

KURZFASSUNG DER DISSERTATION VON SASCHA NEHR

Mechanistic studies on the OH-initiated atmospheric oxidation of selected aromatic hydrocarbons

Diverse organische Chemikalien werden sowohl von biogenen als auch anthropogenen Quellen in die Erdatmosphäre freigesetzt. Die Größenordnung der globalen Emissionsrate flüchtiger organischer Verbindungen (volatile organic compounds, VOCs) wird mit 1012 g pro Jahr abgeschätzt. Emissionen der terrestrischen Vegetation, insbesondere von tropischen Wäldern, zählen zu den Hauptquellen biogener VOCs. Vorherrschende anthropogene VOC-Quellen sind unvollständige Verbrennungsprozesse sowie die Lösungsmittelverdampfung an industriellen Produktionsstandorten. Die enorme Emissionsrate von VOCs wird durch eine entsprechende Destruktionsrate ausgeglichen. Sobald VOCs in die Erdatmosphäre emittiert werden, erfolgt ihre Oxidation durch Hydroxyl- (OH) und Nitratradikal-initiierte (NO_3) Reaktionen, durch Ozonolyse sowie durch Photolyse. Für die meisten VOCs ist die OH-initiierte troposphärische Oxidation der Hauptabbaupfad. In der Gegenwart von Stickoxiden (NO_x , Summe von NO und NO_2) führt die Oxidation von VOCs sowohl zur Bildung von oxygenierten flüchtigen organischen Verbindungen (oxygenated volatile organic compounds, OVOCs) als auch zur Bildung von Oxidantien wie Ozon (O_3) und anorganischen Säuren. Außerdem entstehen kurzlebige Radikalspezies wie Hydroperoxyradikale (HO_2) und organische Peroxyradikale (RO_2) als Zwischenprodukte der komplexen Reaktionssequenzen. Viele VOCs und OVOCs wirken toxisch und karzinogen. Sie können Atemwegserkrankungen und kardiovaskuläre Erkrankungen hervorrufen. Kohlendioxid (CO_2) ist das vollständig oxidierte Endprodukt des VOC-Abbaus. CO_2 beeinflusst die Strahlungsbilanz der Erde durch Absorption infraroter Strahlung. Heutzutage wird weltweit die Schadstoffbelastung der Atmosphäre im Zusammenhang mit dem Klimawandel sowie den Auswirkungen auf die Gesundheit des Menschen diskutiert.

In der urbanen Umgebung werden die Emissionen durch die Nutzung fossiler Kraftstoffe bestimmt. Aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Alkylbenzole und Hydroxybenzole gehören hier zu den häufigsten Spurengasen. Bis zu 40 % des OH-Konsums ist auf die Reaktion mit Aromaten zurückzuführen. Daher bestimmen aromatische Kohlenwasserstoffe häufig die Atmosphärenchemie in Städten, industrialisierten Gebieten sowie Verkehrsballungszentren. Um den Einfluß der Luftbelastung durch Aromaten bewerten zu können, wird ein detailliertes Verständnis der Degradationsprozesse benötigt. Der Master Chemical Mechanism (MCM) ist eine explizite mechanistische Darstellung mit über 100 VOCs einschließlich 18 Aromaten. Er wurde zur verbesserten Vorhersage der O_3 - und OVOC-Bildung entwickelt. Die aktuelle Version (MCMv3.2) weist erhebliche Schwachstellen auf, die die korrekte Abbildung der OH-initiierten atmosphärischen

Oxidationsmechanismen von Aromaten betreffen. Neuartige Ansätze zur Untersuchung der atmosphärischen Degradationsprozesse werden in der vorliegenden Arbeit präsentiert:

Zunächst wurde in gepulsten kinetischen Experimenten die prompte HO_2 -Bildung aus den Reaktionen von OH mit Aromaten untersucht. Alle Studien wurden unter atmosphärischen Bedingungen mit dem OH-Reaktivitäts-Instrument durchgeführt. Die Methode basiert auf der Blitzlichtphotolyse gekoppelt mit der Laser-induzierten Fluoreszenz zum Nachweis von OH. In dieser Arbeit wurde das vorhandene Instrument auf den Nachweis von HO_2 -Radikalen erweitert. Die Experimente ermöglichen die Bestimmung der Reaktionskinetik und Ausbeute der HO_2 -Bildung. Diese Untersuchungen stellen einen komplementären Ansatz zu früheren Produktstudien dar und reduzieren die Unsicherheiten bezüglich primärer Oxidationsschritte.

Weiterhin wurden Experimente mit Aromaten in der Atmosphärensimulationskammer SAPHIR am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Diese Experimente dienen der Bewertung aktueller photochemischer Modelle des MCMv3.2. SAPHIR ist mit einer einzigartigen Kombination analytischer Instrumente ausgestattet, die eine detaillierte Auswertung von HO_x - und NO_x -Budgets sowie die Bestimmung primärer Ausbeuten an Phenolen ermöglicht.

Es wurde gezeigt, dass der MCMv3.2 gravierende Mängel aufweist, die auf Unsicherheiten in der mechanistischen Repräsentation der Ringfragmentierung zurückzuführen sind. Diese Unzulänglichkeiten betreffen vor allem die Bildung von Peroxyradikalen, die Konversion von NO zu NO_2 sowie die O_3 -Produktion. Konzeptionelle Ideen zur Beseitigung dieser Mängel sowie ein verbesserter Mechanismus wurden vorgestellt. Bezüglich der primären Ausbeuten von Phenolen und Epoxiden bestätigen die Ergebnisse dieser Arbeit die Empfehlungen des MCMv3.2. Ermittelte Phenol- und Epoxid-Ausbeuten befinden sich in guter Übereinstimmung mit den MCMv3.2-Werten. Die komplementären Ergebnisse der gepulsten kinetischen Experimente bestätigen weiterhin die kombinierten Ausbeuten von Phenolen und Epoxiden.