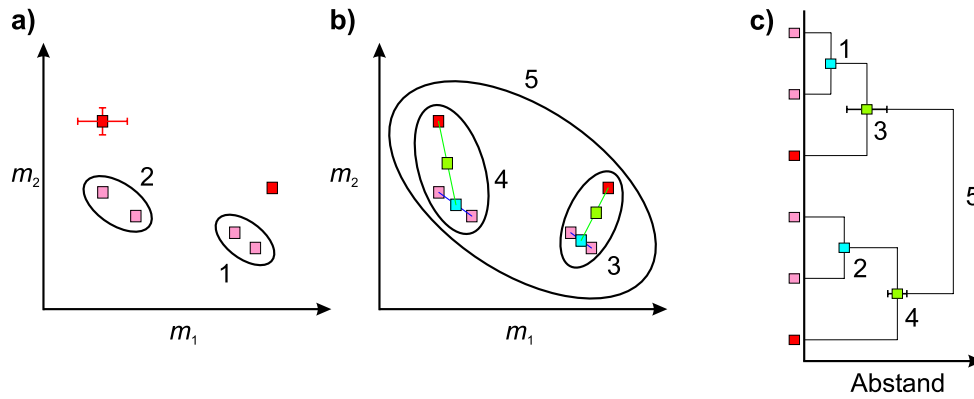


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Clusteranalyse. a) zeigt sechs Datenpunkte in einem Koordinatensystem. Die beiden nächstliegenden Punktpaare wurden zu Clustern zusammengefasst. Jeder Datenpunkt beinhaltet auch einen statistischen Fehler in jeder Koordinate. In b) sind alle Cluster ausgebildet. c) visualisiert den Prozess in einem Dendrogramm. Die Fehler der einzelnen Datenpunkte gehen in die Fehlerbalken der Abstände bei den einzelnen Clusterschritten ein.

- Der Abstand zwischen zwei Clusterzentren \vec{c} und \vec{z} wird euklidisch durch

$$d_{cz}^2 = \sum_{k=1}^N (c_k - z_k)^2 \quad (2.11)$$

berechnet. Die paarweisen Abstände aller Z Clusterzentren bilden die symmetrische Abstandsmatrix:

$$D = \begin{pmatrix} 0 & d_{21} & \cdots & d_{Z1} \\ d_{21} & 0 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ d_{Z1} & \cdots & d_{ZZ-1} & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.12)$$

- Anhand dieser Matrix wird wie in Abb. 2.6a) schematisch dargestellt der Clusterschritt vorgenommen. Die Clusterzentren mit dem kleinsten Abstand werden gemittelt und bilden ein neues Clusterzentrum als Schwerpunkt der alten Clusterzentren. Zwei Cluster \vec{c} und \vec{z} , die bereits p bzw. q Clusterzentren enthalten, werden mit dem allgemeinen Ausdruck

$$\vec{g} = \frac{p}{p+q} \vec{c} + \frac{q}{p+q} \vec{z}, \quad (2.13)$$

zusammengefügt, wobei \vec{g} den resultierenden Cluster beschreibt.

- Der Datensatz besteht nun aus $Z - 1$ Clusterzentren. Die Iteration beginnt mit dem verringerten Datensatz von vorne. Nach $Z - 1$ Schritten verbleibt lediglich ein Clus-

2. Messung und Analyse von BSOA

terzentrum, welches das arithmetische Mittel aller Z ursprünglichen Clusterzentren darstellt (Abb. 2.6b)).

Dieser Prozess lässt sich als Dendrogramm wie in Abb. 2.6c) darstellen.

Marcolli et al. (2006) benutzten das Skalarprodukt zwischen zwei Massenspektren als Abstandsmaß. In diesem Fall wird die Normierung der Massenspektren so durchgeführt, dass das Skalarprodukt eines Massenspektrums mit sich selbst 1 ergibt:

$$\vec{c} = \frac{(c'_1, c'_2, \dots, c'_N)^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^N c_k'^2}}, \quad \vec{\sigma}_c = \frac{(e'_1, e'_2, \dots, e'_N)^T}{\sqrt{\sum_{k=1}^N e_k'^2}}. \quad (2.14)$$

Die Einträge der Abstandsmatrix Gl. (2.12) werden durch

$$d_{cz} = \vec{c} \cdot \vec{z} = \sum_{k=1}^N c_k z_k \quad (2.15)$$

berechnet. In der Evaluierungsphase der Clusteranalyse wurde sowohl der euklidische Abstand als auch das Skalarprodukt verwendet. Es wurden nur vereinzelt qualitative Unterschiede zwischen den Methoden festgestellt, die Aussagen der Clusteranalyse sind hiervon nicht berührt. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich die Ergebnisse mit dem euklidischen Abstandsmaß vorgestellt.

Fehlerbetrachtung

Die statistischen Fehler der Ausgangsspektren \vec{c} werden mit der in Abschnitt 2.2.1 dargestellten Methode berechnet. In jedem Clusterschritt wird σ_{g_k} des in Gl. (2.13) entstehenden Clusters durch

$$\sigma_{g_k} = \left[\left(\frac{\partial g_k}{\partial c_k} \sigma_{c_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial g_k}{\partial z_k} \sigma_{z_k} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.16)$$

aus den Fehlern von \vec{c} und \vec{z} fortgepflanzt. Führt man die partiellen Ableitungen aus, so ergibt sich

$$\sigma_{g_k} = \left[\left(\frac{p}{p+q} \sigma_{c_k} \right)^2 + \left(\frac{q}{p+q} \sigma_{z_k} \right)^2 \right]^{1/2} = \frac{1}{p+q} \sqrt{(p\sigma_{c_k})^2 + (q\sigma_{z_k})^2}. \quad (2.17)$$

Wird der Abstand euklidisch berechnet (Gl. (2.11)), errechnet sich ebenfalls durch Fehlerfortpflanzung der Fehler des Abstands zwischen \vec{c} und \vec{z} zu

$$\sigma_{d_{cz}} = \left[\sum_k \left(\frac{\partial d_{cz}}{\partial c_k} \sigma_{c_k} \right)^2 + \left(\frac{\partial d_{cz}}{\partial z_k} \sigma_{z_k} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (2.18)$$

Dies führt mit

$$\frac{\partial d_{cz}}{\partial c_k} = \frac{1}{2d_{cz}} \frac{\partial}{\partial c_k} (c_k - z_k)^2 = \frac{c_k - z_k}{d_{cz}}, \quad \frac{\partial d_{cz}}{\partial z_k} = -\frac{c_k - z_k}{d_{cz}} \quad (2.19)$$

zu

$$\sigma_{d_{cz}} = \frac{1}{d_{cz}} \left[\sum_k (c_k - z_k)^2 (\sigma_{c_k}^2 + \sigma_{z_k}^2) \right]^{1/2}. \quad (2.20)$$

Bei Verwendung des Skalarprodukts gilt ebenso Gl. (2.13) und damit Gl. (2.17). Für den Fehler des Abstands zweier Cluster gilt hier

$$\sigma_{d_{cz}} = \left[\sum_k \left(\frac{d_{cz}}{c_k} \sigma_{c_k}^2 + \frac{d_{cz}}{z_k} \sigma_{z_k}^2 \right) \right]^{1/2}. \quad (2.21)$$

Bei einem der Datenpunkte in Abb. 2.6a) sind beispielhaft Fehlerbalken eingezeichnet, die sich über Gl. (2.20) in Fehler der Abstände nachfolgender Cluster (Abb. 2.6c)) fort-pflanzen.

Die Aussagekraft beschränkt sich jedoch auf die qualitative Beurteilung, wie stark sich ein Cluster gegen einen vorherigen oder nachfolgenden Cluster unterscheidet. Es ist hierdurch nicht möglich, quantitativ zu entscheiden, ob bei zwei aufeinander folgenden Clusterschritten die beteiligten Cluster identisch sind, wenn sich die Fehlerbereiche über-lappen. Der Grund hierfür ist, dass kein skalarer Gesamtfehler eines Vektors angegeben werden kann. Statt dessen werden durch Gl. (2.20) die Fehler der Einträge der Vektoren in einen Fehler des Abstands der Vektoren transformiert.

Dennoch ist es interessant, ob durch einen Clusterschritt zwei Cluster verbunden werden, die im Rahmen ihrer Fehler identisch sind, oder nicht. Im zweiten Fall muss ab-gewogen werden, ob der Schritt chemisch ähnliche oder chemisch verschiedene Cluster verbunden hat. Diese Entscheidung kann letztlich nur mittels eines subjektiven Krite-riums getroffen werden. Ein solches Kriterium wird im folgenden Abschnitt quantitativ begründet.

Wahl des relevanten m/z -Bereichs und geeigneter Massenspektren

Um einen optimalen m/z -Bereich für die Clusteranalyse abzuschätzen wird das Pflan-zenkammerexperiment BBF 1 (Tab. 3.4) betrachtet. Abb. 2.7a) zeigt den Zeitverlauf der Massenkonzentration organischer Fragmente während dieses Experiments. Die Integrati-onszeit der Q-AMS-Messungen beträgt 10 Minuten. Während des Intervalls + befinden sich Partikel in der Pflanzenkammer. Während des Intervalls o ist die Kammer partikel-frei. Aus o wurden die statistischen Fehler der Signale ermittelt. Abb. 2.7b) zeigt das mittlere Massenspektrum von organischen und Luftfragmenten in +. Deutlich ist die

2. Messung und Analyse von BSOA

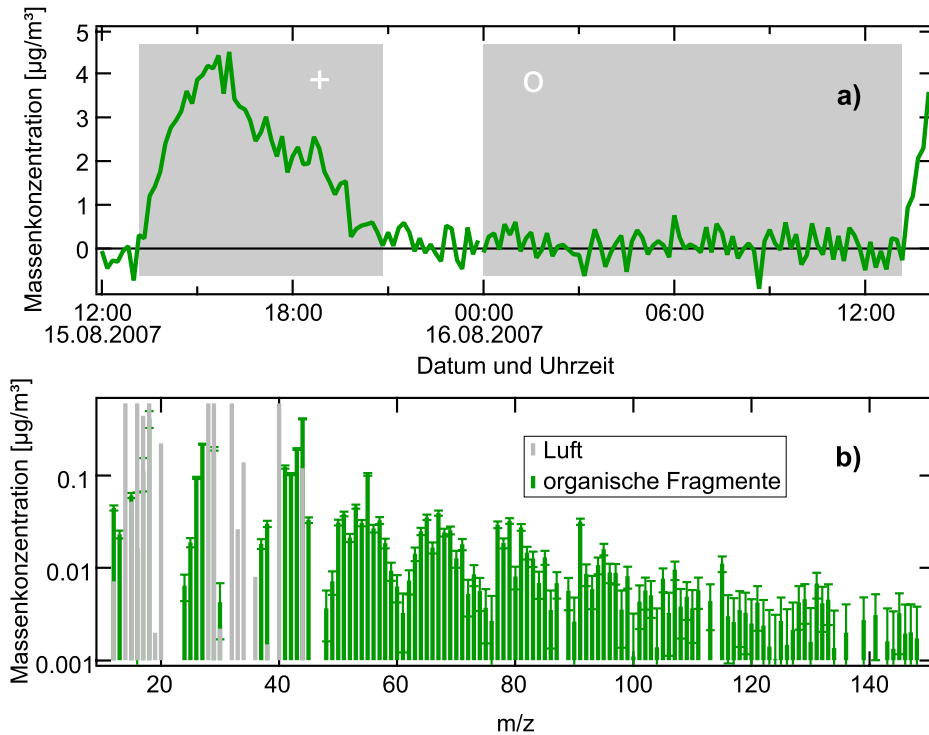


Abbildung 2.7.: Zeitverlauf der Massenkonzentration organischer Fragmente (a) und mittleres Massenspektrum im Bereich + von organischen Fragmenten und Luftfragmenten (b) während eines Pflanzenkammer-Experiments.

exponentielle Abnahme der Signale mit m/z zu erkennen. Für den hier nicht gezeigten Bereich $m/z > 150$ liegen die meisten Signale unterhalb ihrer Fehlerniveaus. Bereits für $m/z > 100$ tragen die Signale kaum noch zum Gesamtsignal bei. Der m/z -Bereich kann daher am rechten Rand eingeschränkt werden, um Signale mit geringer Massenkonzentration zu ignorieren. Für $m/z < 41$ interferieren organische Fragmente mit Luftsignalen. Der Anteil der organischen Fragmente ist auf diesen Signalen stark fehlerbehaftet. Aufgrund der hohen Signale bei kleinen m/z würden sich Fehler in den Signalwerten hier besonders stark auf die Clusteranalyse auswirken. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, den Spektralbereich auch am linken Rand zu beschneiden. Im Folgenden wird abgeschätzt, wie weit der m/z -Bereich eingeschränkt werden kann, um Unsicherheiten zu verringern und dabei möglichst wenig an Informationsgehalt zu verlieren.

Hierzu wird als zweites Kriterium die Zahl verschiedener Peak-Paare zwischen zwei Massenspektren P herangezogen. Als Peak-Paare werden die beiden Signale zweier Massenspektren (MS-Paar) bei festem m/z -Wert k bezeichnet. Ein Peak-Paar gilt als ver-

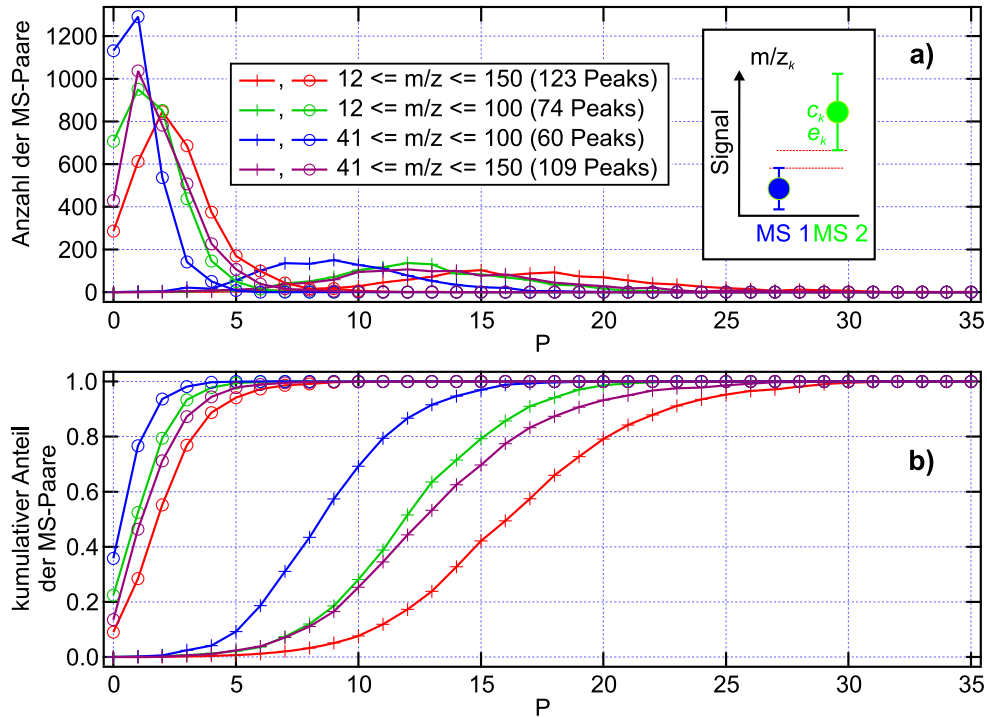


Abbildung 2.8.: Anzahlverteilung (a) und kumulative Verteilung (b) der MS-Paare in Abhängigkeit der Zahl unterschiedlicher Peak-Paare P im Intervall A (+) und in der partikelfreien Messung B (o) aus Abb. 2.7. Die Farben repräsentieren unterschiedliche m/z -Bereiche. Die kleine Grafik in a) zeigt schematisch zwei im Rahmen der Fehler unterschiedliche Peaks.

schieden, wenn sich die Signale unter Berücksichtigung der Fehler nicht überschneiden (rechts in Abb. 2.8a)). Je größer P , desto stärker unterscheidet sich insgesamt das MS-Paar. Zählt man P für alle MS-Paare im Datensatz, so erhält man eine Verteilung wie in Abb. 2.8a), die vom m/z -Bereich abhängt. Die rot dargestellte Verteilung ergibt sich mit dem größten Spektralbereich $12 \leq m/z \leq 150$. In + gibt es kein MS-Paar, das in allen Peak-Paaren identisch ist: Die Verteilung bei $P = 0$ ist 0. Abb. 2.8b) zeigt zum Verständnis diese Verteilung in kumulativer Auftragung mit dem Anteil der MS-Paare auf der vertikalen Achse.

Im Gegensatz dazu liegt die Verteilung für o nahe 0. Diese Massenspektren zeigen lediglich das statistische Rauschen des Q-AMS. Da das Fehlerniveau als 1 Standardabweichung dieses Rauschens ermittelt wird, treten dennoch Signale über dem Fehlerniveau auf und die Verteilung nimmt auch Werte für $x \neq 0$ an. Die Verteilungen mit und ohne Partikelsignal sind jedoch deutlich voneinander getrennt.

2. Messung und Analyse von BSOA

Ziel ist es nun, den m/z -Bereich derart einzuschränken, dass möglichst wenig Information verloren geht. Das bedeutet, die Verteilung soll sich unter Wegnahme von Signalen möglichst wenig nach links in Richtung partikelfreier Messung verschieben. In Abb. 2.8 sind die Verteilungen für einige beschränkte m/z -Bereiche gezeigt. Die Beschränkung am rechten (grün) und linken (violett) Rand wirkt sich nahezu gleich auf die Verteilung aus. Eine Einschränkung lediglich auf den mittleren Bereich $41 \leq m/z \leq 100$ (blau) bewirkt hingegen starken Informationsverlust. Dieses Ergebnis gilt qualitativ auch für die partikelfreie Messung, was darauf hindeutet, dass einige selektive m/z häufiger Werte außerhalb des Fehlerniveaus angenommen haben. Der Grund kann ein sehr schwaches Signal von Restpartikeln in der Kammer sein. Die Beschränkung des Spektralbereichs auf $41 \leq m/z \leq 150$ stellt einen guten Kompromiss zwischen maximalem Informationsgehalt und minimaler Unsicherheit durch die schwierige Bestimmung der organischen Fragmente bei kleinen m/z dar. Die Clusteranalyse und auch PMF werden daher auf diesen Spektralbereich angewandt.

Aus Abb. 2.8 lässt sich weiterhin ein Kriterium dafür ableiten, wann zwei Massenspektren als unterschiedlich angesehen werden sollen. Wertet man zwei Massenspektren als unterschiedlich, wenn sie sich in bereits einem einzigen Peak-Paar unterscheiden, ist dies problematisch, da bereits durch statistisches Rauschen $P > 0$ sein kann (Abb. 2.8). Statt dessen bietet sich die Statistik der partikelfreien Messungen für die Festlegung eines Kriteriums an. Die violette kummulative Verteilung zeigt, dass sich in **o** mehr als 95 % der MS-Paare in weniger als fünf Peak-Paaren unterscheiden. Daher werden im Folgenden zwei Massenspektren als unterschiedlich angesehen, wenn sie sich in mehr als fünf Peak-Paaren unterscheiden.

2.3.3. Elementverhältnisse von BSOA

Motivation der Elementaranalyse

Die Elementaranalyse von organischem Aerosol ist von großem Interesse, weil beispielsweise das Verhältnis von Sauerstoff- zu Kohlenstoffatomen in Partikeln, O/C, Aussagen über Quellen und Alter des Aerosols sowie mikrophysikalische Eigenschaften wie Hygrokopizität und Volatilität zulässt. Die verbreitetste Methode der Elementaranalyse ist die Pyrolyse von Filterproben zur Bestimmung des Gehalts von organischem Kohlenstoff (OC) und elementarem Kohlenstoff (EC) (Ma et al., 1982). Aus OC kann durch einen Konversionsfaktor auf die organische Masse (OM) geschlossen werden. Daten in Pang et al. (2006) zeigen, dass organischer Sauerstoff den Hauptbeitrag an Änderungen von OM/OC in atmosphärischem Aerosol liefert. O/C ermöglicht daher die Zuordnung von biogenen oder anthropogenen Quellen. So zeigen etwa Aerosole aus Verbrennung von Bio-

masse ein O/C zwischen 0.77 und 0.96, während Emissionen aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe ein O/C von nur etwa 0.1 aufweisen (Schauer et al., 2001, 2002).

O/C ist positiv mit der Dichte von Aerosol korreliert und verläuft antikorreliert zur Volatilität (Huffman et al., 2009). Weiterhin zeigt sich, dass viele gering lösliche organische Spezies ein maximales O/C von 0.3 aufweisen, während organische Verbindungen mit $O/C > 0.4$ besser wasserlöslich sind, was sich auf den indirekten Aerosol-Effekt auswirkt (Anttila and Kerminen, 2002). In dieser Arbeit liegt der Fokus auf der Bestimmung von O/C von BSOA. In Kammerexperimenten wird die zeitliche Änderung von O/C während chemischer Alterung der Partikel verfolgt.

Die spektrale Auflösung im V-Modus des HR-ToF-AMS reicht bereits aus, um oxygenierte Verbindungen von reinen Kohlenwasserstoffen auf dem gleichen ganzzahligen m/z zu trennen. Im hochauflösenden W-Modus besteht weiterhin die Möglichkeit, organische Stickstoffverbindungen mit sehr kleinem Massenunterschied zu benachbarten Kohlenwasserstoffen zu detektieren. Dies ist interessant bei Feldmessungen, bei denen Organonitrate etwa über stark anthropogen (Landwirtschaft, Industrie) geprägten Gebieten auftreten können. Auch in Aerosolkammern wie SAPHIR bildet die Wand eine beständige Quelle von NO_x . Im W-Modus konnte jedoch nachgewiesen werden, dass sich keine messbaren Mengen an Organonitraten im Aerosol befanden.

Im Folgenden wird die Elementaranalyse der AMS Massenspektren kurz dargestellt, detaillierte Beschreibungen wurden von Aiken et al. (2007) und Aiken et al. (2008) publiziert. Ergebnisse und Diskussion der Anwendung der Elementaranalyse finden sich in Abschnitt 4.2.

Technische Beschreibung der Elementaranalyse

Die Trennung verschiedener Fragmente auf einem ganzzahligen m/z -Verhältnis erfordert neben der entsprechenden spektralen Auflösung eine sehr exakte Kalibrierung von m/z gegen die Ionenflugzeit. Dies wird als erster Schritt der Analyse mit möglichst vielen Hintergrundionen im AMS durchgeführt. Die Signale sind nicht ideal gaußförmig, sondern sie werden durch nicht optimales Tuning der Ionenflugzeitkammer und die natürliche Geschwindigkeitsverteilung der Ionen verzerrt. Des Weiteren nimmt durch die quadratische Abhängigkeit der Ionenflugzeit von m/z die Breite des Signals mit wachsendem m/z zu. Durch Mittelung möglichst vieler Fragmente wird daher im zweiten Schritt eine mittlere Signalform bestimmt (Abb. 2.9), deren Breite eine Funktion von m/z ist. Im letzten Schritt werden alle vorkommenden Fragmente mit dieser Signalform gefittet. Für generelle Aussagen werden Fragmente mit ähnlichen Summenformeln in chemische Familien eingeteilt. Man unterscheidet zwischen reinen ($C_xH_y^+$), einfach ($C_xH_yO^+$) und mehrfach oxygenierten ($C_xH_yO_{z>1}^+$) Kohlenwasserstoffen (Familien CH, CHO und $CHO_{z>1}$, mit $x > 0$,

2. Messung und Analyse von BSOA

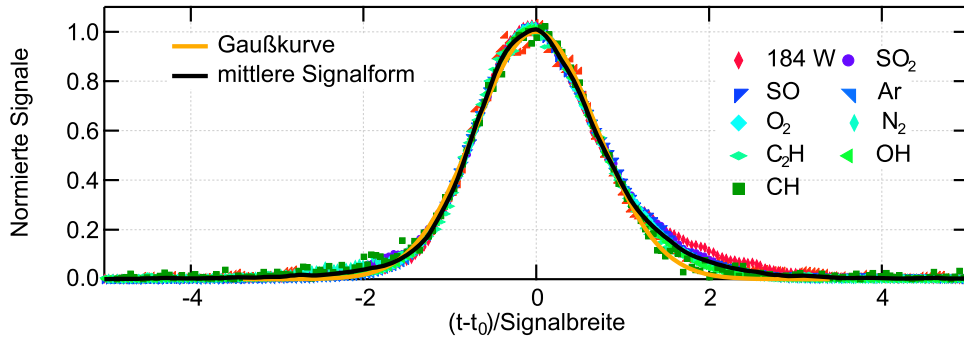


Abbildung 2.9.: Zur Methode der Elementaranalyse. Dargestellt sind Hintergrundsignale im AMS, die auf ihre Signalbreite skaliert dargestellt sind. Aus dem Mittelwert der Daten wird die Signalform erhalten.

$y \geq 0$), Organonitraten (CHN, CHON) oder den anorganischen Familien NO, SO, NH, HO. In dieser Arbeit wurden Organonitrate und anorganische Fragmente ausgeschlossen.

Für Elektronenstoß-Ionisation von Molekülen mit leichten Atomen wie C und O gilt, dass die Summe der Ionensignale aller Fragmente etwa proportional zur Massenkonzentration der Ausgangsspezies ist (Jimenez et al., 2003). Dies ermöglicht die direkte Quantifizierung der Spezies. Für die mittlere Masse M_C und Anzahl N_C von Kohlenstoffatomen in einem Massenspektrum gilt daher

$$M_C = \sum_{k=m/z_{\min}}^{m/z_{\max}} I_k F_{C,k}, \quad N_C = M_C/12. \quad (2.22)$$

Dabei ist I_k das Signal des Fragments mit $m/z = k$ und $F_{C,k}$ der Massenanteil von Kohlenstoff am Fragment k (z.B. $F_C = 12/29$ bei CHO^+). Für die Anzahl der Atome wird M_C durch die Masse eines Atoms geteilt. Entsprechende Gleichungen gelten für Sauerstoff. Der Quotient der Atomanzahlen ergibt das Elementarverhältnis $\text{O/C} = N_{\text{O}}/N_C$.

Zur Validierung der Methode wurden in Aiken et al. (2008) organische Verbindungen versprüht und mit dem HR-ToF-AMS gemessen. Die aus der chemischen Zusammensetzung bekannten Elementarverhältnisse O/C, H/C und N/C dieser Substanzen wurden mit den aus Gl. (2.22) berechneten Elementarverhältnissen verglichen. Die Ergebnisse sind nicht identisch, aber proportional mit einem Korrekturfaktor $\alpha=0.75$ für O/C (Aiken et al., 2008), der im Folgenden berücksichtigt wurde.

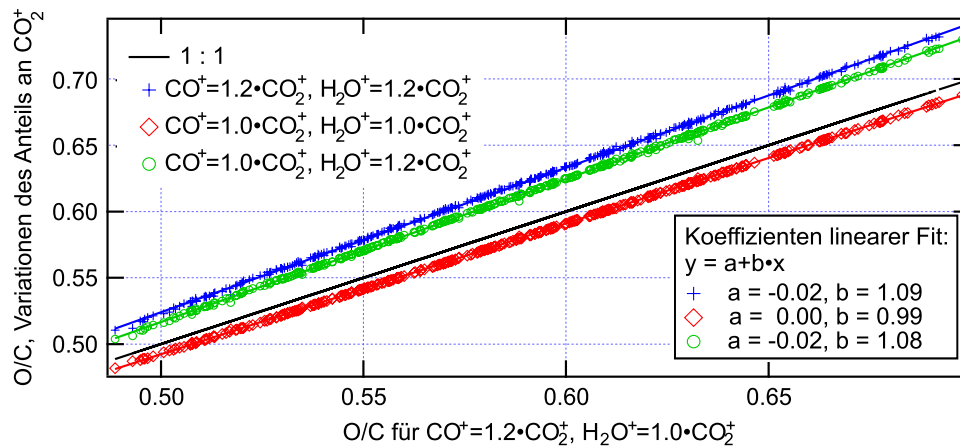


Abbildung 2.10.: Zur Methode der Elementaranalyse. Sensitivität von O/C in Abhängigkeit der Proportionalität der organischen Fragmente H_2O^+ und CO^+ zu CO_2^+ .

Abschätzung der Unsicherheiten in der Elementaranalyse

Analog zur Trennung von organischen, anorganischen und Gasphasenfragmenten in UMR-Massenspektren müssen auch bei der Elementaranalyse einige Sonderfälle berücksichtigt werden. Der Beitrag von CO_2^+ aus der Gasphase wird analog zur Fragmentierungstabelle (Abschnitt 2.2.1) durch Angabe eines (zeitabhängigen) CO_2 -Mischungsverhältnisses und Umrechnung über das Signal N_2^+ berücksichtigt. Eine wesentliche Unsicherheit stellt auch bei der Elementaranalyse die Bestimmung der Anteile der organischen Fragmente auf m/z 18 (H_2O^+) und 28 (CO^+) dar. H_2O^+ organischen Ursprungs ist prinzipiell nicht von Wasserionen anderen Ursprungs zu unterscheiden. CO^+ hat einen zu geringen Massendefekt gegenüber N_2^+ , so dass dieses Ion selbst im hochauflösenden Messmodus nur schwer von dem dominierenden Signal N_2^+ separiert werden kann. In der Elementaranalyse wird daher erneut auf das Partikelflugzeitsignal zurückgegriffen und die Beiträge von organischem H_2O^+ und CO^+ proportional zu dem Partikelflugzeitsignal von CO_2^+ angenommen. Da diese Ionen zu den intensivsten organischen Fragmenten gehören, wirken sich Unsicherheiten hier stark auf die absolute Genauigkeit der Elementaranalyse aus. Dies wird im nächsten Abschnitt untersucht.

Die Sensitivität von O/C auf H_2O^+ und CO^+ ist von allen Fragmenten im Massenspektrum abhängig. Da die BSOA-Massenspektren jedoch sehr ähnlich zueinander sind, wird die Sensitivität von O/C an einem ausgewählten Experiment (boreale Monoterpene als VOC in SAPHIR) als Modellfall untersucht. Die Ergebnisse sind auf andere Elementaranalysen in dieser Arbeit übertragbar. Aus PToF-Daten wurde $\text{CO}^+ = 1.2 \cdot \text{CO}_2^+$ und

2. Messung und Analyse von BSOA

$\text{H}_2\text{O}^+ = 1.0 \cdot \text{CO}_2^+$ ermittelt. Im Verlauf dieses Experiments nimmt O/C Werte zwischen 0.489 und 0.698 an (schwarz in Abb. 2.10). Für die meisten BSOA-Massenspektren gilt $\text{O}/\text{C} < 0.65$, also mit Sicherheit < 1 . Für CO^+ ist $\text{O}/\text{C} = 1$, damit wächst O/C, wenn mehr CO^+ vorliegt. H_2O^+ besitzt zwar ein Sauerstoffatom, aber kein Kohlenstoffatom, ein Anstieg führt deshalb ebenfalls zu einer Erhöhung von O/C. Bei den farblich dargestellten Daten wurden die Proportionalitätsfaktoren zwischen CO^+ beziehungsweise H_2O^+ und CO_2^+ um einen Betrag von 0.2 erhöht oder verringert. Die Erhöhung des H_2O^+ -Signals (blau) führt zur stärksten Änderung von O/C von +0.023 bis +0.042, dies entspricht einer relativen Änderung von +4.7 bis +6.0 %. Die Verringerung des CO^+ -Signals auf $\text{CO}^+ = 1.0 \cdot \text{CO}_2^+$ führt zu einem niedrigeren O/C, die Änderung fällt aber verglichen zu H_2O^+ schwächer aus. Die maximale relative Änderung beträgt in diesem Fall -1.5 %. Bei einer Verringerung des CO^+ - und gleichzeitiger Erhöhung des H_2O^+ -Signals kompensieren sich die Einflüsse teilweise und es ergibt sich eine maximale relative Änderung in O/C von +4.6 %.

Die angenommenen Variationen der Signale von CO^+ und H_2O^+ zu CO_2^+ von etwa ± 20 % stellen realistische Unsicherheiten dar. Die Analyse zeigt, dass hieraus Variationen in O/C von etwa ± 6 % resultieren. Dabei ist wichtig, dass diese Unsicherheit die Genauigkeit der Analyse betrifft, nicht aber deren Präzision. Die geringe Streuung der Datenpunkte um die Ausgleichsgeraden macht dies deutlich.

Die Linearität der Daten in Abb. 2.10b) zeigt, dass der Einfluss von H_2O^+ und CO^+ auf O/C linear ist. Über die Kopplung zu CO_2^+ wird auch ein linearer Zusammenhang von partikulärem CO_2 und O/C hergestellt. Dies unterstützt die Parametrisierung von O/C durch den Anteil von m/z 44 am Gesamtsignal, wie im nächsten Abschnitt erläutert.

Parametrisierung von O/C für UMR-Massenspektren

Das Q-AMS wird auch nach Entwicklung des HR-ToF-AMS in vielen Studien zur Messung der chemischen Zusammensetzung von Aerosol eingesetzt. Die UMR-Massenspektren erlauben keine direkte Aussage über den Beitrag einzelner Fragmente zu den Signalen. Dennoch wurden bestimmte Signale als Marker für Quellen des Aerosols identifiziert. Speziell für organisches Aerosol gelten die m/z 41, 43, 55, 57, 69 und 71 als Marker für nichtoxidierte Kohlenwasserstoffe, während m/z 18, 28, 43, 44 und 45 als Marker für oxigeniertes organisches Aerosol stehen. Da m/z 43 in beiden Reihen auftritt, ist ersichtlich, dass diese Zuordnung nicht eindeutig ist und anhand der UMR-Massenspektren nicht exakt zwischen oxidiertem und nichtoxidiertem Aerosol unterschieden werden kann. Dennoch sind die aufgelisteten m/z wichtig, da sie typischerweise die größten Signale im Massenspektrum der organischen Fragmente darstellen und somit entscheidende Beiträge zur Elementaranalyse leisten.

Durch das HR-ToF AMS kann bestätigt werden, dass CO_2^+ in BSOA Massenspektren das dominierende Fragment auf m/z 44 ist. Sowohl in Pflanzenkammer- als auch in SAPHIR-Messungen beträgt der Anteil von CO_2^+ an m/z 44 ~ 90 %. Die restlichen 10 % entfallen nahezu vollständig auf $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$. In Aiken et al. (2008) wurde gezeigt, dass O/C aus der Elementaranalyse und das Verhältnis des Signals auf m/z 44 zur organischen Massenkonzentration („mz44/Org“) hochkorreliert sind. Es wurde eine lineare Parametrisierung von $\text{O/C} = 3.82 \cdot (\text{mz44/Org}) + 0.0794$ angegeben. Die zugrunde liegenden Daten stammen aus boden- und luftbasierten atmosphärischen Messungen. Dies ermöglicht eine Abschätzung von O/C auch für die UMR-Massenspektren des Q-AMS.

2.3.4. Positive Matrix-Faktorisierung

Eine erste Faktorisierung von Zeitreihen von AMS-Massenspektren wurde von Zhang et al. (2005) demonstriert. In dieser Studie wurden atmosphärische Messungen in zwei Basis-Massenspektren zerlegt, die nicht- oder wenig oxygeniertem Aerosol (HOA, hydrogenated organic aerosol) sowie oxygeniertem organischen Aerosol (OOA) zugeordnet wurden. Positive Matrix-Faktorisierung (PMF) erweitert diese Methode für eine beliebige Anzahl von Basis-Massenspektren. PMF ist eine durch Paatero and Tapper (1994) entwickelte Variante der Faktoranalyse. Die Methode wurde z.B. in Lanz et al. (2007) und Ulbrich et al. (2009) auf AMS-Feldmessungen angewandt, wobei bis zu sieben zeitlich variable Quellen separiert wurden.

Ziel von PMF ist es, eine Matrix mit Messwerten \mathbf{X} durch eine Linearkombination aus Faktoren \mathbf{F} und Gewichtungen \mathbf{G} darzustellen, so dass

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF}. \quad (2.23)$$

Auf atmosphärische Messdaten (Konzentrationen von Substanzen) angewandt ergibt sich die Forderung nach nicht-negativen Matrixelementen: $F_{ij}, G_{ij} \geq 0$. Hier stellt die $(m \times n)$ -dimensionale Matrix \mathbf{X} eine Zeitreihe von Massenspektren dar (Abb. 2.11). Zeile i von \mathbf{X} enthält die Signale des zum Zeitpunkt t_i aufgenommenen UMR-Massenspektrums. Die Anzahl der Zeilen m ist gleich der Länge der Zeitreihe. Spalte j von \mathbf{X} ist die Zeitreihe von $(m/z)_j$. Die Anzahl der Spalten n ist gleich der Zahl der aufgenommenen m/z im Massenspektrum.

Die Zeilen der $(p \times n)$ -dimensionalen Faktormatrix \mathbf{F} stellen p Basis-Massenspektren („Profile“) dar, die durch Linearkombination das gemessene, integrierte Spektrum aufbauen. Die Spalten der $(m \times p)$ -dimensionalen Gewichtungsmatrix \mathbf{G} sind Zeitreihen der Koeffizienten, mit denen die einzelnen Basis-Massenspektren überlagert werden. Bei atmosphärischen Messungen können die Faktoren \mathbf{F} als Emissionsprofile von Aerosolquellen

2. Messung und Analyse von BSOA

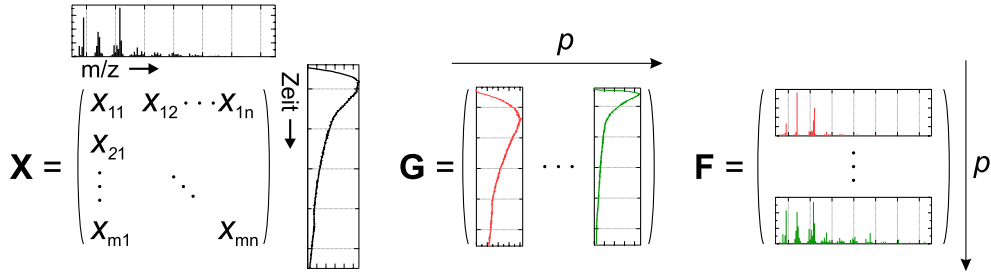


Abbildung 2.11.: Zur Interpretation der Matrizen in PMF. Die Datenmatrix \mathbf{X} beinhaltet eine chronologische Abfolge der gemessenen Massenspektren. Diese Matrix wird durch PMF in eine Matrix von Zeitreihen \mathbf{G} von p normierten Faktoren \mathbf{F} zerlegt.

interpretiert werden, die zeitabhängige Stärke der Quellen wird durch \mathbf{G} angegeben. In dieser Arbeit wird \mathbf{X} auf die organischen Fragmente, \mathbf{ORG} , eingeschränkt. Das Matrixprodukt aus \mathbf{G} und \mathbf{F} wird als modellierte Organik, \mathbf{ORG} bezeichnet.

$$\mathbf{ORG} = \sum_{k=1}^p G_{ik} F_{kj} + E_{ij} = \mathbf{ORG} + \mathbf{E} \quad (2.24)$$

\mathbf{E} ist als Residuum $\mathbf{ORG} - \mathbf{ORG}$ der Modellfehler. Die Zahl der Faktoren p ist typischerweise nicht bekannt. Die richtige Wahl von p ist kritisch bei der PMF-Analyse. Ein zu kleiner Wert bedeutet, dass unabhängige Faktoren nicht getrennt werden und daher vorhandene Aerosolquellen nicht erkannt werden. Ein zu großer Wert von p führt zu einer künstlichen Aufspaltung von Faktoren, die dann keine unabhängigen Quellen beschreiben. Durch Korrelationen von Lösungen mit unterschiedlich vielen Faktoren und durch Betrachtung des Residuums kann p sinnvoll eingeschränkt werden (Diskussion in Abschnitt 4.3.1).

Für eine feste Zahl p ist Gl. (2.24) nicht eindeutig, sondern hat unendlich viele Lösungen, die sich durch lineare Transformationen $\mathbf{G}' = \mathbf{GT}$ und $\mathbf{F}' = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{F}$, $\mathbf{TT}^{-1} = \mathbf{1}$ unterscheiden. PMF wählt nur diejenigen Lösungen aus, für die die Elemente von \mathbf{G} und \mathbf{F} nicht-negativ sind. Die Faktorisierung wird gelöst durch einen Fit nach der Methode der kleinsten Quadrate, gewichtet mit der Matrix der Messunsicherheiten \mathbf{S} (Abschnitt 2.2.1):

$$Q = \arg \min_G \min_F \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{ORG_{ij} - G_{ik} F_{kj}}{S_{ij}} \right)^2 \quad (2.25)$$

Die Summe Q der gewichteten Residuen wird bezüglich beider Fitparameter, \mathbf{G} und \mathbf{F} , minimiert. Der absolute Wert des Minimums ist nicht relevant. Daher kommt es nicht

auf die Korrektheit des Absolutwertes der Unsicherheiten S_{ij} an, sondern auf die relative Stärke dieser Werte zwischen den einzelnen m/z und im Lauf der Zeit.

Für große Matrizen, wie die hier betrachteten Datensätze, wird für eine optimale Lösung des bilinearen Problems ein Wert $Q_{\text{erw}} = m \cdot n$ erwartet, wobei m und n die Dimensionen der Matrix angeben und Q_{erw} damit der Anzahl der Matrixelemente entspricht (Ulbrich et al., 2009). Da mit einer zunehmenden Zahl von Faktoren mehr Freiheitsgrade zur Verfügung stehen, wird $Q/Q_{\text{erw}} \rightarrow 1$ konvergieren. $Q/Q_{\text{erw}} \gg 1$ zeigt entweder eine Unterschätzung der Fehler an, oder dass zu wenige Faktoren zur Beschreibung der Variabilität der Daten berücksichtigt wurden. $Q/Q_{\text{erw}} \ll 1$ zeigt eine Überschätzung der Fehler an.

Die statistischen Fehler der Massenspektren können dazu führen, dass das numerische Optimum von Q nicht die am besten interpretierbare Lösung darstellt. Es ist daher sinnvoll, auch in der Umgebung des Optimums nach Lösungen zu suchen. Dies wird durch die Wahl eines Parameters („fPeaks“) ermöglicht. Des Weiteren ist es möglich, dass verschiedene lokale Minima von Q existieren. Um das globale Minimum zu finden, kann der Algorithmus mit verschiedenen Startwerten \mathbf{G}_0 und \mathbf{F}_0 („seeds“) initialisiert werden. Beide Verfahren wurden bei den Analysen angewandt. Es zeigt sich, dass der Algorithmus bei den hier untersuchten Fällen stets das (globale) Minimum von Q findet. In den meisten Fällen entspricht dieses auch einer interpretierbaren Lösung.

Der hier verwendete Algorithmus PMF2 wurde in Paatero (1997) vorgestellt. Die Durchführung dieses Algorithmus und weitere statistische Analysen der Ergebnisse wurden in einem PMF Evaluation Tool (PET) auf Basis von IGOR Pro (Ulbrich et al., 2009) zur Verfügung gestellt. Alle PMF-Analysen in dieser Arbeit wurden mit dieser Software durchgeführt. Die Anwendung von PMF auf BSOA Alterungsexperimente mit Ergebnissen und Diskussion wird in Abschnitt 4.3 dargestellt.

2. Messung und Analyse von BSOA

3. Die Experimente im Überblick

In diesem Kapitel werden die Experimente vorgestellt, die an den Aerosolkammern durchgeführt wurden. Ergebnisse dieser Experimente werden in Kapitel 4 diskutiert.

3.1. Photochemische Alterung in SAPHIR

SAPHIR dient zur Untersuchung von photochemischen Prozessen über Zeitskalen von Tagen bei atmosphärisch niedrigen Konzentrationen der chemischen Spezies mit einem natürlichen Lichtspektrum. Im Rahmen des EUCAARI-Projekts (European integrated project on aerosol cloud climate and air quality interactions) wurde die photochemische Bildung und Alterung von BSOA aus Mono- und Sesquiterpenen untersucht. Im Folgenden wird der Ablauf eines typischen Experiments dargestellt sowie ein Überblick über alle durchgeführten Experimente gegeben. Neben AMS- und PTR-MS-Daten wurden Messungen der Partikelzahl mit CPCs und der Größenverteilung mit einem SMPS in der Analyse verwendet. Ozon wurde mittels Chemilumineszenz und OH-Radikale wurden mit DOAS (Differenzielle Optische Absorptionsspektroskopie, Hausmann et al. (1997)) gemessen. Für die chemische Vermessung der Gasphase wurde ein PTR-MS (Protonentransfer-Reaktions-Massenspektrometer) der Firma IONICON Analytik eingesetzt. Zur Methode der chemischen Ionisation vgl. Munson and Field (1966).

Beschreibung des Experimentverlaufs

Abb. 3.1 zeigt Zeitverläufe von Komponenten der Gasphase und die Partikel-Massenkonzentration für ein typisches Experiment. Vor jedem Experiment werden eventuell vorliegende Gase und Partikel aus vorigen Experimenten durch Spülen mit synthetischer Luft aus der Kammer entfernt. Am Ende des Spülvorgangs werden Partikelkonzentrationen von unter 10 Partikel/cm^3 erreicht. Das Experiment begann um 6:00 UTC mit Zugabe von Wasserdampf, bis eine relative Feuchte von etwa 80 % erreicht war. Die blaue Kurve zeigt die mit einem Taupunktspiegel gemessene Wasserdampfkonzentration. Schwankungen während der ersten Stunden nach Befeuchtung resultieren aus der noch inhomogenen Durchmischung. Anschließend wurden Mono- und Sesquiterpene zugegeben und die mit dem PTR-MS gemessene Monoterpenkonzentration steigt an (orange Kurve). Schließlich

3. Die Experimente im Überblick

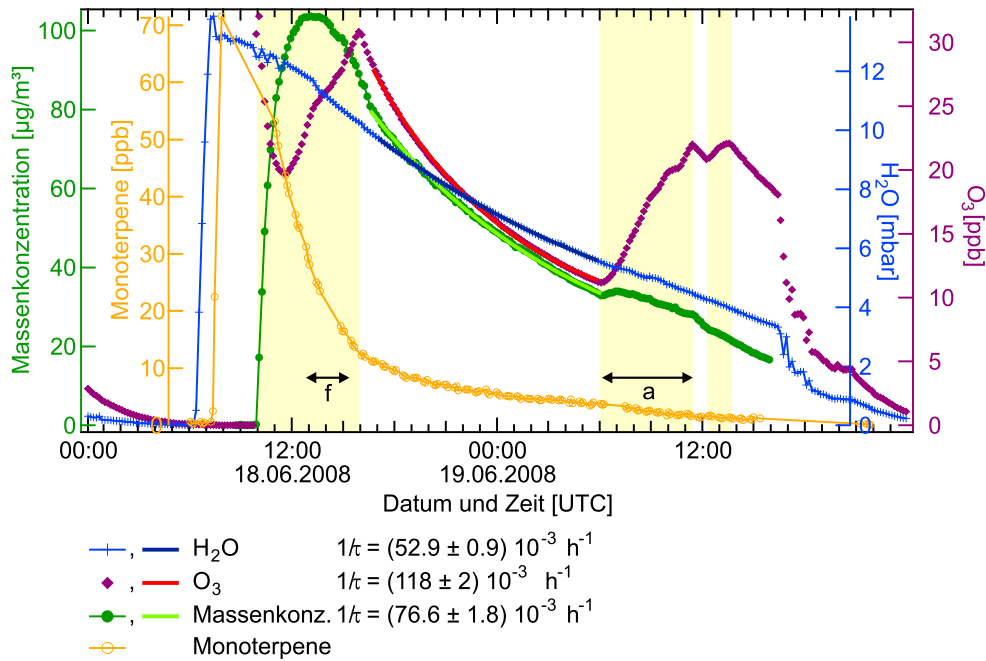
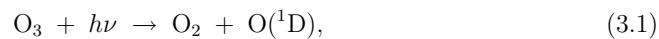


Abbildung 3.1.: Zeitverläufe von Wasser, Ozon, Monoterpenen und der Partikel-Massenkonzentration in einem SAPHIR-Experiment. Die Intervalle mit geöffnetem SAPHIR-Dach sind gelb hinterlegt. Die Verlustraten während der Nachtstunden wurden exponentiell gefittet. Die Pfeile kennzeichnen Mittelungsintervalle für frisches (*f*) und gealtertes (*a*) Aerosol.

wurde Ozon zugegeben (dunkelrote Kurve) und zeitgleich das Dach der SAPHIR-Kammer geöffnet. Durch diese Belichtung wird Ozon photolysiert und es entstehen OH-Radikale:



In SAPHIR existiert daneben auch eine HONO-Quelle. Photolyse von HONO produziert ebenfalls OH-Radikale. In der Atmosphäre kommt HONO auch am frühen Morgen vor, ist für die Bildung von OH aber von untergeordneter Bedeutung. Sowohl Ozon als auch OH-Radikale oxidieren die vorliegenden Terpene. Die Oxidationsprodukte der Terpene nukleieren zu Partikeln mit typischen Nukleationsraten von $1 \cdot 10^3 - 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Die Partikel wachsen durch Koagulation und Kondensation, wodurch die Massenkonzentration (grüne Kurve) über einen Zeitraum von drei Stunden ansteigt. Während des Tages bleibt das Dach der Kammer geöffnet, wodurch bei ausreichendem Sonnenschein ständig OH-

Radikale produziert und die Partikel gealtert werden. Am Folgetag wird die Alterung bei geöffnetem Dach fortgesetzt.

Innerhalb der ersten Stunden nach Beginn der Belichtung werden die Monoterpene schnell abgebaut. Während der Nacht nimmt die Abbaurrate ab, so dass auch am Folgetag noch nichtreagierte Monoterpene in der Kammer vorliegen. Ozon nimmt während der ersten zwei Stunden der Belichtung sowohl durch Ausspülen als auch durch Photolyse und Reaktion mit den Vorläufern stark ab. Nach einer Stunde wird Ozon zunächst wieder photochemisch produziert (vgl. Gl. (B.1) - Gl. (B.4)), bis das Dach geschlossen wird.

Während der Nacht nehmen H_2O , Ozon und die Massenkonzentration exponentiell ab. Die bei der Bildung von OH-Radikalen verbrauchte Menge an H_2O ist so gering, dass sie gegenüber der vorliegenden Wasserdampfkonzentration vernachlässigbar ist. Dieser Verlust ist nicht in der Kurve von H_2O zu sehen. Ein exponentieller Fit (dicke Linien) ergibt für H_2O eine Verlustrate von $52.9 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Multipliziert mit dem Kammervolumen von 270 m^3 ergibt sich ein Fluss von $14.3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, der in sehr guter Übereinstimmung zum gemessenen Ausspülfluss von etwa $13 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ist. Demnach ist wie zu erwarten das Ausspülen der dominierende Verlustprozess für H_2O . Die Verlustrate von Ozon ist mit $118 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$ mehr als doppelt so groß. Dies deutet auf weitere Verlustprozesse von Ozon wie die Reaktion mit Vorläufern oder Wandverluste hin. Die Verlustrate der Massenkonzentration liegt bei $76.6 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$. Da die Massenkonzentration somit schneller abnimmt als nur durch Ausspülen, müssen auch hier Wandverluste eine Rolle spielen. Am Ende des Experiments wird die Kammer durch Spülen mit synthetischer Luft gereinigt und kann daraufhin für ein neues Experiment verwendet werden.

Überblick über die Experimente

Als Vorläufer für BSOA wurden Gemische aus Mono- und Sesquiterpenen verwendet, die Emissionsmuster der Spezies des borealen Waldes in der Pflanzenkammer widerspiegeln:

- Monoterpene: α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Limonen, Ocimen. Diese Mischung wird im Folgenden als Borealer Monoterpen-Mix, BMT, bezeichnet.
- Ocimen ist ein Monoterpen, welches Pflanzen insbesondere unter Stress emittieren. Um zu untersuchen, ob diese Substanz besonderen Einfluss auf die Partikelbildung und Partikeleigenschaften hat, wurde in zwei Experimenten ein abgeänderter BMT ohne Ocimen verwendet. Diese Experimente werden mit BMT–Oci bezeichnet.
- Sesquiterpene: α -Farnesen, β -Caryophyllen. Experimente, bei denen diese Sesquiterpene zusätzlich zum BMT eingesetzt wurden, werden als BMT+SQT bezeichnet. Das Mischungsverhältnis der Sesquiterpene wurde jeweils auf 10 % des Mischungsverhältnisses der Monoterpene eingestellt.

3. Die Experimente im Überblick

Tabelle 3.1.: Experimente zur Bildung und photochemischen Alterung von BSOA in SAPHIR im Rahmen des EUCAARI-Projekts. Experimente aus den jeweiligen Jahren 2007 und 2008 werden im Folgenden mit EUC07 und EUC08 bezeichnet. Die Präzision der Dichte beträgt maximal $\pm 0.07 \text{ g/cm}^3$ für alle Experimente. Bei EUC08.1 bis .3 konnte die Dichte aufgrund mangelnder Daten nicht bestimmt werden.

Datum	Vorläufer- gemisch	Bezeichnung	ρ_{eff} [g/cm ³]
01.10.2007	50 ppb BMT	EUC07.1 BMT	1.65
04.10.2007	50 ppb BMT + 5 ppb SQT	EUC07.2 BMT+SQT	1.58
06.10.2007	50 ppb BMT	EUC07.3	1.59
29.10.2007	50 ppb BMT + 5 ppb SQT	EUC07.4 BMT+SQT	1.48
31.10.2007	50 ppb BMT + 5 ppb SQT	EUC07.5 BMT+SQT	1.57
04.06.2008	50 ppb BMT	EUC08.1 BMT	
06.06.2008	50 ppb BMT–Oci	EUC08.2 BMT–Oci	
09.06.2008	100 ppb BMT	EUC08.3 BMT	
11.06.2008	50 ppb BMT + 5 ppb SQT	EUC08.4 BMT+SQT	1.63
13.06.2008	100 ppb BMT	EUC08.5 BMT	1.49
16.06.2008	100 ppb BMT–Oci	EUC08.6 BMT–Oci	1.62
18.06.2008	100 ppb BMT + 10 ppb SQT	EUC08.7 BMT+SQT	1.58
20.06.2008	100 ppb BMT, Ozonolyse	EUC08.8 BMT	1.60

Abb. 1.3 zeigt die Strukturformeln dieser Terpene. Tab. 3.1 gibt eine Übersicht über die in SAPHIR durchgeführten Experimente und zeigt die aus AMS und SMPS mittels Gl. (2.8) bestimmte effektive Dichte ρ_{eff} nach Stabilisierung des Wertes am zweiten Experimenttag. Bei der Clusteranalyse wurde zwischen Massenspektren von frischem und gealtertem Aerosol unterschieden. Das Kürzel f hinter der Experimentbezeichnung steht für frisches Aerosol, das Kürzel a für gealtertes Aerosol. In Abb. 3.1 sind typische Mittelungsintervalle für f- und a- Massenspektren eingezeichnet. Drei Experimente aus 2007 tragen ferner das Kürzel sf für sehr frisch. Diese Massenspektren wurden ab einer halben Stunde nach Partikelbildung über ein Intervall von 2.5 h gemittelt.

Mit dem HR-ToF-AMS wurde direkt an SAPHIR gemessen. Das Q-AMS wurde in Kombination mit einem VTDMA (Gruppe von Mattias Hallquist, Universität Göteborg) eingesetzt. Den experimentellen Aufbau zeigt Abb. 3.2. Vier parallel geschaltete Öfen können unabhängig in einem Bereich zwischen 20 °C und 300 °C geregelt werden. Dies erlaubt die Vermessung eines breiten Temperaturintervalls in kurzer Zeit. Die Vergleichbarkeit der Öfen wurde durch die Messung von Probesubstanzen (Ammoniumsulfat) überprüft, bei der sich alle Öfen auf gleichen Temperaturen befanden. Dabei wurden keine Unterschiede in der Größenabnahme der Partikel zwischen den Öfen festgestellt.

Der VTDMA wurde in zwei Modi betrieben. Einerseits wurde die Abnahme des Durchmessers von Partikeln einer selektierten Größe mit der Temperatur bestimmt (blaue Mess-

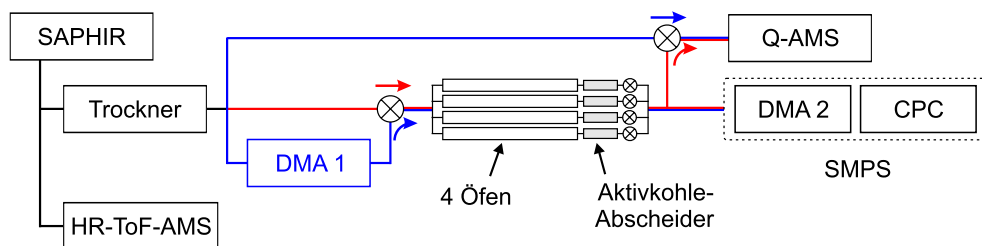


Abbildung 3.2.: Experimenteller Aufbau an SAPHIR. Das HR-ToF-AMS misst direkt an SAPHIR. Das Q-AMS wurde mit einem VTDMA-Aufbau kombiniert. Die verschiedenen Messstrecken für Thermogramme (blau) und Messung der temperaturabhängigen chemischen Zusammensetzung (rot) sind unterschieden.

strecke). Diese Kurven werden als Thermogramme bezeichnet. Die Größenselektion im ersten DMA verringert jedoch die Massenkonzentration bis unter die Detektionsgrenze des Q-AMS. In diesem Modus wurde das Q-AMS daher zur Messung der gesamten, getrockneten Aerosolverteilung direkt mit SAPHIR nach dem Trockner verbunden. Im zweiten Modus wurde der VTDMA als Thermodenuder betrieben (rote Messstrecke). Hierzu wurde der erste DMA überbrückt und das getrocknete Aerosol direkt zu jeweils einem der Öfen bei 25 °C, 50 °C, 75 °C und 125 °C geleitet. SMPS und Q-AMS bestimmten parallel die Größenverteilung und die chemische Zusammensetzung der Partikel.

Im Rahmen der MUCHACHAS-Kampagne wurden im Frühjahr 2009 Experimente zur photochemischen Alterung von Aerosol aus α -Pinen Ozonolyseprodukten an SAPHIR durchgeführt. Tab. 3.2 zeigt die in dieser Diskussion relevanten Experimente.

Tabelle 3.2.: Experimente zur Bildung von BSOA durch Ozonolyse von α -Pinen in SAPHIR.

Datum	Bezeichnung	Experiment	V_{\max} [$10^9 \text{ nm}^3 \text{ cm}^{-3}$]
18.05.2009	MUC09_1	Standardexperiment	3.6
19.02.2009	MUC09_2	Standard- und Nullexperiment	3.0
20.-21.05.2009	MUC09_3	α -Pinen Ozonolyse, OH-Alterung	8.2
22.-24.05.2009	MUC09_4	α -Pinen Ozonolyse, OH-Alterung	53.0
25.05.2009	MUC09_5	Standardexperiment	3.9
26.05.2009	MUC09_6	α -Pinen Ozonolyse, Alterung ohne OH	48.7

Standard- und Nullexperimente dienen der Charakterisierung der SAPHIR-Kammer ohne Zugabe von Terpenen. Ein Standardexperiment besteht aus Befeuchten der Kammer und Öffnen des Dachs. Die Instrumente messen damit den Hintergrund der Kammer und Veränderungen, die eventuell durch die Befeuchtung oder durch photochemische Pro-

3. Die Experimente im Überblick

zesse während einiger Stunden ablaufen. Bei einem Nullexperiment wird zusätzlich zur Befeuchtung Ozon zugegeben, bei MUC09_2 erfolgte die Ozon-Zugabe zwei Stunden nach Öffnung des Dachs. Die BSOA-Experimente MUC09_3, 4, 6 unterscheiden sich von den Experimenten zur photochemischen Alterung in SAPHIR (Tab. 3.1) dadurch, dass hier das Dach der Kammer bei Ozonzugabe zunächst geschlossen blieb. Es bildet sich BSOA aus den Ozonolyseprodukten von α -Pinen, bis nach etwa drei Stunden das Dach geöffnet wurde. In MUC09_3 und 4 konnten die Partikel dann durch OH-Oxidation altern. Bei MUC09_6 wurden 300 ppm CO als Fänger für OH-Radikale eingesetzt, so dass Alterung unter Abwesenheit von OH stattfand. In Tab. 3.2 ist die maximale Volumenkonzentration V_{\max} angegeben, da während dieser Kampagne in Standard- und Nullexperimenten unerwartet Partikelbildung stattfand. Die Ursache der Partikelbildung wird im Ergebnisteil untersucht.

3.2. Alterung von BSOA in AIDA

Auch in AIDA wurden Experimente zur chemischen Alterung von BSOA durchgeführt. Besonderer Fokus lag hier auf der Bestimmung der BSOA-Ausbeute (SMPS und AMS), der volatilen Eigenschaften (VTDMA) sowie der Änderung des Oxidationsgrades (AMS) mit fortschreitender Alterung der Partikel. Um die Temperaturabhängigkeit der Bildung und Alterung von BSOA zu untersuchen, wurden Experimente zwischen -20 °C und $+40$ °C mit den Vorläufern α -Pinen, Limonen, Isopren sowie Pinsäure und Pinonsäure durchgeführt. Die Gasphase wurde auch hier mit einem PTR-MS vermessen.

Erzeugung von OH-Radikalen in AIDA

Im Gegensatz zu SAPHIR wurde in AIDA OH nicht durch Photolyse von Ozon, sondern durch Ozonolyse von Tetramethylethylen (TME) erzeugt (Lambe et al., 2007), gemäß des Reaktionsschemas



Die OH-Konzentration $[\text{OH}]$ wurde indirekt über die Oxidation von 3-Pentanol bestimmt. Dazu wurde zunächst zwischen 10 und 40 ppb 3-Pentanol vorgelegt. Mit TME-Zugabe startet die OH-Produktion und 3-Pentanol reagiert mit

$$kp[\text{OH}] = -dp/dt \quad (3.4)$$

ab. Darin bezeichnet k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und p ist die Konzentration eines Edukts (hier: 3-Pentanol). Die Abnahme des Signals von 3-Pentanol wurde

3.2. Alterung von BSOA in AIDA

mit dem PTR-MS verfolgt. Unter der Annahme, dass $[\text{OH}]$ etwa konstant ist, wird Gl. (3.4) integriert und es ergibt sich

$$\ln(p_0/p(t)) = k \cdot [\text{OH}] \cdot t = q, \quad (3.5)$$

wobei q die integrierte OH-Konzentration bezeichnet. Fehlerfortpflanzung angewandt auf Gl. (3.5) ergibt für die Standardabweichung σ_q der integrierten OH-Konzentration

$$\sigma_q = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{p_0}}{p_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{p(t)}}{p(t)}\right)^2}, \quad (3.6)$$

mit den Standardabweichungen von 3-Pentanol σ_{p_0} , $\sigma_{p(t)}$. Die Oxidationsprodukte von 3-Pentanol tragen nicht zur Bildung von Partikeln bei und die Reaktionsrate mit OH ist gering genug, um keinen signifikanten Einfluss auf die OH-Konzentration zu nehmen.

Beschreibung der durchgeführten Experimente

Bei einem Teil der Experimente wurden Kondensationskeime aus Ammoniumsulfat oder α -Pinen-Ozonolyseprodukten verwendet. Ammoniumsulfat-Aerosol wurden durch Versprühen einer Ammoniumsulfat-Lösung mit anschließender Trocknung der Partikel erzeugt und in AIDA eingeleitet. Bei organischen Kondensationskeimen wurde zunächst Ozon zu AIDA zugegeben und nach einigen Minuten α -Pinen injiziert, um BSOA zu erzeugen.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Kondensationskeime wurden durch die Aerosol-Instrumente etwa 1 h lang charakterisiert. Bei Verwendung anorganischer Kondensationskeime erfolgte die Zugabe des Terpens wenige Minuten nach Ozonzugabe. Das nun durch die Ozonolyse des Terpens entstandene BSOA wurde typischerweise zwei Stunden charakterisiert. Während der Charakterisierung wurde durch erneute Ozonzugabe sichergestellt, dass das Terpen bereits vollständig oxidiert wurde. Dies wurde einerseits dadurch nachgewiesen, dass sich die Massenkonzentration nach Ozonzugabe nicht änderte, andererseits wurde die Terpenkonzentration auch im PTR-MS überprüft. Nach diesem Schritt erfolgte die Zugabe von TME und damit die Bildung von OH-Radikalen. Die OH-Oxidation der Ozonolyseprodukte des Terpens in der Gasphase führte zu erneuter Kondensation von semivolatilen Komponenten auf die vorhandenen Partikel und damit zu einem zweiten Anstieg der Massenkonzentration. Die Alterung des auf diese Weise entstandenen Aerosols wurde über mehrere Stunden, teilweise unter erneuter Zugabe von TME, untersucht. Tab. 3.3 fasst die Experimente zur Alterung von BSOA in AIDA zusammen.

Abb. 3.3 zeigt den experimentellen Aufbau der AMS-Messungen. Das Aerosol wurde

3. Die Experimente im Überblick

Tabelle 3.3.: Experimente zur Alterung von BSOA in AIDA. Die Präzision der Dichte beträgt maximal $\pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ für alle Experimente. Bei einigen Experimenten konnte aufgrund unzureichender Datenqualität die Dichte nicht bestimmt werden.

Datum	Bezeichnung	Kondensationskeim	Vorläufer	Temperatur [°C]	ρ_{eff} [g/cm ³]
10.11.2008	SOA08_1	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	20	1.14
11.11.2008	SOA08_2	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	20	1.38
12.11.2008	SOA08_3	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	0	1.28
13.11.2008	SOA08_4	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	-20	1.36
14.11.2008	SOA08_5	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	-20	
17.11.2008	SOA08_6	(NH ₄) ₂ SO ₄	α -Pinen	40	
18.11.2008	SOA08_7	ohne	Pinsäure, Pinonsäure	40	
19.11.2008	SOA08_8	α -Pinen	Isopren	30	1.25
20.11.2008	SOA08_9	α -Pinen	Pinsäure, Pinonsäure	10	1.16
21.11.2008	SOA08_10	α -Pinen	Isopren	0	1.32
24.11.2008	SOA08_11	Limonen	Limonen	40	1.35
25.11.2008	SOA08_12	Limonen	Limonen	20	1.28
26.11.2008	SOA08_13	Limonen	Limonen	0	1.26
27.11.2009	SOA08_14	α -Pinen	α -Pinen	20	

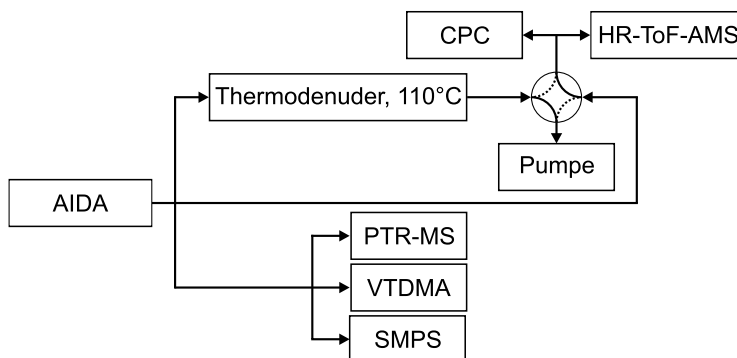


Abbildung 3.3.: Experimenteller Aufbau an AIDA. Mit dem AMS wurde Aerosol sowohl direkt aus AIDA, als auch nach einem Thermodenuder gemessen. Ein Vier-Wege-Ventil schaltete regelmäßig zwischen diesen Wegen um.

durch eine Edelstahlkanüle aus der AIDA-Kammer entnommen und durch einen Probenfluss von $\sim 700 \text{ ml/min}$ direkt oder über einen Thermodenuder (Brooks et al., 2002; An et al., 2007) zu AMS und CPC geführt. Mit dem auf $110 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizten Thermodenuder wurde die chemische Zusammensetzung des teilweise verdampften Aerosols analysiert. Durch Vergleich der Massenkonzentrationen mit und ohne Thermodenuder wurden Änderungen des nicht-verdampften Massenanteils und damit der Volatilität der Partikel mit fortschrei-

3.3. Reale Vorläufergemische in der Pflanzenkammer

tender Alterung verfolgt. Die direkt zum AMS führenden Leitungen wurden isoliert, um Massenverluste bei Experimenten mit niedrigen Temperaturen in AIDA zu vermeiden. Zwischen den beiden alternativen Leitungen schaltete ein elektrisches Vier-Wege-Ventil. Die Ansteuerung des Ventils erfolgte durch die Messsoftware des AMS. Mit dem AMS wurde zunächst jeweils zwei Minuten im V- und im W-Modus Aerosol direkt aus AIDA gemessen. Daraufhin schaltete das Ventil auf den anderen Weg und es wurde jeweils zwei Minuten im V- und im W-Modus Aerosol nach dem Thermodenuder gemessen. Dieser Zyklus wurde während eines Experiments ständig wiederholt, so dass sich eine Zeitauflösung von acht Minuten ergab. Eine Pumpe an der jeweils nicht verwendeten Leitung stellte zu allen Zeiten einen identischen Fluss aus AIDA und durch den Thermodenuder sicher.

3.3. Reale Vorläufergemische in der Pflanzenkammer

Die Pflanzenkammer dient zur Untersuchung von BSOA aus VOC-Emissionen von Bäumen, die bei kontrollierter Temperatur und Luftfeuchte gehalten werden. Unter Beleuchtung mit einem sonnenähnlichen Lichtspektrum aus Entladungslampen emittieren die Pflanzen VOC, die in die Reaktionskammer überführt werden. Die Reaktionskammer wird zu Beginn der Experimente eine relative Feuchte von etwa 65 % eingestellt. Als Vorläufer für OH-Radikale wird Ozon mit einem Mischungsverhältnis von etwa 50 ppb vorgelegt. In der Reaktionskammer befindet sich eine UV-Lampe, mit deren Licht Ozon photolysiert wird (Gl. (3.1)). Die entstehenden Sauerstoffatome reagieren mit Wasser zu OH-Radikalen (Gl. (3.2)). Beide Oxidantien reagieren mit den aus der Pflanzenkammer transferierten VOC und die Oxidationsprodukte bilden BSOA.

Den Verlauf eines Experiments mit Kiefern zeigt Abb. 3.4 am Beispiel der Mischungsverhältnisse der Monoterpe am Ausgang der Pflanzenkammer (blau) und in der Reaktionskammer (rot). Am Morgen beginnt die Beleuchtung der Pflanzen mit sichtbarem Licht (VIS), wodurch eine Verstärkung der VOC-Emissionen der Pflanzen ausgelöst wird und das Monoterpen-Mischungsverhältnis ansteigt. Nach etwa vier Stunden wird ein Gleichgewichtszustand zwischen VOC-Eintrag und Ausspülung in die Reaktionskammer erreicht. Am Abend wird die Beleuchtung der Pflanzen ausgeschaltet und die VOC-Emission der Pflanzen nimmt ab.

In der Reaktionskammer steigt morgens das Mischungsverhältnis ebenfalls an. Der Anstieg ist weniger steil und der Gleichgewichtszustand ist niedriger als in der Pflanzenkammer. Dies liegt zum einen an einer Verdünnung der Luft der Reaktionskammer mit befeuchteter Luft und Ozon, zum anderen werden die VOC bereits durch Ozonolyse konsumiert. Nach Erreichen eines Gleichgewichtszustands in der Reaktionskammer wird die UV-Lampe zugeschaltet. Die durch Photolyse von Ozon gebildeten OH-Radikale reagie-

3. Die Experimente im Überblick

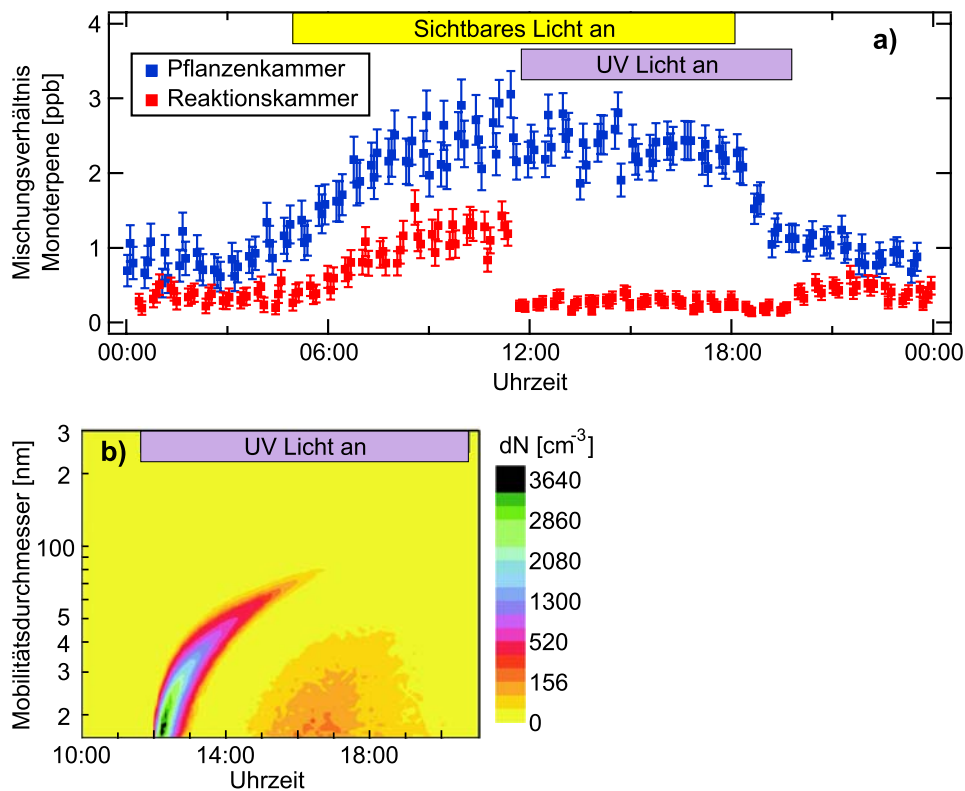


Abbildung 3.4.: Monoterpene und Partikelverteilung während eines Pflanzenkammerexperiments. Die Intervalle der Beleuchtung der Pflanzen mit sichtbarem Licht und der Reaktionskammer mit UV-Licht sind gekennzeichnet. a) Monoterpenkonzentration in der Pflanzenkammer und in der Reaktionskammer. b) Entwicklung der Größenverteilung der Partikel in der Reaktionskammer. Nach Mentel et al. (2009).

ren schnell mit den vorliegenden VOC, so dass deren Mischungsverhältnis fast vollständig auf Null zurückgeht. Wenn abends die UV-Lampe ausgeschaltet und damit die OH-Produktion gestoppt wird, nehmen durch das plötzliche Fehlen einer Senke die Monoterpene kurzfristig wieder leicht zu.

Den Verlauf der Partikelphase zeigt Abb. 3.4b). In diesen Experimenten werden durch Ozonolyseprodukte keine Partikel gebildet, die Nukleaktion startet erst mit Vorliegen von OH-Radikalen. Daher ist es wahrscheinlich, dass die Ozonolyseprodukte erst auf die aus OH-Oxidationsprodukten gebildeten Partikel kondensieren. Dies wird durch die Abnahme von Ozonolyseprodukten nach Einschalten des UV-Lichts unterstützt.

Obwohl die Vorläufergemische in SAPHIR die VOC-Emissionen der Bäume in der Pflanzenkammer gut annähern, ist das natürliche System sowohl komplexer als auch variabler.

3.3. Reale Vorläufergemische in der Pflanzenkammer

Neben den sieben Terpenen in BMT+SQT finden sich in den realen Gemischen weitere Terpene und auch stressinduzierte Produkte aus Lipoxygenase-Aktivität (Lox-Produkte) sowie oxygenierte VOC (OVOC). Diese gasförmigen Moleküle werden mit zwei GC-MS Systemen (Gaschromatographie-Massenspektrometer, Heiden et al. (2003)) am Ausgang der Pflanzenkammer gemessen. Die Partikelanzahl wird durch CPCs, die Partikelverteilung durch ein SMPS analysiert.

Tab. 3.4 gibt einen Überblick der Experimente in der Pflanzenkammer. Die Experimente umfassen Nachbildungen eines mitteleuropäischen Mischwaldes (Birke, Buche, Fichte), einzelne Spezies des borealen Waldes (Birke, Fichte, Kiefer), sowie die stark emittierende Steineiche. Bei der Steineiche wurden Experimente unter verschiedenen Oxidationsbedingungen durchgeführt. Eiche O₃ bedeutet, dass Massenspektren aus dem ersten Nukleationsereignis (vgl. Abb. 3.4b)) gemittelt wurden. Bei Eiche O₃+OH wurde über das zweite Nukleationsereignis gemittelt. Bei Eiche UV/VIS wurde das UV-Licht in der Reaktionskammer zeitgleich mit dem sichtbaren Licht in der Pflanzenkammer eingeschaltet und so ein Sonnenaufgang simuliert. Bei anderen Bäumen wurde die Temperatur in der Pflanzenkammer variiert.

Dieser Arbeit stellt die Clusteranalyse an den Experimenten vor. Eine detaillierte Beschreibung der massenspektrometrischen Signaturen des BSOA aus der Pflanzenkammer im Vergleich zu atmosphärischen Messungen geben Kiendler-Scharr et al. (2009b).

3. Die Experimente im Überblick

Tabelle 3.4.: Experimente in der Pflanzenkammer. Die Präzision der Dichte beträgt maximal $\pm 0.10 \text{ g/cm}^3$ für alle Experimente. In den Experimenten 2006 wurde die Dichte nicht bestimmt. Die Experimente BBF 3 und BBF 4 unterscheiden sich nur im Mittelungsintervall. BBF 3 wurde während der ersten Partikelmode gemittelt, während BBF4 dominierte die zweite Partikelmode (vgl. dazu Abb. 3.4b)).

Datum	Experiment	Bezeichnung	ρ_{eff} [g/cm ³]
04.05.2006	Steineiche, erstes Nukleationsereignis	Eiche O ₃ 1	
05.05.2006	Steineiche, erstes Nukleationsereignis	Eiche O ₃ 2	
05.05.2006	Steineiche, zweites Nukleationsereignis	Eiche O ₃ +OH	
06.05.2006	Steineiche, UV und VIS gleichzeitig an	Eiche UV/VIS 1	
06.05.2006	Steineiche, UV und VIS gleichzeitig an	Eiche UV/VIS 2	
11.05.2006	Kiefer, 25 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 25 °C 1	
11.05.2006	Kiefer, 25 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 25 °C 2	
16.05.2006	Kiefer, 25 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 25 °C 3	
17.05.2006	Kiefer, 30 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 30 °C	
18.05.2006	Kiefer, 35 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 35 °C	
22.05.2006	Birke, unter Stress durch Insektenbisse	Birke im Stress	
23.05.2006	Birke, nach den Insektenbissen	Birke nach Stress	
29.05.2006	Birke, 35 °C in Pflanzenkammer	Birke 35 °C	
20.06.2007	mitteleurop. Wald aus Birke und Buche	Birke, Buche	1.26
05.07.2007	Kiefer, 25 °C in Pflanzenkammer	Kiefer 25 °C 4	1.19
23.07.2007	Kiefer, mit Ammoniumsulfat im Aerosol	Kiefer*	1.37
30.07.2007	Referenzexperiment mit α -Pinen	α -Pinen 1	1.27
03.08.2007	Referenzexperiment mit α -Pinen	α -Pinen 2	1.19
15.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 1	1.15
16.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 2	1.12
20.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 3	1.05
20.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 4	
21.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 5	1.04
23.08.2007	mitteleurop. Wald: Birke, Buche, Fichte	BBF 6	1.01

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

Die Clusteranalysen wurden an Massenspektren durchgeführt, die mit dem Q-AMS gemessen wurden. Die Rohdaten wurden mit den in Abschnitt 2.2.1 beschriebenen Schritten aufbereitet. Im Folgenden werden Ergebnisse der Clusteranalyse von Experimenten an SAPHIR, AIDA und der Pflanzenkammer vorgestellt.

4.1.1. Modellsystem in SAPHIR

In dieser Arbeit wird die Ähnlichkeit von BSOA-Massenspektren aus photochemischen Experimenten an SAPHIR (Tab. 3.1) mittels Clusteranalyse untersucht. Aus dieser Analyse wird zum einen die Information gewonnen, ob sich die Spektren mehr durch die Alterung oder durch variable Vorläufergemische unterscheiden. Darüber hinaus wird die Clusteranalyse an SAPHIR-Experimenten mit der Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten verglichen.

Abb. 4.1 zeigt die Abstandsmatrix der SAPHIR-Experimente. Jedes Element zeigt den Abstand der mittleren normierten Massenspektren zweier Experimente. Die Diagonalelemente der Matrix sind demnach Null und die Matrix ist symmetrisch. Das Ergebnis der Clusteranalyse zeigt das Dendrogramm in Abb. 4.2. Die vertikale Achse bezeichnet die verschiedenen Experimente nach Tab. 3.1 und die horizontale Achse zeigt den Abstand, bei dem zwei Clusterzentren zu einem neuen Cluster verbunden werden. Jeder Knoten des Diagramms ist mit der Anzahl der unterschiedlichen Peak-Paare P der zusammengeführten Cluster beschrieben. Die in den SAPHIR-Experimenten erzeugten Partikel-Massenkonzentrationen sind um ein bis zwei Größenordnungen höher als in Pflanzenkammer-Experimenten. Dies macht sich in großen Werten von P bemerkbar. Die Fehlerbalken $\sigma_{d_{cz}}$ der Abstände liegen innerhalb der Größe der roten Kreise.

Das Dendrogramm zeigt bis auf zwei Ausnahmen eine Trennung von frischem Aerosol (grüne Balken) und gealtertem Aerosol (blaue Balken). Die Massenspektren der gealterten Aerosole in den Clustern A1 und A2 haben relativ geringe Abstände voneinander. Bei den Massenspektren von frischen Aerosolen zeigen sich hingegen größere Abstände der Cluster F1, F2 und F3. Daraus kann gefolgert werden, dass sich die Massenspektren von

4. Ergebnisse und Diskussion

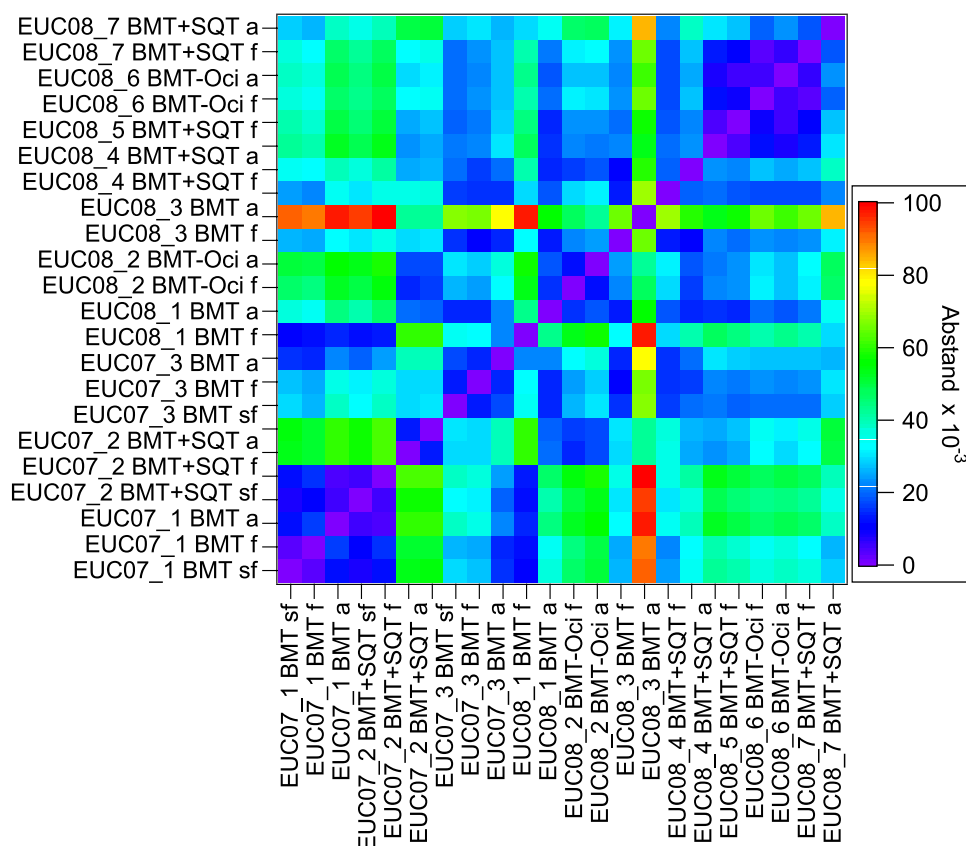


Abbildung 4.1.: Abstandsmatrix der SAPHIR-Experimente. Die Kürzel stehen für sehr frisches (sf), frisches (f) und altes (a) Aerosol.

gealterten Aerosolen und frischen Aerosolen unterscheiden, und dass gealterte Aerosole ähnlicher zueinander sind als frische Aerosole.

Weiterhin gibt es eine Tendenz, die OH-dominierte Experimente (gelbe Balken) von Ozonolyse-dominierten Experimenten (graue Balken) trennt. Die OH-dominierten Experimente werden entsprechend ihres Alters F1 oder A1 zugeordnet.

Hingegen gibt es keine Abhängigkeit der Cluster von unterschiedlichen Vorläufergemischen. Des Weiteren zeigt sich, dass instrumentenbedingte Unterschiede zwischen den Jahren 2007 und 2008 klein sein müssen. Wären deutliche instrumentbedingte Unterschiede vorhanden, sollten sich zwei Cluster ergeben, die jeweils nur aus Experimenten von 2007 und 2008 bestehen. Clusteranalysen mit Experimenten die jeweils nur aus einem Jahr stammen, resultieren wieder in einer Trennung von frischem und gealtertem Aerosol

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

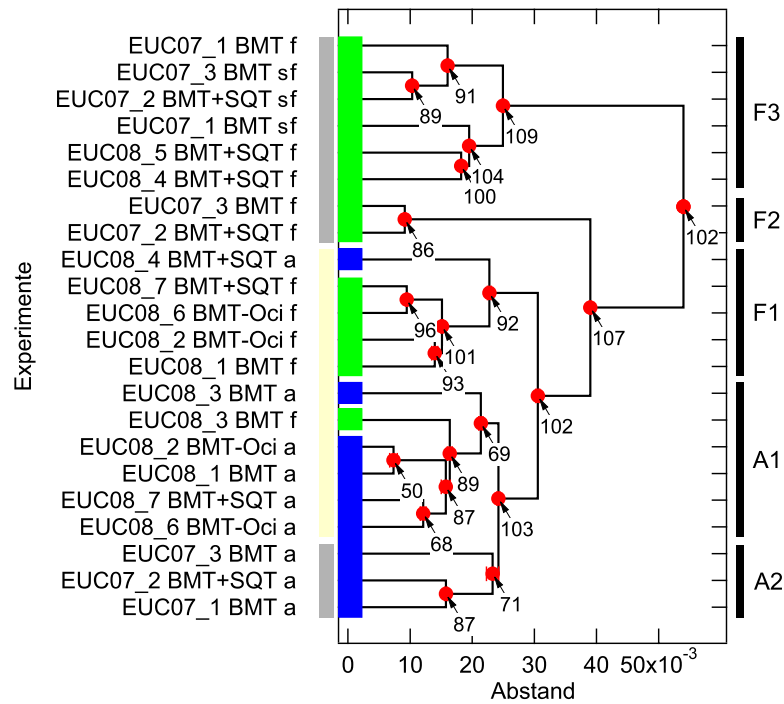


Abbildung 4.2.: Dendrogramm der SAPHIR-Experimente. Die gelb/graue Balken am linken Rand unterscheiden OH-dominierte und Ozonolyse-dominierte Experimente. Die grün/blauen Balken links unterscheiden frisches und gealtertes Aerosol. Die schwarzen Balken rechts gruppieren die Experimente in Cluster mit frischem Aerosol (F1 – F3) und mit gealtertem Aerosol (A1, A2). Die Knoten sind mit der Zahl unterschiedlicher Peak-Paare P gekennzeichnet.

(Abb. A.1).

Aus diesen Ergebnissen werden Referenzspektren für frisches und gealtertes Aerosol gewonnen, die in 4.1.5 mit der Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten verglichen werden. Das Referenzspektrum für gealtertes Aerosol wird als mittleres Spektrum aller a-Spektren berechnet und mit EUC a bezeichnet. Dementsprechend wird das Referenzspektrum für frisches Aerosol als mittleres Spektrum aller f- und sf-Spektren berechnet und mit EUC f bezeichnet.

4.1.2. Modellsystem in AIDA

Dieser Abschnitt zeigt Clusteranalysen an Alterungsexperimenten in AIDA (Tab. 3.3). Durch die Integration des Thermodenuders (110 °C) in den Aufbau stellt sich nicht nur

4. Ergebnisse und Diskussion

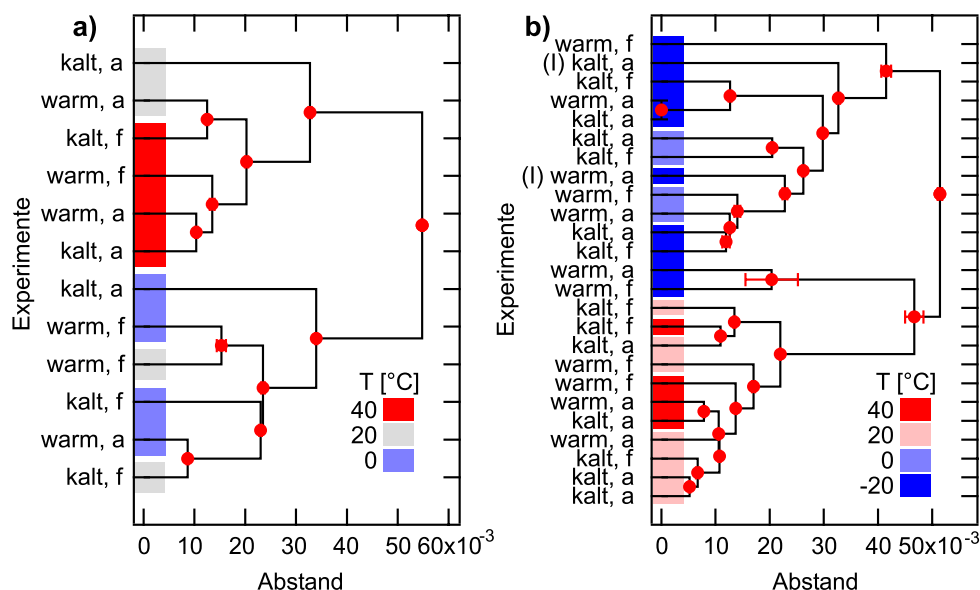


Abbildung 4.3.: Dendrogramme der AIDA-Experimente. a) Vorläufer Limonen. b) Vorläufer α -Pinen, Kondensationskeim Ammoniumsulfat. Die farbigen Balken unterscheiden Aerosol, das bei hoher (rot) und niedriger (blau) Temperatur gebildet wurde. Die Bezeichnung „warm“ kennzeichnet teilweise verdampftes Aerosol. f und a stehen für frisches und gealtertes Aerosol.

die Frage nach der Ähnlichkeit frischer und gealterter Aerosole, sondern auch nach der Ähnlichkeit zwischen Partikeln direkt aus AIDA und teilweise verdampften BSOA.

Abb. 4.3 zeigt zwei Dendrogramme der Experimente SOA08_11 bis SOA08_13 (Limonen, a), sowie SOA08_1 bis SOA08_6 (α -Pinen auf Ammoniumsulfat-Kern, b). Die Abstände, bei denen Cluster gebildet worden sind, liegen in der gleichen Größenordnung wie in SAPHIR. Zur besseren Übersicht sind die Massenspektren nur danach unterschieden, ob das Aerosol im Thermodenuder teilweise verdampft wurde („warm“), oder direkt aus AIDA entnommen wurde („kalt“). Die Kürzel f und a stehen wieder für frisches und gealtertes Aerosol. Anhand dieser beiden Parameter ist jedoch keine eindeutige Klassifizierung in Clustern zu erkennen. Ein dritter Parameter ist die Temperatur in AIDA, bei der die SOA-Bildung und Alterung stattfand. Diese ist durch farbige Balken am linken Rand des Dendrogramms wiedergegeben. Es ist zu erkennen, dass die Massenspektren anhand dieses Parameters in Cluster aufgeteilt werden.

Die Experimente mit Limonen (Abb. 4.3a)) bilden jeweils ein Cluster mit allen Massenspektren bei 40 °C und bei 0 °C. Die Massenspektren bei 20 °C wurden entsprechend ihres Alters aufgeteilt. VTDMA Messungen zeigen, dass die Volatilität der Partikel so-

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

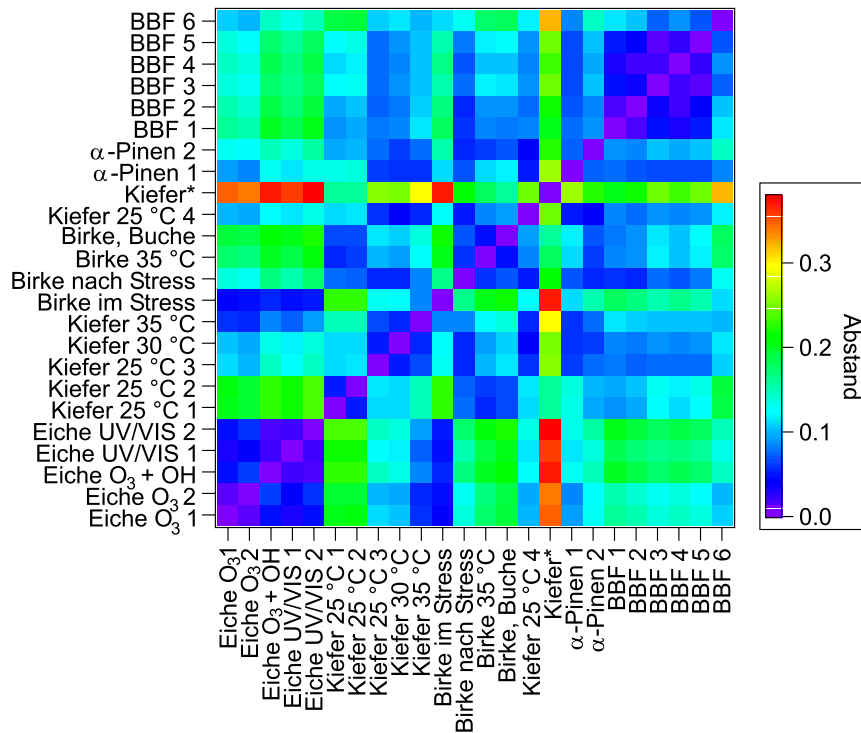


Abbildung 4.4.: Abstandsmatrix der Pflanzenkammer-Experimente.

wohl mit dem Alter als auch mit ihrer Entstehungstemperatur abnimmt. Daher stimmt die Tendenz, dass die gealterten Massenspektren bei 20 °C im Cluster der Massenspektren bei 40 °C vorkommen.

Bei α -Pinen (Abb. 4.3b)) findet sich ebenfalls eine Klassifizierung der Experimente nach der Temperatur. Die Experimente bei 20 °C und 40 °C werden von den Experimenten bei –20 °C und 0 °C getrennt.

Dies zeigt, dass sich die chemische Zusammensetzung der Partikel stärker mit ihrer Entstehungstemperatur ändert als durch Verdampfen der volatilsten Substanzen sowie durch OH-Alterung. Eine Interpretation ist, dass bei niedrigerer Temperatur auch volatilere Oxidationsprodukte in die Partikel partitionieren. Die Eigenschaften von teilweise verdampften SOA werden in Abschnitt 4.4 weiter untersucht.

4.1.3. Natürliche Vorläufergemische in der Pflanzenkammer

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten (Tab. 3.4) vorgestellt. Die Abstandsmatrix (Abb. 4.4) zeigt im linken unteren

4. Ergebnisse und Diskussion

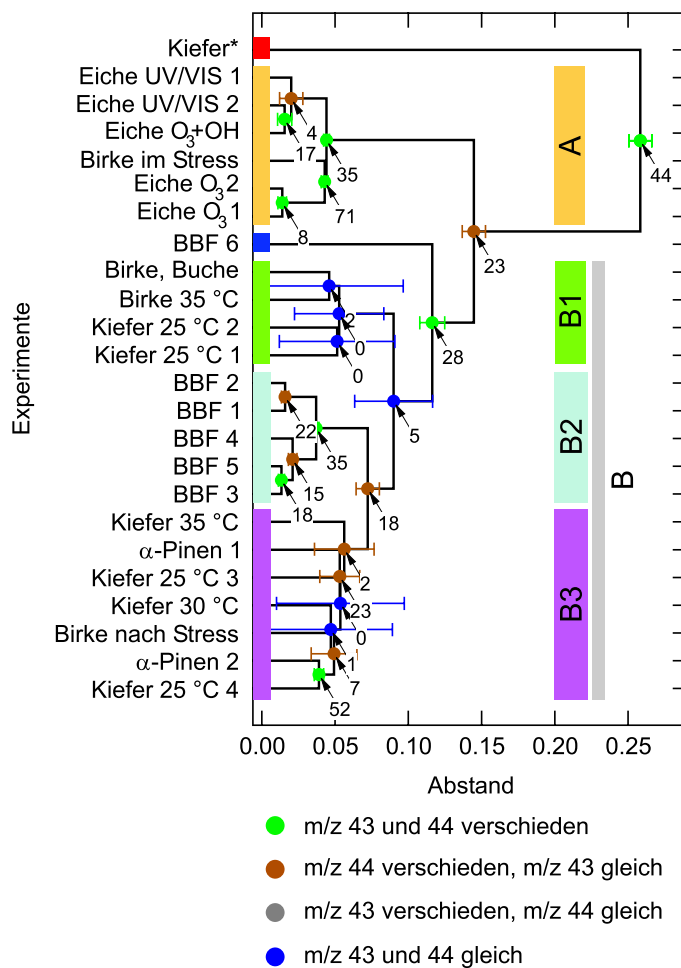


Abbildung 4.5.: Dendrogramm der Pflanzenkammer-Experimente. Die Experimente werden in zwei Cluster A und B, mit den Untergruppen B1 – B3, aufgeteilt. Die farbliche Markierung der Cluster wird in den folgenden Abbildungen beibehalten. Die Knoten sind mit der Zahl der unterschiedlichen Peak-Paare P gekennzeichnet, die Farbe der Knoten zeigt, ob sich in den beiden zusammengeführten Clustern m/z 43 oder 44 unterscheiden.

Bereich die Experimente mit der Steineiche. Diese Gruppe zeichnet sich durch kleine Abstände untereinander aus, während die Abstände zu anderen Experimenten größer sind. Eine weitere homogene Gruppe bildet BBF 1 bis 5, lediglich BBF 6 fällt durch größere Abstände auf. Ein Experiment, das sich durch besonders große Abstände zu allen anderen Experimenten auszeichnet, ist Kiefer*. BBF 6 und Kiefer* werden noch gesondert besprochen.

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

Diese Abstandsmatrix führt zu dem in Abb. 4.5 gezeigten Dendrogramm. Mehrere Experimente sind zu Gruppen (A, B1 – B3) zusammengefasst sowie mit farbigen Balken markiert. Verfolgt man den Cluster-Prozess rückwärts, so wird im letzten Schritt Kiefer* (blau) von dem alle anderen Experimente umfassenden Cluster entfernt. Dies ist in Übereinstimmung mit den großen Abständen von Kiefer* zu allen anderen Experimenten, wie es aus der Abstandsmatrix ersichtlich wird. Der vorletzte Schritt trennt zwei Cluster, die aus mehreren Experimenten bestehen. Auf der einen Seite existiert ein Cluster aus Experimenten mit Steineiche und Birke im Stress (orange, A). Auf der anderen Seite befinden sich sämtliche weiteren Experimente mit borealem Wald und Mischwald (B). Aus diesem gemischten Cluster spaltet sich im nächsten Schritt das Experiment BBF 6 ab (dunkelblau). Als weitere Untercluster ergeben sich ein gemischter Cluster aus Birken, Buche und Kiefern (grün, B1), der sehr homogene Cluster der fünf verbliebenen BBF-Experimente (hellblau, B2) sowie die Experimente mit Kiefern, α -Pinen und der Birke nach Stress (violett, B3). Jeder Knoten zeigt den Fehler des Abstands $\sigma_{d_{cz}}$, sowie die Zahl unterschiedlicher Peak-Paare P des Cluster-Paares. Die Massenspektren in den Clustern A und B2 unterscheiden sich in einer großen Zahl von Peak-Paaren. Gleichzeitig zeigen jedoch die Werte der Abstandsmatrix sowie die geringen Abstände im Dendrogramm, dass diese Massenspektren sehr ähnlich sind. Die hohen Werte von P sind folglich auf hohe Signale der Massenspektren zurückzuführen, wodurch die relativen Fehler der Signale klein werden und sich die Signale nach der Definition in Abb. 2.8a) häufig unterscheiden. Die Farbe des Knoten gibt wieder, ob die Peak-Paare m/z 43 oder 44 des Cluster-Paares verschieden sind. Entweder unterscheiden sich zwei Cluster in beiden Peaks oder nur in m/z 44, während es in keinem Fall vorkommt, dass die Signale auf m/z 44 gleich und auf m/z 43 verschieden sind. m/z 44 weist eine höhere Variabilität auf als m/z 43. Cluster B1 enthält Massenspektren mit geringer Signalstärke, ersichtlich durch große Fehlerbalken im Dendrogramm und kleinem P . Im Rahmen ihrer Fehler sind die Massenspektren fast identisch. Dennoch unterscheiden sich die Massenspektren gegenüber anderen Experimenten, da sie einen gemeinsamen Untercluster bilden.

m/z 43 und 44 sind die dominierenden Signale in BSOA-Massenspektren. Es ist daher interessant, ob diese beiden Signale bereits die vollständige Information der Massenspektren enthalten. Dies entspricht der Frage, ob eine Clusteranalyse nur mit m/z 43 und 44 wieder auf das Ergebnis von Abb. 4.5 führt. Das Dendrogramm dieser Analyse ist in Abb. 4.6 dargestellt, mit den gleichen farbigen Markierungen wie in Abb. 4.5. Zunächst fällt auf, dass der maximale Abstand im Datensatz größer ist als unter Berücksichtigung des vollen m/z -Bereichs. Dies liegt daran, dass sich mit Verringerung der Zahl der m/z die Normierung ändert und sich die Unterschiede in den normierten Massenspektren verstärken. Die Dendrogramme zeigen folgende Gemeinsamkeiten: In beiden Fällen bilden

4. Ergebnisse und Diskussion

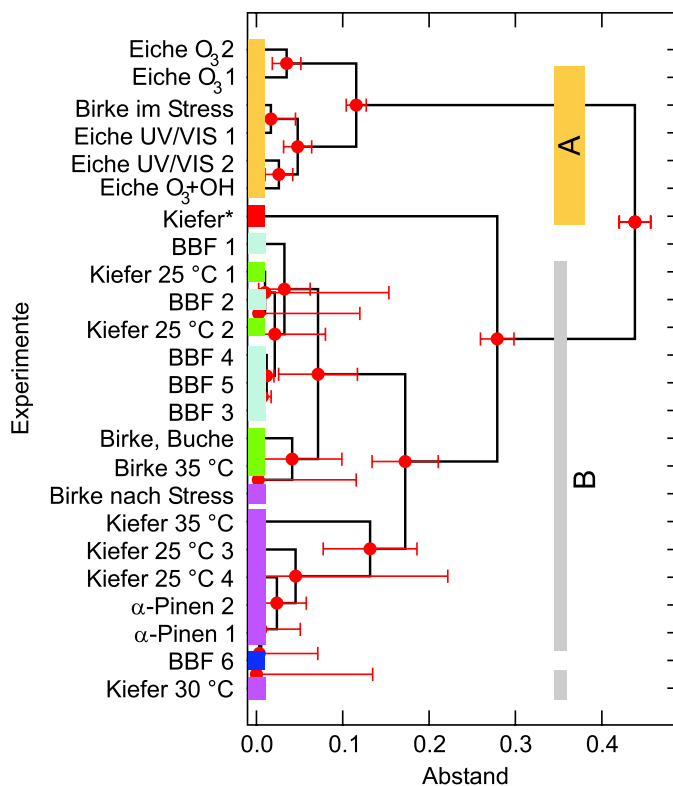


Abbildung 4.6.: Dendrogramm der Pflanzenkammer-Experimente. Hier wurde die Clusteranalyse nur mit m/z 43 und 44 durchgeführt. Die Cluster A und B beinhalten wieder die gleichen Experimente wie in Abb. 4.5.

die Experimente mit Steineiche und Birke im Stress den gemeinsamen Cluster A. Da nur für diesen Cluster m/z 44 < m/z 43 gilt, erklärt sich wiederum der große Abstand zu B. Auch B3 tritt nahezu unverändert auf. BBF 6 zeigt nun sehr große Ähnlichkeiten mit B3. B1 und B2 unterscheiden sich kaum in ihren Signalen m/z 43 und 44, da sie in Abb. 4.6 nicht getrennt auftreten. Unter Berücksichtigung der weiteren Signale in Abb. 4.5 ergibt sich jedoch eine Separation dieser Experimente. Kiefer* ist immer noch so weit von den anderen Experimenten entfernt, dass dieses Experiment erst am Ende zu dem modifizierten Cluster B hinzugefügt wird. Bei dieser Analyse wird deutlich, dass die Signale auf m/z 41, 42 sowie $m/z \geq 45$ trotz ihrer geringen Einzelbeiträge zum Gesamtsignal wichtige Informationen tragen.

Den inversen Fall, das heißt, Clusteranalyse ohne m/z 43 und 44 zeigt Abb. 4.7. In diesem Fall mischen sich B1 und B2. Dies liegt an der geringen Signalqualität der zu-

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

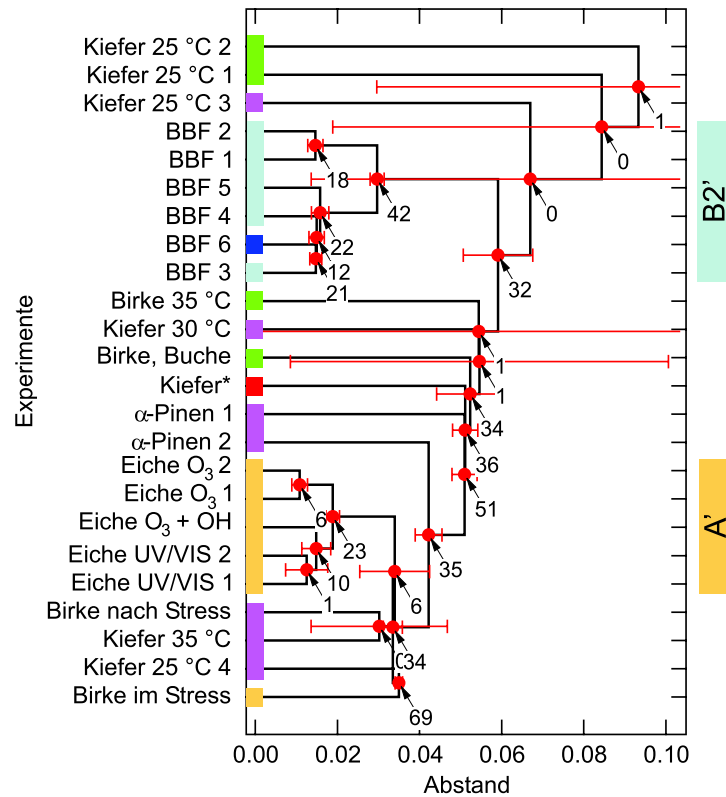


Abbildung 4.7.: Dendrogramm der Pflanzenkammer-Experimente. Hier wurde die Clusteranalyse ohne m/z 43 und 44 durchgeführt. In diesem Fall treten die Cluster A' und B2' auf, die ähnlich zu A und B2 in Abb. 4.5 sind.

gehörigen Massenspektren. A und B2 kommen jedoch in leicht veränderter Form erneut vor. A ohne das Experiment Birke im Stress bildet Cluster A' mit allen Experimenten mit Eichen. Cluster B2' enthält nun alle BBF-Experimente. Das Auftreten dieser Cluster auch ohne Einbeziehung der dominanten Signale m/z 43 und 44 zeigt erneut, dass die Signale mit $m/z \geq 45$ nicht vernachlässigbar sind.

Abb. 4.8 zeigt die mittleren Cluster. Cluster A (Abb. 4.8a)) ist der einzige Cluster, bei dem m/z 43 > m/z 44. Da diese beiden Signale in allen Clustern dominieren, ist der große Abstand von A zu B verständlich. Daneben bildet eine Reihe von kleineren Signalen ein Muster, das sich deutlich von allen anderen Clustern unterscheidet. Abb. 4.8b) zeigt den gemischten Cluster B1. Neben m/z 43 und 44 treten m/z 53, 55 und 58 deutlich heraus. Bei höheren m/z liegen die meisten Signale unter dem Detektionslimit. B2, der die Mischwaldexperimente BBF beinhaltet, ist in Abb. 4.8c) gezeigt. Darunter (Abb. 4.8e))

4. Ergebnisse und Diskussion

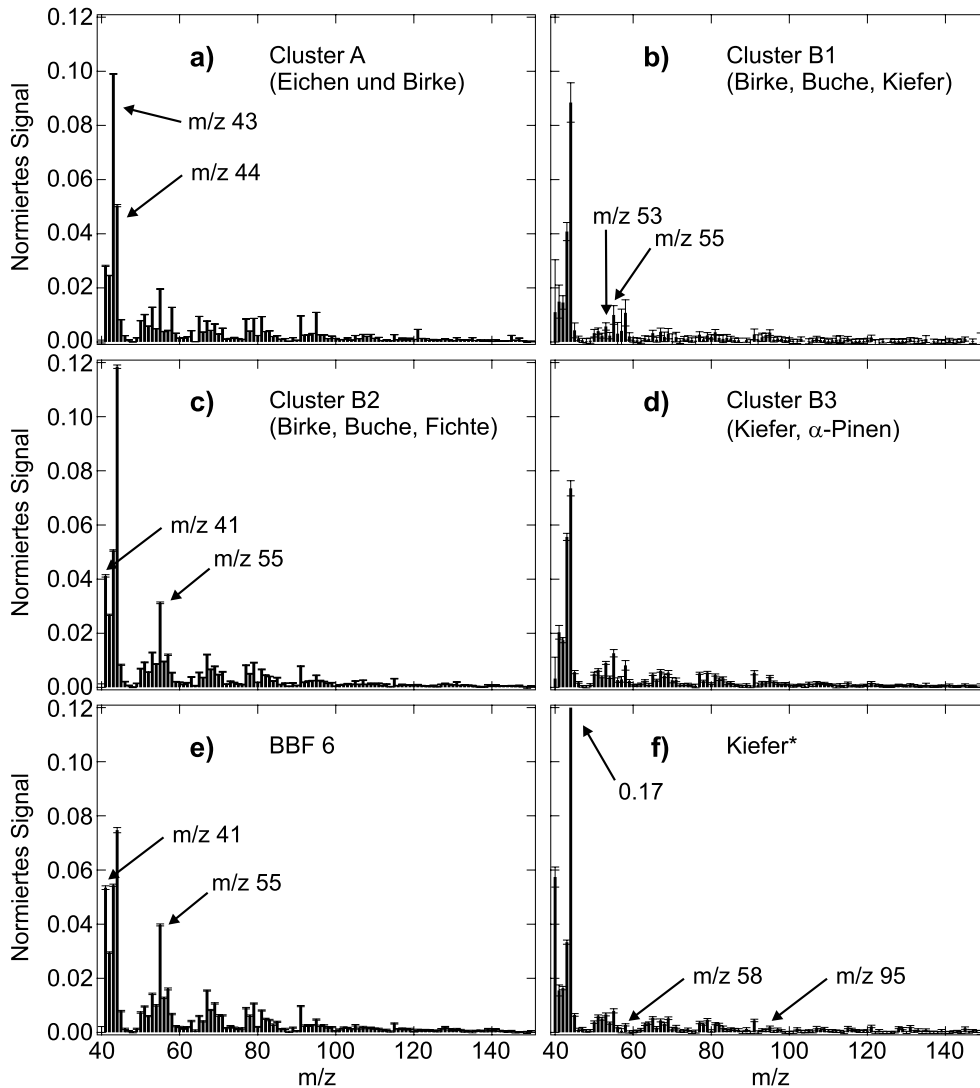


Abbildung 4.8.: Mittlere Cluster der Pflanzenkammer-Experimente. Die Abbildungen zeigen die Cluster des Dendrogramms in Abb. 4.5. Wichtige m/z sind hervorgehoben.

befindet sich zum Vergleich BBF 6. B2 weist den höchsten Anteil von m/z 44 am Gesamtsignal unter den Clustern auf, mit Ausnahme von Kiefer*. Darüber hinaus zeigt sich ein Muster von Signalen im Bereich bis etwa m/z 100, das sich deutlich von dem Muster in A unterscheidet. Insbesondere m/z 41 und 55 treten hervor. BBF 6 unterscheidet sich hiervon durch einen wesentlich kleineren Anteil von m/z 44 am Gesamtsignal, was

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

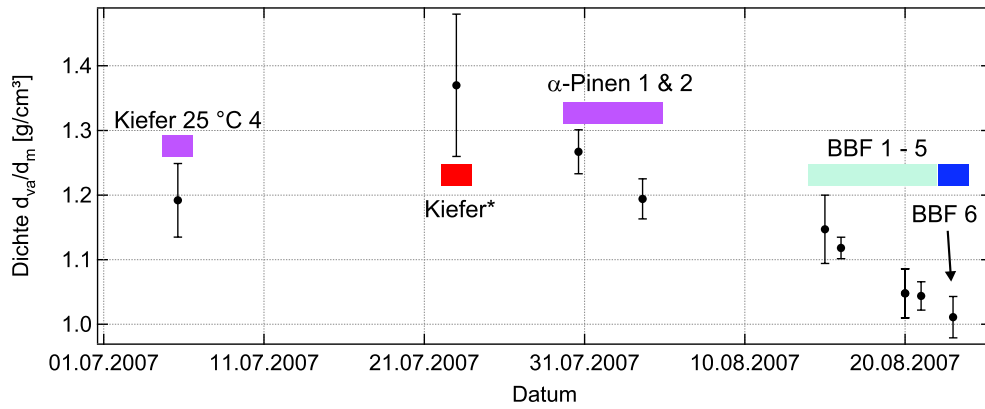


Abbildung 4.9.: Effektive Dichte in Pflanzenkammer-Experimenten 2007. Die farbigen Balken kennzeichnen die Experimente wie in den Dendrogrammen. Die Experimente Kiefer* und BBF 6, die vergleichsweise große Abstände zu anderen Experimenten aufweisen, besitzen auch eine besonders hohe oder niedrige Dichte.

durch noch stärkere Signale auf m/z 41 und 55 kompensiert wird. Ebenso alle weiteren heraustretenden Signale sind gegenüber B2 erhöht. Schließlich zeigt Abb. 4.8d) B3 mit Kiefern-, α -Pinen-, sowie Birke nach Stress-Experimenten. B3 zeichnet sich durch den geringsten Anteil von m/z 44 am Gesamtsignal im Cluster B aus. Neben den dominierenden Signalen auf m/z 43 und 44 ist auch hier ein Muster bei höheren m/z zu erkennen, das im Vergleich zu a) und c) jedoch weniger zum Gesamtsignal beiträgt. In Abb. 4.8f) B3 befindet sich zum Vergleich das Kiefer*-Experiment, das ein dominierendes Signal auf m/z 44 besitzt. Dagegen ist m/z 43 nur halb so groß wie im mittleren Cluster. Die Signale auf m/z 58 sowie m/z 95 verschwinden fast vollständig.

Die Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Daten wurde an Massenspektren durchgeführt, die über mehrere Stunden gemittelt wurden. Um zu überprüfen, ob sich ähnliche Klassen auch mit den nicht gemittelten Massenspektren (10 min integrationszeit) ergeben, wurde auch mit diesen eine Clusteranalyse erstellt. Das Dendrogramm in Abb. A.2 zeigt, dass auch die Einzelspektren ähnliche Cluster wie in Abb. 4.8 bilden, insbesondere A, B2, BBF 6 und Kiefer* treten wieder auf. Die Ergebnisse der Clusteranalyse in Abb. 4.8 sind somit robust.

Die Experimente Kiefer* und BBF 6

Sowohl Kiefer* als auch BBF 6 treten im Dendrogramm nicht in der Nähe von Experimenten gleicher Spezies auf. Während Kiefer* einen großen Abstand zu allen anderen Experimenten aufweist, clustert BBF 6 zunächst nicht mit der restlichen Gruppe der

4. Ergebnisse und Diskussion

BBF-Experimente, sondern tritt erst nach weiteren Clusterschritten dazu. Die Clusteranalysen ohne bzw. nur mit m/z 43 und 44 zeigen, dass der Grund hierfür bei BBF 6 im Verhältnis m/z 43/44 liegen muss: Wird die Clusteranalyse nur mit diesen beiden m/z durchgeführt, ist BBF 6 sehr ähnlich zu Massenspektren aus B3. Werden hingegen m/z 43 und 44 ausgeschlossen, ist BBF 6 ähnlich zu den restlichen BBF-Experimenten. Bei Kiefer* spielt im Wesentlichen das hohe Signal auf m/z 44 eine Rolle. Werden die großen Signale ausgeschlossen, wird dieses Experiment bei mittleren Abständen geclustert. Bei diesen beiden Experimenten ist auch die effektive Dichte anders als bei den restlichen Pflanzenkammer-Experimenten im Jahr 2007 (Abb. 4.9). Ein weiterer Unterschied war bei BBF 6 ein besonders niedriger Anteil von Mono- und Sesquiterpenen an den VOC-Emissionen. Im Fall von Kiefer* wurde eine Verunreinigung des Aerosols durch Ammoniumsulfat detektiert. Die Quelle der Anorganik konnte nicht bestimmt werden. Da kein Nitrat detektiert wurde, handelt es sich nicht um eine Verunreinigung mit Außenluft. Auch die Korrektur von CO_2 aus der Gasphase deutet nicht auf Außenluft hin.

4.1.4. Vergleich der Clusteranalyse mit VOC-Emissionen und O/C

Aufgrund der hohen Signale der Massenspektren in den Clustern A und B2 werden im Folgenden lediglich diese Cluster diskutiert. In diesem Abschnitt wird das Ergebnis der Clusteranalyse der Pflanzenkammer-Experimente mit den VOC-Mischungsverhältnissen und -Zusammensetzungen sowie mit dem O/C der Massenspektren verglichen. Abb. 4.10a) zeigt das VOC-Mischungsverhältnis der Pflanzenkammer-Experimente. Die Reihenfolge der Experimente in dieser Abbildung entspricht der Reihenfolge im Dendrogramm. Die VOC wurden mit einem GC-MS-System unmittelbar vor Start der Partikelnukleation am Eingang der Reaktionskammer gemessen und in ppb Kohlenstoff umgerechnet. Für die Experimente Kiefer* sowie α -Pinen 1 und 2 liegen keine GC-MS-Daten vor. Cluster A und B2 korrelieren gut mit den Mischungsverhältnissen. In beiden Clustern waren die Werte jeweils etwa gleich hoch, in Cluster A jedoch um eine Größenordnung höher als in Cluster B2. Das VOC-Mischungsverhältnis im Experiment BBF 6 lag im Gegensatz dazu höher als in B2.

In Abb. 4.10b) werden die Cluster mit dem über $mz44/\text{Org}$ bestimmten O/C verglichen. Es ergeben sich übereinstimmend niedrige Werte für Cluster A und hohe Werte für Cluster B2. BBF 6 hat ein deutlich niedrigeres O/C als die Experimente in B2. Das VOC-Mischungsverhältnis und O/C sind antikorreliert, da die Pflanzenkammer als Durchflussreaktor konzipiert ist. Durch den stetigen Eintrag frischer VOC hängt bei konstanter Konzentration der Oxidantien das Oxidationsniveau der semivolatilen Substanzen vom VOC-Mischungsverhältnis ab. Je höher das Mischungsverhältnis, desto weniger Sauerstoff steht pro Molekül zur Verfügung und entsprechend geringer ist O/C. Diese Ergebnisse zei-

4.1. Ähnlichkeit von BSOA Massenspektren

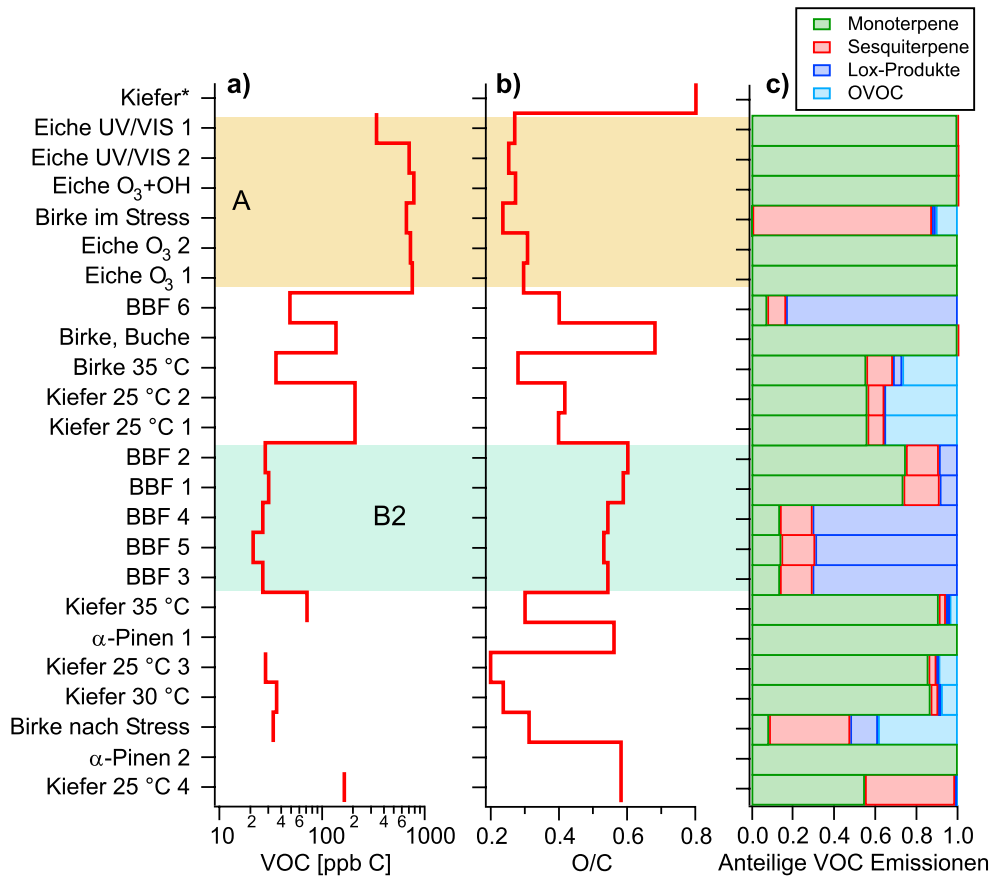


Abbildung 4.10.: VOC-Emissionen und O/C in Pflanzenkammer-Experimenten. a) zeigt das VOC-Mischungsverhältnis, das unmittelbar vor Start der Partikelnukleation mittels Gaschromatographie gemessen wurde. b) zeigt das aus den Aerosol-Massenspektren bestimmte O/C der Partikel. c) zeigt die normierten VOC Emissionen aufgeschlüsselt nach chemischen Klassen.

gen, dass durch die Vorläuferkonzentration Unterschiede in den Massenspektren bestimmt werden.

In Abb. 4.10c) sind die VOC-Mischungsverhältnisse normiert und die Emissionen nach Mono- und Sesquiterpenen, Lox-Produkten und oxigenierten VOC aufgeschlüsselt. Es ergibt sich keine Korrelation zwischen der VOC-Zusammensetzung und den Clustern. Das Experiment Birke im Stress fällt in Cluster A, obwohl es als einziges Experiment dieses Clusters nicht von Monoterpenen dominiert ist. Die Experimente BBF 1 und 2 zeigen ein deutlich anderes Emissionsmuster als BBF 3 – 5. Dennoch bilden alle fünf BBF

4. Ergebnisse und Diskussion

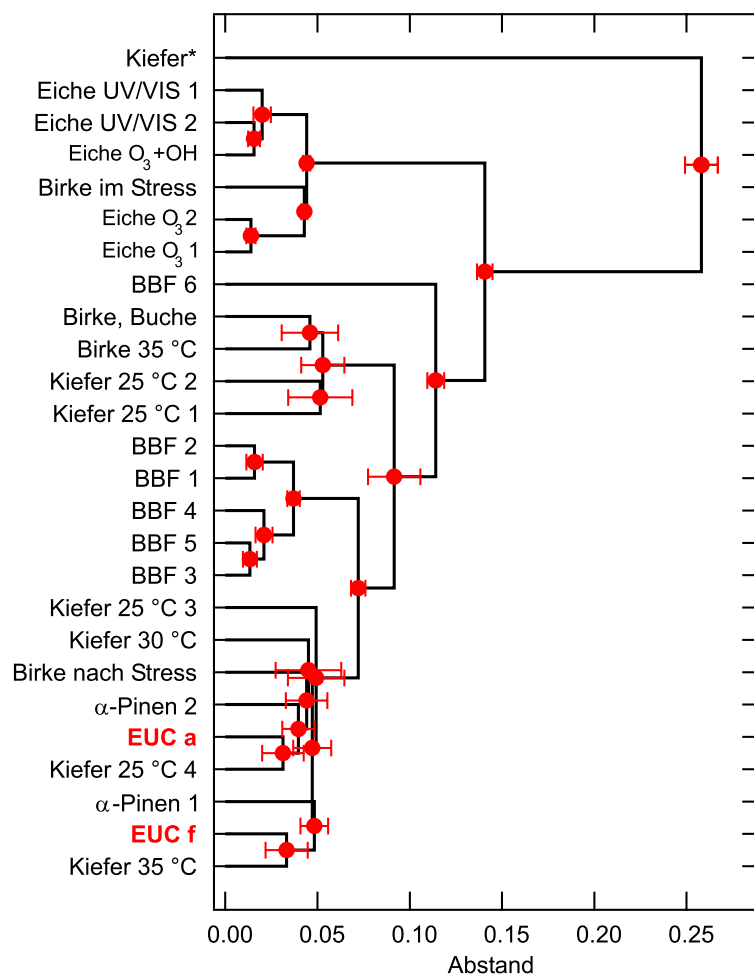


Abbildung 4.11.: Lage der mittleren SAPHIR-Cluster EUC.f und EUC.a im Dendrogramm der Pflanzenkammer-Experimente.

Experimente einen homogenen Cluster. Somit resultiert die detaillierte Zusammensetzung der Terpene im Vorläufergemisch weniger in Unterschieden in den Massenspektren der Partikel als die Oxidationsbedingungen.

4.1.5. Vergleich der Clusteranalyse von Pflanzenkammer- und SAPHIR-Experimenten

Abb. 4.1.5 zeigt eine Clusteranalyse mit einem kombinierten Datensatz aus Pflanzenkammer- und den mittleren SAPHIR-Experimenten EUC f und EUC a. Die SAPHIR-

Experimente treten etwa an gleicher Stelle im Dendrogramm auf, im Cluster B3 der Kiefern- und α -Pinen-Experimente. Frisches und gealtertes Aerosol in SAPHIR unterscheidet sich somit weniger als Aerosol, das in der Pflanzenkammer bei verschiedenen VOC-Konzentration gebildet wurde.

4.1.6. Vergleich der Clusteranalyse von Pflanzenkammer-Experimenten zu Massenspektren aus der Literatur

Nachdem der Vergleich der Clusteranalyse an SAPHIR- und Pflanzenkammerdaten gezeigt hat, dass die Massenspektren dieser Experimente ähnlich zueinander sind, soll nun ein Vergleich zu Massenspektren aus der Literatur durchgeführt werden. Hierzu werden Daten der Online-Datenbank „AMS spectral database“ (Ulbrich et al., 2008) herangezogen. Diese enthält eine Zusammenstellung von Aerosol-Massenspektren, die mit dem Aerodyne AMS aufgenommen wurden. Die Massenspektren in der Datenbank sind hinsichtlich aerosolchemischen Kriterien in mehrere Kategorien unterteilt. Für den Vergleich mit Pflanzenkammer-Experimenten werden folgende Kategorien herangezogen:

„Labor-SOA“ bezeichnet SOA, welches in Kammerexperimenten mittels Ozonolyse von Vorläufersubstanzen erzeugt wurde. Unter den Vorläufern finden sich Cycloalkene mit einer unterschiedlichen Zahl von Kohlenstoffatomen, aber auch Mono- und Sesquiterpene, wie sie in den Emissionen von Bäumen in der Pflanzenkammer gemessen wurden. Des Weiteren treten Massenspektren von Partikeln aus Diesel-Verbrennungsprodukten auf. „Labor-Standard“ bezeichnet Aerosol, welches durch Versprühen von wässrigen Lösungen organischer Substanzen erzeugt wurde. Bei diesen Verbindungen handelt es sich überwiegend um organische Säuren. „PMF-OA“ enthält PMF-Faktoren aus der Analyse von Außenluft-Messungen und die als zwei Typen von oxygeniertem organischen Aerosol (OOA I und II) sowie als hydrogeniertes organisches Aerosol (HOA) interpretiert wurden.

Die exakten chemischen Substanzen sind in den Dendrogrammen in Abb. A.4 bezeichnet. Die Datenbank beinhaltet keine statistischen Fehler, so dass keine Aussagen über P und $\sigma_{d_{cz}}$ möglich sind.

Um Clusteranalysen an verschiedenen Datensätzen zu vergleichen, gibt Tab. 4.1 einen Überblick über die mittleren Abstände in den Abstandsmatrizen („Experiment-Abstand“) sowie in den Dendrogrammen („Cluster-Abstand“) als Maß der Variabilität in einem Datensatz: Je größer die Abstände sind, desto größer ist die Variabilität.

Eine Clusteranalyse von Pflanzenkammer- und Labor-SOA-Massenspektren (Abb. A.5a)) ergibt einen Cluster, der alle Pflanzenkammer-Experimente enthält und der nahezu identisch mit dem Dendrogramm in Abb. 4.5 ist. Ein zweiter Cluster enthält fast alle Experimente aus dem Labor-SOA Datensatz. Die Pflanzenkammer-Massenspektren unterscheiden sich demnach deutlich von SOA, welches rein durch Ozonolyse erzeugt wurde.

4. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.1.: *Mittlere Abstände bei der Clusteranalyse. Experiment-Abstand bezeichnet Mittelwert und Standardabweichung aller Einträge in der Abstandsmatrix. Cluster-Abstand bezeichnet Mittelwert und Standardabweichung der Abstände im Dendrogramm.*

Datensatz	Experiment-Abstand	Cluster-Abstand
Pflanzenkammer	0.125 ± 0.068	0.059 ± 0.054
SAPHIR	0.043 ± 0.020	0.020 ± 0.011
AIDA	0.074 ± 0.099	0.033 ± 0.077
Labor-SOA	0.155 ± 0.072	0.067 ± 0.091
Labor-Standard	0.40 ± 0.13	0.253 ± 0.079
PMF-OA	0.256 ± 0.091	0.141 ± 0.087

Allerdings sind die Cluster-Abstände der beiden Cluster vergleichbar.

Abb. A.5b) zeigt die Clusteranalyse mit Pflanzenkammer- und Labor-Standard-Massenspektren. Auch diese Daten bilden keinen gemeinsamen Cluster. Der Pflanzenkammer-Cluster ist wieder fast identisch zu Abb. 4.5. Die Labor-Standard-Experimente haben sowohl zu den Pflanzenkammer-Experimenten, wie auch untereinander große Abstände. Dies zeigt, dass Partikel aus oxygenierten organischen Verbindungen chemisch deutlich ähnlicher sind als Partikel aus nichtoxidierten Verbindungen.

Bei der PMF-Faktoren (Abb. A.6a)) kommt es nicht zu einer eindeutigen Trennung von OOA auf der einen und HOA auf der anderen Seite. Statt dessen sind PMF-Faktoren, die in einer Analyse als OOA interpretiert wurden ähnlich zu Faktoren, die in einer anderen Analyse als HOA interpretiert wurden. Dies wird bei der Diskussion der chemischen Alterung von BSOA in Kapitel 5 wieder aufgegriffen. Bei der kombinierten Clusteranalyse von Pflanzenkammer-Massenspektren und PMF-OA (Abb. A.6b)) wird ein OOA-II/HOA-Cluster in Cluster A sowie OOA-I und OOA-II Faktoren in Cluster B eingruppiert. OOA-II und HOA beschreiben weniger stark oxygeniertes Aerosol (niedriges O/C) und OOA-I beschreibt stark gealtertes Aerosol (hohes O/C). Im Vergleich zu den O/C-Verhältnissen der Cluster A und B ist diese Eingruppierung daher stimmig.

Die Vergleiche von Pflanzenkammer-Massenspektren mit Literatur-Massenspektren mittels Clusteranalyse zeigen drei wesentliche Punkte: Zum einen wurde deutlich, dass oxidierte Mono- und Sesquiterpene Partikel bilden, deren chemische Zusammensetzung sich von Partikeln aus nichtoxidierten organischen Verbindungen unterscheidet. Zudem haben Partikel aus oxidierten Verbindungen eine ähnlichere chemische Zusammensetzung als Partikel aus nichtoxidierten Verbindungen. Zum Dritten werden PMF-Faktoren aus der Literatur zwar entsprechend ihres O/C-Verhältnisses mit Pflanzenkammer-Experimenten geclustert, zeigen jedoch untereinander keine klare Abgrenzung.

4.1.7. Zusammenfassung der Ergebnisse der Clusteranalyse

Aerosol-Massenspektren aus Experimenten mit definiertem VOC-Gemisch in SAPHIR, mit einzelnen Terpenen in AIDA und mit natürlichen VOC-Gemischen in der Pflanzenkammer wurden mit Clusteranalyse klassifiziert. Der Ausgangspunkt war die Beobachtung, dass BSOA-Massenspektren im Vergleich zu Massenspektren aus Einzelsubstanzen oder aus atmosphärischen Messungen stets eine große Ähnlichkeit zueinander aufweisen. Daraus ergab sich die Fragestellung, ob eine Klassifizierung von BSOA-Massenspektren mittels Clusteranalyse in Clustern resultiert, die mit weiteren Daten interpretiert werden können.

Zwei technische Aspekte wurden dazu näher untersucht. Zum einen wurde die Clusteranalyse der Pflanzenkammer-Daten auf Robustheit getestet, indem die Analyse mit allen einzelnen Massenspektren der Pflanzenkammer-Experimente wiederholt wurde. Im Ergebnis wurden die Resultate der Clusteranalyse mit gemittelten Massenspektren wiedergefunden. Weiterhin wurde geprüft, ob m/z 43 und 44 die Clusteranalyse vollständig dominieren. Das Ergebnis ist, dass weitere Signale trotz ihrer geringen Stärke unabhängige Information tragen.

Die Ergebnisse der Clusteranalysen der einzelnen Datensätze stellen sich wie folgt dar: In SAPHIR findet eine Klassifizierung nach frischem und gealtertem Aerosol statt. Außerdem können Ozonolyse-dominierte und photochemisch dominierte Experimente unterschieden werden. Mittlere SAPHIR-Cluster wurden im borealen Pflanzenkammer-Cluster eingeordnet. Massenspektren in AIDA wurden entsprechend der Entstehungstemperatur der Partikel klassifiziert. Die Unterschiede zwischen frischem und gealtertem Aerosol, sowie originale und teilweise verdampftem Aerosol sind weniger ausgeprägt. In der Pflanzenkammer ergibt sich ebenfalls eine Klassifizierung nach O/C und damit nach der VOC-Konzentration. Weder in den Experimenten an SAPHIR noch an der Pflanzenkammer konnte eine Klassifizierung der Massenspektren nach dem VOC-Gemisch festgestellt werden.

Vergleiche zu Massenspektren aus der Literatur haben ergeben, dass Partikel aus oxidierten Substanzen chemisch ähnlicher sind als Partikel aus nichtoxidierten Substanzen. Aerosol aus der Pflanzenkammer unterscheidet sich auch deutlich von Aerosol aus Ozonolyseprodukten organischer Substanzen, jedoch sind die jeweiligen Abstände dieser Gruppen oxygenierter Verbindungen ähnlich.

Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

- Die Ähnlichkeit der borealen Pflanzenkammer-Experimente und der mittleren SAPHIR-Cluster zeigt, dass beide Arten von Experimenten unter ähnlichen Oxidationsbedingungen stattfanden.

4. Ergebnisse und Diskussion

- Die chemische Zusammensetzung von BSOA ist nicht von der detaillierten Zusammensetzung eines Vorläufergemisches aus Mono- und Sesquiterpenen abhängig. Dies hat Implikationen auf chemische Aerosolmodelle, die somit ebenso keine detaillierte VOC-Zusammensetzung berücksichtigen müssen, sondern mit Gesamtkonzentrationen von Terpenen rechnen können.
- Die Clusteranalysen der Massenspektren der Pflanzenkammer und der AMS spectral database zeigen, dass eine hohe Diversität von organischem Aerosol aus nichtoxidierten Substanzen durch Oxidation abnimmt und chemisch ähnlicheres Aerosol resultiert. In Kapitel 5 wird diese Transformation auf die Oxidation von VOC in der Atmosphäre angewandt und ausführlich diskutiert.

In weiterführenden Untersuchungen kann die Rolle der Vorläufer systematischer untersucht werden, indem einzelne Terpene gezielt in der Pflanzenkammer vorgelegt und in üblicher Weise oxidiert werden. Die α -Pinen-Experimente stellen einen ersten Schritt in diese Richtung dar, mit dem Ergebnis, dass α -Pinen SOA Massenspektren große Ähnlichkeit zu Massenspektren von Aerosol der Kiefer-Emissionen zeigt. Tatsächlich ist α -Pinen jedoch nur ein Teil des Monoterpenspektrums aus Kiefern, besonders 3-Caren trug signifikant zu den Emissionen bei. Weiterhin kann dem Problem der starken Fragmentierung der Massenspektren begegnet werden, indem die Clusteranalyse erst ab $m/z > 100$ durchgeführt wird. Somit würden besonders wenig fragmentierte Ionen in der Analyse berücksichtigt. Allerdings ist die Sensitivität des Q-AMS in diesem Bereich bereits sehr gering. Für solche Untersuchungen sind Messungen mit dem HR-ToF-AMS besser geeignet.

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

4.2.1. Allgemeine Charakteristika hochaufgelöster Massenspektren

In diesem Abschnitt wird zunächst auf das allgemeine Vorgehen bei der Elementaranalyse von BSOA-Massenspektren eingegangen. Anschließend wird in Abschnitt 4.2.2 die Abhängigkeit von O/C von OH-Radikalen in SAPHIR und AIDA ausführlich betrachtet. Schließlich stellt Abschnitt 4.2.4 die Situation in der Pflanzenkammer dar.

Abb. 4.12 gibt einen Eindruck über die Qualität hochaufgelöster Signale im W-Modus. Das Beispiel zeigt ein Limonen-Experiment in AIDA mit einer Integrationszeit von 120 s. In der Abbildung sind die gefitteten Fragmente gekennzeichnet. Auf jeder nominalen Masse sind prinzipiell noch weitere organische Fragmente möglich, wie in Abb. 4.12c) in grauer Schrift dargestellt. Da kein NO_x vorlag, wurden organische Stickstoffverbindungen jedoch

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

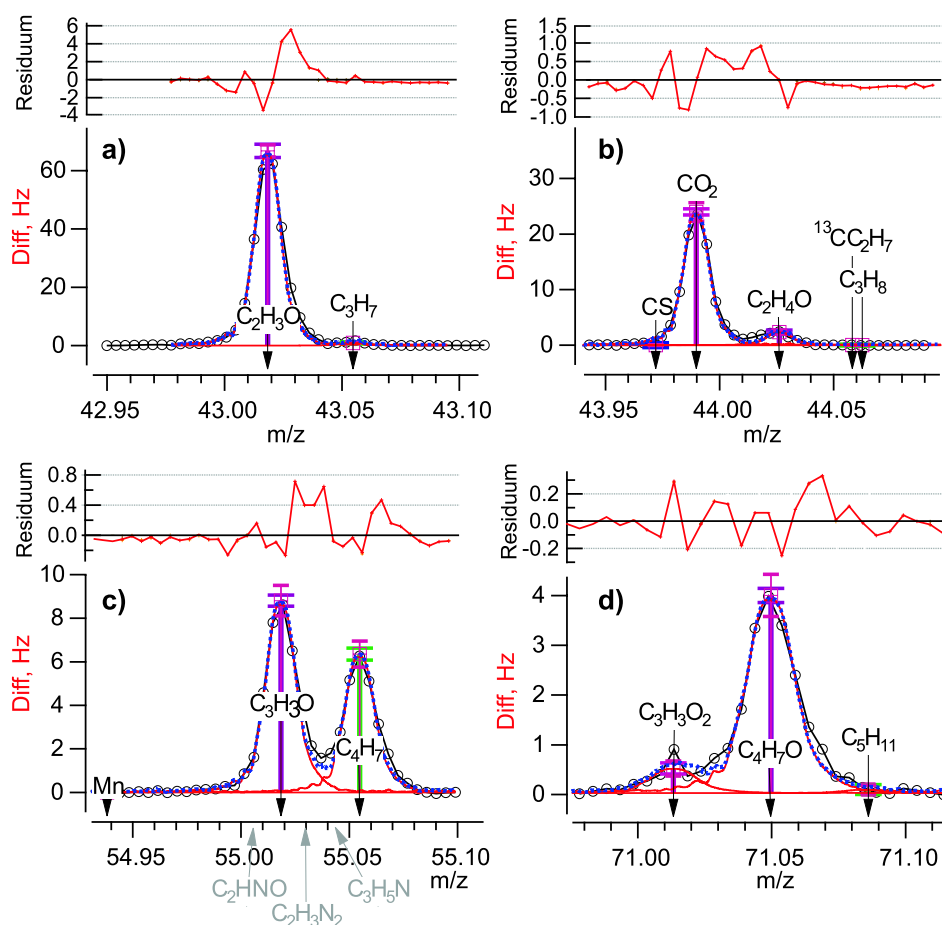


Abbildung 4.12.: Hochaufgelöste Signale auf ausgewählten m/z im AMS Massenspektrum. Mit schwarz sind die gefitteten Fragmente beschrieben. In grauer Schrift erscheinen Fragmente, die nicht im Fit berücksichtigt wurden. Die Fits (blaue Linien) stimmen gut mit den Messdaten (schwarze Kreise) überein.

nicht berücksichtigt. Durch diese Vorauswahl wird der Fit mit der Signalform (rote Linien) robuster, da andernfalls durch die kleinen Massendifferenzen von Stickstoff-haltigen zu Stickstoff-freien Verbindungen ein Teil des Signals fälschlicherweise organischen Stickstoffverbindungen zugerechnet werden kann. Die Signalintensität ist als farbiger Balken wiedergegeben, die Farbe entspricht den in Abb. 4.13 eingeführten chemischen Familien. Die Summe der Fitfunktionen der einzelnen Ionen (blau gestrichelt) stimmt gut mit dem Rohdifferenzspektrum (schwarze Kreise) überein. Daher wird davon ausgegangen, dass keine Fragmente unberücksichtigt blieben. Die Differenz zwischen Fit und Rohspektrum

4. Ergebnisse und Diskussion

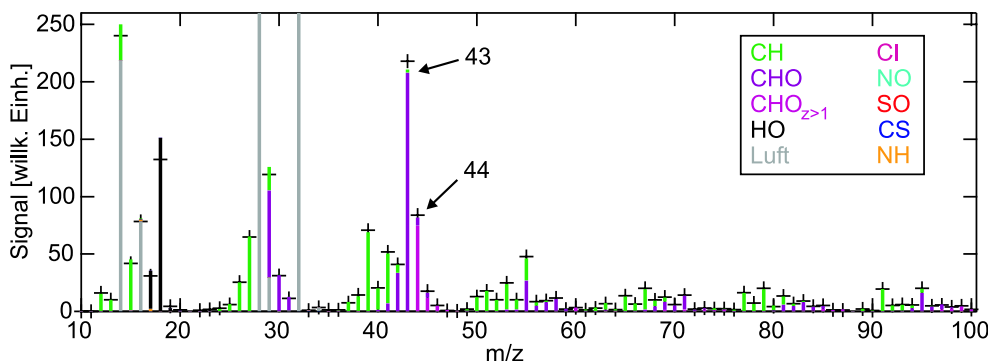


Abbildung 4.13.: Nach chemischen Familien aufgelöstes BSOA-Massenspektrum. Verschiedene Fragmente auf einem ganzzahligen m/z -Verhältnis (vgl. Abb. 4.12) wurden hier zu gemeinsamen Balken auf jedem m/z addiert. Die Balken entsprechen den gefitteten Signalen. Die Kreuze zeigen die Signale, die durch direkte Integration der nicht gefitteten Rohdaten gewonnen wurden. In der Legende sind rechts chemische Familien aufgeführt, die im Fit berücksichtigt wurden, aber keinen Beitrag zum Massenspektrum liefern.

ist über den Spektren als Residuum gezeigt.

Die Fragmente reiner und oxygenierter Kohlenwasserstoffe werden im W-Modus des AMS gut aufgelöst. Auch im V-Modus ist meist noch eine hinreichende Trennung dieser Fragmente möglich (Abb. A.7). Die Elementaranalyse mit W-Modus-Daten ist im Allgemeinen zuverlässiger und wird daher trotz der geringeren Sensitivität gegenüber dem V-Modus für die Bestimmung von O/C herangezogen. Das Signal auf m/z 43 besteht fast vollständig aus dem einfach oxygenierten Fragment $C_2H_3O^+$, während in m/z 44 sowohl CO_2^+ als auch $C_2H_4O^+$ gemessen wurde. In atmosphärischen Messungen wird m/z 55 häufig als Tracer für anthropogenes, also nur wenig oxygeniertes Aerosol herangezogen. In BSOA-Experimenten tragen jedoch stets das oxygenierte Fragment $C_3H_3O^+$ als auch $C_4H_7^+$ zum Signal auf m/z 55 bei. Bei m/z 71 tragen Fragmente mit drei verschiedenen Sauerstoffanteilen zum Gesamtsignal bei.

Abb. 4.13 zeigt das integrierte Massenspektrum aus Abb. 4.12. Es wird dominiert von den Familien organischer Fragmente CH, CHO und $CHO_{z>1}$. Anorganische Fragmente stammen aus der Gasphase (Luft) und aus Wasser (HO-Familie). Bei Wasserfragmenten wird noch nicht zwischen Wasser aus organischen Molekülen und flüssigem Partikelwasser oder Luftfeuchte unterschieden. Diese Unterscheidung wird bei der Berechnung von O/C manuell getroffen, wobei wie in der Fragmentierungstabelle der Anteil von H_2O organischen Ursprungs an den Anteil von CO_2 organischen Ursprungs gekoppelt wird. Weitere anorganische Fragmente in der Partikelphase sind vernachlässigbar. Die höchsten organischen Signale sind $C_2H_3O^+$ (m/z 43) und CO_2^+ (m/z 44). Der relative Anteil dieser

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

Fragmente am Gesamtsignal auf m/z 43 und 44 ändert sich im Verlauf von SAPHIR- und AIDA-Experimenten durch den Alterungsprozess. Beispielsweise steigt der Anteil von CO_2^+ am Gesamtsignal auf m/z 44 in dem gewählten Beispiel von etwa 88 % auf 92 % an. Die relativen Anteile der chemischen Familien 46.6 % für CH, 42.6 % für CHO und 10.8 % für $\text{CHO}_{z>1}$. Dabei sind die Anteile der einzelnen Familien nicht gleichmäßig über das Massenspektrum verteilt. Es treten Ionenserien auf (McLafferty and Turecek, 1993), die zu regelmäßigen Mustern im Massenspektrum führen (vgl. bspw. zwischen m/z 35 und 48). Innerhalb eines solchen Bereichs treten Fragmente der CH-Familie stärker bei kleinen m/z und Fragmente von $\text{CHO}_{z>1}$ stärker bei großen m/z auf. Dies findet bei dem Vergleich von PMF-Faktoren mit chemischen Familien Bedeutung.

Aus den Fragmenten wird nun mit Gl. (2.22) die Zahl der C- und O-Atome berechnet und über den Kalibrationsfaktor $\alpha(\text{O/C})$ schließlich das O/C-Verhältnis der Partikel bestimmt.

4.2.2. Photochemische Alterung in SAPHIR

Bei Alterungsexperimenten wird diese Analyse der Fragmente für jeden Messpunkt durchgeführt, um Zeitreihen der Fragmente zu erhalten. Anschließend wird Gl. (2.22) auf jeden Messpunkt angewandt, um die Zeitreihe von O/C zu erhalten. Abb. 4.14a) zeigt den Verlauf von O/C während eines photochemischen Alterungsexperiments. An dieser Stelle wird auf ein Experiment aus dem Jahr 2007 zurückgegriffen, da hier vollständige parallele Zeitreihen des Q-AMS und des HR-ToF-AMS vorliegen. Die Abbildung beinhaltet das aus der Elementaranalyse von Daten aus W-Modus (rot) und V-Modus (blau) gewonnene O/C, aufgetragen auf der rechten Skala, sowie den Verlauf von $mz44/\text{Org}$ (schwarz) des Q-AMS. Die Elementaranalyse der beiden Modi des HR-ToF-AMS stimmt in diesem Experiment gut überein.

In den ersten Minuten nach Einsetzen der SOA-Bildung besitzen die Partikel ein minimales O/C von 0.44. Danach steigt O/C nahezu linear mit der Zeit an, bis die OH-Produktion nach Ende der Belichtung am Abend stoppt. Während der Nacht wird kein OH nachgebildet und O/C bleibt etwa auf dem Niveau am Ende des ersten Tages konstant. Mit Sonnenaufgang am Folgetag beginnt O/C erneut anzusteigen. Während der Anstiegsphasen wurde O/C linear gefittet (grüne Linien). Die Steigung am zweiten Tag ist mit 0.011 h^{-1} deutlich geringer als die Steigung bei frischen Partikeln von 0.029 h^{-1} .

$mz44/\text{Org}$ zeigt im Q-AMS ein qualitativ ähnliches Zeitverhalten wie O/C. Dies unterstützt die in Aiken et al. (2008) vorgestellte Methode, O/C bei UMR Massenspektren durch eine lineare Funktion aus $mz44/\text{Org}$ zu gewinnen. Zu diesem Zweck sind in Abb. 4.14b) die beiden Zeitreihen gegeneinander aufgetragen. Durch die große Variation der beiden Größen kann ein weiter O/C-Bereich abgedeckt werden, die Abhängig-

4. Ergebnisse und Diskussion

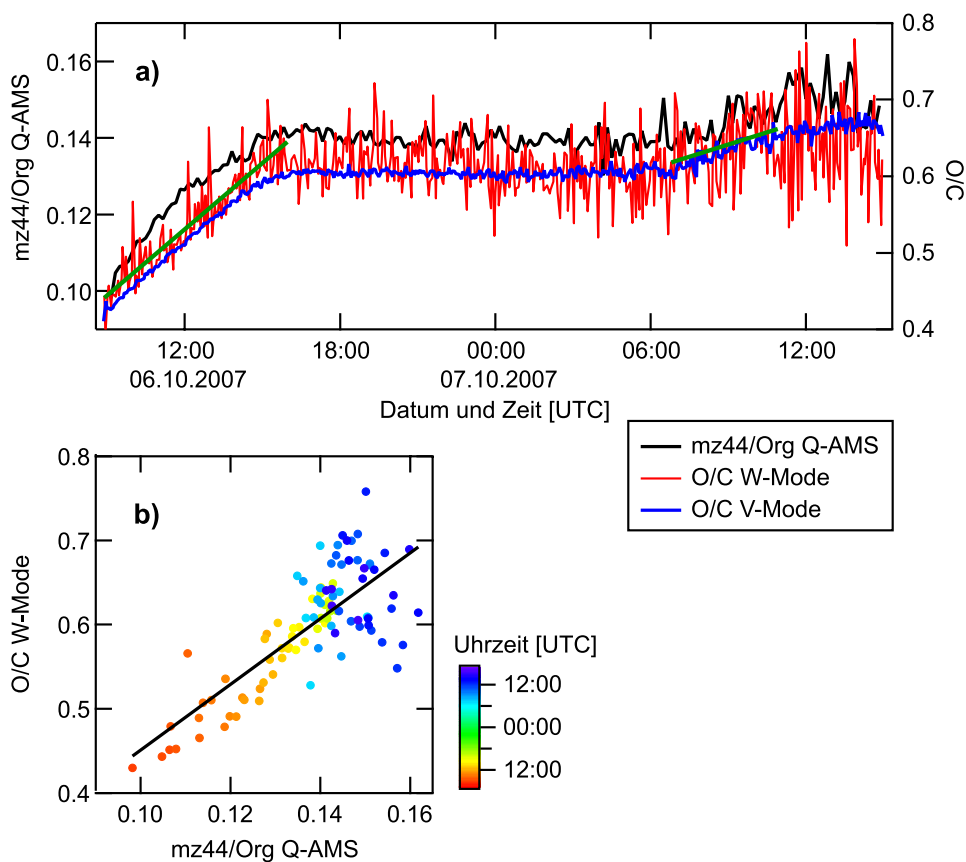


Abbildung 4.14.: Zeitverlauf von O/C bei photochemischer Alterung von BSOA. a) zeigt den Vergleich zwischen Elementaranalyse an hochaufgelösten Daten und $m/z44/Org$ als UMR Proxy für O/C. Die linearen Fits (grüne Linien) verdeutlichen die unterschiedliche Steigung von O/C am ersten und am zweiten Tag. b) zeigt die Korrelation zwischen diesen beiden Methoden zur Bestimmung von O/C.

keit ist jedoch nicht vollständig linear. Ein linearer Fit durch diese Daten ergibt $O/C = (0.061 \pm 0.044) + (3.90 \pm 0.32) \cdot (m/z44/Org)$ in guter Übereinstimmung zu (Aiken et al., 2008). Während der Messungen im Jahr 2008 wurde teilweise eine Abweichung von dieser Kalibration in Richtung eines tendenziell höheren Anteils von m/z 44 festgestellt. Für das Q-AMS in EUC08 wurde das Elementarverhältnis daher zu $O/C = 0.18 + 2.30 \cdot (m/z44/Org)$ berechnet.

Dieser Verlauf von O/C ist qualitativ identisch in allen hier vorgestellten Experimenten. Nun wird der Verlauf von O/C mit der Zeit und mit der integrierten OH-Konzentration q näher untersucht. Durch Verbesserungen in den Potential-Einstellungen der Ionenkammer

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

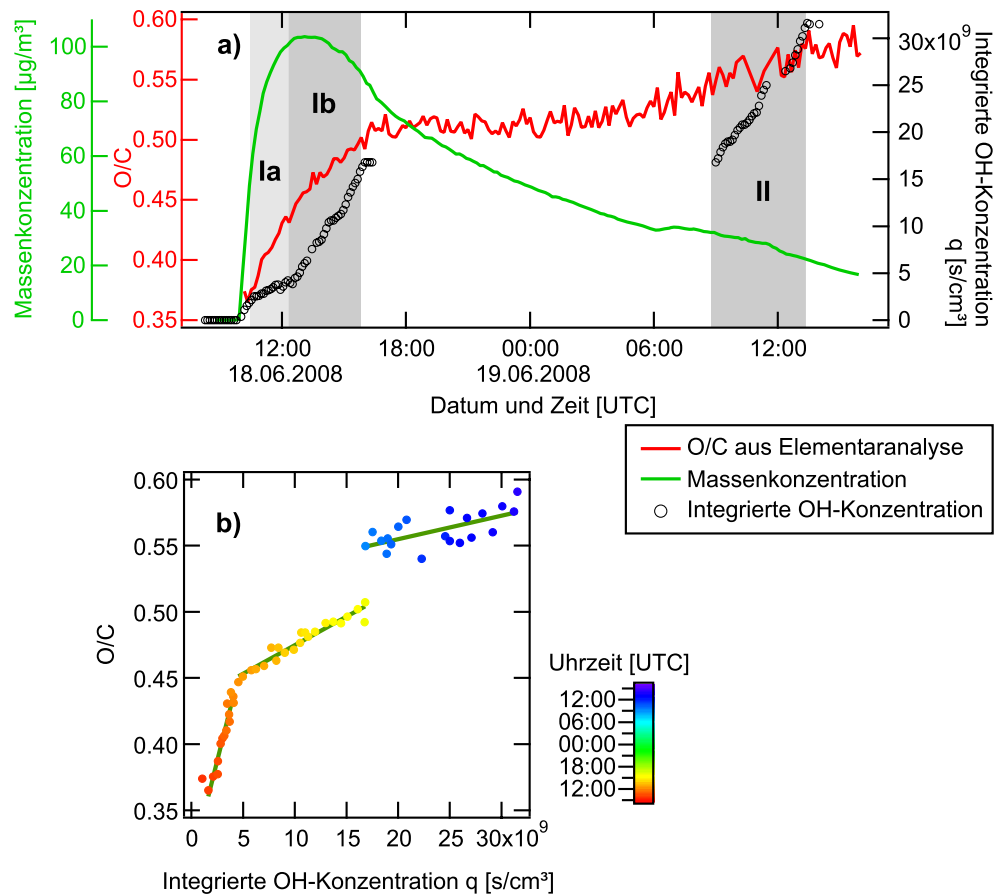


Abbildung 4.15.: Zusammenhang zwischen O/C und OH bei photochemischer Alterung von BSOA. a) stellt die Zeitverläufe von O/C , der integrierten OH -Konzentration q sowie der Massenkonzentration dar. b) korreliert die Zeitverläufe von O/C und q . Es ergeben sich drei deutlich unterschiedliche Steigungen.

des HR-ToF-AMS konnte die Präzision des W-Modus in den Experimenten an SAPHIR im Jahr 2008 deutlich verbessert werden, weshalb im Folgenden das Experiment EUC08.7 ausführlich behandelt wird. Die Berechnung von q erfolgt durch zeitliche Integration der mit DOAS gemessenen OH -Konzentration:

$$q(t) = \int_{t_0}^t [OH] dt. \quad (4.1)$$

Der Startzeitpunkt t_0 wird auf die Öffnung des Dachs gesetzt. Abb. 4.15a) zeigt den Zeitverlauf der Massenkonzentration organischer Fragmente (grün), das aus der Ele-

4. Ergebnisse und Diskussion

mentaranalyse von W-Modus Daten gewonnene O/C (rot), sowie die integrierte OH-Konzentration (schwarz). Während der Nacht fanden keine Messungen der OH-Konzentration statt, beziehungsweise die gemessenen Werte streuten um Null. Diese Perioden wurden bei der Berechnung von q ausgespart.

Während der Bildungsphase der Partikel nimmt die OH-Konzentration einen anderen Wert an als während der frühen Alterung. Diese Bereiche sind mit Ia und Ib gekennzeichnet. Man erkennt ebenso, dass die Änderungsgeschwindigkeit von O/C zwischen den Bereichen Ia und Ib geringer wird. Am Folgetag steigt q linear an, folglich ist die OH-Konzentration etwa konstant. Hier ist die zeitliche Änderung von O/C in Übereinstimmung zu Abb. 4.14 geringer als am ersten Tag. Dieser Bereich ist mit II gekennzeichnet. In Abb. 4.15b) ist O/C gegen q aufgetragen. Entsprechend den unterschiedenen Bereichen finden sich drei Steigungen. Diese Auftragung kann als OH-Verbrauch für das Wachstum von O/C interpretiert werden. Je größer die Steigung in Abb. 4.15b), desto weniger OH wird konsumiert, um einen entsprechenden Anstieg in O/C zu verzeichnen.

Tabelle 4.2.: Änderungsraten von O/C in photochemischen Alterungsexperimenten mit der Zeit, sowie q in $[s/cm^3]$ und Gesamtänderung von O/C. Konnte q nicht bestimmt werden, ist angegeben, ob aufgrund der Sonneneinstrahlung OH gebildet wurde oder Ozonolyse dominierte. *O/C aus Q-AMS-Daten.

Name	$\frac{dO/C}{dt}$ Ia [$10^{-2}/h$]	Ib [$10^{-2}/h$]	II [$10^{-2}/h$]	q I [$10^9 s/cm^3$]	q II [$10^9 s/cm^3$]	$\Delta(O/C)$
EUC07_1		1.21±0.21	1.16±0.27	O ₃ -domin.	O ₃ -domin.	0.20
EUC07_2	3.11±0.54	1.90±0.56	1.21±0.29	O ₃ -domin.	O ₃ -domin.	0.16
EUC07_3		2.88±0.13	1.07±0.44	OH-domin.	OH-domin.	0.22
EUC07_4		1.59±0.03	1.02±0.42	O ₃ -domin.	O ₃ -domin.	0.16
EUC07_5		1.75±0.22	0.16±0.02	O ₃ -domin.	O ₃ -domin.	0.13
EUC08_1		2.83±0.11*	0	7.5	39.1	
EUC08_2	3.59±0.56*	2.40±0.15*	0	34.1	24.8	
EUC08_3	3.85±0.14*	1.71±0.10*	0	OH-domin.	OH-domin.	
EUC08_4		2.56±0.22	0.70±0.10	22.7	13.2	
EUC08_5		1.72±0.06	0.95±0.30	14.4	O ₃ -domin.	0.17
EUC08_6	2.95±0.01	2.04±0.06	1.16±0.07	15.2	47.7	0.24
EUC08_7	3.38±0.18	1.53±0.08	0.57±0.04	13.0	18.5	0.22
EUC08_8		0.97±0.03	0.31±0.03	Ozonolyse	Ozonolyse	0.12

Tab. 4.2 und Tab. 4.3 fassen die Änderung von O/C mit der Zeit und mit q für die SAPHIR-Experimente zusammen. Entsprechend Abb. 4.15a) werden die Bereiche Ia und Ib am ersten Tag, I für den gesamten ersten Tag sowie II am zweiten Tag unterschieden. Nicht alle Experimente zeigen zwei deutlich unterschiedliche Steigungen am ersten Tag. Bei nur einer Steigung findet sich der Wert in Spalte Ib. Weiterhin gibt Tab. 4.2 q für

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

Tabelle 4.3.: Änderungsraten von O/C in photochemischen Alterungsexperimenten in Abhängigkeit der integrierten OH -Konzentration q . * O/C aus Q_{AMS} -Daten.

Name	$\frac{d(O/C)}{dq}$			$j(O^1D)$	
	Ia [$10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$]	Ib [$10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$]	II [$10^{-12} \text{cm}^3/\text{s}$]	I [10^{-5}s^{-1}]	II [10^{-5}s^{-1}]
EUC07.1				O ₃ -domin.	< 0.33
EUC07.2				< 0.55	< 0.6
EUC07.3				< 0.65	< 0.65
EUC07.4				O ₃ -domin.	< 0.25
EUC07.5				< 0.35	< 0.2
EUC08.1		14.50±1.40*	0.18±0.21*	< 1.4	< 0.8
EUC08.2		11.06±1.46*	2.96±0.15*	< 1.3	< 0.4
EUC08.3				< 1.5	< 0.6
EUC08.4		5.14±0.42	3.24±0.72	< 1.1	< 0.3
EUC08.5		6.98±0.62		< 0.9	< 0.9
EUC08.6	15.68±0.66	4.95±0.20	1.61±0.15	< 1.2	< 1.3
EUC08.7	31.10±2.60	4.32±0.26	1.78±0.49	< 1.4	< 1.3
EUC08.8				Ozonolyse	Ozonolyse

diese Bereiche an. Sind keine Messungen verfügbar, wurde aus der Sonnenscheindauer abgeschätzt, ob das Experiment OH -dominiert oder Ozonolyse-dominiert verlief. Die letzte Spalte gibt den Gesamthub von O/C während des Experiments an. Als zusätzlichen, mit der Bildung von OH -Radikalen korrelierten Parameter enthält Tab. 4.3 die maximalen Photolysefrequenzen $j(O^1D)$, die während I und II gemessen wurden.

Im Bereich I ist eine leichte Abhängigkeit der Steigung von O/C von q zu erkennen. Im Ozonolyseexperiment EUC08.8 wächst O/C lediglich mit 0.001/h an. Während der Ozonolyse-dominierten Experimente EUC07.1, .2, .4 und .5 ist die mittlere Steigung in I 0.019/h. Während der sonnigen Experimente EUC08.4, .6 und .8 beträgt die Steigung hingegen 0.025/h. Dies ist ein Hinweis darauf, dass unter erhöhten OH -Konzentrationen die Alterung der Aerosole schneller abläuft als unter Ozonolyse. Das schnellere Anwachsen von O/C korreliert auch mit einem höheren Gesamthub $\Delta(O/C)$. Die Änderungsgeschwindigkeit von O/C ist für die Vergleiche in den Tabellen sowie für weitere Parameter in Abb. A.8 graphisch aufgetragen.

Deutlicher als in den Änderungsgeschwindigkeiten von O/C ist der Unterschied zwischen OH -dominierter Alterung zu Ozonolyse-dominierten Prozessen im Verlauf von O/C während der Nachtstunden sichtbar. Abb. 4.16 stellt die Entwicklung von O/C (V-Modus-Daten) des Ozonolyse-dominierten Experimente EUC07.1 dem OH -dominierten Experiment EUC07.3 gegenüber. Im OH -dominierten Fall wächst O/C während der Belichtung an und bleibt während der Nacht auf konstantem Niveau. Ist hingegen die Photolysefrequenzen stets klein, gibt es keinen Unterschied in den Oxidationsbedingungen zwischen

4. Ergebnisse und Diskussion

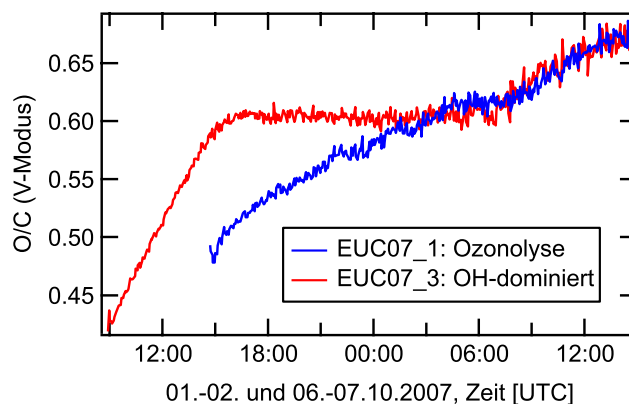


Abbildung 4.16.: Vergleich der zeitlichen Entwicklung von O/C während eines Ozonolyse-dominierten und eines OH-dominierten Experiments.

Tag und Nacht und O/C wächst auch während der Nacht weiter an. Diese Verläufe sind jeweils für OH- und Ozonolyse-dominierte Experimente charakteristisch.

Eine Interpretation dieses Effekts ist, dass unter Anwesenheit von OH die Vorläufer schnell abgebaut werden und auch ungesättigte Primärprodukte schnell weiterreagieren. Wenn daher in der Nacht nur gesättigten Verbindungen vorliegen, können diese nicht durch Ozonolyse weiterreagieren. Erst mit Belichtung am Folgetag ist ein weiterer Abbau möglich. Wenn kein OH vorliegt ist es möglich, dass der Abbau aufgrund der geringeren Konzentration von Oxidantien langsamer verläuft und auch während der Nacht noch ungesättigte Verbindungen vorliegen, die oxidiert werden können. Partitionieren diese Produkte in die partikuläre Phase, kann O/C weiter ansteigen.

4.2.3. Alterung von BSOA in AIDA

Nach der photochemischen Alterung wird nun die Änderung von O/C durch chemische Alterung in Dunkelheit betrachtet. Während die OH-Konzentration in SAPHIR abhängig von der Sonnenbestrahlung ist, wird in AIDA OH kontrolliert aus einer chemischen Reaktion erzeugt. Abb. 4.17a) zeigt die Bestimmung von q in AIDA durch den Verlust von 3-Pentanol. In rot ist die Abnahme von 3-Pentanol nach Beginn der OH-Produktion dargestellt. Aus diesen Daten wurde mittels Gl. (3.5) q berechnet (schwarz). Als Referenz ist zusätzlich die Massenkonzentration der Aerosolpartikel gezeigt (grün). Der erste Anstieg der Massenkonzentration zeigt Partikel aus Ozonolyseprodukten von Limonen. Die Ausgangskonzentration von 3-Pentanol p_0 ist der Mittelwert der blau gezeichneten Messpunkte. Die Standardabweichung dieses Ausgangswerts wurde aus den Fehlern der

4.2. Elementarverhältnisse in alterndem BSOA

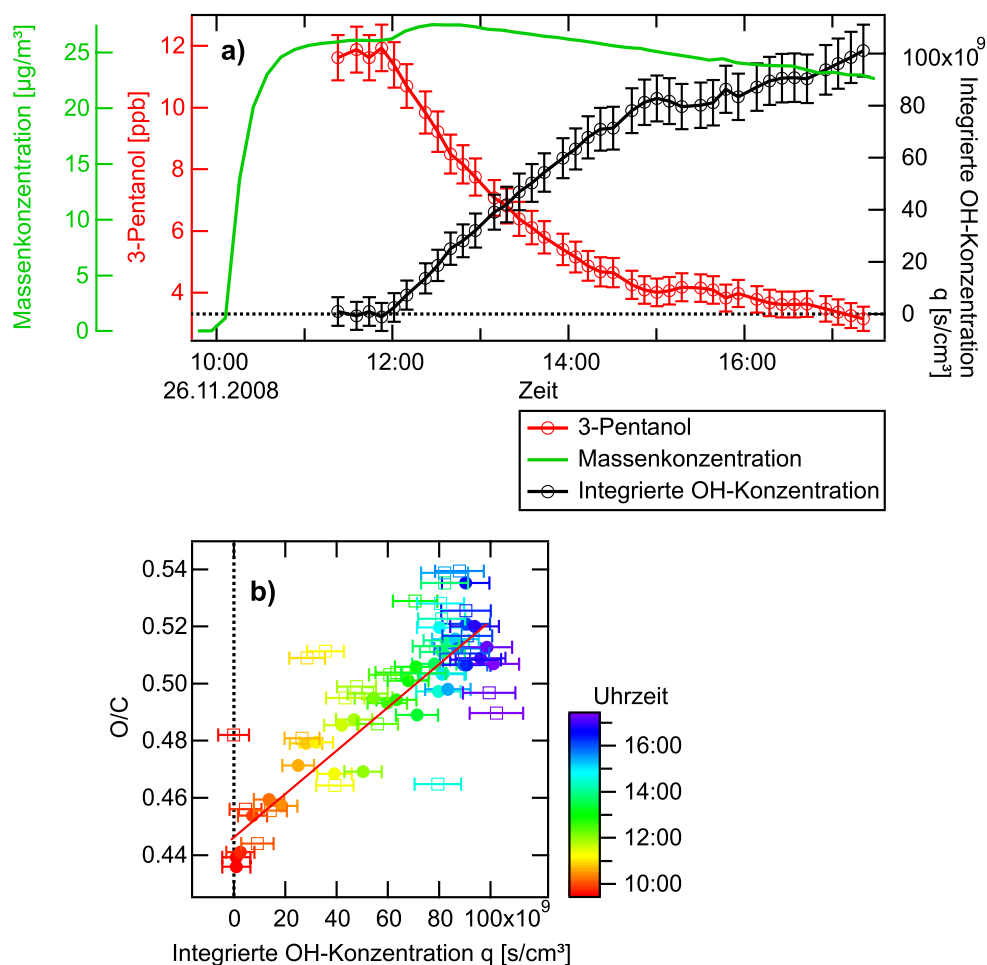


Abbildung 4.17.: Elementaranalyse bei OH-Alterung in AIDA. a) zeigt die Abnahme von 3-Pentanol und Aufbau der integrierten OH-Konzentration q nach Zugabe von TME. b) korreliert O/C mit q und fittet einen linearen Zusammenhang.

Messpunkte bestimmt. Mit Beginn der OH-Produktion steigt die Massenkonzentration der Partikel während einer Stunde deutlich an. Dabei kondensieren OH-Oxidationsprodukte auf die vorhandenen Partikel. Weiterhin ist die Reaktion von OH mit Spezies in der Partikelphase denkbar. Gleichzeitig reagiert 3-Pentanol mit OH und die Konzentration von 3-Pentanol nimmt ab. Gegen 15:00 Uhr stabilisiert sich die Konzentration von 3-Pentanol. Dies zeigt, dass das TME vollständig umgesetzt wurde. Mit erneuter Zugabe von TME wird wieder OH erzeugt und 3-Pentanol nimmt weiter ab. Der Einfluss auf die Partikelmasse ist nun jedoch deutlich geringer, es ist lediglich eine leichte Abflachung des Abfalls

4. Ergebnisse und Diskussion

der Massenkonzentration zu erkennen.

In Abb. 4.17b) ist O/C gegen q aufgetragen. Der Datensatz besteht aus den kombinierten Messpunkten ohne (gefüllte Kreise) und mit (leere Quadrate) Thermodenuder. Im Rahmen der Fehler von q sind die einzelnen Fitgeraden identisch. Ein linearer Fit durch alle Messpunkte ergibt $O/C = (0.446 \pm 0.005) + (0.065 \pm 0.005) \cdot q$.

Tab. 4.4 fasst die Ergebnisse der Elementaranalyse der AIDA-Experimente zusammen. Die erste und zweite Spalte beinhalten die Änderung von O/C mit der Zeit nach der ersten und zweiten TME-Zugabe. Die zweite und dritte Spalte beinhalten die Steigung von O/C mit q .

Tabelle 4.4.: Änderungsraten von O/C in AIDA mit der Zeit und mit der integrierten OH-Konzentration q . *V-Modus-Daten verwendet wegen unzureichender Qualität der W-Modus-Daten.

Name	$\frac{dO/C}{dt}$		$\frac{100 \cdot dO/C}{dq}$	
	I [$10^{-2}/h$]	II [$10^{-2}/h$]	I [$10^{-12}cm^3/s$]	II [$10^{-12}cm^3/s$]
SOA08_1	0		0	
SOA08_2	0		0	
SOA08_3	1.40 ± 0.28		0.54 ± 0.11	
SOA08_4	0.82 ± 0.19		0.33 ± 0.07	
SOA08_5				
SOA08_6	-0.23 ± 0.11		-0.17 ± 0.09	
SOA08_7				
SOA08_8				
SOA08_9	1.46 ± 0.95	6.09 ± 0.92	0.67 ± 0.43	3.21 ± 0.53
SOA08_10				
SOA08_11	5.70 ± 0.13		0.92 ± 0.22	
SOA08_12	$1.77 \pm 0.09^*$	$0.31 \pm 0.06^*$	$1.00 \pm 0.05^*$	$0.53 \pm 0.08^*$
SOA08_13	2.21 ± 0.19		0.76 ± 0.05	
SOA08_14	2.14 ± 0.13		1.70 ± 0.19	

Die Anstiegsgeschwindigkeit von O/C erreicht in AIDA vergleichbare Werte wie in SAPHIR. Die Steigung von O/C mit q liegt jedoch um etwa eine Größenordnung unter den in SAPHIR erreichten Werten. Das bedeutet, bei dem Aerosol in AIDA musste etwa zehn Mal mehr OH aufgewandt werden um einen vergleichbaren Anstieg von O/C zu erreichen. Eine Vermutung ist, dass der Unterschied zu SAPHIR im Vorliegen von Kondensationskeimen liegt. Die Massenkonzentration ist groß gegenüber der zusätzlichen Masse, die als OH-Oxidationsprodukte auf die Partikel kondensieren. Das O/C -Verhältnis ändert sich daher durch diese Kondensstation nur wenig.

In den ersten beiden Experimenten SOA08_1 und SOA08_2 wurde keine Änderung von O/C festgestellt, das Verhältnis blieb über die Zeit bei etwa 0.45 beziehungsweise 0.55 konstant. Im Experiment SOA08_6 nimmt O/C mit der Zeit und mit wachsendem q

leicht ab, wobei ein konkreter Grund hierfür nicht identifiziert werden konnte. In allen anderen Experimenten wurde jeweils ein zeitlich und mit q linearer Anstieg festgestellt und damit die chemische Alterung des Aerosols nachgewiesen. Es konnte dabei keine Temperaturabhängigkeit der Änderung von O/C festgestellt werden.

4.2.4. O/C von Pflanzenkammer-Aerosol

Wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, hängt in der Pflanzenkammer O/C von der VOC-Konzentration ab. Es werden Werte zwischen etwa 0.3 und 0.6 erreicht, die während eines Experiments konstant bleiben. In einigen Experimenten wurde jedoch beobachtet, dass das Verhältnis aus m/z 44 zu m/z 43 (im Wesentlichen $\text{CO}_2^+/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$) bei sehr frischen Partikeln geringfügig erhöht ist und sich dann auf einem leicht niedrigeren Wert stabilisiert. Eine mögliche Erklärung ist das Auftreten der zweiten Partikelmode einige Stunden nach der ersten Nukleation (Abb. 3.4b)). Es ist wahrscheinlich, dass die erste Mode hauptsächlich aus Ozonolyseprodukten besteht, die bei Einschalten des UV-Lichts weiter mit OH oxidiert wurden. Die zweite Partikelmode entsteht, wenn die durch den stetigen Fluss aus der Pflanzenkammer eingebrachten frischen VOC in der Reaktionskammer durch OH oxidiert werden. Durch Koagulation und Ausspülen der Partikel der ersten Mode steht irgendwann zu wenig Oberfläche für die Kondensation dieser Oxidationsprodukte zur Verfügung, wodurch deren Sättigungsdampfdruck überschritten wird und eine andauernde Nukleation einsetzt. In diesem Fall bestehen die Partikel der zweiten Mode hauptsächlich aus OH-Oxidationsprodukten. Durch den Beitrag von Ozon zur ersten Mode können diese Partikel gegenüber den später gebildeten Partikeln einen erhöhten Sauerstoffgehalt aufweisen, worauf die leichte Überhöhung des Anteils von m/z 44 hinweist. Da sich die Moden im Wesentlichen durch ihre Größenverteilung unterscheiden, können chemisch aufgelöste PToF-Daten des AMS hier weiter Aufschluss geben. Diese Analysen konnten nicht mehr Eingang in diese Arbeit finden.

4.2.5. Zusammenfassung der Ergebnisse der Elementaranalyse

Mit der Elementaranalyse aus AMS-Massenspektren wurden zwei Ziele verfolgt: Zum einen sollten O/C-Werte bereitgestellt werden, um mit anderen Parametern wie hygroskopischen und optischen Eigenschaften der Partikel verglichen werden zu können (Lang-Yona et al., 2010). In der Pflanzenkammer ist O/C jeweils für ein Experiment konstant und nimmt Werte bis etwa 0.6 an. In SAPHIR und AIDA hat neu gebildetes Aerosol O/C von 0.35 – 0.45, bei gealtertem Aerosol wird O/C bis 0.8 erreicht. Literaturwerte für O/C wurden für Messungen im borealen Wald mit 0.23 – 0.77 angegeben (Raatikainen et al., 2010). Die in SAPHIR und in der Pflanzenkammer erzielten O/C-Verhältnisse liegen somit

4. Ergebnisse und Diskussion

im Bereich der atmosphärisch gemessenen Werte. Zum Vergleich wurde bei Flugzeugmessungen über urbanem Gebiet (Mexico City) eine Spanne von $0.6 \leq O/C \leq 1.2$ gemessen (Aiken et al., 2007). In Aiken et al. (2008) werden für atmosphärische organische Aerosole $0.2 \leq O/C \leq 0.8$ angegeben, wobei im Tagesverlauf Stundenmittelwerte zwischen 0.35 und 0.55 liegen.

Zum Zweiten wurde mit zeitabhängiger Elementaranalyse die chemische Alterung in SAPHIR und AIDA nachgewiesen und untersucht. Die Änderungsgeschwindigkeit von O/C sowie der Gesamthub hängt bei konstant vorgegebenem Ozon von der gebildeten OH-Konzentration ab. Bei Abwesenheit von OH ist außerdem ein deutlicher Unterschied im Verlauf von O/C zwischen Partikeln festzustellen, die zuvor hohen OH-Konzentrationen ausgesetzt waren, und Partikeln, die vornehmlich durch Ozonolyseprodukten gebildet wurden. Mit OH aus der Ozonolyse von TME konnten in AIDA ähnliche Änderungsraten von O/C erzielt werden wie in SAPHIR. Das zeitlich lineare Anstiegsverhalten von O/C bei photochemischer Alterung kann dazu dienen, ein chemisches Alter von SOA zu definieren.

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

PMF wurde an allen Experimenten zur chemischen Alterung von BSOA in SAPHIR durchgeführt (Tab. 3.1). Im Folgenden werden zunächst zwei Voruntersuchungen durchgeführt, deren Resultate im Anhang zu finden sind. Anschließend wird die Analyse eines einzelnen Tages vollzogen und die Ergebnisse mit externen Daten in Beziehung gesetzt. Darüber hinaus werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen den verschiedenen Experimenten aufgezeigt.

Die Massenspektren des Aerosols in der Pflanzenkammer sind zeitlich weitaus weniger variabel als in den SAPHIR-Experimenten. Auch die unterschiedlichen Oxidationsbedingungen, unter denen Partikelmasse am Morgen und am Nachmittag der Experimente erzeugt wird, tragen nicht zu signifikanten Unterschieden in den Massenspektren bei. Daher wird PMF nicht auf Pflanzenkammer-Daten angewandt.

4.3.1. Vorausgehende Überlegungen

Reproduzierbarkeit der PMF-Analyse

Um die Anwendbarkeit von PMF auf AMS Massenspektren und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen, wurde zunächst ein Testfall untersucht. Dazu wurde ein artifizielles Massenspektrum aus drei PMF-Faktoren (OOA-I, -II, HOA, Lanz et al. (2007)) erzeugt. Die zugehörigen Zeitreihen wurden modelliert und entsprechen qualitativ den Zeitreihen der PMF-Faktoren aus SAPHIR-Experimenten. Die so erhaltene Matrix \mathbf{X}

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

wurde durch PMF wieder in \mathbf{G} und \mathbf{F} zerlegt. Diese Ergebnisse werden in Abb. A.9 beschrieben und mit den Ausgangsdaten verglichen. Alle vorgegebenen Faktoren wurden mit einer Korrelation von $r > 0.999$ wiedergefunden. Ebenso sind die rekonstruierten Zeitreihen qualitativ identisch. Die vorgegebenen Daten konnten somit durch PMF sehr gut reproduziert werden. Diese Analyse zeigt, dass der PMF-Algorithmus robust ist.

Sensitivität der PMF-Ergebnisse auf statistische Streuung der Ausgangsdaten

Um bewerten zu können, bis zu welchem Detailgrad Unterschiede in den Zeitreihen und Faktoren der PMF-Analyse lediglich auf statistischer Streuung der Massenspektren beruhen, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Als Ausgangsdaten wurde das Experiment EUC08.7 verwendet. Die konkreten Eigenschaften der PMF-Lösung dieses Experiments wird unten ausführlich diskutiert. In diesem Abschnitt ist lediglich die Sensitivität der Lösung auf Streuung der Ausgangsdaten relevant.

Der Matrix wurde eine statistische Streuung aufgeprägt, indem zu jedem Matrixelement eine gaußverteilte Zufallszahl addiert wurde. Als Standardabweichung der Gaußverteilung wurde jeweils das entsprechenden Element der Fehlermatrix \mathbf{S} verwendet. Auf diese Weise wurden fünfzig randomisierte Matrizen \mathbf{X} erzeugt und jeweils eine PMF-Analyse mit drei Faktoren durchgeführt. Die Lösungen der PMF-Analyse sind in Abb. A.10 gezeigt. Die Punkte in der Zeitreihe entsprechen den randomisierten Datensätzen, die Linien sind die Zeitreihen der PMF-Analyse der 3-Faktoren-Lösung der Ausgangsdaten (Abb. A.11).

Qualitativ werden die Zeitreihen in allen Fällen sehr gut reproduziert. Auch Differenzen im Detail, wie das unterschiedliche Anstiegsverhalten der drei Zeitreihen sowie die Dynamik am zweiten Experimenttag, treten in allen Fällen auf. Die Ausgangslösung liegt jeweils etwa in der Mitte der Zeitverläufe, lediglich der Beitrag des schwarzen Faktors wird durch den Mittelwert der randomisierten Daten leicht unterschätzt. Auch die Faktoren bleiben in allen Varianten nahezu gleich. Die Streuung der größten Signale ist am höchsten. Dies ist auf die Abschätzung des Fehlers der einzelnen Signale nach Gl. (2.7) als Wurzel der Signalintensität zurückzuführen.

Dieser Test zeigt, dass die PMF-Analyse im Rahmen der Streuung der Massenspektren bei SAPHIR-Experimenten robust ist. Die vorgestellte PMF-Lösung ist somit auch im Rahmen der statistischen Fehler gültig. Im Folgenden wird die PMF-Analyse des photochemischen Alterungsexperiments EUC08.7 ausführlich dargestellt.

Kriterien für die Wahl der Faktorenanzahl

Die Anzahl der Faktoren p in einem Datensatz ist im Allgemeinen unbekannt. In diesem Experiment wurden vier Faktoren gewählt. Dies gründet auf den folgenden Kriterien.

4. Ergebnisse und Diskussion

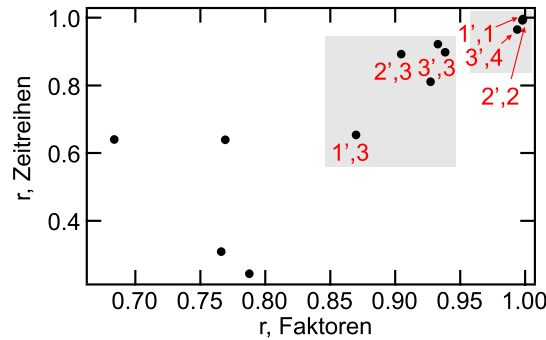


Abbildung 4.18.: Korrelation der 3-Faktor-Lösung (') mit der 4-Faktor-Lösung von PMF an dem Experiment EUC08.7. Die Faktoren 1, 2 und 4 sind quasi identisch zu Faktoren mit $p=3$, Faktor 3 unterscheidet sich stärker.

Zunächst wurde die Ähnlichkeit der PMF-Lösung beim Übergang von 3 zu 4 Faktoren untersucht. Bei einer Erhöhung von p können Faktoren in sehr ähnlicher Form wieder auftreten. Diese Faktoren stellen robuste Lösungen von PMF dar. In Abb. 4.18 zeigt jeder Punkt die Korrelation eines Faktors und einer Zeitreihe der 3-Faktoren-Lösung (erste, gestrichelte Zahl) mit einem Faktor und einer Zeitreihe der 4-Faktoren-Lösung (zweite Zahl). Wichtige Kombinationen sind grau hinterlegt und beschriftet. In diesen Experimenten bleiben beim Übergang zwischen der 3- zur 4-Faktoren-Lösung die drei ursprünglichen Faktoren nahezu unverändert bestehen. Dies wird durch die hohe zeitliche und spektrale Korrelation im rechten oberen Quadrat deutlich. Der neu hinzukommende Faktor muss daher ein Profil und eine Zeitreihe besitzen, die nicht durch die Faktoren 1' - 3' beschrieben werden. Faktor 3 muss ähnlich zu dem Residuum der 3-Faktoren-Lösung sein. Bei Hinzunahme eines fünften Faktors ändern sich auch die beim Übergang von $p = 3$ zu $p = 4$ ähnlich gebliebenen Faktoren zeitlich und spektral stärker. Der neu hinzukommende Faktor kommt durch eine künstliche Aufspaltung der alten Faktoren zustande. Dies ist ein Kriterium, das für die Wahl von vier Faktoren spricht.

Ein weiteres Kriterium ist die Entwicklung des nicht rekonstruierten Residuums in Abhängigkeit von p . Q beschreibt das quadrierte Verhältnis zwischen Residuen und erwarteten Fehlern (Gl. (2.25)). In Abb. 4.19 ist das Verhältnis von Q zu dem erwarteten Wert Q_{erw} für SAPHIR-Experimente gezeigt. Für ein oder zwei Faktoren unterscheidet sich Q deutlich von Q_{erw} , wobei die Experimente im Jahr 2008 (EUC08) aufgrund der besseren Signalqualität (kleinere Fehlermatrix \mathbf{S}) stärker von Q_{erw} abweichen. Bei drei Faktoren liegen die Ozonolyse-dominierten Experimente aus 2007 (EUC07, rot) bereits nahe bei 1. Die Ozonolyse-dominierten Experimente in EUC08 (schwarz) liegen näher bei 1 als die OH-dominierten Experimente (orange). Dies weist darauf hin, dass drei Fakto-

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

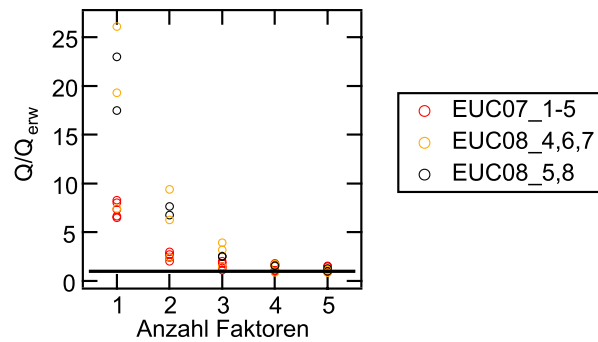


Abbildung 4.19.: Residuen in Abhängigkeit der Anzahl von PMF-Faktoren. Ozonolyse-dominierte Experimente (rot, schwarz) sind bereits bei $p = 3$ nahe dem erwarteten Wert, OH-dominierte Experimente erst bei $p = 4$.

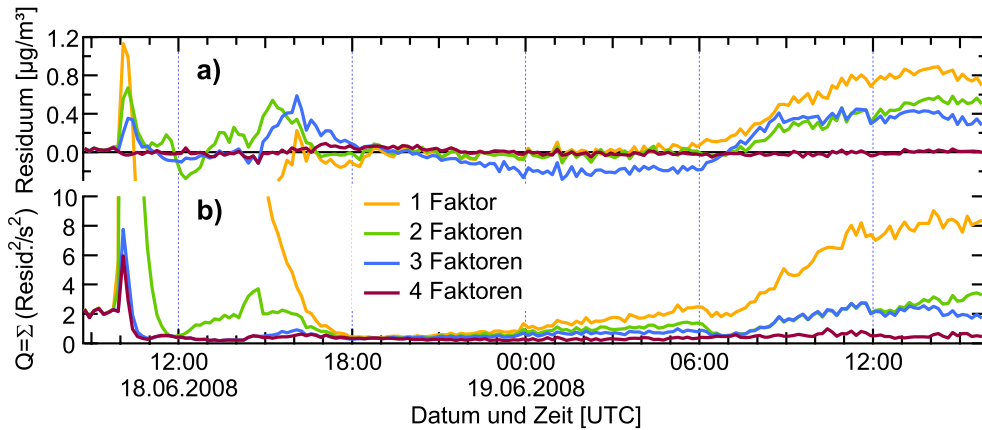


Abbildung 4.20.: Zeitlicher Verlauf der PMF-Residuen bei verschiedener Anzahl von Faktoren. a) zeigt das absolute Residuum, b) zeigt das Minimierungsziel des PMF-Algorithmus Q .

ren zur Beschreibung von Ozonolyse-dominierten Experimenten ausreichend sind. Mit vier Faktoren liegen die Residuen aller Experimente nahe Q_{erw} . Dies ist ein weiteres Kriterium für die Verwendung von vier Faktoren bei Experimenten mit photochemischer Alterung.

Auch die Verbesserung des zeitlichen Residuums mit Hinzunahme von Faktoren spricht für die Verwendung von vier Faktoren. Abb. 4.20a) zeigt den Verlauf des Residuums $\Sigma_j E_{ij} = \Sigma_j ORG_{ij} - OR\hat{G}_{ij}$ (Gl. (2.24)) für die 1- bis 4-Faktor-Lösung. In Abb. 4.20b) ist das Optimierungsziel Q dargestellt. Die Skalen sind jeweils beschnitten, um die Änderungen zwischen drei und vier Faktoren deutlich zu machen. Die größte Dynamik in den

4. Ergebnisse und Diskussion

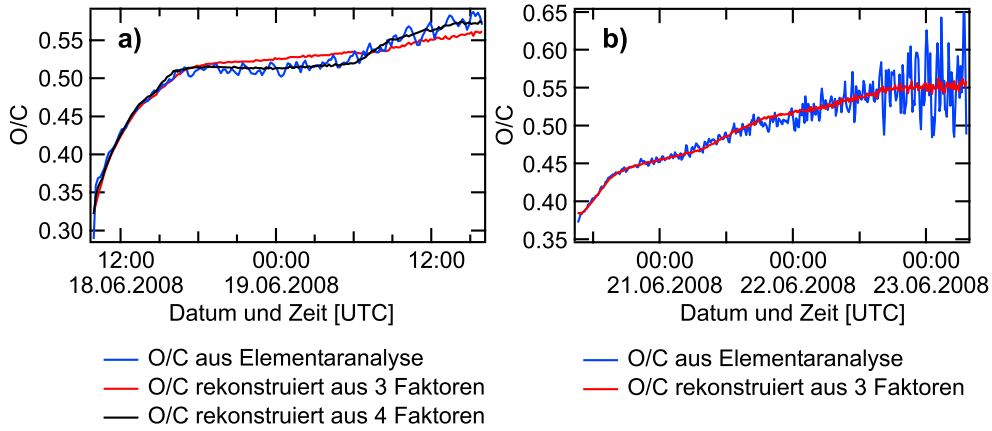


Abbildung 4.21.: *O/C der Elementaranalyse durch PMF-Faktoren rekonstruiert. a) zeigt das OH-dominierte Experiment EUC08_7, b) zeigt das Ozonolyse-Experiment EUC08_8.*

Massenspektren besteht während der Massenzunahme nach Partikelbildung, während der Alterung am ersten Tag sowie nach Belichtung am zweiten Tag. Das Residuum am ersten Tag wird bereits durch zwei und drei Faktoren deutlich reduziert. Bis zur Belichtung am zweiten Tag ist Q für drei und vier Faktoren nahezu identisch. Allerdings kann die Alterung am zweiten Tag erst durch Hinzunahme eines vierten Faktors beschrieben werden. Da das Residuum mit vier Faktoren um Null streut, kommt es mit fünf Faktoren zu keiner weiteren Verbesserung.

Ein letztes Kriterium für die Wahl der Faktorenzahl ist der rekonstruierte Zeitverlauf von O/C aus PMF-Faktoren. Die UMR PMF-Faktoren sind keiner Elementaranalyse zugänglich. Statt dessen werden im Folgenden die Ergebnisse der Elementaranalyse von W-Modus-Daten verwendet, um das O/C -Verhältnis der PMF-Faktoren zu bestimmen. Dazu wird das lineare Gleichungssystem

$$\tilde{\mathbf{G}}\vec{x} = \vec{OC}_W \quad (4.2)$$

numerisch gelöst. Die Matrix $\tilde{\mathbf{G}}$ enthält die Zeitreihen der PMF-Faktoren aus \mathbf{G} , die zusätzlich normiert sind. Die Normierung erfolgte zu jedem Zeitpunkt auf das Gesamtsignal, damit ist $\sum_j \tilde{g}_{ij} = 1$ und die \tilde{g}_{ij} beschreiben zu jedem Zeitpunkt i die Anteile der Faktoren j am Gesamtsignal. \vec{OC}_W enthält die Zeitreihe von O/C aus der Elementaranalyse und \vec{x} enthält die gesuchten O/C -Werte der PMF-Faktoren. Da das System stark überbestimmt ist (drei bis vier Faktoren bei 181 Zeitpunkten in EUC08_7) und statistischer Streuung unterliegt, kann Gl. (4.2) nur näherungsweise gelöst werden. Abb. 4.21a)

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

zeigt die rekonstruierten Verläufe von O/C für drei und vier PMF-Faktoren (EUC08.7). Während mit drei Faktoren besonders der erste Anstieg bereits gut rekonstruiert werden kann, werden unter Verwendung von vier Faktoren auch Details der Dynamik gut wiedergegeben. Die O/C-Verhältnisse der Faktoren ergeben sich zu 0.32, 0.39, 0.49 sowie 0.78. Im Fall des Ozonolyse-Experiments EUC08.8 (Abb. 4.21b)) ist eine gute Rekonstruktion bereits mit drei Faktoren (O/C 0.37, 0.34 und 0.77) möglich. Dies spricht erneut dafür, dass ein vierter Faktor insbesondere bei photochemisch gealtertem Aerosol wichtig ist.

4.3.2. Ergebnis der PMF-Analyse eines photochemischen Alterungsexperiments

Das Experiment EUC08.7 lässt sich somit unter Verwendung von vier Faktoren am besten beschreiben und interpretieren. Die Zeitverläufe und Profile dieser Faktoren zeigt Abb. 4.22. Die Faktoren mit 1 bis 4 werden entsprechend ihres zeitlichen Anstiegsverhaltens farblich unterschieden. Diese Farben kennzeichnen die Faktoren auch in allen folgenden Abbildungen.

Die Summe der vier Zeitreihen in Abb. 4.22a) ergibt bis auf ein Residuum die Zeitreihe der Massenkonzentration in Abb. 3.1. Faktor 1 dominiert das frische Aerosol in der Phase des schnellen Anstiegs der Massenkonzentration. Der Anteil dieses Faktors nimmt schnell ab verbleibt nach etwa sechs Stunden auf einem konstanten Wert. Mit Belichtung am zweiten Tag nimmt der Anteil von Faktor 1 noch einmal leicht ab.

Die schnelle Abnahme des Anteils von Faktor 1 geht einher mit einer schnellen Zunahme des Anteils von Faktor 2 während der ersten Stunden nach Partikelbildung. Bereits nach zwei Stunden verliert Faktor 2 wieder an Bedeutung und geht auch während der Nacht noch weiter zurück. Diese Dynamik wiederholt sich am zweiten Tag: Mit Belichtung nimmt Faktor 2 zunächst relativ zu, danach jedoch deutlich ab.

Faktor 4 steigt am langsamsten an. Der Anteil nimmt bis zum Schließen des Dachs am ersten Tag etwa linear zu, bleibt während der Nacht konstant und erhöht sich weiter am Folgetag. Am Ende des Experiments wird nahezu die Hälfte der Aerosolmasse durch diesen Faktor beschrieben. Dieser Faktor zeigt auch den größten absoluten Anstieg der Massenkonzentration mit Belichtung am zweiten Tag.

Während die Faktoren 1, 2 und 4 mit nahezu identischen Profilen auch in der 3-Faktoren-Lösung auftreten, zeigt Faktor 3 den größten Unterschied zu Faktoren und Zeitreihen der 3-Faktoren-Lösung (Abb. A.11). Dieser Faktor zeigt sowie der Anteil dieses Faktors steigen moderat an. Faktor 3 gewinnt auch in der Nacht noch an Bedeutung, verliert aber stark an Gewicht mit der Belichtung am zweiten Tag.

Abb. 4.22c) stellt die Profile der Faktoren dar. Hier ist zu erkennen, dass der Anteil des stark oxigenierten Fragments CO_2^+ (m/z 44) von Faktor 1 zu Faktor 4 anwächst.

4. Ergebnisse und Diskussion

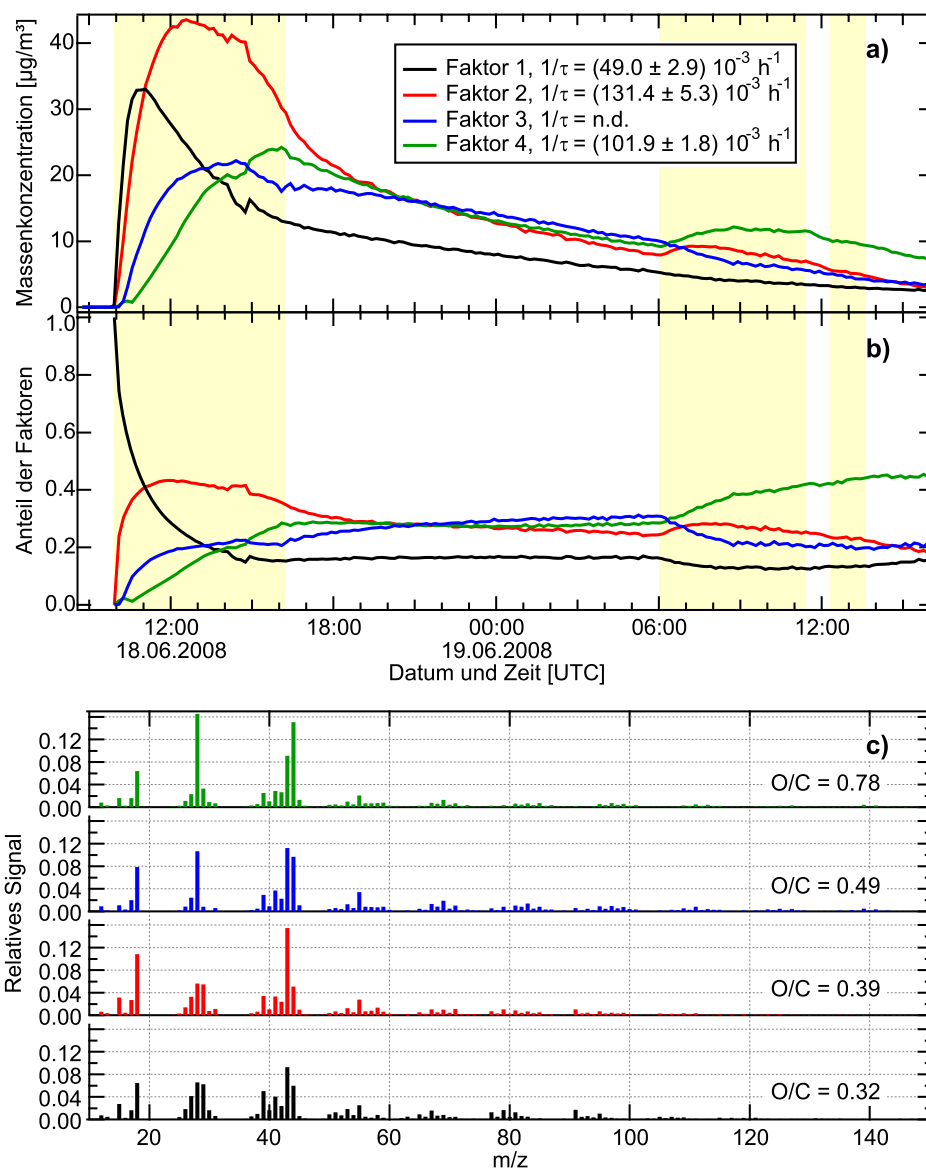


Abbildung 4.22.: PMF-Analyse des Experiments EUC08-7. a) Zeitreihen der Faktoren 1 bis 4. b) Anteile der Faktoren an der Gesamtmasse zu jedem Zeitpunkt. c) Profile der Faktoren. Die Farben der Faktoren sind in der Legende zu a) definiert und werden in den folgenden Abbildungen wiederverwendet.

CO^+ (m/z 28) steigt in gleichem Maße an. Des Weiteren beinhalten die Faktoren 3 und 4 deutlich mehr schwere Fragmente im Bereich $m/z > 100$.

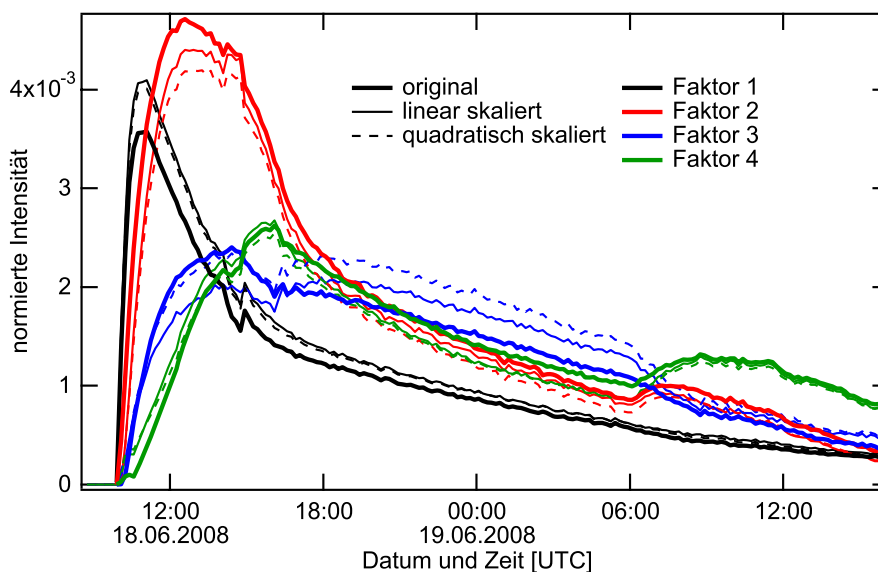


Abbildung 4.23.: Einfluss der Signale mit $m/z > 44$ auf die PMF-Faktoren. Es wurde eine linear oder quadratisch von m/z -abhängige Skalierung auf die Massenspektren angewandt, um die kleinen Signale stärker zu gewichten. Jede Zeitreihe wurde auf die zeitlich integrierte Massenkonzentration der jeweiligen Methode normiert.

Die folgenden Abschnitte beschäftigen sich mit dem Einfluss der kleinen Signale schwerer Fragmente auf diese PMF-Lösung.

Einfluss der Signale mit $m/z > 44$ auf die PMF-Faktoren

BSOA-Massenspektren werden durch m/z 43 und 44 dominiert, alle Signale auf höheren m/z sind deutlich kleiner. PMF ist durch die verwendete least-squares-Methode zur Minimierung von Q besonders sensitiv auf große Signale. Analog zur Clusteranalyse stellt sich die Frage nach der Bedeutung der kleineren Signale für die Lösungen von PMF. Dies wird überprüft, indem die Signale der Massenspektren in Abhängigkeit von m/z skaliert werden. Hierzu wurden zwei Fälle untersucht. Im ersten Fall wird eine lineare Skalierung $I(m/z, t) = I_0(t) * (m/z - 11)$ angewandt (Verschiebung um 11, da das Massenspektrum mit $m/z(C^+) = 12$ beginnt), wobei $I_0(t)$ die Signale der gemessenen Massenspektren darstellen. Dadurch nehmen die Anteile von m/z 43 und 44 am Gesamtsignal von im Mittel 11.5 % bzw. 9.3 % auf 8.8 % bzw. 7.4 % ab. Im zweiten Fall erfolgt eine quadratische Skalierung, $I(m/z, t) = I_0(t) * (m/z - 11)^2$, wodurch die Anteile auf 3.9 % bzw. 3.4 % sinken. Gleichzeitig nimmt die Stärke der anderen Signale zu. Die Änderungen sind nicht so stark, als dass das typische Muster der Ionenserien, etwa von m/z 49 bis 61, verschwinden

4. Ergebnisse und Diskussion

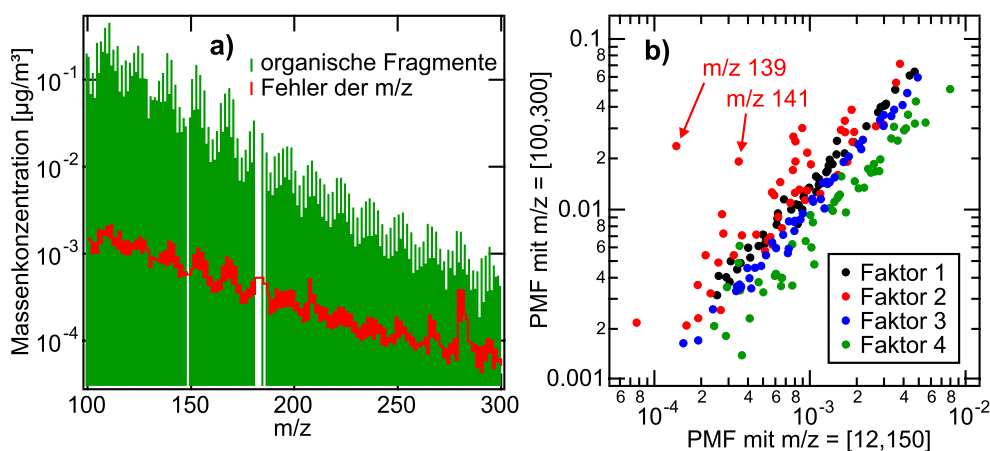


Abbildung 4.24.: PMF-Analyse der keinen Signale ab m/z 100. a) Massenspektrum dieses Bereichs. b) Korrelation mit dem m/z -Bereich in Abb. 4.22.

würde. Die Fehlermatrizen wurden in gleicher Weise skaliert.

Die PMF-Analysen dieser beiden Fälle resultieren in sehr ähnlichen Faktoren verglichen zur Ausgangslösung (Abb. 4.23). Da durch die Skalierung die Massenkonzentration zunimmt, wurden die Zeitreihen der einzelnen Fälle jeweils auf die zeitlich integrierte Massenkonzentration des entsprechenden Falls normiert. Qualitativ bleiben die Zeitreihen bei der Skalierung gleich. Die Anstiegsflanken und die maximalen Intensitäten der Faktoren zueinander sind sehr ähnlich. Des Weiteren bleibt insbesondere auch die Dynamik am zweiten Experimenttag erhalten. Die Zeitreihen von Faktor 3 variieren am stärksten. Dieser Faktor wird mit stärkerer Gewichtung der hohen m/z während der Nachtstunden wichtiger.

Die stärkere Gewichtung der hohen m/z führt demnach zu sehr ähnlichen Lösungen der PMF-Analyse verglichen zu den Originaldaten. Dies bedeutet einerseits, dass die Signale auf den hohen m/z trotz ihrer geringen Stärke nicht zufällig sind, sondern relevante chemische Information beinhalten. Andererseits ist ersichtlich, dass diese Information bereits durch die größten Signale m/z 43 und 44 gut abgebildet wird. Somit wird diese bereits bei der Clusteranalyse gefundene Aussage bestätigt. Da dennoch mehr als zwei Faktoren zur Beschreibung der Daten nötig sind zeigt, dass noch weitere m/z unabhängige Information tragen müssen.

PMF-Analyse der kleinen Signale ab $m/z = 100$

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass sich unter stärkerer Gewichtung der kleinen Signale ähnliche Lösungen der PMF-Analyse ergeben wie mit den Originaldaten. Um diesen Bereich des Massenspektrums unabhängig von den großen Signalen zu untersuchen wurde eine PMF-Analyse im Bereich $100 \leq m/z \leq 300$ durchgeführt. Das Massenspektrum und die Fehler der m/z in diesem Bereich zeigt Abb. 4.24a). Dieser Bereich umfasst auf der Seite kleiner m/z noch die Molekülmasse von $M = 136$ amu der Terpene. Am Ende großer m/z sind noch deutliche Signale vorhanden, allerdings beträgt deren Intensität nur noch etwa 0.5 % der Intensität am Anfang des Intervalls, so dass eine Verlängerung des Bereichs keinen entscheidenden Einfluss auf die PMF-Analyse hätte. Der überlappende Bereich von $100 \leq m/z \leq 150$ bietet die Möglichkeit, die Übereinstimmung der PMF-Faktoren zwischen hohen und niedrigen m/z -Bereichen zu untersuchen.

Bei einer PMF-Analyse mit vier Faktoren ergeben sich erneut qualitativ identische Zeitreihen wie in der ursprünglichen Analyse. In Abb. 4.24b) sind die Faktoren der beiden Analysen im überlappenden Bereich gegeneinander aufgetragen. Da die Faktoren jeweils normiert werden, sind die absoluten Werte der Signale in den beiden Fällen unterschiedlich. Man erkennt jedoch deutlich die lineare Korrelation zwischen den Faktoren der beiden Analysen. Lediglich in Faktor 2 sind die Intensitäten bei m/z 139 und 141 im Intervall mit hohen m/z größer als im Intervall mit niedrigen m/z .

Die Faktoren beider Bereiche beschreiben somit identische Prozesse und es genügt, sich auf den Bereich $12 \leq m/z \leq 150$ mit hohen Signalen zu beschränken. Der nächste Abschnitt vergleicht zunächst die PMF-Analysen aller EUC-Experimente, bevor danach die Lösung von EUC08.7 interpretiert wird.

Vergleich der PMF-Analysen verschiedener Experimente

Die jeweiligen PMF-Lösungen aller SAPHIR-Experimente sind sehr ähnlich zueinander. Die Ozonolyse-dominierten Experimente können gut mit 3 Faktoren beschrieben werden. Die einzige Ausnahme bildet EUC07.2, für die das Residuum erst mit vier Faktoren keine deutlichen Strukturen mehr aufweist. In diesem Experiment ist trotz der geringen Photolyserate am zweiten Tag mit Belichtung ein Anstieg der Massenkonzentration zu beobachten. Das in der Reihe EUC07 sonnigste Experiment EUC07.3 wird bereits hinreichend mit drei Faktoren beschrieben, ein vierter Faktor bringt nur marginale Verbesserungen. Dies konnte auch durch eine hinreichende Rekonstruktion der O/C-Zeitreihe dieses Experiments mit drei Faktoren bestätigt werden (nicht gezeigt).

In Abb. 4.25 sind die mittleren Faktoren der Experimente mit 4-Faktor-Lösung EUC07.2, EUC08.4, .6 und .7 sowie die Standardabweichung der Mittelung dargestellt. Wie im ausführlich diskutierten Fall EUC08.7 wächst auch in den mittleren Faktoren das Verhält-

4. Ergebnisse und Diskussion

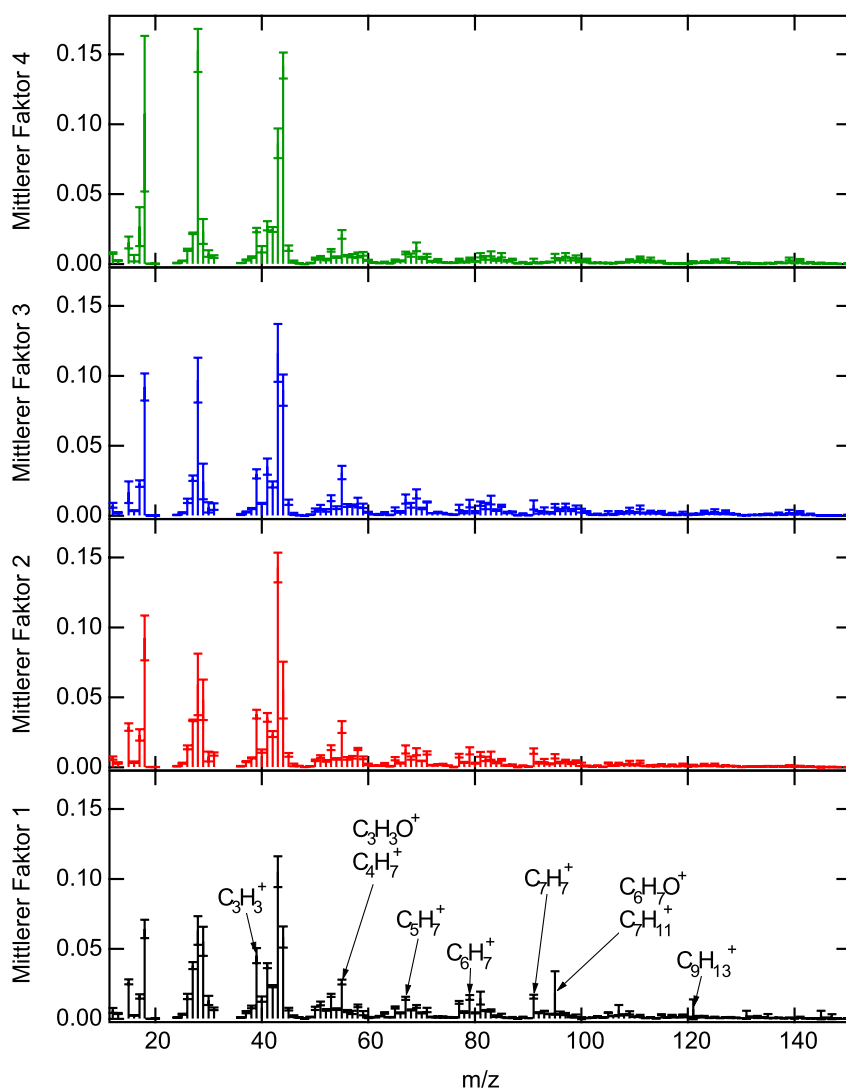


Abbildung 4.25.: Mittlere Profile der SAPHIR-Experimente mit 4-Faktoren-Lösung. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Mittelung an.

nis von m/z 44 zu 43 im Lauf der Zeit an. Auch die Struktur der kleinen Signale mit $m/z > 44$ ist im gemittelten Faktor 1 noch deutlich ausgeprägt und nimmt mit den nachfolgenden Faktoren ab. In der Abbildung sind einige nichtoxigenierte Fragmente markiert, die in Faktor 1 hervortreten und bei späteren Faktoren kleiner sind (bei m/z 55 und 95 trägt auch das oxygenierte Fragment zu einem etwa gleichen Teil bei). Die Zeitreihen der

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

Faktoren dieser vier Experimente sind ebenfalls qualitativ ähnlich. Sie sind in Abb. A.12 gezeigt und erläutert.

Zusammenfassend kann davon ausgegangen werden, dass die gefundenen vier Faktoren charakteristisch für Zustände in alterndem BSOA mit diesen Vorläufern sind. Insbesondere hat die exakte Zusammensetzung des Vorläufergemisches nur wenig Auswirkung auf die zeitabhängige chemische Zusammensetzung der Partikel.

Korrelation der PMF-Faktoren mit chemischen Familien

PMF-Analysen wurden in dieser Arbeit ausschließlich an UMR-Massenspektren durchgeführt. Dies hat den Vorteil, dass sowohl Q-AMS als auch V-Modus Messungen mit ausreichender Intensität verwendet werden können. Der Nachteil ist die fehlende Information über den Beitrag einzelner Fragmente. An hochaufgelösten Massenspektren konnte PMF ebenfalls durchgeführt werden, wobei erste Resultate ähnlich zu den hier vorgestellten Ergebnissen sind. Eine detaillierte PMF-Analyse bedarf jedoch der Entwicklung entsprechender Software in größerem Maßstab. Dies konnte nicht mehr Eingang in diese Arbeit finden und stellt an dieser Stelle einen Ausblick dar.

Um eine Verbindung zwischen den UMR PMF-Faktoren und den Fragmenten der hochaufgelösten Massenspektren herzustellen, wurden die Faktoren mit den chemischen Familien verglichen. Dazu wurde für jedes m/z der Anteil jedes einzelnen Faktors am Gesamtsignal berechnet. Auf der anderen Seite wurde für jedes m/z der Anteil von jeder der chemischen Familien CH, CHO und $\text{CHO}_{z>1}$ am Gesamtsignal bestimmt. Diese Anteile sind in Abb. 4.26 gegeneinander aufgetragen. Jeder Punkt entspricht einem ganzzahligen m/z -Wert. Die vertikale Achse (y) gibt den Anteil an, den der entsprechende Faktor am Signal dieses m/z -Wertes hat. Die horizontale Achse (x) gibt den Anteil der chemischen Familie an. In der ersten Spalte a)-d) werden die Anteile der Faktoren mit dem Anteil von CH verglichen, entsprechend zeigt die zweite Spalte e)-h) den Vergleich mit CHO und Spalte drei i)-l) mit $\text{CHO}_{z>1}$. Dabei treten Häufungen von Datenpunkten bei $x = 0$ auf. Diese entsprechen m/z , bei denen kein Fragment der entsprechenden Familie auftritt. Die Punkte bei $x = 1$ sind m/z , bei denen lediglich diese Familie vorkommt. Bei 130 Datenpunkten (128 Freiheitsgraden) ist die Korrelation mit 99 % Wahrscheinlichkeit für $|r| > 0.204$ signifikant (Hartung, 1991). Die nicht signifikanten Fälle sind grau hinterlegt.

Für Faktor 1 ergibt sich eine deutliche positive Korrelation mit CH-Fragmenten und eine negative Korrelation mit $\text{CHO}_{z>1}$ -Fragmenten. Einzig Faktor 2 zeigt eine schwache Korrelation mit CHO-Fragmenten, ist jedoch antikorreliert zu höher oxidierten Fragmenten. Für die beiden zeitlich spät dominierenden Faktoren 3 und 4 ergibt sich eine deutliche Antikorrelation zu CH- und positive Korrelation zu $\text{CHO}_{z>1}$ -Fragmenten. Die Häufungspunkte bei $x = 0$ und $x = 1$ haben dabei keinen qualitativen Einfluss auf dieses Resultat.

4. Ergebnisse und Diskussion

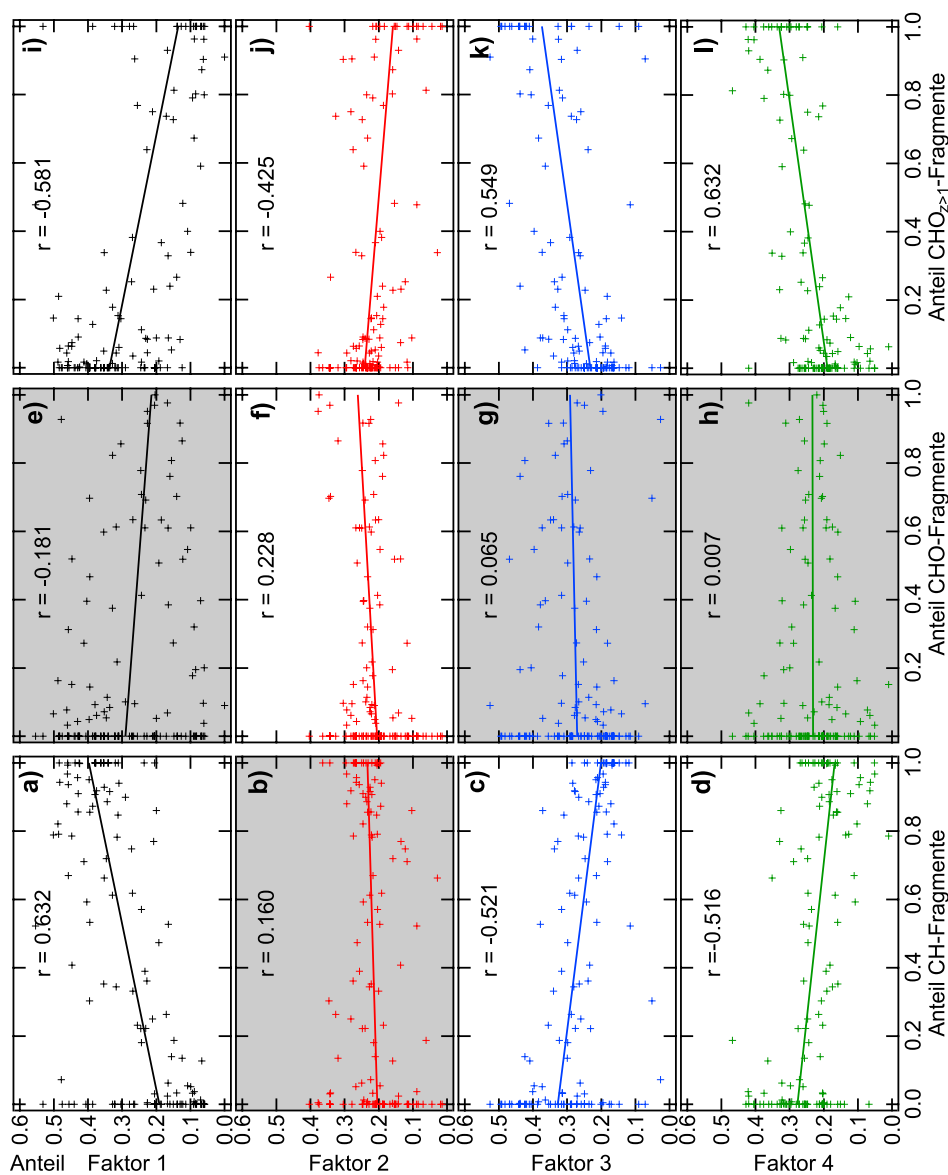


Abbildung 4.26.: Korrelation der PMF-Faktoren mit chemischen Familien. Die Abbildungen zeigen die Anteile der Faktoren und chemischen Familien auf jedem ganzzahligen m/z . Die Zeilen der Matrix beinhalten die Faktoren, die Spalten die chemischen Familien CH, CHO und CHO_{z>1}. Zusätzlich ist der Korrelationskoeffizient r angegeben. Die Fälle, in denen die Korrelation nicht signifikant ist (99 % Signifikanzniveau), sind grau hinterlegt.

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

In Abb. A.13 wurde die gleiche Analyse ohne die betreffenden m/z mit ähnlichem Ergebnis durchgeführt.

Damit wurde gezeigt, dass die Faktoren Fragmente mit unterschiedlichem Sauerstoffgehalt repräsentieren. Aus der zeitlichen Abfolge lässt sich schließen, dass der Sauerstoffgehalt zunimmt. Dabei ist nicht nur das Verhältnis von m/z 44 zu 43 für die Faktoren verschieden, sondern auch die Fragmente auf anderen m/z .

Vergleich der PMF-Lösung mit APCI-IT/MS Messungen

An der Kampagne EUC08 war APCI-IT/MS (Atmospheric Pressure Chemical Ionization – Ion Trap Mass Spectrometer, Gruppe von Thorsten Hoffmann, Universität Mainz) (Skoog and Leary, 1996; Kückelmann et al., 2000) beteiligt. Dieses Gerät misst die chemische Zusammensetzung von Partikeln unter weicher Ionisierung und entsprechend geringer Fragmentierung mit hoher Zeitauflösung. Einige Ionen wurden über die Chromatographie von Filterproben identifiziert. Für den Vergleich mit PMF-Ergebnissen wurden drei Spezies näher betrachtet. m/z 185 entspricht dem Signal von Pinsäure (O/C 0.44) und m/z 199 dem Signal von Hydroxypinonsäure (m/z 0.40). Diese Substanzen finden sich bereits in einem frühen Stadium der BSOA-Partikel und sind als Oxidationsprodukte von Terpenen bekannt (Glasius et al., 1999). Des Weiteren entspricht m/z 203 einer Tricarboxylsäure (O/C 0.75). Diese Verbindung findet sich vorwiegend in gealterten Partikeln. Abb. 4.27a) zeigt den zeitlichen Verlauf dieser Signale. Abb. 4.27b)-c) sowie Abb. 4.28 vergleichen PMF- und APCI-Zeitreihen. Obwohl ein PMF-Faktor im Allgemeinen nicht unbedingt eine spezifische chemische Substanz beschreibt, kann der Vergleich zur Interpretation der Faktoren beitragen. Abb. 4.27b) stellt als rote Linie den Zeitverlauf von Faktor 1 dar. Dieser Verlauf ist hochkorreliert zu der zeitlichen Entwicklung von Hydroxypinonsäure. Die Verläufe von Faktor 1 und Pinsäure stimmen nur etwas schlechter überein. Bei diesem Faktor konnten somit chemische Spezies identifiziert werden, die den Zeitverläufe des Faktors direkt widerspiegeln. Dies spricht dafür, dass dieser Faktor eine relativ homogene Zusammensetzung von Molekülen und kinetischen Reaktionskonstanten repräsentiert. Abb. 4.27c) und Abb. 4.28a) beziehen die Verläufe von Pinsäure und der Tricarboxylsäure auf Hydroxypinonsäure. Pinsäure und Hydroxypinonsäure haben ähnliche Eigenschaften, jedoch ist Pinsäure etwas weniger volatil. Das Verhältnis dieser Spezies korreliert mit dem Verhältnis der späten Faktoren 3 und 4 zu den frühen Faktoren 1 und 2. Der Zusammenhang ist nicht perfekt, da die Steigung des Verhältnisses der Faktoren während der Nacht nicht wiedergegeben wird. Dennoch zeigt dieser Verlauf, dass die unterschiedliche Volatilität der chemischen Substanzen in den PMF-Faktoren wiedergefunden werden kann. Bezieht man schließlich das Signal der hochoxidierten Tricarboxylsäure auf die zu frühen Zeiten dominierende Hydroxypinonsäure, ergibt sich eine Übereinstimmung mit

4. Ergebnisse und Diskussion

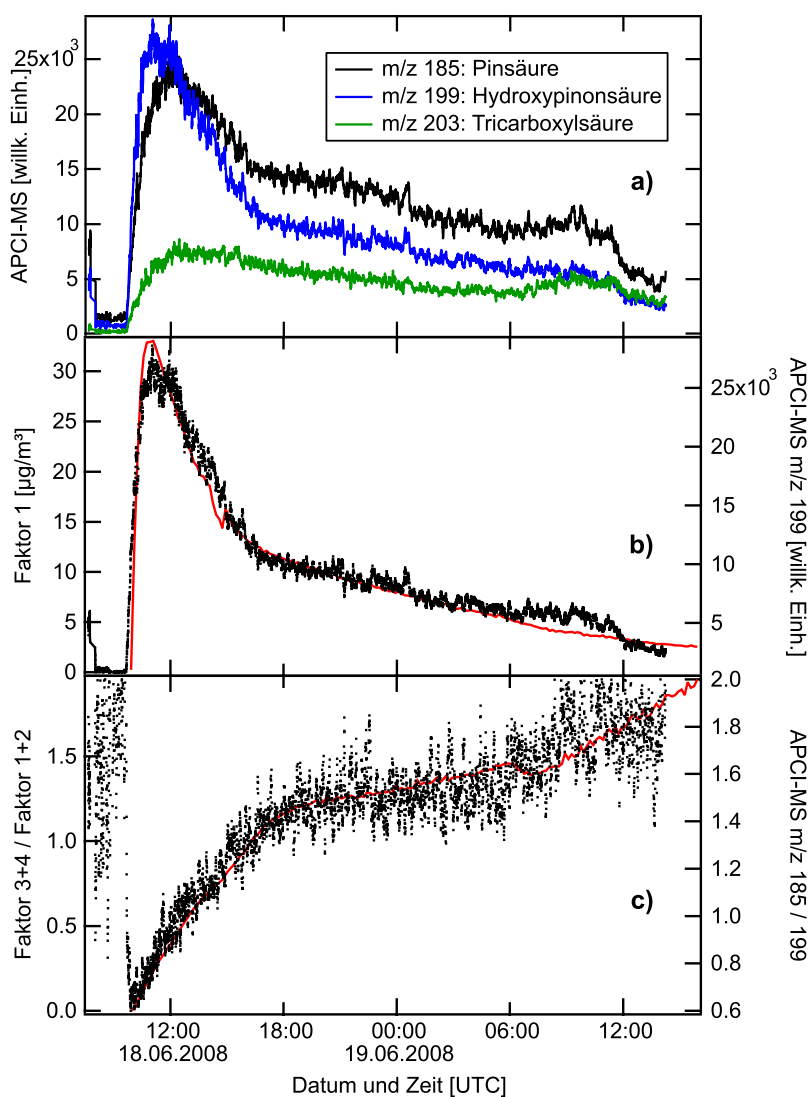


Abbildung 4.27.: Vergleich von PMF-Zeitverläufen (rote Linien) mit chemischen Spezies aus APCI-IT/MS Messungen (schwarze Punkte).

dem Verhältnis aus dem letzten Faktor 4 zu Faktor 2.

In Abb. 4.28b) wird nach einem Zusammenhang zwischen der Tricarboxylsäure und Pinsäure gesucht. Dazu wird dieses Verhältnis mit dem Quotienten aus Faktor 4 und Faktor 1 verglichen. Obwohl die Dynamik während der Belichtungsphasen nicht übereinstimmt, findet sich ein ähnlicher Verlauf während der Nacht. Der Anteil von Faktor 4 ist

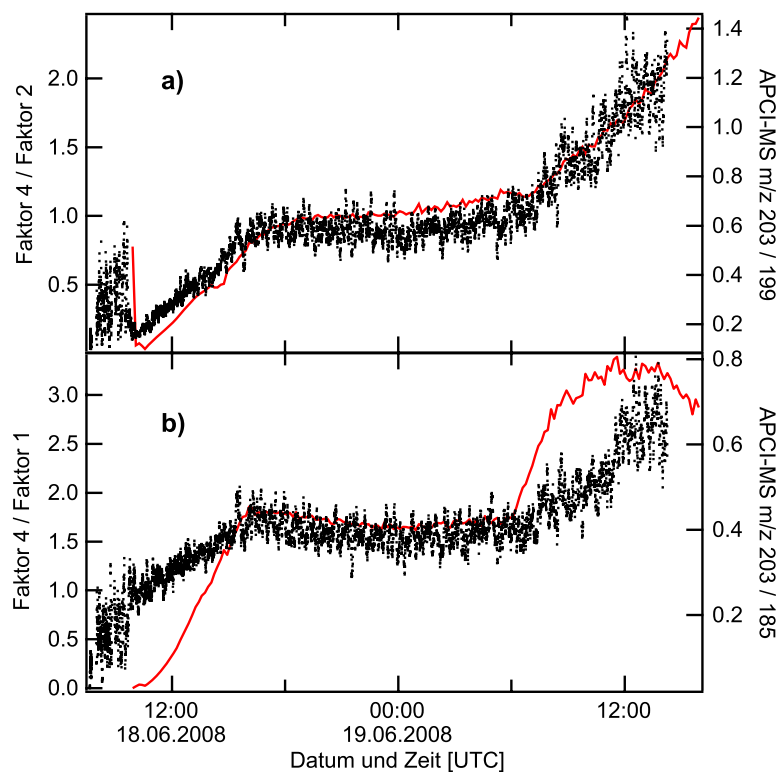


Abbildung 4.28.: Vergleich von PMF-Zeitverläufen (rote Linien) mit chemischen Spezies aus APCI-IT/MS Messungen (schwarze Punkte).

während dieser Zeit konstant, daher stammt die Abnahme des PMF-Verhältnisses von der sehr schwachen Zunahme von Faktor 1. Auf der anderen Seite nimmt auch m/z 185 relativ zu m/z 203 während der ersten Nachtstunden schwach zu. Möglicherweise wird daher Pinsäure nachts noch durch Ozonolyse gebildet und partitioniert in die Partikelphase.

4.3.3. Detektion von Verunreinigungen in Alterungsexperimenten mit PMF

Die Experimente zur Bildung und Alterung von α -Pinen-BSOA in der MUCHACHAS-Kampagne (Tab. 3.2) wurden von Standard- und Nullexperimenten ohne Terpenzugabe begleitet. Im idealen Fall sollte dabei kein Aerosol entstehen. In einigen der Referenzexperimente kam es dennoch zu signifikanter Partikelbildung. Die erreichten Massenkonzentrationen waren groß genug, um mit dem HR-ToF-AMS detektiert werden zu können. Die im Folgenden vorgestellte PMF-Analyse legt nahe, dass es sich bei einigen der beobachteten

4. Ergebnisse und Diskussion

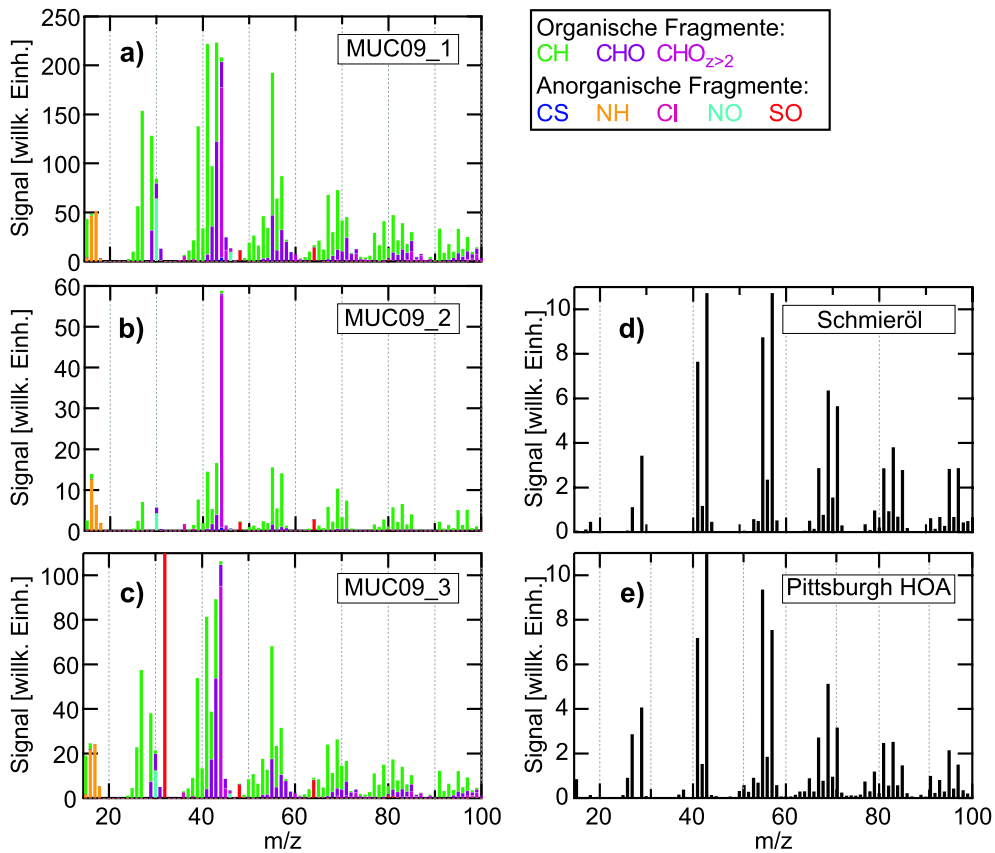


Abbildung 4.29.: Referenzexperimente in der MUCACHAS-Kampagne. a)-c) zeigen Massenspektren von Partikeln, die bei Referenzexperimenten in SAPHIR gebildet wurden. d) und e) zeigen zum Vergleich ein Massenspektren (Schmieröl, (Canagaratna et al., 2004)) sowie einen PMF-Faktor (Ulbrich et al., 2009) aus der Literatur. Die Massenspektren der Referenzexperimente zeigen hohe Ähnlichkeit zu den Literaturdaten; insbesondere sind sie unterschiedlich zu typischen BSOA-Massenspektren.

Effekte um Verunreinigungen aus der SAPHIR-Kammer handelt. Dies stellt eine weitere Anwendungsmöglichkeit von PMF dar.

Während der Standard- und Nullexperimente erreichte das Partikelvolumen Werte zwischen 3 und $4 \cdot 10^9 \text{ nm}^3 \text{ cm}^{-3}$. Bei einer Dichte von 1 g/cm^3 entspricht dies einer Partikelmasse von 3 bis $4 \text{ } \mu\text{g/m}^3$. Diese starke Partikelnukleation wurde in den Standardexperimenten der Kampagnen EUC07 und EUC08 nicht beobachtet. Abb. 4.29a)-c) zeigt Massenspektren während dieser Standard- und Nullexperimente. Die Massenspektren zeigen wesentliche Unterschiede zu typischen BSOA-Mustern (vgl. z. B. Abb. 4.8)). m/z

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

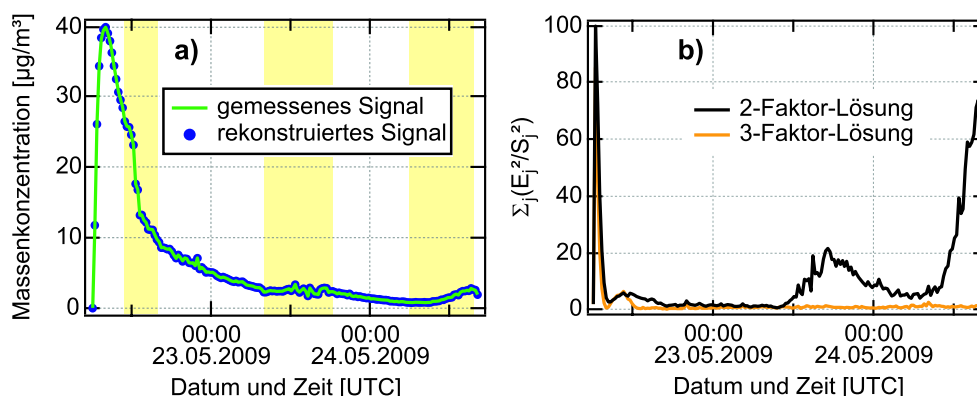


Abbildung 4.30.: PMF-Analyse eines verunreinigten Alterungsexperiments. a) zeigt die gemessene und die mit PMF rekonstruierte Massenkonzentration. b) zeigt die PMF-Residuen unter Verwendung von zwei und drei Faktoren.

43 und 44 sind weit weniger dominant, statt dessen finden sich auch m/z 41 und 55 unter den höchsten Signalen. Das Muster der organischen Fragmente zeigt große Ähnlichkeit zu nicht-oxygeniertem Aerosol. Abb. 4.29d) zeigt als Beispiel für nichtoxygeniertes Schmieröl (Canagaratna et al., 2004) und Abb. 4.29e) zeigt den in Pittsburgh gefundenen HOA-Faktor (Ulbrich et al., 2009). Die hochaufgelösten Massenspektren zeigen weiterhin, dass die Fragmente bei Standard- und Nullexperimenten überwiegend nicht-oxygenierte Kohlenwasserstoffe sind. Dies ist ein weiterer Unterschied zu BSOA-Experimenten, bei denen der Schwerpunkt auf oxygenierten Fragmenten liegt.

Zusätzlich finden sich in den Massenspektren geringe Mengen anorganischer Fragmente von Sulfat- und Nitrationen. Während AMS-Messungen mit vorgeschaltetem Partikelfilter verschwinden diese Spezies und sind somit nicht auf einströmende Außenluft durch ein Leck in der Probennahmeleitung zurückzuführen. Die gesamte Massenkonzentration der anorganischen Fragmente relativ zu organischen Fragmenten liegt dabei stets unter 5 %.

Mit diesen Befunden als Grundlage wurden PMF-Analysen an den Experimenten mit BSOA-Bildung aus α -Pinen durchgeführt. Abb. 4.30 zeigt das dreitägige Experiment MUC09.4. Der Verlauf der Gesamtmasse (Abb. 4.30a), grüne Linie) wird zunächst von der Partikelbildung bestimmt. Nach Überschreiten des Maximums der Massenkonzentration dominiert dann die Ausspülung der Partikel aus der Kammer. Mit der Belichtung um 11:00 UTC wird neues Partikelvolumen gebildet und der Abfall der Massenkonzentration verlangsamt sich. Während der Nacht bleibt das Dach geschlossen. Mit der Dachöffnung am zweiten Tag bildet sich erneut frisches Partikelvolumen. SMPS-Messungen zeigen, dass hierbei nicht Kondensation, sondern Partikelnukleation die Hauptrolle spielt. Am dritten

4. Ergebnisse und Diskussion

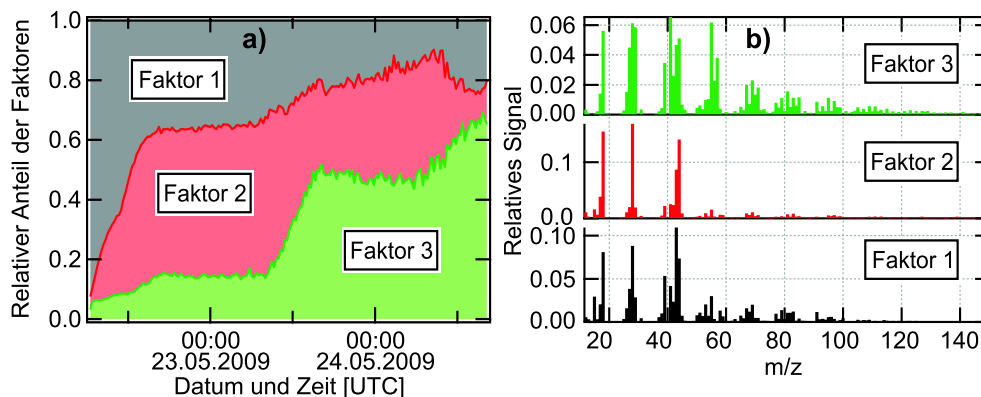


Abbildung 4.31.: PMF-Analyse eines verunreinigten Alterungsexperiments. a) zeigt den relativen Anteil der drei Faktoren. b) zeigt die Profile der drei Faktoren.

Tag ist wiederum starke Partikelnukleation zu beobachten, wodurch die Partikelmasse noch einmal deutlich ansteigt. Die Nukleationsereignisse können nicht durch Oxidation von α -Pinen erklärt werden, die Monoterpenkonzentration am Ende des ersten Tages bereits vollständig abgeklungen war und da weder am zweiten noch am dritten Tag erneut α -Pinen zugegeben wurde. Abb. 4.30a) zeigt weiterhin das aus drei Faktoren durch PMF rekonstruierte Gesamtsignal (blaue Punkte), das gut mit der gemessenen Massenkonzentration übereinstimmt. Das Residuum in Abb. 4.30b) legt die Verwendung von genau drei Faktoren nahe. In orange ist der Zeitverlauf des Residuums unter Verwendung von drei Faktoren wiedergegeben. Bis auf wenige Punkte bei sehr frischen Partikeln wird die gesamte Zeitreihe durch die drei Faktoren vollständig reproduziert. Bei nur zwei Faktoren (schwarz) werden insbesondere die Signaländerungen am zweiten und dritten Tag nicht vollständig beschrieben. Das Residuum zu Beginn des Experiments kann durch Hinzunahme eines vierten Faktors beseitigt werden, allerdings sind die Faktoren nahezu identisch zu der 3-Faktor Lösung. Der vierte Faktor geht aus einer Aufspaltung von Faktor 1 in zwei hochkorrelierte ($r = 0.989$) Faktoren hervor, die nur leicht unterschiedliches zeitliches Anstiegsverhalten besitzen. Daher wird im Folgenden von drei Faktoren ausgegangen.

Den relativen Anteil der Faktoren am Gesamtsignal zeigt Abb. 4.31a), die Profile sind in Abb. 4.31b) dargestellt. Analog zu Abb. 4.22 dominiert zunächst Faktor 1 mit $m/z 43 > m/z 44$. Faktor 2 mit $m/z 43 < m/z 44$ gewinnt während der Belichtung am ersten Tag an Bedeutung, bis sich in der Nacht das Verhältnis Faktor 2 / Faktor 1 nur noch schwach ändert. Am Folgetag nehmen die Anteile von Faktor 1 weiter ab und von Faktor 2 weiter zu, dies setzt sich auch in der Nacht vom zweiten zum dritten Tag fort. Mit der Belichtung am dritten Tag nimmt der Anteil von Faktors 1, vermutlich aufgrund

4.3. Analyse der chemischen Alterung durch PMF

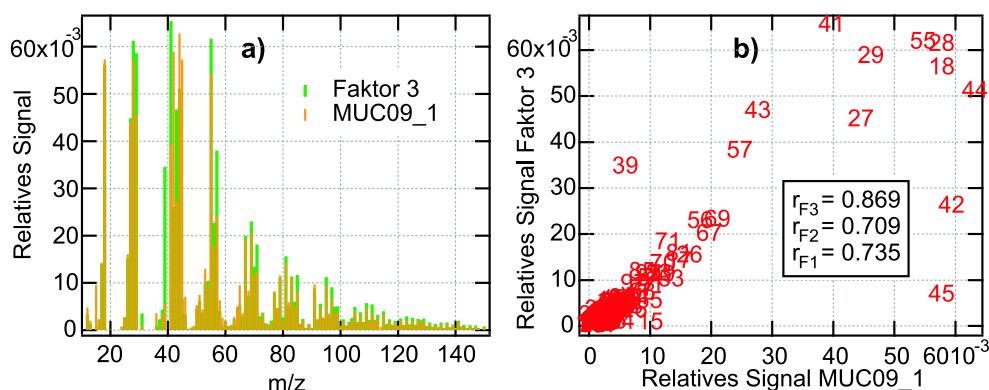


Abbildung 4.32.: PMF-Analyse eines verunreinigten Alterungsexperiments. a) zeigt einen Vergleich zwischen Faktor 3 und einem HOA-Massenspektrum aus einem Standardexperiment an SAPHIR. b) zeigt die selben Daten dargestellt als Korrelationsgraph.

der neu gebildeten Partikel, noch einmal deutlich zu.

Der Anteil des dritten Faktors nimmt während des ersten Tages nur langsam zu. In der Nacht ändert sich die chemische Zusammensetzung des Aerosols nicht, da hier die Anteile aller drei Faktoren etwa konstant bleiben. Mit Belichtung am zweiten Tag erfährt Faktor 3 eine starke Zunahme. In der zweiten Nacht kann etwa die Hälfte des Gesamtsignals durch Faktor 3 beschrieben werden. Am dritten Tag nimmt der Anteil dieses Faktors auf bis zu zwei Drittel zu.

Faktor 1 zeigt große Ähnlichkeit zu den Faktoren 1 und 2 der EUC-Experimente, Faktor 2 ähnelt Faktor 4 der EUC-Experimente. Daher ist anzunehmen, dass diese Faktoren die Bildung und Alterung des α -Pinen-SOA beschreiben. Das Profil des dritten Faktors unterscheidet sich dagegen stark von Faktor 1 und 2. Es zeichnet durch deutlich kleinere Signale auf m/z 43 und 44 aus. Im Gegensatz dazu treten die Signale auf m/z 41 und 55 hervor, neben weiteren m/z , die auf nichtoxygenierte Fragmente hindeuten. Faktor 3 scheint kein Bestandteil des α -Pinen-BSOA zu sein.

In Abb. 4.32a) wird Faktor 3 mit dem Massenspektrum des Standardexperiments MUC09_1 verglichen. Es gibt nur wenige Unterschiede, etwa auf m/z 39, 42 und 45. Allgemein gesehen sind die Muster sehr ähnlich, insbesondere die relativen Intensitäten benachbarter Signale wie m/z 53, 55 und 57 stimmen gut überein. Dies wird auch durch die Korrelation von Faktor 3 mit MUC09_1 in Abb. 4.32b) verdeutlicht. Die Korrelationskoeffizienten zeigen eine große Ähnlichkeit von Faktor 3 mit dem Massenspektrum an, während die Faktoren 1 und 2 jeweils schlechter mit dem Massenspektrum korreliert sind.

Abb. 4.33 zeigt die Zeitreihe von O/C aus der Elementaranalyse von MUC09.4. Zu

4. Ergebnisse und Diskussion

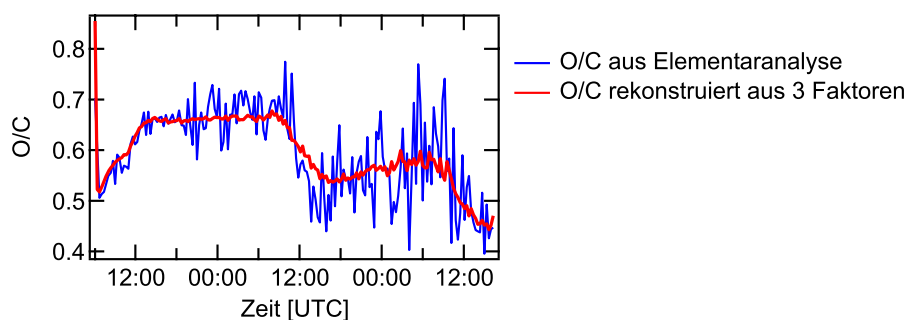


Abbildung 4.33.: *O/C* Rekonstruktion in MUC09.4. Zeitreihe von *O/C* aus der Elementaranalyse sowie rekonstruiertes *O/C* aus der PMF-Analyse mit drei Faktoren.

Beginn und während der ersten Nacht entspricht der Verlauf dem eines typischen Alterungsexperiments. Mit Belichtung am zweiten Tag bricht *O/C* allerdings ein, dies wiederholt sich auch am dritten Tag. Die neu hinzugekommene Partikelmasse muss sich daher aus Substanzen mit sehr geringem *O/C* zusammensetzen. Dieser zeitliche Verlauf konnte gut durch die drei Faktoren rekonstruiert werden. Die mittleren *O/C*-Verhältnisse der Faktoren betragen 0.51 (Faktor 1), 0.86 (Faktor 2) und 0.37 (Faktor 3). Diese Werte von Faktor 1 und 2 sind höher als die in Experimenten aus EUC08 erzielten *O/C*. Dies liegt an einem allgemein höheren Niveau von *O/C* in diesem Experiment. Auch *O/C* von Faktor 3 entspricht bereits den Werten des ersten Faktors in EUC08-Experimenten und muss daher auch oxygenierte Komponenten enthalten.

Diese Analysen legen nahe, dass Faktor 3 zu Substanzen gehört, die auch während der Standardexperimente auftreten und dort Partikel bilden. Da während der Standardexperimente keine Terpene eingesetzt werden, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Substanzen um Verunreinigungen aus der Kammer handelt. Ein möglicher Ansatzpunkt sind Arbeiten an SAPHIR, die unmittelbar vor der Experimentreihe durchgeführt wurden. Hierbei wurde unter anderem die Teflonfolie der Kammer ausgetauscht. Neben der Neuinstallation der Folie sind auch Arbeiten an den Flanschen der Einlass- und Probennahmesysteme nötig, bei denen die Kammer betreten werden muss. Potentielle Verunreinigungen aus diesen Arbeiten können erst durch eine längere Spüldauer beseitigt werden.

Im ausführlich behandelten Experiment MUC09.4 wurde das Auftreten eines HOA-ähnlichen Faktors am deutlichsten beobachtet. Dennoch tritt auch im Experiment MUC09.3 ein entsprechender Faktor auf. In MUC09.6 hingegen fehlt ein entsprechender Faktor. Dieses Experiment lief ohne OH-Radikale nur unter Ozonolyse von α -Pinen ab. Offensichtlich können die Verunreinigungen nicht durch Ozonolyse zu semivolatilen Produkten oxidiert werden, um Partikel zu bilden oder zu kondensieren. Der gleiche Schluss lässt sich

auch aus dem Befund folgern, dass Faktor 3 während der Nachtstunden konstant bleibt. Schließlich deutet auch die Partikelbildung im Nullexperiment MUC09_2 mit Dachöffnung und nicht mit Ozonzugabe darauf hin. Die niedrigen O/C-Verhältnisse in MUC09_1 und 2 sowie die Dominanz von C_xH_y -Fragmenten in den hochaufgelösten Massenspektren legen nahe, dass die Verunreinigungen aus gesättigten organischen Verbindungen bestehen.

4.3.4. Zusammenfassung und Ausblick der PMF-Analysen

Die Positive Matrix-Faktorisierung stellt eine Methode zur Zuordnung von Quellen in Zeitreihen von multidimensionalen Daten dar. In dieser Arbeit wurde PMF auf Aerosol-Massenspektren von BSOA angewandt, welches in Simulationskammern erzeugt wurde. Dabei sollte die Fragestellung beantwortet werden, ob die gefundenen Faktoren eine Interpretation durch konkrete chemische Prozesse in der Gasphase oder im Aerosol zulassen.

Dieser Abschnitt fasst die Ergebnisse der PMF-Analysen an Alterungsexperimenten zusammen. In Kapitel 5 erfolgt eine ausführliche chemische Interpretation der Zeitreihen und Faktoren sowie eine Diskussion im Kontext zu atmosphärischen Prozessen.

Mit PMF konnten drei Varianten von SAPHIR-Experimenten unterschieden werden. Bei photochemischen Alterungsexperimenten, falls die Vorläufer also sowohl mit Ozon als auch mit OH oxidiert wurden, sind vier Faktoren relevant. Bei reinen Ozonolyseexperimenten genügen drei Faktoren. Bei Experimenten, bei denen neben α -Pinen zusätzliche VOC aus Verunreinigungen vorlagen, genügen bereits zwei Faktoren um die Alterung des BSOA zu beschreiben. Ein weiterer Faktor beschreibt die Dynamik, die durch die zusätzliche Komponente entsteht.

Die Faktoren in Alterungsexperimenten dominieren das Aerosol zu unterschiedlichen Zeiten. Ein allgemeiner Trend ist, dass die Faktoren den unterschiedlichen Sauerstoffgehalt des Aerosols abbilden. Dies ist einerseits an den rekonstruierten O/C-Werten sichtbar. Faktor 1 besitzt das niedrigste O/C und das Verhältnis wird mit jedem Faktor größer. Weiterhin konnte durch die Korrelation der Faktoren mit chemischen Familien gezeigt werden, dass Faktor 1 hohe Werte bei denjenigen m/z annimmt, die einen hohen Anteil an nichtoxidierten Fragmenten aufweisen. Die späten Faktoren 3 und 4 hängen dagegen mit einfach oder mehrfach oxygenierten Fragmenten zusammen. Schließlich wurden die Zeitverläufe der PMF-Faktoren mit Messungen spezifischer chemischer Spezies verglichen. Faktor 1 zeigt sehr gute Korrelation mit einem Primärprodukt der α -Pinen-Oxidation. Außerdem stimmt das Verhältnis der Verläufe von Sekundär- zu Primärprodukten gut überein mit dem Verhältnis von späten Faktoren zu frühen Faktoren.

Diese drei Ergebnisse zeigen, dass die PMF-Faktoren den Alterungsprozess der Aerosole abbilden. Dabei gilt als weiterer Befund analog zur Cluster- und Elementaranalyse, dass die Ergebnisse nicht von der detaillierten Zusammensetzung des Vorläufergemisches

4. Ergebnisse und Diskussion

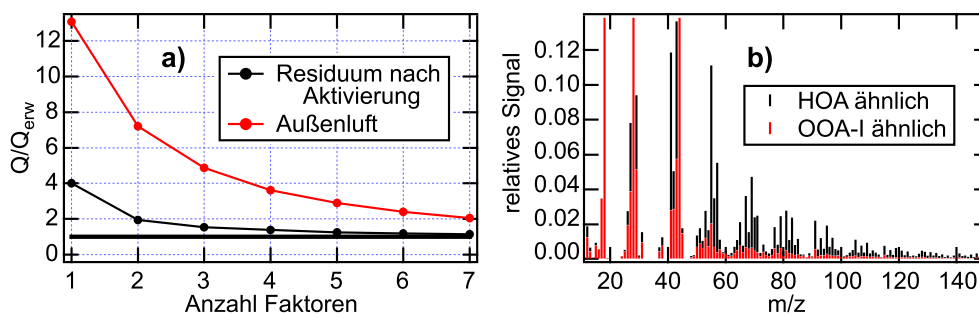


Abbildung 4.34.: PMF Analyse an atmosphärischem Aerosol. a) Vergleich der Abnahme des Residuums mit wachsender Faktorenzahl für alle Aerosolbestandteile sowie für die nichtaktivierte Fraktion. b) 2-Faktoren-Lösung der nichtaktivierten Fraktion.

abhängig sind.

Ausblick

In dieser Arbeit wurden PMF-Analysen auf Aerosolmassenspektren aus Simulationskammern angewandt. Zur Beschreibung der Alterungsprozesse genügten dabei drei bis vier Faktoren. Bei der Anwendung von PMF auf Messungen von atmosphärischem Aerosol treten typischerweise mehr unterschiedliche Faktoren auf, da etwa durch anthropogene Emissionen oder Verbrennung von Biomasse Quellen vorliegen, deren Aerosole sich deutlich von BSOA unterscheiden. Im Frühjahr 2009 wurden am Energy Center of the Netherlands in Petten (Gruppe von Harry ten Brink) Außenluftmessungen unter anderem mit dem HR-ToF-AMS durchgeführt. Ziel war es, die Rollen von Nitrat und organischem Aerosol bei der Aktivierung zu Wolkentröpfchen zu untersuchen. Der Aufbau ähnelte dabei einem Tandem-Verfahren. Einerseits wurde die Außenluft direkt vermessen, andererseits in einer Kammer mit Wasserdampfübersättigung geleitet. Dort wurde ein Teil der Aerosole aktiviert und abgetrennt, so dass nur der nichtaktivierte Anteil gemessen werden konnte. Das AMS schaltete zwischen beiden Kanälen in rascher Folge hin und her, so dass parallele Zeitreihen über mehrere Wochen aufgenommen wurden.

An beiden Zeitreihen wurde eine erste PMF-Analyse durchgeführt. Abb. 4.34a) zeigt Q/Q_{erw} über der Anzahl der Faktoren. Wie erwartet sind bei atmosphärischem Aerosol (rot) bis zu sieben Faktoren nötig, um alle signifikanten Strukturen im Residuum zu beseitigen (die Zeitreihe des Residuums ist nicht gezeigt). Hingegen genügen bereits zwei Faktoren, um die Zeitreihe des nichtaktivierten Aerosols gut nachzubilden (schwarz). Diese beiden Faktoren sind in Abb. 4.34b) als Summenmassenspektrum dargestellt. Der schwarze Faktor ist einer allgemein als HOA bezeichneten Klasse ähnlich, die nicht-oxigeniertes

4.4. Chemische Eigenschaften von teilweise verdampften BSOA

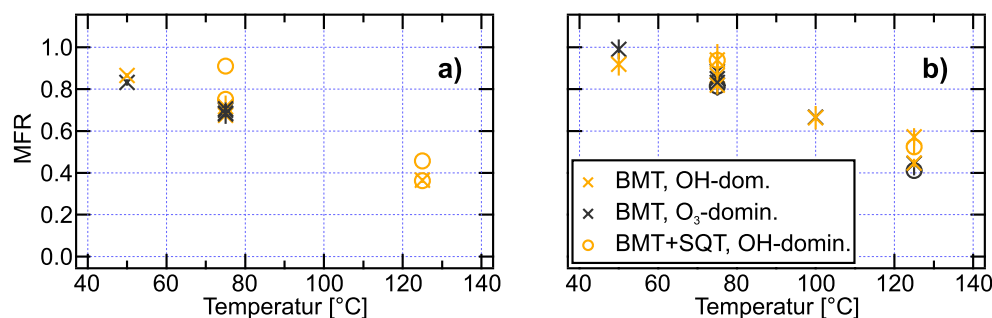


Abbildung 4.35.: Mass fraction remaining (MFR) von teilweise verdampften BSOA.

Aerosol beschreibt. Sein Vorkommen im nichtaktivierten Aerosol ist daher verständlich. Der rote Faktor hingegen zeigt große Ähnlichkeit zu stark gealtertem BSOA. Dies ist erstaunlich, da zu erwarten war, dass diese Klasse durch die Aktivierung entfernt wird. Durch einen Vergleich dieser Faktoren mit den Bestandteilen des atmosphärischen Aerosols können Aussagen über die Zusammensetzung der wasserlöslichen organischen Bestandteile getroffen werden. Dies eröffnet eine neue Anwendung für PMF und soll zukünftig detailliert untersucht werden.

4.4. Chemische Eigenschaften von teilweise verdampften BSOA

Als Abschluss des Ergebnisteils werden nun Resultate der Analyse von teilweise verdampften BSOA-Partikeln vorgestellt. Messungen mit VTDMA und Q-AMS SAPHIR werden in Abschnitt 4.4.1 beschrieben. Abschnitt 4.4.2 zeigt Ergebnisse des Thermodenuder-Einsatzes an AIDA.

4.4.1. Volatilität von BSOA bei photochemischer Alterung

Als erster Parameter wird die nach Verdampfen der volatilsten Substanzen verbleibende Partikelmasse MFR (Mass fraction remaining) betrachtet. MFR ist auf die Massenkonzentration bei der Referenztemperatur 25 °C normiert. Abb. 4.35a) zeigt die Temperaturabhängigkeit von MFR von frischem Aerosol. Bei 125 °C verringert sich die Massenkonzentration auf bis zu 35 % des Wertes bei Referenztemperatur. MFR von gealtertem Aerosol in Abb. 4.35b) ist dagegen stets höher, das heißt, die chemische Zusammensetzung ist weniger volatil. Die Symbole unterscheiden BMT (x) und BMT+SQT (o) VOC-Gemische. Sesquiterpene haben demnach keinen messbaren Einfluss auf MFR. Die Farben

4. Ergebnisse und Diskussion

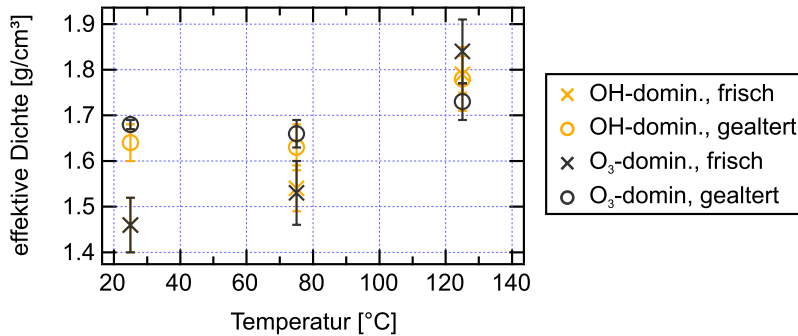


Abbildung 4.36.: Effektive Dichte von teilweise verdampften BSOA in Abhängigkeit des Oxidationsregimes und der Alterung.

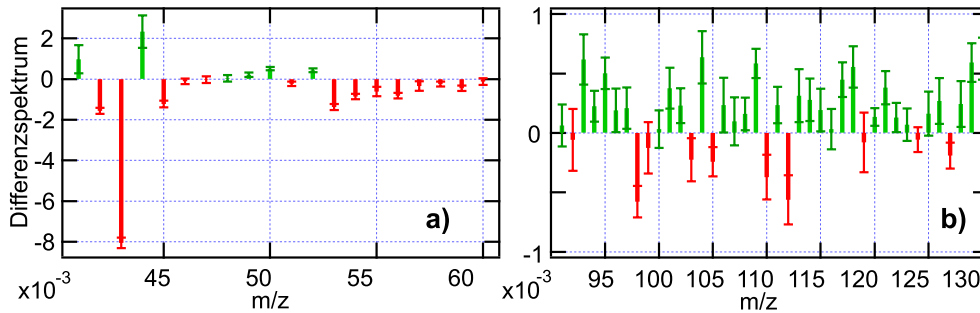


Abbildung 4.37.: Differenz der normierten Spektren bei $T = 125\text{ °C}$ und $T = 25\text{ °C}$. Positive Werte zeigen eine relative Zunahme, negative Werte bedeuten einen relativen Verlust auf den m/z bei erhöhter Temperatur.

der Symbole unterscheiden OH-dominierte (orange) und Ozonolyse-dominierte (schwarz) Experimente. Hier wird deutlich, dass Partikel in OH-dominierten Experimenten weniger volatil sind. Dies ist in Übereinstimmung mit den größeren Änderungen in O/C bei diesen Experimenten.

Abb. 4.36 zeigt als zweiten Parameter die effektive Dichte für ein OH-dominiertes (orange) und ein Ozonolyse-dominiertes (schwarz) Experiment. In beiden Fällen hat das Aerosol eine Dichte von 1.46 g/cm^3 bei Referenztemperatur. Mit zunehmender Temperatur steigt die Dichte an. Bei gealtertem Aerosol liegt die Dichte bereits bei der Referenztemperatur höher, steigt bei 125 °C jedoch erneut weiter an. Das verdampfende, volatile Material muss daher eine geringere Dichte besitzen als die mittlere Zusammensetzung.

Die Änderungen in der Volatilität und in der Dichte zeigen, dass sich die chemische Zusammensetzung des Aerosols bei erhöhter Temperatur ändert. Diese Änderung wird

4.4. Chemische Eigenschaften von teilweise verdampften BSOA

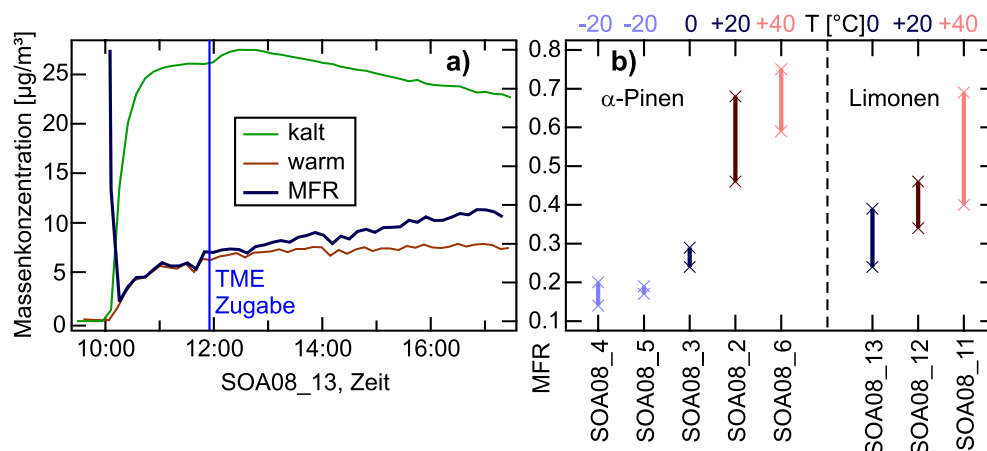


Abbildung 4.38.: MFR bei Alterungsexperimenten in AIDA. a) Zeitreihen der Massenkonzentration direkt aus AIDA (kalt) sowie nach dem Thermodenuder (warm) und MFR. b) MFR-Spannen für α -Pinen- und Limonen-Experimente bei verschiedenen Temperaturen.

mit einem Differenz-Massenspektrum \vec{m} untersucht, das gemäß

$$\vec{m} = \frac{\vec{m}^{125^\circ\text{C}}}{\sum_k m_k^{125^\circ\text{C}}} - \frac{\vec{m}^{25^\circ\text{C}}}{\sum_k m_k^{25^\circ\text{C}}} \quad (4.3)$$

berechnet wird, wobei \vec{m}^T die Massenspektren bei den jeweiligen Temperaturen T darstellen. Das Differenz-Massenspektrum nimmt positive Werte an, wenn bei erhöhter Temperatur im Mittel mehr Signal auf dem entsprechenden m/z verbleibt, und umgekehrt. Abb. 4.37 zeigt einen mittleren m/z -Bereich (a) und einen Ausschnitt höherer m/z -Werte (b) eines Differenzmassenspektrums von frischem Aerosol. Das Signal auf m/z 43 nimmt bei Erhitzung stark ab, das Signal auf m/z 44 nimmt dagegen leicht zu. Im Mittel nimmt die Intensität in diesem Bereich bei teilweiser Verdampfung ab. Bei höheren m/z nehmen die meisten Signale bei erhöhter Temperatur zu. Eine Interpretation ist, dass in teilweise verdampften Aerosol stabilere Verbindungen verbleiben, die weniger stark fragmentieren. Beispiele hierfür sind Oligomere. Diese Veränderungen sind jedoch sehr gering. Die größte Differenz bei m/z 43 beträgt nur 8 % der Signalintensität.

4.4.2. Volatilität von BSOA bei Alterungsexperimenten an AIDA

Abb. 4.38a) zeigt die Partikel-Massenkonzentration bei einem Limonen-Experiment für Messungen direkt an AIDA (kalt) und nach dem 110 °C Thermodenuder (warm). Partikelverluste im Thermodenuder wurden bei der Berechnung der Massenkonzentration

4. Ergebnisse und Diskussion

berücksichtigt. Der Quotient warm/kalt ergibt MFR, aufgetragen auf der rechten Skala.

Vor der Zugabe von TME entstehen Partikel aus Ozonolyseprodukten von Limonen. Die Volatilität dieser frischen Partikel ist sehr hoch. Kurz vor TME-Zugabe stabilisieren sich die Massenkonzentrationen und damit MFR. Mit TME-Zugabe kondensieren OH-Oxidationsprodukte auf dem vorhandenen Aerosol und die Massenkonzentration steigt an, bevor der Zeitverlauf durch Ausspülung dominiert wird. Während der folgenden Alterung nimmt die Volatilität der Partikel stetig ab, MFR steigt an.

Die Spanne, die MFR während der Alterung überstreicht, ist für α -Pinen- und Limonen-Experimente in Abb. 4.38b) wiedergegeben. Die Experimente entsprechen der Auswahl aus Tab. 3.3, an denen eine Clusteranalyse (Abb. 4.3) durchgeführt wurde. Sie sind entsprechend der Temperatur in AIDA geordnet. Der untere Wert entspricht MFR unmittelbar vor Zugabe von TME. Der obere Wert wird durch den Abbruch des Experiments bestimmt, wobei die Zeitspanne der Alterung für die verschiedenen Experimente etwa gleich war.

Bei BSOA aus beiden Terpenen nimmt die Volatilität mit wachsender Entstehungstemperatur ab. Dieser Effekt wurde von Jonsson et al. (2007) bereits in früheren Experimenten an AIDA beschrieben. Nun konnte zusätzlich die Volatilität während OH-Alterung verfolgt werden. Bei Partikeln mit α -Pinen als Vorläufer fällt der Alterungseffekt bei niedrigen Temperaturen gering aus, bei höheren Temperaturen zeigen beide Systeme eine deutliche Abnahme der Volatilität mit zunehmendem Alter. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit der Trennung der Experimente nach Entstehungstemperaturen durch die Clusteranalyse überein.

4.4.3. Zusammenfassung der Ergebnisse

Seitens der chemischen Zusammensetzung des Aerosols sind im Temperaturbereich von 25 °C bis 125 °C keine deutlichen Änderungen nachweisbar. Insbesondere im Vergleich zu den Änderungen durch chemische Alterung des Aerosols sind die Effekte durch erhöhte Temperatur gering. Es ist eine deutliche Abnahme der Massenkonzentration bei teilweise verdampften Partikeln zu beobachten. Gleichzeitig erhöht sich die Dichte des nicht verdampften Kerns. Zusammen ergeben diese Parameter eine qualitative Übereinstimmung mit der Abnahme des Volumens der Partikel.

Weder im VTDMA noch im Q-AMS konnten Unterschiede in den Parametern in Abhängigkeit des Vorläufergemisches festgestellt werden. Deutliche Unterschiede zeigten sich jedoch im Vergleich von Ozonolyse- und OH-dominierten Experimenten. Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Cluster-, Elementar- sowie PMF-Analyse.

5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol

5.1. Interpretation der PMF-Faktoren

Ziel dieses Kapitels ist die Charakterisierung der Alterung von organischem Aerosol. Der Begriff der Alterung umfasst physikalische oder chemische Änderungen der Eigenschaften von Aerosolen. In den SAPHIR-Studien liegt der Fokus auf Alterung durch Oxidation eines organischen Aerosols über einen Zeitraum von ein bis zwei Tagen. Änderungen der chemischen Zusammensetzung der Partikel wurden mit dem AMS mit hoher Zeitauflösung gemessen und so das Altern des Aerosols verfolgt.

Es gibt verschiedene Pfade, auf denen sich die chemische Zusammensetzung von Partikeln bei Photooxidationsexperimenten ändern kann. Zunächst können volatile organische Substanzen in der Gasphase oxidiert werden und die Produkte geringerer Volatilität auf Partikel kondensieren. Ebenso kann Oxidation in der Partikelphase stattfinden. Ein weiterer Pfad ist die Verdampfung noch merklich volatiler Substanzen aus den Partikeln. Diese Substanzen können in der Gasphase weiter oxidiert werden und schließlich rekondensieren. In der Partikelphase kann außerdem Oligomerisierung semivolatiler Substanzen sowie Photolyse stattfinden. Die ersten drei Pfade involvieren die Oxidation von Molekülen und erhöhen somit den Sauerstoffgehalt der Partikel. Dies muss bei den letztgenannten Pfaden nicht der Fall sein.

Jimenez et al. (2009) vergleichen PMF-Analysen von den in Abb. 1.2 gezeigten Feldmessungen und finden in allen Datensätzen eine schwächer oxidierte OOA-Fraktion (semivolatile oder SV-OOA) und einen hochoxidierten OOA-Faktor (low-volatile oder LV-OOA). Die Autoren argumentieren, dass sich alterndes organisches Aerosol unabhängig von seiner Quelle zu einem gemeinsamen, hochoxidierten Endzustand entwickelt. Dies geschieht über fortschreitende Oxidation, die die Volatilität der beteiligten Spezies verringert und das O/C-Verhältnis erhöht. Eine schematische Darstellung ist in Abb. 5.1 gegeben. Die Abbildung zeigt auch die Einordnung von SV- und LV-OOA auf Basis der Volatilität. Im Folgenden werden die PMF-Ergebnisse von SAPHIR-Messungen interpretiert.

Die SAPHIR-Experimente simulieren die Bildung von BSOA im borealen Wald. Die

5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol

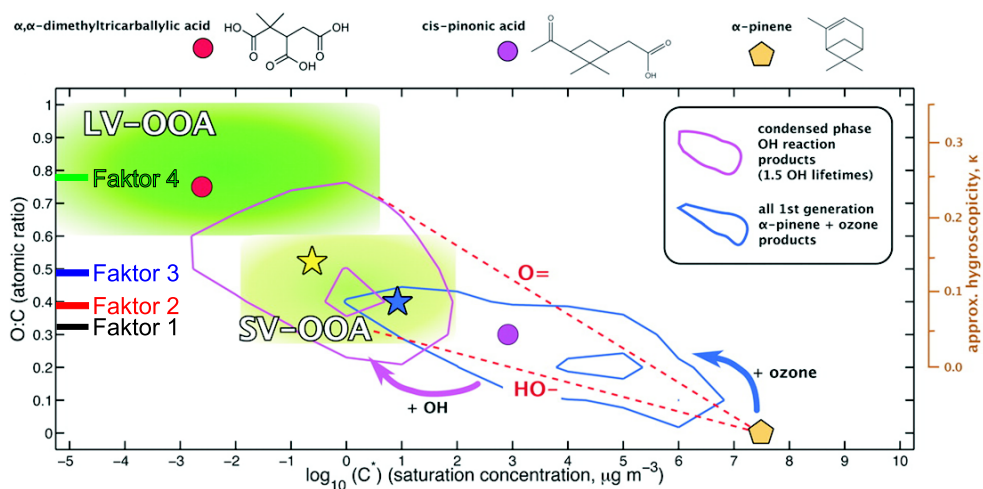


Abbildung 5.1.: Alterung in der O/C-Volatilitäts-Basis. Gezeigt ist die modellierte Änderung der Volatilität und O/C bei der Oxidation von α -Pinen mit Ozon und OH. Oxidationsprodukte können in die Partikelphase kondensieren, die sich in SV- (semi-volatile) und LV-OOA (low-volatile) unterscheiden lässt. Links sind die O/C-Werte der PMF-Faktoren in Abb. 4.22 eingezeichnet. Entnommen aus Jimenez et al. (2009).

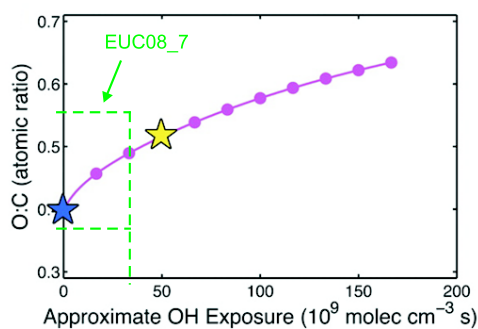


Abbildung 5.2.: Modelliertes Wachstum von O/C aus OH-Oxidation von α -Pinen. In grün ist der Bereich eingezeichnet, den O/C während des photochemischen Alterungsexperiments EUC08.7 annimmt. Entnommen aus Jimenez et al. (2009).

Konzentrationen der Vorläufer und von Ozon wurden so gewählt, dass die Experimente auf die Atmosphäre übertragen werden können. Auch die Produktion von OH durch Photolyse von Ozon (und HONO) mit Sonnenlicht läuft nach einem atmosphärischen Prozess ab. Während der Experimente stieg der Sauerstoffgehalt der Partikel, approximiert durch O/C, monoton an. Dies gilt sowohl für OH-dominierte, wie auch für Ozonolyse-dominierte

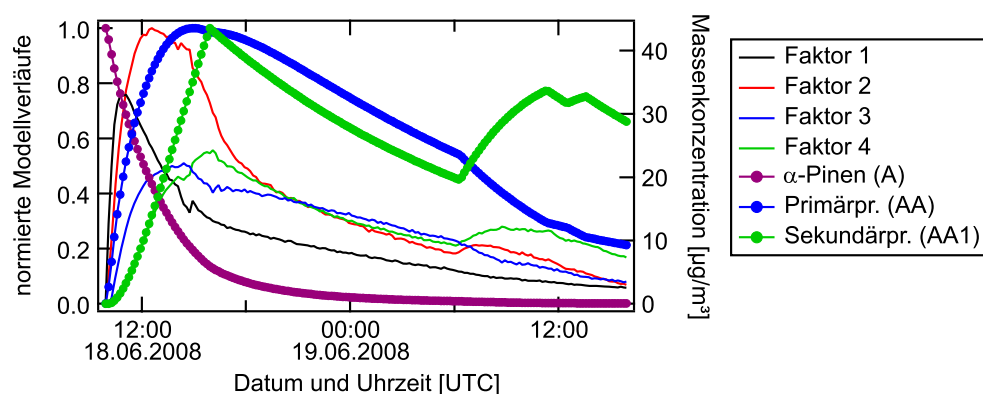


Abbildung 5.3.: Modellierte Zeitreihen von α -Pinen und zwei Oxidationsprodukten im Vergleich zu den PMF-Faktoren.

Experimente. In jedem Fall ist eine oxidative chemische Alterung der Partikel demnach nachgewiesen worden. In Abb. 5.2 ist die in EUC08_7 erreichte Spanne der integrierten OH-Konzentration und von O/C (grün gestrichelt) im Vergleich zu berechneten O/C-Werten von Aerosol aus einer modellierten OH-Oxidation von α -Pinen (violette Punkte, Jimenez et al. (2009)) eingezeichnet. Beide Wertebereiche überlappen, wobei der Anstieg von O/C im SAPHIR-Experiment steiler verläuft. Dies kann zum Beispiel dadurch erklärt werden, dass im BMT reaktivere Spezies als α -Pinen (z.B. Limonen) vorliegen.

Um zu untersuchen, in welcher Weise die PMF-Faktoren Alterungsprozesse widerspiegeln, wurde von der Idee ausgegangen, dass die Zeitverläufe der Partikelphase an Gasphasenprozesse gekoppelt sein sollten. In der Gasphase werden Oxidationsprodukte der Vorläufer gebildet und durch weitere Oxidation abgebaut. Die Gasphase ist durch Kondensation an die Partikelphase gekoppelt. Der Anteil der kondensierten Fraktion wird durch Verteilungskoeffizienten bestimmt, die näherungsweise Konstanten darstellen. Dieses Schema umfasst auch den Pfad der Verdampfung, Oxidation und Rekondensation. Die Vorstellung ist hierbei, dass es einen Pool von Produkten gibt, die durch Gasphasenprozesse verändert werden und dann jeweils zwischen Gas- und Partikelphase verteilt werden. Ausgehend von dieser Vorstellung wurde ein konzeptionelles Modell angewandt, um anhand des Experiments EUC08_7 die zeitliche Entwicklung der Gasphasenprodukte zu untersuchen.

Das Modell berechnet die Primär- und Sekundärprodukte der BMT-Monoterpene durch Reaktion mit Ozon und OH. Als OH-Konzentration wird ein fester Wert von $0.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ verwendet (mittlerer Wert von DOAS). Als Ozonkonzentration werden Messwerte aufgeprägt. Aus α - und β -Pinen sowie 3-Caren entstehen durch OH-Oxidation Dicarbonyl-

5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol

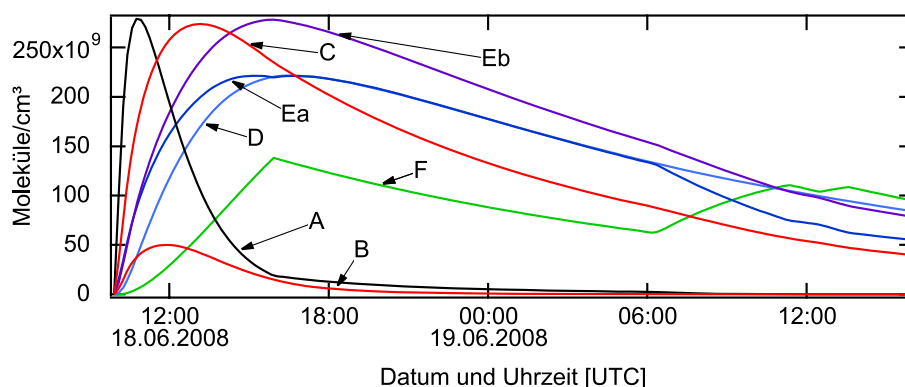


Abbildung 5.4.: Modellierte Zeitreihen mit ähnlichem zeitlichen Verhalten wurden in die Gruppen A – F zusammengefasst.

verbindungen und durch Ozonolyse Ketocarboxylverbindungen. Limonen reagiert mit OH oder Ozon zu Endolim mit exo-Doppelbindung (Lx) und Limonaketon mit endo-Doppelbindung. Zusammen mit Endolin wird auch die entsprechende Ketosäure gebildet. Ocimen reagiert zu ungesättigten Carbonylverbindungen. Die Primärprodukte von α -, β -Pinen und 3-Caren können nur mit OH zu Sekundärprodukten weiter reagieren. Die Primärprodukte von Limonen und Ocimen reagieren mit OH und Ozon weiter. Die ersten Oxidationsschritte sowie der α - und β -Pinen-Abbau sind gut bekannt. Wenn evaluierte Ratenkoeffizienten in der Literatur zu finden waren, wurden diese im Modell benutzt. Die Ratenkoeffizienten der Sekundärreaktionen wurden ebenfalls aus der Literatur entnommen, sind aber nicht alle evaluiert.

Abb. 5.3 veranschaulicht die Zeitreihen der Monoterpene, eines Primär- und eines Sekundärprodukts. Abb. C.1-Abb. C.4 zeigt alle Zeitreihen und beschreibt das Modell detailliert. Es existieren sechs typische Gruppen von Zeitverläufen, die in Abb. 5.4 dargestellt sind und folgende Charakteristika besitzen: Gruppe A steigt am schnellsten an und wird noch während der Belichtungsphase schnell abgebaut. Am Ende der Belichtung knickt der Verlauf ab; in der Nacht verlangsamt sich der Abbau deutlich (Ausspülen dominiert). Gruppe B wird schnell gebildet und auch schnell durch OH und Ozon abgebaut. Gruppe C wird ebenfalls schnell gebildet, aber nur langsam durch OH abgebaut. Gruppe D ändert ihr zeitliches Verhalten nicht sichtbar mit der Belichtung. Sie wird durch Ozonolyse über Nacht leicht aufgebaut. Das wird deutlicher bei Gruppe Ea. Hier erfolgt ein Aufbau während der Dunkelphase, vermutlich aus der Oxidation von ungesättigten Produkten der Vorläufer β -Pinen und 3-Caren. Die Gruppen Ea und Eb werden langsam gebildet und zeigen deutlichen Abbau mit OH. Dieser Abbau verläuft bei Gruppe Ea schneller,

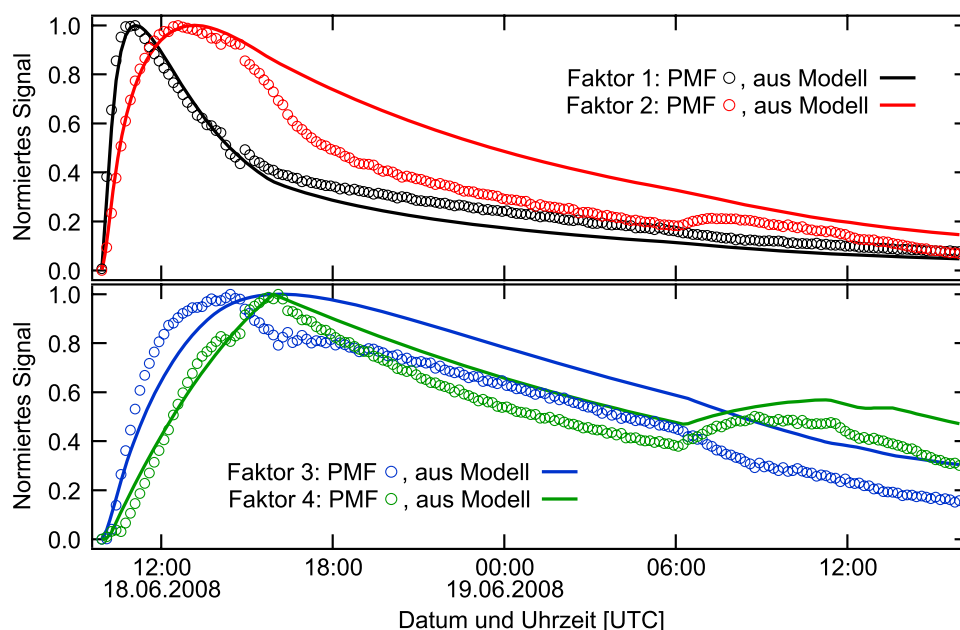


Abbildung 5.5.: Zuordnung von modellierten und zu Gruppen zusammengefassten Zeitreihen zu den PMF-Faktoren.

wobei mit Stop des Abbaus durch OH aus der Überlagerung des Aufbaus mit Ozon ein deutlicher Knick entsteht. Gruppe F zeigt schließlich eine deutliche Abhängigkeit von der Belichtung. Diese Gruppe steigt unter OH-Oxidation stark an.

Vergleicht man nun die Faktoren mit diesen Gruppen, so zeigen sich folgende Gemeinsamkeiten und Unterschiede: Den schnellsten Anstieg zeigen Primärprodukte von Ocimen. Dies legt eine Zuordnung dieser Produkte zu Faktor 1 nahe. Um diese Hypothese zu unterstützen, wurde Experiment EUC08.6 als Vergleich herangezogen. Das Vergleichsexperiment lief unter ähnlichen Konzentrationen von OH ab, die Vorläufer beinhalteten aber kein Ocimen. Es stellt sich dennoch heraus, dass Faktor 1 des Vergleichsexperiments und Faktor 1 von EUC08.7 sowohl im zeitlichen Verlauf als auch im Massenspektrum sehr ähnlich sind. Daher kann Faktor 1 nicht nur durch Ocimen erklärt werden. Die Substanzen mit dem zweitschnellsten Umsatz sind die Primärprodukte von Limonen. Daher wurden in einem nächsten Schritt zusätzlich diese Produkte Faktor 1 zugeordnet. Damit lässt sich das zeitliche Verhalten von Faktor 1 sehr gut beschreiben, allerdings wird dann Faktor 2 nicht gut wiedergegeben. Eine Verbesserung wird erreicht, indem Lx zwischen Faktor 1 und Faktor 2 aufgespalten wird. Dies ist möglich, da es sich um zwei Produkte, das Dicarboxyl und das Ketocarboxyl, handelt (Larsen et al., 2001). Faktor 1 sind nun die

5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol

Gruppen A und B sowie die Hälfte von Gruppe C zugeordnet. Normiert man Faktor 1 und die ihm zugeordneten Gruppen auf ihre maximale Intensität, so sieht man in Abb. 5.5, dass die Zeitverläufe gut übereinstimmen.

Die zweite Hälfte von Gruppe C wird als einzige Gruppe Faktor 2 zugeordnet. Das Anstiegsverhalten von Faktor 2 wird damit gut wiedergegeben. Unterschiede dieser Gruppe zu Faktor 2 bestehen darin, dass der Faktor offenbar zwei Zeitkonstanten aufweist und am Folgetag bei Belichtung ansteigt.

Die Gruppen D und E besitzen als Gemeinsamkeit einen langsamen Anstieg am ersten Tag. Die Gruppen E nehmen darüber hinaus genau wie Faktor 3 während der Nacht relativ zu. Diese Gruppen werden daher Faktor 3 zugeordnet. Dieser Faktor kann daher Primärprodukte von α -, β -Pinen und 3-Caren beschreiben, die nur durch OH weiter abgebaut werden können. Außerdem sind dem Faktor Sekundärprodukte der schnell reagierenden Terpene Limonen und Ocimen zugeordnet.

Schließlich wird zu Faktor 4 Gruppe F zugeordnet, da deren zeitliche Verhalten sehr gut korreliert sind. Dieser Faktor beschreibt demnach Sekundärprodukte von α -, β -Pinen und 3-Caren.

Die Dynamik der PMF-Faktoren lässt sich durch Ankopplung an Gasphasenprozesse bereits gut beschreiben. Die Unterschiede in den Faktoren lassen sich wesentlich auf Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten der Oxidationsreaktionen zurückführen. Mit diesen Überlegungen konnten die Anstiegsflanken der Faktoren sehr gut interpretiert werden. Ebenfalls gut beschreibbar ist der Verlauf von Faktor 3 am Ende der Belichtung am ersten Tag und zu Beginn der Belichtung am zweiten Tag durch die Akkumulation von Ozonolyseprodukten von α -, β -Pinen und 3-Caren während der Nacht und schnellem Abbau am Folgetag. Auch der Anstieg von Faktor 4 am zweiten Tag ist durch die Zuordnung von Sekundärprodukten von α -, β -Pinen und 3-Caren interpretierbar. Da das Modell vereinfacht ist, bleiben einige Unsicherheiten in der Interpretation der Faktoren bestehen. Es ist nicht geklärt, warum das Vergleichsexperiment ohne Ocimen den gleichen Faktor 1 besitzt. Messungen zeigen, dass der Faktor weitere schnell gebildete Produkte enthält, wie z.B. Hydroxypinonsäure (Abb. 4.27a)), die nicht aus Ocimen oder Limonen stammen können und nicht durch das Modell erzeugt wurden. Des Weiteren konnte das Zeitverhalten von Faktor 2 nicht einfach mit der Dynamik der Gasphase erklärt werden. Ein möglicher Grund für den schnellen Abbau am Anfang der Nacht kann heterogene Alterung sein, die im Modell nicht berücksichtigt wurde. Der Anstieg von Faktor 2 am Folgetag legt nahe, dass eine Überlagerung von mehreren Produkten vorliegt. Eine mögliche Erklärung des Anstiegs am zweiten Tag ist die Oxidation von β -Pinen, dessen Ratenkoeffizienten relativ klein sind und das daher am zweiten Tag noch vorliegen kann. Allerdings ist dieser Effekt zu klein, um diesen Anstieg zu erklären.

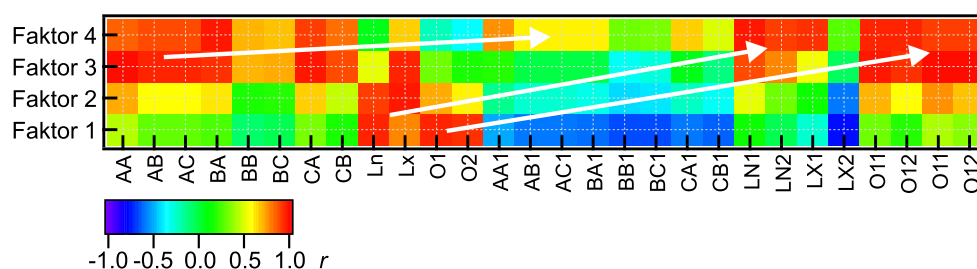


Abbildung 5.6.: Korrelation der modellierten Produkte zu den PMF-Faktoren. die weißen Pfeile veranschaulichen die Umwandlung zwischen Faktoren bei dem Übergang von Primär- zu Sekundärprodukten.

Da keine Verzweungsverhältnisse und keine spezifischen Verteilungskoeffizienten festgelegt wurden, ist das Modell frei skalierbar, so dass keine Aussagen aus absoluten Beiträgen gemacht werden. Eine explizite Behandlung ist aufgrund mangelnder Information nicht möglich und wegen der Komplexität des Systems nicht sinnvoll.

Als Befund zeigt sich, dass die PMF-Analyse wesentliche Aspekte der Gasphasenoxidation der Vorläufer wiedergibt. Die Faktoren spiegeln die zwei Gruppen von Reaktionsgeschwindigkeiten (Ocimen und Limonen schnell, α -, β -Pinen und 3-Caren langsam) wieder. Die PMF-Analyse enthält aber auch unabhängige Aspekte, wie die heterogene Alterung und die Überlagerung von Produkten mit unterschiedlichem Verhalten gegen Ozon und OH, aber ähnlichen Massenspektren.

Eine weitere Fragestellung ist, ob sich die PMF-Faktoren im Laufe der Zeit ineinander umwandeln. Abb. 5.6 zeigt Pearson's r der Korrelation aller berechneten Zeitverläufe mit den PMF-Faktoren. Die Korrelation von Primär- und Sekundärprodukten gleicher Vorläufer mit unterschiedlichen Faktoren, veranschaulicht durch die weißen Pfeile in Abb. 5.6, legt diese Umwandlung nahe. Beispielsweise ist erkennbar, wie die früh gebildeten Primärprodukte von Ocimen in Faktor 1 in Sekundärprodukte in die Faktoren 3 und 4 übergehen. Betrachtet man die relativen Faktoren (Abb. 4.22b), erkennt man, dass die Faktoren 1 und 4 während der Nacht annähernd konstant bleiben. Dagegen nimmt jedoch Faktor 2 stark ab, während Faktor 3 zunimmt. Es muss daher einerseits eine Quelle für Faktor 3 existieren, welche in der Nacht nur Ozonolyse sein kann. Andererseits muss die Senke klein sein, was bedeutet, dass die gebildeten Produkte nur mit OH weiterreagieren können. Dafür spricht die Zuordnung des Primärprodukts Lx zu Faktor 2, das durch Ozonolyse in der Nacht weiterreagieren kann. Eine Umwandlung von Faktor 3 zu Faktor 4 mit Belichtung am Folgetag kann damit erklärt werden, dass während der Nacht Primärprodukte der Ozonolyse von α -, β -Pinen und 3-Caren gebildet werden (Faktor 3), die mit Belichtung zu Sekundärprodukten in Faktor 4 weiterreagieren.

5. Alterung von biogenem sekundären organischen Aerosol

Es scheint neben der Dynamik der Vorläufer in der Tat Umwandlungen zu geben, erkennbar auch am zunehmenden O/C-Verhältnisses der Faktoren.

5.2. Zusammenhang zu atmosphärischen Prozessen

Während in Jimenez et al. (2009) mit SV und LV zwei Klassen von PMF-Faktoren für OOA separiert wurden, ist in photochemischen Experimenten in SAPHIR ein Optimum in vier Faktoren gefunden worden. Durch den definierten Startzeitpunkt der SAPHIR-Experimente ist ein definierter Quellzeitpunkt gegeben, der in der Atmosphäre durch das beständige Vorliegen von unterschiedlich stark gealtertem Aerosol selten gegeben ist. Darüber hinaus trennt die zusätzliche Dynamik der kontrollierten Belichtung Zeiten mit OH-Oxidation und Zeiten reiner Ozonolyse voneinander. Beispielsweise wurde Faktor 3 mit Ozonolyseprodukten und Faktor 4 mit OH-Oxidationsprodukten in Verbindung gebracht. Dennoch können die vier Faktoren in SAPHIR auf die zwei Klassen SV-OOA und LV-OOA abgebildet werden. Vergleicht man die rekonstruierten O/C-Verhältnisse der Faktoren mit Abb. 5.1 (Balken am linken Rand der Abbildung), so fallen die Faktoren 1 bis 3 in SV-OOA und Faktor 4 in LV-OOA. Vergleicht man weiterhin die Zuordnung der modellierten Substanzen zu den Faktoren, so fallen alle erste Ordnung Oxidationsprodukte in Faktoren 1 bis 3, während die zweite Ordnung Oxidationsprodukte in Faktor 4 fallen. Die borealen Experimente in SAPHIR zeigen somit ebenfalls eine Abfolge von unterschiedlichen Alterungsstufen im Aerosol, wie sie in Jimenez et al. (2009) bei Messungen an einer Vielzahl von Standorten gefunden wurde.

Als das SAPHIR-Experiment abgebrochen wurde, wird fast die Hälfte der Aerosolmasse durch Faktor 4 beschrieben. Die verbleibende Aerosolmasse teilte sich etwa gleichmäßig auf die Faktoren 1 bis 3 auf. Würde die Oxidation weiter fortgesetzt, ist zu vermuten, dass das Aerosol-Massenspektrum immer mehr gegen das von stark gealterten Substanzen (z. B. Humic-like Substances oder Fulvic Acid, (Zhang et al., 2005)) konvergiert. Bei einer PMF-Analyse würde der Anteil eines LV-OOA Faktors zeitlich zunehmen und die Anteile der SV-OOA Faktoren entsprechend abnehmen. Die hier durchgeführten Experimente zeigen, dass LV-OOA ohne frischen Eintrag von VOC einen Endzustand stark gealterten Aerosols darstellt. In der Atmosphäre liegen dennoch stets SV-OOA und LV-OOA gleichzeitig vor. Der Grund dafür ist, dass in der Natur keine isolierte Aerosolbildung stattfindet. Stattdessen existiert stets Hintergrundaerosol, welches bereits chemisch gealtert ist und sich mit frisch gebildetem Aerosol mischt. In dieser Hinsicht können SAPHIR-Experimente naturnaher gestaltet werden, indem am Morgen des zweiten Tages erneut frische Vorläufer zugegeben werden.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Organische Verbindungen haben einen großen Anteil an der Zusammensetzung atmosphärischer Aerosole. Die Dominanz biogener flüchtigen organischen Verbindungen (VOC), aus denen organisches Aerosol entsteht, machen biogenes sekundäres organisches Aerosol (BSOA) zu einem wichtigen Bestandteil der Atmosphäre, dessen Zusammensetzung und Dynamik jedoch noch wenig verstanden ist.

Die durchgeführte Arbeit bestand aus zwei Aspekten, wobei die Kalibrierung der Messgeräte sowie die Durchführung der Messungen hier nicht präsentiert wird. In dieser Dissertation lag der Fokus auf der Anwendung statistischer Methoden auf BSOA-Massenspektren sowie der Interpretation der Ergebnisse.

BSOA aus natürlichen VOC-Gemischen wurde in der Jülicher Pflanzenkammer erzeugt. Hingegen kamen in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR definierte Gemische aus Mono- und Sesquiterpenen zum Einsatz, wobei die Zusammensetzung Emissionen eines borealen Waldes nachempfunden war. Hier fand Alterung der Aerosole durch Ozon und photochemisch gebildeten OH-Radikalen statt. Schließlich wurde in der Atmosphären-Simulationskammer AIDA des Forschungszentrums Karlsruhe Aerosol aus der Oxidation einzelner Terpene gebildet, wobei OH hier durch Ozonolyse von Tetramethylethylen erzeugt wurde.

Die Partikel wurden mit Aerosolmassenspektrometrie (AMS) chemisch charakterisiert. Die organische Fraktion von BSOA-Massenspektren ist typischerweise sehr ähnlich verglichen mit Massenspektren aus einzelnen organischen Komponenten oder zu Massenspektren von Substanzgemischen anthropogenen Ursprungs. Um dennoch die Unterschiede zu quantifizieren sowie mit externen Messungen zu korrelieren wurde hierarchische Clusteranalyse eingesetzt. Dieses Verfahren klassifiziert Massenspektren hinsichtlich ihres mathematisch definierten Abstandes voneinander. Das Verfahren ist iterativ. Im ersten Schritt werden diejenigen beiden Massenspektren im Datensatz zu einem Cluster gemittelt, die den geringsten Abstand voneinander haben. Danach werden sukzessive diejenigen beiden Massenspektren oder Cluster zusammengefasst, die im neuen, reduzierten Datensatz den geringsten Abstand voneinander besitzen. Am Ende des Verfahrens resultiert ein Cluster, der das mittlere Massenspektrum des Datensatzes darstellt.

Bei der Clusteranalyse von Massenspektren des Pflanzenkammer-Aerosols wurden zwei

6. Zusammenfassung und Ausblick

Klassen separiert, die sich am stärksten in dem Verhältnis m/z 44 zu 43 unterscheiden. Diese beiden Signale dominieren die BSOA-Massenspektren. Eine Clusteranalyse unter Ausschluss von m/z 43 und 44 hat jedoch ergeben, dass auch kleinere Signale Information tragen, anhand derer die Klassen unterschieden werden können. Im Vergleich zu VOC-Emissionen ergab sich das wichtige Ergebnis, dass die detaillierte Zusammensetzung des Vorläufergemisches nicht messbar zu chemisch unterschiedlichen Partikeln führt. Statt dessen unterscheiden sich die Partikel stärker durch ihren Sauerstoffgehalt. Ein ähnliches Resultat wurde in SAPHIR gefunden, hier unterscheiden sich die Partikel in Hinblick auf Ozonolyse- oder OH-Radikal-dominierte Oxidation. Die Ähnlichkeit der Partikel unterschiedlicher Vorläufer kann die Parametrisierung aerosolchemischer Prozesse vereinfachen.

Elementaranalyse wurde angewandt, um das Verhältnis von Sauerstoff zu Kohlenstoff der Partikel, O/C, zu bestimmen. O/C wurde einerseits herangezogen, um Ergebnisse der statistischen Analysen zu interpretieren. Die hier erzielten O/C-Werte von 0.3 – 0.8 stimmen gut mit der Literatur überein. Auf der anderen Seite wurden bei Alterungsexperimenten Zeitreihen von O/C berechnet, um anhand des wachsenden Anteils von Sauerstoff im Aerosol die chemische Alterung nachzuvollziehen. In SAPHIR ist eine deutliche Abhängigkeit von den Oxidationsbedingungen zu beobachten. Hier steigt O/C bei Ozonolyse-dominierten Experimenten nachts weiter an, während bei OH-dominierten Experimenten ein konstantes Niveau beibehalten wird.

Positive Matrix-Faktorisierung (PMF) wurde zur Analyse von Massenspektren während Alterungsexperimenten eingesetzt. Die Alterung von BSOA wurde bei Ozonolyse-dominierten Experimenten mit drei Faktoren und bei photochemisch dominierten Experimenten mit vier Faktoren beschrieben. Alle Faktoren tragen zu jedem Zeitpunkt zum Aerosol bei, dominieren aber zu unterschiedlichen Zeiten. Ein Vergleich zu hochaufgelösten Massenspektren zeigt, dass die frühen Faktoren eher mit nichtoxygenierten Fragmenten korrelieren, während die späteren Faktoren hohe Korrelationen zu mehrfach oxygenierten Fragmenten aufweisen. Aus externen Massenspektren mit weicher Ionisation konnten chemische Substanzen identifiziert werden, die ähnliches zeitliches Verhalten wie die PMF-Faktoren aufweisen.

Die zeitliche Dynamik der vier Faktoren spiegelt die Dynamik der Gasphasenoxidation der Vorläufer (und Zwischenprodukte) wider. Dies legt nahe, dass sich die Faktoren 1 – 3 unabhängig und parallel aus den Vorläufern und gemäß deren chemischen Umsätzen entwickeln. Faktor 4 ist mit der Oxidation und Kondensation von Zwischenprodukten vereinbar. Nicht alle Details konnten mit diesem einfachen Ansatz erklärt werden. Dies lässt Raum z. B. für heterogene Prozesse. Lebenszeitanalyse der Faktoren im Dunkeln und Korrelationsanalyse mit Modellrechnungen legen nahe, dass sich die Faktoren teilweise auch ineinander umwandeln.

Eine weitere Anwendung von PMF ergab sich durch die Analyse von Experimenten, die nach Austausch der Teflonfolie von SAPHIR durchgeführt wurden. Die hauptsächlichliche Dynamik der Massenkonzentration am zweiten und dritten Experimenttag wurden durch einen Faktor beschrieben, der hohe Korrelation zu nichtoxygeniertem organischen Aerosol aufweist. Dieser Faktor deutet auf eine Verunreinigung in SAPHIR hin, die möglicherweise durch die Umbauarbeiten eingebracht wurde.

Die Arbeit wird abgerundet durch die Vorstellung von Messungen an teilweise verdampften BSOA. Dabei wird bis zu einer Temperatur von 125 °C keine signifikante Änderung der Massenspektren beobachtet. Ein Vergleich der Experimente zeigt erneut, dass die Oxidationsbedingungen die Volatilität der Partikel stärker beeinflusst als die Zusammensetzung des VOC-Gemisches. Photochemisch gealterte Partikel sind weniger volatil als unter Ozonolyse gealterte Partikel.

Ausblick

Die Messungen der chemischen Zusammensetzung von biogenem Aerosol an der Pflanzenkammer sowie an SAPHIR und AIDA dienen stets auch als Begleitmessungen für weitere chemische oder mikrophysikalische Parameter. Dazu zählen Volatilität und Hygroskopizität, sowie auch optische Eigenschaften der Partikel. In der Pflanzenkammer wurde bei Experimenten mit Eichen der Brechungsindex der Partikel mittels Cavity-Ringdown-Spektroskopie bestimmt. Dabei konnte mittels der Analyse hochaufgelöster Massenspektren gezeigt werden, dass die chemische Zusammensetzung der Partikel über verschiedene Experimente stabil blieb. Die Hygroskopizität der Partikel wurde mit einem HTDMA charakterisiert. Dieser Datensatz gibt ein umfassendes Bild der Chemie und Mikrophysik von Partikeln aus einem mediterranen Szenario. Weiterführende Experimente an anderen Szenarien können dieses Bild ausdehnen.

Um das volle Potential des hochauflösenden Massenspektrometers auch für die Analyse von Zeitreihen auszunutzen, ist es das Ziel, auch PMF-Analysen mit hochaufgelösten Massenspektren durchzuführen. Dafür wurde zwischenzeitlich die bestehende Software erweitert, so dass diese Analyse nun stattfinden können. Aufgrund der geringeren Sensitivität im hochauflösenden Modus sind Experimente mit hohen Massenkonzentrationen, wie etwa in SAPHIR, notwendig.

Bei einer Studie der Rolle der wasserlöslichen Organik bei der Wolkentröpfchenaktivierung wurde das AMS eingesetzt, um im Wechsel atmosphärisches Aerosol sowie die nicht-aktivierende Fraktion hieraus zu charakterisieren. Hier kann PMF dazu beitragen, spezifische Faktoren im atmosphärischen Aerosol zu isolieren, die nicht zur Aktivierung beitragen. Solche Tandem-Messungen eröffnen neue Anwendungen für PMF.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Literaturverzeichnis

- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., 2007. Elemental analysis of organic species with electron ionization high-resolution mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 79 (21), 8350–8358.
- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U., Jimenez, J. L., 2008. O/c and om/oc ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 42, 4478–4485.
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., 2004. A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science* 35 (7), 909–922.
- An, W. J., Pathak, R. K., Lee, B. H., Pandis, S. N., 2007. Aerosol volatility measurement using an improved thermodenuder: Application to secondary organic aerosol. *Journal of Aerosol Science* 38 (3), 305–314.
- Anttila, T., Kerminen, V. M., 2002. Influence of organic compounds on the cloud droplet activation: A model investigation considering the volatility, water solubility, and surface activity of organic matter - art. no. 4662. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D22), 4662–4662.
- Atkinson, R., Arey, J., 2003. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Review* 104, 4605–4638.
- Baker, J., Arey, J., Atkinson, R., 2004. Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals, NO₃ radicals and O₃ with three C₇-carbonyls formed from the atmospheric reactions of myrcene, ocimene and terpinolene. *Journal of Atmospheric Chemistry* 48, 241–260.
- Bonn, B., Kulmala, M., Riipinen, I., Sihto, S. L., Ruuskanen, T. M., 2008. How biogenic terpenes govern the correlation between sulfuric acid concentrations and new particle formation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113 (D12).
- Boudries, H., Canagaratna, M., Jayne, J., Alfarra, M. R., Allan, J. D., Bower, K., Coe, H., Pryor, S., Jimenez, J. L., Brook, J. R., Li, S., Worsnop, D. R., 2004. Hemical and physical processes controlling the distribution of aerosols in the lower Fraser valley, Canada, during the Pacific 2001 field campaign. *Atmospheric Environment* 38, 5759–5774.

Literaturverzeichnis

- Brooks, B. J., Smith, M. H., Hill, M. K., O'Dowd, C. D., 2002. Size-differentiated volatility analysis of internally mixed laboratory-generated aerosol. *Journal of Aerosol Science* 33 (4), 555–579.
- Calogirou, A., Jensen, N., Nielsen, C. J., Dimitrios, K., Hjorth, J., 1999. Gas-phase reactions of nopinone, 3-isopropenyl-6-oxo-heptanal, and 5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-ol with oh, no₃, and ozone. *Environmental Science & Technology* 33, 453–460.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D., Hemdon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., 2004. Chase studies of particulate emissions from in-use new york city vehicles. *Aerosol Science and Technology* 38 (6), 555–573.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J., Trimborn, A., Jayne, J., Aiken, A., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K., Worsnop, D., Jimenez, J., 2006. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Analytical Chemistry*, A – I.
- DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P., Jimenez, J. L., 2004. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology* 38 (12), 1185–1205.
- Dzepina, K., Arey, J., Marr, L., Worsnop, D. R., Salcedo, D., Zhang, Q., Onasch, T., Molina, L. T., Molina, M. J., Jimenez, J. L., 2007. Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in mexico city using an aerosol mass spectrometer. *International Journal of Mass Spectrometry* 267, 152–170.
- Finlayson-Pitts, B. J., Pitts, J. N., 2000. *Chemistry of the upper and lower atmosphere*. Academic Press.
- Forster, P., Ramaswamy, V., Artaxo, P., Bernsten, T., Betts, R., Fahey, D., Haywood, J., Lean, J., Lowe, D., Myhre, G., Nganga, J., Prinn, R., Raga, G., Schulz, M., Van Dorland, R., 2007. *Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing*. Tech. rep., Cambridge University Press.
- Glasius, M., Duane, M., Larsen, B., 1999. Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 833 (2), 121–135.
- Goldstein, A. H., Galbally, I. E., 2007. Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere. *Environmental Science & Technology* 41 (5), 1514–1521.
- Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., Zimmerman, P., 1995. A global-model of natural volatile organic-compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100 (D5), 8873–8892.
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S., Atkinson, R., 1994. Product formation from the gas-phase reactions of oh radicals and o₃ with a series of monoterpenes. *Journal of Atmospheric Chemistry* 18, 75–102.

- Hartung, J., 1991. Statistik. Vol. 8. R. Oldenburg Verlag.
- Hausmann, M., Brandenburger, U., Brauers, T., Dorn, H.-P., 1997. Detection of tropospheric OH radicals by long-path differential-optical-absorption spectroscopy: Experimental setup, accuracy, and precision. *Journal of Geophysical Research* 102, 16011–16022.
- Heald, C. L., Jacob, D. J., Park, R. J., Russell, L. M., Huebert, B. J., Seinfeld, J. H., Liao, H., Weber, R. J., 2005. A large organic aerosol source in the free troposphere missing from current models. *Geophysical Research Letters* 32 (18), L18809.
- Heiden, A. C., Kobel, K., Langebartels, C., Schuh-Thomas, G., Wildt, J., 2003. Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants part i: Emissions from lipoxygenase activity. *Journal of Atmospheric Chemistry* 45 (2), 143–172.
- Huffman, J. A., Docherty, K., Aiken, A. C., Cubison, M., Ulbrich, I., DeCarlo, P. F., Sueper, D., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Ziemann, P. J., Jimenez, J. L., 2009. Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Aerosol Chemistry and Physics* 9, 7161–7182.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X. F., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., 2000. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Science and Technology* 33 (1-2), 49–70.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimono, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U., Worsnop, D. R., 2009. Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* 326 (5959), 1525–1529.
- Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W., Davidovits, P., 2003. Ambient aerosol sampling using the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108, 8425.
- Jonsson, A. M., Hallquist, M., Saathoff, H., 2007. Volatility of secondary organic aerosols from the ozone initiated oxidation of β -pinene and limonene. *Journal of Aerosol Science* 38, 843–852.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, S. N., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., Wilson, J., 2005. Organic aerosol

Literaturverzeichnis

- and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 1053–1123.
- Kerminen, V. M., Lihavainen, H., Komppula, M., Viisanen, Y., Kulmala, M., 2005. Direct observational evidence linking atmospheric aerosol formation and cloud droplet activation. *Geophysical Research Letters* 32 (L14803), 1–4.
- Kiendler-Scharr, A., Wildt, J., Dal Maso, M., Hohaus, T., Kleist, E., Mentel, T. F., Tillmann, R., Uerlings, R., Wahner, A., 2009a. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions. *Nature* 461, 381–384.
- Kiendler-Scharr, A., Zhang, Q., Hohaus, T., Kleist, E., Spindler, C., Uerlings, R., Tillmann, R., Wildt, J., 2009b. Aerosol mass spectrometric features of biogenic soa: Observations from a plant chamber and in rural atmospheric environments. *Environmental Science & Technology* 43, 8166–8172.
- Kückelmann, U., Warscheid, B., Hoffmann, T., 2000. On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 72, 1905–1912.
- Kulmala, M., Suni, T., Lehtinen, K. E. J., Dal Maso, M., Boy, M., Reissell, A., Rannik, U., Aalto, P., Keronen, P., Hakola, H., Back, J. B., Hoffmann, T., Vesala, T., Hari, P., 2004. A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate. *Atmospheric Chemistry and Physics* 4, 557–562.
- Laaksonen, A., Kulmala, M., O’Dowd, C. D., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K. E. J., Sogacheva, L., Dal Maso, M., Aalto, P., Petaja, T., Sogachev, A., Yoon, Y. J., Lihavainen, H., Nilsson, D., Facchini, M. C., Cavalli, F., Fuzzi, S., Hoffmann, T., Arnold, F., Hanke, M., Sellegri, K., Umann, B., Junkermann, W., Coe, H., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Riekkola, M. L., Hyotylainen, T., Viisanen, Y., 2008. The role of voc oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (10), 2657–2665.
- Lambe, A. T., Zhang, J. Y., Sage, A. M., Donahue, N. M., 2007. Controlled oh radical production via ozone-alkene reactions for use in aerosol aging studies. *Environmental Science & Technology* 41 (7), 2357–2363.
- Lang-Yona, N., Rudich, Y., Mentel, T. F., Buchholz, A., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Spindler, C., Tillmann, R., Wildt, J., 2010. The chemical and microphysical properties of secondary organic aerosols from holm oak emissions. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 10 (2), 4753–4788.
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prevot, A. S. H., 2007. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (6), 1503–1522.
- Larsen, B., di Bella, D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N., Hjorth, J., 2001. Gas-phase oh oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry* 38, 231–276.

- Leungsakul, S., Jaoui, M., Kamens, R., 2005. Kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from the reaction of d-limonene with ozone. *Environmental Science & Technology* 39, 9583–9594.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D., McMurry, P. H., 1995a. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology* 22 (3), 293–313.
- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D., McMurry, P. H., 1995b. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions. *Aerosol Science and Technology* 22 (3), 314–324.
- Liu, P. S. K., Deng, R., Smith, K. A., Williams, L. R., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R., Moore, K., Onasch, T. B., Worsnop, D. R., Deshler, T., 2007. Transmission efficiency of an aerodynamic focusing lens system: Comparison of model calculations and laboratory measurements for the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 41 (8), 721–733.
- Ma, T., Wang, C., Gutterson, M., 1982. Organic elemental analysis. *Analytical Chemistry* 54 (5), 87R–96R.
- Marculli, C., Canagaratna, M., Worsnop, D., Bahreini, R., de Gouw, J., Warneke, C., Goldan, P., Kuster, W., Williams, E., Lerner, B., Roberts, J., Meagher, J., Fehsenfeld, F., Marchewka, M., Bertman, S., Middlebrook, A., 2006. Cluster analysis of the organic peaks in bulk mass spectra obtained during the 2002 new england air quality study with an aerodyne aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6, 5649–5666.
- McLafferty, F., Turecek, F., 1993. *v*Interpretation of Mass Spectra. University Science Books: Herndon, VA.
- Mentel, T. F., Wildt, J., Kiendler-Scharr, A., Kleist, E., Tillmann, R., Dal Maso, M., Fisseha, R., Hohaus, T., Spahn, H., Uerlings, R., Wegener, R., Griffiths, P. T., Dinar, E., Rudich, Y., Wahner, A., 2009. Photochemical production of aerosols from real plant emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 4387–4406.
- Munson, M., Field, F., 1966. Chemical ionization mass spectrometry .i. general introduction. *Journal of the American Chemical Society* 88 (12), 2621–2630.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., 1996. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. *Environmental Science & Technology* 30 (8), 2580–2585.
- Paatero, P., 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis.
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5, 111–126.
- Pang, Y., Turpin, B., Gundel, L., 2006. On the importance of organic oxygen for understanding organic aerosol particles. *Aerosol Science and Technology* 40, 128–133.

Literaturverzeichnis

- Pope, C. A., 2007. Mortality effects of longer term exposures to fine particulate air pollution: Review of recent epidemiological evidence. *Inhalation Toxicology* 19, 33–38.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Atmospheric Chemistry* 44, 7520–7540.
- Raatikainen, T., Vaattovaara, P., Tüttä, P., Miettinen, P., Rautiainen, J., Ehn, M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Worsnop, D. R., 2010. Physicochemical properties and origin of organic groups detected in boreal forest using an aerosol mass spectrometer. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 2063–2077.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34 (25), 4215–4240.
- Rogge, W., Mazurek, M., Hildemann, L., Cass, G., Simoneit, B., 1993. Quantification of urban organic aerosols at a molecular-level - identification, abundance and seasonal variation. *Atmospheric Environment* 27 (8), 1309–1330.
- Rohrer, F., Bohn, B., Brauers, T., Brüning, D., Johnen, F.-J., Wahner, A., Kleffmann, J., 2005. Characterisation of the photolytic hono-source in the atmosphere simulation chamber saphir. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5, 2189–2201.
- Saathoff, H., Möhler, O., Schurath, U., Kamm, S., Dippel, B., Mihelcic, D., 2003. The aida soot aerosol characterisation campaign 1999. *Journal of Aerosol Science* 34 (10), 1277–1296.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G., Simoneit, B., 2001. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. c_1 - c_{29} organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science & Technology* 35, 1716–1728.
- Schauer, J., Kleeman, M., Cass, G., Simoneit, B., 2002. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. c_1 - c_{32} organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science & Technology* 36, 1169–1180.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience.
- Seinfeld, J. H., Pankow, J. F., 2003. Organic atmospheric particulate material. *Annual Review of Physical Chemistry* 54, 121–140.
- Skoog, D., Leary, J., 1996. *Instrumentelle Analytik*. Springer-Verlag.
- Tunved, P., Hansson, H. C., Kerminen, V. M., Strom, J., Dal Maso, M., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Aalto, P. P., Komppula, M., Kulmala, M., 2006. High natural aerosol loading over boreal forests. *Science* 312 (5771), 261–263.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R., Jimenez, J., 2009. Interpretation of organic components from positive matrix factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 2891–2918.

- Ulbrich, I. M., Lechner, M., Jimenez, J. L., 2008. Ams spectral database.
- Volkamer, R., Jimenez, J. L., San Martini, F., Dzepina, K., Zhang, Q., Salcedo, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R., Molina, M. J., 2006. Secondary organic aerosol formation from anthropogenic air pollution: Rapid and higher than expected. *Geophysical Research Letters* 33 (17).
- Whitby, K. T., Sverdrup, G. M., 1980. California aerosols: Their physical and chemical characteristics. In: Hidy, G. M., Mueller, P. K., Grosjean, D., Appel, B. R., J., W. J. (Eds.), *The Character and Origins of Smog Aerosols: A Digest of Results from the California Aerosols Characterization Experiment (ACHEX)*. John Wiley and Sons, New York, NY.
- Williams, J., de Reus, M., Krejci, R., Fischer, H., Strom, J., 2002. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies: estimating aerosol lifetimes and ages. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2, 133–145.
- Zhang, Q., Alfarra, M. R., Worsnop, D. R., Allan, J. D., Coe, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., 2005. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 39 (13), 4938–4952.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Worsnop, D. R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 34 (13).

Literaturverzeichnis

Tabellenverzeichnis

3.1. Experimente zur Bildung und photochemischen Alterung von BSOA in SAPHIR	44
3.2. Experimente zur Bildung von BSOA durch Ozonolyse von α -Pinen in SAPHIR	45
3.3. Experimente zur Alterung von BSOA in AIDA	48
3.4. Experimente in der Pflanzenkammer	52
4.1. Mittlere Abstände bei Clusteranalysen	68
4.2. O/C-Änderung in SAPHIR mit der Zeit	76
4.3. O/C-Änderung in SAPHIR mit der integrierten OH-Konzentration	77
4.4. O/C-Änderung in AIDA	80
C.1. Modellierte Zeitreihen von Monoterpen-Oxidationsprodukten	150

Tabellenverzeichnis

Abbildungsverzeichnis

1.1. Größenverteilung atmosphärischer Aerosole	2
1.2. Chemische Zusammensetzung von PM ₁ -Aerosol	5
1.3. Typische Mono- und Sesquiterpenedes borealen Waldes	7
1.4. Rückkopplungen zwischen BVOC-Emissionen, Aerosolen und Klima	8
2.1. Die SAPHIR-Kammer am Forschungszentrum Jülich	11
2.2. Die AIDA-Kammer am Forschungszentrum Karlsruhe	12
2.3. Die Pflanzenkammer am Forschungszentrum Jülich	13
2.4. Das Aerosol Massenspektrometer	15
2.5. Größenkalibrierung des AMS	18
2.6. Schematische Darstellung der Clusteranalyse	27
2.7. Organische Fragmente im Pflanzenkammer-Aerosol	30
2.8. Verteilungen der MS-Paare in Abhängigkeit der unterschiedlichen Peak-Paare	31
2.9. Signalform in der Elementaranalyse	34
2.10. Sensitivität der Elementaranalyse	35
2.11. Zur Interpretation der Matrizen in PMF	38
3.1. SAPHIR-Experiment: Partikel-Massenkonzentration, Wasser, Ozon, Mo- noterpene	42
3.2. Experimenteller Aufbau an SAPHIR im Jahr 2008	45
3.3. Experimenteller Aufbau an AIDA	48
3.4. Monoterpene und Partikelverteilung in der Pflanzenkammer	50
4.1. Abstandsmatrix der SAPHIR-Experimente	54
4.2. Dendrogramm der SAPHIR-Experimente	55
4.3. Dendrogramme der AIDA-Experimente	56
4.4. Abstandsmatrix der Pflanzenkammer-Experimente	57
4.5. Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten	58
4.6. Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten, nur m/z 43 und 44 . . .	60
4.7. Clusteranalyse an Pflanzenkammer-Experimenten, ohne m/z 43 und 44 . .	61
4.8. Mittlere Cluster der Pflanzenkammer-Experimente	62
4.9. Effektive Dichte in Pflanzenkammer-Experimenten	63
4.10. VOC-Emissionen und O/C in Pflanzenkammer-Experimenten	65
4.11. SAPHIR-Cluster im Pflanzenkammer-Dendrogramm	66
4.12. Hochaufgelöste Signale im AMS Massenspektrum	71
4.13. Nach chemischen Familien aufgelöstes BSOA-Massenspektrum	72
4.14. Zeitverlauf von O/C bei photochemischer Alterung von BSOA	74
4.15. O/C und OH bei photochemischer Alterung von BSOA	75
4.16. O/C bei Ozonolyse- und OH-dominierten Experiment	78
4.17. Elementaranalyse bei OH-Alterung in AIDA	79

Abbildungsverzeichnis

4.18. Korrelation der PMF-Lösungen mit drei und vier Faktoren	84
4.19. Residuen in Abhängigkeit der Anzahl von PMF-Faktoren	85
4.20. Zeitlicher Verlauf der PMF-Residuen eines SAPHIR-Experiments	85
4.21. Zuweisung von O/C zu PMF-Faktoren	86
4.22. PMF-Analyse eines SAPHIR-Experiments	88
4.23. Einfluss der Signale mit $m/z > 44$ auf die PMF-Faktoren	89
4.24. PMF-Analyse der keinen Signale ab $m/z 100$	90
4.25. Mittlere PMF-Faktoren der SAPHIR-Experimente	92
4.26. Korrelation der PMF-Faktoren mit chemischen Familien	94
4.27. Vergleich von PMF-Faktoren mit Messungen chemischer Spezies, 1	96
4.28. Vergleich von PMF-Faktoren mit Messungen chemischer Spezies, 2	97
4.29. Standardexperimente in der MUCHACHAS-Kampagne	98
4.30. MUCHACHAS: Massenkonzentration und Residuen der PMF-Analyse	99
4.31. MUCHACHAS: Zeitreihen und Profile der PMF-Faktoren	100
4.32. MUCHACHAS: Korrelation eines PMF-Faktors zu HOA-Massenspektren	101
4.33. O/C-Rekonstruktion bei einem MUCHACHAS-Experiment	102
4.34. PMF-Analyse an atmosphärischem Aerosol	104
4.35. Mass fraction remaining von teilweise verdampften BSOA	105
4.36. Effektive Dichte von teilweise verdampften BSOA	106
4.37. Differenzspektren 125 °C–25 °C	106
4.38. Mass fraction remaining bei Alterungsexperimenten in AIDA	107
5.1. Alterung in der O/C-Volatilitäts-Basis	110
5.2. Modelliertes Wachstum von O/C aus OH-Oxidation von α -Pinen	110
5.3. Modellierte Zeitreihen eines SAPHIR-Experiments	111
5.4. Gruppen von Zeitreihen im SAPHIR-Modell	112
5.5. Zuordnung von modellierten Zeitreihen zu PMF-Faktoren	113
5.6. Korrelation der modellierten Produkte zu den PMF-Faktoren	115
A.1. Dendrogramm SAPHIR-Experimente 2007 und 2008 einzeln	134
A.2. Dendrogramm der Pflanzenkammer-Experimente mit Einzelmassenspektren	135
A.3. Dendrogramm mit Skalarprodukt	136
A.4. Dendrogramm der Labor-SOA- und Labor-Standard-Experimente	137
A.5. Dendrogramm Pflanzenkammer und AMS spectral database	138
A.6. Dendrogramm AMS spectral database PMF-Faktoren	139
A.7. Hochaufgelöste Signale im AMS Massenspektrum, V-Modus	140
A.8. Vergleich der Änderung von O/C mit weiteren Parametern	141
A.9. Modellstudie zur Reproduzierbarkeit von PMF	142
A.10. Sensitivitätsstudie der PMF-Analyse	143
A.11. PMF-Analyse an EUC08.7 mit drei Faktoren	144
A.12. Vergleich der Zeitreihen von PMF-Analysen an SAPHIR-Experimenten	145
A.13. Korrelation der PMF-Faktoren mit chemischen Familien	146
C.1. Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 1	151
C.2. Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 2	152
C.3. Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 3	153
C.4. Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 4	154

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

Zu Abb. A.8: Die Abbildung zeigt die Änderungsraten von O/C für verschiedene Parameter. Die Werte aus dem Intervall Ia sind schwarz, aus Ib rot und aus II blau dargestellt. Da die Werte in Ia und Ib nicht von Parametern des zweiten Tages abhängig sein können, werden in den entsprechenden Fällen offene Symbole verwendet. Die deutlichste Abhängigkeit zeigt sich gegenüber den Maximalwerten von $j(O^1D)$ am ersten Tag mit einer positiven Korrelation zu den O/C -Anstiegsraten. Hingegen ist $dO/C/dt$ in II hier nicht oder leicht negativ korreliert.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

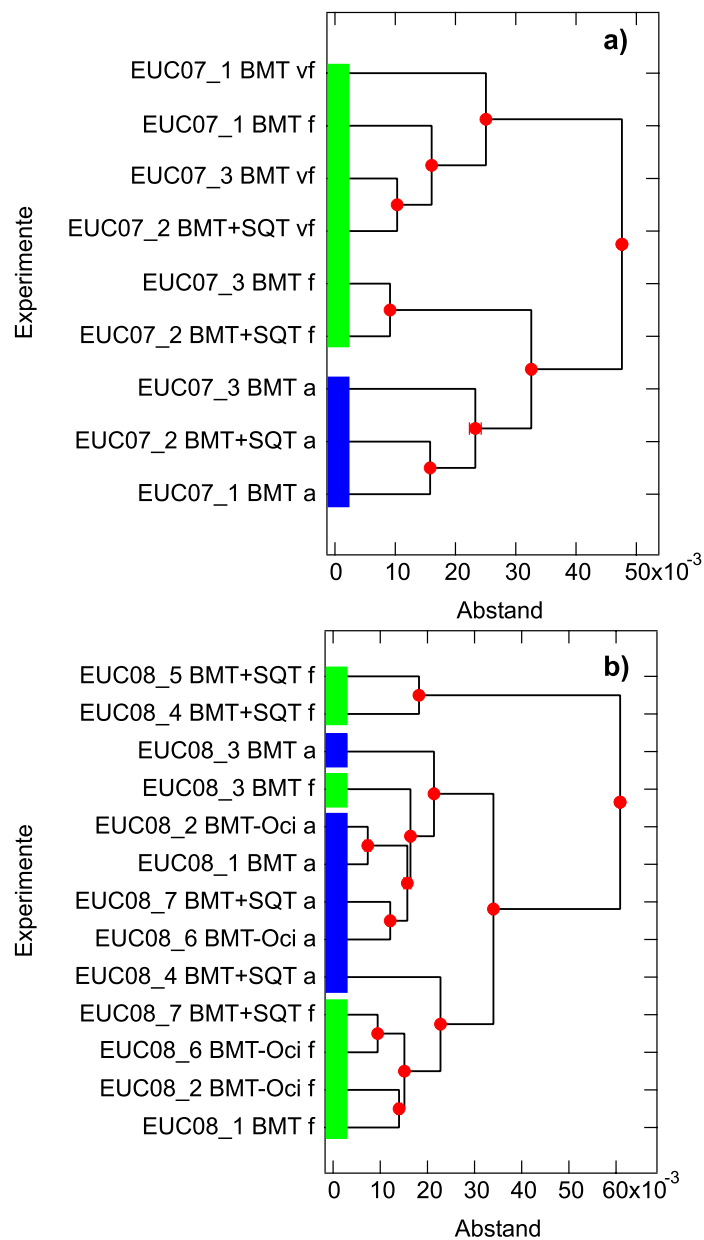


Abbildung A.1.: Dendrogramm der SAPHIR-Experimente 2007 (a) und 2008 (b). Die grün/blauen Balken links unterscheiden frisches und gealtertes Aerosol.

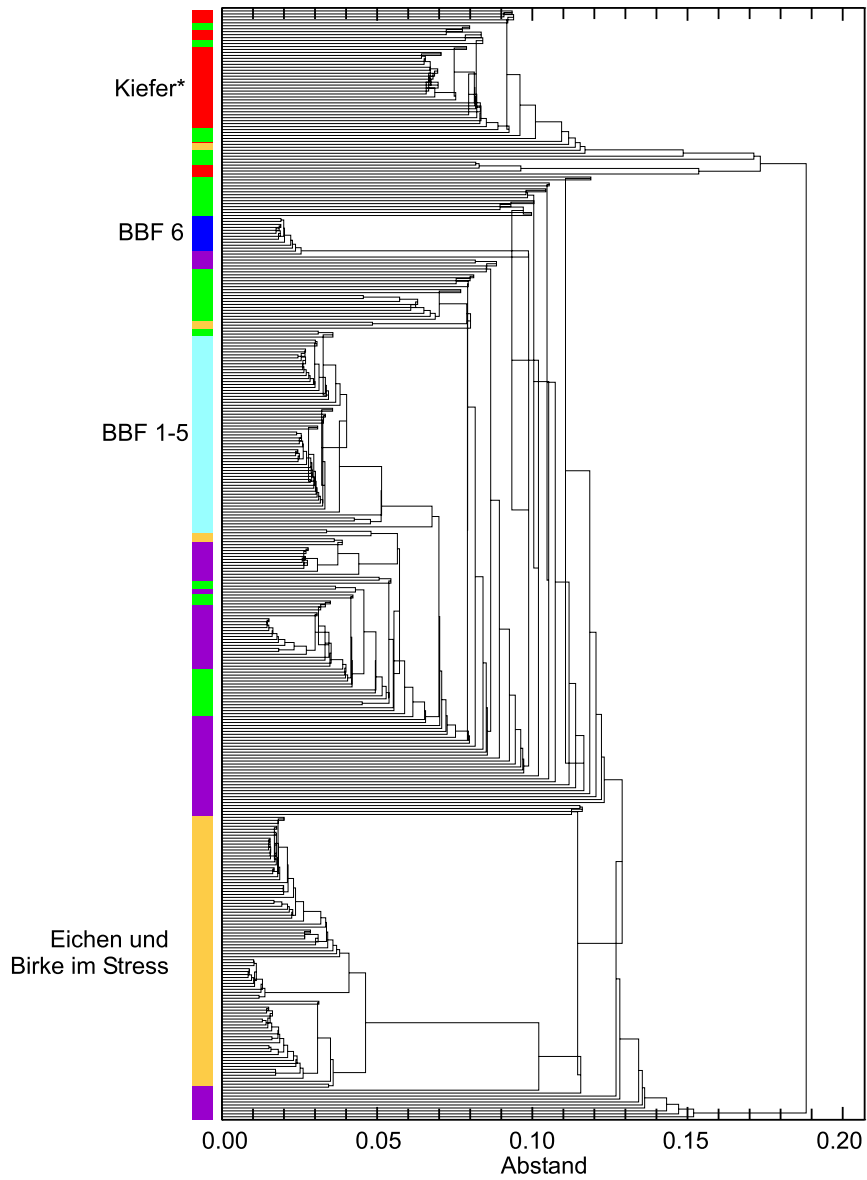


Abbildung A.2.: Dendrogramm der Clusteranalyse mit einzelnen Pflanzenkammer-Massenspektren (10 min Integrationszeit). Die Zuordnung von Massenspektren zu Clustern verläuft hier sehr ähnlich wie in Abb. 4.8. Besonders die Cluster A (orange), B2 (hellblau) und Kiefer* (rot) treten hier analog zu der Analyse mit gemittelten Massenspektren auf. Die Farben der Balken entsprechen der Zuordnung in Abb. 4.8.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

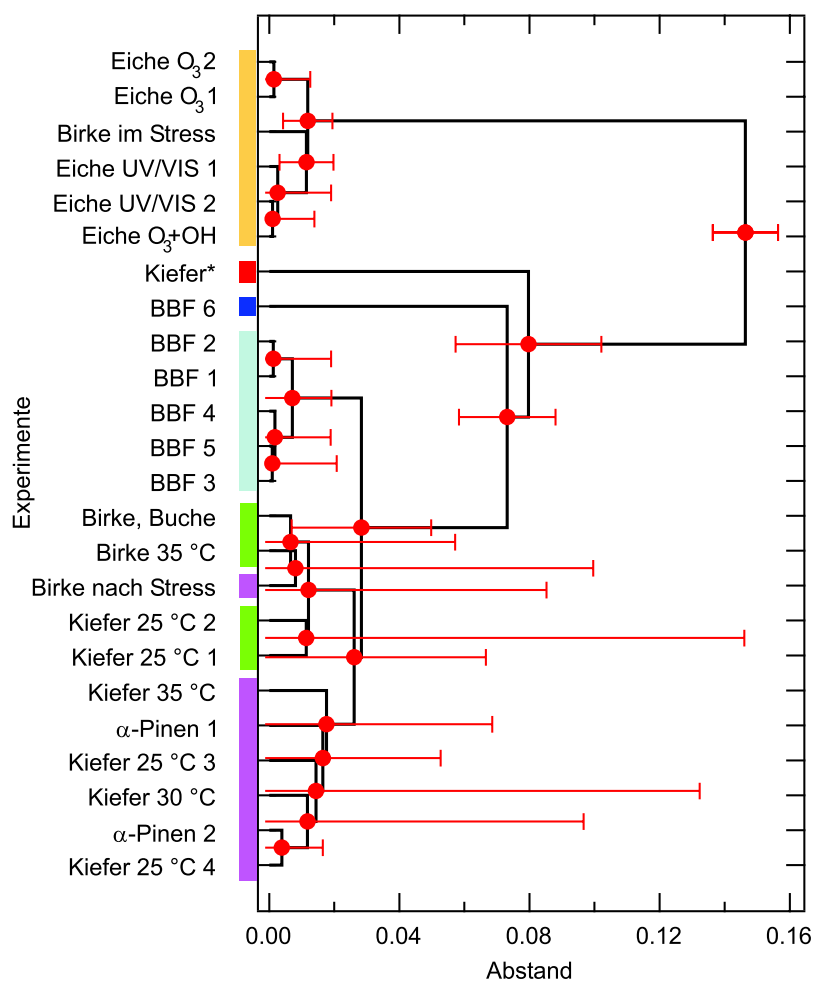


Abbildung A.3.: Dendrogramm der Pflanzenkammer-Massenspektren mit Skalarprodukt als Abstandsmaß. Die Farben der Balken entsprechen der Zuordnung in Abb. 4.8.

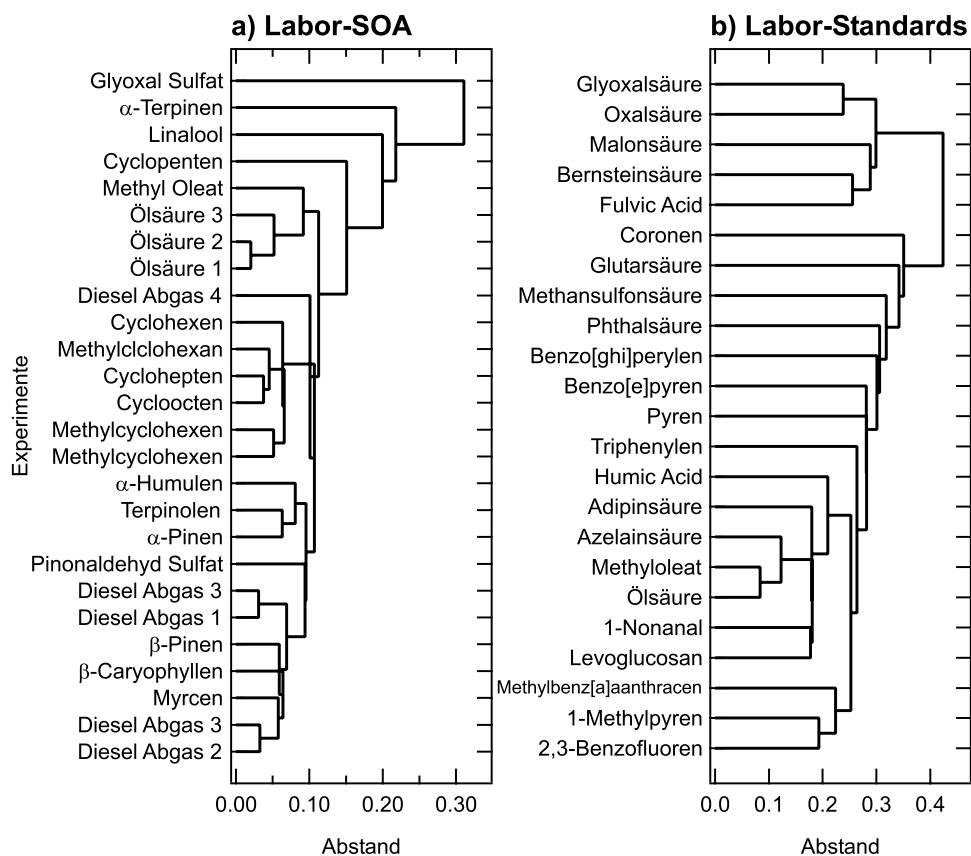


Abbildung A.4.: Dendrogramm der AMS spectral database Labor-SOA- (a) und Labor-Standard- (b) Experimente. Labor-SOA bezeichnet Aerosol aus der Ozonolyse organischer Verbindungen. Labor-Standard bezeichnet Aerosol aus dem Versprühen von Lösungen organischer Verbindungen. Deutlich sind die größeren Abstände der Massenspektren aus nichtoxidierten Verbindungen untereinander im Vergleich zu den Abständen der SOA-Massenspektren zu erkennen.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

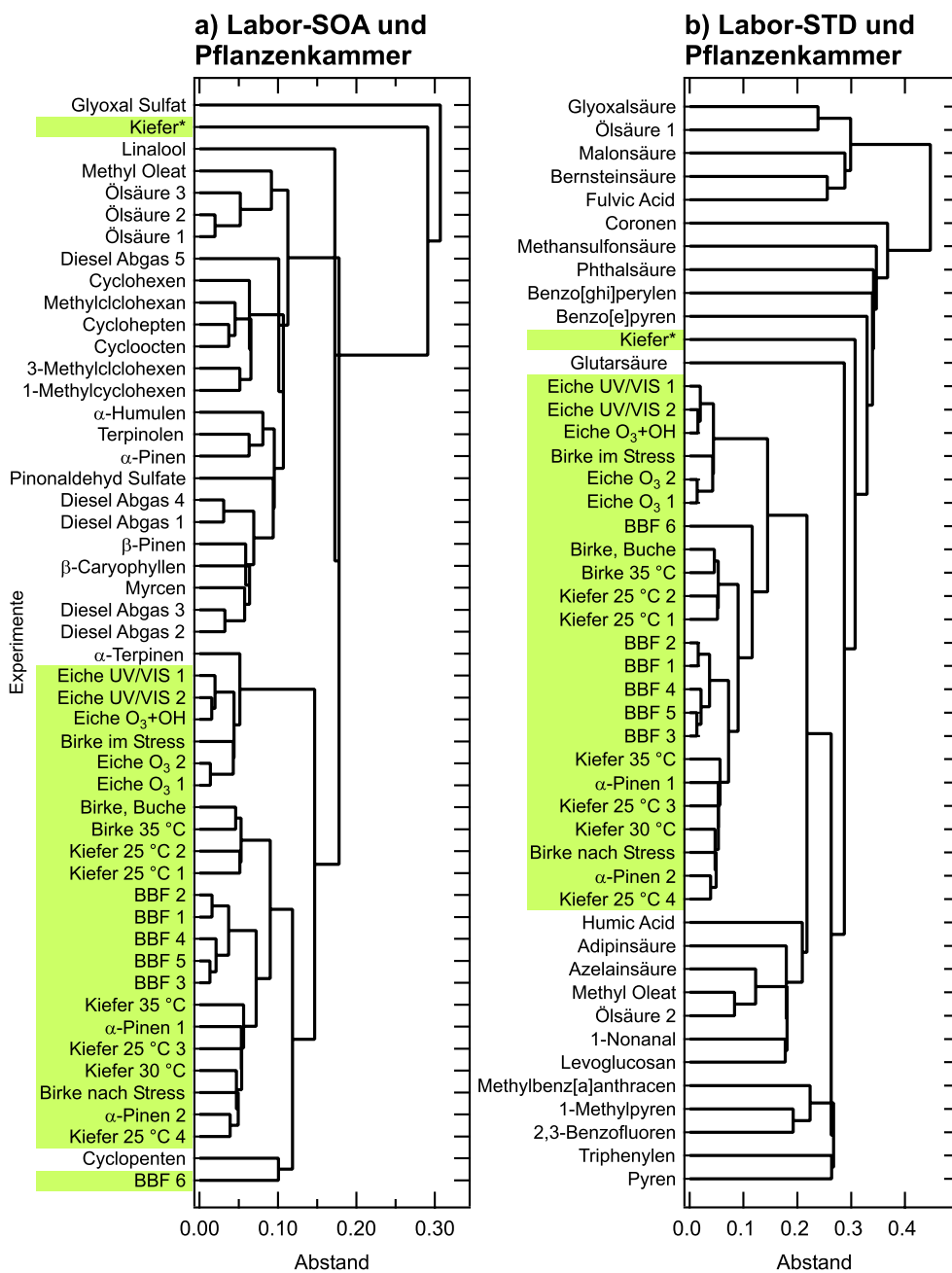


Abbildung A.5.: Dendrogramm der kombinierten Clusteranalysen aus Pflanzenkammer-Experimenten und Labor-SOA- (a) sowie Labor-Standard- (b) Massenspektren. Die Pflanzenkammer-Experimente sind grün hinterlegt.

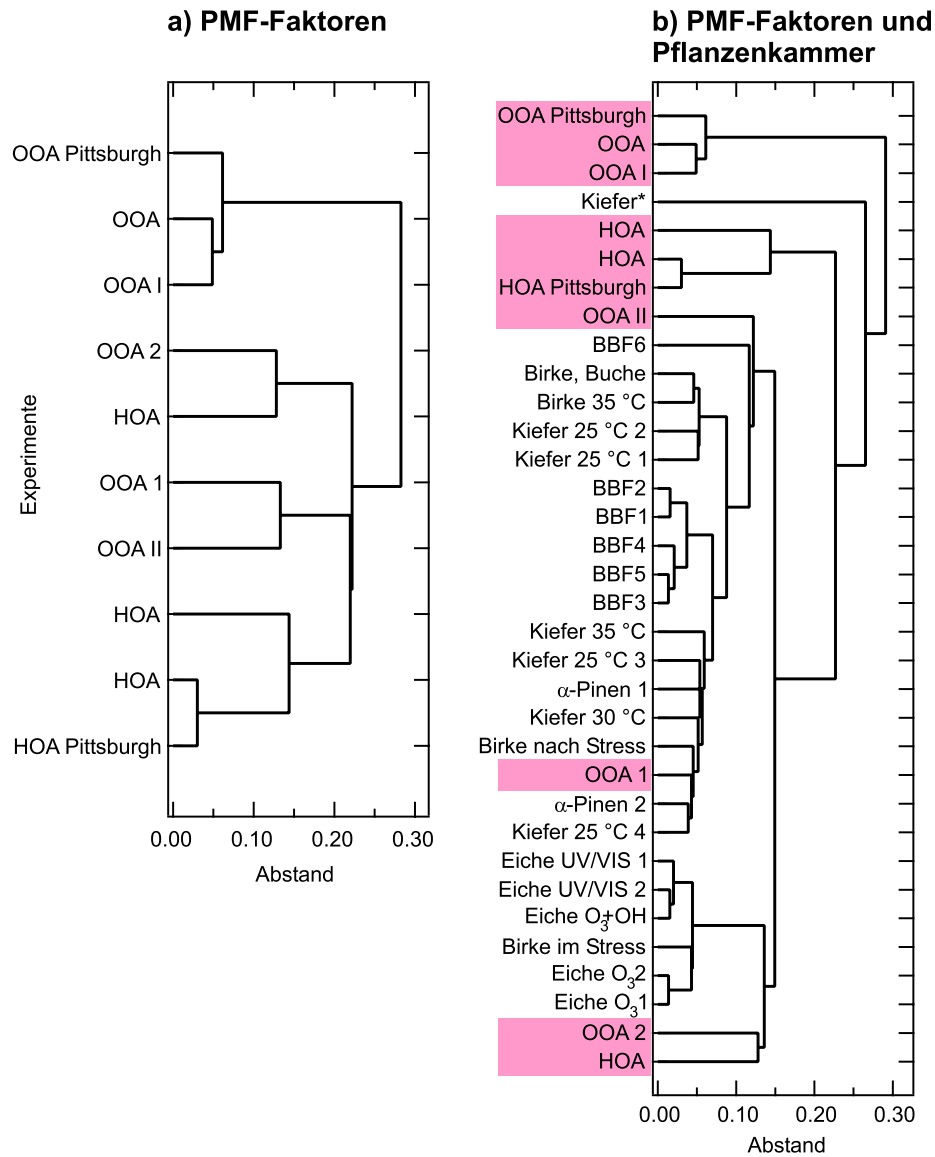


Abbildung A.6.: Dendrogramm der AMS spectral database PMF-Faktoren (a) und in Kombination mit den Pflanzenkammer-Experimenten (b). In a) treten zwei Untercluster auf, die nur OOA (-I) und HOA-Faktoren enthalten. Daneben clustern zunächst jeweils OOA-II mit OOA-I und HOA und dann mit dem reinen HOA-Cluster. Der reine OOA-Cluster ist demnach weniger ähnlich zu OOA-II als zu dem gemischten OOA-II/HOA Cluster. In b) sind die PMF-Faktoren pink hinterlegt.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

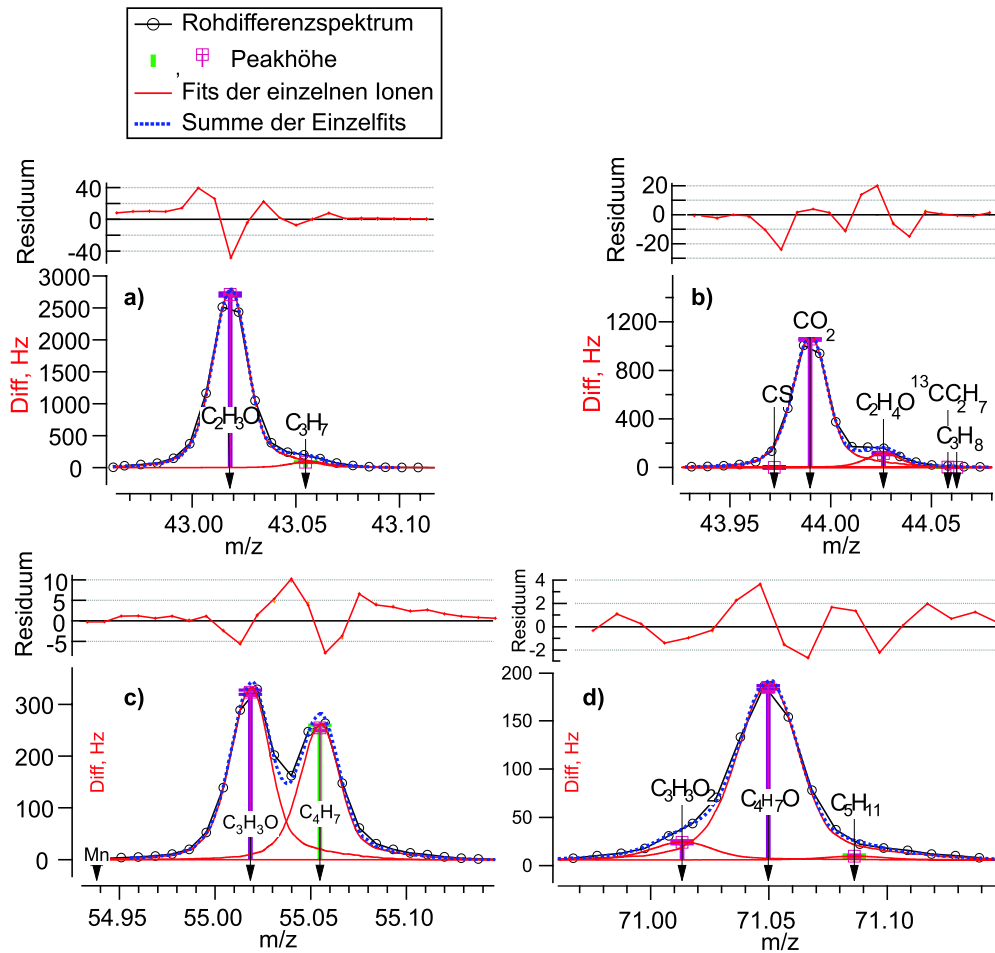


Abbildung A.7.: Hochaufgelöste Signale auf ausgewählten m/z in einem BSOA-Massenspektrum, gemessen im V-Modus des HR-ToF-AMS. Die Signale sind deutlich breiter als im W-Modus (Abb. 4.12), allerdings ist die Signalintensität deutlich höher.

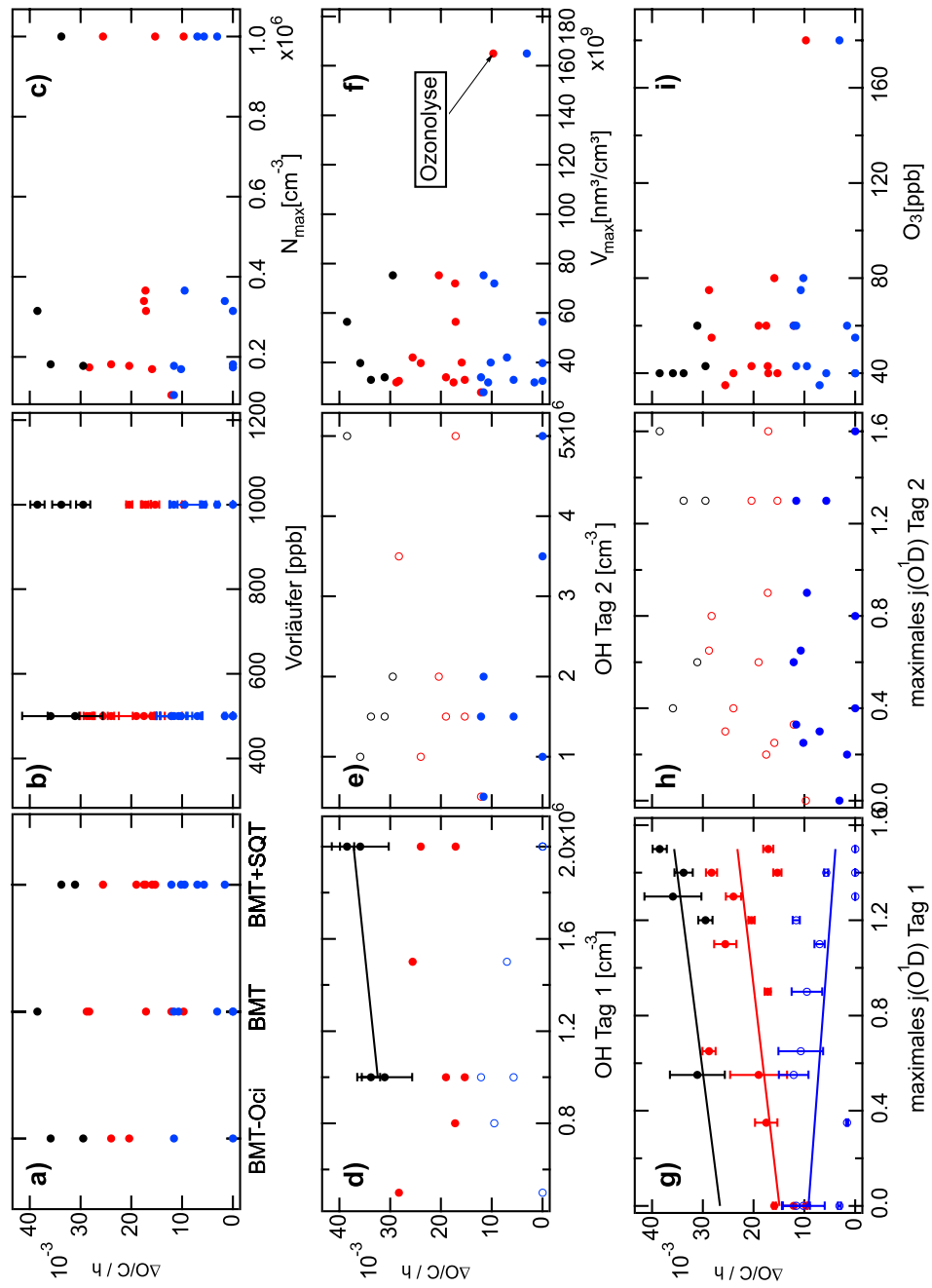


Abbildung A.8.: Vergleich der Änderung von O/C mit weiteren Parametern der EUC07- und EUC08-Experiments. Erläuterung siehe Text.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

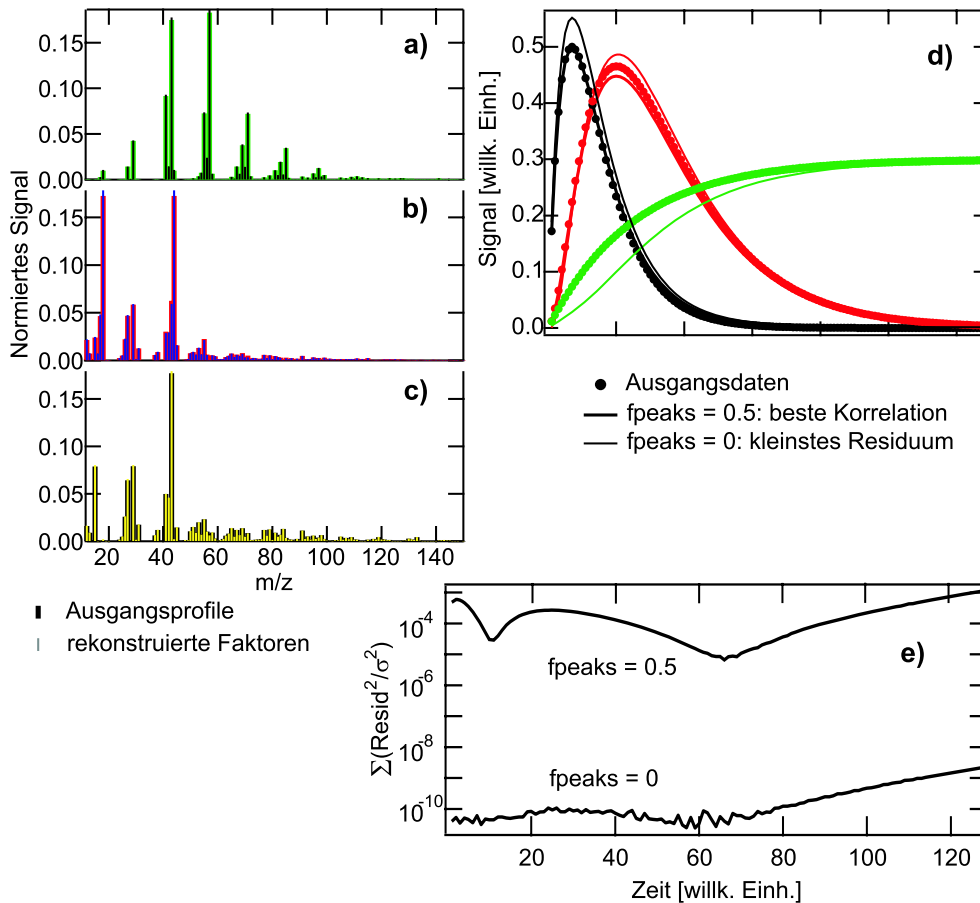


Abbildung A.9.: Modellstudie zur Reproduzierbarkeit von PMF. In a) – c) sind die Ausgangsprofile (dicke Balken) den rekonstruierten Profilen (dünne Striche) gegenübergestellt. Alle Faktoren wurden gut rekonstruiert ($r > 0.999$). In d) sind die Zeitreihen für zwei verschiedene Lösungen der PMF-Analyse gezeigt. Die dicken Linien ergeben die beste Korrelation mit den vorgegebenen Zeitreihen ($f_{\text{Peaks}} = 0.5$, Gl. (2.25)). Minimales Residuum bezüglich der Rekonstruktion der Massenkonzentration ($f_{\text{Peaks}} = 0$, Gl. (2.25)) ergibt sich für die dünnen Zeitreihen, welche jedoch deutlicher von den vorgegebenen Daten abweichen. Der qualitative Verlauf der unterschiedlichen Lösungen ist identisch, allerdings besitzt die grüne Zeitreihe einen Wendepunkt für $f_{\text{Peaks}} = 0$. Die zeitlichen Residuen sind in e) dargestellt.

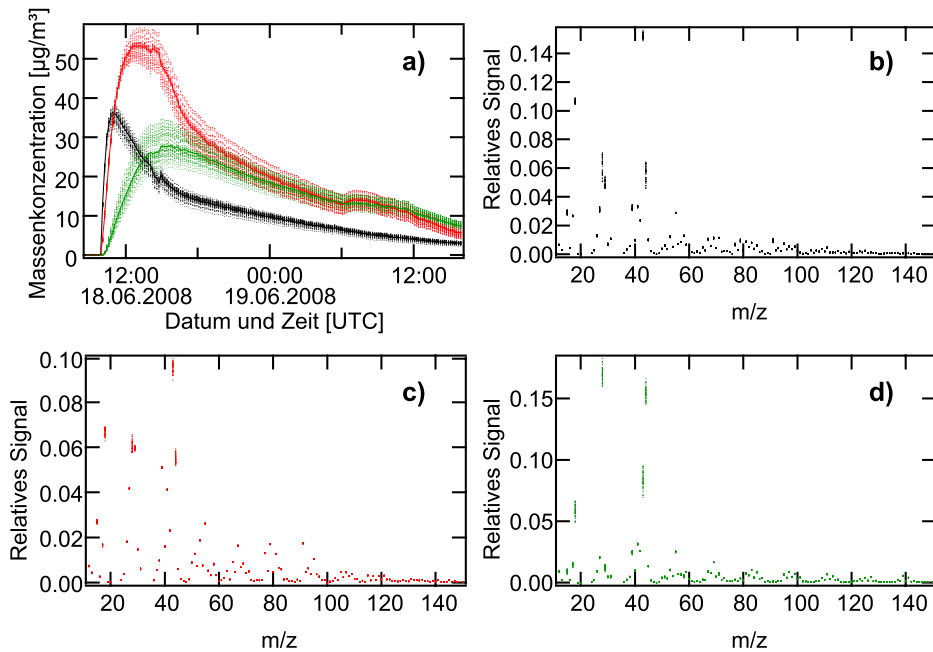


Abbildung A.10.: Sensitivitätsstudie der PMF-Analyse. a) zeigt die Zeitreihen der 3-Faktor-Lösung des Experiments EUC08-7 als durchgezogene Linien. Die Punkte entsprechen Lösungen von PMF-Analysen, bei denen die Ausgangsdaten statistisch verändert wurden. Die Größenordnung dieser Veränderung entspricht den Fehlern der Ausgangsdaten. Trotz der Modifikation bleiben die qualitativen Verläufe der Zeitreihen identisch. b) – d) zeigen die Profile der Faktoren 1 bis 3. Die einzelnen Punkte geben wieder die verschiedenen Lösungen für die statistisch veränderten Ausgangsdaten an. Auch bei den Faktoren ist zu erkennen, dass die qualitativen Muster, etwa das Verhältnis von m/z 43 zu m/z 44 erhalten bleiben.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

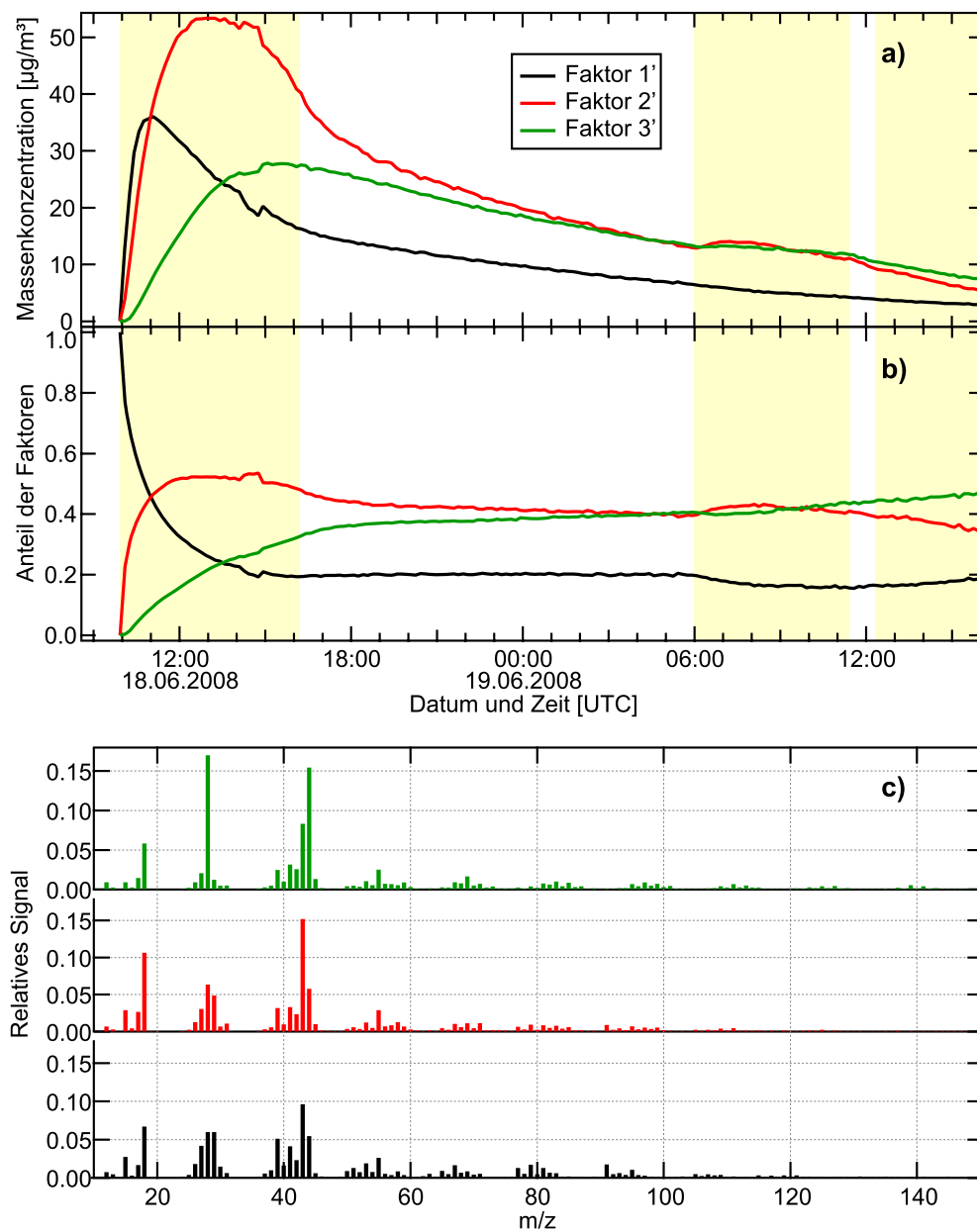


Abbildung A.11.: PMF-Analyse an EUC08.7 mit drei Faktoren. a) Zeitreihen der Massenkonzentration der Faktoren 1 bis 3. b) Anteile der Faktoren an der Massenkonzentration zu jedem Zeitpunkt. c) Profile der Faktoren.

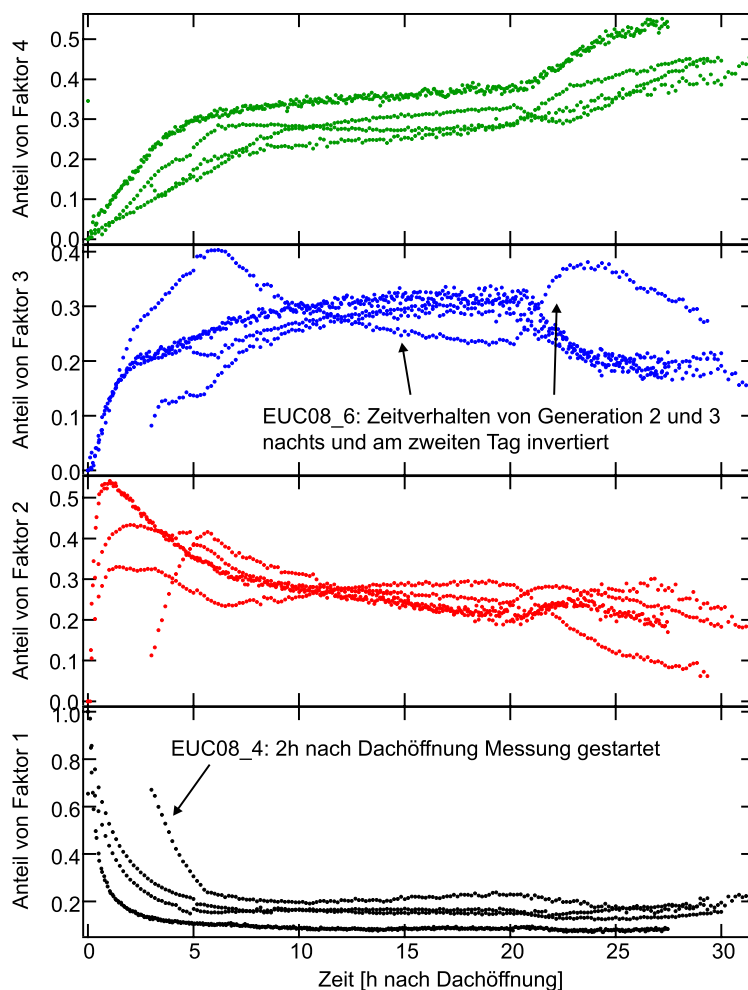


Abbildung A.12.: Vergleich der Zeitreihen der PMF-Analysen mit 4-Faktor-Lösung EUC07.2, EUC08.4, .6 und .7 in Abhängigkeit der Zeit nach Dachöffnung. Die Zeitreihen stimmen qualitativ gut überein. Ein Sonderfall ist das Experiment EUC08.4. Hier wurde die AMS-Messung erst gestartet, nachdem das Maximum der Massenkonzentration bereits erreicht war. Auch hier ergeben sich vier Faktoren, deren Zeitreihen qualitativ ähnlich zu den anderen Experimenten verlaufen. Somit werden die Charakteristika insbesondere des sehr frühen Aerosols auch noch zu späterer Zeit gefunden. Dies deutet auf die große Variabilität der Zeitkonstanten in den Oxidationsreaktionen hin. Die Messung des Ozonolyseexperiments EUC08.8 startet im Vergleich dazu ebenfalls erst nach erfolgter Partikelnukleation, ist jedoch durch drei Faktoren beschreibbar. Ein zweiter Sonderfall ist EUC08.6. Hier ist die Dynamik von Faktor 2 und 3 am zweiten Tag vertauscht. Der Anstieg von Faktor 3 ist allerdings fast so schnell wie von Faktor 2, so dass bei diesem Experiment davon ausgegangen wird, dass bereits zu Beginn eine starke Alterung des Aerosols stattfand. Darauf deuten auch die hohen Anstiegsgaten von O/C in Tab. 4.2 hin.

A. Details der Datenanalyse und Ergebnisse

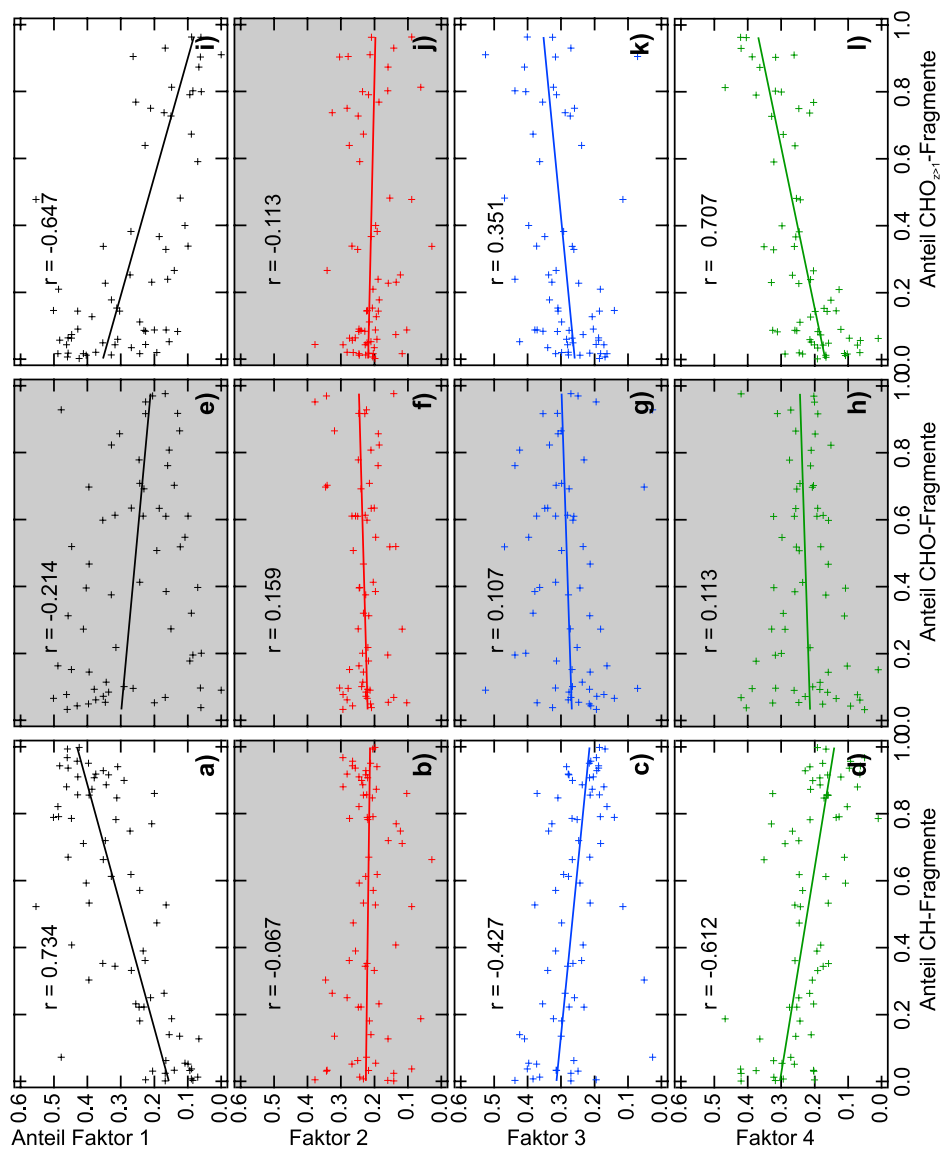
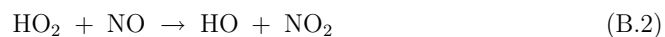
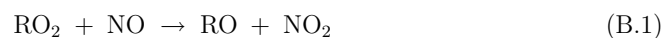


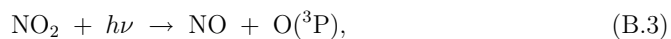
Abbildung A.13.: Korrelation der PMF-Faktoren mit chemischen Familien. Die Daten entsprechen Abb. 4.26, wobei hier alle Punkte weggelassen wurden, bei denen die Anteile der chemischen Familien 0 oder 1 ist. Die Zahl der Datenpunkte variiert daher zwischen den chemischen Familien. Dies wurde bei Feststellung der Signifikanz der Korrelation berücksichtigt. Die zum Niveau 99 % nicht signifikant korrelierten Fälle sind grau hinterlegt.

B. Oxidation von Terpenen und atmosphärische Produktion von Ozon

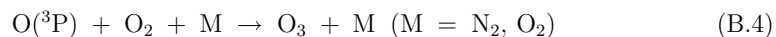
Neben Ihrer Eigenschaft als Vorläufer für BSOA sind Mono- und Sesquiterpene ebenso für die troposphärische Gasphasenchemie von Bedeutung. Als ungesättigte Verbindungen haben sie eine hohe Reaktivität gegenüber den atmosphärischen Oxidantien. Bei mehrfach ungesättigten Terpenen können die Oxidationsprodukte in Folgereaktionen weiter oxidiert werden. Monoterpene können bei Vorliegen von Stickoxiden auch zur Bildung von Ozon beitragen. Organische Peroxyradikale und Hydroperoxyradikale, die bei der Oxidation von Monoterpenen entstehen, können NO zu NO₂ oxidieren (Seinfeld and Pandis, 1998):



Die Photolyse von NO₂,



ist schließlich eine Quelle für troposphärisches Ozon:



B. Oxidation von Terpenen und atmosphärische Produktion von Ozon

C. Modellierung eines photochemischen Alterungsexperiments

Zur Interpretation der PMF-Faktoren wurde ein konzeptionelles Modell erstellt. Mit dem Programm easy (Easy Atmospheric Chemistry, IDL- Interface für Differentialgleichungs-Integrator facsimile) wurden Primär- und Sekundärprodukte der Oxidation des borealen Monoterpen-Mix (BMT) berechnet. Folgende Parameter wurden verwendet:

Die Ausgangskonzentrationen der Monoterpene (MT) betragen jeweils 20 ppb für α -Pinen, β -Pinen, 3-Caren, Ocimen und Limonen. Die Ozon-Konzentration aus Chemilumineszenz-Messungen wird dem Modell aufgeprägt (Daten wie in Abb. 3.1). Für OH wird eine mittlere Konzentration von $0.5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ bei geöffnetem Dach angenommen. Bei geschlossenem Dach ist die Konzentration 0.

Die Geschwindigkeitskonstanten für Ozonolyse und OH-Oxidation der Monoterpene wurden aus Atkinson and Arey (2003) entnommen. Limonen wurde folgendermaßen konstruiert: Die Reaktionen mit OH und Ozon führen jeweils zu ungesättigten Produkten: Endolim besitzt eine exo-Doppelbindung und Limonaketone besitzt eine endo-Doppelbindung. Beide Produkte reagieren mit OH und Ozon, wobei Limonaketone mit kleinerer Ausbeute gebildet wird, aber schnell weiter reagiert. Endolim wird mit größerer Ausbeute gebildet und reagiert langsamer weiter. Die Daten wurden entnommen aus Atkinson and Arey (2003); Hakola et al. (1994); Leungsakul et al. (2005) und Calogirou et al. (1999).

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Sekundärreaktionen (Monoterpen-Produkte + OH bzw. Monoterpen-Produkte + Ozon) wurden für α -Pinen und β -Pinen aus dem Master Chemical Mechanism entnommen. Für 3-Caren wurde Hakola et al. (1994) angewandt, bei Ocimen Baker et al. (2004). Die Summe aller Verzweigungsverhältnisse wurde auf 100 % normiert, so dass die gemessene Zeitreihe der Monoterpenkonzentration reproduziert wurde. Als zusätzlicher Verlustterm wurde als Ausspülrate aller Verbindungen der gemessene Experimentfluss eingesetzt. Tab. C.1 beinhaltet die Nomenklatur der modellierten Primärprodukte. Zu jedem Kürzel ist eine Substanz benannt, die sich so verhält, wie die entsprechende modellierte Zeitreihe. Bei Ocimen ist das Primärprodukte O1 aus OH-Oxidation und O2 aus Ozonolyse entstanden. Die Sekundärprodukte werden durch Ziffern am Kürzel unterschieden 1 bedeutet, dass das Sekundärprodukt durch OH-Oxidation des

C. Modellierung eines photochemischen Alterungsexperiments

Tabelle C.1.: Modellierte Zeitreihen von Monoterpen-Oxidationsprodukten.

Kürzel	Substanz
AA	Pinonaldehyd
AB	Pinonsäure
AC	Pinsäure
BA	Nopinon
BB	Norpinsäure
BC	Hydroxy-Pin-Keton
CA	Caronaldehyd
CB	Caronsäure
Lx	Endolim
Ln	Limonaketon
O1	ungesättigte Carbonylverbindung
O2	ungesättigte Carbonylverbindung

Primärprodukts entstanden ist, Ziffer 2 bedeutet Ozonolyse des Primärprodukts. Bei α -Pinen, β -Pinen und 3-Caren sind die Primärprodukte gesättigte Verbindungen, so dass eine Folgereaktion nur mit OH stattfindet. Limonen- und Ocimen- Produkte reagieren sowohl mit OH als auch mit Ozon zu Sekundärprodukten.

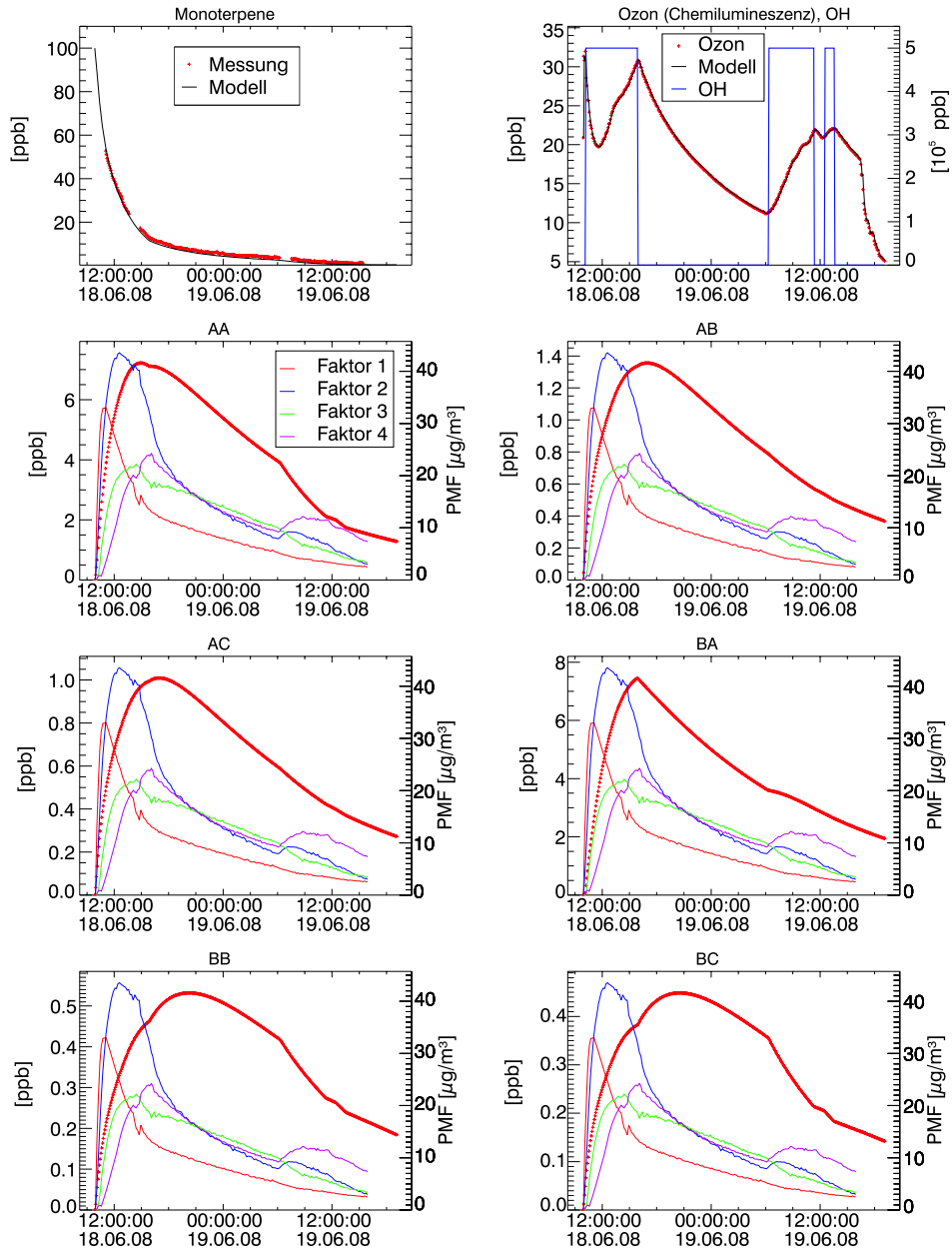


Abbildung C.1.: Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 1

C. Modellierung eines photochemischen Alterungsexperiments

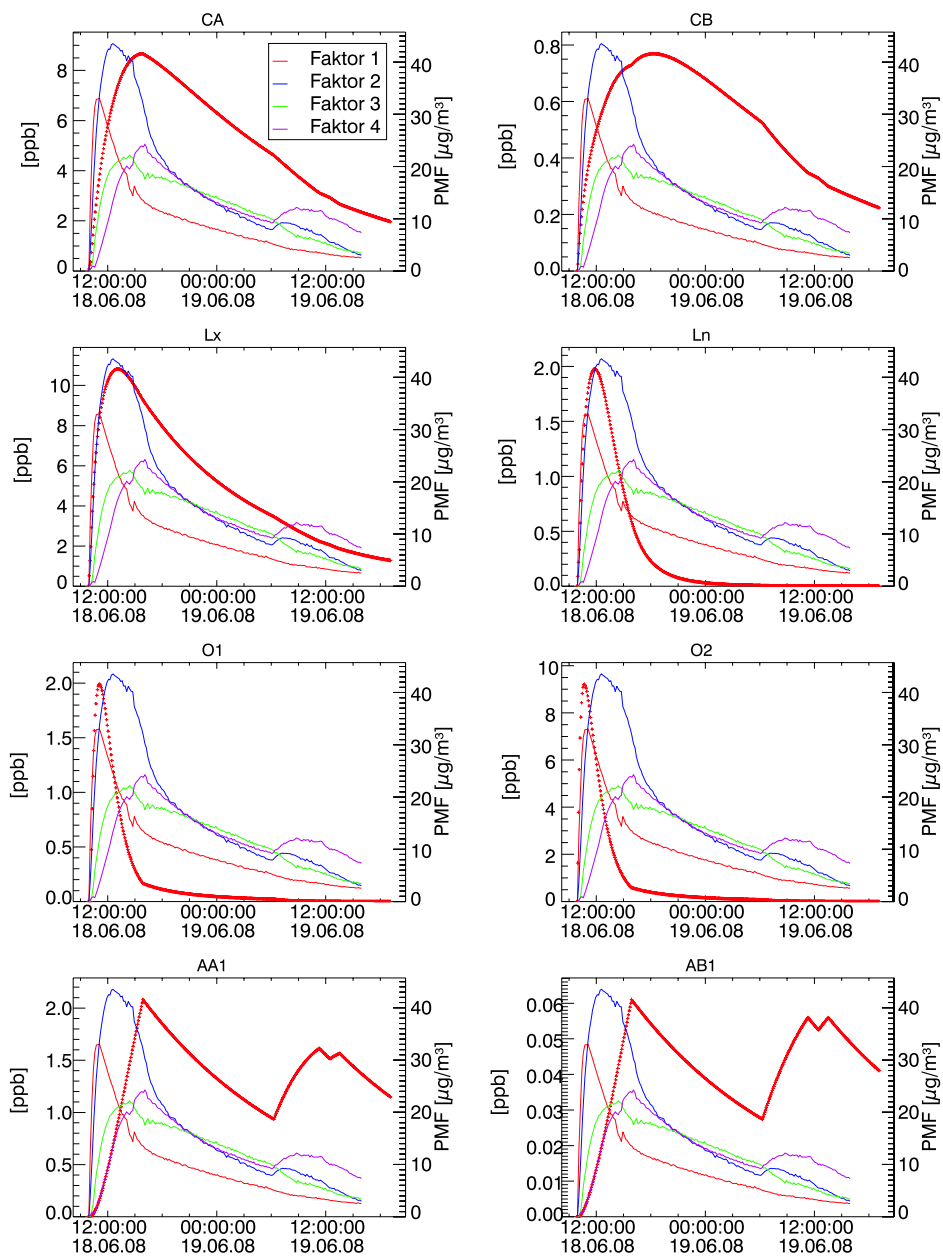


Abbildung C.2.: Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 2

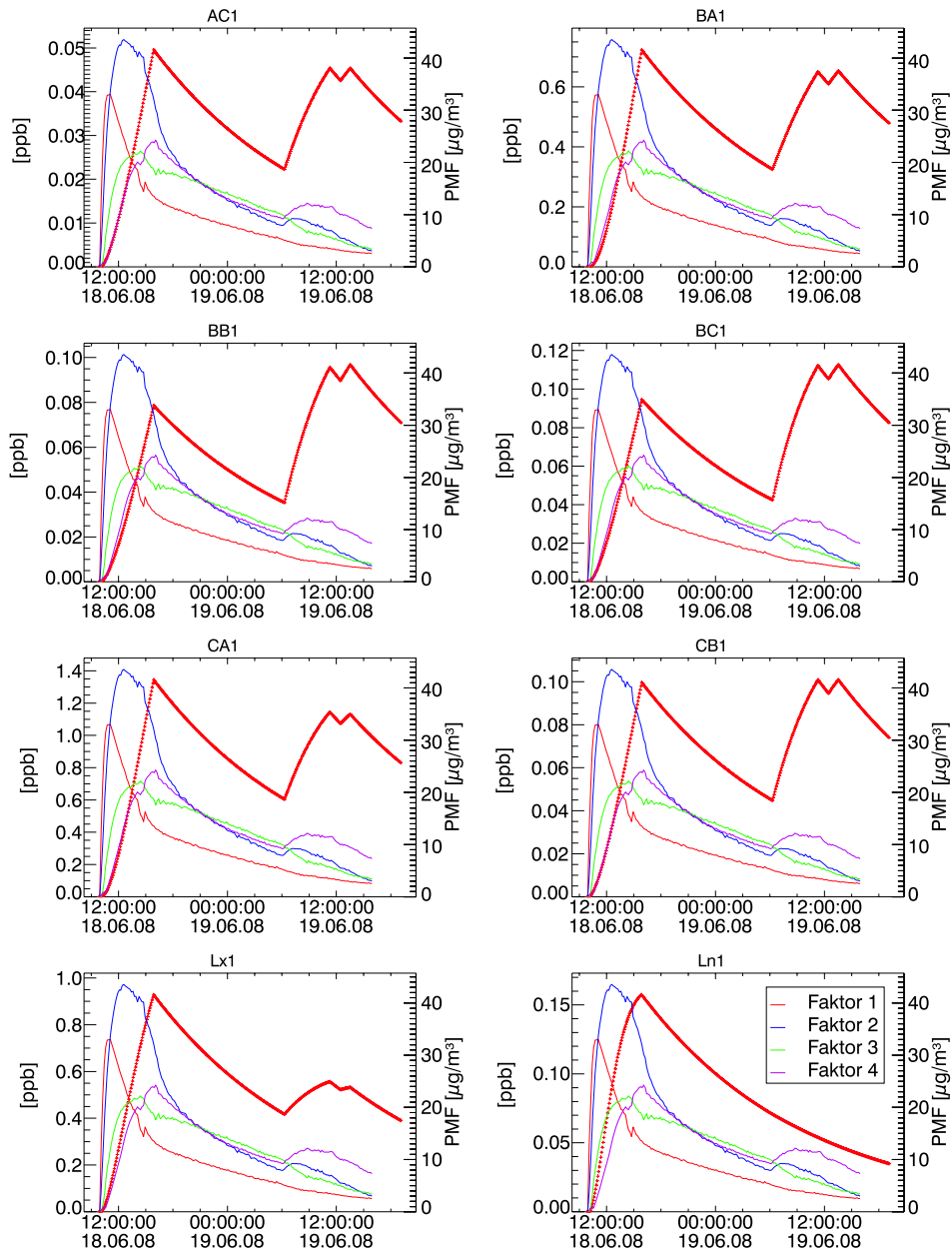


Abbildung C.3.: Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 3

C. Modellierung eines photochemischen Alterungsexperiments

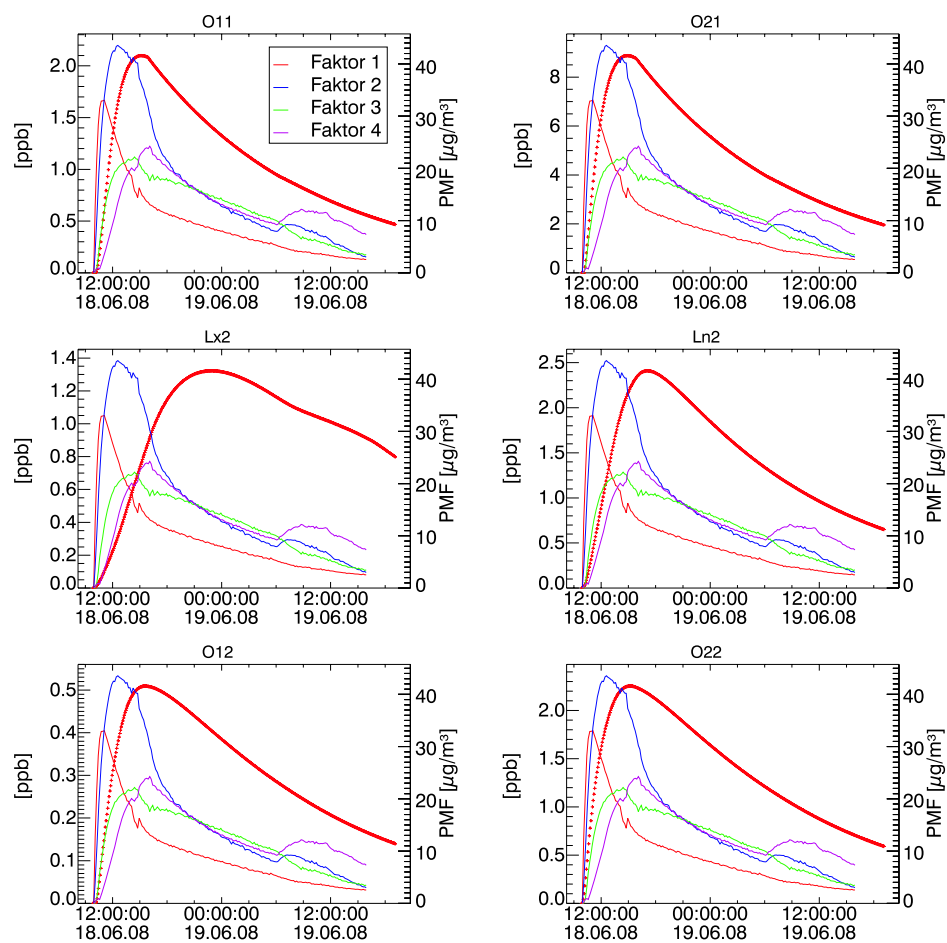


Abbildung C.4.: Zeitreihen der SAPHIR-Modellierung, Teil 4

D. Abkürzungsverzeichnis

AIDA	Aerosol Interactions and Dynamics in the Atmosphere
AMS	Aerosolmassenspektrometer
BMT	Borealer Monoterpen-Mix
CCN	Cloud condensation nucleus
CPC	Condensation particle counter
CE	Collection efficiency (Sammeleffizienz)
CSTR	Continuously stirred tank reactor
BVOC	Biogenic Volatile Organic Compounds
BSOA	Biogenes sekundäres organisches Aerosol
DMA	Differential Mobility Analyzer
DOAS	Differentielle Optische Absorptionsspektroskopie
EUC07, EUC08	EUCAARI-Experimente aus den jeweiligen Jahren 2007 oder 2008
EUCAARI	European integrated project on aerosol cloud climate and air quality interactions
FEP	Perfluorethylenpropylen
FWHM	Full width at half maximum
GC	Gaschromatograph
HEPA	High Efficiency Particle Absorber
HOA	Hydrogeniertes organisches Aerosol
HTDMA	Hygroskopizitäts-Tandem-DMA
HR-ToF-AMS	High-resolution time-of flight Aerosol Massenspektrometer
IDL	Interactive Data Language
IE	Ionisierungseffizienz
IN	Ice nucleus
JPAC	Jülich Plant Aerosol Atmosphere Chamber
Lox	Lipoxygenase
MFR	Mass fraction remaining
MS	Massenspektrum
MUC09	MUCHACHAS-Experimente aus dem Jahr 2009
MUCHACHAS	Multiple Chamber Aerosol Chemistry and Aging Study

D. Abkürzungsverzeichnis

OA	organisches Aerosol
OOA	Oxygeniertes organisches Aerosol
OVOC	Oxygenated volatile organic compounds
PM ₁	Partikel kleiner als 1 μm
PMF	Positive Matrix-Faktorisierung
ppb	Parts per billion
ppm	Parts per million
ppt	Parts per trillion
PSL	Polystyrol-Latex
PToF	Particle time-of-flight
PTR-MS	Protonentransferreaktions-Massenspektrometer
Q-AMS	Quadrupol Aerosol Massenspektrometer
SAPHIR	Simulation of Atmospheric Chemistry in a large Reaction chamber
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SOA08	Experimente an AIDA im Jahr 2008
SOA	Sekundäres organisches Aerosol
SQT	Borealer Sesquiterpen-Mix
TME	Tetramethylethylen
UMR	Unit mass resolution
UV	Ultraviolett
VFR	Volume fraction remaining
VIS	Visible light
VOC	Volatile Organic Compound
VTDMA	Volatilitäts-Tandem-DMA

E. Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Christian Spindler
Geburtsdatum 30.12.1981
Geburtsort Münchberg

Studium und Schulausbildung

04/2007–03/2010 Doktorand und wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, ICG-2, Forschungszentrum Jülich
11/2006–03/2007 Visiting Student am Department of Physics of Complex Systems und am Department for Environmental Sciences, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
01/2006–10/2007 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Experimentelle Physik I, Universität Würzburg
03/2005–12/2005 Diplomarbeit in experimenteller Ultrakurzzeitphysik mit dem Titel *Adaptive Femtosecond Near-Field Control*
10/2001–12/2005 Studium der Physik (Diplom) an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
09/1992–07/2001 Naturwissenschaftlich-technologisches Gymnasium Naila

Stipendien und Weiterbildung

06/2007 Teilnahme an der Summer School „*Nucleation and Growth of Atmospheric Aerosols*“, Hyvitiälä, Finnland
07/2006 Minerva Fellowship für einen Forschungsaufenthalt am Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel
08/2004 Teilnahme an einer Sommerakademie in Ftan (Schweiz) in der Gruppe „*Complex Systems and Artificial Life*“
03/2004–12/2005 Stipendiat der Studienstiftung des deutschen Volkes e.V.

E. Curriculum Vitae

F. Publikationen

Thema: Aerosol Chemie und Physik

Novel method of generation, hygroscopic properties, and cloud condensation nuclei activation of $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ and CaCO_3 aerosols, D. Zhao, A. Buchholz, Th. F. Mentel, K.-P. Müller, J. Borchart, A. Kiendler-Scharr, C. Spindler, R. Tillmann, A. Trimborn, A. Wahner, T. Zhu, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **10**, 8009-8049 (2010)

The chemical and microphysical properties of secondary organic aerosols from Holm Oak emissions, N. Lang-Yona, Y. Rudich, Th. F. Mentel, A. Buchholz, A. Kiendler-Scharr, E. Kleist, C. Spindler, R. Tillmann, J. Wildt, Atmospheric Chemistry and Physics Discussions **10**, 4753-4788 (2010)

Heterogeneous freezing of droplets with immersed mineral dust particles - measurements and parameterization, D. Niedermeier, S. Hartmann, R. A. Shaw, D. Covert, Th. F. Mentel, J. Schneider, L. Poulain, P. Reitz, C. Spindler, T. Clauss, A. Kiselev, E. Hallbauer, H. Wex, K. Mildnerberger und F. Stratmann, Atmospheric Chemistry and Physics **10**, 3601-3614 (2010)

Aerosol Mass Spectrometric Features of Biogenic SOA: Observations from a Plant Chamber and in Rural Atmospheric Environments, A. Kiendler-Scharr, Q. Zhang, T. Hohaus, E. Kleist, A. Mensah, Th. F. Mentel, C. Spindler, R. Uerlings, R. Tillmann und J. Wildt, Environmental Science & Technology **43**, 8166-8172 (2009)

Retrieval of aerosol complex refractive index by combining cavity ring down aerosol spectrometer measurements with full size distribution information, C. Spindler, A. Abo Riziq und Y. Rudich, Aerosol Science and Technology **41**, 1011-1017 (2007)

The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS) E. Dinar, A. Abo Riziq, C. Spindler, C. Erlick, G. Kiss und Y. Rudich, Faraday Discussions **137**, 279-295 (2007)

Thema: Ultrakurzzeitoptik

Field control in the tight focus of polarization-shaped laser pulses, C. Spindler, W. Pfeiffer und T. Brixner, Applied Physics B **89**, 553-558 (2007)

Adaptive subwavelength control of nano-optical fields, M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. J. García de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler und F. Steeb, Nature **446**, 301-304 (2007)

F. Publikationen

Adaptive control of nanoscopic photoelectron emission, M. Aeschlimann, M. Bauer, D. Bayer, T. Brixner, F. J. García de Abajo, W. Pfeiffer, M. Rohmer, C. Spindler und F. Steeb, *Ultrafast Phenomena XV* **88**, 633 (2007)

Adaptive ultrafast nano-optics in a tight focus, T. Brixner, F. J. García de Abajo, C. Spindler und W. Pfeiffer, *Applied Physics B* **84**, 89-95 (2006)

Ultrafast adaptive optical near-field control, T. Brixner, F. J. García de Abajo, J. Schneider, C. Spindler und W. Pfeiffer, *Physical Review B* **73**, 125437 (2006)

G. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Leuten bedanken, die das Gelingen dieser Promotion ermöglicht haben.

- Ich danke Herrn Prof. Dr. Ralf Koppmann sehr herzlich für die Übernahme des Referats, für viele Anregungen, die diese Arbeit bereichert haben, und für die hervorragende Unterstützung bei der Vorbereitung des Promotionsverfahrens.
- Ebenso geht ein herzliches Dankeschön an Herrn Prof. Dr. Andreas Wahner für die Übernahme des Koreferats und für die Möglichkeit, im ICG-2 des Forschungszentrums Jülich die Arbeiten für diese Promotion durchführen zu können.
- Meinem Betreuer Herrn PD Dr. Thomas Mentel gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung eines spannenden Themas, für die unzähligen fruchtbaren Diskussionen und die Möglichkeit, mit vielen interessanten Leuten innerhalb und außerhalb des Forschungszentrums Jülich kooperieren zu können.
- Ich bedanke mich bei Frau PD Dr. Astrid Kiendler-Scharr und Herrn Dr. Achim Trimborn für ihren unerschöpflichen Erfahrungsschatz mit dem Aerosol-Massenspektrometer und die große Hilfsbereitschaft bei der Beseitigung kleinerer und größerer Launen dieser Instrumente.
- Klaus-Peter Müller danke ich ganz herzlich für eine großartige Büroatmosphäre, für wunderbare Diskussionen über Kabarett und das Frankenland, sowie für einen ausgezeichneten Espresso.
- An Dr. Ralf Tillmann geht ein großes Dankeschön für tiefe und wertvolle Einblicke in die Chemie und insbesondere die Unterstützung bei der Modellierung eines SAPHIR-Experiments.
- Vielen Dank an Angela Buchholz für die sehr gute Zusammenarbeit bei diversen Messkampagnen, besonders auch für die Unterhaltung während der Fahrten zu eben diesen Kampagnen in unserem guten alten Renault.
- Dr. Thorsten Hohaus danke ich für instrumentelle und analytische Hilfe rund um das SMPS, aber natürlich auch für viel Plauderei.
- Für die Teamarbeit bei gemeinsamen Messungen, professionelle Auf- und Abbauaktionen bei diversen Kampagnen sowie die fabelhafte Einarbeitung in die Massenspektrometrie bin ich Dr. Amewu Mensah sehr dankbar.
- Für die spannenden Experimente an der Pflanzenkammer und großartige Unterstützung während der Messungen bedanke ich mich bei dem ICG-3-Teil des JPAC-Teams: PD Dr. Jürgen Wildt, Dr. Einhard Kleist und Ricarda Uerlings.

G. Danksagung

- I thank Eva Emmanuelsen and Kent Salo for wonderful collaborations during several measurement campaigns and many insights into the lives of Swedish PhD students.
- Vielen Leuten, die ich auf Messkampagnen kennen lernte, gebührt mein Dank für wertvolle Diskussionen und Unterstützung. Besonders hervorheben möchte ich an dieser Stelle Paul Reitz, Markus Ziese, Dr. Laurant Poulain und Lars Müller.
- Ich danke unseren IT-Fachleuten Helga London und Michael Decker für die immer zuverlässige und freundliche Unterstützung rund um Büro- und Messcomputer.
- Dr. Cornelia Richter und PD Dr. Martin Schultz danke ich für die Laufkunden, die uns auch immer wieder einmal auf unseren Hausberg führten und die eine gute Kraftquelle für frische Taten am Nachmittag waren.
- Brigitte Berger möchte ich sehr herzlich danken für die unermüdliche und freundliche Unterstützung bei allen Verwaltungsangelegenheiten.
- Ich möchte mich bei allen Leuten bedanken, die bei meinen diversen Probenvorträgen nicht mit konstruktiver Kritik geizt haben.
- I would like to thank Dr. Donna Sueper and Ingrid Ulbrich for providing excellent software for the analysis of AMS data. Moreover, thanks to the overall AMS community for providing fast and professional assistance whenever strange things happen with the AMS.
- Beyond the scope of this work I like to thank Prof. Dr. Yinon Rudich for three exciting and successful months in his group.
- PD Dr. Thomas Mentel, Dr. Ralf Tillmann, Dr. Achim Trimborn, Dr. Felix Steeb und Natascha Spindler haben diese Arbeit oder Teile daraus Korrektur gelesen. Hierfür und für alle Anregungen herzlichen Dank. Danke auch an Prof. Dr. Ralf Koppmann und Prof. Dr. Andreas Wahner für die vielen Vorschläge, wie eine Vorversion dieser Arbeit verbessert werden konnte.
- Meinem Vater und meiner viel zu früh verstorbenen Mutter danke ich für die immer bedingungslose Liebe und Unterstützung während des gesamten Weges. Ohne die erfahrene Freiheit wäre vieles nicht möglich gewesen.
- Schließlich möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner lieben Frau Natascha bedanken, für die immerwährende Motivation, unendlich viele Diskussionen auch über unser beider Arbeit, sowie die fantastische fachliche und geistige Unterstützung vom anderen Ende der Welt.

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation in der gegenwärtigen oder einer anderen Fassung noch keinem anderen Fachbereich einer Hochschule zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt.

1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**
by M. Kloppisch (2008), XII, 188 pages
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT
Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal
SYNTHESIS REPORT**
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**
Results of a bilateral German-Turkish Research Project
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jüngerer Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs
Final Report
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**
von M. Müller (2008), 207 Seiten
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**
(2009), ca. 230 Seiten
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**
by J. Toscano (2009), 168 pages
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten
ISBN: 978-3-89336-557-9

30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**
von S. Zügner (2009), 136 Seiten
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),
Getr. Pag.
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuelten Kombikraftwerken**
von M. Müller (2009), 155 Seiten
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**
von M. Ettler (2009), 138 Seiten
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**
by A. J. Ellett (2009), 176 pages
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**
(2009), 217 Seiten
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten
(2009), xi, 202 Seiten
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of ¹⁴C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO₂-Einsparpotenziale bis 2030**
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**
Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft
von T. Feck (2009), 180 Seiten
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**
by T. Hohaus (2009), 156 pages
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H₂-Rekombinatorelementen in Leichwasserreaktoren**
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**
by R. Müller (2010), 116 pages
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**
by J. Zhang (2010), X, 109 pages
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO₂**
Studie im Auftrag des BMWi
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**
von M. Betz (2010), xii, 112 Seiten
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten
ISBN: 978-3-89336-622-4

