

# Unterdrückte Partikelbildung durch kinetisch kontrollierten Ozon-entzug: zur Bedeutung der Chemie kurzlebiger Spezies bei der Alkenozonolyse\*\*

Jan L. Wolf, Martin A. Suhm und Thomas Zeuch\*

Atmosphärische Aerosole beeinflussen die menschliche Gesundheit, die Chemie von Spurengasen in der Atmosphäre und – über die Strahlungsbilanz der Erde – das Klima.<sup>[1,2]</sup> Es ist Konsens, dass mittelflächige organische Verbindungen, die in der Atmosphäre durch Oxidation von anthropogenen und biogenen Substanzen entstehen, zum Wachstum und zur Masse von atmosphärischen Aerosolen beitragen.<sup>[2]</sup> Auch wenn das Aerosolbildungspotenzial und der potenzielle Einfluss dieser Substanzen auf den Strahlungshaushalt der Erde seit den frühen Studien von Tyndall, Haagen-Smit und Went<sup>[3]</sup> diskutiert wurden, konnte die tatsächliche quantitative Dimension des biogenen Beitrags zur atmosphärischen Partikelmasse nur unzureichend charakterisiert werden, wobei Schätzungen von 11.2 bis zu 270 Tg a<sup>-1</sup> reichen.<sup>[4-6]</sup> Spontane Nukleationsereignisse wurden unter vielen atmosphärischen Bedingungen beobachtet.<sup>[7]</sup> Zu ihrer Erklärung wurden verschiedene Mechanismen vorgeschlagen, unter anderem ioneninduzierte Nukleation, homogene Nukleation von verschiedenen Partikelvorläufern (z. B. biogenen oder auch iodhaltigen Substanzen) und Keimbildung in binären Gemischen unter Beteiligung von Schwefelsäure.<sup>[8]</sup> Es ist jedoch unklar, welcher dieser Mechanismen in der unteren Troposphäre dominiert. Für ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist neben der durch OH<sup>[9]</sup> und NO<sub>3</sub><sup>[10]</sup> initiierten Oxidation vor allem die Ozonolyse eine bekannte Partikelquelle.

In den letzten Jahren und Jahrzehnten wurde mit großem Einsatz versucht, den Nukleationsmechanismus bei der Alkenozonolyse in Labor- und Rauchkammerexperimenten aufzuklären.<sup>[2,10-17]</sup> Sowohl in Flüssig- als auch Gasphase laufen die ersten Reaktionsschritte nach dem Criegee-Mechanismus ab.<sup>[14]</sup> Die anschließenden Oxidationsschritte sind hingegen sehr komplex und nur in Teilen verstanden.<sup>[15]</sup> Dieser Umstand erschwert die Identifikation der nukleierenden Partikel und erfordert den Einsatz indirekter Methoden. Das Potenzial, sekundäres organisches Aerosol (SOA) zu bilden, wurde für die beiden repräsentativen Ter-

pene  $\alpha$ -Pinen (endocyclische Doppelbindung) und  $\beta$ -Pinen (exocyclische Doppelbindung) bezüglich der Einflussgrößen Struktur,<sup>[10,11,13,16,17]</sup> Anwesenheit von OH-Radikalen,<sup>[10,13]</sup> Luftfeuchtigkeit<sup>[10,12]</sup> und Hintergrundaerosol<sup>[16]</sup> untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass vereinfachte Oxidations- und Nukleationsmodelle einige der beobachteten Trends vorhersagen können.<sup>[13,18]</sup> In den meisten der zitierten Studien wird die Aerosolbildung nach dem klassischen Mechanismus diskutiert, nach dem multifunktionelle, schwer flächige Reaktionsprodukte in Übersättigung auftreten und eine homogene Selbstnukleation einsetzt.<sup>[8]</sup> Allerdings können die Dampfdrücke dieser Spezies nur grob abgeschätzt werden,<sup>[16,19-21]</sup> weshalb verschiedene Produktklassen wie Dicarbonsäuren,<sup>[16]</sup> Sekundärozonide,<sup>[11]</sup> thermisch stabilisierte Criegee-Intermediate<sup>[12]</sup> oder Hydroxyhydroperoxide<sup>[22]</sup> diskutiert wurden. Dennoch scheint eine homogene Keimbildung vieler dieser Substanzen fragwürdig.

In jüngerer Zeit ist die Beteiligung heterogener Prozesse an der Aerosolbildung stärker in den Vordergrund gerückt. Jang et al. konnten den fördernden Einfluss von säurekatalysierten heterogenen Reaktionen auf die SOA-Bildung zeigen.<sup>[23]</sup> Zhang et al. berichteten, dass stabile Komplexe aus Schwefelsäure und organischen Säuren die Nukleationsbarriere senken können.<sup>[24]</sup> Auch wurde die Bildung von Oligomeren in der Partikelphase nachgewiesen.<sup>[17,25,26]</sup> Das steht im Widerspruch zur klassischen Sichtweise, nach der Oxidationsprodukte nach der Keimbildung oder Kondensation keine weiteren Reaktionen eingehen. Vor kurzem haben Bonn et al. einen Mechanismus für organische Nukleation vorgeschlagen, der Sekundärozonide als Nukleationskeime beinhaltet, die durch heterogene Reaktionen mit Peroxyradikalen (RO<sub>2</sub>) aktiviert werden.<sup>[27]</sup> Heaton et al.<sup>[28]</sup> konnten zeigen, dass Oligomere schon in sehr frühen Stadien der SOA-Bildung auftreten, was einen Mechanismus nahelegt, der nur wenige Schritte bis zum Phasenübergang aufweist.

Die Aufklärung von Phasenübergangsmechanismen in reaktiven Systemen ist durch die begrenzte Nachweisempfindlichkeit für die nukleierenden Spezies erschwert. Dies gilt gleichermaßen für die Bildung von SOA wie auch für die Rußbildung bei der Verbrennung. Es hat sich als ein erfolgreicher Ansatz herausgestellt, solche Systeme unter neuen Bedingungen zu studieren, wie etwa durch die gemeinsame Untersuchung der Interaktion von organischen und anorganischen Aerosolanteilen, wodurch beispielsweise der große Einfluss heterogener Prozesse aufgedeckt wurde.<sup>[23]</sup>

In einer aktuellen Studie haben wir kinetische Modelle zur Beschreibung der Bildung von Rußvorläuferspezies und Flammengeschwindigkeiten von Kohlenwasserstoffen unter

[\*] J. L. Wolf, Prof. Dr. M. A. Suhm, Dr. T. Zeuch

Institut für Physikalische Chemie  
Tammannstraße 6, 37077 Göttingen (Deutschland)  
Fax: (+49) 551-39-3117  
E-Mail: tzeuch1@gwdg.de

[\*\*] Wir danken Prof. Urs Baltensperger für inspirierende Diskussionen und Prof. Karlheinz Hoyermann für die fortwährende Unterstützung, insbesondere für seine Ratschläge bezüglich der Chemie der Alkoxyradikale. Der DFG (GRK 782) und dem FCI danken wir für die finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200805189> zu finden.

vergleichsweise extremen Bedingungen analysiert.<sup>[29]</sup> Hier konnten Teilmechanismen isoliert und sensitive Reaktionen für Rußvorläufer und Flammengeschwindigkeiten herausgearbeitet werden. In Folgearbeiten konnten diese Ergebnisse auf neue Brennstoffmoleküle angewendet werden.<sup>[30]</sup> Diese Studien haben uns angeregt, die Partikelneubildung bei der Alkenozonolyse unter ungewöhnlichen Reaktionsbedingungen zu untersuchen. Die Idee ist, Ozon kinetisch kontrolliert aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Wenn es unter Alkenüberschuss schnell verbraucht wird, können an die Ozonkonzentration gekoppelte, kurzlebige Spezies wesentlich weniger zur Sekundärchemie beitragen, da viele dieser Reaktionen vergleichsweise langsam sind.<sup>[31]</sup> Diese Art der kinetischen Kontrolle erfordert hohe Ozon- und Alkenkonzentrationen. Der Empfindlichkeitsgewinn für die Sekundärchemie wird damit bezahlt, dass der Nukleationsprozess deutlich unempfindlicher auf die Substanzen mit der geringsten Flüchtigkeit reagiert. Daher zielt die vorliegende Studie explizit auf das Aufdecken von kinetischen Effekten und globalen mechanistischen Eigenschaften. Derartige kinetische Effekte wurden bislang nur selten diskutiert, wie z. B. durch Bonn et al. in der Untersuchung des Feuchtigkeitseinflusses auf Aerosolausbeuten.<sup>[11]</sup>

Für Ozonolyseexperimente mit hohen Stoffkonzentrationen ist die Verwendung eines kleinen Reaktors sinnvoll, da in größeren Reaktionskammern ein Großteil des Ozons unkontrollierbar während der Befüllung unter Einfluss großer lokaler Konzentrationsgradienten verbraucht würde. Daher haben wir einen 5 L fassenden Reaktor eingesetzt, der zuvor für die Untersuchung der Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch atomaren Sauerstoff verwendet wurde.<sup>[32]</sup> Die Reaktionszelle ist mit einem empfindlichen IR-Nachweis zur Konzentrationsbestimmung (Reaktanten, Produkte) ausgestattet. Vor jedem Experiment wurde die Zelle vierfach mit synthetischer Luft oder Stickstoff gespült und IR-spektroskopisch auf mögliche Rückstände der letzten Reaktionsmischung überprüft. Für die vorliegende Arbeit wurde der Aufbau mit einem „Scanning Mobility Particle Sizer“ (TSI 3936) und einer Verbindung zu einem Ozongenerator/-reservoir erweitert. Aufgrund der hohen Ausgangskonzentrationen der Reaktanten wird trotz des kleinen Reaktorvolumens ein günstiges Verhältnis zwischen reaktiven Stößen und Wandkollisionen gewährleistet. Als Modellalkene wurden 1-Methylcyclohexen (MCHe) und Methylencyclohexan (MCHA) verwendet. Beide Alkene bilden unter geeigneten Bedingungen durch ihre Oxidationsprodukte Partikel.<sup>[16,17]</sup> Sie stellen zudem Prototypen für endo- und exocyclische Terpene wie  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen dar. Im Vergleich zu den Pinenen besitzen die Alkene deutlich höhere Dampfdrücke, sodass wesentlich größere Alkenüberschüsse erreicht werden können. MCHe und MCHA haben dieselbe Molekülmasse und zeigen bei der Ozonolyse eine vergleichbare Sekundärchemie, während sich ihre Reaktionsgeschwindigkeit mit  $O_3$  um etwa einen Faktor 15<sup>[16]</sup> unterscheidet, wodurch sie günstige Kandidaten für eine kinetisch orientierte Untersuchung darstellen.

In Abbildung 1 sind die verwendeten Alken- und Ozonkonzentrationen in unserer Untersuchung im Vergleich zu früheren Studien zu sehen. Sowohl die Alken- als auch die Ozonkonzentration wurde um bis zu eine Größenordnung

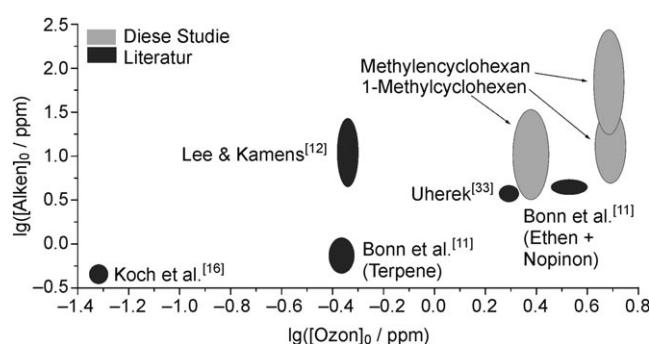


Abbildung 1. Überblick über die verwendeten Alken/Ozon-Konzentrationen in früheren Untersuchungen zur Partikelbildung aus Alkenozonolysen<sup>[11,12,16,33]</sup> im Vergleich zur vorliegenden Studie.

variiert, während die kleinsten Konzentrationen mit einigen Experimenten von Bonn et al.<sup>[11]</sup> und Uhreck<sup>[33]</sup> vergleichbar sind. In unseren Experimentreihen haben wir die Ozonausgangskonzentration jeweils bei 5 ppm belassen; für MCHe wurden Konzentrationen zwischen 5 und 60 ppm eingestellt und für MCHA zwischen 5 und 250 ppm. Alle Reaktionen wurden bei 1 bar in synthetischer Luft durchgeführt.

Unsere Experimente decken eine unerwartete Eigenschaft der Alkenozonolyse in der Gasphase auf, über die noch nicht berichtet wurde. Bei beiden Alkenen zeigt sich ein drastischer Abfall der erzeugten Gesamtpartikelkonzentration bei zunehmenden Alkenüberschüssen. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen für ausgewählte Alkenüberschüsse werden in Abbildung 2 dargestellt. Bei MCHA ver-

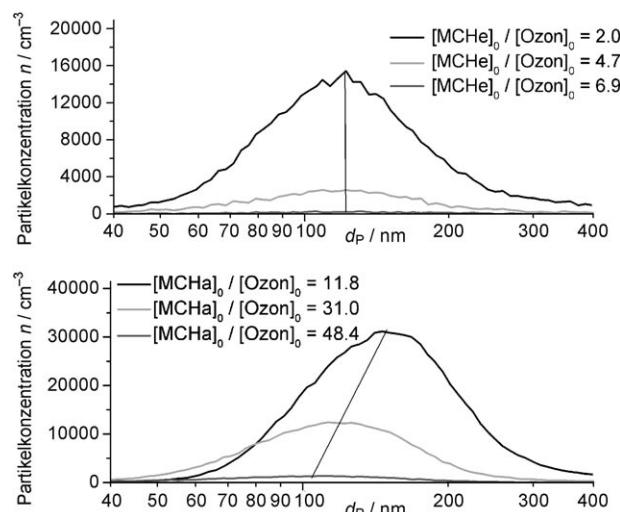
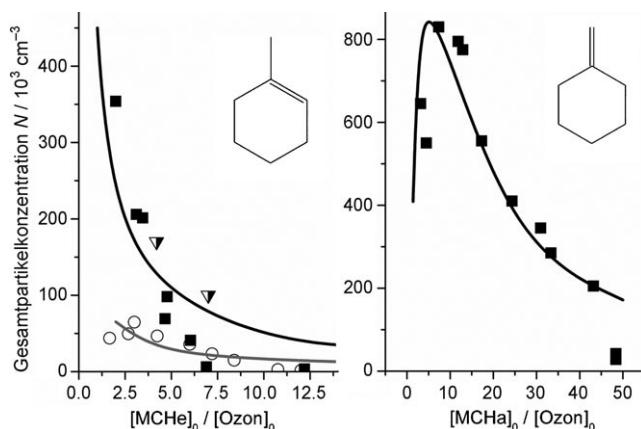


Abbildung 2. Einfluss des Alkenüberschusses auf die Partikelgrößenverteilungen aus der Ozonolyse von MCHe (oben) und MCHA (unten).

ringert sich der Mediandurchmesser der Partikelverteilung geringfügig von 140 zu 110 nm, während er bei MCHe nahezu konstant bei 115 nm verbleibt. Der am deutlichsten ausgeprägte Unterschied ist jedoch der wesentlich geringere Alkenüberschuss, der bei MCHe im Vergleich zu MCHA für eine Unterdrückung der Keimbildung benötigt wird. Dieser Zu-

sammenhang ist deutlicher in Abbildung 3 zu erkennen, in der die Gesamtpartikelkonzentration als Funktion des Konzentrationsverhältnisses Alken/Ozon aufgetragen ist.



**Abbildung 3.** Maximale Gesamtpartikelkonzentration  $N$  aus der Ozonolyse von MCHe (links) und MCHA (rechts). Quadrate/Dreiecke: 5 ppm  $O_3$  in synthetischer Luft; Kreise: 2.5 ppm  $O_3$  in synthetischer Luft. Dreiecke bedeuten Vertauschung der Befüllabfolge. Die Experimente wurden bei 1 bar und 298 K durchgeführt. Die Kurven zeigen die qualitativ vorhergesagten Partikelvorläuferkonzentrationen nach 10 min.

Bei MCHe, das wesentlich schneller verbraucht wird als MCHA, sehen wir einen kontinuierlichen Abfall der Partikelanzahl mit steigender MCHe-Konzentration und schließlich eine nahezu vollständige Unterdrückung der Partikelneubildung bei 5 ppm Ozon und 35 ppm MCHe. Bei MCHA steigt die Gesamtpartikelkonzentration zunächst an und fällt danach bei Verhältnissen oberhalb von 7:1 ab. Außerdem ist ein deutlich größerer Überschuss von 250 ppm MCHA für eine ausgeprägte Unterdrückung notwendig. Der Anstieg der Partikelbildung bei kleinen Konzentrationen lässt sich auf die langsamere Reaktionsgeschwindigkeit von MCHA mit Ozon zurückführen. Hier wird das Maximum der Partikelkonzentration nicht erreicht, da die Partikelprobenentnahme bei allen Experimenten zur gleichen Zeit (10 min) begonnen wurde.

Trotz der Verwendung eines kleinen Reaktors müssen im Hinblick auf die kurzen Reaktionszeiten bei hohen Alkenkonzentrationen Effekte der Befülltechnik in Betracht gezogen werden. In unseren Experimenten wird die Zelle zunächst mit Ozon gefüllt. Anschließend werden das Alken und danach das Badgas automatisch innerhalb von jeweils 5 s hinzugefügt. Die Chemie in der Mischzone ist mit ihrer Bandbreite von Alken/Ozon-Konzentrationsverhältnissen stark durch Diffusion beeinflusst. Hierbei ist die Konzentration der zweiten Komponente im Vergleich zur ersten lokal stark erhöht. Um diesen Einfluss zu überprüfen, wurde in einigen Experimenten die Befüllreihenfolge vertauscht, mit der Folge, dass die zur Unterdrückung benötigte MCHe-Konzentration größer ist (Faktor 2.5, hier nicht wiedergegeben) und für  $[MCHe]_0/[Ozon]_0$ -Verhältnisse um 7:1 im Gegensatz zur Standardbefüllung immer noch signifikante Partikelbildung beobachtet werden kann (Abbildung 3, Dreiecke).

Dies ist wenig verwunderlich angesichts der Tatsache, dass die Ozonolyse in diesem Fall trotz global hoher Alkenkonzentrationen in der Mischungszone zum Teil unter lokalem Ozonüberschuss stattfindet. Für eine weitere Charakterisierung der Nukleationsunterdrückung wurde eine Messreihe mit 2.5 ppm Ozon und 3–30 ppm MCHe durchgeführt (Abbildung 3, links). Die Partikelneubildung lässt sich auch in dieser Reihe unterdrücken, jedoch mit einem flacheren Abfall.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass die zur Unterdrückung der Keimbildung notwendigen Alkenkonzentrationen bei der Verwendung von Pinenen und anderen biogenen Terpenen aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke vermutlich nicht erreicht werden können. Bei mehreren Experimenten mit MCHe und 5 ppm Ozon haben wir 230–450 ppm Cyclohexan (CH) als OH-Fänger hinzugegeben. Es wurden weniger, dafür jedoch größere Partikel gebildet, während die Nukleationsunterdrückung nicht beeinflusst wurde (siehe Hintergrundinformationen).

Wie lassen sich diese Beobachtungen erklären? Die für MCHe und MCHA unterschiedlichen Ozonverbrauchs geschwindigkeiten legen nahe, dass ein kinetischer Effekt vorliegt. Diese Annahme wird auch durch die Experimente mit 2.5 ppm Ozon gestützt, bei denen die Ozonverbrauchs geschwindigkeit bei gleichem MCHe/Ozon-Verhältnis um einen Faktor 4 geringer ist, was sich in dem signifikant flacheren Abfall der Kurve in Abbildung 3 äußert. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Ozon selbst oder eine kurzlebige Spezies, deren Konzentration stark an die von Ozon koppelt, an sekundären Reaktionen im Nukleationsmechanismus beteiligt ist. Ozon reagiert nur mit Radikalen schnell. Reaktionen mit olefinischen Produkten sind nicht konkurrenzfähig. Alkylradikale reagieren mit Ozon unter O-Atom-Übertragung, wodurch chemisch aktivierte Alkoxyradikale entstehen, die anschließend über C-H- und C-C-Bindungsbrüche zerfallen.<sup>[34]</sup> Für größere lineare und cyclische Radikale dominieren die C-C-Bindungsbrüche aufgrund der niedrigeren Barrieren, wie wir für die analogen Reaktionen mit O-Atomen gezeigt haben.<sup>[35,36]</sup> Dieser Reaktionstyp sollte keine Nukleationskeime bilden, da eher Produkte mit höherer Flüchtigkeit entstehen.

Wesentlich wahrscheinlicher sind Reaktionen mit den vergleichsweise stabilen Peroxy- und Alkoxyradikalen (RO), die zu den häufigsten Radikalspezies der Atmosphäre gehören.<sup>[37]</sup> In den Ozonolysereaktionen entstehen  $RO_2$ -Radikale aus der Addition von  $O_2$ -Molekülen an Alkylradikale, während RO-Radikale aus der Selbstreaktion der Peroxyradikale stammen.<sup>[37,38]</sup> In den vorgeschlagenen Oxidationsmechanismen von MCHe und MCHA<sup>[16]</sup> kommen RO/ $RO_2$ -Reaktionen in mehreren Schritten vor.

Neuere Studien haben die komplexe Chemie von größeren RO-Radikalen<sup>[39]</sup> und deren potenzielle Bedeutung in der SOA-Bildung<sup>[40]</sup> beleuchtet. Für Rauchkammerexperimente postulieren Bonn et al.<sup>[27]</sup> dass Reaktionen von Peroxyradikalen mit schwerflüchtigen Produkten aus der Alkenozonolyse die Neubildung von Partikeln und ihr Wachstum zu einer detektierbaren Größe bewirken. Unter dieser Annahme könnten sowohl die an den schnellen Ozonverbrauch gekoppelte Entfernung der  $RO_2$ -Radikale aus dem Reaktionsraum als auch die Reaktionen von RO-Radikalen mit anderen Radikalen oder Partikeln eine wichtige Rolle spielen.

onsgemisch als auch die Ozonreaktionen im RO/RO<sub>2</sub>-System die Nukleationsunterdrückung erklären. Hieran könnte die Reaktion RO + O<sub>3</sub> → RO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> beteiligt sein. Für diesen Reaktionstyp liegen keine kinetischen Daten vor. Für die analoge Reaktion C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O + NO<sub>3</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub> + NO<sub>2</sub> wird von Ray et al. ein hoher Geschwindigkeitskoeffizient mit  $k = 2 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben.<sup>[41]</sup> Die Analogie des Sauerstofftransfers zu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikalen durch O, O<sub>3</sub> und NO<sub>3</sub> wurde durch Hoyermann et al. detailliert untersucht.<sup>[34]</sup> Falls der O-Atom-Transfer durch Ozon auf große RO-Radikale zum RO-Zerfall und zu Reaktionen mit O<sub>2</sub> konkurrenzfähig ist, ergibt sich die folgende Reaktionskette:



Diese Kette erhöht folglich die RO<sub>2</sub>-Konzentrationen, da der Verlustkanal durch den Alkoxyzerfall (Bildung von kleineren Carbonylverbindungen und Radikalen durch C-C-Bindungsbruch) so lange signifikant unterdrückt ist, wie Ozon im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Dieser Mechanismus könnte zum beobachteten Effekt des Ozonentzugs beitragen.

Unter der Annahme ähnlicher Zeitskalen der Sekundärchemie von MCHe und MCHA, die durch die vergleichbaren Oxidationsmechanismen gerechtfertigt ist,<sup>[16]</sup> würde der wesentlich schnellere O<sub>3</sub>-Verbrauch im Fall von MCHe bei deutlich kleineren Alkenüberschüssen zur Verminderung der RO<sub>2</sub>-Radikalkonzentrationen führen und folglich die Unterdrückung der Partikelbildung verursachen. Mit anderen Worten: Wenn Ozonverbrauch und Partikelbildung auf ähnlichen Zeitskalen ablaufen, ist die Quasistationaritätsbedingung (QSB) für RO<sub>2</sub>-Radikale oder andere beteiligte kurzlebige Spezies erfüllt, und es kann keine Unterdrückung beobachtet werden. Dies ist für Standardlaborexperimente in Rauchkammern bei niedrigen Reaktantenkonzentrationen sicherlich erfüllt. Unter den Bedingungen unserer Experimente wird die QSB für kurzlebige Spezies durch den schnellen Ozonverbrauch verletzt, was eine Unterdrückung der Nukleation bewirkt.

Wir haben ein vereinfachtes, qualitatives kinetisches Modell formuliert, das in der Lage ist, die Unterdrückung der Keimbildung vorherzusagen (siehe Hintergrundinformationen). Dieser exemplarische Mechanismus umfasst die Bildung, den Zerfall und die Stabilisierung der Criegee-Intermediate und die Bildung von Sekundärozoniden (SOZ) durch Verwendung repräsentativer Isomere. Dieses „chemische Bündeln“ haben wir im Detail für Heptylperoxyisomere in Lit. [30] beschrieben. Die Bildung von Nukleationskeimen wird durch RO<sub>2</sub>-Addition an den SOZ beschrieben. RO<sub>2</sub>-Radikale werden sowohl in einem unimolekularen Reaktionsschritt aus den Criegee-Intermediaten als auch in der oben genannten Reaktionskette gebildet. Für die Modellierung wurde der Mechanismus nicht verändert, nur der Geschwindigkeitskoeffizient für MCHe/MCHA + O<sub>3</sub> wurde angepasst.

Die Vorhersagen des Modells (Linien) sind zusammen mit den experimentellen Ergebnissen in Abbildung 3 dargestellt.

Die Simulation stimmt mit den Experimenten insbesondere bei geringeren Ozonverbrauchsgeschwindigkeiten gut überein. Bei den MCHe-Experimenten mit 5 ppm Ozon überstellt das Modell die relative Partikelbildung bei mittleren Alkenüberschüssen, bei MCHA nur bei den höchsten Alkenkonzentrationen. Die Experimente mit der vertauschten Befüllsequenz (Abbildung 3, Dreiecke) deuten an, dass dies auf die Mischungsbedingungen zurückzuführen ist. Es hat sich auch gezeigt, dass das Modell stabil gegenüber Änderungen in den Geschwindigkeitskoeffizienten ist, die im Rahmen der verfügbaren Daten zu uni- und bimolekularen Reaktionen der stabilisierten Criegee-Intermediate (SCI)<sup>[42,43]</sup> variiert wurden. Die erfolgreiche und robuste Modellierung der unterdrückten Nukleation legt nahe, dass der Partikelbildungsmechanismus Reaktionen von kurzlebigen Spezies wie RO<sub>2</sub> beinhaltet.

Wir haben auch einen alternativen Mechanismus unter Berücksichtigung von direkten SCI- und Hydroperoxidreaktionen<sup>[28]</sup> überprüft. Um dort eine Unterdrückung der Keimbildung zu erreichen, muss eine schnelle SCI verbrauchende Reaktion mit dem Alken eingebaut werden. Über ein konkurrenzfähiges Abfangen der SCI durch Alkene wurde jedoch noch nicht berichtet.<sup>[42]</sup> Aufgrund der hohen Empfindlichkeit einer solchen Abfangreaktion bezüglich der absoluten Alkenkonzentration konnten wir unsere Ergebnisse auf diesem Wege nicht nachbilden. An dieser Stelle zeigen sich also deutliche Hinweise auf die Bedeutung von Reaktionen kurzlebiger Spezies für die organische Partikelbildung während der Ozonolyse.

Die Vermutung, dass tatsächlich RO<sub>2</sub>-Radikale beteiligt sind, wird durch die Studie von Burkholder et al.<sup>[13]</sup> gestützt. Sie stellten in ihren Experimenten fest, dass bei der Ozonolyse von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen keine Nukleationsereignisse bei Verwendung von N<sub>2</sub> statt synthetischer Luft als Badgas auftreten. Die in Abwesenheit von O<sub>2</sub> fehlende Bildung von Peroxyradikalen aus R + O<sub>2</sub> kann ihre Ergebnisse erklären. Für MCHe haben wir auch N<sub>2</sub> als Badgas getestet. Bei 5 ppm Ozon reduziert sich die Partikelbildung um einen Faktor 2, bei 2.5 ppm Ozon um einen Faktor 8, wobei die Unterdrückung bei deutlich kleineren Alkenüberschüssen beobachtet werden kann. Dies impliziert, dass die Nukleationschwelle in N<sub>2</sub>-Atmosphäre bei wesentlich größeren O<sub>3</sub>-Konzentrationen liegt. Bei großen (Rest-)Konzentrationen von Ozon kann RO<sub>2</sub> aus Spuren von Sauerstoff und über die Reaktionsfolge R + O<sub>3</sub> → RO + O<sub>2</sub> und RO + O<sub>3</sub> → RO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> gebildet werden. Andererseits stellten Berndt et al. bei der Untersuchung der  $\alpha$ -Pinen-Ozonolyse in Gegenwart von SO<sub>2</sub><sup>[44]</sup> fest, dass die Verwendung von N<sub>2</sub> statt synthetischer Luft keinen Unterschied macht, wenn ein anderer Nukleationsmechanismus vorliegt.

Wir zeigen in dieser Studie die Unterdrückung der Partikelneubildung bei hohen Alkenüberschusskonzentrationen in Laborozonolyseexperimenten. Der Effekt wurde durch den neuen Ansatz des kinetisch kontrollierten Ozonentzugs entdeckt. Die vorgestellte Methode ist komplementär zu Produktanalysestudien, da eine Empfindlichkeit auf die Chemie von kurzlebigen Spezies durch die Trennung der unterschiedlichen Zeitskalen erreicht wird. Unsere Ergebnisse stützen die Hypothese, dass Peroxyradikale an der or-

ganischen Nukleation und an Mechanismen des Partikelwachstums<sup>[27]</sup> beteiligt sind. Der vorgestellte Ansatz hat das Potenzial, wertvolle Vergleichsdaten für die Untersuchung der Chemie transienter Spezies während der organischen Partikelneubildung bereitzustellen.

Eingegangen am 23. Oktober 2008  
Online veröffentlicht am 10. Februar 2009

**Stichwörter:** Aerosole · Alkene · Atmosphärenchemie · Ozonolyse

- [1] IPCC, 2007: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis*. (Hrsg.: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller), Cambridge University Press, Cambridge, **2007**, S. 555.
- [2] M. Kanakidou, J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, I. Barnes, F. J. Dentener, M. C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C. J. Nielsen, E. Swietlicki, J. P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G. K. Moortgat, R. Winterhalter, C. E. L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E. G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* **2005**, 5, 1053–1123.
- [3] F. W. Went, *Nature* **1960**, 187, 641–643.
- [4] M. O. Andreae, P. J. Crutzen, *Science* **1997**, 276, 1052–1058.
- [5] K. Tsigaridis, M. Kanakidou, *Atmos. Chem. Phys.* **2003**, 3, 1849–1869.
- [6] R. G. Derwent, M. E. Jenkin, C. E. Johnson, D. S. Stevenson, *J. Atmos. Chem.* **2003**, 44, 57–95.
- [7] M. Kulmala, H. Vehkamäki, T. Petäjä, M. dal Maso, A. Lauri, V. M. Kerminen, W. Birmili, P. H. McMurry, *J. Aerosol Sci.* **2004**, 35, 143–176.
- [8] J. H. Seinfeld, S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, New York, **1998**, S. 545.
- [9] M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M. O. Andreae, P. Artaxo, W. Maenhaut, *Science* **2004**, 303, 1173–1176.
- [10] B. Bonn, G. K. Moortgat, *Atmos. Chem. Phys.* **2002**, 2, 183–196.
- [11] B. Bonn, G. Schuster, G. K. Moortgat, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 2869–2881.
- [12] S. Lee, R. M. Kamens, *Atmos. Environ.* **2005**, 39, 6822–6832.
- [13] J. B. Burkholder, T. Baynard, A. R. Ravishankara, E. R. Lovejoy, *J. Geophys. Res.* **2007**, DOI: 10.1029/2006JD007783.
- [14] R. Criegee, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 765–771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 745–752.
- [15] R. Atkinson, J. Arey, *Atmos. Environ.* **2003**, 37, 197–219.
- [16] S. Koch, R. Winterhalter, E. Uhreik, A. Kollof, P. Neeb, G. K. Moortgat, *Atmos. Chem. Phys.* **2000**, 34, 4031–4042, zit. Lit.
- [17] S. Gao, M. Keywood, N. L. Ng, J. Surratt, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 10147–10164.
- [18] M. E. Jenkin, *Atmos. Chem. Phys.* **2004**, 4, 1741–1757.
- [19] D. Mackay, A. Bobra, D. W. Chan, W. Y. Chiu, *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 645–649.
- [20] K. G. Joback, R. C. Reid, *Chem. Eng. Commun.* **1987**, 57, 233–243.
- [21] W. E. Asher, J. F. Pankow, G. B. Erdakos, J. H. Seinfeld, *Atmos. Environ.* **2002**, 36, 1483–1498.
- [22] H. J. Tobias, P. J. Ziemann, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 6129–6135.
- [23] M. Jang, N. M. Czoschke, S. Lee, R. M. Kamens, *Science* **2002**, 298, 814–817.
- [24] R. Zhang, I. Suh, J. Zhao, D. Zhang, E. C. Fortner, X. Tie, L. T. Molina, M. J. Molina, *Science* **2004**, 304, 1487–1490.
- [25] A. Limbeck, M. Kulmala, J. Puxbaum, *Geophys. Res. Lett.* **2003**, DOI: 10.1029/2003L017738.
- [26] M. Kalberer, D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A. S. H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, U. Baltensperger, *Science* **2004**, 303, 1659–1662.
- [27] B. Bonn, H. Korhonen, T. Petäjä, M. Boy, M. Kulmala, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2007**, 7, 3901–3939.
- [28] K. J. Heaton, M. A. Dreyfus, S. Wang, M. V. Johnston, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, 6129–6136.
- [29] K. Hoyermann, F. Mauß, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 3824–3837.
- [30] S. S. Ahmed, F. Mauß, G. Moréac, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 1107–1126.
- [31] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26, 1329–1499.
- [32] W. Hack, M. Hold, K. Hoyermann, J. Wehmeyer, T. Zeuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, 7, 1977–1984.
- [33] E. Uhreik, Dissertation, Mainz, **2003**.
- [34] K. Hoyermann, M. Olzmann, J. Seeba, B. Viskolcz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 5692–5698.
- [35] W. Hack, K. Hoyermann, M. Olzmann, T. Zeuch, *Proc. Combust. Inst.* **2002**, 29, 1247–1255.
- [36] K. Hoyermann, J. Nothdurft, M. Olzmann, J. Wehmeyer, T. Zeuch, *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 3165–3173.
- [37] T. J. Wallington, O. J. Nielson in *Peroxy radicals* (Hrsg.: Z. Alfassi), Wiley, Chichester, **1997**.
- [38] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr, M. J. Rossi, J. Troe, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, 26, 521–1011.
- [39] H. Somnitz, R. Zellner, *Z. Phys. Chem.* **2006**, 220, 1029–1048.
- [40] M. L. Walser, Y. Desyaterik, J. Laskin, A. Laskin, S. A. Nizkorodov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, 10, 1009–1022.
- [41] A. Ray, V. Daele, I. Vassalli, G. Poulet, G. LeBras, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5737–5744.
- [42] D. Johnson, A. G. Lewin, G. Marston, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 2933–2935.
- [43] D. Zhang, W. Lei, R. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 358, 171–179.
- [44] T. Berndt, O. Böge, F. Stratmann, *Atmos. Environ.* **2004**, 38, 2145–2153.