

**Atmosphärische Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe
im Großraum Berlin/Brandenburg:
Meßtechnik, Bestandsaufnahme und
Beiträge zur lokalen Photooxidantienbildung**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt im Fachbereich Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von

Jörg Winkler
aus Karben

Frankfurt (2001)

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	9
1.1 ZIELE DER ARBEIT.....	10
2 THEORETISCHER HINTERGRUND	11
2.1 DIE PHOTOCHEMIE DER TROPOSPHÄRE	11
2.1.1 Hydroxylradikale.....	11
2.1.2 Abbaumechanismen der Kohlenwasserstoffe.....	12
2.1.3 Troposphärisches Ozon.....	18
2.2 QUELLEN VON NICHTMETHAN-KOHLLENWASSERSTOFFEN	20
2.2.1 Anthropogene Emissionen.....	20
2.2.2 Biogene Emissionen	22
2.3 REAKTIVITÄTSSKALEN FÜR ORGANISCHE VERBINDUNGEN	24
2.4 METEOROLOGISCHE EINFLÜSSE	26
3 EXPERIMENTELLER TEIL.....	29
3.1 ANALYTIK VON NICHTMETHAN-KOHLLENWASSERSTOFFEN	29
3.1.1 Aufbau und Funktionsweise des HC-2010 Gaschromatographen	29
3.1.2 Probeneinlaß.....	31
3.1.3 Synthetische Gasstandards.....	32
3.1.4 Ozonscrubber	34
3.1.5 Feuchtekonditionierung	35
3.2 INTERNE QUALITÄTSSICHERUNG.....	38
3.2.1 Identifizierung der Peaks und Auswertung der Chromatogramme.....	38
3.2.2 Optimierung der chromatographischen Trennung	40
3.2.3 Bestimmung der Durchbruchsvolumina.....	45
3.2.4 Kalibrierung.....	50
3.2.5 Bestimmung des Memory-Effekts	53
3.2.6 Blindwerte und Nachweisgrenzen	56
3.3 EXTERNE QUALITÄTSSICHERUNG.....	60
3.3.1 Ringversuche	60
3.3.2 Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen.....	63
3.3.3 Immissionsvergleichsmessung in Blossin.....	65

3.3.4 Datenqualität der Kohlenwasserstoffmessungen.....	66
3.4 FLUGZEUGMESSUNGEN VON KOHLENWASSERSTOFFEN.....	71
3.4.1 Probenahme von Kohlenwasserstoffen mittels Edelstahlkanister	72
3.4.2 Analyse der Kanister.....	72
3.5 WEITERE CHEMISCHE MESSGRÖßEN.....	73
3.5.1 Messung von Ozon (O_3).....	73
3.5.2 Messung von Stickoxiden (NO_x).....	74
3.5.3 Messung von Carbonylverbindungen.....	75
4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER BERLIOZ-FELDMESSUNGEN	
.....	76
4.1 DIE BERLIOZ FELDMESSKAMPAGNE	76
4.2 DATENVERFÜGBARKEIT DER KOHLENWASSERSTOFFMESSUNGEN.....	79
4.3 STATISTISCHE ANALYSE DER KOHLENWASSERSTOFFMESSUNGEN.....	80
4.4 MITTLERE TAGESGÄNGE.....	90
4.5 KORRELATIONEN ZWISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN	93
4.6 IDENTIFIKATION VON ANTHROPOGENEN QUELLEN	98
4.7 ABSCHÄTZUNG EINER MITTLEREN HYDROXYLRADIKALKONZENTRATION	102
4.8 BIOGENE KOHLENWASSERSTOFFE.....	104
4.9 VERTIKALPROFILE	108
5 BEITRAG VON ANTHROPOGENEN UND BIOGENEN	
KOHLENWASSERSTOFFEN ZUR LOKALEN	
PHOTOOXIDANTIENBILDUNG	116
5.1 MITTLERE OH-REAKTIVITÄT.....	116
5.2 FALLSTUDIEN ZUR OH-REAKTIVITÄT	119
5.3 VERTIKALPROFILE DER OH-REAKTIVITÄT.....	122
6 ZUSAMMENFASSUNG.....	125
7 LITERATURVERZEICHNIS	130
8 ANHANG.....	141
8.1 TABELLEN.....	141

8.2 KONVERTIERUNG DER CHROMATOGRAMME	149
8.3 TAGESGÄNGE DER METEOROLOGISCHEN MEßGRÖßEN UND ANORGANISCHEN SPURENGASE WÄHREND BERLIOZ	150
8.4 TAGESGÄNGE DER KOHLENWASSERSTOFFE WÄHREND BERLIOZ.....	152

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

BERLIOZ	Berlin Ozonexperiment
BMBF	Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie
BTU	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
BUGH	Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
CTM	Chemie-Transport-Modell
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
DQZ	Datenqualitätsziele
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flammen-Ionisations-Detektor
FZJ	Forschungszentrum Jülich, Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre
GC	Gaschromatograph
GPS	Global Positioning System
HPLC	High-Pressure Liquid Chromatography
IC	Ionenchromatographie
I.D.	Inner diameter, Innendurchmesser
IFU	Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung, Forschungszentrum Karlsruhe
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart
KW	Kohlenwasserstoff
LIDAR	Light Detection and Ranging
LIF	Laser Induced Fluorescence
LMU	Ludwig-Maximilian Universität München, Lehrstuhl für Bioklimatologie
MACR	Methacrolein = 2-Methylpropen-3-al
MBO	2-Methyl-3-Buten-2-ol
MCM	Master Chemical Mechanism
MESZ	Mitteuropäische Sommerzeit
MPI	Max-Planck Institut für Chemie, Mainz
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -Butylether
MVK	Methyl-Vinyl-Keton = 1-Buten-3-al

NCAR	National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, USA
NIST	National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, USA
NMHC	Nonmethane Hydrocarbons (Nichtmethan Kohlenwasserstoffe)
NPL	National Physics Laboratory, Middlesex, U.K.
Nwg	Nachweisgrenze
O.D.	Outer diameter, Außendurchmesser
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PBL	Planetary Boundary Layer (planetarische Grenzschicht)
PAN	Peroxyacetylnitrat
PLOT	Porous Layer Open Tubular
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential
POPCORN	Photooxidant Formation by Plant emitted Comounds and OH Radicals in North-Eastern Germany
PPCP	Photochemical PAN Creation Potential
PSS	Photostationary State (photostationäres Gleichgewicht)
PTFE	Ploytetrafluoroethylen
QS	Qualitätssicherung
SL	Synthetische Luft
SOP	Standard Operation Procedure
TFS	Troposphärenforschungsschwerpunkt
UPS	United Parcel Service
UT	Universal Time
VOC	Volatile Organic Compounds (leichtflüchtige organische Verbindungen)
ZAL	Zentrales Analytisches Labor
ZUF	Zentrum für Umweltforschung der J. W. Goethe-Universität Frankfurt/M

1 Einleitung

Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe sind in Gegenwart von Stickstoffoxiden (NO, NO₂) wichtige Vorläufersubstanzen von troposphärischen Photooxidantien wie Ozon, Peroxyacetylnitrat (PAN) oder Salpetersäure. Diese werden beim photochemischen Metabolismus gasförmiger organischer Verbindungen durch Hydroxylradikale unter Einwirkung von Sonnenlicht gebildet (*Atkinson, 2000*). Das konzentrationsmäßig wichtigste Photooxidans, Ozon, trägt als Treibhausgas nicht nur zur globalen Erderwärmung bei, sondern ist in höheren Konzentrationen auch gesundheitsschädlich für den Menschen (*Brauer und Brook, 1997; IPCC, 1990*).

Zeitlich und räumlich hochaufgelöste Messungen leichtflüchtiger Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (C₂-C₁₀) sind bislang für die Bundesrepublik Deutschland, beziehungsweise das angrenzende europäische Ausland, nur sporadisch vorhanden. Dies liegt an den hohen Anforderungen, die durch die Vielzahl der isomeren Verbindungen und die teilweise äußerst geringen Konzentrationen von nur einigen nmol/m³ an die verwendete Analytik gestellt werden. Kommerzielle Meßverfahren sind erst in jüngster Zeit verfügbar geworden (*Konrad und Volz-Thomas, 2000*).

Anthropogene Kohlenwasserstoffe stammen vornehmlich aus Emissionen des Straßenverkehrs und dem Gebrauch von Lösungsmitteln aller Art. Biogene Kohlenwasserstoffe werden hauptsächlich aus den Wäldern emittiert (*Friedrich und Obermaier, 1999*). Über das Ausmaß einer anthropogenen Beeinflussung der Luftqualität durch eine dicht besiedelte Großstadt, im Vergleich zum natürlichen Hintergrund, ist für europäische Umweltbedingungen erst wenig bekannt. Existierende Studien beschäftigen sich meist nur mit anthropogenen Komponenten in der Umgebung eines Ballungsraumes wie Rom (*Brocco et al., 1997*), Athen (*Rappenglück et al., 1998*), London (*Derwent et al., 1995*) oder München (*Rappenglück und Fabian, 1998*) und lassen biogene Kohlenwasserstoffe völlig unberücksichtigt.

Je nach Substanzklasse (Alkane, Alkene, Alkine, aromatische Verbindungen) unterscheiden sich die verschiedenen Kohlenwasserstoffe in ihrer Fähigkeit, bei ihrem Abbau Photooxidantien zu bilden. Um die photochemische Luftbelastung effizient zu kontrollieren, ist es nötig insbesondere die Emission der reaktiveren Vorläufersubstanzen zu reglementieren.

Gemäß dem Potential, Photooxidantien zu erzeugen, können organische Verbindungen anhand verschiedener Reaktivitätsskalen geordnet werden. Eine besonders einfach zu handhabende Reaktivitätsskala, die auf tatsächlich gemessenen Konzentrationen beruht, und nicht auf aufwendigen Modellrechnungen, ist die OH-Verlustrate (*Derwent, 1999*).

1.1 Ziele der Arbeit

Es soll eine Bestandsaufnahme der Konzentrationsverhältnisse der biogenen und anthropogenen Kohlenwasserstoffe für eine anthropogen beeinflusste, ländliche Region der Bundesrepublik Deutschland vorgenommen werden. Dies soll auf Basis von Feldmessungen geschehen, die im Vergleich zu theoretischen Emissionsbetrachtungen die tatsächlichen, realen Verhältnisse wiedergeben, und auf keinerlei Annahmen oder Abschätzungen beruhen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Bereitstellung eines leistungsfähigen Meßverfahrens für gasförmige C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe. Dazu wird ein kommerzieller Gaschromatograph eingehend charakterisiert, hinsichtlich seiner Eignung für den Feldeinsatz entsprechend erweitert und optimiert, und einer abschließenden Qualitätssicherung unterzogen.

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Durchführung und Auswertung des **Berliner Ozon Experiments BERLIOZ**, das im Sommer 1998 im Großraum Berlin/Brandenburg stattfand. Die durchgeführten Feldmessungen von Kohlenwasserstoffen wurden im Rahmen von BERLIOZ an der vom Zentrum für Umweltforschung betriebenen Bodenstation Blossin 40 km südöstlich Berlins vorgenommen. Da die Großstadt von einem nur dünn besiedelten Umland umgeben ist, kann im Untersuchungsgebiet die Beeinflussung der natürlichen Umgebung durch die anthropogen verursachte Luftverschmutzung gut untersucht werden.

Ein operationelles Ziel der Feldkampagne war unter anderem eine Bestandsaufnahme der Luftbelastung hinsichtlich anthropogener und natürlicher Kohlenwasserstoffe. Im zweiten Teil der Arbeit werden die Meßergebnisse des Feldexperiments im Sinne dieser Bestandsaufnahme ausgewertet und interpretiert. Dabei werden die chemischen und meteorologischen Prozesse identifiziert, die die am Boden beobachteten Konzentrationsverläufe maßgeblich beeinflussen. Die verschiedenen Quellen der unterschiedlichen Kohlenwasserstoffe werden bezüglich ihrer Lage und Entfernung zur Meßstation, sowie meteorologischer Einflüsse charakterisiert. Zusätzlich werden Ergebnisse von Kanistermessungen für die Auswertung herangezogen, die an Bord des vom Zentrums für Umweltforschung betriebenen Meßflugzeugs in der planetarischen Grenzschicht gesammelt wurden.

Ein weiteres Ziel von BERLIOZ war die Quantifizierung des Beitrags, den die verschiedenen anthropogenen und biogenen Substanzen zu der lokalen Photooxidantienbildung leisten. Im letzten Teil dieser Arbeit werden deshalb die gemessenen Vorläufersubstanzen in eine Reaktivitätsskala eingeordnet, mit deren Hilfe ihre Bedeutung für die lokale Photooxidantienproduktion aufgezeigt werden kann.

2 Theoretischer Hintergrund

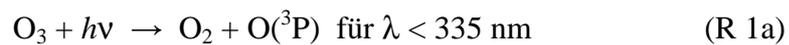
Kohlenwasserstoffe werden in der Troposphäre durch Reaktionen mit Hydroxylradikalen (OH), Nitratradikalen (NO₃) und Ozon (O₃) abgebaut, dabei kommt es zur Bildung von Peroxyradikalen (RO₂), die durch die Reaktion mit NO das für die troposphärische Ozonbilanz entscheidende Verhältnis NO₂/NO zugunsten von NO₂ verschieben. Die Photooxidation von Kohlenwasserstoffen führt deshalb zu einer Zunahme der troposphärischen Ozonkonzentration (*Finlaysson-Pitts und Pitts, 1986; Jenkin et al., 1997; Seinfeld und Pandis, 1998*).

In diesem Kapitel werden die grundlegenden Abbaumechanismen organischer Verbindungen vorgestellt, und gezeigt, wie diese das troposphärische Ozonbudget beeinflussen.

2.1 Die Photochemie der Troposphäre

2.1.1 Hydroxylradikale

Die wichtigste Quelle von Hydroxylradikalen in der Troposphäre ist die Photolyse von Ozon. Dabei entsteht zunächst atomarer Sauerstoff, der sich im Grundzustand O(³P) oder im angeregten Zustand O(¹D) befinden kann. Die angeregten Singulett-Sauerstoffatome können ihre überschüssige Energie entweder an einen Stoßpartner M (z.B. N₂, O₂) abgeben¹ und als O(³P) mit O₂ unter Rückbildung von Ozon reagieren, oder durch Reaktion mit Wasserdampf zwei OH-Radikale bilden.



Pro photolysiertem Ozonmolekül entstehen etwa 0,2 Hydroxylradikale. Die genaue Ausbeute hängt vor allem von der vorhandenen solaren Strahlungsintensität ab. Die Hydroxylradikalkonzentration schwankt in mittleren Breiten zwischen 0,3 fmol/m³ (1,5 × 10⁵ Moleküle/cm³) in der Nacht und 7,2 fmol/m³ (4 × 10⁶ Moleküle/cm³) am Tag (*Holland et al., 2000; Spivakovsky et al., 1990*).

¹ Der direkte Übergang O(¹D) → O(³P) ist multiplizitätsverboten.

2.1.2 Abbaumechanismen der Kohlenwasserstoffe

Die wichtigste Senke für leichtflüchtige organische Verbindungen (VOC) in der Troposphäre ist die Reaktion mit Hydroxylradikalen. Weitere Abbaumechanismen verlaufen über die Reaktion mit Nitradikalen (NO_3), für Alkene kann auch die Reaktion mit O_3 (Ozonolyse) von Bedeutung sein. Tabelle 2-1 faßt die troposphärischen Lebensdauern einiger Kohlenwasserstoffe bezüglich der verschiedenen Reaktionspartner zusammen. Aufgrund der hohen Dampfdrucke und der geringen Wasserlöslichkeit spielt die feuchte bzw. trockene Deposition als Senke für Kohlenwasserstoffe eine untergeordnete Rolle (Atkinson, 2000; Seinfeld, 1999).

Tabelle 2-1: Berechnete atmosphärische Lebensdauern einiger Kohlenwasserstoffe bezüglich der Reaktion mit Hydroxylradikal, Nitradikal und Ozon.

Kohlenwasserstoff	Lebensdauer bezüglich		
	OH^{a}	NO_3^{b}	O_3^{c}
Methan	5 a		
Ethan	45 d	153 a	
Propan	10 d	7 a	> 4500 a
n-Butan	4,7 d	2,8 a	> 4500 a
n-Oktan	1,3 d	240 d	
Benzol	9,4 d	> 4 a	> 4,5 a
Toluol	1,9 d	1,9 a	> 4,5 a
1,2,4-Trimethylbenzol	4,3 h	26 d	> 4,5 a
Ethen	1,4 d	225 d	10 d
Propen	5,3 h	4,9 d	1,6 d
2,3-DM-2-Buten	1,3 h	35 s	21 min
Isopren	1,4 h	49 min	1 d
α -Pinen	2,6 h	5 min	5 h

^a für eine 12-h Tageszeitkonzentration von $3,6 \text{ fmol m}^{-3}$ (2×10^6 Moleküle cm^{-3})

^b für eine 12-h Nachkonzentration von 900 fmol m^{-3} (20 pptv)

^c für ein 24-h Konzentrationsmittel von $1,3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-3}$ (28 ppbv)

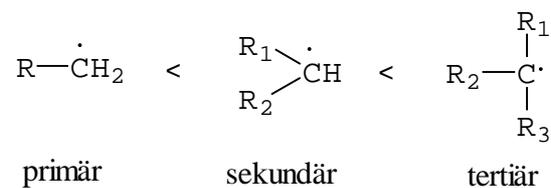
Im Folgenden wird zunächst der Reaktionsmechanismus eines n-Alkans (RH) mit OH beschrieben. Die im Anschluß vorgestellten Oxidationsmechanismen der übrigen Kohlenwasserstoffe ähneln stark dem eingangs erwähnten.

Alkane

Der Kettenstart erfolgt durch Abstraktion eines H-Atoms unter Bildung von Alkylradikalen² (R^\bullet).



Diese Reaktion stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in der Reaktionskette dar. Die Bildungsgeschwindigkeit der Alkylradikale hängt von der Bindungsenergie der CH-Bindung sowie der Stabilität des gebildeten Alkylradikals ab, und nimmt somit von primären zu tertiären Alkylradikalen zu,



ebenso mit wachsender Kettenlänge des Rests R (*Atkinson*, 1994).

Unter atmosphärischen Bedingungen reagieren Alkylradikale sofort mit O_2 zu Alkylperoxyradikalen (RO_2^\bullet) weiter (*Lightfoot et al.*, 1992).



Die möglichen Reaktionswege von RO_2 -Radikalen sind sehr vielfältig, in anthropogen beeinflussten Luftmassen stellt jedoch die Reaktion mit NO den wichtigsten Reaktionkanal dar.



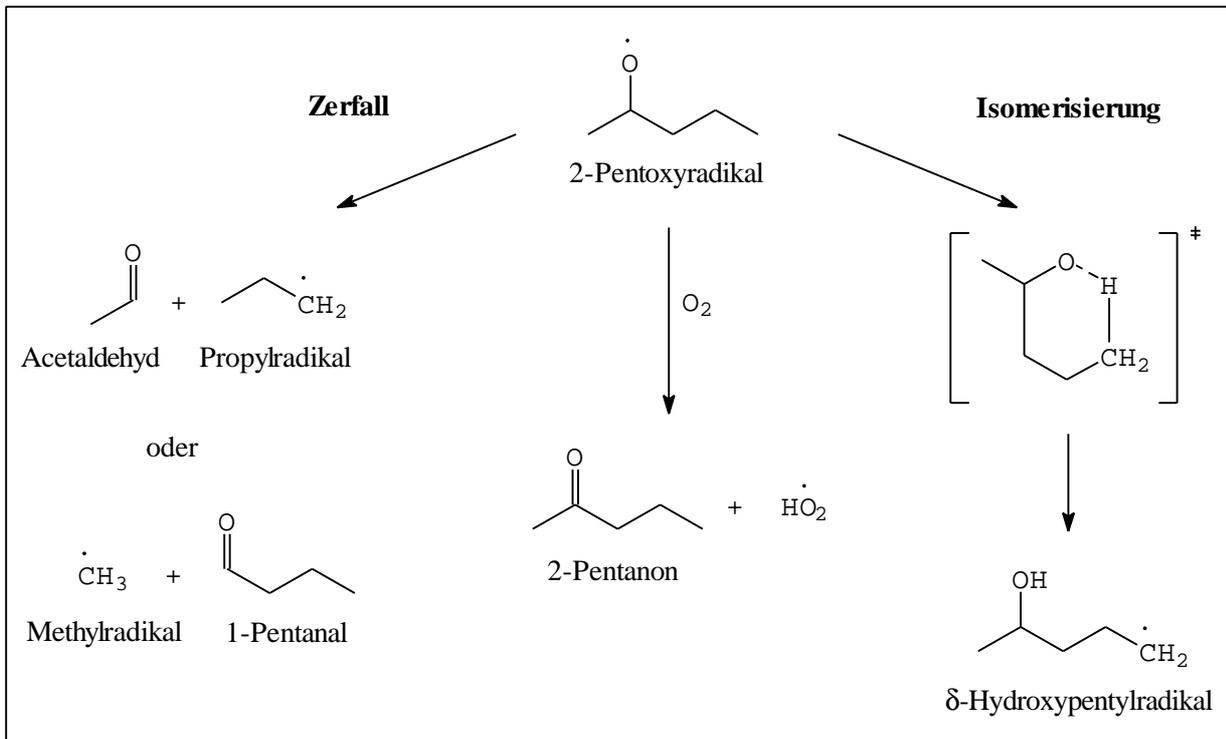
Hierbei entstehen entweder Alkoxyradikale (RO^\bullet) und Stickstoffdioxid oder Alkylnitrate, deren Ausbeute mit steigendem Druck und wachsender Kettenlänge zunimmt. Sie beträgt beispielsweise <1,4% für Ethylnitrat und 33% für Oktylnitrat (*Atkinson et al.*, 1982).

Alkoxyradikalen stehen ebenfalls vielfältige Reaktionspfade offen. Sie können entweder mit O_2 zu einer Carbonylverbindung und einem Hydroperoxyradikal reagieren,



² Anstelle von OH kann die H-Abspaltung auch durch NO_3 oder Cl-Atome erfolgen, es bildet sich ebenfalls das Alkylradikal und HNO_3 bzw. HCl.

unimolekular zerfallen oder über einen 1,5-H-Shift (6-gliedriger Übergangszustand) isomerisieren (Eberhard *et al.*, 1995; Kwok *et al.*, 1996). Das folgende Schema veranschaulicht die Reaktionsmöglichkeiten eines 2-Pentoxyradikals, das z.B. aus der Reaktion von n-Pentan mit OH entsteht.

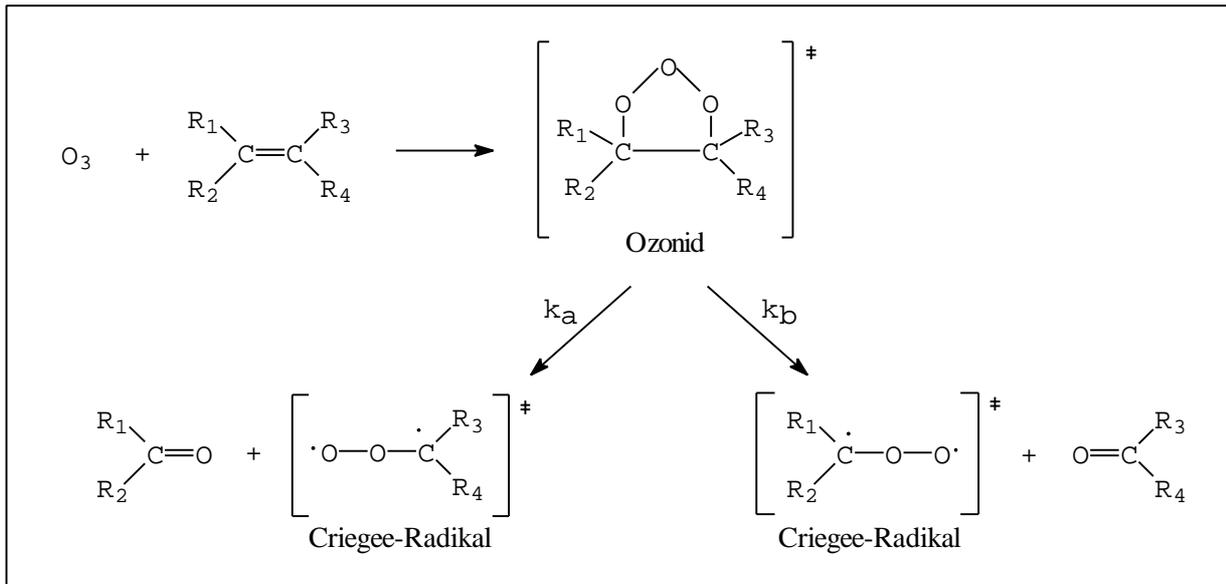


Schema 1: Reaktionspfade des 2-Pentoxyradikals.

Laboruntersuchungen zeigen, daß die Isomerisierung deutlich über der Reaktion mit O_2 und dem thermischen Zerfall dominiert (Hein *et al.*, 2000). Die entstehenden Alkyl- bzw. Hydroxyalkylradikale können gemäß Reaktion (R 6) abreagieren, die Carbonylverbindungen werden durch erneuten OH-Angriff oder Photolyse weiter abgebaut, wobei erneut OH- und HO_2 -Radikale entstehen. Hydroperoxyradikale reagieren analog (R 7) mit Stickstoffmonoxid:



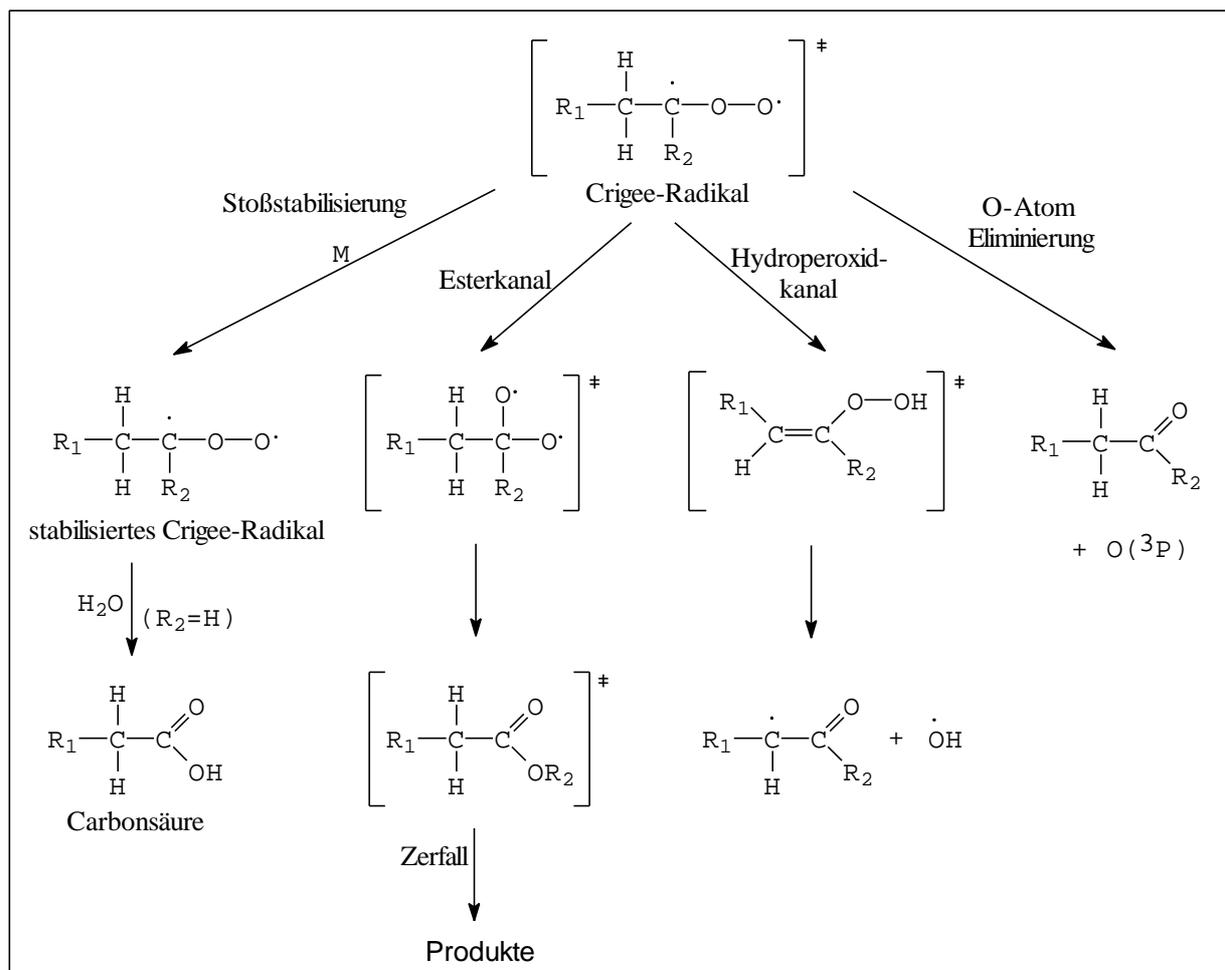
Im bisher gezeigten Abbaumechanismus werden in den Reaktionen (R 7) und (R 10) 2 Moleküle NO in NO_2 umgewandelt, die gezeigten Zwischenprodukte konvertieren bei ihrem weiteren Abbau abermals NO zu NO_2 . Wie in Kapitel 2.1.3 gezeigt werden wird, ist das Konzentrationsverhältnis $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ maßgeblich für die troposphärische Ozonkonzentration.



Schema 2: Mechanismus der Ozonolysereaktion.

Die Reaktionsmöglichkeiten der Criegee-Radikale sind sehr vielfältig und werden bis heute nur lückenhaft verstanden (Schema 3). Das elektronisch angeregte Criegee-Intermediat kann entweder durch Stoßreaktion mit N_2 oder O_2 stabilisiert werden (Niki *et al.*, 1983), über den sogenannten Esterkanal zerfallen, oder über ein Hydroperoxid-Intermediat isomerisieren (Martinez *et al.*, 1981; Niki *et al.*, 1987; Atkinson, 2000). Während die $O(^3P)$ -Eliminierung unter atmosphärischen Bedingungen nicht beobachtet wurde (Atkinson, 1997), konnte die Entstehung von OH-Radikalen über den Hydroperoxid-Kanal mittlerweile spektroskopisch nachgewiesen werden (Paulson *et al.*, 1997; Donahue *et al.*, 1998; Mihelcic *et al.*, 1999). Atkinson (1997) gibt OH-Ausbeuten für die Ozon-Olefin Reaktion von bis zu 90% für 1-Methylcyclohexan an, wodurch diese Reaktion eine wichtige Radikalquelle gerade unter Bedingungen mit niedriger Strahlungsintensität sein kann. Durch die OH-Radikalbildung kommt es zu Sekundärreaktionen von OH mit dem Alken oder mit Produkten der Ozonolyse, wodurch eine Aufklärung des Reaktionsmechanismus‘ erschwert wird (Hakola *et al.*, 1994).

Für die stoßstabilisierten Criegee-Radikale ist die Reaktion mit Wasserdampf die wahrscheinlichste, als Produkte entstehen Carbonsäuren.



Schema 3: Reaktionspfade von Criegee-Radikalen.

Alkine

Der oxidative Abbau der Alkine verläuft wie bei Alkenen unter elektrophiler Addition von OH an die Mehrfachbindung. Die Dreifachbindung ist jedoch wesentlich inaktiver als die Doppelbindung, die Reaktionsgeschwindigkeiten sind deshalb um etwa eine Größenordnung kleiner.

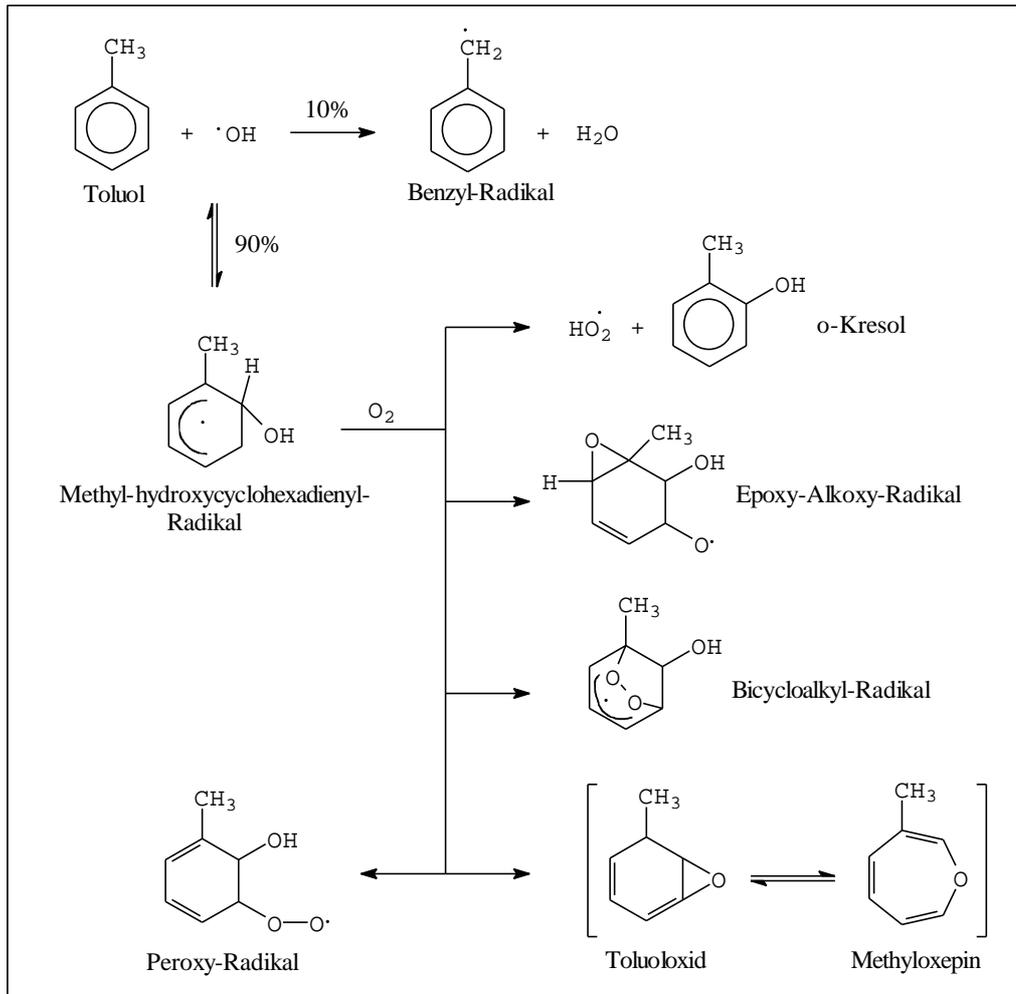
Aromatische Kohlenwasserstoffe

Benzol und seine alkylsubstituierten Derivate reagieren wie die Alkane bevorzugt mit Hydroxylradikalen (Atkinson, 2000). Die Reaktion verläuft entweder unter Abspaltung eines H-Atoms oder reversibler Addition von OH an das aromatische Ringsystem, dabei entsteht ein Hydroxycyclohexadienyl-Radikal. Die Bildung des OH-Aromaten-Addukts läuft mit Ausbeuten von $\geq 90\%$ bevorzugt ab (Becker, 1994).

Im Falle der H-Abstraktion an der Seitenkette entstehen phenylsubstituierte Alkylradikale, die analog zu den Alkanen unter Erhaltung des aromatischen Systems weiterreagieren. Das OH-

Aromaten-Addukt reagiert mit O_2 zu verschiedenen Produkten (*Knispel et al.*, 1990), von denen einige unter Ringöffnung zu einer Reihe von (mehrfach) ungesättigten Dicarbonylen reagieren. Bislang sind überhaupt nur etwa 50% der Reaktionsprodukte identifiziert, Ausbeuten und Reaktionsmechanismus sind weitgehend unbekannt (*Atkinson*, 2000).

Schema 4 zeigt die ersten Schritte der Aromatenoxidation am Beispiel Toluols.



Schema 4: Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel Toluols.

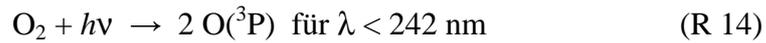
2.1.3 Troposphärisches Ozon

Mit Konzentrationen von $0,9 - 2,2 \mu mol/m^3$ (20-50 ppbv) ist Ozon das wichtigste Photooxidans in der Troposphäre (*Seinfeld und Pandis*, 1998). Neben seiner Klimawirksamkeit als Treibhausgas (*IPCC*, 1990) führt es aufgrund seiner hohen Reaktivität in höheren Dosen auch zu Gesundheitsbeeinträchtigungen beim Menschen, z.B. Augenreizungen, Kopfschmerzen und Lungenschäden (*Brauer und Brook*, 1997; *Tilton*, 1989), sowie zu Ernteeinbußen (*Fumagalli et al.*, 2001).

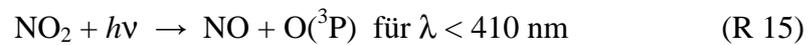
Die Ozonbildung verläuft über die Reaktion von Sauerstoffatomen mit Sauerstoffmolekülen unter Beteiligung des Stoßpartners M:



In der Stratosphäre entsteht atomarer Sauerstoff durch Photolyse von Sauerstoffmolekülen (*Chapman, 1930*),



in der Troposphäre reicht die Energie der zur Verfügung stehenden UV-Strahlung dafür jedoch nicht aus, hier entstehen Sauerstoffatome aus der Photolyse von Stickstoffdioxid:



Die Ozonbildung über die Reaktionen (R 15) und (R 3) führt jedoch zu keiner Nettoproduktion von O_3 , da es durch die Reaktion mit NO auch schnell wieder abgebaut wird:



Bereits 1961 stellte *Leighton* fest, daß sich am Tage zwischen den Konzentrationen von O_3 , NO und NO_2 ein sogenanntes *photostationäres Gleichgewicht* (photostationary state; PSS) einstellt, dessen Ozonkonzentration $[\text{O}_3]_{\text{ss}}$ unter quasistationären Bedingungen gegeben ist als:

$$[\text{O}_3]_{\text{ss}} = \frac{j_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{k_{\text{R16}} [\text{NO}]} \quad (2-1)$$

Die Einstellungsdauer des Gleichgewichts ist im wesentlichen durch die Photolyserate j_{NO_2} bestimmt und beträgt an sonnigen Tagen etwa 100 s (*Ridley et al., 1992*). Aufgrund der schnellen Konversion der drei Spurengase ineinander werden die Konzentrationen der Stickstoffoxide oft als NO_x zusammengefaßt, ebenso NO_2 und O_3 als O_x (*Guicherit, 1988*).

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}_2] + [\text{NO}] \quad (2-2)$$

$$[\text{O}_x] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] \quad (2-3)$$

Das photostationäre Gleichgewicht (2-1) beschreibt, wie das Konzentrationsverhältnis der Stickoxide $[\text{NO}_2]/[\text{NO}]$ die Ozonkonzentration beeinflusst. Zu einer Netto-Ozonproduktion kommt es, wenn außer durch Reaktion (R 16) zusätzliches NO in NO_2 umgewandelt wird. Wie in Abschnitt 2.1.2 gezeigt, geschieht dies im Zuge des photochemischen Abbaus von

organischen Verbindungen durch die Reaktion von NO mit Peroxyradikalen (R 7 und R 10). Auf diese Art beeinflussen organische Verbindungen das troposphärische O₃-Budget.

2.2 Quellen von Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen

Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe (*engl. Nonmethane Hydrocarbons, NMHC*) stellen die wichtigste Stoffklasse von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (*engl. Volatile Organic Compounds, VOC*) in der Atmosphäre dar³. Die Gruppe der VOC subsummiert neben Kohlenwasserstoffen auch sauerstoffhaltige Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Alkohole, Ether, Carbonsäuren, Ester) und halogenierte Kohlenwasserstoffe, jedoch nicht CO und CO₂. Die Klasse der NMHC schließt den einfachsten Kohlenwasserstoff, das Methan aus. Methan hat zwar mit Konzentrationen von 71-76 µmol/m³ (1,6-1,7 ppmv) den größten Anteil an der Menge aller VOC, ist jedoch sehr inaktiv und damit aus luftchemischer Sicht von untergeordneter Bedeutung.

2.2.1 Anthropogene Emissionen

VOC gelangen durch eine Vielzahl menschlicher Aktivitäten in die Atmosphäre. Die Hauptquellen sind die Verwendung von Lösungsmitteln (hauptsächlich aus Farben, Lacken, Entfettungs- und Reinigungsmitteln) und der Straßenverkehr (Abbildung 2-1). Die Emissionen des Straßenverkehrs setzen sich hauptsächlich aus Verbrennungsabgasen und der Verdampfung von Benzin zusammen. Sie bestehen zu ihrem Hauptanteil aus leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen (C₂-C₁₂). Bei der Verdampfung von Lösungsmitteln werden hingegen auch eine Reihe oxygenierter Verbindungen (z.B. Isopropanol) freigesetzt (*Friedrich und Obermaier, 1999*).

³ Die Begriffe Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe, NMHC und VOC werden daher synonym verwendet.

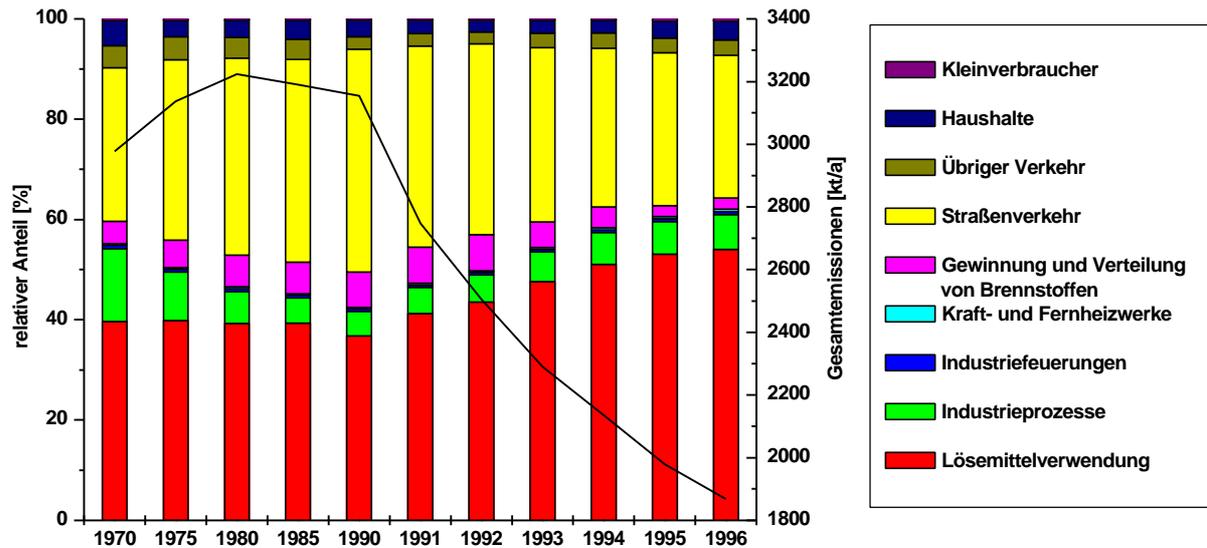


Abbildung 2-1: Gesamtemissionen der VOC in kt/a (durchgezogene Linie), sowie die relativen Anteile einzelner Emittentengruppen für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland (UBA, 2000).

Die Gesamtemissionen von VOC sind seit 1990 in der Bundesrepublik stark rückläufig (vgl. Abbildung 2-1). Dies liegt einerseits an der Einführung der Katalysatortechnik im PWK-Bereich, andererseits an Emissionsverminderungen bei der Kraftstoffverteilung (beispielsweise durch Gaspandeleinrichtungen) und der Abfallbehandlung (Friedrich und Obermaier, 2000).

Für den europäischen Raum werden anthropogene VOC-Emissionen für 1990 mit annähernd 18.000 kt/a angegeben. Deutschland übernimmt mit knapp 3.000 kt/a die Rolle des Spitzenreiters, gefolgt von England, Frankreich und Italien (Abbildung 2-2).

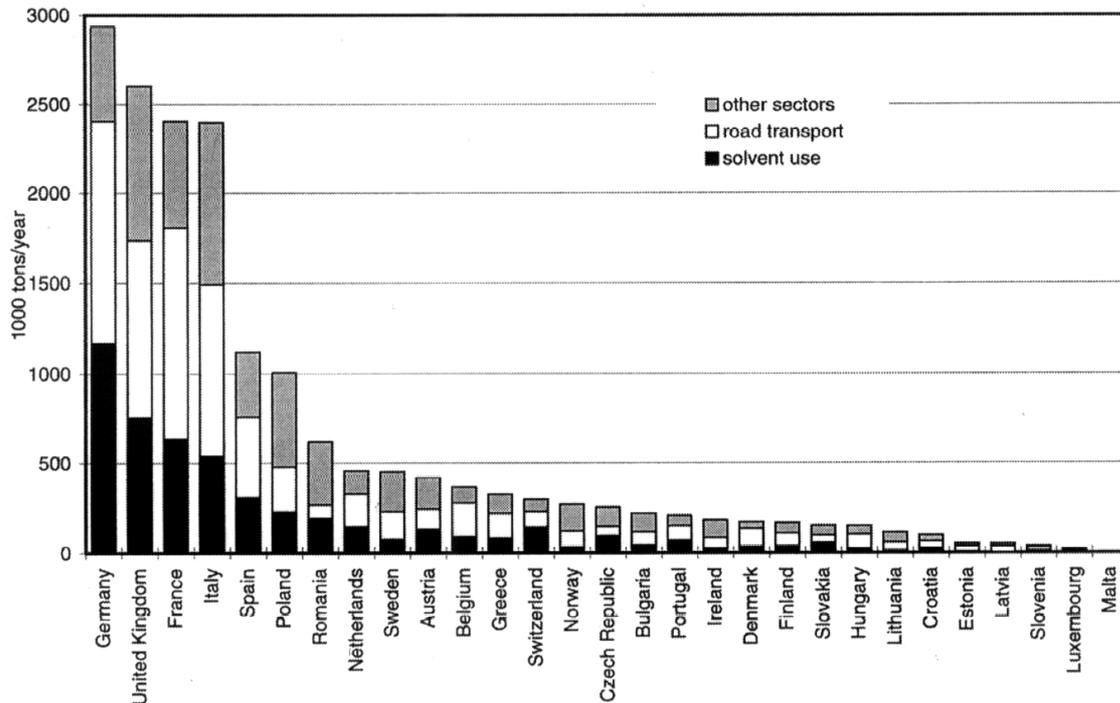


Abbildung 2-2: Jährliche VOC-Emissionen europäischer Länder in kt/a für 1990 (Friedrich und Obermaier, 1999).

2.2.2 Biogene Emissionen

Die wichtigsten von der Vegetation freigesetzten Komponenten, Isopren (2-Methyl-1,3-Butadien) und Monoterpene, gehören der biochemischen Klasse der Isoprenoide an. Diese Gruppe umfaßt organische Substanzen, deren Kohlenstoffgerüst aus charakteristischen C₅-Isopren-Einheiten aufgebaut ist (McGarvey und Croteau, 1995). In Abbildung 2-3 sind die Strukturformeln von Isopren und einiger typischer Monoterpene wiedergegeben. Weitere natürlich emittierte Komponenten sind oxygenierte Verbindungen wie 2-Methyl-3-buten-2-ol (MBO), Methanol und Aceton. Alle biogenen Verbindungen sind aufgrund ihres ungesättigten Charakters sehr reaktiv und besitzen mittlere Lebensdauern im Bereich von einigen Minuten bis Stunden (Kesselmeier und Staudt, 1999).

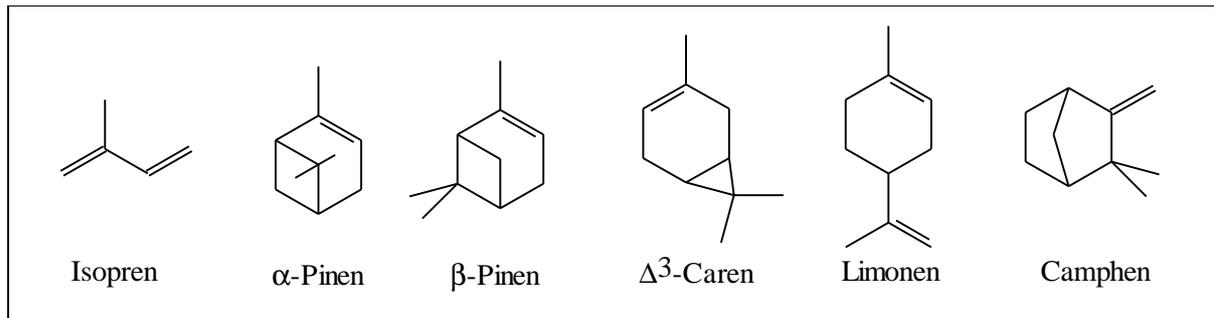


Abbildung 2-3: Strukturformeln von Isopren und einigen typischen Monoterpenen.

Die wichtigste Quelle natürlicher Kohlenwasserstoffe sind die Wälder. Isopren und Monoterpene werden aus Nadeln bzw. Blättern einer großen Zahl von Nadel- und Laubbäumen emittiert. Dabei können jedoch taxonomisch nahverwandte Arten ein völlig unterschiedliches Emissionsbild aufweisen. Beispielsweise findet man unter den vom Klimatyp her mediterranen immergrünen Eichenarten sowohl reine Isoprenemitter (kalifornische Küsteneiche, *Quercus agrifolia*), ausgesprochene Monoterpenemitter (südeuropäische Steineiche, *Quercus ilex*), als auch Arten, die weder Isopren, noch Monoterpene emittieren (südeuropäische Korkeiche, *Quercus suber*) (Kesselmeier und Staudt, 1999). Auch innerhalb einer Art weisen die Emissionen aufgrund genetischer Unterschiede zwischen den Provenienzen und Einwirkung von verschiedenen Umwelteinflüssen eine große Variabilität bis zu einem Faktor 50 auf (Janson, 1990). Alle biogenen Emissionen zeigen eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, Isoprenemissionen sind zusätzlich strahlungsabhängig, so daß an heißen, sonnigen Tagen mit den höchsten Emissionsraten zu rechnen ist (Guenther et al., 1993). Weitere wichtige Emittenten sind Gräser, Kräuter und Büsche (Simpson et al., 1999), sowie Getreide (König et al., 1995). Abbildung 2-4 faßt die natürlichen VOC-Emissionen für die Bundesrepublik Deutschland zusammen.

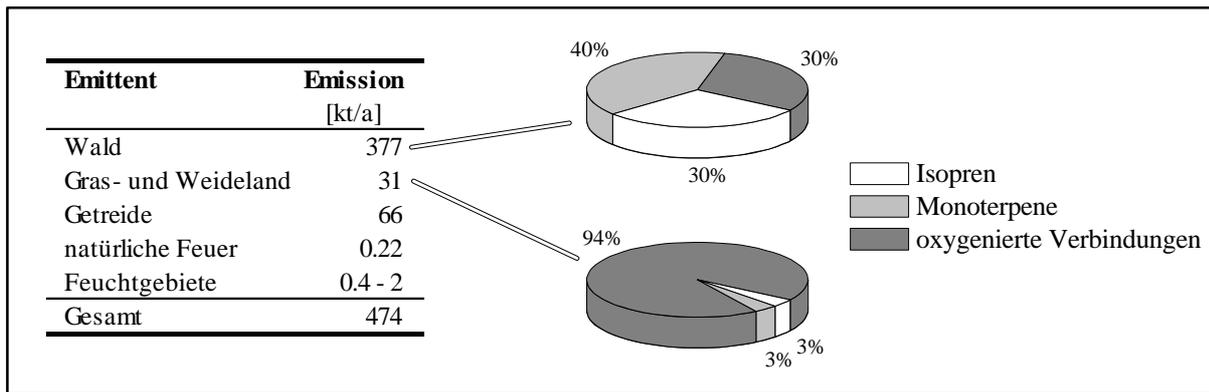


Abbildung 2-4: Natürliche VOC-Emissionen verschiedener Emittenten in Deutschland. Für Wald und Gras- und Weideland sind zusätzlich die relativen Anteile der verschiedenen Komponenten angegeben (*Simpson et al.*, 1999).

Global betrachtet liefern natürliche Emissionen leichtflüchtiger organischer Verbindungen mit 90% ($1,15 \times 10^6$ kt/a) den weitaus größten Beitrag zu den weltweiten VOC-Emissionen ($1,25 \times 10^6$ kt/a) (*Guenther*, 1995). In Deutschland (bzw. Europa) dominieren sie im Sommer ebenfalls, gemittelt über ein Jahr beträgt ihr Beitrag (474 kt/a) jedoch nur knapp 20% (*Simpson et al.*, 1999).

2.3 Reaktivitätsskalen für organische Verbindungen

Photooxidantien wie Ozon, Peroxyacetylnitrat (PAN) oder HNO_3 werden aus organischen Verbindungen (VOC) und NO_x unter Einwirkung von Sonnenlicht gebildet. Je nach Substanzklasse werden organische Verbindungen auf unterschiedlichen Reaktionspfaden in der Troposphäre abgebaut. In Kapitel 2.1.2 wurde dies für die Alkane, Alkene, Alkine und aromatische Kohlenwasserstoffe diskutiert. Je nach Abbaumechanismus entstehen an verschiedenen Stellen Peroxyradikale (RO_2) in unterschiedlichen Ausbeuten. Zusätzlich laufen die Reaktionen mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten ab, wobei bei Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit Hydroxylradikalen in der Regel die Abspaltung des H-Atoms (R 5), also der erste Reaktionsschritt der Kettenreaktion, geschwindigkeitsbestimmend ist. Folglich tragen die verschiedenen Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichem Maße zur Photooxidantienbildung bei. Einige Komponenten sind reaktiver als andere und Strategien zur Verminderung der Ozonbelastung sind am effizientesten, wenn vor allem Emissionen der reaktiveren Substanzen eingeschränkt werden.

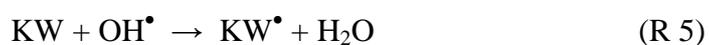
Vor diesem Hintergrund können die Kohlenwasserstoffe, bzw. organische Verbindungen im Allgemeinen, gemäß ihrer Fähigkeit Photooxidantien zu bilden, klassifiziert werden. Zu diesem Zweck existieren verschiedene Reaktivitätsskalen.

Eine wichtige Skala für europäische Umweltbedingungen ist die von *Derwent et al.*, (1998) etablierte POCP-Skala (photochemical ozone creation potential). Hier wurde ein hochdetaillierter Reaktionsmechanismus (MCM, master chemical mechanism) mit einem Trajektorienmodell verknüpft und die inkrementale Ozonbildung untersucht, die in einem Luftpaket durch eine zusätzliche Emission von $4,7 \text{ kg/km}^2$ einer organischen Substanz durch das Modell berechnet wird. Als POCP-Wert wurde die Erhöhung der Ozonkonzentration durch den i -ten Kohlenwasserstoff bezogen auf die Ozonerhöhung durch Ethen angegeben. Die POCP-Skala quantifiziert also die Reaktivität einer organischen Verbindung anhand der Menge an zusätzlich gebildeten Ozon, das vom Modell für eine festgelegte Zeitdauer nach der Emission dieser Verbindung vorhergesagt wird.

Eine unkompliziertere Reaktivitätsskala ist die sogenannte OH-Reaktivität R_{OH} (*Chameides et al.*, 1992; *Darnall et al.*, 1976; *Goldan et al.*, 1997, 2000; *Lamanna und Goldstein*, 1999; *Laurila und Hakola*, 1996; *Uno et al.*, 1985; *Winkler et al.*, 2001). Sie basiert auf den Geschwindigkeitskonstanten $k_{OH}(i)$ der organischen Verbindungen mit dem OH-Radikal. Wie eingangs erwähnt, stellt die entsprechende Reaktion eines Kohlenwasserstoffs mit OH den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kettenreaktion dar, wobei davon ausgegangen wird, daß diese auch der Hauptabbauweg für den Kohlenwasserstoff ist. Zur Einordnung der Reaktivität einer Verbindung wird deren gemessene Konzentration mit der entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten multipliziert. Die Konzentration wird also mit k_{OH} gewichtet.

$$[KW_i] \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^3} \right) \cdot k_{OH_i} \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{molec s}} \right) = R_{OH} \left(\frac{1}{\text{s}} \right) \quad (2-4)$$

Die OH-Reaktivität wird oft auch als OH-Verlustrate (OH loss rate) bezeichnet, der Hintergrund dieses Namens wird klar, wenn man das Geschwindigkeits-Zeitgesetz (Gleichung 2-5) der Reaktion (R 5) betrachtet:



$$-\frac{d[\text{OH}]}{dt} = -\frac{d[\text{KW}]}{dt} = k_{OH} \cdot [\text{KW}] \cdot [\text{OH}] = R_{OH} \cdot [\text{OH}] \quad (2-5)$$

R_{OH} ist formal eine Reaktionskonstante erster Ordnung für den Abbau von OH beziehungsweise KW. Die OH-Reaktivität gibt die relative Änderung (den relativen Verlust) von OH-Radikalen wieder, der durch einen einzelnen Kohlenwasserstoff verursacht wird. Diese Änderung ist um so größer, je höher die Konzentration des KW ist, bzw. je schneller er mit OH reagiert. Die Änderung ist außerdem proportional zur Geschwindigkeit, mit der Peroxyradikale (RO_2) gebildet werden. Je schneller RO_2 gebildet wird, desto schneller wird vorhandenes NO in NO_2 umgewandelt und desto mehr Ozon entsteht. Vor diesem Hintergrund kann die OH-Reaktivität als grobes Maß für das Ozonbildungspotential einer organischen Verbindung angesehen werden. Die OH-Verlustrate ist jedoch nicht in einfacher, linearer Weise mit der *in situ* Ozonproduktion verknüpft. Sie berücksichtigt nur den ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einer komplexen Kettenreaktion. Einige Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel Isopren, bilden nach dem OH-Angriff Intermediate, die zusätzliche Radikale erzeugen und somit die Photochemie weiter beschleunigen. Kohlenmonoxid tut dies nicht, es reagiert mit OH zu CO_2 . In jedem Fall müssen genügend Stickoxide NO_x vorhanden sein, um durch die beschriebene OH-Chemie photochemisches Ozon zu erzeugen.

Die OH-Reaktivitätsskala hat allerdings den Vorteil, daß keine aufwendigen Chemie-Transport-Modelle (CTMs) gerechnet werden müssen. Sie erlaubt also eine einfache, schnelle Abschätzung des Ozonbildungspotentials einer organischen Verbindung. Trotz der genannten Einschränkungen zeigt die OH-Reaktivität eine generelle Übereinstimmung mit der ausgefeilteren POCP-Skala (*Finlayson-Pitts und Pitts, 2000*).

2.4 Meteorologische Einflüsse

Die Konzentration eines Spurengases in der Troposphäre wird nicht nur durch dessen Emission, Deposition und chemischen Abbau beeinflusst, sondern auch durch meteorologische Prozesse, die zu einer Verdünnung führen. Hierzu gehören horizontaler und vertikaler Transport.

Der horizontale Transport wird hauptsächlich durch die großräumige Wettersituation, d.h. die Verteilung von Hoch- und Tiefdruckgebieten, bestimmt (*Häckel, 1993*). An einem festen Ort treten dann unterschiedliche Windgeschwindigkeiten auf, die zu einer unterschiedlich starken Verdünnung der lokalen Emissionen führen. Je nach Herkunft der advektierten Luftmasse ist diese unterschiedlich stark vorbelastet. Bei Betrachtung einer lokalen Spurengaskonzentration, die über einen längeren Zeitraum (etwa ein Monat) gemittelt ist, sollte sich der Einfluß des Horizontaltransports allerdings herausmitteln.

Beim Vertikaltransport ist dies hingegen nicht der Fall. Er sorgt insbesondere bei niedrigen Windgeschwindigkeiten für einen Austausch der bodennahen Luftschichten mit höhergelegenen.

Die vertikale Durchmischung wird durch die Sonnenstrahlung angetrieben und besitzt deshalb einen charakteristischen Tagesgang. Abbildung 2-5 zeigt den Aufbau der planetarischen Grenzschicht (PBL, planetary boundary layer)⁴, wie der unterste Teil der Atmosphäre (Höhe < 2000 m) auch genannt wird, in Abhängigkeit von der Tageszeit.

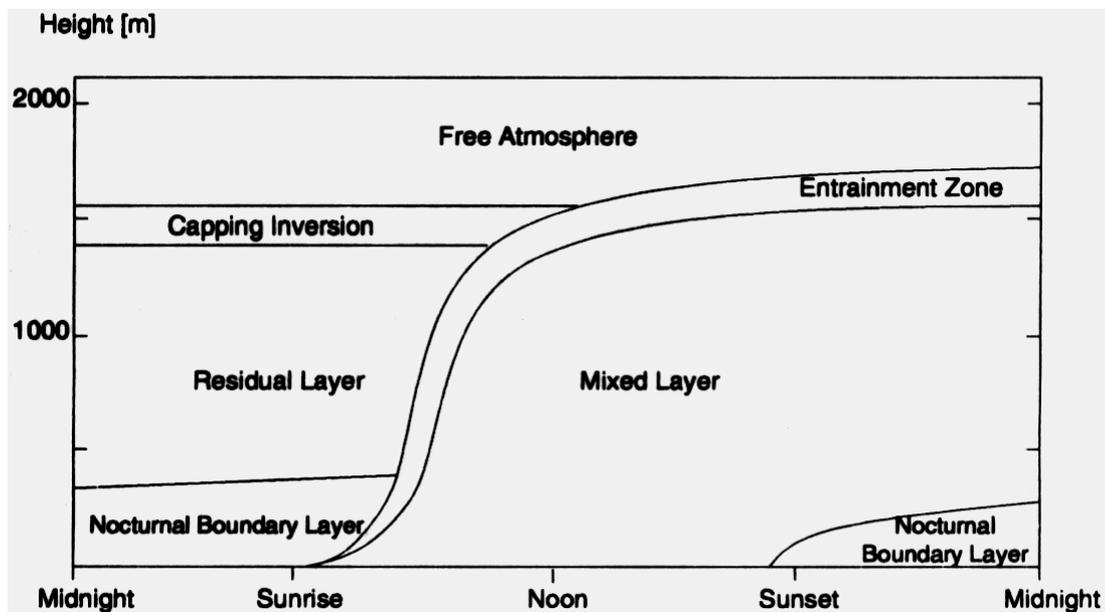


Abbildung 2-5: Entwicklung der planetarischen Grenzschicht während des Tages (nach Stull, 1988).

Nach Sonnenuntergang kühlt sich die Erdoberfläche durch Aussendung von Infrarotstrahlung schnell ab. Davon ist auch die unmittelbar angrenzende Luftschicht betroffen. In klaren, wolkenlosen Nächten kann die Abkühlung so schnell erfolgen, daß die bodennahe Luft kälter als die darüberliegende Luft wird, und sich eine sogenannte Strahlungsinversion ausbildet. Diese „stabile Schichtung“ ist durch eine Temperaturzunahme mit der Höhe gekennzeichnet. Es findet keine vertikale Durchmischung statt, da sich kalte, dichtere Luft unter warmer Luft geringerer Dichte befindet. Schadstoffe, die nachts in diese Inversionsschicht (nocturnal boundary layer) emittiert werden, können sich akkumulieren und höhere Konzentrationen erreichen. Über der Inversionsschicht befindet sich die sogenannte Residualschicht (residual layer), welche die Luft der Mischungsschicht des Vortages enthält. Das residual layer ist von den frischen Emissionen des Erdbodens geschützt.

⁴ Stull (1988) definiert die PBL als den Teil der Troposphäre, der direkt von der Gegenwart der Erdoberfläche beeinflusst wird und auf Einflüsse wie Wärmeübertragung, Verdunstung und Schadstoffemissionen auf einer Zeitskala unter einer Stunde reagiert.

Bei Sonnenaufgang bewirkt die Erwärmung des Erdbodens ein Aufsteigen der bodennahen Luft (Konvektion). Die nächtliche Inversionsschicht bricht auf und Luft aus dem residual layer wird nach unten gemischt (entrainment). Es bildet sich eine Mischungsschicht (mixed layer) aus, in der die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Die Mischungsschichthöhe steigt während des Tages an und erreicht am späten Nachmittag ihr Maximum von 1500 bis 2000 m. Zu dieser Zeit ist auch die vertikale Durchmischung am intensivsten. Emissionen von Spurengasen in die Mischungsschicht werden schnell verdünnt und in größere Höhen transportiert.

3 Experimenteller Teil

3.1 Analytik von Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen

3.1.1 Aufbau und Funktionsweise des HC-2010 Gaschromatographen

Die Funktionsweise des HC-2010 GCs ist in Abbildung 3-1 schematisch dargestellt. Die Probenluft wird über ein Adsorptionsröhrchen gesaugt, das mit graphitisiertem Kohlenstoff Carbotrap (3 cm) und dem Kohlenstoffmolekularsieb Carbosieve SIII (1 cm) gepackt ist. Die beiden Adsorbentien sind entsprechend ihrer Adsorptionsstärke hintereinander angeordnet. Die Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichts werden auf dem schwächeren Carbotrap Adsorbens angereichert, die leichtflüchtigeren C₂-C₄ Analyten auf dem stärkeren Adsorbens Carbosieve SIII. Sechs dieser Probenröhrchen sind kreisförmig auf einer drehbaren Trommel angeordnet, wie die Patronen eines Revolvers. Mit Hilfe der Trommel kann ein Röhrchen entweder in die Anreicherungs-, Desorptions- oder in eine von vier Wartepositionen gedreht werden. Nur jeweils drei der sechs Probenahmeröhrchen (die gerad- oder die ungeradzahligen) werden während eines Operationszyklus' benutzt. Während eines Probe sammelt, wird ein anderes bereits zuvor beprobtes Röhrchen desorbiert.

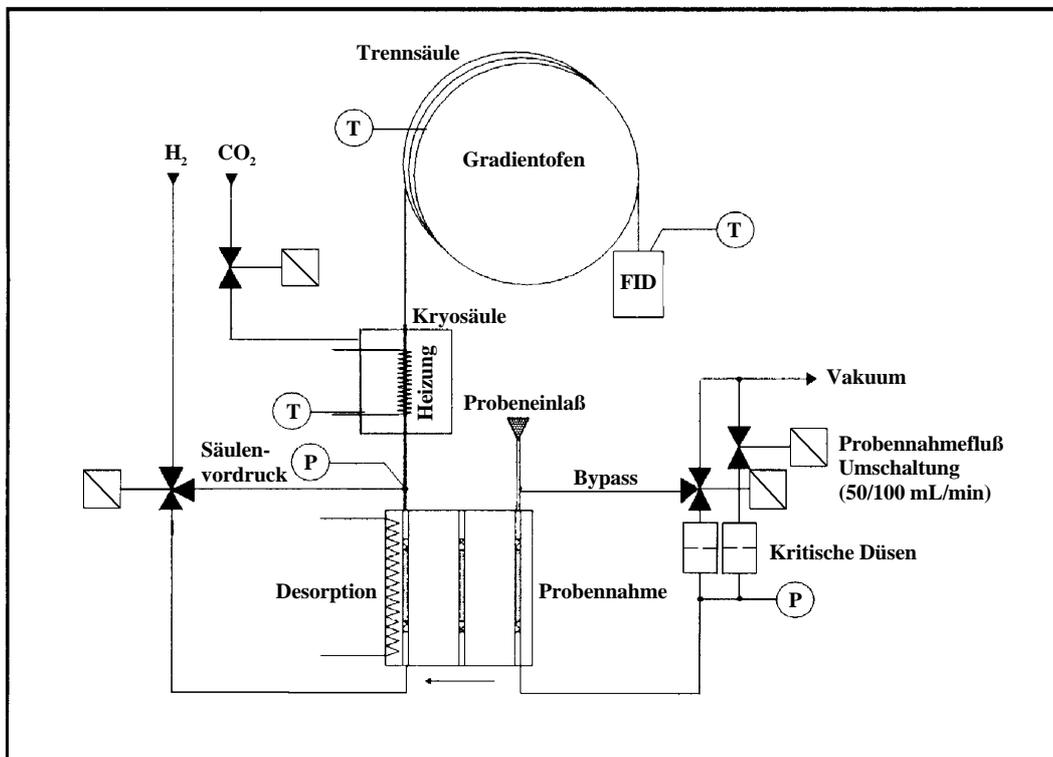


Abbildung 3-1: Schematischer Aufbau des Airmotec HC-2010 Gaschromatographen (T: Temperaturmessung; P: Druckmessung).

Hinter dem Probenröhrchen sitzen zwei kritische Düsen zur Begrenzung des Probenahmefflusses auf 50 bzw. 100 mL/min. Zur Kalibrierung des Probenahmefflusses F^{ref} wird dieser einmal für einen Referenzdruck p_D^{ref} vor den kritischen Düsen bei bekannter Temperatur T^{ref} und bekanntem Luftdruck p_A^{ref} gemessen. Das Probevolumen V_s wird aus dem Druck p_D vor der kritischen Düse während der Probenahme und der Probenahmezeit t_s entsprechend Gleichung 3-1 berechnet.

$$V_s = \frac{p_D}{p_D^{ref}} * \frac{T_0}{T^{ref}} * \frac{p_A^{ref}}{p_A^0} * F^{ref} * t_s \quad (3-1)$$

mit :

V_s : Probevolumen [ml]

p_D : Druck vor der kritischen Düse

p_D^{ref} : Referenzdruck vor der kritischen Düse

T_0 : Standard Temperatur [288 K]

T^{ref} : Referenztemperatur [K]

p_A^{ref} : Referenzluftdruck [mbar]

p_A^0 : Standard Luftdruck [1013 mbar]

F^{ref} : Referenzfluß [ml/min]

t_s : Probenahmezeit

Nach der Probenahme wird das Adsorptionsröhrchen in die Desorptionsposition gedreht. Zur Thermodesorption der angereicherten Probebestandteile wird das Röhrchen mittels einer Widerstandsheizung auf 250°C beheizt und mit Trägergas (H₂) rückgespült. Vor der chromatographischen Trennung wird die Probe auf einer Kryosäule zwischenfokussiert. Diese besteht aus einer Glaskapillare (18 cm x 0,78 mm O.D. x 0,50 mm I.D.), die mit einer Mischpackung aus Envicarb X und Carbopack C (2:1) versehen ist. Die Kryosäule wird durch Expansion von flüssigem CO₂ durch eine Düse auf -45°C gekühlt. Durch Aufheizen der Kryosäule mittels eines Widerstandsdrahtes auf 350°C innerhalb 1 s wird die Probe auf die Trennsäule (BGB-2,5%, 24 m x 0,25 mm I.D., 1 µm Filmdicke von 2,5% Phenyl- und 97,5% Methylpolysiloxan) injiziert. Die analytische Säule befindet sich auf einer Kupferplatte, die mit einer Heizfolie auf maximal 170°C beheizt, oder durch einen Ventilator mit Umgebungsluft gekühlt werden kann. Nach der chromatographischen Auftrennung gelangen die Analyten nach

unterschiedlichen Retentionszeiten in den Flammenionisationsdetektor (FID), der zu ihrer Quantifizierung dient.

In der inneren Zone der Wasserstoff-Diffusionsflamme des FID's werden die Kohlenwasserstoffe pyrolytisch in CH-Radikale (u. a.) gespalten. In der äußeren Flammenzone diffundiert Sauerstoff ein, der in seiner atomaren Form mit den entstandenen Radikalen zu CHO^+ und einem Elektron reagiert (Chemiiionisation). Die Ionenausbeute dieser Reaktion ist nur sehr gering, nur etwa eines unter 500.000 C-Atomen bildet ein Ionenpaar. Die freien Ladungsträger werden durch ein elektrisches Feld abgesaugt. Der resultierende Strom ist proportional zur Anzahl der verbrannten Kohlenstoffatome in der Flamme (*Henrich, 1995; Skoog und Leary, 1996*).

3.1.2 Probeneinlaß

Das Probeneinlaßsystem ist in Abbildung 3-2 gezeigt. Außenluft wird in einer Höhe von 4,5 m über Grund durch eine zentrale Ansaugleitung (1) aus Glas (4 cm I.D.) bei einem Fluß von 25 L/min angesaugt. Diese Ansaugleitung ist fester Bestandteil des ZUF-Meßwagens, der für die Feldexperimente eingesetzt wurde. Ein Teilstrom wird durch eine beheizte Probenahmeleitung aus Edelstahl (3), die als Ozonscrubber dient, und eine Wasserfalle (11) rechtwinklig abgezweigt. Der Fluß von 350 mL/min wird mit einem Massendurchflußregler (14) konstant geregelt. Aus diesem Teilstrom wird hinter der Wasserfalle ein dritter Teilstrom durch den GC abgezweigt.

Bei der Kalibrierung kann das Kalibriergasgemisch dynamisch mit synthetischer Luft über zwei Massendurchflußregler (5, 6) verdünnt werden (1:20) und bei einem Fluß von 1 L/min vor der Wasserfalle über einen 3-Wegehahn (4) auf das Einlaßsystem gegeben werden. Überschüssiges Kalibriergas kann über einen zweiten 3-Wegehahn (13) entweichen.

Alle Leitungen (1/16", 1/8", 1/4" O.D.) und Fittings bestehen aus Silcosteel[®] (Restek, Bad Homburg, Deutschland). Hierbei handelt es sich um Edelstahlleitungen, deren Oberfläche auf der Innenseite durch einen patentierten Prozeß mit einer etwa 0,5 µm dicken Schicht von Siliciumdioxid passiviert wurde. Durch die inerte Oberfläche wird eine Adsorption oder Reaktion der Analyten auf der Metalloberfläche minimiert. Silcosteelleitungen können wie gewöhnliche Edelstahlleitungen verarbeitet werden, da die Silicatbeschichtung flexibel ist. Es muß lediglich ein vom Durchmesser abhängiger minimaler Biegeradius eingehalten werden.

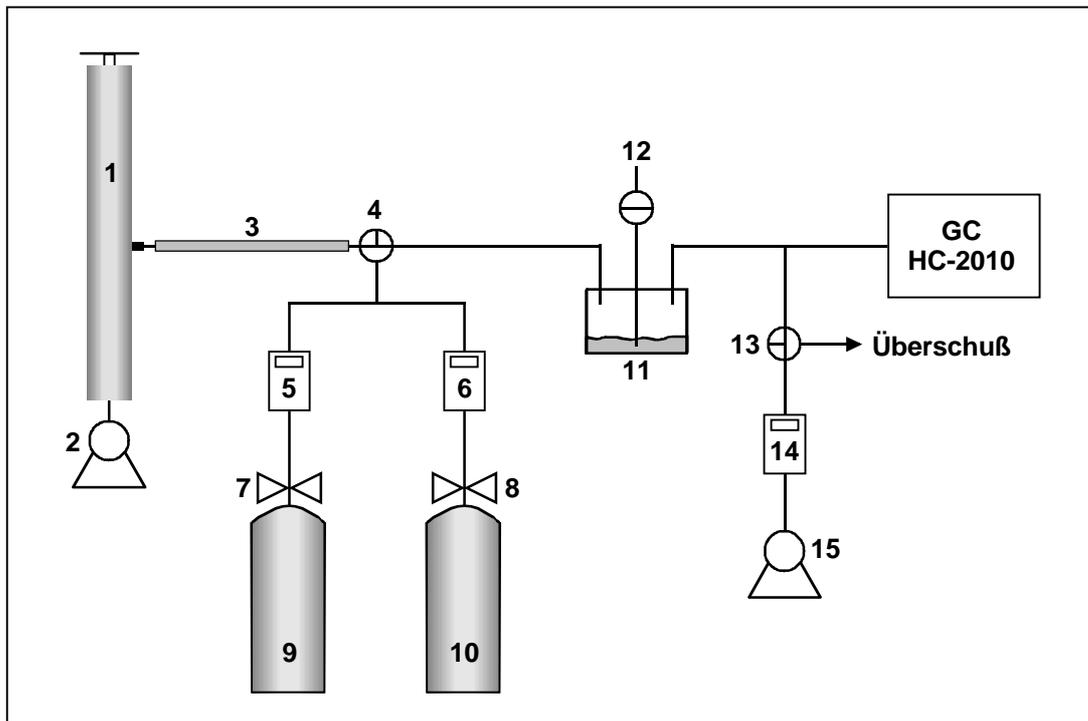


Abbildung 3-2: Experimenteller Aufbau für Außenluftmessungen und zur Kalibrierung; 1 Zentrale Ansaugleitung aus Glas, 2 Ventilator, 3 beheizte Probenahmeleitung (Ozonscrubber), 4 3-Wegeventil aus Edelstahl, 5 0-100 mL/min Massendurchflußregler, 6 0-1 L/min Massendurchflußregler, 7 Flaschendruckminderer (Model 19VOC single stage regulator, Scott Speciality Gases, Breda, Niederlande), 8 Flaschendruckminderer (DurVa FMD500-16, Heidelberg, Deutschland), 9 Kalibriergaszyylinder, 10 Synthetische Luft, 11 Wasserfalle, 12 Port zum Befüllen/Entleeren der Wasserfalle, 13 3-Wegeventil, 14 0-1 L/min Massendurchflußregler, 15 Pumpe.

3.1.3 Synthetische Gasstandards

In dieser Arbeit wurden verschiedene synthetische Kohlenwasserstoffgemische in Druckgaszylindern verwendet. Zwei gravimetrisch hergestellte Kalibriergasstandards wurden vom National Physical Laboratory (NPL, Teddington, U.K.) bezogen. Der erste Zylinder (NPL#1; Zylinder Nr. 1958A) enthielt eine Mischung aus 27 Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen (C_2 - C_9) in Stickstoff mit Konzentrationen von jeweils einigen nmol/m^3 . Die Genauigkeit der Konzentrationsangaben betrug 5%. Eine zweite Mischung (NPL#2; Zylinder Nr. 1958A (R)) bestand aus 30 NMHCs im selben Konzentrationsbereich mit einer angegebenen Genauigkeit von 2,5%. Während des BERLIOZ-Feldexperiments stand ein komplexer Standard (Zylinder Nr. CAO 3324) aus 70 Kohlenwasserstoffen (C_2 - C_{10}) im nmol/m^3 -Konzentrationsbereich zur

Verfügung (*Volz-Thomas et al.*, 2001). Diese Mischung wurde am National Center for Atmospheric Research (NCAR, Boulder, Colorado, USA) hergestellt und dort mit Hilfe von Kohlenwasserstoffstandards des National Institute for Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, Maryland, USA) kalibriert (*Rhoderick*, 1997). Die vollständigen Komponentenlisten sowie die zugehörigen Konzentrationsangaben dieser drei Standards sind in Tabelle A-1 im Anhang wiedergegeben.

Für die Durchbruchsexperimente und die Optimierung der chromatographischen Trennung wurde ein 27 Komponentengemisch (ähnlich wie NPL#1) verwendet. Dieser Arbeitsstandard (BUGH#1) wurde von der Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. H. Becker (Dr. R. Kurtenbach) der Bergischen Universität Gesamthochschule (BUGH) Wuppertal gravimetrisch hergestellt. Der Zylinder wurde sowohl von der BUGH-Gruppe mittels eines HP-6890 GC/FID Systems (Hewlett Packard, Palo Alto, CA, USA), als auch mit dem Airmovoc HC-2010 kalibriert. Als Kalibrierstandards wurden in beiden Fällen NPL-Standards benutzt. Die gemittelten Konzentrationen sind in Tabelle 3-1 angegeben.

Tabelle 3-1: Konzentrationen des BUGH#1 Arbeitsstandards.

Kohlenwasserstoff(e)	Konzentration (nmol/m ³)	Kohlenwasserstoff(e)	Konzentration (nmol/m ³)
Ethin	24.2 ^a	n-Hexan	17.8 ± 0.4
Ethen	24.4 ^a	Methylcyclopentan	24.9 ± 3.2
Ethan	39.1 ^a	Benzol	36.6 ± 1.8
Propen	20.0 ± 0.7	Cyclohexan	29.0 ± 1.7
Propan	17.4 ± 6.0	n-Heptan	22.6 ± 0.5
i-Butan	13.3 ± 0.7	Toluol	35.4 ± 0.0
i-Buten	27.6 ± 9.6	n-Oktan	25.4 ± 0.4
n-Butan	11.7 ± 1.1	Ethylbenzol	39.0 ± 4.2
trans-2-Buten	13.7 ± 1.4	m-/p-Xylol	72.9 ± 3.0
cis-2-Buten	13.6 ± 1.3	n-Nonan/Styrol	5.1 ^c
i-Pentan	15.7 ^b	o-Xylol	35.0 ± 3.4
n-Pentan	16.0 ± 0.6	n-Propylbenzol	27.6 ^c
2,2-Dimethylbutan	22.8 ± 0.8	1,3,5-Trimethylbenzol	38.8 ± 17.6
2-Methylpentan	21.1 ± 8.2		

^a wegen defekter Kryosäule des HC-2010 nicht analysiert

^b keine Angabe von BUGH wegen Kontamination

^c von BUGH nicht identifiziert

Die in Tabelle 3-1 angegebenen Standardabweichungen können auch vor dem Hintergrund einer Vergleichsmessung interpretiert werden. Die Ergebnisse beider Analysen stimmen für die meisten Komponenten gut überein. Größere Abweichungen wurden für Propan (34%), i-Buten (35%), 2-Methylpentan (39%) und 1,3,5-Trimethylbenzol (45%) beobachtet. Anhand dieser Vergleichsmessung allein lassen sich die Abweichungen jedoch keinem der beiden Meßverfahren eindeutig zuordnen. Um die Richtigkeit eines einzelnen Analysenverfahrens angeben zu können, müßte in einem Ringversuch die „wahre Konzentration“ mit mehreren unabhängigen Analysenmethoden bestimmt werden. Vernachlässigt man die obigen vier Substanzen ergibt sich eine gemittelte Standardabweichung von $6\pm 4\%$ (1σ).

Für die meisten Experimente und zum Kalibrieren des Gaschromatographen wurden die NPL- und BUGH-Standards mit synthetischer Luft (SL; Messer Industriegase, Griesheim, Frankfurt) im Verhältnis 1:20 dynamisch verdünnt.

3.1.4 Ozonscrubber

Bei der Probenahme mit festen Sorbentien können reaktive Komponenten (z. B. O_3 , NO_x) der Probenluft nicht nur mit den zuvor adsorbierten Analytmolekülen reagieren, sondern auch mit dem Adsorbensbett selbst. Am häufigsten werden Interferenzen mit Ozon beobachtet. Beispielsweise reagiert das zur Sammlung von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK; *Sänger*, 1991) und Terpenen verwendete Tenax TA mit O_3 zu Artefakten wie Acetophenon und Benzaldehyd (*Helmig und Greenberg*, 1994; *Peters et al.*, 1994; *Rothweiler et al.*, 1991). Ebenso werden Verluste von reaktiven Alkenen und Terpenen auf Tenax TA beobachtet. Die adsorbierten Kohlenwasserstoffe reagieren mit dem Ozon in der Probenluft zu oxygenierten Reaktionsprodukten (*Helmig und Arey*, 1992; *Calogirou et al.*, 1996).

In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Entfernung von Ozon aus der Probenluft beschrieben (*Helmig*, 1997). Meist handelt es sich dabei um vorgeschaltete Röhrchen oder Filter, die mit einem kristallinen Reaktanden wie Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) (*Pellizzari und Krost*, 1984) oder Kaliumiodid (*Helmig und Greenberg*, 1994) belegt sind. Andere Techniken nutzen die katalytischen Eigenschaften von Metalloxiden wie CuO (*Vairavamurthy et al.*, 1993) und MnO_2 (*Hoffmann*, 1995) zur Ozonzerstörung, oder die Gasphasentitration mit NO (*Sirju und Shepson*, 1995). Die Metalloberflächen von beheizten Nickel- oder Edelstahlrohren wurden ebenfalls zur selektiven Entfernung von O_3 eingesetzt (*Konrad und Volz.Thomas*, 2000; *Koppmann et al.*, 1995; *Riemer et al.*, 1994). Für letztere wurden bislang keine Artefakte beobachtet. Gegenüber den Techniken mit $Na_2S_2O_3$ oder KI bieten sie zudem den Vorteil einer weitgehenden Wartungsfreiheit, da kein Reaktand erneuert werden muß.

In dieser Arbeit wurde eine 1/4" O.D. x 1,5 m lange Edelstahlleitung als Ozonscrubber verwendet, die mit einem Heizband auf 75°C erwärmt wurde. Zur Überprüfung der Ozonverminderung wurde mittels einer UV-Ozonquelle eine O₃-Konzentration von 3,6 µmol/m³ (80 ppbv) bei einem Fluß von 1 L/min auf das Edelstahlrohr aufgegeben und die Ozonkonzentration am Ausgang mit einem Ozonanalysator (UPK, Bendix 8002) gemessen. Das kalte Edelstahlrohr verminderte die Ozonkonzentration um etwa 70% auf 1.1 µmol/m³ (25 ppbv), bei erwärmtem Rohr sank sie unter die Nachweisgrenze des Ozonanalysators ab (40 nmol/m³; 0,9 ppbv).

Nimmt man diese Ozonkonzentration als Obergrenze an, die den GC noch erreicht, könnten maximal 1% eines hochreaktiven Alkens wie etwa 2-Methyl-2-buten innerhalb einer Probenahmezeit von 21 Minuten durch O₃ abgebaut werden⁵. Für die untersuchten Komponenten ist die Interferenz von Ozon somit vernachlässigbar.

Der Einfluß des Ozonscrubbers auf die Analyten wurde ebenfalls untersucht. Dazu wurde das NPL-Kalibriergas mit synthetischer Luft verdünnt (1:20) und anschließend mit und ohne beheizte Edelstahlleitung vermessen. Adsorptionseffekte an der Wand, die insbesondere für die schwererflüchtigen Analyten vermutet wurden, konnten nicht beobachtet werden. Die Ergebnisse bewegten sich im Rahmen der üblichen Standardabweichung (±2%) des Meßverfahrens (vgl. Kapitel 3.2.4).

3.1.5 Feuchtekonditionierung

Die Sorbentien in den Probenahmeröhrchen physisorbieren neben den Kohlenwasserstoffen auch die Permanentgase O₂, N₂ und Argon sowie sämtliche Nebenbestandteile der Probenluft. Wie stark eine Komponente an die Aktivkohle gebunden wird, hängt von der Adsorptionenthalpie $-DH_{Ad}$ ab, die bei diesem exothermen Vorgang frei wird. In Tabelle 3-2 sind einige Adsorptionswärmen aus der Literatur zusammengestellt. Die Werte von $-DH_{Ad}$ der Hauptbestandteile der Luft sind gegen die der Kohlenwasserstoffe und von Wasser vergleichsweise gering. Letztere Komponenten werden also stärker an die Aktivkohle gebunden und können bereits adsorbierten N₂ oder O₂ verdrängen. Dies erklärt, warum es zu einer Anreicherung von Kohlenwasserstoffen und H₂O auf der Aktivkohle kommt, obwohl ihre Konzentrationen um mehrere Größenordnungen kleiner sind als die der Permanentgase.

⁵ Zum Vergleich würde sich bei einer Ozonkonzentration von 2,2 µmol/m³ (50 ppbv) die Konzentration von 2-Methyl-2-buten um immerhin 45% vermindern.

Tabelle 3-2: Adsorptionswärmen $-DH_{Ad}$ auf Aktivkohle und mittlere atmosphärische Konzentrationen der Permanentgase und einiger Kohlenwasserstoffe.

Adsorbat	Mittleres atmosphärisches Mischungsverhältnis ^{a,b}	$-DH_{Ad}$ [kJ/Mol]	Literatur
N ₂	78.084%	11.7	<i>Beebe et al.</i> , (1947)
O ₂	20.946%	9.6	<i>Jüntgen</i> , (1977)
Ar	0.934%	11.3	<i>Pace</i> , (1957a)
CO ₂	355 ppmv	30.5	<i>Favre</i> , (1874)
H ₂ O ^c	70 ppmv	44-57 ^d	<i>Dacey</i> , (1967)
CH ₄	1.72 ppmv	18.8	<i>Whitehouse</i> , (1926)
Ethan	1.87 ppbv	31.4	<i>Jüntgen</i> , (1977)
n-Butan	0.59 ppbv	34.7	<i>Ross und Good</i> , (1956)
n-Pentan	0.14 ppbv	42.7	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)
n-Hexan	0.06 ppbv	50.6	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)
n-Heptan	0.03 ppbv	58.6	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)
n-Oktan	0.02 ppbv	66.9	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)
Benzol	0.24 ppbv	41.8	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)
Toluol	0.46 ppbv	50.6	<i>Kiselev et al.</i> , (1958)

^a aus *Seinfeld und Pandis*, (1998)

^b Anteile der Kohlenwasserstoffe aus *Derwent*, (1999)

^c bei 30% relativer Feuchte und 20°C

^d abhängig von der Aktivkohle

In Vorversuchen zeigten sich nach wiederholter Analyse des trockenen, unbefeuchteten Kalibriergasgemisches ausgeprägte Memory-Effekte und hohe Blindwerte für die meisten Kohlenwasserstoffe. Bei leichter Anfeuchtung des synthetischen Standards nahmen Memory und Blindwert deutlich ab.

Das beobachtete Verhalten liegt in der Porenstruktur der Aktivkohle begründet (Abbildung 3-3, links), die auch für die großen spezifischen Oberflächen der Adsorbentien verantwortlich ist (Carbotrap: 100 m²/g bzw. Carbosieve SIII: 820 m²/g laut Herstellerangabe, *Supelco*). Das amorphe Kohlenstoffgerüst besitzt Hohlräume unterschiedlicher Größe, man unterscheidet zwischen Mikroporen mit Radien < 1 nm und Makroporen mit größeren Radien. Der rechte Teil von Abbildung 3-3 gibt die Porenradienverteilungen verschiedener Aktivkohlen wieder. Da die Öffnungsweiten der Mikroporen in der gleichen Größenordnung wie die Moleküldurchmesser des Adsorbats liegen, treten hier besondere Diffusionseffekte auf (*aktivierte Spaltdiffusion*), deren Diffusionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen kleiner sind, als die der Fick'schen Diffusion (*Jüntgen*, 1977). Wenn Kohlenwasserstoffe in den Mikroporen adsorbiert werden, reicht die während der Desorption zugeführte Wärmeenergie und die zur Verfügung stehende

Zeit (140 s) nicht aus, sie von dort wieder vollständig freizusetzen, so daß es zu einer selektiven Anreicherung und den beobachteten hohen Memory-Effekten bzw. Blindwerten kommt.

Wenn Wasserdampf in der Probenluft zugegen ist, hat dieser wegen seiner um mehrere Größenordnungen höheren Konzentration (vgl. Tabelle 3-2) die Möglichkeit, die Mikroporen oder deren Öffnungen zu blockieren, und damit vor den Analytmolekülen abzuschirmen. Die Makroporen bleiben vom Wasserdampf weitgehend unbeeinflusst (*van Aken, 1969*). Eine leichte Anfeuchtung der Probenluft vermindert deshalb Memory und Blindwert des HC-2010.

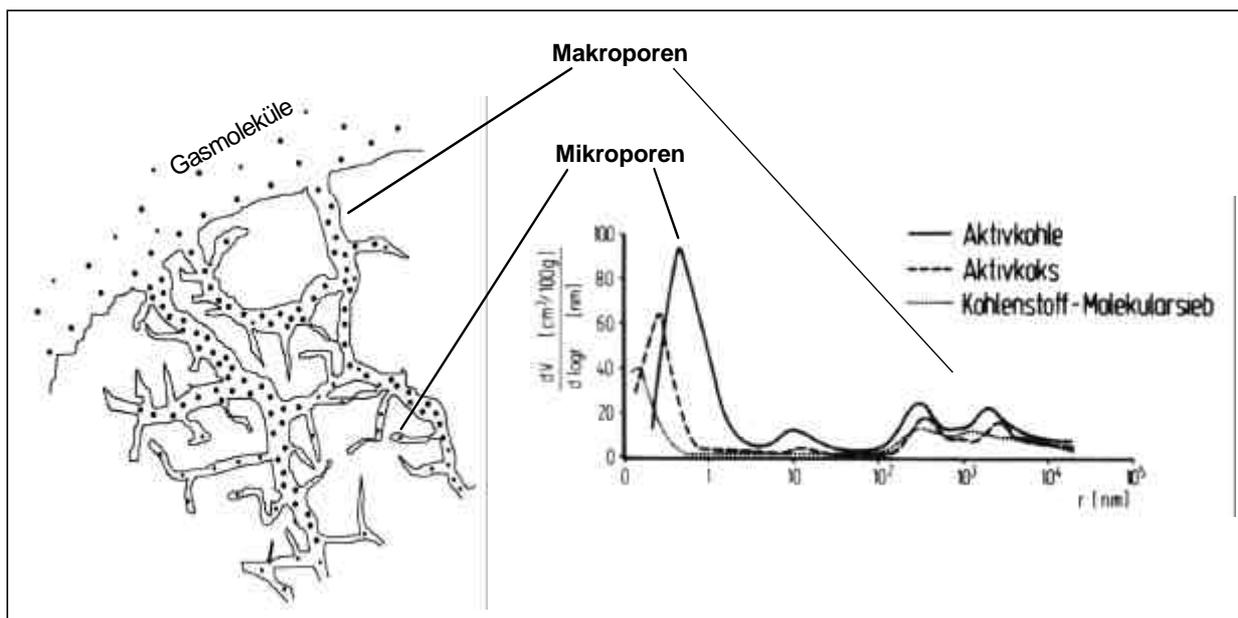


Abbildung 3-3: Idealisierte Porenstruktur (aus *Pohlmeier und Struck, (1996)*) und Porenradienverteilung (aus *Seewald, (1977)*) von Aktivkohlen. $dV/d \log r$ ist ein Maß für die Porenhäufigkeit.

Da die Kryosäule im Vergleich zu den Probenahmeröhrchen eine weitaus geringere Adsorptionskapazität aufweist, kam es dort bei zu hohen Wassergehalten in der Probenluft zu Eisbildung. Dadurch wurde bei der Zwischenfokussierung der Trägergasfluß gestoppt und eine quantitative Überführung der desorbierten Analyte vom Probenröhrchen auf die Kryosäule verhindert. Der Eispfropf verzögerte außerdem den Transfer der Komponenten von der Kryosäule auf die analytische Säule, was zu Retentionszeitverschiebungen führte.

Um einerseits die relative Luftfeuchtigkeit der Probenluft abzusenken und andererseits trockenes Kalibriergas leicht anzufeuchten wurde eine Wasserfalle in den Probenahmepfad integriert. Sie besteht aus Glas und ist mit destilliertem Wasser (Seralpur, Leitfähigkeit $< 0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$) gefüllt,

das mit einem Wasserbad auf 0,5°C gekühlt wird. Die relative Feuchte hinter der Wasserfalle beträgt etwa 30% bei 20°C und einem Fluß von 1 L/min trockenem Kalibriergas.

3.2 Interne Qualitätssicherung

3.2.1 Identifizierung der Peaks und Auswertung der Chromatogramme

Ein Chromatogramm einer typischen Außenluftprobe ist in Abbildung 3-4 gezeigt. Die Identifizierung der Peaks wurde anhand der Retentionszeiten t_R vorgenommen. Diese wurden zuvor für die einzelnen Komponenten sowohl durch Aufgabe von Reinsubstanzen und der Kalibrierstandards, als auch unter Zuhilfenahme von Referenzchromatogrammen bestimmt (Grüebler, 1999; Kurtenbach, 1998; Konrad, 2000).

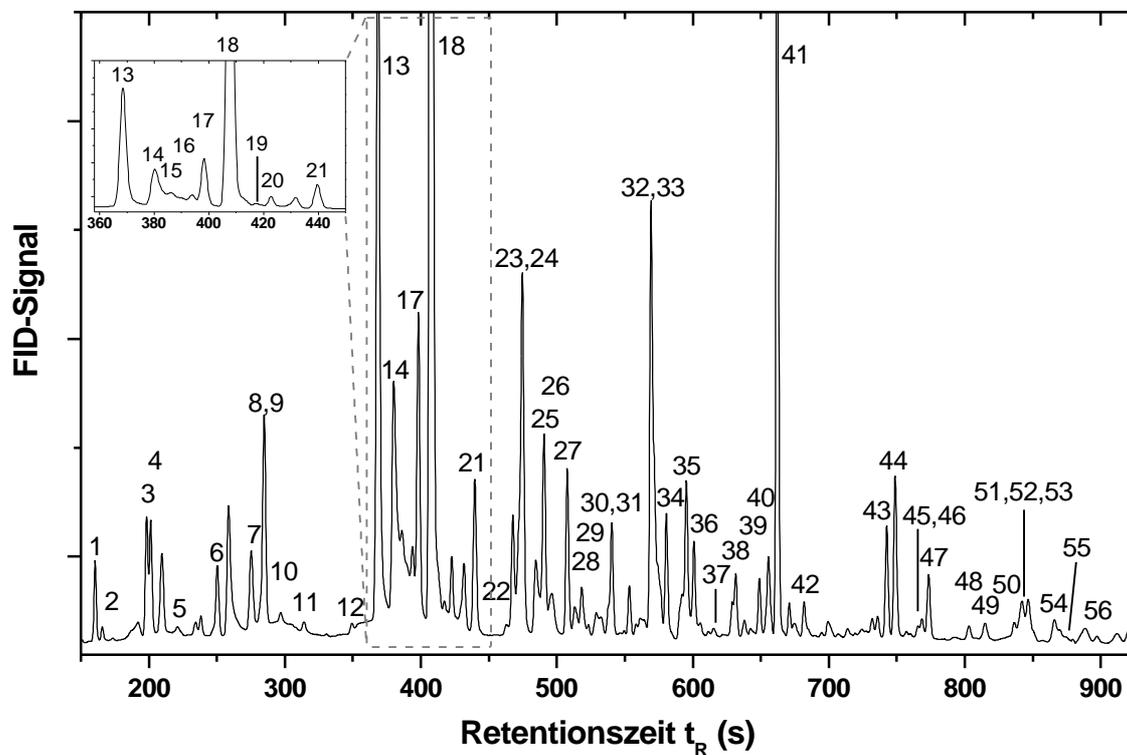


Abbildung 3-4: Chromatogramm einer Außenluftprobe (BERLIOZ-Feldmeßkampagne, 20. Juli 1998, 15:34 UT). Die Nummern beziehen sich auf Tabelle 3-3.

Tabelle 3-3: Substanzliste der auf dem HC-2010 identifizierten Komponenten.

Peak #	t_R (s)	Kohlenwasserstoff(e)
1	160.0	Ethin/Ethen
2	165.4	Ethan
3	197.8	Propen
4	200.8	Propan
5	220.6	Propin
6	250.0	i-Butan/Acetaldehyd
7	275.2	i-/1-Buten
8	281.8	1,3-Butadien
9	284.8	n-Butan
10	296.8	trans-2-Buten
11	314.2	cis-2-Buten
12	349.6	3-Methyl-1-Buten/Ethanol
13	368.8	i-Pentan
14	380.2	Aceton
15	385.6	1-Penten
16	393.4	2-Methyl-1-Buten
17	398.2	n-Pentan
18	407.8	Isopren/trans-2-Penten
19	418.0	cis-2-Penten
20	422.8	2-Methyl-2-Buten
21	439.6	2,2-Dimethylbutan
22	463.0	Cyclopentan/4-Methyl-1-/3-Methyl-1-Penten
23	472.0	2,3-Dimethylbutan
24	474.4	2-Methylpentan/Cyclopentan/MTBE
25	490.0	3-Methylpentan
26	495.4	2-Methyl-1-Penten/1-Hexen
27	507.4	n-Hexan
28	512.8	cis-3-/trans-2-Hexen
29	522.4	cis-2-Hexen
30	538.0	Methylcyclopentan
31	539.8	2,4-Dimethylpentan
32	569.2	Benzol/2-Methylhexan
33	573.4	Cyclohexan/2,3-Dimethylpentan
34	580.0	3-Methylhexan
35	595.0	2,2,4-Trimethylpentan
36	600.4	n-Heptan
37	614.8	2,3-Dimethyl-2-Penten
38	631.0	Methylcyclohexan
39	648.4	2,3,4-Trimethylpentan
40	655.0	2-Methyl/3-Methylheptan
41	661.6	Toluol/4-Methylheptan
42	681.4	n-Oktan
43	742.6	Ethylbenzol
44	749.2	m-/p-Xylol
45	765.4	n-Nonan
46	768.4	Styrol
47	773.2	o-Xylol
48	802.6	i-Propylbenzol
49	814.6	α -Pinen
50	836.2	n-Propylbenzol/Camphen
51	841.6	3-Ethyltoluol
52	846.4	4-Ethyltoluol
53	850.0	1,3,5-Trimethylbenzol
54	865.6	2-Ethyltoluol
55	874.0	1,2,4-Trimethylbenzol
56	887.2	n-Dekan

Insgesamt konnten 56 Peaks des Chromatogramms zugeordnet werden. Von den 69 identifizierten Kohlenwasserstoffen eluieren 40 in einzelnen Peaks und 25 in Gruppen von zwei oder mehr. Bei den Kohlenwasserstoffen *i*-Butan und 3-Methyl-1-buten wurden Koelutionen mit oxygenierten Verbindungen beobachtet. Auch die Trennung von 2-Methylpentan/Cyclopentan von Methyl-*tert*-butylether (MTBE) gelang auf der verwendeten Säule nicht.

Zur Steuerung des HC-2010 und zur Datenaquisition wurde ein Laptop verwendet, auf dem die mit dem GC gelieferte Software Airmovista V 3.11 betrieben wurde. Dieses Programm erwies sich allerdings zur Auswertung von komplexen Außenluftchromatogrammen als ungeeignet, da es weder das manuelle Setzen von Peakstart- und Endpunkten, noch das Editieren der Basislinie erlaubte. Sämtliche Chromatogramme wurden daher mittels einer selbst entwickelten Software in ASCII-Format konvertiert (s. Anhang 8.2) und anschließend in eine andere Chromatographie-Software (JMBS Borwin V 1.21.60, Airmotec, Essen) importiert, die eine manuelle Auswertung ermöglichte.

3.2.2 Optimierung der chromatographischen Trennung

Jede chromatographische Trennung stellt einen Kompromiß aus den drei Attributen Geschwindigkeit, Auflösung und Kapazität bzw. Empfindlichkeit dar, das sogenannte chromatographische Dreieck verdeutlicht dies (Abbildung 3-5). Soll beispielsweise die Empfindlichkeit maximiert werden, müssen chromatographischen Bedingungen gewählt werden, die große Injektionsvolumina zulassen. Diese ermöglichen jedoch nur eine langsame Trennung bei geringer Auflösung (Klee, 1995).

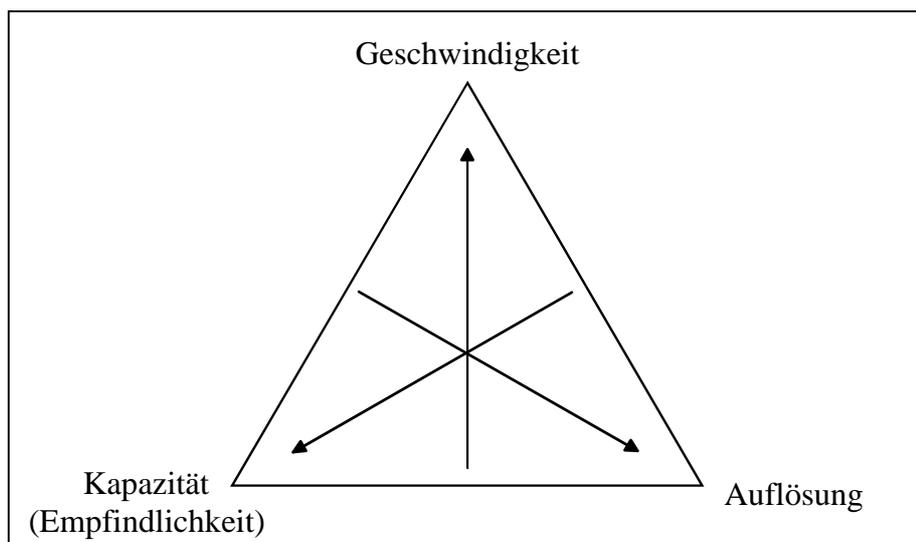


Abbildung 3-5: Chromatographisches Dreieck.

Folgende Trennparameter können variiert werden:

- Säulenabmessungen (Durchmesser, Länge)
- Stationäre Phase (Typ, Filmdicke, Phasenverhältnis **b**)
- Trägergas (Typ, Strömungsgeschwindigkeit)
- Säulentemperatur (Starttemperatur, Temperaturprogramm)

Der HC-2010 Gaschromatograph wurde für die Trennung von C₂-C₁₀ Nichtmethan-Kohlenwasserstoffen in möglichst kurzer Zeit (≤ 30 min.) entworfen. Aus diesem Grund wurde eine relativ kurze Säule von 24 m Länge verwendet. Vergleichbare Systeme besitzen Säulenlängen von bis zu 90 m, benötigen aber auch deutlich längere Analysenzeiten von rund 90 Minuten (*Schmitz et al.*, 1997). Gemäß Abbildung 3-5 sind bei einer kürzeren Säule Einbußen im Trennvermögen hinzunehmen.

Da die analytische Säule und auch der Trägergastyp (H₂) durch den Gaschromatographen apparativ vorgegeben waren, wurde zur Optimierung der Trennbedingungen im Hinblick auf eine maximale Auflösung bei einer Zykluszeit von 30 Minuten lediglich der Trägergasfluß und die Säulentemperatur variiert.

Der Säulenofen des HC-2010 wird mittels eines Ventilators mit Umgebungsluft gekühlt. Als Starttemperatur wurden 30°C gewählt, um sicherzustellen, daß diese auch bei höheren Umgebungstemperaturen eingehalten wird. Lediglich an einigen Tagen der BERLIOZ-Meßkampagne erreichte der HC-2010 die vorgegebene Starttemperatur nicht, da im unklimatisierten Meßwagen Innentemperaturen von bis zu 45°C herrschten. Durch Installation von Kühlrippen vor der Luftansaugöffnung der Ofenkühlung konnten nur Starttemperaturen von ca. 35°C realisiert werden. Dies führte zu Retentionszeitverschiebungen und einer deutlich schlechteren Trennung im Bereich der niedrig siedenden Komponenten (C₂-C₄). Abbildung 3-6 verdeutlicht dies am Beispiel der Auflösung⁶ der Peaks von Propen und Propan.

⁶ Die Auflösung R_S stellt ein quantitatives Maß für die Fähigkeit der Säule dar, zwei Analyten voneinander zu trennen. Sie ist definiert als das Verhältnis des Abstands der beiden Peaks, beschrieben durch die Differenz ihrer Retentionszeiten t_R , und der Summe ihrer Peakbreiten w :

$$R_S = \frac{2[(t_R)_B - (t_R)_A]}{w_A + w_B}$$

Bei einer Auflösung von 1,5 sind die beiden Komponenten A und B nahezu vollständig voneinander getrennt, bei $R=0,75$ nur andeutungsweise.

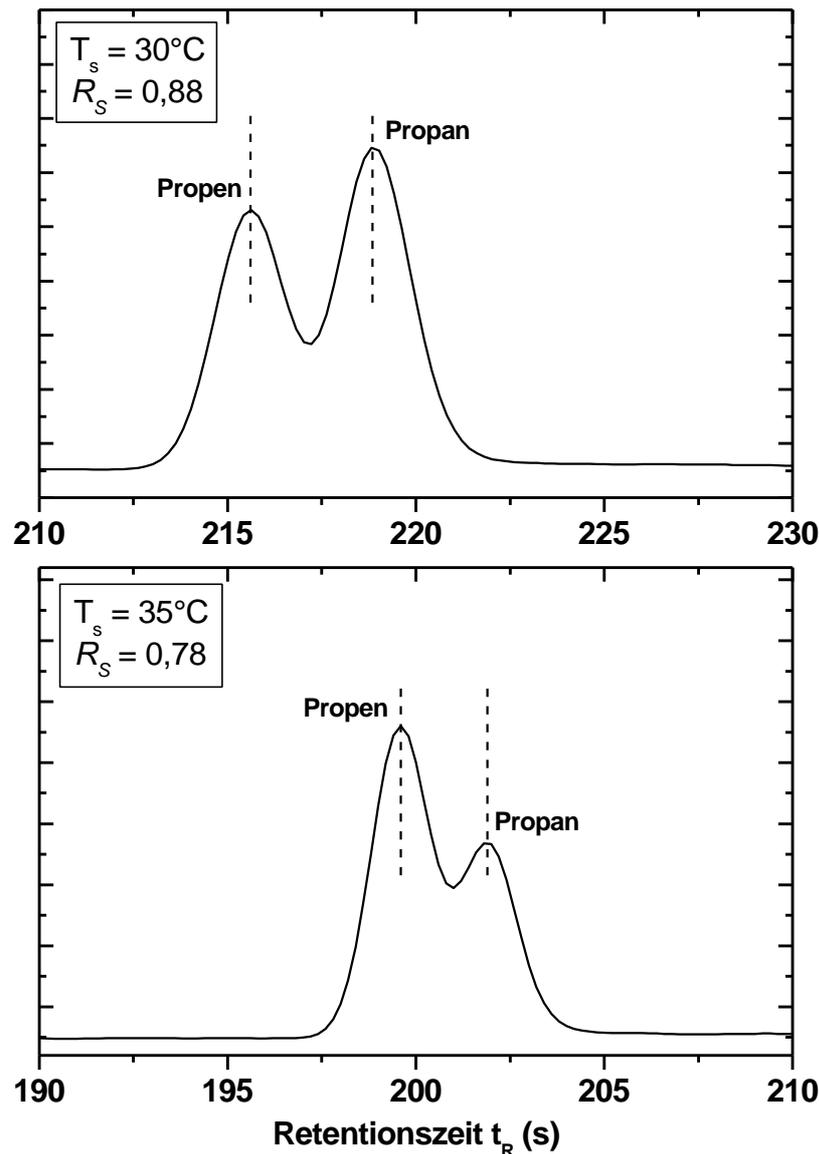


Abbildung 3-6: Trennung von Propen/Propan bei Starttemperaturen von 30 und 35°C. Es wurden zwei verschiedene Standards (NCAR, NPL#2) verwendet, weshalb die Peakflächen unterschiedlich sind. Für die Auflösung entscheidend sind jedoch die Retentionszeiten, die durch die gestrichelten Linien gekennzeichnet sind.

Prinzipiell könnte also unter Inkaufnahme einer längeren Analysenzeit die Auflösung im vorderen Bereich des Chromatogramms verbessert werden, wenn durch eine aktive Kühlung (z.B. durch Peltier-Elemente) niedrigere Starttemperaturen $< 30^\circ\text{C}$ ermöglicht würden.

Zur experimentellen Bestimmung der optimalen Trennbedingungen wurde die BUGH#1-Mischung mit synthetischer Luft im Verhältnis 1:11 dynamisch verdünnt und auf den GC aufgegeben. Das Probenvolumen betrug 1100 μL bei einem Fluß von 100 mL/min . Nach einer isothermen Phase von drei Minuten bei 30°C wurden sechs verschiedene Temperaturprogramme

mit Rampenraten von 9°C/min bis 19°C/min getestet, jeweils mit drei unterschiedlichen Trägergasflüssen von 55, 111 und 273 cm/s, die über den Säulenvordruck (600; 800; 1200 mbar) eingestellt wurden. Die maximale Ofentemperatur des HC-2010 beträgt 170°C, als Endtemperatur wurden jeweils 165°C gewählt.

Die Charakterisierung der Effizienz der chromatographischen Trennung erfolgte anhand der Trennzahl TZ (Klee, 1995), die aus den Retentionszeiten t_R und den Halbwertsbreiten w_h zweier aufeinanderfolgender n-Alkanpeaks berechnet wurde:

$$TZ = \frac{(t_{R(N+1)} - t_{R(N)})}{(w_{h(N+1)} + w_{h(N)})} - 1 \quad (3-2)$$

Das Konzept der Trennzahlen ist zur Beschreibung temperaturprogrammierter Trennungen sehr hilfreich. TZ entspricht der Anzahl von Peaks, die bei einer Auflösung von 1,177 zwischen zwei Homologe eingefügt werden können.

Die höchsten Trennzahlen wurden bei einem Kolonnenvordruck von 800 mbar erzielt. Der obere Teil von Abbildung 3-7 zeigt dies beispielhaft für eine Rampenrate von 17°C/min. Ähnlich wie eine höhere Starttemperatur verschlechtert auch ein höherer Trägergasfluß die Trennung im Bereich der niedrig siedenden Komponenten (C₂-C₄). Ein zu geringer Fluß hingegen läßt die Trennleistung im hinteren Teil des Chromatogramms abnehmen, da die Bandenverbreiterung durch Diffusion mit längerer Analysenzeit zunimmt.

Im unteren Teil von Abbildung 3-7 ist der Einfluß des Temperaturprogramms auf die Trennzahl dargestellt. Für die ersten drei Homologen hat die Rampe keinen Einfluß, da sie noch innerhalb der isothermen Phase eluieren. Die größte Säuleneffizienz wurde für den Komponentenbereich C₇/C₈ bei einer Rampe von 9°C/min beobachtet. Offensichtlich führt hier aber das langsame Temperaturprogramm zu Bandenverbreiterung und Selektivitätsverlust im Bereich C₄-C₆. Für die weiteren Experimente wurde daher eine Rampe von 11°C/min verwendet. Sie stellt für die Trennzahl im Verlauf des Chromatogramms einen guten Kompromiß dar und benötigt zudem eine um rund zweieinhalb Minuten kürzere Analysenzeit.

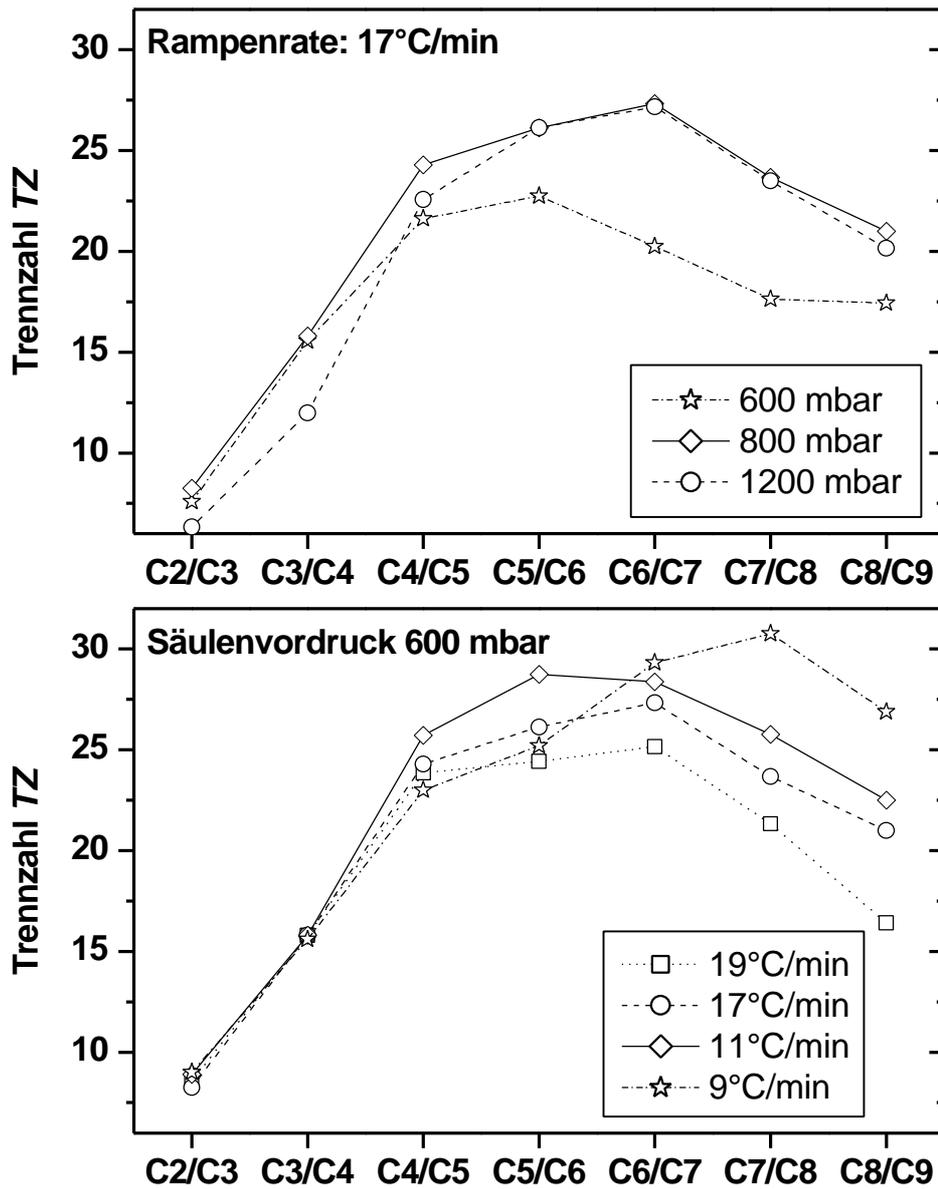


Abbildung 3-7: Entwicklung der Trennzahl im Verlauf des Chromatogramms für verschiedene Säulenvordrucke bei konstantem Temperaturprogramm (oben) und für verschiedene Temperaturprogramme bei konstantem Säulenvordruck (unten).

3.2.3 Bestimmung der Durchbruchvolumina

Wie bereits in Kapitel 3.1.5 beschrieben, beruht die Anreicherung der Analyten auf den Aktivkohlesorbentien im Probenahmeröhrchen auf Physisorption. Im Gleichgewichtszustand ist die Anzahl der Moleküle, die pro Zeiteinheit adsorbiert werden genauso groß, wie die jener, die die Oberfläche wieder verlassen. Der funktionale Zusammenhang zwischen der adsorbierten Stoffmenge (mol) und der Gasphasenkonzentration wird durch Adsorptionsisothermen beschrieben (*de Boer*, 1968; *Wedler*, 1987). Im einfachsten Fall, dem Henry'schen Gesetz, ist die adsorbierte Masse einer Substanz pro Masse Adsorbens proportional ihrem Partialdruck in der Gasphase.

Zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge im Probenahmeröhrchen des HC-2010 sind Adsorptionsisothermen ungeeignet, da es sich hier um einen dynamischen Prozeß handelt. Die Vorgänge sind jedoch analog zu denen in großtechnischen Adsorbentien⁷, für deren Auslegung bereits eine Reihe von Formeln existieren. Abbildung 3-8 (links) stellt die Verhältnisse in einem Adsorptionssystem mit einem festen Bett dar. Die vorderste Adsorbenszone direkt hinter dem Probeneinlaß ist als erste gesättigt, d.h. im Adsorptionsgleichgewicht. Dahinter befindet sich eine Region, die nur teilweise mit dem gasförmigen Adsorbanden im Gleichgewicht steht. Mit zunehmender Eindringtiefe nimmt die Gasphasenkonzentration des Analyten in der Adsorptionszone immer weiter ab, und geht im Idealfall auf Null zurück. Hinter der Adsorptionszone befindet sich schließlich ein Bereich mit frischem, unbelegtem Sorbens. Im Verlauf der Anreicherung wandert die Adsorptionszone durch das Probenröhrchen und kann möglicherweise das Ende des Adsorbentbettes erreichen (Abbildung 3-8, rechts). Im ungünstigsten Fall ist dann das gesamte Bett gesättigt und die Ausgangskonzentration C_{out} gleich der Eingangskonzentration C_{in} . Für die Analytmoleküle bedeutet das, daß sie das Adsorbentbett durchbrechen und nicht mehr quantitativ angereichert werden.

⁷ Hier werden Kohlenstoffmolekularsiebe oder Zeolithe beispielsweise zur Gewinnung von O₂ oder N₂ aus Luft eingesetzt (*Jüntgen*, 1977).

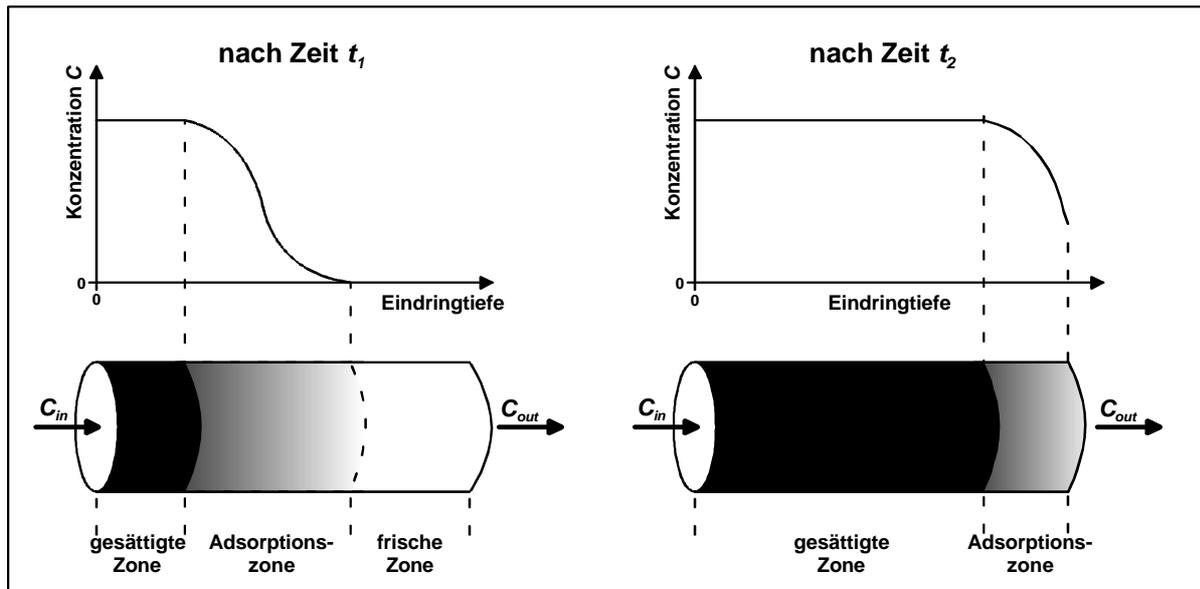


Abbildung 3-8: Dynamik des Adsorptionsvorgangs ($t_1 < t_2$).

Der Ablauf der Adsorption in einer durchströmten Sorbenschicht kann durch folgende Massenbilanz beschrieben werden (Jüntgen, 1977):

$$e_{Ad} \frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial l} + \dot{n}_{ad} = 0 \quad (3-3)$$

mit :

C : Gasphasenkonzentration des Adsorbanten [mol/m^3]

e_{Ad} : Porösität des Adsorbens [Porenvolumen/Volumen Adsorbens]

t : Kontaktzeit [s]

v : Strömungsgeschwindigkeit [m/s]

l : Länge der durchströmten Adsorbenschicht [m]

\dot{n}_{ad} : Geschwindigkeit des Adsorptionsvorgangs [$\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$]

Die Konzentration C_{out} am Adsorberaustritt, bezogen auf die Eintrittskonzentration C_{in} kann mittels Gleichung 3-4 berechnet werden (Rosen, 1952),

$$\frac{C_{out}(\mathbf{x}, \mathbf{q}, \mathbf{m})}{C_{in}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{p} \mathbf{y}(\mathbf{x}, \mathbf{q}, \mathbf{m}) \quad (3-4)$$

wobei x , q und m dimensionslose Variablen für Schichtlänge, Kontaktzeit und äußeren Stoffübergang sind. Trägt man das Konzentrationsverhältnis C_{out}/C_{in} (die Adsorptionseffizienz) gegen die Kontaktzeit t oder das Durchsatzvolumen auf, erhält man sogenannte Durchbruchkurven (Abbildung 3-9).

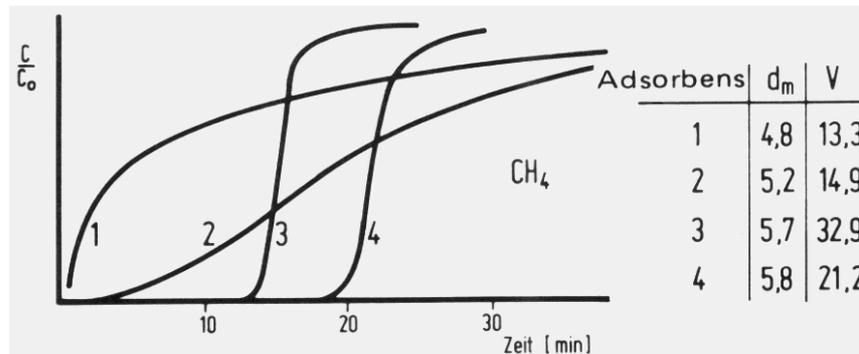


Abbildung 3-9: Beispiele für Durchbruchkurven für Methan an Aktivkohlesorbentien verschiedener Porenweite d_m (Pratsch, 1977). Das Adsorbens 4 ist zur Anreicherung von Methan am besten geeignet, während Adsorbens 1 ungeeignet erscheint.

Nachdem ein gewisses Probenahmenvolumen das Adsorptionsröhrchen durchspült hat, können die Komponenten mit den geringsten Adsorptionswärmen das Ende der Adsorbenszone erreichen, und damit das Adsorbensbett durchbrechen. Dieses Probenahmenvolumen wird als Durchbruchsvolumen bezeichnet.

Bei Proberöhrchen, die mit lediglich einem Adsorbens gepackt sind, kann der Volumendurchbruch zu verminderten Wiederfindungsraten und damit zu falschen Analyseergebnissen führen. Bei den im HC-2010 verwendeten zweiphasigen Probenahmeröhrchen kann es zusätzlich noch zu Memory- und Blindwertproblemen kommen, wenn höher siedende Komponenten die vordere Adsorbenszone (Carbotrap) durchbrechen, und auf das Molekularsieb (Carbosieve SIII) gelangen. Die nahezu irreversible Bindung an das starke Adsorbens blockiert außerdem aktive Zentren des Carbosieve SIII und ändert damit auch dessen Aufnahmefähigkeit für die leichter siedenden Komponenten.

Zur experimentellen Bestimmung der Durchbruchsvolumina wurde die BUGH#1-Kohlenwasserstoffmischung mit synthetischer Luft verdünnt und auf den HC-2010 aufgegeben. Sechzehn Proben mit Probenvolumina zwischen 2600 und 0 mL (Probenahmefluß: 100 mL/min) wurden jeweils für jedes Probenröhrchen dreimal vermessen.

Zur Auswertung des Durchbruchversuchs wurde die Peakfläche jeder Komponente gegen das Probevolumen aufgetragen, wie in Abbildung 3-10 gezeigt. Ohne Durchbruch sollte die

Peakfläche linear mit dem Probevolumen ansteigen, so wie es beispielsweise für Toluol der Fall ist. Bei Volumendurchbruch knickt die Kurve über dem Durchbruchsvolumen ab, so wie es z.B. für Propen beobachtet wurde.

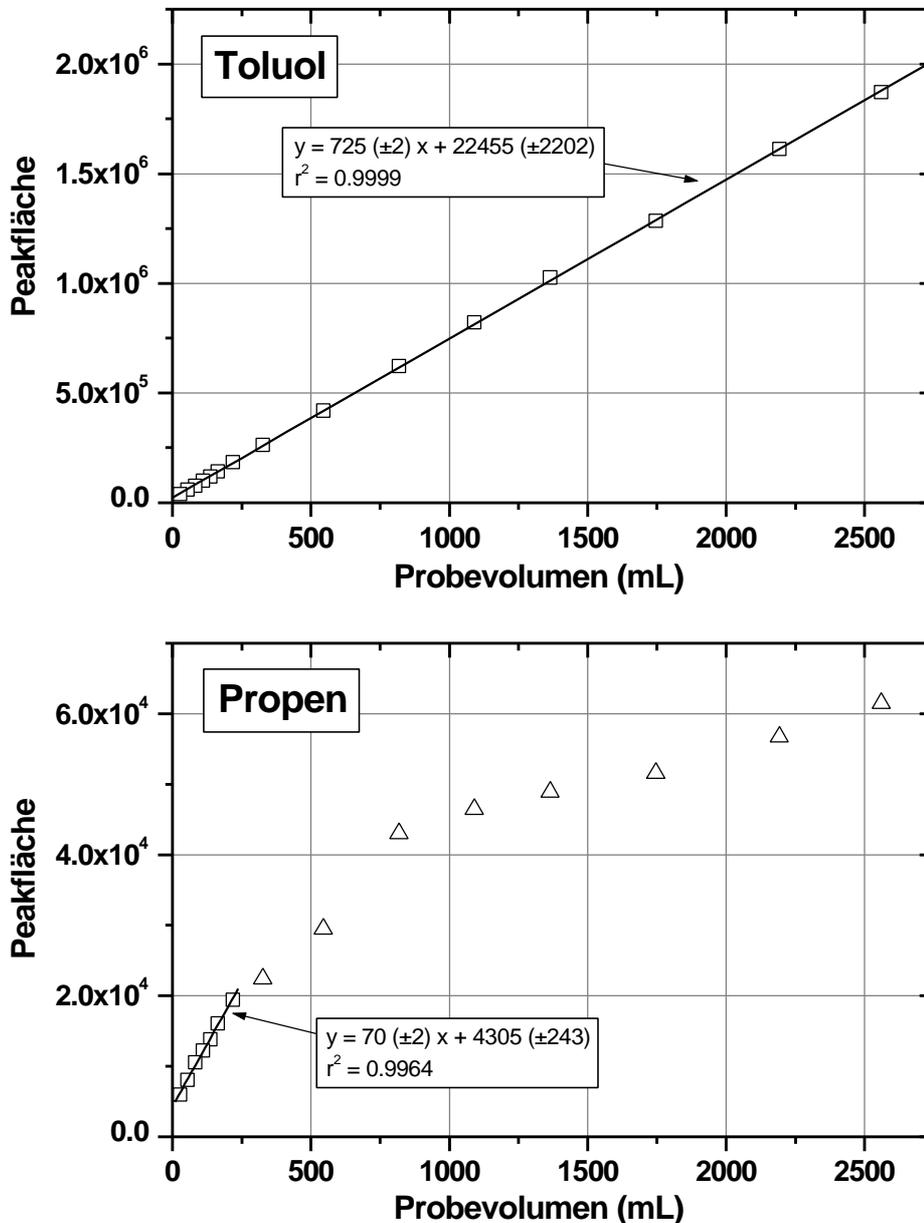


Abbildung 3-10: Bestimmung der Durchbruchsvolumina.

Die experimentell bestimmten Durchbruchsvolumina sind in Tabelle 3-4 zusammengestellt. Angegeben sind auch die Parameter der linearen Regression für den linearen Volumenbereich. Für den überwiegenden Teil der Analyten konnte kein Durchbruch festgestellt werden. Die jeweiligen Peakflächen weisen eine sehr hohe Korrelation zum Probevolumen auf ($r^2 > 0,99$). Lediglich für die C₃/C₄-Olefine (Propen, i-/1-Buten, trans-2-Buten, cis-2-Buten) und die Alkane Propan und 2-Methylpentan wurden ein Durchbrechen beobachtet.

Tabelle 3-4: Durchbruchsvolumina V_b und Parameter der linearen Regression (Steigung m , Achsenabschnitt b , Korrelationskoeffizient r^2 und Anzahl der Datenpunkte n).

Kohlenwasserstoff(e)	V_b (mL)	Regressionskoeffizienten					
		m	Dm	b	Db	r^2	n
Propen	220	70	2	4305	243	0.996	7
Propan	330	71	3	2454	441	0.992	8
i-Butan	>2600	69	1	3710	864	0.998	15
i-/1-Buten	160	197	3	8722	362	0.999	6
n-Butan	>2600	88	1	4452	1146	0.998	15
trans-2-Buten	220	108	4	1248	501	0.994	7
cis-2-Buten	160	103	10	633	1068	0.964	6
i-Pentan	>2600	214	4	3277	4078	0.996	15
n-Pentan	>2600	214	3	4440	3316	0.997	15
2-Methylpentan	330	406	10	4970	1590	0.997	8
n-Hexan	>2600	262	4	36336	4506	0.997	15
Benzol	>2600	597	8	87396	8933	0.998	15
Cyclohexan	>2600	456	7	51316	7407	0.997	15
n-Heptan	>2600	448	3	37612	3334	0.999	15
Toluol	>2600	725	2	22455	2202	1.000	15
Ethylbenzol	>2600	775	5	9093	5094	1.000	15
m-/p-Xylol	>2600	1417	11	18644	12316	0.999	15
o-Xylol	>2600	683	6	12261	7089	0.999	15
1,3,5-Trimethylbenzol	>2600	472	11	10199	12284	0.993	15

Die C₃/C₄-Olefine werden hauptsächlich auf der Carbosieve SIII Zone angereichert. Aufgrund der geringen Länge dieser Zone von nur einem Zentimeter sind die Durchbruchsvolumina hier kleiner. Bemerkenswert ist jedoch, daß die C₄-Alkane i-Butan und n-Butan mit vergleichbaren Siedepunkten (-12°C bzw. -0,5°C) stets quantitativ angereichert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür wären größere Adsorptionswärmen dieser Kohlenwasserstoffe. *Dettmer et al.* (2000) untersuchten die Effizienz des Thermodesorptionsschrittes bei Kohlenstoffmolekularsieben, einschließlich Carbosieve SIII, und beobachteten geringe Wiederfindungsraten für reaktive Alkene. Sie führten die Verluste sowohl auf schnelle Reaktionen mit Oberflächenoxiden auf dem Adsorbens, als auch auf irreversible Adsorption zurück. Diese Effekte könnten auch für den HC-2010 von Bedeutung sein. Die Wahrscheinlichkeit für die Analyten mit einer aktiven Stelle des Adsorbens in Kontakt zu kommen, wächst mit zunehmendem Probevolumen und würde damit ebenfalls die experimentellen Befunde erklären.

Das Durchbruchsvolumen von 2-Methylpentan (i-Hexan) ist unerwartet niedrig. Die Abweichungen von der erwarteten Geraden sind jedoch deutlich geringer als bei den C₃/C₄-Kohlenwasserstoffen. Da weder die von ihren physikalischen Eigenschaften ähnlichen i/n-Pentane, noch Hexan dieses Verhalten zeigen, ist ein Volumendurchbruch unwahrscheinlich. Möglicherweise sind, ähnlich wie bei den reaktiven Alkenen, sterisch begünstigte Reaktionen mit Oberflächenoxiden oder irreversible Adsorption für die geringere Wiederfindungsrate bei höheren Probenahmevolumina verantwortlich.

3.2.4 Kalibrierung

Im Chromatogramm wird der im Flammenionisationsdetektor gemessene Strom gegen die Analysezeit aufgetragen. Die Peakfläche wird durch Integration des Stroms über die Zeit bestimmt, sie ist der im Trägergasstrom verbrannten Gesamtmasse an organischen Verbindungen proportional (*Sternberg et al.*, 1962). Mit Ausnahme von Ethin (*Holm*, 1999; *Blades*, 1976) kann für alle Kohlenwasserstoffe ein gemeinsamer Kalibrierfaktor RF_m verwendet werden, der nur mit geringen Abweichungen von einigen Prozent behaftet ist (*Dietz*, 1967):

$$RF_m = \frac{A_i}{c_i \cdot V_s \cdot M_i} \cdot 10^{-15} \left[\frac{\text{coulomb}}{\text{g}} \right] \quad (3-5)$$

mit :

A_i : Peakfläche [A · s]

c_i : Konzentration [nmol/m³]

V_s : Probenvolumen [mL]

M_i : Molmasse des Kohlenwasserstoffs i [g/mol]

Der Massenresponsefaktor des HC-2010 wurde in regelmäßigen Abständen mit verschiedenen Kalibrierstandards (NPL#1, NPL#2, NCAR) bestimmt, um die Leistungsfähigkeit des analytischen Systems zu überwachen und mögliche Drifts in der Empfindlichkeit zu erfassen.

Während der achtwöchigen BERLIOZ-Meßkampagne wurde der Gaschromatograph siebenmal mit dem NPL#1-Standard kalibriert. Abbildung 3-11 zeigt den zeitlichen Verlauf der Empfindlichkeiten von n-Pentan und Propan während der Meßkampagne.

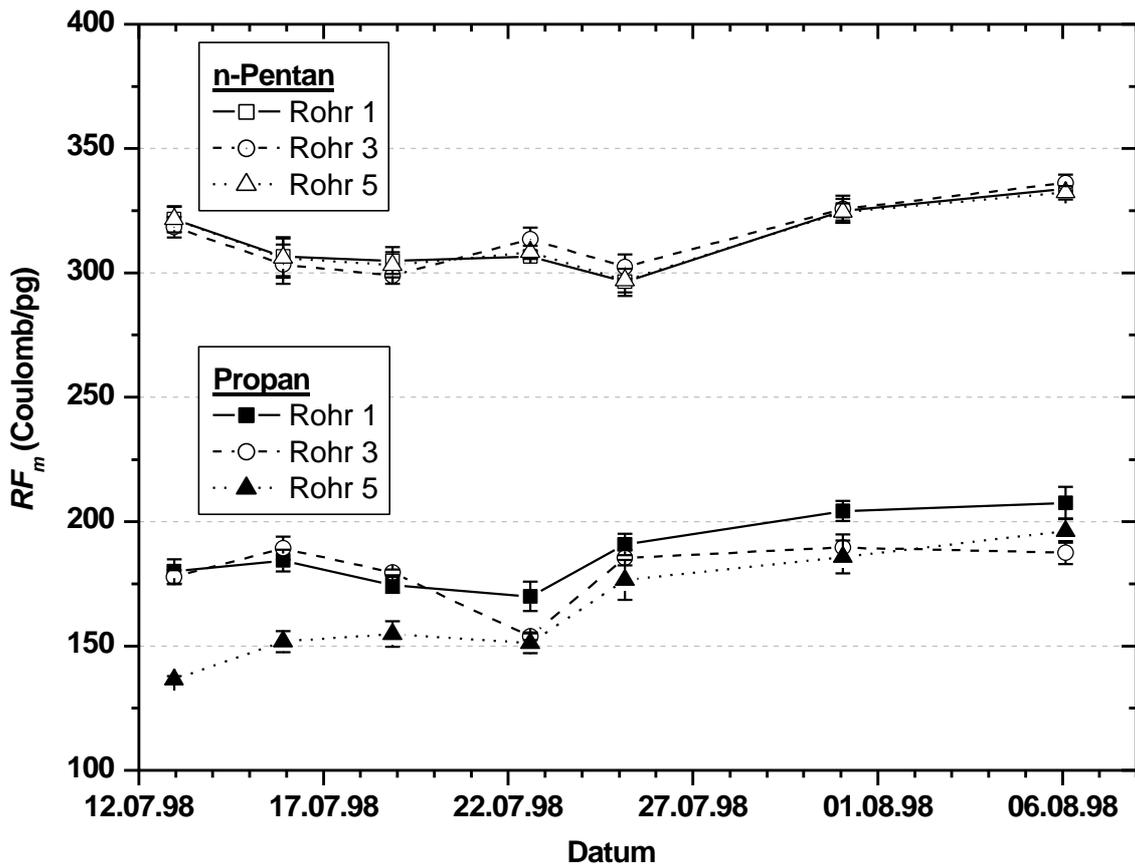


Abbildung 3-11: Verlauf der Empfindlichkeit von n-Pentan und Propan während der BERLIOZ-Meßkampagne für jedes Probenahmeröhrchen.

Während die Empfindlichkeit von n-Pentan bei allen Probenahmeröhrchen innerhalb der Standardabweichung (precision) von $1,5 \pm 0,6\%$ gleich ist, weisen die Werte für Propan eine Röhrchenabhängigkeit auf. Die Empfindlichkeit von Rohr 5 ist bei der ersten Kalibrierung (13.07.98) um rund 25% geringer als die der anderen beiden Röhrchen und nimmt erst gegen Mitte der Kampagne vergleichbare Werte an.

Im zeitlichen Verlauf weisen die individuellen Responsefaktoren nur geringe Schwankungen auf (n-Pentan: 4%; Propan: 8%). Abbildung 3-12 zeigt die über Probenahmeröhrchen und Meßkampagne gemittelten Responsefaktoren für alle Komponenten des NPL#1 Kalibrierstandards.

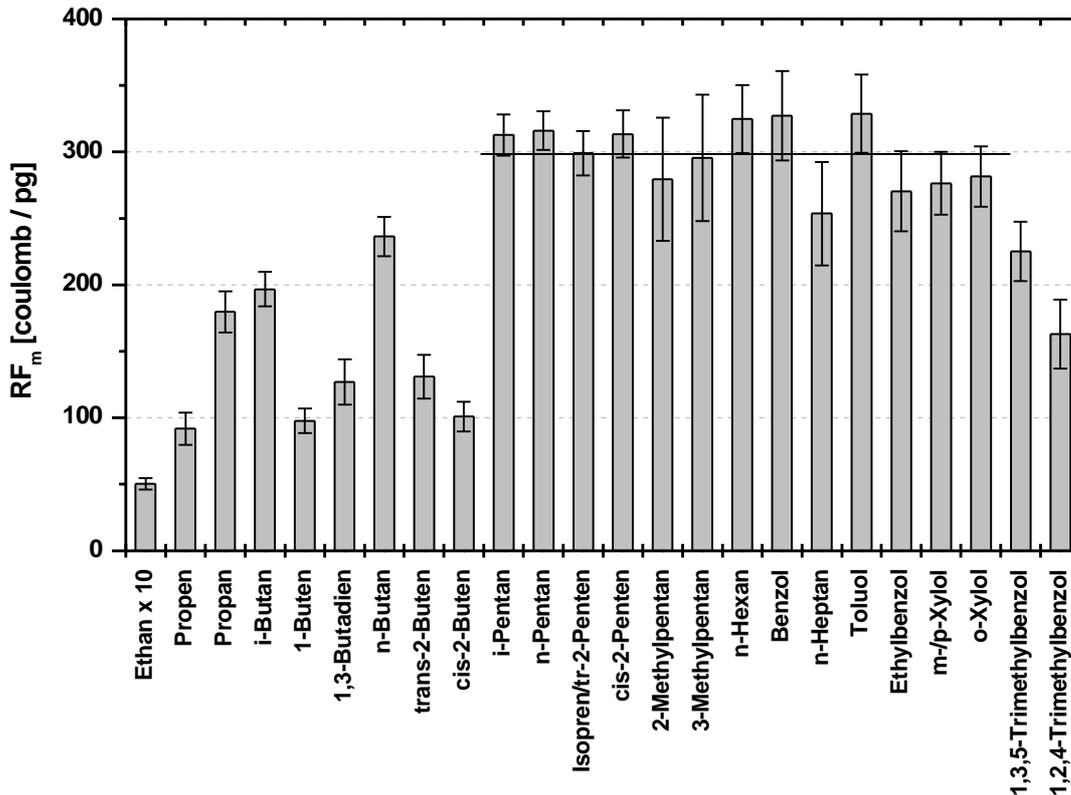


Abbildung 3-12: Gemittelte Massenresponsefaktoren (mit 1σ Standardabweichung) während der BERLIOZ-Feldmeßkampagne. Die durchgezogene Linie zeigt den für die C₅-C₈ Kohlenwasserstoffe gemittelten RF_m -Wert von 298 ± 24 (1σ) an. Für koeluiierende Komponenten wurde eine gemittelte Molmasse zur Berechnung der Empfindlichkeit verwendet.

Der Massenresponsefaktor ist im Bereich der C₅-C₈ Kohlenwasserstoffe nahezu konstant. Für diese Gruppe beträgt die mittlere Empfindlichkeit 298 ± 24 Coulomb/pg. Die leichtflüchtigeren Komponenten zeigen systematisch niedrigere Werte, wobei die Empfindlichkeiten der Alkene nur etwa halb so groß wie die der homologen Alkane sind. Wie in Kapitel 3.2.3 diskutiert, kann die verminderte Response des Systems für C₂-C₄ Kohlenwasserstoffe durch Reaktionen der Analyten mit den Adsorbentien und irreversible Adsorption erklärt werden, aber auch durch Durchbruch insbesondere in der Kryosäule sowie im Probenahmeröhrchen.

Auch die Trimethylbenzole (C₉) zeigen geringere Empfindlichkeiten, die vermutlich auf Verluste im Einlaßsystem (einschließlich des Flaschendruckminderers) zurückzuführen sind.

Die geringe Sensitivität des Systems für die C₂ Kohlenwasserstoffe erschwert die quantitative Auswertung für diese Komponenten. Die Wiederfindungsrate von Ethan beträgt nur 1,7%, wenn man den gemittelten RF_m -Wert von C₅-C₈ als 100% annimmt. Ethin und Ethen konnten nicht

quantitativ analysiert werden, da sich die Peakflächen während der Kalibrierung nicht signifikant von denen einer Blindwertbestimmung unterscheiden.

Zur Auswertung von Außenluftproben wurde für die C₅-C₁₀ Komponenten der gemittelte Responsefaktor verwendet, für die C₂-C₄ Analyten die individuellen, röhrenspezifischen Empfindlichkeiten.

3.2.5 Bestimmung des Memory-Effekts

Die Genauigkeit der Messungen kann durch Blindwerte und Memory-Effekte von den Probenröhrchen des HC-2010 beeinträchtigt werden. So können während eines Meßzyklus‘ nicht quantitativ desorbierte Analyten zu einer Überschätzung der Konzentration im darauffolgenden Meßzyklus führen. Insbesondere nach größeren Konzentrationsänderungen, beispielsweise bei schnellen Luftmassenwechseln oder nach einer Kalibrierung, führt dieser Memory-Effekt dann zu Überbefunden.

Zur Charakterisierung des Memory-Effekts beim HC-2010 wurde jedes Probenröhrchen dreimal mit dem NCAR-Standard beprobt und anschließend neunmal mit synthetischer Luft. Untersuchungen am Vorgängermodell HC-1010 zeigten, daß das Memoryverhalten durch eine exponentielle Abklingkurve beschrieben werden kann (*Konrad und Volz-Thomas, 2000; Schmitz, 1993*):

$$A_n = A_\infty + A_0 \cdot e^{-n/t} \quad (3-6)$$

mit :

A_n : Peakfläche in der n ten Nullluftprobe

A_∞ : Peakfläche nach unendlich vielen Nullluftproben (entspricht dem Blindwert)

A_0 : Peakfläche der letzten Kalibriergasaufgabe (=100%)

n : Nummer des Meßzyklus' (0 = letzte Kalibriergasaufgabe, 1 = erste Nullluftprobe)

t : Zeitkonstante erster Ordnung (in Anzahl von Meßzyklen)

In Abbildung 3-13 ist beispielhaft der natürliche Logarithmus der erhaltenen n-Butan Peakflächen gegen die Nummer des Meßzyklus‘ aufgetragen. Der Stern A_0 entspricht der Peakfläche bei der letzten Standardaufgabe. Die Quadrate zeigen das lineare Abklingen des Logarithmus‘ der Peakfläche mit der Zyklusnummer. Die Peakfläche kann nach 9 Meßzyklen nicht mehr vom Blindwert A_μ unterschieden werden (offene Kreise), der nicht nur durch den

HC-2010 selbst, sondern in diesem Versuch auch durch im Nullgas eventuell vorhandenes n-Butan bestimmt ist.

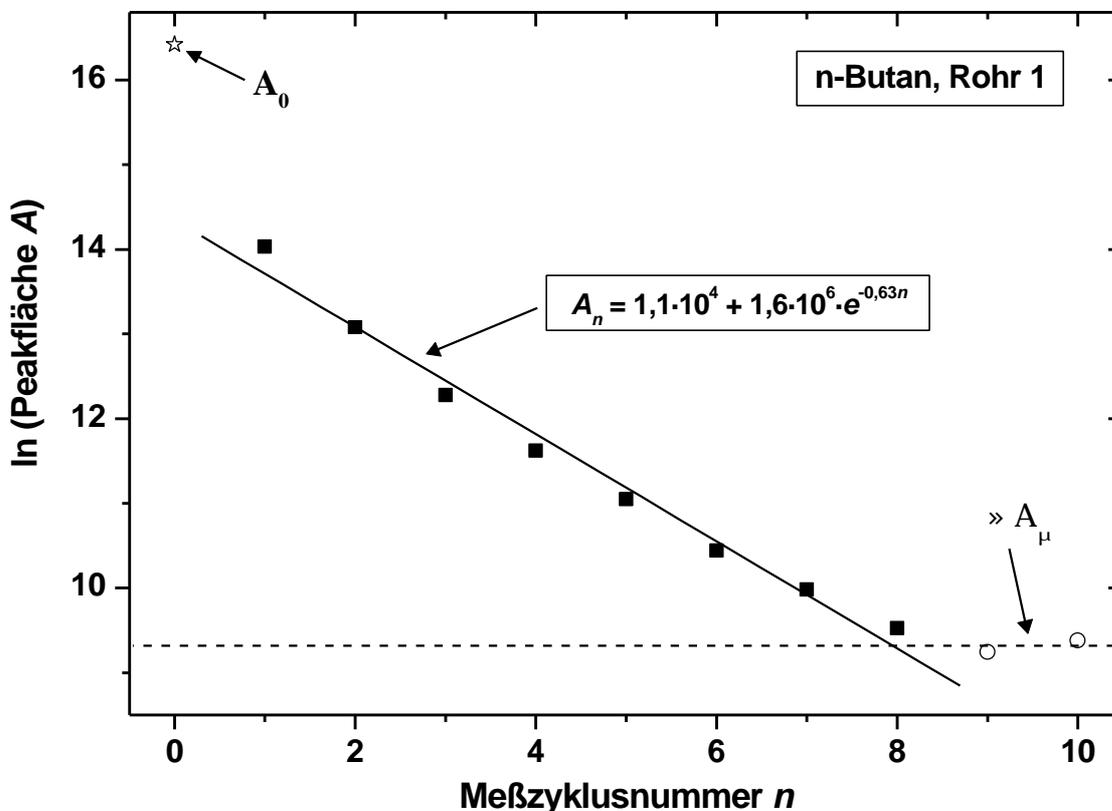


Abbildung 3-13: Bestimmung des Memory-Effekts (s. Text).

Die Ergebnisse des Versuchs zur Ermittlung des Memory-Effekts sind in Tabelle A-2 im Anhang zusammengestellt. Die Zeitkonstante ist für die meisten C_5 - C_7 Kohlenwasserstoffe kleiner 0,4. Zu den C_3 - und C_{10} -Komponenten hin steigt sie jedoch an. Insbesondere die hinter n-Oktan eluierenden Komponenten zeigen ausgeprägte Memory-Effekte mit Peakflächenverhältnissen A_1/A_0 größer 10%. Im Vergleich zum HC-1010 (Konrad und Volz-Thomas, 2000) sind die Werte von t im Mittel um einen Faktor von $1,8 \pm 0,6$ (1σ) höher. Die Packung der Probenröhrchen ist in beiden Systemen identisch. Der einzige Unterschied liegt in der Packung der Kryosäule, die im Falle des HC-1010 aus reinem Carbo-pack B, beim HC-2010 jedoch aus einer Mischung aus Envicarb X und Carbo-pack B (2:1) besteht. Das stärkere Adsorbens Envicarb X wurde vom Hersteller zugesetzt, um den analytischen Bereich des Instruments in Richtung leichtflüchtigerer Komponenten hin auszudehnen. Offensichtlich verursacht aber die Zugabe von Envicarb X die höheren Memory-Effekte des HC-2010.

Die Meßgenauigkeit für die höher siedenden Kohlenwasserstoffe kann durch Memory beeinträchtigt werden, wenn die Konzentration plötzlich stark abfällt. Für die Auswertung von Außenluftproben ist der Memory-Effekt allerdings nicht durch eine einfache analytische Gleichung zu korrigieren. Da die Werte von A_1/A_0 für den überwiegenden Teil der Analyten kleiner 5% sind, wurde er bei der Auswertung von Außenluftproben vernachlässigt. Des weiteren sind die in diesem Experiment simulierten Konzentrationssprünge von 100 auf 0% in der Atmosphäre unwahrscheinlich.

Zur Reduzierung der Memory-Effekte wäre es vorteilhaft, die beiden Sorbentien Carboxpack B und Envicarb X nicht als Mischphase in die Kryosäule zu packen, sondern sie ähnlich wie im Probenahmeröhrchen nach ihrer Adsorptionsstärke hintereinander anzuordnen. Die Kryosäule müßte dann jedoch ein Rückspülen erlauben, wozu ein zusätzliches 6-Wegeventil eingebaut werden müßte.

Die Memory-Effekte sind zusätzlich abhängig von der Charge der in die Kryosäule gepackten Adsorbentien. Bei einigen Kryosäulen betrug das Verhältnis von A_1/A_0 mehr als 20% für alle Kohlenwasserstoffe hinter i-Butan und rund 30% für alle Komponenten hinter Toluol. Mit diesen Vorsäulen war eine quantitative Auswertung der höher siedenden Analyten nicht möglich. Die Memory-Effekte konnten auch durch eine Erhöhung der Desorptionstemperatur auf 400°C nicht vermindert werden und blieben selbst nach einer ausgedehnten Einlaufphase auf unverändert hohem Niveau.

Auch das Altern der Widerstandsheizung der Kryosäule verursacht Memory-Probleme, da die Thermodesorptionstemperatur von 350°C nicht erreicht wird. Wie in den Chromatogrammen in Abbildung 3-14 gezeigt, werden die höher siedenden Kohlenwasserstoffe erst nach bis zu vier aufeinanderfolgenden Desorptionen freigesetzt. Die Desorptionstemperatur wurde deshalb in regelmäßigen Abständen kontrolliert.

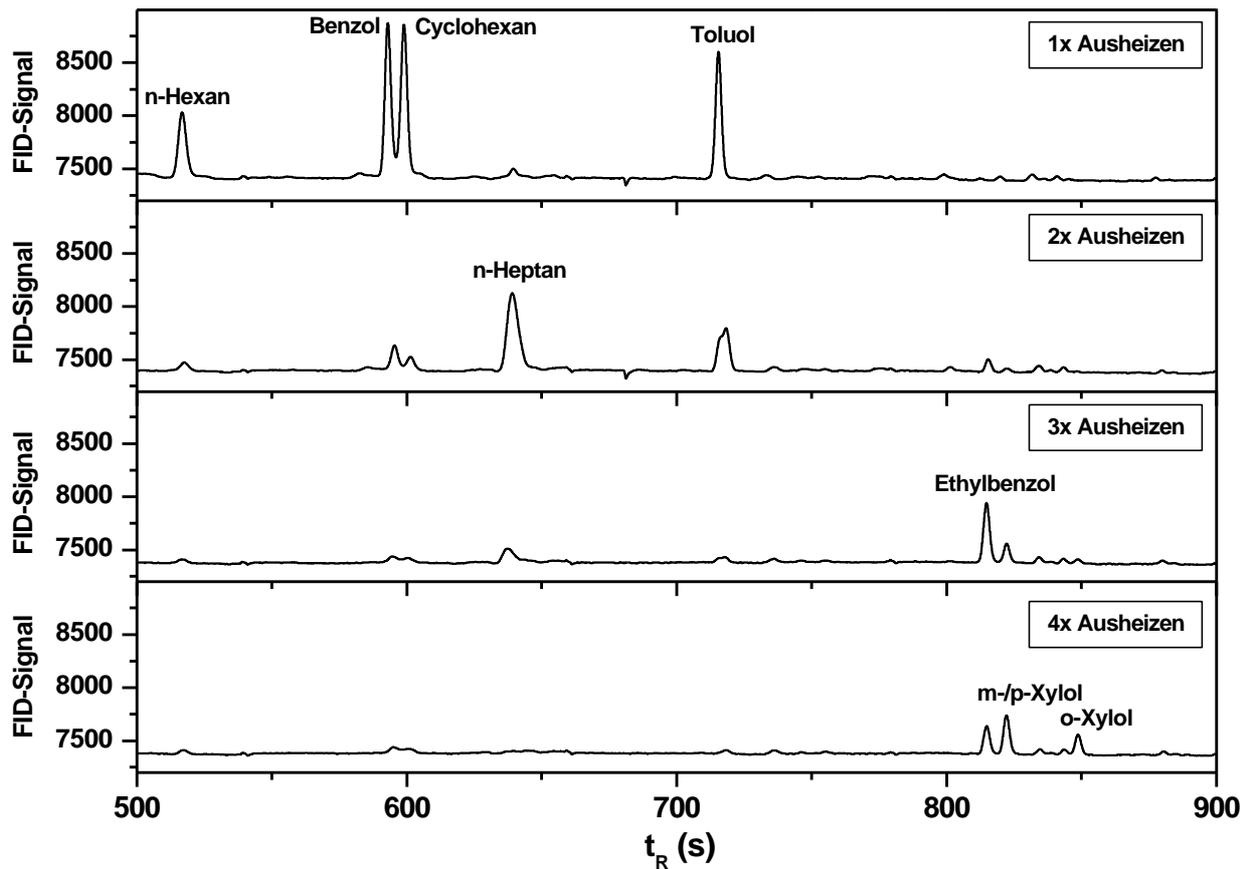


Abbildung 3-14: Chromatogramme mit ausgeprägtem Memory.

3.2.6 Blindwerte und Nachweisgrenzen

Die Analysenergebnisse können nicht nur durch Memory-Effekte und Fehler bei der Kalibrierung, sondern auch durch Blindwerte verfälscht werden. Der Blindwert, genauer gesagt dessen Standardabweichung, bestimmt außerdem die Nachweisgrenze einer Analysenmethode.

Der Blindwert des Meßverfahrens kann sich sowohl aus Beiträgen vom Einlaßsystem, als auch von den Adsorbentien und Leitungen im Gaschromatograph selbst zusammensetzen. Um die Anteile dieser Beiträge zu bestimmen, wurde ein umfangreiches Blindwertexperiment durchgeführt. Um Memory-Effekte auszuschließen, wurde zunächst auf jedes Probenahmeröhrchen solange synthetische Luft aufgegeben, bis die Peakflächen innerhalb 5% konstant waren. Um den Einfluß der synthetischen Luft und des Einlaßsystems zu ermitteln, wurde jedes Rohr anschließend je dreimal mit 100, 75, 50, 25 und 0% des normalen Probenahmervolumens mit Nullgas beprobt.

Zur Auswertung des Experiments wurde die erhaltene Peakfläche gegen das Probenahmervolumen aufgetragen und eine lineare Regression berechnet (Abbildung 3-15). Der

Achsenabschnitt der Regressionsgeraden gibt den reinen Blindwert des GC's an. Er umfaßt alle analytischen Teilschritte nach der Anreicherung im Probenahmeröhrchen. Die Steigung gibt den Anteil der jeweiligen Komponente im Nullgas an, sowie den Blindwertbeitrag aus dem Einlaßsystem. Im Fall von n-Butan wurde ein Instrumentenblindwert von $0,7 \text{ nmol/m}^3$ (16 pptv) und ein Nullgasbeitrag von $0,8 \text{ nmol/m}^3$ (19 pptv) bestimmt. Die Ergebnisse dieser Blindwertbestimmung sind in Tabelle A-3 im Anhang für alle Analyten zusammengestellt.

Die Peakfläche ohne Probenahme (0 mL) stimmt gut mit der durch die anderen Proben bestimmten Regressionsgeraden überein. Es ist deshalb möglich, die Blindwerte in einem vereinfachten Verfahren durch mehrfaches Nullbeprobieren zu bestimmen, nachdem die Probenröhrchen zuvor solange mit synthetischer Luft gespült wurden, bis kein Memory-Effekt mehr auftritt.

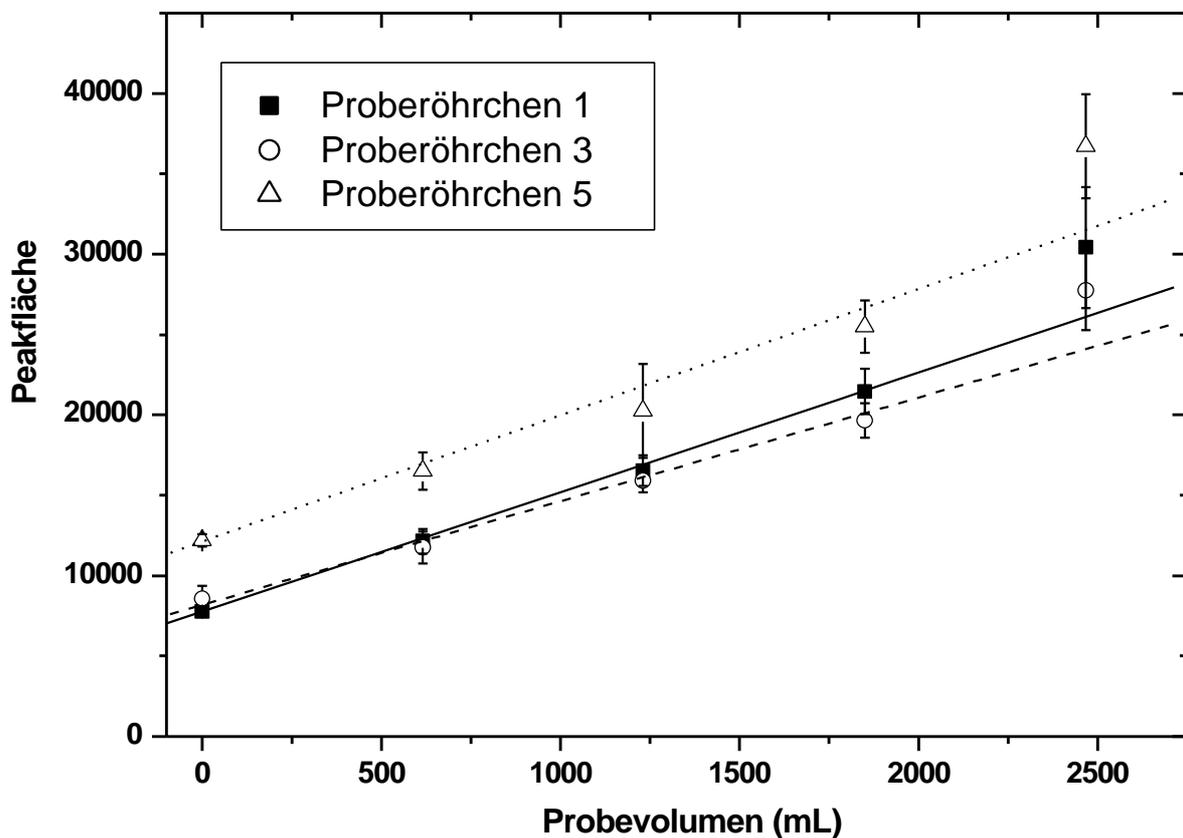


Abbildung 3-15: Bestimmung der Blindwerte am Beispiel von n-Butan.

Während der BERLIOZ-Meßkampagne wurden vor jeder Kalibrierung die Blindwerte durch das vereinfachte Verfahren (0 mL Probenahme) für jede Komponente bestimmt. Dabei fiel auf, daß der HC-2010 insbesondere nach einem Transport, aber auch nach einer längeren Standzeit stark kontaminiert war. Für Toluol/4-Methylheptan wurden beispielsweise Werte von 26 nmol/m^3

(580 pptv) zu Beginn der Meßkampagne beobachtet (Abbildung 3-16). Der Blindwert klang exponentiell ab, jedoch nur mit einer langsamen Zeitkonstanten von $6,2 \pm 0,4$ (1σ) Tagen, und beeinträchtigte dadurch die quantitative Auswertung dieser Komponenten für die ersten zwei Wochen. Die Erklärung für dieses Verhalten ist vermutlich das Eindringen von Verunreinigungen auf das Carbosieve SIII im Probenahmeröhrchen. Im Meßbetrieb ist das Rohr mit H_2 gefüllt, während des Transports oder bei einem längeren Stillstand des Geräts diffundiert der Wasserstoff jedoch sehr schnell hinaus und wird durch Umgebungsluft ersetzt, die Kontaminationen mit einschleppt.

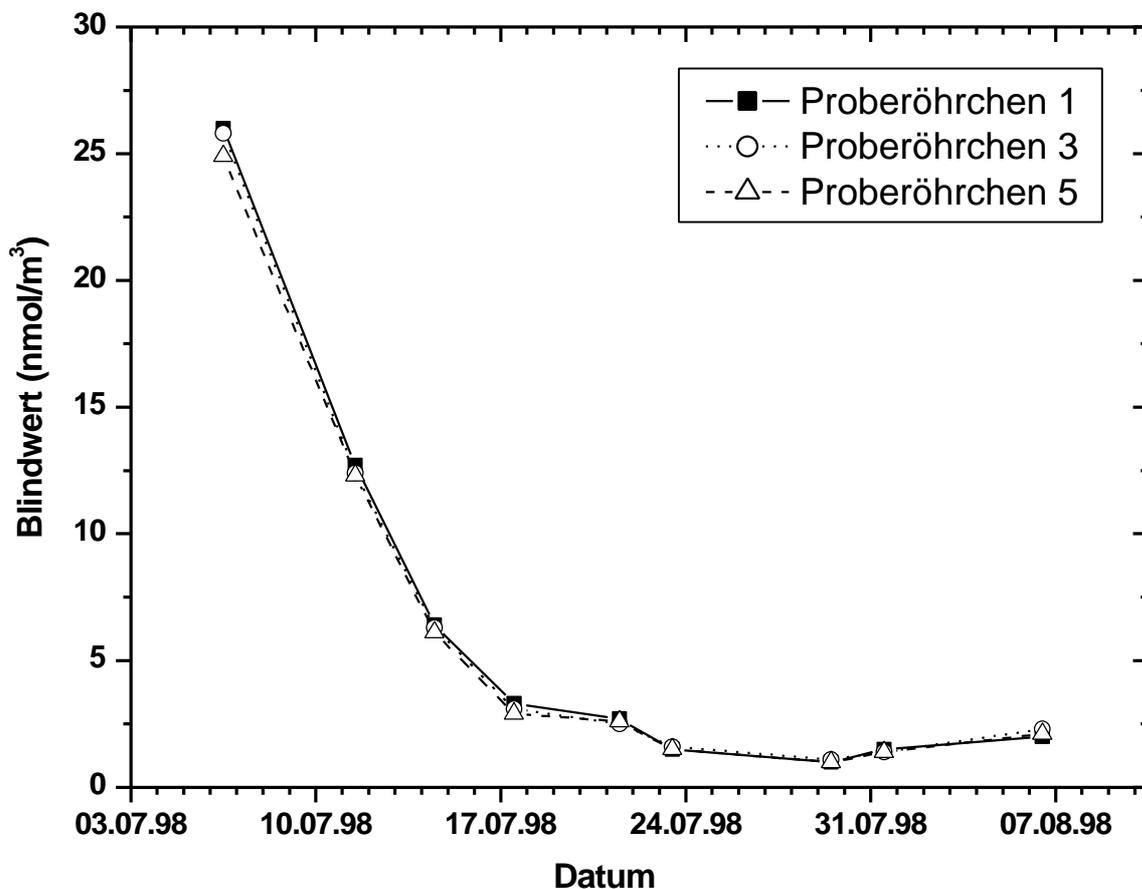


Abbildung 3-16: Verlauf des Blindwerts von Toluol/4-Methylheptan während der BERLIOZ-Meßkampagne.

Die während der BERLIOZ-Kampagne bestimmten Blindwerte sind als Mittelwerte in Tabelle A-4 im Anhang zusammengestellt. Zur Auswertung wurden jedoch stets die aktuellen, röhrchenspezifischen Blindwerte jedes individuellen Kohlenwasserstoffs verwendet. Im Mittel waren die Blindwerte für die meisten Komponenten kleiner $0,3 \text{ nmol/m}^3$ (6 pptv) und somit

vernachlässigbar. Signifikante Blindwerte wurden jedoch für Ethan ($5,2 \text{ nmol/m}^3$; 177 pptv), Propen ($1,6 \text{ nmol/m}^3$; 37 pptv), i-/1-Buten ($1,2 \text{ nmol/m}^3$; 28 pptv), i-Pentan ($0,8 \text{ nmol/m}^3$; 19 pptv), Benzol ($1,7 \text{ nmol/m}^3$; 37 pptv) und Toluol ($6,1 \text{ nmol/m}^3$; 137 pptv) beobachtet.

Die Nachweisgrenzen des Meßverfahrens wurden aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes berechnet (*Specker*, 1968). Für den überwiegenden Teil der Kohlenwasserstoffe wurden mittlere Nachweisgrenzen kleiner $0,4 \text{ nmol/m}^3$ (10 pptv) gefunden, mit Ausnahme von Ethan ($1,6 \text{ nmol/m}^3$; 35 pptv), Propen ($0,5 \text{ nmol/m}^3$; 11 pptv), Propan ($0,7 \text{ nmol/m}^3$; 15 pptv), n-Butan ($0,6 \text{ nmol/m}^3$; 14 pptv) und Toluol ($0,6 \text{ nmol/m}^3$; 13 pptv). Die mittleren Nachweisgrenzen aller Analyten sind ebenfalls der Tabelle A-4 im Anhang zu entnehmen.

Wie bereits im Kapitel 3.2.4 geschildert, besitzt der HC-2010 nur eine sehr geringe Empfindlichkeit für Ethin/Ethen, da diese sehr leichtflüchtigen Verbindungen nicht quantitativ angereichert werden, bzw. in der Kryosäule durchbrechen. Dies hat die hohen Nachweisgrenzen von 444 nmol/m^3 (9,9 ppbv) für diese Komponenten zur Folge.

3.3 Externe Qualitätssicherung

Im Rahmen des BERLIOZ-Projekts fanden zur Qualitätssicherung (QS) der Kohlenwasserstoffmessungen im Vorfeld der Kampagne zwei Ringversuche mit synthetischen Standards, sowie Außenluftvergleichsmessungen vor und während der Kampagne statt. Sämtliche QS-Aktivitäten wurden von einer unabhängigen Gruppe organisiert (*Volz-Thomas et al.*, 2001).

Vor Beginn der Experimente wurden von der QS-Abteilung in enger Zusammenarbeit mit den Gerätebetreibern die Datenqualitätsziele (DQZ) festgelegt, die in Tabelle 3-5 für die verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen zusammengestellt sind.

Tabelle 3-5: Datenqualitätsziele für Kohlenwasserstoffmessungen in BERLIOZ.

Substanz	Vergleichbarkeit (<i>precision</i>)	Genauigkeit (<i>accuracy</i>)
<i>Konzentrationen > 4,5 nmol/m³ (100 pptv)</i>		
Alkane	5%	10%
Alkene	20%	20%
Alkine	5%	10%
Aromaten	10%	15%
<i>Konzentrationen 2,2-4,5 nmol/m³ (50-100 pptv)</i>		
Alle Kohlenwasserstoffe		50%
<i>Konzentrationen < 2,2 nmol/m³ (50 pptv)</i>		
Alle Kohlenwasserstoffe		100%

Die beiden Ringversuche wurden in Zusammenarbeit mit Herrn B. Kissmann (ZUF) durchgeführt. Die Ergebnisse waren für eine erste Einstufung des Meßverfahrens seitens der QS-Abteilung in ein bestimmtes Datenqualitätslevel von entscheidender Bedeutung.

3.3.1 Ringversuche

Im ersten Ringversuch, der bereits im Herbst 1997 stattfand, galt es eine Mischung aus 14 homologen n-Alkanen (C₂-C₁₅) zu analysieren. Der Vergleichsstandard im oberen nmol/m³-

Konzentrationsbereich wurde am NCAR hergestellt und gegen NIST Standards kalibriert. Zur Kalibrierung des HC-2010 wurde der NPL#1-Standard verwendet. Abbildung 3-17 zeigt die Ergebnisse des ersten Ringversuchs.

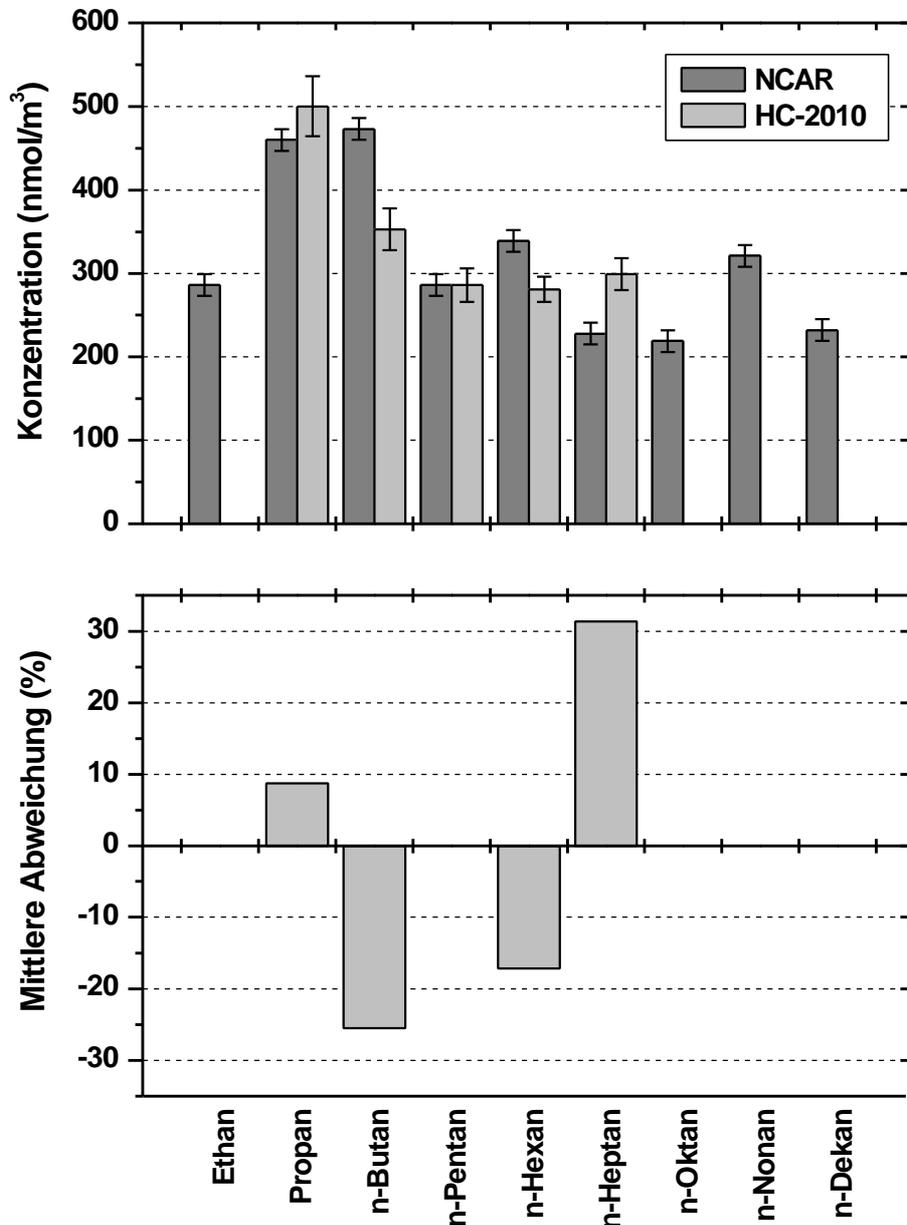


Abbildung 3-17: Abschneiden des HC-2010 beim ersten Ringversuch.

Von den vierzehn Kohlenwasserstoffen wurden lediglich fünf identifiziert. Propan und n-Pentan konnten mit ausreichender Genauigkeit ($< 10\%$ Abweichung) bestimmt werden, n-Butan und n-Heptan weisen jedoch Abweichungen $> 25\%$ auf. Die mittlere Abweichung aller Komponenten beträgt $+0,5 \pm 22\%$ (1σ) und die mittlere Wiederholbarkeit der Analysen $6,6 \pm 0,8\%$ (1σ).

Im zweiten Ringversuch sollte eine Mischung aus 27 Kohlenwasserstoffen (C_2 - C_9) im Konzentrationsbereich von einigen hundert nmol/m^3 analysiert werden. Dieser Standard wurde am NPL hergestellt und enthielt die selben Komponenten, wie der eigene Arbeitsstandard (NPL#1). Die Ergebnisse des zweiten Ringversuchs sind in Abbildung 3-18 zusammengestellt.

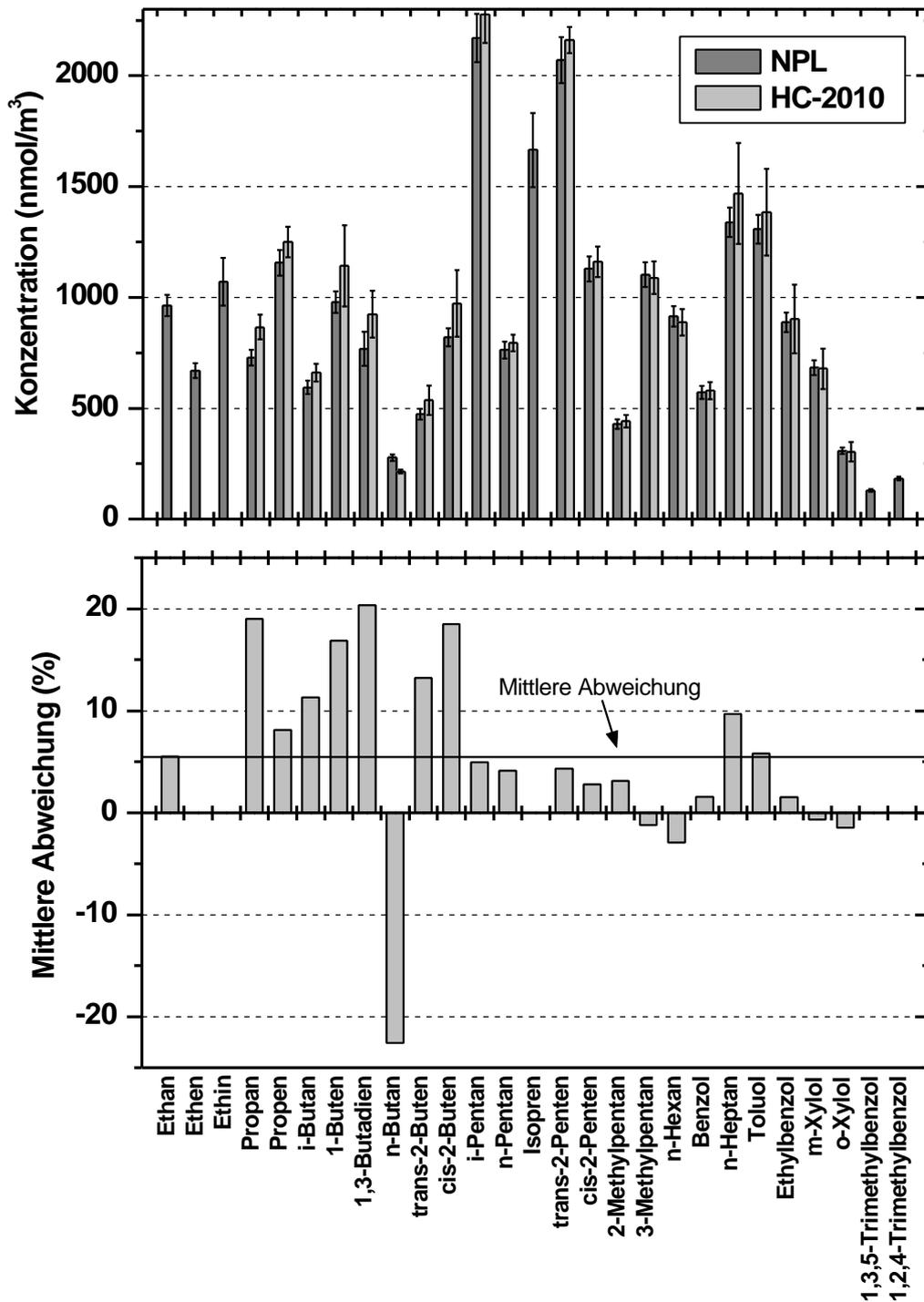


Abbildung 3-18: Abschneiden des HC-2010 bei zweiten Ringversuch.

Von den 27 Komponenten wurden 21 identifiziert. Die mittlere Abweichung lag mit $+5,5 \pm 9,6\%$ (1σ) leicht über der Angabe des Zertifikats, die Wiederholbarkeit im Mittel bei $9,4 \pm 4,7\%$ (1σ).

3.3.2 Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen

Eine Vergleichsmessung in Außenluft stellt die beste Methode dar, Informationen über die Datenqualität eines *in-situ* Analysenverfahrens zu erhalten. Im Vergleich zu einem synthetischen Standard liegen die Analyten hier in einer viel komplexeren Probenmatrix vor. Bei den zu analysierenden Kohlenwasserstoffen können vor allem Koelutionen mit oxygenierten oder halogenierten Derivaten Probleme bereiten. Hinzu kommen variable relative Feuchten, die Shifts in der Retentionszeit hervorrufen können, was unter Umständen zu einer falschen Zuordnung eines Peaks führen kann.

Unmittelbar vor der BERLIOZ-Kampagne fand auf dem Flugplatz Schönhagen 25 km südlich von Berlin eine vierundzwanzigstündige Immissionsvergleichsmessung statt. Insgesamt nahmen 9 *in-situ* GC-Systeme teil, zusätzlich wurden Luftproben in Edelstahlkanistern und auf Aktivkohleröhrchen gesammelt und anschließend in Zentrallabors analysiert (Volz-Thomas *et al.*, 2001). Der GC/FID des Forschungszentrums Jülich (Hewlett Packard HP-5890; Schmitz *et al.*, 1997) wurde als Referenzmeßsystem ausgewählt, mit dem die anderen Analysenverfahren verglichen wurden. Das Referenzsystem besitzt eine Meßgenauigkeit (Accuracy) von $\pm 7\%$ und einen zufälligen Fehler (Bias) von $\pm 0,3 \text{ nmol/m}^3$ ($\pm 7 \text{ pptv}$). Die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Kohlenwasserstoffe um $0,2 \text{ nmol/m}^3$ (5 pptv) (Volz-Thomas *et al.*, 2001).

Die Ergebnisse der Vergleichsmessung sind in Abbildung 3-19 in Form der Konzentrationsverläufe für einige ausgewählte Komponenten dargestellt. Im Anhang (Tabelle A-5) sind die mittleren Abweichungen des HC-2010 in Bezug auf das Referenzsystem für alle Komponenten angegeben. Während der Vergleichsperiode wurden wegen des starken Westwindes sehr saubere atlantische Luftmassen advektiert. Infolgedessen waren die beobachteten Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe äußerst gering und teilweise unterhalb der Nachweisgrenze der Analysenverfahren. Der geringe dynamische Bereich der Mischungsverhältnisse erschwerte auch eine Beurteilung der Datenqualität für höhere Konzentrationen, da hierüber prinzipiell keine Aussage gemacht werden kann, wenn nur niedrige Konzentrationen für den Vergleich vorliegen.

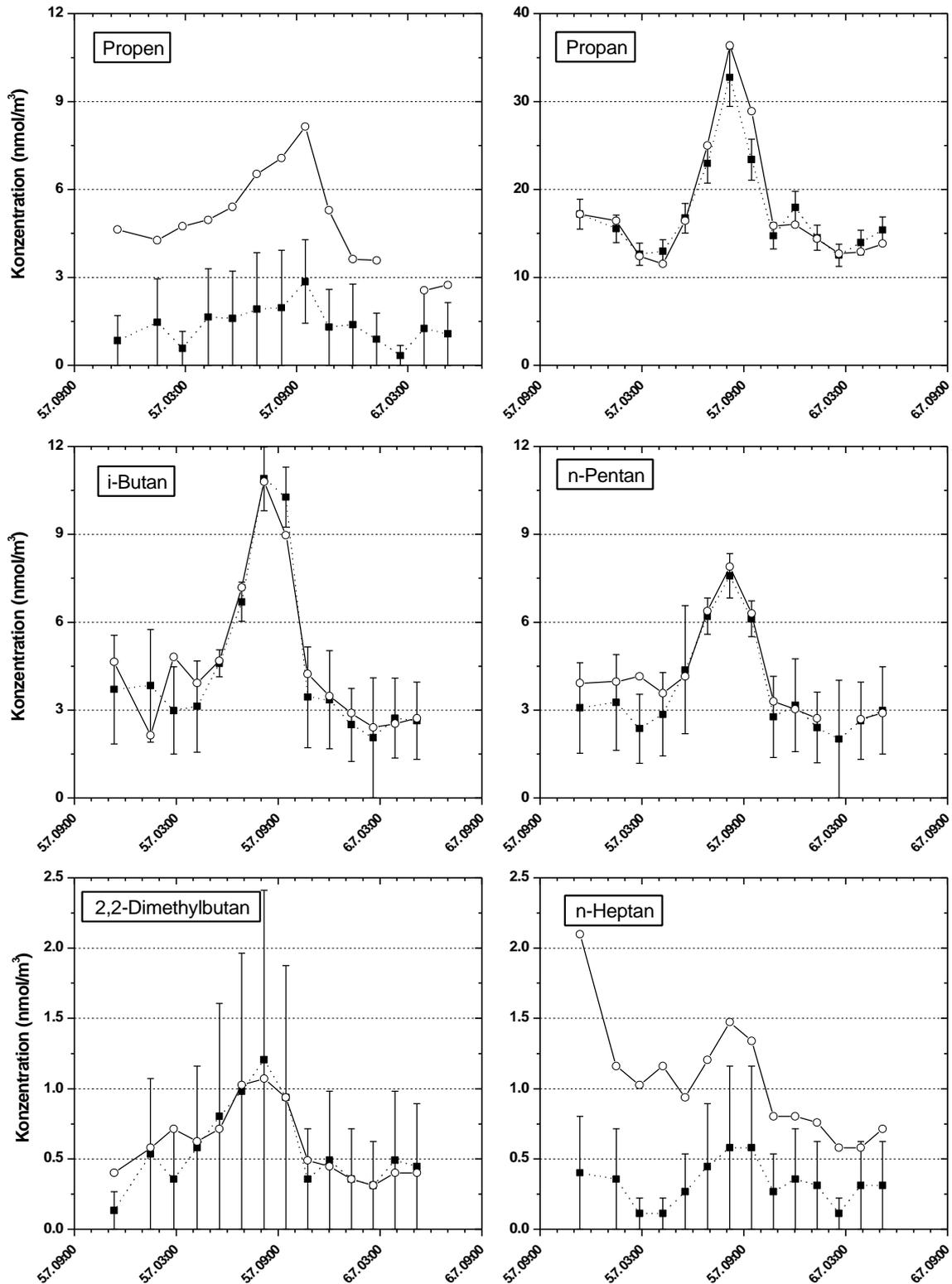


Abbildung 3-19: Konzentrationsverläufe der Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen. Die mit dem HC-2010 gemessenen Konzentrationen sind als offene Kreise dargestellt, die des Referenzsystems als Quadrate. Die Balken an den Symbolen des Referenzmeßverfahrens geben den durch die Datenqualitätsziele tolerierten Konzentrationsbereich um den „wahren Wert“ herum an.

Da das Referenzsystem nur eine Zeitauflösung von 80 Minuten besitzt, wurden die alle 30 Minuten vorliegenden Meßwerte des HC-2010 zeitlich interpoliert. Für einige Kohlenwasserstoffe stimmen die Analysenergebnisse des HC-2010 sehr gut mit dem Referenzverfahren überein. Größere Abweichungen wurden für Propen und n-Heptan beobachtet. Bei beiden Substanzen wird relative der Konzentrationsverlauf zwar gut nachvollzogen, die absoluten Werte sind jedoch um einen Faktor 2-3 zu hoch.

Die Abweichungen von Propen könnten durch einen Durchbruch während der Kalibrierung erklärt werden, bei der die Konzentration im Vergleich zur Außenluft etwa zehnmal höher ist. Dies führt zu einem zu kleinen Wert für RF_m und damit zu hohen Konzentrationsbefunden in Außenluft. Der Überbefund von n-Heptan liegt vermutlich an der Überlagerung durch weitere Substanzen. *Konrad* (2000) identifizierte Trichlorethen und eine weitere oxygenierte Verbindung ($C_5H_{10}O$) als Koeluenten.

Aufgrund einer Kontamination des Geräts durch den Transport und der kurzen Einlaufphase von nur anderthalb Tagen wiesen auch Benzol, Toluol, 2,3,4-Trimethylpentan und die Methylheptane erhöhte Blindwerte auf (vgl. Kapitel 3.2.6). Eine quantitative Auswertung war daher bei diesen Komponenten während der Vergleichsmessung nicht möglich.

3.3.3 Immissionsvergleichsmessung in Blossin

Während der BERLIOZ-Kampagne fand an der vom ZUF betriebenen Bodenstation Blossin am 29. Juli 1998 eine weitere Außenluftvergleichsmessung statt. Hierzu wurden während der einundzwanzigminütigen Probenahmezeit des HC-2010 zwei Edelstahlkanister (B34; B37) befüllt, und umgehend vom Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung (IFU, Garmisch-Partenkirchen) analysiert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-20 zusammengestellt. Tabelle A-6 im Anhang gibt die Ergebnisse in numerischer Form wieder. Die Mischungsverhältnisse in Kanister B34 sind meist höher als die des zweiten Kanisters, der etwa 4 Minuten später befüllt wurde. Größere Unterschiede treten bei den Komponenten 2-Methylpentan/Cyclopentan, 3-Methylpentan, n-Hexan und Methylcyclopentan auf. Die Ursache liegt vermutlich in tatsächlichen Fluktuationen der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in der Außenluft begründet, wobei der HC-2010 in diesen Fällen meist eine mittlere Konzentration anzeigt.

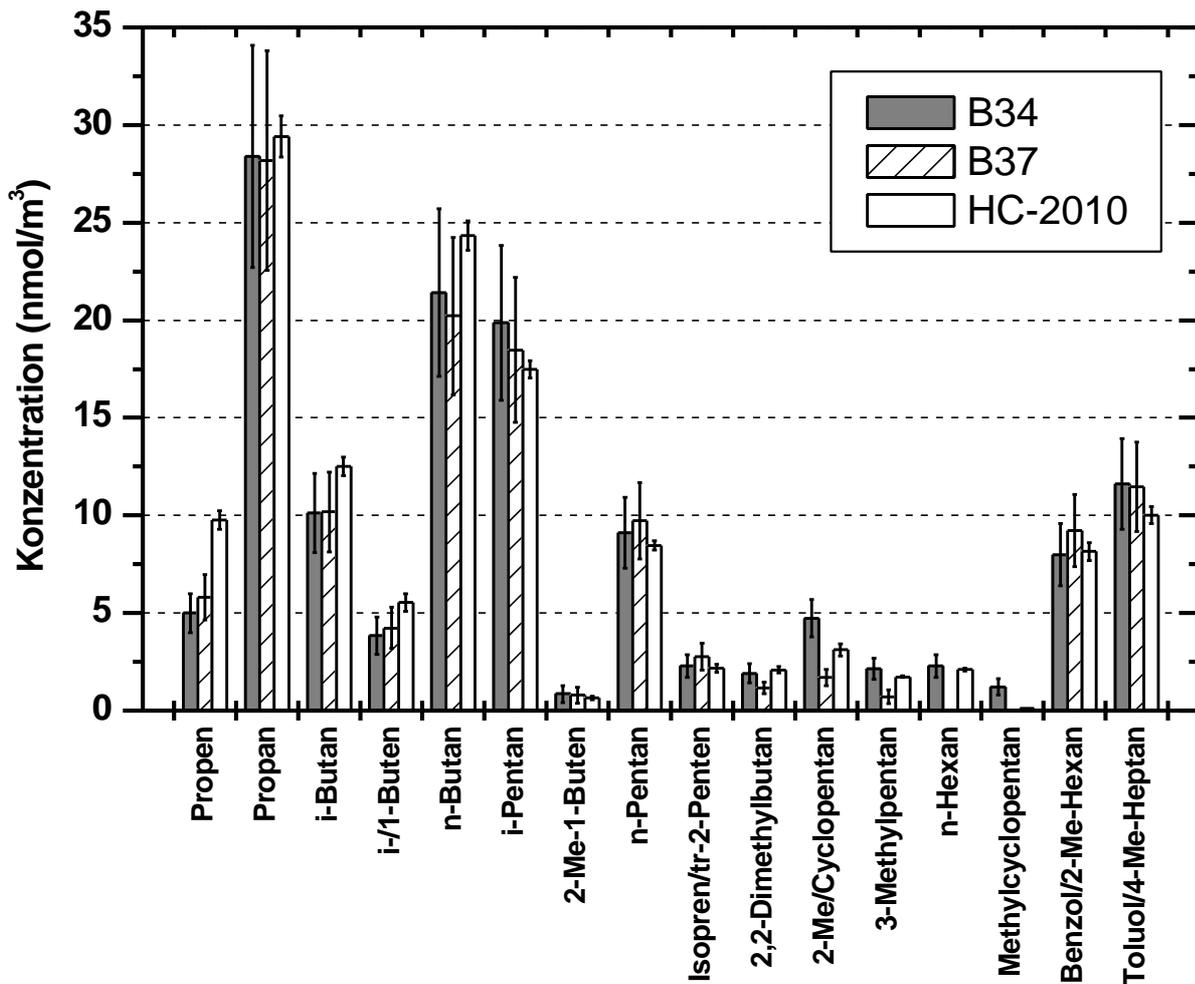


Abbildung 3-20: Ergebnisse der Immissionsvergleichsmessung in Blossin.

Für die meisten Komponenten stimmen die Analysenergebnisse des HC-2010 gut mit denen der Kanister überein. Die relativen Abweichungen liegen deutlich innerhalb der BERLIOZ-Datenqualitätsziele. Wie auch während der Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen sind die für Propen bestimmten Konzentrationen um rund einen Faktor 2 zu hoch. Unter Vernachlässigung von Propen und der oben genannten Kohlenwasserstoffe, die in beiden Kanistern sehr unterschiedliche Konzentrationen aufweisen, beträgt die mittlere Abweichung des Airmovoc GC's zu den Kanistern $+0,6 \pm 18,2\%$ (1σ).

3.3.4 Datenqualität der Kohlenwasserstoffmessungen

Eine theoretische Abschätzung des Fehlers der gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen kann anhand der Größen vorgenommen werden, die in die Berechnung der Konzentration eingehen. Die Konzentration c_i eines Kohlenwasserstoffs in einer Luftprobe ergibt sich beim verwendeten Meßverfahren aus der folgenden Gleichung:

$$c_i = \frac{(A_i - B_i)}{RF_m \cdot M_i \cdot V_s} \cdot 10^{-15} \left[\frac{\text{nmol}}{\text{m}^3} \right] \quad (3-7)$$

mit :

A_i : Peakfläche der Probe [A · s]

B_i : Peakfläche des Blindwertes [A · s]

RF_m : molarer Responsefaktor [A · s/g]

M_i : Molmasse [g/Mol]

V_s : Probevolumen [mL]

Die Varianz ergibt sich nach der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung zu:

$$s^2(c_i) = \left(\frac{\partial c_i}{\partial A_i} \right)^2 \Delta A_i^2 + \left(\frac{\partial c_i}{\partial B_i} \right)^2 \Delta B_i^2 + \left(\frac{\partial c_i}{\partial RF_m} \right)^2 \Delta RF_m^2 + \left(\frac{\partial c_i}{\partial M_i} \right)^2 \Delta M_i^2 + \left(\frac{\partial c_i}{\partial V_s} \right)^2 \Delta V_s^2 \quad (3-8)$$

Damit ist die Standardabweichung der Messung gegeben durch:

$$s(c_i) = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{RF_m \cdot M_i \cdot V_s} \right)^2 + \left(-\frac{\Delta B_i}{RF_m \cdot M_i \cdot V_s} \right)^2 + \left(-\frac{(A_i - B_i) \cdot \Delta RF_m}{RF_m^2 \cdot M_i \cdot V_s} \right)^2 + \left(-\frac{(A_i - B_i) \cdot \Delta M_i}{RF_m \cdot M_i^2 \cdot V_s} \right)^2 + \left(-\frac{(A_i - B_i) \cdot \Delta V_s}{RF_m \cdot M_i \cdot V_s^2} \right)^2} \cdot \sqrt{10^{-15}} \quad (3-9)$$

Für den relativen Fehler der Messung gilt nach Vereinfachung:

$$\frac{s(c_i)}{c_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{(A_i - B_i)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta B_i}{(A_i - B_i)} \right)^2 + \left(\frac{\Delta RF_m}{RF_m} \right)^2 + \left(\frac{\Delta M_i}{M_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_s}{V_s} \right)^2} \quad (3-10)$$

mit :

ΔA_i : Standardabweichung bei der manuellen Integration

ΔB_i : Standardabweichung des Blindwertes (= Nachweisgrenze)

ΔRF_m : Standardabweichung des molaren Responsefaktors

ΔM_i : Standardabweichung der Molmasse, ist nur bei Koelutionen von Bedeutung,

wo mit einem mittlerem Molekulargewicht gerechnet wird

ΔV_s : Standardabweichung des Probenahmevolumens

Nimmt man für den Fehler der manuellen Integration $DA_i = 2\%$ und den Fehler der Volumenmessung $DV_s = 1\%$ an, erhält man eine typische Meßgenauigkeit von $8 \pm 7\%$ (1σ) für Außenluftbedingungen. Abbildung 3-21 zeigt den Einfluß der Einzelfehler auf den Gesamtfehler. Dieser wird im wesentlichen durch den Fehler des Blindwerts, der Kalibrierung und der Integration bestimmt, mit Beiträgen von 36, 29 und 24%.

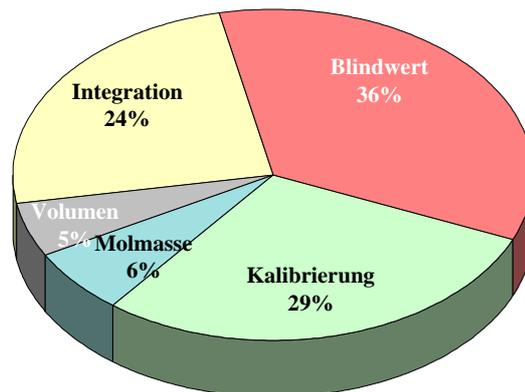


Abbildung 3-21: Relative Beiträge der Einzelfehler zum Gesamtfehler nach Gleichung 3-10.

Bei Außenluftmessungen kommt als weitere Fehlerquelle noch Koelution hinzu, die sich mit der bisherigen theoretischen Betrachtung allerdings nicht erfassen läßt. Eine bessere Abschätzung der Meßgenauigkeit läßt sich allerdings aus der Immissionsvergleichsmessung Schönhagen erhalten.

Aus den Korrelationen Referenz-GC/HC-2010 der Komponenten Propan, i-Butan, n-Butan und n-Pentan kann eine mittlere Abweichung $\Delta \bar{c}$ des HC-2010 zum Referenzsystem abgeleitet werden. Die Konzentrationen der ausgewählten Kohlenwasserstoffe waren während der Vergleichsperiode deutlich oberhalb der Nachweisgrenze und der Konzentrationsverlauf überstrich einen größeren dynamischen Bereich.

Die lineare Regression liefert für diese 4 Komponenten eine Geradengleichung (3-11) mit den in Tabelle 3-6 angegebenen Parametern:

$$c_{(HC2010)} = m_i \cdot c_{(Ref-GC)} + b_i \quad (3-11)$$

Tabelle 3-6: Ergebnisse der linearen Regression Referenz-GC/HC-2010.

Komponente	$m_i (\pm m_i)$	$b_i (\pm b_i)$	r^2
Propan	1,269 ($\pm 0,075$)	-4,19 ($\pm 1,38$)	0,9598
i-Butan	0,875 ($\pm 0,083$)	0,76 ($\pm 0,45$)	0,9024
n-Butan	0,891 ($\pm 0,092$)	0,71 ($\pm 0,98$)	0,8862
n-Pentan	0,903 ($\pm 0,091$)	0,76 ($\pm 0,40$)	0,9003

Aus diesen Werten kann nach Gleichung (3-12) ein gewichtetes Mittel für den Betrag der Abweichung der Steigung von 1 ($|\Delta\bar{m}|$) bzw. den Achsenabschnitt (\bar{b}) berechnet werden (Bronstein et. al., 1995):

$$|\Delta\bar{m}| = \frac{\sum_{i=1}^4 g_i |\Delta m_i|}{\sum_{i=1}^4 g_i} \quad (3-12)$$

mit den Streuverhältnissen

$$g_i = \frac{\tilde{\mathbf{S}}^2}{\tilde{\mathbf{S}}_i^2} \quad (3-13)$$

Für $\tilde{\mathbf{S}}$ wurde die geringste Streuung (0,075 bei der Berechnung von $|\Delta\bar{m}|$ bzw. 0,4 bei der Berechnung von \bar{b}) verwendet.

Die Standardabweichung des gewogenen arithmetischen Mittelwertes lautet:

$$\tilde{\mathbf{S}}_{AM} = \frac{\tilde{\mathbf{S}}^{(g)}}{\sqrt{\sum_{i=1}^4 g_i}} \quad (3-14)$$

mit

$$\mathcal{S}^{(g)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 g_i (|\Delta\bar{m}| - m_i)^2}{(4-1)}} \quad (3-15)$$

Damit ergibt sich für die mittlere Abweichung $\Delta\bar{c}$:

$$\Delta\bar{c} = |\Delta\bar{m}| + \bar{b} \quad (3-16)$$

$$\Delta\bar{c} = \mathbf{16\% (\pm 13\%) + 0,71 \text{ nmol/m}^3 (\pm 0,54 \text{ nmol/m}^3)}$$

Die mittlere Abweichung setzt sich also aus einem konzentrationsabhängigen Anteil von 16% und einem konstanten Offset (Bias) von +0,71 nmol/m³ (16 pptv) zusammen. Erwartungsgemäß ist diese Abweichung größer als die nach Gleichung 3-10 berechnete, sie stellt aber den realistischeren Wert dar, da sie aus experimentellen Daten ermittelt wurde.

3.4 Flugzeugmessungen von Kohlenwasserstoffen

Ein operationelles Ziel der BERLIOZ-Meßkampagne war nicht nur eine umfassende chemische Charakterisierung der Abluftfahne Berlins, sondern auch deren räumliche Ausdehnung möglichst genau zu erfassen (BMBF, 1998). Aus diesem Grund wurden parallel zu den Spurengasmessungen an den Bodenstationen Flugzeugmessungen durchgeführt. Dabei kamen drei Meßflugzeuge (Tabelle 3-7), ein Motorsegler (Fa. Metair, Illnau, Schweiz), ein Fesselballon (IVD, Stuttgart) sowie ein Ballon (LMU, München) zu Einsatz.

Mit den beiden Meßflugzeugen D-GITY und D-IGEO wurden je nach Windrichtung Traversen quer zur Ausbreitungsrichtung der Abluftfahne in verschiedenen Höhen und Quellabständen im Lee Berlins befliegen. Zusätzlich sollte mit Flügen im Luv die anströmende Luft charakterisiert werden. Das Flugzeug D-IBUF führte überwiegend Meßflüge in Fahnenrichtung auf unterschiedlichen Höhen durch.

Tabelle 3-7: Meßflugzeuge in BERLIOZ.

Kennung	Typ	Betreiber
D-GITY	Partenavia PN68	IFU, Garmisch-Partenkirchen
D-IBUF	Dornier Do 128	IMK, Karlsruhe
D-IGEO	Cessna 402C	ZUF

An Bord des ZUF-Meßflugzeuges wurden neben der Position (GPS) und meteorologischen Parametern (Temperatur, relative Feuchte) auch verschiedene chemische Komponenten gemessen, die in Tabelle 3-8 zusammengestellt sind.

Tabelle 3-8: Chemische Meßgrößen des ZUF-Meßflugzeuges.

Meßgröße(n)	Meßverfahren	Zeitauflösung	Betreiber
C ₂ -C ₇ Kohlenwasserstoffe, CO	Kanister, GC/FID	60 s	ZUF/IFU
C ₁ -C ₃ Carbonylverbindungen	DNPH-Kartusche, HPLC	10 min	ZUF
Peroxyacetylnitrat (PAN)	GC/ECD	10 min	ZUF
O ₃	UV-Absorption	10 s	ZUF
NO	Chemilumineszenz	60 s	ZUF
NO _x	Chemilumineszenz	60 s	ZUF
ΣRO ₂	ROOX-Box	60 s	MPI Mainz
Photolyseraten J(O ¹ D), J(NO ₂)	Filtterradiometer	1 s	MPI Mainz

3.4.1 Probenahme von Kohlenwasserstoffen mittels Edelstahlkanister

Die Probenahme von Kohlenwasserstoffen erfolgte mit Edelstahlkanistern, die anschließend von zwei Zentrallabors (ZAL) mittels GC/FID analysiert wurden. Kanister eignen sich besonders für den Einsatz im Flugzeug, da die Probenahme hier innerhalb von 30-60 Sekunden relativ schnell vonstatten geht, und somit bei einer Fluggeschwindigkeit von rund 300 km/h noch eine ausreichend hohe horizontale Auflösung von 2500-5000 m erreicht werden kann. Ein weiterer Vorteil sind die geringen Anforderungen an Platzbedarf, Gewicht und Strom, der zum Befüllen eines Kanisters benötigt wird, im Vergleich dazu, einen kompletten GC/FID (plus Betriebsgase) im Flugzeug mitzuführen.

Abbildung 3-22 zeigt die zum Befüllen eines Kanisters verwendete Anordnung (BMBF, 1998). Die Außenluft wird von einer Metall-Faltenbalgpumpe über einen Teflonfilter (2 µm) angesaugt und mit 2 bar Überdruck in den Kanister (Volumen 1 L) gepresst. Vor der eigentlichen Probenahme wird das System 1 min mit Außenluft gespült und der Kanister dreimal befüllt und wieder abgeblasen. Um diese Probenahmeprozedur zu vereinheitlichen, bekamen die für die Probenahme im Meßflugzeug zuständigen Operateure eine Anleitung in Form einer standard operation procedure (SOP) ausgehändigt.

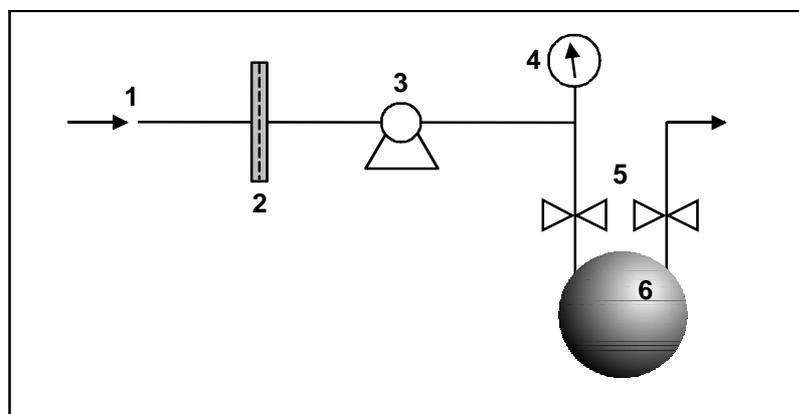


Abbildung 3-22: Probenahme von Kohlenwasserstoffen mittels Edelstahlkanister. 1 Lufteinlaß, 2 PTFE Filter (2 µm), 3 Metall-Faltenbalgpumpe, 4 Manometer, 5 Kanisterventile, 6 elektropolierter Edelstahlkanister (1 L).

3.4.2 Analyse der Kanister

Unmittelbar nach der Probenahme wurden die Edelstahlkanister per UPS (United Parcel Service) an die beiden Zentrallabors nach Cottbus (BTU) bzw. Garmisch-Partenkirchen (IFU) verschickt und innerhalb drei Tagen analysiert. In Vorversuchen wurde die Stabilität der Probenluft in den

Kanistern untersucht. Im Zeitraum von einer Woche waren die meisten Kohlenwasserstoffe innerhalb $\pm 10\%$ stabil (Habram, 1998).

Leider stellte sich nach der BERLIOZ-Kampagne heraus, daß die Ergebnisse des ZAL Cottbus nicht den Anforderungen der Qualitätssicherung genügten (Volz-Thomas *et al.*, 2001) und nur die vom IFU analysierten Kanister zur weiteren Interpretation herangezogen werden konnten.

Die Analyse erfolgte beim IFU mit einem mit zwei Trennsäulen (CP-Sil 5CB, PLOT GasPro GSC) und zwei FIDs ausgestatteten Gaschromatographen (Varian 3600 CX). Die Wiederholbarkeit (precision) der Analysen liegt bei 0,9%, die Genauigkeit (accuracy) für Konzentrationen $> 44 \text{ nmol/m}^3$ (1 ppbv) bei 1%, für Konzentrationen $> 4,4 \text{ nmol/m}^3$ (100 pptv) bei 3% und für Konzentrationen $> 1,3 \text{ nmol/m}^3$ (30 pptv) bei 20%. Die Nachweisgrenzen liegen um $0,9 \text{ nmol/m}^3$ (20 pptv) für die meisten Kohlenwasserstoffe (Habram *et al.*, 1998).

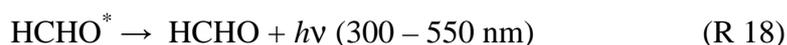
Insgesamt wurden an 6 Tagen (20./21. Juli, 3./5./6./8. August) 206 Kanister befüllt. Die 72 Kanister, die im Juli befüllt, und vom ZAL Cottbus analysiert wurden, mußten verworfen werden (s.o.).

3.5 Weitere chemische Meßgrößen

Die wichtigsten chemischen Meßparameter, die an der ZUF-Bodenstation (Blossin) sowie an Bord des Meßflugzeugs (D-IGEO) erfaßt wurden, sollen an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

3.5.1 Messung von Ozon (O_3)

An der Bodenstation Blossin erfolgte die Messung von Ozon mit einem kommerziellen Gerät (UPK, Bendix 8002), das sich der Chemilumineszenzreaktion von O_3 mit Ethen bedient. Dabei entsteht ein angeregtes Formaldehydmolekül, das seine überschüssige Energie rasch in Form eines Photons wieder abgibt (Finlayson-Pitts und Pitts, 2000).



Das Photon wird mit einem Photomultiplier registriert, die Anzahl der Photonen ist proportional zur Ozonkonzentration. Ein Nachteil des Geräts ist die Kontamination der Umgebung mit Ethen. Im Meßflugzeug kam ein Gerät der Firma Thermo Instruments (TE 49) zum Einsatz, das die UV-Absorption (254 nm) von Ozon ausnutzt. Als Lichtquelle dient eine Quecksilberdampfampe, die ebenfalls bei 254 nm eine starke Emissionslinie besitzt. Die

Ozonkonzentration ergibt sich aus dem Lambert-Beer'schen Gesetz (*Atkins*, 1987), das die relative Lichtabschwächung hinter der Küvette der Länge l durch ein Gas mit dem Absorptionsquerschnitt s beschreibt.

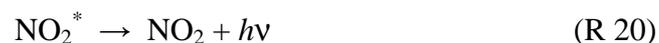
$$\frac{I}{I_0} = e^{-s[O_3]l} \quad (3-17)$$

Die Intensität I_0 wird in einer Vergleichsküvette gemessen, in der sich ozonfreie Luft befindet, die durch Überleiten der Probeluft über einen katalytischen Ozon-Konverter (MnO_2 -beschichtetes Kupferdrahtnetz) erzeugt wird.

Beide Ozonmeßgeräte wurden im Rahmen des BERLIOZ-Feldexperiments qualitätsgesichert (*Kanter et al.*, 2001). Die Meßgenauigkeit (accuracy) beträgt $\pm 10\%$, die Wiederholbarkeit der Analyse (precision) $\pm 5\%$. Die Nachweisgrenzen liegen bei etwa 40 nmol/m^3 (1 ppbv) bei einer Zeitauflösung von 30 s.

3.5.2 Messung von Stickoxiden (NO_x)

Die verwendeten Geräte (Boden: Monitor Labs, ML 8840; Flugzeug: Thermo Instruments TE 42S) basieren jeweils auf der Chemilumineszenzreaktion von Stickstoffmonoxid mit Ozon. Dabei entsteht neben NO_2 auch elektronisch angeregtes NO_2^* , das unter Lichtaussendung in den Grundzustand zurückkehrt (*Drummond et al.*, 1985).



Die Anzahl der mit einem Photomultiplier registrierten Photonen ist proportional zur NO -Konzentration.

NO_2 kann nicht direkt gemessen werden, sondern muß zunächst mit einem katalytischen Konverter (Mo) in meßbares NO umgewandelt werden. Gemessen wird dann die Summe (NO_x) des aus NO_2 entstandenen Stickstoffmonoxids plus dem NO , welches bereits in der Luft vorhanden war. Der Nachteil des Mo-Konverters besteht darin, daß er neben NO_2 auch unbekannte Mengen anderer Stickoxide NO_z (PAN, HNO_3 , Organonitrate, NO_3 , HONO) in NO umwandelt, so daß das Meßsignal nicht nur aus $NO + NO_2$ besteht (*Gregory et al.*, 1990). Im Rahmen der BERLIOZ-Qualitätssicherung wurde für „ NO_x “, das mit einem Molybdänkonverter

4 Ergebnisse und Diskussion der BERLIOZ-Feldmessungen

Im folgenden Kapitel werden die Meßergebnisse der Feldkampagne BERLIOZ (**Berlin Ozonexperiment**) im Sinne einer Bestandsaufnahme vorgestellt und diskutiert. Dabei werden mit Hilfe statistischer Methoden zunächst generelle Eigenschaften des vorliegenden Datensatzes herausgearbeitet und die konzentrationsmäßig wichtigsten Kohlenwasserstoffe identifiziert (Kapitel 4.3). Anhand von mittleren Tagesgängen wird der Einfluß meteorologischer und chemischer Prozesse auf die gemessene Konzentration untersucht (Kapitel 4.4). Korrelationsanalysen werden benutzt, um Hinweise auf gemeinsame Quellen der verschiedenen Komponenten zu erhalten (Kapitel 4.5). Die Lage und Entfernung dieser Quellen wird in Kapitel 4.6 durch Betrachtung der Konzentration sowie der Konzentrationsverhältnisse zweier Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit von der lokalen Windrichtung ermittelt. Diese Information wird anschließend genutzt, um für den Zeitraum der BERLIOZ-Kampagne eine mittlere Hydroxylradikalkonzentration abzuschätzen (Kapitel 4.7). Die gemessene Konzentration des wichtigen biogenen Kohlenwasserstoffs Isopren wird in Kapitel 4.8 in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht. Mit Hilfe von flugzeuggetragenen Kanistermessungen wird abschließend auch die Vertikalverteilung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe in der Mischungsschicht charakterisiert (Kapitel 4.9).

4.1 Die BERLIOZ Feldmeßkampagne

Die Feldkampagne fand im Großraum Berlin/Brandenburg im Juli/August 1998 statt. Die dicht besiedelte Großstadt Berlin besitzt eine Bevölkerungsdichte von 3882 Einwohnern/km². Sie ist von einem relativ dünn besiedelten Umland mit lediglich 88 Einwohnern/km² umgeben, das hauptsächlich aus bewaldeten, oder landwirtschaftlich genutzten Flächen besteht. Im Lee der Großstadt sollte sich infolgedessen eine ausgeprägte Abluftfahne (Plume) ausbilden, die sich in ihrer chemischen Zusammensetzung hinsichtlich anthropogener Luftverunreinigungen deutlich von der umgebenden Hintergrundluft unterscheidet.

Um die Abluftfahne bezüglich ihrer VOC-Zusammensetzung, -Konzentrationen und -Reaktivitäten zu charakterisieren wurde um Berlin ein Netz von Bodenmeßstationen aufgebaut, die sich auf einer Achse von Neuendorf im Südosten nach Lotharhof im Nordwesten erstreckte (Abbildung 4-1). Bei einer Anströmrichtung aus Südost (bzw. Nordwest) war es auf diese Weise möglich, die Luftmassen vor, in, und hinter der Großstadt zeitgleich zu analysieren. An ausgewählten Intensivmeßtagen wurden unterstützend luftgetragene Messungen mit insgesamt 4

Flugzeugen durchgeführt. Die Flugmuster wurden im Vorfeld der Kampagne vom ZUF erstellt (BMBF, 1998).

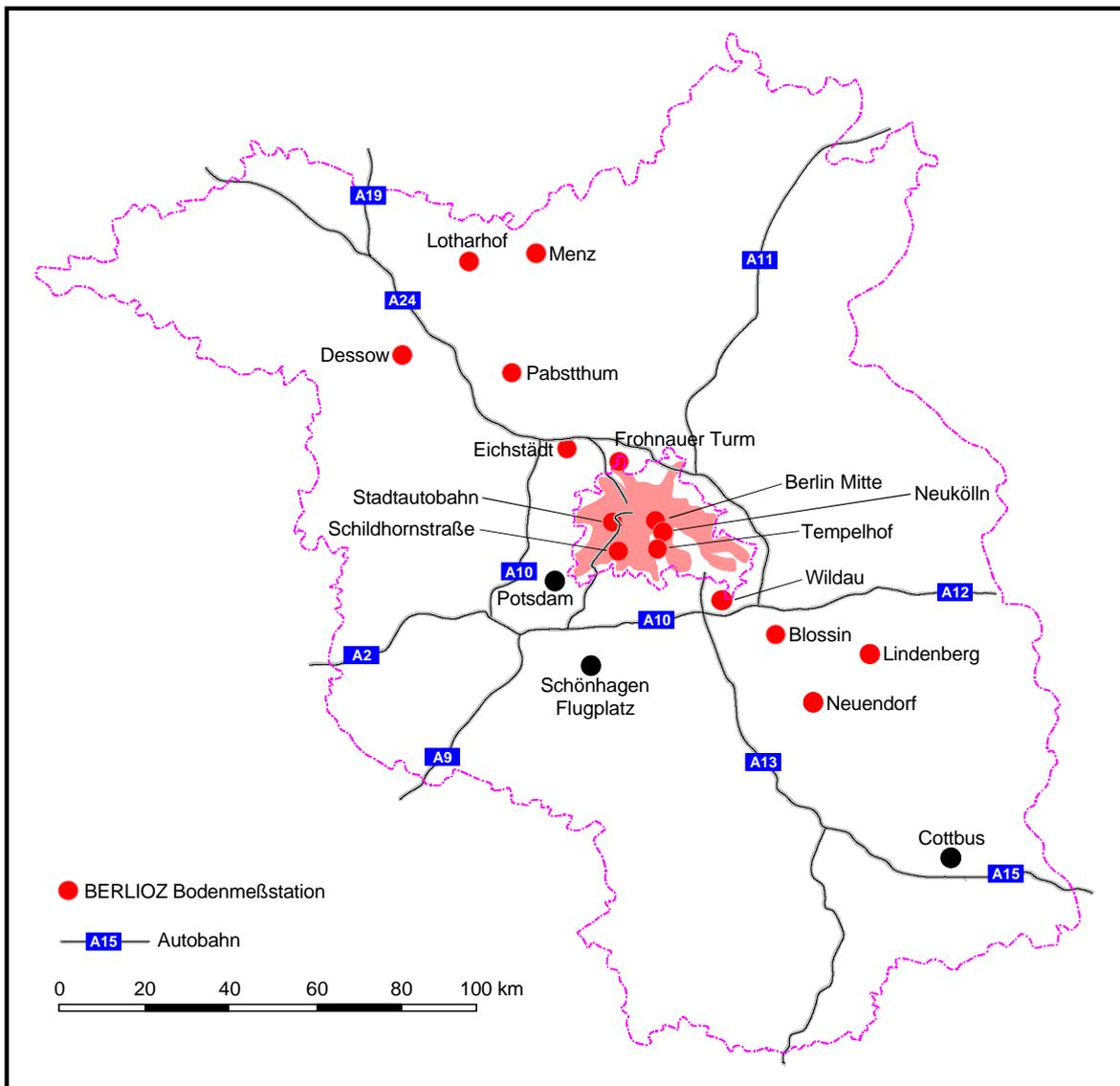


Abbildung 4-1: Anordnung der BERLIOZ-Bodenmeßstationen.

Die vom Zentrum für Umweltforschung betriebene Bodenstation Blossin liegt 40 km südöstlich Berlins am Rande eines großen Nadelwaldes, der sich etwa 5 km in Richtung Nordwesten erstreckt. Im Südwesten befindet sich der Wolziger See in unmittelbarer Nähe der Station. In Abbildung 4-2 ist im Norden auch das nur etwa 8 km entfernte, stark befahrene Autobahndreieck Spreeau zu erkennen, das die Autobahnen A10 und A12 miteinander verbindet.

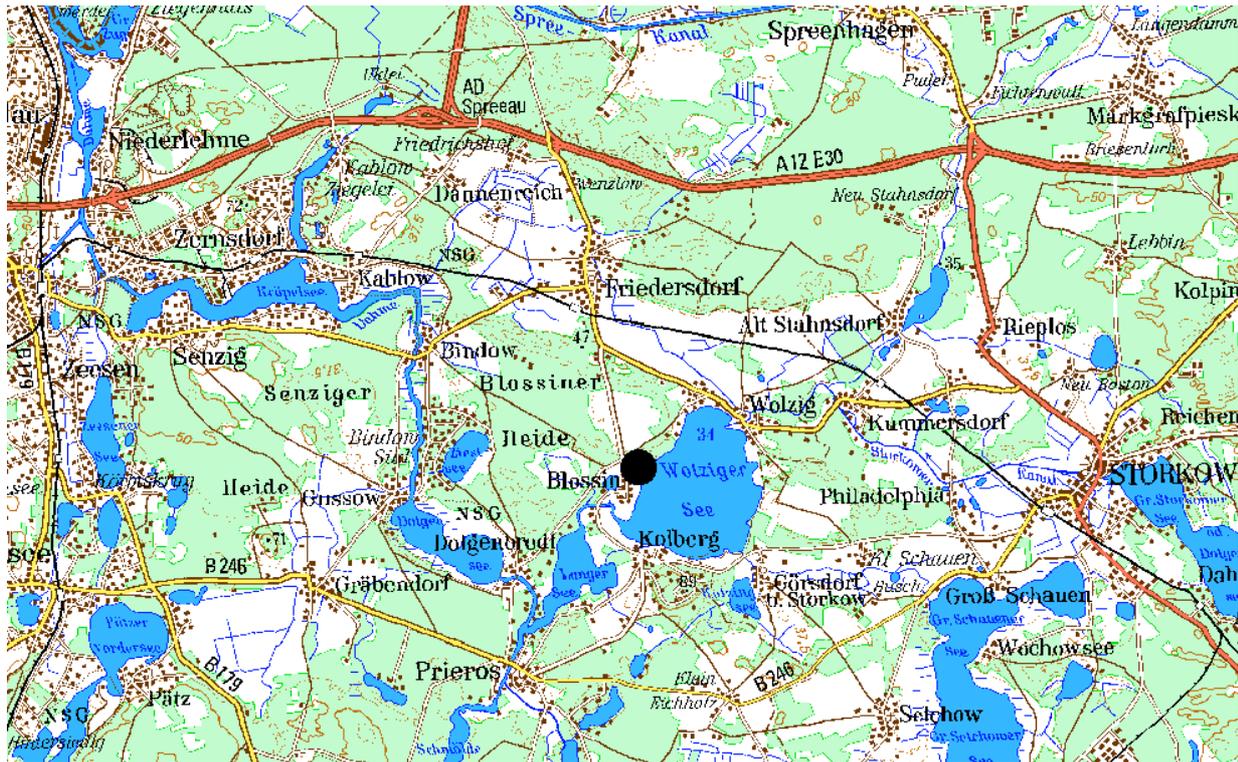


Abbildung 4-2: Nähere Umgebung der Meßstation Blossin (Kartenausschnitt: 24 x 15 km).

Neben meteorologischen Parametern (Temperatur, Windgeschwindigkeit/-richtung, relative Feuchte, Globalstrahlung, UV-Strahlung) wurden in Blossin diverse anorganische und organische Spurengasmessungen durchgeführt. Die erfaßten Komponenten und die verantwortlichen Arbeitsgruppen sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt.

Tabelle 4-1: Chemische Meßgrößen und beteiligte Arbeitsgruppen an der ZUF-Bodenstation Blossin.

Meßgröße(n)	Meßverfahren	Zeitauflösung	Arbeitsgruppe
C ₂ -C ₁₀ Kohlenwasserstoffe	GC/FID	30 min	ZUF
C ₁ -C ₃ Carbonylverbindungen	DNPH-Kartusche, HPLC	2 h	ZUF
C ₁ -C ₃ Carbonsäuren	Auswaschspirale, IC	3 h	ZUF
O ₃	Chemilumineszenz	30 s	ZUF
NO	Chemilumineszenz	30 s	ZUF
NO _x	Chemilumineszenz	30 s	ZUF
Peroxyacetylnitrat (PAN)	GC/ECD ^a	10 min	ZUF
NO ₃ , HONO, O ₃ , NO ₂ , SO ₂ , H ₂ CO	DOAS ^b	10 min	MPI Mainz
Photolyseraten J(O ¹ D), J(NO ₂)	Filterradiometer ^c	5 min	Uni München
O ₃ -Vertikalverteilung	LIDAR ^d	30 min	FH Leipzig

^a Reinecke (1998); ^b Platt (1994); ^c Junkermann et al. (1989); ^d Fritsche und Schubert (1998).

Die Funktionsweisen der vom ZUF eingesetzten Meßverfahren wurden bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, die übrigen Meßgrößen sind nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und sollen hier nicht näher erklärt werden. Die Fußnoten zu Tabelle 4-1 geben Hinweise auf weiterführende Literatur.

Abbildung 4-3 zeigt die Windrose an der Station Blossin. Während der Meßkampagne wehte der Wind hauptsächlich aus westlichen Richtungen. Die ideale Wetterlage mit Winden aus Südost stellte sich nur an sehr wenigen Tagen ein. Nur etwa 1,5% aller Meßdaten wurden bei dieser Anströmung gewonnen.

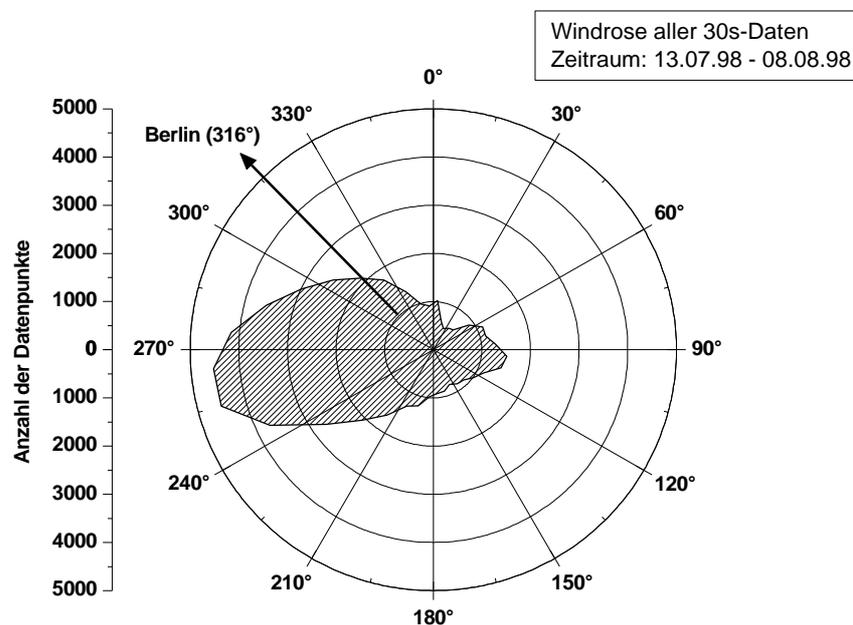


Abbildung 4-3: Windrose der Station Blossin für den Zeitraum der BERLIOZ-Kampagne.

4.2 Datenverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffmessungen

In Blossin wurden während der 27-tägigen BERLIOZ Meßkampagne (13.7. bis 9.8.1998) Kohlenwasserstoffmessungen mit dem AirmoVOC HC-2010 durchgeführt. Abbildung 4-4 zeigt exemplarisch die Datenverfügbarkeit der NMHC-Messungen anhand des Konzentrationsverlaufs von n-Pentan. Die vollständigen Tagesgänge weiterer Kohlenwasserstoffe sind im Anhang 8.4 dargestellt. Bei einer Zeitauflösung von 30 Minuten wurden insgesamt 1066 Luftproben analysiert und manuell ausgewertet, was bei 1296 möglichen Proben (27 Tage x 48 Proben/Tag) einer Datenverfügbarkeit von 82% entspricht. Die übrigen Proben entfielen auf Blindwertbestimmungen und Kalibrierungen. Gerätedefekte oder sonstige Ausfälle traten nicht

auf. Allerdings kam es bei höheren relativen Feuchten zur Eispfropfbildung in der Kryosäule (vgl. Kapitel 3.1.5), wodurch 102 Proben (8%) nicht quantitativ auswertbar waren. Nach der Kampagne wurde der Aufbau der vorgeschalteten Wasserfalle optimiert. Durch Gasblenden konnte ein besserer Kontakt der feuchten Probenluft mit der kalten Glasoberfläche erzielt werden, so daß noch mehr Feuchtigkeit in der Wasserfalle kondensierte und deutlich weniger Eispfropfe auftraten (< 3%).

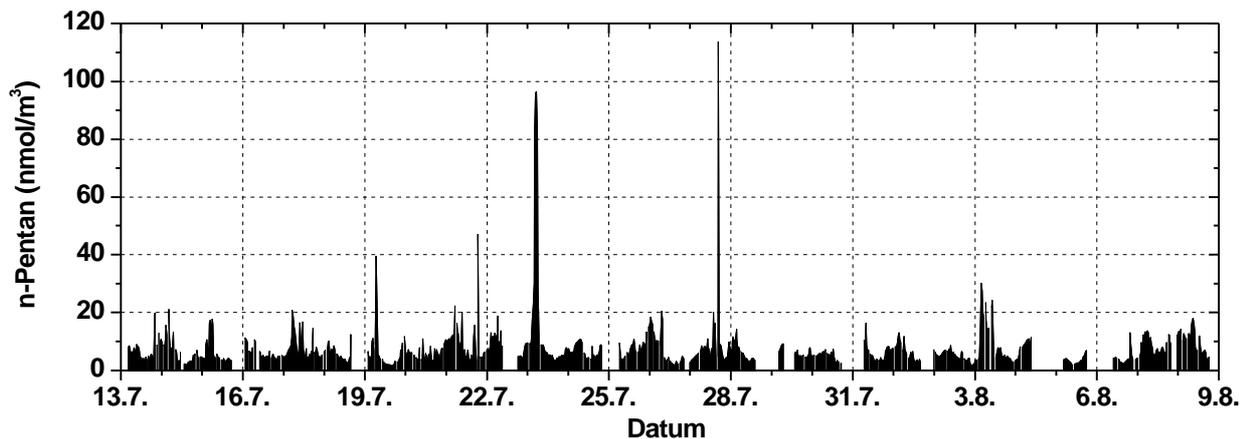


Abbildung 4-4: Konzentrationsverlauf von n-Pentan (nmol/m^3) zur Veranschaulichung der Datenverfügbarkeit in Blossin.

4.3 Statistische Analyse der Kohlenwasserstoffmessungen

In der Regel werden größere Datenkollektive von Kohlenwasserstoffmessungen, oder Spurengasmessungen im Allgemeinen, durch den arithmetischen Mittelwert und der zugehörigen Standardabweichung charakterisiert ($\bar{x} \pm s$), um sie anschließend leichter mit Messungen an anderen Standorten vergleichen zu können (z.B. *Donoso et al.*, 1996; *Hagerman et al.*, 1997; *Roemer et al.*, 1999; *Sharma et al.*, 2000; *Thijsse et al.*, 1999). Voraussetzung für eine solche Beschreibung ist allerdings, daß die Daten der Normalverteilung genügen (*Sachs*, 1978). Die Autoren verzichten jedoch auf einen entsprechenden Verteilungstest und unterstellen somit, daß der zugrundeliegende Datensatz normalverteilt ist. Dies ist bei Spurengasmessungen im Allgemeinen nicht der Fall (*Limpert et al.*, 2001). In allen zitierten Untersuchungen ist die zugrundeliegende Häufigkeitsverteilung eindeutig asymmetrisch, da man negative Konzentrationen erhält, wenn man die dreifache Standardabweichung vom Mittelwert abzieht (z.B. *Hagerman et al.*, 1997: n-Pentan Konzentration in Centerville, Alabama, USA, Herbst: $1,04 \pm 0,82$ ppbC).

Vor diesem Hintergrund erscheint es daher angebracht, den vorliegenden Datensatz der Kohlenwasserstoffmessungen aus Blossin zunächst statistisch auf Normalverteilttheit hin zu überprüfen. Abbildung 4-5 zeigt die Frequenzverteilung aller Meßwerte am Beispiel n-Pentans. Die schiefe Verteilung läuft nach rechts flach aus und wird nur sehr schlecht durch die Normalverteilung (Gaussverteilung) beschrieben, die als schwarze Linie eingezeichnet ist.

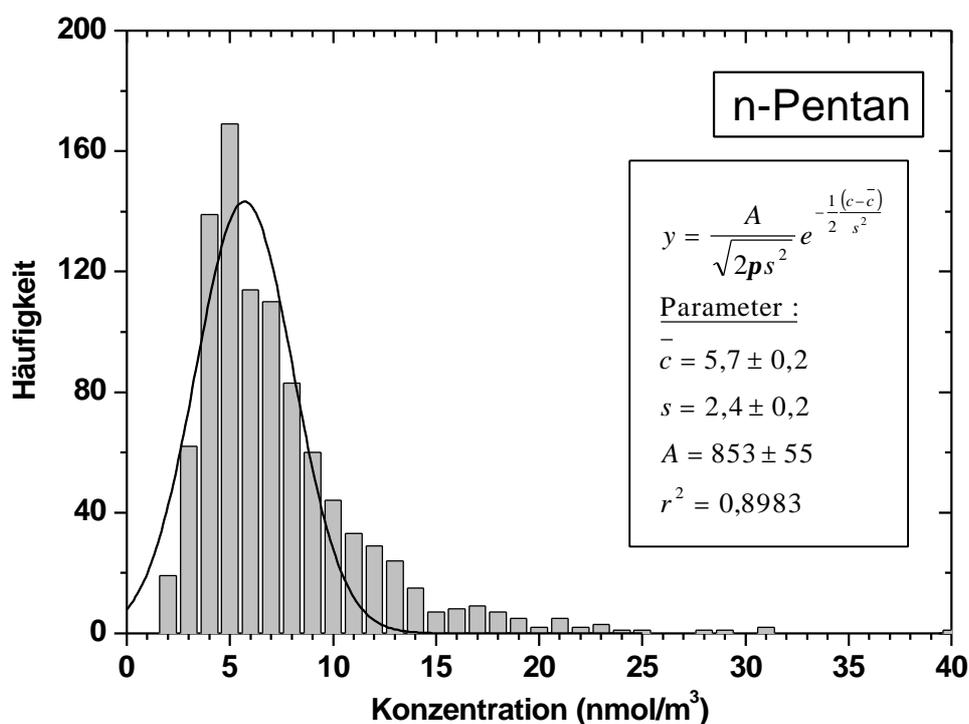


Abbildung 4-5: Histogramm aller n-Pentan-Daten (Klassengröße: 1 nmol/m³).

Aus der Statistik ist bekannt, daß die Normalverteilung durch additives Zusammenwirken vieler Zufallsgrößen zustande kommt, während bei multiplikativem Zusammenwirken eine logarithmische Normalverteilung entsteht (Sachs, 1978). Betrachtet man die Kontinuitätsgleichung 4-1 (Seinfeld und Pandis, 1998), die die zeitliche Änderung der Konzentration c_i eines Stoffes an einem Ort beschreibt, erkennt man, daß hier neben additiven Gliedern auch multiplikative Größen eine Rolle spielen. Diese treten beispielsweise im Summanden L_C auf, der die Konzentrationsänderung durch chemischen Abbau beschreibt.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = P_C + P_{Emi} - L_C - L_{Dep} - u_j \frac{\partial c_i}{\partial x_j} \quad (4-1)$$

mit :

P_C : Chemische Produktion

P_{Emi} : Konzentrationsänderung durch Emissionen

L_C : Chemischer Abbau

L_{Dep} : Konzentrationsänderung durch Deposition

u_j : j- te Komponente des Windvektors

x_j : Ortskoordinate

Wie bereits in Kapitel 2 beschrieben, findet bei den meisten Kohlenwasserstoffen der chemische Abbau hauptsächlich über das OH-Radikal statt, so daß für L_C gilt:

$$L_C = k_{OH} \cdot [OH] \cdot c_i \quad (4-2)$$

Aufgrund dieser Produkte aus zwei Konzentrationen sollten die Daten demnach logarithmisch normalverteilt sein. Ein Anpassungstest läßt sich leicht mit den ln-transformierten Konzentrationen durchführen, die bei Vorliegen einer logarithmischen Normalverteilung normalverteilt sind (*Schönwiese*, 2000).

Wie Abbildung 4-6 zeigt, sind die Daten tatsächlich ln-normalverteilt. Der Mittelwert \bar{x} der Verteilung liegt bei 1,74. Der anschaulichere geometrische Mittelwert $\overline{x^*}$, der durch die Rücktransformation $\overline{x^*} = e^{\bar{x}}$ errechnet wird, liegt bei $e^{1,74} = 5,7 \text{ nmol/m}^3$ (128 pptv), während das arithmetische Mittel mit $7,4 \text{ nmol/m}^3$ (165 pptv) um rund 30% höher liegen würde. Aus statistischer Sicht ist die Angabe des arithmetischen Mittelwerts allerdings nicht zulässig, da keine Normalverteilung vorliegt.

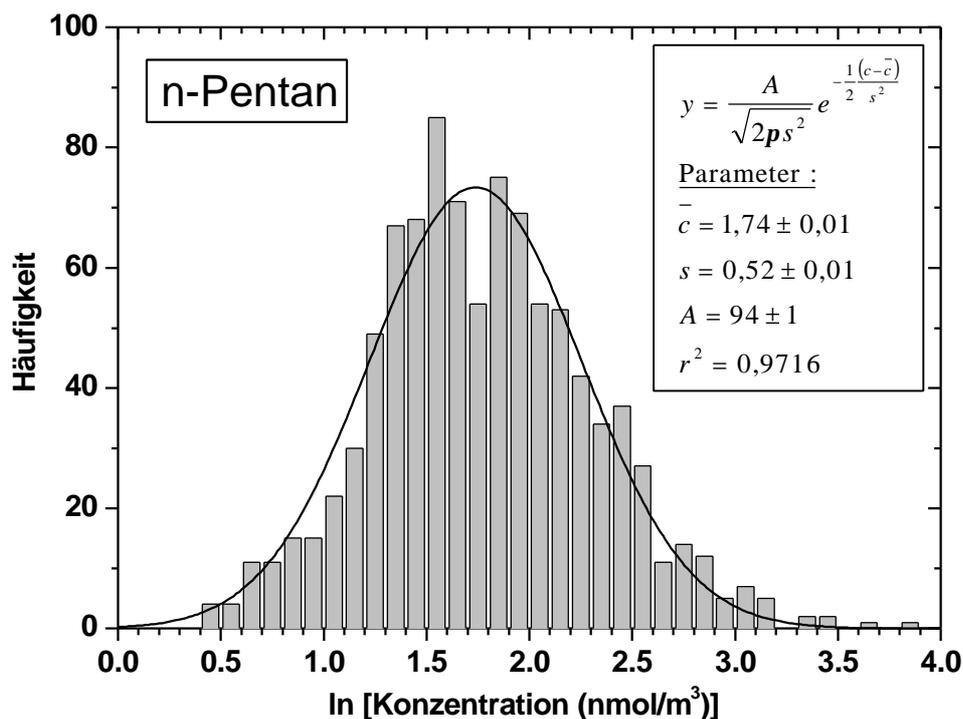


Abbildung 4-6: Histogramm aller ln-transformierten n-Pentan-Daten (Klassengröße: $\ln(1,1 \text{ nmol/m}^3) = 0,1$).

Bei genauerem Betrachten des Histogramms erkennt man eine bimodale Verteilung mit einem Maximum bei 1,5 und einem zweiten bei 1,9. Um diese beiden Maxima genauer zu charakterisieren, wurde der Gesamtdatensatz nach der Tageszeit in Messungen bei Tag (9 – 17 UT⁸) und Nacht (21 – 5 UT) aufgesplittet. Abbildung 4-7 zeigt die Frequenzverteilungen der Tageskonzentrationen (grau) und der Nachtkonzentrationen (schwarz) von n-Pentan. Die durchgezogenen Linien zeigen die daraus berechneten ln-Normalverteilungen mit geometrischen Mittelwerten von $e^{1,50} = 4,5 \text{ nmol/m}^3$ (100 pptv) am Tag und $e^{1,98} = 7,2 \text{ nmol/m}^3$ (162 pptv) in der Nacht. Diese beiden Maxima stimmen gut mit den beiden Maxima in der Frequenzverteilung des Gesamtdatensatzes überein, womit die Tageszeit eindeutig als wichtigste Einflußgröße für die Variabilität dieser Daten identifiziert werden kann.

⁸ Wegen der Verwandtschaft dieser Arbeit mit anderen Publikationen, die sich auf die BERLIOZ-Meßkampagne beziehen, wird hier die universal time (UT) als Zeitangabe verwendet. Für die mitteleuropäische Sommerzeit MESZ gilt: MESZ = UT + 2h.

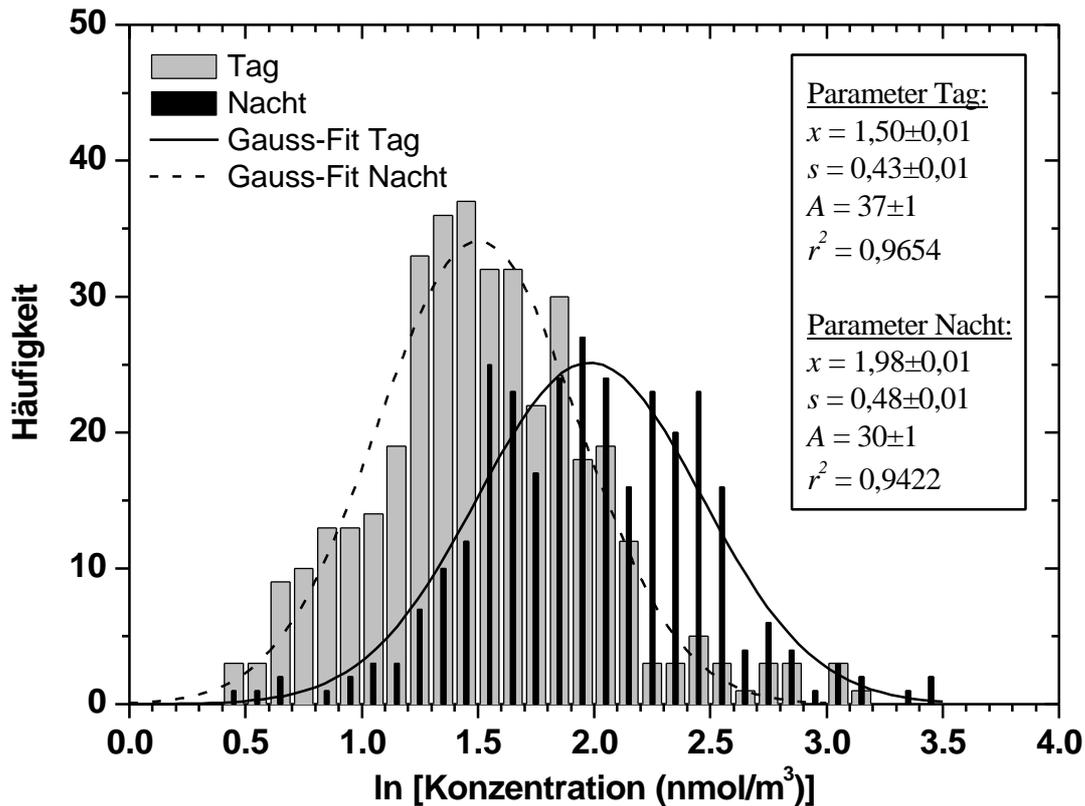


Abbildung 4-7: Häufigkeitsverteilungen der Tages- und Nachtmessungen von n-Pentan.

Die Häufigkeitsverteilungen der beiden Teildatensätze weisen selbst auch wieder eine Feinstruktur auf, für die vermutlich die großräumige Wetterlage verantwortlich ist. Wie die Windrose von Blossin (Abbildung 4-3) zeigt, wurden überwiegend Luftmassen aus westlichen Richtungen advektiert. Demnach wird hauptsächlich marine Luft mit Ursprung über dem atlantischen Ozean antransportiert, die in unterschiedlichem Ausmaß von kontinentalen Quellen Englands und Nordwesteuropas beeinflusst wird. Auch *Koppmann et al.* (1998) beobachteten insgesamt drei Moden bei der Frequenzverteilung ihrer CO-Messungen in Mecklenburg-Vorpommern und ordneten diesen verschiedene großräumige Wetterlagen zu.

Wegen der logarithmischen Normalverteilung wird der Kohlenwasserstoffdatensatz von Blossin im Folgenden durch den geometrischen Mittelwert \bar{x}^* beschrieben (Tabelle 4-2). Auch die Standardabweichung s der ln-Normalverteilung kann analog dem Mittelwert rücktransformiert werden, man erhält in diesem Falle eine Standardabweichung $s^* = e^s$ die einen Faktor angibt, mit dem der geometrische Mittelwert multipliziert bzw. durch den er geteilt werden soll. *Limpert et al.* (2001) schlagen für s^* den Namen multiplikative Standardabweichung vor, der hier übernommen wird.

Während ein normalverteilter Datensatz durch Mittelwert und Standardabweichung beschrieben wird ($\bar{x} \pm s$), sollte ein logarithmisch normalverteilter Datensatz durch geometrischen Mittelwert und multiplikative Standardabweichung (\bar{x}^* / \mathbf{s}^*) charakterisiert werden. Bei der Normalverteilung liegen im Intervall $\bar{x} \pm s$ genau 68,3% der Daten, bei der ln-Normalverteilung ist dies im Bereich \bar{x}^* / \mathbf{s}^* der Fall, d.h. anstatt der \pm -Operationen werden die Operationen $^* /$ (mal oder geteilt durch) benutzt, um sinnvolle Konfidenzintervalle zu definieren.

Wie bereits am Beispiel n-Pentans diskutiert, ist der arithmetische Mittelwert (Tabelle 4-2) wegen der positiven Schiefe der Verteilung im Mittel um $32 \pm 22\%$ größer als der geometrische Mittelwert. Da er jedoch von den meisten Autoren irrtümlicherweise zur Charakterisierung ihrer Messungen benutzt wird, ist er hier zu Vergleichszwecken angegeben⁹.

Die multiplikative Standardabweichung ist zur Beschreibung der teilweise großen Variabilität der Konzentrationen besser geeignet, als die „normale“ Standardabweichung. Einige Autoren verwenden anstatt der Standardabweichung die 25-/75-Perzentile. In dem durch diese beiden Werte festgelegten Intervall liegen definitionsgemäß genau 50% der Meßwerte, mit dem Median (50-Perzentil) in der Mitte. Die Angabe der multiplikativen Standardabweichung würde die Betrachtung vereinfachen, da hier lediglich eine Größe angegeben werden muß, die den Bereich festlegt, in der sich 68,3% aller Daten befinden (s.o.). Darüber hinaus können durch Potenzieren von \mathbf{s}^* auch größere Konfidenzintervalle angegeben werden. Im Bereich $\bar{x}^* / (\mathbf{s}^*)^2$ liegen 95,5% aller Daten, im Bereich $\bar{x}^* / (\mathbf{s}^*)^3$ genau 99,7%.

Das Verhältnis der Nacht-/Tageskonzentrationen (Tabelle 4-2) ist für die meisten Kohlenwasserstoffe größer 1, im Mittel sind die Konzentrationen in der Nacht um den Faktor 1,5 höher als am Tag. Bei trans-2-Buten und 2,3-Dimethyl-2-Penten sind die Verhältnisse etwas kleiner als 1, die Abweichung ist jedoch nicht signifikant, da die Konzentrationen beider Komponenten sehr nahe an der Nachweisgrenze lagen. Riemer *et al.* (1998) beobachteten im Sommer 1995 in Nashville (Tennessee, USA) ebenfalls nachts höhere Mischungsverhältnisse von C₃-C₁₄ Kohlenwasserstoffen mit einem mittleren Verhältnis Nacht/Tag von 2,6.

⁹ Wenn neben dem arithmetischen Mittelwert \bar{x} auch die Standardabweichung $\pm s$ angegeben ist, kann der geometrische Mittelwert \mathbf{m}^* bzw. die multiplikative Standardabweichung \mathbf{s}^* daraus mittels folgender Formeln

angenähert werden: $\mathbf{m}^* = \frac{\bar{x}}{\sqrt{\mathbf{w}}}$ und $\mathbf{s}^* = e^{\sqrt{\ln \mathbf{w}}}$ mit $\mathbf{w} = 1 + \left(\frac{s}{\bar{x}}\right)^2$ (Limpert *et al.*, 2001).

Die Gründe für die höheren Konzentrationen in der Nacht liegen einerseits an dem stark vermindertem photochemischen Abbau durch OH, andererseits an der Ausbildung einer Inversionsschicht (Kapitel 2.4), in der sich während der Nacht emittierte Komponenten akkumulieren können (*Winkler et al.*, 2001). Hierauf wird im folgenden Kapitel näher eingegangen.

Bei Isopren ist das Verhältnis Nacht/Tag deutlich kleiner als 1, da es nachts zu keiner nennenswerten Emission durch biogene Quellen kommt. Im Gegensatz zu den übrigen Kohlenwasserstoffen wird das Nacht/Tag-Verhältnis also nicht durch Photochemie und Verdünnung, sondern durch die Aktivität der Quellen kontrolliert.

Tabelle 4-2: Geometrischer Mittelwert und multiplikative Standardabweichung s^* aller Daten sowie der Tages- und Nachtmessungen in Blossin. Zum Vergleich ist auch der arithmetische Mittelwert mit Standardabweichung s für den Gesamtdatensatz gezeigt.

	Alle Daten		Alle Daten		Tag (9-17 UT)		Nacht (21-5 UT)		Verhältnis Nacht/Tag Mittelwert
	arithmetr. Mittelwert (nmol/m ³)	s (\pm)	geometr. Mittelwert (nmol/m ³)	s^* (*/)	geometr. Mittelwert (nmol/m ³)	s^* (*/)	geometr. Mittelwert (nmol/m ³)	s^* (*/)	
Ethan	31.7	7.3	31.2	1.2	29.8	1.2	32.2	1.2	1.1
Propen	10.8	6.2	9.6	1.6	6.9	1.6	10.9	1.4	1.6
Propan	18.2	8.4	16.9	1.5	12.6	1.5	21.3	1.4	1.7
i-Butan	7.2	3.9	6.3	1.6	5.1	1.7	6.9	1.5	1.3
i-/1-Buten	6.4	5.6	5.6	1.5	4.9	1.5	5.8	1.5	1.2
1,3-Butadien	0.0	0.0	0.0	1.8	0.0	2.0	0.0	1.7	1.0
n-Butan	14.6	9.5	12.4	1.6	10.4	1.7	12.5	1.5	1.2
trans-2-Buten	0.4	0.4	0.3	1.5	0.3	1.5	0.3	1.5	0.9
cis-2-Buten	0.7	0.5	0.6	1.5	0.6	1.5	0.6	1.5	1.0
3-Methyl-1-Buten	0.1	0.1	0.1	2.3	0.0	2.3	0.1	1.9	2.2
i-Pentan	14.5	14.9	11.5	1.6	10.0	1.6	12.1	1.5	1.2
1-Penten	0.3	0.4	0.2	2.1	0.1	2.6	0.2	1.8	1.6
2-Methyl-1-Buten	0.4	0.9	0.2	2.2	0.2	1.9	0.2	2.4	1.1
n-Pentan	7.4	7.7	5.7	1.7	4.5	1.5	7.3	1.6	1.6
Isopren/trans-2-Penten	19.3	28.6	9.5	2.7	12.5	2.1	3.9	2.2	0.3
2-Methyl-2-Buten	0.5	1.7	0.3	1.8	0.3	1.9	0.3	1.7	1.0
2,2-Dimethylbutan	1.6	2.8	1.1	1.8	1.0	1.7	1.1	1.9	1.1
Cyc-/4-Me-1-/3-Me-1-Penten	0.1	0.1	0.0	1.9	0.0	1.8	0.0	1.6	1.5
2,3-Dimethylbutan	0.8	1.0	0.6	1.8	0.5	1.9	0.6	1.8	1.2
2-Methyl-/Cyclopentan	4.1	5.2	3.2	1.7	2.6	1.7	3.6	1.7	1.4
3-Methylpentan	2.5	2.7	2.0	1.7	1.8	1.7	2.0	1.8	1.1
2-Methyl-1-Penten/1-Hexen	1.4	0.9	1.1	1.7	1.1	1.6	1.2	2.0	1.1
n-Hexan	3.2	10.1	2.1	1.7	1.8	1.7	2.2	1.6	1.2
cis-3-/trans-2-Hexen	0.8	0.9	0.6	1.7	0.6	1.8	0.6	1.6	1.1
Me-cyc-/2,4-DM-Pentan	1.1	1.0	0.9	1.7	0.7	1.7	0.9	1.6	1.4
Benzol/2-Methylhexan	7.9	3.9	7.3	1.5	6.3	1.5	7.7	1.4	1.2
Cyclohexan/2,3-DM-Pentan	1.0	1.0	0.8	2.0	0.6	2.0	0.9	1.9	1.4
3-Methylhexan	1.1	0.8	0.9	1.7	0.7	1.7	1.0	1.6	1.3
2,2,4-Trimethylpentan	0.6	1.7	0.3	1.9	0.3	2.0	0.3	1.9	1.0
n-Heptan	0.7	0.5	0.5	1.9	0.5	2.1	0.5	1.6	1.1
2,3-Dimethyl-2-Penten	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	1.6	0.0	1.7	0.8
Methylcyclohexan	0.7	0.7	0.5	1.7	0.4	1.7	0.6	1.5	1.5
2,3,4-Trimethylpentan	0.3	0.6	0.2	1.9	0.2	1.9	0.2	1.9	1.3
2-Methyl-/3-Methylheptan	0.7	0.9	0.5	1.7	0.4	1.8	0.5	1.7	1.3
Toluol/4-Methylheptan	11.8	8.6	10.6	1.7	6.8	1.6	13.2	1.5	1.9
n-Oktan	0.6	0.5	0.6	1.8	0.3	1.9	0.7	1.4	2.0
Ethylbenzol	1.7	1.4	1.5	1.6	1.0	1.7	1.8	1.5	1.7
m-/p-Xylol	2.7	2.7	2.2	2.1	1.1	2.1	3.0	1.6	2.8
n-Nonan	0.3	0.3	0.3	2.1	0.2	2.2	0.4	1.7	2.5
Styrol	0.3	0.3	0.3	1.9	0.2	1.5	0.4	1.6	2.0
o-Xylol	1.2	1.1	1.0	1.9	0.6	1.9	1.3	1.6	2.2
i-Propylbenzol	0.2	0.2	0.2	2.0	0.1	1.9	0.3	1.8	2.3
n-Propylbenzol	0.3	0.2	0.2	1.9	0.1	2.2	0.2	1.6	1.8
3-Ethyltoluol	1.0	0.8	0.8	2.1	0.5	1.9	1.0	1.9	2.2
4-Ethyltoluol/1,3,5-TMB	2.3	2.8	1.4	2.8	0.6	2.7	2.2	2.8	3.9

In Tabelle 4-3 sind die arithmetischen Mittelwerte einiger in Blossin gemessener anthropogener Kohlenwasserstoffe den beobachteten Konzentrationen aus anderen Feldmessungen gegenübergestellt. Wegen der durch photochemischen Abbau kontrollierten Saisonalität der Mischungsverhältnisse mit Maximum im Winter und Minimum im Sommer (*Klemp et al.*, 1997; *Laurila und Hakola*, 1996; *Lindskog und Moldanova*, 1994) wurden hauptsächlich Messungen in den Sommermonaten ausgewählt.

Die während BERLIOZ in Blossin gemessenen Konzentrationen von einigen nmol/m^3 liegen im Vergleich mit den anderen publizierten Messungen eher am unteren Ende des beobachteten Konzentrationsbereichs. Ähnlich niedrige Mischungsverhältnisse wurden beispielsweise während der POPCORN Kampagne an der entlegenen Station Pennewitt 130 km nordwestlich von Berlin gefunden (*Koppman et al.*, 1998).

Wie in den meisten anderen Meßkampagnen hatten Ethan und Propan die höchsten Konzentrationen unter den anthropogenen Kohlenwasserstoffen (32 bzw. 18 nmol/m^3 ; 710 bzw. 408 pptv). Diese beiden Komponenten sind zugleich die inaktivsten gegenüber OH und haben deshalb die längsten Lebensdauern (vgl. Tabelle 2-1). Die reaktiveren Butene weisen hingegen nur sehr niedrige Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze des Analysenverfahrens auf, was auch in anderen Studien beobachtet wurde.

Der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren erreichte trotz seiner hohen Reaktivität mit 19 nmol/m^3 (432 pptv) ähnlich hohe Konzentrationen wie Propan. Wie in Kapitel 4.8 besprochen werden wird, sind die benachbarten Wälder als starke lokalen Quellen, insbesondere an wärmeren Tagen, dafür verantwortlich zu machen.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Belastung an anthropogenen Kohlenwasserstoffen kann die Station Blossin als „ländlich“ eingestuft werden.

Tabelle 4-3: Mittlere Konzentrationen (nmol/m³) einiger anthropogener Kohlenwasserstoffe.

Region	Blossin Berlin	Wuppertal ^a	Pennewitt ^b Mecklenburg	Schauninsland ^c Schwarzwald
Land	Deutschland	Deutschland	Deutschland	Deutschland
Zeitraum	Juli/Aug. 1998	August 1995	August 1994	1989-1994
Charakter	ländlich	städt. Hintergr.	entlegen	entlegen
Kohlenwasserstoff	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)
Ethan	32	156	-	99
Propan	18	63	16	40
i-Butan	7	21	3	12
i-/1-Buten	6	5	-	-
trans-2-Buten	0.4	0.9	-	-
cis-2-Buten	0.7	0.9	-	-
n-Butan	15	46	8	21
i-Pentan	15	104	-	15
n-Pentan	7	26	5	5
Benzol	8	24	7	-
Toluol	12	56	4	-

Region	Messorougon ^d Golf v. Korinth	Castelporziano ^e Rom	Georgetown ^f Sierra Nevada CA	Centreville ^g Alabama
Land	Griechenland	Italien	USA	USA
Zeitraum	Juni/Sept. 1996	Mai 1994	Juli/Aug. 1997	Juni-Aug. 1993
Charakter	ländlich	städt. Hintergr.	entlegen	ländlich
Kohlenwasserstoff	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)
Ethan	-	121	42	39
Propan	29	132	16	39
i-Butan	2	47	2	9
i-/1-Buten	3	-	-	-
trans-2-Buten	0.9	35	-	-
cis-2-Buten	1.8	-	-	-
n-Butan	5	55	3	17
i-Pentan	4	39	-	20
n-Pentan	2	58	2	9
Benzol	4	25	-	5
Toluol	7	32	2	8

^a Schmitz *et al.*, 1997^b Koppmann *et al.*, 1998^c Klemp *et al.*, 1997^d Moschonas und Glavas, 2000^e Kalabokas *et al.*, 1997^f Lamanna und Goldstein, 1999^g Hagerman *et al.*, 1997

4.4 Mittlere Tagesgänge

Wie sich im vorangehenden Kapitel zeigte, waren in Blossin die Konzentrationen der anthropogenen Kohlenwasserstoffe nachts höher als am Tag. Dies sollte sich natürlich auch im gesamten Tagesgang niederschlagen. Für eine weitere Charakterisierung der Kohlenwasserstoffmessungen wurde aus den insgesamt 27 vorliegenden Tagesgängen für jede Komponente ein mittlerer Tagesgang berechnet (Abbildung 4-8).

Wie in Kapitel 2.4 erläutert, beeinflussen neben dem chemischen Abbau auch meteorologische Prozesse die am Boden gemessene Konzentration eines Kohlenwasserstoffs, beziehungsweise eines Spurengases im Allgemeinen. Der Einfluß des horizontalen Transports sollte sich bei Betrachtung eines längeren Zeitraums von einem Monat herausmitteln, während die charakteristischen Eigenschaften der vertikalen Durchmischung sicher einen großen Einfluß auf den Tagesgang haben.

Alle anthropogenen Kohlenwasserstoffe durchlaufen zwischen 14:00 und 15:00 Uhr (UT) ihr Konzentrationsminimum. Zu dieser Tageszeit ist die vertikale Durchmischung durch Konvektion am intensivsten (vgl. Kapitel 2.4), was zu einer starken Verdünnung der Emissionen führt.

Mit wachsender Reaktivität bezüglich des OH-Radikals ist das Minimum der verschiedenen Kohlenwasserstoffe stärker ausgeprägt. Dies erkennt man besonders deutlich bei den Komponentenpaaren Ethan/Propan und Benzol/Toluol. Die jeweiligen OH-Reaktionskonstanten (k_{OH}) der beiden Paare unterscheiden sich um den Faktor 4 bzw. 5. Am Nachmittag durchläuft die Hydroxylradikalkonzentration aufgrund der größeren Strahlungsintensität ein Maximum (vgl. Abbildung 4-13). Der Verlust an Kohlenwasserstoffen durch die Reaktion mit OH ist zu dieser Tageszeit somit am größten.

Konvektive Durchmischung und chemischer Abbau sind also gemeinsam für das nachmittägliche Konzentrationsminimum verantwortlich. Beide Prozesse werden durch die Solarstrahlung angetrieben, so daß diese indirekt die Kohlenwasserstoffkonzentration kontrolliert.

Die höchsten Konzentrationen werden in den Morgenstunden um etwa 7:00 Uhr (UT) erreicht, nachdem sich die nachts emittierten Komponenten in der bodennahen Inversionsschicht akkumulieren konnten. Die Akkumulation ist deutlich am ansteigenden Median (gestrichelte Linie) zwischen Mitternacht und 7:00 Uhr (UT) zu erkennen. Hinzu kommt, daß nachts der photochemische Abbau durch OH keine bedeutende Senke darstellt.

Während der Rush-hour Zeiten (6-8 bzw. 17-19 Uhr) ist die Differenz zwischen Mittelwert (schwarz) und Median (gestrichelt) meist am größten. Diese erhöhte Variabilität deutet auf eine Beeinflussung der Meßstation Blossin durch Emissionen aus dem Straßenverkehr hin

Wie das mittlere Nacht/Tag-Verhältnis (Kapitel 4.3) unterscheidet sich auch der mittlere Tagesgang Isoprens deutlich von denen der restlichen Komponenten. Hierauf wird in Kapitel 4.8 näher eingegangen.

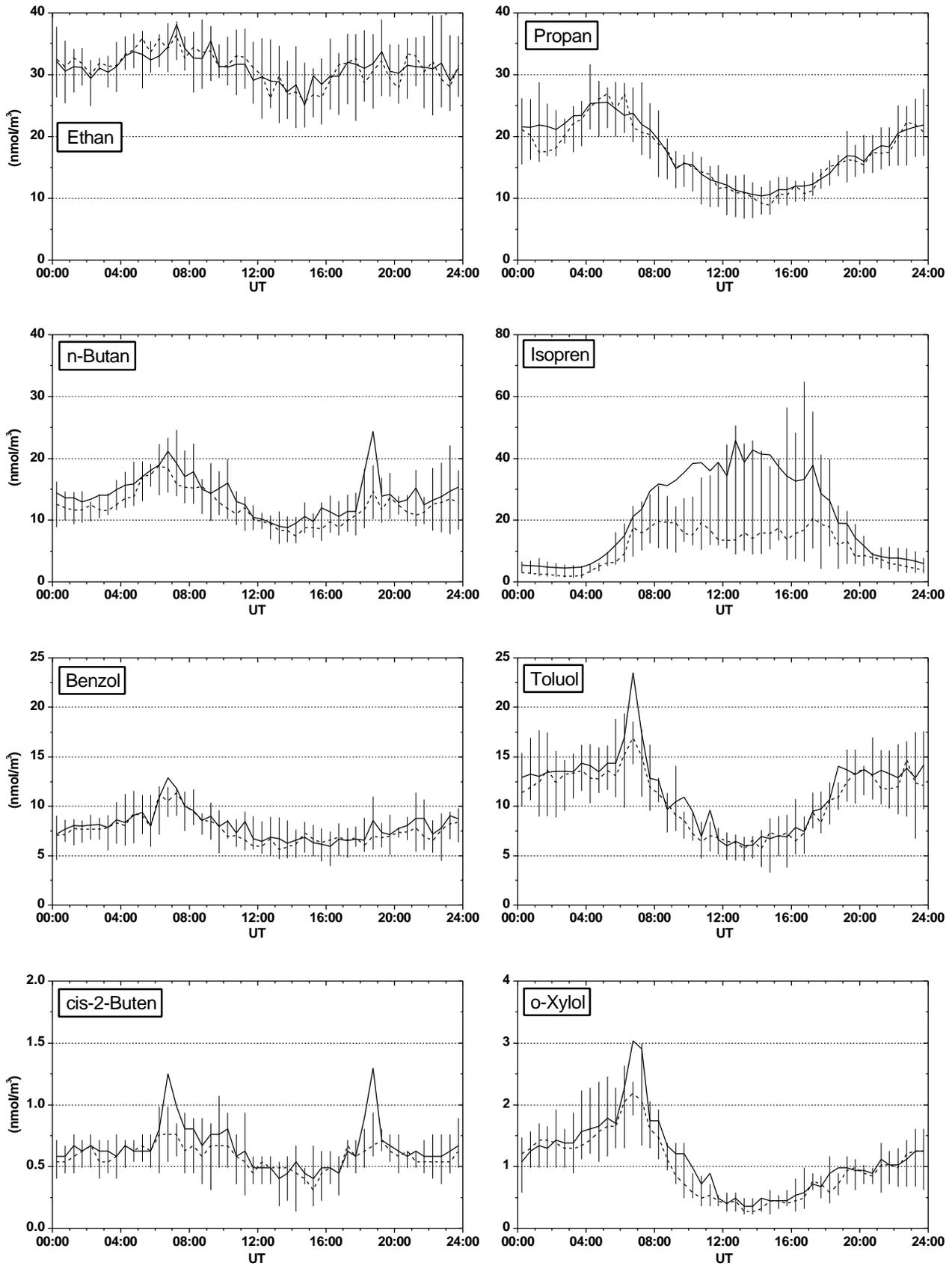


Abbildung 4-8: Mittlere Tagesgänge in Blossin. Die schwarze Linie gibt den Mittelwert an, die gestrichelte Linie den Median und die vertikalen schwarzen Linien die 25-/75-Perzentile.

4.5 Korrelationen zwischen Kohlenwasserstoffen

Die in Kapitel 4.4 besprochenen mittleren Tagesgänge zeigen für die anthropogenen Kohlenwasserstoffe einen einheitlichen Verlauf, lediglich die Amplitude des Tagesgangs variierte mit der Reaktivität der betrachteten Komponenten. Dies läßt vermuten, daß die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe zu einem gewissen Grad miteinander korreliert sein müssen, was in diesem Kapitel untersucht werden soll.

Eine besonders hohe Korrelation zweier Kohlenwasserstoffe legt die Vermutung von gemeinsamen Quellen nahe. Wenn beide Komponenten zudem eine sehr unterschiedliche Reaktivität aufweisen, und trotzdem gut korrelieren, müssen die Quellen in der Nähe liegen, damit ihr einheitliches Verhältnis nicht nennenswert durch chemische Reaktionen beeinflusst werden kann. Es wäre prinzipiell allerdings möglich, daß sich mehrere unterschiedliche Quellen in gleichbleibender Art und Weise überlagern, so daß sich ein konstantes Verhältnis zweier Kohlenwasserstoffe einstellt. Aufgrund der atmosphärischen Turbulenz erscheint dies allerdings unwahrscheinlich.

Um die Korrelationsanalyse überschaubar zu halten, wurden nur die 18 konzentrationsmäßig wichtigsten Kohlenwasserstoffe untersucht. Zudem müssen einige formale Voraussetzungen für die beiden Stichproben KW_a und KW_b erfüllt sein (*Schönwiese, 2000*):

- Stichprobenumfang $n \geq 30$, hier: $n = 1086$ Proben
- Datenunabhängigkeit der Stichproben
- Stichproben sind normalverteilt

Wie in Kapitel 4.3 gezeigt, sind die Messungen logarithmisch normalverteilt, so daß die dritte Bedingung nicht zutrifft. Da die ln-transformierten Konzentrationen allerdings normalverteilt sind, wurde die Korrelationsanalyse mit den logarithmierten Konzentrationen durchgeführt. In Abbildung 4-9 sind beispielhaft die Konzentrationen einiger Kohlenwasserstoffe auf logarithmischer Skala gegeneinander aufgetragen. Neben den Daten aus Blossin (rosa) sind zum Vergleich auch Kanistermessungen (blau) gezeigt. In Tabelle 4-4 sind systematisch die Bestimmtheitsmaße (r^2) für alle möglichen Kombinationen der 18 Komponenten zusammengestellt.

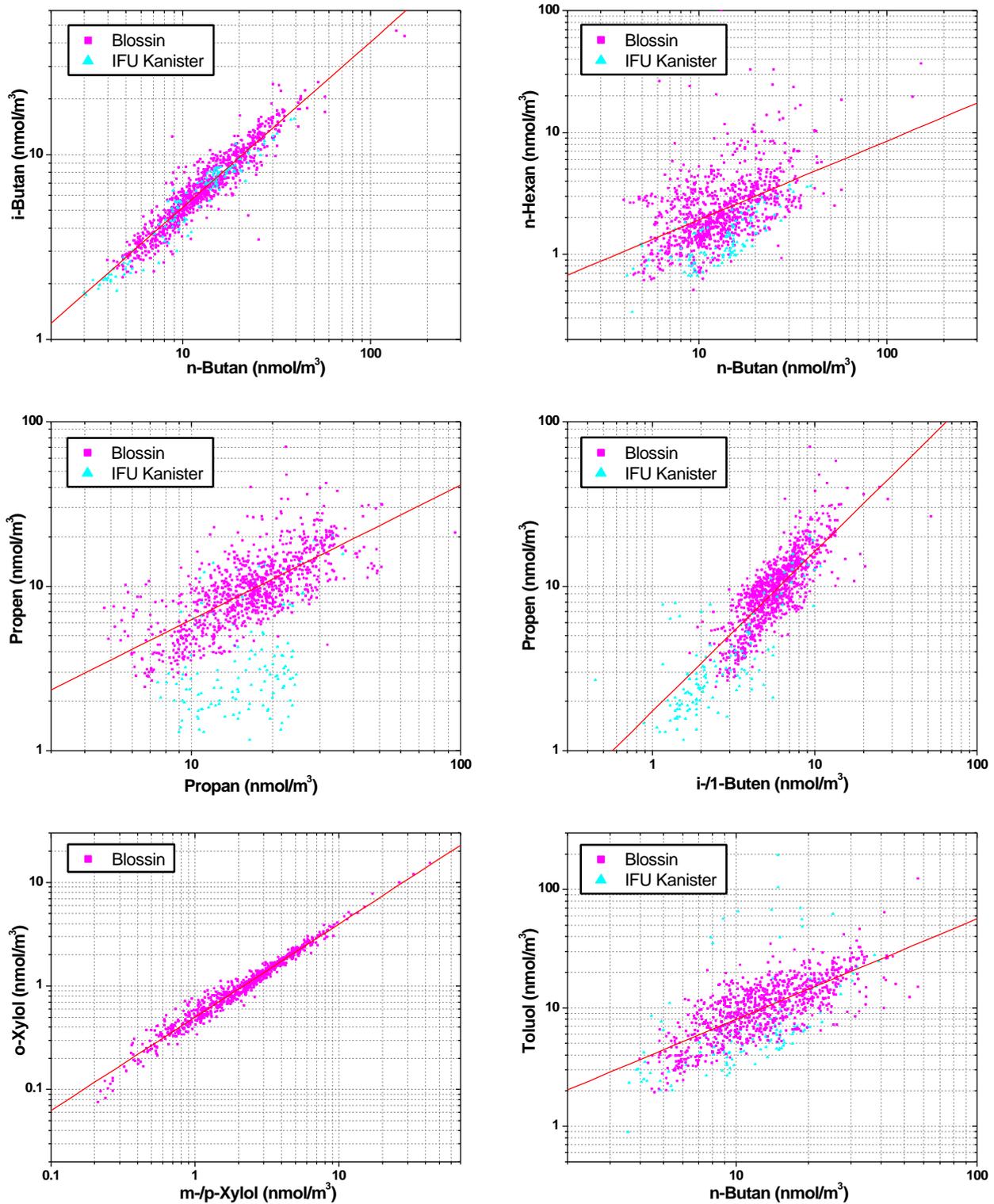


Abbildung 4-9: Korrelationen einiger ausgewählter Kohlenwasserstoffpaare. Zum Vergleich sind neben den Daten aus Blossin (rosa) auch Kanistermessungen (blau) eingezeichnet.

Die besten Korrelationen traten innerhalb der Homologen auf, was auch von anderen Autoren beobachtet wurde (*Koppmann et al.*, 1998). Besonders die vier Aromaten Toluol, Ethylbenzol, m-/p-Xylol und o-Xylol stechen mit r^2 -Werten $> 0,84$ ins Auge. Die drei Aromaten Benzol, Toluol und Ethylbenzol weisen aber auch hohe Bestimmtheitsmaße mit den Alkanen i-Butan, n-Butan, i-Pentan und n-Pentan auf, was durch den Kraftfahrzeugverkehr als gemeinsame Quelle dieser Substanzen verursacht wird.

Die Alkene Propen und i-/1-Buten korrelierten ebenfalls gut mit den obigen Kohlenwasserstoffen, so daß diese beiden Komponenten ebenfalls den Emissionen aus dem Straßenverkehr zugeordnet werden können. Hinzu kommt, daß die beiden Alkene deutlich reaktiver als die übrigen Komponenten sind, beispielsweise unterscheiden sich die OH-Geschwindigkeitskonstanten von Propen und Propan um einen Faktor von 23. Das relativ hohe Bestimmtheitsmaß (0,52) zwischen diesen beiden Kohlenwasserstoffen, aber auch zwischen Propen und den übrigen Alkanen, deutet auf eine mögliche Beeinflussung durch nahe Quellen hin. Diese werden im folgenden Kapitel identifiziert.

n-Hexan zeigt überraschend niedrige r^2 -Werte mit den übrigen Alkanen, was auf andere wichtige Quellen hindeutet, vermutlich die Verwendung als Verdünnungsmittel in schnelltrocknenden Lacken, Druckfarben und Klebern (*Friedrich und Obermeier*, 2000).

Der mittlere Tagesgang Ethans war aufgrund der niedrigen Reaktivität im Vergleich zu den übrigen Kohlenwasserstoffen nur einen sehr schwach ausgeprägt (Kapitel 4.4). Insofern ist es nicht verwunderlich, daß es auch kaum mit den übrigen Komponenten korreliert. Vermutlich spielen neben dem Straßenverkehr auch andere wichtige Quellen eine Rolle. In Frage kämen für das leichtflüchtige Ethan (Siedepunkt: $-88,6^\circ\text{C}$) vor allem Verdampfungsverluste aus lecken Erdgasleitungen (*Derwent et al.*, 2000). Diese nicht tageszeitabhängigen konstanten Emissionen würden zusätzlich den schwachen Tagesgang erklären.

Die schlechtesten Korrelationen mit den übrigen 17 Komponenten zeigt erwartungsgemäß Isopren als einziger Kohlenwasserstoff natürlichen Ursprungs. Genaugenommen koeluiert beim HC-2010 trans-2-Penten mit Isopren. Vergleichsweise beträgt in Pabstthum der Anteil trans-2-Pentens an der Summe (trans-2-Penten + Isopren) $13\pm 10\%$ ($n = 67$). In Blossin waren die Isoprenkonzentrationen wegen der starken lokalen Quellen allerdings um einen Faktor 4 höher als in Pabstthum, während die anthropogenen Kohlenwasserstoffe vergleichbare Konzentrationen zeigten (*Winkler et al.*, 2001). Der Anteil trans-2-Pentens am Summenpeak wird deshalb in Blossin auf kleiner 4% geschätzt, und ist somit vernachlässigbar.

In Tabelle A-7 im Anhang sind zum Vergleich die Bestimmtheitsmaße der mit unlogarithmierten Konzentrationen durchgeführten Korrelationsanalysen angegeben. Die r^2 -

Werte sind für einige Paare (z.B. unter den Aromaten) deutlich höher. Die erstaunlich gute Korrelation von Propen mit den meisten übrigen Kohlenwasserstoffen wird hingegen nicht wiedergegeben. Abbildung 4-10 zeigt das Verhältnis der erhaltenen r^2 -Werte, wenn die Korrelationsanalyse mit den unlogarithmierten Konzentrationen durchgeführt wird, zu den r^2 -Werten, die mit logarithmierten Konzentrationen erhalten werden. Dieses Verhältnis wurde gegen die Bestimmtheitsmaße der ln-transformierten Konzentrationen aufgetragen. Es weicht vor allem für $r^2 < 0,8$ deutlich von 1 ab.

Es sei angemerkt, daß bisher alle Autoren ihre Korrelationsanalysen mit unlogarithmierten Daten durchgeführt haben (*Derwent et al.*, 2000; *Griebl*, 1999; *Koppmann et al.*, 1998; *Riemer et al.*, 1998). *Koppmann et al.* (1998) stellten immerhin fest, daß sie es mit einem ln-normalverteilten Datensatz zu tun hatten, zogen jedoch nicht die erforderliche Konsequenz.

Wie der obige Vergleich der r^2 -Werte zeigt, treten durch Verwendung der unlogarithmierten Konzentrationen erhebliche Abweichungen von Faktoren von zwei und mehr auf. Da das Bestimmtheitsmaß eine Maßzahl für die gemeinsame Varianz beider Kohlenwasserstoffe ist, lassen hohe r^2 -Werte, wie bereits eingangs erläutert, den Schluß auf gemeinsame Quellen beider Komponenten zu. Wird die Korrelationsanalyse allerdings irrtümlicherweise mit nicht ln-transformierten Konzentrationen durchgeführt, führt dies unter Umständen zu falschen Schlüssen.

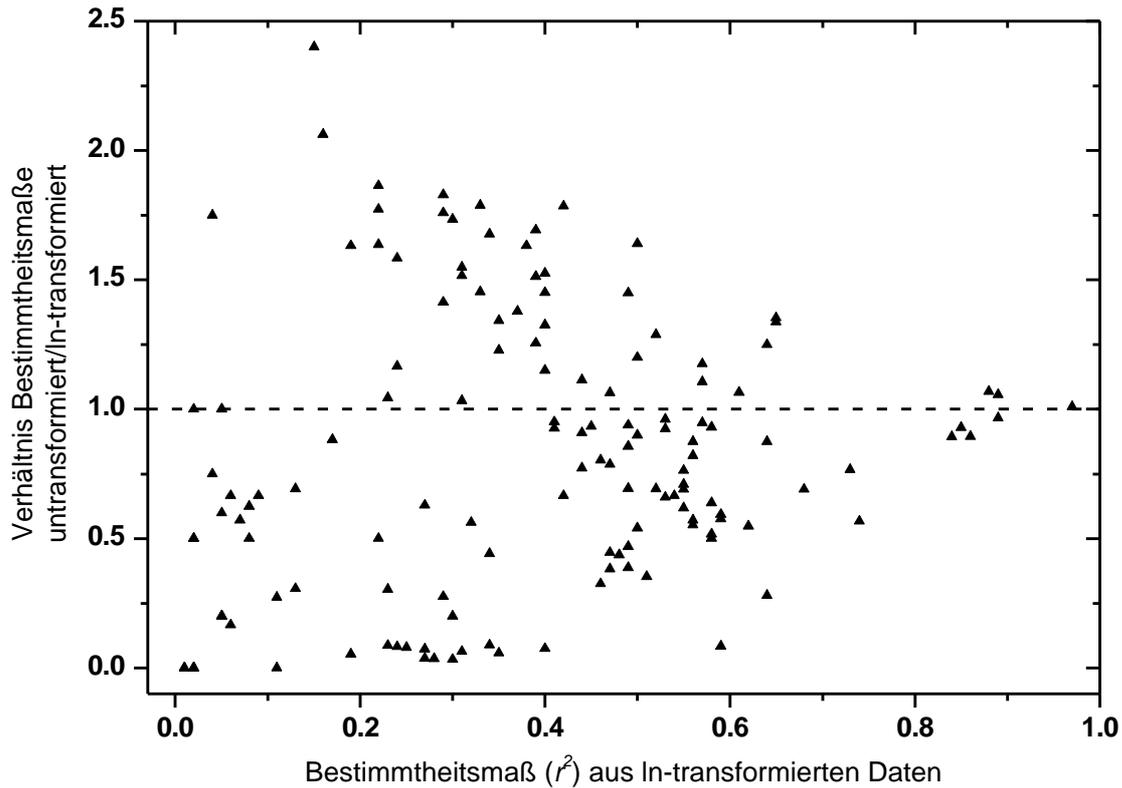


Abbildung 4-10: Verhältnis der Bestimmtheitsmaße der Korrelationsanalyse mit unlogarithmierten/logarithmierten Konzentrationen aufgetragen gegen das Bestimmtheitsmaß der Korrelation mit logarithmierten Konzentrationen. Die gestrichelte Linie gibt das ideale Verhältnis von 1 an.

4.6 Identifikation von anthropogenen Quellen

An den mittleren Tagesgängen ist deutlich der Einfluß des Straßenverkehrs auf die in Blossin gemessene Kohlenwasserstoffkonzentration während der Rush-hour zu erkennen. Die hohen Korrelationen zwischen Kohlenwasserstoffen unterschiedlicher Reaktivität lassen zudem vermuten, daß sich wichtige Quellen auch in der Nähe der Meßstation befinden. Um die Lage bzw. die Entfernung dieser Quellen näher zu charakterisieren, wurden die Konzentrationen bzw. Konzentrationsverhältnisse zweier Kohlenwasserstoffe mit der lokalen Windrichtung in Form von Konzentrationsrosen in Beziehung gesetzt.

Da der photochemische Abbau die Konzentration merklich beeinflussen kann, wäre es sinnvoll nur Nachtmessungen zu berücksichtigen. Die Abschätzung der Quellverteilung mittels Konzentrationsrosen kann jedoch nur bei einem eindeutigen Windfeld erfolgen, was nachts aufgrund der geringeren Windgeschwindigkeiten meist nicht der Fall ist (*Winkler et al.*, 2001). Aus diesem Grund wurden sowohl Tages- als auch Nachtmessungen in die Analyse einbezogen,

und Daten die bei einer mittleren Windgeschwindigkeit $< 0,5$ m/s gemessen wurden, verworfen. Durch Betrachtung von inreaktiveren Kohlenwasserstoffen wie Ethan, Propan, i-Butan, n-Butan oder Benzol (vgl. Tabelle 2-1) kann der Einfluß des photochemischen Abbaus auf lokaler bis regionaler Ebene klein gehalten werden.

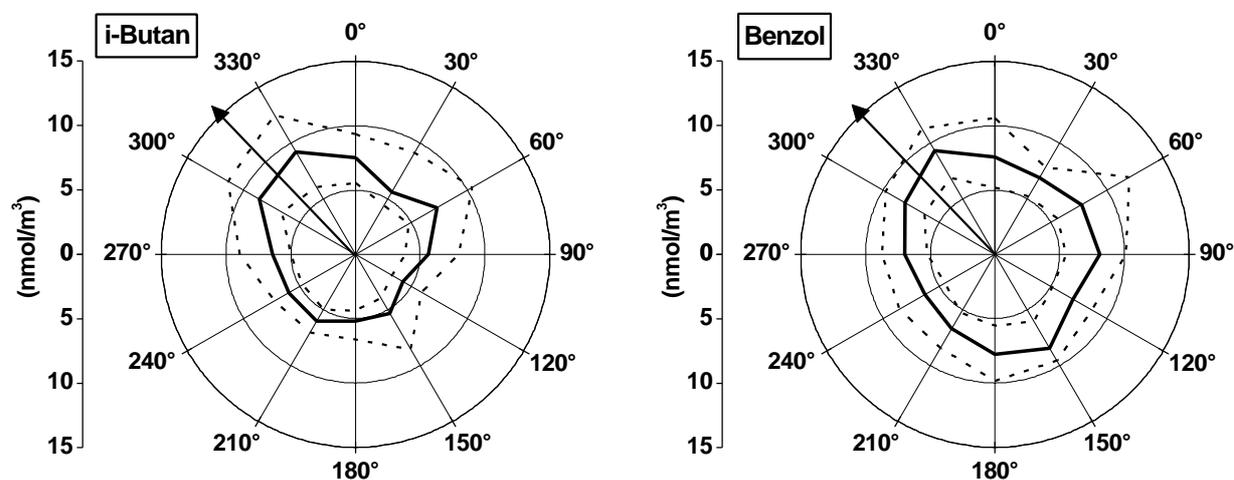


Abbildung 4-11: Konzentrationsrosen von i-Butan und Benzol. Die durchgezogene Linie gibt den Median an, die gestrichelten Linien die 25-/75-Perzentile. Der Pfeil zeigt die Richtung Berlins (316°) an.

Die Mediane der beiden Schadstoffrosen (Abbildung 4-11) zeigen im 330° -Sektor die höchsten Konzentrationen an. In dieser Richtung befinden sich nicht nur Berlin (40 km), sondern auch das etwa 8 km entfernte Autobahndreieck Spreeau (vgl. Abbildung 4-2) als wichtige Quellen für die in Blossin gemessenen anthropogenen Komponenten. Eine eindeutige Aussage, ob nun die weiter entfernte Großstadt, oder das näher gelegene stark befahrene Autobahndreieck für das Konzentrationsmaximum in der Schadstoffrose verantwortlich ist, läßt sich hier (noch) nicht treffen.

Informationen über die Entfernung der Quellen zur Rezeptorstation Blossin können durch Betrachtung der Konzentrationsverhältnisse zweier Kohlenwasserstoffe gleichen Ursprungs aber unterschiedlicher Reaktivität gewonnen werden. Abbildung 4-12 zeigt links zunächst das Verhältnis der beiden Kohlenwasserstoffe i-Butan/n-Butan, deren Reaktivität bezüglich OH fast gleich ist¹⁰. Erwartungsgemäß ist dieses Verhältnis mit Werten um 0,5 so gut wie richtungsunabhängig. Es ist außerdem in guter Übereinstimmung mit dem mittleren Verhältnis von 0,45, das aus Kraftfahrzeugen emittiert wird (Duffy *et al.*, 1999).

¹⁰ $k_{\text{OH}}(\text{i-Butan}) / k_{\text{OH}}(\text{n-Butan}) = 0,9 : 1$

In Abbildung 4-12 rechts ist das Verhältnis aus den Konzentrationen von Toluol/Benzol aufgetragen. Die Geschwindigkeitskonstante Toluols mit dem OH-Radikal ist etwa fünf mal schneller als die des Benzols. Ein quellnah gemessenes Verhältnis von beispielsweise 2 verringert sich im Laufe des rund vierstündigen Transports entlang einer 31 km langen Strecke¹¹ unter Vernachlässigung von Mischungseffekten auf 1,6. Je kleiner das Toluol/Benzol-Verhältnis, desto älter die Luftmasse.

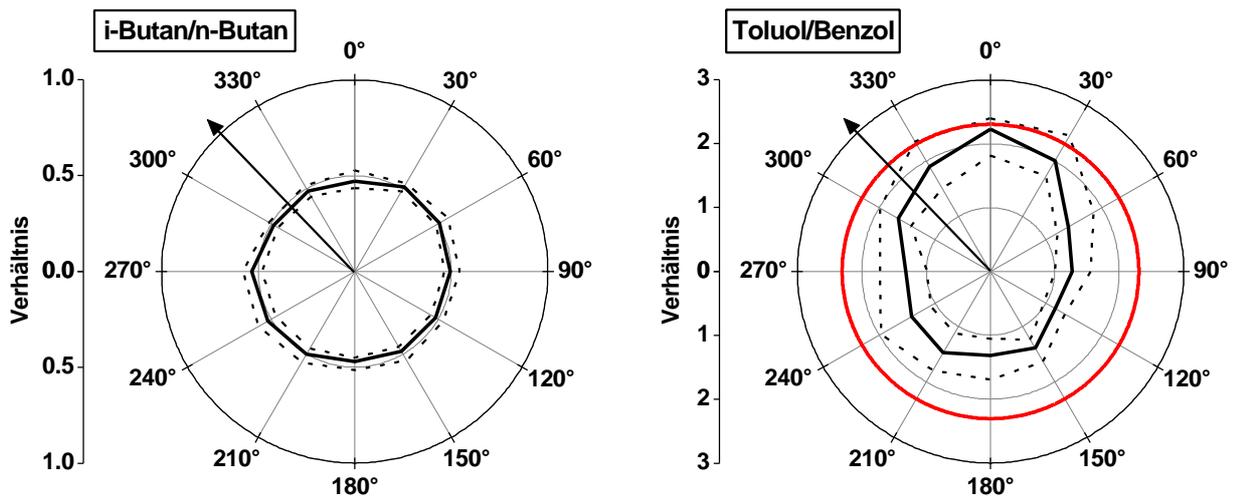


Abbildung 4-12: Schadstoffrosen für die Konzentrationsverhältnisse i-Butan/n-Butan und Toluol/Benzol. Die durchgezogene schwarze Linie gibt den Median an, die gestrichelten Linien die 25-/75-Perzentile. Der Median des Toluol/Benzol-Verhältnisses in Berlin (Schildhornstraße) beträgt 2,3 (*Winkler et al.*, 2001) und ist als roter Kreis eingezeichnet.

Die Rose weist ein deutliches Maximum in Richtung Norden (0°) auf, mit einem Toluol/Benzol-Verhältnis von 2,2. Dieses entspricht fast genau dem in der Innenstadt von Berlin (Station Schildhornstraße) gemessenen Verhältnis von 2,3 (*Winkler et al.*, 2001), bzw. genau dem mittleren Verhältnis aus insgesamt 122 Messungen in verschiedenen deutschen Städten, die in der TFS-VOC Referenzliste zusammengestellt sind (*Mannschreck et al.*, 2001). Nimmt man ein Verhältnis von 2,3 als charakteristisch für eine anthropogene Quelle in unmittelbarer Nähe an, folgt daraus, daß im Norden Blossins eine solche Quelle vorhanden sein muß. Mit Blick auf den Kartenausschnitt in Abbildung 4-2 kommen hierfür die 5 km entfernte Kleinstadt Friedersdorf (1700 Einwohner) sowie insbesondere die Autobahn A12 in Frage. Im Vergleich zu den

¹¹ mittlere Windgeschwindigkeit = 2 m/s; mittlere OH-Konzentration = 3×10^6 Moleküle/cm³ (5,4 fmol/m³)

stärkeren Emissionen im 330°-Sektor (vgl. Abbildung 4-11) haben diese Quellen jedoch geringeren Einfluß auf die Kohlenwasserstoffbelastung in Blossin.

Das Konzentrationsmaximum der Konzentrationsrose lag in Richtung 330°. Das Toluol/Benzol-Verhältnis in diesem Sektor ist mit 1,9 um rund 83% kleiner als 2,3, so daß es sich bei Advektion aus dieser Richtung also eindeutig um gealterte Luftmassen handelt. Die aus dieser Richtung herantransportierten Emissionen können ihren Ursprung demnach nicht in unmittelbarer Nähe Blossins haben, so daß das nahegelegene Autobahndreieck Spreeau somit nur einen geringen Einfluß auf die Kohlenwasserstoffkonzentration hat. Das weiter entfernte Berlin kann somit als die Hauptquelle für die in Blossin gemessenen anthropogenen Kohlenwasserstoffe identifiziert werden.

Aus dem Quotient der beiden Toluol/Benzol-Verhältnisse von Berlin und Blossin kann unter gewissen Annahmen eine mittlere OH-Radikalkonzentration abgeschätzt werden, wie im folgenden Kapitel 4.7 beschrieben.

4.7 Abschätzung einer mittleren Hydroxylradikalkonzentration

Hydroxylradikale kommen in der Troposphäre nur in sehr geringen Konzentrationen von einigen fmol/m^3 vor (*Spivakovsky et al.*, 1990). Deshalb sind direkte Messungen, wie beispielsweise mittels laserinduzierter Fluoreszenz (LIF, *Holland et al.*, 1998) sehr aufwendig. Hinzu kommt, daß es durch den Laserstrahl, der zur elektronischen Anregung von OH benutzt wird, auch zur Photolyse von O_3 und anschließend über die in Kapitel 2.1.1 gezeigten Reaktionen zu einer künstlichen Generierung von OH kommen kann (*Smith and Crosley*, 1990). Eine zeitlich gemittelte OH-Konzentration kann aber auch indirekt aus beobachteten Konzentrationsänderungen verschiedener reaktiver Kohlenwasserstoffe zwischen zwei Meßstandorten abgeschätzt werden (*Kramp und Volz-Thomas*, 1997; *Volz-Thomas und Kolahgar*, 2000; *Ehalt et al.*, 1998; *McKenna et al.*, 1995).

Hier soll für den Zeitraum der BERLIOZ-Kampagne eine mittlere OH-Radikalkonzentration anhand der mittleren Abnahme des Toluol/Benzol-Verhältnisses zwischen Berlin und Blossin berechnet werden. Durch Betrachtung des Verhältnisses von zwei Konzentrationen hat die Verdünnung durch unbelastete Hintergrundluft keinen Einfluß auf das Toluol/Benzol-Verhältnis, da beide Komponenten gleichermaßen betroffen sind, vorausgesetzt, daß die Hintergrundkonzentrationen $c_i(\text{H})$ vernachlässigbar gegenüber den Konzentrationen in der Abluffahne $c_i(\text{F})$ sind ($c_i(\text{H}) \ll c_i(\text{F})$) und die jeweiligen Verdünnungsfaktoren stoffunabhängig. Anhand der Kontinuitätsgleichung (Gleichung 4-1) lassen sich weitere Bedingungen, die für die Abschätzung erfüllt sein müssen, aufzeigen:

1. Chemische Produktion und Emission während des Transports sind vernachlässigbar ($P_C = P_{\text{Emi}} = 0$). Berlin muß also die Hauptquelle der beiden Kohlenwasserstoffe sein, Quellen zwischen Berlin und Blossin müssen vernachlässigbar sein.
2. Die Deposition ist vernachlässigbar ($L_{\text{Dep}} = 0$), für Kohlenwasserstoffe gut erfüllt (vgl. Kapitel 2.1.2).
3. Der chemische Abbau L_C erfolgt allein durch OH, so daß Gleichung (4-2) gilt. Diese Bedingung ist für Benzol und Toluol ebenfalls gut erfüllt. Ein weiterer Abbauweg verläuft zwar über NO_3 (vgl. Kapitel 2.1.2), die Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch um rund fünf Größenordnungen langsamer, und werden auch durch die im Vergleich zu OH etwa um einen Faktor hundert höheren atmosphärischen NO_3 -Konzentrationen nicht aufgewogen (*Platt et al.*, 2001).

Die Kontinuitätsgleichung vereinfacht sich dann für Toluol beispielsweise zu

$$-\frac{d[Tol]}{dt} = L_c = k_{OH}(Tol) \cdot [OH] \cdot [Tol] \quad (4-3)$$

Nach Integration über die Transportzeit $\Delta t = t_1 - t_2$ ergibt sich:

$$\frac{[Tol]_{t_1}}{[Tol]_{t_0}} = e^{-k_{OH}(Tol) \cdot [OH] \cdot \Delta t} \quad (4-4)$$

mit

$$[OH] = \int_{\Delta t} [OH] dt / \Delta t \quad (4-5)$$

Für das Toluol/Benzol-Verhältnis in Berlin R_0 und Blossin R_1 gilt:

$$\frac{[Tol]_{t_0}}{[Benz]_{t_0}} \cdot \mathbf{a} = \frac{[Tol]_{t_1}}{[Benz]_{t_1}} \quad (4-6)$$

$$R_0 \cdot \mathbf{a} = R_1 \quad (4-7)$$

Einsetzen von (4-4) in (4-6) und Auflösen nach $[OH]$ ergibt:

$$[OH] = \frac{\ln \mathbf{a}}{\Delta t \cdot [k_{OH}(Benz) - k_{OH}(Tol)]} \quad (4-8)$$

In diesem Falle ist $\mathbf{a} = \frac{1,9}{2,3} = 0,826$. Die Transportzeit Δt kann aus der mittleren Windgeschwindigkeit aus Richtung Berlin ($316 \pm 15^\circ$) von 2 ± 1 m/s und der Entfernung (40 km) berechnet werden und beträgt demnach 5,6 h.

Setzt man diese Werte in Gleichung (4-8) ein, erhält man eine für den Zeitraum der BERLIOZ-Kampagne gemittelte OH-Konzentration von $[OH] = 2 \pm 1 \times 10^6$ Moleküle/cm³ ($3,6 \pm 1,8$ fmol/m³), was einer mittleren 12h-Tageskonzentration von $4 \pm 2 \times 10^6$ Moleküle/cm³ ($7,2 \pm 3,6$ fmol/m³) entspricht.

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 4-13 gezeigten mit *in-situ* Messungen von OH in Pabstthum (Platt *et al.*, 2001). Die große Unsicherheit der Abschätzung

von 100% entsteht durch die große Schwankung in der Windgeschwindigkeit, die sich entsprechend auf die Transportzeit auswirkt.

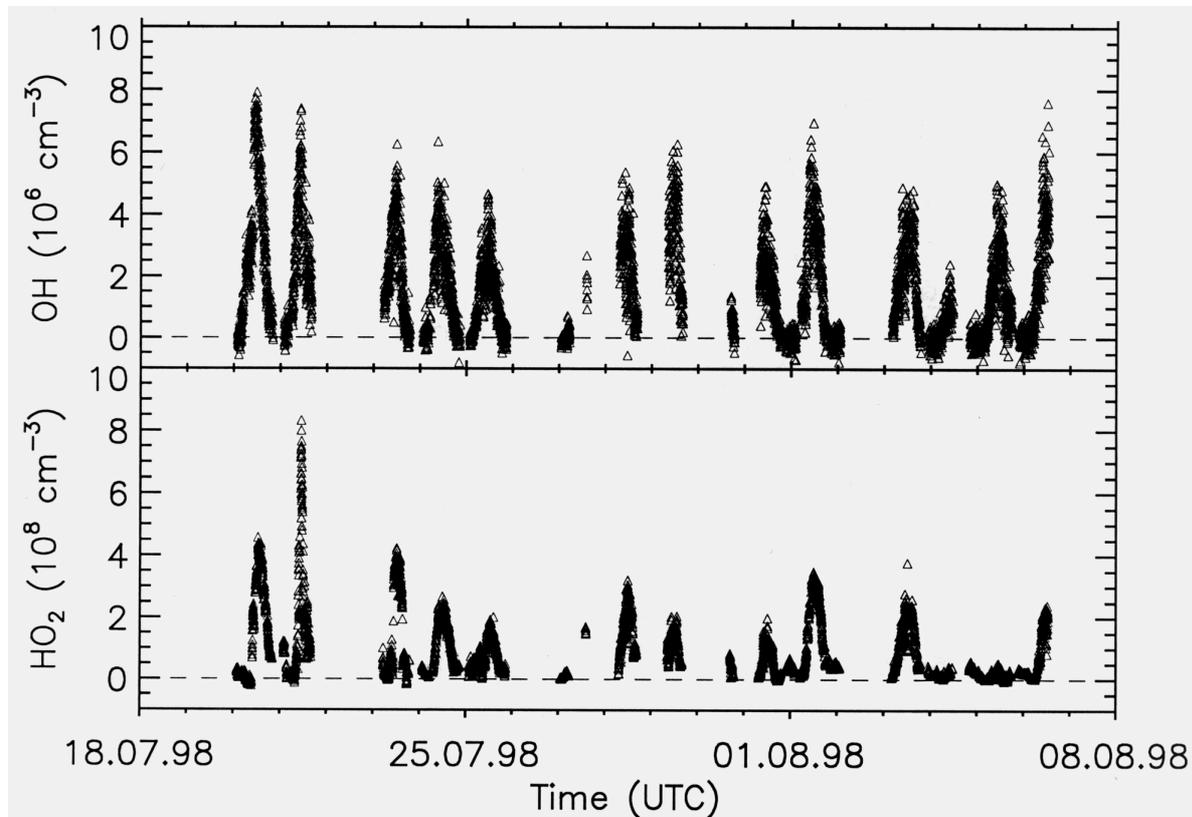


Abbildung 4-13: In Pabstthum gemessene OH- und HO₂-Konzentrationen während BERLIOZ (Quelle: Platt et al., 2001).

Wie bereits erläutert, geht in dieses Modell die Annahme ein, daß Berlin die bedeutendste Quelle für anthropogene Kohlenwasserstoffe in der Umgebung von Blossin ist. Die Übereinstimmung der OH-Abschätzung mit tatsächlichen Messungen zeigt, daß diese Annahme gerechtfertigt ist und untermauert damit die in Kapitel 4.6 getroffene Aussage.

4.8 Biogene Kohlenwasserstoffe

Wie in Kapitel 2.3.2 (Abbildung 2-4) erläutert, sind Wälder die wichtigsten Emittenten biogener Kohlenwasserstoffe in Deutschland. Die Emissionen setzen sich aus rund 30% Isopren, 40% Monoterpenen und 30% oxygenierten Verbindungen zusammen. Da eine quantitative Analyse von α -Pinen nicht möglich war (vgl. Tabelle A-2 im Anhang) ist Isopren die einzige biogene Komponente innerhalb des analytischen Bereichs des HC-2010 Gaschromatographen.

Der mittlere Tagesgang (Abbildung 4-8) von Isopren unterscheidet sich deutlich von denen der übrigen Kohlenwasserstoffe. Die Aktivität seiner natürlichen Quellen nimmt mit der Temperatur und der Strahlung zu (Guenther *et al.*, 1993). Demzufolge wird am Mittag ein Konzentrationsmaximum durchlaufen und in der Nacht ein Minimum. Die große Differenz zwischen Mittelwert und Median am Tag (Abbildung 4-8) deutet auf eine hohe Variabilität der Konzentration von Tag zu Tag hin. Abbildung 4-14 zeigt die Tagesgänge von Isopren zusammen mit Temperatur, relativer Feuchte und Globalstrahlung für einen ausgewählten Zeitraum in Blossin.

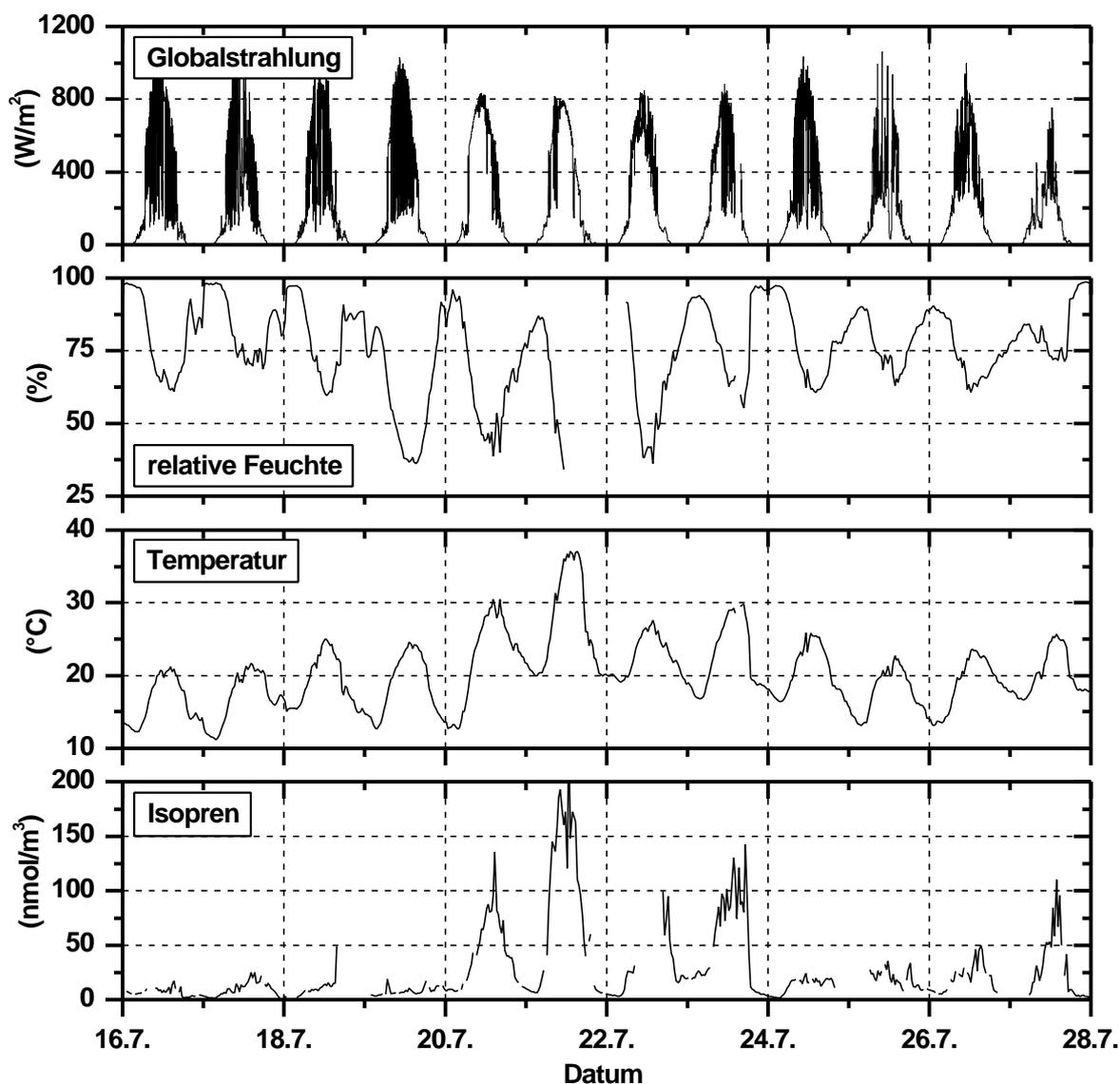


Abbildung 4-14: Tagesgänge von Isopren, Temperatur, relativer Feuchte und Globalstrahlung in Blossin.

In Abbildung 4-14 ist der Einfluß von Strahlung und Temperatur auf die Isoprenkonzentration zu erkennen. An heißen, sonnigen Tagen, wie etwa am 20./21. Juli, ist der Tagesgang besonders ausgeprägt. Isopren hatte dann die höchsten Konzentrationen unter allen analysierten Kohlenwasserstoffen. Beispielsweise wurde am 21. Juli ein Spitzenwert von 250 nmol/m^3 (5,6 ppbv) beobachtet. An verregneten Tagen wie dem 16./17. Juli waren die Konzentrationen hingegen um rund einen Faktor 10 kleiner.

Die hohen Isoprenkonzentrationen an den wärmeren Tagen werden durch die starken Emissionen der benachbarten Wälder hervorgerufen. Da es sich hierbei um lokale Quellen handelt, unterliegen die frischen Emissionen keinem nennenswerten photochemischen Abbau. Infolgedessen sollte sich das Emissionsverhalten dieser Quellen hinsichtlich der äußeren Einflüsse, wie Temperatur und Strahlung, näher charakterisieren lassen.

Die Temperaturabhängigkeit der Isoprenemissionen wurde durch Auftragen des Logarithmus‘ der Isoprenkonzentration gegen die Temperatur ($^{\circ}\text{C}$) untersucht (Abbildung 4-15) (*Gong und Demerjian, 1997; Jobson et al., 1994*). Die Analyse wurde für die vier Tage mit den höchsten Konzentrationen durchgeführt, wobei nur Tageswerte berücksichtigt wurden, da nachts mit keiner nennenswerten biogenen Emission von Isopren zu rechnen ist.

Die Ergebnisse der linearen Regressionen sind in Tabelle 4-5 zusammengestellt. Die Isoprenkonzentration ist an den vier Tagen unterschiedlich gut mit der Temperatur korreliert. Vor dem Hintergrund, daß Isoprenemissionen nicht nur temperatur- sondern auch strahlungsabhängig sind, sind die Regressionskoeffizienten jedoch erstaunlich hoch. Die Steigungen (m) der ersten drei Tage liegen um 0,06 und sind damit gut mit anderen Literaturwerten vergleichbar. Die Steigung am 27. Juli ist mehr als doppelt so groß, wie die der übrigen Tage. Dies liegt möglicherweise an der niedrigen mittleren Windgeschwindigkeit von nur 0,7 m/s, die zu einer geringeren Verdünnung der lokalen Emissionen im Vergleich zu den anderen Tagen führte.

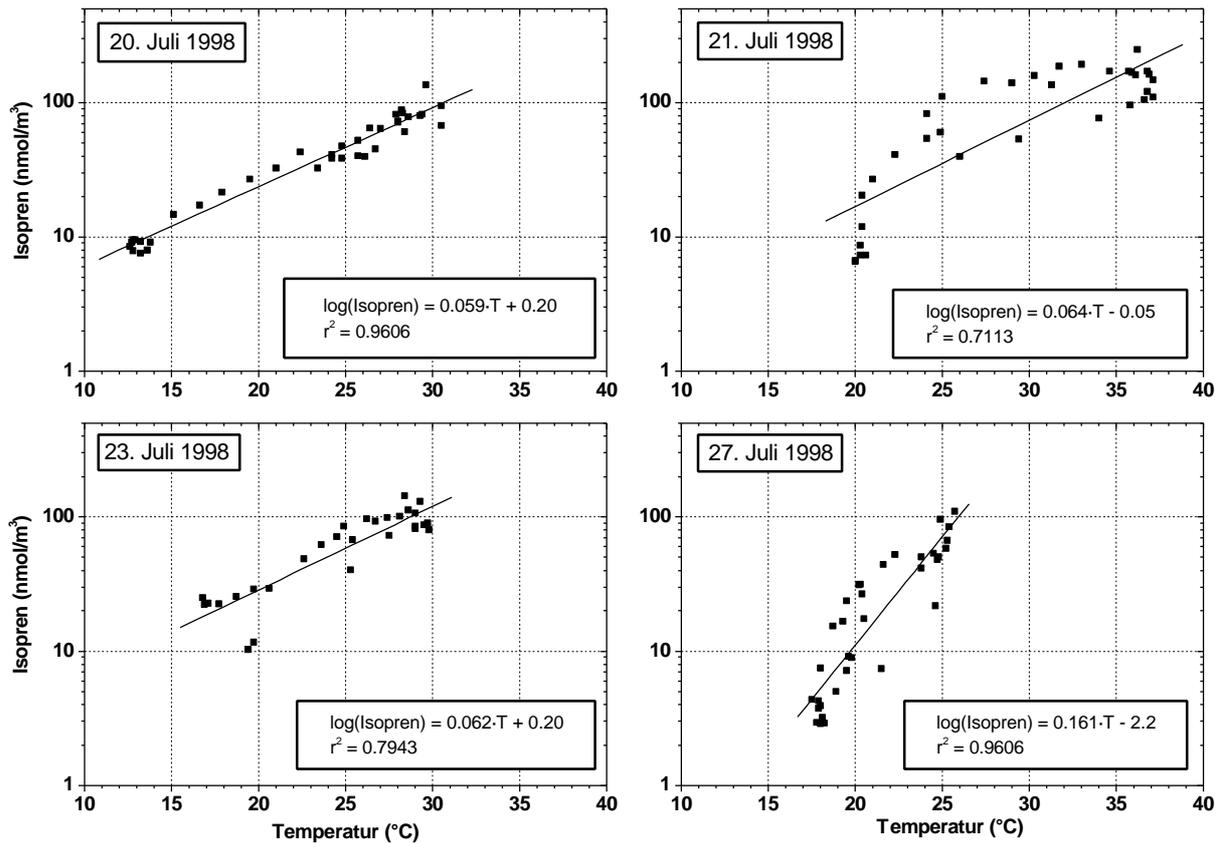


Abbildung 4.15: Auftragung der Isoprenkonzentration gegen die Temperatur. Die durchgezogene Linie zeigt das Ergebnis der linearen Regression.

Tabelle 4-5: Ergebnisse der linearen Regression zwischen Isoprenkonzentration und Temperatur für Blossin und andere Meßstationen. $\log(\text{Isopren}) = m \cdot T + b$.

Ort	Zeitraum	$m \pm \Delta m$	$b \pm \Delta b$	r^2
Blossin	20. Juli	$0,059 \pm 0,002$	$0,20 \pm 0,05$	0,961
	21. Juli	$0,064 \pm 0,007$	$-0,05 \pm 0,2$	0,711
	23. Juli	$0,062 \pm 0,006$	$0,21 \pm 0,15$	0,794
	27. Juli	$0,161 \pm 0,010$	$-2,1 \pm 0,3$	0,791
Whiteface Mtn, N.Y., USA ^a	Sommer '94	0,070	-3,3	0,84
Whiteface Mtn, N.Y., USA ^a	Sommer '95	0,056	-2,6	0,56
Südosten der USA ^b	Sommer '92	0,056	-2,0	0,53
Fraserdale, Ontario, CAN ^c	1990-92	0,071	-2,8	0,914
Golf v. Korinth, Griechenl. ^d	Sommer '95	$0,082 \pm 0,14$	$-1,06 \pm 0,29$	0,53

^a Gong und Demerjian, 1997; ^b Hagerman et al.; ^c Jobson et al., 1994; ^d Moschonas und Glavas, 2000.

4.9 Vertikalprofile

Aufgrund der umfangreichen Qualitätssicherungsmaßnahmen konnte eine gute Vergleichbarkeit der Analyseergebnisse des HC-2010 Gaschromatographen mit den Probenahmekanistern gewährleistet werden (Kapitel 3.3.3). Deshalb ist es möglich die bisherige Betrachtung von Kohlenwasserstoffkonzentrationen an einem festen Ort (Blossin) um eine räumliche Dimension auszudehnen. Mit Hilfe von Kanistern, die über der Station Blossin befüllt wurden, kann die vertikale Verteilung der Kohlenwasserstoffe über Blossin charakterisiert werden.

Am späten Vormittag des 8. August 1998 wurden innerhalb der Mischungsschicht an Bord des ZUF-Meßflugzeuges (D-IGEO) über Blossin sieben Kanister befüllt (Abbildung 4-16). Insgesamt vier Kanister (M11, M10, M8, M7) wurden im Umkreis von 1 km über Blossin befüllt, ein Kanister (M12) etwa 11 km westlich, und zwei Kanister (B28, M14) 7 km südlich Blossins. Die Zeiten der Probenahme, die ebenfalls in Abbildung 4-16 eingetragen wurden, liegen zwischen 10:30 und 11:20 (UT). Das 12:00 (UT) Vertikalprofil der potentiellen Temperatur¹², das am nahegelegenen Meteorologischen Observatorium Lindenberg mittels Radiosonde gemessen wurde, zeigt einen nahezu isothermen Verlauf bis auf 1500 m hinauf an, was auf eine gut durchmischte Grenzschicht schließen läßt (*Andersson und Steinhagen, 2001*).

¹² Die potentielle Temperatur q ist die Temperatur, die ein Luftpaket annimmt, wenn es adiabatisch ($dQ = 0$) auf einen Druck von 1000 hPa gebracht wird. Im Vergleich zur virtuellen Temperatur T ist q nicht von der höhenabhängigen Änderung des Luftdrucks abhängig. Das Vertikalprofil der potentiellen Temperatur ist in einer gut entwickelten Mischungsschicht isotherm (*Andersson und Steinhagen, 2001*).

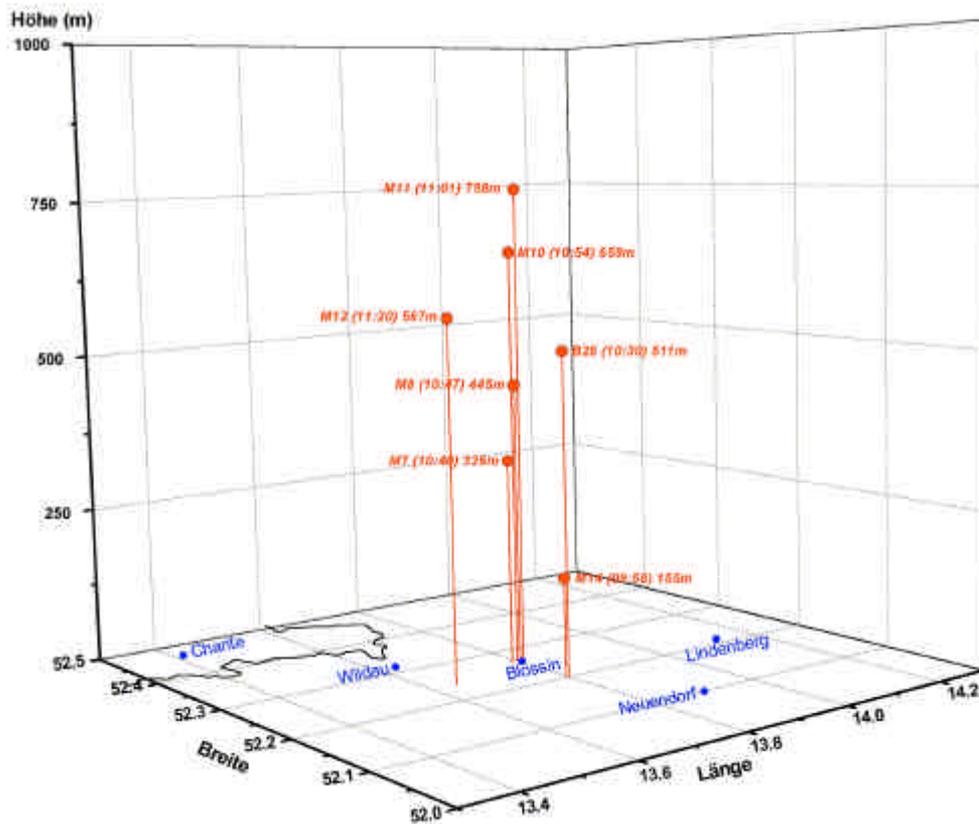


Abbildung 4-16: Probenahmepositionen (rote Kreise) der an Bord der D-IGEO über Blossin gezogenen Kanister am 8.8.1998 (Flug 1). Blickrichtung aus Südwest.

Wie anhand der mit dem DWD-Europamodell (*Kottmeier und Fey, 1998; DWD 1999; DWD 2001*) berechneten Rückwärtstrajektorien in Abbildung 4-17 für Berlin Mitte um 12:00 (UT) zu erkennen, wehte der Wind hauptsächlich aus westlichen Richtungen mit Windgeschwindigkeiten um 3 m/s. Die nur mäßig belasteten Luftmassen passierten vor ihrer Ankunft in Berlin Niedersachsen, die nördlichen Niederlande, die Nordsee sowie Teile Großbritanniens und Irlands.

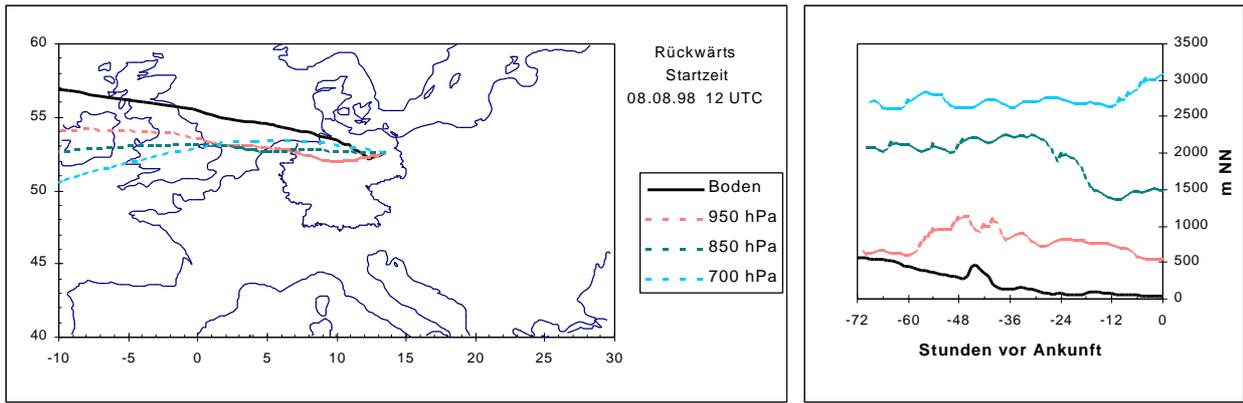


Abbildung 4-17: Rückwärtstrajektorien für Berlin Mitte am 8.8.1998, 12:00 (UT). Mit freundlicher Genehmigung von Dr. W. Fricke, DWD, Hohenpeissenberg.

Abbildung 4-18 zeigt die an Bord der D-IGEO gemessenen NO_w -Mischungsverhältnisse. Aufgrund der Ostströmung liegt die Ablufffahne Berlins im Westen, wie deutlich an den erhöhten NO_w -Mischungsverhältnissen im Nordwesten der Großstadt erkennbar ist. Die sieben über Blossin befüllten Kanister (rote Kreise) wurden nicht in der Ablufffahne, sondern in unbelasteten Luftmassen gezogen.

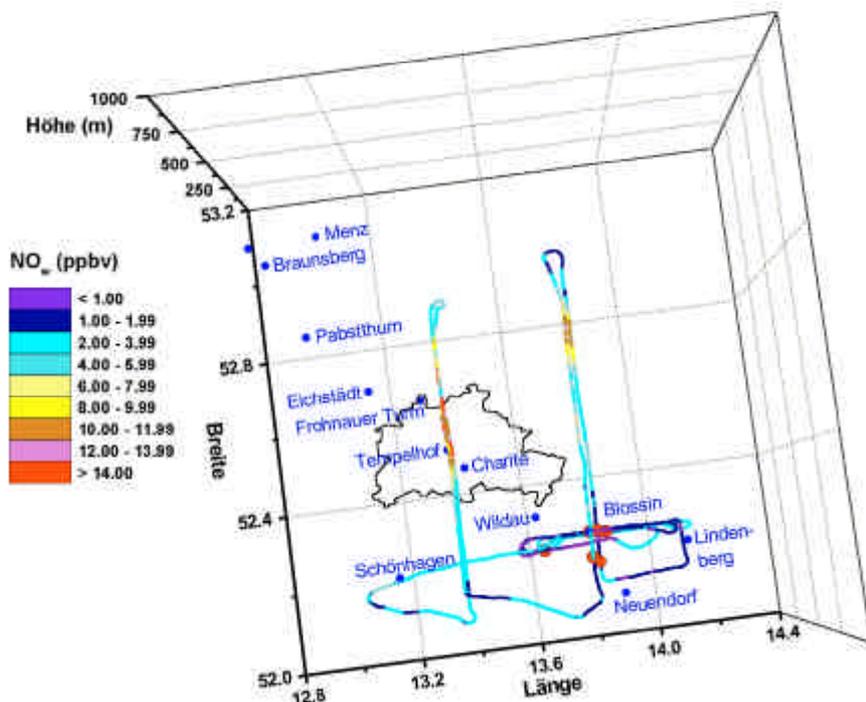


Abbildung 4-18: NO_w -Mischungsverhältnisse (ppbv) und Flugweg der D-IGEO am 8.8.1998 (Flug 1). Die Probenahmepositionen der sieben über Blossin befüllten Kanister sind als rote Kreise eingezeichnet.

In Abbildung 4-19 sind schließlich die Vertikalprofile einiger ausgesuchter Kohlenwasserstoffe gezeigt, die durch Kombination der Bodenmessungen in Blossin (Höhe 50 m über N.N.) mit den Kanistermessungen erhalten wurden. Während des Zeitintervalls, in dem die Kanister befüllt wurden, konnten mit dem HC-2010 am Boden zwei Analysen durchgeführt werden (10:44 und 11:14), die beide in Abbildung 4-16 eingezeichnet wurden. Die Konzentrationen der zweiten Probe sind für alle Substanzen etwas höher als in der ersten.

Aufgrund der gut durchmischten Grenzschicht (*Andersson und Steinhagen, 2001*) sind die Profile der anthropogenen Kohlenwasserstoffe nicht besonders stark ausgeprägt. Mit Ausnahme der Aromaten und Propan wurden am Boden nur leicht höhere Konzentrationen gemessen. Isopren weist jedoch einen sehr steilen Vertikalgradienten auf. Dies ist auf die starken lokalen Isoprenquellen in unmittelbarer Nähe der Bodenstation zurückzuführen, die auch für die höhere Variabilität der beiden Bodenmessungen verantwortlich sind.

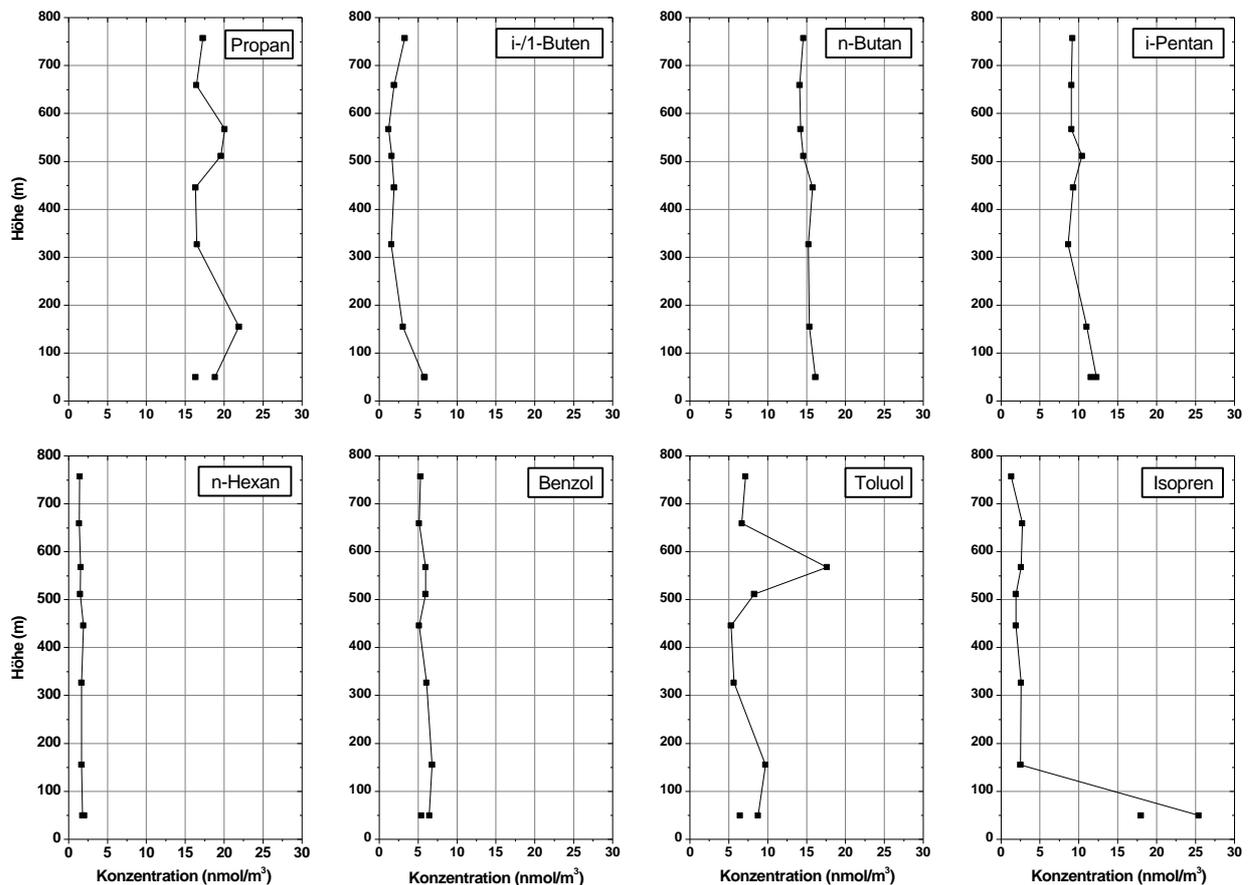


Abbildung 4-19: Vertikalprofile an der Station Blossin am 8.8.1998, 10:30-11:20 (UT). Für diesen Zeitraum liegen am Boden zwei Messungen des HC-2010 vor.

Am Nachmittag des 3.8.1998 wurden mit insgesamt drei Meßflugzeugen Kanister im Luftraum um Berlin gesammelt. Abbildung 4-20 zeigt eine Auswahl von Kanistern, die im Süden Berlins zwischen 12:42 und 14:39 (UT) befüllt wurden.

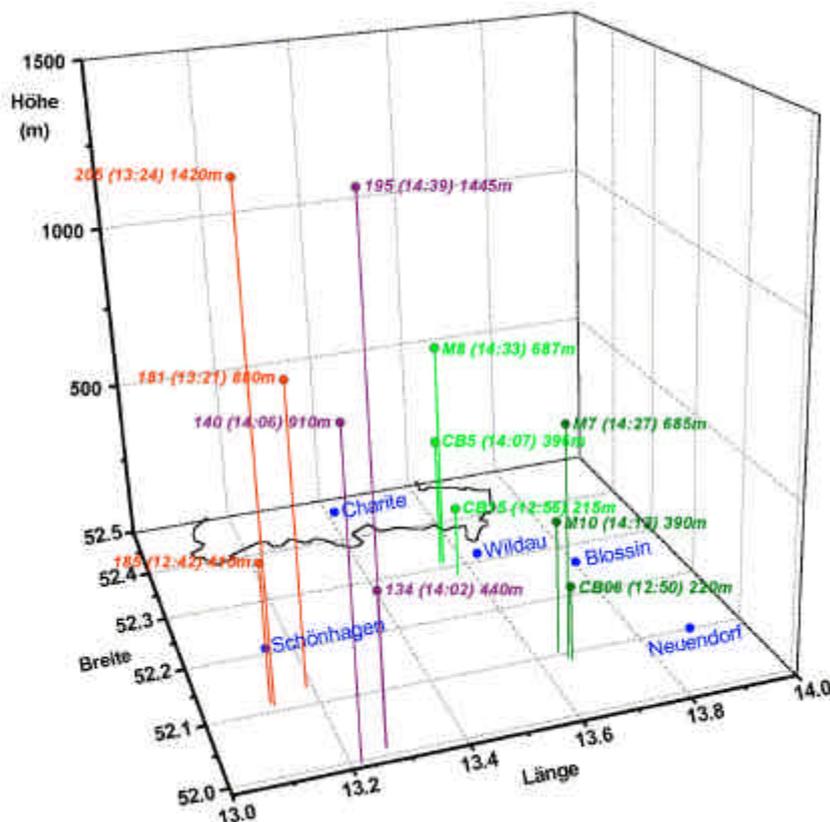


Abbildung 4-20: Probenahmepositionen der am Nachmittag des 3.8.1998 gezogenen Kanister. Blickrichtung aus Südsüdwest.

Während dieser Zeit kam die Luft unter 1000 m aus nördlichen Richtungen. Dabei hatte sie den Trajektorien nach Norddeutschland und die Ostsee überquert (Abbildung 4-21). Der Bereich zwischen 1000 und 1500 m war durch eine Nordwestströmung gekennzeichnet. Die in der 850 hPa Trajektorie betrachtete Luftmassen kamen aus Niedersachsen und zuvor aus Weißrussland. In beiden Höhenschichten überstrich die Luft nur dünn besiedelte Gebiete, so daß keine signifikanten chemischen Luftbelastungen zu erwarten sind (vgl. *Andersson und Steinhagen*, 2001). Oberhalb 3000 m (700 hPa Trajektorie) wurde mit dem Südwestwind Luft aus Südfrankreich und Spanien advektiert. Die Profile der potentiellen Temperatur in Lindenberg lassen auf eine gut durchmischte Grenzschicht bis etwa 1400 m schließen.

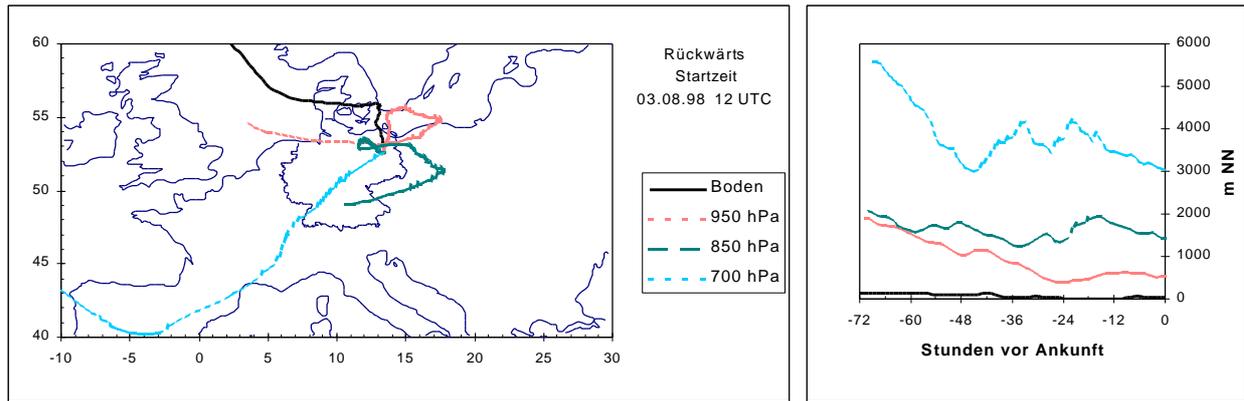


Abbildung 4-21: Rückwärtstrajektorien für Berlin Mitte am 3.8.1998, 12:00 (UT). Mit freundlicher Genehmigung von Dr. W. Fricke, DWD, Hohenpeissenberg.

Der bodennahen Windrichtung aus Nordwest entsprechend, konnte die Ablufftahn Berlins im Süden der Großstadt beobachtet werden. Die Lage der Plume ist in Abbildung 4-22 an den erhöhten NO_x -Mischungsverhältnissen zu erkennen, die an Bord des Meßflugzeuges D-IBUF gemessen wurden. Die drei hellgrünen und die drei dunkelgrünen Kanister, deren Probenahmepositionen durch die beiden Pfeile in Abbildung 4-22 hervorgehoben sind, wurden also in der Ablufftahn gezogen. Die 35 km weiter westlich an Bord der D-GITY (IFU Garmisch-Partenkirchen) befüllten drei violetten bzw. roten Kanister enthielten hingegen Luft, die nicht von Berlin beeinflusst werden konnte, wie an den geringen NO_x -Mischungsverhältnissen < 5 ppbv ($0,2 \mu\text{mol}/\text{m}^3$) zu erkennen ist. Auch die Bodenstation Blossin wurde zum Teil durch die Plume beeinflusst, wie die leicht erhöhten NO_x -Mischungsverhältnissen (6-8 ppbv) zwischen Blossin und Berlin vermuten lassen.

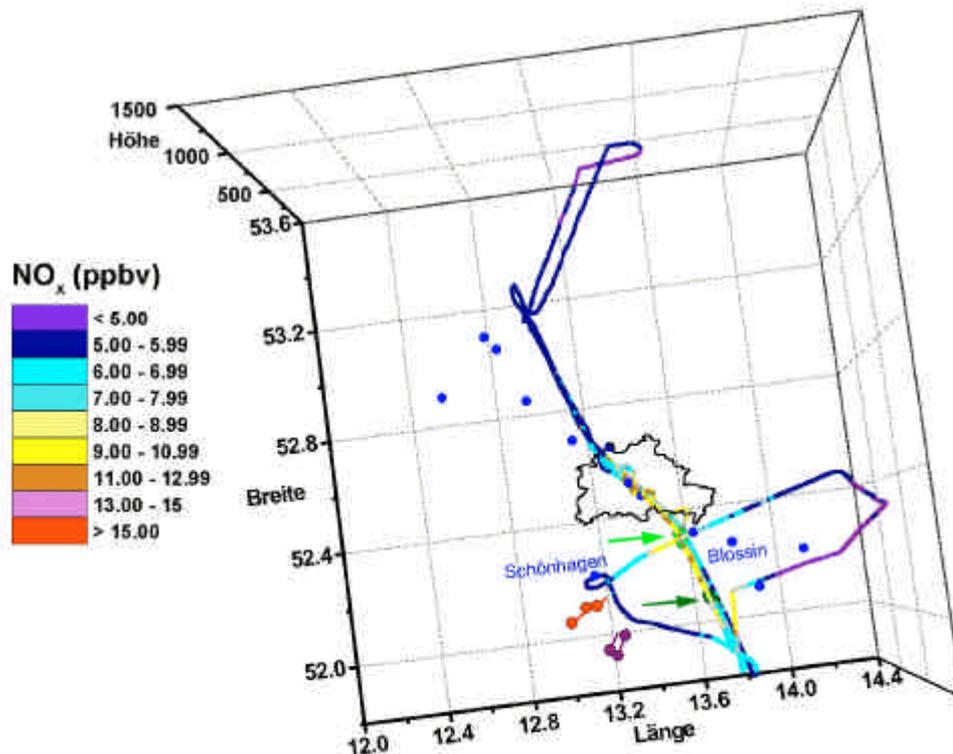


Abbildung 4-22: NO_x -Mischungsverhältnisse (ppbv) und Flugweg der D-IBUF (IMK Karlsruhe) für den 3.8.1998 (Flug 2). Die Probenahmepositionen der südlich Berlins (schwarz umrandet) befüllten Kanister sind als farbige Kreise eingezeichnet (Pfeile).

Der Farbgebung der vier Gruppen von Kanistern entsprechend, können vier Vertikalprofile erstellt werden (Abbildung 4-23). Die Messungen von der Bodenstation Blossin sind als schwarze Dreiecke enthalten, wobei nur zwei Analysen von 12:44 und 13:14 (UT) berücksichtigt wurden, die etwa zeitgleich mit den beiden in der Nähe befüllten Kanistern CB15 und CB06 gesammelt wurden.

Die in der Plume gezogenen sechs grünen Kanister zeigen deutlich höhere Konzentrationen als die übrigen sechs. Auch die Verdünnung bzw. der photochemische Abbau der Komponenten innerhalb der Abluffahne ist zu beobachten, der für die geringeren Konzentrationen der drei weiter von Berlin entfernt befüllten Kanister (dunkelgrün) im Vergleich zu den quellnah gesammelten (hellgrün) verantwortlich ist. Beide grünen Vertikalprofile zeigen eine ausgeprägte Konzentrationsabnahme mit der Höhe, wobei das quellnahe hellgrüne Profil steiler verläuft, als das quellfernere dunkelgrüne. Dies deutet vor allem auf eine zunehmende Vermischung der Plume mit unbelasteter Luft im Lee Berlins hin.

Die beiden Profile außerhalb der Fahne unterscheiden sich kaum voneinander, obwohl sie an verschiedenen Orten erhalten wurden. Des weiteren sind die Konzentrationen in allen drei Höhen (400, 900, 1400 m) so gut wie gleich. Dies alles deutet darauf hin, daß es sich um unbelastete, gut durchmischte Hintergrundluft handelt, was auch durch die Trajektorienanalyse bestätigt wird. Im Vergleich zum 8.8. (Abbildung 4-19) sind die Konzentrationen dieser Hintergrundluftkanister um etwa einen Faktor zwei geringer.

Blossin zeigt für die anthropogenen Komponenten ähnliche Konzentrationen wie die Plumekanker. Wie bereits die NO_x -Mischungsverhältnisse (Abbildung 4-22) vermuten ließen, lag Blossin demnach zumindest am Rande der Berliner Abluffahne. Wie bereits am 8.8. deuten die hohen Isoprenwerte auf die lokalen Quellen am Boden hin.

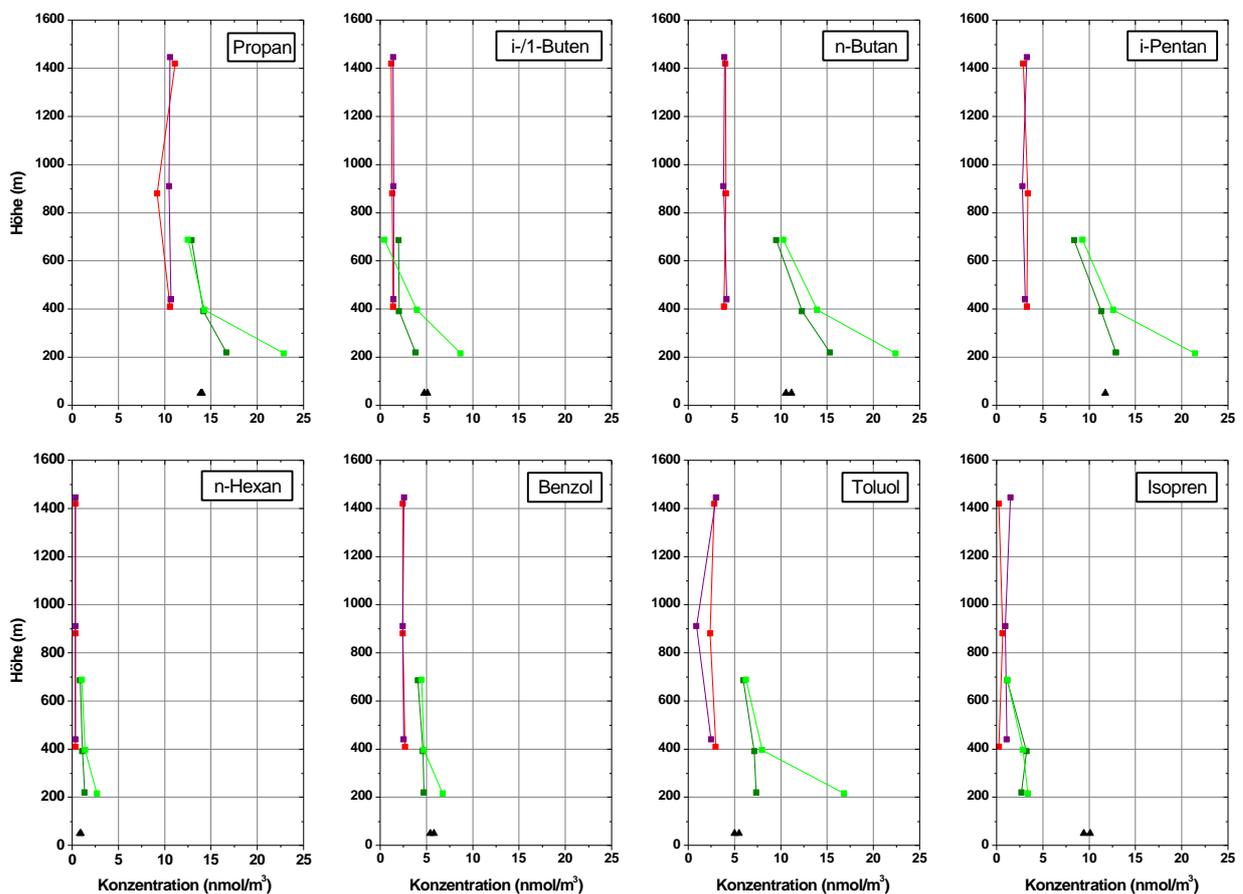


Abbildung 4-23: Vertikalprofile vom 3.8.1998 (12:42 - 14:39 (UT)) im Lee Berlins. Die Messungen der Bodenstation Blossin (12:44 und 13:14 (UT)) sind als schwarze Dreiecke enthalten.

5 Beitrag von anthropogenen und biogenen Kohlenwasserstoffen zur lokalen Photooxidantienbildung

Anhand der in Kapitel 2.3 vorgestellten OH-Reaktivitätsskala sollen in diesem Kapitel die Beiträge der verschiedenen anthropogenen und natürlichen Kohlenwasserstoffe zur lokalen Photooxidantienbildung quantifiziert werden.

5.1 Mittlere OH-Reaktivität

Um einen generellen Überblick über die Situation in Blossin zu erhalten, soll zunächst eine mittlere OH-Verlustrate für den Zeitraum der Meßkampagne ermittelt werden. Dazu wurde für jeden Kohlenwasserstoff eine mittlere Tageskonzentration (09:00 bis 17:00 UT) berechnet und diese mit der entsprechenden OH-Geschwindigkeitskonstanten multipliziert. Die verwendeten Konstanten k_{OH} sowie die erhaltenen mittleren OH-Verlustraten R_{OH} (1/s) sind in Tabelle 5-1 zusammengestellt. Die Kohlenwasserstoffe sind nach Substanzklasse (Alkane, Alkene, Aromaten) sortiert und innerhalb der Klassen nach der OH-Reaktivität geordnet.

Die OH-Verlustraten in Tabelle 5-1 sind als Maßzahl für die Beteiligung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe an der lokalen Photooxidantienbildung in Blossin anzusehen. Die weitaus höchste mittlere OH-Verlustrate hat mit Werten um 0,9/s der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren. Verursacht wird dies nicht nur durch die große Geschwindigkeitskonstante, sondern auch durch die relativ hohen mittleren Konzentrationen (vgl. Tabelle 4-2).

Bei den anthropogenen Kohlenwasserstoffen nimmt die Reaktivität von Alkenen > Aromaten > Alkanen ab. Innerhalb der Substanzklassen treten einige Komponenten deutlich gegenüber den übrigen Vertretern hervor: Bei den Alkanen i-Pentan, bei den Alkenen i-/1-Buten und Propen, und Toluol bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Diese fünf Substanzen weisen auch besonders hohe Korrelationskoeffizienten untereinander auf (Tabelle 4-4). Als gemeinsame Hauptquelle konnte der Kfz-Verkehr identifiziert werden. Verglichen mit der hohen OH-Verlustrate Isoprens sind die R_{OH} -Werte der anthropogenen Komponenten vergleichsweise klein.

Tabelle 5-1: Mittlere OH-Reaktivität R_{OH} (1/s) zwischen 9:00-17:00 (UT) in Blossin, Reaktionskonstanten mit OH (Mannschreck *et al.*, 2001) sowie POCP- und PPCP-Werte nach Derwent *et al.* (1998). Für koeluiierende Komponenten wurden Mittelwerte angegeben.

Kohlenwasserstoff(e)	C-Atome	k_{OH} @ 298 K ($\text{cm}^3 \text{molec}^{-1} \text{s}^{-1} \times 10^{12}$)	R_{OH} (1/s)	POCP	PPCP
Alkane					
i-Pentan	5	3.70	0.022	40.5	42.7
n-Butan	4	2.44	0.013	35.2	31.4
n-Pentan	5	4.00	0.010	39.5	29.7
2-Me-/Cyclopentan	5/6	5.16	0.009	42	29.4
Propan	3	1.12	0.007	17.6	13.7
i-Butan	4	2.19	0.006	30.7	11.7
3-Methylpentan	6	5.40	0.006	47.9	56.5
n-Hexan	6	5.45	0.005	48.2	44.8
Ethan	2	0.26	0.004	12.3	
2,2-Dimethylbutan	6	2.34	0.002	24.1	16.3
2,3-Dimethylbutan	6	5.78	0.002	54.1	53.4
3-Methylhexan	7	5.10	0.002	36.4	40.1
n-Heptan	7	7.02	0.002	49.4	51.9
Methylcyclohexan	7	10.40	0.002	29	7.5
2-Me/3-Methylheptan	8	8.42	0.002	45.3	42.9
n-Oktan	8	8.72	0.002	45.3	42.9
Cyclohexan/2,3-Dimethylpentan	6/7	6.66	0.002	29	7.5
Methylcyclopentan	6	6.80	0.001	29	7.5
2,4-Dimethylpentan	7	5.00	0.001	44.5	29.1
2,2,4-Trimethylpentan	8	3.57	0.001	49.4	51.9
2,3,4-Trimethylpentan	8	7.10	0.001	49.4	51.9
n-Nonan	9	10.50	0.001	41.4	34.9
n-Dekan	10	11.60	0.000	38.4	25.8
Alkene					
i/1-Buten	4	41.40	0.116	85.3	58.5
Propen	3	26.30	0.107	112.3	100
2-Me-1-Penten/1-Hexen	6	50.00	0.030	87.4	35.1
cis-3-/trans-2-Hexen	6	62.50	0.020	107.3	95.5
cis-2-Buten	4	56.40	0.016	114.6	126.7
2-Methyl-2-buten	5	86.90	0.013	84.2	100.7
trans-2-Buten	4	64.00	0.010	113.2	137.7
2-Methyl-1-Buten	5	61.00	0.005	77.1	65.6
cis-2-Penten	5	65.00	0.002	112.1	113.8
1,3-Butadien	4	66.60	0.001	85.1	20.8
1-Penten	5	31.40	0.001	97.7	65.4
Cyc-/4-Me-1-/3-Me-1-Penten	6	48.45	0.001	92.55	50.1
cis-2-Hexen	6	59.00	0.001	106.9	95.8
3-Methyl-1-Buten	5	31.80	0.000	67.1	25
Isopren	5	101.00	0.877	110.45	77.4
Aromaten					
Toluol	7	5.96	0.023	63.7	47.8
m-/p-Xylol	8	18.90	0.009	105.9	93.4
Benzol	6	1.23	0.005	21.8	4.5
4-Et-Toluol/1,3,5-Trime-Benzol	9	34.45	0.005	114.35	97.8
o-Xylol	8	13.70	0.004	105.3	96
3-Ethyltoluol	9	17.10	0.004	101.9	80.8
Ethylbenzol	8	7.10	0.003	73	44.9
i-Propylbenzol	9	6.60	0.000	50	15.2
n-Propylbenzol	9	5.70	0.000	63.6	34.8
2-Ethyltoluol	9	12.00	0.000	89.8	71.8

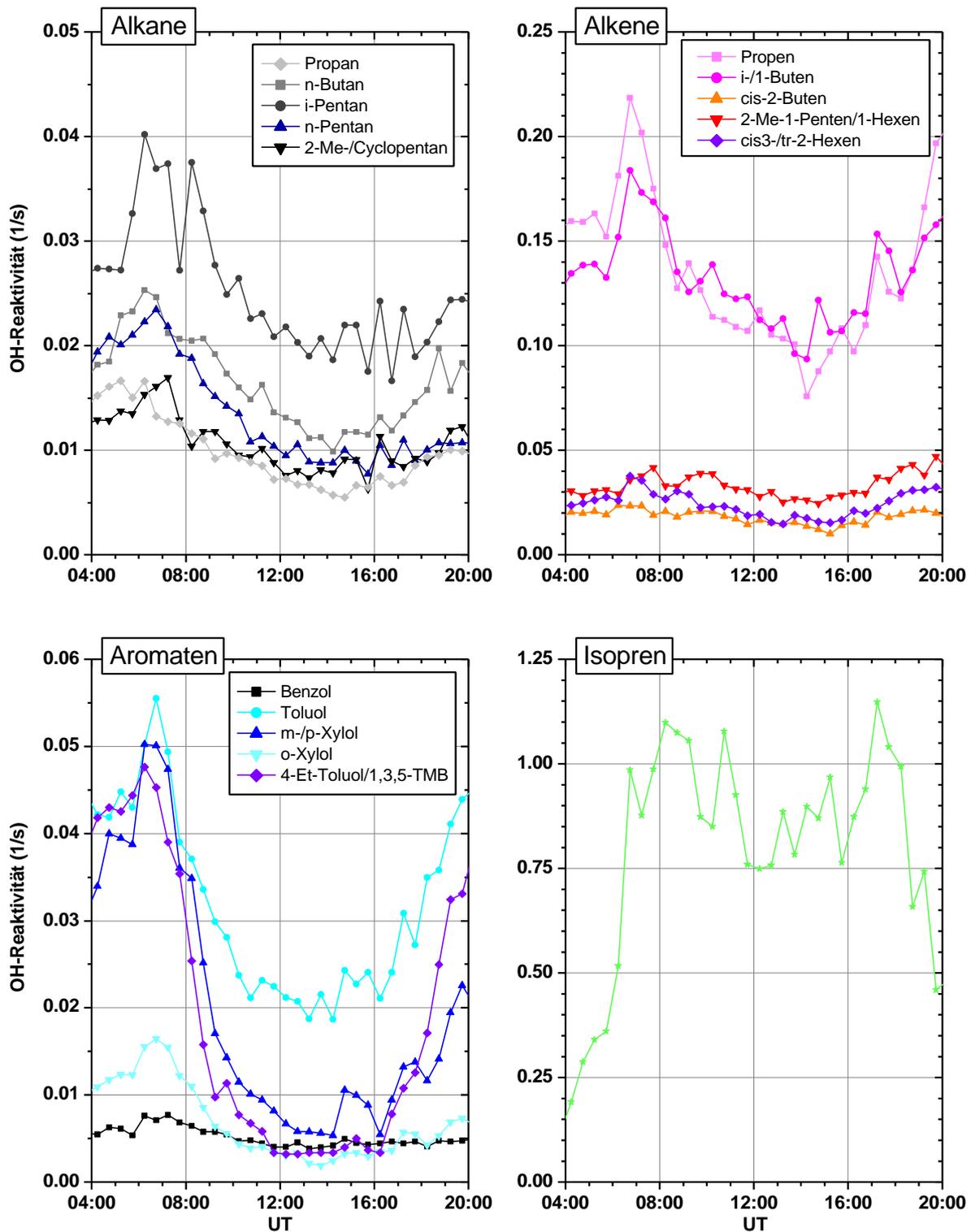


Abbildung 5-1: Mittlere Tagesgänge der OH-Reaktivität (1/s) der fünf wichtigsten Kohlenwasserstoffe jeder Substanzklasse in Blossin. Da Nachts keine nennenswerten Hydroxylradikalkonzentrationen zu erwarten sind (*Platt et al. 2001*), ist nur die Zeit zwischen 4:00 und 20:00 (UT) dargestellt.

Abbildung 5-1 zeigt die mittleren Tagesgänge der OH-Verlustrate für die fünf wichtigsten Vertreter jeder Substanzklasse. Der Tagesgang der OH-Reaktivität der einzelnen Kohlenwasserstoffe hat erwartungsgemäß den selben Verlauf wie der Tagesgang der Konzentration (Kapitel 4.4). Unter den anthropogenen Kohlenwasserstoffen verläuft er nahezu parallel mit deutlich geringeren Werten zur Mittagszeit, wo Isopren hingegen sein emissionsbedingtes Maximum aufweist.

An den mittleren Tagesgängen der OH-Verlustrate erkennt man allerdings auch einen bereits in Kapitel 2.3 angesprochenen Schwachpunkt dieser Reaktivitätsskala. Es wird nur der erste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Photooxidantienbildung berücksichtigt. Die Reaktionen der Intermediate, die aus diesem ersten Reaktionsschritt entstehen, werden vernachlässigt. Dies führt dazu, dass der chemische Abbau der Kohlenwasserstoffe durch OH am Nachmittag (Kapitel 4.3) gleichzeitig eine Verminderung der OH-Reaktivität bewirkt, obwohl an dieser Tageszeit die Photochemie eigentlich am intensivsten sein sollte. Würden die Reaktionen der Intermediate berücksichtigt werden, würde der photochemische Einfluß der anthropogenen Kohlenwasserstoffe am Nachmittag deutlich ansteigen. Dazu müßten jedoch deren Konzentrationen ebenfalls gemessen werden und die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten bekannt sein.

Ein Tagesgang der OH-Verlustrate ist also nur dann sinnvoll zu interpretieren, wenn die in die Berechnung eingehenden Konzentrationen quellnah gemessen wurden. Der photochemische Abbau kann dann keinen nennenswerten Einfluß auf die Konzentration und damit auf die OH-Reaktivität ausüben. Der Tagesgang ist dann allein durch Emission und Verdünnung bestimmt. Wie sich in Kapitel 4.6 durch Betrachtung des Toluol/Benzol-Verhältnisses herausstellte, ist diese Bedingung in Blossin nur für Nordströmungen gut erfüllt. In allen anderen Fällen wird hingegen Luft advektiert, die bereits einer merklichen photochemischen Alterung unterlaufen ist.

5.2 Fallstudien zur OH-Reaktivität

In Kapitel 4.8 wurde gezeigt, daß Isopren an den heißesten Tagen der dominierende Kohlenwasserstoff in Blossin war. An kälteren Tagen waren die Konzentrationen hingegen um eine Größenordnung geringer. Des weiteren waren an einigen Tagen die Konzentrationen der anthropogenen KW höher als an anderen Tagen, weil mehr oder weniger belastete Luftmassen advektiert wurden. Es soll nun anhand von Fallstudien untersucht werden, wie sich die Variabilität der Kohlenwasserstoffe auf die OH-Verlustrate auswirkt. Dazu sollen die Szenarien heißester/kältester Tag und belastetste/unbelastetste Luftmasse behandelt werden.

Die höchsten Isoprenkonzentrationen von bis zu 250 nmol/m^3 (5,6 ppbv) traten am heißesten Tag (21.07.; Tagesmitteltemperatur zwischen 9:00-17:00 UT: $35,3^\circ\text{C}$) auf. Am kältesten Tag der Kampagne (15.07.; Tagesmitteltemperatur zwischen 9:00-17:00 UT: $19,1^\circ\text{C}$) waren die Konzentrationen um einen Faktor 20 geringer (vgl. Tagesgänge im Anhang 8.4). Die Konzentrationen der Summe der wichtigsten anthropogenen Kohlenwasserstoffe¹³ war am 19.07. mit $33,5 \text{ nmol/m}^3$ besonders klein und am 07.08. mit $99,8 \text{ nmol/m}^3$ besonders groß.

In Abbildung 5-2 ist die Gesamt-OH-Verlustrate (schwarze Linie, rechte y-Achse) für die verschiedenen Szenarien dargestellt. Auf der linken y-Achse sind die jeweiligen prozentualen Anteile der verschiedenen Kohlenwasserstoffklassen an der Gesamtreaktivität aufgetragen.

Die Gesamtverlustrate beträgt im Mittel etwa $2/s$ und steigt am heißesten Tag auf über $9/s$ an. In beiden Fällen liefert Isopren mit relativen Anteilen von 70 bzw. 90% den größten Beitrag zur OH-Reaktivität. Selbst an kalten Tagen mit einer Gesamtverlustrate von $1/s$ beträgt der Anteil von Isopren noch rund 50%.

An kalten Tagen wächst allerdings auch der Beitrag der Alkene auf immerhin 32%, an belasteten Tagen sogar auf 36%. Die Alkane liefern stets Beiträge kleiner 12%. Obwohl die meisten Aromaten größere Geschwindigkeitskonstanten als die Alkane haben (vgl. Tabelle 5-1), tragen sie wegen ihrer geringeren Konzentrationen und der kleineren Anzahl an Isomeren nur unbedeutend (< 7%) zur OH-Verlustrate bei.

¹³ Summe aus den Tagesmittelwerten (9:00-17:00 UT) der Komponenten Propan, i-Butan, n-Butan, i-Pentan, n-Pentan, Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m-/p-Xylol, o-Xylol.

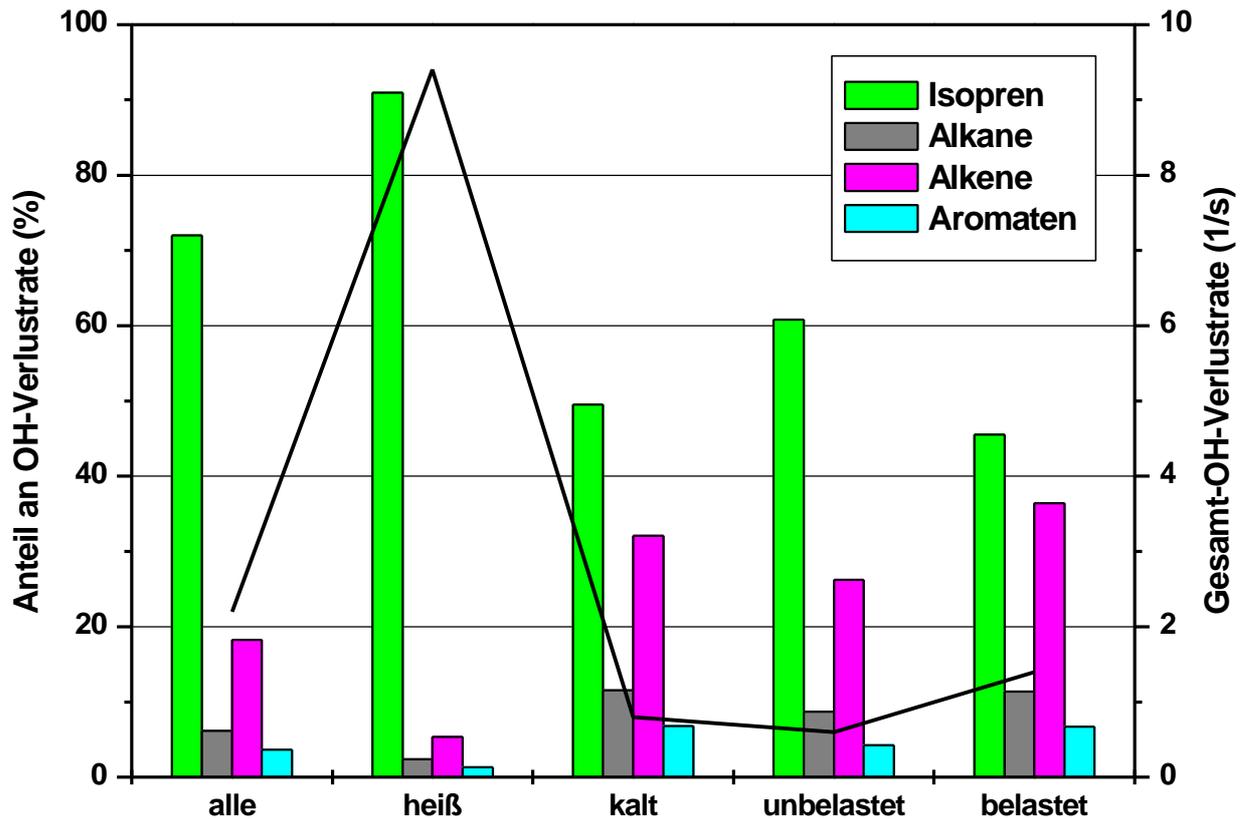


Abbildung 5-2: Relative Anteile der Kohlenwasserstoffklassen (Balken, linke y-Achse in %) an der Gesamtreaktivität (schwarze Linie, rechte y-Achse in 1/s) in verschiedenen Fallstudien. Für die Berechnung wurden mittlere Tageskonzentrationen (9:00-17:00 UT) der Kohlenwasserstoffe verwendet.

Der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren dominiert mit einem mittleren Anteil von rund 70% die lokale Photochemie in Blossin. *Lamanna und Goldstein (1999)* konnten ebenfalls Isopren als wichtigsten Reaktionspartner des OH-Radikals identifizieren. An heißen Tagen lieferte es einen Beitrag von 42%. Die Messungen wurden im Sommer 1997 am Rande einer Waldschonung in der Sierra Nevada, CA, USA durchgeführt. In dieser Studie wurden auch noch weitere wichtige biogene Verbindungen berücksichtigt, darunter drei Terpene (α -Pinen, Δ^3 -Caren und Limonen), oxygenierte VOCs (2-Methyl-3-Buten-2-ol; MBO) sowie oxygenierte Zwischenprodukte aus dem Isoprenabbau (Methacrolein (MACR), Methyl-Vinyl-Keton (MVK)). Letztere lieferten an heißen Tagen ebenfalls einen Beitrag von insgesamt 12%, während Methylbutenol rund 20% ausmachte und die Terpene lediglich 4%. Insgesamt summierte sich der Beitrag der biogenen VOCs damit auf knappe 80%. Da diese wichtigen biogenen VOCs nicht im analytischen Bereich des HC-2010 liegen und somit nicht gemessen werden konnten, in Blossin jedoch sicherlich

anwesend waren, ist der tatsächliche Beitrag der biogenen Komponenten an der Gesamtverlustrate vermutlich noch größer als die hier angegebenen 70%.

Bei den anthropogenen Kohlenwasserstoffen kann davon ausgegangen werden, daß die wichtigsten Komponenten auch berücksichtigt wurden. Es existiert zwar eine Vielzahl von Isomeren, die allerdings nur in geringsten Konzentrationen auftreten (*Lewis et al.*, 2000).

Weitere wichtige Beiträge zur OH-Verlustrate liefern CO mit etwa 0,6/s und Methan mit etwa 0,25/s (*Goldan et al.*, 1997). Die entsprechenden Messungen fanden im Herbst 1993 in den Bergen Colorados, USA, statt. Bei *Lamanna und Goldstein* (1999) beträgt der mittlere Anteil an der Gesamtverlustrate knapp 15% für CO und 5% für Methan. Die beiden Komponenten konnten bei der Betrachtung in Blossin ebenfalls nicht berücksichtigt werden, liefern vermutlich aber einen ähnlichen Beitrag zur Gesamtreaktivität.

5.3 Vertikalprofile der OH-Reaktivität

Die in Kapitel 4.9 vorgestellten Meßflüge eröffnen die Möglichkeit, eine Vertikalverteilung der OH-Reaktivität zu erstellen. Es kann somit untersucht werden, ob sich der große Einfluß Isoprens auf die Gesamtreaktivität auch in der planetarischen Grenzschicht fortsetzt.

Anhand der Vertikalprofile von Kapitel 4.8 können die Fälle „Plume“ und „Hintergrundluft“ unterschieden werden. Am Nachmittag des 3.8. wurde südöstlich Berlins die Abluftfahne der Großstadt vermessen, wobei die Bodenstation Blossin zumindest teilweise durch die Plume beeinflusst wurde. Am späten Vormittag des 8.8. herrschte hingegen eine Westströmung, die relativ unbelastete Luftmassen nach Blossin transportierte (vgl. Kapitel 4.9).

Abbildung 5-3 zeigt die erhaltenen Vertikalprofile für die beiden Fälle. Es sind die in Kapitel 5.1 identifizierten wichtigsten Kohlenwasserstoffe gezeigt. Da bei den Kanistermessungen jedoch nur C₂-C₇-Kohlenwasserstoffe analysiert wurden, konnten die reaktiveren C₉-Aromaten nicht berücksichtigt werden. Die Konzentrationen der übrigen C₄-C₆-Alkene waren in den Kanistern meist unterhalb der Nachweisgrenze von 0,4 nmol/m³ (10 pptv). Im Plume-Szenario wurden die beiden grünen Sätze (Abbildung 4-20) von Kanistern gemittelt.

Die breite jedes farbigen Bandes in Abbildung 5-3 gibt den Anteil der jeweiligen Komponente zur Gesamt-OH-Verlustrate in jeder Höhe wieder. Die farbigen Bänder sind so übereinandergelegt, daß die Kante des Bandes ganz rechts (Isopren) die Gesamtreaktivität aller Kohlenwasserstoffe zusammen ergibt.

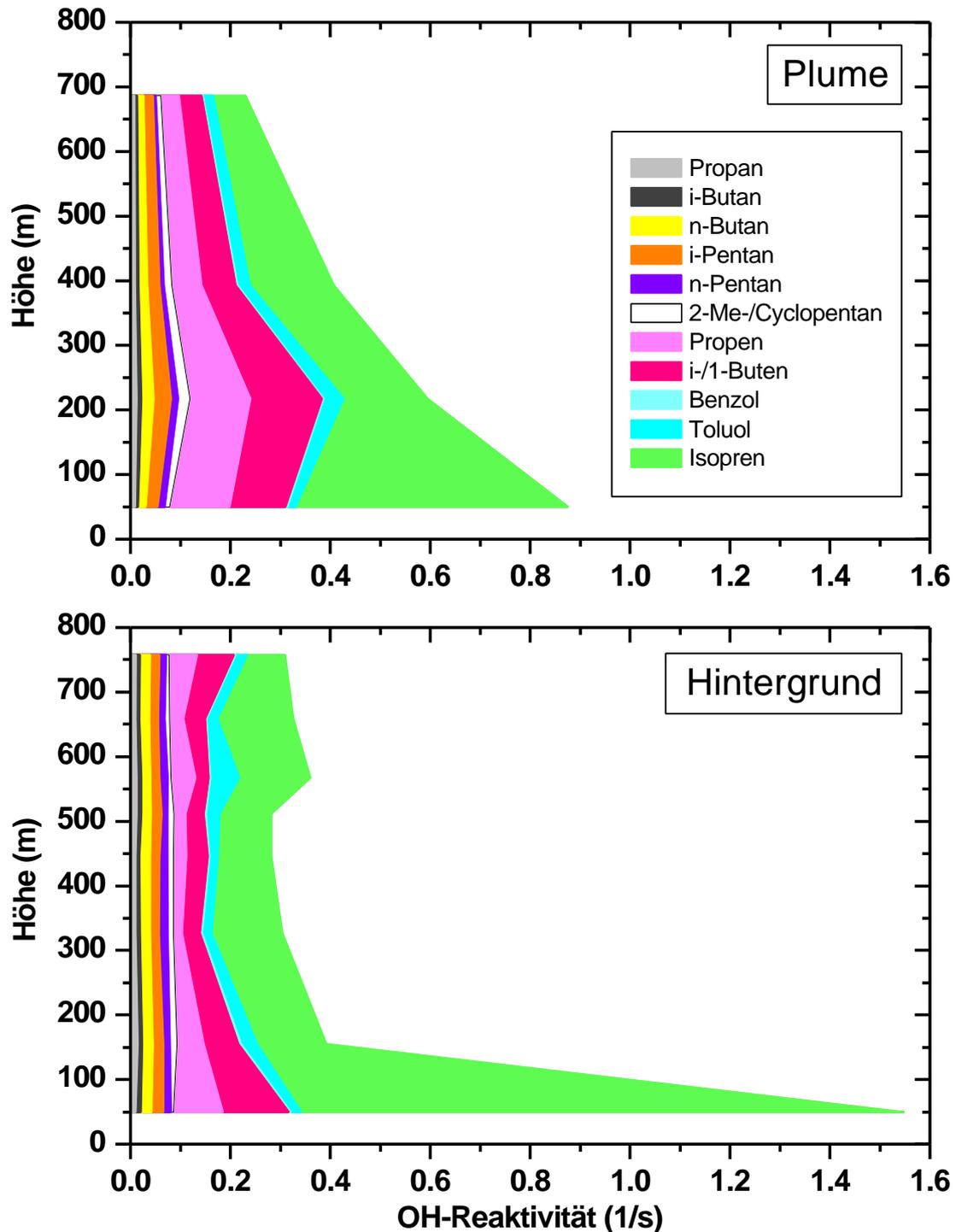


Abbildung 5-3: Vertikalprofile der OH-Reaktivität (1/s) für die Berliner Abluftfahne (Nachmittag, 3.8.) und Hintergrundluft (Vormittag, 8.8.).

Da die Tagesmitteltemperatur (9:00-17:00 UT) im Hintergrund-Fall (8.8.) deutlich höher als im Plume-Fall (3.8.) war (29,4°C bzw. 20,9°C), ist entsprechend der in Kapitel 4.8 diskutierten Korrelation von Temperatur und Isoprenkonzentration an diesem Tag auch mit einer höheren Isoprenkonzentrationen am Boden zu rechnen. Am 8.8. wurde ein viel ausgeprägterer Tagesgang

von Isopren beobachtet als am 3.8. (vgl. Anhang 8.4). Die hohen Isoprenkonzentrationen verursachen die hohe Gesamtreaktivität von knapp 1,6/s am Boden. Die Verlustrate der anthropogenen Kohlenwasserstoffe summiert sich in beiden Fällen lediglich auf rund 0,3/s, wobei die Alkene einen Anteil von etwa 2/3 ausmachen.

Im Plume-Szenario nimmt die Verlustrate der anthropogenen Komponenten mit der Höhe deutlich zu. So beträgt in 200 m Höhe der Anteil der anthropogenen KW an der Gesamtreaktivität rund 67%. Isopren liefert hier einen viel kleineren Beitrag als am Boden. Dieser Trend setzt sich auch in den darüberliegenden Höhen fort, in der anthropogene Kohlenwasserstoffe die OH-Verlustrate dominieren und nicht mehr Isopren.

Dies wird auch im Hintergrund-Fall beobachtet. Während Isopren am Boden fast 80% der OH-Reaktivität ausmacht, sind es in den darüberliegenden Höhenschichten nur noch 20-40%. Der große Anteil Isoprens an der Photooxidantienbildung am Boden verliert also mit zunehmender Höhe an Bedeutung.

Die Beeinflussung der Photooxidantienbildung durch die Abluffahne Berlins ist in Abbildung 5-3 (oben) deutlich zu erkennen. Die Gesamtreaktivität nimmt zwar bedingt durch den verminderten Einfluß Isoprens mit der Höhe ab, der Anteil der anthropogenen Komponenten steigt aber stark an. Besonders die reaktiven C₃/C₄-Alkene liefern mit rund 50% einen bedeutenden Beitrag zur Gesamt-OH-Verlustrate in 200 m Höhe.

Zur Verringerung der Photooxidantienbelastung hätte damit im Untersuchungsgebiet die Emissionsminderung von Propen und i-/1-Buten für den durch anthropogene Kohlenwasserstoffe verursachten Beitrag die größte Wirkung.

6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Bestandsaufnahme der Luftbelastung hinsichtlich anthropogener und biogener Kohlenwasserstoffe in einer anthropogen beeinflussten ländlichen Region vorgenommen. Darüber hinaus wurden die Beiträge der verschiedenen Kohlenwasserstoffe zur lokalen Photooxidantienbildung quantifiziert. Dies geschah auf der Grundlage von Messungen, die im Rahmen der BERLIOZ Feldkampagne im Sommer 1998 an der Bodenstation Blossin 40 km südöstlich Berlins, sowie auf flugzeuggestützten Meßplattformen durchgeführt wurden.

Experimenteller Beitrag dieser Arbeit war die Charakterisierung, Optimierung und Qualitätssicherung des zur Messung von leichtflüchtigen C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffen verwendeten Gaschromatographen AirmoVOC HC-2010.

Zur Charakterisierung gehörte zunächst die Identifizierung der chromatographischen Peaks. Insgesamt konnten 69 Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe zugeordnet werden. Komplexe Außenluftchromatogramme mußten zeitaufwendig per Hand ausgewertet werden.

Anhand des Trennzahlenkonzepts wurde die chromatographische Trennung optimiert. Dabei stellte sich ein Säulenvordruck von 800 mbar in Kombination mit einem Temperaturgradienten von 11°C/min als bester Kompromiß zwischen Auflösung, Empfindlichkeit und Analysenzeit heraus.

Das Durchbruchverhalten der zur Anreicherung der Analyten verwendeten Aktivkohle-Probenahmeröhrchen wurde untersucht. Für den überwiegenden Teil der Kohlenwasserstoffe konnte kein Durchbruch festgestellt werden. Allerdings zeigten die C₃/C₄-Olefine, welche hauptsächlich auf der Carbosieve SIII Phase angereichert werden, deutlich kleinere Durchbruchvolumina (< 300 mL). Hierfür sind möglicherweise die kleineren Adsorptionswärmen dieser Verbindungen verantwortlich, oder Verluste bei der Thermodesorption.

Zur Kalibrierung des GC/FID wurden synthetische Gasstandards verwendet. Die Empfindlichkeit des Systems war für alle Analyten über den Zeitraum der BERLIOZ-Meßkampagne innerhalb ±8% konstant. Der Massenresponsefaktor war im Bereich C₅-C₈ für alle Kohlenwasserstoffe ebenfalls innerhalb ±8% gleich. Die leichtflüchtigen Komponenten (C₂-C₄) zeigten jedoch deutlich geringere Werte, was durch den Volumendurchbruch oder Verluste bei der Thermodesorption verursacht wurde. Bedingt durch Verluste im Einlaßsystem zeigte der HC-2010 auch für die höher siedenden Analyten ≥ C₉ eine geringere Empfindlichkeit.

Das Memory-Verhalten des Analysenverfahrens konnte durch eine exponentielle Abklingkurve beschrieben werden, wobei die Zeitkonstante für die meisten Analyten kleiner 0,4 Meßzyklen war. Für die schwerer flüchtigen Verbindungen wurden ausgeprägte Memory-Effekte von 10% und mehr beobachtet. Im Mittel waren die Werte des HC-2010 im Vergleich zum Vorgängermodell HC-1010 um einen Faktor zwei höher. Das schlechtere Memoryverhalten wird durch ein zusätzliches Adsorbens (Envicarb X) in der Kryosäule des HC-2010 verursacht. Zur Auswertung von Außenluftproben konnte der Memory-Effekt allerdings vernachlässigt werden. Die Geräteblindwerte waren für die meisten Analyten kleiner $0,3 \text{ nmol/m}^3$ (6 pptv). Aus der dreifachen Standardabweichung der Blindwerte ergaben sich die für Außenluftuntersuchungen geforderten Nachweisgrenzen um $0,4 \text{ nmol/m}^3$ (10 pptv).

Im Rahmen des vom BMBF geförderten TFS-Projekts BERLIOZ wurde der HC-2010 einer externen Qualitätssicherung unterzogen, an der auch alle anderen Arbeitsgruppen teilnahmen. Bei zwei Ringversuchen mit synthetischen Gasstandards wurde eine mittlere Abweichung (accuracy) von $+0,5 \pm 22\%$ bzw. $+5,5 \pm 9,6\%$ beobachtet. Die Wiederholbarkeit (precision) betrug im Mittel 7 bzw. 9%. In Blossin wurde der GC mit dem während BERLIOZ eingesetzten Kanisterprobenahmeverfahren verglichen. Es wurde eine sehr gute Übereinstimmung von $+0,6 \pm 18,2\%$ festgestellt. Bei einer Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen (Berlin) konnte die Meßgenauigkeit noch genauer quantifiziert werden. Es ergab sich eine mittlere konzentrationsabhängige Abweichung von $\pm 16\%$ und ein konstanter Offset (Bias) von $+0,71 \text{ nmol/m}^3$ (16 pptv).

Während der 27-tägigen BERLIOZ Meßkampagne (13.7.-9.8.1998) wurden mit dem AirmoVOC HC-2010 insgesamt 1066 Luftproben analysiert, was einer sehr hohen Datenverfügbarkeit von 83% entspricht. Die übrigen Proben entfielen auf Blindwertbestimmungen und Kalibrierungen.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der Kohlenwasserstoffdatensatz hinsichtlich einer Bestandsaufnahme ausgewertet. Mit Hilfe einer statistischen Analyse konnte gezeigt werden, daß die beobachteten Konzentrationen der einzelnen Kohlenwasserstoffe jeweils eine logarithmische Normalverteilung aufweisen. Dies hatte wichtige Konsequenzen für die Beschreibung des Datensatzes, die nicht anhand von (arithmetischem) Mittelwert und Standardabweichung ($\bar{x} \pm s$), sondern mit geometrischem Mittelwert und multiplikativer Standardabweichung (\bar{x}^* / s^*) erfolgte. In der Literatur wird diese Darstellungsweise bislang noch nicht verwendet.

Im Vergleich zu anderen Messungen lagen die in Blossin beobachteten niedrigen Konzentrationen von nur einigen nmol/m^3 am unteren Ende des Konzentrationsbereichs. Dabei wiesen Ethan und Propan mit Konzentrationen von 32 bzw. 18 nmol/m^3 (710 bzw. 408 pptv) die höchsten Mittelwerte unter den anthropogenen Komponenten auf. Vergleichbare mittlere Konzentrationen von 19,3 nmol/m^3 (432 pptv) erreichte auch der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren. Hierfür waren die frischen Emissionen aus den benachbarten Wäldern (lokale Quellen) verantwortlich. Aufgrund der nur geringen Luftbelastung an anthropogenen Kohlenwasserstoffen wurde die Station Blossin als „ländlich“ eingestuft.

Die Konzentrationen der anthropogenen Kohlenwasserstoffe waren nachts im Mittel um einen Faktor 1,5 höher als am Tag. Dementsprechend zeigten die mittleren Tagesgänge ein Konzentrationsminimum zwischen 14:00 und 15:00 (UT) und ein Maximum am Morgen (7:00 UT). Das nachmittägliche Konzentrationsminimum ist sowohl durch vertikale Durchmischung (Verdünnung) als auch photochemischen Abbau bedingt, während das Konzentrationsmaximum am Morgen durch Akkumulation von Emissionen in der nächtlichen Inversionsschicht hervorgerufen wird.

Die meisten anthropogenen Kohlenwasserstoffe waren aufgrund des Straßenverkehrs als gemeinsame Quelle untereinander gut korreliert. Auch die reaktiveren C_3/C_4 -Alkene zeigten hohe Bestimmtheitsmaße zu inreaktiveren Alkanen und Aromaten, so daß offensichtlich auch näher gelegene Quellen die Luftbelastung in Blossin beeinflussten. Überraschenderweise korrelierte n-Hexan nur sehr schlecht mit den übrigen Kohlenwasserstoffen, was auf andere wichtige Quellen aus dem Lösungsmittelbereich hindeutet.

Wegen der In-Normalverteilung des Datensatzes wurden die Korrelationsanalysen mit logarithmierten Konzentrationen durchgeführt. In der Literatur werden bislang stets unlogarithmierte Konzentrationen verwendet. Die jeweiligen Bestimmtheitsmaße (r^2) der verschiedenen Vorgehensweisen unterscheiden sich signifikant voneinander. Da hohe r^2 -Werte den Schluß auf gemeinsame Quellen zulassen, kann eine Korrelationsanalyse, die irrtümlicherweise mit nicht In-transformierten Konzentrationen durchgeführt wird, unter Umständen zu falschen Schlüssen führen.

Anhand von Konzentrationsrosen konnte die Großstadt Berlin als Hauptquelle für die Luftbelastung an anthropogenen Kohlenwasserstoffen im Umland identifiziert werden. Die Station Blossin wurde zusätzlich von frischen Emissionen der nahe gelegenen Autobahn A12 beeinflusst.

Aus der Abnahme des mittleren Toluol/Benzol-Verhältnisses zwischen Berlin und Blossin wurde für den Zeitraum der BERLIOZ-Kampagne eine mittlere OH-Radikalkonzentration von

$2 \pm 1 \times 10^6$ Moleküle/cm³ ($3,6 \pm 1,8$ fmol/m³) abgeschätzt, die mit direkten LIF-Messungen in Pabstthum in guter Übereinstimmung steht.

Der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren wurde aus den nahegelegenen Wäldern emittiert. Sein Tagesgang war an den wärmeren Tagen besonders ausgeprägt, mit einem Maximum am Nachmittag. Der Logarithmus der Isoprenkonzentration war mit der Temperatur (°C) korreliert.

Anhand von Vertikalprofilen wurden die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe innerhalb der Mischungsschicht untersucht. An Tagen mit gut durchmischter Grenzschicht war für die anthropogenen Komponenten kein ausgeprägtes Vertikalprofil festzustellen. Allerdings zeigte die Isoprenkonzentration aufgrund der hohen Quellstärken am Boden eine starke Abnahme mit der Höhe.

Mit Hilfe des Produkts aus der Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung der Reaktion eines Kohlenwasserstoffs mit OH, und der gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentration wurde eine Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung ermittelt. Anhand dieser OH-Verlustrate wurde der Einfluß der verschiedenen Kohlenwasserstoffe auf die lokale Bildung von Photooxidantien untersucht. Unter Beachtung der bisher bekannten Reaktionsmechanismen handelt es sich dabei in erster Linie um Ozon, aber auch Peroxyacetylnitrat (PAN) und HNO₃. Der natürliche Kohlenwasserstoff Isopren liefert mit 70% den weitaus größten mittleren Beitrag zur Photooxidantienproduktion am Boden. Dieser Wert ist lediglich als Untergrenze des Einflusses biogener VOCs anzusehen, da andere wichtige Vertreter, wie Terpene oder oxygenierte Verbindungen, nicht erfaßt werden konnten.

In der Grenzschicht verliert Isopren allerdings seine dominante Rolle bei der Oxidantienbildung. Sein Beitrag schrumpft mit zunehmender Höhe auf 20-40%. In der in 200 m Höhe beobachteten Abluffahne Berlins verursachen anthropogene Kohlenwasserstoffe rund 2/3 der OH-Reaktivität, wobei die reaktiven C₃/C₄-Alkene alleine bereits 50% beitragen.

7 Literaturverzeichnis

- Andersson, S., Steinhagen, H., 2001: Untersuchungen zur Dynamik der atmosphärischen Grenzschicht und von Vertikalverteilungen ausgewählter Spurenstoffe mit Hilfe von Windprofiler-Radar/RASS und Fesselballonsondierungen zur Oxidantienbildung und Oxidationskapazität, in BMBF-Verbundvorhaben: TFS; Endbericht der Koordinatoren; **Band 1**, Februar 2001
- Atkins, P. W., 1987: Physikalische Chemie, 1. Auflage, 477f
- Atkinson, R., 1989: Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, **1**, 1-246
- Atkinson, R., 1994: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph*, **2**, 1-216
- Atkinson, R., 1997: Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds. 1. Alkanes and alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **26**, 215-290
- Atkinson, R., 2000: Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101
- Atkinson, R., Aschmann, S. M., Carter, W. P. L., Winer, A. L., 1982: Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkyl nitrates at 299±2 K, *Int. J. Chem. Kin.*, **14**, 919-926
- Barnes, I., Bastian, V., Becker, K. H., Tong, Z., 1990: Kinetics and products of the reaction of NO₃ with monoalkenes, dialkenes, and monoterpenes, *J. Phys. Chem.*, **94**, 2413-2419
- Becker, K. H., 1994: The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photooxidant chemistry - A contribution to subproject LACTOZ, in: Transport and Transformations of pollutants in the troposphere, Proceedings of the EUROTRAC Symposium 94, ed. P. M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, W. Seiler, 67-74, SPB Academic Publishing, Den Haag
- Beebe, R. A., Biscoe, J., Smith, W. R., Wendell, C. B., 1947: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 95ff
- Blades, A. T., 1976: Ion formation in hydrocarbon flames, *Can. J. Chem.*, **54**, 2919-2924
- Bottenheim, J. W., Shepherd, M. F., 1995: C₂-C₆ Hydrocarbon measurements at four rural locations across Canada, *Atmos. Environ.*, **29**, 647-664
- BMBF, 1998: BERLIOZ Operationsplan, Version 3.15, Bundesministerium für Bildung und Forschung
- Brauer, M., Brook, J. R., 1997: Ozone personal exposures and health effects for selected groups residing in the Fraser Valley, *Atmos. Environ.*, **31**, 2113-2121

- Brocco, D., Fratarcangeli, R., Lepore, L., Petricca, M., Ventrone, I., 1997: Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome, *Atmos. Environ.*, **31**, 557-566
- Bronstein, I. N., Semendjajew, K. A., Musiol, G., Mühlig, H., 1995: Taschenbuch der Mathematik, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt, Kap. 16.4.-1.6., 655
- Calogirou, A., Larson, B. R., Brussol, C., Duane, M., Kotzias, D., 1996: Decomposition of terpenes by ozone during sampling on Tenax, *Anal. Chem.*, **68**, 1499-1506
- Cao, X. L., Hewitt, C. N., 1993: Thermal desorption efficiencies for different adsorbat/adsorbent systems typically used in air monitoring programmes, *Chemosphere*, **27**, (5), 695-705
- Chamdeides, W. L., Fehsenfeld F., Rodgers, M. O., Cardelino, C., Martinez, J., Parrish, D., Lonneman, W., Lawson, D. R., Rasmussen, R. A., Zimmerman, P., Greenberg, J., Middleton, P., Wang, T., 1992: Ozone precursor relationships in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, **97**, 6037-6055
- Chapman, 1930: A theory of upper atmospheric ozone, *Mem. R. Meteorol. Soc.*, **3**, 103-125
- Criegee, 1975: Mechanismus der Ozonolyse, *Angew. Chemie.*, **87**, 765-771
- Dacey, J. R., 1967: Active Carbon, in *The Solid-Gas Interface*, **Vol. 2**, E. A. Flood (Ed.), Marcel Dekker Inc., New York
- Darnall, K. R., Lloyd, A. C., Winer, A. M., Pitts, J. N., 1976: Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radicals, *Environ. Sci. Technol.*, **10**, 692-696
- de Boer, J. H., 1968: The dynamical character of adsorption, *Oxford press*
- Derwent, R. G., Middleton, D. R., Field, R. A., Goldstone, M. E., Lester, J. N., Perry, R., 1995: Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992, *Atmos. Environ.*, **29**, 923-946
- Derwent, R. G., 1999: Reactive hydrocarbons and photochemical air pollution, in *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, C. N. Hewitt (Ed.), Academic Press, New York, 267-292
- Derwent, R. G., Jenkin, M. E., Saunders, S., Pilling, M. J., 1998: Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a Master Chemical Mechanism, *Atmos. Environ.*, **32**, 2429-2441
- Derwent, R. G., Davies, T. J., Delaney, M., Dollard, G. J., Field, R. A., Dumitrescu, P., Nason, P.D., Jones, B.M.R., Pepler, S.A., 2000: Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996 *Atmos. Environ.*, **34**, 297-312

- Dettmer, K., Knobloch, Th., Engewald, W., 2000: Stability of reactive low boiling hydrocarbons on carbon based adsorbents typically used for adsorptive enrichment and thermal desorption, *Fres. J. Anal. Chem.*, **366**, 70-78
- Dietz, W. A., 1967: Response factors for gas chromatography analyses, *J. Gas Chromatography*, **5**, 68-71
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Anderson, J. G., Demerjian, K. L., 1998: Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 59-62
- Donoso, L., Romero, R., Rondon, A., Fernandez, E., Oyola, P., Sanhueza, E., 1996: Natural and anthropogenic C₂ to C₆ hydrocarbons in the central-eastern Venezuelan atmosphere during the rainy season, *J. Atmos. Chem.*, **25**, 201-214
- Drummond, J. W., Volz, A., Ehalt, D. H., 1985: An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *J. Atmos. Chem.*, **2**, 287-306
- Duffy, B. L., Nelson, P. F., Ye, Y., Weeks, I. A., 1999: Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles, *Atmos. Environ.*, **33**, 291-307
- DWD, 1999: Quarterly report of the operational NWP-models of the Deutscher Wetterdienst, Business Area Research and Development, **20**, 1-63
- DWD, 2001: Quarterly report of the operational NWP-models of the Deutscher Wetterdienst, Business Area Research and Development, **26**, 1-74
- Eberhard, J., Müller, C., Stocker, D. W., Kerr, J. A., 1995: Isomerization of alkoxy radicals under atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 232-241
- Ehalt, D.H., Rohrer, F., Wahner, A., Prather, M.J., Blake, D.R., 1998: On the use of hydrocarbons for the determination of tropospheric OH concentrations, *J. Geophys. Res.*, **103**, 18981-18997
- Favre, P. A., 1874: *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 1, 209ff
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, J. N. Jr., 1986: Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques, Wiley, New York
- Finlayson-Pitts, B. J. und Pitts, J. N. Jr., 2000: Chemistry of the upper and lower atmosphere, Academic Press, San Diego
- Friedrich, R., Obermaier, A., 1999: Anthropogenic emissions of volatile organic compounds, in: Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere, 1-39, ed. C. N. Hewitt, Academic Press, San Diego

- Friedrich, R., Obermaier, A., 2000: Emissionen von Spurenstoffen, in: Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie, 129-143, ed. R. Guderian, Springer Verlag, Berlin
- Fritsche, K. und Schubert, G., 1998: LIDAR Leipzig, Sommer 1997, Zeit- und orts aufgelöste Schadstoffmessungen über einem urbanen Ballungsgebiet, *Gefahrstoffe - Reinh. d. Luft*, **58**, 273-279
- Fumagalli, I., Gimeno, B. S., Velissariou, D., De Temmerman, L., Mills, G., 2001: Evidence of ozone-induced adverse effects on crops in the Mediterranean region, *Atmos. Environ.*, **35**, 2583-2587
- Geyer, A., Alicke, B., Konrad, S., Schmitz, T., Stutz, J., Platt, U., 2000: Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *J. Geophys. Res.*, submitted 2000
- Goldan, P. D., Kuster, W. C., Fehsenfeld, F. C., 1997: Nonmethane hydrocarbon measurements during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, **102**, 6315-6324
- Goldan, P. D., Parrish, D. D., Kuster, W. C., Trainer, M., McKeen, S. A., Holloway, J., Jobson, B. T., Sueper, D. T., Fehsenfeld, F. C., 2000: Airborne measurements of isoprene, CO, and anthropogenic hydrocarbons and their implications, *J. Geophys. Res.*, **105**, 9091-9105
- Gong, Q., Demerjian, K.L., 1997: Measurement and analysis of C₂-C₁₀ hydrocarbons at Whiteface Mountain, New York, *J. Geophys. Res.*, **102**, 28,059-28,069
- Gregory, G. L., Hoell, J. M., Torres, A. L., Carroll, M. A., Ridley, B. A., Rogers, M. O., Bradshaw, J. D., Sandholm, S. T., Davis, D. D., 1990: An intercomparison of airborne nitric acid measurements: A second opportunity, *J. Geophys. Res.*, **95**, 10129-10138
- Grüebler, F., 1999: Reactive hydrocarbons in the Milan area: Results from the Pipapo Campaign, Dissertation, Swiss Federal Institute of Technology (ETH), Zürich
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., Fall, R., 1993: Isoprene and monoterpene rate variability: Model evaluations and sensitivity studies, *J. Geophys. Res.*, **98**, 12609-12617
- Guenther, A., 1995: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, **100**, 8873-8892
- Guicherit, R., 1988: Ozone on an urban and regional scale - with special reference to the situation in the Netherlands, in: *Tropospheric Ozone*, edited by I. S. A. Isaksen, 49-62, Reidel, Dordrecht

- Habram, M., Welsch, T., Slemr, J., 1998: Development of a dual capillary column GC method for the trace determination of C₂-C₉ hydrocarbons in ambient air, *J. High Res. Chrom.*, **21**, 209-214
- Habram, M., 1998: Entwicklung einer gaschromatographischen Methode für die Bestimmung atmosphärischer C₂-C₉ Kohlenwasserstoffe, Dissertation, Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen
- Häckel, H., 1993: Meteorologie, 3. Auflage, UTB, Ulmer Verlag, Stuttgart
- Hagerman, L., Aneja, V.P., 1997: Characterisation of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States, *Atmos. Environ.*, **31**, 4017-4038
- Hakola, H., Arey, J., Aschmann, S. M., Atkinson, R., 1994: Product formation from the gas-phase reactions of OH radicals and O₃ with a series of monoterpenes, *J. Atmos. Chem.*, **18**, 75-102
- Hein, H., Somnitz, A., Hoffmann, A., Zellner, R., 2000: Direkte Untersuchungen troposphärischer Reaktionen von Alkoxy-Radikalen, *TFS Zwischenbericht*, **Band 1**, 181-189
- Helmig, D., 1997: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, *Atmos. Environ.*, **31**, 3636-3651
- Helmig, D., Arey, J., 1992: Organic chemicals in the air at Whitaker's Forest/Sierra Nevada Mountains, California, *Sci. Tot. Environ.*, **112**, 233-250
- Helmig, D., Greenberg, J. P., 1994: Automated in situ gas chromatographic-mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gases using multistage solid adsorbent trapping, *J. Chromatogr.*, **677**, 123-132
- Henrich, L. H., 1995: Detectors and data handling, in *Modern Practice of Gas Chromatography*, 265-321, R. L. Grob (Ed), John Wiley & Sons, New York
- Hoffmann, T., 1995: Adsorptive preconcentration technique including oxidant scavenging for measurement of reactive natural hydrocarbons in ambient air, *Fres. J. Anal. Chem.*, **351**, 41-47
- Holland, F., Aschmutat, U., Heßling, M., Hofzumahaus, A., Ehalt, D. H., 1998: Highly time resolved measurements of OH during POPCORN using laser-induced fluorescence spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, **31**, 205-225
- Holland, F., Hofzumahaus, A., Mihelcic, D., Rohrer, F., Schäfer, J., 2000: Messung der OH-Radikal Konzentration in belasteten Luftmassen: Ein Beitrag zu Untersuchung der schnellen Photochemie in der Abluftfahne einer Großstadt im Rahmen des Berlin/Brandenburg-Experiments, *TFS Zwischenbericht*, **Band 2**, 459-468

- Holm, T., 1999: Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, *J. Chromatogr. A.*, **842**, 221-227
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 1990: The IPCC scientific assesment, *WMO/UNEP*, University Press, Cambridge
- Janson, R. W., 1990: Monoterpene emissions from Scots pine and Norwegian spruce, *J. Geophys. Res.*, **98**, 2839-2850
- Jenkin, M. E., Sauners, S. M. und Pilling, M. J., 1997: The tropospheric degradation of volatile organic compounds: A protocol for mechanism developepment, *Atmos. Env.*, **31**, 81-104
- Jobson, B. T., Wu, Z., Niki, H., Barrie, L. A., 1994: Seasonal trends of isoprene, C₂-C₅ alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada, *J. Geophys. Res.*, **99**, 1589-1599
- Junkermann, W., Platt, U., Volz-Thomas, A., 1989: A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules, *J. Atmos. Chem.*, **8**, 203-227
- Jüntgen, H., 1977: Adsorptionsverfahren bei der Gas- und Wasserreinigung, in *Vortragsveröffentlichungen*, **404**, Haus der Technik, 5-24
- Kanter, H. J., Mohnen, V. A., Volz-Thomas, A., Junkermann, W., Glaser, K., Weitkamp, H., Slemr, F., 2001: Integrated quality assurance in TFS for inorganic compounds, *J. Atmos. Chem.*, submitted 2001
- Kesselmeier, J., Staudt, M., 1999: Biogenic volatile organic compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecilogy, *J. Atmos. Chem.*, **33**, 23-88
- Kiselev, A. V., Avgul, N. N., Berizin, G. I., Lygina, I. A., Muttik, G. G., 1958: *J. Chim. Phys.*, 197
- Kley, D., McFarland, M., 1980: Chemiluminescence detector for NO and NO₂, *Atmos. Technol.*, **12**, 63-69
- Klee, M. S., 1995: Optimizing separations in gas chromatography, in *Modern Practice of Gas Chromatography*, 225-261, R. L. Grob (Ed.), John Wiley & Sons, New York
- Klemp D., D., Kley, D., Kramp, F., Buers, H.J., Pilwat, G., Flocke, F., Pätz, H.W., Volz-Thomas, A., 1997: Long-term measurements of light hydrocarbons (C₂-C₅) at Schauinsland (Black Forest), *J. Atmos. Chem.*, **28**, 135-171
- Knispel, R., Koch, R., Siese, M., Zetsch, C., 1990: Adduct formation of OH radicals with benzene, toluene, and phenol and consecutive reactions of the adducts with NO_x and O₂, *Ber. Bunsen-Ges. Phs. Chem.*, **94**, 1375-1379

- König, G., Brunda, M., Puxbaum, H., Hewitt, C. N., Duckham, S. C., Rudolph, J., 1995: Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species, *Atmos. Environ.*, **29**, 861-874
- Konrad, S., 2000: Untersuchungen zur Radikalchemie in der Abluftfahne von Berlin - ein Beitrag zum Feldexperiment BERLIOZ, Dissertation, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
- Konrad, S., Volz-Thomas, A., 2000: Characterization of a commercial gas chromatography-flame ionization detection system for the in situ determination of C₅-C₁₀ hydrocarbons in ambient air, *J. Chromatography A*, **878**, 215-234
- Koppmann, R., Johnen, F. J., Khedim, A., Rudolph, J., Wedel, A., Wiards, B., 1995: The influence of ozone on light nonmethane hydrocarbons during cryogenic preconcentration, *J. Geophys. Res.*, **100**, 11383-11391
- Koppmann, R., Plass-Dülmer, C., Ramacher, B., Rudolph, J., Kunz, H., Melzer, D., Speth, P., 1998: Measurements of carbon monoxide and nonmethane hydrocarbons during POPCORN, *J. Atmos. Chem.*, **31**, 53-72
- Kottmeier, C., Fay, B., 1998: Trajectories in the Antarctic lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, **103**, 10947-10959
- Kramp, F. und Volz-Thomas, A., 1997: On the budget of OH radicals and ozone in an urban plume from the decay of C₅-C₈ hydrocarbons and NO_x, *J. Atmos. Chem.*, **28**, 263-282
- Kurtenbach, R., 1998 : persönliche Mitteilung, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
- Kwok, E. S. C., Arey, J., Atkinson, R., 1996: Alkoxy radical isomerization in the OH radical-initiated reactions of C₄-C₈ n-alkanes, *J. Phys. Chem.*, **100**, 214-219
- Lamanna, M. S., Goldstein, A. H., 1999: In situ measurements of C₂-C₁₀ volatile organic compounds above a Sierra Nevada ponderosa pine plantation, *J. Geophys. Res.*, **104**, 21247-21262
- Laurila, T., Hakola, H., 1996: Seasonal cycle of C₂-C₅ hydrocarbons over the Baltic Sea and northern Finland, *Atmos. Environ.*, **30**, 1597-1607
- Leighton, P. A., 1961: Photochemistry of air pollution, *Academic Press*, San Diego, Californien
- Lewis, A. C., Carslaw, N., Marriott, P. J., Kinghorn, R. M., Morrison, P., Lee, A. L., Bartle, K. D., Pilling, M. J., 2000: A larger pool of ozone-forming carbon compounds in urban atmospheres, *Nature*, **406**, 778-781
- Lightfoot, P.D., et al, 1992: Organic peroxy radicals: Kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry, *Atmos. Environ.*, **26A**, 1805-1961

- Limpert, E., Stahel, W. A., Abbt, M., 2001: Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues, *Bioscience*, **51**, 341-352
- Lindskog, A., Moldanova, J., 1994: The influence of the origin, season and time of the day on the distribution of individual NMHC measured at Rörvik, Sweden, *Atmos. Environ.*, **28**, 2383-2398
- Lipari, F., Swarin, S. J., 1982: Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-dinitrophenylhydrazine method, *J. Chromatogr.*, **247**, 297-306
- Manschreck, K., Bächmann, K., Barnes, I., Becker, K. H., Heil, T., Kurtenbach, R., Memmesheimer, M., Mohnen, V. A., Schmitz, T., Steinberecher, R., Obermeier, A., Poppe, D., Volz-Thomas, A., and Zabel, F., 2001: A database for volatile organic compounds, *J. Atmos. Chem.*, submitted
- Martinez, R. I., Herron, J. T., Hui, R. E., 1981: The mechanism of ozone-alkene reactions in the gas phase. A mass spectrometric study of the reactions of eight linear and branched-chain alkenes, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3807-3820
- McGarvey, D. J., Croteau, R., 1995: Terpenoid metabolism, *The Plant Cell*, **7**, 1015-1026
- McKenna, D., Hord, C. J., Kent, J. M., 1995: Hydroxyl radical concentrations and Kuwait oil fire emission rates for March 1991, *J. Geophys. Res.*, **100**, 26005-26025
- Mihelcic, D., Heitlinger, M., Kley, D., Müsgen, P., Volz-Thomas, A., 1999: Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of ethene, *Chem. Phys. Lett.*, **301**, 559-564
- Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., Breitenbach, L. P., 1983: Atmospheric ozone-olefine reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 312A-322A
- Niki, H., Maker, P. D., Savage, C. M., Breitenbach, L. P., 1987: FTIR spectroscopic study of the mechanism for the gas-phase reaction between ozone and tetramethylethylene, *J. Phys. Chem.*, **91**, 941-946
- Pace, E. L., 1957: *J. Chem. Phys.*, **27**, 1341ff
- Paulson, S. E., Sen, A. D., Liu, P., Fenske, J. D., Fox, M. J., 1997: Evidence for formation of OH radicals from the reaction of O₃ with alkenes in the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, **23**, 3193-3196
- Pellizzari, E. D., Krost, K. J., 1984: Chemical transformations during ambient air sampling for organic vapors, *Anal. Chem.*, **56**, 1813-1819
- Peters, R. J. B., Renesse, V., Duivenbode, J. A. D. V., Duyzer, J. H., Verhgen, H. L. M., 1994: Determination of terpenes in forest air, *Atmos. Environ.*, **28**, 2413-2419

- Platt, U., 1994: Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) in: Air monitoring by spectroscopic techniques, 27-84, Vol. **127**, ed. M. W. Sigrist, Wiley, New York
- Platt, U., Alicke, B., Dubois, R., Geyer, A., Hofzumahaus, A., Holland, F., Martinez, M., Mihelcic, D., Klüpfel, T., Lohrmann, B., Pätz, W., Perner, D., Rohrer, F., Schäfer, J., and Stutz, J., 2001: Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ, *J. Atmos. Chem.*, in press
- Pohlmeier, A., Struck, B. D., 1996: Grenzflächenaspekte der Umweltchemie, in *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, M. J. Schwuger (Ed.), 333-338, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- Pratsch, F., 1977: Zur Sorptionskinetik in gasdurchströmten Schüttungen kohlenstoffhaltiger Adsorbentien mit unterschiedlicher Porenstruktur, Dissertation, TH Aachen
- Rappenglück, B., Fabian, P., 1998: A study of BTEX-ratios in the urban area of Munich/Germany using rapid gas chromatography, *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, **5**, 65-70
- Rappenglück, B., Fabian, P., Kalabokas, P., Viras, L. G., Ziomas, I. C., 1998: Quasi-continuous measurements of nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Athens Area during Madcaphot-Trace, *Atmos. Environ.*, **32**, 2103-2121
- Reinecke, A., 1998, Dissertation, ZUF, J. W. Goethe-Universität Frankfurt/M
- Rhoderick, G. C., 1997: Development of a fifteen component hydrocarbon gas standard reference material at 5 nmol/mol in nitrogen, *Fres. J. Anal. Chem.*, **359**, 477-483
- Ridley, B. A., Madronich, S., Chatfield, R. B., Walega, J. G., Shetter, R. E., Carroll, M. A., Montzka, D. D., 1992: Measurements and model simulations of the photostationary state during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment: Implications for radical concentrations and ozone production and loss rates, *J. Geophys. Res.*, **97**, 10375-10388
- Riemer, D. D., Milne, P. J., Farmer, C. T., Zika, R. G., 1994: Determination of terpene and related compounds in semi-urban air by GC-MSD, *Chemosphere*, **28**, 837-850
- Riemer, D. et al., 1998: Observations of nonmethane hydrocarbons and oxygenated volatile organic compounds at a rural site in the southeastern United States, *J. Geophys. Res.*, **103**, 28111-28128
- Roemer, M., Bultjes, P., Esser, P., Guicherit, R., Thijssen, T., 1999: C₂-C₅ hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991, *Atmos. Environ.*, **33**, 3579-3595
- Rosen, J. B., 1952: Kinetics of fixed bed systems for solid diffusion into spherical particles, *J. Chem. Phys.*, **20**, 387-397
- Ross, J. W., Good, R. J., 1956: *J. Phys. Chem.*, **60**, 1167ff
- Rothweiler, H., Wäger, P. A., Schlatter, C., 1991: Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air, *Atmos. Environ.*, **25B**, 231-235

- Sachs, L., 1978: Angewandte Statistik, 5. Auflage, 86f, Springer Verlag, Berlin
- Sänger, S., 1991: Entwicklung eines Analysenverfahrens zur Bestimmung von Nitroterpenen im atmosphärischen Spurenbereich, Dissertation, J. W. Goethe-Universität, Frankfurt am Main
- Schmitz, T., 1993: Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmeßgerät, Diplomarbeit, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
- Schmitz, T., Klemp, D., und Kley, D., 1997: Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen, Dissertation, Jül-3457, Forschungszentrum Jülich
- Schönwiese, C. D., 2000: Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler, 3. Auflage, 76ff, Verlag: Gebrüder Borntraeger, Berlin
- Seewald, H., 1977: Technisch verfügbare Adsorbentien, in *Vortragsveröffentlichungen*, **404**, Haus der Technik, 24-34
- Seinfeld und Pandis, 1998: Atmospheric chemistry and physics - from airpollution to climate change, John Wiley & Sons, New York, 234ff
- Seinfeld, J. H., 1999: Global atmospheric chemistry of reactive hydrocarbons, in: Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere, 293-319, ed. C. N. Hewitt, Academic Press, San Diego
- Sharma, U. K., Kajii, Y., Akimoto, H., 2000: Seasonal variation of C₂-C₆ NMHCs at Happo, a remote site in Japan, *Atmos. Environ.*, **34**, 4447-4458
- Simpson, D., Winiwater, W., Börjesson, G., Cinderby, S., Ferreira, A., Guenther, A., Hewitt, C. N., Janson, R., Khalil, M., Owen, S., Piercem T. E., Puxbaum, H., Shearer, M., Skiba, U., Steinbrecher, R., Tarrason, L., Öquist, M. G., 1999: Inventorying emissions from nature in Europe, *J. Geophys. Res.*, **104**, 8113-8152
- Sirju, A. P., Shepson, P. B., 1995: Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds, *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 384-392
- Skoog, D. A., Leary, J. J., 1996: Instrumentelle Analytik, 655f, Springer Verlag, Berlin
- Smith, G. P., Crosley, D. R., 1990: A photochemical model of ozone interference effects in laser detection of tropospheric OH, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16427-16442
- Spivakovsky, C. M., Yevich, R., Logan, J. A., Wofsy, S. C., McElroy, M. B., Prather, M. J., 1990: Tropospheric OH in a threedimensional chemical tracer model: An assesment based on observations of CH₃CCl₃, *J. Geophys. Res.*, **95**, 18441-18471

- Sternberg, J. C., Gallaway, W. S., Jones, D. T. L., 1962: International Symposium of Gas Chromatography 1961, Academic Press, New York, 231-267
- Stull, R., 1988: An introduction to boundary layer meteorology, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht
- Thijsse, Th.R., Roemer, M.G.M., van Oss, R.F., 1999: Trends in large-scale VOC concentrations in the Southern Netherlands between 1991 and 1997, *Atmos. Environ.*, **33**, 3803-3812
- Tilton, B. E., 1989: Health effects of tropospheric ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 257-263
- UBA, 2000: Umweltbundesamt Berlin, verfügbar im Internet unter www.umweltbundesamt.de
- Uno, I. S., Wakamatsu, R. A., Wadden, R. A., Konno, S., Koshio, H., 1985: Evaluation of hydrocarbon reactivity in urban air, *Atmos. Environ.*, **19**, 1283-1293
- Vairavamurthy, A., Roberts, J. M., Newman, L., 1993: Sampling of atmospheric carbonyl compounds for determination by liquid chromatography after 2,4-dinitrophenylhydrazine labelling, in *Sampling and Analysis of Airborne Pollutants*, E. D. Winegar und L. H. Keith (Eds.), 149-174, American Chemical Society Symposium Series, Washington
- van Aken, J. G. T., 1969:., Dissertattion, Universität Delft, Niederlande
- Volz-Thomas, A., Kolahgar, B., 2000: On the budget of hydroxyl radicals at Schauinsland during the Schauinsland ozone precursor experiment (SLOPE96), *J. Geophys. Res.*, **105**, 1611-1622
- Volz-Thomas, Slemr, A. J., Konrad, S., Schmitz, Th., and Mohnen, V. A., 2001: Quality assurance of hydrocarbon measurements in the German Tropospheric Research Focus (TFS), *J. Atmos. Chem.*, submitted
- Wedler, G., 1987: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 387ff, dritte Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim
- Whitehouse, A. G. R., 1926: *J. Soc. Ind.*, **45**, 13T
- Winkler, J., Blank, P., Glaser, K., Gomes, J. A. G., Habram, M., Jambert, C., Jaeschke, W., Konrad, S., Kurtenbach, R., Lenschow, P., Lörzer, J. C., Perros, P. E., Pesch, M., Prümke, H. J., Rappenglück, B., Schmitz, Th., Slemr, F., Volz-Thomas, A., and Wickert, B., 2001: Ground-based and airborne measurements of nonmethane hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and selected results, *J. Atmos. Chem.*, accepted for publication

8 Anhang

8.1 Tabellen

Tabelle A-1: Zusammensetzung der verwendeten synthetischen Kohlenwasserstoffstandards.

Kohlenwasserstoff	NCAR		NPL#1		NPL#2	
	Konzentration		Konzentration		Konzentration	
	(ppbv)	(nmol/m ³)	(ppbv)	(nmol/m ³)	(ppbv)	(nmol/m ³)
Ethin	7.78	347	26.0	1161	9.60	429
Ethen	4.72	211	15.0	670	11.50	513
Ethan	10.37	463	21.6	964	7.30	326
Propen	1.88	84	26.2	1170	7.20	321
Propan	9.09	406	16.7	746	2.77	124
Propin	-	-	-	-	3.12	139
i-Butan	4.16	186	13.6	607	3.24	145
1-Buten	1.99	89	22.9	1022	3.59	160
i-Buten	2.79	125	-	-	3.07	137
1,3-Butadien	-	-	18.0	804	5.75	257
n-Butan	8.34	372	6.3	279	2.80	125
trans-2-Buten	1.02	46	11.1	496	2.40	107
cis-2-Buten	1.95	87	19.8	884	2.57	115
3-Methyl-1-buten	1.02	46	-	-	-	-
i-Pentan	7.09	317	50.1	2237	1.28	57
1-Pentan	1.14	51	-	-	-	-
2-Methyl-1-buten	1.16	52	-	-	-	-
n-Pentan	8.30	371	17.6	786	2.86	128
Isopren	4.35	194	41.2	1839	1.99	89
trans-2-Penten	0.92	41	47.7	2129	4.35	194
cis-2-Penten	2.30	103	26.0	1161	1.66	74
2-Methyl-2-buten	0.94	42	-	-	-	-
2,2-Dimethylbutan	2.61	117	-	-	-	-
Cyclopenten	1.36	61	-	-	-	-
4-Methyl-1-/3-Methyl-1-penten	2.31	103	-	-	-	-
Cyclopentan	0.77	34	-	-	-	-
2,3-Dimethylbutan	1.40	63	-	-	-	-
2-Methylpentan	0.97	43	10.2	455	3.43	153
3-Methylpentan	1.20	54	25.1	1121	3.93	175
2-Methyl-1-penten	0.92	41	-	-	-	-
n-Hexan	3.33	149	20.4	911	1.91	85
cis-3-Hexen	0.36	16	-	-	-	-
trans-2-Hexen	0.42	19	-	-	-	-
cis-2-Hexen	0.92	41	-	-	-	-
Methylcyclopentan	0.95	42	-	-	-	-
2,4-Dimethylpentan	0.95	42	-	-	-	-
Benzol	1.92	86	13.4	598	3.70	165
Cyclohexan	0.49	22	-	-	3.60	161
2-Methylhexan	0.95	42	-	-	-	-
2,3-Dimethylpentan	0.46	21	-	-	-	-
3-Methylhexan	1.01	45	-	-	-	-
2,2,4-Trimethylpentan	2.17	97	-	-	-	-
n-Heptan	4.54	203	32.9	1469	2.99	133
2,3-Dimethyl-2-penten	0.82	37	-	-	-	-
Methylcyclohexan	0.93	42	-	-	-	-
2,3,4-Trimethylpentan	0.45	20	-	-	-	-
Toluol	2.70	121	31.5	1406	3.48	155
2-Methylheptan	0.44	20	-	-	-	-
4-Methylheptan	1.11	50	-	-	-	-
3-Methylheptan	0.89	40	-	-	-	-
n-Oktan	0.47	21	-	-	-	-
Ethylbenzol	0.80	36	22.3	996	1.91	85
m-Xylol	1.28	57	17.2	768	1.51	67
p-Xylol	0.39	17	-	-	-	-
Styrol	0.39	17	-	-	-	-
o-Xylol	0.41	18	7.7	344	1.08	48
n-Nonan	0.85	38	-	-	-	-
i-Propylbenzol	0.21	9	-	-	-	-
α-Pinen	0.38	17	-	-	-	-
n-Propylbenzol	0.20	9	-	-	-	-
3-Ethyltoluol	0.19	8	-	-	-	-
4-Ethyltoluol	0.41	18	-	-	-	-
1,3,5-Trimethylbenzol	0.59	26	3.3	147	1.00	45
2-Ethyltoluol	0.49	22	-	-	-	-
1,2,4-Trimethylbenzol	1.34	60	5.6	250	1.22	54
n-Dekan	0.82	37	-	-	-	-
t-Butylbenzol	0.49	22	-	-	-	-
1,3-Diethylbenzol	0.37	17	-	-	-	-
1,4-Diethylbenzol	0.72	32	-	-	-	-
n-Butylbenzol	0.37	17	-	-	-	-
1,2-Diethylbenzol	0.16	7	-	-	-	-
sec-Butylbenzol	0.21	9	-	-	-	-

Tabelle A-2: Memory-Effekt Parameter für den Airmovac HC-2010. Die Werte wurden für jedes Probenahmeröhrchen getrennt berechnet und anschließend gemittelt. Eine quantitative Auswertung von α -Pinen ist, wie auch beim HC-1010, nicht möglich (Konrad und Volz-Thomas, 2000), da es durch Isomerisierung auf den Adsorbentien zu Verlusten kommt (Cao und Hewitt, 1993; Rothweiler et al., 1991).

Kohlenwasserstoff(e)	A_1/A_0 (%)	A_∞/A_0^a (%)	τ
Ethin/Ethen	45 ± 14	51 ± 5	0.08 ± 0.07
Ethan	0.6 ± 0.5	0.9 ± 0.5	0.17 ± 0.11
Propen	8.2 ± 1.3	1.4 ± 0.3	0.32 ± 0.06
Propan	4.5 ± 3.3	0.0 ± 0.0	0.98 ± 0.07
i-Butan	5.9 ± 2.6	0.1 ± 0.0	0.75 ± 0.04
i-/1-Buten	5.1 ± 1.9	0.3 ± 0.1	0.46 ± 0.07
n-Butan	9.2 ± 2.0	0.1 ± 0.0	0.71 ± 0.03
trans-2-Buten	5.5 ± 1.6	0.1 ± 0.0	0.64 ± 0.01
cis-2-Buten	4.9 ± 1.6	0.1 ± 0.0	0.55 ± 0.03
3-Methyl-1-Buten	3.8 ± 1.4	0.1 ± 0.1	0.44 ± 0.05
i-Pentan	4.8 ± 1.3	0.3 ± 0.1	0.39 ± 0.03
1-Penten	4.4 ± 1.1	0.3 ± 0.0	0.35 ± 0.02
2-Methyl-1-buten	4.8 ± 0.8	0.6 ± 0.1	0.33 ± 0.04
n-Pentan	4.8 ± 1.1	0.4 ± 0.0	0.35 ± 0.03
Isopren/trans-2-Penten	4.1 ± 1.0	0.3 ± 0.0	0.36 ± 0.03
cis-2-Penten	3.9 ± 1.0	0.3 ± 0.0	0.33 ± 0.03
2-Methyl-2-Buten	4.0 ± 1.1	0.4 ± 0.1	0.31 ± 0.03
2,2-Dimethylbutan	3.9 ± 1.1	0.5 ± 0.0	0.32 ± 0.05
Cyclopentan/4-Methyl-1-/3-Methyl-1-Penten	3.1 ± 0.8	0.5 ± 0.0	0.28 ± 0.05
2,3-Dimethylbutan	3.0 ± 0.8	0.4 ± 0.0	0.30 ± 0.06
2-Methylpentan/Cyclopentan	3.5 ± 0.8	0.5 ± 0.0	0.26 ± 0.04
3-Methylpentan	2.9 ± 0.2	0.5 ± 0.0	0.27 ± 0.04
2-Methyl-1-Penten/1-Hexen	3.1 ± 0.5	0.6 ± 0.1	0.26 ± 0.03
n-Hexan	2.9 ± 0.7	0.5 ± 0.0	0.25 ± 0.03
cis-3-/trans-2-Hexen	3.6 ± 0.9	0.7 ± 0.2	0.22 ± 0.03
cis-2-Hexen	2.7 ± 0.7	0.5 ± 0.0	0.28 ± 0.04
Methylcyclopentan	2.8 ± 0.7	0.6 ± 0.0	0.26 ± 0.05
2,4-Dimethylpentan	3.2 ± 0.8	0.7 ± 0.0	0.24 ± 0.03
Benzol/2-Methylhexan	4.9 ± 1.0	1.4 ± 0.4	0.21 ± 0.06
Cyclohexan/2,3-Dimethylpentan	3.2 ± 0.9	0.7 ± 0.0	0.26 ± 0.05
3-Methylhexan	2.9 ± 0.8	0.5 ± 0.0	0.32 ± 0.06
2,2,4-Trimethylpentan	3.0 ± 0.9	0.4 ± 0.0	0.36 ± 0.05
n-Heptan	3.1 ± 1.0	0.4 ± 0.0	0.38 ± 0.06
2,3-Dimethyl-2-Penten	2.9 ± 1.1	0.4 ± 0.0	0.34 ± 0.08
Methylcyclohexan	3.4 ± 1.0	0.4 ± 0.0	0.40 ± 0.06
2,3,4-Trimethylpentan	4.3 ± 1.4	0.3 ± 0.0	0.46 ± 0.06
2-Methyl/3-Methylheptan	4.7 ± 1.8	0.2 ± 0.0	0.65 ± 0.07
Toluol/4-Methylheptan	6.2 ± 2.2	0.6 ± 0.0	0.43 ± 0.07
n-Oktan	6.6 ± 2.8	0.2 ± 0.0	0.65 ± 0.08
Ethylbenzol	11 ± 4	0.6 ± 0.0	0.58 ± 0.08
m-/p-Xylol	12 ± 5	0.3 ± 0.0	0.70 ± 0.09
n-Nonan/Styrol	28 ± 25	0.5 ± 0.1	0.83 ± 0.14
o-Xylol	13 ± 6	0.7 ± 0.1	0.55 ± 0.07
i-Propylbenzol	12 ± 6	0.2 ± 0.0	0.88 ± 0.08
α -Pinen	84 ± 12	42 ± 7	0.06 ± 0.01
n-Propylbenzol	18 ± 10	0.3 ± 0.0	0.88 ± 0.11
3-Ethyltoluol	21 ± 10	2.2 ± 0.3	0.42 ± 0.08
4-Ethyltoluol	19 ± 13	0.4 ± 0.1	0.75 ± 0.13
1,3,5-Trimethylbenzol	17 ± 10	0.1 ± 0.0	1.00 ± 0.08
2-Ethyltoluol	17 ± 9	0.1 ± 0.0	1.03 ± 0.07

Tabelle A-3: Ergebnisse der ausführlichen Blindwertbestimmung.

Kohlenwasserstoff(e)	Interner Blindwert des HC2010			Interner Blindwert des HC2010			Nullgas + Einlaßsystem	
	Rohr 1	Rohr 3	Rohr 5	Rohr 1	Rohr 3	Rohr 5	Nullgas + Einlaßsystem (nmol/m ³)	(ppt)
	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(nmol/m ³)	(ppt)	(ppt)	(ppt)		
Ethin/Ethen	423	382	1025	9475	8556	22966	-	-
Ethan	6.7	8.0	9.2	150	180	205	2.5	56
Propen	0.9	0.5	2.6	19	11	58	0.3	6
Propan	0.1	0.1	0.2	3	2	4	-	-
i-Butan	0.0	0.0	0.0	0	1	0	-	-
i/1-Buten	0.0	0.0	0.0	1	1	1	-	-
1,3-Butadien	0.1	0.2	0.1	3	3	2	-	-
n-Butan	0.5	0.6	0.8	12	13	19	0.8	19
trans-2-Buten	0.1	0.0	0.0	2	1	1	0.1	3
cis-2-Buten	0.1	0.1	0.1	2	1	2	0.0	1
3-Methyl-1-buten	0.0	0.0	0.0	0	0	0	-	-
i-Pentan	0.4	0.3	0.4	8	8	9	0.3	6
1-Penten	0.2	0.2	0.1	4	4	3	-	-
2-Methyl-1-buten	0.1	0.1	0.1	2	3	3	-	-
n-Pentan	0.1	0.1	0.1	1	1	2	0.1	2
Isopren/trans-2-Penten	0.1	0.1	0.0	2	2	1	0.1	1
cis-2-Penten	0.1	0.1	0.1	2	2	2	-	-
2-Methyl-2-buten	0.1	0.1	0.1	2	1	2	0.3	6
2,2-Dimethylbutan	0.0	0.0	0.0	0	0	1	0.0	0.5
Cyclo-/4-Me-1-/3-Methyl-1-penten	0.0	0.0	0.0	1	0	1	0.0	0.3
2,3-Dimethylbutan	0.0	0.0	0.0	1	1	1	0.1	2
2-Methyl-/Cyclopentan	0.1	0.1	0.1	2	1	2	0.1	2
3-Methylpentan	0.2	0.3	0.2	5	6	3	0.1	2
2-Methyl-1-penten/1-Hexen	0.1	0.1	0.1	3	3	3	0.2	4
n-Hexan	0.2	0.2	0.2	4	4	4	0.1	3
cis-3-/trans-2-Hexen	0.0	0.0	0.0	1	1	1	0.0	0.3
cis-2-Hexen	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0.0	0.04
Methylcyclopentan	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0.0	0.1
2,4-Dimethylpentan	0.1	0.1	0.1	3	3	3	0.1	2
Benzol/2-Methylhexan	1.6	1.1	4.4	35	25	99	0.3	6
2,3-Dimethylpentan	0.1	0.1	0.1	2	2	2	-	-
3-Methylhexan	0.1	0.1	0.1	3	3	3	-	-
2,2,4-Trimethylpentan	0.3	0.3	0.3	7	7	6	-	-
n-Heptan	0.3	0.3	0.3	7	7	7	0.1	1
2,3-Dimethyl-2-penten	0.1	0.1	0.1	2	2	2	0.1	1
Methylcyclohexan	0.1	0.1	0.1	3	3	3	-	-
2,3,4-Trimethylpentan	1.0	1.0	1.0	23	22	22	0.2	4
2-Methyl-/3-Methylheptan	1.5	1.5	1.5	35	34	34	0.3	6
Toluol/4-Methylheptan	22.9	22.2	22.2	513	498	497	3.0	68
n-Oktan	0.1	0.1	0.1	3	3	3	0.0	0.5
Ethylbenzol	0.2	0.2	0.2	5	5	5	0.1	1
m-/p-Xylol	0.3	0.3	0.2	6	7	5	5.4	121
n-Nonan/Styrol	0.1	0.2	0.1	3	4	3	-	-
o-Xylol	0.1	0.2	0.2	2	4	4	2.0	46
i-Propylbenzol	0.2	0.2	0.2	4	4	4	-	-
α-Pinen	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0.1	2
n-Propylbenzol	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0.0	0.4
3-Ethyl-/4-Ethyltoluol	1.1	1.0	1.0	24	23	23	-	-
1,3,5-Trimethylbenzol	0.1	0.1	0.1	1	1	1	-	-
2-Ethyltoluol	0.0	0.0	0.0	0	0	0	-	-
1,2,4-Trimethylbenzol	0.0	0.0	0.0	0	0	0	-	-
n-Dekan	0.0	0.0	0.0	0	0	0	-	-

Tabelle A-4: Blindwerte und Nachweisgrenzen während BERLIOZ.

Kohlenwasserstoff(e)	mittlerer Blindwert		mittlere Nachweisgrenze	
	(nmol/m ³)	(ppt)	(nmol/m ³)	(ppt)
Ethin/Ethen	1599	35809	444	9939
Ethan	5.2	117	1.6	35
Propen	1.6	37	0.5	11
Propan	0.5	11	0.7	15
i-Butan	0.2	4	0.3	7
i/1-Buten	1.2	28	0.3	7
1,3-Butadien	0.1	3	0.0	1
n-Butan	0.6	13	0.6	14
trans-2-Buten	0.2	3	0.1	1
cis-2-Buten	0.2	5	0.1	2
3-Methyl-1-buten	0.0	0	0.0	0
i-Pentan	0.8	19	0.4	8
1-Penten	0.1	2	0.0	1
2-Methyl-1-buten	0.1	2	0.0	0
n-Pentan	0.3	7	0.1	2
Isopren/trans-2-Penten	0.7	16	0.3	6
cis-2-Penten	0.0	1	0.0	0
2-Methyl-2-buten	0.1	2	0.0	0
2,2-Dimethylbutan	0.1	2	0.0	1
Cyclo-/4-Me-1-/3-Methyl-1-penten	0.0	0	0.0	0
2,3-Dimethylbutan	0.1	2	0.0	1
2-Methyl-/Cyclopentan	0.3	6	0.1	2
3-Methylpentan	0.2	5	0.1	2
2-Methyl-1-penten/1-Hexen	0.2	4	0.1	2
n-Hexan	0.3	6	0.0	1
cis-3-/trans-2-Hexen	0.1	2	0.0	0
cis-2-Hexen	0.0	0	0.0	0
Methylcyclopentan	0.0	0	0.0	0
2,4-Dimethylpentan	0.1	2	0.0	0
Benzol/2-Methylhexan	1.7	37	0.2	5
2,3-Dimethylpentan	0.2	5	0.0	1
3-Methylhexan	0.1	2	0.0	1
2,2,4-Trimethylpentan	0.1	2	0.1	1
n-Heptan	0.4	8	0.1	1
2,3-Dimethyl-2-penten	0.0	1	0.0	0
Methylcyclohexan	0.1	2	0.0	1
2,3,4-Trimethylpentan	0.2	5	0.0	1
2-Methyl-/3-Methylheptan	0.4	8	0.1	2
Toluol/4-Methylheptan	6.1	137	0.6	13
n-Oktan	0.1	2	0.1	2
Ethylbenzol	0.3	7	0.2	5
m-/p-Xylol	0.4	9	0.4	8
n-Nonan/Styrol	0.2	5	0.2	3
o-Xylol	0.2	4	0.2	4
i-Propylbenzol	0.1	1	0.0	1
α-Pinen	0.1	3	0.1	1
n-Propylbenzol	0.1	2	0.1	1
3-Ethyl-/4-Ethyltoluol	0.4	9	0.3	7
1,3,5-Trimethylbenzol	0.2	4	0.2	3
2-Ethyltoluol	0.0	1	0.0	1
1,2,4-Trimethylbenzol	0.1	3	0.2	4
n-Dekan	0.1	2	0.0	1

Tabelle A-5: Anzahl der Wertepaare n, maximale/minimale absolute Abweichung (nmol/m³) sowie mittlere relative Abweichung (%) des HC-2010 vom Referenzmeßverfahren während der Immissionsvergleichsmessung in Schönhagen. Die Konzentrationen einiger Kohlenwasserstoffe waren unterhalb der Nachweisgrenze beider GCs (Nwg). Wegen der kurzen Einlaufphase wies der HC-2010 für einige Substanzen erhöhte Memory-Effekte (Memory) bzw. Blindwerte (Blank) auf.

Kohlenwasserstoff(e)	Anzahl n	Abweichung		Abweichung
		Max (nmol/m ³)	Min (nmol/m ³)	Mittel (%)
Ethan	14	16.2	1.2	3 ± 14
Propen	14	5.3	0.1	252 ± 168
Propan	14	5.5	0.0	1 ± 10
i-Butan	14	1.8	0.1	9 ± 24
i-/1-Buten	12	0.9	0.2	-41 ± 48
1,3-Butadien	-	Nwg		-
n-Butan	14	4.3	0.1	-2 ± 23
trans-2-Buten	-	Nwg		-
cis-2-Buten	-	Nwg		-
3-Methyl-1-buten	-	Nwg		-
i-Pentan	14	10.2	0.1	10 ± 35
1-Penten	-	Nwg		-
2-Methyl-1-buten	-	Nwg		-
n-Pentan	13	1.8	0.0	14 ± 22
Isopren/trans-2-Penten	-	Memory		-
cis-2-Penten	-	Nwg		-
2-Methyl-2-buten	-	Nwg		-
2,2-Dimethylbutan	14	0.4	0.0	21 ± 59
Cyclo-/4-Me-1-/3-Methyl-1-penten	-	Nwg		-
2,3-Dimethylbutan	14	0.7	0.0	56 ± 34
2-Methyl-/Cyclopentan	12	1.9	0.0	-15 ± 31
3-Methylpentan	14	1.8	0.0	-7 ± 50
2-Methyl-1-penten/1-Hexen	-	Nwg		-
n-Hexan	14	0.5	0.0	10 ± 30
cis-3-/trans-2-Hexen	-	Nwg		-
cis-2-Hexen	-	Nwg		-
Methylcyclopentan/2,4-DM-Pentan	7	1.0	0.0	28 ± 36
Benzol/2-Methylhexan	-	Blank		-
Cyclohexan/2,3-DM-Pentan	7	0.3	0.1	-63 ± 6
3-Methylhexan	14	0.2	0.0	19 ± 65
2,2,4-Trimethylpentan	14	3.6	0.8	-97 ± 1
n-Heptan	11	1.7	0.3	185 ± 92
2,3-Dimethyl-2-penten	-	Nwg		-
Methylcyclohexan	5	0.5	0.1	42 ± 22
2,3,4-Trimethylpentan	-	Blank		-
2-Methyl-/3-Methylheptan	-	Blank		-
Toluol/4-Methylheptan	-	Blank		-
n-Oktan	5	0.2	0.0	-22 ± 39
Ethylbenzol	6	3.7	0.0	43 ± 36
m-/p-Xylol	10	2.3	0.0	70 ± 121
n-Nonan	-	Nwg		-
o-Xylol	5	1.0	0.1	108 ± 100
i-Propylbenzol	-	Nwg		-
3-Ethyl-/4-Ethyltoluol	2	0.3	0.0	40 ± 28
1,3,5-Trimethylbenzol	14	0.2	0.0	41 ± 57

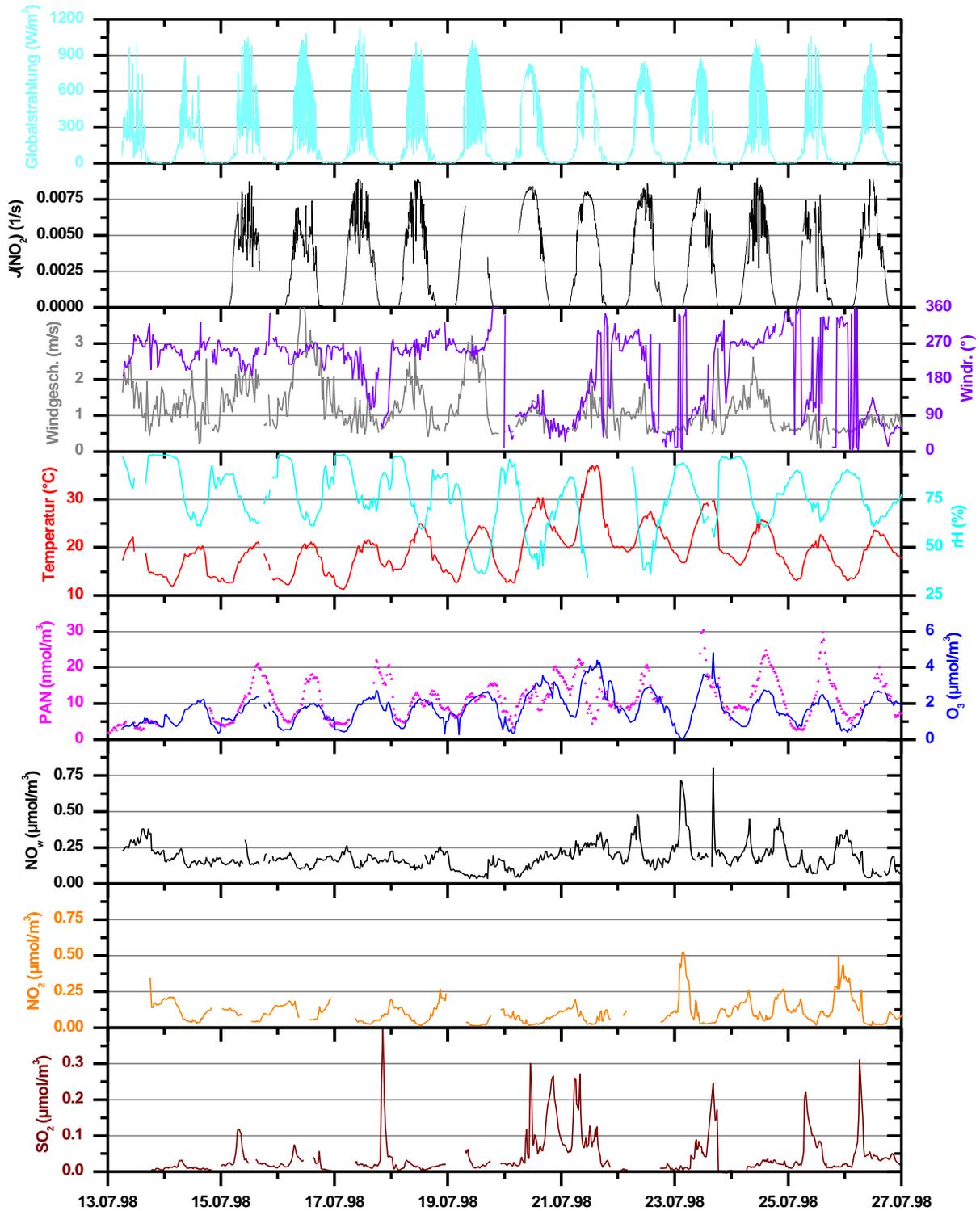
Tabelle A-6: Ergebnisse der Immissionsvergleichsmessung in Blossin.

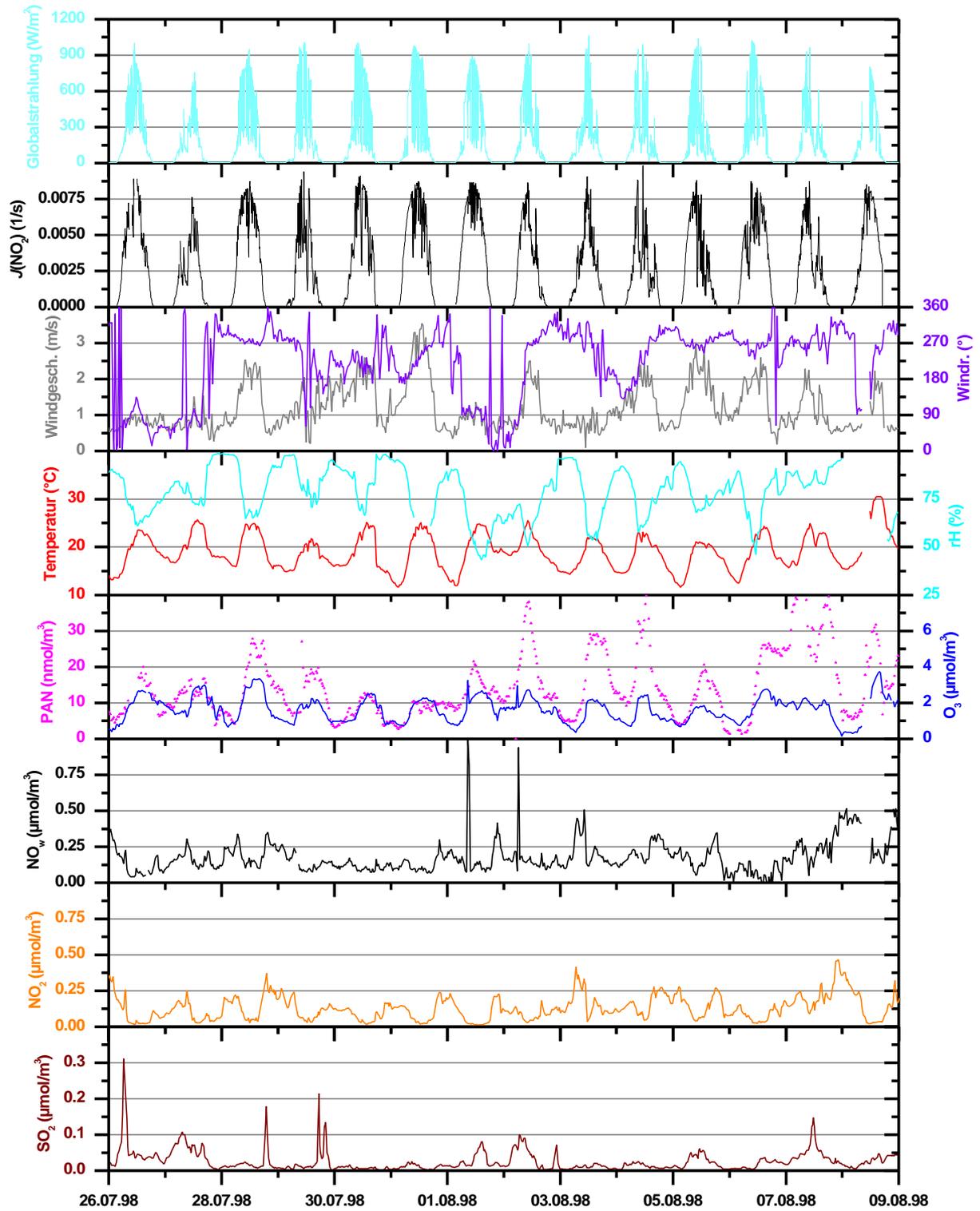
Kohlenwasserstoff(e)	Kanister	Kanister	HC2010	Abweichung zu	
	B34	B37		B34	B37
	[nmol/m ³]	[nmol/m ³]	[nmol/m ³]	(%)	(%)
Ethan	68.0 ± 13.6	70.4 ± 14.1	66.4 ± 3.4	-2	-6
Propen	5.0 ± 1.0	5.8 ± 1.2	9.8 ± 0.5	95	68
Propan	28.4 ± 5.7	28.2 ± 5.6	29.4 ± 1.0	4	4
i-Butan	10.1 ± 2.0	10.2 ± 2.0	12.5 ± 0.5	24	23
i-/1-Buten	3.8 ± 1.0	4.2 ± 1.1	5.5 ± 0.5	44	31
1,3-Butadien	0.8 ± 0.4	<0.7	0.1 ± 0.0	-89	-
n-Butan	21.4 ± 4.3	20.2 ± 4.0	24.3 ± 0.7	14	20
trans-2-Buten	<0.7	<0.7	0.3 ± 0.1	-	-
cis-2-Buten	<0.7	<0.7	0.7 ± 0.1	-	-
i-Pentan	19.9 ± 4.0	18.5 ± 3.7	17.5 ± 0.4	-12	-5
1-Penten	0.8 ± 0.4	<0.4	0.1 ± 0.0	-92	-
2-Methyl-1-buten	0.8 ± 0.4	0.8 ± 0.4	0.6 ± 0.1	-24	-19
n-Pentan	9.1 ± 1.8	9.7 ± 1.9	8.5 ± 0.2	-7	-13
Isopren/trans-2-Penten	2.3 ± 0.6	2.8 ± 0.7	2.2 ± 0.2	-5	-21
cis-2-Penten	<0.4	<0.4	0.2 ± 0.0	-	-
2-Methyl-2-buten	0.4 ± 0.2	<0.4	0.5 ± 0.1	11	-
2,2-Dimethylbutan	1.9 ± 0.5	1.2 ± 0.3	2.1 ± 0.2	9	81
2,3-Dimethylbutan	<0.9	<0.9	3.0 ± 0.2	-	-
2-Methyl-/Cyclopentan	4.7 ± 0.9	1.7 ± 0.4	3.1 ± 0.3	-34	84
3-Methylpentan	2.1 ± 0.5	0.7 ± 0.4	1.7 ± 0.0	-19	143
n-Hexan	2.3 ± 0.6	<0.7	2.1 ± 0.1	-7	-
cis-3-/trans-2-Hexen	<0.4	<0.4	0.3 ± 0.0	-	-
cis-2-Hexen	<0.4	<0.4	0.0 ± 0.0	-	-
Methylcyclopentan	1.2 ± 0.4	<0.4	0.1 ± 0.0	-90	-
2,4-Dimethylpentan	<0.4	<0.4	1.3 ± 0.1	-	-
Benzol/2-Methylhexan	8.0 ± 1.6	9.2 ± 1.8	8.1 ± 0.5	2	-12
Cyclohexan/2,3-DM-Pentan	<0.4	<0.4	1.0 ± 0.1	-	-
3-Methylhexan	<0.4	<0.4	1.0 ± 0.0	-	-
2,2,4-Trimethylpentan	<0.4	<0.4	1.6 ± 0.1	-	-
n-Heptan	0.8 ± 0.4	<0.7	1.3 ± 0.0	55	-
2,3-Dimethyl-2-penten	<0.4	<0.4	0.1 ± 0.0	-	-
Methylcyclohexan	<0.4	<0.4	0.6 ± 0.0	-	-
2,3,4-Trimethylpentan	<0.4	<0.4	0.2 ± 0.0	-	-
2-Methyl-/3-Methylheptan	<0.9	0.8 ± 0.4	0.5 ± 0.0	-	-42
Toluol/4-Methylheptan	11.6 ± 2.3	11.5 ± 2.3	10.0 ± 0.4	-14	-13
n-Oktan	<0.4	<0.4	0.5 ± 0.0	-	-

8.2 Konvertierung der Chromatogramme

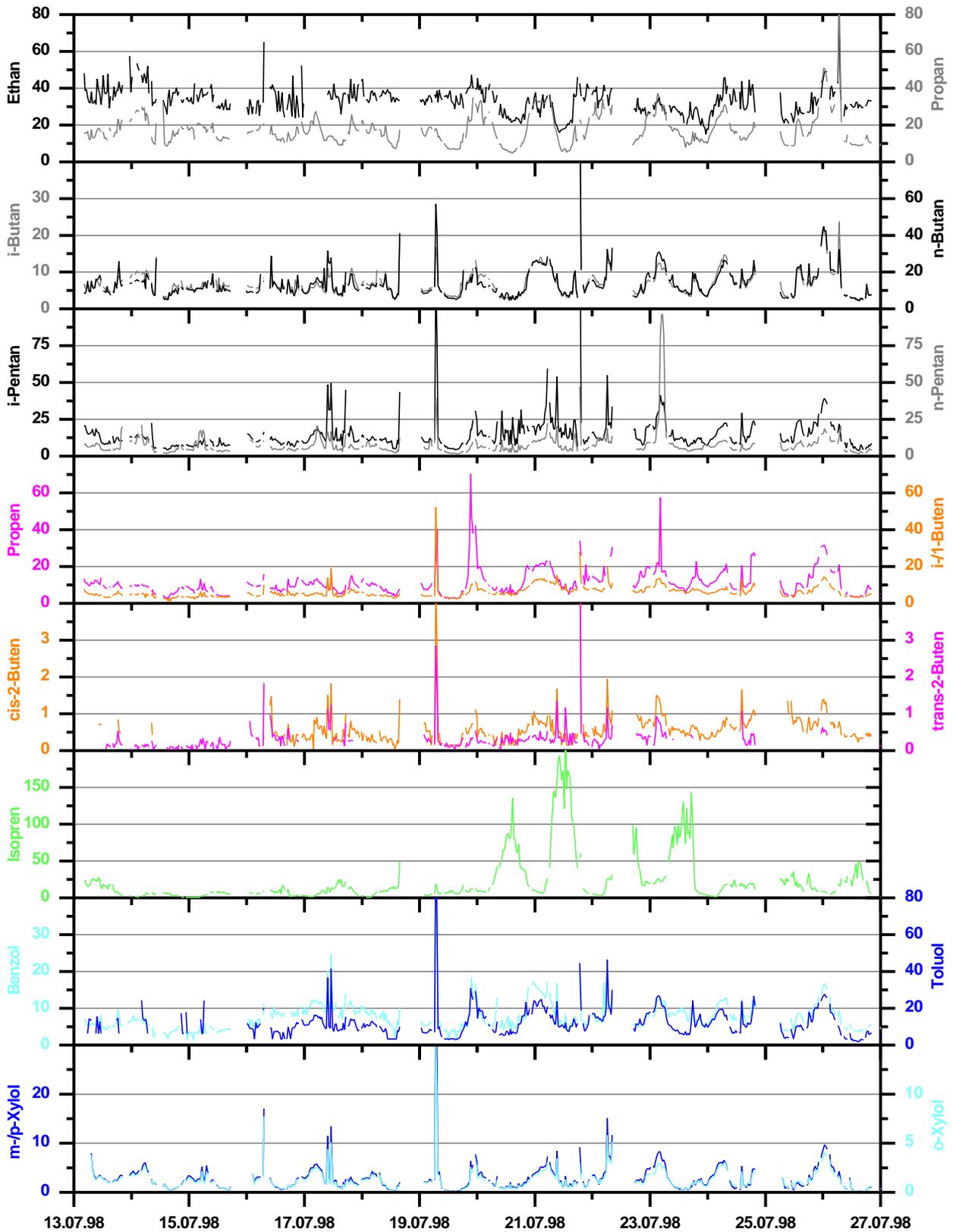
Die zur Datenaquisition benutzte Software Airmovista V 3.11 speichert Chromatogramme in einer komprimierten Form ab. Zum Konvertieren dieser Dateien in ein spaltenbasiertes ASCII-Format müssen diese in ein neues Arbeitsverzeichnis (z.B. c:\Convert\)) kopiert werden, in dem auch die vier Dateien Convert.bat, Deheader.exe, List.exe und Run386.exe vorhanden sein müssen. Zum Konvertieren den Computer in den MS-DOS Modus bringen und Convert.bat Datei ausführen. Alle im Arbeitsverzeichnis stehenden Chromatogramme werden dann automatisch konvertiert und können anschließend in JMBS Borwin V 1.21.60 importiert werden.

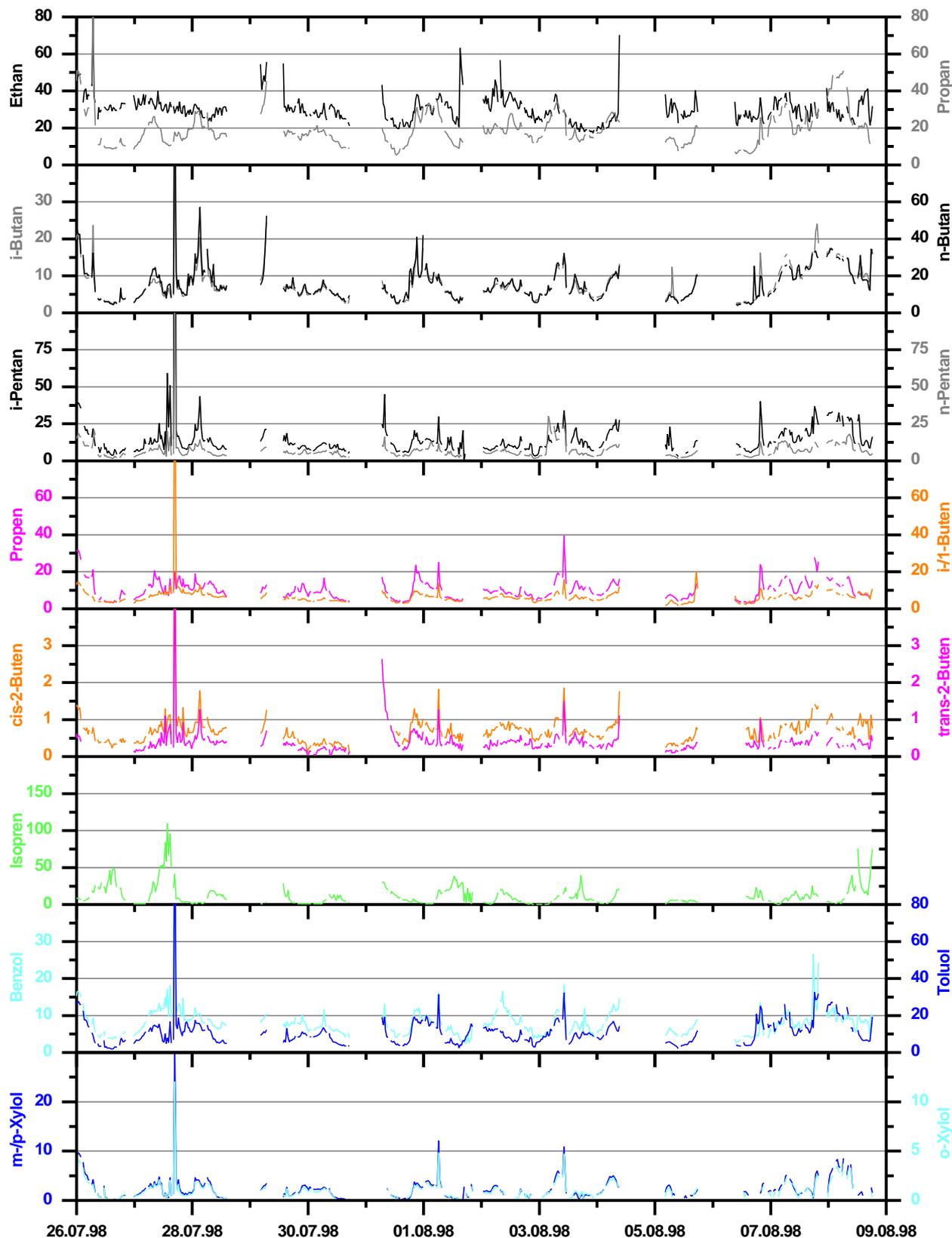
8.3 Tagesgänge der meteorologischen Meßgrößen und anorganischen Spurengase während BERLIOZ





8.4 Tagesgänge der Kohlenwasserstoffe während BERLIOZ (nmol/m³)





Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von März 1998 bis Oktober 2001 im Fachbereich für Anorganische / Analytische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter Leitung von Herrn Professor Dr. B. O. Kolbesen am Zentrum für Umweltforschung angefertigt.

Herrn Professor Dr. B. O. Kolbesen und Herrn Professor Dr. W. Jaeschke, dem technischen Leiter des Zentrums für Umweltforschung, möchte ich für die Bereitstellung des vielseitigen und interessanten Arbeitsthemas, eines Arbeitsplatzes, sowie der jederzeit vorhandenen Bereitschaft zur Betreuung der Arbeit danken.

Ohne die Mithilfe des ZUF-Technikers, Herrn B. Kissmann, wäre der reibungslose Betrieb des Gaschromatographen während der BERLIOZ-Feldmessungen nicht möglich gewesen. Vielen Dank für die tatkräftige Unterstützung. Auch der übrigen technischen Besatzung des ZUF, insbesondere Herrn R. Sitals und Herrn W. Haunold, sowie Herrn Dr. N. Beltz und Herrn Dr. J. Dippell sei an dieser Stelle herzlich für ihren Einsatz während der Meßkampagne gedankt.

Im Vorfeld der Kampagne fanden umfangreiche Test- und Vergleichsmessungen an der BUGH Wuppertal statt. Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Prof. Dr. K. H. Becker, Herrn Dr. R. Kurtenbach und Frau J. Lörzer sei ebenfalls herzlich gedankt für die entgegengebrachte Gastfreundschaft, die große Hilfsbereitschaft und die vielen wertvollen Tipps & Tricks für den Betrieb des HC-2010.

Herrn Dr. A. Volz-Thomas und Herrn Dr. S. Konrad vom Forschungszentrum Jülich (ICG-2) danke ich für anregende Diskussionen über die Qualitätssicherung und Auswertung der Kohlenwasserstoffmessungen. Die Analyse der Kanister erfolgte am Fraunhofer Institut für atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen, durch Herrn Dr. F. Slemr und Herrn Dr. M. Habram. Ihnen sei für die problemlose Bereitstellung der Meßergebnisse gedankt. Bei Herrn Dr. W. Fricke vom DWD, Hohenpeissenberg, möchte ich mich für die Zusendung der Rückwärtstrajektorien und der Darstellungssoftware bedanken.

Zu guter letzt sei den ZUF-Mitarbeitern, Herrn H. H. Dülfer für die freundliche Unterstützung bei Problemen mit diverser Grafiksoftware, sowie die Gestaltung zahlreicher Poster, und Frau M. Panke für ihre Hilfsbereitschaft herzlich gedankt.

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eidesstatt, daß ich die vorgelegte Dissertation „Atmosphärische Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe im Großraum Berlin/Brandenburg: Meßtechnik, Bestandsaufnahme und Beiträge zur lokalen Photooxidantienbildung“ selbständig angefertigt, und mich anderer Hilfsmittel, als der in ihr angegebenen, nicht bedient habe, insbesondere, daß aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Karben, den 30.10.2001

Jörg Winkler

LEBENS LAUF

Name	Jörg Christian Winkler
Geburtsdatum/-ort	13.02.1974 / Frankfurt am Main
Familienstand	ledig
Anschrift	Im Sauerborn 15 61184 Karben
Telefon	0 60 39 / 30 40

SCHULE UND STUDIUM

1980-1984	Grundschule in Karben/Kloppenheim
1984-1993	St. Lioba Gymnasium in Bad Nauheim, Abitur (Note 1,9)
10/93-02/98	Studiengang Chemie (Diplom) Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M
10/95	Diplomvorprüfung in Chemie (Note 1,1)
08/97-02/98	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie / Zentrum für Umweltforschung der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M, (Note 1,1) Betreuer: Prof. Dr. G. Kohlmaier, Prof. Dr. W. Jaeschke Thema: Organische Säuren als Oxidationsprodukte photochemischer Reaktionen in der Atmosphäre Förderung der Diplomarbeit durch ein Stipendium der Flughafen Frankfurt Main Stiftung Abschluß als Diplom-Chemiker (Note 1,4)
seit 03/98	Promotion in Chemie am Institut für Anorganische / Analytische Chemie / Zentrum für Umweltforschung der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt/M Betreuer: Prof. Dr. B. O. Kolbesen, Prof. Dr. W. Jaeschke

Titel der Dissertation: Atmosphärische Nichtmethan-Kohlenwasserstoffe im Großraum Berlin/Brandenburg: Meßtechnik, Bestandsaufnahme und Beiträge zur lokalen Photooxidantienbildung

BESCHÄFTIGUNG

06/98-09/98	Wissenschaftliche Hilfskraft am Zentrum für Umweltforschung
02/99-08/01	Wissenschaftlicher Angestellter am Zentrum für Umweltforschung

WISSENSCHAFTLICHE VERÖFFENTLICHUNGEN

J. Winkler, P. Blank, K. Glaser, M. Habram, C. Jambert, W. Jaeschke, S. Konrad, R. Kurtenbach, P. Lenschow, J.C. Lörzer, P. Perros, M. Pesch, H.-J. Prümke, B. Rappenglück, Th. Schmitz, F. Slemr, A. Volz-Thomas and B. Wickert: Ground-based and Airborne Measurements of Nonmethane Hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and Selected Results. Eingereicht beim Journal of Atmospheric Chemistry, Oktober 2000.

Karben, den 30.10.2001

Jörg Winkler

