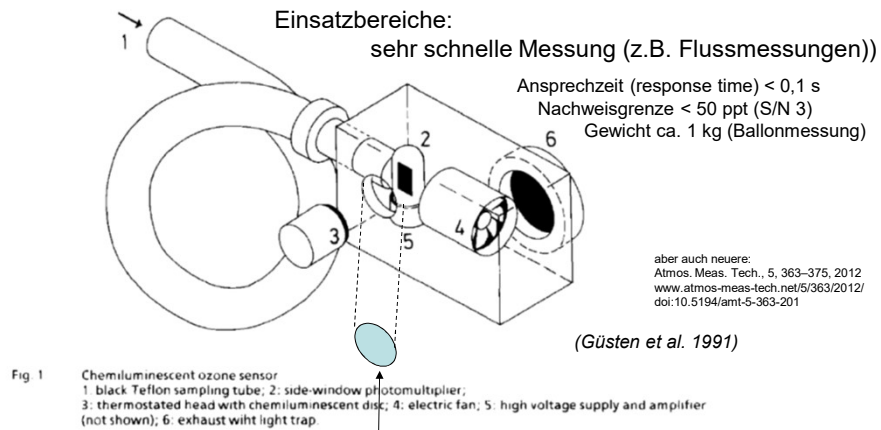


Ozon – Messmethoden

(heterogene Chemilumineszenz)



Organischer Farbstoff (z.B. Coumarin) auf einer Trägerplatte (z.B. DC-Platte)

⇒ Wichtig - neben dem schnellen Ansprechverhalten - ist der Ausschluss von Querstörungen (positive und negative (quenching)) – insbesondere durch H_2O

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

- Most predominant: methane (CH_4)
- Non-methane hydrocarbons (NMHC) general formula (C_xH_{2x+2}), ethane, propane,...
- Aromatic NMHCs (toluene, xylenes)
- Oxygenated compounds (e.g.: acetone: CH_3COCH_3)
- Halogenated compounds CFCs
- Biogenic Compounds (Isoprene, MT, SQT)

biogenic and anthropogenic sources

- ⇒ on regional scales (populated areas) often anthropogenic NMHCs are more important
- ⇒ on the global scale biogenic NMHCs

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

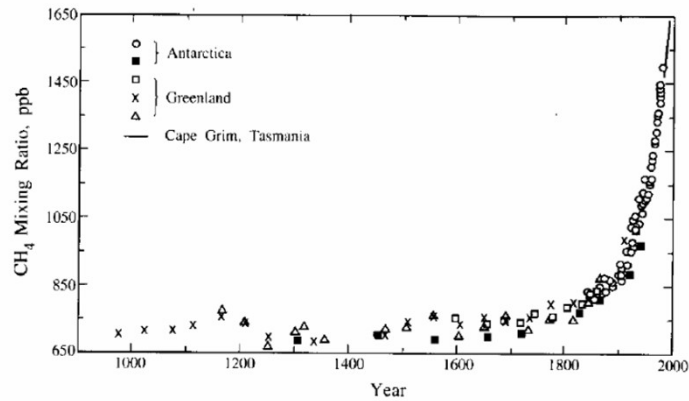
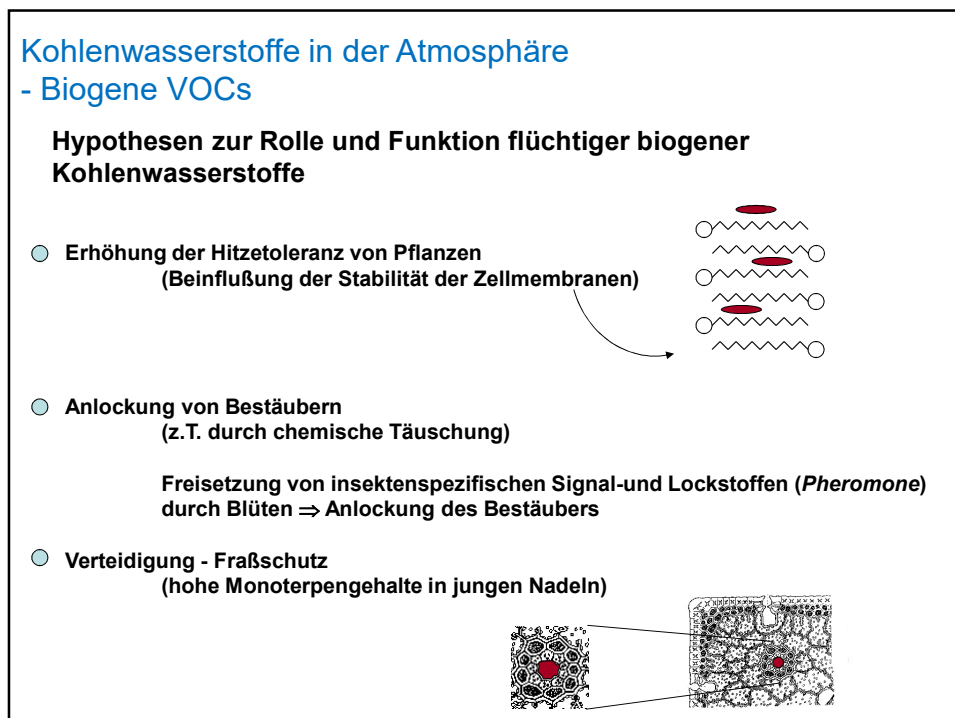
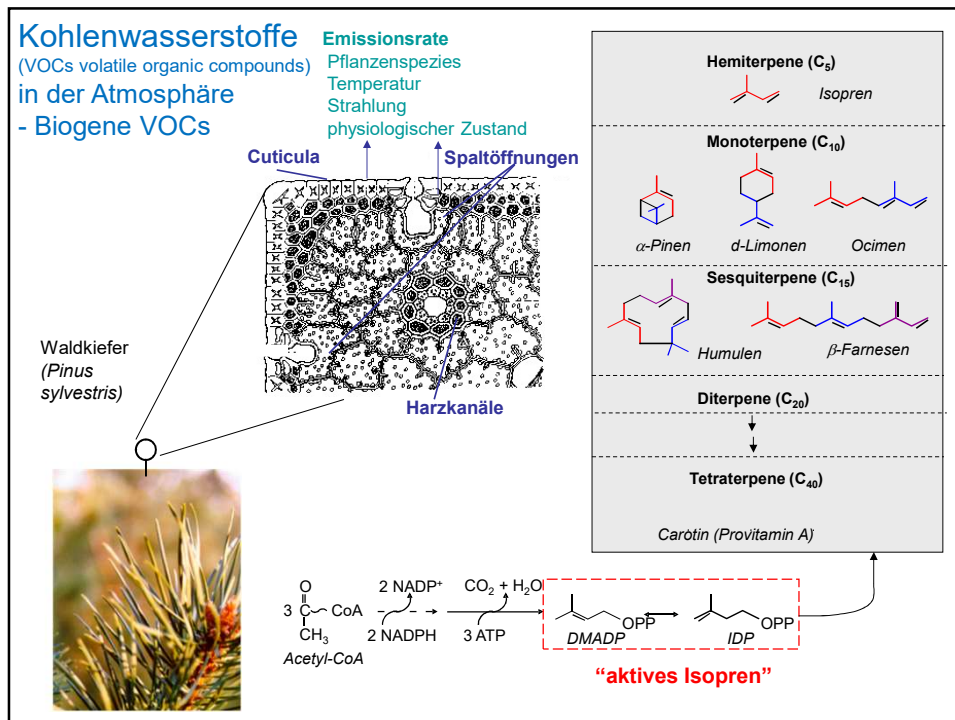


FIGURE 2.8 Methane mixing ratios over the last 1000 years as determined from ice cores from Antarctica and Greenland (IPCC, 1995). Different data points indicate different locations. Atmospheric data from Cape Grim, Tasmania, are included to demonstrate the smooth transition from ice core to atmospheric measurements.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre

Importance of atmospheric NMHC

- Tropospheric ozone formation
- Particle formation – air quality issues
- CFCs and the Ozone hole
- NMHC can yield insight into air mass history; i.e. what type of pollution has occurred?
- They can also tell us about the age of an air mass; i.e.: when was the last pollution event?
- Where was the sample taken, remote, rural or urban?



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Biogene VOCs

Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen

Ein Schlupfwespenweibchen greift eine an der Pflanze
fressende Schmetterlingsraupe an



Frage:
Wie findet die Wespe ihr Opfer?

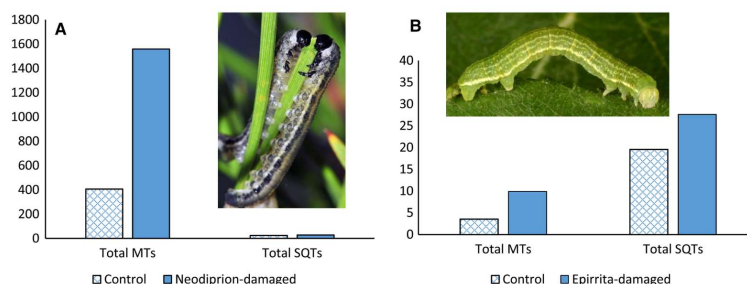
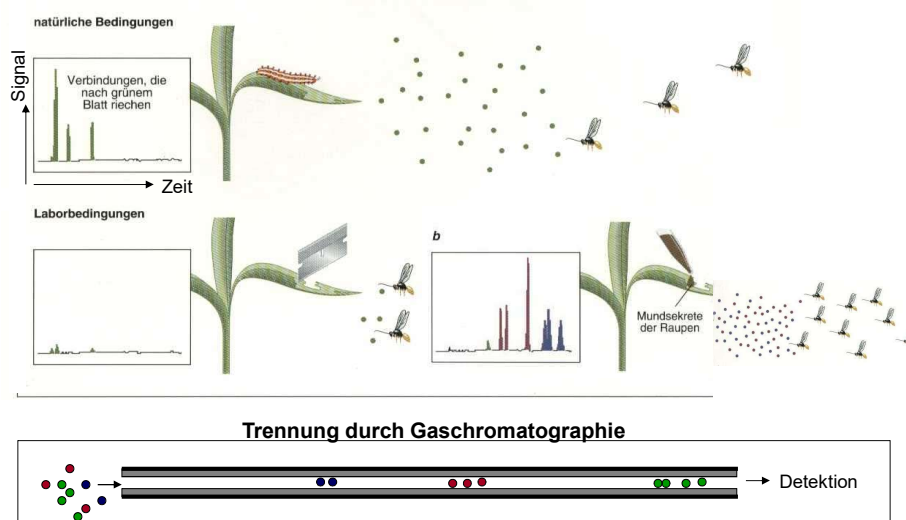


Fig. 4 Herbivore-induced monoterpene (MT) and sesquiterpene (SQT) emission rates per unit of needle or leaf area ($\text{ng cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) from coniferous and deciduous trees. **a** *Pinus sylvestris*. Control plants and European sawfly (*Neodiprion sertifer*) damaged seedling

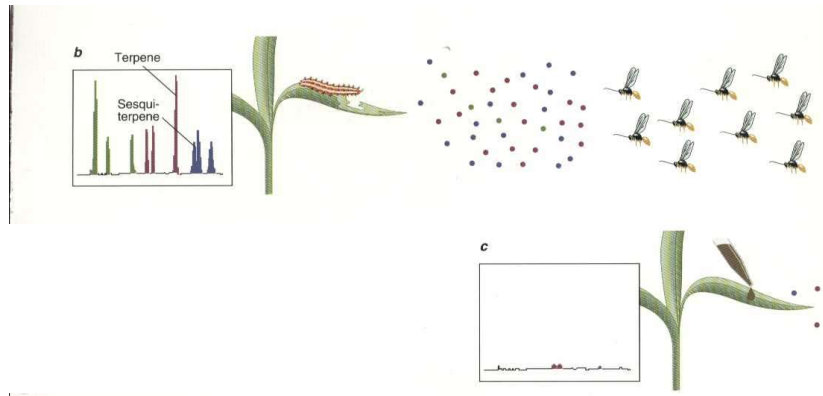
emission rates (Ghimire et al. unpublished). **b** Control ramets and autumnal moth (*Epirrita autumnata*) damaged mountain birch (*Betula pubescens* ssp. *czerepanovii*) ramets (Mäntylä et al. 2008)

European Journal of Forest Research (2019) 138:763–787
<https://doi.org/10.1007/s10342-019-01213-2>

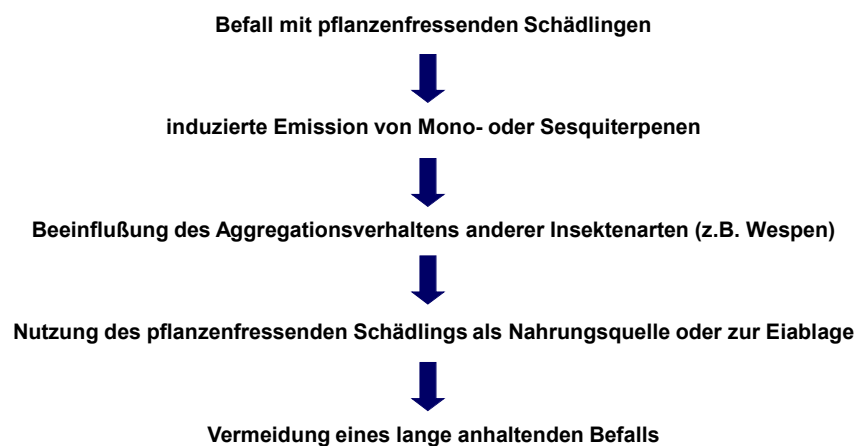
Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen



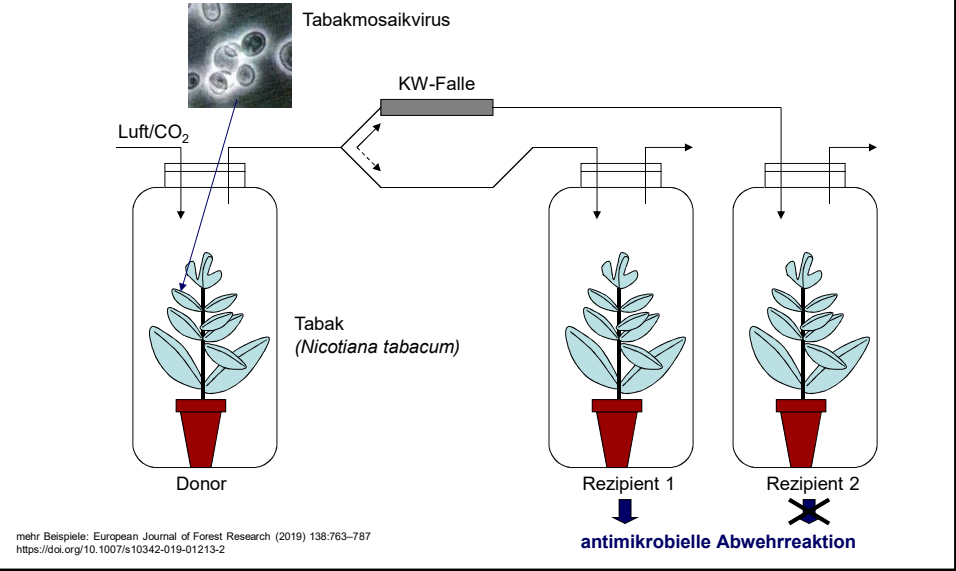
Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen



Indirekte Verteidigungsmechanismen von Pflanzen

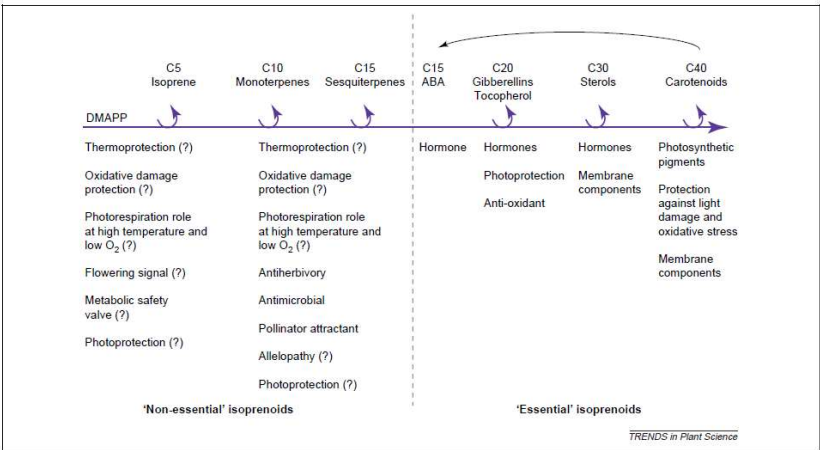


Flüchtige Kohlenwasserstoffe als Botenstoffe zur pflanzlichen Kommunikation ?



Summary – physiological role of biogenic VOCs

The roles of isoprenoid compounds in plants

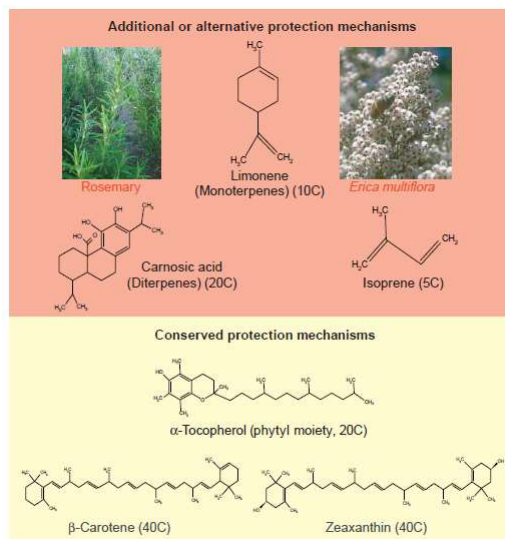


A question mark (?) indicates that the role has not been demonstrated in all isoprenoid volatile organic compound emitting plant species

Owen et al., Trends in Plant Science, 2005

Summary – physiological role of biogenic VOCs

Plant VOC emissions: making use of the unavoidable



'opportunistic hypothesis'

- (i) volatile isoprenoid production takes advantage of DMAPP and IPP, which are synthesized primarily to produce essential isoprenoids
- (ii) conditions affecting synthesis of the higher isoprenoids will affect the production and emission of volatile isoprenoids.

'essential isoprenoids' play an important photoprotective role

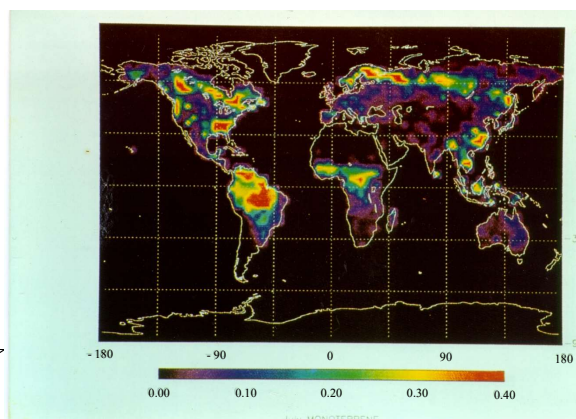
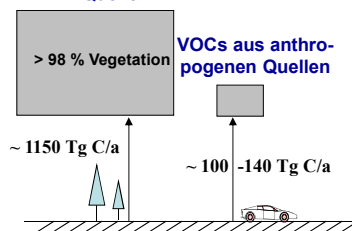
(by dissipating excess excitation energy as heat or by scavenging reactive oxygen species (ROS) and suppressing lipid peroxidation)

Penuelas et al., Trends in Plant Science, 2005

**Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre –
- Anthropogene & Biogene VOCs**

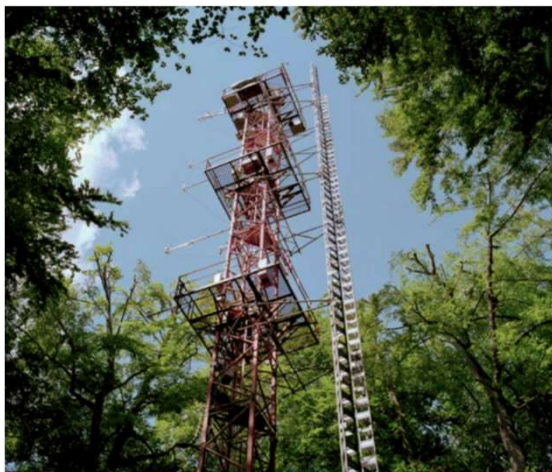
Bedeutung von VOCs
für die Chemie der
Atmosphäre

**VOCs aus natürlichen
Quellen**



Emissionsraten von biogenen Kohlenwasserstoffen
[g C m⁻² month⁻¹]

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs



Um die Nettoemission an reaktiven biogenen flüchtigen organischen Verbindungen abschätzen zu können, wurden Freilandmessungen durchgeführt. Hier ein Blick auf den während des ECHO-Projektes eingesetzten Messturm im Stettericher Forst in Jülich. Die Messungen erfolgten höhenaufgelöst vom Boden bis oberhalb des Kronenraums.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs

ABB. 3 | SPURENSTOFFEMISSIONEN

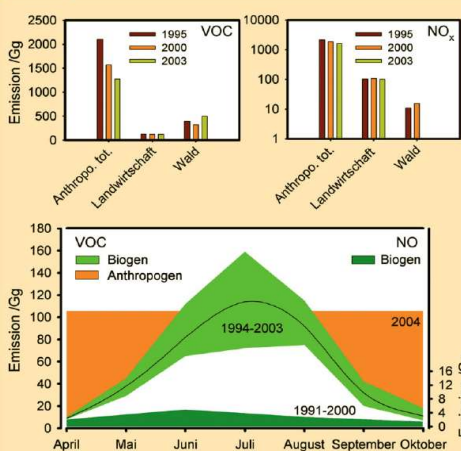


ABB. 5 | ANALYTIK

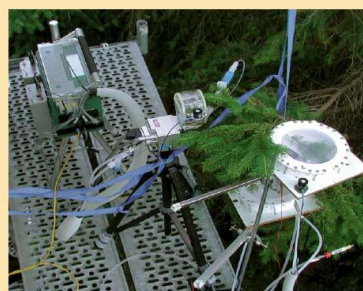
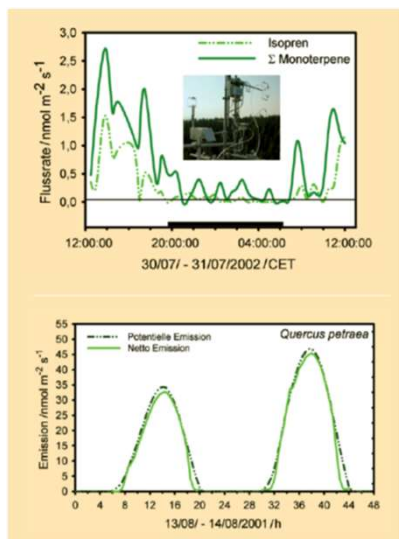


Abb. 3 Biogene und anthropogene Spurenstoffemissionen in Deutschland. In den beiden oberen Graphiken ist die Veränderung der Quellstärke an VOC und NO_x für die Jahre 1995 bis 2003, gegliedert nach Quelltyp, als Jahressumme dargestellt. In der unteren Graphik ist die Emission als Monatsmittel angegeben.

Abb. 5 Küvetten zur Bestimmung von Emissionsfaktoren von biogenen flüchtigen organischen Verbindungen am Beispiel der Fichte (*Picea abies* L. [Karst]). Die Messkammern sind mit Temperatur-, Licht-, und Feuchtesensoren ausgestattet.

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre – - Biogene VOCs



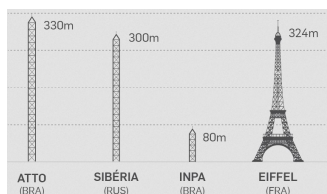
Isopren und Monoterpenflussraten
über einem Fichtenwald im
Tagesverlauf an sonnigen Sommertagen

Isoprenemission eines mitteleuropäischen
Eichenwaldes im Sommer an zwei
wolkenlosen Tagen.

ATTO site in Brazil

ATTO (Amazon Tall Tower Observatory)

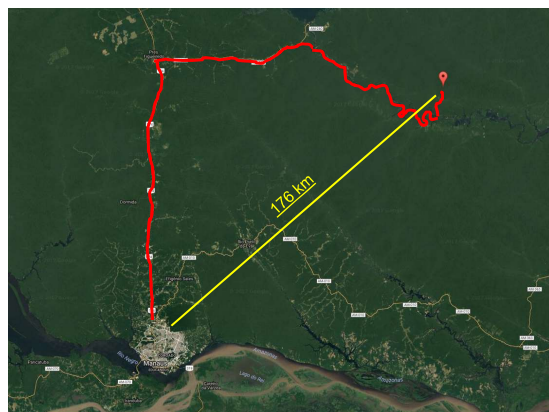
Area	3 x 3 m
Height	330 m
Weight	142 t
Steps	1500



Height comparison [online image]. Retrieved January 16, 2018 from <http://infograficos.estadao.com.br/publicidades/torre-amazonia/atto/#>



ATTO site in Brazil



Map data © 2018 Google, Digital Globe



Foto vom 8. Mai 2022
„Detaillierte chemische Charakterisierung von organischen Submikrometer-Aerosolpartikeln“

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Anthropogene VOCs

Hauptquellen:

Individual- und Berufsverkehr

- direkte Emission der Treibstoffkomponenten während der Produktion und Verteilung
- Freisetzung unverbrannter oder bei der Verbrennung gebildeter Kohlenwasserstoffe

Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger zur Energie- und Wärme Gewinnung

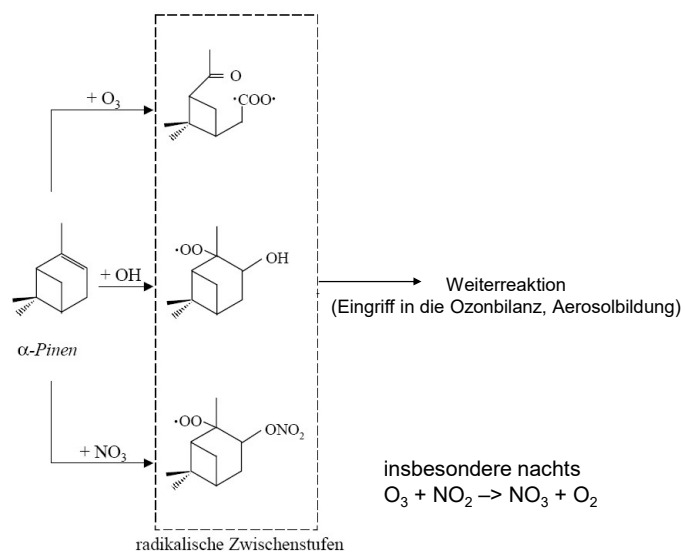
Brennholznutzung und Brandrodungsaktivitäten

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre - Anthropogene VOCs

Two-stroke scooters are a dominant source of air pollution in many cities, Stephen M. Platt et al, *Nature Communications*, 2014, doi: 10.1038/ncomms4749; <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms4749>



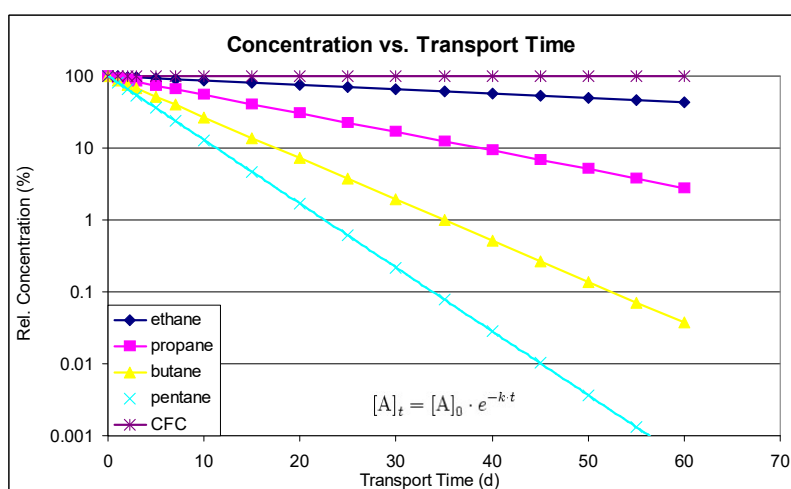
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

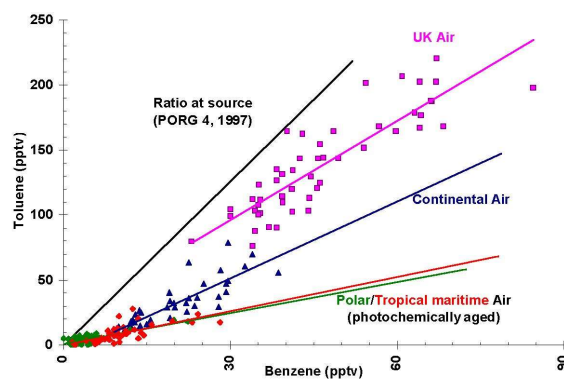
Compound	Molecular Structure	OH Rate Constant (cm ³ (molec s) ⁻¹)	Ozone rate constant (cm ³ (molec s) ⁻¹)	Estimated Atmospheric Lifetime
Ethane	C ₂ H ₆	2.68E-13		66 d
Ethene	C ₂ H ₄	8.52E-12	1.59E-18	1.7 d
Ethyne	C ₂ H ₂	9.00E-13		20 d
Propane	C ₃ H ₈	1.15E-12		15 d
Propene	C ₃ H ₆	2.68E-11	1.01E-17	11 h
iso-Butane	C ₄ H ₁₀	2.54E-12		7.0 d
n-Butane	C ₄ H ₁₀	2.34E-12		7.6 d
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	3.94E-12		4.5 d
Isoprene	C ₅ H ₈	1.01E-10	1.22E-17	3.7 h
Benzene	C ₆ H ₆	1.40E-12		13 d
Toluene	C ₇ H ₈	5.96E-12		3.0 d

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



$$[\text{OH}] = 6 \cdot 10^5 \text{ molec cm}^{-3}$$

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



The changes in ratio between a pair of hydrocarbon species is commonly used as an indicator of the extent of photochemical processing between source region and monitoring location. For example anthropogenic pollution contains considerably higher levels of toluene than benzene (~4:1) a result of emission profiles at source. The reaction with the hydroxyl radical is the major loss process of both species, and toluene reacts considerably faster (~x4) than benzene. Hence, as the time since emission into the air mass increases, the ratio of the two species decreases - a result of photochemical action. Dispersion and dilution processes also occurring during transport affect both species equally, having no impact on the change in ratios observed. The figure shows benzene and toluene ratios observed in different air masses.

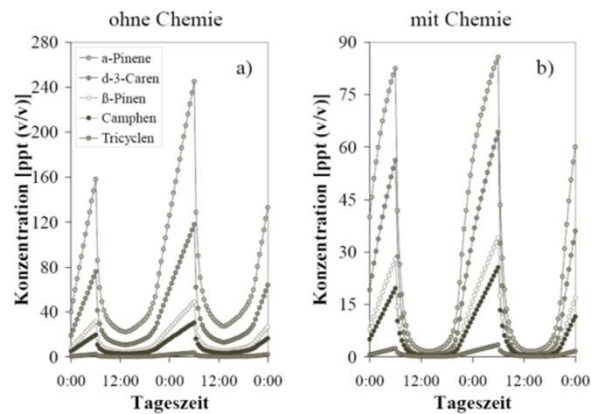
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

Mean atmospheric lifetime of biogenic VOCs

	lifetime [h]	
	OH	O ₃
<i>tricyclene</i>	27.8	>1000
<i>β-pinene</i>	3.5	12.5
<i>δ-3-carene</i>	3.2	5.1
<i>limonene</i>	1.6	0.9
<i>α-pinene</i>	5.2	2.2
<i>linalool</i>	1.7	0.4
<i>caryophyllene</i>	1.4	0.02

[O₃]= 60ppb, [OH]=1 •10⁶ molecules/cm³

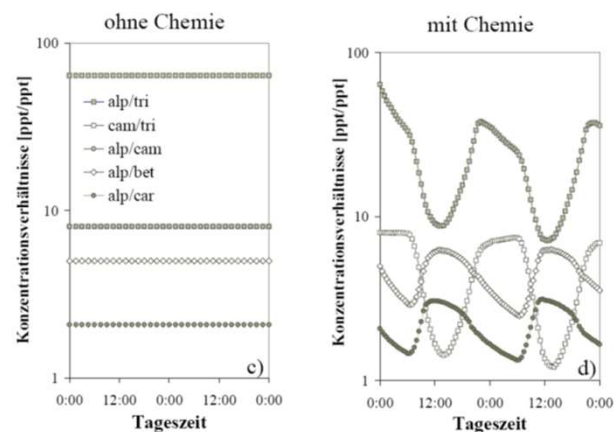
Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



Exkurs: Atmospheric
chemical transport
models

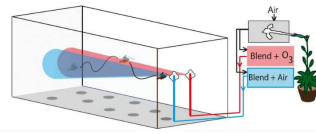
Modellrechnungen zu tageszeitlichen Variationen der *Konzentrationen*
biogener Kohlenwasserstoffe in einem Waldbestand

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

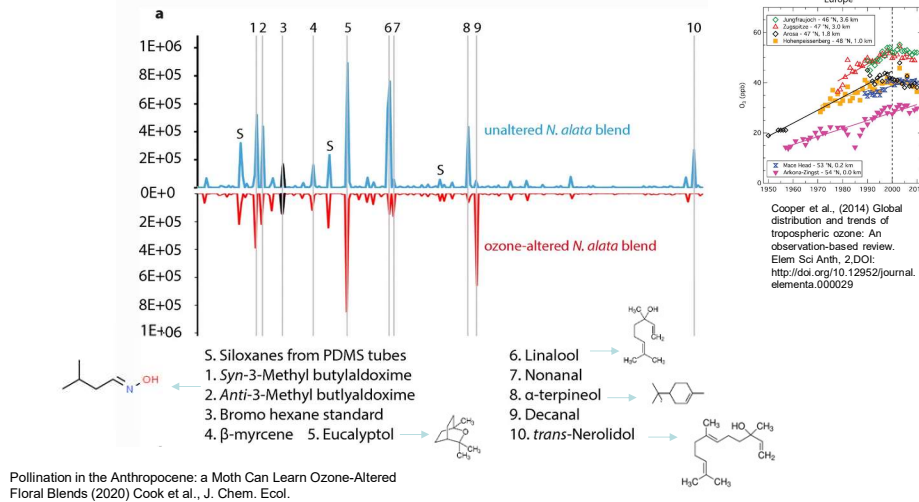


Modellrechnungen zu tageszeitlichen Variationen der *Konzentrationsverhältnisse*
biogener Kohlenwasserstoffe in einem Waldbestand

Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport



From: *Pollination in the Anthropocene: a Moth Can Learn Ozone-Altered Floral Blends*



Kohlenwasserstoffe in der Atmosphäre Chemischer Abbau und Transport

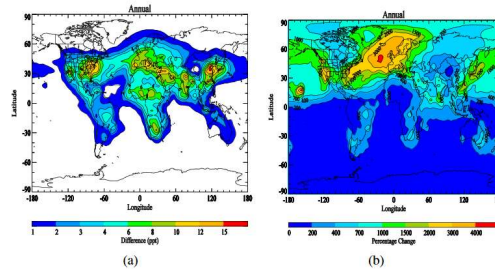


Fig. 7. The surface and annual mean (a) NO_2 mixing ratio difference between present and pre-industrial day, (b) percentage changes from pre-industrial to present day for NO_2 . [S = ((Base - 81800)/100)/81800].

<http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.06.006>

Noch drastischere Änderung für die Nachtchemie (Nitrat-Radikale) !?

Kohlenwasserstoffe - Analytik

(Beispiele für analytische Fragestellungen)

- VOC in ambient (outside) air, seen before
- Petrochemical industry, quality of crude oil and distillates
- Solvents at the work place (benzene, toluene) and other carcinogenic substances
- Evaporation of solvents (formaldehyde) from other materials such as carpets or glue (indoor air quality)
- Fragrance industry
- Breath analysis

Kohlenwasserstoffe - Analytik

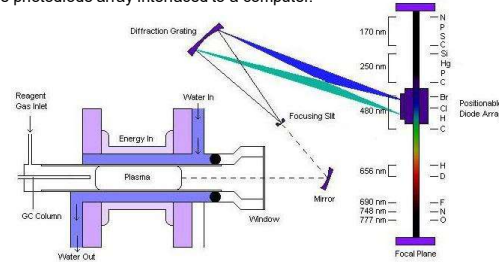
- Main technique: Gas Chromatographic Measurements
- Detectors: Flame Ionization Detector (FID), Mass Spectrometer (MS), Electron Capture Detector (ECD), Atomic Emission Detector (AED) (next page)
- Sample Collection: whole air sampling in canisters (e.g.: NOAA network, CARIBIC), passive/active adsorbent trapping
- Inlet Systems: cryogenic, or adsorbent prefocussing systems

Kohlenwasserstoffe - Analytik

Atomic Emission Detectors

Atomic emission detectors (AED) are element-selective detectors that utilize plasmas to atomize all of the elements of a sample and excite their characteristic atomic emission. Three ways of generating plasmas: microwave-induced plasma (MIP), inductively coupled plasma (ICP) or direct current plasma (DCP). MIP is the most commonly employed form and is used with a positionable diode array to simultaneously monitor the atomic emission spectra of several elements.

The components of the Atomic emission detectors include 1) an interface for the incoming capillary GC column to induce plasma chamber, 2) a microwave chamber, 3) a cooling system, 4) a diffraction grating that associated optics, and 5) a position adjustable photodiode array interfaced to a computer.



Elements Specifications

Group	Element(s)	Wavelength (nm)	Minimum Detectable Level (pg/lsec)	Selectivity Over Carbon	Dynamic Range	Measurement Compound
1	Carbon	193	1	—	1 x E4	t-Butyl disulfide
	Sulfur	181	2	10000	1 x E4	t-Butyl disulfide
	Nitrogen	174	30	2500	2 x E4	Nitrobenzene
2	Hydrogen	486	4	—	5 x E3	t-Butyl disulfide
	Chlorine	479	30	3000	1 x E4	1,2,4-Trichlorobenzene
3	Phosphorus	178	2	5000	1 x E3	Triethyl phosphate
4	Oxygen	171 ¹	150	5000	5 x E3	Nitrobenzene

¹Uses molecular band instead of atomic emission line

Kohlenwasserstoffe - Analytik - Probenahme

Probenahme luftgetragener organischer Analyten

z.B. organische Komponenten in der freien Atmosphäre:

- Alkane
 - Methan (~ 1.7 ppm)
 - Ethan (< 1 - 100 ppb)
 - Hexan (< 1 - 30 ppb)
- Alkene
 - Ethen (0 - 100 ppb)
 - Propen (0 - 30 ppb)
 - Isopren (0 - 30 ppb)
- Aromaten
 - Benzol
 - Toluol
- Aldehyde und Ketone
 - Formaldehyd
 - Aceton
- Säuren
 - Ameisensäure

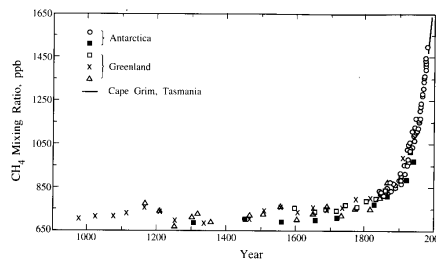
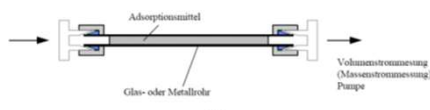


FIGURE 2.8 Methane mixing ratios over the last 1000 years as determined from ice cores from Antarctica and Greenland (IPCC, 1995). Different data points indicate different locations. Atmospheric data from Cape Grim, Tasmania, are included to demonstrate the smooth transition from ice core to atmospheric measurements.

Kohlenwasserstoffe - Analytik - Probenahme

- Unpractical to take a full GC set-up in the jungle, on a mountain, on a plane or to multiple sampling locations unless long-term study
- Solution: bring the sample to the GC
- Collect whole air in a container: electropolished stainless steel (mostly used for VOC) or glass-flasks (used by NOAA network and CARIBIC)
- Other options are the sample preconcentration on an adsorbent cartridge
- Both methods need extensive testing to avoid interference



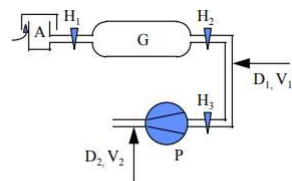
Probenahmetechniken ohne Anreicherung

- Probenahme in ein **starres Behältervolumen** ("whole air sampling", "grab sampling")

Glas ("Gasmäuse") (Graphik)

- **Vorteile:** Sichtkontrolle, gute Reinigungsmöglichkeit, keine Ausgasungen, inert (event. nach Silanisierung)
- **Nachteile:** keine Druckbefüllung, schwieriger Einsatz im Feld

wichtig: Spülen des Behälters (kontinuierliches Durchpumpen ca. des 10fachen Behältervolumens)



A Ansaugkopf mit Vorabscheider
G Sammelbehälter
H₁₋₃ Absperrhähne
P Pumpe
D₁₋₂ mögliche Positionen für Druckmessung
V₁₋₂ mögliche Positionen für Volumenstrommessung



Metallbehälter (elektropolierte Edelstahlbehälter, Aluminium)
typisches Behältervolumen 1-2 L

Vorteile: Möglichkeit der Druckbefüllung, Handhabung

Nachteile: hohe Kosten, aktive Oberflächen

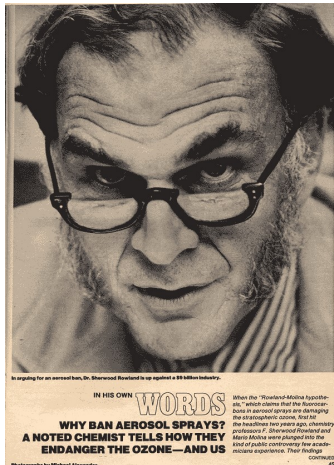
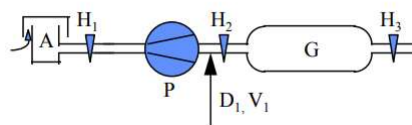


Abb. Standard-Probenahmebehälter aus Edelstahl (Summa-Kanister)

Abb. Sherwood Rowland (Nobelpreis für Chemie 1995) (aus Peoples Magazine 1976)

Drei Arten der eigentlichen Probenahme (Metall- und Glasbehälter)

- Befüllen gereinigter evakuierten Behälters ohne Pumpeinrichtung, z.B. an explosionsgefährdeten Orten oder bei Ballonaufstiegen
- Befüllen mittels Pumpe, wobei die Pumpe hinter dem Sammelgefäß angeschlossen wird (Graphik oben), keine Gefahr der Kontamination durch die Pumpe selbst
- Druckbefüllung unter Verwendung von Metallbalgenpumpen



Vorteile: höheres Probenvolumen, Befüllung über lange Zeiträume (z.B. 24h Proben), leichte Ankopplung an Analysensystem

Nachteile: Gefahr von Kontaminationen, Kondensation von Wasserdampf

Application of canister sampling

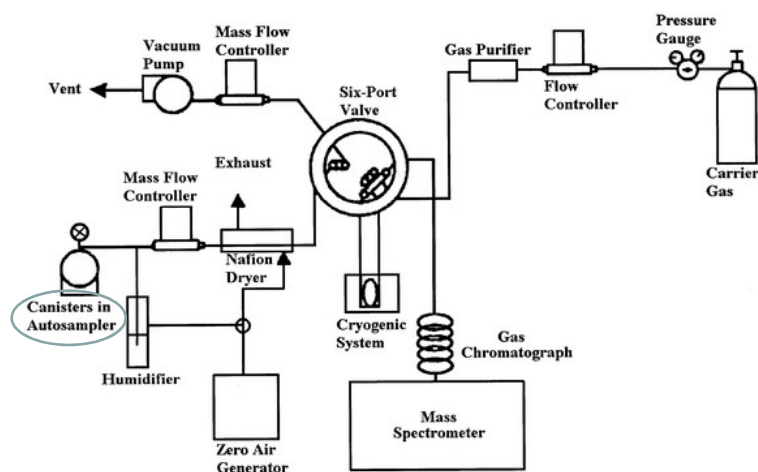
Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container (CARIBIC)

- Lufthansa passenger aircraft equipped with a sophisticated air inlet system
- CARIBIC is a long-term scientific project, employing a comprehensive set of instruments for performing simultaneous measurements of trace gases and aerosol particles inside a 1.5 t airfreight container during regular long-distance flights of the aircraft

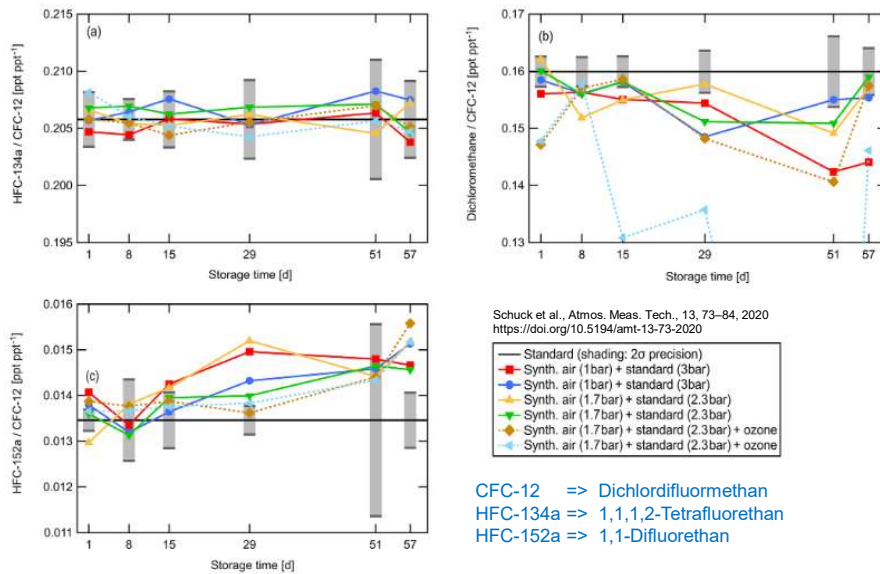
Schematic view of the 88 sample cylinders inside the HIRES (High Resolution Sampler)



Canister sampling – sample transfer and analysis



Canister sampling – sample stability



Reinigung und Konditionierung der Sammelgefäße

- wiederholtes Evakuieren (0.5 Torr) und Befüllen mit befeuchteter "Nullluft", Analyse des Behälterinhalts nach frühestens 24h (Blindwertmessung), EPA-Methode
- Ausheizen des Behälters während der Evakuierung (Verringerung der Blindwerte aber Gefahr aktiver Oberflächen (Analytverluste))
- Nach Reinigungsschritten erfolgt Befüllen des Behälters mit Umgebungsluft (Belegung von Sorptionszentren aber höhere Blindwerte)

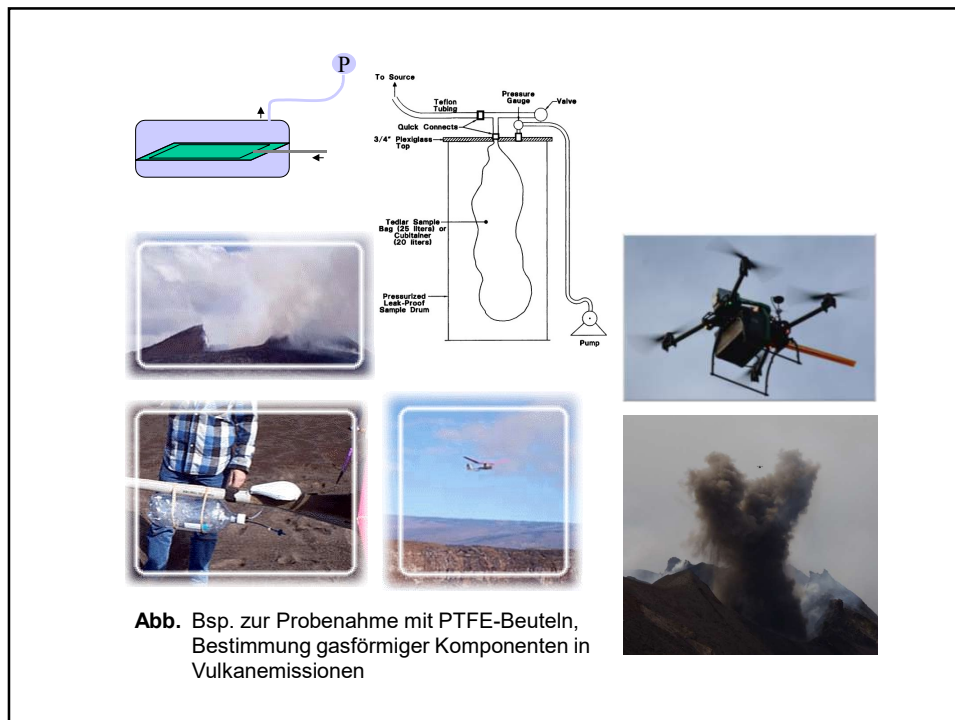
- Probenahme in ein **veränderliches Behältervolumen**

Kunststoffbeutel (insbesondere PTFE bzw. Tedlar (DuPont))

Vorteile: geringes Gewicht, geringes Volumen vor der Füllung, z.T. einfache Befüllung

Nachteile: schwierige Reinigung, Wiederverwendbarkeit nicht immer gegeben, hohe Permeabilität bzw. Aufnahmefähigkeit für org. Spurenkomponenten (Konzentrationsbereich > 1ppm)

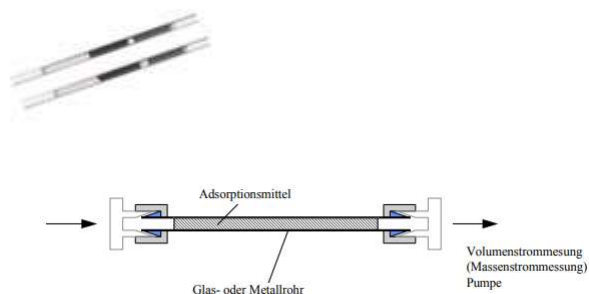




Probenahmetechniken mit Anreicherung

Anreicherung an festen Adsorbentien (adsorptive preconcentration)

Einsatzbereiche: Bodenluft, Arbeitsplatz-Überwachung, Deponiegase, Raumluft



Anforderungen an Adsorbentien

- hohe Kapazität (hohe Probenahmevolumina) (spezifische Oberfläche des Adsorbents)
- geringe Affinität zu Wasser (Luftfeuchtigkeit)
- hohe thermische Stabilität (Möglichkeit zur thermischen Desorption)
- keinen Beitrag zum Untergrund (Blindwerte)

Handelsname	Grundgerüst	Temperaturstabilität [°C]	Spezifische Oberfläche [m ² /g]	Eignung
Kieselgel	Kieselsäure	300	1–30	m
Aluminiumoxid	Aktiviertes Aluminiumoxid	300	300	m
Aktivkohle	Kohlenstoff aus Kokosnussschale	> 400	800	l, m
Carbopack B	graphitisierter Kohlenstoff	300	100	m
Carbosieve SIII	graphitisierter Kohlenstoff	225	1000	l, m
Tenax TA	2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid	250	20–40	m
Porapak Q	Diphenylbenzen - Ethylvinylbenzen	250	700	m
Chromosorb 102	Styrol-Divinylbenzen	250	350	m
Amberlite XAD-4	Styrol-Divinylbenzen	200	750	m

Tab. Häufig eingesetzte Adsorptionsmaterialien (l *leichtflüchtig*, m *mittelflüchtig*)

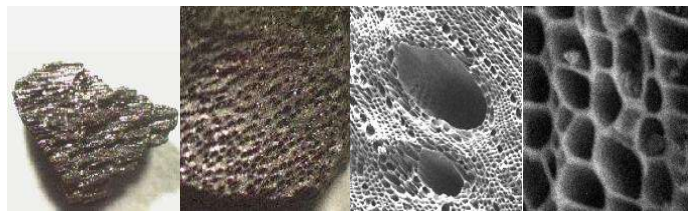
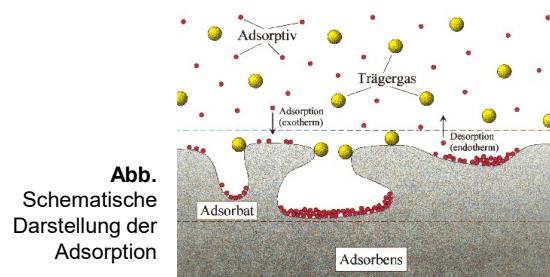


Abb. Mikroskopische Aufnahmen von Aktivkohle



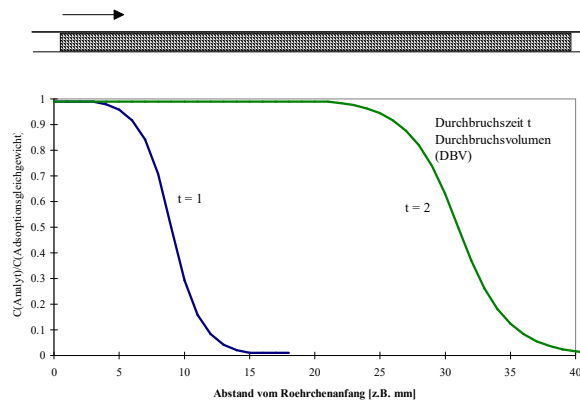


Abb. Darstellung zum zeitlichen Verhalten der Analytkonzentration während der Probenahme

⇒ wichtigste Größe zur quantitativen Anreicherung – Durchbruchsvolumen (DBV)

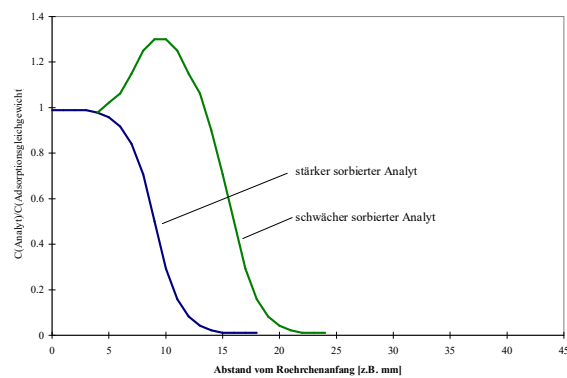


Abb. Darstellung zur Verdrängung schwächer sorbierter Analyten vom Adsorbents

- ⇒ möglichst keine Wechselwirkung des Adsorptionsmaterials mit Luftfeuchtigkeit



Abb. Schematische Darstellung zur Oberflächenstruktur von Adsorbentien

Folge der uneinheitlichen Oberfläche

- ⇒ Adsorptionseenthalpie hängt vom Bedeckungsgrad ab
⇒ Konzentrationsabhängigkeit des DBVs

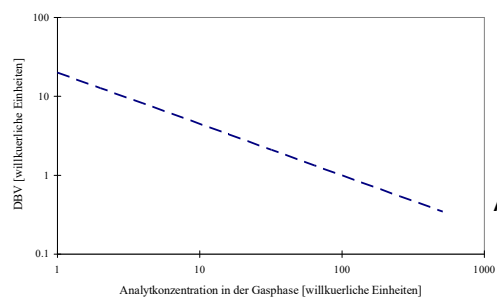


Abb. Konzentrationsabhängigkeit des Durchbruchvolumens