

Universität Bayreuth  
Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie

# **Monochloracetat in der Umwelt**

Dissertationsschrift von  
Diplom-Naturwissenschaftlerin Franziska Herrmann

vorgelegt der Fakultät für Biologie, Chemie und  
Geowissenschaften, Universität Bayreuth

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Tag der Einreichung der Dissertation:	19.12.2006
Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums:	24.05.2007
Vorsitzender des Prüfungsausschusses:	Prof. Dr. Thomas Foken
Erstgutachter:	Prof. Dr. Hartmut Frank
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Cornelius Zetzsch

## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2003 bis Juni 2006 am Lehrstuhl für Umweltchemie und Ökotoxikologie der Universität Bayreuth realisiert.

Ich danke herzlich Herrn Professor Dr. Hartmut Frank für die Überlassung des interessanten umweltrelevanten Themas und für seine kontinuierliche Bereitschaft zur Diskussion.

Danken möchte ich ebenso Herrn Professor Dr. Cornelius Zetzsch für die Möglichkeit der Durchführung der Smogkammer-Experimente in seiner Abteilung.

Außerdem danke ich allen Kollegen des Lehrstuhls für Umweltchemie und Ökotoxikologie sowie der Forschungsstelle für Atmosphärische Chemie für die angenehme Atmosphäre und für die stete Hilfsbereitschaft.

Ein besonderer Dank gilt meinen Eltern, meiner Familie und meinem Mann, für ihre seelisch-moralische Unterstützung.

**Inhalt**

	Verwendete Abkürzungen	7
1.	Einleitung	8
2.	Kenntnisstand	10
2.1.	Physikochemische Eigenschaften von MCA und CAA	10
2.2.	Besonderheiten von CAA	11
2.3.	Umweltkonzentrationen	12
2.4.	Analytische Methoden	14
2.4.1.	Haloacetat-Analytik	14
2.4.2.	Chloracetaldehyd-Analytik	15
2.5.	Atmosphärenchemie	17
2.5.1.	Bildung und Abbau von Chloracetaldehyd	17
2.5.2.	Kohlenwasserstoffe	23
2.5.3.	Atmosphärenchemisch aktive Substanzen	25
2.5.4.	Smogkammer-Experimente	28
2.5.5.	Aerosole	31
2.6.	UV-Spektroskopie	32
2.7.	Modellierungen	37
3.	Experimenteller Teil	39
3.1.	Verwendete Geräte und Chemikalien	39
3.1.1.	Geräte	39
3.1.2.	Chemikalien	39
3.1.3.	Sonstige Materialien	41
3.2.	Allgemeines	41
3.3.	Analyse von Monochloracetat	41
3.4.	Analytik von Chloracetaldehyd	43
3.4.1.	Direkte Methode	43
3.4.2.	DNPH-Methode	45

3.4.3.	PFBHA-Methode	45
3.5.	Smogkammer-Experimente	48
3.5.1.	Glaskammer	48
3.5.2.	Teflonkammer	51
3.6.	UV-Spektren	51
3.6.1.	Chloracetaldehyd	51
3.6.2.	Dinitrophenylhydrazone	52
3.7.	Luftproben	53
4.	Ergebnisse & Diskussion	55
4.1.	MCA-Analytik	55
4.2.	CAA-Analytik	56
4.2.1.	Anreicherung auf Kieselgel	56
4.2.2.	Dinitrophenylhydrazone	59
4.2.3.	Pentafluorbenzyloxime	62
4.3.	UV-Spektren	66
4.4.	Smogkammer-Experimente	70
4.4.1.	Allgemeines	70
4.4.2.	Hydroxyl-Radikal induzierte Oxidation	73
4.4.2.1.	UV-Licht	73
4.4.2.2.	Abbaugeschwindigkeit und Ausbeuten	74
4.4.2.3.	Bildung von Chlor-Radikalen	81
4.4.3.	Ozonierung	82
4.4.3.1.	Chloracetaldehyd	82
4.4.3.2.	Trichloracetaldehyd	86
4.4.3.3.	Heterogenität	88
4.4.4.	Reaktion mit Wasserstoffperoxid	90
4.4.5.	Folgerungen für die Atmosphäre	93
4.5.	Bilanzierung von Monochloracetat, Modellierungen	94
4.5.1.	Bilanz	94
4.5.2.	Modellierung mit dem Standard Multispecies Model	95
4.5.3.	Prognose mithilfe der anteiligen Ausbeuten	99

4.6.	Atmosphärische Konzentrationen	101
4.6.1.	Chloracetaldehyd	101
4.6.2.	Monochloracetat	105
5.	Zusammenfassung	107
6.	Summary	109
7.	Literaturverzeichnis	111

**Verwendete Abkürzungen**

AcN	Acetonitril
CAA	Chloracetaldehyd
DCPA	2,2-Dichlorpropionsäure
DMB	2,3-Dimethylbutan
DNPH	2,4-Dinitrophenylhydrazin
DNPHon	2,4-Dinitrophenylhydrazon
ECD	Electron Capture Detector
EQC	Equilibrium Criterion Model
FEP	Fluor-Ethen-Propen(-Teflon)
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gas-Chromatographie
Hex	n-Hexan
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
MCA	Monochloracetat
MCAA	Monochloressigsäure
MS	Massenspektrometer
MTBE	<i>tertiär</i> -Butyl-Methylether
NCI	Negative Chemische Ionisation
PFBHA	Pentafluorbenzylhydroxylamin
PFH	Perfluorhexan
PFPDE	Pentafluorphenyldiazoethan
SIM	Selected Ion Monitoring
SMSM	Standard Multispecies Model
TCA	Trichloracetat
TCAA	Trichloracetaldehyd
TFA	Trifluoracetat
TMB	2,2,3-Trimethylbutan
UV	ultraviolett
VE	vollentsalzt
VOC	Volatile Organic Compounds

## 1. Einleitung

Monochloracetat (MCA) ist eine Industrie-Chemikalie, die europaweit in Mengen von 145 000 Tonnen pro Jahr produziert wird. Etwa die Hälfte wird zur Herstellung von Carboxymethylcellulose verwendet, die als Vergrauungsinhibitor in Waschmitteln sowie als Quell- und Bindemittel Anwendung findet. MCA ist weiterhin Ausgangsstoff für verschiedene Pflanzenschutzmittel, Thioglykolsäure, Natrium-MCA, Kunststoffe und Reinigungsmittel (ECB 2005).

Herstellung und Weiterverarbeitung von MCA finden in geschlossenen Systemen statt, und die Abwässer der betreffenden Betriebe werden sehr effizient aufbereitet (ECB 2005). Aus diesem Grunde können industrielle Emissionen vernachlässigt werden.

Trotzdem konnte MCA, neben anderen Haloacetaten, in den letzten Dekaden in verschiedenen Umweltkompartimenten nachgewiesen werden. Sein primäres Vorkommen in Niederschlag und atmosphärischer Luft hat zu der Annahme geführt, dass es dort – in der Atmosphäre – aus verschiedenen Vorläufern gebildet und danach ausgewaschen wird. Hierfür kommen vor allem kurzkettige, chlorierte und unchlorierte, Kohlenwasserstoffe infrage, die mit Hydroxyl- oder Chlor-Radikalen oder mit Ozon reagieren.

Bei der atmosphärischen Bildung von MCA kommt vermutlich dem Chloracetaldehyd (CAA) besondere Bedeutung zu, da er als Zwischenprodukt im Verlauf vieler Reaktionen auftritt. Der gebildete CAA wird anschließend wahrscheinlich zur Monochloressigsäure (MCAA) bzw. zum Monochloracetat (MCA) weiteroxidiert.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, auf Grundlage der zahlreichen Messungen von MCA in verschiedenen Umweltkompartimenten eine Massenbilanz für MCA zu erstellen. Ergänzend dazu sollte eine Bilanz mithilfe von Modellierungen, die auf Fugazitäten basieren, angefertigt werden.

Ob und wie viel MCA tatsächlich aus CAA gebildet wird, ist mithilfe von Smogkammer-Experimenten untersucht worden. Dabei wurden verschiedene Reaktionspartner und -bedingungen benutzt. Die Ergebnisse wurden dann für



atmosphärenchemische Budgetkalkulationen verwendet, um die Konzentrationen und das Schicksal des CAA abzuschätzen.

Für die spurenanalytische Bestimmung von CAA in der Luft existiert bisher keine Methode. Daher bestand die Absicht, eine solche Methode zur Identifizierung und Quantifizierung von CAA in der atmosphärischen Luft zu entwickeln. Die gefundenen Konzentrationen wurden mit den theoretisch zu erwartenden verglichen. Außerdem bildeten diese Daten die Grundlage für die Beurteilung dieses Zwischenprodukts hinsichtlich seiner Bedeutung für die MCA-Bildung.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1. Physikochemische Eigenschaften von MCA und CAA

Reine Monochloressigsäure (MCAA) ist ein Feststoff, Chloracetaldehyd (CAA) hingegen eine Flüssigkeit. Auch in anderen physikochemischen Parametern unterscheiden sich diese beiden Substanzen voneinander (siehe Tabelle 1). So ist CAA sehr flüchtig und verteilt sich leicht in der Gasphase. MCAA dagegen hält sich in ionischer Form als Monochloracetat (MCA) in der wässrigen Phase auf und verteilt sich von dort aus nicht in die Gasphase. Die Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten der beiden Verbindungen lassen nicht darauf schließen, dass sie bioakkumuliert werden.

Tabelle 1: Physikochemische Parameter von MCAA und CAA (\* berechnet)

	MCAA	CAA
Schmelzpunkt (°C)	63 ( $\alpha$ -Form)	-16
Siedepunkt (°C)	189	86
Dissoziationskonstante (mol/L)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	-
Dampfdruck (Pa, bei 20 °C)	100	$8,6 \cdot 10^3$
Wasserlöslichkeit (g/L, bei 20 °C)	815	110
Henry-Konstante (Pa·m <sup>3</sup> /mol, bei 25 °C) *	$4,2 \cdot 10^{-4}$	6,2
Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient	0,22	0,09

MCA ist schon im Bereich von wenigen µg/L akut toxisch für einzellige Algen (z.B. *Scenedesmus subspicatus* EC<sub>10</sub> = 7 µg/L, KÜHN & PATTARD 1990) und ist das toxikogene Prinzip in den Herbiziden Metazachlor, Alachlor, Metolachlor, Butachlor und anderen Anilid-Derivaten von MCA. Die drei letztgenannten Herbizide werden heute nicht mehr verwendet.

CAA ist zwar weniger phytotoxisch (KÜHN & PATTARD 1990), steht jedoch im Verdacht, krebserzeugend zu sein (MAK-Liste 2004, III, 3B).

## 2.2. Besonderheiten von CAA

Chloracetaldehyd kann in fünf Formen vorkommen, nämlich als Monomer, Monomer-Hydrat, Dimer, Dimer-Hydrat sowie als Trimer, deren Strukturformeln in Abbildung 1 dargestellt sind. Es wird angenommen, dass diese Polymere und Hydrate weniger mutagen sind als CAA selbst.

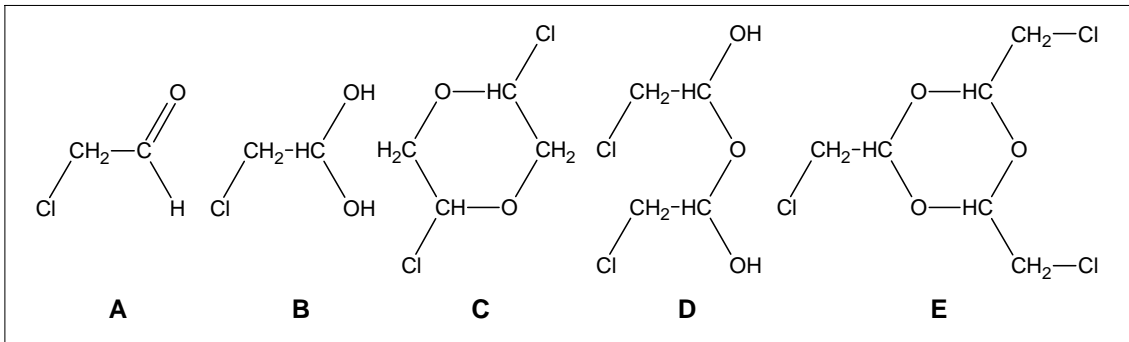


Abbildung 1: Formen des CAA  
Monomer (A), Monomer-Hydrat (B), Dimer (C), Dimer-Hydrat (D), Trimer (E)

Löst man frisch destillierten CAA in Wasser, wird etwa gleich viel Monomer- und Dimer-Hydrat gebildet. Bei Erhöhung des pH-Wertes vergrößert sich durch retrograde Aldol-Kondensation der Anteil des Monomer-Hydrats, bei pH-Erniedrigung hingegen entsteht durch säure-katalysierte Kondensation vermehrt das Dimer-Hydrat (ELMORE et al. 1976).

Das Trimer bildet sich, wenn reiner CAA über längere Zeit steht; es ist ein weißer Feststoff. Die Polymerisation lässt sich durch Erwärmen umkehren (ROSEN 1966).

Den Hydraten kommt insofern eine Bedeutung zu, als dass sie teilweise schneller reagieren als der Aldehyd selbst, zum Beispiel reagiert das CAA-Hydrat während Oxidationsreaktionen in sauren wässrigen Lösungen etwa doppelt so schnell wie CAA (BANERJI 1987).

Wie andere Aldehyde hat auch CAA die Möglichkeit zur Keto-Enol-Tautomerie. Durch Umlagerung der Doppelbindung vom Sauerstoff- zum  $\beta$ -Kohlenstoff-Atom und Umlagerung des Wasserstoff-Atoms vom  $\beta$ -Kohlenstoff- zum Sauerstoff-Atom wird aus dem Aldehyd ein ungesättigter Alkohol. Aldehyd

und Enol können sich in ihren Eigenschaften voneinander unterscheiden. Auf welcher Seite das Gleichgewicht bei  $\alpha$ -substituierten Acetaldehyden liegt, wurde von Su et al. 1999 über die entsprechenden Molekülorbitale berechnet. Ihre Geometrie-Optimierungen auf der Grundlage von Gauß-Reihen zeigen, dass CAA in seiner Keto-Form thermodynamisch stabiler ist.

### 2.3. Umweltkonzentrationen

Seit Ende der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts werden MCA-Konzentrationen weltweit in verschiedenen Umweltkompartimenten bestimmt. Sogar in Lebensmitteln konnte es quantifiziert werden (REIMANN 1996, REIMANN et al. 1996A).

Über CAA existieren indes noch keine Publikationen, die sich mit dessen Vorkommen in der Umwelt befassen. Es werden lediglich Arbeitsplatz-Konzentrationen überwacht, denn CAA wird zur Entrindung von Baumstämmen verwendet und ist Zwischenprodukt in der Synthese von Arzneimitteln, Insektiziden und Fungiziden.

Die Gehalte an MCA in der Luft betragen im Durchschnitt  $2 \text{ ng/m}^3$ , wobei ein Bereich von  $0,1$  bis  $40 \text{ ng/m}^3$  umspannt wird (FRANK et al. 1994, FRANK et al. 1995, KLEIN 1997, MARTIN et al. 2003). Die MCA-Konzentrationen sind im Frühjahr und im Sommer tendenziell höher als in den Wintermonaten (Abbildung 2).

In der partikulären Phase der Luft wurden durchschnittlich  $0,4 \text{ ng/m}^3$  gefunden (BAKEAS et al. 2003). Das entspricht einem Fünftel der durchschnittlichen Konzentration in der Luft ( $2 \text{ ng/m}^3$ ). Dieses Verhältnis von MCA in der partikulären zur Gasphase konnte von Martin und Kollegen bestätigt werden (MARTIN et al. 2003). Sie fanden im Rahmen ihrer Studie in Kanada, dass die Partikel-Fraktion für MCA mit 21 % am niedrigsten von allen Haloacetaten ist, und sie führten dies auf den Einfluss von Säurestärke und Dampfdruck zurück.

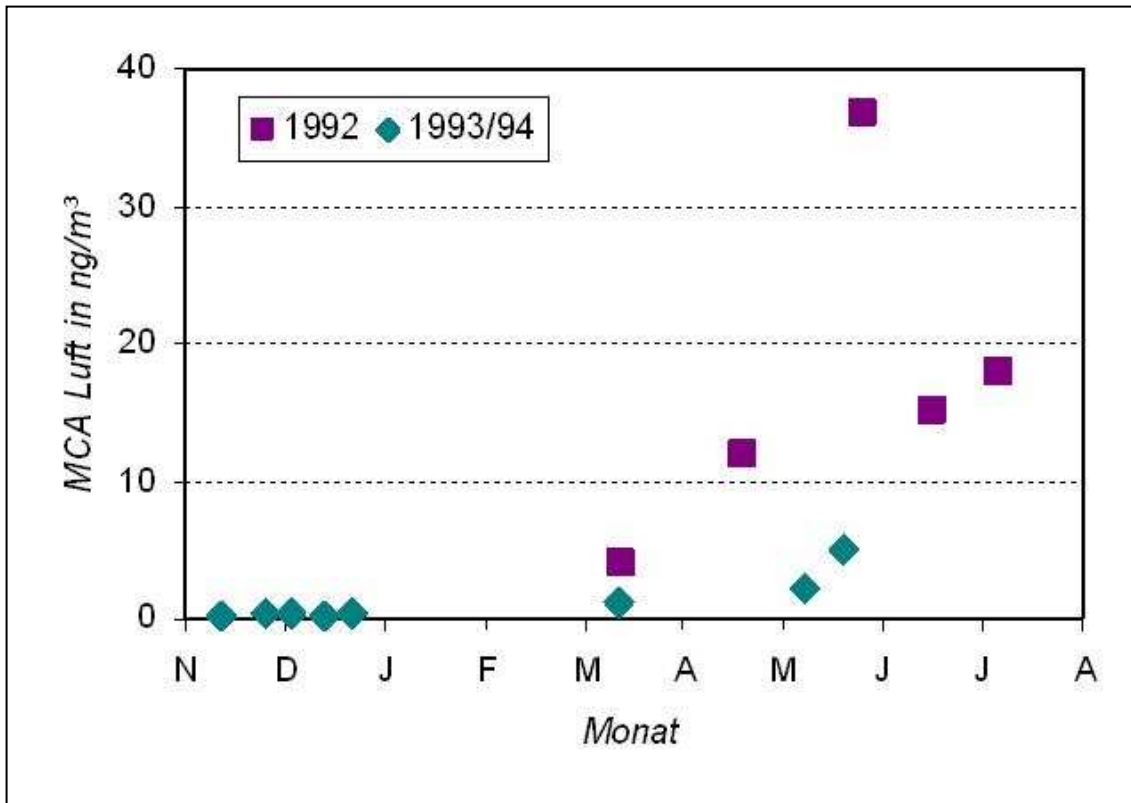


Abbildung 2: Atmosphärische MCA-Konzentrationen im Jahresverlauf (Daten von FRANK et al. 1994 & FRANK et al. 1995)

Im Niederschlag (Regen, Schnee) fand man gelegentlich phytotoxische MCA-Konzentrationen von bis zu 10 µg/L (REIMANN et al. 1996B, BERG et al. 2000, RÖMPP et al. 2001), der Durchschnitt beträgt jedoch 1 µg/L. Reimann zeigte, dass die MCA-Konzentrationen im Niederschlag von Mai bis August höher sind als im Herbst und im Winter und dass es eine Korrelation mit der Globalstrahlung und der Schwebstaub-Konzentration gibt (REIMANN 1996). Im Nebel wurden MCA Konzentrationen zwischen 0,3 und 11 µg/L gefunden (RÖMPP et al. 2001).

Auch in verschiedenen Oberflächengewässern (Flüsse, Seen) ist MCA quantifiziert worden (FRANK et al. 1995, BERG et al. 2000, SCOTT et al. 2000). Die gefundenen Konzentrationen lagen jedoch häufig unter 0,2 µg/L und bestätigen damit die gute mikrobielle Abbaubarkeit von MCA.

In Trinkwasser, das reich an Huminsäuren ist, konnte direkt nach der Chlorung MCA als eines von vielen anderen Nebenprodukten in

Konzentrationen von bis zu 9 µg/L gefunden werden (WILLIAMS et al. 1997, DOJLIDO et al. 1999, BERG et al. 2000, SCOTT et al. 2000). Im weiteren Verlauf der Behandlung wird es aber abgebaut und ist dann nicht mehr nachweisbar. Bei der Trinkwasser-Aufbereitung mit Ozon und Chlor konnte auch CAA als Nebenprodukt identifiziert werden (RICHARDSON et al. 2000).

In Fichtennadeln wurde MCA ebenfalls gefunden, jedoch in niedrigen Konzentrationen von wenigen µg/kg (FRANK et al. 1994, FRANK et al. 1995, REIMANN 1996).

Global aufsummiert ergeben sich enorme Mengen an MCA, die sich allein durch (unbeabsichtigte) Emission nicht erklären lassen. Außerdem hat das primäre Vorkommen von MCA in der Atmosphäre zu der Annahme geführt, dass es ebendort gebildet wird. Die Elimination von MCA aus der Luft erfolgt wahrscheinlich hauptsächlich durch Ausregnen, denn Abbau von MCA in der Luft wurde kaum beobachtet (BUA 1994). Im Boden und in Oberflächengewässern wird MCA wahrscheinlich von Mikroorganismen über eine Reaktion mit Glutathion abgebaut; auch in höheren Pflanzen ist der Abbau beobachtet worden (BUA 1994, DIEZ et al. 1995, FRANK et al. 1998, NEITZEL et al. 1999, ELLIS et al. 2001).

## **2.4. Analytische Methoden**

### **2.4.1. Haloacetat-Analytik**

In Deutschland existiert bisher kein DIN-Verfahren zur Analyse von Chloressigsäuren in Wasser. Es wird deshalb meist die Methode EPA 552.1 oder EPA 552.2 der US-amerikanischen Umweltbehörde angewendet. Diese umfasst Flüssig-Flüssig-Extraktion, Methylierung und anschließende Bestimmung mit GC-ECD. In der Version von Juli 2003 ist eine Nachweisgrenze für MCA von 200 ng/L angeführt. Eine um den Faktor zehn niedrigere Nachweisgrenze konnte nach Derivatisierung mit Pentafluorphenyldiazoethan (Abbildung 3) oder Difluoranilin und mit massenspektrometrischer Detektion erreicht werden (FRANK et al. 1995, BERG et al. 2000, RÖMPP et al. 2001).



DNPH-Methode ist eine in der Luftüberwachung häufig eingesetzte Methode, und es wurden auch Nachweisgrenzen von weniger als  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  erreicht (SANDNER et al. 2001, BAÉZ et al. 2004). Auch die Verwendung von massenspektrometrischer Detektion und die Trennung mittels Gas-Chromatographie sind publiziert worden (KALLIO et al. 1972, HOSHIKA & TAKATA 1976, OHATA et al. 1997, GROSJEAN et al. 1999, ZUREK et al. 1999). Gelegentlich wird während der Anreicherung ein Ozon-Scrubber vor die Adsorptionsröhrchen geschaltet, um die Zersetzung der gebildeten Hydrazone zu vermeiden (FERRARI et al. 1999, BAÉZ et al. 2004). Bisher ist noch nicht bekannt, ob sich auch CAA mit dieser bewährten Methode bestimmen lässt. Abbildung 4 zeigt die zu erwartende Derivatisierungsreaktion. Das gebildete Chloracetaldehyd-dinitrophenylhydrazone ist früher unter dem Trivialnamen Olin 1763 oder OM 1763 als Fungizid im Einsatz gewesen und wurde in verschiedene Obstsorten photometrisch analysiert (THOMAS et al. 1966).

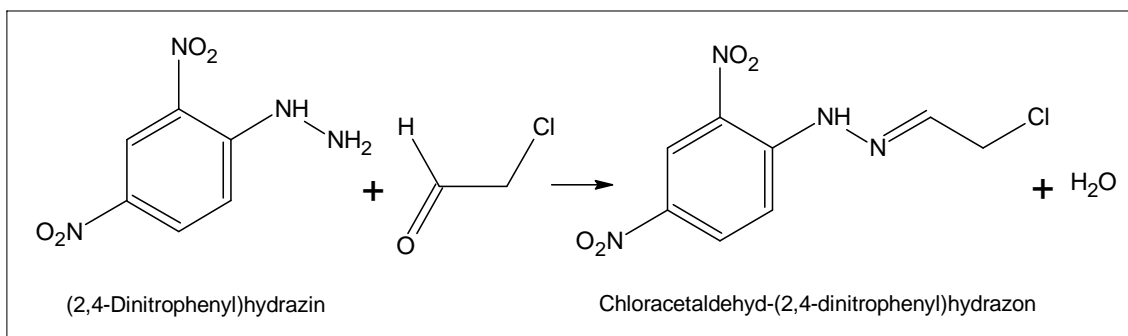


Abbildung 4: Reaktion des CAA mit DNPH

Eine weitere etablierte Möglichkeit, Aldehyde anzureichern, ist die PFBHA-Methode. Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA) reagiert mit Aldehyden zum entsprechenden Oxim, welches nach gas-chromatographischer Trennung mittels ECD oder MS detektiert werden kann (CANCHO et al. 2001). Die Derivatisierung geschieht dabei meist auf PFBHA-beschichteten Sorbenzien wie Tenax oder Chromosorb (WU & QUE HEE 1995, TSAI & QUE HEE 1999, WIESENTHAL et al. 2000). Das Pentafluorbenzylloxim des CAA ist bereits untersucht worden (WU & QUE HEE 1995, TSAI & QUE HEE 1999); die



entsprechende Reaktion ist in Abbildung 5 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass dabei Isomere entstehen können.

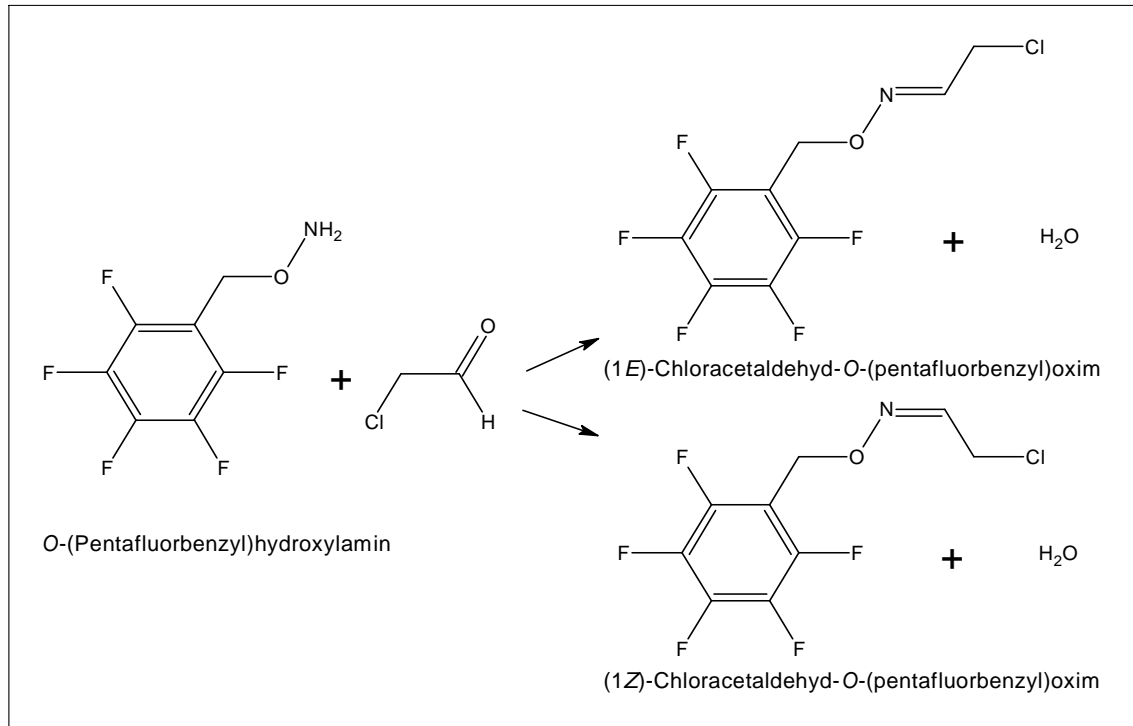


Abbildung 5: Derivatisierung von CAA mit PFBHA

## 2.5. Atmosphärenchemie

### 2.5.1. Bildung und Abbau von Chloracetaldehyd

Wie in der Einleitung erwähnt, spielt CAA offenbar eine bedeutende Rolle während der Bildung von MCA. Er wurde bei verschiedenen Smogkammer-Experimenten, bei denen Reaktionen von chlorierten und nicht-chlorierten Kohlenwasserstoffen untersucht worden sind, in nicht unerheblichen Mengen gefunden. Eine Übersicht der publizierten Daten gibt Tabelle 2; Abbildung 6 zeigt den wahrscheinlich wichtigsten Bildungsweg für CAA, die Reaktion von Ethen mit Chlor-Radikalen. Zunächst entsteht ein Chlorethyl-Radikal, welches mit Sauerstoff zum Chlorethylperoxy-Radikal rekombiniert. Dieses wird hauptsächlich durch Selbstreaktion weiter zu CAA umgesetzt (WALLINGTON et al. 1990, ORLANDO et al. 1998).

*Tabelle 2: Reaktionen mit CAA als möglichem Produkt  
(angenommene Konzentrationen: O<sub>3</sub> 10<sup>12</sup>, Cl 5·10<sup>3</sup>, OH 10<sup>6</sup>, jeweils pro cm<sup>3</sup>)*

Reaktion	Geschwindigkeitskonstante (cm <sup>3</sup> /(Molekül·s))	Ausbeute (%)	Quelle	Frequenz (10 <sup>-7</sup> s <sup>-1</sup> )
Ethen + Cl <sup>•</sup>	3,0·10 <sup>-10</sup>	86	ORLANDO et al. 1998	18
Methylvinylketon + Cl <sup>•</sup>	2,2·10 <sup>-10</sup>	75	ORLANDO et al. 2003	11
2-Methyl-3-buten-2-ol + Cl <sup>•</sup>	3,3·10 <sup>-10</sup>	53	FERRONATO et al. 1998	17
1-Buten + Cl <sup>•</sup>	3,0·10 <sup>-10</sup>	15-35	ORLANDO et al. 2003	15
Chlorethan + Cl <sup>•</sup>		9-17	ORLANDO & TYNDALL 2002	0,4
Chlorethan + <sup>•</sup> OH	3,9·10 <sup>-13</sup>		ATKINSON 1985	0,4
3-Chlorpropen + <sup>•</sup> OH	1,7·10 <sup>-11</sup>	44	TUAZON et al. 1990	170
3-Chlorpropen + O <sub>3</sub>	2,6·10 <sup>-18</sup>		GROSJEAN 1991	26
2-Chlorethanol + Cl <sup>•</sup>	3,5·10 <sup>-11</sup>		MANNING et al. 1999	2
1,3-Dichlorpropen + O <sub>3</sub>	4,0·10 <sup>-19</sup>	40	TUAZON et al. 1984	4
1,3-Dichlorpropen + <sup>•</sup> OH	1,0·10 <sup>-11</sup>	35	TUAZON et al. 1984	100

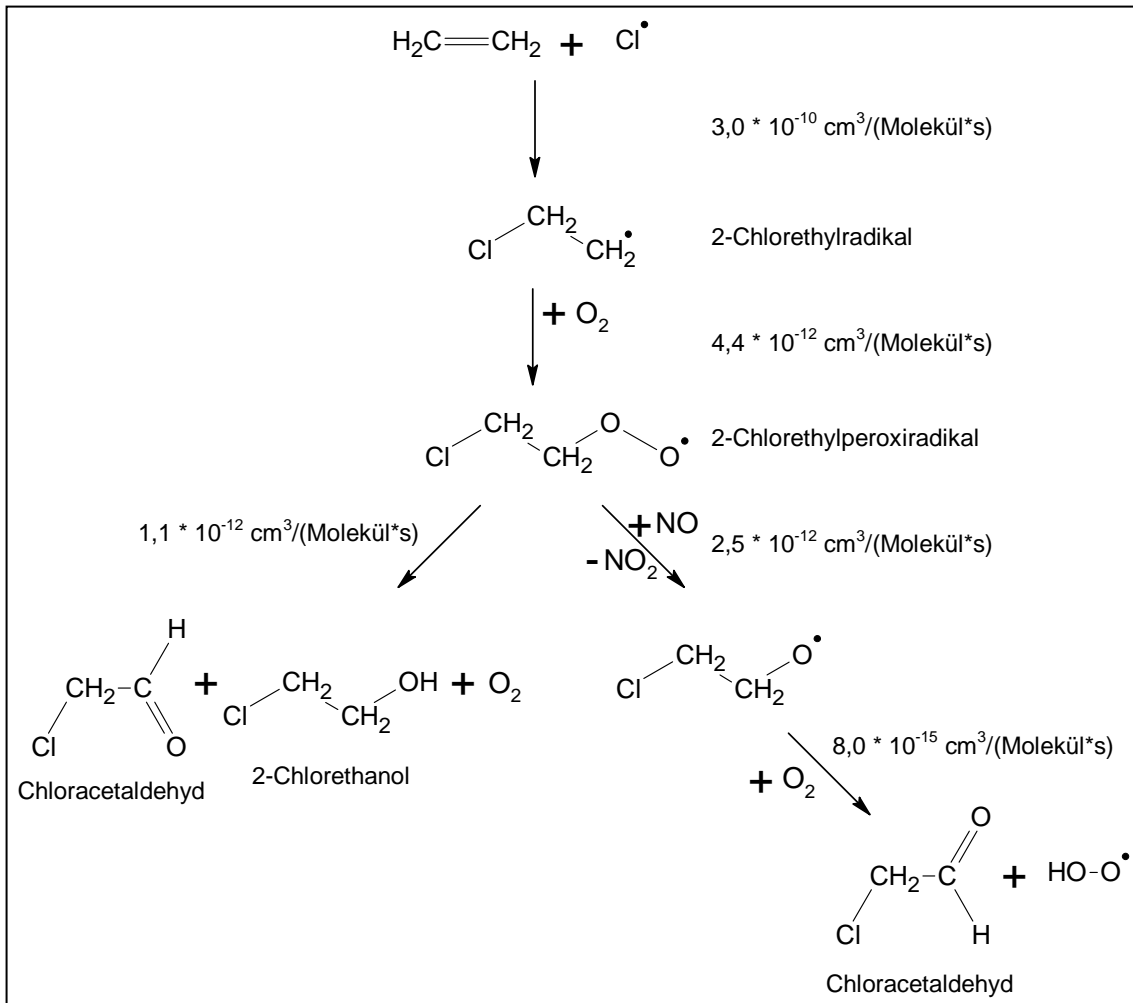


Abbildung 6: Bildung von Chloroacetaldehyd aus Ethen  
(modifiziert nach WALLINGTON et al. 1990 und ORLANDO et al. 1998)

Bei der Reaktion von 1,3-Dichlorpropen mit Ozon wurde sogar MCA mit einer Ausbeute von 20 % gebildet (TUAZON et al. 1984).

Die Entstehung von CAA bei der Metabolisierung von Vinylchlorid ist zwar möglich (ELMORE et al. 1976, RANNUG et al. 1976); in der Gasphase jedoch ist der Zerfall des CAA, der im Verlauf der Reaktion von Vinylchlorid mit Chlor-Radikalen gebildet wird, wahrscheinlicher (DÄMMER 2001).

Chloroacetylchlorid wird bei der Reaktion von 1,1-Dichlorethen mit OH-Radikalen bzw. mit Ozon gebildet (GAY et al. 1976, TUAZON et al. 1988); höchstwahrscheinlich wird es anschließend in die wässrige Phase aufgenommen und dort zu MCA hydrolysiert (REIMANN 1996).

Der gebildete CAA kann – wie jede andere Verbindung – auf verschiedene Weisen aus der Atmosphäre entfernt werden. Er kann in einer homogenen Reaktion mit Ozon, Chlor-, OH-, HO<sub>2</sub>- oder NO<sub>3</sub>-Radikalen weiterreagieren, wobei OH-Abbau vermutlich am bedeutsamsten ist (CHANDRA & UCHIMARU 2001). Die Reaktionen mit OH- und Chlor-Radikalen sind mehrfach untersucht worden (STARCKE et al. 1990, BALESTRA-GARCIA et al. 1992, SCOLLARD et al. 1993), wobei folgende Geschwindigkeitskonstanten ermittelt worden sind:

$$k_{\text{OH}} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}), k_{\text{Cl}} = 10,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s}).$$

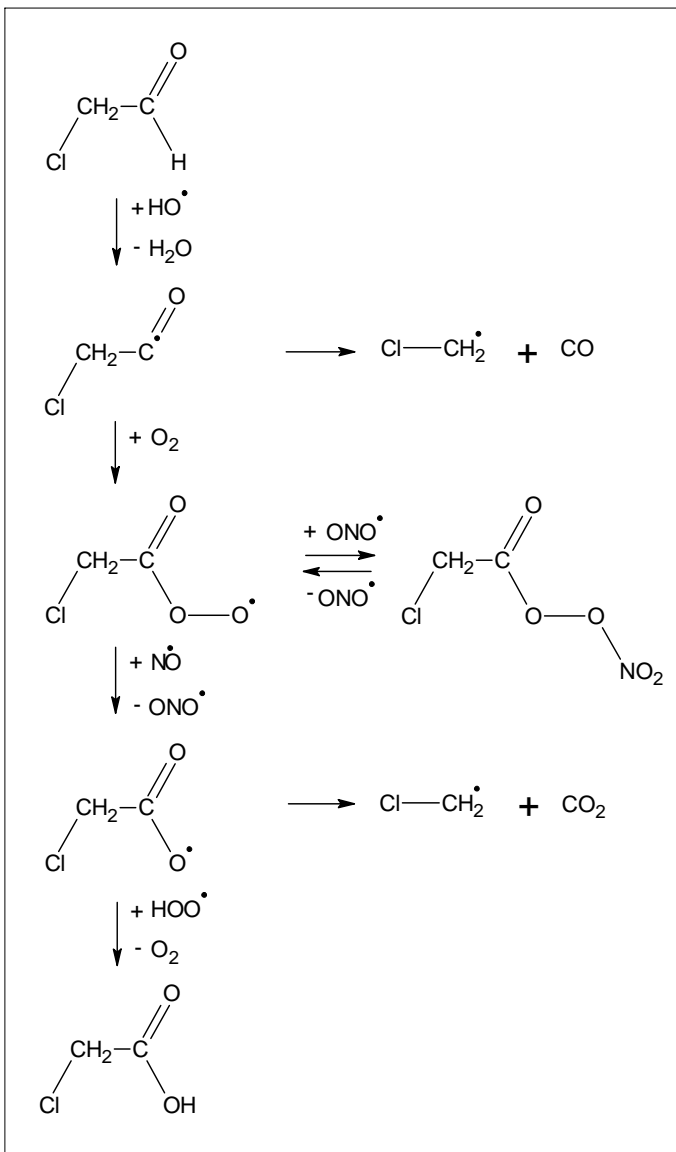


Abbildung 7: Reaktion des CAA mit OH-Radikal (nach SIDEBOTTOM & FRANKLIN 1996)

Über etwaige Produkte gibt es bisher keine Publikationen, jedoch führt der in Abbildung 7 gezeigte Reaktionsweg zu MCA (nach SIDEBOTTOM & FRANKLIN 1996). Das nach der Abstraktion des Wasserstoffs vom Carbonyl-C-Atom gebildete Chloracetyl-Radikal kann thermisch zerfallen oder mit Sauerstoff rekombinieren. Bei Versuchen in Photoreaktoren konnte beinahe ausschließlich Rekombination unter Bildung des Chloracylperoxy-Radikals beobachtet werden (JAGIELLA 2005). Das im vorletzten Schritt gebildete Alkoxyradikal unterliegt ebenfalls thermischem Zerfall. Die Ausbeute an MCA aus diesem Reaktionsweg dürfte insgesamt relativ gering sein.

Auch bei der Reaktion von CAA mit Chlor-Radikalen entsteht zunächst ein Chloracetyl-Radikal, da auch hier der Wasserstoff vom Carbonyl-C-Atom abstrahiert wird. Obwohl die Geschwindigkeitskonstante für diese Reaktion etwa dreimal größer ist als für die Reaktion mit OH-Radikalen, ist sie jedoch – aufgrund der deutlich geringeren Konzentration der Chlor- gegenüber den OH-Radikalen – atmosphärenchemisch weniger bedeutsam. Die Lebensdauer  $\tau$  für eine Reaktion zweiter Ordnung berechnet sich folgendermaßen:

$$\tau_{\text{CAA,OH}} = \frac{1}{c_{\text{OH}} \cdot k_{\text{CAA,OH}}} \quad (\text{Gleichung 1}).$$

$\tau_{\text{CAA,OH}}$  Lebensdauer von CAA gegenüber OH-Radikalen

$c_{\text{OH}}$  Konzentration der OH-Radikale

$k_{\text{CAA,OH}}$  Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{CAA} + \bullet\text{OH}$

Die Lebensdauer gibt die Zeit an, in der die Konzentration des Reaktanden auf  $1/e$  des Anfangswertes abgefallen ist. Sie beträgt für CAA gegenüber OH-Radikalen etwa 3,7 Tage und gegenüber Chlor-Radikalen 0,3 Jahre. Dies zeigt, dass die Reaktion mit Chlor-Radikalen für den Abbau von CAA unbedeutend ist.

Die Reaktion des CAA mit Ozon ist bisher nicht untersucht worden. Es ist jedoch denkbar, dass das Ozon am  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atom, das durch das

elektronenziehende Chlor positiviert ist, angreift. Ohne zusätzliche Reaktionspartner könnte dann direkt MCA entstehen (Abbildung 8).

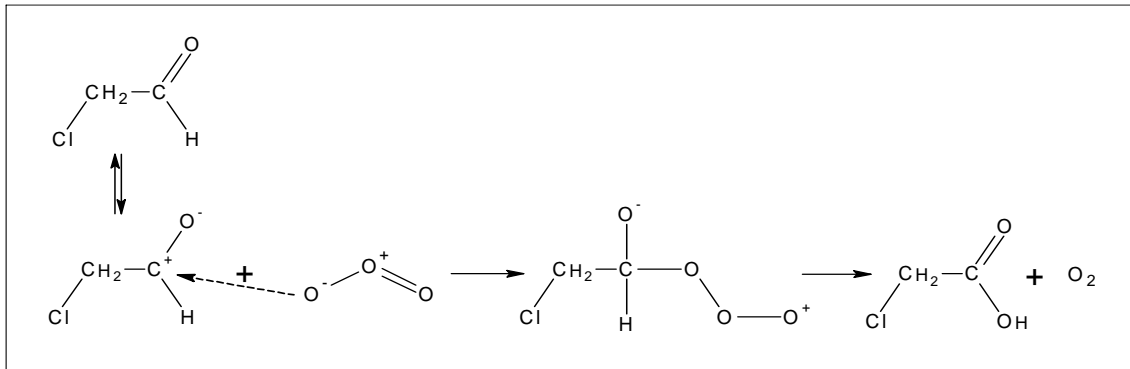


Abbildung 8: Postulierter Mechanismus für die Ozonierung des CAA

Die Bildung von Carbonsäuren bei der Ozonierung von Aldehyden ist seit vielen Jahrzehnten bekannt, und in verschiedenen Lösungsmitteln konnten relativ große Ausbeuten erzielt werden (z.B. 85 % Benzoesäure aus Benzaldehyd, BAILEY 1982; MARTINEZ 1982). Die homogene Reaktion von Acetaldehyd mit Ozon ist ebenfalls bekannt ( $3,4 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ , STEDMAN & NIKI 1973;  $< 6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ , ATKINSON et al. 1981).

Als weitere Hauptsenke für halogenierte Aldehyde kommt Photolyse infrage, da diese bereits im UV-Bereich absorbieren können. Werden halogenierte Aldehyde durch Photolyse oder durch OH-Radikal-induzierte Oxidation abgebaut, sind die Hauptprodukte halogenierte Formaldehyde und andere  $\text{C}_1$ -Bruchstücke (SCOLLARD et al. 1993). Demnach hat Photolyse von CAA für die MCA-Bildung kaum Bedeutung.

Eine andere Möglichkeit der Weiterreaktion des CAA sind heterogene Reaktionen an feinsten Flüssigkeitströpfchen (Wolken, Nebel) oder an anderen Oberflächen, z.B. Staub- oder Ruß-Partikeln. Denkbar wäre eine Baeyer-Villiger Oxidation durch Wasserstoffperoxid über ein Hydroxyalkylperoxid (Abbildung 9).

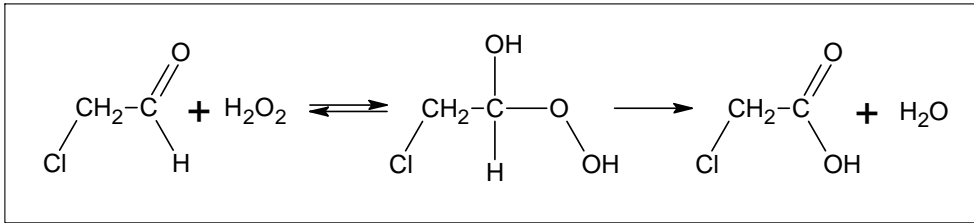


Abbildung 9: Bildung von MCA durch Oxidation von CAA mit Wasserstoffperoxid

Die Oxidation der Aldehyde mit Wasserstoffperoxid unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren ist bereits in wässrigen Lösungen untersucht worden, und man erzielte Ausbeuten von bis zu 93 % (SATTERFIELD & CASE 1954, SATO et al. 2000).

Trockene und nasse Deposition spielen für CAA aufgrund seiner hohen Flüchtigkeit vermutlich eine untergeordnete Rolle. Möglich wäre Auswaschung besonders für das in diesem Abschnitt erwähnte Chloracetylchlorid, das höchstwahrscheinlich zu MCA hydrolysiert (Abbildung 10). Über solche heterogenen Reaktionen von Säurehalogeniden existieren jedoch bisher nur wenige Publikationen (DE BRUYN et al. 1992, GEORGE et al. 1994).

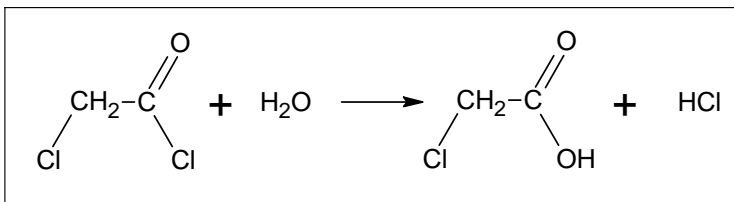


Abbildung 10: Hydrolyse von Chloracetylchlorid

### 2.5.2. Kohlenwasserstoffe

Die im vorhergehenden Abschnitt in Tabelle 2 aufgeführten Kohlenwasserstoffe kommen in der Atmosphäre im Bereich von ppt oder ppb vor. Die meisten von ihnen sind anthropogen, und nur wenige werden natürlich emittiert. Tabelle 3 gibt einen Überblick über ermittelte Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe.

*Tabelle 3: Konzentrationen verschiedener Kohlenwasserstoffe  
(a – anthropogen, b – biogen)*

Kohlenwasserstoff	Ursprung	Vorkommen (ppbv)	Literatur
Ethen	a, b	0,5 - 100	LITVAK 2003
1-Buten	a	< 1	GUO et al. 2004
Chlorethan	a	0,1	UCHIYAMA & HASEGAWA 2000
3-Chlorpropen	a	< 0,05	PANKOW et al. 1998
1,3-Dichlorpropen	a	0,6	VAN DEN BERG et al. 1994
2-Methyl-3-buten-2-ol	a, b	2 - 3	FERRONATO et al. 1998
Methylvinylketon	a, b	0,05 - 2	CERQUEIRA et al. 2003

Die ermittelten Konzentrationen beziehen sich auf die jeweils untersuchten, weltweit verteilten Probenahme-Orte. Sie dürfen nicht als globale Durchschnittswerte oder Gleichgewichtskonzentrationen betrachtet werden, denn besonders in entlegenen Gebieten der Erde ist die Präsenz der industriell emittierten Substanzen gering. In Anbetracht der Konzentrationen dürfte Ethen am bedeutsamsten sein, weil es zu einem Drittel bis zur Hälfte aus natürlichen Quellen – nämlich durch Pflanzen, Böden und Ozeane – emittiert wird (SAWADA & TOTSUKA 1986, LITVAK 2003). 1,3-Dichlorpropen ist ausschließlich anthropogen; das Isomerenmisch fand bis in die Mitte der neunziger Jahre des 20. Jahrhunderts als Nematizid Anwendung. Auch 1-Buten, Chlorethan und 3-Chlorpropen werden ausschließlich durch den Menschen in die Umwelt gebracht. 2-Methyl-3-buten-2-ol und Methylvinylketon entstehen zum Teil natürlich; die erstgenannte Verbindung wird von Pflanzen und Insekten emittiert, und die zweite bildet sich bei der Reaktion von Isopren mit OH-Radikalen.

Bei der Bewertung der Ausbeute an CAA aus den Reaktionen der Kohlenwasserstoffe müssen alle ihre möglichen Reaktionswege sowie die Konzentrationen der OH- und der Chlor-Radikale bzw. des Ozons berücksichtigt werden. Der Anteil des jeweiligen Reaktionskanals  $\gamma$  errechnet sich nach folgender Gleichung:



$$Y_{\text{OH}} = \frac{\tau_{\text{OH}}^{-1}}{\sum \tau_i^{-1}} \quad (\text{Gleichung 2}).$$

$Y_{\text{OH}}$  Anteil der Reaktion  $\text{R} + \bullet\text{OH}$  am Abbau von R

$\tau_{\text{OH}}^{-1}$  Frequenz der untersuchten Reaktion  $\text{R} + \bullet\text{OH}$

$\sum \tau_i^{-1}$  Summe der Frequenzen aller möglichen Reaktionen von R

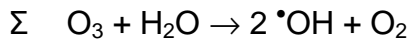
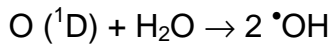
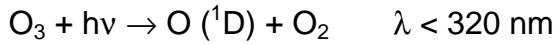
Die anteiligen Ausbeuten werden anschließend mit der Ausbeute an CAA multipliziert, die in Smogkammer-Experimenten gefundenen wurden (siehe Tabelle 2). Bei der so korrigierten Ausbeute bekommen die Reaktionen, bei denen Chlor-Radikale notwendig sind, weniger Bedeutung, weil Chlor-Radikale nur in Konzentrationen von  $10^2$  bis  $10^4$  pro  $\text{cm}^3$  vorkommen (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000). OH-Radikale oder Ozon dagegen sind mit durchschnittlich  $10^6$  bzw.  $10^{12}$  pro  $\text{cm}^3$  deutlich häufiger (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000), doch sind die Geschwindigkeitskonstanten der entsprechenden Reaktionen um Faktoren von  $10^2$  bis  $10^3$  (bei OH-Reaktionen) bzw.  $10^8$  (bei Ozonierungen) niedriger.

### 2.5.3. Atmosphärenchemisch aktive Substanzen

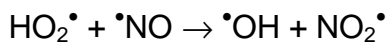
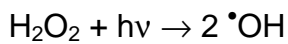
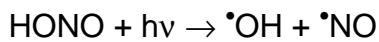
Die Reaktion mit aktiven Substanzen ist für viele Spurenstoffe in der Atmosphäre der bedeutendste Weg zur Eliminierung. Eines der wichtigsten Oxidationsmittel ist das OH-Radikal, aber auch Wasserstoffperoxid spielt atmosphärenchemisch eine bedeutende Rolle. Wichtig sind auch Ozon sowie Chlor-Radikale, da sie chemisch sehr reaktiv sind. Von den unter anderem bei Verbrennungsprozessen entstehenden Stickoxiden sind besonders NO- und NO<sub>2</sub>-Radikale von Bedeutung.

Die Konzentration des OH-Radikals in der Troposphäre ist abhängig von Intensität und Dauer der Sonneneinstrahlung im tages- und jahreszeitlichen Wechsel sowie vom Anteil an Spurenstoffen in der Atmosphäre. Seine Konzentration ist daher und aufgrund seiner geringen Lebensdauer (1 s) schwankend, und man rechnet meist mit einer mittleren Konzentration von einer Million OH-Radikale pro  $\text{cm}^3$ ; in Äquatornähe kann sie jedoch durch die stärkere

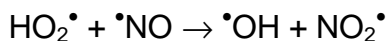
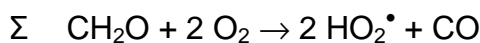
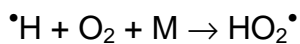
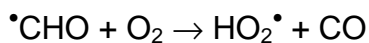
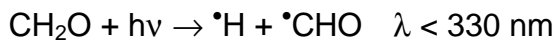
Sonneneinstrahlung bis zu zehn mal größer sein. Ozon stellt eine Hauptquelle für die Bildung der OH-Radikale dar. Deshalb ist die OH-Radikal-Konzentration direkt mit dem Ozon-Gehalt in der Troposphäre korreliert:



Auch Stickoxide sowie Wasserstoffperoxid und das Hydroperoxyl-Radikal können zur Bildung von OH-Radikalen beitragen:



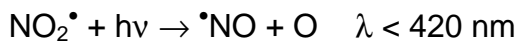
Eine weitere nicht unbedeutende Quelle ist die Photolyse von Formaldehyd, welcher beispielsweise aus dem Isopren-Abbau stammt. Das gebildete Hydroperoxyl-Radikal wird in Gegenwart von Stickstoffmonoxid schnell zum OH-Radikal umgesetzt:



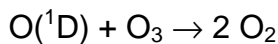
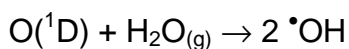
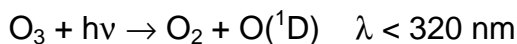
Wie in den angegebenen Reaktionsgleichungen ersichtlich, ist für die Bildung von OH-Radikalen Licht eine wichtige Voraussetzung. Auch für die Bildung von Wasserstoffperoxid ist dies der Fall, da es unter anderem aus der durch Licht induzierten Reaktion von Kohlenwasserstoffen und Aldehyden mit Kohlenmonoxid, NO-Radikalen und Ozon hervorgeht. Die  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Konzentration in der Luft beträgt rund 1 ppb.

Das Reizgas Ozon entsteht, indem sich atomarer Sauerstoff mit molekularem Sauerstoff verbindet, wobei der atomare Sauerstoff in der Stratosphäre durch

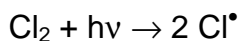
Spaltung von Sauerstoff oder Stickstoffdioxid mittels ultravioletter Strahlung gebildet wird. Aus energetischen Gründen ist dafür ein zusätzlicher Stoßpartner M notwendig:



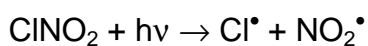
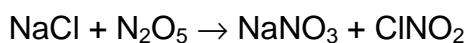
In der Troposphäre kann Ozon auch bei intensiver Sonneneinstrahlung durch komplexe photochemische Prozesse aus flüchtigen Organika (VOC) und Sauerstoff in Gegenwart von Stickoxiden gebildet werden. In Bodennähe entsteht Ozon bei Entladung von elektrischen Hochspannungen. In der Stratosphäre gebildetes Ozon wird ebenda auch wieder photolysiert. Das entstandene, elektronisch angeregte Sauerstoff-Atom kann mit Wasser zu OH-Radikalen oder mit einem weiteren Ozon-Molekül zu Sauerstoff reagieren:



Da Chlor ein sehr reaktives Gas ist, kommt es gewöhnlich nicht frei in der Natur vor sondern meist in Verbindung mit anderen Elementen. Es wird schon seit prähistorischen Zeiten produziert und emittiert – beispielsweise bei Waldbränden, durch Vulkanismus, durch die Ozeane oder von Lebewesen. Industriell emittiertes Chlor kann photolytisch gespalten werden:



Die entstehenden Chlor-Radikale sind atmosphärenchemisch problematisch, da sie das Ozon in der Stratosphäre zerstören. Sie werden auch bei der Spaltung von (Fluor-)Chlor-Kohlenwasserstoffen durch ultraviolette Strahlung frei. Weiterhin ist die Spaltung von Meersalz-Aerosolen bekannt, besonders in Gegenwart von Stickoxiden:



Aus diesem Grunde variieren die Konzentrationen in der Atmosphäre sehr in Abhängigkeit vom maritimen oder kontinentalen Hintergrund. Generell sind in der kontinentalen Atmosphäre kaum Chlor-Radikale zu finden.

Eine weitere wichtige Gruppe von Reaktanden in der Atmosphäre stellen die Stickoxide dar. Sie entstehen bei allen Verbrennungsprozessen, und somit werden über städtischen oder industriellen Gebieten höhere Konzentrationen gefunden als in ländlich geprägten. Einige von ihnen können jedoch auch natürlichen Ursprungs sein, zum Beispiel Lachgas ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Besonders die Stickoxid-Radikale ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_3$ ) sind sehr reaktiv. Die verschiedenen Stickoxide und die entsprechenden Säuren (salpetrige und Salpetersäure) können über verschiedene Reaktionen und Gleichgewichte ineinander umgewandelt werden. Außerdem ist es möglich, dass sie mit flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) zu Peroxyacetylnitraten reagieren, welche jedoch meist thermisch zerfallen oder durch OH-Radikale oder Photolyse abgebaut werden.

Zusammenfassend sind in Tabelle 4 die durchschnittlichen Konzentrationen der in diesem Kapitel beschriebenen Reaktanden aufgelistet.

*Tabelle 4: Konzentrationen atmosphärenchemisch aktiver Substanzen (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000)*

Substanz	Vorkommen ( $\text{cm}^{-3}$ )
OH	$6 \cdot 10^5 - 10^7$
$\text{O}_3$	$5 \cdot 10^{11} - 3 \cdot 10^{12}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$2,5 \cdot 10^{10}$
Cl	$10^2 - 10^5$
NO	$5 \cdot 10^8 - 5 \cdot 10^{13}$
$\text{NO}_2$	$7 \cdot 10^{10} - 9 \cdot 10^{11}$
$\text{NO}_3$	$10^8 - 10^{10}$

#### 2.5.4. Smogkammer-Experimente

Informationen zur Kinetik homogener Reaktionen können Smogkammer-Experimente liefern. Dabei kann unter definierten Bedingungen Einblick in die Natur atmosphärenchemischer Prozesse gewonnen werden.

Um Wandeffekte und –verluste möglichst gering zu halten, sollte das Oberfläche-Volumen-Verhältnis einer Smogkammer möglichst klein sein. Einen entscheidenden Einfluss hat das Wandmaterial; Glas und Edelstahl bieten den Reaktanden eine aktivere Oberfläche als Teflon.

Aus dem Verlust der Reaktanden im Verlauf eines Experiments lassen sich die Geschwindigkeitskonstanten bestimmen – entweder relativ zueinander oder absolut.

Die Abnahme der Konzentration von CAA während der Reaktion mit OH-Radikalen lässt sich bei bekannter OH-Radikal-Konzentration exponentiell beschreiben:

$$[\text{CAA}]_t = [\text{CAA}]_0 \cdot e^{-k_{\text{CAA,OH}} \cdot c_{\text{OH}} \cdot t} \quad (\text{Gleichung 3}).$$

$[\text{CAA}]_t$  Konzentration des CAA zur Zeit  $t$

$[\text{CAA}]_0$  Konzentration des CAA zur Zeit  $t = 0$

$k_{\text{CAA,OH}}$  Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{CAA} + \bullet\text{OH}$

$c_{\text{OH}}$  Konzentration der OH-Radikale

Umgestellt nach der Geschwindigkeitskonstante ergibt sich folgender Ausdruck:

$$k_{\text{CAA,OH}} = \frac{\ln \frac{[\text{CAA}]_0}{[\text{CAA}]_t}}{c_{\text{OH}} \cdot t} \quad (\text{Gleichung 4}).$$

Die Konzentration der OH-Radikale kann nicht direkt bestimmt werden. Daher wird die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion relativ zu einer bekannten Reaktion einer Referenzsubstanz folgendermaßen bestimmt:

$$\frac{k_{\text{CAA,OH}}}{k_{\text{Ref,OH}}} = \frac{\ln \frac{[\text{CAA}]_0}{[\text{CAA}]_t}}{\ln \frac{[\text{Ref}]_0}{[\text{Ref}]_t}} \quad (\text{Gleichung 5}).$$

Als Referenz-Substanzen werden Verbindungen verwendet, die ähnlich schnell mit OH-Radikalen reagieren wie der zu untersuchende Analyt. Das sind im Falle von CAA beispielsweise Alkane und auch Toluol (Tabelle 5).

*Tabelle 5: Referenzsubstanzen und ihre Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit OH-Radikalen bei 298 K (ATKINSON 2003)*

Substanz	$k_{\text{Ref,OH}} (10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül}\cdot\text{s}))$
2,2-Dimethylbutan	2,23
n-Hexan	5,20
2,2,3-Trimethylbutan	3,81
Toluol	5,58

Wird eine Substanz nicht nur durch OH- sondern auch durch Chlor-Radikale abgebaut, lässt sich ihr Abbau wie folgt berechnen:

$$[\text{CAA}]_t = [\text{CAA}]_0 \cdot e^{-(k_{\text{CAA,OH}} \cdot c_{\text{OH}} + k_{\text{CAA,Cl}} \cdot c_{\text{Cl}}) \cdot t} \quad (\text{Gleichung 6}).$$

$[\text{CAA}]_t$  Konzentration des CAA zur Zeit  $t$

$[\text{CAA}]_0$  Konzentration des CAA zur Zeit  $t = 0$

$k_{\text{CAA,OH}}$  Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{CAA} + \bullet\text{OH}$

$c_{\text{OH}}$  Konzentration der OH-Radikale

$k_{\text{CAA,Cl}}$  Geschwindigkeitskonstante der Reaktion  $\text{CAA} + \text{Cl}\bullet$

$c_{\text{Cl}}$  Konzentration der Cl-Radikale

Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion mit Chlor-Radikalen sind in Tabelle 6 aufgeführt. Die Alkane reagieren etwa zehnmal schneller als Toluol. Aus diesem unterschiedlichen Reaktionsverhalten kann man auch

Rückschlüsse auf die Konzentrationen von OH-Radikalen und Chlor-Radikalen ziehen.

*Tabelle 6: Referenzsubstanzen und ihre Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit Chlor-Radikalen*

Substanz	$k_{\text{Ref,Cl}} (10^{-10} \text{ cm}^3/(\text{Molekül}\cdot\text{s}))$	Quelle
2,3-Dimethylbutan	2,01	HOOSHIYAR & NIKI 1995
n-Hexan	3,06	HOOSHIYAR & NIKI 1995
2,2,3-Trimethylbutan	1,79	ASCHMANN & ATKINSON 1995
Toluen	0,59	SHI & BERNHARD 1997

### 2.5.5. Aerosole

Aerosole sind per Definition Partikel oder Flüssigkeitströpfchen mit einem Durchmesser von weniger als 100  $\mu\text{m}$ , die in einem gasförmigen Medium suspendiert sind. Sie sind zeitlich instabil hinsichtlich Konzentration und Partikel-Eigenschaften. Der Teilchen-Durchmesser muss möglichst klein sein ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ), damit sie lange suspendiert bleiben.

Man kann Aerosole hinsichtlich ihrer Herkunft (anthropogen oder natürlich) und Bildung (primär und sekundär) beschreiben (COLBECK 1995). Sie unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung und Konzentration in maritimen, ruralen und urbanen Regionen. Die höchste Partikel-Anzahl findet man generell in den unteren 2 km der Troposphäre mit  $10^2$  bis  $10^6$  pro  $\text{cm}^3$ ; Beispiele sind Tröpfchen, die Sulfate, Nitrate, Organika oder Spurenelemente enthalten, aber auch Seesalz-Partikel, Ruß und Metalloxide (HOBBS 2000).

Neben ihrer wichtigen Rolle bei der Wolkenbildung kommt den Aerosolen atmosphärenchemische Bedeutung deshalb zu, weil sie eine große Oberfläche pro Masseneinheit haben (BRIMBLECOMBE 1996). An ihrer Oberfläche können Moleküle adsorbiert werden und chemische Reaktionen stattfinden. Diese heterogenen Reaktionen verlaufen prinzipiell wie katalytische Reaktionen, das heißt, die Reaktion wird durch eine Substanz beschleunigt, ohne dass diese selbst verbraucht wird und ohne dass das Gleichgewicht gestört wird. Als Katalysator kommen molekulare Feststoffe, kovalente Feststoffe, ionische Feststoffe, Metalle oder Halbleiter infrage (BENSON 1982).

Heterogene Reaktionen spielen in der Atmosphärenchemie eine wichtige Rolle; ein bekanntes Beispiel ist die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefelsäure (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000).

Die Gleichungen 4 bis 6 beziehen sich auf homogene Reaktionen in der Gasphase. Heterogene Reaktionen lassen sich dagegen nur schwierig untersuchen und beschreiben, weil sie von vielen Faktoren beeinflusst werden. Die Schwierigkeit besteht vor allem darin, dass die kondensierte Phase nicht einfach zu charakterisieren oder gar im Labor nachzuempfinden ist. Man nimmt an, dass sich die (effektive) Oberfläche im Versuchsverlauf ändert und somit die Reaktivität beeinflusst wird. Das Phänomen, das in diesem Zusammenhang am besten untersucht ist, ist die Sättigung.

Für die MCA-Bildung könnten heterogene Reaktionen von Bedeutung sein, denn schon vor etwa zehn Jahren wurde ein Zusammenhang zwischen der MCA-Konzentration in Niederschlag und der Schwebstaub-Konzentration gefunden (REIMANN 1996). Auch die Weiterreaktion des Chloracetylchlorids zu MCA dürfte heterogen sein.

## 2.6. UV-Spektroskopie

Mittels ultravioletter Strahlung können die Valenzelektronen von Molekülen angeregt werden; sie regt gleichzeitig Schwingungen und Rotationen an (OTTO 1995). Zur quantitativen Analyse wird die Schwächung des Lichtstrahles beim Durchgang durch ein Probemedium untersucht, wobei die Absorptionsintensität durch die Extinktion charakterisiert werden kann.

$$E = \lg \frac{I_0}{I} \quad (\text{Gleichung 7}).$$

E     Extinktion

$I_0$     Anfangsintensität des Lichtes

I     Intensität des Lichtes nach Passieren der Probe



Vollständige Durchlässigkeit der Probe würde eine Extinktion von  $E = 0$  bedeuten; bei vollständiger Absorption des Lichtes würde der Wert für  $E$  unendlich sein. Zwischen Extinktion, Konzentration der Probe und Schichtdicke der Küvette, in der sich die Probe befindet existiert ein Zusammenhang, welcher von Bouguer, Lambert und Beer gefunden wurde. Das sogenannte Lambert-Beersche Gesetz beschreibt diese lineare Beziehung:

$$E = \varepsilon(\lambda) \cdot d \cdot c \quad (\text{Gleichung 8}).$$

$\varepsilon(\lambda)$  molarer Extinktionskoeffizient (wellenlängenabhängig)

$d$  Schichtdicke der Küvette

$c$  Konzentration der Probe

Zur besseren Vergleichbarkeit und Handhabung werden die Extinktionskoeffizienten mithilfe der Loschmidt- bzw. Avogadro-Konstante in den sogenannten Absorptionsquerschnitt umgerechnet.

$$\sigma = \varepsilon \cdot 1000 \cdot \ln \frac{10}{N} = \varepsilon \cdot 3,8235 \cdot 10^{-21} \quad (\text{Gleichung 9}).$$

$\sigma$  Absorptionsquerschnitt

$N$  Loschmidt- bzw. Avogadro-Konstante ( $N = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

Halogenierte Kohlenwasserstoffe absorbieren elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich normalerweise nicht, daraus abgeleitete Carbonyl-Verbindungen hingegen schon. Diese Veränderung im Absorptionsverhalten ist auf die Carbonyl-Bindung zurückzuführen. UV-Strahlung kann sogar Zersetzung dieser Moleküle bewirken. Photodissoziation und photochemische Prozesse sind in der Atmosphäre nur möglich, wenn die betreffende Substanz bei Wellenlängen größer als 290 nm absorbiert. Sonnenlicht, das die Troposphäre erreicht, hat

Wellenlängen größer als 290 nm, weil durch stratosphärisches Ozon der kurzwellige UV-C-Anteil des Sonnenspektrums herausgefiltert worden ist.

CAA absorbiert im Bereich von 260 bis 320 nm, mit einem Absorptionsmaximum bei etwa 300 nm (STARKE et al. 1990). Das ist gegenüber dem Acetaldehyd um etwa 20 nm bathochrom verschoben. Bei Bestrahlung mit Licht mit Wellenlängen kleiner als 310 nm dominiert bei Acetaldehyd der C-C-Bindungsbruch, Licht mit der Wellenlänge 290 nm lässt das Acetylradikal entstehen. Der Verlauf der Photolyse von Acetaldehyd ist in Abbildung 11 dargestellt (nach ATKINSON et al. 1989).

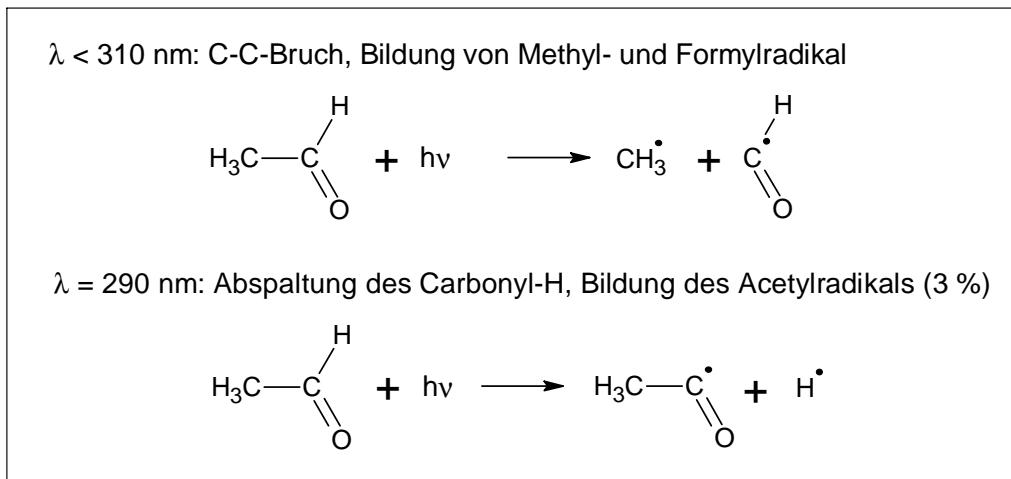


Abbildung 11: Verlauf der photolytischen Spaltung des Acetaldehyds

Selbst wenn die Wellenlänge bzw. die Frequenz des Lichts zur Bildung des Chloracetyl-Radikals ebenfalls um 20 nm verschoben ist, hätte Photolyse des CAA geringe Bedeutung, weil der interessierende Wellenlängenbereich in der Troposphäre nur mit sehr geringen Intensitäten vorhanden und unterhalb 300 nm nahezu gar nicht präsent ist. Somit dürfte die Spaltung des CAA überwiegen, und Photolyse hat für die MCA-Bildung kaum Relevanz.

Die Lebensdauer, also die Zeit, in der die Konzentration auf 1/e der Anfangskonzentration abfällt, lässt sich aus der gemessenen Absorption abschätzen. Der Zusammenhang zwischen Absorptionsquerschnitt und Photolyse-Frequenz ist folgender:

$$J = \int \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot I(\lambda, \theta, h) d\lambda \quad (\text{Gleichung 10}).$$

J Photolysefrequenz, [J] = s<sup>-1</sup>

$\sigma(\lambda)$  Absorptionsquerschnitt

$\Phi(\lambda)$  Quantenausbeute

$I(\lambda, \theta, h)$  Intensität der Sonneneinstrahlung pro Wellenlängen-Intervall in  
Abhängigkeit von Höhe h und Zenitwinkel  $\theta$  bei klarem Himmel

Die photolytische Lebensdauer  $\tau$  ergibt sich als reziproke Photolysefrequenz:

$$\tau = J^{-1} \quad (\text{Gleichung 11}).$$

Um die photolytische Lebensdauer zu bestimmen, müssen sowohl der Druck- und der Temperaturgradient der Troposphäre als auch die Intensität der Sonneneinstrahlung berücksichtigt werden. Dafür gibt es vereinfachte Berechnungsmodelle (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000), bei denen der gemessene Absorptionsquerschnitt  $\sigma(\lambda)$  im Bereich von 290 bis 365 nm in Intervallen von zwei bis fünf nm gemittelt wird. Den erhaltenen Mittelwert multipliziert man mit einem tabellarischen Mittelwert für die Sonnenintensität im interessierenden Breitengrad (siehe Tabelle 7). Die berechneten Zahlenwerte werden addiert, und man erhält die Photolysefrequenz:

$$J = \sum \sigma_{\lambda} \cdot I_{\lambda} \cdot \Phi(\lambda) \quad (\text{Gleichung 12}).$$

J Photolysefrequenz, [J] = s<sup>-1</sup>

$\sigma_{\lambda}$  Mittelwert des Absorptionsquerschnitts für bestimmtes Wellenlängen-Intervall

$\Phi$  Quantenausbeute

$I_{\lambda}$  Mittelwert der Intensität der Sonneneinstrahlung für bestimmtes Wellenlängen-Intervall an einem definierten Ort

Tabelle 7: Intensitäten der Sonneneinstrahlung für Bayreuth;  
50 °nördliche Breite, (F<sub>INLAYSON-PITTS & PITTS 2000</sub>)

Wellenlängen-Intervall (nm)	Sonnenintensität (10 <sup>14</sup> Photonen/(cm <sup>2</sup> ·s))	
	1. Januar	1. Juli
290-296	0	0
296-298	0	0,01
298-300	0	0,02
300-302	0	0,05
302-304	0	0,14
304-306	0,01	0,26
306-308	0,02	0,41
308-310	0,04	0,56
310-312	0,09	0,90
312-314	0,14	1,06
314-316	0,20	1,21
316-318	0,29	1,49
318-320	0,34	1,54
320-325	1,27	4,85
325-330	2,15	7,12
330-335	2,50	7,68
335-340	2,58	7,46
340-345	2,91	8,10
345-350	3,04	8,21
350-355	3,60	9,44
355-360	3,33	8,49

In der Regel ist die Quantenausbeute nicht hundertprozentig, das heißt  $\Phi \neq 1$ . Das liegt daran, dass die Energie, die in Form von (ultravioletter) Strahlung auf das Molekül trifft, nur zu einem bestimmten Anteil aufgenommen und umgesetzt wird. Für Acetaldehyd sind Daten über die wellenlängeabhängige Quantenausbeute publiziert (siehe Tabelle 8); sie können für die Berechnungen der Lebensdauer von CAA herangezogen werden.

*Tabelle 8: Quantenausbeute für Acetaldehyd bei verschiedenen Wellenlängen (ATKINSON & LLOYD 1984)*

Wellenlänge (nm)	Quantenausbeute
298	0,48
300	0,424
305	0,37
310	0,235
315	0,17
320	0,1
325	0,04
330 - 360	0

## 2.7. Modellierungen

Informationen zum Verhalten und zum Verbleib von Chemikalien, die in die Umwelt gelangt sind, können sogenannte multimediale – d.h. mehrere Umweltmedien integrierende – Modelle liefern. Sie sind so konfiguriert, dass man Prognosen über Verteilung und Konzentration eines Fremdstoffes in verschiedenen Umweltkompartimenten erstellen kann. Voraussetzung für die Berechnung solcher Szenarien ist, dass genügend Daten über die relevanten Kompartimente sowie über die Substanz(en) selbst verfügbar sind.

Kompartiment-Modelle stellen eine Möglichkeit für Berechnungen im regionalen Maßstab dar. Die Umwelt wird dabei in verschiedene Zellen unterteilt, die bezüglich ihrer Größe und Zusammensetzung festgelegt sind. Sie bestehen aus einer oder mehreren Phasen, welche miteinander im Gleichgewicht stehen. Die Grundlage für die Modellierungen ist das Fugazitätsprinzip: Die Verteilung der Fremdstoffe zwischen unterschiedlichen Phasen wird durch ihre Tendenz, eine Phase zu wechseln oder zu verlassen, beschrieben. Durch die Fugazitätskapazität sind Konzentration und Fugazität miteinander gekoppelt. Diese Fugazitätskapazitäten werden aus den Eigenschaften der interessierenden Substanz sowie der beteiligten Phasen berechnet.

Das Equilibrium Criterion (EQC) Fugazitätsmodell (MACKAY 2001) ist ein Programm, das für die Prognose der Verteilung von CAA und MCA geeignet ist. Es beinhaltet die Annahme, dass sich die interessierende Substanz

gleichmäßig in einem gegebenen Umweltkompartiment verteilt. Außerdem ermöglicht es die Simulation von Fremdstoffen, die nicht punktuell sondern diffus eingetragen werden. Das Standard Multispecies Model (SMSM) (CAHILL et al. 2003) ist eine Weiterentwicklung des EQC, mit dem zusätzlich die Umwandlung des Fremdstoffs in bis zu vier intermediär gebildete Transformationsprodukte sowie deren Verteilung simuliert werden kann. Das SMSM bietet also die Möglichkeit, die Verteilung und Konzentrationen von Ethen, CAA und MCA sowie deren sämtliche Abbauprodukte – als eine Substanz aufgefasst – zu modellieren.

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Verwendete Geräte und Chemikalien

##### 3.1.1. Geräte

GC-ECD HP 5890 Serie II  
GC-FID Chrompack Model CP 9001  
GC-FID SiChromat 1 mit Gasphasen-Anreicherung  
GC HP 5890 Serie II mit MS Engine HP 5989A  
HPLC-Anlage: Merck - Hitachi Intelligent Pump L-6200A, UV-Detektor L-4000  
Spectrophotometer Uvikon 930 Kontron Instruments  
Ozon-Generator, Sorbios GmbH  
UPK Ozon-Analysator  
Heißluftfön PHG 560 E, Bosch  
Membranpumpe N86, KNF Neuberger

Denuder (50 cm, Ø 1,5 cm)  
Adsorptionsröhrchen (15 cm lang, Ø außen 8 mm, Ø innen 3 mm)  
Schraub-Vials (4 mL) mit roten PTFE/Silicon-Septen  
braune GC-Vials (0.8 mL) mit Aluminium-Kronenkappen  
Quarzküvetten (1 cm)  
diverses Laborglas, Spritzen, Pipetten

verschiedene Beutel aus FEP-Teflon (Dupont) mit Septum und Gas-Hahn  
Smogkammer aus Duranglas  
UV-Röhren Osram Eversun L 80W/79-R

##### 3.1.2. Chemikalien

Acetaldehyd, Fluka, 99 %  
Aceton, LGC Promochem, picograde  
Acetonitril, Baker, HPLC gradient grade  
Ammonium-eisen(III)-sulfat, Fluka, 99 % ACS  
Ammonium-thiocyanat, Riedel-de Haën, 99 %  
Benzaldehyd, Merck-Suchardt, 98 %  
Benzen, Merck, p.a.  
Benzylalkohol, Fluka, 99 %  
*tertiär*-Butyl-Methylether, Fluka, 98 %  
*iso*-Butyraldehyd, Fluka, 99 %  
*n*-Butyraldehyd, Fluka, 99 %  
Capronaldehyd, Fluka, 99 %  
Chloracetaldehyd, Sigma-Aldrich, 50 % in Wasser  
Chloracetylchlorid, Fluka, 98 %  
2-Chlorethanol, Fluka, 99,5 %  
3,4-Dichlor-1-buten, Aldrich, 98 %  
1,1-Dichlorethan, Aldrich,  
1,1-Dichlorethen, Aldrich, 99 %

1,2-Dichlorethan, Fluka, 99.5 %  
*cis*-1,2-Dichlorethen, Fluka, 97 %  
*trans*-1,2-Dichlorethen, Aldrich, 99 %  
Diethylether, Merck, p.a.  
2,2-Dimethylbutan, Aldrich, 99 %  
2,4-Dinitrophenylhydrazin, Fluka, p.a.  
Ethanol, Merck, p.a.  
Formaldehyd, Merck, p.a.  
Glycerin, Merck, p.a.  
Hexan, Merck, p.a.  
Hydrazinsulfat, Fluka, 99 % ACS  
K-Dichloracetat, Sigma, 98 %  
Kaliumhydroxid, Merck, p.a.  
Methanol, LGC Promochem, picograde  
Monochloressigsäure, Fluka, 99 %  
Na-2,2-Dichlorpropionat, Fluka, 95 %  
Na-Trifluoracetat, Sigma, 98 %  
Natriumcarbonat, Merck, p.a.  
Natriumchlorid, Merck, p.a.  
Natriumhydroxid, Merck, p.a.  
Natriumsulfat, Merck, p.a.  
Nitrobenzen, Fluka, 99,5 % ACS  
Pentafluorbenzylhydroxylamin-Hydrochlorid, Fluka, 99 %  
Perfluorhexan, Aldrich, p.a.  
Phosphorsäure, Merck, p.a.  
Propionaldehyd, Fluka, 99 %  
Salpetersäure, Merck, p.a.  
Salzsäure, Merck, p.a.  
Schwefelsäure, Merck, p.a.  
Silbernitrat, Merck, p.a.  
Tetrachlorethen, Merck, 99 %  
Tetrachlormethan, Merck, 99,8 %  
Toluen, Merck, p.a.  
Trichloracetaldehyd, wasserfrei, Fluka, 98 %  
Trichloressigsäure, Fluka, 99,5 %  
1,1,1-Trichlorethan, Fluka, 99 %  
1,1,2-Trichlorethan, Fluka, 98 %  
Trichlorethen, Merck, 99,5 %  
Trichlormethan, LGC Promochem, zur Rückstandsanalyse  
2,2,3-Trimethylbutan, Aldrich, 99 %  
Trimethylchlorsilan, Fluka, 99 %  
Valeraldehyd, Fluka, 99 %  
Wasserstoffperoxid-Lösung 85%, Fluka, purum



### 3.1.3. Sonstige Materialien

CP-Sil 5, 22,5 m x 0,25 mm,  $d_F = 0,25 \mu\text{m}$   
CP-Sil 8, 15 m x 0,25 mm,  $d_F = 0,25 \mu\text{m}$   
CP-Sil 8, 25 m x 0,25 mm,  $d_F = 5 \mu\text{m}$   
CP-Select 624, 30 m x 0,25 mm,  $d_F = 1,4 \mu\text{m}$   
ProntoSIL C18-ACE-EPS, 150 x 2 mm

Kieselgel-Adsorptionsröhrchen, SKC  
Tenax TA 35/60, Alltech  
Glaswolle

### 3.2. Allgemeines

Aufgrund der ubiquitären Verbreitung sind Spuren von Haloacetaten allgegenwärtig und führen bei der Analyse zu Blindwerten im Bereich von wenigen Nanogramm. Daher ist bei der Probenaufarbeitung sowie bei der Wahl der dabei verwendeten Chemikalien auf peinliche Sauberkeit zu achten.

Alle während dieser Arbeit verwendeten Glasgeräte wurden nach der Vorreinigung mit VE-Wasser in einer gewöhnlichen Labor-Spülmaschine gespült und danach zwölf Stunden bei 220 °C geglüht.

Bei den Denudern fand vor dem Glühen eine Konditionierung statt, d.h., sie wurden nacheinander mit VE-Wasser, Natronlauge (1 mol/L), VE-Wasser, Schwefelsäure (1 mol/L) und VE-Wasser gespült.

### 3.3. Analyse von Monochloracetat

Sämtliche Luftproben, die im Rahmen dieser Arbeit während der Smogkammer-Experimente oder aus der Atmosphäre benötigt wurden, sind mit Denudern (50 x 1,5 cm) genommen worden (Abbildung 12).



Abbildung 12: Während dieser Arbeit verwendeter Denuder

Sie wurden am Tag vor der Probenahme mit Glycerin beschichtet, das mit Natriumcarbonat gesättigt war. Jeweils 2 mL dieser Natriumcarbonat-Glycerin-Lösung wurden am oberen Ende eines Denuders aufgegeben und dann durch langsames Drehen an der Innenwand verteilt, wobei der Denuder in einem Winkel von 30 ° gehalten wurde. Über Nacht standen die Denuder senkrecht, sodass überschüssiges Glycerin herauslaufen konnte. Für jede Luftprobe wurden drei Denuder in Reihe geschaltet.

Die Aufarbeitung erfolgte spätestens am folgenden Tag in der Clean-Bench, adaptiert nach KLEIN 1997. Die Glycerinschicht mit den angereicherten Haloacetaten jedes Denuders wurde mit 10 mL VE-Wasser in je ein Reagenzglas eluiert. Zu jedem Eluat wurden 100 µL interner Standard (200 ng/mL DCPA), 2 g Natriumchlorid, 20 Tropfen konzentrierte Schwefelsäure sowie 1 mL MTBE gegeben. Die Extraktion wurde durch intensives Schütteln am Vortex unterstützt (1 min). Nach der Phasentrennung wurde die Etherphase mit einer Pasteurpipette abgenommen und in ein silyliertes GC-Vial gegeben, in das 8 µL einer Lösung von PFPDE in MTBE (200 µmol/mL) vorgelegt worden waren (synthetisiert nach MEESE 1985). Nach dem Verschließen mit Aluminium-Kronenkappen standen die Vials über Nacht zur Derivatisierung in der Clean-Bench. Während jeder Denuder-Aufarbeitung wurde eine neue Kalibrierreihe der Haloacetate angefertigt und analog aufgearbeitet.

Die gebildeten Pentafluorphenylethylester wurden mittels GC-MS analysiert, wobei die Messungen im Negativ-Ionen-Modus mit Methan als Reaktionsgas zur Bildung von Elektronen durchgeführt wurden. Zur Trennung diente eine mittelpolare Säule (CP-Sil 8) mit Helium als Trägergas und folgendem Temperaturprogramm: 60 °C 1,5 min, 25 °C/min, 240 °C 1,5 min. Die Temperatur des Injektors (on-column) betrug 60 °C, die der Transfer-Kapillare zum MS-Detektor 240 °C. Die Ionenquelle wurde bei 200 °C und der Quadrupol bei 100 °C betrieben. Die Detektion erfolgte im SIM-Modus; MCA wurde als Chloroacetat-Ion über die Ionen mit Masse-Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) 93 und 95 bestimmt.

### 3.4. Analytik von Chloracetaldehyd

Für die Bestimmung von CAA wurden drei verschiedene Methoden untersucht. Im Folgenden sind diese kurz beschrieben, ebenso wird das experimentelle Vorgehen für die Untersuchung und Optimierung der Wiederfindung skizziert.

#### 3.4.1. Direkte Methode

Die direkte Bestimmung – ohne Derivatisierung – erfolgt durch Anreicherung des CAA auf Kieselgel. Dafür wurden kommerziell erhältliche Adsorptionsröhrchen verwendet, die 520 mg Kieselgel in der Sammel- und 260 mg in der Kontroll-Schicht enthalten. Beide Schichten sind durch Glaswolle voneinander getrennt. Nach der Beprobung wurden beide Sektionen getrennt mit je 1 mL Acetonitril aufgearbeitet, wobei die Desorption durch Behandlung mit Ultraschall (10 min) unterstützt wurde. Je 1  $\mu$ L der Acetonitril-Lösung wurde in den GC-ECD injiziert. Der Gas-Chromatograph wurde mit einer mittelpolaren Säule (CP-Select 624) und Helium als Trägergas betrieben. Die Temperatur des Injektors (splitless) war 200 °C, die des Detektors 300 °C, und der Ofen war temperaturprogrammiert (40 °C 5 min, 20 °C/min, 200 °C 5 min) .

Um zu prüfen, ob die beschriebene Methode für die spurenanalytische Bestimmung von CAA in Luft geeignet ist, wurde FEP-Teflonfolie zu einem Beutel mit einem Volumen von 60 L geschweißt (Abbildung 13) und mit synthetischer Luft gefüllt. Über ein Septum wurden 0,6 mL einer wässrigen CAA-Lösung (90 ppm) hineingegeben, sodass nach dem Verdampfen rein rechnerisch eine Konzentration 9 mg/m<sup>3</sup> vorlag.



Abbildung 13: Beutel aus FEP-Teflon mit Septum und Gas-Zufuhr

Durch Entnahme von Gas-Proben (je 200  $\mu\text{L}$ ) konnte in den ersten Stunden der Verdampfungsvorgang beobachtet werden (siehe Abbildung 14).

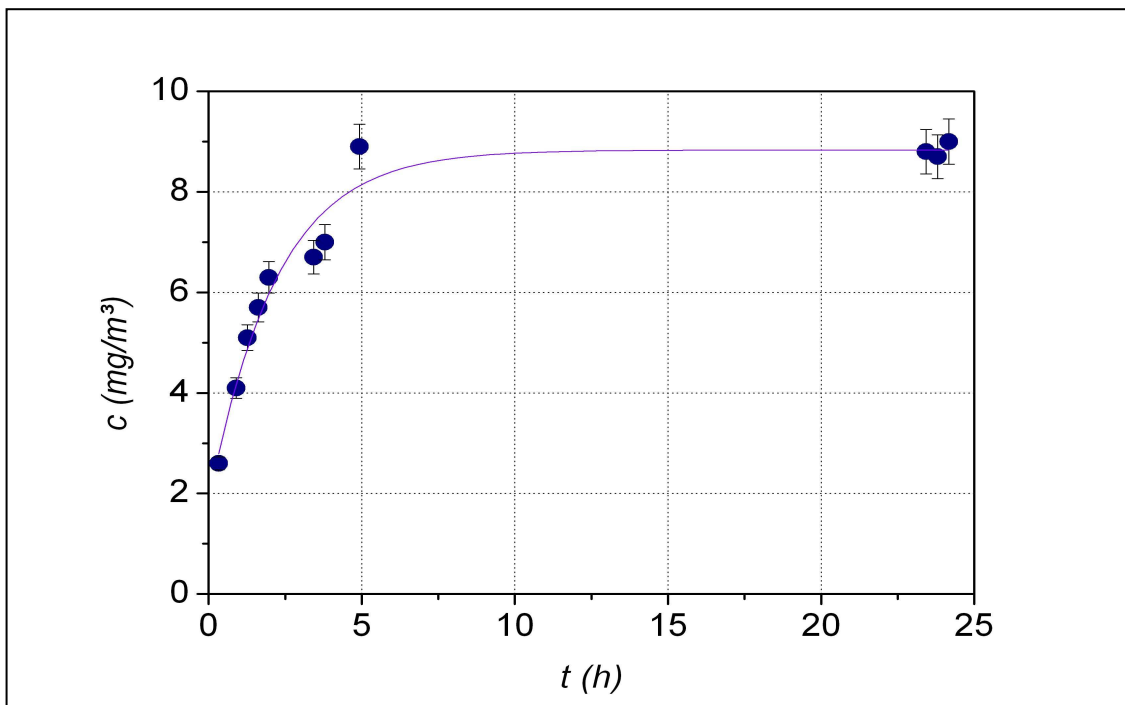


Abbildung 14: CAA im Teflonbeutel (Probenahme mit gasdichter Spritze)

Der Gehalt bei dieser hohen Konzentration blieb nach dem Verdampfen über 20 Stunden konstant. Parallel zur Beprobung mittels gas-dichter Spritze wurden auch Luftproben mit den Kieselgel-Adsorptionsröhrchen genommen. Durch die Röhrchen wurden mit einer kalibrierten Membranpumpe innerhalb einer Minute 200 mL Luft gesogen. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte unmittelbar danach wie oben beschrieben.

#### **3.4.2. DNPH-Methode**

Bei der DNPH-Methode werden die Aldehyde auf Kieselgel, das mit Dinitrophenylhydrazin imprägniert ist, zu den entsprechenden Hydrazonen derivatisiert und angereichert. Nach der Desorption mit Acetonitril findet die Analyse mittels HPLC-UV statt. Es wurde eine Umkehrphasen-Säule verwendet und als mobile Phase diente ein Acetonitril-Wasser-Gemisch (1:1, v:v) bei einer Flussrate von 0,2 mL/min. Der Detektor war auf das Absorptionsmaximum der Hydrazone (360 nm) eingestellt.

Zunächst wurden die Dinitrophenylhydrazone von Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton und Chloracetaldehyd synthetisiert (SHRINER 1998). Bei der flüssig-chromatographischen Trennung stellte sich jedoch heraus, dass das Derivat des CAA gegenüber Wasser nicht stabil ist. Dies bestätigte sich später bei spektrophotometrischen Untersuchungen.

Auch die gas-chromatographische Bestimmung des CAA-dinitrophenylhydrazons ist untersucht worden. Dazu wurde eine unpolare Säule (CP-Sil 5) mit folgendem Temperaturprogramm benutzt: 100 °C 0 min, 20 °C/min, 250 °C 5 min; Injektor (splitless) 270 °C, ECD 300 °C. Injiziert wurde 1 µL einer Lösung von Form-, Acet- und CAA-dinitrophenylhydrazon in Acetonitril (jeweils 10 µg/mL).

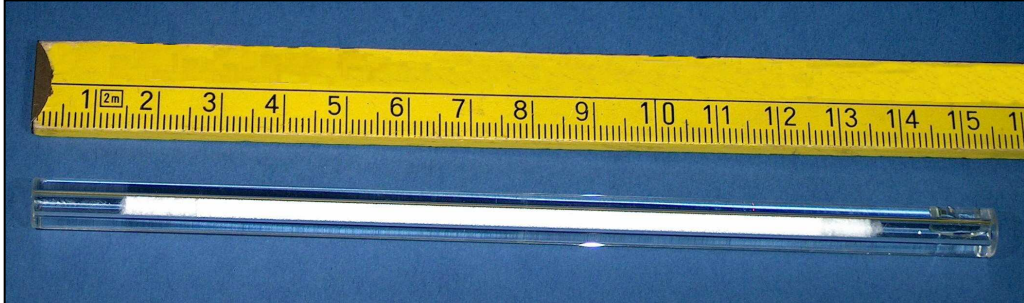
#### **3.4.3. PFBHA-Methode**

Für die PFBHA-Methode wurden zunächst die Pentafluorbenzyloxime von Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, iso- und n-Butyraldehyd, Valeraldehyd und Capronaldehyd sowie von Aceton und CAA hergestellt

(WIESENTHAL et al. 2001). Diese wurden am GC-ECD auf einer mittelpolaren Säule (CP-Select 624) mit einem langsamen Temperaturprogramm getrennt (160 °C 1 min, 2 °C/min, 270 °C 5 min; Injektor (splitless) 200 °C, Detektor 300 °C). Danach wurden drei verschiedene Anreicherungsöglichkeiten untersucht, weil PFBHA-imprägnierte Adsorptionsröhrchen nicht kommerziell erhältlich sind:

- Die Denuder wurden mit 2 mL einer Lösung von PFBHA in wenig Methanol oder Benzylalkohol und Glycerin beschichtet. Je Denuder wurden etwa 5 mg PFBHA aufgebracht. Überschüssige PFBHA-Lösung konnte ablaufen, indem die Denuder über Nacht senkrecht standen. Die Beprobung fand mit 1 bis 6 L/min statt. Danach wurde die Schicht mit 5 mL VE-Wasser in Reagenzgläser gespült. Das Eluat wurde mit 1 g Natriumchlorid und 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und mit 1 mL Hexan oder MTBE extrahiert. Der Glycerin-Lösung für die Beschichtung wurde bei einigen Versuchen 0,1 % Natriumcarbonat zur Pufferung zugesetzt.
- Bei der Verwendung von Gaswaschflaschen (18 x 4 cm) wurden jeweils 20 mL einer wässrigen PFBHA-Lösung (0,25 mg/mL) eingesetzt. Die Beprobung erfolgte mit 0,5 bis 1 L/min. Die Lösungen wurden dann mit 3 g Natriumchlorid und 20 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und anschließend mit 1 mL MTBE extrahiert.
- In 20 mL Methanol gelöstem PFBHA (0,75 g) wurden 3 g Tenax zugefügt, und der Alkohol wurde mit einem Rotationsverdampfer entfernt, sodass das Tenax zu 20 % mit PFBHA imprägniert war. Je 100 mg dieses beschichteten Tenax wurden dann in Glasröhrchen gefüllt, wobei die Enden mit Glaswolle verschlossen wurden (Abbildung 15). Zur Beprobung wurde eine Flussrate von 50 bis 300 mL/min verwendet. Das Tenax wurde anschließend in ein Schraubgläschen gegeben, und die Oxime wurden mit 1 mL Hexan oder MTBE vom Tenax desorbiert. Tenax, ein poröses 2,6-Diphenyl-phenylen-oxid-Polymer, kann wieder verwendet werden. Dazu wurde es im Soxhlett jeweils mehrere Stunden mit Hexan

und danach mit Methanol extrahiert und anschließend bei 80 °C getrocknet.



*Abbildung 15: Adsorptionsröhrchen, gefüllt mit beschichtetem Tenax*

Weil das Spülen des beschriebenen Teflonbeutels bei der großen Anzahl der Versuche zu zeitaufwändig wäre und zu viel Luft verbrauchen würde, wurde die Wiederfindung wie folgt bestimmt. Fünf Gaswaschflaschen, fünf Denuder oder zwei Tenax-Röhrchen wurden jeweils in Reihe geschaltet. Über Silikon-schläuche waren sie direkt mit einer Gasflasche mit synthetischer Luft verbunden. Unmittelbar vor den Sammelmedien war ein Glasröhrchen (11 x 0,5 cm) angebracht, das einen Tropfen definierten Volumens einer wässrigen Aldehyd-Lösung bekannter Konzentration enthielt. Durch den Luftstrom verdampfte der Tropfen mit den Aldehyden innerhalb von fünf bis zehn Minuten vollständig und wurde durch die Sammelmedien transportiert (siehe Abbildung 16). Nach Verdampfen des Tropfens wurde noch einige Minuten weitergespült. Bei diesen Experimenten wurde auch die Flussrate variiert.

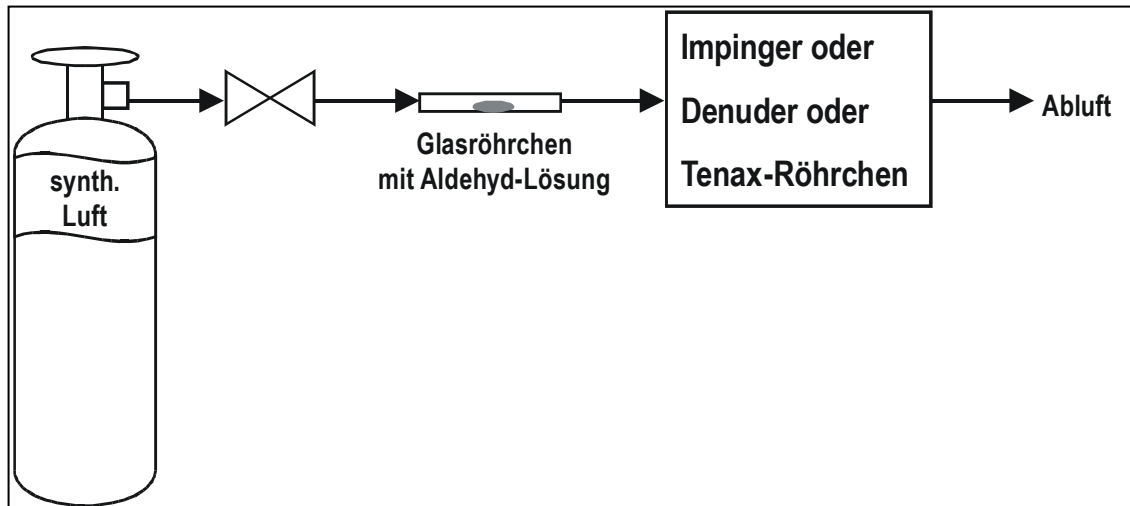


Abbildung 16: Experimenteller Aufbau der Versuche zur Bestimmung der Wiederfindung der Aldehyde

### 3.5. Smogkammer-Experimente

#### 3.5.1. Glaskammer

Die Reaktionen von CAA mit OH-Radikalen, Ozon und Wasserstoffperoxid wurden in einer Smogkammer in der Forschungsstelle Atmosphärische Chemie am BayCEER durchgeführt. Die Kammer war 2,3 m hoch und hatte einen Durchmesser von 0,6 m sowie mehrere Stützen mit Septen und Gas-Einlässen. Der Mantel des Zylinders bestand aus Duranglas, Deckel und Boden waren mit FEP-Teflonfolie bespannt. Direkt unter der Smogkammer befanden sich zwölf UV-Röhren (Osram Eversun Typ L80/79-R). Eine schematische Darstellung der Kammer ist in Abbildung 17 zu sehen.

Über eine Edelstahlkapillare war die Kammer mit einem Gasphasen-Anreicherungs-system verbunden (NOLTING et al. 1988). In einer glasbeschichteten Edelstahlkapillare, die mithilfe von flüssigem Stickstoff auf etwa  $-120\text{ °C}$  gekühlt wurde, wurden innerhalb von zwei Minuten 20 mL Luft aus der Kammer ausgefroren. Nach einem schnellen Heizvorgang auf  $175\text{ °C}$  wurde die Probe in einen GC-FID injiziert. Der GC enthielt eine mittelpolare Säule (CP-Sil 8) und wurde isotherm bei  $60\text{ °C}$  mit Helium als Trägergas betrieben.



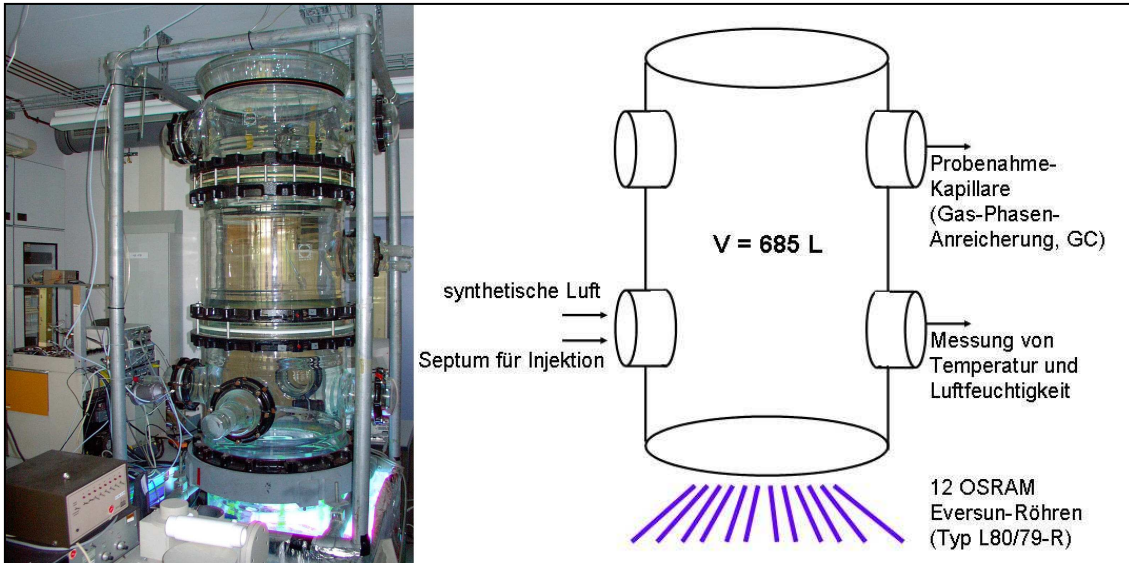


Abbildung 17: Glas-Smogkammer, rechts: schematische Darstellung

Vor jedem Versuch wurde die Kammer gründlich mit synthetischer Luft gespült. Nach jedem dritten Versuch wurde die Kammer sorgfältig mit 0,5 L Natronlauge (0,1 mol/L) und anschließend mit 2 L VE-Wasser gereinigt. In einigen Fällen wurde die Kammerwand nach jedem Versuch gespült, wobei dieses Eluat aufgehoben und wie eine wässrige Probe aufgearbeitet wurde (siehe Abschnitt 3.3.).

CAA wurde direkt als wässrige Lösung injiziert. Außerdem wurden drei Referenzsubstanzen (2,3-Dimethylbutan, DMB; 2,2,3-Trimethylbutan, TMB; Hexan, Hex) und Perfluorhexan (PFH) als inerter Verdünnungsstandard injiziert. In einigen Versuchen wurde Toluol (Tol) als vierte Referenzsubstanz verwendet, um die eventuelle Bildung von Chlor-Atomen zu untersuchen. Nach der Durchmischung, von außen mithilfe eines Heißluft-Föns unterstützt, betragen die Konzentrationen in der Kammer:

CAA	100 ppb oder 200 ppb
DMB	70 ppb
Hex	70 ppb
TMB	70 ppb
Tol	70 ppb
PFH	140 ppb

Insgesamt wurden vier verschiedene Smogkammer-Experimente durchgeführt, wobei jeder Versuch mindestens zweimal wiederholt wurde. Die Bedingungen waren die folgenden:

- Einschalten der am Boden befindlichen UV-Röhren für die Produktion von OH-Radikalen (etwa  $3 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>) nach folgendem Schema:  
$$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \cdot\text{OH} + \cdot\text{NO} \text{ bzw.}$$
$$\text{HO}_2\cdot + \cdot\text{NO} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{NO}_2\cdot,$$
- Dosierung von Ozon (zwischen 10 und 20 ppm) über einen Teflon-Schlauch; mittels Ozon-Generator erzeugt und mittels Ozon-Analysator bestimmt,
- Dosierung von Wasserstoffperoxid, indem ein Tropfen (2,4 µL) einer 85-prozentigen Lösung in einem Glasröhrchen mithilfe eines Luftstroms verdampft wurde (2,5 ppm),
- Blindversuch, d.h., die Smogkammer wurde nach der Injektion von CAA und den Referenzsubstanzen einfach stehen gelassen.

Bei einigen Versuchen wurde auch die Luftfeuchte variiert, indem ein Luftstrom durch eine mit Wasser gefüllte Gaswaschflasche geleitet wurde. Die resultierende Luftfeuchte wurde mit einem Hygrometer bestimmt.

In regelmäßigen Abständen, etwa jede halbe Stunde, wurden mit dem GC-System je 20 mL Probe aus der Gasphase entnommen, um die Abnahme der Substanzen in der Kammer zu beobachten und das Experiment kinetisch auswerten zu können.

Außerdem wurden zu definierten Zeiten Proben von 24 L über alkalisch beschichtete Denuder-Tripel geleitet, um Aussagen über die Bildung von MCA zu ermöglichen.

Es wurden auch Versuche mit Trichloracetaldehyd (TCAA) durchgeführt, wobei dessen Konzentration etwa 270 ppb betrug.

Um das Verhalten und die Wiederfindung von MCA in der Glaskammer zu beurteilen, wurde eine wässrige MCA-Lösung in die gereinigte Kammer injiziert, sodass die Konzentration 5 µg/m<sup>3</sup> betrug. In regelmäßigen Abständen erfolgten Probenahmen mit Denudern, und am Ende wurden die Wände wie bereits

beschrieben gespült, wobei das Spülwasser gesammelt und auf MCA untersucht wurde.

### 3.5.2. Teflonkammer

Die für die Glaskammer beschriebenen Experimente wurden in ähnlicher Weise auch in einem Teflonsack durchgeführt. Dieser bestand aus FEP-Teflonfolie und hatte ein Volumen von 450 L sowie ein Septum und einen Gas-Einlass. Er war in der Glaskammer aufgehängt, sodass dieselben UV-Röhren verwendet werden konnten. Vor jedem Versuch wurde er zweimal mit synthetischer Luft gespült, und nach jedem dritten Versuch wurde ein neuer Teflonbeutel geschweißt.

Die Konzentrationen waren wie folgt:

CAA	250 ppb
DMB	80 ppb
Hex	80 ppb
TMB	80 ppb
PFH	160 ppb

In weiteren drei Ozon-Versuchen wurde zusätzlich eine definierte Menge Aerosil (SiO<sub>2</sub>-Partikel) in den Teflonsack dosiert, um die eventuelle Heterogenität der Reaktion zu untersuchen. Die Konzentration des Aerosils betrug 1 g/m<sup>3</sup>.

## 3.6. UV-Spektren

### 3.6.1. Chloracetaldehyd

CAA ist kommerziell als 50-prozentige wässrige Lösung erhältlich. Diese wurde mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknen des Extrakts über Natriumsulfat fand eine fraktionierte Destillation statt, wobei die Fraktion mit Siedepunkt 86 °C dem CAA entspricht. Der gewonnene CAA verfestigte sich innerhalb weniger Tage zu einem weißen Feststoff, welcher wahrscheinlich das

Trimer darstellte und bei Erhitzen wieder zum Monomer überging und sich verflüssigte.

Damit das Adsorptionsverhalten von CAA in der Atmosphäre und somit seine photolytische Lebensdauer bewertet werden kann, wurden Spektren von CAA in der Gasphase aufgenommen. Dazu wurde ein Tröpfchen des frisch destillierten CAA in eine Quarzküvette (Weglänge 1 cm) gegeben. Nach 15 Minuten bzw. nachdem das Tröpfchen verdunstet war und sich der CAA in der Gasphase verteilt hatte, wurden mit einem Spektralphotometer Adsorptionsspektren im Bereich von 200 bis 400 nm mit einer Auflösung von 1 nm aufgenommen. Auf die gleiche Weise wurde mit einer 50-prozentigen wässrigen Lösung von CAA verfahren, um etwaige Unterschiede zum Adsorptionsverhalten des Reinstoffs festzustellen.

Mithilfe einer gasdichten Spritze wurden anschließend aus dem Dampfraum der Küvette 25 µL Probe entnommen und direkt in den GC-ECD injiziert. Auf diese Weise konnte die exakte Konzentration an CAA in der Gasphase bestimmt werden (Reinstoff  $3,2 \cdot 10^{-4}$  mol/L, Lösung  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/L). Die Konzentration ist für die Berechnung des Absorptionsquerschnitts und somit für die Bestimmung der photolytischen Lebensdauer notwendig.

### **3.6.2. Dinitrophenylhydrazone**

Wie im Abschnitt 3.3.2. angedeutet, ergab sich im Verlaufe der Untersuchungen der Dinitrophenylhydrazone mit HPLC-UV die Vermutung, dass das Derivat des CAA gegenüber Wasser nicht stabil ist. Um dies näher zu untersuchen, wurden mit einem Spektralphotometer UV-Spektren des CAA-Dinitrophenylhydrazons in Acetonitril und in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch (1:1, v:v) im Bereich von 200 bis 400 nm aufgenommen, wobei die Konzentration jeweils 8 mg/L betrug. Vom Analyten im Lösemittel-Gemisch wurden Spektren sofort nach Zugabe von Wasser sowie nach etwa 25 Minuten aufgenommen, um die Wasser-Empfindlichkeit zu beweisen.

### 3.7. Luftproben

Bevor reale Luft beprobt werden konnte, wurde zunächst die Wiederfindung der eingesetzten Methoden überprüft. Im Falle von MCA wurde dazu ein Teflonbeutel mit einem Volumen von 55 L geschweißt. Nachdem der Beutel mit synthetischer Luft gefüllt worden war, wurde eine definierte Menge an MCA als wässrige Lösung hineingegeben ( $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Nach der Verdunstung wurde die Luft aus dem Beutel mit einer Flussrate von 6 L/min über die Denuder-Tripel gepumpt. Dieses Experiment wurde achtmal durchgeführt.

Auch in der Glaskammer wurden drei Versuche zur Wiederfindung durchgeführt. Ein definierter Tropfen MCA-Lösung wurde über das Septum in die Kammer dosiert und mit einem Heißluftgerät (von außen) verdunstet. Nach einer Stunde wurde die Luft mit Denuder-Tripeln beprobt (siehe Abschnitt 3.5.1.).

Die Wiederfindungsexperimente für die CAA-Analytik waren anders aufgebaut. Synthetische Luft aus einer Gasflasche wurde direkt vor den Denudern, Gaswaschflaschen oder Tenax-Röhrchen mit einer definierten Menge an Aldehyden angereichert, indem ein Tropfen definierten Volumens einer wässrigen Aldehyd-Lösung mit bekannter Konzentration in den Luftstrom gegeben wurde (siehe Abschnitt 3.4.3.).

Nach akzeptablen Wiederfindungen (MCA ( $86 \pm 10$  %), CAA ( $95 \pm 8$  %)) wurden mehrere Proben atmosphärischer Luft pro Tag bei bedecktem oder wolkenlosem bis heiteren Himmel zu verschiedenen Jahreszeiten auf dem Gelände der Universität Bayreuth genommen. Für MCA wurden je Probe drei alkalisch beschichtete Denuder verwendet, für CAA zwei Röhrchen, die mit PFBHA-beschichtetem Tenax gefüllt waren. Die Luft wurde mithilfe einer Membranpumpe bei einer Flussrate von 6 L/min durch die Denuder bzw. mit 300 mL/min durch die Röhrchen gesaugt. Die Probepolumina betrugen 600 bis 900 L bei den MCA-Proben und 200 bis 250 L bei den CAA-Proben. Am gleichen oder am folgenden Tag fand die Probenaufarbeitung, wie in den Abschnitten 3.3. und 3.4., beschrieben statt.

Da dies die erste Arbeit ist, die sich mit der Quantifizierung von CAA in der Luft befasst, war es wichtig, diese Substanz eindeutig zu identifizieren. Die Identifizierung mithilfe des GC-ECD über die Retentionszeit ist dabei nicht ausreichend. Daher wurde eine Reihe von Standards sowie eine Realprobe auch mittels GC-MS analysiert. Es wurde eine mittelpolare Säule (CP-Sil 8) mit Helium als Trägergas und folgendem Temperaturprogramm verwendet: 80 °C 1 min, 5 °C/min, 300 °C 5 min. Die Temperatur des Injektors (on-column) betrug 200 °C, die der Transfer-Kapillare zum MS-Detektor 240 °C. Die Ionenquelle wurde bei 200 °C und der Quadrupol bei 100 °C betrieben. Die Detektion erfolgte im EI-Modus, wobei das Pentafluorbenzyl-Radikal mit seinem Masse-Ladungs-Verhältnis  $m/z$  181 beobachtet wurde (SIM).

## 4. Ergebnisse & Diskussion

### 4.1. MCA-Analytik

Die Anreicherung von luftgetragendem MCA mithilfe von alkalisch beschichteten Denudern ist eine etablierte Methode. Dennoch wurden vor der Beprobung von atmosphärischer Luft oder Luft aus der Smogkammer acht Versuche zur Wiederfindung durchgeführt. In einen Teflonbeutel (55 L) wurde wässrige MCA-Lösung gegeben, sodass nach dem Verdunsten eine Konzentration von  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  vorlag. In acht Versuchen wurden mit drei hintereinander geschalteten Denudern davon 86 % wiedergefunden; die Standardabweichung betrug 10 %. Das ist sehr zufriedenstellend. Abbildung 18 zeigt repräsentative Chromatogramme, die mit der verwendeten Methode erhalten wurden.

Ein Maß für die Leistung einer Analysenmethode sind Nachweis- und Bestimmungsgrenze. Die Nachweisgrenze (Limit of Detection, LOD) berechnet sich aus der Summe der Blindwerte, die über mehrere Messungen (hier: 32) gemittelt werden, und der dreifachen Standardabweichung. Die Bestimmungsgrenze (Limit of Quantification, LOQ) berechnet man genauso, nur dass die fünffache Standardabweichung zum Mittelwert der Blindwerte addiert wird. Für die in dieser Arbeit angewendete GC-MS-Methode mit PFPDE als Derivatisierungsmittel beträgt das LOD  $3 \text{ ng}/\text{mL}$ , das LOQ  $5 \text{ ng}/\text{mL}$ . Dass diese Werte für LOD und LOQ nicht geringer sind, ist vor allem auf die Allgegenwart von Spuren von MCA in der (Labor-)Luft zurückzuführen.

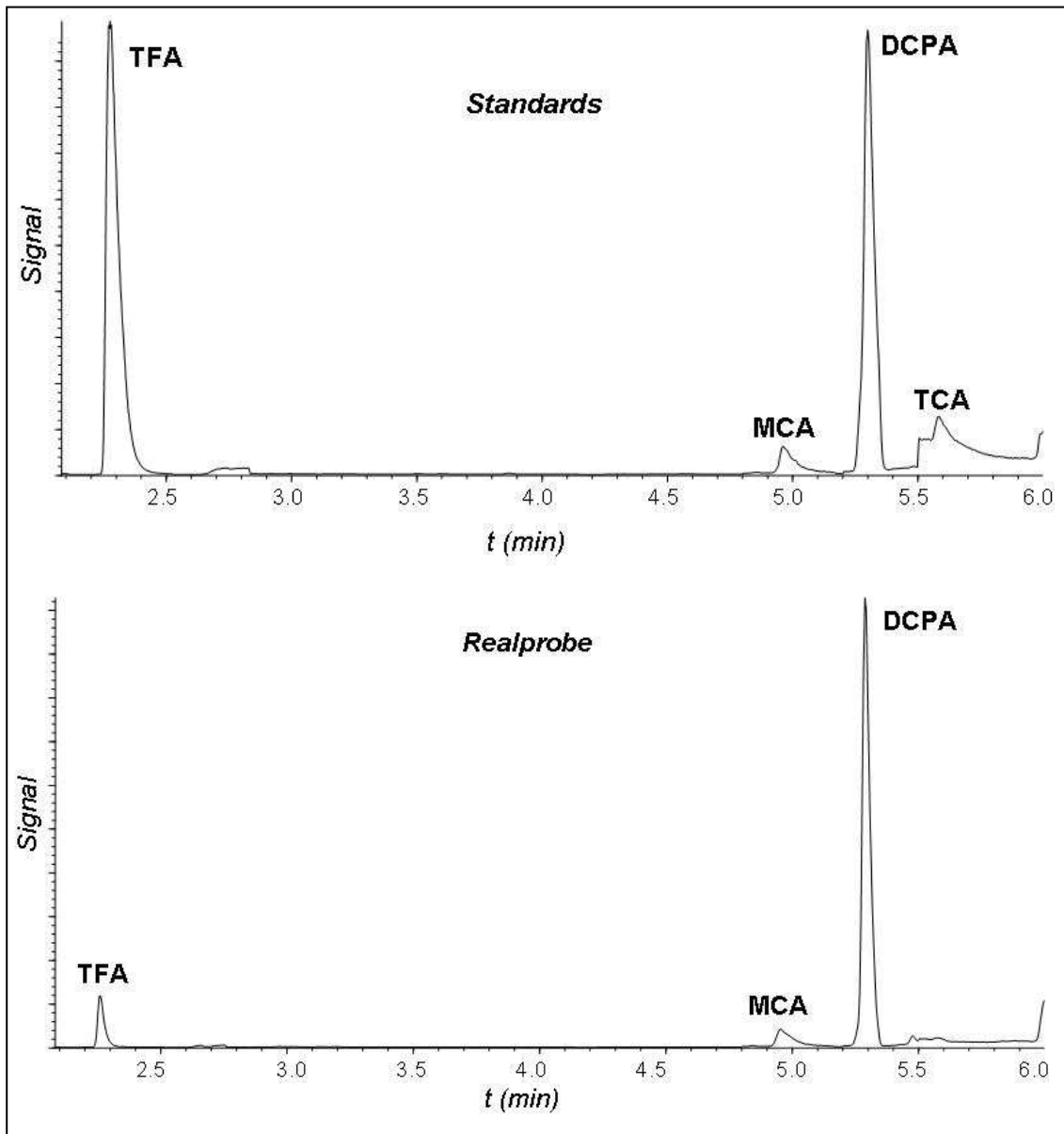


Abbildung 18: Chromatogramme der Trennung von Haloacetaten als Pentafluorphenylethyl-Ester mittels GC-MS

## 4.2. CAA-Analytik

### 4.2.1. Anreicherung auf Kieselgel

Die Methoden NIOSH 2015 und OSHA No.76, die für Arbeitsplatz-Überwachung von CAA gedacht sind, sind auf Konzentrationen im Bereich von einigen  $\text{mg}/\text{m}^3$  ausgelegt. Nach den Ergebnissen der Modellierung (Abschnitt



4.5.) sind in der Luft CAA-Gehalte in vier bis fünf Größenordnungen darunter zu erwarten.

Wie in Abschnitt 3.4.1. beschrieben, wurde der Teflonbeutel, welcher  $9 \text{ mg/m}^3$  CAA enthielt, parallel mit gasdichter Spritze und Adsorptionsröhrchen beprobt. Die Wiederfindung lag nur zwischen 12 und 28 % (siehe Tabelle 9). Dies ist wahrscheinlich auf starke Adsorption sowie unvollständige Desorption zurückzuführen; Durchbruch wurde nicht beobachtet.

*Tabelle 9: Vergleich der mittels Adsorptionsröhrchen und gasdichter Spritze bestimmten CAA-Konzentrationen im Teflonbeutel*

t in h	Adsorptionsröhrchen c ( $\text{mg/m}^3$ )	gasdichte Spritze c ( $\text{mg/m}^3$ )	Wiederfindung (%)
1,3	1,4	5,1	28
2,6	0,9	6,5	13
4,2	1,0	8,0	12
23,9	1,4	8,7	16

Die starken Adsorptionseffekte schlagen sich auch in den Chromatogrammen nieder – der Peak des CAA ist immer asymmetrisch und zeigt sogenanntes Tailing (Abbildungen 19 & 20). Die Peaks verschiedener  $\text{C}_2$ -Kohlenwasserstoffe hingegen sind scharf und symmetrisch. Diese Peak-Verbreiterung ist besonders bei kleinen Konzentrationen ungünstig und beeinträchtigt die Nachweisgrenze erheblich.

Auch das Gleichgewicht zwischen dem CAA und seinem Monomer-Hydrat kann zu diesem unsymmetrischen Peak beitragen, weil es auch während des chromatographischen Trennprozesses besteht und somit den Transport durch die Säule beeinflusst. Die Bildung von Alkoholaten ist für Aldehyde ebenfalls bekannt. Alkoholate können auch zu Peak-Verbreiterung und -Tailing beitragen. Dies konnte beobachtet werden, wenn CAA – in verschiedenen Solvenzien gelöst – mit der beschriebenen GC-ECD-Methode getrennt wurde. Besonders bei den beiden alkoholischen Lösungen zeigt sich der Effekt (siehe Abbildung 20).

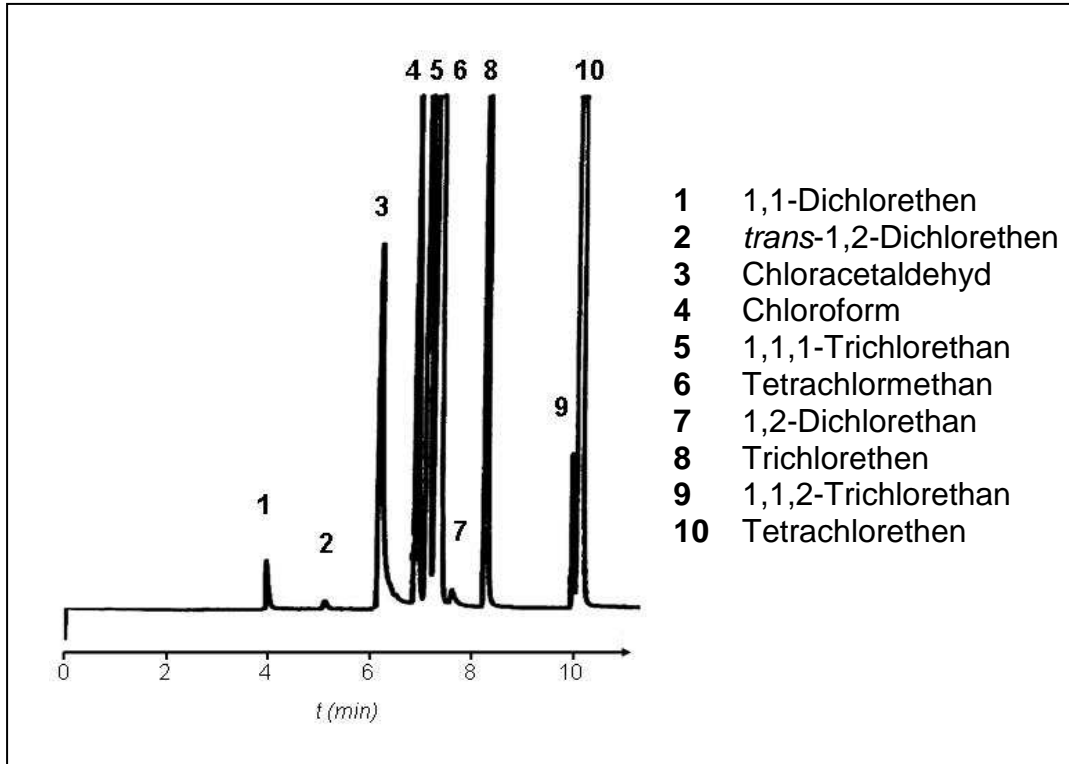


Abbildung 19: Trennung von zehn chlorierten Kohlenwasserstoffen am GC-ECD nach der Injektion von 5  $\mu\text{L}$  aus dem Dampfraum über einem Gemisch gleicher Volumina der Analyten

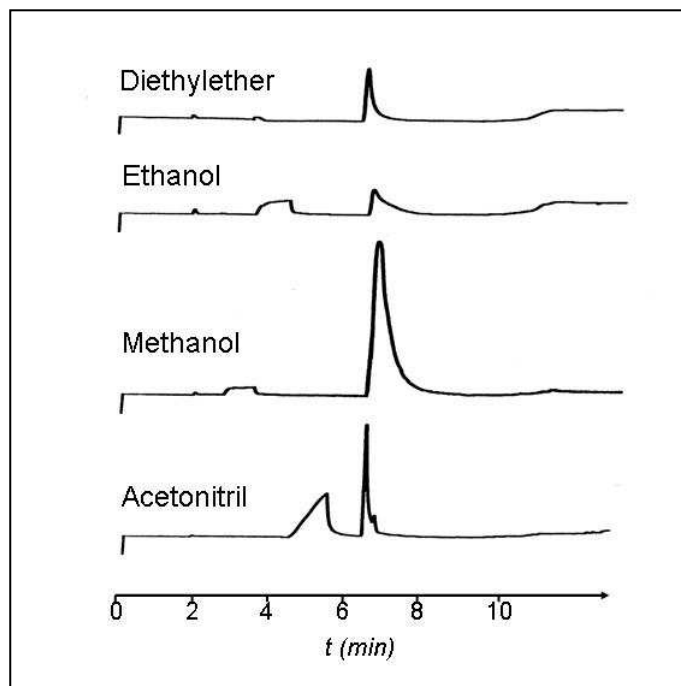


Abbildung 20: Chromatogramme von CAA in verschiedenen Lösungsmitteln; absolute Menge je Probe: 10 ng CAA

Die unvollständige Anreicherung und Desorption und auch die unsymmetrischen Peaks machen diese direkte Bestimmungsmethode für die Spurenanalytik von CAA unbrauchbar. Ein zusätzlicher negativer Aspekt ist, dass diese Methode überhaupt nicht spezifisch für die Carbonyl-Funktion ist.

#### 4.2.2. Dinitrophenylhydrazone

Die hergestellten Dinitrophenylhydrazone von Formaldehyd, Acetaldehyd und Chloracetaldehyd sowie Aceton wurden erfolgreich mit einem HPLC-UV-System getrennt. In dem Chromatogramm in Abbildung 21 fällt auf, dass der Peak des CAA-dinitrophenylhydrazons deutlich kleiner ist als die Peaks der drei anderen Dinitrophenylhydrazone, obwohl alle Analyten in gleichen Konzentrationen eingesetzt worden sind und die Empfindlichkeit des UV-Detektors bei 360 nm für alle Analyten ähnlich ist.

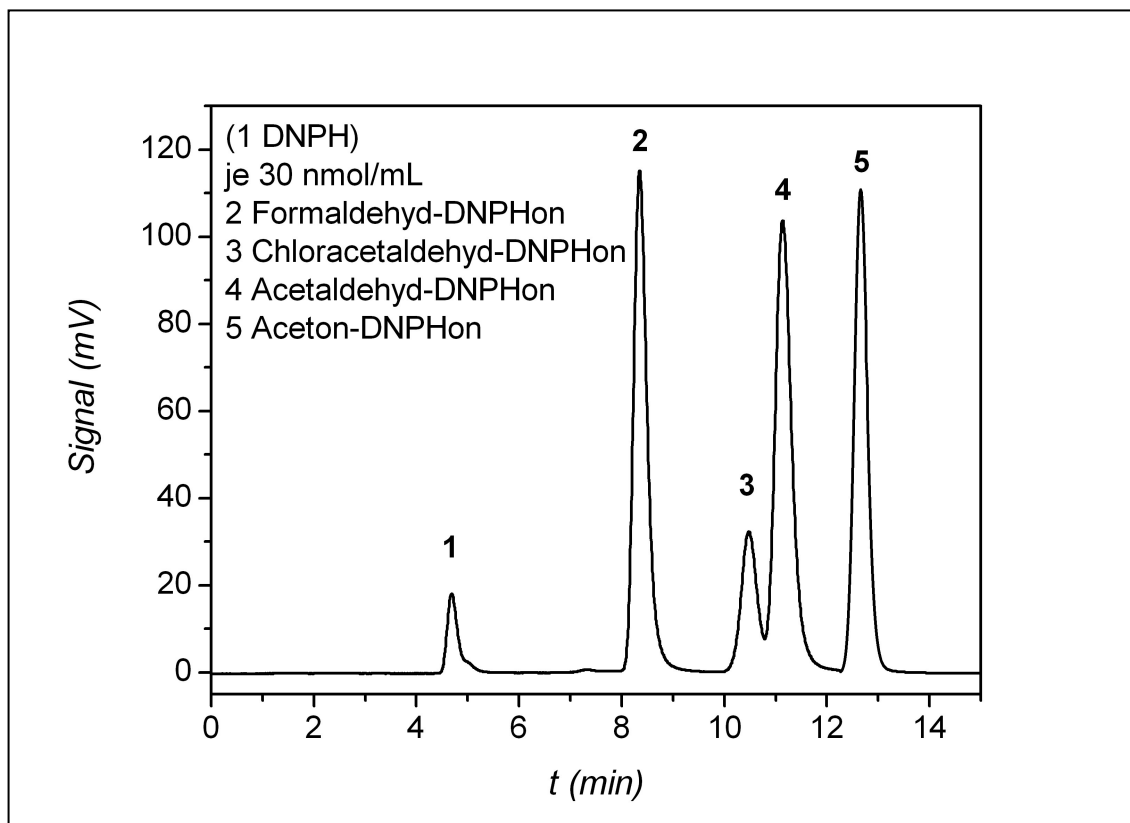


Abbildung 21: Trennung der Dinitrophenylhydrazone mittels HPLC-UV

Die Vermutung lag nahe, dass das Derivat des CAA gegenüber dem Wasser in der mobilen Phase nicht stabil ist. Dies konnte durch eine Aufnahme der UV-Spektren von CAA in reinem Acetonitril und in einem Acetonitril-Wasser-Gemisch bestätigt werden (Abbildung 22).

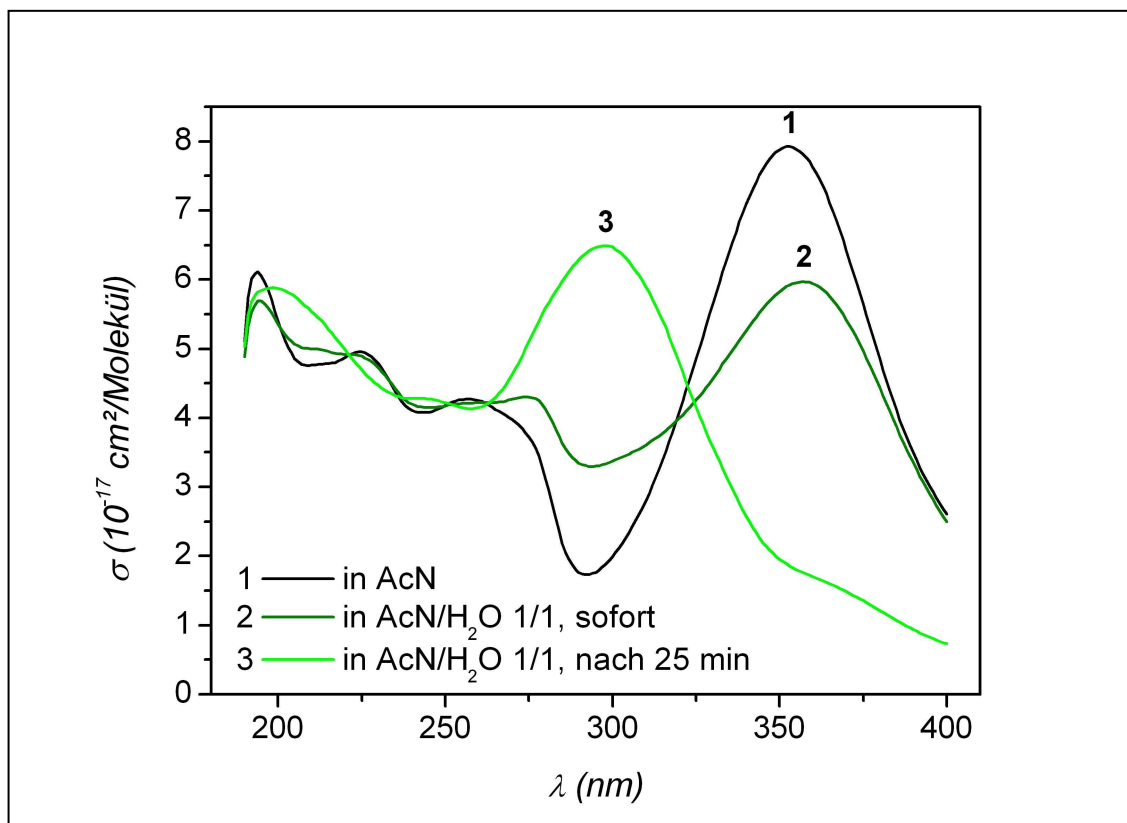


Abbildung 22: UV-Spektren des CAA-dinitrophenylhydrazons in Acetonitril und Acetonitril-Wasser-Gemisch

In wasserfreiem Acetonitril liegt das Absorptionsmaximum des Derivats bei etwa 360 nm. Das trifft kurz nach Herstellung der Lösung auch für das Acetonitril-Wasser-Gemisch zu. Nachdem die Küvette 25 Minuten bei Raumtemperatur belassen worden war, wurde eine hypsochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um 60 nm sichtbar. Eine solche Veränderung kann auf die Aufhebung der Konjugation der exocyclischen Doppelbindung mit dem aromatischen Elektronensystem hindeuten. Dies könnte durch Substitution des Chlor-Atoms durch eine Hydroxyl-Gruppe und anschließende Keto-Enol-Tautomerisierung geschehen (Abbildung 23).

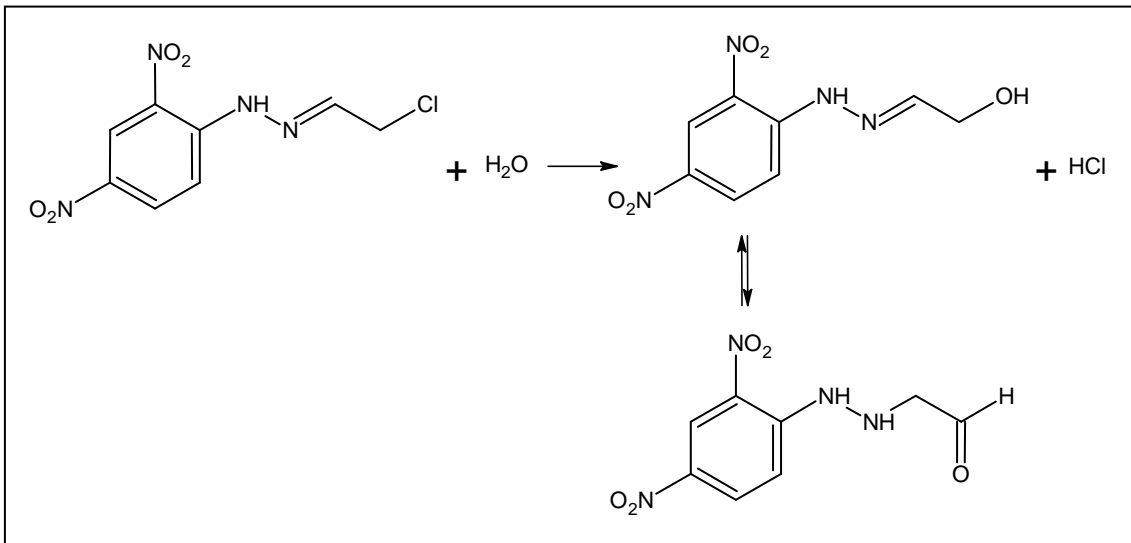


Abbildung 23: Postulierte Reaktion des Chloracetaldehyd-dinitrophenylhydrazons, die zur Verschiebung des Absorptionsmaximums führt

Für die Bestimmung von CAA als Dinitrophenylhydrazone ist die HPLC-Analyse unter Verwendung einer wasserhaltigen mobilen Phase nicht geeignet. Instabilität bzw. Hydrolyse-Empfindlichkeit anderer Dinitrophenylhydrazone wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen beobachtet (GROSJEAN & FUNG 1982, FERRARI et al. 1999).

Die Analyse von Dinitrophenylhydrazonen mittels GC-ECD verlief ebenfalls nicht erfolgreich. Zwar konnten die Derivate des Formaldehyds und des Acetaldehyds getrennt werden, nicht aber ihre Isomere (siehe Abbildung 24). Das CAA-Derivat konnte gar nicht analysiert werden; das könnte an dessen thermischer Instabilität liegen.

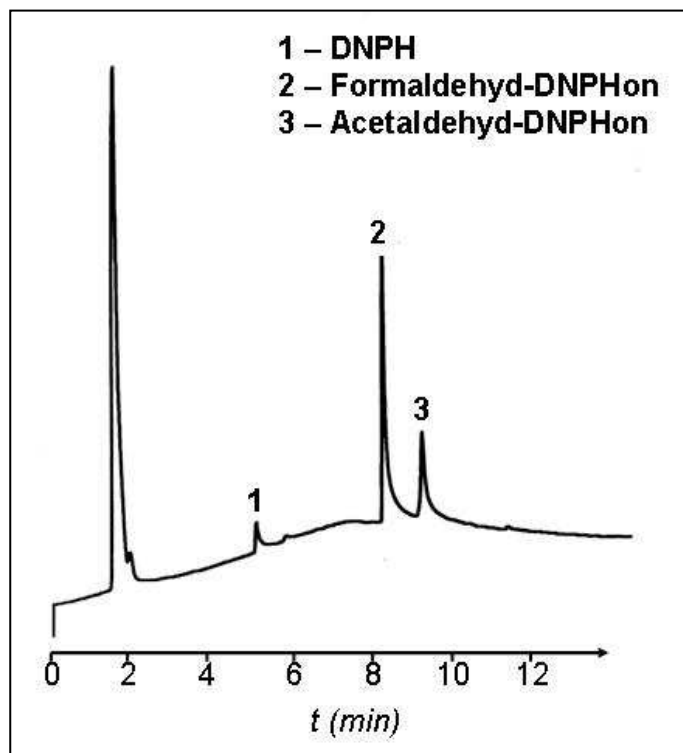


Abbildung 24: Trennung von Dinitrophenylhydrazonen mittels GC-ECD

#### 4.2.3. Pentafluorbenzyloxime

Nach Synthese der Pentafluorbenzyloxime von acht Aldehyden und Aceton konnten diese erfolgreich gas-chromatographisch getrennt werden. Das Chromatogramm in Abbildung 25 zeigt nicht nur scharfe Peaks sondern auch, dass sogar die Isomere – soweit vorhanden – unter den gewählten Bedingungen getrennt werden.

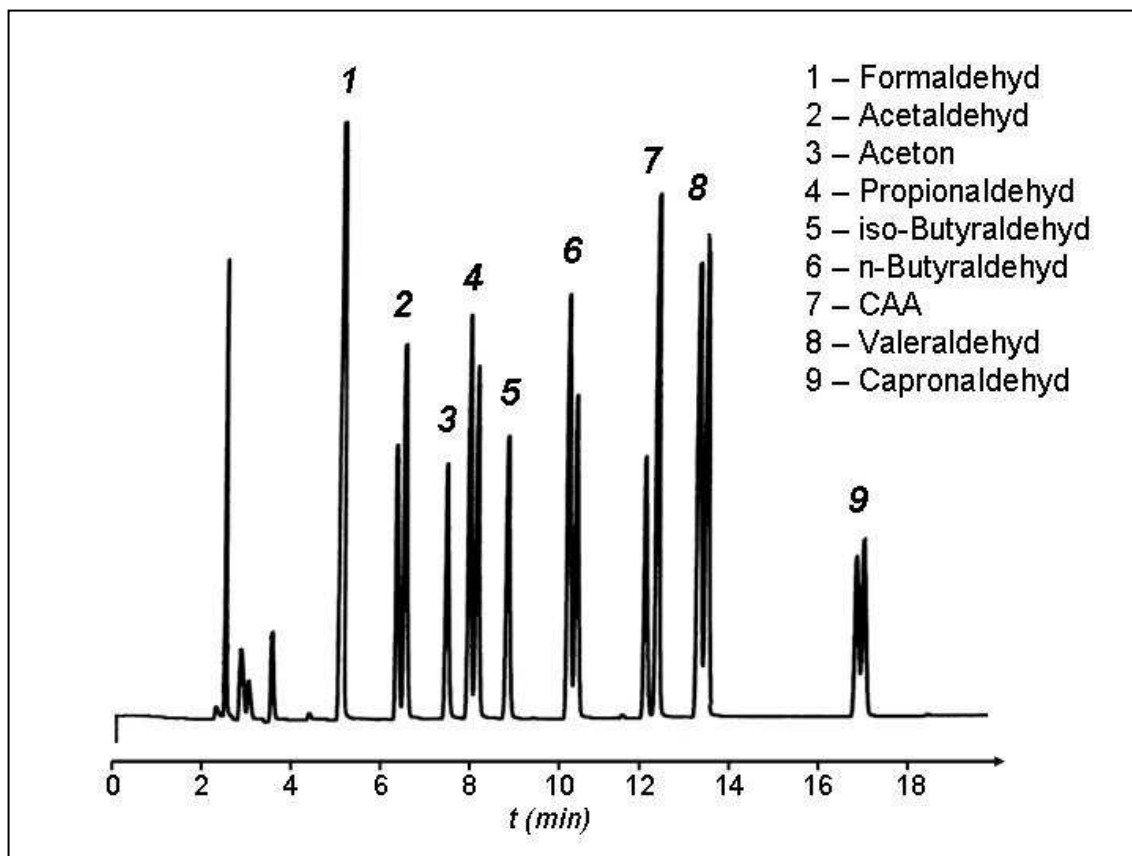


Abbildung 25: Trennung der Pentafluorbenzyloxime von acht Aldehyden und Aceton mittels GC-ECD

Der nächste Schritt war, ein geeignetes Medium zu finden, auf dem Derivatisierung und Anreicherung stattfinden können. Untersucht wurden Gaswaschflaschen, Denuder und Tenax.

Die Wiederfindung bei den Gaswaschflaschen betrug lediglich 8 %; selbst Erhitzen der Absorptionslösung in einem Wasserbad auf 60 °C für eine Stunde erhöhte die Wiederfindung nur auf 25 %.

Ähnlich unzureichende Ergebnisse brachten die Denuder. Wurde PFBHA für die Beschichtung in Methanol und Glycerin (1:20, v:v) gelöst und das Eluat mit Hexan extrahiert, betrug die Wiederfindung zwischen 10 und 30 %. Bei Verwendung von Benzylalkohol anstelle von Methanol und MTBE für die Extraktion war die Wiederfindung immerhin 60 %. Pufferung der PFBHA-Glycerin-Lösung mit Natriumcarbonat zeigte keinen Einfluss.

Die Anreicherung auf beschichtetem Tenax erzielte schließlich die besten Ergebnisse. Bei Desorption mit MTBE lag die Wiederfindung zwischen 60 und

92 %, bei Desorption mit Hexan zwischen 78 und 102 % (Abbildung 26). Diese exzellente Wiederfindung war unabhängig von der Menge des eingesetzten CAA. Der bei den Wiederfindungsexperimenten untersuchte Bereich lag zwischen 16 und 800 ng CAA absolut.

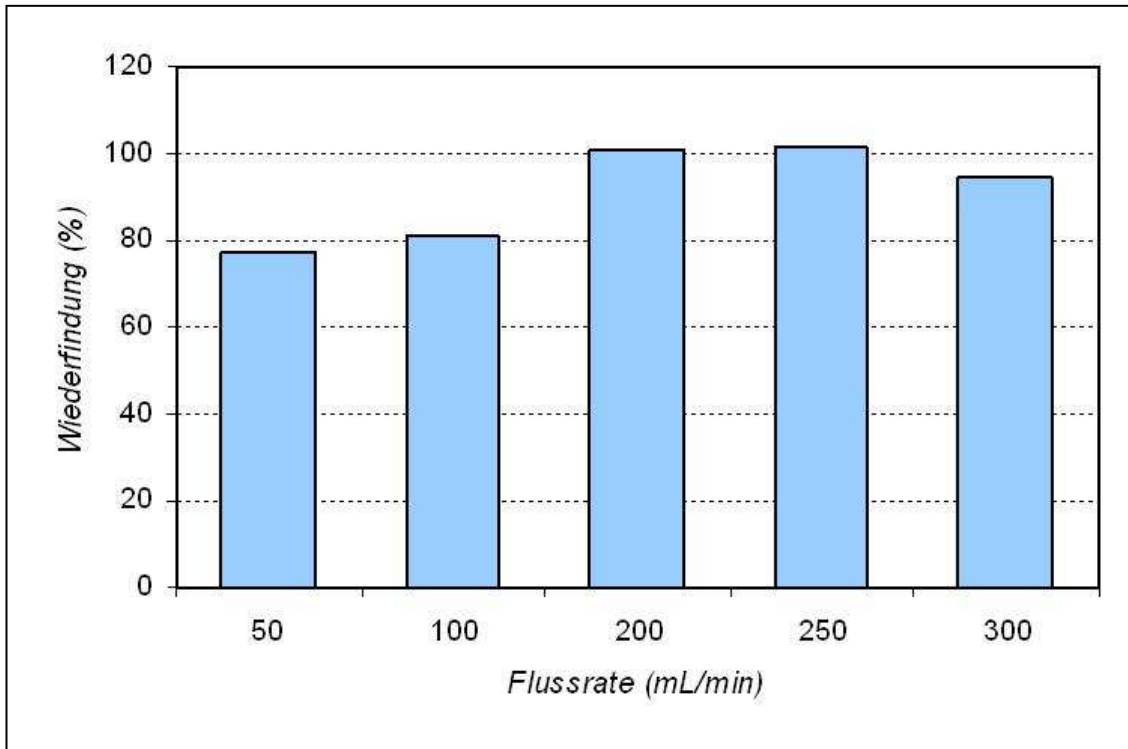


Abbildung 26: Anreicherung von CAA auf PFBHA-imprägniertem Tenax, Desorption mit Hexan; Wiederfindung in Abhängigkeit von der Flussrate

Für die CAA-Analytik erscheinen Tenax-Adsorptionsröhrchen am besten geeignet. Dieser Befund wird bestätigt, betrachtet man den Durchbruch des CAA bzw. des CAA-Oxims in den einzelnen Sammelmedien (Abbildung 27). Erst im vierten Denuder bzw. in der fünften Gaswaschflasche war der Durchbruch kleiner als 10 %. Dagegen werden bei Verwendung von beschichtetem Tenax bereits im zweiten Röhrchen weniger als 10 % des CAA-Oxims gefunden; d.h., im ersten Röhrchen werden über 90 % des Analyten angereichert.



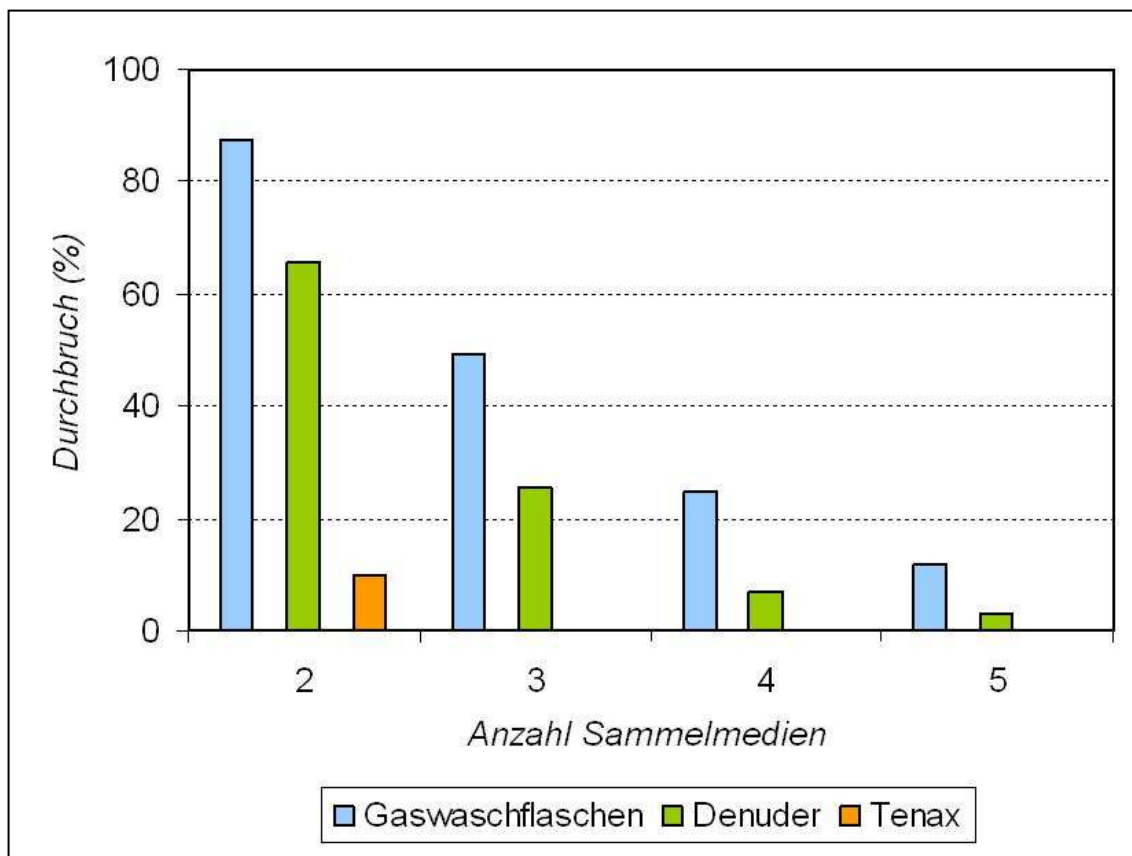


Abbildung 27: Durchbruch des CAA-Oxims in Abhängigkeit von der Anzahl der Sammelmedien

Das Chromatogramm in Abbildung 28 zeigt eine Probe aus einem Wiederfindungsexperiment mit Denudern bzw. Tenax. Die Tatsache, dass in der Denuder-Probe außer den Oximen kaum störende Peaks auftreten, unterstreicht, dass hier Derivatisierung, Anreicherung und Extraktion der Oxime erfolgreich sind. Deutlich hebt sich hingegen in der Tenax-Probe ein breiter Peak bei einer Retentionszeit von etwa 6,9 min ab, der besonders die Peaks der Oxime von Acetaldehyd, Aceton und Propionaldehyd stört und diese sogar teilweise überlagert. Die Peaks, die dem CAA-Oxim entsprechen, werden davon jedoch nicht beeinflusst. Dieser zusätzliche Peak ist dem PFBHA zuzuordnen und taucht in den Denuder-Proben durch das Ansäuern mit Schwefelsäure nicht auf.

Die beschriebene Methode ist im Bereich von 0,01 bis 20 µg/mL CAA-Oxim linear. Die Nachweisgrenze für das CAA-Oxim wurde als kleinster noch

auszumachender Peak bestimmt und liegt bei 10 ng/mL (10 pg absolut); das entspricht etwa 3 ng/mL CAA. Bei den Realproben war die Nachweisgrenze durch einen höheren Hintergrund etwa zehnmal größer (100 ng/mL CAA-Oxim).

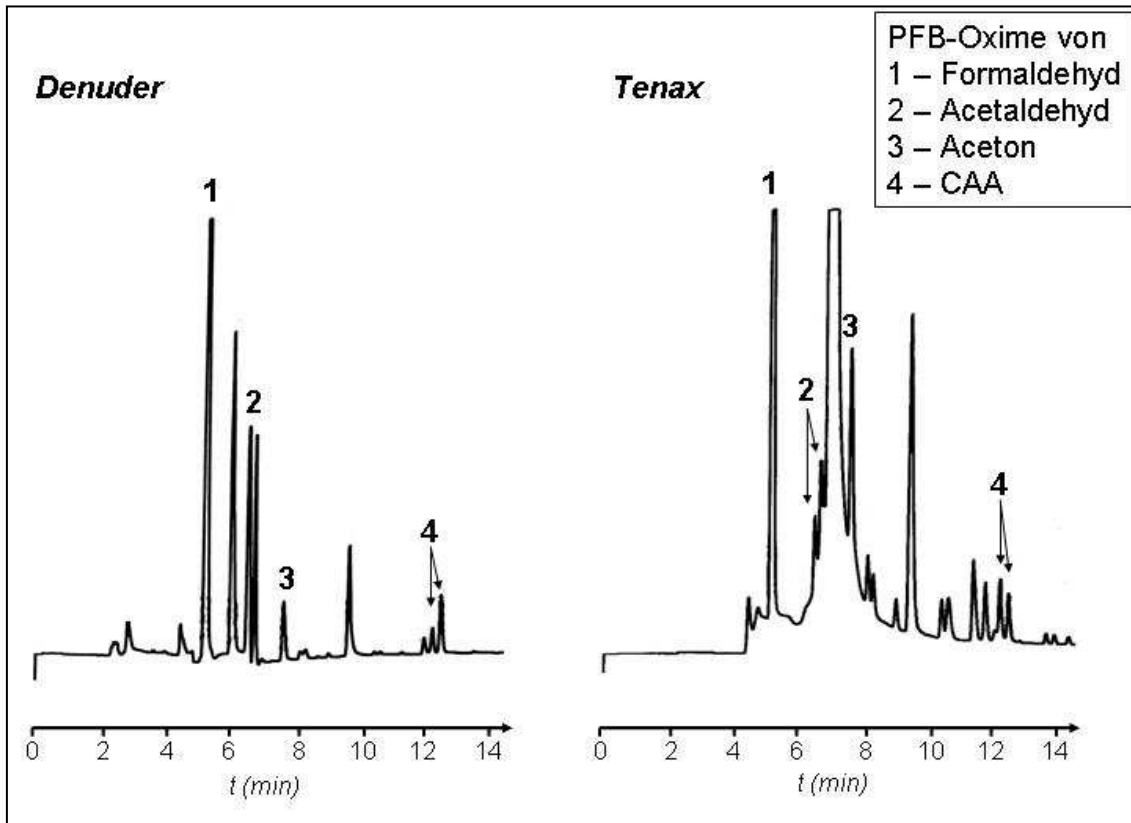


Abbildung 28: Chromatogramme von Wiederfindungsexperimenten

### 4.3. UV-Spektren

Abbildung 29 zeigt die UV-Spektren von CAA, der sich in der Gasphase in einer Küvette über einem Tropfen Reinstoff (Abbildung 29, 1) oder 44-prozentiger wässriger Lösung (Abbildung 29, 2) befand. Zum Vergleich ist ein publiziertes Spektrum dargestellt (Abbildung 29, 3; STARCKE et al. 1990). Die Konzentration des CAA in der Gasphase über dem Reinstoff war fast eineinhalbmal höher als über der wässrigen Lösung ( $3,2 \cdot 10^{-4}$  bzw.  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/L).

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der einzelnen Schwingungsbanden in den selbst gemessenen und im publizierten Spektrum. Der Vergleich der

Spektren in Abwesenheit und in Anwesenheit von Wasserdampf bestätigt, dass das Monomer-Hydrat des CAA, welches sich im UV-Spektrum als Folge des Wegfalls der C=O-Doppelbindung unter hypsochromer Verschiebung zeigen müsste, in der Gasphase nicht gebildet wird. Andererseits ist im Spektrum des Reinstoffs augenscheinlich eine Verunreinigung vorhanden, denn die Absorption bei Wellenlängen kleiner als 250 nm fällt nicht wieder auf die Basislinie zurück. Im Spektrum über der wässrigen Lösung ist diese Absorption nicht sichtbar. Es ist daher qualitativ hochwertiger und konnte für die Berechnungen der Photolyse-Frequenz und der Lebensdauer verwendet werden.

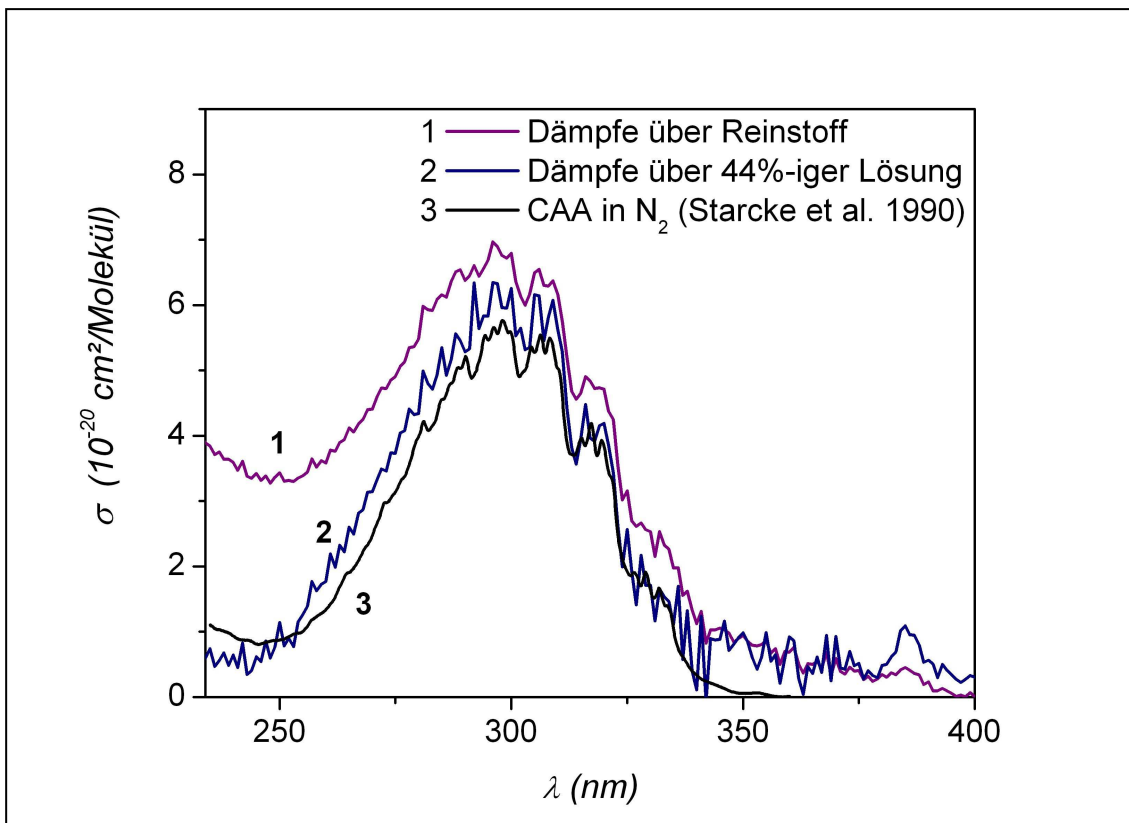


Abbildung 29: UV-Spektren von CAA in der Gas-Phase

Unter Verwendung der Gleichungen 11 und 12 wurden mit den gemittelten Absorptionsquerschnitten  $\sigma(\lambda)$  die Photolyse-Frequenz  $J$  ( $1,1 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) und die dazu reziproke, minimale photolytische Lebensdauer  $\tau$  (2,6 h) berechnet. Die Ergebnisse stimmen mit bisher ermittelten Daten überein ( $\tau = 4,4 \text{ h}$ , STARCKE et

al. 1990;  $\tau = 3,0$  h, LIBUDA 1992). Die Untergrenze der Lebensdauer von weniger als drei Stunden wurde unter der Annahme der Sonneneinstrahlung für einen wolkenlosen Himmel am 1. Juli 50 ° nördlicher Breite (Bayreuth) und mit einer Quantenausbeute von  $\Phi = 1$  berechnet, die im langwelligen Grenzbereich des UV-Spektrums aber wesentlich geringer ist, sofern man für CAA ein ähnliches Verhalten wie für Acetaldehyd (ATKINSON & LLOYD 1984) voraussetzt.

Aus diese Grunde ist die Photolyse-Frequenz des CAA erneut berechnet worden, diesmal unter Verwendung der Quantenausbeuten von  $\Phi < 1$  (siehe Tabellen 7 und 8, Abschnitt 2.6.). Die Ergebnisse der Berechnungen für die Annahme  $\Phi = 1$  sowie  $\Phi < 1$  sind in Tabelle 10 zusammengefasst.

*Tabelle 10: Gemittelter Absorptionsquerschnitt ( $\sigma$ ) und berechnete Photolyse-Frequenz ( $J$ ) für verschiedene Quantenausbeuten ( $\Phi$ )*

$\lambda$ (nm)	$\sigma$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> /Molekül)	J (s <sup>-1</sup> ) für $\Phi = 1$		J (s <sup>-1</sup> ) für $\Phi < 1$ (Tabelle 8)	
		1. Jan	1. Jul	1. Jan	1. Jul
297-298	6,210	0	$6,1 \cdot 10^{-8}$	0	$2,9 \cdot 10^{-8}$
299-300	6,053	0	$3,8 \cdot 10^{-7}$	0	$1,6 \cdot 10^{-7}$
301-305	5,708	0	$2,4 \cdot 10^{-6}$	0	$8,8 \cdot 10^{-7}$
306-310	5,842	$4,1 \cdot 10^{-7}$	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$
311-315	4,349	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$5,7 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$9,8 \cdot 10^{-7}$
316-320	4,107	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$6,3 \cdot 10^{-7}$
321-325	3,108	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$
326-330	1,915	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0	0
331-335	1,443	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0	0
336-340	0,868	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0	0
341-345	0,678	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0	0
346-350	0,911	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	0	0
351-355	0,745	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$	0	0
356-360	0,654	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$5,5 \cdot 10^{-6}$	0	0
$\Sigma$		$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$4,2 \cdot 10^{-6}$

Es ergibt sich nun eine photolytische Lebensdauer von 2,7 Tagen am 1. Juli und von 20 Tagen am 1. Januar. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Lebensdauer von CAA gegenüber OH-Radikalen, welche 3,7 Tage beträgt (siehe Abschnitt 2.5.1.). Der gewaltige Unterschied von fast drei

Tagen (für  $\Phi < 1$ ) im Vergleich zu 2,6 h ( $\Phi = 1$ ) wird in Abbildung 30 veranschaulicht. Die Darstellung zeigt die Beiträge der einzelnen Wellenlängen zur Photolyse des CAA anhand der Faltung von Sonnenintensität und Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

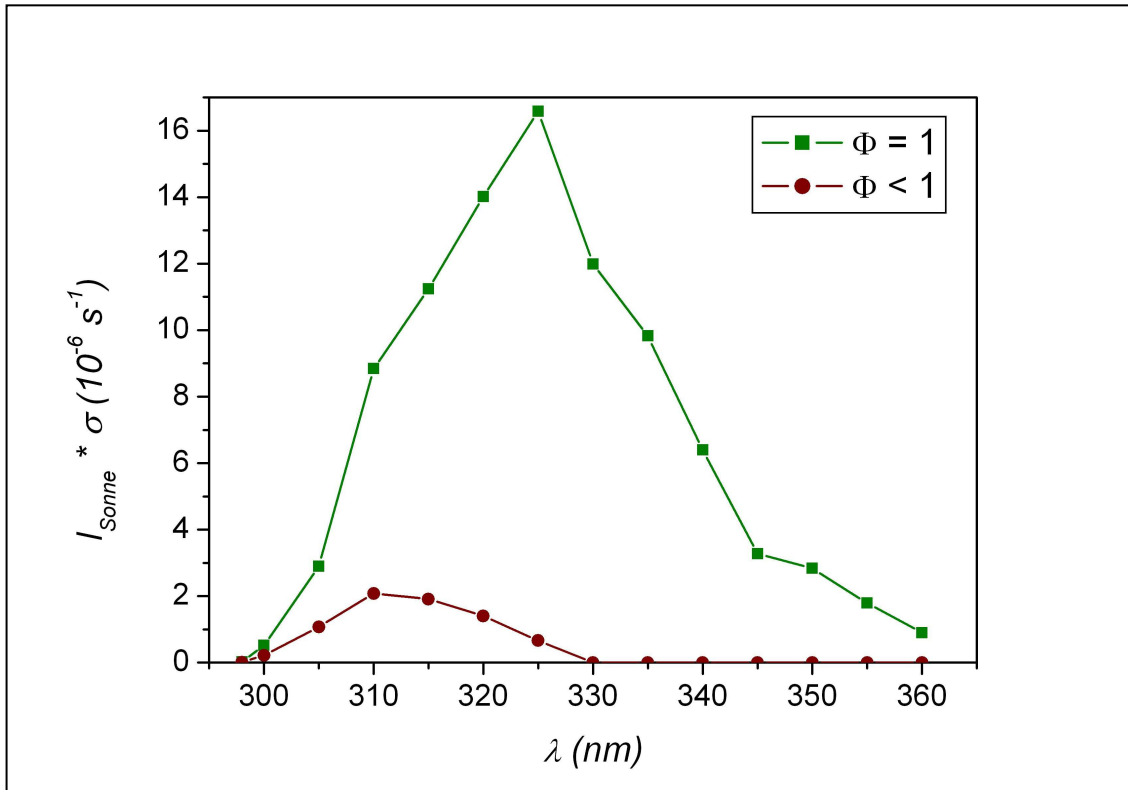


Abbildung 30: Faltung von Sonnenintensität und Absorptionsquerschnitt des CAA für verschiedene Quantenausbeuten

Die Photolyse von CAA verläuft vermutlich ähnlich wie bei Acetaldehyd (siehe Abschnitt 2.5.4.). Trifft Licht mit kürzeren Wellenlängen als 310 nm auf das CAA-Molekül, wird die C-C-Bindung gebrochen. Dieser Wellenlängenbereich ist allerdings in der unteren Troposphäre nur in sehr geringen Intensitäten vorhanden und unterhalb 300 nm nahezu abwesend. Insgesamt hat die Photolyse von CAA unter den Bedingungen in der realen Troposphäre je nach Sonnenintensität eine vergleichbare bzw. eine geringere Bedeutung als der OH-Abbau, und sie trägt nicht zur MCA-Bildung bei.

## 4.4. Smogkammer-Experimente

### 4.4.1. Allgemeines

Betrachtet man den Verlauf des CAA-Gehalts im Teflonbeutel (Abbildung 14, Abschnitt 3.4.1.), so ist offensichtlich, dass sich die Substanz sehr gut darin verteilt und die Konzentration lange stabil bleibt. Wandeffekte, wie zum Beispiel Adsorption, sind nicht erkennbar, und Teflon scheint somit ein geeignetes Material für Smogkammer-Experimente zu sein. Zwei Forschergruppen benutzten für ihre Untersuchungen der Reaktion von CAA mit OH-Radikalen gleichwohl Glaskammern und konnten im Rahmen ihrer Versuche keine Wandverluste beobachten (STARCKE et al. 1990, BALESTRA-GARCIA et al. 1992). Die Autoren erzielten beinahe das gleiche Ergebnis bezüglich der Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{CAA,OH}} = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$  und  $k_{\text{CAA,OH}} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ) wie ein anderes Forscherteam unter Verwendung einer Teflonkammer ( $k_{\text{CAA,OH}} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ; SCOLLARD et al. 1993).

Aus diesem Grund sind die Versuche vorrangig in der bereits bestehenden Glaskammer durchgeführt worden. Sie ist robuster und einfacher zu reinigen als eine Teflonkammer. Außerdem stellen die Schweißnähte des FEP-Teflons ein Risiko dar, weil sie leicht reißen können, wobei der Beutel undicht wird. Dies kann einerseits den Verlust der Substanzen zur Folge haben, und andererseits können von außen Kontaminationen eindringen und die Reaktionen beeinflussen oder beeinträchtigen.

Abbildung 31 zeigt das Chromatogramm der Trennung des CAA, der drei Referenzsubstanzen (2,2-Dimethylbutan, DMB; n-Hexan, Hex; 2,2,3-Trimethylbutan, TMB) und des inerten Standards (Perfluorhexan, PFH) mittels GC-FID.

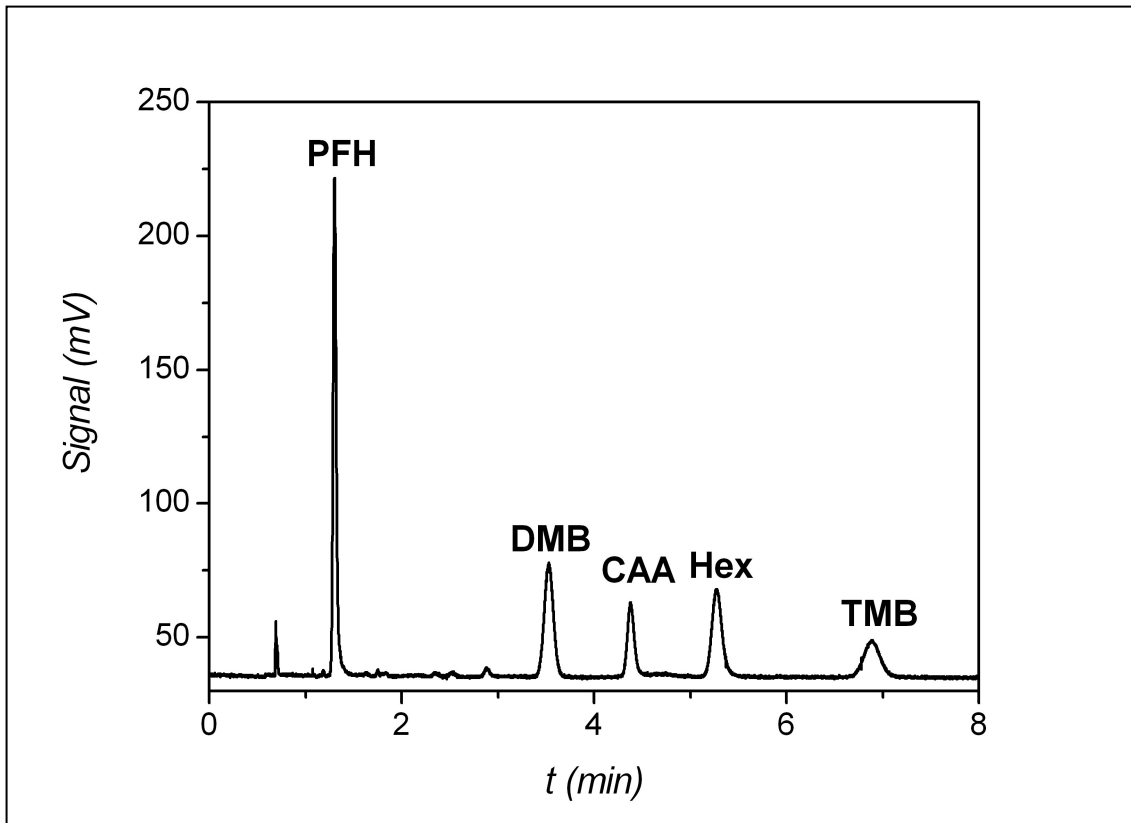


Abbildung 31: Trennung des CAA und der Referenzsubstanzen (GC-FID)

In Abbildung 32 sind Blindversuche – d.h. ohne Bestrahlung und ohne Zudosierung von Ozon oder Wasserstoffperoxid – für Glas- und Teflonkammer dargestellt. Nach der Injektion des CAA und der Referenzsubstanzen wurde die Durchmischung von außen kurz mithilfe eines Heißluftföns unterstützt, danach blieb die Kammer mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen. In regelmäßigen Abständen wurden Proben mit dem beschriebenen GC-System und mit alkalisch beschichteten Denudern entnommen. Die Konzentrationen blieben über mehrere Stunden nahezu konstant; es gab keine bemerkenswerten Verluste. Besonders in der Teflonkammer war eine große Stabilität zu verzeichnen. Während solcher Dunkelversuche konnte weder in der Glas- noch in der Teflonkammer MCA-Bildung beobachtet werden.

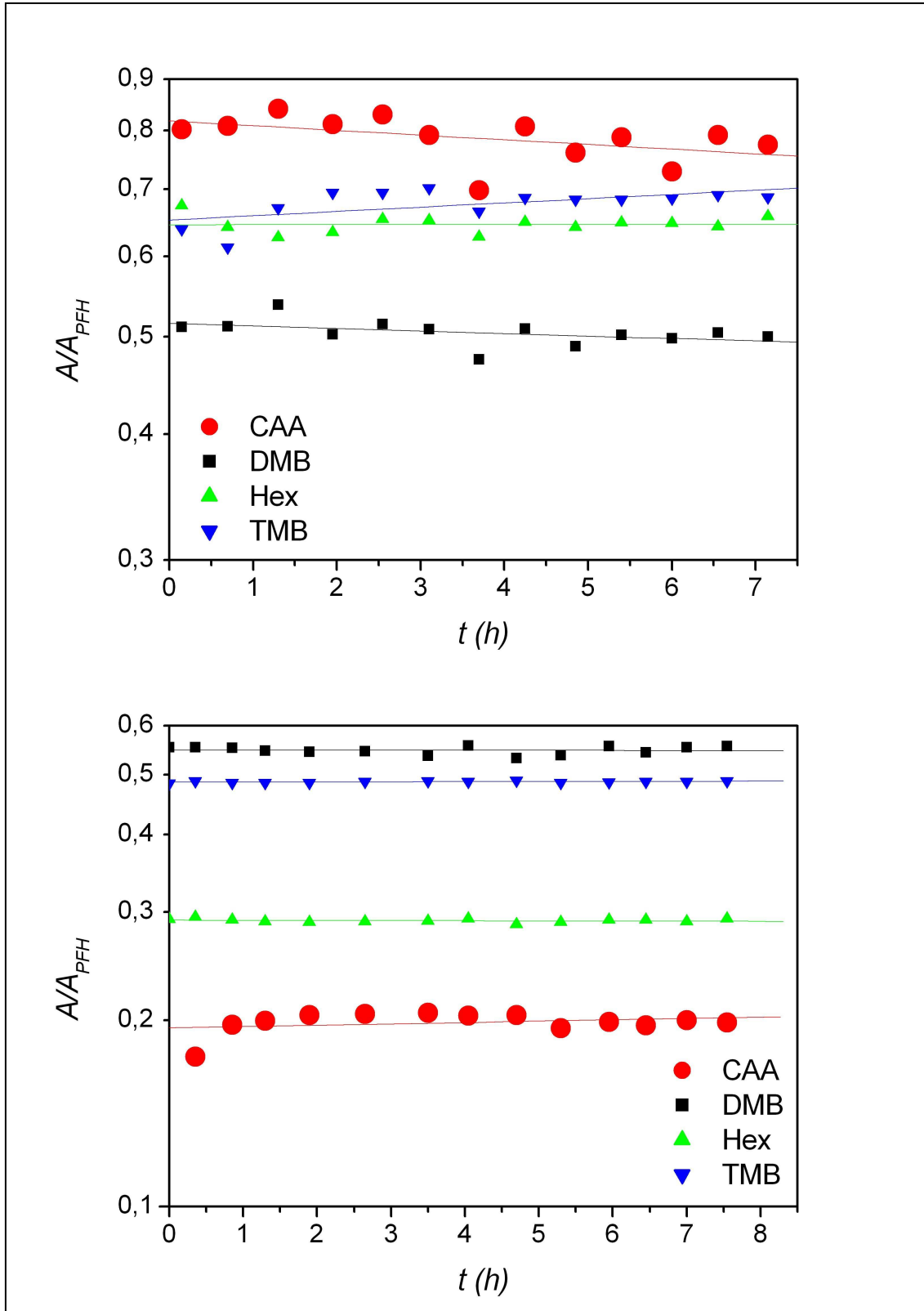


Abbildung 32: Beispiele von Blindversuchen in Glaskammer (oben) und Teflonsack (unten)



Bei dem Experiment zur Wiederfindung von MCA in der Glaskammer, bei dem eine wässrige Lösung so injiziert wurde, dass nach dem Verdunsten eine Konzentration von  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  vorliegen sollte, konnte mit Denudern in der Gasphase kein MCA gefunden werden. Die Kammer wurde jedoch anschließend, wie in Abschnitt 3.5.1. beschrieben, mit Natronlauge gespült. Bei der Aufarbeitung des Spülwassers stellte sich heraus, dass es 100 % des MCA enthielt, das ursprünglich in die Kammer dosiert worden war. Dieses Ergebnis ist so zu interpretieren, dass MCA aufgrund seiner Hydrophilie eine große Affinität zu Glasoberflächen hat und sich dort absetzt. Aus diesem Grunde ist die Wiederfindung von MCA im Teflonbeutel, dessen Oberfläche hydrophob ist, wesentlich höher (siehe Abschnitt 4.1.). Dieses Experiment zur Wiederfindung in der Glaskammer wurde erst gegen Ende der Versuchsreihen durchgeführt und kann daher nicht bei allen Untersuchungen zur Bildung von MCA aus CAA berücksichtigt werden.

#### **4.4.2. Hydroxyl-Radikal induzierte Oxidation**

##### **4.4.2.1. UV-Licht**

Zur Erzeugung von OH-Radikalen wurden UV-Leuchstoffröhren verwendet, wie sie auch in Sonnenstudios zum Einsatz kommen. Daher emittieren sie kaum UV-C- und UV-B-Strahlung und unterscheiden sich erheblich vom natürlichen Sonnenlicht (Abbildung 33). Berechnet man die Lebensdauer des CAA für die Photolyse durch diese UV-Röhren, erhält man 51 Tage. Diese Lebensdauer ist bedeutend größer als für die OH-Reaktion mit einer Lebensdauer von 3,7 Tagen (siehe Abschnitt 2.5.1.). Während der Experimente, bei denen die UV-Röhren benutzt werden, wird Photolyse daher kaum zum Abbau des CAA beitragen.

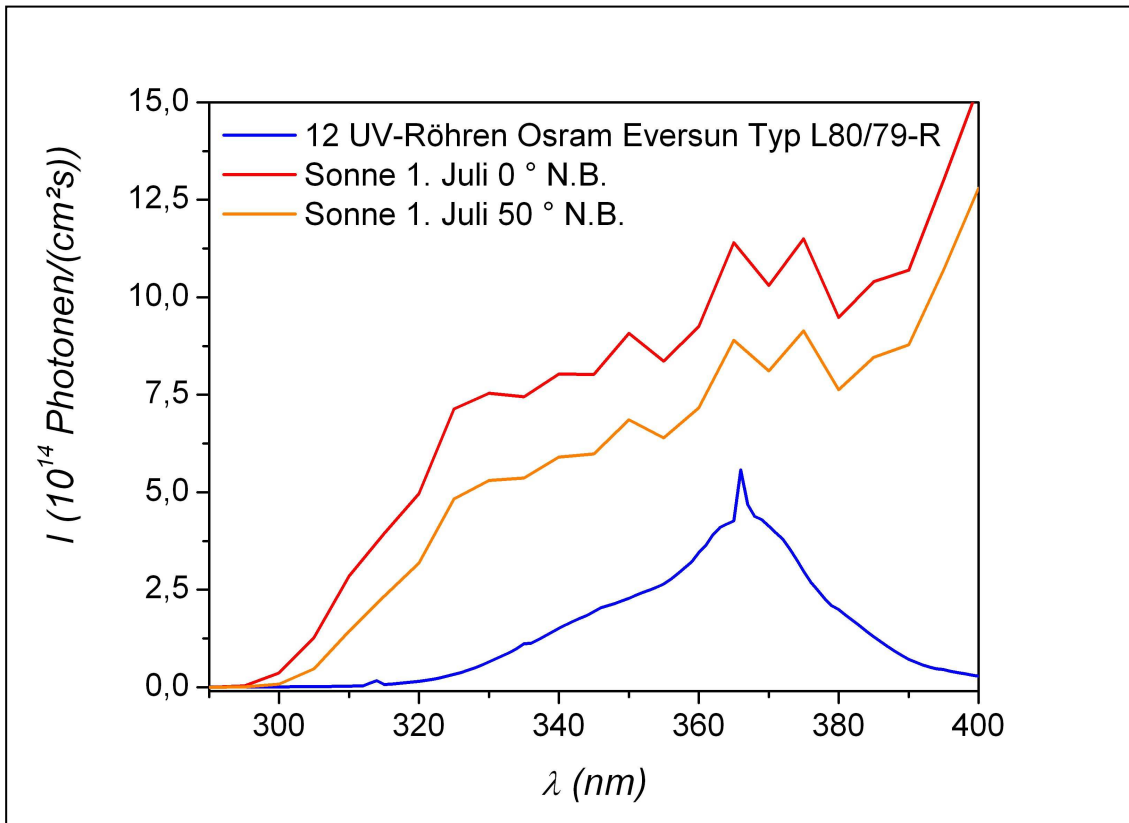


Abbildung 33: Intensität der UV-Röhren bzw. der Sonne am Äquator und auf Höhe von Bayreuth in Abhängigkeit von der Wellenlänge (FINLAYSON-PITTS & PITTS 2000)

#### 4.4.2.2. Abbaugeschwindigkeit und Ausbeuten

Eineinhalb Stunden nach der Injektion der Substanzen wurden die UV-Röhren eingeschaltet ( $t = 0$ ), um OH-Radikale zu erzeugen. Deren Konzentration lag im Schnitt bei ca.  $3,5 \cdot 10^6$  pro  $\text{cm}^3$ . Die Konzentrationen der Substanzen wurden regelmäßig mit dem GC-System überwacht. Pro Versuch wurden außerdem zwei bis vier Denuder-Proben zur Bestimmung des MCA-Gehalts genommen. Abbildung 34 zeigt den typischen Verlauf eines Experiments mit OH-Radikalen in Glas- und Teflonkammer. Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass CAA und die drei Referenzsubstanzen mit einer ähnlichen Geschwindigkeit abgebaut werden.

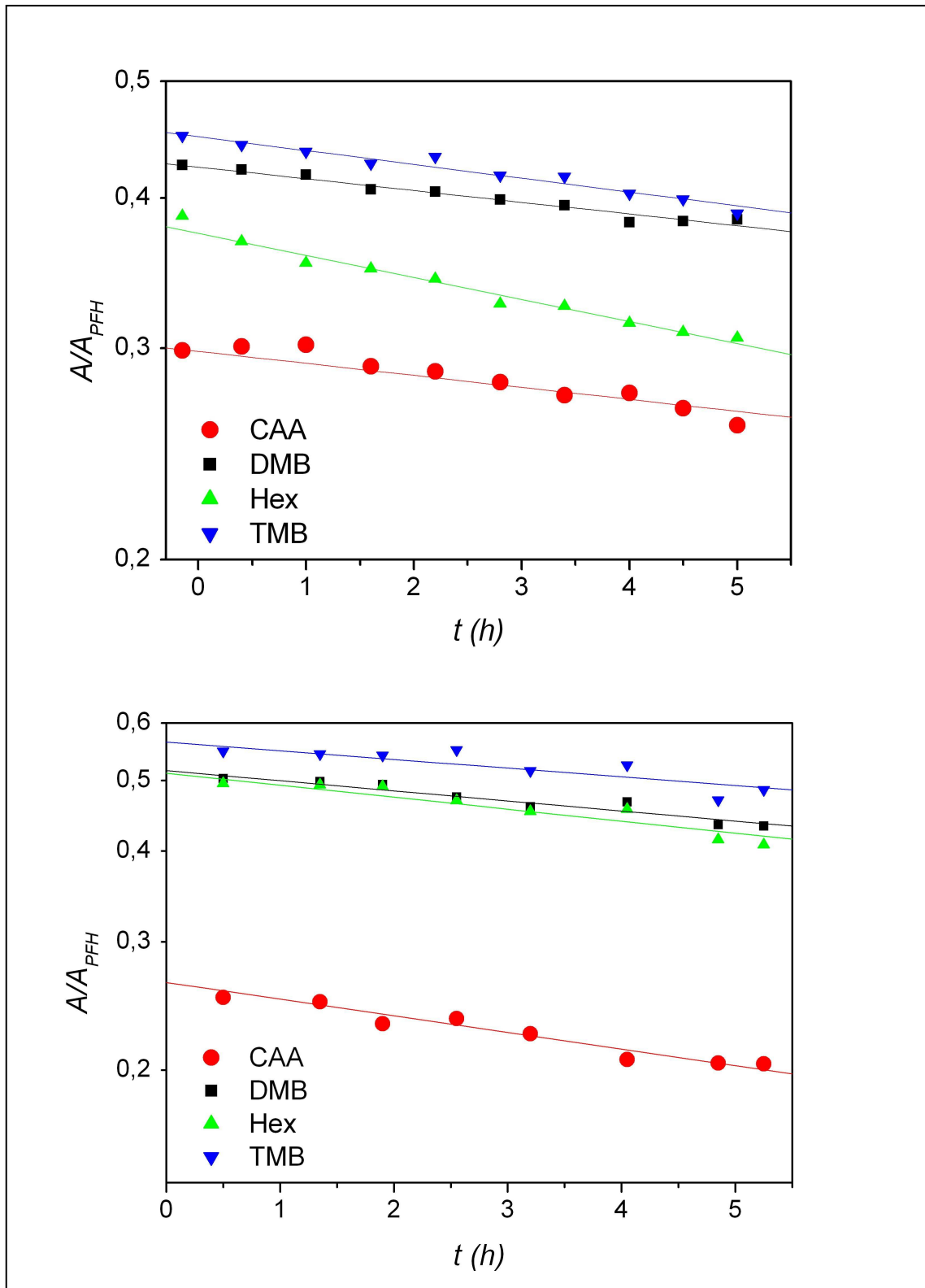


Abbildung 34: Beispiel für den Verlauf der Konzentrationen während eines Experiments mit OH-Radikalen in Glaskammer (links) und Teflonsack (rechts)

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten und der OH-Radikal-Konzentration erfolgte mithilfe der Relativmethode (Gleichungen 4 bis 6, Abschnitt 2.5.4.) für jedes Experiment einzeln. In Abbildung 35 ist die Auftragung der Konzentrationsänderung der Kohlenwasserstoffe gegen die Konzentrationsänderung des CAA für ein ausgewähltes OH-Experiment gezeigt. Die Steigungen der Regressionsgeraden entsprechen den Quotienten der Geschwindigkeitskonstanten. Zum Beispiel entspricht die Steigung der

Ausgleichsgeraden „DMB“  $0,626 = \frac{k_{\text{DMB,OH}}}{k_{\text{CAA,OH}}}$ . Demzufolge ist der experimentell

ermittelte Wert für  $k_{\text{CAA,OH}} = \frac{k_{\text{DMB,OH}}}{0,626} = 3,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ .

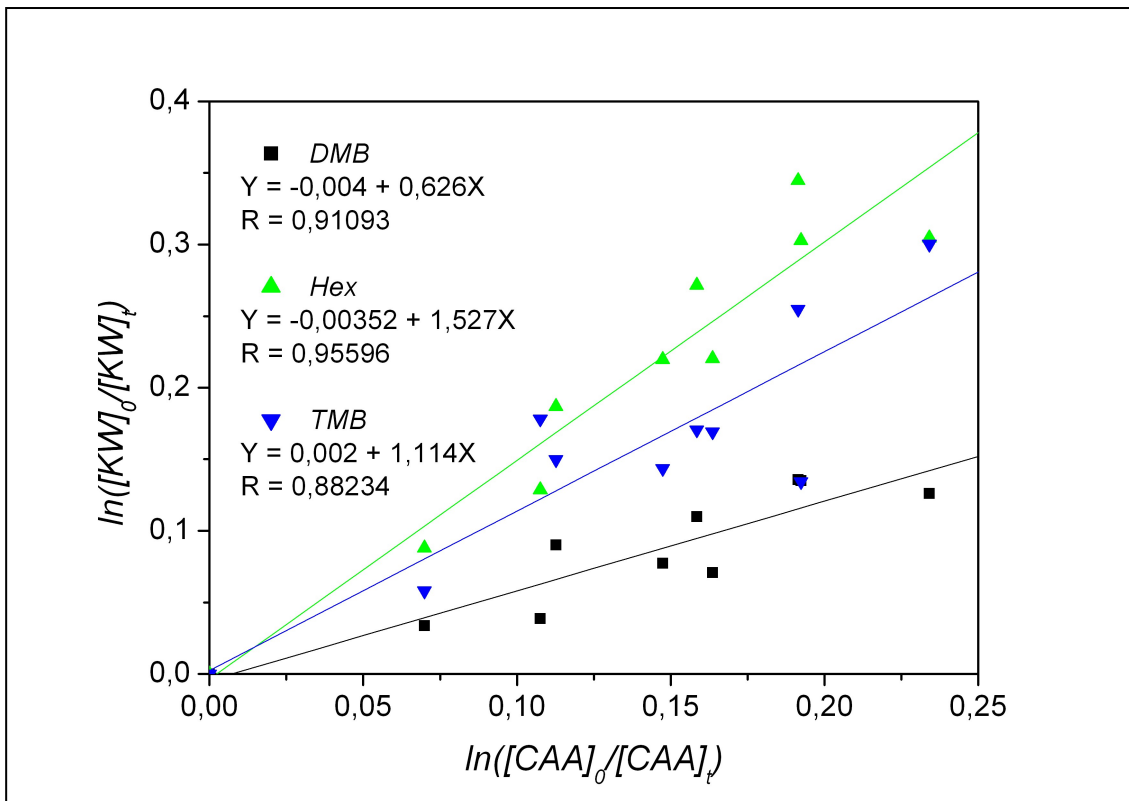


Abbildung 35: Beispiel für die Auswertung eines OH-Experiments

Diese Berechnungen wurden analog für die beiden anderen Referenzsubstanzen ausgeführt, und es wurde ein Mittelwert für  $k_{\text{CAA,OH}}$  gebildet. Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von CAA mit OH-Radikalen, die in

insgesamt 15 Versuchen erhalten wurde, stimmt grob mit den in der Literatur publizierten überein:

$$k_{CAA,OH} = (4,4 \pm 1,4) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$$

(Literatur  $\bar{\varnothing}$   $k_{CAA,OH} = 3,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ; STARCKE et al. 1990, BALESTRA-GARCIA et al. 1992, SCOLLARD et al. 1993).

In Abbildung 36 ist der Verlauf der CAA-Konzentrationsänderungen gegen das Integral aus OH-Radikal-Konzentration und Zeit für alle OH-Experimente in der Glaskammer zusammengefasst. Es ist eine starke Streuung erkennbar, die auf Unregelmäßigkeiten während der Anreicherung aber auch auf Adsorptionseffekte durch die Glaswand zurückzuführen ist. Im Teflonsack wurden nur drei Experimente durchgeführt, sodass eine Beurteilung der Streuung kaum möglich ist. In der Darstellung der Versuche im Teflonsack wird jedoch ein Unterschied bezüglich der Effizienz der OH-Bildung deutlich: Bei dem Experiment, bei dem der Teflonbeutel in der direkten Sonne lag, wurden etwa dreimal so viele OH-Radikale erzeugt wie bei den zwei Versuchen, bei denen die UV-Röhren verwendet wurden.

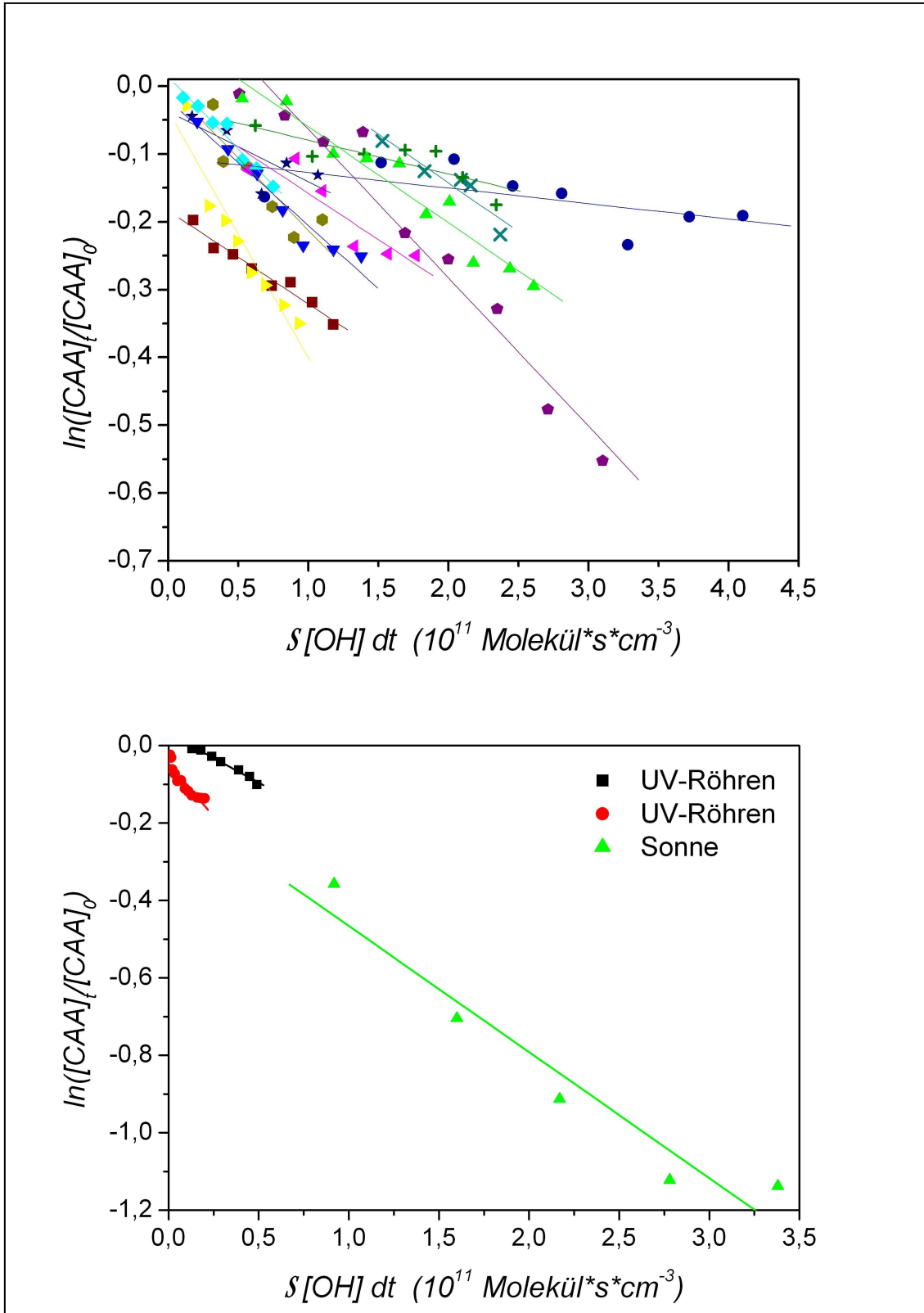


Abbildung 36: Überblick über den Verlauf der CAA-Konzentrationen während der OH-Experimente in der Glaskammer (oben) und Teflonsack (unten); jeder Symboltyp steht für einen Versuch

Durchschnittlich  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  CAA (entspricht 15 bis 20 %) wurden im Verlauf von etwa sechs Stunden verbraucht. Die MCA-Konzentration in der Gasphase lag bei wenigen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tabelle 11 gibt einen Überblick über die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{CAA,OH}}$  und Ausbeuten an MCA, welches in der Gasphase mithilfe der Denuder gefunden wurde.

Tabelle 11: Zusammenfassung der Experimente zum Abbau des CAA durch OH-Radikale

Kammer	Feuchte (%)	n	$k_{\text{CAA,OH}}$ ( $10^{-12} \text{ cm}^3/(\text{Molekül}\cdot\text{s})$ )	Ausbeute $\text{MCA}_{\text{Gasphase}}$ (%)
Glas	0	8	$4,0 \pm 1,7$	$2,9 \pm 0,3$
Glas	50	4	$6,0 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,2$
Teflon	0	3	$5,2 \pm 2,4$	$11 \pm 1$

Die angegebenen Ausbeuten wurden gewonnen, indem die Ausbeuten extrapoliert wurden, denn die MCA-Ausbeuten in der Gasphase waren sowohl in der Glaskammer als auch im Teflonsack in den ersten Denuder-Proben jeweils größer als zu Versuchsende (Abbildung 37).

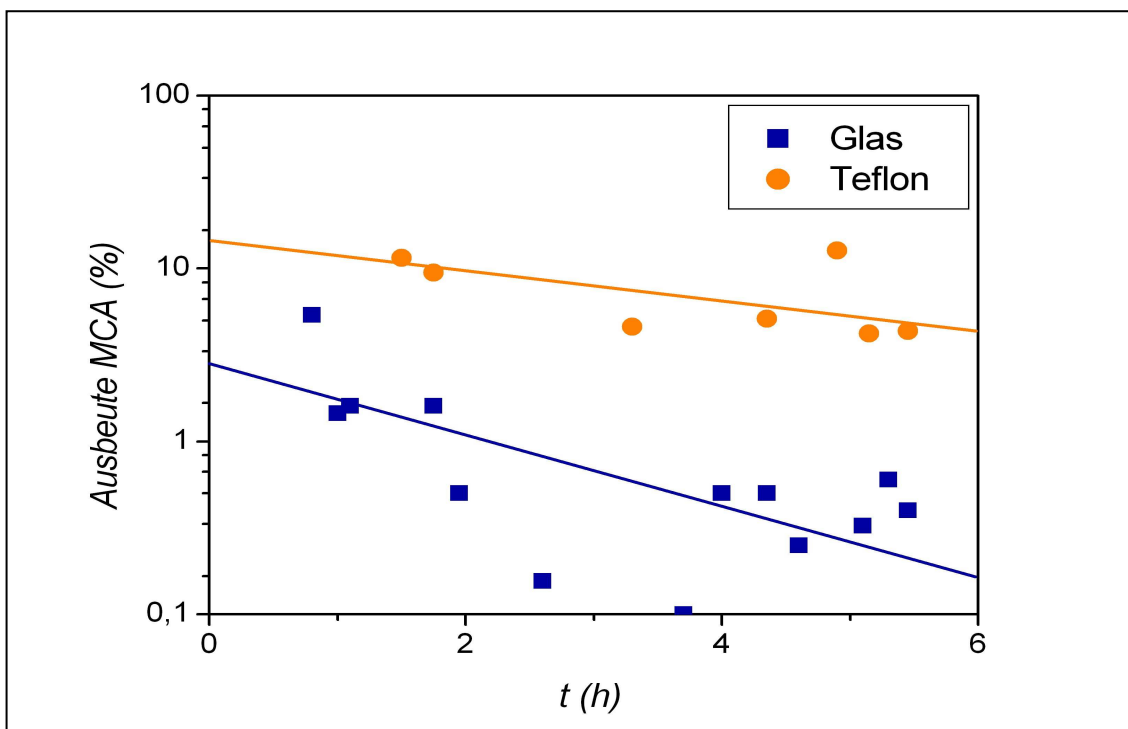


Abbildung 37: Ausbeute an MCA in der Gas-Phase aus Reaktion des CAA mit OH-Radikalen in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Probenahme

Die beobachtete Abnahme der Ausbeute könnte auf einen eventuellen Abbau von MCA durch OH-Radikale hindeuten. Dieser ist jedoch mit einer aus Struktur-Reaktivitätsbeziehungen abgeschätzten Geschwindigkeitskonstante von rund  $8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$  (MEYLAN & HOWARD 1993) zu langsam, um einen derartigen Verlust zu erklären. Der Abbau durch Photolyse ist ebenso unwahrscheinlich, weil MCA im UV-Bereich nicht bzw. nur kaum absorbiert (eigene Messungen; BUA 1994).

Die Ergebnisse weisen erneut auf die hohe Adsorptivität von MCA an Glasoberflächen hin. Im Eluat (Spülwasser) der Glaskammer konnte nach einem OH-Experiment so viel MCA gefunden werden, was umgerechnet auf die Gasphase einer Ausbeute von 13 % entspricht. Dieser Wert ist nicht nur in guter Übereinstimmung mit den Ausbeuten an luftgetragendem MCA während der Experimente im Teflonsack (siehe Tabelle 11), sondern erklärt auch, warum die MCA-Gehalte in der Gasphase im Verlauf der Zeit anscheinend geringer werden.

Wie in Tabelle 11 ersichtlich ist, erhöht Luftfeuchte die Geschwindigkeit des OH-Radikal induzierten Abbaus von CAA möglicherweise um rund 30 %. Dies könnte anzeigen, dass – bedingt durch die Luftfeuchtigkeit – das CAA-Hydrat gebildet wird, welches schneller reagiert als der Aldehyd selbst (BANERJI 1967). Andererseits zeigen die UV-Spektren, die in der Gasphase über dem Reinstoff und über einer wässrigen Lösung aufgenommen wurden (siehe Abschnitt 4.3.), keine Hinweise auf Hydrat-Bildung. Der resultierende MCA-Gehalt in der Gasphase war bei diesen Versuchen etwas geringer und lässt somit die Ausbeute geringer – nämlich halb so groß wie bei den Versuchen mit trockener Luft – erscheinen. Es ist anzunehmen, dass auch hier ein großer Teil des MCA an der Glasoberfläche adsorbiert worden ist.

Die leichten Unterschiede in den ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Ausbeuten sind wahrscheinlich auf Schwankungen und Ungenauigkeiten während der Experimente und Analysen zurückzuführen.



#### 4.4.2.3. Bildung von Chlor-Radikalen

Um zu untersuchen und auszuschließen, dass im Verlauf des OH-Experiments Chlor-Radikale gebildet werden, wurden einige Versuche mit einer vierten Referenzsubstanz durchgeführt. Toluol reagiert zwar wie die drei anderen Referenzsubstanzen (DMB, Hex, TMB) sowohl mit OH- als auch mit Chlor-Radikalen, jedoch ist die Reaktion mit Chlor-Radikalen um nahezu eine Größenordnung langsamer als die der drei Alkane (siehe Tabellen 5 und 6, Abschnitt 2.5.4.).

Werden beispielsweise durch Abspaltung vom CAA Chlor-Radikale freigesetzt, so müsste sich dies in einer geringfügig langsameren Abnahme des Toluols gegenüber den drei Alkanen niederschlagen. Unter Verwendung von Gleichung 6 lässt sich dann der Anteil des Chlor-Radikal-induzierten Abbaus herausrechnen. Abbildung 38 gibt den Verlauf eines OH-Experiments in der Glaskammer wieder, bei dem zusätzlich Toluol verwendet worden ist. Dieser Versuch wurde dreimal wiederholt.

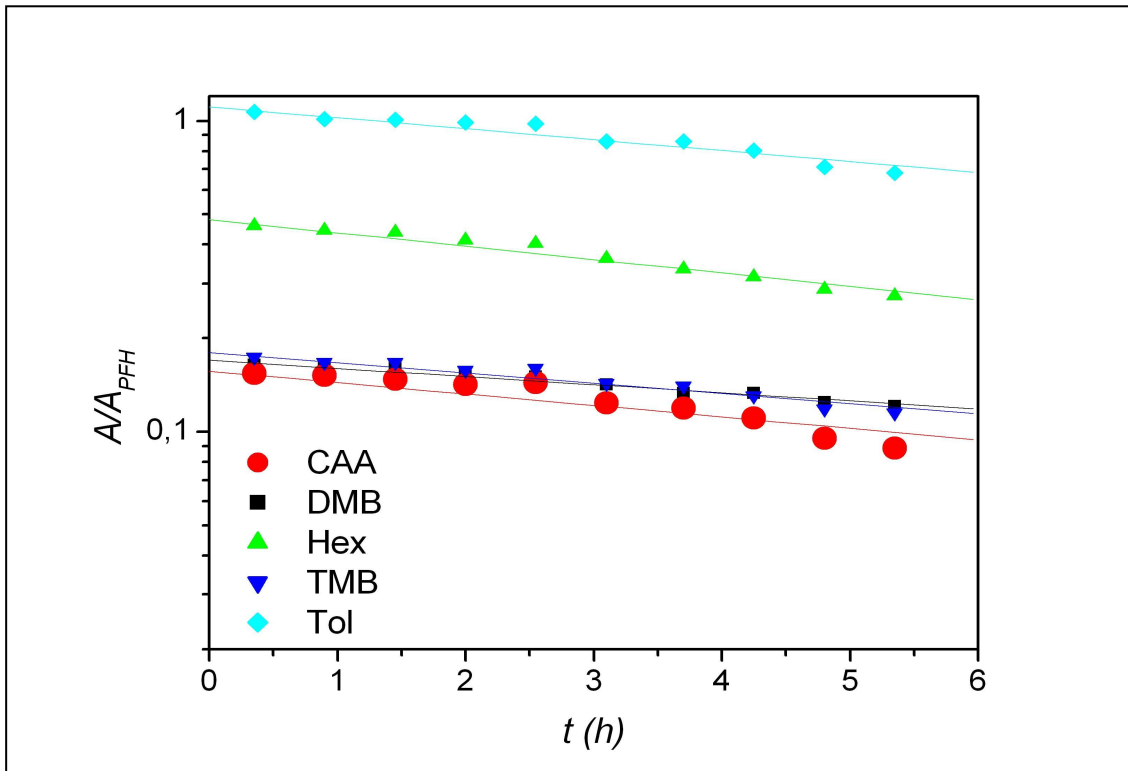


Abbildung 38: Beispiel für den Verlauf der Konzentrationen während eines Experiments mit OH-Radikalen in der Glaskammer mit Zusatz von Toluol

Verhalten und Abbau des Toluens und der Alkane in den insgesamt vier Versuchen lieferten keine Hinweise auf einen Chlor-Radikal induzierten Abbau. Aus diesen Ergebnissen ist zu schlussfolgern, dass beim Abbau von CAA durch OH-Radikale erwartungsgemäß keine Chlor-Radikale freigesetzt werden.

#### 4.4.3. Ozonierung

##### 4.4.3.1. Chloracetaldehyd

Etwa ein bis zwei Stunden nach der Injektion des CAA und der Referenzsubstanzen (DMB, Hex, TMB; PFH) ist über einen Teflonschlauch Ozon in die Glas- bzw. Teflonkammer dosiert worden. Die Konzentration des Ozons betrug zu Versuchsbeginn 10 bis 20 ppm. Während der Versuche zeigte sich ein exponentieller Abfall, wie er in Abbildung 39 zu sehen ist und welcher in der Glaskammer deutlich schneller war (Lebensdauer 0,9 h) als in der Teflonkammer (1,5 h). Abbildung 40 demonstriert den Verlauf der Konzentrationen während eines Ozon-Experiments in der Glaskammer und im Teflonsack.

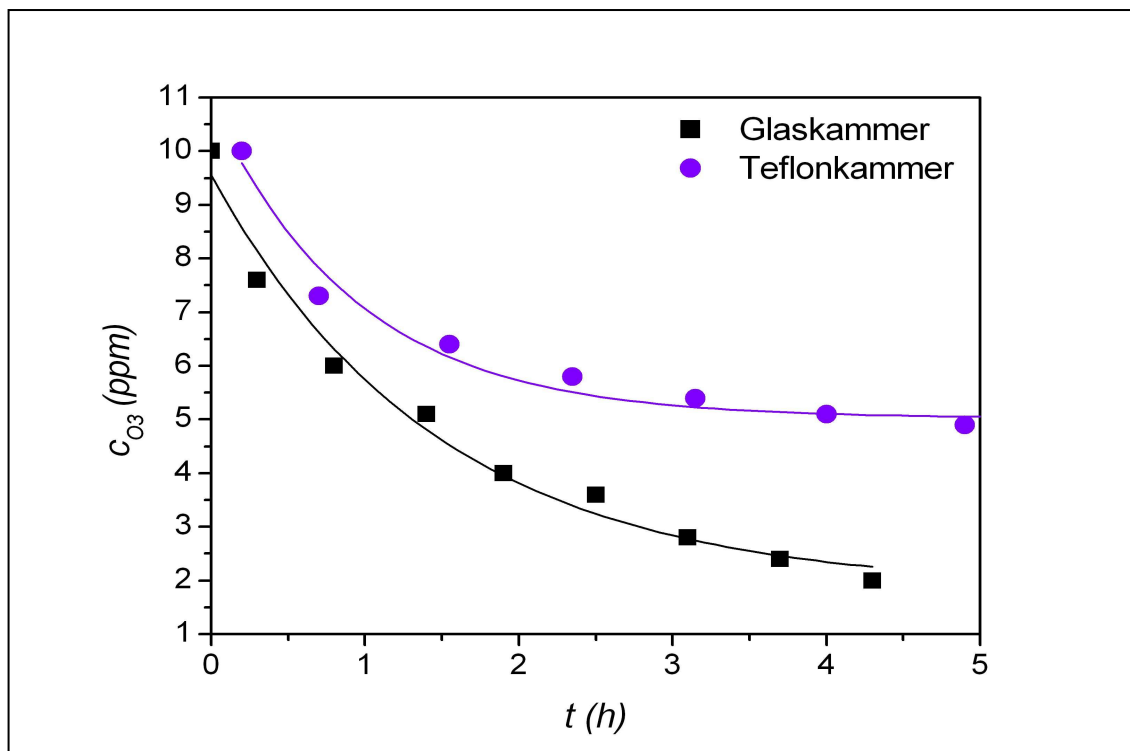


Abbildung 39: Abnahme der Ozon-Konzentration in der Glaskammer

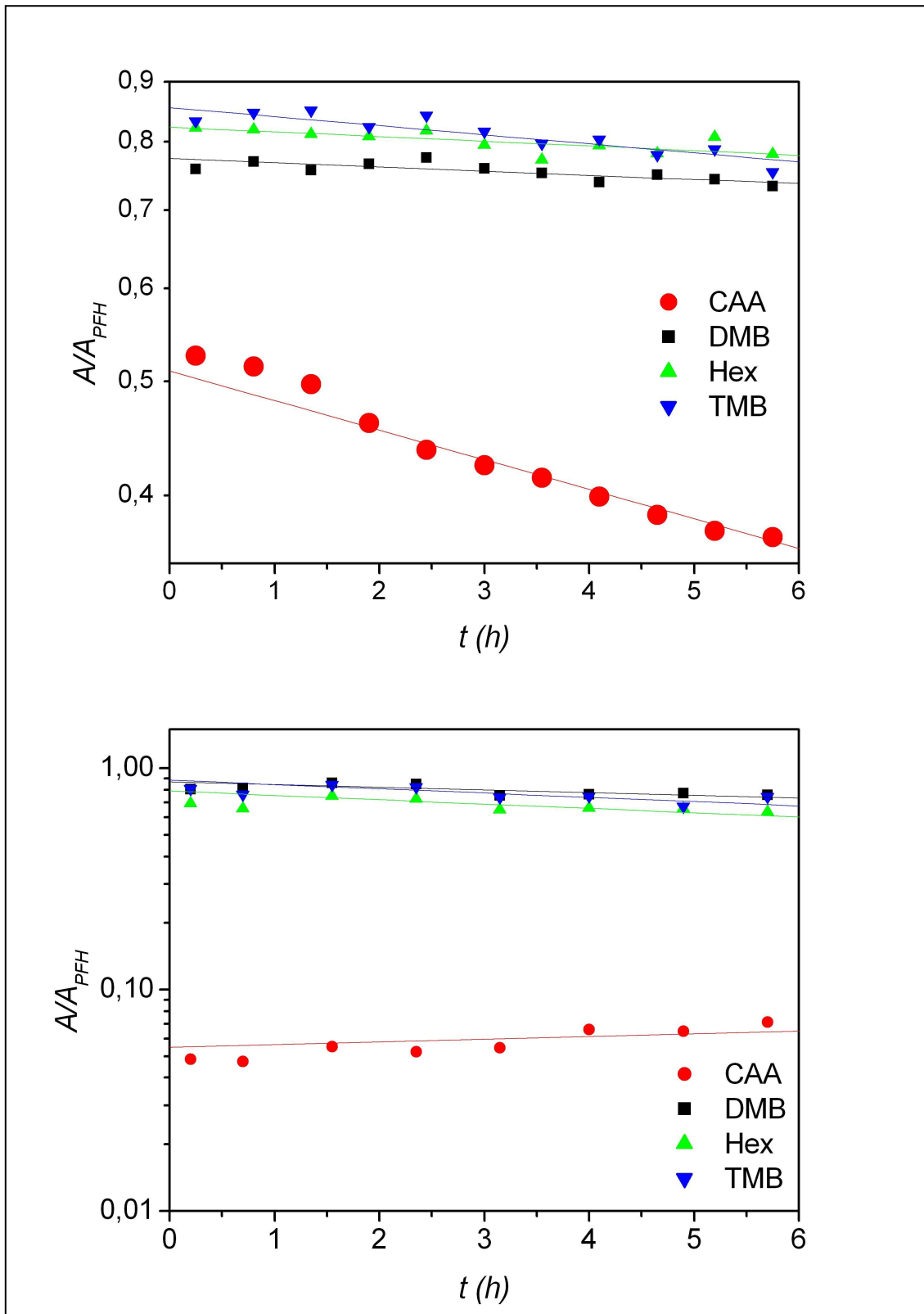
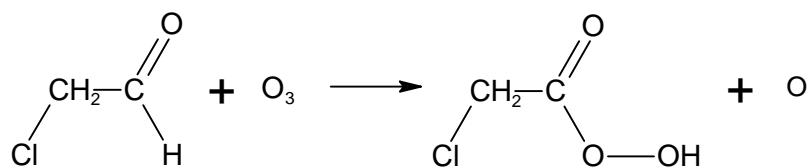


Abbildung 40: Verlauf eines Ozon-Experiments in Glaskammer (oben) und Teflonsack (unten)

Auf den ersten Blick ist erkennbar, dass CAA in der Glaskammer deutlich schneller abgebaut wird als die drei Referenzsubstanzen, welche ebenfalls leicht abnehmen. Da die Alkane nicht bzw. nur äußerst langsam mit Ozon reagieren, ist deren geringe Abnahme möglicherweise durch Reaktion mit OH-Radikalen zu erklären, die aus dem Ozon in Wechselwirkung mit der Glaswand entstehen. Die OH-Radikal-Konzentration wurde aus dem Abbau der Referenzsubstanzen berechnet. Sie betrug durchschnittlich  $1,6 \cdot 10^6$  pro  $\text{cm}^3$  und ist in den weiteren Berechnungen für den CAA-Verbrauch berücksichtigt worden (Gleichung 6). Etwa die Hälfte des eingesetzten CAA wurde abgebaut.

Ein vollkommen anderer Versuchsverlauf ist im Teflonsack zu sehen. Die Konzentration der Alkane ist konstant; es entstehen demnach keine OH-Radikale. Der CAA-Gehalt steigt seltsamerweise während des gesamten Versuchs an. Auf unvollständige Verteilung des CAA in der Gasphase kann dies jedoch nicht zurückgeführt werden, wenn man bedenkt, dass während der Blindversuche kein solcher Anstieg zu verfolgen war (siehe Abbildung 32). Außerdem konnte der Anstieg des CAA-Gehalts auch dann beobachtet werden, wenn der CAA bereits am Vorabend des Experiments in den Teflonsack dosiert worden war und somit mehr als zwölf Stunden zur Verteilung zur Verfügung standen.

Denkbar wäre die Bildung der Chlorperessigsäure aus CAA und Ozon nach folgendem Schema:



Die Chlorperessigsäure müsste jedoch dieselbe Retentionszeit wie der CAA haben, damit beide Substanzen gemeinsam eluieren und demzufolge als ein Peak im Chromatogramm ausgewertet und integriert werden. Dies ist relativ unwahrscheinlich, wenngleich keine physikochemischen Daten über Chlorperessigsäure verfügbar sind, um dies zu untermauern. Außerdem müsste der FID für die Chlorperessigsäure eine größere Empfindlichkeit als für CAA

besitzen, damit der Peak im Verlauf des Ozon-Experiments vermeintlich größer wird. Auch das ist unwahrscheinlich, weil beide Substanzen dieselbe Anzahl an Kohlenstoff-Atomen besitzen und die Sensitivität eines solchen Detektors vorwiegend von der Kohlenstoff-Anzahl abhängt.

Abbildung 40 zeigt nur ein Beispiel für einen Versuchsverlauf. In Abbildung 41 sind alle acht Versuche zur Ozonierung des CAA in der Glaskammer gemeinsam dargestellt. Es ist erkennbar, dass die einzelnen Experimente erheblich schwanken und es signifikante Unterschiede gibt. Der stark unterschiedliche Verlauf der Ozon-Experimente je nach Wandmaterial und die starke Streuung zwischen den Versuchen in der Glaskammer deuten an, dass es sich bei der Ozonierung von CAA um eine heterogene Reaktion handelt. Eine Geschwindigkeitskonstante lässt sich daher nicht berechnen; für die homogene Gasphasen-Reaktion läge sie vermutlich in der gleichen Größenordnung wie für Acetaldehyd ( $< 6 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ ; ATKINSON et al. 1981).

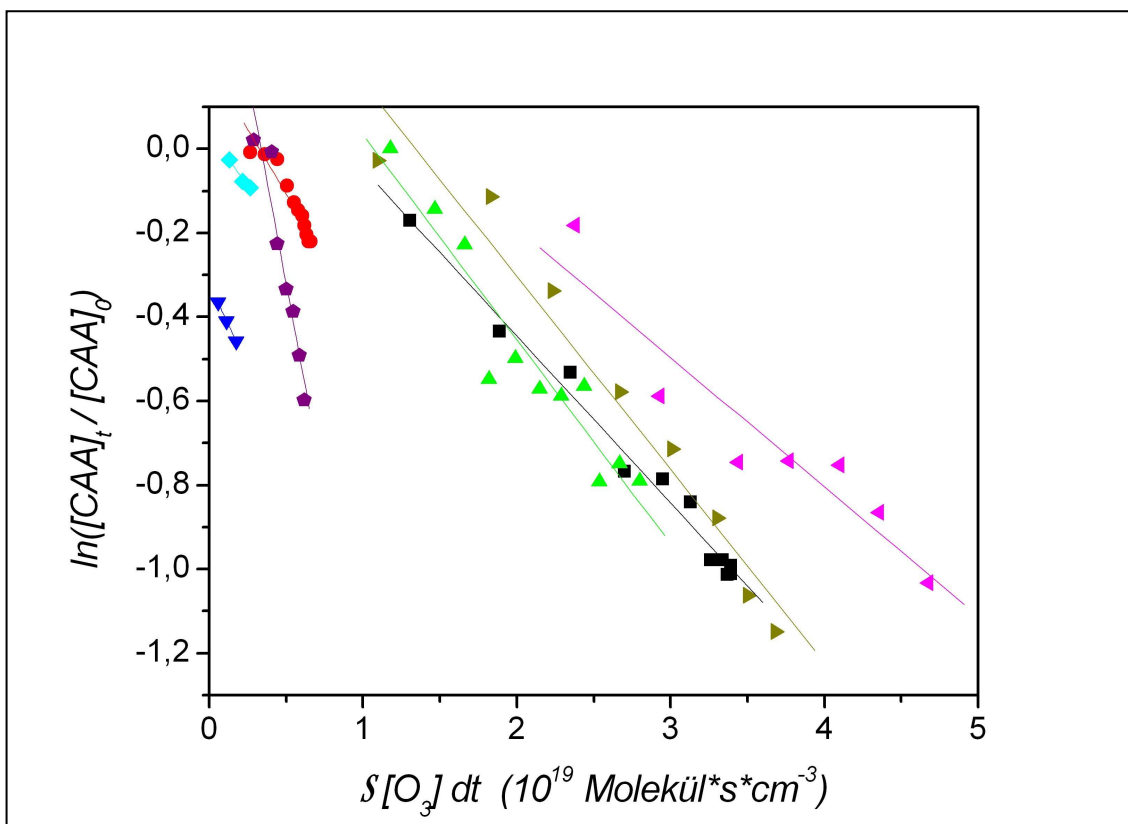


Abbildung 41: Überblick über den CAA-Verlauf während der Ozon-Experimente in der Glaskammer; jedes Symbol steht für einen einzelnen Versuch

Ähnlich wie bei den OH-Experimenten war auch hier die MCA-Ausbeute abhängig vom Zeitpunkt der Probenahme (Abbildung 42). Bezogen auf den verbrauchten CAA lag sie in der Gasphase der Glaskammer durchschnittlich bei 2,6 %; im Eluat betrug sie 28 %. Im Teflonsack wurden bei den Ozon-Versuchen auch immer einige MCA  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gefunden, die einer Ausbeute von 3,7 % entsprechen, wenn man denselben CAA-Verbrauch wie in der Glaskammer voraussetzt. Da jedoch weniger CAA verbraucht wird, könnte die Ausbeute höher sein.

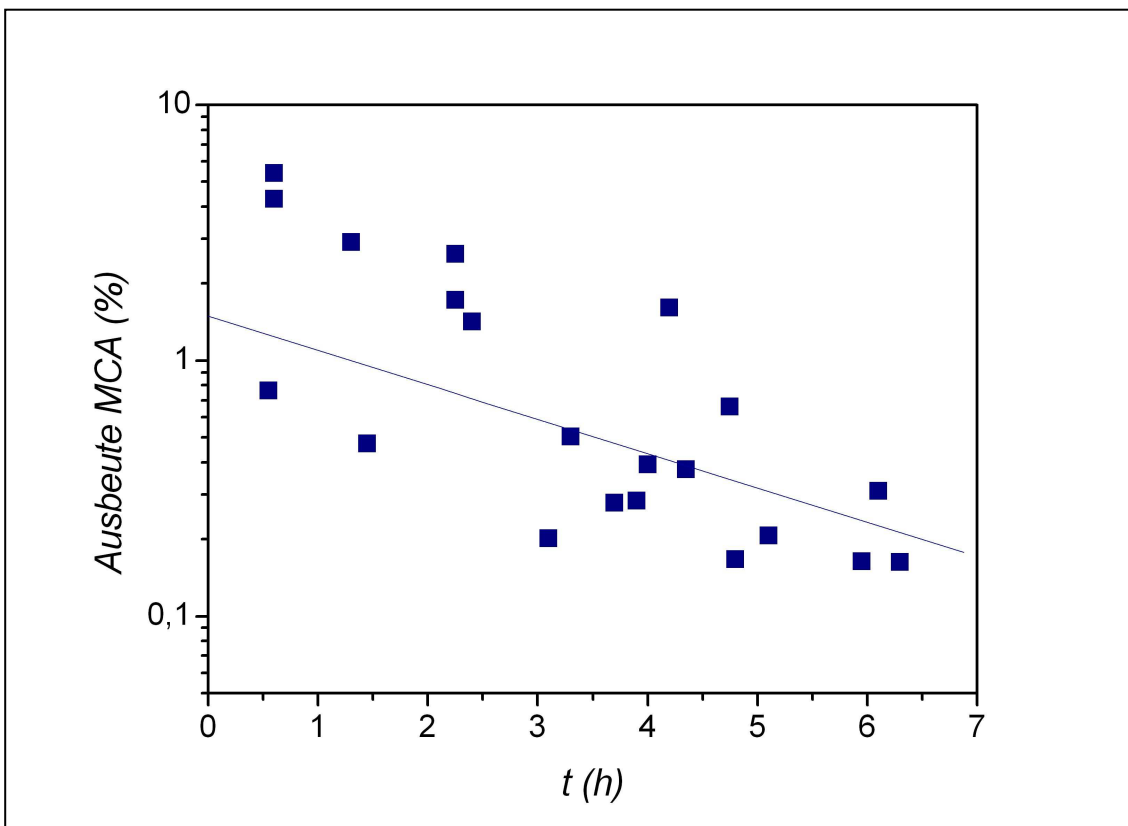


Abbildung 42: Zeitabhängigkeit der MCA-Ausbeuten bei der Ozonierung von CAA in der Glaskammer

#### 4.4.3.2. Trichloracetaldehyd

Insgesamt fünf Versuche wurden mit TCAA in der Glaskammer durchgeführt. TCAA wurde – ähnlich wie CAA – deutlich schneller als die Alkane abgebaut (Abbildung 43).

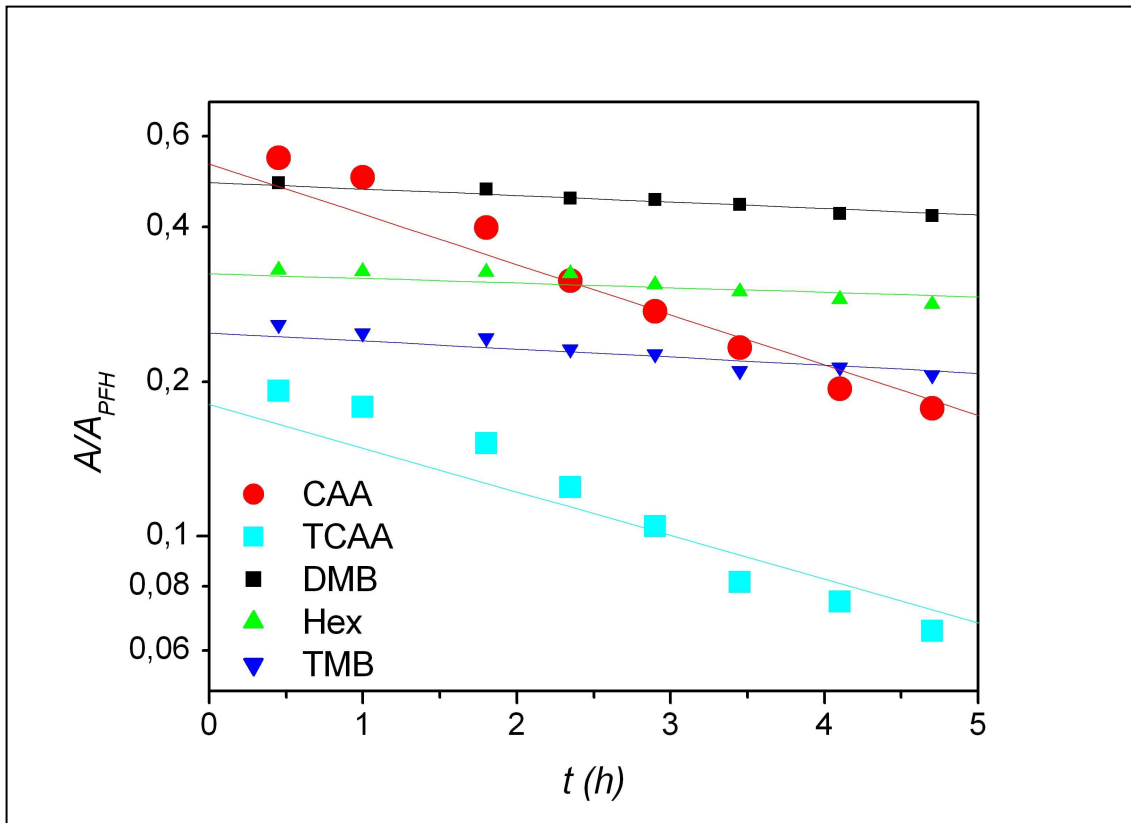


Abbildung 43: Verlauf eines Ozon-Experiments mit CAA und TCAA in der Glaskammer

Es zeigten sich dabei ähnlich starke Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen. Das bestärkt den Verdacht, dass die Ozonierung chlorierter Aldehyde eine heterogene Reaktion ist.

Im Mittel wurden 35 % des TCAA abgebaut. Die TCA-Ausbeute von durchschnittlich 17 % in der Gasphase war dabei deutlich höher als bei CAA, doch auch hier hingen die gefundenen Konzentrationen wieder vom Zeitpunkt der Probenahme ab (Abbildung 44). Die Untersuchung der Eluate ergab eine Ausbeute von 69 %.

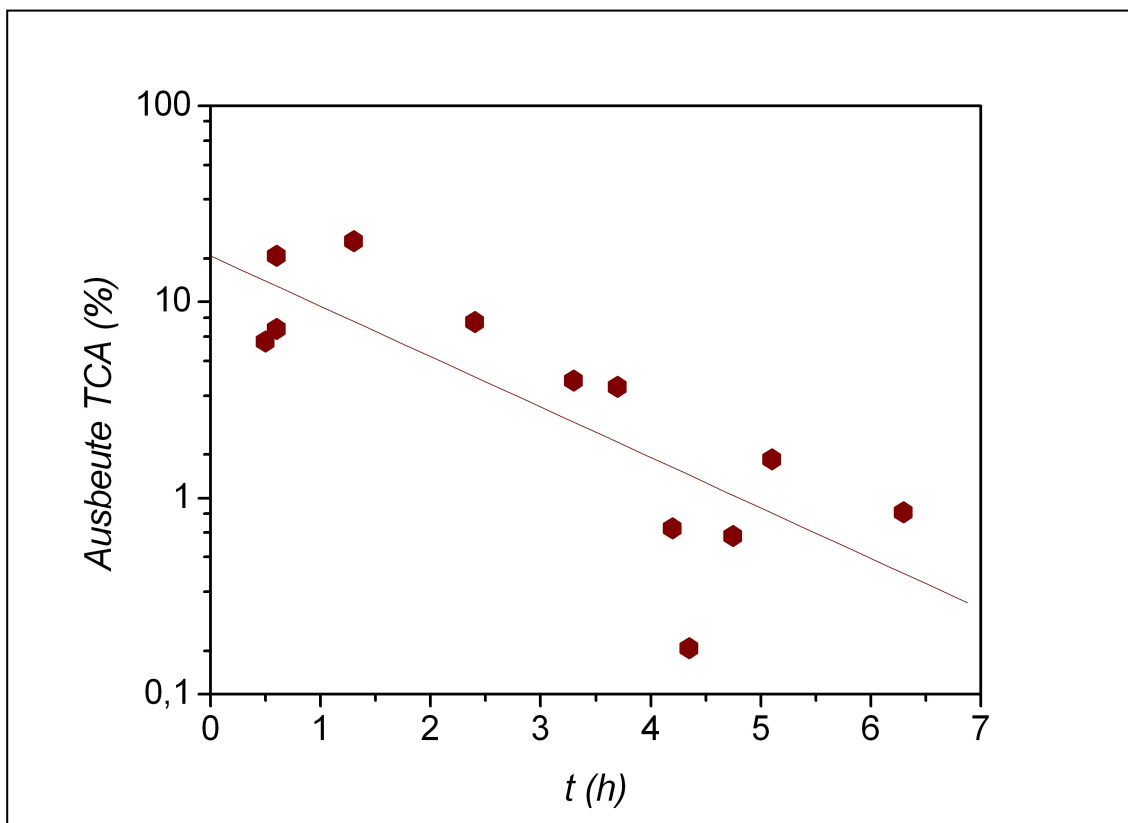
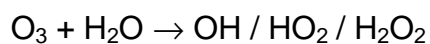


Abbildung 44: Zeitabhängigkeit der TCA-Ausbeuten bei der Ozonierung von TCAA in der Glaskammer

#### 4.4.3.3. Heterogenität

In den vorangegangenen zwei Abschnitten wurden die Ergebnisse der Ozonierung von CAA und TCAA dargelegt. Die starken Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchen in der Glaskammer und die Beobachtung, dass im Teflonsack augenscheinlich keine Reaktion stattfindet, führten zu dem Verdacht, dass die Reaktion von CAA mit Ozon heterogen ist.

Es ist anzunehmen, dass die Reaktion auf der Wand der Glaskammer geschieht, wobei „auf der Wand“ heißt „in der Wasserhaut auf der Wand“. Es ist schon seit langem bekannt, dass Glas und Wasser immer zusammen vorkommen (EITEL 1954). Denkbar wäre eine Umsetzung des Ozons an der Glasoberfläche zu OH- oder HO<sub>2</sub>-Radikalen oder zu Wasserstoffperoxid:





Dem CAA stehen somit – neben dem Ozon – drei weitere Reaktionspartner zur Verfügung, wobei die Reaktionen in der Gasphase oder auch an der Oberfläche der Glaskammer stattfinden können. Als Summe dieser Reaktionen ist eine relativ schnelle Abnahme des CAA in der Gasphase sichtbar.

Um in die Teflonkammer eine glasartige Oberfläche einzubringen, wurden in drei weiteren Versuchen vor der Ozon-Zugabe  $\text{SiO}_2$ -Partikel (Aerosil 380) zudosiert. Abbildung 45 zeigt den Verlauf der Konzentrationen in der Teflonkammer während eines Ozon-Versuchs, bei dem Aerosil zudosiert worden war.

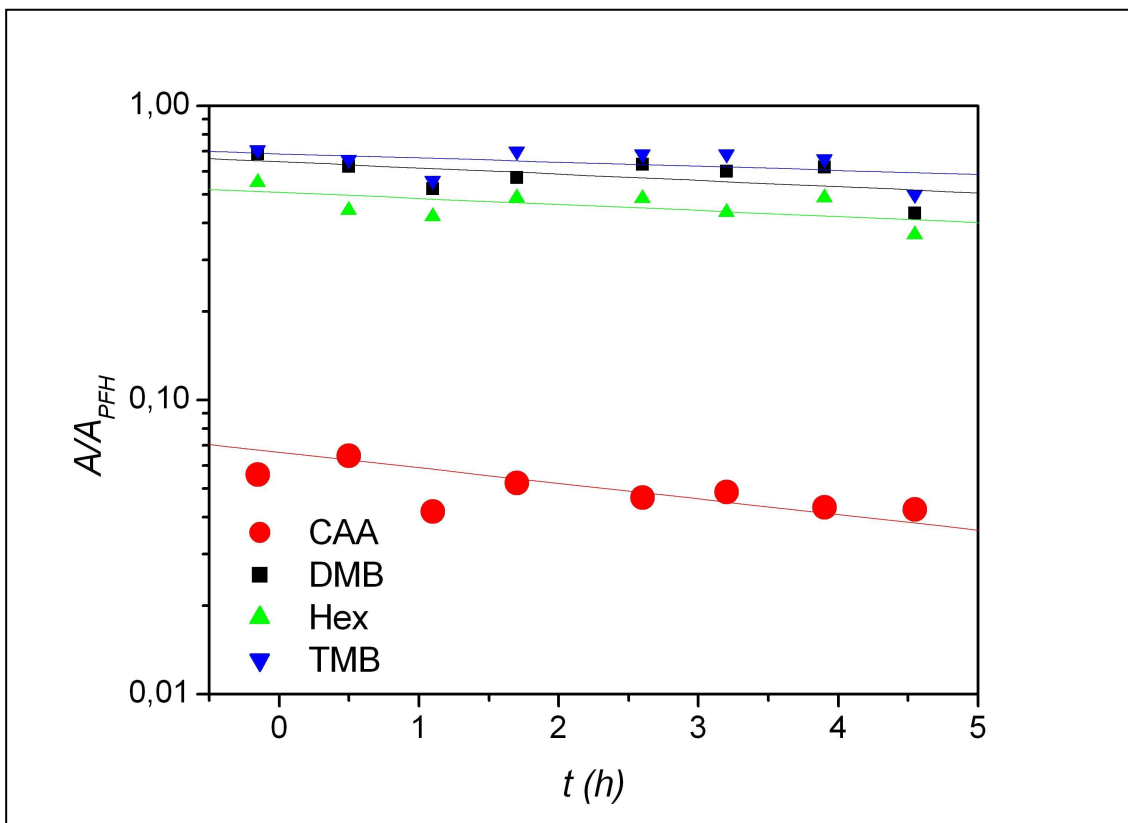


Abbildung 45: Verlauf eines Ozon-Versuchs im Teflonbeutel mit zusätzlicher Dosierung von Aerosil

Sowohl CAA als auch die drei Alkane (DMB, Hex, TMB) nehmen im Versuchsverlauf geringfügig ab. Dies könnte auf die Entstehung von OH-Radikalen zurückgeführt werden; deren Konzentration betrug durchschnittlich

$6,5 \cdot 10^5$  Moleküle pro  $\text{cm}^3$ . Die OH-Radikal-abhängige Reaktion erklärt nahezu die gesamte Verminderung des CAA-Gehalts.

Eine so starke Abnahme, wie sie bei den Ozon-Versuchen in der Glaskammer zu sehen war (siehe Abbildungen 40 und 43), konnte in den Versuchen mit Aerosil nicht beobachtet werden. Dies könnte daran liegen, dass die Aerosil-Konzentration und damit die aktive Oberfläche zu gering ist und zu wenig Reaktionszentren bietet. Ein weiterer Grund können die Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung des Duranglases und des Aerosils sein. Während Aerosil fast reines  $\text{SiO}_2$  ist, besteht Duranglas nur zu 80,6 % daraus. Es enthält zusätzlich verschiedene andere Oxide, vor allem  $\text{B}_2\text{O}_3$  (12,6 %),  $\text{NaO}$  (4,2 %) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2,2 %) (NORMAG 2005), die wiederum reaktive Zentren darstellen können.

Mithilfe von Denuder-Proben konnte auch in diesen Versuchen MCA-Bildung im Bereich von wenigen  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  gefunden werden. Bei einem CAA-Abbau von etwa 40 % betrug die molare Ausbeute etwa 3 %. Das ist wahrscheinlich vollständig auf die OH-Radikal-induzierte Oxidation des CAA zurückzuführen. Im Eluat war die Ausbeute kleiner als 0,5 %.

Um die Heterogenität der Reaktion weiter zu untersuchen, könnte man die Glaskammer, die aus vier einzelnen Glas-Ringen besteht, teilen und nur mit einem oder zwei Ringen arbeiten.

#### **4.4.4. Reaktion mit Wasserstoffperoxid**

Wenngleich die Reaktion von CAA mit Wasserstoffperoxid weniger intensiv – nur dreimal in der Glas- und einmal in der Teflonkammer – untersucht wurde, so lassen die Ergebnisse ebenfalls auf Heterogenität schließen. In Abbildung 46 ist der Verlauf dargestellt.

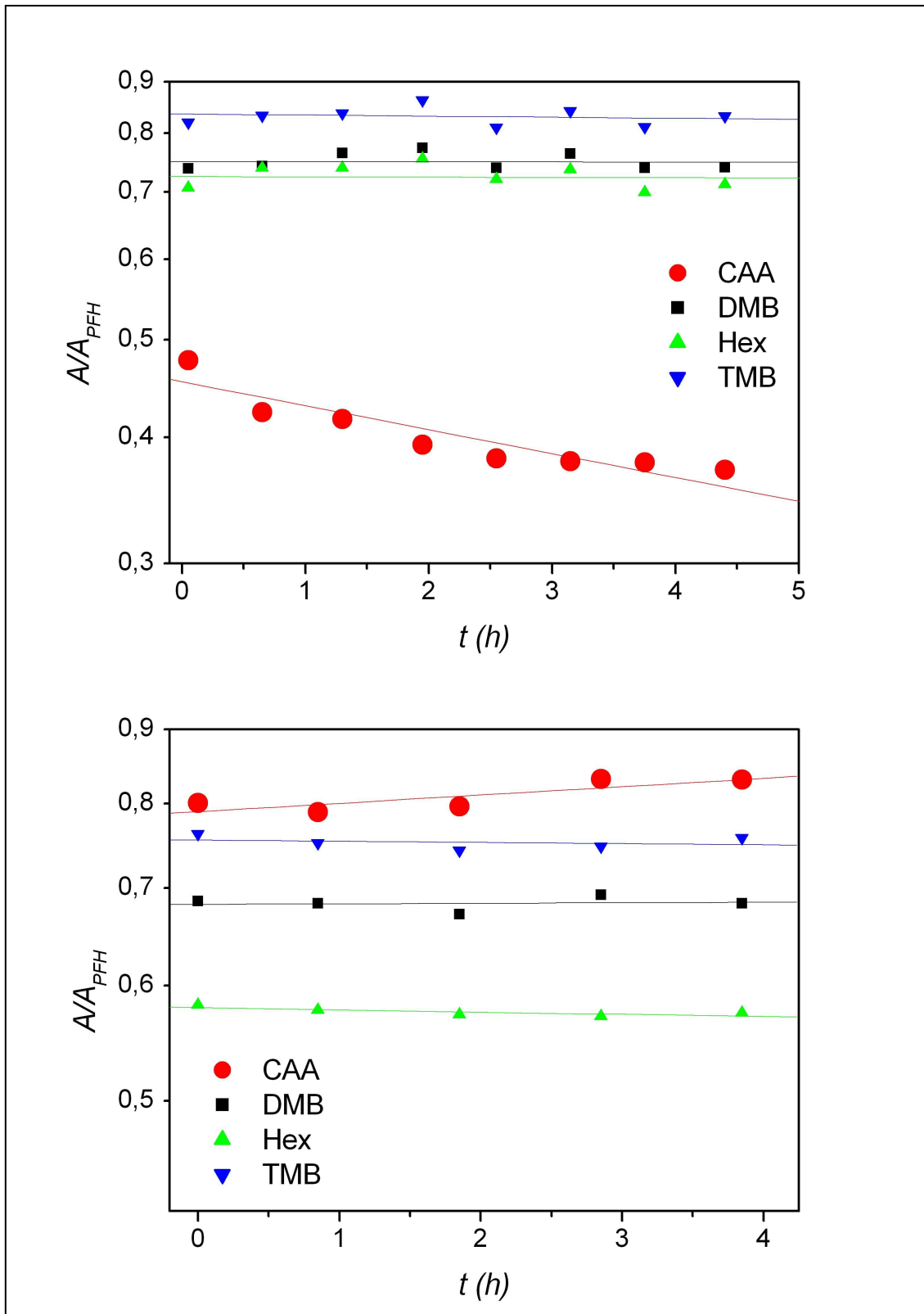


Abbildung 46: Verlauf eines  $H_2O_2$ -Experiments in Glaskammer (oben) und Teflonkammer (unten)

In der Glaskammer ist eine rasche Abnahme des CAA erkennbar; in der Teflonkammer dagegen ist der CAA-Gehalt konstant bzw. leicht ansteigend. Die Zusammenfassung der drei Versuche in der Glaskammer in Abbildung 47 deutet durch den bi-exponentiellen Verlauf an, dass es anscheinend zwei Geschwindigkeitskonstanten gibt. Das lässt sich möglicherweise über die Adsorptionsisotherme und  $-rate$  erklären. Erstens sind zu Beginn mehr Wasserstoffperoxid-Moleküle als Reaktionspartner für CAA vorhanden als am Ende des Experiments. Zweitens ändert sich im Verlaufe des Versuches die Oberfläche der Kammer, weil Wasserstoffperoxid- und andere Moleküle (CAA, MCA) an ihr adsorbiert werden.

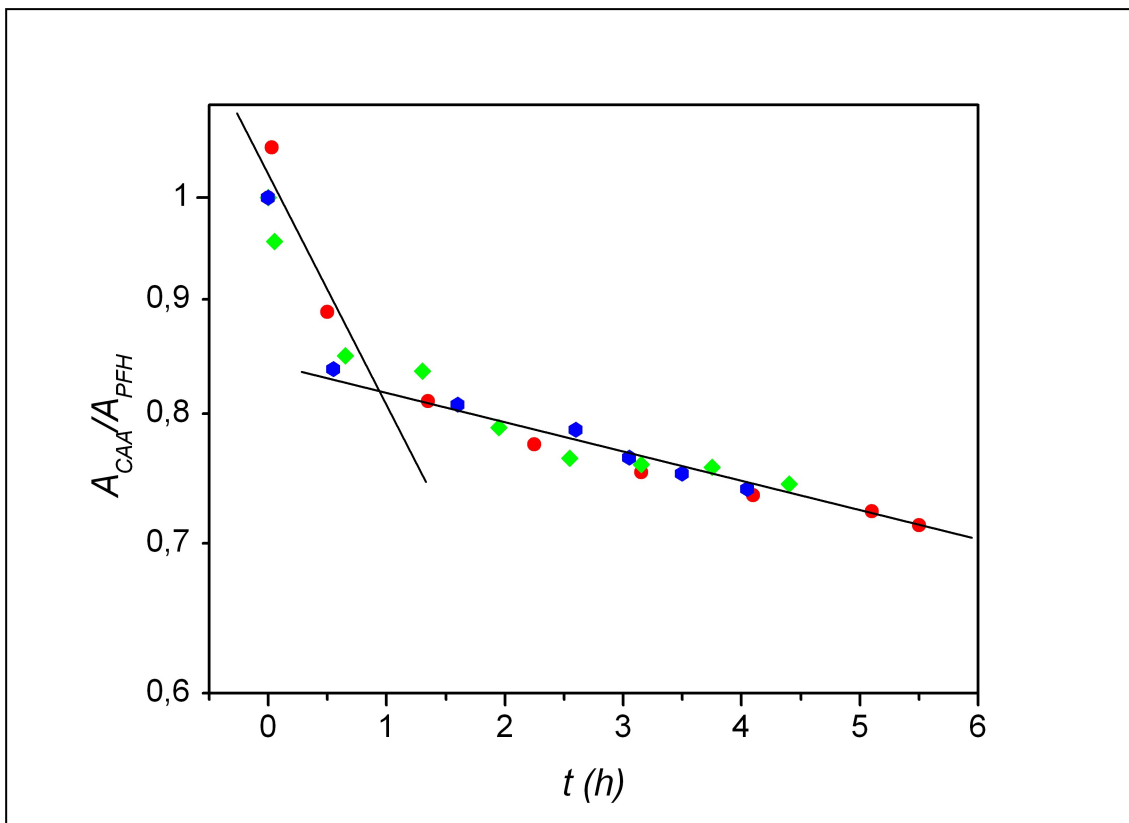


Abbildung 47: Zusammenfassung des CAA-Verlaufs während der  $H_2O_2$ -Experimente in der Glaskammer

Für den raschen Abbau innerhalb der ersten Stunde des Versuchs würde die Geschwindigkeitskonstante  $9,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$  betragen. Die zweite Konstante für den sichtlich langsameren Abbau nach der ersten Stunde wäre

beinahe eine Größenordnung langsamer:  $1,1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3/(\text{Molekül} \cdot \text{s})$ . Diese beiden Konstanten beziehen sich nur auf die nach außen sichtbare Gasphasen-Reaktion; sie beinhalten auch die Wechselwirkungen mit der Wand und die dort stattfindenden Reaktionen.

Die Ausbeute an MCA in der Gasphase der Glaskammer betrug im Mittel 1,5 %. Auch bei dem Versuch im Teflonsack konnte MCA gefunden werden; jedoch ist auch hier eine Ausbeute-Berechnung nicht möglich, weil nach außen kein CAA-Abbau beobachtet werden konnte. Setzt man den gleichen CAA-Umsatz wie in der Glaskammer von rund 20 % an, beträgt die MCA-Ausbeute 8 %.

#### 4.4.5. Folgerungen für die Atmosphäre

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten und Ausbeuten aller Smogkammer-Experimente sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

*Tabelle 12: Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse der Smogkammer-Experimente*

	•OH	O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Reaktion	homogen	heterogen	heterogen
Gesamtzahl Versuche	15	11	4
k (cm <sup>3</sup> /(Molekül·s))	$(4,5 \pm 1,8) \cdot 10^{-12}$	-	-
Ausbeute MCA <sub>Gasphase</sub> (%)	3 / 13	2,6	1,5

Das Schicksal des CAA in der Atmosphäre lässt sich nun mithilfe der gewonnenen Daten und unter Verwendung der Formeln zur Berechnung der Lebensdauer und der anteiligen Ausbeute (Gleichungen 1 und 2) prognostizieren. Nicht nur die Smogkammer-Experimente wurden berücksichtigt sondern auch die Daten aus den Untersuchungen mittels UV-Spektroskopie (siehe Abschnitt 4.3.). Tabelle 13 zeigt eine Übersicht über die möglichen Reaktionspartner, die Lebensdauer der entsprechenden Reaktion und schließlich die anteiligen Ausbeuten. Ozon und Wasserstoffperoxid sind nicht berücksichtigt, weil keine entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten für die Gasphase für die Berechnung zur Verfügung stehen. Es ist jedoch

anzunehmen, dass ihr Anteil am CAA-Abbau insgesamt unter 1 % ist. Für das Schicksal des CAA in der Atmosphäre erscheinen Photolyse und Reaktion mit OH-Radikalen am bedeutsamsten.

Tabelle 13: Abbau des CAA in der Atmosphäre

	CAA +		
	hv	$\cdot\text{OH}$	$\text{Cl}\cdot$
$C_{X,\text{Atmosphäre}} (\text{cm}^{-3})$	-	$1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^3$
$J_X (\text{s}^{-1})$	$4,2 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-8}$
$Y_X (\%)$	38,4	59,4	1,2

#### 4.5. Bilanzierung von Monochloracetat, Modellierungen

##### 4.5.1. Bilanz

Will man eine Umweltchemikalie bewerten, muss man ihren Weg durch die verschiedenen Kompartimente verfolgen. In Abbildung 48 ist eine grobe Bilanz von MCA in wichtigen Umweltkompartimenten Bayerns aufgestellt worden.

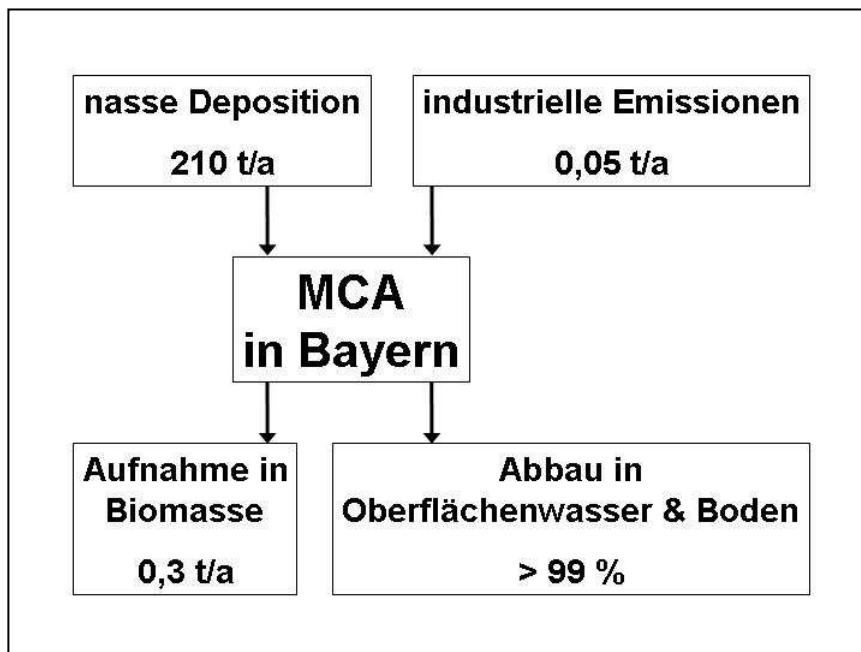


Abbildung 48: Bilanzierung von Monochloracetat in Bayern

Klein untersuchte im Rahmen seiner Dissertation das Auftreten halogenierter Essigsäuren in der Umwelt (KLEIN 1997) und berechnete eine nasse Depositionsrate für MCA in Bayreuth von 2,2 mg/(m<sup>2</sup>·a). Daraus kann man eine Menge von etwa 210 Tonnen pro Jahr an nass deponiertem MCA in Bayern ableiten. Trockene Deposition ist ebenso möglich, jedoch ist sie hier nicht berücksichtigt.

Der einzige MCA-Produzent in Bayern befindet sich in der Nähe von Augsburg. Nach einer internen Schätzung emittiert dieser Betrieb maximal 50 kg pro Jahr (BUA 1994). Ein geringerer Eintrag (12 kg/a) ist im Bericht des European Chemicals Bureau aufgelistet (ECB 2005). Das lässt sich möglicherweise mit einer Verbesserung der Abwasseraufbereitung erklären. Der industrielle Anteil des MCA-Eintrags in die Umwelt ist insgesamt betrachtet jedoch vernachlässigbar gering.

Grundlagen einer Bilanzierung von TFA in Biomasse (CHRISTOPH 2002) lassen sich auch für die MCA-Bilanzierung anwenden. Das Nadelfrischgewicht beträgt etwa 23 t/ha. Das ergibt bei einer Waldfläche in Bayern von 2,5 Millionen Hektar und einem Fichtenanteil von 50 % rund 30 Millionen Tonnen Nadelfrischgewicht. Bei einer durchschnittlichen Belastung von 5 ng/g erhält man eine Gesamtmenge an MCA in Fichtennadeln von 150 kg. Für Laubbäume sind ähnliche Gehalte zu erwarten; daher ergibt sich eine Akkumulation in der Biomasse Bayerns von 300 kg. Im Vergleich zu der Menge an MCA, das in Bayern nass deponiert wird, ist dieser Anteil vernachlässigbar gering.

In Flüssen und anderen Oberflächengewässern Bayerns konnte MCA aufgrund seiner raschen Abbaubarkeit nur gelegentlich gefunden werden, und daher ist kein Import bzw. Export zu beobachten. Somit ist zu schlussfolgern, dass MCA hauptsächlich in den Oberflächengewässern aber auch im Boden abgebaut wird.

#### **4.5.2. Modellierung mit dem Standard Multispecies Model**

Da das SMSM-Programm keine globale Modellierung zulässt, wurde eine Berechnung von MCA und seinen direkten Vorläufern CAA und Ethen für den

Freistaat Bayern mit seiner Fläche von 70 500 km<sup>2</sup> durchgeführt. Neben den physikochemischen Eigenschaften von Ethen, CAA und MCA sind außerdem etwaige Einträge der Chemikalien, Hintergrundkonzentrationen sowie Reaktionskonstanten von Abbau und/oder Umwandlung ineinander anzugeben. In Tabelle 14 sind alle für die Modellierung nötigen Ausgangsdaten aufgeführt; die Abbildungen 49 und 50 zeigen die Ergebnisse des Modells für je drei verschiedene Hintergrundkonzentrationen an Ethen und CAA und zwei verschiedene Ausbeuten an MCA aus der OH-Radikal abhängigen Oxidation von CAA.

*Tabelle 14: Ausgangsdaten für die Modellierung von CAA und MCA in Bayern mit SMSM*

Parameter	Wert	Quelle
Reaktion Ethen + Cl → CAA	$k_{Cl} = 3,0 \cdot 10^{-10}$ cm <sup>3</sup> /(Molekül·s)	ORLANDO et al. 1998
Ausbeute CAA aus Ethen + Cl	86 %	ORLANDO et al. 1998
Reaktion CAA + OH → MCA	$k_{OH} = 3,1 \cdot 10^{-12}$ cm <sup>3</sup> /(Molekül·s)	SCOLLARD et al. 1993
Ausbeute MCA aus CAA + OH	3 % oder 13 %	Abschnitt 4.4.
Photolyse CAA	$4,2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	Abschnitt 4.3.
Abbau-Rate MCA in Luft	$2,3 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$	BUA 1994, ELLIS et al. 2001,
Abbau-Rate MCA in Wasser	$4,6 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$	NEITZEL et al. 1999, ELLIS et al. 2001
Eintrag Ethen in Luft	20000 t/a	LITVAK 2003
Eintrag MCA in Luft	7,3 kg/a	ECB 2005
Eintrag MCA in Wasser	50 kg/a	BUA 1994
Hintergrund Ethen in Luft	0,5 – 1 – 10 ppbv	LITVAK 2003
Hintergrund CAA in Luft	1 – 10 – 100 ng/m <sup>3</sup>	unbekannt, daher Variation
Hintergrund MCA in Luft	2 ng/m <sup>3</sup>	Mittelwert (Abschnitt 2.3.)
Hintergrund MCA in Wasser	1 µg/L	Mittelwert (Abschnitt 2.3.)



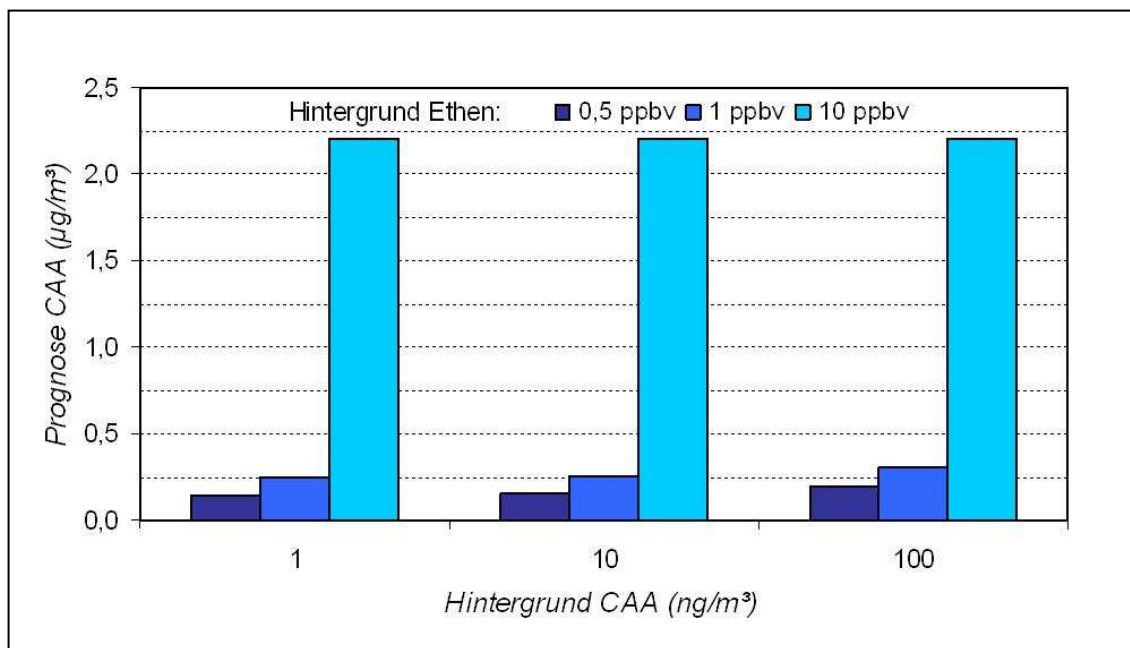


Abbildung 49: Prognose der CAA-Konzentration in der Luft in Abhängigkeit von der Hintergrund-Konzentration CAA und bei verschiedenen Ethen-Konzentrationen ( $1 \mu\text{g}/\text{m}^3 \equiv 0,31 \text{ ppbv CAA}$ )

In Abbildung 49 ist ersichtlich, dass die CAA-Konzentrationen in Luft eindeutig von den Hintergrund-Konzentrationen des Ethens abhängen. In Ballungsgebieten, in denen man bis zu 100 ppbv Ethen vorfinden kann, wird mit hoher Wahrscheinlichkeit entsprechend mehr CAA zu finden sein. Die im Modell variierte Hintergrund-Konzentration des CAA hat nur einen äußerst geringen Einfluss auf das Endergebnis. Die prognostizierten Werte für CAA liegen zwischen  $0,15$  und  $2,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Abbildung 50 gibt die Prognosen für MCA-Konzentrationen in der Luft und im Wasser bei einer Hintergrund-Konzentration an CAA von  $10 \text{ ng}/\text{m}^3$  wieder. Die MCA-Konzentrationen in Luft und Wasser zeigen – genau wie CAA – eine klare Abhängigkeit von der Hintergrund-Konzentration des Ethens. Außerdem hängen sie von der Ausbeute an MCA aus der OH-Reaktion von CAA ab. Je nach Ausbeute liegen die ermittelten MCA-Konzentrationen bei den Szenarien mit geringer Ethen-Konzentration bei  $5$  bis  $30 \text{ ng}/\text{m}^3$  in der Luft und bei  $0,5$  bis  $1 \mu\text{g}/\text{L}$  im Wasser. Dies ist im Bereich der real gemessenen Konzentrationen (Luft  $2 \text{ ng}/\text{m}^3$ , Wasser  $1 \mu\text{g}/\text{L}$ ; siehe Abschnitt 2.3.).

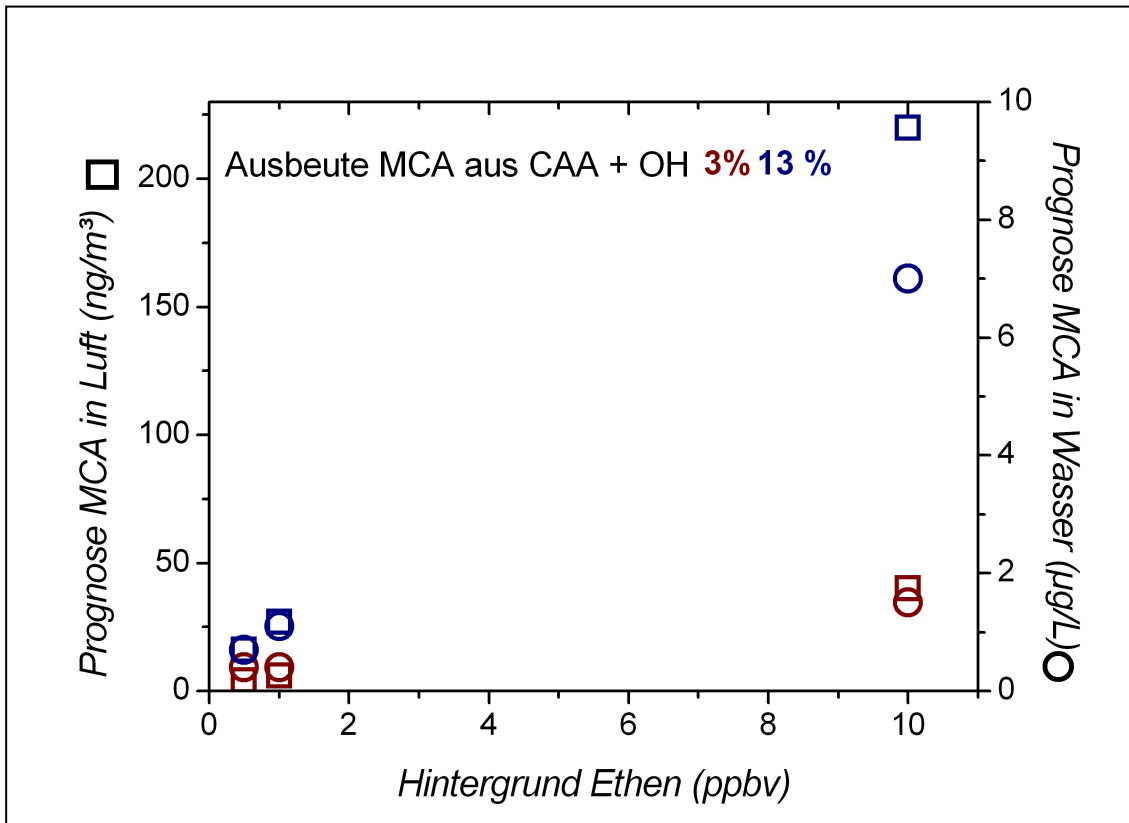


Abbildung 50: Prognose für MCA in Luft und Wasser bei verschiedenen Hintergrund-Konzentrationen von Ethen und bei verschiedenen MCA-Ausbeuten (Hintergrund CAA: 10 ng/m<sup>3</sup>)

Eine Simulation, bei der sämtliche MCA-Emissionen vernachlässigt werden, liefert dieselben Konzentrationen wie die Prognose, welche die in Tabelle 14 aufgeführten Einträge berücksichtigt. Dieses Ergebnis unterstreicht, welche geringe Bedeutung die industriellen Emissionen haben. Atmosphärische Bildung aus CAA und somit aus Ethen wird damit einmal mehr bekräftigt.

Wenngleich sich eine Abhängigkeit der CAA-Konzentration von der Ethen-Konzentration zeigt, so darf nicht unbeachtet bleiben, dass auch Chlor-Radikale zur Bildung des CAA benötigt werden. Deren Konzentrationen liegen zwischen 10<sup>2</sup> und 10<sup>4</sup> pro cm<sup>3</sup>, und das ist ein Faktor von bis zu einer Milliarde geringer als Ethen. Aus diesem Grunde erscheint der untere Wert der Prognose für den CAA-Gehalt (150 ng/m<sup>3</sup>) realitätsnäher.

### 4.5.3. Prognose mithilfe der anteiligen Ausbeuten

Ein weiterer Ansatz, um eine Vorstellung über die CAA-Gehalte in der Luft zu bekommen, geht über die Berechnung der einzelnen anteiligen Ausbeuten aus den Kohlenwasserstoff-Vorläufern (siehe Abschnitt 2.5.2.). Tabelle 15 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnungen exemplarisch für Ethen. Es ist offensichtlich, dass Ethen zu mehr als zwei Dritteln durch OH-Radikale abgebaut wird. Die Beiträge der Elimination durch Chlor-Radikale und Ozon sind etwa gleichbedeutend. Der Anteil, der durch Reaktion mit Chlor-Radikalen umgesetzt wird (16 %), wird nun mit der molaren Ausbeute an CAA von 86 %, die in Smogkammer-Experimenten gefundenen worden ist (ORLANDO et al. 1998), multipliziert. Daraus wird stöchiometrisch die Menge an gebildetem CAA berechnet.

*Tabelle 15: Berechnung der anteiligen Ausbeuten  $Y_X$  am Beispiel des Ethen-Abbaus durch verschiedene reaktive Substanzen in der Atmosphäre*

X	k (cm <sup>3</sup> /(Molekül·s)) ATKINSON et al. 2003	$\tau$ (s)	$\tau^{-1}$ (s <sup>-1</sup> )	$Y_X$ (%)
Cl	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^5$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	16
OH	$7,9 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^5$	$7,9 \cdot 10^{-6}$	68
O <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-18}$	$6,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	14
NO <sub>3</sub>	$2,1 \cdot 10^{-16}$	$4,0 \cdot 10^6$	$2,5 \cdot 10^{-7}$	2
			$1,2 \cdot 10^{-5}$	100

Geht man von einer durchschnittlichen Ethen-Konzentration von 0,5 ppbv aus (LITVAK 2003, BRIMBLECOMBE 1996), so resultiert insgesamt eine Konzentration von beinahe 70 pptv an CAA. Die übrigen (Chlor-) Kohlenwasserstoffe liefern deutlich geringere Beiträge (siehe Tabelle 16).

Tabelle 16: Resultierende Konzentrationen an CAA (Details siehe Text)

Reaktion	Konzentration CAA (pptv)
Ethen + Cl	67
2-Methyl-3-buten-2-ol + Cl	7
3-Chlorpropen + OH	4
1,3-Dichlorpropen + OH	3
Chlorethan + OH	2
Methylvinylketon + Cl	2
3-Chlorpropen + O <sub>3</sub>	1
1-Buten + Cl	1
Chlorethan + Cl	1
1,3-Dichlorpropen + O <sub>3</sub>	< 1
	Σ 87

Der große Beitrag von Ethen ist bemerkenswert, besonders unter dem Gesichtspunkt, dass es vermutlich zu einem Großteil natürlich emittiert wird (siehe Abschnitt 2.5.2.). Auch hier gilt die Aussage, die im vorhergehenden Abschnitt bezüglich der geringen Konzentration der Chlor-Atome gemacht worden ist.

Nicht berücksichtigt in diesen Berechnungen ist 2-Chlorethanol, weil für diese Verbindung keine atmosphärischen Konzentrationen recherchiert werden konnten. Vinylchlorid ist ebenso nicht mit einbezogen, auch wenn es zu CAA metabolisiert werden kann (RANNUG et al. 1976). Während der atmosphärischen Oxidation dürfte jedoch eher Formylchlorid das Hauptprodukt sein (DÄMMER 2001).

Die Summe aller Beiträge ergibt fast 90 pptv; das entspricht 300 ng/m<sup>3</sup>. Diese Prognose fällt deshalb höher aus als der Wert aus dem Fugazitätsmodell SMSM (150 ng/m<sup>3</sup>), weil in dieser Berechnung der Abbau des CAA nicht berücksichtigt worden ist. Die Gleichgewichtskonzentration wird folglich – hauptsächlich bedingt durch Photolyse und OH-Abbau (Abschnitt 4.4.5.) – geringer sein.

Unter der Annahme, dass rund 60 % des CAA durch OH-Radikale oxidiert werden und die molare Ausbeute an MCA 3 bzw. 13 % ist (siehe Abschnitt 4.4.5.), ergeben sich rund 4 bzw. 30 ng MCA pro m<sup>3</sup> Luft. Das ist in sehr guter Übereinstimmung mit den bisher gefundenen Konzentrationen, welche zwischen 0,1 und 40 ng/m<sup>3</sup> liegen (Abschnitt 2.3.).

## 4.6. Atmosphärische Konzentrationen

### 4.6.1. Chloracetaldehyd

Mit der in Abschnitt 3.4.3. beschriebenen PFBHA-Methode wurden mehrere Luftproben auf dem Gelände der Universität Bayreuth zur Bestimmung des CAA-Gehalts genommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

*Tabelle 17: CAA-Konzentrationen zu verschiedenen Zeitpunkten und Witterungsbedingungen; Anreicherung mit PFBHA-beschichtetem Tenax*

Datum	Wetter	$c_{CAA}$ in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
17. Januar 2006	bedeckt, -12 - 2 °C	0,2
11. Mai 2006	heiter, 4 - 22 °C	1,0
8. Juni 2006	heiter, 4 - 25 °C	0,9
20. Juni 2006	heiter, 14 - 28 °C	0,8
22. Juni 2006	bedeckt, 15 - 22 °C	0,5
24. Juli 2006	heiter, 24 - 31 °C	1,0
26. Juli 2006	heiter, 19 - 34 °C	1,1
9. August 2006	Regen, 11 - 20 °C	0,7
10. August 2006	Regen, 12 - 16 °C	0,7

Die Tatsache, dass bei bedecktem Himmel nur 0,2 bzw. 0,5  $\mu\text{g}$  CAA pro  $\text{m}^3$ , dagegen bei heiterem Himmel bis zu 1,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nachweisbar waren, bekräftigt die Hypothese der atmosphärischen Bildung des CAA. Verglichen mit den prognostizierten Konzentrationen (0,15 - 2,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) wird eine hervorragende Übereinstimmung offenbar.

Der Einfluss des Bedeckungsgrades des Himmels lässt sich genauer einschätzen bei Betrachtung der Globalstrahlung (Abbildung 51). Diese wird im Ökologisch Botanischen Garten der Universität Bayreuth in Intervallen von zehn Minuten gemessen; für die Darstellung wurde das jeweilige Tagesmaximum verwendet. Es ist eine klare Tendenz erkennbar, dass die CAA-Konzentrationen bei höherer Globalstrahlung größer sind. Das ist auf vermehrte photochemische Prozesse in der Atmosphäre zurückzuführen. Für eine definitive Bewertung sollten allerdings weitere Daten gesammelt und CAA-Proben genommen werden.

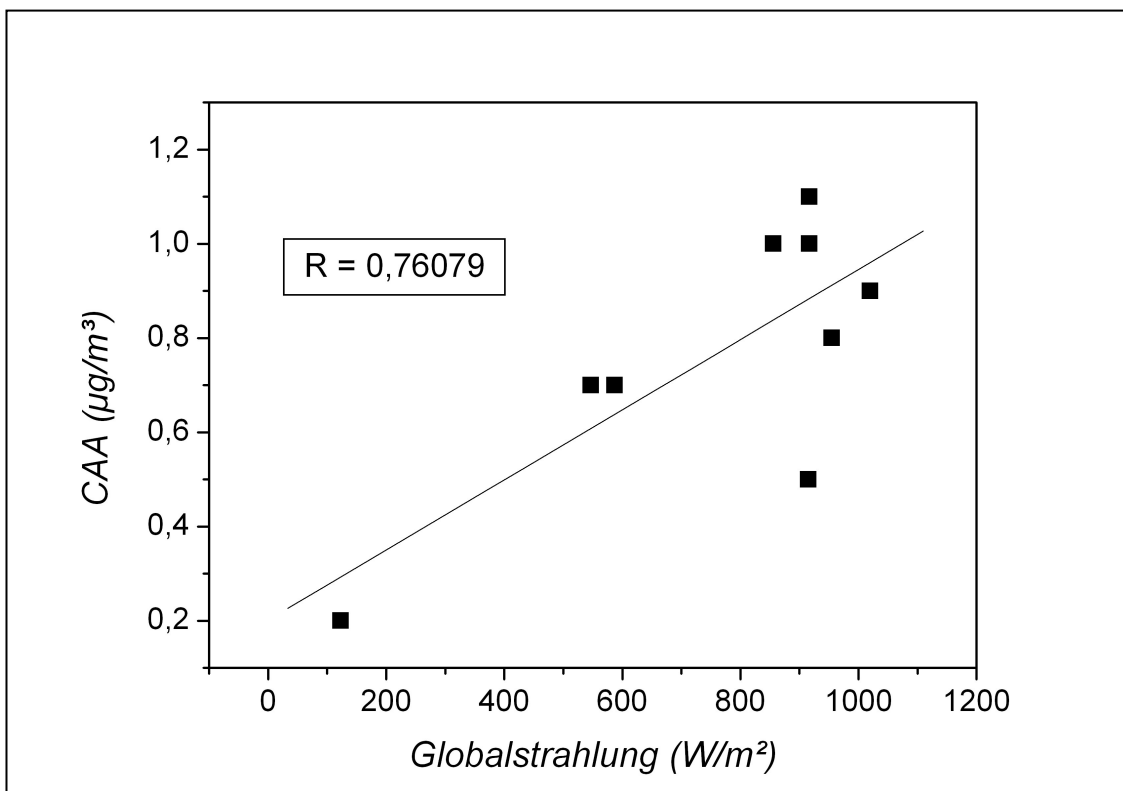


Abbildung 51: CAA-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Globalstrahlung

Da die Beprobung mithilfe der Tenax-Röhrchen nur geringe Flussraten zuließ, dauerte eine Probenahme bis zu zwölf Stunden. Daher konnte während eines Tages nur eine Beprobung stattfinden, und die ermittelten Konzentrationen stellen Tagesmittelwerte dar. Die Spitzen-Konzentrationen können also vor allem um die Mittagszeit noch höher sein.

Die Identifizierung des CAA bzw. seines Oxims über die Retentionszeit im ECD-Chromatogramm (Abbildung 52) ist nicht eindeutig und beweist allein noch nicht das tatsächliche Vorhandensein dieses Analyten in der Probe. Daher wurde eine der Realproben auch mit GC-MS unter anderen chromatographischen Bedingungen analysiert. Die Identifizierung konnte somit nicht nur über die Retentionszeit sondern auch über die Masse erfolgen (Abbildung 53).

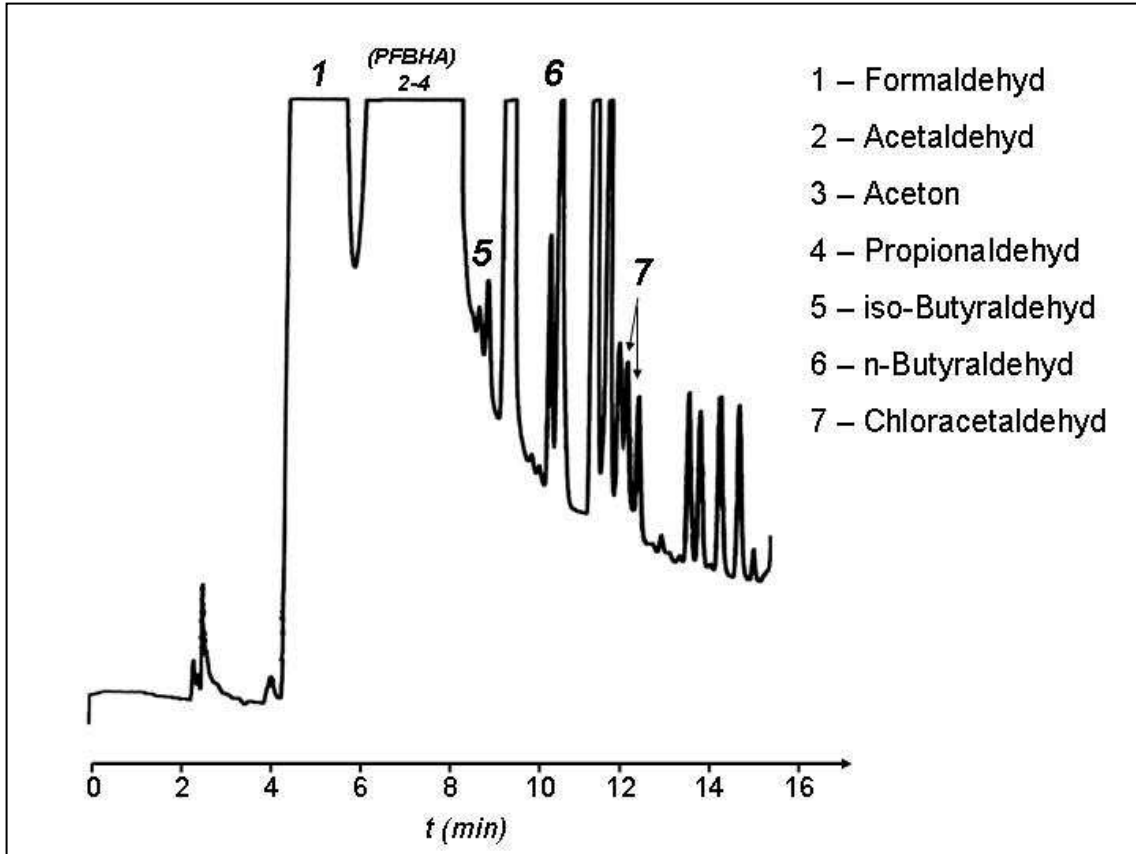


Abbildung 52: Chromatogramm einer Realprobe am GC-ECD

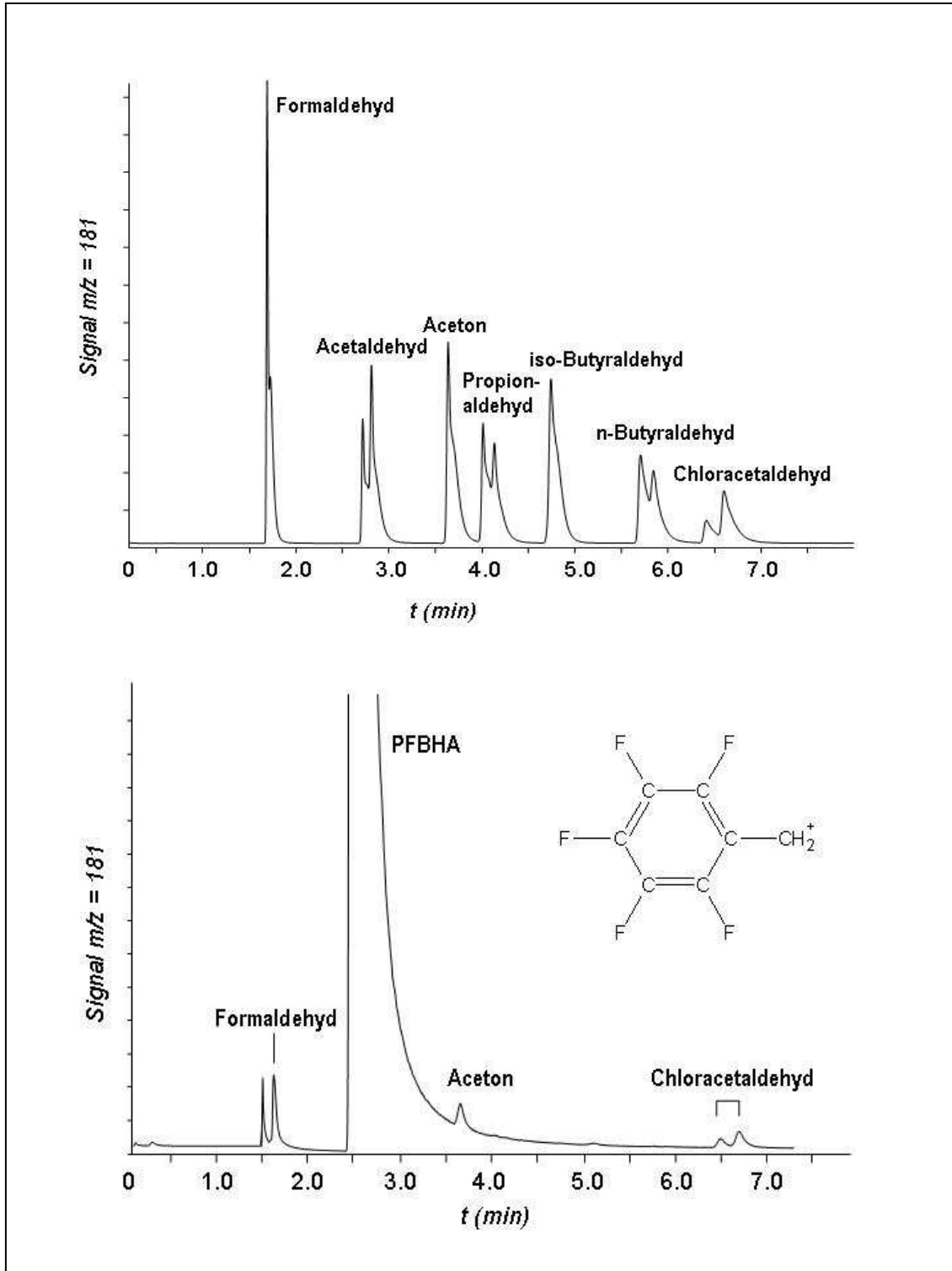


Abbildung 53: Chromatogramme der Trennung von sechs Aldehyden und Aceton als Pentafluorbenzyloxime am GC-MS (oben: Standard, unten Realprobe)



#### 4.6.2. Monochloracetat

Um die atmosphärische Bildung des MCA nachzuweisen, wurden mit den alkalisch beschichteten Denudern im Verlaufe eines Tages mehrere Luftproben hintereinander genommen. Die einzelnen Tagesverläufe sind in Abbildung 54 zusammengefasst.

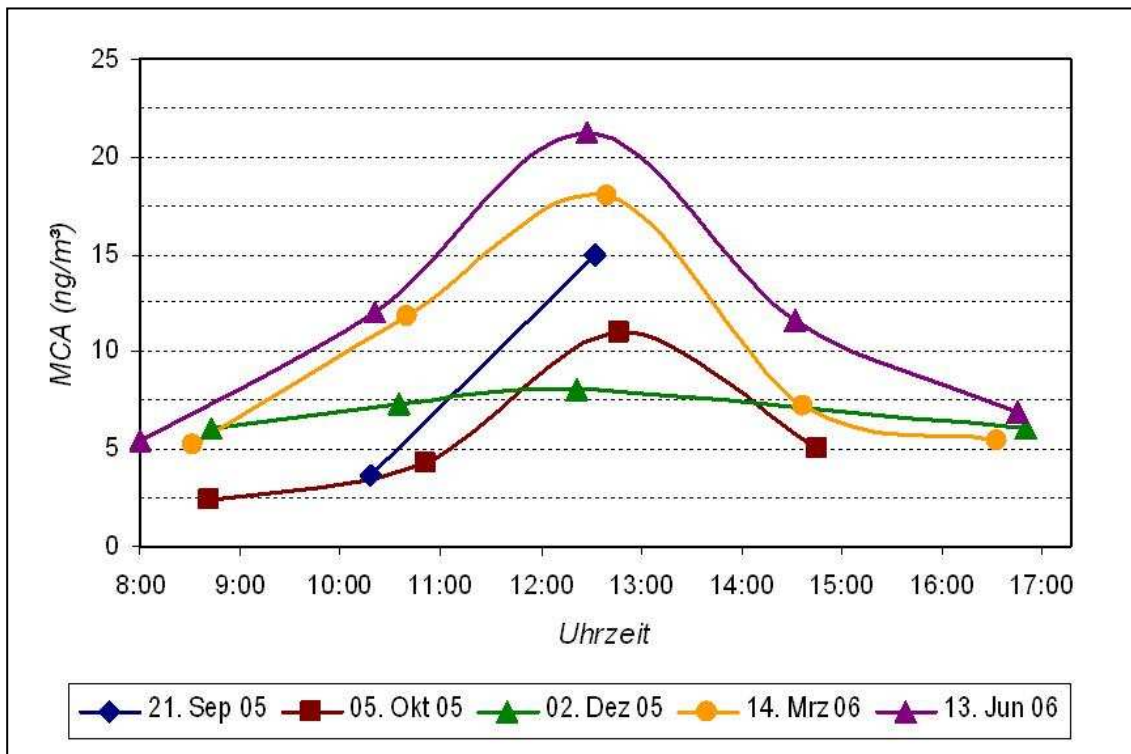


Abbildung 54: Tagesverlauf der MCA-Konzentrationen zu verschiedenen Jahreszeiten

Die gefundenen Konzentrationen liegen zwischen 2 und 20 ng/m<sup>3</sup>; sie stimmen sehr gut mit den Werten überein, die mittels SMSM und Ausbeute-Berechnung prognostiziert wurden.

Das Ansteigen der Konzentrationen am Vormittag unterstützt die Hypothese der atmosphärischen Bildung durch Prozesse, bei denen Licht benötigt wird. Die Entstehung des CAA aus Ethen und Chlor-Radikalen ist lichtabhängig, da die Entstehung der Chlor-Radikale photolytisch erfolgt. Auch die Erzeugung der OH-Radikale, die für den CAA-Abbau nötig sind, ist durch Sonneneinstrahlung bedingt (Abschnitt 2.5.3.). Die geringeren Konzentrationen am Nachmittag sind

wahrscheinlich durch Deposition, Advektions- und Verdünnungseffekte begründet. Die Hypothese wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass der Tagesverlauf der Probe vom Dezember im Vergleich zum März und Juni weniger ausgeprägt ist, denn im Winter ist die Sonneneinstrahlung am geringsten.

## 5. Zusammenfassung

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Herkunft des ubiquitär vorkommenden, phytotoxischen Monochloracetats (MCA) unter Verwendung einer Massenbilanz und eines Fugazitätsmodells zu erklären. Die grobe Bilanz offenbarte, dass atmosphärische Luft und Niederschlag am stärksten belastet sind. Somit ist Bildung in der Troposphäre mit anschließender Auswaschung, nicht aber industrielle Emission, die Hauptquelle des MCA. Außerdem wurde deutlich, dass MCA beinahe vollständig in Oberflächengewässern und im Boden abgebaut wird. Die Simulation dieses Bildungsweges mit dem Standard Multispecies Model, das auf Fugazitäten basiert, lieferte noch mehr Details. So wurden MCA-Konzentrationen prognostiziert, die mit den üblicherweise gefundenen sehr gut übereinstimmen (einige  $\text{ng/m}^3$ ). Ähnlich gute Übereinstimmungen ergaben sich bei der Berechnung über die anteiligen Ausbeuten aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Am bedeutsamsten ist dabei Ethen, und das wichtigste Zwischenprodukt ist der mutagene Chloracetaldehyd (CAA).

Das Schicksal des CAA wurde mit UV-Spektroskopie und in verschiedenen Smogkammer-Experimenten untersucht. Aufgrund der gewonnenen Ergebnisse ist zu schlussfolgern, dass CAA zu rund 40 % durch Photolyse und zu 60 % durch Reaktion mit Hydroxyl-Radikalen abgebaut wird. Während der CAA durch UV-Licht hauptsächlich in  $\text{C}_1$ -Bruchstücke gespalten wird, konnte bei der OH-Reaktion MCA als Abbauprodukt mit Ausbeuten zwischen 3 und 13 % identifiziert werden. Bei den Smogkammer-Experimenten zur Reaktion von CAA mit Ozon und Wasserstoffperoxid entstand zwar auch MCA; diese Reaktionen erwiesen sich aber als heterogen und sollten daher zur besseren Quantifizierung noch weiter untersucht werden.

Große Bedeutung im Rahmen dieser Arbeit hatte die Entwicklung einer Analysen-Methode zur Identifizierung und Quantifizierung von CAA in der atmosphärischen Luft, weil dazu bisher keine Methode etabliert ist. Direkte Bestimmung und Bestimmung als Dinitrophenylhydrazon waren nicht erfolgreich, aber Derivatisierung zum Pentafluorbenzyloxim auf Tenax und

anschließende gas-chromatographische Analyse lieferten überzeugende Ergebnisse.

Mit der entwickelten Methode konnte erstmals CAA in der Atmosphäre quantifiziert werden: die gefundenen Tagesmittelwerte lagen – je nach Wetter – zwischen 0,2 und 1,1  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Diese stimmen sehr gut mit den Konzentrationen überein, die mithilfe der Modelle auf Grundlage der Fugazitäten bzw. der anteiligen Ausbeuten prognostiziert worden sind.

Als weiterer Beweis für die atmosphärische Bildung sind die Tagesverläufe der MCA-Konzentrationen anzusehen. Mit einer bereits etablierten Methode konnten Gehalte zwischen 2 und 20  $\text{ng}/\text{m}^3$  gefunden werden. Dabei zeigte sich ein Anstieg am Vormittag, denn hier wird MCA gebildet. Nach Durchlaufen eines Maximums am Mittag sanken die Konzentrationen, weil dann Deposition und Advektion zunehmend in Erscheinung treten.

## 6. Summary

The object of this thesis was to elucidate the origin of the phytotoxic monochloroacetate (MCA) which is ubiquitously present in the environment. A mass balance model and a model based on fugacity were used. The mass balance that was drawn up was quite rough but it showed that the most burdened compartments are ambient air and precipitation. Hence, it is possible to conclude that MCA is not emitted during industrial processes but rather formed in the atmosphere and subsequently washed out. The mass balance model also illustrates that MCA is degraded almost completely in surface waters and in soil. Simulating this formation pathway with the help of the Standard Multispecies Model, concentrations of MCA were obtained which were in perfect agreement with the concentrations usually found. A good correspondence was also found when the concentrations were calculated using the yield fractions of several hydrocarbons as potential precursors. The most important of the latter turned out to be ethene, and chloroacetaldehyde (CAA) is considered to be the most important intermediate.

The fate of CAA was investigated by UV spectroscopy and also in several smog chamber experiments. The results show that CAA is degraded to about 40 % by photolysis and to 60 % by oxidation by OH radicals. MCA was found as product from the latter reaction in yields of 3 to 13 %. Other experiments on the reaction of CAA with ozone and hydrogen peroxide also led to the formation of MCA but these reactions turned out to be heterogeneous. Therefore, they should be investigated in more detail to quantify their kinetics and to assess their importance or contribution to CAA degradation and MCA formation, respectively.

The development of an analytical method for identification and quantification of CAA in ambient air was a major aim of this work. Unfortunately, direct determination and analysis as dinitrophenylhydrazone derivative were not successful. Enrichment on Tenax as pentafluorobenzoyloxime followed by gas-chromatography gave convincing results.

Applying the developed method CAA was determined in the ambient air. Depending on the weather the mean average concentrations were 0.2 during

cloudy sky and  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$  when the sky was clear. This is in good agreement with the values calculated on basis of the fugacity model or with the yield fractions of the potential precursors, respectively. Furthermore these findings confirm the hypothesis of formation in the atmosphere.

In ambient air MCA concentrations between 2 and  $20 \text{ ng}/\text{m}^3$  were found using a formerly established standard method. The values in the course of the day gave another proof of its atmospheric formation. In the morning hours, concentrations increase due to formation of MCA. At noon there is a maximum, and in the afternoon concentrations decrease as deposition and advection occur.

## 7. Literatur

- Atkinson, R, Aschmann, SM, Winer, AM, Pitts Jr., JN, „Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with a series of carbonyls at 296 K“, *Int. J. Chem. Kin.*, **13**, 1981: 1133-1142
- Atkinson, R, Lloyd, AC, „Evaluation of kinetic and mechanistic data for modelling of photochemical smog“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **13**, 1984: 315-344
- Atkinson, R, „Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions“, *Chem. Rev.* **85**, 1985: 69-201
- Atkinson, R, Baulch, DL, Cox, RA, Hampson Jr., RF, Kerr, JA, Troe, J, „Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: supplement III“, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1989: 881-1097
- Atkinson, R, „Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes“, *Atmos. Chem. Phys.* **3**, 2003: 2233-2307
- Baéz, AP, Padilla, HG, García, RM, Belmont, RD, Torres, MCB, „Measurements of carbonyls in a 13-story building“, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **11**, 2004: 400-404
- Bailey, PS, „Ozonation in organic chemistry“, Academic Press, New York, 1982
- Bakeas, EB, Economou, AG, Siskos, PA, Frank, H, „Determination of chloroacetates in atmospheric particulate matter“, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2003: 2336-2339
- Balestra-Garcia, C, LeBras, G, MacLeod, H, „Kinetic study of the reactions OH + mono-, di- and trichloroacetaldehyde and acetaldehyde by laser photolysis-resonance fluorescence at 298 K“, *J. Phys. Chem.* **96**, 1992: 3311-3316
- Banerji, KK, „Kinetics and mechanism of the oxidation of aliphatic aldehydes by sodium n-bromoarylsulphonamides in acid solution“, *Tetrahedron* **43**, 1987: 5949-5954
- Benson, SW, „The foundations of chemical kinetics“, Robert Krieger Publishing Company, Malabar, 1982
- Berg, M, Müller, SR, Mühlemann, J, Wiedmer, A, Schwarzenbach, RP, „Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid

- in rain and natural waters in Switzerland“, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2000: 2675-2683
- Brimblecombe, P, „Air composition and chemistry“, Cambridge University Press, Cambridge, 1996
- BUA GDCh Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe, „Stoffbericht 127, Monochloressigsäure“, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1994
- Cahill, TM, Cousins, I, Mackay, D, „General fugacity-based model to predict the environmental fate of multiple chemical species“, *Environ. Toxicol. Chem.* **22**, 2003: 483-493
- Cancho, B, Ventura, F, Galceran, MT, „Determination of aldehydes in drinking water using pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and solid-phase microextraction“, *J. Chrom. A* **943**, 2001: 1-13
- Cerqueira, MA, Pio, CA, Gomes, PA, Matos, JS, Nunes, TV, „Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal“, *Sci. Total Environ.* **313**, 2003: 49-60
- Chandra, AK, Uchimaru, T, „Reaction of OH radical with mono-, di- and trichloroacetaldehyde: an ab initio study“, *J. Comput. Chem.* **22**, 2001: 1509-1521
- Christoph, EH, „Bilanzierung und Biomonitoring von Trifluoracetat“, Dissertation, Universität Bayreuth, 2002
- Colbeck, I, „Particle emission from outdoor and indoor sources“, in: Kouimtzis, T, Samara, C, „Airborne particulate matter“, Springer, Berlin, 1995: 1-33
- DeBruyn, WJ, Duan, SX, Shi, XQ, Davidovits, P, „Tropospheric heterogeneous chemistry of haloacetyl and carbonyl halides“, *Geophys. Res. Lett.* **19**, 1992: 1939-1942
- Diez, A, Alvarez, MJ, Prieto, MI, Bautista, JM, Garrido-Pertierra, A, „Monochloroacetate dehalogenase activities of bacterial strains isolated from soil“, *Canad. J. Microbiol.* **41**, 1995: 730-739
- Dojlido, J, Zbiec, E, Świetlik, R, „Formation of the haloacetic acids during ozonation and chlorination of water in Warsaw waterworks (Poland)“, *Wat. Res.* **33**, 1999: 3111-3118



- ECB European Chemicals Bureau, „Risk assessment report monochloroacetic acid (MCAA)“, European Commission – Joint Research Centre, Institute for Health and Consumer Protection, Luxembourg, 2005
- Eitel, W, „The physical chemistry of silicates“, University of Chicago Press, Chicago, 1954
- Ellis, DA, Hanson, ML, Sibley, PK, Shahih, T, Fineberg, NA, Solomon, KR, Muir, DCG, Mabury, SA, „The fate and persistence of trifluoroacetic acid and chloroacetic acid in pond waters“, *Chemosphere* **42**, 2001: 309-318
- Elmore, JD, Wong, JL, Laumbach, AD, Streips UN, „Vinyl chloride mutagenicity via the metabolites chlorooxirane and chloroacetaldehyde monomer hydrate“, *Biochim. Biophys. Acta* **442**, 1976:405-419
- EPA 552.1 „Haloacetic acids and Dalapon by ion exchange liquid-solid extraction and GC with electron capture detector“, in: „Methods for determination of organic compounds in drinking water, supplement II“, Environmental Protection Agency, Washington, 1992
- EPA 552.2 „Haloacetic acids and Dalapon by liquid-liquid extraction, derivatization and GC with electron capture detector“, in: „Methods for determination of organic compounds in drinking water, supplement III“, Environmental Protection Agency, Washington, 1995
- Ferrari, CP, Durand-Jolibois, R, Carlier, P, Jacob, V, Roche, A, Foster, P, Fresnet, P, „Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere“, *Analusius* **27**, 1999: 45-53
- Ferronato, C, Orlando, JJ, Tyndall, GS, „Rate and mechanism of the reactions of OH and Cl with 2-methyl-3-buten-2-ol“, *J. Geophys. Res. D* **103**, 1998: 25579-25586
- Finlayson-Pitts, BJ, Pitts Jr., JN, „Chemistry of the upper and lower Atmosphere: Theory, experiments and application“, Academic Press, San Diego, 2000
- Frank, H, Scholl, H, Renschen, D, Rether, B, Laouedj, A, Norokorpi, A, „Haloacetic acids, phytotoxic secondary air pollutants“, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **1**, 1994: 4-14

- Frank, H, Renschen, D, Klein, A, Scholl, H, „Trace analysis of airborne haloacetates“, *J. High Resol. Chromatogr.* **18**, 1995: 83-88
- Frank, H, Peichl, L, Binniker, H, Baumeister, W, Vierle, O, „Monitoring von Haloacetaten als phytotoxischen (F)CKW-Abbauprodukte in Nadelproben aus dem LfU-Standortfichtenmessnetz“, *BayLfU* **151**, 1998:172-180
- Gay, BW, Hanst, PL, Bufalini, JJ, Noonan, RC, „Atmospheric oxidation of chlorinated ethylenes“, *Environ. Sci. Technol.* **10**, 1976: 58-66
- George, C, Lagrange J, Lagrange, P, Mirabel, P, Pallares C, Ponche, JL, „Heterogeneous chemistry of trichloroacetylchloride in the atmosphere“, *J. Geophys. Res. D* **99**, 1994: 1255-1262
- Grosjean, D, Fung, K, „Collection efficiency of cartridges and microimpingers for sampling of aldehydes in air as 2,4-dinitrophenylhydrazones“, *Anal. Chem.* **54**, 1982: 1221-1224
- Grosjean, D, „Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 5. Unsaturated halogenated aliphatics: allyl chloride, chloroprene, hexachlorocyclopentadiene, vinylidene chloride“, *J. Air Waste Manage. Assoc.* **41**, 1991: 182-189
- Grosjean, E, Green, PG, Grosjean, D, „Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative chemical ionization mass spectrometry“, *Anal. Chem.* **71**, 1999: 1851-1861
- Guo, H, Lee, SC, Louie, PKK, Ho, KF, „Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong“, *Chemosphere* **57**, 2004: 1363-1372
- Hobbs, PV, „Introduction to atmospheric chemistry“, Cambridge University Press, Cambridge, 2000
- Hoshika, Y, Takata, Y, „Gas chromatographic separation of carbonyl compounds as their 2,4-dinitrophenylhydrazones using glass capillary columns“, *J. Chrom.* **120**, 1976: 378-389
- Jagiella, S, „Thermische Stabilität von Carbonylradikalen in der Gasphase“, Dissertation, Universität Stuttgart, 2005

- Kallio, H, Linko, RR, Kaitaranta, J, „Gas-liquid chromatographic analysis of 2,4-dinitrophenylhydrazones of carbonyl compounds“, *J. Chrom.* **65**, 1972: 355-360
- Klein, A, „Halogenierte Essigsäuren in der Umwelt“, Shaker-Verlag, Aachen, 1997
- Kühn, R, Pattard, M, „Results of the harmful effects of water pollutants to green algae in the cell multiplication inhibition test“, *Water Res.* **24**, 1997: 31-38
- Libuda, H-G, „Spektroskopische und kinetische Untersuchungen an halogenierten Carbonylverbindungen von atmosphärischem Interesse“, Dissertation, Universität Wuppertal, 1992
- Litvak, ME, „Biogenic non-methane hydrocarbons“, in: Potter, TD, Colman, BR, „Handbook of weather, climate, and water: atmospheric chemistry, hydrology, and societal impacts“, Wiley, New York, 2003
- Mackay D, „Multimedia environmental models: the fugacity approach“, Lewis, Boca Raton, 2001
- Manning, M, Treacy, J, Sidebottom, H, „Kinetics and mechanisms for the reaction of Cl atoms with halogenated alcohols“, in: Borrell, PM, Borrell, „Proceedings of EUROTRAC Symposium '98“, WITpress, Southampton, 1999
- Martin, JW, Mabury, SA, Wong, CS, Noventa, F, Solomon, KR, Alaei, M, Muir, DCG, „Airborne haloacetic acids“, *Environ. Sci. Technol.* **37**, 2003: 2889-2897
- Martinez, RI, „The mechanism of O<sub>3</sub>-aldehyde reactions“, *Int. J. Chem. Kin.* **14**, 1982: 237-249
- Meese, CO, „Synthese von (Pentafluorphenyl)diazomethan und 1-(Pentafluorphenyl)diazoethan“, *Liebig's Annalen der Chemie* **8**, 1985: 1711-1714
- Meylan, WM, Howard, PH, „Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone“, *Chemosphere* **26**, 1993: 2293-2299

- Neitzel, PL, Grischek, T, Nestler, W, „Verhalten von Chloressigsäuren in der aquatischen Umwelt und speziell bei der Uferfiltration der Elbe“, *Vom Wasser* **92**, 1999: 275-295
- NIOSH 2015 „Chloroacetaldehyde“, *Manual of Analytical Methods*, 1994
- Nolting, F, Behnke, W, Zetzsch, C, „A smog chamber for studies of the reactions of terpenes and alkanes with ozone and hydroxyl“, *J. Atm. Chem.* **6**, 1988: 47-59
- Normag, Katalog Technische Informationen Laborglasgeräte 2005
- Ohata, H, Otsuka, M, Ohmori, S, „Determination of acetaldehyde in biological samples with electron-capture detection“, *J. Chrom. B* **693**, 1997: 297-305
- Orlando, JJ, Geoffrey, GS, Bilde, M, Ferronato, C, Wallington TJ, Vereecken, L, Peeters, J, „Laboratory and theoretical study of the oxy radicals in the OH- and Cl-initiated oxidation of ethylene“, *J. Phys. Chem. A* **102**, 1998: 8116-8123
- Orlando, JJ, Tyndall, GS, „Oxidation mechanisms for ethyl chloride and ethyl bromide under atmospheric conditions“, *J. Phys. Chem. A* **106**, 2002: 312-319
- Orlando, JJ, Tyndall, GS, Apel, EC, Riemer, DD, Paulson, SE, „Rate coefficients and mechanisms of the reaction of Cl-atoms with a series of unsaturated hydrocarbons under atmospheric conditions“, *Int. J. Chem. Kin.* **35**, 2003: 334-353
- OSHA No. 76, „Chloroacetaldehyde“, 1989
- Otto, M, „Analytische Chemie“, VCH, Weinheim, 1995
- Pankow, JF, Luo, W, Isabelle, LM, Bender, DA, Baker, RJ, „Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent absorption/thermal desorption and gas chromatography/mass spectrometry“, *Anal. Chem.* **70**, 1998: 5213-5221
- Rannug, U, Göthe, R, Wachtmeister CA, „The mutagenicity of chloroethylene oxide, chloroacetaldehyde, 2-chloroethanol and chloroacetic acid, conceivable metabolites of vinyl chloride“, *Chem. Biol. Interact.* **12**, 1976: 251-263

- Reimann, S, „Chloressigsäuren in Hydrosphäre und Biosphäre“, Dissertation Universität Tübingen, 1996
- Reimann, S, Grob, K, Frank, H, „Environmental chloroacetic acids in foods analyzed by GC-ECD“, *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **87**, 1996A: 212-222
- Reimann, S, Grob, K, Frank, H, „Chloroacetic acids in rainwater“, *Environ. Sci. Technol.* **30**, 1996B: 2340-2344
- Richardson, SD, Thruston Jr., AD, Caughran, TV, Chen, PH, Collette, TW, Schenck, KM, Lykins Jr., BW, Rav-Acha, C, Glezer, V, „Identification of new drinking water disinfection by-products from ozone, chlorine dioxide, chloramine and chlorine“, *Water Air Soil Pollut.* **123**, 2000: 95-102
- Römpp, A, Klemm, O, Fricke, W, Frank, H, „Haloacetates in fog and rain“, *Environ. Sci. Technol.* **35**, 2001:1294-1298
- Rosen, I, „Polymers of haloaldehydes“, *Polymer Reprints* **7**, 1966: 221-226
- Sandner, F, Dott, W, Hollender, J, „Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method“, *Int. J. Hyg. Environ. Health* **203**, 2001: 275-279
- Sato, K, Hyodu, M, Takagi, J, Aoki, M, Noyori, R, „Hydrogen peroxide oxidation of aldehydes to carboxylic acids: an organic solvent-, halide- and metal-free procedure“, *Tetrahedron Lett.* **41**, 2000: 1439-1442
- Satterfield, CN, Case, LC, „Reaction of aldehyde and hydrogen peroxide in aqueous solution“, *Ind. Eng. Chem.* **46**, 1954: 998-1001
- Sawada, S, Totsuka, T, „Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene“, *Atmos. Environ.* **20**, 1986:821-832
- Scollard, DJ, Treacy, JJ, Sidebottom, HW, Balestra-Garcia, C, Laverdet, G, LeBras, G, MacLeod, H, Téton, S, „Rate constants for the reactions of hydroxyl radicals and chlorine atoms with halogenated aldehydes“, *J. Phys. Chem.* **97**, 1993: 4683-4688
- Scott, BF, Mactavish, D, Spencer, C, Strachan, WMJ, Muir, DCG, „Haloacetic acids in Canadian lake waters and precipitation“, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2000: 4266-4272

- Shriner, R, „The systematic identification of organic compounds“, Wiley, New York, 1998
- Sidebottom, H, Franklin, J, „The atmospheric fate and impact of hydrochlorofluorocarbons and chlorinated solvents“, *Pure Appl. Chem.* **68**, 1996: 1757-1769
- Starcke, J, Zabel, F, Elsen, L, Nelsen, W, Barnes, I, Becker, KH, „Atmospheric behaviour of chloroacetaldehydes“, in: Restelli, G, Angletti, G, „Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants“, Kluwer, Dordrecht, 1990
- Stedmann, DH, Niki, H, „Ozonolysis rates of some atmospheric gases“, *Environm. Lett.* **4**, 1973: 303-310
- Su, CC, Lin, CK, Wu, CC, Lien, MH, „Ab initio study on the keto-enol tautomerism of the  $\alpha$ -substituted acetaldehydes  $\text{XH}_2\text{CCHO}$  ( $\text{X} = \text{H}, \text{BH}_2, \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{F}, \text{CN}, \text{NC}$  and  $\text{Cl}$ ): comparison with the tautomerism in  $\alpha$ -substituted acetaldimines and acetyl derivatives“, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1999: 3289-3293
- Thomas, MP, Ackermann, HJ, Kuchar, EJ, „Determination of chloroacetaldehyde-2,4-dinitrophenyl hydrazone in apples, peaches, and cherries“, *J. Agr. Food Chem.* **14**, 1966: 613-614
- Tsai, SW, Que Hee, SS, „A new passive sampler for regulated workplace aldehydes“, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* **14**, 1999: 255-262
- Tuazon, EC, Atkinson, R, Winer, AM, Pitts Jr., JN, „A study of the atmospheric reactions of 1,3-dichloropropene and other selected organochlorine compounds“, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **13**, 1984:691-700
- Tuazon, EC, Atkinson, R, Aschmann, SM, Goodman, MA, Winer, AM, „Atmospheric reactions of chloroethenes with the OH radical“, *Int. J. Chem. Kin.* **20**, 1988: 241-265
- Tuazon, EC, Atkinson, R, Aschmann, SM, „Kinetics and products of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical and ozone with allyl chloride and benzyl chloride at room temperature“, *Int. J. Chem. Kin.* **22**, 1990: 981-988
- Uchiyama, S, Hasegawa, S, „Investigation of a long-term sampling period for monitoring volatile organic compounds in ambient air“, *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2000: 4656-4661

- Van Den Berg, F, Roos, AH, Tuinstra, LGMT, Leistra, M, „Measured and computed concentrations of 1,3-dichloropropene and methyl isothiocyanate in air in a region with intensive use of soil fumigants“, *Water Air Soil Pollut.* **78**, 1994: 247-264
- VDI 3862 „Messen aliphatischer und aromatischer Aldehyde und Ketone nach dem DNPH-Verfahren (Gaswaschflaschen-Methode und Kartuschen-Methode“, VDI/DIN-Handbuch Reinhaltung der Luft, Band 5, Verein Deutscher Ingenieure, Düsseldorf, 2000
- Wallington, TJ, Andino, JM, Japar, SM, „FTIR study on the self-reaction of  $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{O}_2$  radicals in air at 295 K“, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 1990: 189-194
- Wiesenthal, K, Jehlar, A, Quee Hee, SS, „Synthesis of the O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)hydroxylamine oximes of selected carbonyl compounds and their determination by liquid chromatography with ultraviolet detection“, *J. AOAC Int.* **83**, 2000: 859-869
- Williams, DT, LeBel, GL, Benoit, FM, „Disinfection by-products in Canadian drinking water“ *Chemosphere* **34**, 1997: 299-316
- Wu, LJ, Que Hee, SS, „A solid sorbent personal air sampling method for aldehydes“, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* **56**, 1995: 362-367
- Zurek, G, Luftmann, H, Karst, U, „HPLC-APCI-MS with calibration based on stable isotope labelled internal standards for the quantification of carbonyls in air samples“, *Analyst* **124**, 1999:1291-1295

## **Selbständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe angefertigt habe. Ich habe keine anderen als die angeführten Quellen benutzt. Sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Ich erkläre außerdem, dass dies der erste Versuch ist, eine Dissertation einzureichen. Ich habe keine gleichartige Doktorprüfung an einer anderen Hochschule nicht bestanden.

Chemnitz, 18. Juni 2007

Franziska Herrmann