

Untersuchungen der Verhältnisse stabiler
Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten
VOC in Simulations- und Feldexperimenten

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Bergischen Universität Wuppertal

vorgelegt von
Holger Spahn
aus Köln

6. Oktober 2009

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20100901-161607-1

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20100901-161607-1>]

Zusammenfassung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) spielen eine wichtige Rolle in der regionalen und globalen Chemie der Atmosphäre. In stark belasteten Gebieten können VOC nicht nur in gesundheitsschädlichen Konzentrationen auftreten, sondern auch bei der Oxidation in Anwesenheit hoher Stickoxid-Konzentrationen Ozon erzeugen, das für den Menschen und seine Umwelt giftig ist. Neben ihrem unmittelbaren Einfluss auf den menschlichen Organismus beeinflussen VOC auch global die Umwelt des Menschen. Durch ihre atmosphärische Oxidation können VOC in eine fast unüberschaubare Zahl anderer Spurengase umgewandelt werden, am Ende auch in klimaschädliche Treibhausgase wie CO₂. Hinzu kommt, dass VOC den Aerosol-Haushalt der Erde mitbeeinflussen. Sie können zum einen selbst Partikel bilden, zum anderen aber auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften bereits bestehender Aerosole beeinflussen. Dadurch haben sie sowohl Einfluss auf die Bildung von Regentropfen als auch auf den Strahlungshaushalt der Erde. Wegen dieser umfassenden Bedeutung ist es wichtig, die Eigenschaften von VOC und deren chemische Prozesse in der Atmosphäre zu verstehen, um so besser deren zukünftige Entwicklung vorhersagen zu können.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Analyse der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope ($\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse) in atmosphärischen VOC. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse erlaubt es, durch die Charakterisierung von Emissionsquellen und die Bestimmung des kinetischen Isotopeneffekts (KIE) verschiedener chemischer Reaktionen sowohl den Transport als auch die chemischen Einflüsse von VOC in der Erdatmosphäre besser zu verstehen. Da die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse in der Atmosphärenforschung bisher nur wenig verbreitet ist, gibt diese Arbeit auch einen kurzen Überblick über den momentanen Stand der Technik.

In dieser Arbeit wurden $\delta(^{13}\text{C})$ -Analysen ausgewählter VOC in Labor- und Feldmessungen vorgenommen. Bei der Untersuchung pflanzlicher Emission an einer Pflanzenkammer wurden erstmals die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte verschiedener Monoterpene bestimmt (α -Pinen, β -Pinen, trans- β -Ocimen, Limonen und

in Kombination Sabinen/Myrcen). Die ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen zwischen -25‰ und -29‰ , wobei ein signifikanter Unterschied von $2,5\text{‰}$ zwischen α -Pinen ($(-28,6 \pm 0,6)\text{‰}$) und β -Pinen ($(-29,0 \pm 0,8)\text{‰}$) auf der einen Seite und trans- β -Ocimen ($(-26,1 \pm 1,3)\text{‰}$), Limonen ($(-25,4 \pm 1,0)\text{‰}$) und Sabinen/Myrcen ($(-26,5 \pm 0,9)\text{‰}$) auf der anderen Seite gefunden wurde. Dies könnte ein Hinweis auf unterschiedlich starke Fraktionierungseffekte bei der pflanzlichen Synthese dieser Substanzen sein.

Bei einer Studie an einer Aerosolkammer wurde die Oxidation eines einzelnen Monoterpens (β -Pinen) durch Ozon untersucht. Hierbei wurde erstmals der kinetische Isotopeneffekt (KIE) dieser Reaktion bestimmt ($^{O_3}\epsilon_{\beta\text{-Pinen}} = (2,5 \pm 0,1)\text{‰}$). Dies war außerdem die erste gleichzeitige $\delta(^{13}\text{C})$ -Messung eines VOC in Gas- und Partikelphase. Für Nopinon wurde im Mittel eine Anreicherung von $(2,3 \pm 0,8)\text{‰}$ in der Partikelphase gegenüber der Gasphase bestimmt.

Im Rahmen einer umfangreichen Feldkampagne in Süddeutschland wurden Gesamtluftproben für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse in VOC von einem Zeppelin aus gesammelt. Dadurch war es möglich, höhenaufgelöste $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen vorzunehmen. Für einige der identifizierten VOC waren dies die ersten atmosphärischen $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen. Die für Methanol bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte weisen zwei deutlich von einander getrennte Maxima ($(-39,8 \pm 1,7)\text{‰}$ und $(-26,1 \pm 4,0)\text{‰}$) auf. Sollte es bei zukünftigen Untersuchungen gelingen, diese Werte konkret mit Emissionsquellen von Methanol in Verbindung zu bringen, wären dies die ersten atmosphärischen Messungen, die es erlauben durch die Bestimmung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes auf verschiedene Quellen eines Spurengases zurückzuschließen.

Mit den Messergebnissen der Zeppelin-Kampagne wurde für Methanol, Toluol und p-Xylol das mittlere photochemische Alter in verschiedenen Höhen berechnet. Obwohl diese Rechnungen hier keine konsistenten Ergebnisse liefern, lässt sich erkennen, dass sich diese Art der Analyse in Zukunft noch als vielversprechend erweisen könnte. In Kombination mit gleichzeitigen Konzentrationsmessungen und der Bestimmung effektiver KIE lassen sich wahr-

scheinlich Angaben über das mittlere photochemische Alter von VOC machen, die mit hochaufgelösten meteorologischen Modellen überprüft werden können. Darüber hinaus sind bis heute nur die wenigsten VOC-Quellen isotopisch charakterisiert und nur wenige KIE atmosphärisch relevanter Reaktionen bekannt. Durch flächendeckendere $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen könnte die Analyse der Verhältnisse stabiler Isotope in Zukunft wichtige Informationen über die atmosphärische Ausbreitung von VOC liefern.

Inhaltsverzeichnis

1	Das Verhältnis stabiler Isotope in VOC	1
1.1	Spurengase in der Atmosphäre	1
1.1.1	Flüchtige Organische Verbindungen in der Atmosphäre	1
1.1.2	Die Bedeutung von VOC in der Atmosphäre	2
1.1.3	VOC-Quellen in der Atmosphäre	3
1.1.4	Wichtige Abbaumechanismen von VOC	4
1.2	Die Analyse des Verhältnisses stabiler Isotope	7
1.2.1	Anwendung auf atmosphärische VOC	7
1.2.2	Die δ -Notation	9
1.2.3	Bestimmung von $\delta(^{13}\text{C})$ in atmosphärischen VOC . . .	13
1.2.4	Der Kinetische Isotopeneffekt	14
1.2.5	Quellencharakterisierung	16
1.2.6	Mittleres photochemisches Alter	18
2	Experimenteller Aufbau	21
2.1	Das GC-IRMS	21
2.1.1	Das Thermodesorptionssystem	23
2.1.2	Gaschromatograph und Reaktionsofen	29
2.1.3	Das IRMS	34
2.1.4	GC-IRMS Parameter	41
2.1.5	Peripheriegeräte	45
3	Präzision und Richtigkeit des GC-IRMS-Systems	48
3.1	Präzision des GC-IRMS	48
3.1.1	Fazit Standardmessungen	53

3.2	Einfluss des Referenzgases auf die Präzision	54
3.3	Richtigkeit der GC-IRMS Messung	63
3.3.1	Einfluss des Referenzgases auf die Richtigkeit	67
3.3.2	Zusammenfassung	69
3.4	Messbereich und Bestimmungsgrenzen für $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen .	70
3.4.1	Ansprechverhalten des IRMS	78
4	$\delta(^{13}\text{C})$-Werte atmosphärisch relevanter Kohlenwasserstoffe	81
4.1	Isotopenverhältnisse terpenoider Kohlenwasserstoffe in Pflanzenemissionen	81
4.1.1	Experimenteller Teil	82
4.1.2	Ergebnisse	87
4.1.3	Diskussion der Ergebnisse	89
4.1.4	Zusammenfassung der Pflanzenkammermessungen . . .	93
4.2	β -Pinen Messungen an der Aerosolkammer	95
4.2.1	Experimenteller Teil	95
4.2.2	Ergebnisse der Aerosolkammermessungen	98
4.2.3	Diskussion der Ergebnisse	101
4.2.4	Zusammenfassung der Aerosolkammermessungen . . .	109
4.3	Messungen atmosphärischer VOC im Rahmen der 1. Zeppelin-Kampagne	111
4.3.1	Ort und Zeit der Zeppelin-Kampagne	112
4.3.2	Experimenteller Teil	114
4.3.3	Ergebnisse der Messungen	120
4.3.4	Diskussion der Ergebnisse	123
4.3.5	Fazit der Altersbestimmungen	157
4.3.6	Zusammenfassung der Zeppelin-GC-IRMS Messungen .	158
A	Fortpflanzung des Fehlers der Referenzgasmessung	159
B	Präzision und Genauigkeit	161
B.1	Gasstandards	161
B.2	Pflanzenkammermessungen	164

C	Zeppelinkampagne: Daten	165
C.1	Häufigkeitsverteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte	168
C.2	Höhenprofile	171

Kapitel 1

Das Verhältnis stabiler Isotope in VOC

1.1 Spurengase in der Atmosphäre

Seit der Entdeckung Lavoisiers (1779), dass Luft kein reines Element ist, sondern aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, wurden unzählige Bestandteile der Luft identifiziert. Die meisten dieser Substanzen machen weniger als ein Prozent der Luft aus und werden daher Spurengase genannt. Unter diesen Spurengasen haben Argon und Kohlendioxid den größten Anteil. Der verbleibende Teil hat zwar nur einen geringen Anteil am Volumen der Erdatmosphäre, jedoch besteht er aus zehntausenden unterschiedlicher Komponenten, die lokal und global die chemischen Prozesse in der Atmosphäre bestimmen.

1.1.1 Flüchtige Organische Verbindungen in der Atmosphäre

Gegenstand dieser Arbeit ist das Verhältnis stabiler Isotope in flüchtigen organischen Verbindungen (engl.: volatile organic compounds; VOC). Obwohl es bisher keine feste internationale Definition für den Ausdruck VOC gibt, versteht man darunter im Allgemeinen kohlenstoffhaltige Verbindungen

mit weniger als 15 Kohlenstoffatomen, die bei atmosphärischem Druck einen Siedepunkt von weniger als 260°C haben und deren Dampfdruck bei 25°C größer als 10 Pa ist [Williams and Koppmann, 2007]. Diese Definition liegt auch dieser Arbeit zugrunde. Dort, wo von oxidierten organischen Verbindungen die Rede ist, wird auch die Abkürzung OVOC (engl.: oxygenated volatile compound) verwendet. Eine Ausnahme von obiger Definition bilden die drei häufigsten kohlenstoffhaltigen Verbindungen Kohlendioxid, Methan und Kohlenmonoxid, die zwar allen Kriterien genügen, die aber nicht zu den VOC gezählt werden.

1.1.2 Die Bedeutung von VOC in der Atmosphäre

Obwohl VOC in der Erdatmosphäre überwiegend in Konzentrationen zwischen einigen 10 ppbv (engl.: parts per billion by volume, 10^{-9}) und einigen pptv (engl.: parts per trillion by volume, 10^{-12}) vorkommen, haben sie maßgeblichen Einfluss auf das Leben der Menschen und deren Umwelt. VOC sind in der Lage, in Verbindung mit Stickstoffoxiden Ozon zu bilden, das für Mensch, Tier und Pflanze giftig ist [Haagen-Smit, 1952]. In der Stratosphäre vermögen halogenierte VOC das Gegenteil zu bewirken. Dort tragen sie zum Abbau von Ozon und dadurch zur Bildung des Ozonlochs bei [Molina and Rowland, 1974].

In Gebieten mit hohen VOC-Konzentrationen können VOC Partikel bilden, die als Nukleationskeime für Regentropfen dienen. Dies kann zu vermehrter Tropfenbildung in Regenwolken führen, wodurch sich die Reflektivität der Wolkendecke ändern kann. Weiterhin können VOC an bestehenden Luft-Aerosolen anhaften und deren Reflektivität steigern oder verringern. Organische Spurengase spielen daher eine wichtige Rolle in der Bestimmung der Aerosolalbedo, wodurch sie auch einen unmittelbaren Einfluss auf das Erdklima haben [Williams and Koppmann, 2007].

Trotz der großen Bedeutung der VOC für die Menschen und ihre Umwelt sind viele der Prozesse, die sie in der Atmosphäre durchlaufen, noch nicht

vollständig verstanden. Die Aufgabe der aktuellen Forschung ist es daher, diese Vorgänge besser zu verstehen und in bestehende Klima- und Wettermodelle einzubinden. Hierdurch könnten Vorhersagen gemacht werden, die z. B. zur Reduzierung von Ozon beitragen.

1.1.3 VOC-Quellen in der Atmosphäre

Die Zahl der VOC-Quellen auf der Erde ist unüberschaubar. Nahezu jede menschliche Aktivität, sogar das Atmen, aber auch die meisten pflanzlichen Prozesse sind mit der Emission von VOC in die Atmosphäre verbunden ([Fraser et al., 1998], [Singer et al., 1999], [McDonald et al., 2003], [Barker et al., 2006], [Fuentes et al., 2000], [Guenther et al., 1995]). Die einfachste Einteilung, die man für VOC-Quellen daher machen kann, ist die Unterscheidung anthropogener und biogener Quellen.

Den Hauptanteil (ca. 40 %) an der anthropogenen Erzeugung von VOC hat die Nutzung fossiler Energien wie Öl, Kohle und Gas. Vor allem die (unvollständige) Verbrennung fossiler Energieträger setzt eine Vielzahl organischer Verbindungen frei. Daneben sind auch Leckagen bei der Verarbeitung und beim Transport von Lösungsmitteln oder Treibstoffen eine Quelle atmosphärischer VOC. Der globale Eintrag anthropogener VOC in die Erdatmosphäre wird auf ca. 186 Tg/a geschätzt [Reimann and Lewis, 2007]. Nach der Nutzung fossiler Energieträger ist die Verbrennung von Biomasse die größte Quelle anthropogener VOC. Kohlenwasserstoffe, die bei dieser Verbrennung entstehen, tragen global mit ca. 25 % zu den jährlichen Emissionen anthropogener VOC bei [Reimann and Lewis, 2007]. In tropischen Regionen, in denen der Beitrag von Verkehr und Industrie nur gering ist, macht die Verbrennung von Biomasse den größten Teil der VOC Emission aus. Vor allem Savannenbrände und die Brandrodung des Regenwaldes spielen dabei eine wichtige Rolle [Koppmann et al., 2005].

Anthropogene VOC Emissionen bestehen überwiegend aus Alkanen, Aromaten und Alkenen [Williams and Koppmann, 2007]. Alkane – unter diesen vor

allem Ethan – sind dabei wegen ihrer hohen atmosphärischen Lebensdauern am häufigsten vertreten [Rudolph, 1995].

Den mit Abstand größten Einfluss auf den globalen VOC-Haushalt haben biogene Emissionen. Die Menge der jährlich aus biogenen Quellen emittierten VOC wird auf 1150 Tg Kohlenstoff (TgC) geschätzt. Die Hauptquellen für biogene VOC stellen Wälder dar. Sie emittieren fast 75 % der gesamten biogenen VOC [Guenther et al., 1995]. Pflanzliche Emissionen von Sträuchern, Mosen und Gras bilden den überwiegenden Teil der übrigen biogenen Quellen. Ebenfalls zu diesen Quellen gehören auch Nutzpflanzen, wodurch die Unterteilung in anthropogene und biogene Quellen nicht immer eindeutig ist. Die Weltmeere haben, obwohl sie den Großteil der Erdoberfläche bedecken, nur eine untergeordnete Bedeutung als Quelle für atmosphärische VOC [Guenther et al., 1995]. Arnold *et al.* (2009) schätzten die Menge des von Phytoplankton und Seegrass [Bonsang et al., 1992] emittierten Isopren auf 0,3 TgC bis 1,9 TgC pro Jahr.

Isopren bildet den größten Teil biogener VOC. Es macht fast 44 % der globalen Emissionen aus. Als nächst häufigstes Emissionsprodukt folgen Monoterpene, die in der Summe ca. 11 % zum globalen VOC Haushalt beitragen [Guenther et al., 1995].

1.1.4 Wichtige Abbaumechanismen von VOC

Der wichtigste Abbaumechanismus von VOC in der unteren Atmosphäre ist die chemische Oxidation durch das Hydroxylradikal OH, gefolgt von der Oxidation durch Ozon (O_3), NO_3 sowie durch Halogene wie z. B. Chlor. In stark verschmutzten Regionen kann die Oxidation durch Ozon an Bedeutung gewinnen. Nachts, wenn keine Photolyse stattfinden kann, bei der Ozon und OH Radikale gebildet werden, stellt neben der Reaktion mit verbleibendem O_3 die Reaktion mit NO_3 den wichtigsten Abbaumechanismus dar.

Für den Abbau von VOC durch OH gibt es generell zwei mögliche Wege: Ers-

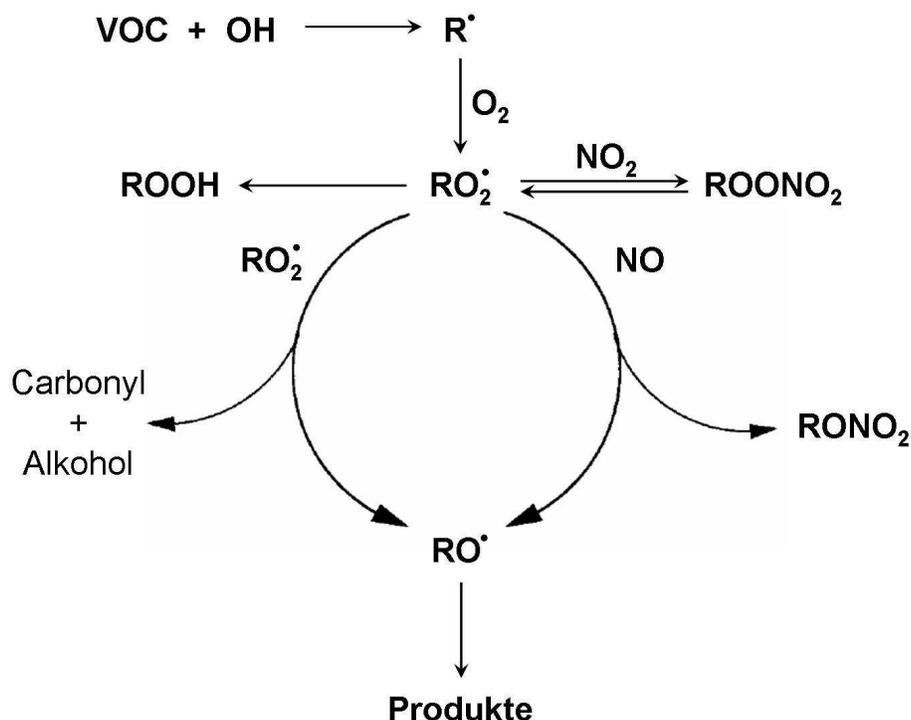


Abbildung 1.1: Allgemeiner Reaktionsweg eines VOC nach der Oxidation durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms oder die Anlagerung eines OH-Moleküls. (frei nach Atkinson *et al.* (2003))

tens die Abstraktion eines Wasserstoffatoms und zweitens die Anlagerung des OH Radikals an das Molekül. Alkane, die einen großen Teil anthropogener VOC ausmachen, werden überwiegend durch die Wasserstoffabstraktion oxidiert, während VOC, die eine Kohlenstoffdoppelbindung enthalten, was bei vielen biogenen VOC der Fall ist, meist durch OH-Anlagerung oxidiert werden [Atkinson and Arey, 2003]. Der Reaktionsweg eines durch OH-Anlagerung oder Wasserstoffabstraktion oxidierten VOC ist schematisch in Abbildung 1.1 dargestellt.

Als primäres Produkt der Reaktion mit OH entsteht ein Alkyl-Radikal (R^\bullet), das mit Sauerstoff zu einem Alkyl-Peroxy-Radikal weiterreagiert (RO_2^\bullet). Dieses Alkyl-Peroxy-Radikal kann dann entweder mit einem anderen Alkyl-Peroxy-Radikal, oder mit NO, NO_2 oder HO_2 reagieren. Die Reaktionen mit

HO_2 und NO_2 führen zu einem relativ stabilen Peroxid bzw. Peroxy-Nitrat. Diese Verbindungen können als Reservoir für Produkte der VOC-Oxidation dienen und vom Regen aus der Atmosphäre ausgewaschen werden. Die Reaktionen mit NO oder RO_2^\bullet können entweder ein Alkyl-Nitrat (RONO_2) oder ein Alkoxy-Radikal bilden. Das Alkyl-Nitrat ist wieder relativ stabil und kann durch Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Das Alkoxy-Radikal kann in eine Vielzahl anderer Produkte zerfallen, darunter auch NO_2 , das zur Bildung von Ozon führt.

Weitere Verlustmechanismen atmosphärischer VOC sind die trockene und die nasse Deposition. Hierbei werden VOC durch Anhaftung an Oberflächen oder durch Auswaschen mit Regen aus der Atmosphäre ausgetragen. Die Deposition spielt gegenüber der Oxidation aber nur eine untergeordnete Rolle ([Doskey et al., 2004], [Muller, 1992], [Cousins and Mackay, 2001], [Kieber et al., 2002]).

Wie für VOC stellt auch für OVOC die Reaktion mit OH-Radikalen den wichtigsten Abbaumechanismus in der unteren Atmosphäre dar. Im Fall gesättigter OVOC beginnt der Abbauprozess mit der Abstraktion eines Wasserstoffatoms durch ein OH-Molekül. Im Fall ungesättigter OVOC beginnt der Prozess mit dem Einbau des OH-Moleküls an der Stelle einer Doppelbindung. Ungesättigte OVOC können auf diese Weise auch durch Ozon (bzw. nachts durch NO_3) oxidiert werden. Da OVOC polar sind wechselwirken sie stark mit Aerosol-Partikeln und sind wasserlöslich. Daher spielt für OVOC die Nassdeposition eine wichtige Rolle beim atmosphärischen Abbau [Seinfeld and Pandis, 2000]. Wie auch bei VOC spielt bei OVOC die Trockendeposition nur eine untergeordnete Rolle. Einzige Ausnahme bildet hierbei Methanol. Die mittlere Lebenszeit von Methanol bezüglich der Trockendeposition wird auf ca. 24 Tage geschätzt [Heikes et al., 2002] und ist daher vergleichbar mit seiner mittleren Lebenszeit bezüglich der Reaktion mit OH, die ca. 18 Tage beträgt. Beide Prozesse führen daher auch zu einem vergleichbaren Abbau von Methanol in der Atmosphäre.

1.2 Die Analyse des Verhältnisses stabiler Isotope

Die Analyse des Verhältnisses stabiler Isotope in Spurengasen ist ein vielversprechendes Werkzeug zum besseren Verständnis physikalischer und chemischer Prozesse in der Atmosphäre. Die Änderung des Isotopenverhältnisses im Fortgang einer chemischen Reaktion gestattet Aussagen über die mittlere Verweildauer einer Substanz in der Atmosphäre. Diese Änderung der isotopischen Zusammensetzung einer Substanz als Folge einer chemischen Reaktion bezeichnet man als kinetischen Isotopeneffekt (KIE). Ist der KIE einer Reaktion bekannt, ist es möglich, zu erkennen, ob die Konzentration einer beobachteten Substanz aufgrund ihres (photo-) chemischen Abbaus oder aufgrund der Verdünnung durch andere Luftmassen abnimmt. Darüberhinaus lassen sich mit Hilfe des KIE aus Messungen des Isotopenverhältnisses Aussagen über chemische Prozesse in der Atmosphäre machen. Hierdurch ist es also möglich, sowohl chemische Vorgänge in der Atmosphäre besser zu verstehen als auch atmosphärische Transportmodelle zu überprüfen.

Ferner lassen sich einigen VOC aus bestimmten Quellen charakteristische Isotopenverhältnisse zuordnen. Dies wird es in Zukunft vielleicht ermöglichen, anhand des Verhältnisses stabiler Isotope konkrete Aussagen über die Herkunft einer bestimmten Substanz zu machen.

1.2.1 Anwendung auf atmosphärische VOC

Während das Verhältnis stabiler Isotope für einige atmosphärische Spurengase wie zum Beispiel von CO, CO₂ oder Methan (CH₄) schon seit einigen Jahrzehnten untersucht wird kann ([Stevens et al., 1972], [Keeling et al., 1979], [Francey et al., 1999], [Brenninkmeijer et al., 1995]), fanden die ersten Messungen des ¹³C/¹²C -Verhältnisses atmosphärischer VOC erst Ende der 90'er Jahre statt [Rudolph et al., 1997]. Die genaue Bestimmung des Isotopenverhältnisses in VOC erfordert deren vollständige komponentenweise Trennung und die Umwandlung in ein Gas (z. B. CO₂), das von einem Isoto-

penmassenspektrometer analysiert werden kann. Erstmals technisch realisiert wurde ein solches System von Barrie *et al.* (1984), die einen Gaschromatographen (GC) mit einem Verbrennungsofen koppelten und diesen direkt an ein “continuous flow” Isotopen-Massenspektrometer (engl.: Isotope Ratio Mass Spectrometer, IRMS) anschlossen. Die Anwendung eines solchen Systems auf atmosphärische VOC-Messung gelang erstmals Rudolph *et al.* (1997), die den Aufbau mit einem kryogenen Anreicherungssystem kombinierten und so die benötigten großen Probenmengen verarbeiten konnten. Auf dem Konzept dieses Gerätes beruht auch das im Rahmen dieser Arbeit verwendete System (vgl. Abschnitt 2.1). Kurz nach den Messungen von Rudolph *et al.* (1997) in Neuseeland folgten Messungen von Tsunogai *et al.* (1999), die Luftproben untersuchten, die an der japanischen Küste und auf dem offenen Meer gesammelt wurden.

Obwohl seit diesen ersten Untersuchungen die Zahl der Messungen stetig wächst, beschränken sich die bis heute durchgeführten Analysen atmosphärischer VOC auf einige wenige urbane und ländliche Gebiete in Kanada, Neuseeland, Irland, Japan und Deutschland. Tabelle 1.1 gibt eine Übersicht über die bisher veröffentlichten Messungen atmosphärischer VOC.

Eine Übersicht über die bisherige Entwicklung und den aktuellen Stand der Isotopenanalyse von VOC findet sich in Goldstein und Shaw (2003).

Neben der Untersuchung des Isotopenverhältnisses von VOC in der Atmosphäre wird seit einigen Jahren bei Messungen im Labor auch untersucht, wie sich das Isotopenverhältnis verschiedener VOC bei der Reaktion mit OH-Radikalen, Ozon und Chlor verändert ([Rudolph *et al.*, 2000], [Saueressig *et al.*, 2001], [Iannone *et al.*, 2003], [Anderson *et al.*, 2004a], [Anderson *et al.*, 2004a], [Iannone *et al.*, 2008]). Diese Reaktionen bilden die Grundlage für den chemischen Abbau von VOC in der Atmosphäre. Fisseha *et al.* (2009) gelang es erstmalig, noch einen Schritt weiter zu gehen und auch die isotopische Zusammensetzung der aus dem Oxidationsprodukt von β -Pinen und Ozon gebildeten Aerosole zu analysieren (s. Abschnitt 4.2).

Tabelle 1.1: Übersicht der bisher veröffentlichten Messungen des Verhältnisses stabiler Isotope in atmosphärischen VOC

Land	Region	Typ	
Kanada	Toronto	Stadt	[Rudolph et al., 2000], [Rudolph et al., 2002]
Kanada	Vancouver	Stadt	[Rudolph et al., 2003]
Neuseeland	Wellington	Stadt	[Rudolph et al., 1997]
Japan	Nagoya	Stadt	[Tsunogai et al., 1999]
Japan	Tokyo	Stadt	[Tsunogai et al., 1999]
Irland	Belfast	Stadt	[Redeker et al., 2007]
Kanada	Ontario	Wald	[Rudolph et al., 2003]
Irland	Crossgar	Wald	[Redeker et al., 2007]
Irland	Hillsborough	ländlich	[Redeker et al., 2007]
Deutschland	Jülich	Wald	[Iannone, 2008]
Neuseeland	Baring Head	Küste	[Rudolph et al., 1997]
Japan	Tokyo	Küste	[Tsunogai et al., 1999]
Irland	Mace Head	Küste	[Redeker et al., 2007]
Kanada	Alert	arktisch	[Thompson et al., 2003]
Japan	w. nord Pazifik	Meer	[Tsunogai et al., 1999], [Saito et al., 2002]

1.2.2 Die δ -Notation

Die isotopische Zusammensetzung eines Stoffes wird durch das Verhältnis der Häufigkeiten des selteneren Isotops zum überwiegend vorkommenden beschrieben, im Fall des Kohlenstoffs also als das Verhältnis der Konzentrationen des selteneren ^{13}C -Isotops zum häufigeren ^{12}C -Isotop.

$$R = \frac{[^{13}\text{C}]}{[^{12}\text{C}]} \quad (1.1)$$

Geläufiger ist jedoch die Angabe des selteneren Isotops in Prozent des gesamten Vorkommens. So hat zum Beispiel das schwerere ^{13}C Isotop des Kohlenstoffs einen Anteil von ca. 1,1% am gesamten auf der Erde vorkommenden Kohlenstoff. Aus überwiegend historischen Gründen wird auf die (SI konforme) Angabe von Isotopenverhältnissen in Atomprozent in den meisten

wissenschaftlichen Veröffentlichungen jedoch zu Gunsten der erstmals von Urey [Urey, 1948] benutzten δ -Notation verzichtet. Diese gibt das Isotopenverhältnis relativ zu einem bekannten Standard an. Da dies, die in der Literatur geläufige Notation ist, folgt auch die vorliegende Arbeit der δ -Notation. Es gibt allerdings auch Argumente, die für eine Darstellung in Atomprozent und gegen die δ -Notation sprechen (vgl. [Slater et al., 2001]).

Der δ -Wert eines bestimmten Isotops ist definiert als die in Promille angegebene Abweichung des Isotopenverhältnisses des untersuchten Stoffes von einem bekannten Standard. Für Kohlenstoff mit seinen stabilen Isotopen ^{13}C und ^{12}C ist der δ -Wert wie folgt definiert:

$$\delta(^{13}\text{C}) = \frac{R_p - R_{std}}{R_{std}} \cdot 1000\text{‰} \quad (1.2)$$

R ist hier das in Gleichung 1.1 definierte Verhältnis und die Indizes p und std stehen für Probe bzw. Standard. Ein höheres $\delta(^{13}\text{C})$ bedeutet gemäß dieser Definition auch einen höheren ^{13}C Anteil in der untersuchten Probe, das heißt die Probe ist isotopisch schwerer als der Standard. Ist der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert positiv, bedeutet dies, dass der ^{13}C Anteil in der untersuchten Probe größer ist als im verwendeten Standard. Für atmosphärische VOC waren alle bisher gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte negativ. Bei den meisten dieser Verbindungen lagen die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen -20‰ und -35‰ . Rudolph *et al.* (1997) fanden allerdings auch Werte von $-6,7 \text{‰}$ für Propan und $-43,5 \text{‰}$ für Chlor-methan am Baring Head auf Neuseeland [Goldstein and Shaw, 2003].

Als Standardreferenzmaterial für $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ Analysen wurde zunächst ein aus Fossilien gewonnenes Calciumcarbonat aus der Pee Dee Gebirgsformation in South Carolina (USA) vorgeschlagen [Craig, 1957], das wegen seiner Herkunft kurz als PDB (Pee Dee Belemnite) bezeichnet wird. Nachdem das Originalmaterial dieses Standards erschöpft war, wurde stattdessen ein Kalkstein (NBS-19) benutzt, dessen isotopische Zusammensetzung sowohl für Kohlenstoff als auch für Sauerstoff relativ zu PDB exakt bestimmt wurde. Auf der Basis dieses Standardmaterials wurde von der International Atomic Energy Agency (IAEA) mit Sitz in Wien die heute gebräuchliche Vienna -PDB

(VPDB) Skala eingeführt [Coplen, 1994]. Mittlerweile vertreibt die IAEA ca. 30 verschiedene Materialien, deren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten relativ zu VPDB exakt bestimmt wurden [IAEA, 2004]. Diese Vielzahl an Standardmaterialien ist nötig, da es für genaue Messungen wichtig ist, dass Probe und Standardmaterial einen möglichst ähnlichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert besitzen, da einige der weiter unten ausgeführten Korrekturen dies voraussetzen. Details zu dem in dieser Arbeit verwendeten Referenzgas finden sich in 3.2.

In dieser Arbeit wurde als Referenzgas kein international anerkanntes Standardmaterial verwendet, sondern hochreines CO_2 (Air Liquide GmbH, Deutschland), das gegen einem internationalen Standard kalibriert wurde. Dies führt zwar zu einer geringfügig größeren Messunsicherheit, hat jedoch den Vorteil, dass dieses Referenzgas in großen Mengen zur Verfügung steht und leicht zugänglich ist. Im Labor gemessen wird daher nicht direkt der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert bezüglich des VPDB-Standards, sondern der zum Referenzgas relative Wert $\delta(^{13}\text{C})_{p\text{-}rev}$. Gleichung 1.2 muss also umindiziert werden und lautet nun

$$\delta(^{13}\text{C})_{p\text{-}rev} = \frac{R_p - R_{ref}}{R_{ref}} \cdot 1000. \quad (1.3)$$

Mit dem bekannten δ -Wert des benutzten Referenzgases relative zum internationalen Standard ($\delta(^{13}\text{C})_{ref\text{-}vpdb}$) lässt sich der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert der Probe bezüglich VPDB berechnen:

$$\delta(^{13}\text{C})_{p\text{-}VPDB} = \delta(^{13}\text{C})_{p\text{-}rev} + \delta(^{13}\text{C})_{rev\text{-}VPDB} + \left(\frac{\delta(^{13}\text{C})_{p\text{-}rev} \cdot \delta(^{13}\text{C})_{rev\text{-}VPDB}}{1000} \right) \quad (1.4)$$

Eine weitere Korrektur ist notwendig, da die Moleküle $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ im Massenspektrometer nicht unterschieden werden können. Dafür werden neben der Häufigkeit des $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ -Moleküls (Masse 44) zusätzlich auch die der Moleküle $^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}$ gemessen und mit der erstmals von Craig (1957) veröffentlichten Methode korrigiert. Craig folgerte aus theoretischen Überlegungen ([Craig, 1954], [Bigeleisen, 1952]) einen quadratischen Zusammenhang zwischen dem Fraktionierungsfaktor des ^{18}O und des

1.2. DIE ANALYSE DES VERHÄLTNISSSES STABILER ISOTOPE

^{17}O . Für einen bekannten Standard (*std*) und eine unbekannte Probe (*p*) formulierte er folgenden Zusammenhang:

$$\frac{{}^{17}R_p}{{}^{17}R_{std}} = \left(\frac{{}^{18}R_p}{{}^{18}R_{std}} \right)^{\frac{1}{2}} = (1 + \delta(^{18}\text{O}))^{\frac{1}{2}} \approx 1 + \frac{1}{2} \cdot \delta(^{18}\text{O}) \quad (1.5)$$

Wobei ${}^{17}R_x$ und ${}^{18}R_x$ die analog zu Gleichung 1.1 definierten Verhältnisse der Massen 17 und 18 sind. Mit diesem Zusammenhang lässt sich nun der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert einer CO_2 -Probe aus dem gemessenen Wert

$$\delta_{45} = \left(\frac{{}^{45}R_p}{{}^{45}R_{std}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (1.6)$$

errechnen [Craig, 1957]:

$$\delta(^{13}\text{C}) = \left[\frac{{}^{45}R_{std}}{{}^{13}R_{std}} \right] \cdot \delta_{45} - \frac{1}{2} \left[\frac{{}^{17}R_{std}}{{}^{13}R_{std}} \right] \cdot \delta(^{18}\text{O}) \quad (1.7)$$

Der Wert für $\delta(^{18}\text{O})$ lässt sich hierbei aus dem Verhältnis $\frac{{}^{46}R}{{}^{44}R}$ bestimmen. Zahlenwerte für die beiden in eckigen Klammern stehenden Terme fand Craig durch die Analyse von atmosphärischem CO_2 , wobei er aus Solnhofener Kalkstein gewonnenes CO_2 als Standard benutzte [Craig, 1957]. Ersetzt man in (1.7) die Verhältnisterme in eckigen Klammern durch diese Werte, erhält man für Messungen gegen den VPDB¹ Standard für die ^{17}O -Korrektur die Formel:

$$\delta(^{13}\text{C}) = 1,0676 \cdot \delta_{45} - 0,0338 \cdot \delta(^{18}\text{O}) \quad (1.8)$$

Matsuhisa *et al.* (1978) benutzten bei der Untersuchung des Sauerstoffisotopenaustauschs von Wasser und Quarz die allgemeiner Form von Gleichung (1.5)

$$\frac{{}^{17}R_1}{{}^{17}R_2} = \left(\frac{{}^{18}R_1}{{}^{18}R_2} \right)^a \quad (1.9)$$

und schätzen für *a* Werte zwischen 0,50 und 0,53 ab. Ausgehend von dieser Arbeit bestimmten Santrock *et al.* (1985) den Wert $a = 0,516$ und

¹Ursprünglich in [Craig, 1957]: PDB

formulierten eine iterative Korrekturmethode, da die exakten Gleichungen für die ^{13}C nicht analytisch lösbar sind. Heute sind beide Korrekturmetho- den in Gebrauch (vgl. Werner und Brand (2001)). Die in dieser Arbeit ver- wendete Software benutzt die Korrektur nach Craig. Der Unterschied der beiden Korrekturmetho- den liegt für Substanzen mit einem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert in der Größenordnung von -30 ‰ bei ungefähr $0,01\text{ ‰}$ und ist damit ver- nachlässigbar klein.

1.2.3 Bestimmung von $\delta(^{13}\text{C})$ in atmosphärischen VOC

Während sich die Analyse stabiler Isotope, speziell die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse auf anderen Gebieten, wie zum Beispiel bei der Authentifizierung von Lebens- mitteln bereits als gängiges Werkzeug etabliert hat [Ghidini et al., 2006], steht die Anwendung auf atmosphärische VOC noch sehr am Anfang. Dies liegt zum einen an dem technischen Aufwand, der betrieben werden muss, um das Verhältnis stabiler Isotope von VOC in atmosphärischen Konzentratio- nen zu bestimmen, zum anderen aber auch an der Komplexität des Zusam- menwirkens chemischer und physikalischer Prozesse in der Atmosphäre. Die Beschaffenheit der Atmosphäre kann räumlich und zeitlich stark variieren. Die Interpretation von $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen erfordert daher Daten von VOC- Quellen, die bis heute aber nur in sehr geringem Umfang existieren. Vor allem in der planetaren Grenzschicht kommt es nicht nur zur Vermengung verschiedener Gase, sondern auch zur Vermischung gleicher Substanzen aus unterschiedlichen Quellen, die auf ihrem Weg durch die Atmosphäre unter- schiedliche chemische Prozesse durchlaufen haben. Um das Verhalten atmo- sphärischer Spurengase zu verstehen, ist daher ein besseres Verständnis dieser Zusammenhänge wichtig. Die Analyse stabiler Isotopenverhältnisse stellt in diesem Bemühen ein vielversprechendes Hilfsmittel dar. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse vermag zum einen Hinweise auf die chemische Umsetzung eines Stoffes zu geben (vgl. Abschnitt 1.2.4) und zum anderen auch Aussagen über Quellen und Transport einer Substanz zu machen.

1.2.4 Der Kinetische Isotopeneffekt

Bei genauer Betrachtung zeigen sich bei Molekülen, die eine unterschiedliche Zahl schwerer Isotope an verschiedenen Positionen besitzen (Isotopologe, bzw. Isotopomere), kleine aber dennoch messbare Unterschiede in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, die durch den etwas schwereren Kern eines der beteiligten Atome hervorgerufen werden. Dieser Effekt tritt sowohl bei Gleichgewichts- als auch bei kinetischen Reaktionen auf, wobei der kinetische Isotopen-Effekt (KIE) bei chemischen Reaktionen atmosphärischer VOC jedoch deutlich dominiert (vgl. [Rudolph, 2007]). Der Grund dafür, dass sich die chemischen Eigenschaften eines Moleküls ändern, wenn eines seiner Atome gegen ein schwereres Isotop ausgetauscht wird, liegt in der Änderung der Nullpunktsenergie der betroffenen Bindungen. In einem aus gegeneinander schwingenden Atomen bestehenden Molekül besetzt ein schwereres Isotop in der Regel ein etwas niedrigeres Nullpunktsenergieniveau als das leichtere Atom (s. Abbildung 1.2). Diese Änderung der Nullpunktsenergie wirkt sich auf die Dissoziationsenergie der betroffenen Bindung aus. Eine chemische Reaktion, die eine solche Bindung angreift, muss eine geringfügig höhere Energiemenge aufbringen um sie aufzubrechen. Dies wiederum bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für diese Reaktion etwas kleiner ist als bei Bindungen zwischen leichten Isotopen. Die Reaktion mit dem schwereren Isotop läuft also etwas langsamer ab als die mit dem leichteren.

Konkret lässt sich dieser Effekt durch den Reaktions- oder Geschwindigkeitskoeffizienten einer Reaktion ausdrücken. Der Geschwindigkeitskoeffizient (k) einer Reaktion $A + B \rightarrow C$ ist durch die Gleichung

$$\frac{d}{dt}[C] = {}^C k[A][B] \quad (1.10)$$

definiert, wobei der hochgestellte Index C an k eine Reaktion mit einer Kohlenstoffbindung kennzeichnen soll. Damit kann der kinetische Isotopeneffekt

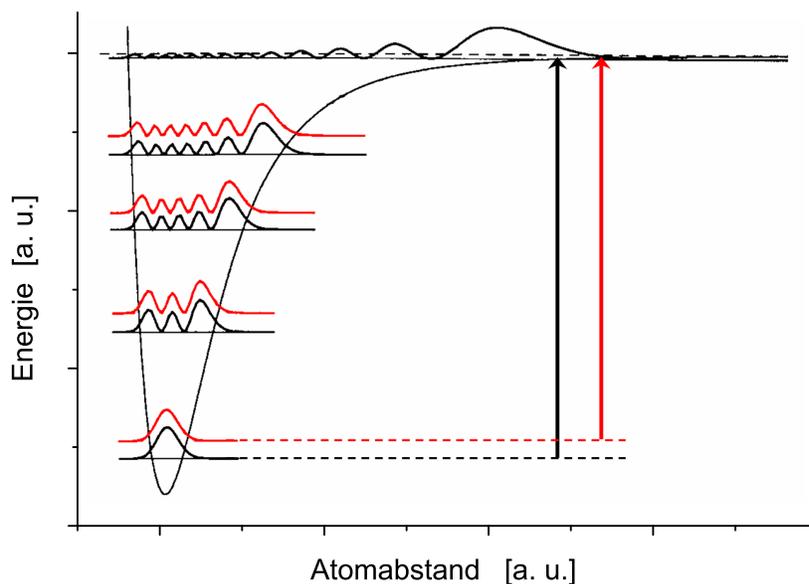


Abbildung 1.2: Energietermschema eines zweiatomigen Moleküls: Schwerere Isotope (schwarz) besetzen etwas niedrigere Energieniveaus als leichtere Isotope (rot). Bindungen mit schwereren Isotopen besitzen daher höhere Dissoziationsenergien (nach [Bernath, 1995]).

(KIE) wie folgt definiert werden:

$$KIE = \frac{{}^{12}C_k}{{}^{13}C_k} \quad (1.11)$$

Anders als bei der Definition des Isotopenverhältnisses in Gleichung 1.1 steht hier der Koeffizient für das häufigere Isotop im Zähler. Dieser Konvention folgend spricht man daher von einem normalen Isotopieffekt, wenn der $KIE > 1$ ist. In den seltenen Fällen, in denen eine chemische Reaktion das schwerere Isotop bevorzugt ($KIE < 1$) spricht man von einem anomalen oder inversen Isotopieffekt. Da der KIE für atmosphärische VOC meist sehr klein ist, benutzt man statt dessen auch eine zur δ Notation analoge Darstellung

in Promille [Rudolph, 2007]:

$$\epsilon = \left(\frac{{}^{12}\text{C}k}{{}^{13}\text{C}k} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰} \quad (1.12)$$

Die Darstellung des KIE durch ϵ birgt zwar die Gefahr der Verwechslung mit dem durch δ ausgedrückten Isotopenverhältnis, erlaubt allerdings auch das gemeinsame Verrechnen beider Größen (s. u.).

Erste KIE-Messungen atmosphärisch relevanter VOC mit OH-Radikalen wurden 2000 von Rudolph *et al.* veröffentlicht [Rudolph *et al.*, 2000]. Kurze Zeit später folgten weitere KIE-Messungen von Reaktionen von VOC mit OH sowie für Reaktionen mit Ozon und Chlor, die nach OH die wichtigsten Reaktionspartner für VOC in der Atmosphäre sind ([Iannone *et al.*, 2003], [Anderson *et al.*, 2004a], [Anderson *et al.*, 2004b], [Anderson, 2005], [Anderson *et al.*, 2007], [Iannone *et al.*, 2008]).

1.2.5 Quellencharakterisierung

Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse von Spurengasen ist nicht nur hilfreich bei der Untersuchung chemischer Vorgänge in der Atmosphäre, sondern liefert auch zusätzlich Informationen über physikalische Prozesse wie Transport und Verdünnung. Ist der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert eines VOC zum Zeitpunkt seiner Emission bekannt, so erlaubt die Analyse des Isotopenverhältnisses die Unterscheidung zwischen der Verdünnung dieser Substanz und der (photo-) chemischen Umwandlung des Stoffes. Durch die isotopische Charakterisierung einer VOC-Quelle ist es daher möglich, den geographischen Ursprung eines untersuchten VOC zu bestimmen. Dazu ist es notwendig die kinetischen Eigenschaften, das heißt die Rate, mit der sich der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert während einer chemischen Reaktion ändert, zu kennen. Ist diese bekannt, lassen sich Annahmen über die mittlere Verweildauer eines VOC in der Atmosphäre machen, womit auch Rückschlüsse auf die vorherrschenden Transportprozesse gezogen werden können.

Bis zum heutigen Tag ist die Menge der $\delta(^{13}\text{C})$ -Analysen atmosphärischer VOC-Quellen noch sehr überschaubar und nur auf wenige Regionen der Welt beschränkt (s. Tabelle 1.1). Die bei diesen Untersuchungen gefundenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte lagen fast alle in dem Bereich zwischen -20‰ und -30‰ [Goldstein and Shaw, 2003]. Ausnahme war hier nur Acetylen, das bei Messungen von Tsunogai *et al.* (1999) und Redeker *et al.* (2007) einen Wert von ca. -5‰ aufwies. Bei der Untersuchung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von VOC, die bei der Verbrennung von Biomasse emittiert wurden, fanden Czapiewski *et al.* (2002) für Ethin ebenfalls sehr hohe Werte ($-3,6\text{‰} - 7,7\text{‰}$). Insgesamt bestimmten sie $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für ca. 20 VOC, die bei der Verbrennung von Eukalyptus- und Musasa-Holz freigesetzt wurden. Mit Ausnahme von Ethin und Methylchlorid lagen fast alle $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in einem Intervall von $\pm 1,5\text{‰}$ um den Wert herum, der in einer Bulk-Analyse für die betreffende Holzart bestimmt wurde.

Mit einigen Ausnahmen liegen also die meisten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in einem sehr engen Bereich, wodurch es schwierig ist, VOC einer bestimmten Quelle einen typischen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert zuzuordnen. Einen Anhaltspunkt für die Unterscheidung von biogenen und anthropogenen Quellen liefern jedoch die Messungen von Yeh und Epstein (1981) und von Smallwood *et al.* (2002), die Rohöl bzw. Benzin untersuchten. Sie ermittelten für Rohöl aus Quellen auf dem Festland $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen $-31,5\text{‰}$ und $-29,9\text{‰}$. Smallwood *et al.* bestimmten für 16 verschiedene Bestandteile von Benzin $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen $-30,4\text{‰}$ und $-28,3\text{‰}$. Aufgrund dieser Messungen kann man davon ausgehen, dass ein Großteil der anthropogen erzeugten VOC ebenfalls $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in diesem Bereich haben.

Als Anhaltspunkt für biogen erzeugte VOC kann Isopren dienen. Für Isopren, das von Pflanzen in natürlicher, stressfreier Umgebung emittiert wurde, erwartet man $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen -30‰ und -27‰ [Rudolph *et al.*, 1997]. Bei Pflanzen, die bedingt durch Wassermangel und große Hitze unter Stress stehen, zeigte sich eine deutlich stärkere Fraktionierung [Funk *et al.*, 2004]. Von solchen Pflanzen synthetisiertes Isopren weist $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte um -35‰

auf. Affek und Yakir (2003) ermittelten bei Versuchen, die sie in CO₂-freier Luft mit einzelnen Myrte- und Kreuzdornästen durchführten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die zwischen -68,5 ‰ und -32,2 ‰ liegen.

Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte anderer biogener VOC wurden bisher nur von Keppler *et al.* (2004) veröffentlicht. Sie erhitzten Blattmaterial von verschiedenen europäischen Bäumen auf 225°C und analysierten die isotopische Zusammensetzung der freigesetzten VOC. Sie identifizierten drei nicht chlorierte VOC und bestimmten für sie die $\delta(^{13}\text{C})$ -Mittelwerte $(-31,8 \pm 4,5) \text{ ‰}$ (Aceton), $(-29,3 \pm 3,0) \text{ ‰}$ (Acetaldehyd) und $(-59,2 \pm 10,3) \text{ ‰}$ (Methanol).

1.2.6 Mittleres photochemisches Alter

Das mittlere photochemische Alter einer Substanz ist ein Maß für deren mittlere Verweildauer in der Atmosphäre. Eine Methode zur Berechnung des mittleren photochemischen Alters atmosphärischer Spurengase wurde erstmals von Rudolph und Czuba veröffentlicht [Rudolph and Czuba, 2000]. Ausgehend von der Gleichung

$$c_i = {}^0c_i \cdot e^{-t/\tau_i}, \quad (1.13)$$

die die exponentielle Abnahme der Konzentration c_i eines Spurengases i in einem Luftpaket des Alters t beschreibt, leiteten sie eine allgemeine Form dieser Gleichung für ein nicht homogenes Luftpaket her. Die Größen 0c und τ_i stehen hierbei für die Konzentration zur Zeit $t = 0$, bzw. für die Lebensdauer der betreffenden Substanz in der Atmosphäre. In einem Luftpaket, das aus verschiedenen Paketen mit unterschiedlichen chemischen Altern besteht, lässt sich die Konzentration c_i durch das normierte Integral über alle relevanten Einzelpakete und Alter beschreiben:

$$c_i = \frac{\int_0^\infty w(t) \cdot {}^0c_i e^{-t/\tau_i} dt}{\int_0^\infty w(t) dt} \quad (1.14)$$

Die Größe $w(t)$ beschreibt den Beitrag der jeweiligen Luftpakete des Alters t . Unter der Annahme $t \gg \tau$ lässt sich nun eine Zeit t_{max} definieren, ab der die Konzentration soweit abgenommen hat, dass die Substanz i keinen

nennenswerten Beitrag mehr zum Luftpaket liefert. Mit diesem Grenzwert lässt sich das Verhältnis zweier Substanzen i und j nun wie folgt definieren:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{\int_0^{t_{max}} w(t) {}^0c_i e^{-t\tau_i} dt}{\int_0^{t_{max}} w(t) {}^0c_j e^{-t\tau_j} dt} \quad (1.15)$$

Im Folgenden wird diese Gleichung nicht mehr auf zwei unterschiedliche Substanzen, sondern auf zwei Isotopomere derselben Substanz angewandt (vgl. Abschnitt 1.2.4). Ist c_i nun die Konzentration eines VOC mit einem ^{13}C -Atom und c_j die mit einem ^{12}C -Atom, so sind die Lebensdauern τ_i und τ_j sehr ähnlich, und man kann ein $\Delta\tau$ definieren, für das $\Delta\tau = \tau_i - \tau_j$ mit $\Delta\tau \ll 1$ gilt. Es folgt:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{\int_0^{t_{max}} w(t) {}^0c_i e^{-t/\tau + \Delta\tau} dt}{\int_0^{t_{max}} w(t) {}^0c_i e^{-t/\tau} dt} \quad (1.16)$$

Definiert man weiter $\Delta t = t - t_{mittel}$ und entwickelt den Exponentialterm in Gleichung 1.15 um $t = t_{mittel}$ so folgt bei Vernachlässigung aller höheren Terme:

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{{}^0c_i}{{}^0c_j} \cdot e^{t_{mittel}/\tau \cdot \Delta\tau/\tau} \quad (1.17)$$

Diese Gleichung lässt sich dergestalt umformen, dass man einen Ausdruck für den Umfang der chemischen Umsetzung in einem Luftpaket erhält:

$$\frac{t_{mittel}}{\tau} = \frac{\tau}{\Delta\tau} \cdot \left[\ln\left(\frac{c_i}{c_j}\right) - \ln\left(\frac{{}^0c_i}{{}^0c_j}\right) \right] \quad (1.18)$$

Wendet man nun die in Gleichung 1.4 gegebene Definition des δ -Wertes an, so folgt mit der Näherung $\ln(1 + \delta/1000) = \delta/1000$:

$$\frac{t_{mittel}}{\tau} = \frac{\tau}{\Delta\tau} \cdot \frac{(\delta_t - \delta_0)}{1000} \quad (1.19)$$

Hierbei sind δ_t und δ_0 die δ -Werte eines gegebenen VOC zu den Zeitpunkten t und t_0 . Drückt man die Lebensdauer τ durch die Ratenkonstante einer chemischen Reaktion mit einem Reaktanten X der Konzentration $[X]$ gemäß

1.2. DIE ANALYSE DES VERHÄLTNISSSES STABILER ISOTOPE

der Formel

$$\tau = 1 / ({}^X k \cdot [X]) \quad (1.20)$$

aus, so folgt aus der Definition des kinetischen Isotopeneffekts ϵ (Gleichung 1.11):

$$t_{\text{mittel}} \cdot [X] = \frac{\delta - \delta_0}{X_{\epsilon} \cdot X k} \quad (1.21)$$

Anstelle des Platzhalters X stehen bei atmosphärischen Prozessen die in Abschnitt 1.1.4 aufgeführten Reaktanten (OH, O₃, etc.). Ist also der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert eines VOC zum Zeitpunkt seiner Emission bekannt, ermöglicht es dieser Zusammenhang durch eine Messung des Isotopenverhältnisses und bei Kenntnis des betreffenden KIE eine Aussage über das mittlere „photochemische Alter“ der Substanz zu machen.

Kapitel 2

Experimenteller Aufbau

2.1 Das GC-IRMS

Die Analyse stabiler Isotope in atmosphärischen Spurengasen erfordert die Messung kleinster Massenunterschiede von teilweise sehr gering konzentrierten Substanzen. Die Anforderungen, die dies an die Messapparatur stellt, sind also (a) die Möglichkeit, auch große Probenmengen anzureichern, um das Problem der nur geringen, natürlich vorkommenden Konzentrationen zu bewältigen, (b) eine gute Auftrennung gesammelter Luftproben in ihre einzelnen Bestandteile und (c) eine hochempfindliche und präzise Massenbestimmung, um auch die Anteile der seltenen Isotope genau bestimmen zu können. Wie in Abschnitt 1.2.1 bereits ausgeführt wurde, vermag die Kombination eines Gaschromatographen mit einem Isotopenmassenspektrometer (engl.: Isotope Ratio Mass Spectrometer) alle drei Probleme zu lösen. Ein mehrstufiges Anreicherungssystem erlaubt die Verarbeitung großer Gasproben, die anschließend von einem Gaschromatographen in ihre Komponenten aufgetrennt werden können, und das im Folgendem genauer beschriebene IRMS liefert die notwendige Genauigkeit der Massenbestimmung.

Das GC-IRMS im Labor des ICG-2 des Forschungszentrums Jülich, an dem die Messungen durchgeführt wurden, ist eine Kombination aus einem kommerziell erhältlichen Isotopenmassenspektrometer (Isoprime IRMS, GV In-

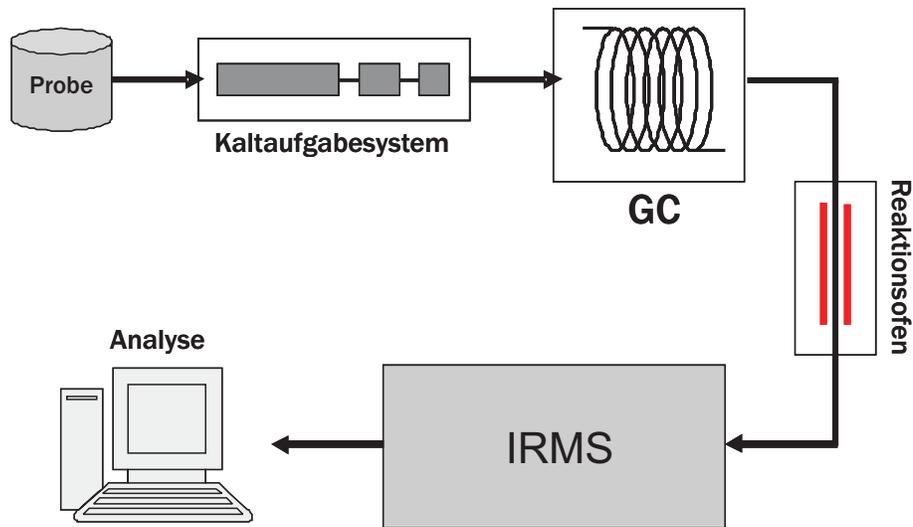


Abbildung 2.1: Schema des GC-IRMS: Die zu untersuchende Gasprobe wird im dreistufigen Kaltaufgabesystem konzentriert und von einem GC chromatographisch aufgetrennt. Im Reaktionsofen werden die einzelnen Komponenten zu CO_2 und Wasser oxidiert und das erhaltene CO_2 mit dem IRMS analysiert.

struments, Manchester, UK) und einem Gaschromatographen (Agilent 6890). Dem Einlass des GC wurde ein speziell entwickeltes Thermodesorptionssystem (TDSGL, Gerstel GmbH & Co.Kg., Mülheim an der Ruhr) hinzugefügt, mit dem VOC aus Luftproben gesammelt werden können, deren Volumen mehr als 140 l umfasst. Eine erste Veröffentlichung, die dieses System beschreibt, stammt von Iannone *et al.* (2007).

Im Folgenden werden die Funktionsweise des GC-IRMS und die Änderungen beschrieben, die am ursprünglichen Aufbau vorgenommen wurden. Die Arbeitsweise des GC-IRMS ist in Abbildung 2.1 anhand eines einfachen Schemas kurz skizziert.

Eine Gasprobe wird zunächst im dreistufigen Anreicherungssystem (Kaltaufgabesystem) aufkonzentriert. Dabei werden zunächst die Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff etc.) entfernt, indem nur die schwerer flüchtigen Bestandteile auf Glasperlen ausgefroren werden. In zwei weiteren

Schritten wird nun das Volumen der Gasprobe stark reduziert, weshalb die letzte Stufe des Kaltaufgabesystems sehr schnell aufgeheizt werden kann, wodurch sehr schmale chromatographische Peaks entstehen. Mit dem Aufheizen der letzten Stufe, dem CTS (engl.: Capillary Trap System) wird die Probe auf die Säule des Gaschromatographen aufgegeben. Hier wird sie getrennt und die nun einzelnen Komponenten gelangen in den Reaktionsofen, wo sie zu CO_2 und Wasser oxidiert werden. Das entstandene Wasser wird in einer Wasserfalle entfernt und das CO_2 ins IRMS überführt, wo dessen isotopische Zusammensetzung untersucht wird. Die abschließende Integration der Daten findet auf einem an das IRMS angeschlossenen Computer statt.

2.1.1 Das Thermodesorptionssystem

Das Anreicherungssystem ist wesentlicher Bestandteil des GC-IRMS, da ohne dies die Analyse von Spurengasen in atmosphärischen Konzentrationen nicht möglich wäre [Rudolph et al., 1997]. Das TDSGL (Thermodesorptionssystem Gerstel Large) wurde in einer Zusammenarbeit des ICG-2 mit der Firma Gerstel GmbH & Co. KG (Mülheim an der Ruhr) entwickelt. Die grundlegende Funktionsweise des TDSGL lässt sich anhand der beiden Schemata in den Abbildungen 2.2 und 2.3 (jeweils linker Teil) verstehen. Dargestellt sind der Modus der Probenanreicherung (Abbildung 2.2) und der Probenüberführung zum IRMS (Abbildung 2.3).

Im Anreicherungsmodus passiert die Luft einer an den “Proben-Einlass” (Ventil 3) angeschlossenen Probe zunächst zwei Kühlfallen (rote Linie). Falle 1 besteht aus einem ungepackten silanisiereten Edelstahlrohr und hat ein Volumen von ca. 140 cm^3 . Das ursprüngliche Konzept sah vor, diese Falle zum Abscheiden von CO_2 zu benutzen. Da es hierbei aber womöglich zu einer Fraktionierung der Probengase kommen könnte, wird diese Falle ausschließlich als Wasserfalle verwendet. Das mit angereicherte CO_2 wird chromatographisch abgetrennt. Bei der Messung von Außenluftproben oder befeuchteter Gasstandards wird diese Kühlfalle in der Regel bei -50°C betrieben. Die zweistufige Wasserfalle (Falle 2 + 3) ist ebenfalls ungepackt und wird in Serie mit

Fälle 1 betrieben. Hinter den beiden Fallen wird die Probe über die Ventile 1 und 2 weiter zum eigentlichen Thermodesorptionssystem (TDS) geleitet. Im TDS befindet sich ein 300 mm langes und 11 mm durchmessendes silanisierendes Edelstahlrohr (Silcosteel), das mit Glasperlen (60/80 Mesh) gefüllt ist. Durch ein mit flüssigem Stickstoff arbeitendes Kühlsystem kann das TDS auf -170°C gekühlt werden, und in der Desorptionsphase mit einer maximalen Heizrate von $60^{\circ}\text{C}/\text{min}$ auf maximal 300°C erhitzt werden. Bei den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, wurde das TDS in der Anreicherungsphase mit Temperaturen zwischen -170°C und -150°C betrieben. Um Verunreinigungen vorzubeugen, wird das TDS im Anschluss an die Desorption auf 200°C bis 240°C erhitzt und für 20 bis 30 Minuten mit Helium gespült. Das TDS wird auch dann noch gespült, wenn im Anreicherungsmodus Ventil 1 und 3 geschlossen sind und dadurch der Trägergasstrom unterbrochen ist. Während der Anreicherung wird dieser Fluss allerdings abgeschaltet, um das Eindringen von Laborluft in das TDS zu verhindern. Der Anreicherungsfluss wird mit einem Massenflussregler (Tylan 2900) geregelt. Eine detaillierte Auflistung der während der verschiedenen Versuche benutzten TDS Parameter findet sich zusammen mit einer Übersicht aller anderen für den Betrieb des GC-IRMS wichtigen Parameter in Abschnitt 2.1.4.

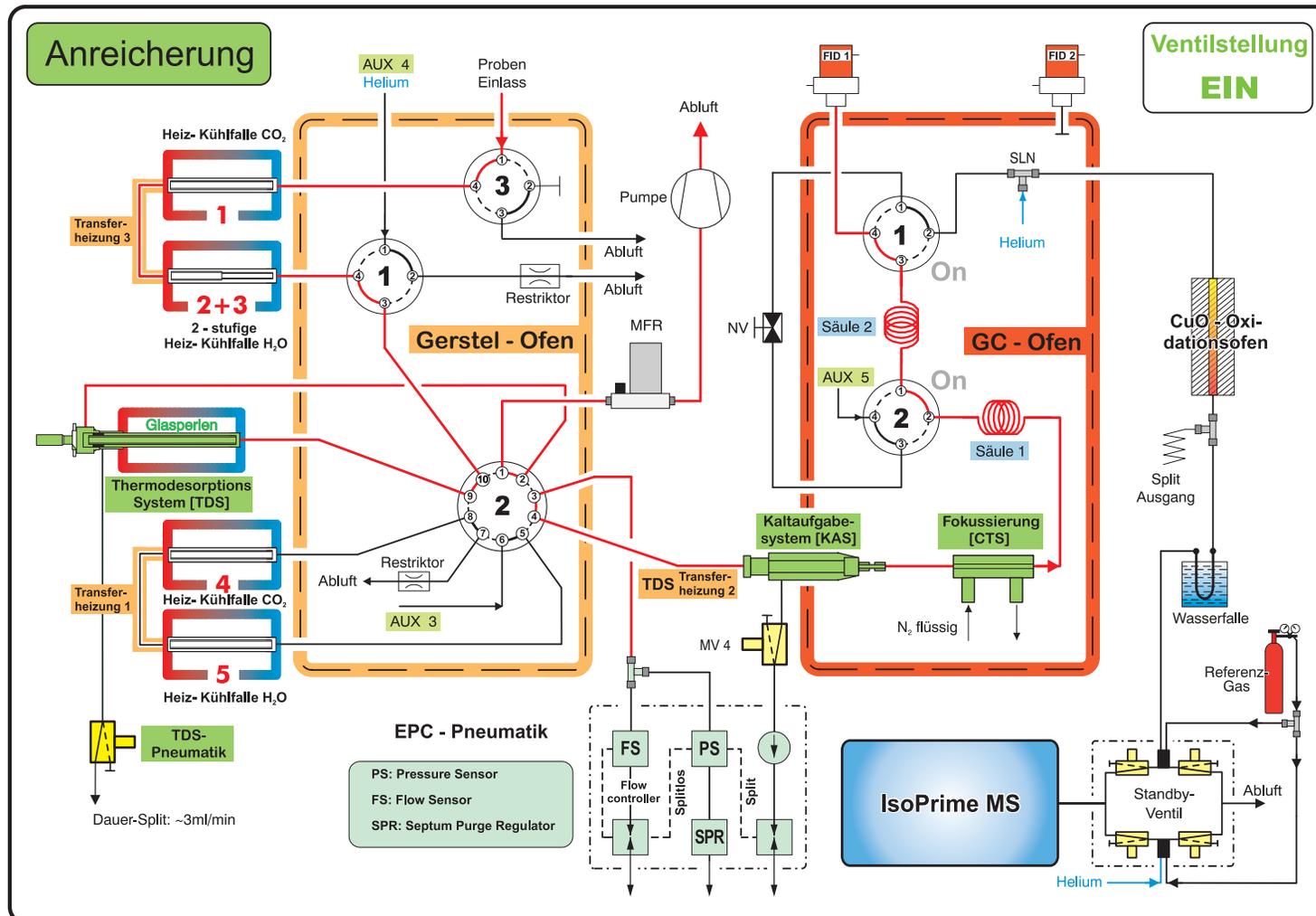


Abbildung 2.2: Schema des GC-IRMS in der Anreicherungsphase.

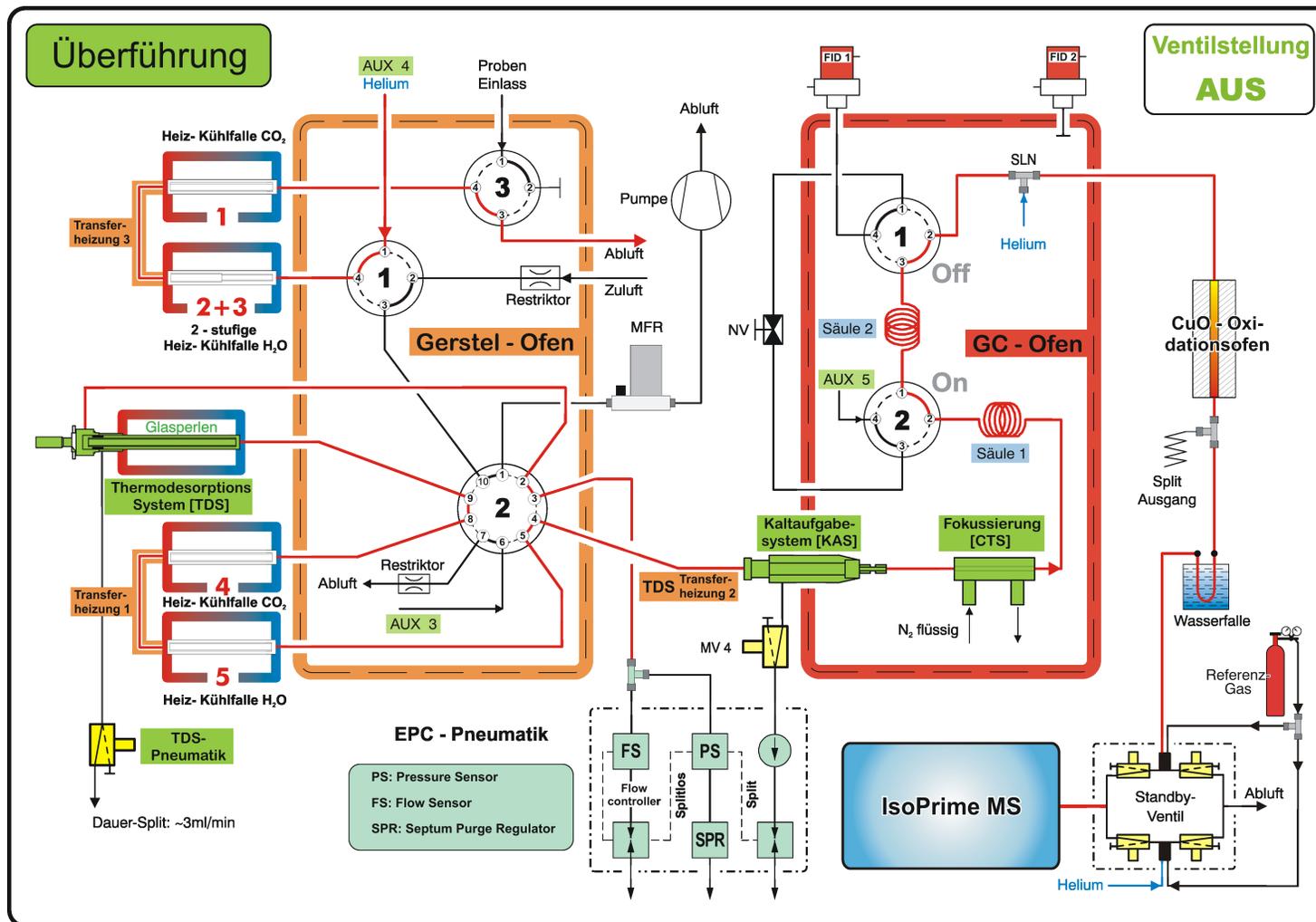


Abbildung 2.3: Schema des GC-IRMS in der Überführungsphase der Probe.

Ist die Anreicherung abgeschlossen, wird Ventil 2 geschaltet und das TDS aufgeheizt. Ein über AUX 4 gesteuerter Heliumfluss verhindert nun die Verunreinigung der vorgeschalteten Kühlfallen mit Laborluft. Vom TDS ausgehend passiert die Probe als nächstes zwei weitere Kühlfallen (Fallen 4 und 5). Diese beiden Kühlfallen dienen dem gleichen Zweck wie die beiden Fallen vor dem TDS. Sie halten restliches Wasser zurück, das von den ersten beiden Kühlfallen nicht abgefangen wurde und in das TDS gelangen konnten. Wegen seines großen Volumens (ca. 29 cm³) können im TDS kleine Wassermengen ausgefroren werden, ohne dabei den Betrieb zu beeinflussen. Wird dieses Wasser beim Transfer zum wesentlich kleineren Kaltaufgabesystem (KAS) nicht entfernt, besteht die Gefahr, dass das KAS zufriert und die Probe verloren geht. Wird eine Probe nicht über den Einlass an Ventil 3 sondern direkt in das TDS aufgegeben, haben Kühlfallen 4 und 5 die Aufgabe, die anderen Kühlfallen ganz zu ersetzen. Dies war zum Beispiel bei den Abschnitt 4.2 beschriebenen Analysen von Filterproben der Fall. Hier wurde das stählerne TDS Rohr durch ein Quarzglasrohr ersetzt, indem sich das Stück eines Aerosolfilters befand. Sind die Kühlfallen 4 und 5 nicht in Betrieb, werden sie konstant auf einer Temperatur von 120°C gehalten und ebenso wie die Kühlfallen 1 bis 3 ständig mit Helium gespült (AUX 3).

Die drei beschriebenen Ventile des Anreicherungssystems befinden sich, wie auch die meisten Transferleitungen, in einem auf 120°C thermostatisierten Ofen (Abb.: 2.2, Gerstel - Ofen). Die Leitungen, die die Kühlfallen miteinander verbinden, und jene, die Ventil 2 mit dem KAS verbinden (Transferheizung 1-3), befinden sich nicht in diesem Ofen und besitzen daher eigene Heizleiter, mit denen sie ebenfalls auf einer Temperatur von 120°C gehalten werden. Bei allen verwendeten Leitungen handelt es sich um 1/16-Zoll-Silcosteel-Leitungen.

Die nächste Station des Probengases im GC-IRMS ist das KAS. Es befindet sich im Gehäuse des Gaschromatographen und stellt die zweite der drei Stufen des Kryofokussystems dar. Die vom TDS transferierte Probe wird hier in einem Glaseinsatz mit einem Durchmesser von knapp 2 mm und einer

Länge von 70 mm auf Glasperlen (80/100 Mesh) adsorbiert. Der mit Glasperlen gefüllte Raum des Glasröhrchens nimmt dabei lediglich ein Stück von ca. 30 mm Länge ein. Die Adsorption des Probengases findet in dieser Stufe also nur noch in einem Volumen von 0,03 cm² statt. Das KAS stellt für die Adsorption drei verschiedene Modi zur Verfügung, den “Split-Mode”, den “Splitless-Mode” und den “Solvent Vent Mode”.

Im “Split” -Betrieb wird ein konstanter Teil des ankommenden Gasstroms nach dem Durchgang durch die Glasperlen abgeteilt und nicht auf die Säule gegeben. Dieser Modus erlaubt hohe Gasflüsse und empfiehlt sich bei hochkonzentrierten Proben. Bei den Untersuchungen atmosphärischen Spurengase wird dieser Modus daher nicht verwendet. Im “Splitless Mode” ist das “Split”-Ventil geschlossen und die Probe kann das KAS nur noch über die Säule verlassen. In diesem Modus erhält man die größtmögliche Probenmenge auf den Glasperlen. Der Gesamtfluss ist hierbei jedoch durch die GC-Säule limitiert (ca. 6 ml/min), was bei großen Proben zu einem starken Druckanstieg während der Desorption vom TDS führen kann. Der “Solvent Mode” ist eine Kombination der beiden anderen. Stellt man das KAS auf “Solvent Vent”, befindet es sich beim GC Start zunächst im “Split Mode” und schaltet nach einer voreingestellten Zeit in den “Splitless Mode”. Dieser Modus ist für die Lösungsmittelausblendung gedacht und eignet sich auch, um große Druckschwankungen, die beim Aufheizen des TDS entstehen, abzufangen. Wurde die Probe hier fokussiert, wird das KAS aufgeheizt und die Probe weiter an die Kapillarfalle (CTS) überführt. Die maximale Heizrate des KAS beträgt 12°C/s.

Die letzte Stufe der Kryofokussierung ist das CTS (Capillary Trap System), das im Innern des GC Ofens installiert ist. Hier wird die vom KAS kommende Probe schließlich direkt auf dem ersten Stück der Säule bei -60°C bis -80°C gesammelt. Die Probe wird dabei auf ein Volumen von weniger als 0,003 cm³ konzentriert. Das CTS besitzt keinerlei “Split” oder Spülvorrichtungen mehr und kann ebenfalls mit 12°C/s aufgeheizt werden. Durch die hohe Heizrate von KAS und CTS ist der letztlich auf die Säule aufgegebene Gaspfropfen

sehr schmal, was eine wichtige Voraussetzung für eine gute chromatographische Trennung ist.

2.1.2 Gaschromatograph und Reaktionsofen

Die verschiedenen Isotopomere haben leicht unterschiedliche Retentionseigenschaften. Daher findet auf der chromatographischen Säule eine Fraktionierung statt, so dass die isotopische Zusammensetzung innerhalb eines Peaks nicht gleich ist. Die Peaks müssen deshalb möglichst überlappungsfrei vorliegen, um eine Diskriminierung eines Isotopomeres zu Beginn oder zum Ende eines Peaks zu verhindern. Die Trennung erfolgt in einem Gaschromatographen der Firma Agilent (Agilent 6890 (1530A)).

Die rechte Seite von Abbildung 2.2 zeigt ein Schema dieses Geräts. Der Ofen des GC ist mit zwei verschiedenen Säulen, einer unpolaren und einer polaren, bestückt und erlaubt so den sogenannten “zweidimensionalen” (2d) Betrieb. Nach der Trennung der Probe auf der ersten, unpolaren Säule erlaubt es Ventil 2 (GC-Ofen), gezielt einzelne Peak-Gruppen auf die zweite, polare Säule umzulenken und dort weiter aufzutrennen. Auf diese Art können auch in komplexen Chromatogrammen noch basisliniengetrennte Peaks erzeugt werden, was wichtig für eine fehlerfreie $\delta(^{13}\text{C})$ -Messung ist. In der Kapillare parallel zur zweiten Säule ist ein Proportionalventil (Abbildung 2.2, NV) eingebaut, das so eingestellt ist, dass der Fluss durch diese Kapillare dem Fluss durch die zweite Säule entspricht. Auf diese Weise wird der Fluss über Säule 1 auch beim Schalten des Ventils konstant gehalten. Abbildung 2.4 zeigt anhand eines käuflich erworbenen VOC -Gemischs (Apel - Riemer, Boulder, Co., USA) ein Beispiel für dieses Verfahren. Die im oberen Teil der Abbildung rot gekennzeichneten Peak-Paare wurden bei einer zweiten Messung über Ventil 2 umgeleitet und auf der zweiten Säule noch einmal getrennt. Beim letzten Paar lässt sich dabei eine Verbesserung der Trennung erkennen. Die Kapillare, bzw. die Säule, die aktuell nicht in Gebrauch ist, wird mit Helium (AUX5) gespült. Während einer Messung kann der GC-Ofen und damit auch die beiden Säulen entweder auf einer konstan-

ten Temperatur gehalten werden, oder mit einer oder mehreren vorprogrammierten Heizrampen temperiert werden. Die Höchsttemperatur des Ofens ist dabei durch die zulässigen Höchsttemperaturen der eingebauten Säulen limitiert. Wird der GC-Ofen mit flüssigem Stickstoff versorgt, kann er auch auf Temperaturen deutlich unter 0°C abgekühlt werden, wodurch auch noch Substanzen getrennt werden können, die bei Umgebungstemperatur ansonsten zu flüchtig wären. Die tiefste Temperatur, die bei einer in dieser Arbeit beschriebenen Messung benutzt wurde, war -60°C . Da die Ofenkühlung allerdings große Mengen flüssigen Stickstoffs verbraucht, kam es anfänglich zu Konflikten mit anderen Komponenten des GC-IRMS, die von der gleichen Quelle mit Stickstoff versorgt wurden. Deshalb wurden die Ofenkühlung und das KAS4 später aus einem gesonderten Reservoir mit Stickstoff gespeist. Dadurch wurde auch bei aktiver Ofenkühlung wieder der zuverlässige Betrieb des GC-IRMS gewährleistet.

Erreicht der Gasstrom Ventil 1, kann er dort entweder zu einem Flammionisationsdetektor (FID) gelenkt werden, oder weiter zum Reaktionsofen und dem IRMS. Im ursprünglichen Aufbau, wie er bei Iannone *et al.* (2007) beschrieben wird, war hinter Ventil 1 ein weiterer Teiler (Heartsplit) eingebaut, der es ermöglichte, mit IRMS und FID parallel die gleichen Peaks zu detektieren. Dieser Teiler wurde aus dem GC entfernt. Das IRMS detektiert daher ausschließlich die aus dem Chromatogramm herausgeschnittenen Peaks und der FID alle übrigen. Der Vorteil dieser Konfiguration ist, neben der höheren Stabilität des Systems, dass weniger Probenmaterial auf dem Weg zum IRMS verloren geht.

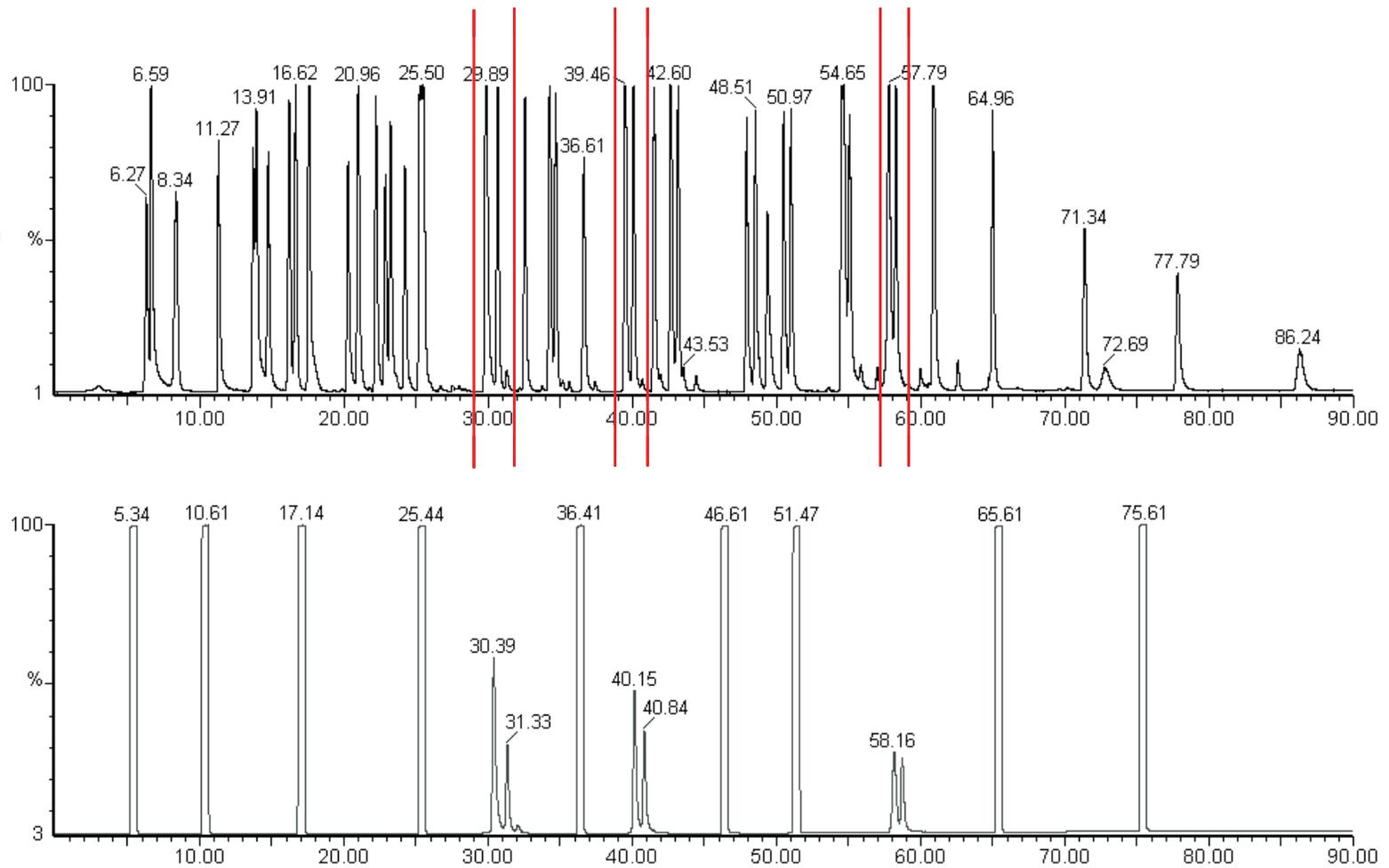


Abbildung 2.4: Beispiel für die 2d-Chromatographie: Die im oberen Chromatogramm markierten Peaks wurden mit Ventil 2 auf die polare Säule gelenkt, was zu einer besseren Trennung führte.

Zu Beginn dieser Arbeit waren im GC eine unpolare DB1-Säule (Länge: 60 m, ID: 0,32 mm, Filmdicke: 5 μm) und eine polare BP624-Säule (Länge: 50 m, ID: 0,02 mm, Filmdicke: 1,8 μm) installiert. Im Januar 2007 wurde die 60 m lange DB1 gegen eine ebenfalls unpolare, 105 m lange Rtx-1 (ID: 0,32 mm, Filmdicke: 3 μm) ausgetauscht, was noch einmal zu einer Verbesserung der Trennung führte. In Abbildung 2.5 sind zwei Chromatogramme eines Gasstandards (APEL4) gegenübergestellt, die dies demonstrieren. Das obere Chromatogramm wurde mit der 60 m langen DB1, das untere mit der 105 m langen Rtx-1-Säule erzeugt. Die Retentionszeiten haben sich auf der langen Säule insgesamt zu höheren Werten hin verschoben und das Chromatogramm ist etwas gestreckt worden, so dass die einzelnen Peaks nun deutlicher voneinander getrennt sind.

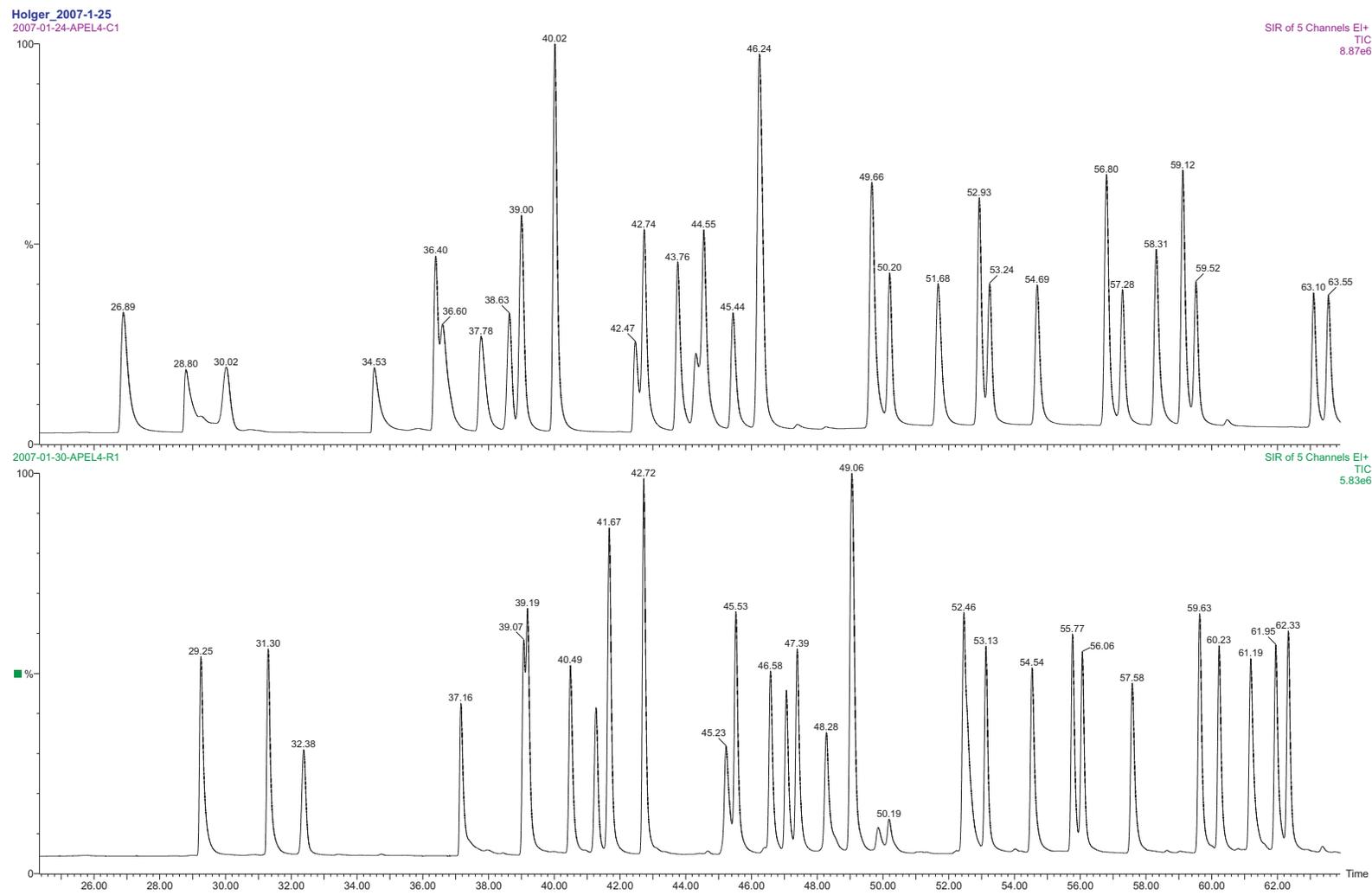


Abbildung 2.5: Gegenüberstellung von Chromatogrammen der beiden unpolaren Säulen. Das obere Chromatogramm wurde mit der 60m langen DB1 aufgenommen, das untere mit der 105 m langen Rtx-1. Man erkennt die bessere Trennung auf der längeren Säule.

Der Reaktionsofen

Der Reaktionsofen (CuO-Oxidationsofen, vgl. Abbildung 2.2) ist über ein geheiztes Verbindungsstück direkt mit dem GC verbunden. Dort werden alle im GC getrennten Substanzen quantitativ zu Wasser und CO₂ oxidiert, das anschließend vom IRMS analysiert wird. Eine Glaskapillare führt von Ventil 1 (Abbildung 2.2) kommend zunächst in ein Verbindungsstück, das konstant auf 300°C gehalten wird. Dieses Verbindungsstück ist notwendig, da die Kapillare zunächst an der Steuerelektronik vorbei aus dem GC herausgeführt werden muss, bevor sie im eigentlichen Reaktionsofen endet. Im Reaktionsofen selbst befindet sich ein 600 mm langes Quarzglasrohr mit einem Innendurchmesser von 0,5 mm. Das Quarzrohr ist mit kleinen Drahtstücken aus Kupfer-(II)-Oxid (CuO) gepackt und wird konstant auf 850°C gehalten. Die einzelnen im GC getrennten Komponenten der Gasprobe werden hier quantitativ zu Wasser und CO₂ oxidiert. Ein Überströmer am Ofenausgang sorgt dort für einen konstanten Druck. Durch ein T-Stück im Innern des GC-Ofens wird Helium in den Reaktionsofen geleitet, wodurch ein beständiger Fluss gewährleistet wird. Das bei der Oxidation entstandene Wasser wird hinter dem Reaktionsofen in einer stickstoffgekühlten Wasserfalle bei -100°C ausgefroren, so dass anschließend nur das CO₂ das IRMS erreicht. Diese sehr tiefe Temperatur stellt sicher, dass kein Wasser das IRMS erreichen kann, da Wasser von der Ionenquelle protoniert werden kann, und sich die entstandenen Protonen an CO₂-Moleküle anlagern und die entstehenden ¹H¹²C¹⁶O¹⁶O-Moleküle der Masse 45 die anderen Ionen der Masse 45 überlagern würde. CO₂ wird bei dieser Temperatur nicht ausgefroren, da durch den niedrigen Druck im Innern der Kapillare der Sublimationspunkt von CO₂ tiefer als -78,5°C ist.

2.1.3 Das IRMS

Der letzte Baustein des in Abbildung 2.1 dargestellten GC-IRMS Schemas ist das Massenspektrometer und der damit verbundene Computer. Das Mi-

romass IsoPrime Massenspektrometer (GV-Instruments¹, UK) ist ein so genanntes Sektorfeld-Massenspektrometer und wurde speziell für die Messung der Isotopenverhältnisse von CO₂, N₂, O₂, SO₂ und H₂ entwickelt. Es unterscheidet sich insofern von anderen gebräuchlichen Massenspektrometern, als es kein vollständiges Spektrum verschiedener Massen aufnimmt, sondern je nach Anwendung nur drei bzw. vier unterschiedliche Massen detektiert. Diese Spezialisierung erlaubt es aber, wesentlich größere Detektoren (s. u.) einzubauen, wodurch die Empfindlichkeit des Gerätes für die ausgesuchten Massen deutlich steigt. Das wiederum ist für die genaue Bestimmung von Isotopenverhältnissen ausschlaggebend.

Im folgendem werden wichtige Bestandteile des Isotopen-Massenspektrometers erläutert. Die prinzipielle Funktionsweise von Sektorfeld-Massenspektrometern wird von Gross (2004) ausführlich beschrieben.

Das Gaseinlasssystem des IRMS

Das IRMS ist in der Lage, einen kontinuierlichen Gasstrom von ca. 0,3 ml/min zu verarbeiten. Bevor jedoch Probengas in die Ionenquelle des IRMS gelangt, passiert es den Referenzgasinjektor. Dieser Injektor befindet sich unmittelbar hinter dem Standby-Ventil (vgl. Abbildung 2.2, S. 21) außerhalb des IRMS-Gehäuses. Hier können zwei verschiedene Referenzgase dem Probengas beigemischt und der Gasstrom insgesamt reguliert werden. Das Referenzgas wird durch ein sehr schnell schaltendes Ventil hinzugegeben, so dass die Referenzgas-Peaks im Chromatogramm des IRMS als rechteckige Pulse auftreten. Damit der Gasdruck am Eingang des IRMS immer gleich bleibt, erfolgt die Mischung über eine offene Verbindung (engl.: open split). Das Massenspektrometer kann mit einem Nupro Ventil unmittelbar vor der Ionenquelle verschlossen werden, so dass bei Wartungsarbeiten am Referenzgasinjektor kein Schmutz in das IRMS gelangen kann.

¹jetzt: Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau

Ionenquelle und Ionenoptik

Die Ionenquelle des IRMS arbeitet nach dem Prinzip der Elektronenstoßionisation. In einer kleinen evakuierten Kammer können die Moleküle des Probengases mit freien Elektronen stoßen und werden so ionisiert. Als Quelle für die Elektronen dient ein mit Thorium beschichtetes Wolframfilament. Dieses Filament wird erhitzt und die frei werdenden Elektronen werden durch eine Spannung zwischen 50 und 100 Volt beschleunigt und durch eine Schlitzblende in den Ionisationsbereich gebündelt. Zwei kleine Permanentmagneten zwingen den Elektronenstrahl hinter der Schlitzblende auf eine gewundene Bahn, wodurch sich die effektive Strecke vergrößert, die der Strahl im Probengas zurücklegt, was wiederum zu einer größeren Ionenausbeute führt. Insgesamt liegt die Ionisationseffizienz der Quelle bei ca. 1 zu 1100 (Herstellervangabe), das heißt 1100 CO₂ Moleküle pro $m/z = 44$ Ion. Elektronen, die das Gas ungehindert durchqueren, werden am Boden der Ionenquelle wieder eingefangen und erzeugen einen Strom (Trap Current), der benutzt wird, um den Elektronenstrom zu regulieren. Der Elektronenstrom kann so konstant gehalten werden.

Größe und Lage des Ionisationsbereichs werden durch eine geladene Kondensatorplatte (Ion Repeller) kontrolliert. Die erzeugten Ionen werden von hier mit der von der Beschleunigungsspannung (Accelerating Voltage) abhängigen Extraktionsspannung (Extraction Voltage) aus der Quelle heraus beschleunigt. Zwei Paare von Kondensatorplatten fokussieren den so entstandenen Ionenstrahl und steuern ihn in y - und z -Richtung (Half Plates, z Plates). Abbildung 2.6 zeigt ein Schema des inneren Teils der Ionenquelle.

Die grundlegenden Einstellungen der Quellenströme und -Spannungen hängen in erster Linie von dem zu analysierendem Gas ab. Die genauen Werte der verschiedenen Parameter hängen jedoch stark von der genauen Position der einzelnen Bestandteile der Ionenquelle ab. Daher müssen sie nach jeder Wartung, wie dem Tausch des Filaments oder der Reinigung der Quelle, bei der diese auseinander genommen werden muss, neu abgestimmt werden. Tabelle

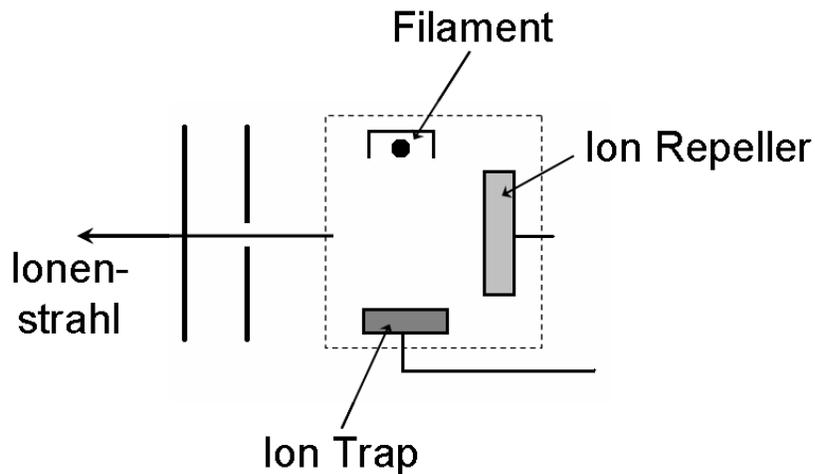


Abbildung 2.6: Schematischer Aufbau der Ionenquelle

2.3 (S. 2.3) listet die derzeit verwendeten Einstellungen der Quellenparameter auf.

Das magnetische System

Hat der in der Ionenquelle erzeugte Ionenstrahl diese verlassen, wird er in das Feld eines Magneten beschleunigt, wo die Auftrennung des Strahls stattfindet. Das IsoPrime verwendet einen Elektromagneten, der für Ionen mit einer Masse zwischen 0 und 100 Masseneinheiten durchlässig ist. Die Backen des Magneten decken die Pfade aller Ionenstrahlen dieser Masse ab, insbesondere auch den der Ionen der Massen zwei und drei. Dadurch ist es nicht erforderlich die Position des Magneten für die Analyse verschiedener Gasspezies zu verändern. Der Elektromagnet kann mit einem elektrischen Strom zwischen 1 A und 5 A betrieben werden. Für die Analyse von CO_2 liegt der angelegte Strom zwischen 3,5 A und 4 A (vgl. Tab.: 2.3). Durch Verändern des Magnetstroms ist es auch möglich, den Ionenstrahl zu bewegen und so über die drei Faraday Detektoren zu schwenken. Dadurch lässt sich innerhalb des oben genannten Rahmens ein Massenspektrum erzeugen, das bei der Suche

nach eventuellen Lecks oder Verunreinigungen hilfreich ist.

Das Detektorsystem

Das IsoPrime IRMS verwendet als Detektoren eine Reihe von Faraday-Bechern. Hierbei handelt es sich um Metallbecher, die auf einem konstanten Potential gehalten werden. Treffen Ionen auf einen Becher, neutralisieren sie Ladungen auf der Becheroberfläche, wodurch ein Strom (I) zu oder vom Becher entsteht. Dieser ist proportional zur Zahl (N) der eingefangenen Ladung. Es gilt:

$$\frac{N}{t} = \frac{I}{e} \quad (2.1)$$

Der Parameter t bezeichnet die Zeit über die der Strom I gemessen wird und e die Ladung der einfallenden Ionen.

Neben ihrer robusten und daher auch sehr zuverlässigen Bauweise haben diese Detektoren den Vorteil, dass die Empfindlichkeit unabhängig von der Masse des Ions ist. Die Nachteile von Faraday-Bechern gegenüber Sekundärelektronenvervielfachern (SEV) sind ihre geringere Nachweisempfindlichkeit und Bandbreite. Beides resultiert aus ihrer größeren Trägheit. Für die Verwendung in einem IRMS ist diese jedoch von untergeordneter Bedeutung, da dort jeder Faraday-Becher nur Ionen einer einzigen Masse detektiert. Ein Schema der Becher und ihrer Anordnung ist in Abbildung 2.7 zu sehen. Jeder der drei Becher detektiert nur eine Masse. Dabei ist der mittlere, kleinste Becher auf den Ionenstrahl des zweithäufigsten Isotops (Minor 1) ausgerichtet. Die Abmessungen des mittleren Faraday-Bechers sind so gewählt, dass man eine gute Auflösung erhält, ohne Gefahr zu laufen auch gestreute Ionen einzufangen. Die äußeren Becher sind so dimensioniert, dass das IRMS in der Lage ist, auch andere Gase als CO_2 (N_2 , O_2 , SO_2) zu detektieren, ohne dass die Position der Detektoren geändert werden muss.

Eine Sonderposition nimmt die Analyse von Wasserstoff (H_2) ein. Wegen des sehr großen relativen Massenunterschieds der beiden untersuchten Wasserstoffisotope, wird der Ionenstrahl so stark aufgefächert, dass die beiden

entstehenden Strahlen nicht gleichzeitig in zwei der drei Faraday-Becher projiziert werden können. Daher ist das IsoPrime IRMS mit einem zusätzlichen vierten Faraday-Becher in der Nähe des Magneten ausgestattet, der bei der Wasserstoffanalyse den Ionenstrahl des Hauptisotops aufnimmt, während Becher Minor 2 die Ionen der Masse 3 detektiert. Dieser Becher ist in Abbildung 2.7 nicht eingezeichnet.

Mit diesem Detektorsystem und den damit verbundenen Verstärkern kann das IsoPrime elektrische Ströme von weniger als 0,1 nA messen. Die absolute Empfindlichkeit des Gerätes ist mit 1100 CO₂ Ionen der Masse 44 angegeben (Herstellerangabe). Um ein deutliches CO₂ Signal des Hauptstrahls zu erzeugen ($5 \cdot 10^{-9}$ A), benötigt das IsoPrime weniger als 0,1 nmol der Proben substanz pro Sekunde.

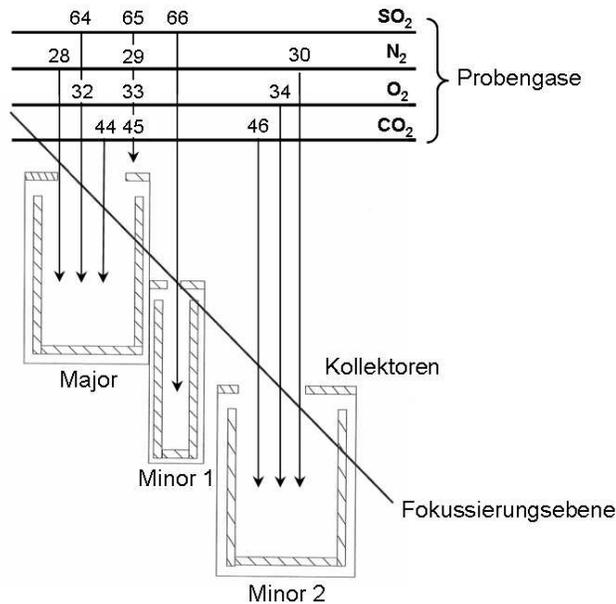


Abbildung 2.7: Schema Detektoranordnung im IRMS: Die drei Faraday Cups messen die einfallenden Ionenströme und erzeugen so drei Chromatogramme, die von dem angeschlossenen Computer ausgewertet werden. (Quelle: Isoprime User Guide)

Software

Die abschließende Auswertung der Daten erfolgt mit einem Computer und der zum Gerät gehörenden Software “MassLynx Inorganic” (GV Instruments). Diese Software nimmt die Chromatogramme aller drei Faraday-Becher auf und bestimmt in jedem die Flächen der Proben- und der Referenzgas-Peaks. Diese Flächen sind proportional zur Menge der detektierten Ionen, so dass das Verhältnis der Flächen dem Verhältnis der Massen entspricht. Die Software bildet diese Verhältnisse für die Proben- und Referenzgas-Peaks und berechnet mit ihnen gemäß den in Abschnitt 1.2.2 angegebenen Gleichungen die jeweiligen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte. Da sich die Referenzgas-Peaks durch ihre rechteckige Form von den Proben-Peaks deutlich unterscheiden, kann die Software diese beiden Peak-Arten sehr gut auseinanderhalten. In den Abbildungen 2.4 und 2.5 finden sich Beispiele für mit dem IRMS aufgenommene Chromatogramme.

Das Vakuumpumpsystem

Für den Betrieb des IsoPrime IRMS ist im Geräteinneren ein sehr niedriger Druck erforderlich. In der Ionenquelle muss der Druck kleiner als $5 \cdot 10^{-2}$ Pa sein. Dieser Druck wird durch die Kombination einer Drehschieberpumpe (Edwards RV3) mit einer Turbomolekularpumpe (Edwards EXT250) erreicht. Die Drehschieberpumpe ist durch einen 2 m langen Schlauch mit dem IRMS verbunden und erzeugt den notwendigen Vordruck für die Turbomolekularpumpe. Diese befindet sich im Gehäuse des IsoPrime, unmittelbar unter der Ionenquelle. Der Druck wird von einem Pirani Vakuummeter und einem Penning Vakuummeter überwacht. Überschreitet der Druck im IRMS den Wert von 0,5 Pa, wird das Filament der Ionenquellen zu seinem Schutz automatisch abgeschaltet. Das Penning Vakuummeter seinerseits wird durch die Kontrolle der Turbopumpe kontrolliert und geschützt. Sinkt die Geschwindigkeit der Turbopumpe unter 95 % der Normalgeschwindigkeit, wird es abgeschaltet. Sinkt die Geschwindigkeit der Turbopumpe weiter und fällt unter 50 %, wird das IRMS automatisch belüftet um das Eindiffundieren von Öl aus der Drehschieberpumpe zu verhindern.

2.1.4 GC-IRMS Parameter

Um den unterschiedlichen Projekten, die diese Arbeit beschreibt, gerecht zu werden, wurden verschiedene Einstellungen der GC-IRMS Komponenten erprobt und für das jeweilige Projekt optimiert. Die zentralen Aspekte dieser Arbeit waren die Messungen an der Pflanzenkammer des ICG-3 (Abschnitt.: 4.1) und der Aerosolkammer des ICG-2 (Abschnitt.: 4.2) und der Zeppelinkampagne im Sommer 2007 (Abschnitt.: 4.3). Hinzu kamen diverse Messungen von Standardgasgemischen und flüssiger Substanzen in der Diffusionsquelle, die der Charakterisierung des Systems dienten. Im Folgendem sind die eingestellten Parameter für die verschiedenen Anwendungen tabellarisch aufgelistet.

2.1. DAS GC-IRMS

Tabelle 2.1: GC-IRMS Einstellungen für die Messungen an der Pflanzenkammer und an der Aerosolkammer:

Pflanzenkammer		
Anreicherungssystem		
Kühlfalle 1: 120°C	TDS: -150°C	TDS Hr.: 60 K/min
Kühlfalle 2: 120°C	KAS: -110°C	KAS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 3: 120°C	CTS: -60°C	CTS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 4: 120°C	Sammelfluss: 1 l/min	
Kühlfalle 5: 120°C	Sammelzeit: 15 min	
Gaschromatograph		
Säule 1: 60 m DB1	Ini. Temp.: 30°C	
Säule 2: 50 m BP624	Ini. Zeit: 5 min	
Säulenvordruck: 1.8 bar	Endtemp.: 200°C	
	Endzeit: 27 min	
	Heizrate: 2.5 K/min	
Aerosolkammer		
Anreicherungssystem		
Kühlfalle 1: 120°C	TDS: -170°C	TDS Hr.: 60 K/min
Kühlfalle 2: 120°C	KAS: -150°C	KAS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 3: 120°C	CTS: -80°C	CTS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 4: 120°C	Sammelfluss: (100 - 800) ml/min	
Kühlfalle 5: 120°C	Sammelzeit: 10 min	
Gaschromatograph		
Säule 1: 105 m Rtx-1	Ini. Temp.: 30°C	
Säule 2: 50 m BP624	Ini. Zeit: 5 min	
Säulenvordruck: 3.5 bar	Endtemp.: 200°C	
	Endzeit: 15 min	
	Heizrate: 4 K/min	

Tabelle 2.2: GC-IRMS Einstellungen während der Zeppelinkampagne und für die Messungen des Isotopenstandards:

Zeppelinkampagne		
Anreicherungssystem		
Kühlfalle 1: -50°C	TDS: -170°C	TDS Hr.: 30 K/min
Kühlfalle 2: 120°C	KAS: -170°C	KAS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 3: 120°C	CTS: -80°C	CTS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 4: 120°C	Sammelfluss: 750 ml/min	
Kühlfalle 5: 120°C	Sammelzeit: 30 min	
Gaschromatograph		
Säule 1: 105 m Rtx-1	Ini. Temp.: -60°C	
Säule 2: 50 m BP624	Ini. Zeit: 10 min	
Säulenvordruck: 3.5 bar	Endtemp.: 200°C	
	Endzeit: 30 min	
	Heizrate: 4 K/min	
Isotopenstandard		
Anreicherungssystem		
Kühlfalle 1: 120°C	TDS: -170°C	TDS Hr.: 60 K/min
Kühlfalle 2: 120°C	KAS: -170°C	KAS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 3: 120°C	CTS: -80°C	CTS Hr.: 12 K/s
Kühlfalle 4: 120°C	Sammelfluss: 300 ml/min	
Kühlfalle 5: 120°C	Sammelzeit: 20 min	
Gaschromatograph		
Säule 1: 105 m Rtx-1	Ini. Temp.: 30°C	
Säule 2: 50 m BP624	Ini. Zeit: 5 min	
Säulenvordruck: 3.5 bar	Endtemp.: 200°C	
	Endzeit: 12.5 min	
	Heizrate: 4 K/min	

Die Messmethoden von Standardmessungen, die nicht explizit der Gerätecharakterisierung dienen, waren in der Regel identisch mit denen der aktuellen Kampagne.

Die in Abschnitt 2.1.3 erläuterten Einstellungen des IRMS sind unabhängig von der Art der untersuchten VOC und hängen ausschließlich von den dort beschriebenen Faktoren ab. Die folgende Tabelle enthält die Quellenparameter, die bei der letzten Feineinstellung (Frühjahr 2008) eingestellt wurden.

Tabelle 2.3: Einstellungen der Ionenquelle und des Elektromagneten des IsoPrime IRMS:

Accelerating Voltage (AV):	3515,78 V
Extraction Voltage:	74,69 % AV
Half Plate Differential:	2,67 V
z Plate Differential:	-13,94 V
Trap Current:	400 μ A
Electron Volts:	100
Ion Repeller Voltage:	-5 V
Magnet Current	3942,07 mA

2.1.5 Peripheriegeräte

Neben dem GC-IRMS System, das in dieser Arbeit eine zentrale Rolle spielt, fanden auch noch weitere experimentelle Aufbauten Verwendung. Sie werden im Folgenden kurz beschrieben.

Das Gasmischsystem

Das in Abbildung 2.8 schematisch dargestellte Gasmischsystem besteht aus zwei Glaskörpern, in denen verschiedene Gase quantitativ miteinander vermischt werden können. Durch die beiden Glaskörper fließt, über jeweils einen Massenflussregler gesteuert, ein permanenter Stickstoffstrom, in den beliebige Probengase gemischt werden können. Die Menge der beigemischten Gase kann wahlweise über eine Quarzkapillare oder ebenfalls über einen Massenflussregler erfolgen, je nach Konzentration und gewünschter Menge des Probengases. Zusätzlich zum Stickstoffeinlass verfügt jede der Mischkammern über zwei weitere Einlassöffnungen, so dass sich auch Gase aus verschiedenen Quellen miteinander mischen lassen. Auf diese Weise lässt sich ein stetiger Gasfluss mit Testsubstanzen verschiedener Konzentrationen herstellen. In der Regel wurden alle für die Kalibrierung verwendeten Standards über dieses Mischsystem aufgegeben, da deren Konzentration im Vergleich zu natürlich in der Atmosphäre vorkommenden Spurengasen deutlich erhöht ist.

Diffusionsquelle

Da das GC-IRMS kein echtes Massenspektrum einer analysierten Gasprobe liefern kann, ist die Identifizierung der chromatographischen Peaks nur durch den Vergleich mit bekannten Standards und Substanzen möglich. Die von Gautrois (1996) entwickelte Diffusionsquelle war deshalb von großem Wert für diese Arbeit ([Gautrois, 1996], [Gautrois and Koppmann, 1999]). Hier können einzelne Substanzen oder Gruppen solcher Substanzen eingesetzt werden und so in unbekanntem Proben identifiziert werden. Für eine solche Identifizierung gibt es zwei Möglichkeiten: Die Substanzen in der Diffusionsquelle und die unbekannte Probe werden unter gleichen Bedingungen gemessen und anschließend die aus beiden Messungen erhaltenen Chromato-

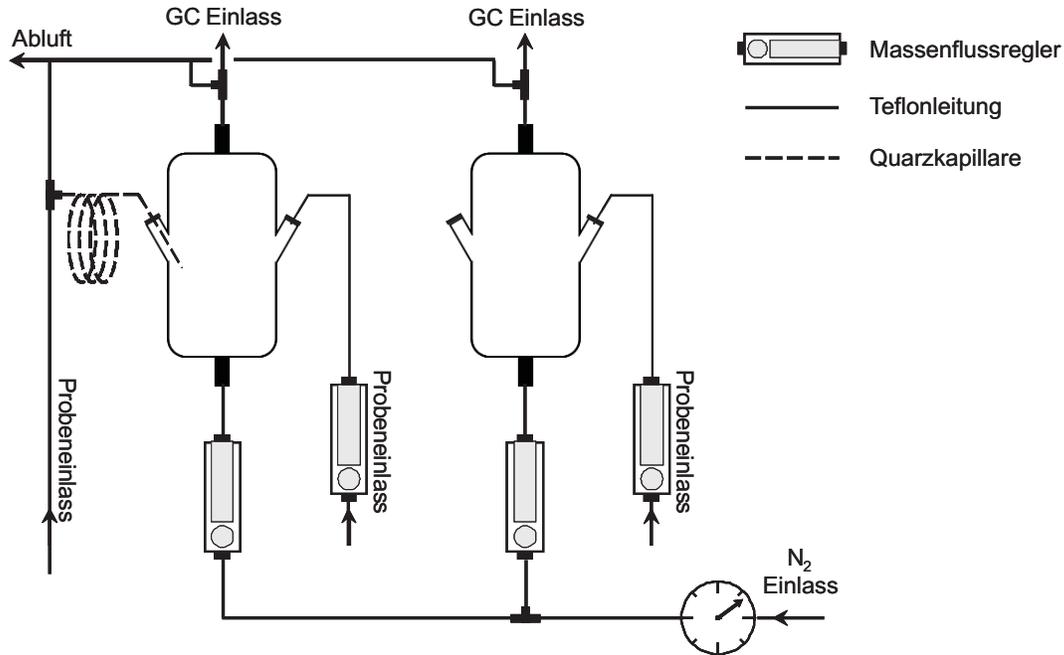


Abbildung 2.8: Schema des Gasmischsystems

gramme mit einander verglichen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, die Testsubstanzen mit dem oben beschriebenen Gasmischsystem direkt dem Probengas beizumischen und so einzelne Peaks zu identifizieren.

Herzstück der Quelle ist eine doppelwandige Glaskammer, in der bis zu 19 speziell angefertigte Glasgefäße Platz finden. Durch den doppelwandigen Mantel wird permanent Wasser aus einem Kryostaten gepumpt, wodurch eine konstante Temperatur in der Diffusionsquelle gewährleistet wird. Ein Gasflussregler sorgt für einen konstanten Stickstofffluss durch das Innere der Kammer. Die Abdampftrate aus den Glasfläschchen lässt sich über die Temperatur in der Glaskammer und über Kapillaren beeinflussen, die sich mit einer Verschraubung an den Fläschchen anbringen lassen.

Die Abdampftrate der einzelnen Substanzen wird durch regelmäßiges Wiegen der Glasfläschchen bestimmt. Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Diffusionsquelle allerdings überwiegend für die Substanzbestimmung eingesetzt, da die

Ungenauigkeiten der durch Wägung gewonnenen Konzentrationen deutlich größer waren, als das bei käuflichen Gasstandards der Fall ist.

Kapitel 3

Präzision und Richtigkeit des GC-IRMS-Systems

Um die Vergleichbarkeit der gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit anderen Laboratorien gewährleisten zu können, ist es notwendig, die Unsicherheit der gemessenen Werte zu kennen. Diese Unsicherheit wird durch zwei Eigenschaften des Gerätes ausgedrückt, die Präzision und die Richtigkeit der gemessenen Größen. Diese Größen sind die Häufigkeiten der Massen 44, 45 und 46 der analysierten Substanzen und des Referenzgases. Aus ihnen wird gemäß Gleichung (Abschnitt 1.2.2) der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert errechnet. Für die Richtigkeit des Ergebnisses ist auch der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases bezüglich des VPDB-Standards wichtig. Dieser Wert wird vom GC-IRMS zwar nicht gemessen, ist aber notwendig, um einen gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert bezüglich des internationalen Standards anzugeben (vgl. Gleichung 1.4). Die Unsicherheit dieses Wertes hat also auch eine Auswirkung auf die Unsicherheit des letztendlichen Ergebnisses.

3.1 Präzision des GC-IRMS

Die Präzision eines Messgerätes beschreibt die *“Übereinstimmung zwischen Ergebnissen, die durch Wiederholung von Meß- bzw. Analysevorgängen erhalten wurden”* [Küster and Thiel, 1993]. Die Präzision erfasst also zufällige

Fehler, die bei einer Reihe von wiederholten Messungen auftreten können. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von *Wiederholpräzision*.

Um die Präzision des GC-IRMS zu bestimmen, wurden im Rahmen dieser Arbeit mehrere Methoden für Messungen unter immer gleichen (standardisierten) Bedingungen entwickelt. Außer zur Bestimmung der Präzision dienen diese Standardmessungen auch dazu, Schwankungen der Geräteleistung über Zeiträume von einigen Jahren hinweg zu erkennen.

Als Standardproben wurden zunächst flüssige Substanzen verwendet, die mit Hilfe der oben beschriebenen Diffusionsquelle vermessen wurden. Um Verunreinigungen zu vermeiden, wurden diese Substanzen ausschließlich für die Charakterisierung des GC-IRMS eingesetzt. Später wurde verstärkt auf kommerziell erhältliche Gasstandards zurückgegriffen. In der zweiten Hälfte des Jahres 2007 wurde zusätzlich der in Abschnitt 3.1 beschriebene Isotopenstandard eingesetzt. Der Einsatz unterschiedlicher Standardproben ist wichtig, da die Ergebnisse auch von der Qualität der chromatographischen Trennung abhängen, die zwischen verschiedenen Substanzen variieren kann. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die verwendeten Standardproben.

Tabelle 3.1: Übersicht der verwendeten Standardmaterialien

Bezeichnung	Beschreibung
β -Pinen	flüssige Reinsubstanz
APEL 4 Gasstandard	gasförmiger Multikomponentenstandard (VOC, OVOC)
Isotopenstandard	selbstangefertigter Gasstandard aus Reinsubstanzen deren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von einem unabhängigen Labor bestimmt wurden

Methoden und Ergebnisse der Standardmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit fanden verschiedene Standardmessungen statt. Im Vorfeld der Pflanzenkammermessungen (Abschnitt 4.1) fanden $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen von flüssigem β -Pinen in der Diffusionsquelle statt. Während der Vorbereitung auf die Messungen an der Aerosolkammer (Abschnitt 4.2) und der Zeppelinkampagne wurde für die Standardmessungen ein Multikomponentenstandard verwendet.

Die Messungen von β -Pinen fanden im Frühjahr und Sommer 2006 statt. Zur Bestimmung der Wiederholpräzision wurden im Mai 2006 zwei Messreihen aufgenommen, während derer sich das β -Pinen bei 50°C in der in Abschnitt 2.1.5 beschriebenen Diffusionsquelle befand. Die Quelle wurde pro Minute mit 4 Litern Stickstoff durchspült, für die Messungen wurde ein Teil dieses Gasstroms abgezweigt und 20 min lang mit einem Fluss von einem Liter pro Minute angereichert. Während der Adsorptionsphase hatten alle Kühlfallen eine Temperatur von 120°C . Das TDS hatte eine Temperatur von -150°C und wurde nach der Anreicherung mit $60^\circ\text{C}/\text{min}$ aufgeheizt. KAS und CTS hatten zu Beginn Temperaturen von -110°C und -60°C und wurden zur Probenaufgabe auf 250°C aufgeheizt. Der GC-Ofen wurde während der Messungen mit $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ von 30°C auf 200°C erhitzt.

Bei diesen Messungen war der β -Pinen Peak sehr intensiv und chromatographisch einwandfrei aufgelöst. In den beiden oben beschriebenen Messreihen wurden für β -Pinen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von $(-27,34 \pm 0,23) \text{‰}$ und $(-27,12 \pm 0,14) \text{‰}$ gefunden.

Messungen des APEL4-Standards waren die häufigsten Standardmessungen und fanden seit der zweiten Hälfte des Jahres 2006 statt. In der Vorbereitung für die Zeppelinkampagne 2007 wurden verstärkt Messungen mit diesem Standard vorgenommen. In der Regel wurde bei diesen Messungen Kühlfalle 1 (Abbildung 2.2) auf -50°C gehalten und der GC-Ofen mit $4^\circ\text{C}/\text{min}$ von -60°C auf 200°C geheizt. Das Augenmerk lag bei diesen Messungen auf fünf

Substanzen, die größtenteils auch in Jülicher Umgebungsluft identifiziert werden konnten. Diese Substanzen waren Pentan, Isopren, Methylacetat, Benzol und Toluol. Dieser Standard wurde auch verwendet, um die Linearität und das Ansprechverhalten des GC-IRMS zu überprüfen (s. u.). Für diese fünf Substanzen sind in Tabelle 3.2 die Mittelwerte der Ergebnisse von 18 $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen angegeben, die in drei getrennten Messreihen aufgenommen wurden. Der VOC-Standard wurde bei diesen Messungen in verschiedenen Verdünnungen mit Stickstoff analysiert. Die Gesamtmasse der angereicherten Substanzen ist in der letzten Spalte von Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die Wiederholpräzision bei diesen Messungen ist deutlich schlechter als bei den β -Pinen Messungen mit der Diffusionsquelle. Das kann entweder daran liegen, dass die betrachteten Substanz-Peaks Teil eines komplexen Chromatogramms mit mehr als 40 Peaks sind, was bei den β -Pinen-Peaks nicht der Fall war, oder aber daran, dass hier das Augenmerk auf andere Substanzen gerichtet war. Es ist Auffällig, dass die Wiederholpräzision stark von der analysierten Substanz abhängt. Die Standardabweichung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Methylacetat ist mehr als doppelt so groß wie die der Isopren-Werte. Da Methylacetat chromatographisch nicht schlechter aufgelöst ist als die übrigen hier betrachteten Substanzen, scheint es bei der Verarbeitung von Methylacetat im GC-IRMS also zu stärkeren Fraktionierungseffekten zu kommen. Das Beispiel von Methylacetat zeigt daher, dass es für eine genaue Angabe der Wiederholpräzision von Feldmessungen nötig ist, auch Standardmessungen mit den dort identifizierten Substanzen durchzuführen.

Während der Zeppelinkampagne im Sommer 2007 wurde eine größere Zahl von VOC aus diesem Standard untersucht. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3.3 aufgelistet. Die Standardabweichungen der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte waren bei diesen Messungen trotz der höher konzentrierten Proben teilweise größer als bei den bereits beschriebenen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich Feuchtigkeit, die in den GC eingedrungen ist. In Abschnitt 4.3.2 wird dieser Sachverhalt ausführlicher diskutiert.

Tabelle 3.2: Mittelwerte der VOC-Standardmessungen: Aufgelistet sind Mittelwerte und Standardabweichungen der Ergebnisse von 18 Standardmessungen mit dem VOC-Standard. Die angereicherten Stoffmengen lagen in dem in der letzten Spalte angegebenen Bereich.

	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$	Stoffmenge [ng]
Pentan	-26,99 \pm 1,16	20 – 90
Isopren	-23,61 \pm 1,30	20 – 90
Methylacetat	-36,99 \pm 1,35	90 – 430
Benzol	-26,63 \pm 0,57	20 – 80
Toluol	-28,08 \pm 0,89	10 – 60

Tabelle 3.3: Mittelwerte der VOC-Standardmessung während der Zeppelinkampagne: Aufgelistet sind die mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (in ‰) von fünf Messungen des VOC-Standards und deren Standardabweichungen, sowie die jeweils angereicherte Menge der analysierten Substanzen. Die Massenangaben sind auf ca. 5% genau.

	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$	Stoffmenge [ng]
Methanol	-27,99 \pm 1,36	340
Butan	-36,06 \pm 1,13	70
Aceton/Propanal	-33,79 \pm 0,88	340
2-Propanol	-26,76 \pm 1,46	150
Pentan	-26,14 \pm 0,55	80
Isopopren	-23,06 \pm 0,79	80
Benzol	-31,20 \pm 1,51	80
1-Butanol	-26,72 \pm 0,30	120
Pentanal	-25,69 \pm 1,65	170
Isobutylacetat	-28,72 \pm 2,43	230
Toluol	-28,78 \pm 1,05	70
Hexanal	-18,50 \pm 1,02	200
Buthylacetat	-28,08 \pm 1,19	230
Octan	-32,73 \pm 0,22	80
Ethylbenzol	-29,17 \pm 0,16	80
m/p Xylol	-27,59 \pm 0,22	80

Messungen des so genannten Isotopenstandards waren seit der zweiten Jahreshälfte 2007 möglich und erlaubten es neben der Präzision auch die Richtigkeit der GC-IRMS Ergebnisse zu überprüfen (s.u.). Der Standard wurde mit einem Verfahren, das dem von Apel *et al.* (1998) sehr ähnlich ist, aus flüssigen Komponenten hergestellt, deren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zuvor von einem unabhängigen Labor (AgroIsoLab, Jülich) bestimmt wurde. Zur Vorbereitung wurde eine 40 l Druckgasflasche aus Aluminium (Luxfer) mit synthetischer Luft gereinigt und gründlich evakuiert. Durch eine beheizte *SilcoSteel*-Leitung wurde die Flasche anschließend mit einem stetigen Fluss synthetischer Luft langsam befüllt. In diesen Luftstrom wurden durch ein Septum nahe dem Flaschenhals die einzelnen, flüssigen Komponenten mit einer Mikroliterspritze injiziert. Danach wurde die Flasche mit synthetischer Luft auf einen Arbeitsdruck von ca. $100 \cdot 10^5$ Pa aufgefüllt. Bei den injizierten Substanzen handelte es sich um Aceton, Pentan, Isopren, Methacrolein, Methylvinylketon, Benzol, Toluol, β -Pinen, Limonen, Nopinon und Undecan. Details zur verwendeten GC-Methode finden sich in Tabelle 2.2 (Seite 43). In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse von zwei mit dieser Methode durchgeführten Messreihen zusammengefasst. Peaks wurden bei diesen Messungen nur dann ausgewertet, wenn sie chromatographisch hinreichend getrennt waren. Die Wiederholpräzision der verschiedenen Substanzen bewegt sich bei diesen Messungen zwischen 0,3 ‰ und 1,1 ‰. Die Standardabweichungen von Benzol und Toluol sind kleiner als bei den Messungen des VOC-Standards während der Zeppelinkampagne. Sie liegen wieder in dem Bereich, der vor der Kampagne bestimmt wurde. Dies stützt die Vermutung, dass die Wiederholpräzision des GC-IRMS System während der Kampagne (wahrscheinlich durch Feuchtigkeit) beeinträchtigt war.

3.1.1 Fazit Standardmessungen

Die Präzision des GC-IRMS ist abhängig von der Güte der chromatographischen Trennung und ist für verschiedene Substanzen unterschiedlich. Das beste Maß für die Präzision ist daher die Wiederholpräzision von Standardmessungen, da von ihr alle zufälligen Prozesse beschrieben werden, die bei

3.2. EINFLUSS DES REFERENZGASES AUF DIE PRÄZISION

Tabelle 3.4: Ergebnisse und Standardabweichungen der Messungen der Wiederholpräzision von 10 Substanzen des Isotopenstandards. Die Angaben der angereicherten Stoffmengen sind auf ca. 5% genau.

	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$	Stoffmenge [ng]
Aceton	-30,04 \pm 0,82	230
Pentane	-29,20 \pm 0,43	80
Isopren	-25,03 \pm 0,30	110
Metacrolein	-27,23 \pm 0,89	170
Benzol	-26,85 \pm 0,68	250
Toluol	-25,43 \pm 0,76	170
β -Pinen	-29,23 \pm 0,51	170
Limonen	-26,29 \pm 0,51	180
Nopinon	-27,66 \pm 1,09	130
Undecan	-27,85 \pm 0,65	170

der Verarbeitung der Probe zu einer Fraktionierung führen können. Um diese Wiederholpräzision auf Luftproben übertragen zu können, ist es wichtig die Standardmessungen unter den selben Bedingungen durch zu führen wie diese Messungen und, wie die Standardmessungen während der Zeppelinkampagne gezeigt haben, auch zeitnah.

Die auf die oben beschriebene Art bestimmte Wiederholpräzision beschreibt nur zufällig auftretende, das heißt normalverteilte Schwankungen. Systematische Fehler, die etwa vom Referenzgas herrühren, können von ihr nicht erfasst werden.

3.2 Einfluss des Referenzgases auf die Präzision

Dem CO₂ Referenzgas fällt bei der Analyse der Messunsicherheit des GC-IRMS eine besondere Rolle zu, da er sowohl die Präzision einer Messung als auch deren Richtigkeit beeinflusst.

Das Kohlenstoffisotopenverhältnis des Referenzgases wird genau wie das des

Probengases aus den Massen 45 und 44 des Kohlendioxids berechnet. Anders als beim Peak der Probe, der nur einmal im Chromatogramm erscheint, können aus den verschiedenen Referenzgaspeaks Mittelwerte gebildet werden. So ist es möglich, ein Maß für die Unsicherheit einer einzelnen Messungen finden. Dazu werden acht bis zehn (Herstellerempfehlung) Referenzgas-Peaks in jedem Chromatogramm platziert. Die mit dem Gerät gelieferte Software (MassLynx Inorganic, Build 4,0,0,492) bestimmt für die Referenzgas-Peaks die Mittelwerte der Massenverhältnisse 45/44 und 46/44 und berechnet deren Varianz. Die so bestimmten Mittelwerte werden für die Berechnung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes in Gleichung 1.2 eingesetzt. Mit dieser Gleichung wird der sogenannte “Raw Delta” -Wert berechnet, der noch nicht sauerstoffkorrigierte und nicht in VPDB umgerechnete $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert. Berücksichtigt man nun den Fehler des Mittelwertes, erhält man mit Fehlerfortpflanzung nach Gauß eine Formel für den Fehler einer einzelnen Messung, der allein von der Varianz der Referenzgas-Peaks abhängt. Ist $\Delta(\delta\text{C})_{ref}$ die Varianz des Mittelwertes, so resultiert für den $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert ein von der Messung des Referenzgases stammender Fehler ($\Delta(\delta(^{13}\text{C}))_{ref}$), der der Näherung

$$\Delta(\delta(^{13}\text{C}))_{ref} \simeq 1,1 \cdot \Delta(\delta\text{C}_{ref}) \quad (3.1)$$

genügt. Die vollständige Herleitung von Gleichung 3.1 findet sich im Anhang (Anhang: A, Seite: 159). Da für die Herleitung dieser Gleichung ausschließlich die Standardabweichung des Referenzgases betrachtet wurde, der Fehler des Proben-Peaks praktisch also gleich Null gesetzt wurde, stellt Gleichung 3.1 eine untere Fehlergrenze dar. Dies zeigt, dass es für eine präzise $\delta(^{13}\text{C})$ -Bestimmung wesentlich ist, $\Delta(\delta\text{C})_{ref}$ möglichst klein zu halten.

Bei einer Reihe von mehreren Messungen kann die Wiederholpräzision innerhalb dieser Messreihe jedoch besser sein als die Standardabweichung der Referenzgas-Peaks. Dies ist vermutlich darin begründet, dass, wie sich herausstellte, das gemessene Isotopenverhältnis des Referenzgases nicht unabhängig von der Retentionszeit ist. Ein Beispiel hierfür ist die in Abschnitt 3.1 bereits erwähnte Messreihe von β -Pinen an der Diffusionsquelle im Mai 2006.

3.2. EINFLUSS DES REFERENZGASES AUF DIE PRÄZISION

Bei acht hintereinander durchgeführten Messungen des Isotopenverhältnisses von β -Pinen fand sich ein mittlerer $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $-27,34 \text{ ‰}$ mit einer Standardabweichung $0,23 \text{ ‰}$. Im Vergleich dazu lagen die von der *MassLynx* Software berechneten Fehler für das Verhältnis der Masse 45 zu Masse 44 zwischen $0,95 \text{ ‰}$ und $1,09 \text{ ‰}$. Die Abschätzung des Messfehlers anhand des Referenzgasfehlers erweist sich hier also als wenig zutreffend. Die Ursache für diese auffällige Differenz wird klarer, wenn man sich die Verteilung der Peak-Flächenverhältnisse ($R_{ref} = \frac{\text{Masse 45}}{\text{Masse 44}}$) ansieht. Abbildung 3.1 zeigt diese Verteilung. Aufgetragen sind die Werte von R_{ref} der einzelnen Referenzgas-Peaks gegen ihre Retentionszeit. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht dem Mittelwert aller R_{ref} , die vertikale gestrichelte Linie kennzeichnet die Position des β -Pinen Peaks im Chromatogramm. Das parabelförmige Verteilungsmuster der Datenpunkte erklärt die relativ große Standardabweichung, denn nur sehr wenige Punkte liegen nahe am Mittelwert. Da sich dieses Muster bei allen acht Messungen wiederholt, ist die Standardabweichung auch bei allen Messungen vergleichbar groß. Wegen dieses immer gleichen Musters ist auch die Differenz jedes einzelnen Messpunktes zum Mittelwert bei allen Messungen sehr ähnlich. Da der β -Pinen Peak immer zur gleichen Zeit (ca. 3300 s) im Chromatogramm auftaucht, wird der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert sehr genau reproduziert.

Dieses Beispiel verdeutlicht, dass die Wahl der Interpolationsmethode der R_{ref} einen starken Einfluss auf das Ergebnis hat. Entscheidet man sich, anstatt des Mittelwertes ein Polynom zweiter oder dritter Ordnung an die Referenzgaswerte anzupassen, kann der resultierende $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert um mehr als zwei Promille variieren. Um dies näher zu untersuchen, wurden bei einer Messreihe des Isotopenstandards verschiedene Methoden zur Interpolation der R_{ref} Werte getestet. Neben der vorgegebenen Mittelwertbildung wurden Polynome erster, zweiter und dritter Ordnung an die Punkte der Referenzgasmessungen angepasst und mit dem Ergebnis der Bulkanalyse von AgroIsoLab verglichen. Ähnlich zum oben genannten Beispiel wurden sieben Messungen des in Abschnitt 3.1 beschriebenen Isotopenstandards durchgeführt und mit den bekannten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten verglichen. Abbildung 3.2 zeigt ein

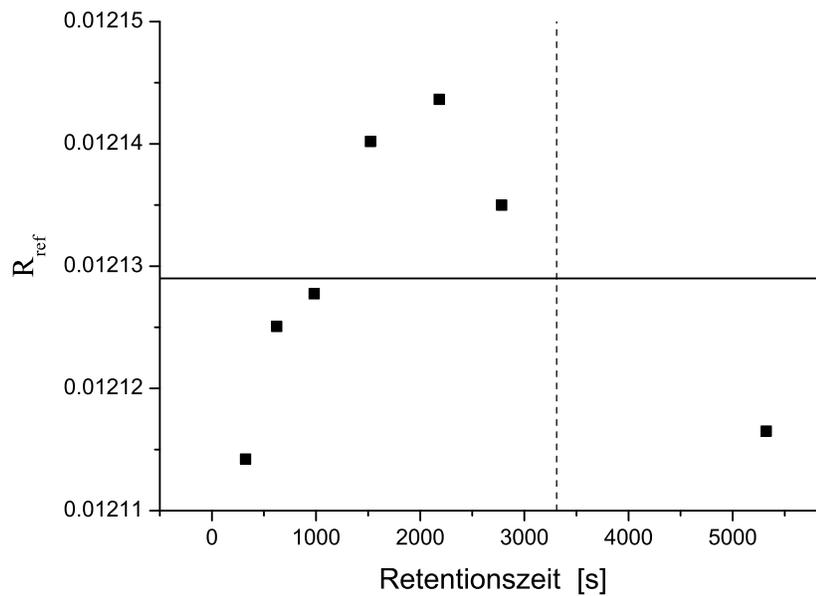


Abbildung 3.1: Massenverhältnisse der Referenzgas-Peaks: Auf der Ordinate ist das Verhältnis von Masse 45 zu Masse 44 der einzelnen Referenzgas-Peaks aufgetragen, auf der Abszisse die Retentionszeit der Peaks. Wegen ihrer parabelförmigen Verteilung ist der mittlere Abstand der meisten Punkte zum Mittelwert (durchgezogene Linie) sehr groß. Die gestrichelte senkrechte Linie kennzeichnet die Position des β -Pinen-Peaks im Chromatogramm.

3.2. EINFLUSS DES REFERENZGASES AUF DIE PRÄZISION

Beispiel für die Verteilung der Massenverhältnisse im Referenzgas, an die die vier verschiedenen Polynome angepasst wurden. Die beiden gestrichelten senkrechten Linien kennzeichnen die Position von β -Pinen und Nopinon im Chromatogramm. Erwartungsgemäß zeigt die kubische Funktion die beste Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Tatsächlich liegt der mit dem Polynom dritter Ordnung gefundene $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert auch geringfügig näher an dem von AgroIsoLab bestimmten. Die Differenz beträgt für ihn nur 0,8 ‰ anstatt 1,0 ‰. Im Falle des Nopinon verhält es sich jedoch umgekehrt. Der mit dem Polynom berechnete Wert unterscheidet sich um 0,7 ‰, der mit dem Mittelwert berechnete um 0,5 ‰. Je nachdem wie die Referenzgas- und die Proben-Peaks verteilt sind, können verschiedene Fit-Algorithmen besser oder schlechter sein, und ohne Kenntnis des wahren Wertes kann man sich zwischen ihnen nicht entscheiden. Es besteht bei der Wahl des Fits also die Gefahr einen systematischen Fehler zu machen, der sich durch die wiederholte Durchführung des Versuches nicht erkennen lässt.

Da sich auf diese Weise nicht eindeutig sagen lässt, ob es eine Funktion gibt, die die Massenverhältnisse der Referenzgas-Peaks für jede beliebige Verteilung von Proben-Peaks besser beschreiben kann als der Mittelwert, wurden im Folgenden Form und Ursache der R_{ref} -Verteilung untersucht. Hierzu wurden alle verfügbaren Referenzgasdaten auf die Verhältnisse der Massen 45 zu 44 hin untersucht und graphisch aufgetragen. Sehr häufig fand sich dabei eine Verteilung, die der in Abbildung 3.1 ähnelte.

Als aufschlussreich erwies sich das Verhalten der Referenzgas-Peaks schnell aufeinander folgender Messungen, wie dies in Abbildung 3.3 gezeigt ist. Zu sehen sind dort das Verhältnis der Massen 45/44 des Referenzgases bei der Messreihe des Isotopenstandards. Bei jeder der acht Messungen zeigt sich ein Anstieg dieses Verhältnisses. Ist dieser Anstieg überwunden, halten sich die Werte auf einem gleichbleibenden Niveau. Wird das Referenzgas längere Zeit nicht in das MS geleitet sinkt das Isotopenverhältnis wieder ab.

Um den Einfluss der Dauer der Referenzgaszugabe auf das gemessene Ver-

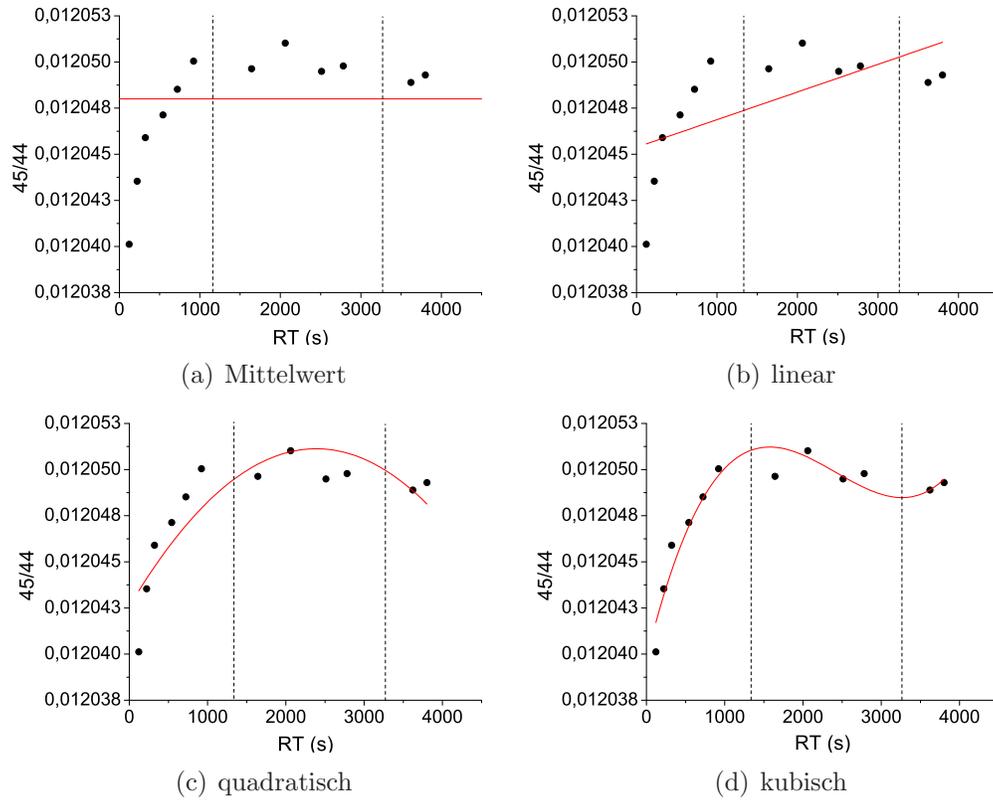


Abbildung 3.2: Vergleich unterschiedlicher Fit-Routinen an die Messungen des $\frac{\text{Masse } 45}{\text{Masse } 44}$ -Verhältnisses der einzelnen Referenzgas-Peaks. Die gestrichelten Linien kennzeichnen die Positionen von β -Pinen und Nopinon im Chromatogramm.

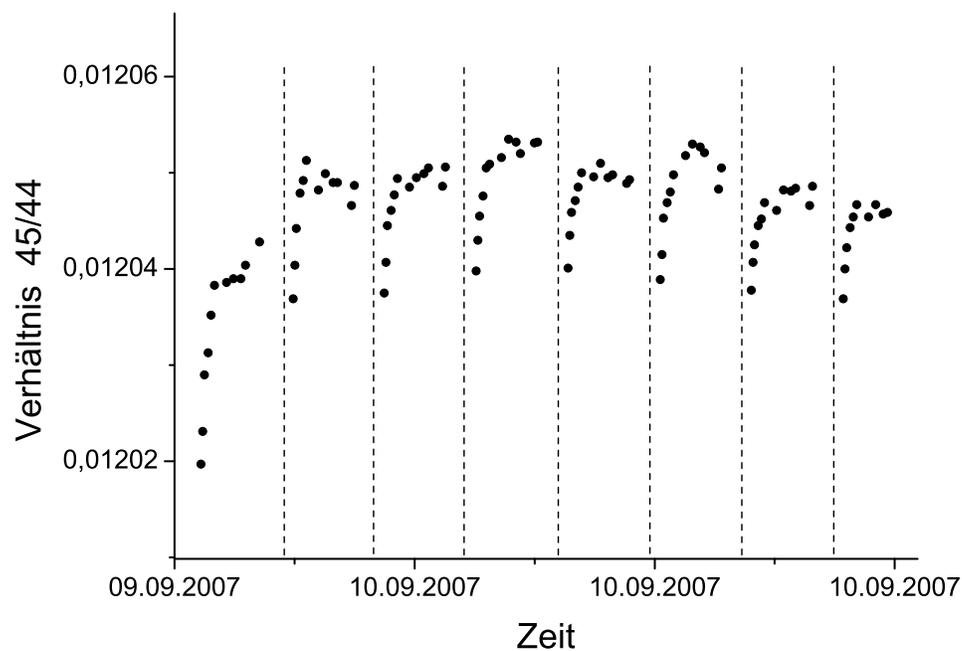


Abbildung 3.3: Die Massenverhältnisse der Referenzgas-Peaks bei einer Messreihe am Isotopenstandard: Im Verlauf der einzelnen Messungen tritt ein deutlich erkennbarer Anstieg des Massenverhältnisses auf, der bei der ersten Messung am stärksten ausgeprägt ist. Einzelne Messzyklen sind durch gestrichelte Linien voneinander abgegrenzt.

hältnis besser untersuchen zu können, wurden über die Versuchsdauer von 90 min während eines Messzyklusses in kurzen Abständen Referenzgas in das IRMS geleitet. Bei diesen Versuchen wurde keine Probe aufgegeben, aber alle Parameter wurden einer normalen Messung entsprechend eingestellt. Die Einstellungen des GC-IRMS entsprach der für die Analyse des Isotopenstandards verwendeten, der GC-Ofen wurde mit 4°C/min von 30°C auf 200°C erhitzt und Ventil 2 schaltete in vier Intervallen zum IRMS. Mit dieser Methode wurden acht Versuche durchgeführt, sieben davon in unmittelbarer Folge. Abbildung 3.4 zeigt das gemessene Verhältnis der Massen 45/44 im Referenzgas. Zwischen der ersten Messung (links) und der zweiten lagen drei Stunden. Die übrigen, in der Abbildung durch gestrichelte Linien von einander getrennten Messungen, fanden in unmittelbarer Folge statt.

Diese Versuche bestätigen die eingangs formulierte Vermutung, dass das Referenzgas eine Fraktionierung durchläuft, die nach einiger Zeit eine Art von "Sättigung" zeigt. Das Massenverhältnis steigt zunächst stark an und hält sich dann leicht abfallend in einem engem Bereich. Effekte durch das Schalten von Ventil 2 sind nicht zu beobachten. Um sicher zu gehen, dass der Effekt tatsächlich nur durch die Referenzgaszugabe und nicht durch andere Veränderungen im Messzyklus wie die der Temperatur des GC-Ofens oder der Ventilschaltung hervorgerufen wurde, wurde eine weitere Referenzgasmessung durchgeführt. Da bei den vorangegangenen Messungen nach ca. 30 Referenzgas-Peaks von 30 s Breite der stabile Bereich erreicht wurde, wurde diesmal vor dem Start des Versuchs das Referenzgasventil 15 min lang geöffnet. Die rot gekennzeichneten Punkte in Abbildung 3.4 sind das Ergebnis dieser Messung. Die Verhältnisse der Referenzgas-Peaks dieser Messung passen sich gut in die am Vortag gemessene Reihe ein und zeigen auch nicht den großen Gradienten, den die Werte der Messungen ohne fünfzehnminütigen Vorlauf zeigen. Dies zeigt sich auch an der Standardabweichung des Mittelwertes. Während bei der Messung ohne vorheriges Öffnen des Referenzgasventils die Standardabweichung einen Wert von 1,31 ‰ hatte, betrug sie mit vorherigem Spülen nur 0,08 ‰.

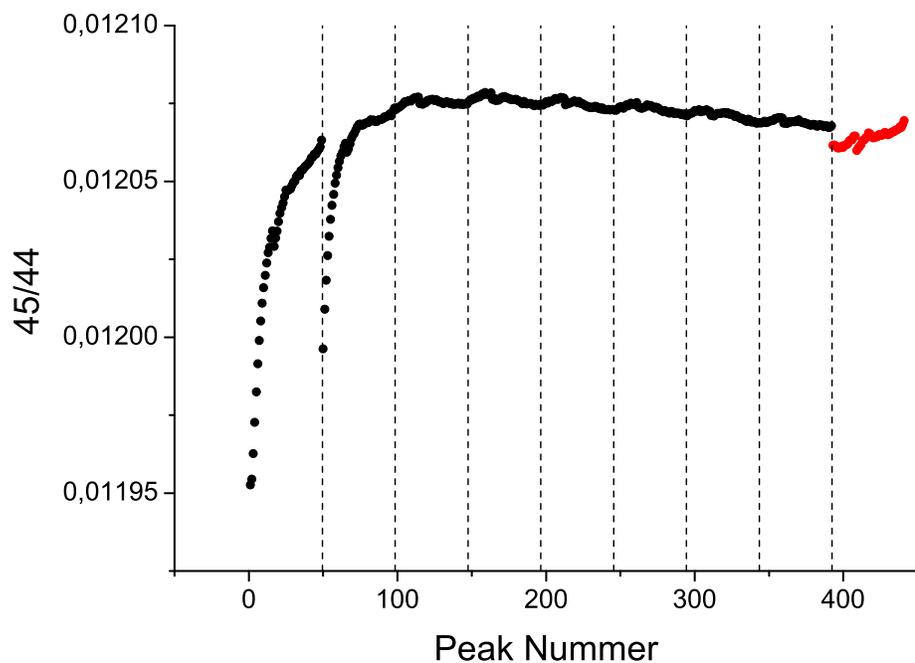


Abbildung 3.4: Eine Folge von Referenzgasmessungen: Hintereinander aufgetragen sind die Verhältnisse $\frac{\text{Masse } 45}{\text{Masse } 44}$ der CO₂ Referenzgas-Peaks. Die ersten beiden Messungen lagen drei Stunden auseinander, die folgenden wurden unmittelbar hintereinander durchgeführt. Die farbig gekennzeichneten Werte gehören zu der Messung, die einen Tag später mit 15 min Vorlauf des CO₂-Referenzgases aufgenommen wurde.

Die Auswirkung dieser Schwankung der Referenzgaswerte innerhalb einer Messung auf den $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert lassen sich abschätzen, indem man einen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgas-Peaks berechnet. Dazu wird der Mittelwert aller R_{ref} berechnet, wobei die einzelnen Peaks wie Proben-Peaks behandelt werden. Dies wurde für die jeweils größten und kleinsten R_{ref} Werte der ersten und letzten der in Abbildung 3.4 dargestellten Messungen gemacht. Im Falle der ersten Messung, bei der die Werte von R_{ref} einen starken Trend zeigen, ergibt sich für den kleinsten Wert $\delta(^{13}\text{C})_{ref} = -6,8 \text{ ‰}$ und für den größten $2,5 \text{ ‰}$. Für die Messung, bei der zuvor 15 min lang mit Referenzgas gespült wurde, ergeben sich Werte von $-0,2 \text{ ‰}$ für den kleinsten R_{ref} Wert und $0,5 \text{ ‰}$ für den größten.

Für den Laboralltag ist es daher also empfehlenswert, unmittelbar vor einer Messung 15 Minuten lang Referenzgas in das IRMS zu geben. Im Hinblick auf die oben geführte Diskussion der besten Interpolation der Referenzgasdaten lässt sich feststellen, dass bei vorangehendem Spülen mit CO_2 Referenzgas, die Beschreibung der R_{ref} durch deren Mittelwert tatsächlich die beste ist. Driften die Massenverhältnisse in den ersten Referenzgas-Peaks, lässt sich die Präzision für den Fall, dass genügend Referenzgas-Peaks vorhanden sind ggf. dadurch verbessern, dass man nur über die letzten Peaks mittelt.

Wurden 10 oder mehr Referenzgas-Peaks in ein Chromatogramm gesetzt erhält man mit den hier untersuchten Fit-Methoden $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte die sich um ca. $0,2 \text{ ‰}$ unterscheiden.

3.3 Richtigkeit der GC-IRMS Messung

Die Richtigkeit einer Messung ist ein Maß für die Größe der systematischen Abweichung eines Messgerätes von dem "wahren" Wert des Ergebnisses einer Messung [Küster and Thiel, 1993]. Den "wahren" Wert zu kennen, bedeutet bei einer $\delta(^{13}\text{C})$ -Messung den Vergleich mit einem zertifizierten Standard, oder wie in diesem Fall, den Vergleich mit Substanzen, die mit einem zertifizierten Standard verglichen wurden. Die in dem in Abschnitt 3.1 beschriebe-

3.3. RICHTIGKEIT DER GC-IRMS MESSUNG

nen Isotopenstandard enthaltenen VOC wurden in einer Bulk-Analyse mit einem solchen zertifizierten Standard verglichen. Dadurch war es möglich, die Richtigkeit des hier verwendeten GC-IRMS in einer Messung zu beurteilen und die Fit-Parameter zu optimieren (s. u.).

Der Isotopenstandard wurde in zwei Messreihen untersucht. Dabei wurden die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 9 verschiedenen VOC gemessen und mit den Ergebnissen der Bulk-Analyse verglichen. Da die "wahren" $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des Isotopenstandards bekannt waren, konnte mit diesen Messungen auch der Einfluss der Integrationsmethode untersucht werden. Die Variation der Fit-Parameter, die in der *MassLynx* Software einstellbar sind, kann für einzelne Peaks eine Änderung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von bis zu 2 ‰ bewirken. Durch die Analyse des Isotopenstandards gibt es nun die Möglichkeit, die Integration der Proben-Peaks zu optimieren. Zuvor wurden die Integrationsparameter auf die höchste Wiederholpräzision optimiert. Bei der neuen Optimierung der Parameter wurde zum einen versucht, die bekannten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte möglichst gut zu reproduzieren und zum anderen, eine gute Wiederholpräzision bei gleichen Messungen zu erreichen.

Die Fit-Parameter wurden anhand eines ausgesuchten Chromatogramms optimiert und anschließend auf alle übrigen Messungen angewandt. Die Parameterwerte, mit der im Mittel über alle Messungen die Ergebnisse der Bulk-Analyse am besten reproduziert werden konnten, wurden schließlich beibehalten.

Die besten Ergebnisse wurden unter Verwendung der *APEX-Track* Peak-Integrationsmethode erzielt, wenn der "Baseline Start Threshold" auf 7,5 % eingestellt war. Die für die Flächenberechnung benutzte Basislinie der einzelnen Peaks ist in diesem Fall nicht mehr horizontal, sondern startet ein Stück über der Grundlinie des Peaks und fällt nach hinten auf diese ab.

Wie aus Tabelle 3.5 ersichtlich, konnten die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Bulk-Analyse mit der neuen optimierten Methode besser reproduziert werden. Außerdem

nahm die Standardabweichung der Werte mit den neuen Integrationsparametern bei 7 von 9 Substanzen ab. Tabelle 3.5 stellt die hier gefundenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte denen von AgroIsoLab gegenüber und gibt zum Vergleich die Differenzen dieser Werte vor und nach der Änderung der Integrationsmethode an. Die Werte in Klammern geben die Standardabweichungen der Mittelwerte an und für die Differenzen die Wurzel aus der Summe der quadratischen Fehler.

Tabelle 3.5: Vergleich der am ICG-2 gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit den Werten von AgroIsoLab (AGI). Aufgelistet sind die von AgroIsoLab und die in dieser Arbeit bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und die Differenzen dieser Werte mit alter und neuer Integrationsmethode. In Klammern sind die Standardabweichungen der Mittelwerte und die Fehler der Differenzen angegeben.

	$\delta(^{13}\text{C})$ Ausgangssubstanz	$\delta(^{13}\text{C})$ alte Integration	Differenz alt	$\delta(^{13}\text{C})$ neue Integration	Differenz neu
Aceton	-29,9 (0,1)	-30,04 (0,82)	-0,11 (0,82)	-30,03 (0,13)	-0,10 (0,17)
Pentan	-30,0 (0,1)	-29,20 (0,43)	0,80 (0,44)	-30,30 (0,21)	-0,30 (0,24)
Isopren	-25,1 (0,1)	-25,03 (0,30)	0,06 (0,31)	-25,76 (0,58)	-0,67 (0,59)
Methacrolein	-28,7 (0,1)	-27,23 (0,89)	1,46 (0,89)	-27,95 (0,80)	0,73 (0,80)
Benzol	-27,2 (0,1)	-26,85 (0,68)	0,40 (0,69)	-27,54 (0,50)	-0,29 (0,51)
Toluol	-26,8 (0,2)	-25,43 (0,76)	1,35 (0,78)	-26,49 (0,54)	0,29 (0,58)
β -Pinen	-30,1 (0,1)	-29,23 (0,51)	0,88 (0,52)	-30,04 (0,39)	0,07 (0,41)
Limonen	-27,3 (0,4)	-26,29 (0,51)	0,99 (0,65)	-27,23 (0,47)	0,05 (0,61)
Nopinon	-28,1 (0,1)	-27,66 (1,09)	0,44 (1,09)	-29,05 (0,49)	-0,95 (0,50)
Undecan		-27,85 (0,65)		-28,70 (0,69)	

3.3.1 Einfluss des Referenzgases auf die Richtigkeit

Wie schon in Abschnitt 3.2 erwähnt, beeinflusst das Referenzgas nicht nur die Präzision der GC-IRMS Messung. Von der Richtigkeit seines $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes hängt auch ab, wie richtig die mit ihm bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind. Ist $\Delta(\delta(^{13}\text{C})_{rev-VPDB})$ der Fehler des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes des Referenzgases, so folgt aus der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung von Gleichung 1.4 für den gemessenen Wert einer Probe (p) bezüglich VPDB der Fehler

$$\Delta(\delta(^{13}\text{C})_{p-VPDB}) = \left(1 + \frac{\delta(^{13}\text{C})_{p-ref}}{1000}\right) \cdot \Delta(\delta(^{13}\text{C})_{ref-VPDB}). \quad (3.2)$$

Da der Wert $\Delta(\delta(^{13}\text{C})_{ref-VPDB})$ viel kleiner ist als $\delta(^{13}\text{C})_{p-ref}$ und dieser wiederum viel kleiner ist als 1000, kann der zweite Term in Gleichung 3.2 vernachlässigt werden. Der Fehler $\Delta(\delta(^{13}\text{C})_{p-VPDB})$ kann daher in guter Näherung als unabhängig von dem gemessenen Wert $\delta(^{13}\text{C})_{p-ref}$ angesehen werden. Demzufolge fällt die Ungenauigkeit des Referenzgas $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes nur ins Gewicht, wenn Messwerte verglichen werden, die sich nicht auf das selbe Referenzgas beziehen. Dies ist zum Beispiel beim Vergleich der hier ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des Isotopenstandards mit denen von AgroIsoLab der Fall. Bildet man die Differenz von $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten, die mit dem selben Referenzgas bestimmt wurden, wie dies etwa bei der Bestimmung des KIE der Fall ist, kürzt sich die Ungenauigkeit des Referenzgaswertes im Rahmen der oben gemachten Näherung aus der Rechnung heraus.

Im Zusammenhang mit der Frage, wie genau sich gemessene $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit den Ergebnissen anderer Geräte vergleichen lassen, steht auch die Überlegung, wie gut sich Ergebnisse von ein und demselben Gerät über lange Zeit hinweg vergleichen lassen. Dies hängt in erster Linie von der Konstanz des Isotopenverhältnisses des Referenzgases ab. Um diese für das hier verwendete CO_2 -Gas zu überprüfen, wurde das Isotopenverhältnis des Standards über einen Zeitraum von 5 Jahren dreimal vermessen (vgl. Abbildung 3.5). Das Ergebnis dieser Messungen ist, dass das Referenzgas des ICG-2 über die Jahre hinweg langsam isotopisch leichter wird. Tabelle 3.6 enthält die gemessenen Werte.

3.3. RICHTIGKEIT DER GC-IRMS MESSUNG

Tabelle 3.6: Liste der drei $\delta(^{13}\text{C})$ -Analysen des im ICG-2 verwendeten Referenzgases:

Institut	Datum	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$
ICG-5	17.04.2003	-4.29 ± 0.14
IUP Heidelberg	16.04.2006	-4.883 ± 0.012
ICG-5	16.06.2008	-5.18 ± 0.08

Die erste und die letzte der drei Messungen wurden in Jülich im Labor des ICG-5 durchgeführt. Die Messung im April 2006 fand am Institut für Umweltphysik der Ruprecht-Karls-Universität in Heidelberg statt (Levin, pers. Mitteilung).

Abbildung 3.5 zeigt ein Diagramm, anhand dessen man die zeitliche Änderung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes erkennen kann. Die drei gemessenen Werte wurden gegen die Zeit aufgetragen. Um den $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases für jede bisherige Messung möglichst genau angeben zu können, wurde auf diesen Punkten eine lineare Regression durchgeführt (durchgezogene Linie), die die folgende Gleichung erfüllt:

$$\delta(t) = (-4,399 \pm 0,089) + (-4,40 \pm 0,79) \cdot 10^{-4} \cdot t \quad (3.3)$$

Der Parameter t steht in dieser Gleichung für die Zeit in Tagen, die seit der ersten Messung vergangen ist. Gemäß dieser Gleichung ändert sich der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases also pro Jahr um ca. 0,16 ‰. Der weiter oben diskutierte Fehler des Referenzgases ist dementsprechend zeitabhängig: Am 17.04.2008 betrug er $\pm 0,17$ ‰.

Nachdem die Rate, mit der der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases abnimmt, bekannt war, wurden alle bisher gemachten Messungen mit dem jeweils gültigen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases korrigiert. Insbesondere sind auch alle in dieser Arbeit präsentierten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bereits entsprechend korrigiert. Ohne diese Korrektur wären alle ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, unabhängig von der Art

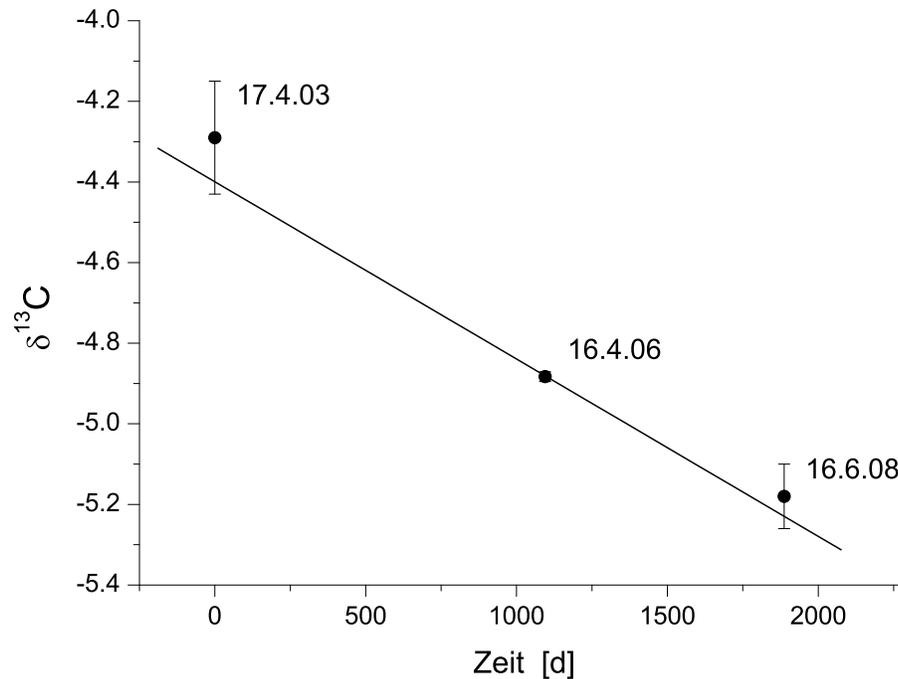


Abbildung 3.5: Änderung des Isotopenverhältnisses im Referenzgas. Das im ICG-2 verwendete Referenzgas wird mit der Zeit leichter. Die lineare Regression (durchgezogene Linie) der Punkte ergibt eine Abnahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von 0,16 ‰ pro Jahr.

ihrer Integration, um 0,6 ‰ bis 0,8 ‰ größer. Die Notwendigkeit dieser Korrektur zeigt sich bei der Analyse des Isotopenstandards. Ohne die Korrektur ließen sich die Ergebnisse der Bulk-Analyse von AgroIsoLab innerhalb der Standardabweichungen der Messungen nicht reproduzieren. Die in Tabelle 3.5 aufgelisteten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind bereits korrigiert.

3.3.2 Zusammenfassung

Es zeigte sich, dass die Präzision der GC-IRMS für jede analysierte Substanz individuell verschieden ist. Daher erwies sich zur Bestimmung der

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

Präzision der Vergleich mit der Wiederholpräzision von Standardmessungen als zuverlässigstes Mittel. Die in dieser Arbeit bestimmten Präzisionen liegen je nach Substanz zwischen 0,2 ‰ und 2,4 ‰. Für die Präzision von Substanzen, für die keine Standardmessungen zur Verfügung stehen, wurde gezeigt, dass das 1,1-fache der Standardabweichung des Referenzgasmittelwertes eine untere Fehlergrenze darstellt. Diese Präzision der Referenzgasmessungen konnte durch vorheriges 15-minütiges Spülen erheblich verbessert werden.

Im Verlauf dieser Arbeit konnte aufgrund wiederholter Messungen eine langsame Abnahme des ^{13}C Gehaltes im Referenzgas aufgezeigt werden. Für diesen Effekt wurde ein Korrekturmechanismus entwickelt. Ferner wurde eine zeitabhängige Fehlerfunktion des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes als Maß für die Richtigkeit des Referenzgas- $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes aufgestellt. Damit lässt sich die Richtigkeit (R) der GC-IRMS Messungen mit der Gleichung

$$R = \sqrt{(\text{Wiederholpräzision})^2 + (\Delta(\text{Referenzgas}))^2} \quad (3.4)$$

berechnen.

Durch den Vergleich mit den Messungen eines unabhängigen Labors (AgroIsoLab) konnte die Richtigkeit der Messungen erstmals experimentell bestätigt werden. So war es möglich, die Integrationsparameter der *MassLynx* Software zu optimieren.

3.4 Messbereich und Bestimmungsgrenzen für $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen

Bei den Standardmessungen mit dem APEL4-Standard wurde nicht nur die Wiederholpräzision untersucht, sondern auch das Ansprechverhalten des GC-IRMS Systems auf Proben in verschiedenen Konzentrationen. Die beiden Eigenschaften, auf die es bei diesen Tests ankam, sind die Linearität des GC-IRMS und die Konstanz der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte.

Unter der Linearität des GC-MS Systems versteht man den linearen Zusammenhang zwischen der vom MS gemessenen Signalstärke und der aufgegebenen Probenmenge. Der gemessene $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert hingegen sollte unabhängig von der aufgegebenen Stoffmenge sein. Da letzteres nur in dem Bereich gilt, in dem sich die Verstärker der einzelnen Faraday-Cups proportional zueinander verhalten, spricht man bei einem IRMS auch von einem "linearen" Bereich. Diese Bereiche können unterschiedlich sein. Bei geringen Konzentrationen kann es vorkommen, dass die gemessene Signalstärke nicht mehr proportional zur analysierten Stoffmenge, der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert aber immer noch konstant ist.

Zur Bestimmung dieser beiden "linearen" Bereiche wurden fünf VOC aus dem oben erwähnten Gasstandard (Apel4) im Gasmischsystem (vgl. Abschnitt 2.1.5) mit Stickstoff gemischt und in neun verschiedenen Konzentrationen analysiert. Die angereicherten Stoffmengen der VOC wurde aus ihrer Ausgangskonzentration im VOC-Standard und der an der Mischkammer eingestellten Verdünnungsrate berechnet. Die angereicherten Stoffmengen lagen zwischen 6 ng und 95 ng, was Konzentrationen zwischen 0,4 und 11 ppbV entspricht. Um den konstanten, also den mengenunabhängigen Bereich, der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zu ermitteln, wurden die gemessenen δ -Werte gegen die entsprechenden Konzentrationen aufgetragen und auf ihre Konstanz (bezüglich der Konzentrationsabhängigkeit) hin untersucht (s. Abbildung 3.6). Der lineare Zusammenhang zwischen Stoffmenge und Signalstärke wurde durch eine lineare Regression der Daten geprüft (Abbildung 3.8).

Konstanz der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte

In Abbildung 3.6 sind die oben beschriebenen Ergebnisse dargestellt, die zur Bestimmung des konstanten Bereiches des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes dienen.

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

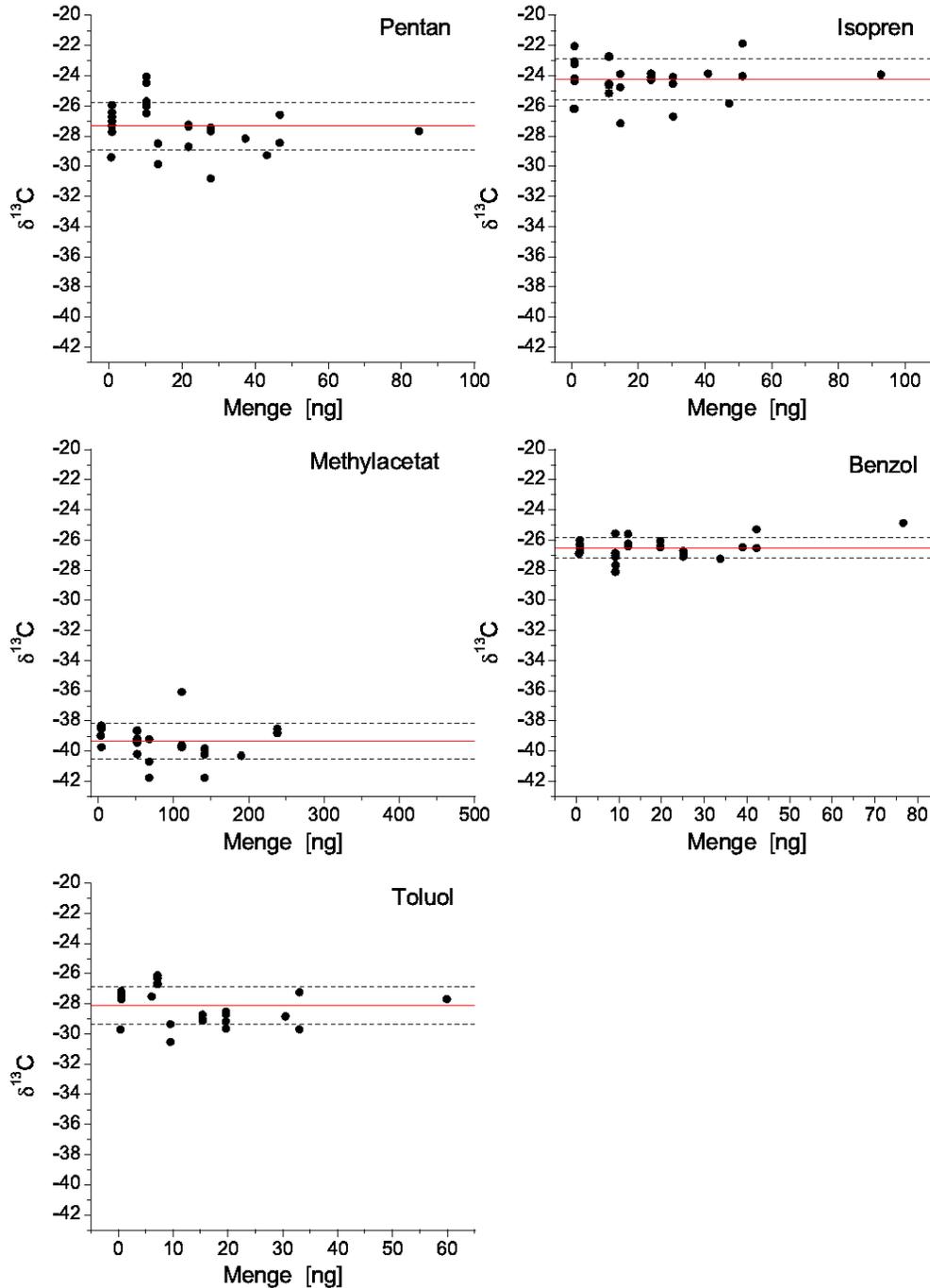


Abbildung 3.6: Bestimmung des konstanten Bereichs von Stoffmenge und $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert: Aufgetragen sind die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der 5 getesteten Substanzen gegen die jeweils angereicherte Stoffmenge [ng]. Die angereicherte Stoffmenge wurde aus der Konzentration der Substanzen im VOC -Standard und der Verdünnungsrate berechnet. Die roten Linien kennzeichnen den jeweiligen Mittelwert über alle Messungen, die gestrichelten schwarzen Linien deren Standardabweichung.

Die durchgezogene rote Linie entspricht dem Mittelwert der gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und die gestrichelten schwarzen Linien dessen Standardabweichung. Im konstanten Bereich erwartet man eine zur Abszisse parallele Gerade. Dort, wo mit den Messungen der lineare Bereich verlassen wird, ist zu erwarten, dass die Messwerte entweder systematisch in eine Richtung von dieser Geraden abweichen, oder die Streuung der Werte um die Gerade zunimmt. Beide Effekte könnten auch gleichzeitig in Erscheinung treten.

Zwar scheinen für Pentan und Toluol die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der niedrigsten Konzentrationen größer zu sein als die der übrigen und bei Benzol scheint der erste Wert etwas niedriger zu sein, jedoch lässt sich bei keiner dieser Substanzen ein Trend erkennen. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der übrigen Substanzen sind augenscheinlich um den Mittelwert normalverteilt. Um die Aussage zu quantifizieren, wurde ein einseitiger Kolmogorov-Smirnov Test durchgeführt, um die Werte auf Normalverteilung hin zu überprüfen. Die Ergebnisse dieses Test sind in Tabelle 3.7 aufgelistet. Neben der Wahrscheinlichkeit (W) für eine Normalverteilung der getesteten Werte, sind in der Tabelle auch die Zahl (f) der berücksichtigten Werte, die mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der fünf verwendeten Substanzen und deren Standardabweichungen angegeben. Die Wahrscheinlichkeiten, mit denen die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der einzelnen Substanzen um ihren Mittelwert herum normalverteilt sind, liegen zwischen 0,6 und 1. Eine systematische Abweichung der Messwerte vom Mittel lässt sich im Rahmen der hier untersuchten Mischungsverhältnisse daher nicht nachweisen, das heißt die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind unabhängig von der untersuchten Stoffmenge.

Nachdem eine systematische Änderung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in dem untersuchten Konzentrationsbereich ausgeschlossen werden konnte, wurde als nächstes untersucht, ob die Streuung der Messwerte mit sinkender Konzentration zunimmt. Dazu wurden die Ergebnisse für jede Konzentration, zu der mehr als eine Messung vorlag, gemittelt und die Standardabweichungen dieser Mittelwerte gegen das jeweilige Mischungsverhältnis aufgetragen (Abbildung:3.7). Eine Abhängigkeit der Standardabweichungen von der Probenmenge lässt sich in dem hier untersuchten Konzentrationsbereich nicht erkennen. Die

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

Tabelle 3.7: Ergebnisse des Kolmogorov-Smirnov Tests: Aufgelistet sind die $\delta(^{13}\text{C})$ -Mittelwerte mit Standardabweichung ($\Delta(\delta(^{13}\text{C}))$) sowie die mit einem Kolmogorov-Smirnov Test ermittelten Wahrscheinlichkeiten (W) dafür, dass die δ -Werte für die analysierten Substanzen aus einer normalverteilten Grundgesamtheit stammen. Die Zahl f gibt die Anzahl der zugrunde liegenden Werte an.

	$\delta(^{13}\text{C})_{\text{Mittel}} [\text{‰}]$	f	W
Pentan	-27,32 \pm 1,57	27	0,99
Isopren	-24,24 \pm 1,34	27	0,77
Methyacetat	-39,33 \pm 1,16	26	0,59
Benzol	-26,53 \pm 0,69	28	0,88
Toluol	-28,10 \pm 1,25	25	0,62

Messung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes ist für den Bereich der hier untersuchten Mischungsverhältnisse also konstant.

Linearität des GC-IRMS

Der Test auf Linearität zwischen Stoffmenge und Signalstärke wurde auf ähnliche Weise durchgeführt wie der oben beschriebene Test der Konstanz der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte. Die aus Verdünnungsfluss und Konzentration der Substanz im APEL4 Standard berechneten Stoffmengen (ng) wurden dazu gegen die Signalstärke aufgetragen. Als Maß für die Signalstärke wurde die Fläche des Peaks der Masse 44 benutzt. Die Einheit für die relative Signalstärke ist daher As. Die lineare Regression der Daten liefert bei Pentan, Isopren, Benzol und Toluol Ausgleichsgeraden, die die Datenpunkte sehr gut wiedergeben. Die Quadrate der Regressionskoeffizienten R sind alle größer als 0,95 und die Fehler der Geradensteigungen sind für alle vier Substanzen kleiner als 5 %. Die lineare Regression der Methylacetatdaten liefert eine Ausgleichsgerade mit $R^2 = 0,73$ mit einer Unsicherheit der Steigung von 12 %. Tabelle 3.8 enthält alle berechneten Geradenparameter. In Abbildung 3.8 sind für alle fünf Substanzen Signalstärke und angereicherte Stoffmenge gegeneinander aufgetragen. Die durch die linearen Regressionen erhaltenen Geraden sind rot eingezeichnet.

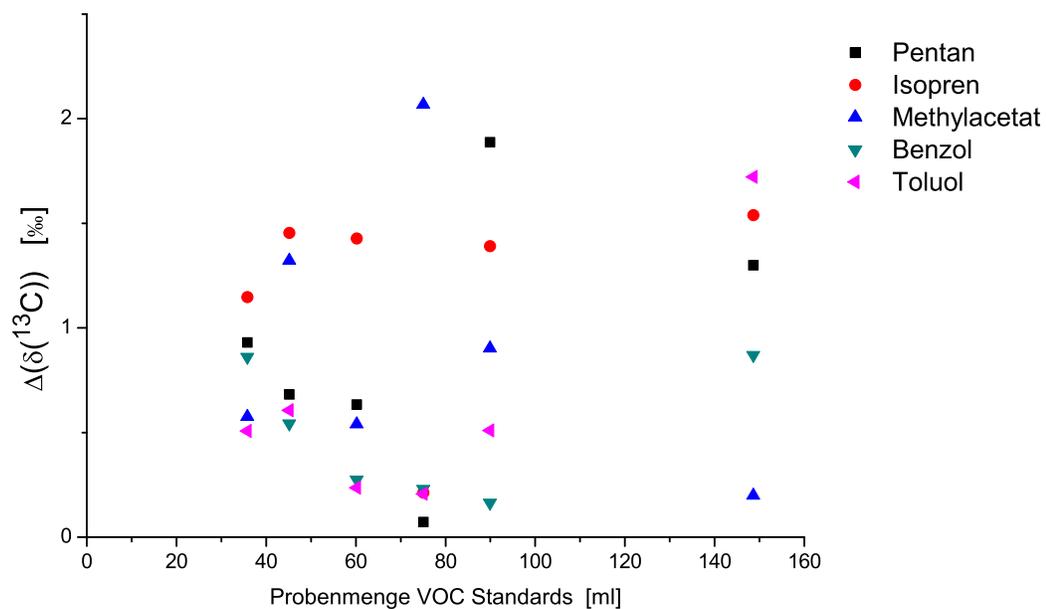


Abbildung 3.7: Die Standardabweichung als Funktion der Probenmenge [ml] Ein Zusammenhang zwischen Probenmenge und Standardabweichung ist nicht erkennbar.

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

Alle Substanzen zeigen in dem untersuchten Bereich ein lineares Verhalten. Eine untere Nachweisgrenze des IRMS lässt sich theoretisch abschätzen, indem man die Regressionsgeraden bis zum Schnitt mit der Abszisse extrapoliert. Man erhält dadurch die Stoffmenge, ab der das GC-IRMS theoretisch nicht mehr in Lage sein sollte, eine Substanz nachzuweisen. Die Signalstärke sollte hier auf Null abgefallen sein. Die letzten beiden Spalten von Tabelle 3.8 (min. M., $\Delta(\text{min. M.})$) enthalten diese Werte und ihre Fehler.

Die jeweils kleinste angereicherte Stoffmenge von Pentan und Toluol liegt bereits in diesem Grenzbereich. Die Tatsache, dass die in für sie bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte gut reproduzierbar sind und sich nicht signifikant von den Werten bei anderen Konzentrationen unterscheiden, beruht wahrscheinlich darauf, dass sich der stabile Bereich des IRMS bis in den nichtlinearen Bereich von Signalstärke und Probenmenge ausdehnen kann. Aufgrund dieser Beobachtung und der Überlegungen über die theoretische Grenze der Linearität scheint es daher zweckmäßig, die kleinsten angereicherten Stoffmengen dieser beiden Substanzen als untere Grenze für eine zuverlässige $\delta(^{13}\text{C})$ -Bestimmung mit dem GC-IRMS zu betrachten. Übertragen auf die gemessene Signalstärke bedeutet dies, dass eine Fläche von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ As die Grenze der verlässlich auswertbaren Peaks darstellt. Dies entspricht je nach Substanz einer angereicherten Stoffmenge von 10 ng bis 20 ng.

Zusammenfassend kann man sagen, dass in dem untersuchten Konzentrationsbereich die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte unabhängig von der angereicherten Stoffmenge sind und ein linearer Zusammenhang zwischen Probenmenge und Signalstärke besteht. Es scheint daher zulässig, das Mittel über alle $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen zu bilden und die resultierende Standardabweichung als Maß für die Präzision der $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen der hier diskutierten Substanzen zu verwenden (s. Tabelle 3.7).

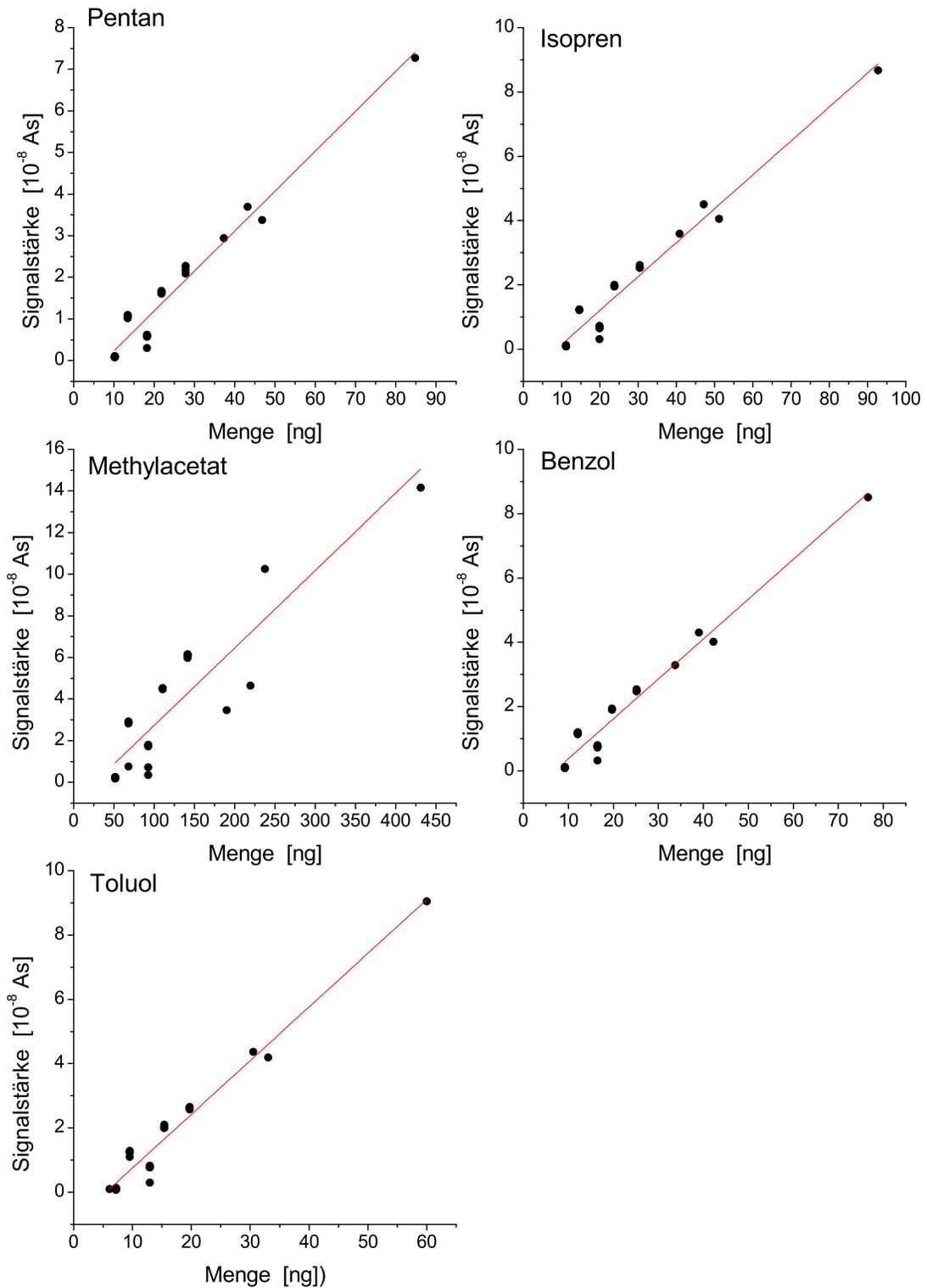


Abbildung 3.8: Bestimmung des linearen Bereichs der Signalstärke als Funktion der angereicherten Stoffmenge: Aufgetragen sind die Signalstärken (As) der Masse 44 Peaks gegen die angereicherte Stoffmenge der jeweiligen Substanz [ng]. Die roten Linien entsprechen dem Ergebnis der linearen Regression der Werte.

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

Tabelle 3.8: Ergebnisse der linearen Regressionen der Daten: A und B sind die Parameter der Geradengleichung $f(x) = A + B \cdot x$, wobei x die vorliegende Stoffmenge und f(x) die zugehörige Signalstärke ist. DG ist die extrapolierte Detektionsgrenze. Die mit Δ gekennzeichneten Größen beschreiben Fehler.

	A [nAs]	$\Delta(A)$ [nAs]	B [nAs/ng]	$\Delta(B)$ [nAs/ng]	DG [ng]	$\Delta(DG)$ [ng]
Pentan	-7,29	1,25	0,96	0,05	7,59	1,35
Isopren	-9,05	1,5	1,05	0,05	8,58	1,48
Methylacetat	-9,9	5,13	0,37	0,04	26,60	14,03
Benzol	-8,62	1,33	1,24	0,05	6,94	1,11
Toluol	-9,13	1,42	1,67	0,07	5,47	0,88

3.4.1 Ansprechverhalten des IRMS

Da das IRMS chemische Verbindungen nicht als ganze detektiert, sondern die einzelnen in einem Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome, spricht es auf Substanzen gleicher Konzentration aber mit unterschiedlicher Zahl an Kohlenstoffatomen verschieden stark an. Normiert man also die Peak-Flächen der analysierten Substanzen nach der Zahl ihrer C-Atome, sollte sich für alle Substanzen bei gleicher Konzentration der gleiche Wert einstellen.

Umgekehrt lassen sich aus dem Ansprechverhalten bekannter Substanzen in bekannten Konzentrationen Rückschlüsse auf die Konzentration und die Zahl der enthaltenen Kohlenstoffatome ziehen. Da sich bei einer unpolaren Säule die Zahl der C-Atome ungefähr aus der Position des Peaks im Chromatogramm abschätzen lässt, kann man, sofern das Ansprechverhalten bekannt ist, auf die Konzentration einer unbekannt Substanz schließen.

Durch die Analyse des Ansprechverhaltens lässt sich außerdem die in Abschnitt 2.1.2 gemachte Annahme einer vollständigen Verbrennung der VOC im Reaktionsofen prüfen. Wäre die Verbrennung nicht vollständig, könnte es zu einer substanzabhängigen Fraktionierung im Reaktionsofen kommen. Sollte eine Substanz also ein deutlich anderes Ansprechverhalten zeigen als die übrigen, wäre dies ein Indiz für eine unvollständige Oxidation.

Abbildung 3.9 zeigt ein Balkendiagramm, das das Ansprechverhalten des GC-IRMS für die fünf im letzten Abschnitt genannten VOC widerspiegelt. Die auf der Ordinate aufgetragene Größe berechnet sich aus der durch die Peak-Fläche ausgedrückte Signalstärke im IRMS, geteilt durch die jeweilige Zahl der Kohlenstoffatome und die Ausgangskonzentration der Substanzen. Um den verschiedenen Probengrößen gerecht zu werden, wurde dieser Wert noch einmal durch das Volumen der angereicherten Probe dividiert. Die daraus für das Ansprechverhalten resultierende Einheit ist $\text{As}/(\text{ppb}\cdot\text{ml})$. Die kleinste, bei der Linearitätsanalyse als Grenzwert des linearen Bereichs eingeschätzte Konzentration wurde bei den dieser Abbildung zugrunde liegenden Daten nicht berücksichtigt.

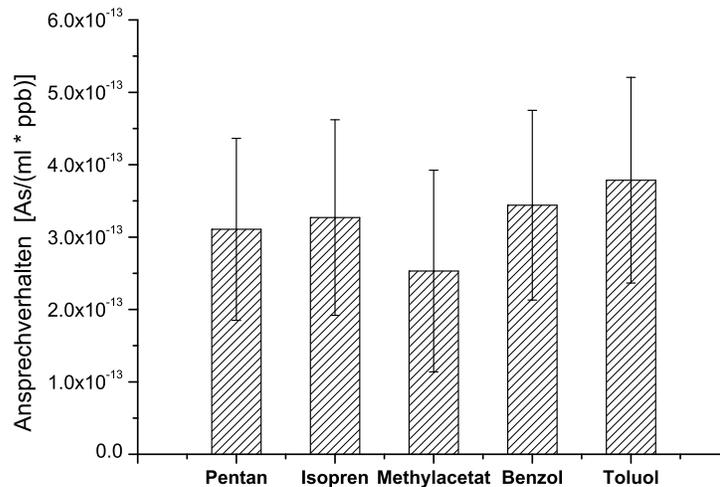


Abbildung 3.9: Ansprechverhalten des GC-IRMS: Dargestellt ist das aus Peak-Fläche, Konzentration, Verdünnung und der Zahl der Kohlenstoffatome berechnete Ansprechverhalten der fünf untersuchten Substanzen im GC-IRMS.

Im vorliegenden Fall zeigen alle Substanzen innerhalb ihrer Fehlergrenzen ein vergleichbares Ansprechverhalten. Man kann daher bei allen untersuchten Substanzen von einer vollständigen Verbrennung im Reaktionsofen ausgehen.

3.4. MESSBEREICH UND BESTIMMUNGSGRENZEN FÜR $\delta(^{13}\text{C})$ -MESSUNGEN

Kapitel 4

$\delta(^{13}\text{C})$ -Werte atmosphärisch relevanter Kohlenwasserstoffe

4.1 Isotopenverhältnisse terpenoider Kohlenwasserstoffe in Pflanzenemissionen

Im Mai 2006 wurden in Zusammenarbeit mit den Forschungsbereichen Aerosole des ICG-2 und dem Teilinstitut Phytosphäre (ICG-3) Messungen an von Pflanzen emittierten Monoterpenen durchgeführt. Gegenstand der Kampagne war die Untersuchung pflanzlicher Emissionen mit dem Ziel, deren Rolle bei der Wechselwirkung von Pflanze und Atmosphäre besser zu verstehen. Die von Pflanzen emittierten Substanzen werden in der Atmosphäre oxidiert und können damit zur Bildung sekundärer organischer Aerosole (SOA) beitragen, bzw. an bereits existierenden SOA angelagert werden. Diese biogen erzeugten Partikel können ihrerseits wieder zur Wolkenbildung beitragen oder deren mikrophysikalischen Eigenschaften beeinflussen. Pflanzliche Emissionen können also die Menge der SOA sowie deren Größe und und hygroskopische Eigenschaften verändern. Das wiederum kann Auswirkungen auf Anzahl und Größe der Wassertröpfchen in Wolken haben, wodurch auch die Lebensdauer der Wolken beeinflusst werden kann. Über ihren Beitrag zur Bildung von SOA können pflanzliche Emissionen daher globale Auswirkungen auf Niederschlagsmengen und die Albedo der Erde haben und damit auch das Klima

der Erde beeinflussen [Mentel et al., 2009].

Für ein besseres Verständnis dieser Zusammenhänge ist die Kenntnis aller an der Partikelbildung beteiligten Substanzen wünschenswert. Die gewaltige Zahl der relevanten VOC und ihrer möglichen Oxidationsprodukte macht es jedoch unmöglich, die individuelle Bedeutung aller Komponenten zu bestimmen. Daher waren in dieser Messkampagne nur die direkt von einigen ausgesuchten Pflanzen emittierten VOC Gegenstand der Analyse.

An der Pflanzenkammer des ICG-3 wurden VOC untersucht, die von verschiedenen in Mitteleuropa häufig auftretenden Baumarten (Buche, Fichte, Kiefer, Steineiche) emittiert wurden. Neben den oben erwähnten Partikelmessungen wurden im Rahmen dieser Kampagne auch die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisse der emittierten VOC in Gas- und Partikelphase gemessen. In dieser Arbeit werden die Ergebnisse der $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen der gasförmigen VOC präsentiert. Es war erstmals möglich, die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von α -Pinen, β -Pinen, Trans- β -Ocimen und Limonen zu bestimmen. Dabei handelt es sich – soweit bekannt – um die ersten $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen von biogenen Monoterpenen. Die übrigen Ergebnisse der Kampagne finden sich bei Mentel *et al.* (2009).

4.1.1 Experimenteller Teil

Die Experimente wurden an den Pflanzenkammern des ICG-3 (Phytosphäre) durchgeführt. Diese Einrichtung wurde erstmals von Neubert *et al.* (1993) beschrieben und ist schematisch in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Pflanzenkammern bestehen aus drei Borsilicat-Glaskammern, deren Volumina 164 l, 1150 l und 1450 l betragen. Je nach Größe wurden die Versuchspflanzen entweder in die kleine oder die mittelgroße Kammer eingebracht. Die dritte Kammer diente als Reaktionskammer. In ihr fand die Oxidation der von Pflanzen emittierten VOC statt. Die Pflanzen befanden sich während der Messungen nur mit dem oberen Teil in der Pflanzenkammer, Wurzeln und Erdreich wurden mit einer abgedichteten Teflonfolie vom Rest der Pflanze abgeschirmt (vgl. [Wildt et al., 1997]). Die Trennung von Reaktions- und

eigentlicher Pflanzenkammer ist notwendig, um rückkopplungsfreie Versuche mit Ozon oder OH durchführen zu können. Ohne diese Trennung könnte eine Erhöhung des Ozongehaltes eine Stressreaktion bei der Pflanze auslösen und so ihr Emissionsverhalten beeinflussen [Heiden et al., 1999].

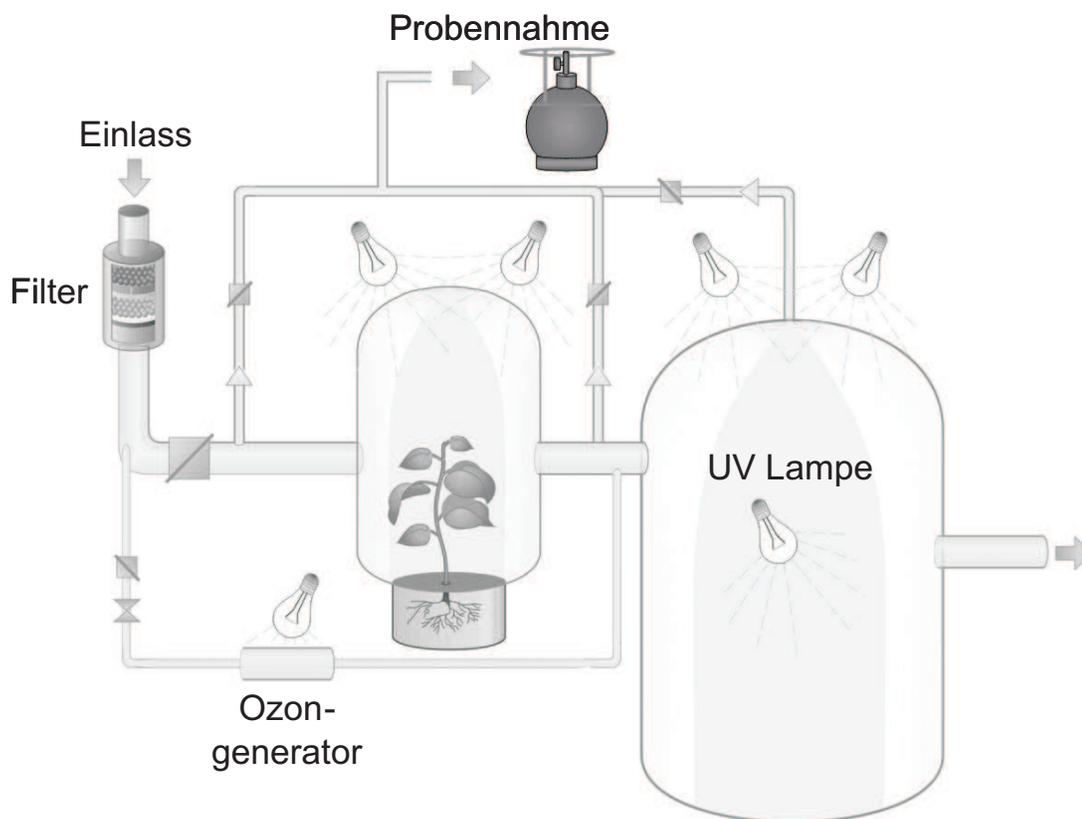


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Pflanzenkammer. Vom Einlass her wird die Versuchspflanze mit gereinigter Luft versorgt, die je nach Größe der Kammer diese nach 5 min bis 20 min wieder verlässt und in die Reaktionskammer (rechts) geleitet wird. Tagesgänge im Innern der Kammern werden durch Gasentladungslampen simuliert. Die UV Lampe regt die Umwandlung des im Ozongenerator erzeugten Ozons in OH Radikale an. Die Luftproben wurden durch einen Teiler in der Verbindungsleitung entnommen. (Mit freundlicher Genehmigung v. T. Hohaus)

Alle drei Kammern können unabhängig voneinander klimatisiert und belüftet werden. Die Sonnenstrahlung und deren Intensität zu verschiedenen Tages-

zeiten kann in den Kammern durch sechs Gasentladungslampen (Osram HQI 400 W/D) simuliert werden, Infrarotfilter verhindern dabei ein Aufheizen der Pflanzen.

Die Versorgung der Pflanze mit Luft wurde durch einen Strom gereinigter Außenluft gewährleistet. In der Außenluft enthaltene VOC wurden mit einem 450°C heißen Palladiumkatalysator auf eine Konzentration von weniger als einem ppt reduziert. Ozon, NO und NO₂ wurden, wie auch ein Teil des CO₂, von einem Adsorptionstrockner (KEA 70, Zander Aufbereitungstechnik GmbH & Co. KG) zurückgehalten. Das dort adsorbierte CO₂ wurde anschließend durch die Zugabe von reinem CO₂ ersetzt und auf einem Konzentrationsniveau von ungefähr 350 ppm gehalten. Die Verweildauer der Luft in den Kammern betrug 5 min bis 20 min in den kleinen und ca. 65 min in der 1450 l fassenden großen Kammer. Die Oxidation der VOC in der Reaktionskammer fand durch OH-Radikale statt, die in der Mischkammer durch die Photolyse von Ozon mit einer UV-Lampe (Philips, TUV 40 W) erzeugt wurden. Ein T-Stück zwischen Pflanzen- und Reaktionskammer ermöglichte es Proben für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse aus dem Luftstrom zu entnehmen (s. Abbildung 4.1). Hier wurden auch die Proben für die Konzentrationsmessungen der emittierten Substanzen entnommen. Die Konzentrationen der VOC wurden von zwei mit der Pflanzenkammer verbundenen GC-MS-Systemen bestimmt, von denen eines ausschließlich leichtere VOC (Methanol bis C₁₀) analysierte, während das andere speziell auf VOC zwischen C₅ und C₂₀ optimiert war. Nähere Beschreibungen dieser Systeme finden sich bei Schuh *et al.* (1997) und Heiden *et al.* (2003). Die Kalibrierung der Geräte erfolgte mit einer Permeationsquelle, die reine Substanzen enthielt. Die einzelnen Konzentrationen wurden aus der Masse der verdampften Substanz und der eingestellten Verdünnungsrate bestimmt. Die Identifizierung der einzelnen Peaks fand auf Basis der Massenspektren in Verbindung mit den jeweiligen Retentionszeiten statt [Heiden *et al.*, 2003]. Die Kalibrierung des GC-IRMS Systems erfolgte mit einer Diffusionsquelle (vgl. Abschnitt 2.1.5), die in Vorversuchen zunächst nur mit β -Pinen und Nopinon, bei späteren Versuchen (Juni 2006) mit α -Pinen, β -Pinen und Limonen bestückt war. An diesen Substanzen wurden

vor und nach der Kampagne Messungen unter den gleichen Bedingungen wie die Pflanzenkammermessungen durchgeführt. Aus diesen Versuchen ergaben sich Wiederholgenauigkeiten der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von 0,4 ‰ für α -Pinen, 1,0 ‰ für β -Pinen und 0,8 ‰ für Limonen.

Messung der Isotopenverhältnisse

Wegen der großen für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse benötigten Probenmengen war von den untersuchten Baumarten für diese Arbeit vor allem die Steineiche (*Quercus Ilex* L.) von Interesse. Ihre Emissionsrate von Monoterpenen ist um ein Vielfaches höher als die der anderen untersuchten Baumarten [Kesselmeier and Staudt, 1999].

Die Messungen an der Steineiche wurden zwischen dem 5. und 7.5.2006 durchgeführt. Während dieser Zeit befanden sich die untersuchten Pflanzen unter konstanten Bedingungen in der Pflanzenkammer. Die Temperatur lag bei 17°C und die relative Luftfeuchte betrug 65 %. Durch An- und Ausschalten der Gasentladungslampen wurde ein Tagesgang simuliert. Ein Tag in der Pflanzenkammer bestand dabei aus 13 Sonnenstunden und 9 Nachtstunden, die jeweils durch eine Stunde Dämmerung getrennt wurden. Die Temperatur in der Pflanzenkammer stieg während der Hellphasen um 4°C an.

Während der Hell-Phasen wurden an den drei Untersuchungstagen in stündlichem Abstand zwei bis fünf Luftproben an einem Teiler zwischen Pflanzenkammer und Reaktionskammer (s. Abbildung 4.1, oben) entnommen. Die Proben wurden dabei durch eine ständig mit Kammerluft gespülten Teflonleitung mit einem ölfreien Pendelkolbenkompressor gesammelt. Als Probenbehälter wurden silanisierte Edelstahlbehälter (SilcosteelTM, Restek, USA) mit einem Volumen von 6 l verwendet, die bei einem Druck von 270 kPa mit ca. 16 l Kammerluft befüllt wurden. Für die anschließende Analyse wurde das in Abschnitt 2.1 beschriebene GC-IRMS System benutzt. Ein Überblick über die zur Anreicherung der Proben benutzten Einstellungen des GC-IRMS

und Details zur verwendeten GC-Methode (Ofenprogramm etc.) findet sich in Tabelle 2.1 (S. 42).

Die Proben wurden, soweit möglich, noch am Tag der Probennahme analysiert, spätestens aber im Zeitraum von zwei Tagen. Frühere Experimente mit Standardgasgemischen zeigten, dass Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Terpene über diesen Zeitraum in den benutzten Kanistern stabil bleiben. Barker *et al.* (2006) verglichen Messungen von Proben eines trockenen VOC-Standards und von Atemluft, die unmittelbar nach der Probennahme durchgeführt wurden mit denen von Proben, die zuvor einige Tage in solchen Behältern gelagert wurden. Über einen Zeitraum von zwei Tagen änderten sich durch die Lagerung die gemessenen Mischungsverhältnisse um weniger als 5 % (Alkohole: 10 %).

Der Start des Gaschromatographen erfolgte mit Beginn der Aufheizphase des CTS. Damit verbunden war auch das Umschalten des KAS4 von Lösungsmittelausblendung ("Solvent Mode") auf Split-losen Betrieb. Das bedeutet, dass sich das KAS zur Zeit der Zwischenfokussierung noch im Split-Modus befand, was mit einem Verlust von Probenmaterial verbunden ist. Bei späteren Experimenten wurde dies geändert und der GC schon mit dem Beginn der KAS-Aufheizphase gestartet, wodurch sich ein deutlich niedrigere Bestimmungsgrenze erzielen ließ.

Im GC wurde die Probe zunächst nur mit der ersten Säule (60 m DB1) und ab Minute 44 zusätzlich mit der zweiten polaren Säule (50 m BP624) getrennt. Der Temperaturverlauf des GC Ofens ist in Abbildung 4.2 graphisch dargestellt. Für die Bestimmung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte wurde das Isotopenverhältnis des CO_2 -Referenzgas nach der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Methode korrigiert. Dem entsprechend betrug der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Referenzgases während dieser Messungen $-4,89 \text{ ‰}$.

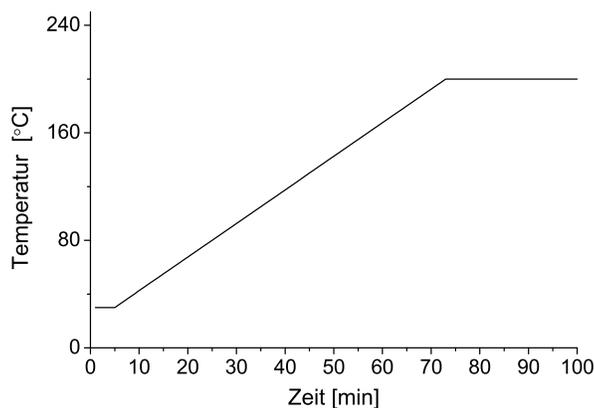


Abbildung 4.2: Graphische Darstellung des GC-Temperaturprogramms. Der GC-Ofen wird 5 min konstant auf 30°C gehalten und dann mit 2,5°C /min auf 200°C erhitzt und anschließend 23 min lang ausgeheizt.

4.1.2 Ergebnisse

An den drei Versuchstagen wurden elf Proben aus der Pflanzenkammer genommen. Wegen technischer Probleme konnten nur 5 Proben analysiert werden, so dass es von keinem der Versuchstage eine fortlaufende Reihe analysierter Proben gibt. Fünf Gasproben wurden erfolgreich analysiert. Dabei wurden sechs Substanzen identifiziert, und es gelang erstmals, die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von pflanzlich emittierten Monoterpenen zu bestimmen. Die Identifizierung der chromatographischen Peaks erfolgte durch direkten Vergleich mit den Chromatogrammen der simultan durchgeführten GC-MS Messungen des ICG-3, sowie durch den Vergleich von Retentionsindices und sofern vorhanden mit Vergleichsproben. Abbildung 4.3 zeigt eines der mit dem IRMS aufgenommenen Chromatogramme. Die beiden äußeren, rechteckigen Peaks sind zwei der insgesamt sieben CO_2 Referenzgas-Peaks. Den Peaks im mittleren Teil der Abbildung konnten (von links nach rechts) die Substanzen α -Pinen (1), Sabinen und Myrcen (2), β -Pinen (3), trans- β -Ocimen (4) und Limonen (5) zugeordnet werden. Sabinen und Myrcen konnten bei den Messungen chromatographisch nicht getrennt werden und werden im Folgenden daher gemeinsam betrachtet.

4.1. ISOTOPENVERHÄLTNISSE TERPENOIDER KOHLENWASSERSTOFFE IN PFLANZENEMISSIONEN

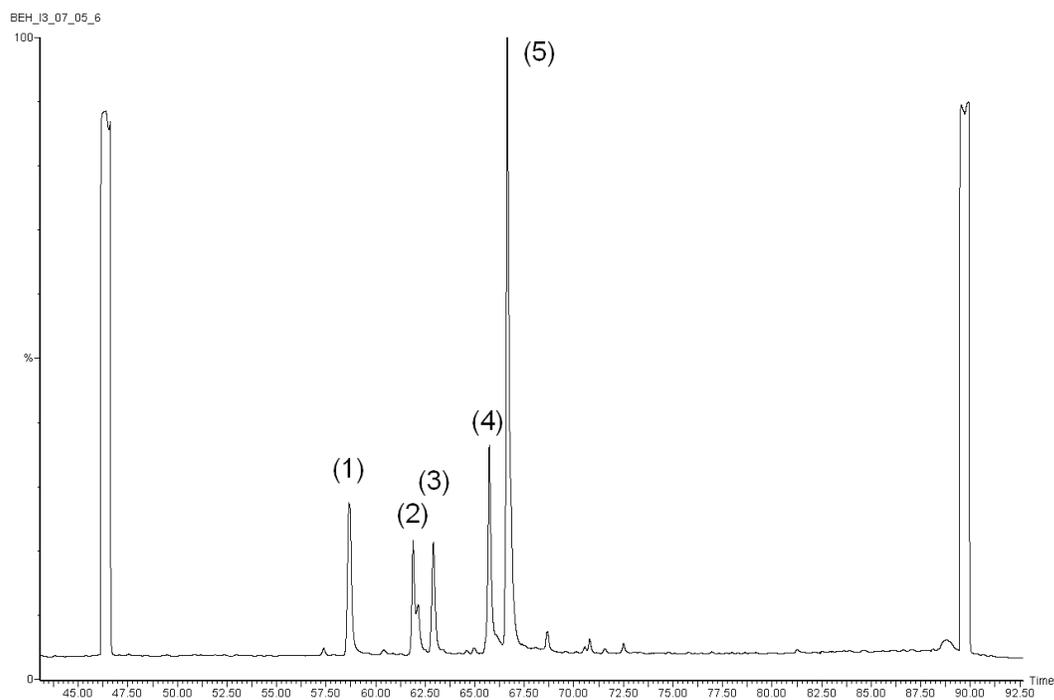


Abbildung 4.3: Chromatogramm einer Pflanzenkammerprobe. Die beiden äußeren Rechteck-Peaks gehören zum CO₂ Arbeitsstandard. Die weiteren Peaks entsprechen (1) α -Pinen, (2) Sabinen/Myrcen, (3) β -Pinen, (4) trans- β -Ocimen und (5) Limonen.

Die fünf erfolgreich analysierten Kammerproben wurden an drei verschiedenen Tagen genommen. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich im Anhang in den Tabellen B.3 und B.4.

4.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Da bisher noch keine $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte für Monoterpene vorliegen, sind die hier gewonnenen Ergebnisse die ersten ihrer Art. Die fünf analysierten Proben, die an drei verschiedenen Tagen gesammelt wurden, gestattet es leider nicht, den Zusammenhang zwischen den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten der identifizierten Monoterpene und dem Tageszyklus der Pflanzen zu untersuchen.

Um eine eventuelle Abhängigkeit zwischen dem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert und der Konzentration einer emittierten Substanz zu untersuchen, wurden in Abbildung 4.4 die δ -Werte gegen die Intensität des IRMS Signals aufgetragen. Dabei wurde das Signal der Masse 44 des IRMS verwendet. Da in keinem der fünf Diagramme ein Trend zu erkennen war, wurden die Daten auf eine zufällige Verteilung hin überprüft (Shapiro-Wilk Test). Bei allen Substanzen, mit Ausnahme des Sabinen-Myrcen Paares, ergab diese Überprüfung eine Normalverteilung der Datenpunkte (62 % - 94 % Wahrscheinlichkeit), woraufhin die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte dieser Monoterpene über alle Messungen gemittelt wurden. Da die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Sabinen und Myrcen in drei Messungen nahezu gleich waren und das vierte Messergebnis um 2 ‰ von diesem Wert abwich, wurde auch für diese beiden der Mittelwert gebildet. Tabelle 4.1 enthält für alle Substanzen die so gewonnenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Mittelwerte mit den zugehörigen Standardabweichungen.

Alle hier gefundenen Werte liegen in einem Bereich zwischen -25 ‰ und -30 ‰. Eine genaue Interpretation der Werte wird allerdings dadurch erschwert, dass der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des in der Kammer befindlichen Kohlendioxids nicht bekannt ist. Wie in Abschnitt 4.1.1 beschrieben, wurde ein Teil des Kohlendioxids beim Durchgang durch den Adsorptionsfilter zurückgehalten. Die natürliche CO_2 -Konzentration wurde dadurch von ca. 350 ppm auf 150 ppm

4.1. ISOTOPENVERHÄLTNISSE TERPENOIDER KOHLENWASSERSTOFFE IN PFLANZENEMISSIONEN

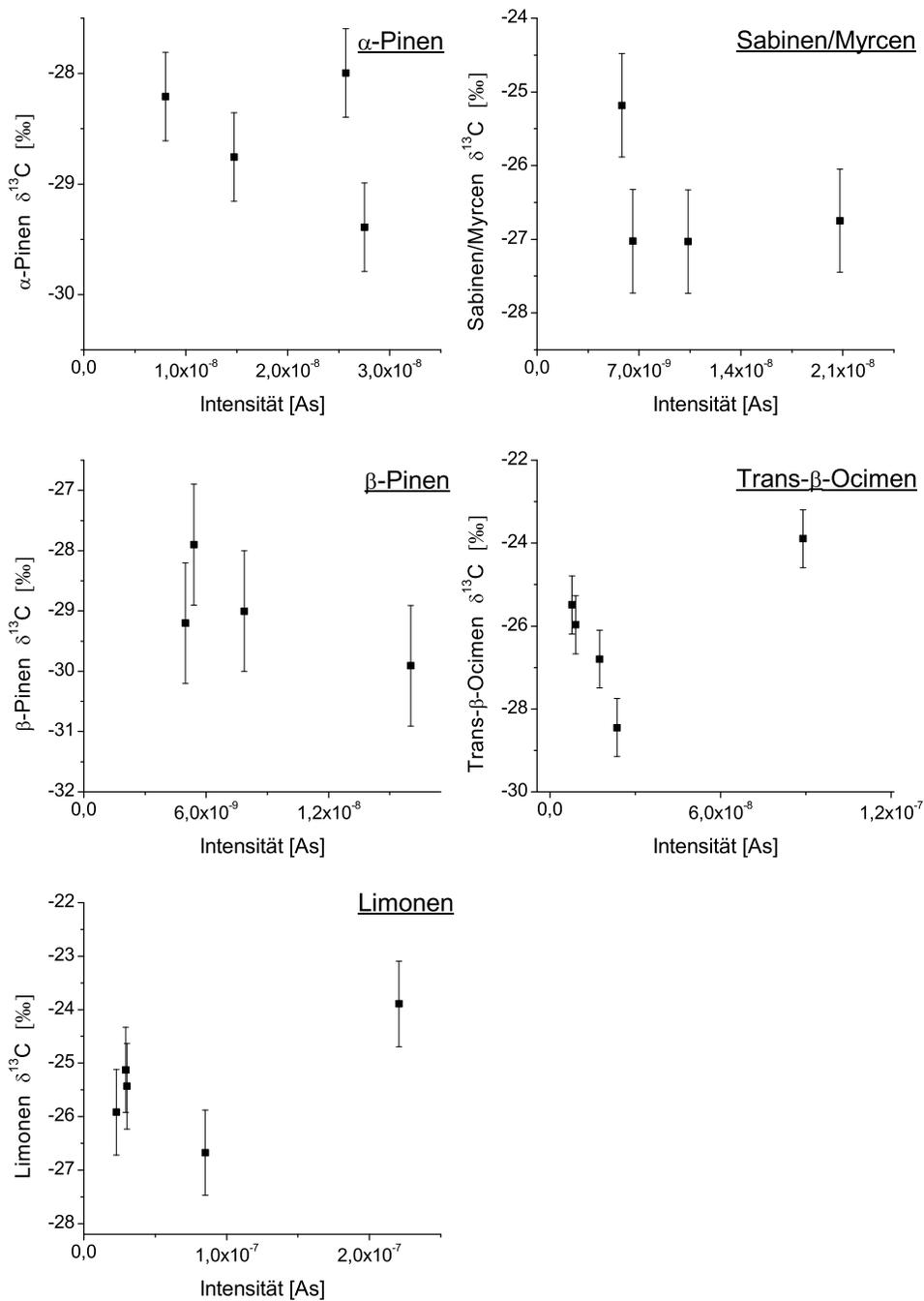


Abbildung 4.4: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Steineiche emittierten Monoterpene: Aufgetragen sind die jeweiligen Peak-Intensitäten gegen den $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Für Sabinen und Myrcen ist die Summe der Intensitäten gegen deren gemeinsamen δ -Wert aufgetragen. Als Fehler der einzelnen Messungen wurden die am Ende von Abschnitt 4.1.1 diskutierte Unsicherheiten verwendet. In den dargestellten Diagrammen lässt sich kein eindeutiger Trend erkennen.

Tabelle 4.1: Mittel der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der von der Steineiche emittierten Monoterpene mit zugehöriger Standardabweichung ($\Delta\delta^{13}\text{C}$).

	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$
α -Pinen	-28.59 \pm 0.62
Sabinen/Myrcen	-26.50 \pm 0.89
β -Pinen	-29.00 \pm 0.83
trans- β -Ocimen	-26.12 \pm 1.30
Limonen	-25.41 \pm 1,03

reduziert. Um diesen Verlust auszugleichen, wurde der CO_2 -Gehalt in der Kammer daher wieder aus einer Druckflasche mit CO_2 -Gas angehoben. Es besteht also zum einen die Möglichkeit einer Fraktionierung des gefilterten CO_2 am Adsorptionstrockner, zum anderen besitzt das zugeführte synthetische CO_2 möglicherweise einen anderen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert als das atmosphärische (-8‰). Ob und inwieweit die gefundenen δ -Werte also allein auf die Fraktionierung durch die Monoterpensynthese in der Pflanze zurückzuführen sind, lässt sich daher nicht sagen.

Da bisher noch keine $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen an Monoterpenen veröffentlicht wurden, ist ein direkter Vergleich dieser Daten mit Werten aus der Literatur nicht möglich. Allerdings lassen sich diese Ergebnisse allgemein einordnen. In den von Goldstein und Shaw (2003) zusammengetragenen Daten finden sich die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte leichterer (C2 bis C5) nichtchlorierter Kohlenwasserstoffe im Bereich von -20‰ bis -30‰ . In diesen Bereich fallen auch die Ergebnisse der hier diskutierten Messungen. Dies gilt auch für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Isopren, dem Grundbaustein der Monoterpene, die Rudolph *et al.* (2003) bei Messungen in ländlichen Umgebungen fanden. In Luftproben aus einem Mischwald in Kanada und von einer Waldlichtung in der Nähe von Simcoe (Kanada) ermittelten sie für Isopren Isotopenverhältnisse von $\delta(^{13}\text{C}) = (-28,8 \pm 1,5)\text{‰}$ bzw. $\delta(^{13}\text{C}) = (-24,7 \pm 0,2)\text{‰}$. Mit diesem Wertebereich stimmen auch die in dieser Arbeit gefundenen Werte überein. Keppler *et al.* (2004) bestimmten für die Biomasse verschiedener europäischer Pflanzen ein $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen $-27,6 \text{‰}$ und $-31,8 \text{‰}$, was sich ebenfalls mit unseren Beobachtungen

deckt.

Die in diesen Experimenten bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bewegen sich also alle im Bereich bisher untersuchter biogener Quellen von Isopren bzw. decken sich mit dem von Keppler *et al.* bestimmten Kohlenstoffisotopenverhältnis in Pflanzenmaterial. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die in der Pflanzenkammer gefundenen Werte mit Messungen in natürlicher Umgebung vergleichen lassen.

Sharkey *et al.* (1991) folgerten aus isotopischen Untersuchungen von Isopren, das vom Laub der amerikanischen Roteiche (*Quercus rubra* L.) emittiert wurde, dass Isopren in Pflanzen aus CO_2 synthetisiert wird, das erst kurz zuvor in das Blattmaterial der Pflanze eingebaut wurde. Ferner fanden sie in Isopren eine Abreicherung des Kohlenstoffs von 2,8 ‰ gegenüber des im Blattmaterial gebundenen CO_2 . Daraus lässt sich die hier ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Monoterpene von den bekannten Werten für Isopren nur wenig unterschieden, kann man schließen, dass das Isotopenverhältnis des Kammer- CO_2 dem natürlich vorkommenden sehr ähnlich ist. Ohne eine Messung des tatsächlichen CO_2 - δ -Wertes lässt sich quantitativ jedoch keine eindeutige Aussage über die Fraktionierungsprozesse bei der Monoterpensynthese in der Pflanze machen.

Die fünf Monoterpene lassen sich anhand der in Tabelle 4.1 aufgelisteten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in zwei Gruppen einteilen, die sich um ca. 2,5 ‰ unterscheiden. Die eine Gruppe wird von α -Pinen und β -Pinen gebildet, die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von $(-28,6 \pm 0,6)\text{‰}$ bzw. $(-29,0 \pm 0,8)\text{‰}$ haben, die andere von den übrigen Monoterpenen Sabinen/Myrcen, trans- β -Ocimen und Limonen, deren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte alle im Bereich von $(-26,0 \pm 0,6)\text{‰}$ liegen. Innerhalb der Standardabweichungen unterscheiden sich die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von α - und β -Pinen signifikant von denen der übrigen Terpene. Eine Vergleich der Gruppenmitglieder untereinander oder eine genauere statistische Analyse ist wegen des kleinen Datensatzes leider nicht möglich. Die mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und deren Standardabweichung sind in Abbildung 4.5 noch einmal in Form

eines Balkendiagramms dargestellt.

Der Unterschied von 2,5 ‰ könnte ein Hinweis auf eine Fraktionierung bei der pflanzlichen Synthese von Monoterpenen aus Dimethylallyl-Pyrophosphat (DMAPP) bzw. dessen Isomer Isopentenyl-Pyrophosphat (IPP) sein.

Vergleicht man die hier bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit dem von Rudolph *et al.* (2003) bestimmten Wert von Isopren aus einem Mischwald ($(-28,8 \pm 1,5) \text{‰}$), liegen alle Werte mit Ausnahme des Wertes von Limonen in diesem Bereich. Sollte das in der Kammer befindliche CO_2 den gleichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert haben wie natürliches CO_2 , ließe das den Schluss zu, dass die Fraktionierung, die bei der Synthese von Isopren aus DMAPP auftritt, vergleichbar mit der der verschiedenen Monoterpene ist.

4.1.4 Zusammenfassung der Pflanzenkammermessungen

Bei der Untersuchung der Emissionsprodukte einer Steineiche konnten vier verschiedene Monoterpene (α -Pinen, β -Pinen, *trans*- β -Ocimen und Limonen) identifiziert und deren $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert bestimmt werden. Dies sind die ersten $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen von pflanzlich emittierten Monoterpenen. Alle Werte mit Ausnahme von Limonen überschneiden sich mit dem von Rudolph *et al.* bestimmten Bereich des Isotopenverhältnisses von Isopren ($-28,8\text{‰}$ – $-24,7\text{‰}$). Anhand der hier präsentierten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte (Tabelle 4.1) lassen sich die verschiedenen Terpene in zwei Gruppen einteilen, deren Mitglieder sehr ähnliche $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte haben ($\pm 0,6 \text{‰}$). Die eine Gruppe wird von α - und β -Pinen gebildet die andere von den übrigen Monoterpenen. Der Unterschied der beiden Gruppen beträgt ca. 2,5 ‰ und ist innerhalb der Standardabweichungen signifikant. Dieses Ergebnis könnte ein Hinweis auf eine unterschiedlich starke Fraktionierung bei der Synthese dieser Stoffe aus DMAPP und IPP sein.

4.1. ISOTOPENVERHÄLTNISSE TERPENOIDER KOHLENWASSERSTOFFE IN PFLANZENEMISSIONEN

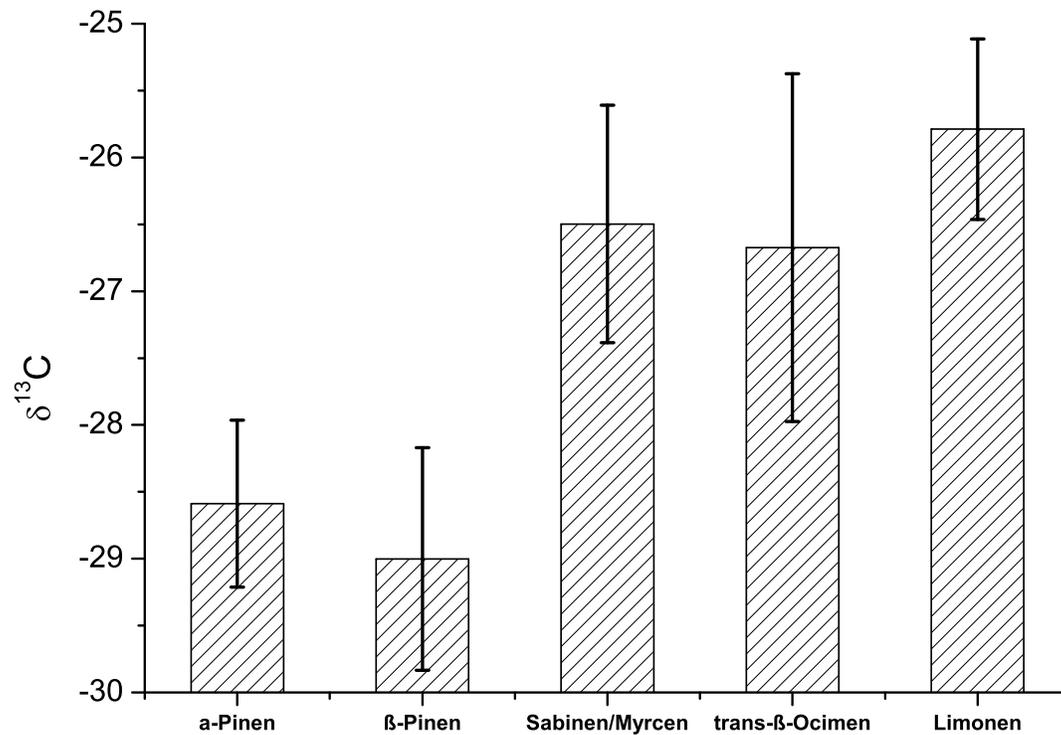


Abbildung 4.5: Graphische Darstellung der $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte der identifizierten Monoterpene mit Standardabweichungen: Die Varianzanalyse der Werte ergab einen signifikanten Unterschied zwischen den Werten von α -Pinen und β -Pinen zu trans- β -Ocimen und Limonen.

4.2 β -Pinen Messungen an der Aerosolkammer

Die Messungen an der Aerosolkammer des ICG-2 wurden im Sommer 2007 durchgeführt. Untersucht wurde das Verhältnis stabiler Isotope von sekundären organischen Aerosolen (SOA), die bei der Ozonolyse von β -Pinen gebildet werden. Hierbei konnte auch der kinetische Isotopieeffekt (KIE) der Reaktion von β -Pinen mit Ozon bestimmt werden.

Sekundäre organische Aerosole, die durch die Oxidation flüchtiger organischer Verbindungen entstehen, haben möglicherweise großen Einfluss auf das Weltklima und auf die menschliche Gesundheit ([Wargocki et al., 1999], [Fiedler et al., 2005]). Daher ist die Erforschung ihrer chemischen Eigenschaften und ihrer Bildungsprozesse ein wichtiger Aspekt der aktuellen Forschung. Ausgehend von der Oxidation eines Vorläufers kommt es zur Bildung von Partikeln aus der Gasphase, an die sich im weiteren Verlauf des Prozesses weniger flüchtige Verbindungen anlagern [Seinfeld and Pandis, 1997]. Die Analyse des Verhältnisses stabiler Isotope kann dabei zusätzliches Licht auf die beteiligten physikalischen und chemischen Vorgänge werfen [Brenninkmeijer et al., 2003]. Wie schon bei den Pflanzenkammermessungen liegt der Schwerpunkt in dieser Arbeit auf der Untersuchung der Gasphase. Die Ergebnisse der $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse der Aerosolphase werden zum Vergleich aber auch präsentiert.

4.2.1 Experimenteller Teil

Die Experimente wurden an der großen Aerosolkammer des ICG-2 durchgeführt. Diese Kammer besteht aus einem Teflon-FEP Sack mit einem Volumen von 256 m^3 und einer Oberfläche von 250 m^2 , der in einen dunklen Raum eingebracht ist. Der Raum zwischen Teflon-Folie und Außenwand wird permanent mit gereinigter Luft gespült. Die Versuche im Inneren der Kammer finden in sehr reiner synthetischer Luft statt (99,9999 % Reinheit). Die maximale Spülrate der Kammer beträgt $250 \text{ m}^3/\text{h}$. Eine Heizung im Boden

und ein Kühler in der Decke sorgen für eine konvektive Durchmischung der Kammerluft. Neben Messgeräten für Temperatur, Druck und relative Feuchte sind an die Kammer ein Ozon- und ein NO-Monitor mit Genauigkeiten von ± 1 ppb bzw. $\pm 0,5$ ppb angeschlossen. Ein FTIR Spektrometer erlaubt die Analyse von NO_2 , N_2O_5 und HNO_3 [Mentel et al., 1996]. Für die hier beschriebenen Messungen war vor allem der Ozon-Monitor (Ansyco O3 41M) von Bedeutung. Die Größenverteilung der Aerosole wurde mit einem "Scanning Mobility Particle Sizer" (SMPS) bestimmt. Die Konzentration der Aerosolmassen wurde mit einem Aerosol Massenspektrometer (AMS) bestimmt [Fisseha et al., 2009].

Messung der Isotopenverhältnisse

Zur Vorbereitung der Versuche wurde die Aerosolkammer mit synthetischer Luft gespült und mit Blindproben auf eventuelle Verunreinigungen geprüft. Für die Versuche wurde ca. 1 ml β -Pinen mit einer Mikroliterspritze in die Kammer injiziert, was zu einer Konzentration von ca. 600 ppb führte. Das injizierte β -Pinen hatte einen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $-30,1$ ‰. Nach einer halben Stunde, in der sich das β -Pinen in der Kammer gleichmäßig verteilen konnte, wurde Ozon hinzu gegeben. In der Kammer herrschten während des ganzen Versuchs eine Temperatur von 25°C und eine relative Feuchte von 2 %.

Die Luftproben wurden alle 30 min in 6 l Silcosteel Kanistern (Restek) gesammelt. Die Kanister waren zuvor mit synthetischer Luft gespült und unmittelbar vor der Probennahme evakuiert worden. Die Entnahme der Gasproben erfolgte mit einem ölfreien Pendelkolbenkompressor über eine Teflon-Leitung. Die Befüllung der Kanister auf 300 kPa dauerte 20 min. Während der Probennahme wurde das Ozon mit einer beheizten Silcosteel Leitung (120°C) aus dem Luftstrom entfernt, um eine weitere Ozonolyse im Probenbehälter zu verhindern. Die Proben wurden nach Möglichkeit unmittelbar im Anschluss an die Entnahme analysiert. Aufgrund der hohen Frequenz der Probennahme mussten viele Behälter jedoch bis zu ihrer Messung gelagert werden, wobei jedoch keiner der Kanister länger als zwei Tage aufbewahrt

wurde. Bei früheren Versuchen stellte sich eine Lagerung von VOC in diesen Behältern über diesen Zeitraum als unbedenklich heraus (s. Abschnitt 4.1.1).

Aerosolproben wurden im Abstand von einer Stunde mit einem Fluss von 25 l/h entnommen. Die Aerosolproben wurden auf Quarzfiber Filtern (Whatmann) gesammelt, die zuvor 10 Stunden lang bei einer Temperatur von 600°C ausgeheizt worden waren. Die Reinheit dieser Filter wurde in Stichproben mit dem GC-IRMS getestet. Unmittelbar im Anschluss an die Probennahme wurden die Filter in Petrischalen mit Aluminiumfolie eingewickelt und bei -18°C bis zu ihrer Analyse gelagert.

Die Analyse der Proben erfolgte mit dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen GC-IRMS. Details der verwendeten Methode finden sich in Tabelle 2.1. Wegen der teilweise sehr hohen Konzentrationen von β -Pinen wurde für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse nicht die ganze gesammelte Gasmenge benötigt und einige der Proben konnten mehrfach gemessen werden. Da bei Wiederholungsmessungen das gesammelte Volumen der Probe nicht genau bestimmt werden kann, ist bei diesen Messungen keine Aussage über das Mischungsverhältnis möglich. Eine quantitative Aussage über die bei diesen Messungen angereicherte Probenmenge ist daher nicht möglich.

Für die abschließende Analyse mit dem IRMS lag die in Abschnitt 3.3.1 beschriebene Korrektur des Referenzgasdrifts noch nicht vor. Stattdessen wurde der Wert $\delta(^{13}\text{C}) = -4,883 \text{ ‰}$ der Messung vom April 2006 verwendet. Um die Korrektur zu berücksichtigen müssen alle $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte um 0,18 ‰ nach unten korrigiert werden. Dies betrifft nur absolut angegebene Werte. Der Wert des KIE ändert sich durch diese Korrektur nicht (vgl. Abschnitt 3.3.1). Die Kalibrierung des GC-IRMS erfolgte mit dem in Abschnitt 3 beschriebenen Gasstandard. Vor und nach den Versuchen fanden Referenzmessungen mit diesem Standard statt. Die Identifizierung des β -Pinen- und des Nopinon-Peaks fand durch den Vergleich mit Messungen dieser Substanzen in der Diffusionsquelle statt.

4.2.2 Ergebnisse der Aerosolkammermessungen

Nach der Zugabe von Ozon konnten über einen Zeitraum von achteinhalb Stunden Konzentration und $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von β -Pinen und seinem Hauptoxi-dationsprodukt Nopinon gemessen werden. Dabei zeigte sich beim β -Pinen eine Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von $-29,5\text{‰}$ auf $-13,3\text{‰}$ und beim Nopinon eine Zunahme von $-30,4\text{‰}$ auf $-26,6\text{‰}$. Verglichen mit β -Pinen erwies sich Nopinon als isotopisch leichter. In Abbildung 4.6 ist die zeitliche Entwicklung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von β -Pinen (schwarze Punkte) und von Nopinon (Kreise) nach der Zugabe von Ozon dargestellt. Die gestrichelte Linie im unteren Teil des Diagramms entspricht dem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des injizierten β -Pinen. Wenn zwei Messungen derselben Probe vorlagen, wurde der Mittelwert der beiden gebildet und die Abweichung der einzelnen Werte von diesem als Fehler in Diagramm 4.6 verwendet. Sofern nur ein Wert vorlag, wurden als Fehler die Standardabweichungen der Messwerte von β -Pinen und Nopinon aus zwei Versuchsreihen mit dem Isotopenstandard (s.o.) verwendet. Die dabei ermit-telten Fehler betragen $\pm 0,4\text{‰}$ für β -Pinen und $\pm 1,4\text{‰}$ für Nopinon.

Neben β -Pinen und Nopinon wurde in Partikelphase auch Aceton identifi-ziert, für das $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen $-38,6\text{‰}$ und $-35,1\text{‰}$ bestimmt wurden.

Aus der Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes des β -Pinsens und seiner Konzentrati-onsänderung während der Reaktion mit Ozon ließ sich der KIE dieser Reak-tion berechnen. Ausgehend von der Ratengleichung

$$\ln \frac{[C]_t}{[C]_0} = -tk$$

in der $[C]_t$ und $[C]_0$ die Konzentrationen von β -Pinen zur einer beliebigen Zeit t und der Zeit $t = 0$ sind, und der Definition des KIE (Gl. (1.11), Seite 15) folgt folgender Ausdruck ([Anderson et al., 2003], [Rudolph et al., 1997], [Rudolph, 2007]):

$$\ln \left(\frac{[^{12}\text{C}]_t}{[^{12}\text{C}]_0} \right) = \left(\frac{\frac{k_{12}}{k_{13}}}{1 - \frac{k_{12}}{k_{13}}} \right) \cdot \ln \left(\frac{\delta(^{13}\text{C})_t + 1000}{\delta(^{13}\text{C})_0 + 1000} \right) \quad (4.1)$$

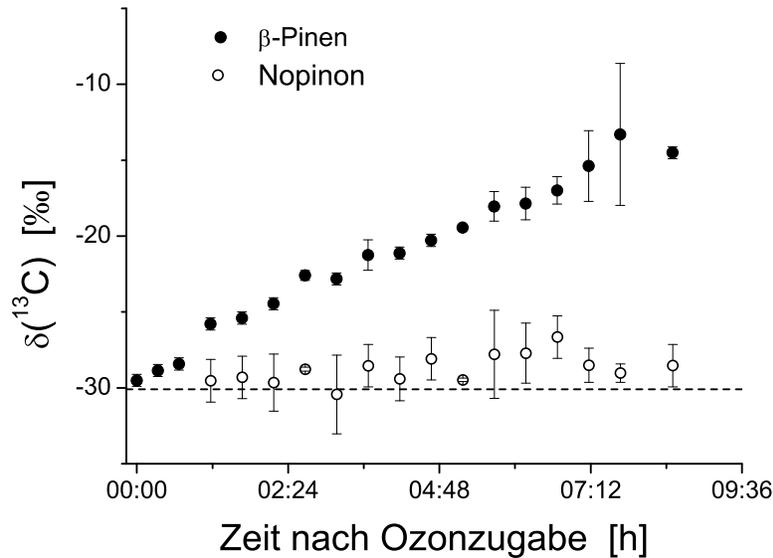


Abbildung 4.6: Entwicklung des Isotopenverhältnisses von β -Pinen (Punkte) und Nopinon (Kreise) in der Gasphase nach der Zugabe von Ozon. Die gestrichelte Linie entspricht dem Ausgangswert von $-30,1\text{‰}$ des injizierten β -Pinsens.

In dieser Gleichung steht $[^{12}\text{C}]$ für die Konzentration des Hauptisotopologs des β -Pinsens und die Größen k_{12} und k_{13} stehen für die Reaktionskonstanten von Ozon mit β -Pinen, das ein ^{12}C - bzw. ein ^{13}C -Atom an der Stelle der angegriffenen Doppelbindung trägt (vgl. Abschnitt: 1.2.4). Trägt man also den Logarithmus des Konzentrationsverhältnisses gegen

$$\ln \left(\frac{\delta(^{13}\text{C})_t + 1000}{\delta(^{13}\text{C})_0 + 1000} \right)$$

auf, so lässt sich der KIE aus der Steigung der erhaltenen Geraden berechnen. Sei a diese Steigung und Δa ihr Fehler, so folgt aus Gleichung 4.1 für den KIE

$$\text{KIE} = \left(\frac{a}{1 + a} \right) \quad (4.2)$$

und für seinen Fehler

$$\Delta(\text{KIE}) = \frac{1}{(1 + a)^2} \cdot \Delta a \quad (4.3)$$

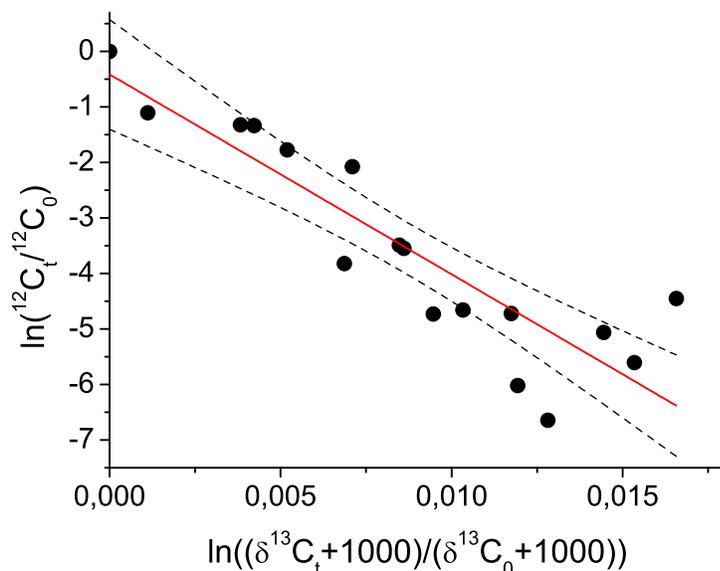


Abbildung 4.7: Diagramm zur Bestimmung des KIE der Reaktion von β -Pinen mit Ozon: Aus der Steigung $a = -360 \pm 47$ folgt gemäß Gleichung 4.2 der KIE $^{O_3}\epsilon = (2,7 \pm 0,4)\%$. Die gestrichelten Linien markieren den Konfidenzbereich von 95 %.

Abbildung 4.7 zeigt diese Auftragung. Da für die Bestimmung des KIE nur Konzentrationsänderungen ausschlaggebend sind, wurde anstatt der absoluten β -Pinen-Konzentration die Fläche der Peaks der Hauptmasse zugrunde gelegt. Um den unterschiedlich großen Probemengen gerecht zu werden, wurden die Peak-Flächen auf einen Milliliter normiert. Aus Untersuchungen des Isotopenstandards wurde für die Flächenreproduzierbarkeit eine Genauigkeit von ca. 10 % ermittelt. Aus der Steigung der Geraden (durchgezogene Linie) in Abbildung 4.7 ergibt sich nach Gleichung 4.2 ein KIE von $1,00279 \pm 0,00036$. Gemäß Gleichung 1.12 folgt daraus ein $^{O_3}\epsilon$ -Wert von 2,7 ‰ mit einer Standardabweichung von 0,4 ‰.

Auch in der Aerosolphase konnte Nopinon eindeutig identifiziert und sein $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert bestimmt werden. Über die Dauer des Versuchs stieg der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert um 2,8 ‰ von -27,6 ‰ auf -24,8 ‰ an. Das bedeutet, dass das in

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der in Gas- und Aerosolphase gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte. Aufgelistet sind nur die Werte der jeweils ersten und letzten Messung.

		$\delta(^{13}\text{C})(\text{Anfang})$	$\delta(^{13}\text{C})(\text{Ende})$
β -Pinen	(Gasphase)	$-29,5\text{‰}$	$-13,3\text{‰}$
Nopinon	(Gasphase)	$-30,4\text{‰}$	$-26,6\text{‰}$
Nopinon	(Aerosolphase)	$-27,6\text{‰}$	$-24,8\text{‰}$
β -Pinen	bei Injektion	$-30,1\text{‰}$	

der Aerosolphase gebundene Nopinon gegenüber dem gasförmigen mit dem schwereren Kohlenstoffisotop angereichert ist. Im Mittel betrug damit der Unterschied des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes zwischen Aerosol- und Gasphase $2,3 \text{‰} \pm 0,8 \text{‰}$. In der Aerosolphase wurde neben Nopinon auch Aceton identifiziert. Sein Ursprung wird bei Fisseha *et al.* (2009) ausführlich diskutiert. Tabelle 4.2 fasst die gemessenen δ -Werte zusammen.

4.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Neben dem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert einzelner Substanzen wurde auch der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des gesamten auf den Filtern gesammelten Kohlenstoffs bestimmt. Vergleicht man den gefundenen Wert von $-29,6 \text{‰} \pm 0,3 \text{‰}$ mit dem des injizierten β -Pinens von $-30,1 \text{‰} \pm 0,1 \text{‰}$, so findet sich kein signifikanter Unterschied. Neben Nopinon ließ sich nur Aceton als Bestandteil der SOA identifizieren. Weitergehende Analysen, bei denen ein Filter im TDS schrittweise erhitzt wurde, sprechen dafür, dass das Aceton ein thermisches Abbauprodukt einer Komponente mit höherem Molekulargewicht wie etwa eines Oligomers ist [Fisseha et al., 2009]. Die jeweiligen Anteile von Aceton und Nopinon an der gesamten in SOA gebundenen Kohlenstoffmasse betragen 17 % und 7 %. Der siebenprozentige Anteil von Nopinon deckt sich mit aus der Literatur bekannten Daten von Jaoui and Kamens (2003). Der Umstand, dass nur 24 % der Aerosolmasse analysiert werden konnten, ist auf die Grenzen zurückzuführen, die dem GC bei polaren und anderen sehr schweren Substanzen gesetzt sind.

Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der einzelnen Substanzen zeigen in Gas- und Aerosolphase eine klare Abhängigkeit von der verstrichenen Reaktionszeit. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der in Partikelform vorliegenden Komponenten unterscheiden sich dabei signifikant vom Wert des Ausgangsstoffs β -Pinen. Für Aceton fanden sich δ -Werte zwischen $-38,6 \text{ ‰}$ und $-35,1 \text{ ‰}$ und für Nopinon Werte zwischen $-27,6 \text{ ‰}$ und $-24,8 \text{ ‰}$. Der Anteil von ^{13}C ist in Aceton folglich kleiner und in Nopinon größer als im injizierten β -Pinen. Verglichen mit der Gasphase war der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von Nopinon in der Aerosolphase um $2,8 \text{ ‰} \pm 0,8 \text{ ‰}$ höher.

In der Gasphase ist für ein geschlossenes System zu erwarten, dass nach der vollständigen Umsetzung des β -Pinen mit Ozon zu Nopinon dieses den gleichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert wie das Ausgangsmaterial hat [Schmidt et al., 2004]. Der gefundene $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des gasförmigen Nopinons beträgt jedoch $(-28,5 \pm 0,8) \text{ ‰}$ und ist damit um $1,6 \text{ ‰}$ höher als der des β -Pinen. Dafür gibt es zwei mögliche Erklärungen. Die eine ist die mögliche Fraktionierung des β -Pinen bei der Ozonolyse. Neben Nopinon entsteht bei der Reaktion mit Ozon auch noch ein C1-Criegee Radikal, bei dessen Bildung das leichtere ^{12}C eventuell bevorzugt wird, was die Anreicherung des Nopinon mit dem schwereren ^{13}C Atom zur Folge hätte. Die andere mögliche Erklärung ist die Weiteroxidation von Nopinon, die zu einem Anstieg des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes führt.

Als Reaktionspartner für die Oxidation von Nopinon kommen Ozon, das sich die ganze Zeit über in der Kammer befand, und OH, das bei der Ozonolyse von β -Pinen entsteht [Hoffmann et al., 1997] in Frage. Das OH ist jedoch der wahrscheinlichere Reaktionspartner, da die Reaktion von Nopinon mit OH deutlich schneller abläuft als die Reaktion mit Ozon ($^{O_3}k = 5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$, $^{OH}k = 1,7 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{s}$). Die Kondensation von Nopinon aus der Gasphase in die Partikelphase führt ebenfalls zu einem Verlust von Nopinon in der Gasphase. Ob sie als Ursache für die Fraktionierung in Frage kommt, lässt sich ohne Kenntnis des KIE dieses Prozesses jedoch nicht sagen.

Da bisher noch kein KIE für die Reaktion von β -Pinen mit Ozon veröffentlicht wurde, lässt sich kein direkter Vergleich des von uns gefundenen Wertes mit

Literaturdaten vornehmen. Allerdings lässt sich ein theoretischer Wert für $^{O_3}\epsilon_{calc}$ aus der reziproken Abhängigkeit dieses Wertes von der Zahl der Kohlenstoffatome (N_C) abschätzen [Rudolph, 2007]:

$$^{O_3}\epsilon_{calc} = (34.0 \pm 1.0) \cdot \frac{1}{N_C} \quad (4.4)$$

Daraus folgt für β -Pinen mit $N_C = 10$: $^{O_3}\epsilon_{calc} = (3.4 \pm 0.1)\%$. Dieser Wert ist größer als der hier präsentierte und liegt auch nicht im Rahmen der Standardabweichung.

Eine mögliche Erklärung für diese Diskrepanz könnte die Anwesenheit von OH-Radikalen sein. Diese Radikale werden in geringer Menge bei der Oxidation von β -Pinen mit Ozon gebildet und tragen ebenfalls zur Oxidation bei. Den Beitrag der OH-Reaktion zum gemessenen KIE zu quantifizieren, ist jedoch schwierig. Aus Erfahrung ist anzunehmen, dass der KIE der Reaktion von β -Pinen und OH die gleiche Größenordnung wie der KIE der Reaktion mit Ozon hat [Iannone et al., 2003]. Die Reaktionsrate der OH-Reaktion ist um ein Vielfaches größer als die der Ozonolyse ($^{OH}k = 7,8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$, $^{O_3}k = 1,5 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Moleküle}^{-1}$, [Hoffmann et al., 1997]). Dieser Umstand könnte aber durch die deutlich geringere OH-Konzentration in der Kammer wieder ausgeglichen werden. Um den Anteil der OH-Reaktion an dem hier bestimmten KIE realistisch abschätzen zu können, ist daher eine detaillierte Modellrechnung notwendig, die hier nicht ausgeführt werden kann. Wegen der sehr hohen Eingangskonzentration des Ozons, ist jedoch anzunehmen, dass der Anteil der β -Pinen-Ozon-Reaktion am KIE stark dominiert.

Ein weiterer Grund, der innerhalb der Ungenauigkeiten eine Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert erschwert, ist die sehr kleine für Gleichung 4.4 angegebene Ungenauigkeit. So wird auch in Rudolph (2007) auf eine Diskrepanz von mehr als 10 % hingewiesen, die auftritt, wenn man auch die Messungen von Iannone (2008) berücksichtigt. Auch diese liegen deutlich außerhalb der Fehlergrenzen. Da in Rudolph (2007) und in den dort zitierten

Veröffentlichungen überwiegend die theoretischen Grundlagen beschrieben wurden, auf denen Gleichung 4.4 basiert, sind Details zu den durchgeführten Datenanpassungen leider unbekannt. Um den hier bestimmten KIE-Wert in die Reihe der bisher bekannten Werte einzuordnen, wurde daher mit den in Rudolph (2007) angegebenen Daten eine neuerliche Anpassung durchgeführt. Vernachlässigt man die Ergebnisse von Iannone (2008) lässt sich Gleichung 4.4 nachvollziehen, wenn man Gleichung der Gestalt $f(x) = b \cdot 1/N_C$ verwendet und keine Fehlergewichtung durchführt. Man erhält:

$$^{O_3}\epsilon_{calc} = (33,8 \pm 1,0) \cdot \frac{1}{N_C} \quad (4.5)$$

In Abbildung 4.8 ist der Graph dieser Funktion eingezeichnet. Dort sind die $^{O_3}\epsilon$ -Werte aus Rudolph (2007) gegen die Reziproke der Zahl der Kohlenstoffatome des Alkens der betreffenden Substanzen aufgetragen. Die durch Gleichung 4.5 definierte Regressionsgerade ist rot in dieses Diagramm eingetragen. Die gestrichelten Linien sind die aus dem Fehler der Steigung resultierenden Extremalgeraden. Der in dieser Arbeit bestimmte KIE von β -Pinen und Ozon ist farblich (magenta) gekennzeichnet.

Der sehr kleine Fehler von Gleichung 4.5 (0,3 %) resultiert aus dem erzwungenen Durchgang der Geraden durch den Koordinatenursprung. Diese Randbedingung ist in der für VOC ($N_C < 15$) gültigen Annahme begründet, dass sich in jedem Molekül nur maximal ein ^{13}C -Atom befindet. Damit nimmt die Wahrscheinlichkeit, dass dieses an einer aktiven Stelle eingebaut ist, mit steigender Zahl der Atome im Molekül stetig ab.

Diese Näherung verliert für sehr große Moleküle jedoch an Gültigkeit. Steigt die Zahl der Kohlenstoffatome in einem Molekül weiter an, wächst auch die Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich weitere ^{13}C -Atome in dem Molekül befinden, die nicht an der Reaktion beteiligt sind. Für den Fall $N_C \rightarrow \infty$ nähert sich die Wahrscheinlichkeit dafür, ein ^{13}C -Atom an einer aktiven Stelle anzutreffen, der natürlicher Häufigkeit an. In der Nähe des Koordinatenursprungs ($N_C \rightarrow \infty$) besteht daher kein linearer Zusammenhang zwischen KIE und

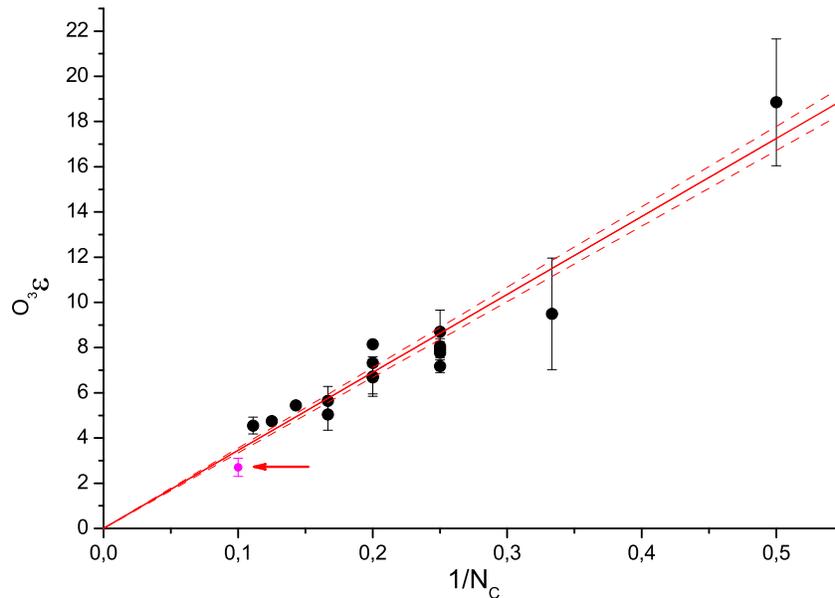


Abbildung 4.8: KIE verschiedener VOC und Ozon gegen die reziproke Zahl im Alken enthaltenen Kohlenstoffatome. Die rote Linie entspricht der durch Gleichung 4.4 definierten Geraden. Die gestrichelten Linien ergeben sich aus der minimalen und der maximalen Steigung der Geraden innerhalb der gegebenen Fehlergrenzen. Der hier bestimmte Wert (magenta) ist gekennzeichnet.

der Molekülgröße mehr, weshalb der Nulldurchgang der Näherungsgeraden nicht zwingend notwendig ist.

In einem neuen Fit wurde daher eine Gleichung der Form

$$f(N_C) = a + b \cdot \frac{1}{N_C} \quad (4.6)$$

mit den freien Parametern a und b verwendet.

Die Datenpunkte sind teilweise Mittelwerte mit Standardabweichungen und teilweise Einzelmessungen mit geschätzten Fehlern. Daher ist die Gewichtung der Werte mit ihren Fehlern im Fit nicht unproblematisch. Die Gewichtung mit dem Quadrat der Fehler, wie sie wahrscheinlich Gleichung 4.4 zugrunde

4.2. β -PINEN MESSUNGEN AN DER AEROSOLKAMMER

Tabelle 4.3: Vergleich der in dieser Arbeit aufgestellten Näherungsgleichungen mit der von Rudolph (2007). Neben der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der Geraden ist auch die Güte des Fits (R^2) angegeben.

	Achsenabschnitt	Steigung	R^2
Gleichung 4.4	0	34,0 (0,1)	0,59
Gleichung 4.7	1,5 (0,5)	26,8 (2,2)	0,81
Gleichung ??	0,0 (0,6)	34,4 (206)	0,92

liegt, bevorzugt Werte mit kleinen Fehlern, die aber nur die Ergebnisse einer einzelnen Messung sind, gegenüber den Mittelwerten mit einem größeren Fehler (z. B. Z-2-Penten und 1-Hexen in Iannone (2003)). Im Fit, der Gleichung 4.7 zugrunde liegt, wird daher mit dem einfachen Fehler ($1/\sigma$) gewichtet. Die Ergebnisse für Isopren und 1-Hepten von Iannone *et al.* (2003) und Iannone *et al.* (2008) werden beide berücksichtigt.

$${}^{\text{O}_3}\epsilon_{\text{calc}} = (1,5 \pm 0,5) + (26,8 \pm 2,2) \cdot \frac{1}{N_C} \quad (4.7)$$

Verzichtet man ganz auf eine Gewichtung der Werte mit ihrem Fehler, erhält man eine Gerade, deren Steigung wieder der von Gleichung 4.4 entspricht:

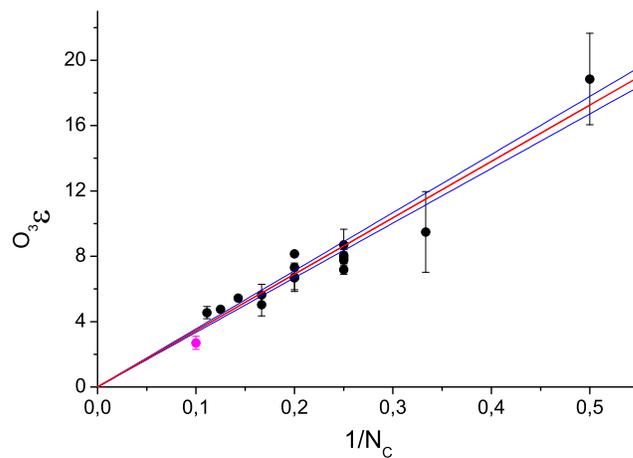
$${}^{\text{O}_3}\epsilon_{\text{calc}} = (-0,2 \pm 0,6) + (34,8 \pm 2,5) \cdot \frac{1}{N_C} \quad (4.8)$$

Aus den beiden neuen Regressionen folgen für Monoterpene ($N_C = 10$) ${}^{\text{O}_3}\epsilon$ -Werte von $(4,2 \pm 0,5) \text{ ‰}$ und $(3,3 \pm 0,7) \text{ ‰}$.

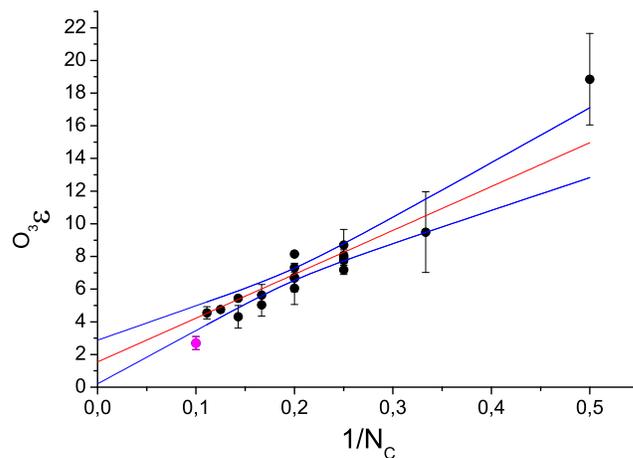
Der in dieser Arbeit bestimmte KIE-Wert wird von von beiden neuen Fits erfasst. Berücksichtigt man diesen Wert in den beiden Regressionen, bleiben die Geradenparameter unverändert. Abbildung 4.9 zeigt alle drei erhaltenen Regressionsgeraden. Das Bestimmtheitsmaß der einzelnen Fits ist zusammen mit den jeweils erhaltenen Parametern in Tabelle 4.3 aufgelistet.

Da die letzte Gleichung die bekannten ${}^{\text{O}_3}\epsilon_{\text{calc}}$ Werte sehr gut annähert ($R^2 =$

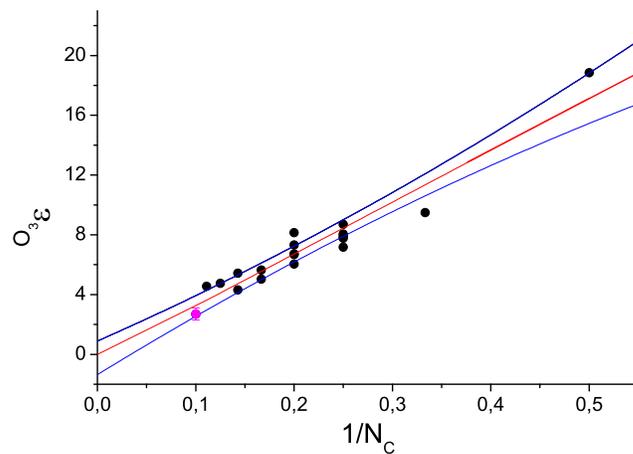
0,92) und einen Fehler liefert, der in der Größenordnung der Messfehler liegt, scheint es empfehlenswert, für zukünftige Abschätzungen des KIE auf dieser Formeln zurückzugreifen.



(a) $O_3 \epsilon_{calc} = (34.0 \pm 1.0) \cdot \frac{1}{n_C}$



(b) $O_3 \epsilon_{calc} = (1,5 \pm 0,5) + (26,8 \pm 2,2) \cdot \frac{1}{N_C}$



(c) $O_3 \epsilon_{calc} = (-0,2 \pm 0,6) + (34,8 \pm 2,5) \cdot \frac{1}{N_C}$

Abbildung 4.9: Graphische Darstellung der drei neu aufgestellten linearen Regressionen (Gleichungen 4.7, 3.2(b) und 4.8).

4.2.4 Zusammenfassung der Aerosolkammermessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Reaktion von β -Pinen mit Ozon der folgende kinetische Isotopeneffekt bestimmt:

$${}^{\text{O}_3}\epsilon_{\beta\text{-Pinen}} = (2,7 \pm 0,4) \text{ ‰}$$

Für das Produkt dieser Reaktion (Nopinon) wurden $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Gas- und Partikelphase ermittelt. Nopinon in der Partikelphase ist gegenüber Nopinon in der Gasphase im Mittel um $(2,3 \pm 0,8)\text{‰}$ angereichert. Dies ist die erste bisher bekannte $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse einer Reaktion bis hin zur Kondensation des Produktes in die Partikelphase.

Der hier bestimmte KIE-Wert wurde in die Reihe der bisher bekannten OVOC-Reaktionen mit Ozon eingeordnet. Bei dieser Gelegenheit wurde folgende modifizierte Gleichung zur näherungsweisen Berechnung des KIE aus der Zahl, der in einem Alken enthaltenen Kohlenstoffatome vorgestellt:

$${}^{\text{O}_3}\epsilon_{\text{calc}} = (-0,2 \pm 0,6) + (34,8 \pm 2,5) \cdot \frac{1}{N_C}$$

4.3 Messungen atmosphärischer VOC im Rahmen der 1. Zeppelin-Kampagne

Im Sommer 2007 wurden GC-IRMS Analysen von Luftproben vorgenommen, die an Bord eines Zeppelin NT gesammelt wurden. Das Zeppelin-Projekt ist eine Kooperation zwischen verschiedenen Forschungsinstituten und Universitäten mit dem Ziel, einen Zeppelin als neue, innovative Plattform für die Erforschung der planetaren Grenzschicht zu etablieren. Gegenstand der Kampagne 2007 war die Untersuchung der Oxidation biogener und anthropogener Emissionen in der unteren Atmosphäre, sowie die Bildung von Ozon und sekundärer Aerosole.

Die planetare Grenzschicht bildet die unterste Schicht der Atmosphäre (1-2 km) und nimmt daher auch den größten Teil aller zumeist von der Oberfläche stammenden Emissionen auf. Um die komplexen Vorgänge in diesem Bereich besser zu verstehen, ist allerdings ein erheblicher technischer Aufwand nötig, da eine große Zahl chemisch und physikalisch wichtiger Parameter gleichzeitig gemessen werden muss. Neben der Konzentration von Spurengasen sind auch die Konzentration von Ozon und freier Radikale sowie Photolyseraten wichtig, um atmosphärenchemische Vorgänge nachzuvollziehen. Von großem Interesse ist auch die Zusammensetzung von Aerosolen und deren Bildungsmechanismen, da auch sie Einfluss auf Luftqualität und Klima haben. Nicht zuletzt müssen meteorologische Parameter gemessen werden, um die Einflüsse von Transport und Durchmischung atmosphärischer Substanzen einschätzen zu können.

Mit dem Zeppelin NT bietet sich die Möglichkeit, alle für eine solche Untersuchung notwendigen Geräte zusammen in die Luft zu bringen. Der Zeppelin wurde bei der Firma Zeppelin Luftschifftechnik GmbH & Co. KG (ZLT) in Friedrichshafen angemietet und mit den nötigen Messinstrumenten bestückt. Hierzu wurde eine zusätzliche Plattform für die Oberseite des Zeppelins konstruiert. Auf dies Plattform wurde ein LIF Instrument (Laser Induzierte Fluoreszenz) zur Untersuchung von Radikalen installiert.

Für die Erforschung der planetaren Grenzschicht bieten die einzigartigen Flugeigenschaften des Zeppelins eine Vielzahl neuer Möglichkeiten. Der Zeppelin kann viele vom Boden nur schwer zugängliche Gebiete erreichen und besitzt trotz seiner hohen Nutzlast von ca. einer Tonne eine sehr gute Manövrierfähigkeit. Diese Manövrierfähigkeit zeichnet den Zeppelin gegenüber Ballons aus. Er kann sich wahlweise mit dem Wind treiben lassen, oder aber auch über einer festen Position am Boden schweben. Der Zeppelin ist daher in der Lage, ein Luftpaket wie zum Beispiel eine industrielle Abluftfahne auf seinem Weg durch die untere Atmosphäre zu begleiten.

Die Maximalgeschwindigkeit des Zeppelins beträgt 115 km/h. Die maximale Flugzeit liegt bei ca. 20 Stunden. Seine maximale Flughöhe beträgt ca. 2000 m. Die minimale, zugelassene Flughöhe beträgt 20 m, auf der der Zeppelin wegen eines geringen Fluglärms sogar in besiedelten Gebieten fliegen kann. Die geringe Fluggeschwindigkeit hat für $\delta(^{13}\text{C})$ -Analysen den positiven Nebeneffekt, dass trotz der langen Probenahmezeiten von 6 bis 8 Minuten immer noch eine gute räumliche Auflösung erzielt werden kann.

4.3.1 Ort und Zeit der Zeppelin-Kampagne

Von den insgesamt 18 Flügen, die der Zeppelin während der Kampagne absolvierte, wurden auf neun Luftproben gesammelt. Drei dieser Flüge fanden über den Bodensee statt, die übrigen in der weiteren Umgebung von Karlsruhe. Die Flugrouten wurden dabei so gewählt, dass der Zeppelin sowohl topographisch unterschiedliche Regionen, als auch solche mit unterschiedlich starker industrieller Nutzung überflog. Die überflogenen Gebiete werden im Folgendem kurz beschrieben. Tabelle 4.4 fasst die überflogenen Regionen noch einmal zusammen und listet die dort durchgeführten Flüge auf.

Die Bodensee Region

Drei der insgesamt neun Flüge des Zeppelins fanden über dem Bodensee statt. Der Bodensee liegt etwa 400 m über dem Meeresspiegel und bedeckt eine

Fläche von ca. 540 km^2 . Wegen seiner großen Ausdehnung erwartet man hier keinen gravierenden Einfluss der Topologie auf die Durchmischung der Luft über dem See. An den Ufern des Bodensees liegen verschiedene Kleinstädte, die nur eine geringe Dichte von Schwerindustrie aufweisen. Dementsprechend erwartet man nur wenige anthropogene VOC-Quellen. Die größten Städte am Bodensee sind Konstanz mit ca. 81.000 Einwohnern, Bregenz mit ca. 29.000 Einwohnern und Friedrichshafen mit knapp 60.000 Einwohnern, wo auch die Werft der Zeppelin Luftschiff GmbH beheimatet ist.

Das Murgtal

Das Murgtal liegt südlich von Karlsruhe und östlich von Baden-Baden. Es verläuft annähernd in Nord-Süd Richtung und öffnet sich nördlich von Gaggenau bei Kuppenheim ins Rheintal. Die Landschaft in dem vom Zeppelin überflogenen Teil des Murgtals wird stark von Wäldern und im südlichen Teil durch landwirtschaftliche Nutzung geprägt. Der Norden des Tals ist industriell geprägt. Die größte Stadt im Murgtal ist Gaggenau mit ca. 30.000 Einwohnern. In Gaggenau sind Automobil- und metallverarbeitende Industrien ansässig. Der Zeppelin absolvierte im Murgtal zwischen Gaggenau und Baiersbronn zwei Flüge.

Der Bienwald

Der Bienwald ist ein ausgedehntes Waldgebiet und ist in der Rheinebene westlich von Karlsruhe gelegen. Der Wald hat eine Fläche von ca. 135 km^2 und ist abgesehen von Karlsruhe überwiegend von kleineren Ortschaften und Feldern umgeben. Über dem Bienwald wurden zwei Flüge durchgeführt, darunter auch ein Höhenprofil.

Das Kinzigtal

Das Kinzigtal liegt weiter südlich von Karlsruhe und öffnet sich bei Offenburg südöstlich von Straßburg in das Rheintal. Die Landschaft des Kinzigtal ist überwiegend von Wäldern und von landwirtschaftlicher Landnutzung geprägt. Die größte Ortschaft im unteren, vom Zeppelin überflogenen Teil ist

Geggenbach mit ca. 11.000 Einwohnern. Da große Teile des Kinzigtals unter Naturschutz stehen, erwartet man hier überwiegend biogene VOC vorzufinden. Über dem Kinzigtal wurde ein Flug durchgeführt, bei dem Proben über Steinach und über Feldern südlich von Ohlsbach gesammelt wurden.

Lagrange-Experiment

Zum Abschluss der Kampagne war ein Lagrange-Experiment geplant, bei dem der Zeppelin ein ausgesuchtes Luftpaket auf seinem Weg begleitet. Als Luftpaket wurde eine Abluftfane aus Karlsruhe gewählt, die der Zeppelin auf ihrem Weg mehrmals durchkreuzte. Der Zeppelin wurde dabei von zwei Begleitflugzeugen unterstützt, die die Abluftfane beobachteten. Leider verlor der Zeppelin trotz dieser Unterstützung die Fane, weswegen das Experiment nach ca 90 min abgebrochen werden musste.

4.3.2 Experimenteller Teil

Der für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen der Zeppelinkampagne verwendete experimentelle Aufbau setzt sich aus zwei Komponenten zusammen, einer automatisierten Sammeleinheit die Teil eines Geräte-Racks ist, das im Folgenden als VOC-Rack bezeichnet wird und dem in Abschnitt 2.1 beschriebenen GC-IRMS, mit dem die abschließende $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse stattfand.

Der Probensammler an Bord des Zeppelins wurde in Zusammenarbeit des ICG-2 des Forschungszentrum Jülich und der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik der Bergischen Universität Wuppertal für die Zeppelin-Kampagne konstruiert. Er ist so konzipiert, dass er während des Flugs automatisch oder wahlweise manuell bis zu 8 Probenbehälter befüllen kann. Die einzelnen Bestandteile des Probensammlers sind eine Steuereinheit, die zeitgesteuert acht Magnetventile der Reihe nach bedienen kann, zwei Behältermodule, die jeweils vier Silcosteel-Behälter enthalten und ein Datenschreiber (Datenlogger), der alle Systemparameter aufzeichnet. Die Kanister wurden mit einem einen ölfreien Pendelkolbenkompressor bei einem Druck von $2,7 \cdot 10^5$ Pa befüllt.

Die Probenbehälter werden von der Steuereinheit zu vorgegebenen Zeiten geöffnet und dann wahlweise bei Erreichen einer vorprogrammierten Zeit oder eines bestimmten Druckes wieder geschlossen. Im Verlauf der Zeppelin-kampagne wurde dieser Druck durch die $2,7 \cdot 10^5$ Pa des maximal zulässigen Fülldrucks der verwendeten Behälter limitiert. Als Probenbehälter wurden die bereits in Abschnitt 4.1.1 beschriebenen Kanister der Firma Restek verwendet. Der Datenlogger speichert die Öffnungs- und Schließzeiten der einzelnen Behälter sowie den Abschaltdruck. Die beiden Module, die die Probenbehälter enthalten, wurden so konstruiert, dass sie während des Fluges ausgetauscht werden können.

Abbildung 4.10 zeigt das VOC-Rack mit dem eingebauten Probensammler. Die Steuereinheit befindet sich zusammen mit dem Datenlogger im oberen Teil des Racks. Die beiden Behältermodule und der Pendelkolbenkompressor befinden sich unmittelbar darunter im mittleren Teil. Im unteren Teil des Racks befindet sich ein Online-Gaschromatograph (AirmoVoc HC1010 (Airmotec, Illnau, Schweiz)), der während des Fluges in Abständen von 10 min die Konzentration verschiedener VOC analysiert. Abbildung 4.11 zeigt eine schematische, aber maßstabsgetreue Darstellung der Zeppelingondel, mit dem eingebauten VOC-Rack. Die Ansaugöffnung für Außenluft befindet sich ungefähr 1,5 m von der Mastspitze entfernt am Ausleger der Gondel, von wo aus die Luft über eine unbeheizte Teflonleitung (PFA, 1/4") zum VOC-Rack transportiert wird.

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHÄRISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

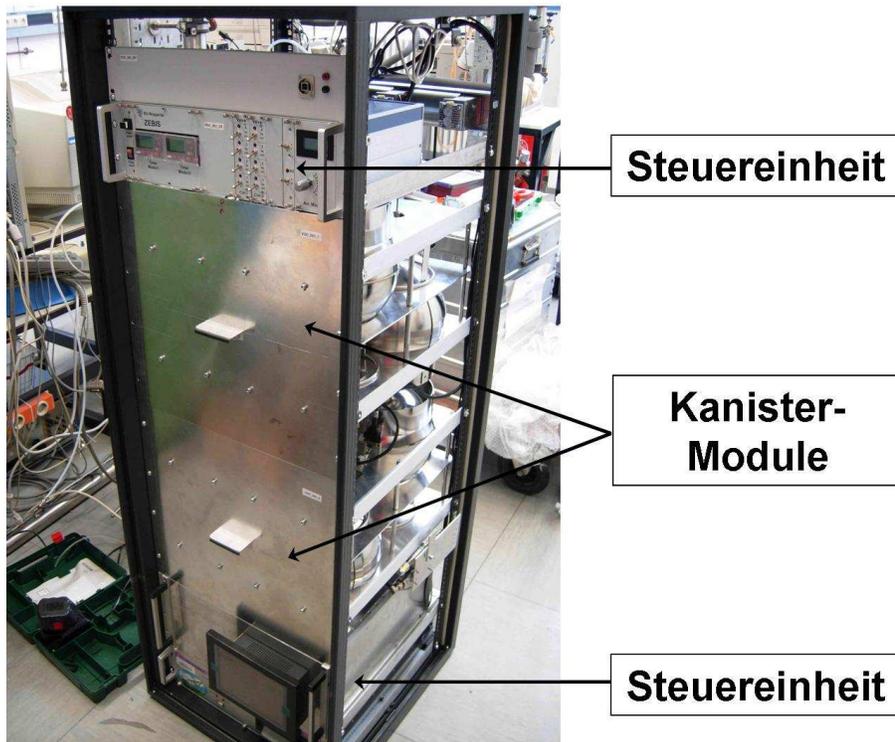


Abbildung 4.10: Das VOC-Rack: Die beiden Behältermodule befinden sich im Mittelteil des Racks. Darüber befindet sich die Steuereinheit des Autosamplers und der Datenlogger. Der unterste Einschub ist der Online-GC.

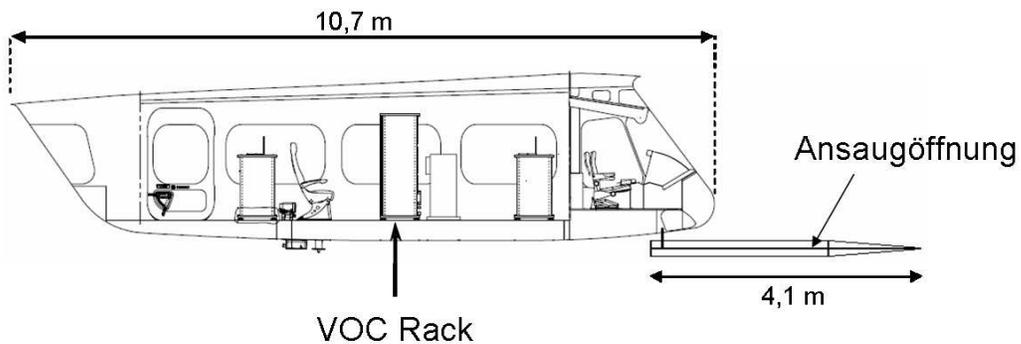


Abbildung 4.11: Schema der rechten Seite der Zeppelingondel mit eingebauten VOC-Rack. Die gesammelte Luft wird vorn an der Spitze des Auslegers gesammelt und über eine unbeheizte Teflonleitung zum Rack transportiert.

Messung der Isotopenverhältnisse

Die verwendeten Kanister wurden im Vorfeld der Kampagne mit synthetischer Luft in beheiztem Zustand gespült und unter leichtem Überdruck stehend zu ihren Einsatzgebieten transportiert. Vor Ort wurden die Kanister erst kurz vor dem Flug evakuiert und in den Probensammler eingebaut. Im Anschluss an jeden Flug wurden die Kanister für ein bis drei Tage gelagert, bis sie von einer Spedition in das Labor des ICG-2 in Jülich transportiert wurden, wo die $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen stattfanden. Durch das hohe Probenaufkommen kam es für die beprobten Behälter zu Standzeiten von 3 bis 15 Tagen.

Die Aufgabe der Proben in das GC-IRMS erfolgte über einen extra für diesen Zweck konstruierten Probensammler. Die Probe wurde zunächst mit der unpolaren RTX1 (vgl. Tabelle 2.2) Säule getrennt, und in vier Schaltintervallen über Ventil 2 auf die zweite Säule aufgegeben. Zeitpunkt und Dauer der Schaltintervalle wurden in Vorversuchen mit Jülicher Umgebungsluft und einem Gasstandard bestimmt. Nach der Analyse der ersten Proben wurden noch kleinere Korrekturen vorgenommen. Ein Schaltintervall wurde um eine Minute verschoben und ein Referenzgas-Peak aus dem Chromatogramm entfernt. Die verwendeten Einstellungen des GC-IRMS Systems sind in Tabelle 2.2 (S. 43) aufgelistet. Angaben zum verwendeten Temperaturprogramm des GC-Ofens finden sich ebenfalls in dieser Tabelle. Die Anreicherung der Proben auf dem TDS erfolgte mit einem Fluss von 750 ml/min über einen Zeitraum von 30 min. Da in einigen Fällen der Fluss gegen Ende der Anreicherung abnahm, wurde der Kanisterdruck vor und nach der Probenaufgabe mit einem separaten Druckmessgerät gemessen und aus dieser Differenz das tatsächlichen Probenvolumen bestimmt.

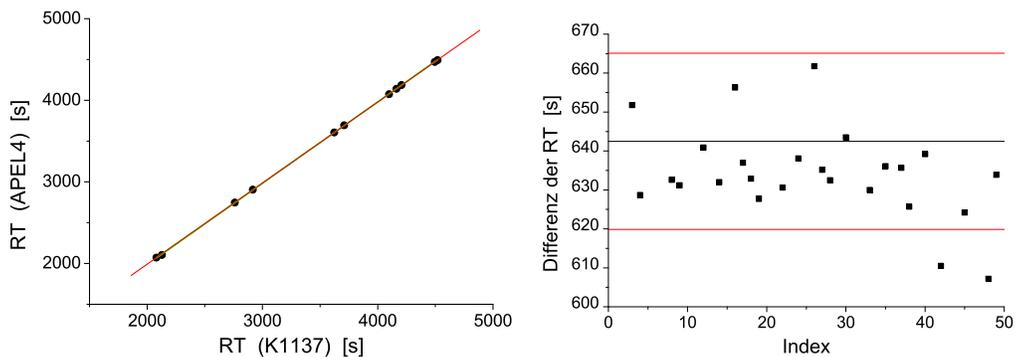
Die Zuordnung der chromatographischen Peaks erfolgte durch den Vergleich mit einem VOC-Standard (APEL4). Zwischen den Analysen der Zeppelinproben fanden fünf Messungen des VOC-Standards statt, die mit der gleichen Methode durchgeführt wurden. Die Retentionszeiten dieser fünf Messungen wurden gemittelt und mit den Retentionszeiten der Proben-Peaks verglichen.

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Peaks die auf diese Weise nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, werden im Folgendem als “unbekannt” bezeichnet. Zur Kontrolle der Zuordnung wurden die Retentionszeiten der Proben-Peaks gegen die gemittelten Retentionszeiten der Standard-Peaks aufgetragen und eine lineare Regression der Daten durchgeführt. Mit dieser Methode lassen sich schnell falsch zugeordnete Peaks erkennen, da die Datenpunkte dieser Peaks deutlich von der Regressionsgeraden abweichen. In einem zweiten Schritt wurde eine genauere Prüfung der Retentionszeiten durchgeführt. Dazu wurden die zeitlichen Abstände jeweils benachbarter Proben-Peaks zueinander bestimmt und mit den Abständen der gleichen Peaks im VOC-Standard verglichen. Als Unsicherheiten wurden die Standardabweichungen der APEL4 Retentionszeiten verwendet. Diese Methode ist wesentlich genauer als die erste, da die Proben-Peaks nicht nur mit dem VOC-Standard verglichen werden, sondern auch zu einander in Bezug gesetzt werden.

Abbildungen 4.12(a) und 4.12(b) zeigen jeweils ein Beispiel für beide Kontrollmethoden. In Abbildung 4.12(a) sind die Retentionszeiten (RT) des VOC-Standards gegen die einer Luftprobe aufgetragen. In Abbildung 4.12(b) sind die Retentionszeitunterschiede des Aceton/Propanal- und Butan-Peaks in der Reihenfolge der Probennahme aufgetragen. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht der Differenz der Retentionszeiten, den diese Peaks im Mittel vom VOC-Standard haben. Die schwächeren roten Linien markieren den Bereich der Standardabweichung. Alle Werte, die nicht in diesen Bereich liegen, wurden noch einmal eingehend geprüft, indem die Retentionszeitunterschiede zu weiteren Peaks gebildet wurden. Peaks, die sich auf diese Weise nicht zweifelsfrei zuordnen ließen wurden nicht weiterverwendet.

Bei der Peak-Zuordnung erweisen sich zwei Effekte als störend. Der eine ist die Tatsache, dass bei tiefen Temperaturen ($<10^{\circ}\text{C}$) die gewünschte Heizrate nicht exakt eingestellt wird, sondern um den gewünschten Wert schwankt. Dadurch variieren auch die Retentionszeiten. Die Stärke dieser Variation ließ sich mit den Routinemessungen des VOC-Standards ermitteln. Die größte Variation trat bei Butan auf, wo es zu Änderungen der Retentionszeit von



(a) Direkter Vergleich der Retentionszeiten einer Probe (1137) und VOC-Standard (b) Unterschied der RT zwischen Aceton/Propanal und Butan

Abbildung 4.12: Graphische Kontrolle der Peak-Zuordnung durch Vergleich der Retentionszeiten (RT).

fast 20 s kam. Diese Variationen sind für Peaks problematisch, die nicht in jedem Chromatogramm vorkommen (Unbekannt 1 und Unbekannt 2). Peaks, die in vielen oder sogar in allen Chromatogrammen auftreten, können mit den Retentionszeiten anderer Peaks korrigiert werden.

Der zweite störende Effekt ist ein Drift der Retentionszeiten, der sich vor allem bei Pentanal bemerkbar macht. Der Pentanal-Peak wandert im Chromatogramm langsam nach vorn, er entfernt sich über die Messungen hinweg zunehmend vom Toluol-Peak und nähert sich den Benzol-Peak an (Abbildung 4.13). Die Größe dieses Drifts beträgt ca. 10 s bis 16 s. Ein ähnlicher, wenn auch nicht ganz so starker Effekt (ca. 5 s) tritt bei Hexanal und Butylacetat auf, deren Retentionszeiten sich um ca. 5 s verschieben. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Effekt scheint die Zersetzung der Phase in der polaren BP624 Säule zu sein. Wahrscheinlich konnten die Kühlfallen nicht verhindern, dass kleine Mengen Wasser auf die Säule gelangten, wodurch deren Trennleistung langsam abnahm. Da sich die Retentionszeiten der betroffenen Peaks nur langsam änderten, ließen sich die Peaks durch den Vergleich der Messungen untereinander identifizieren.

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

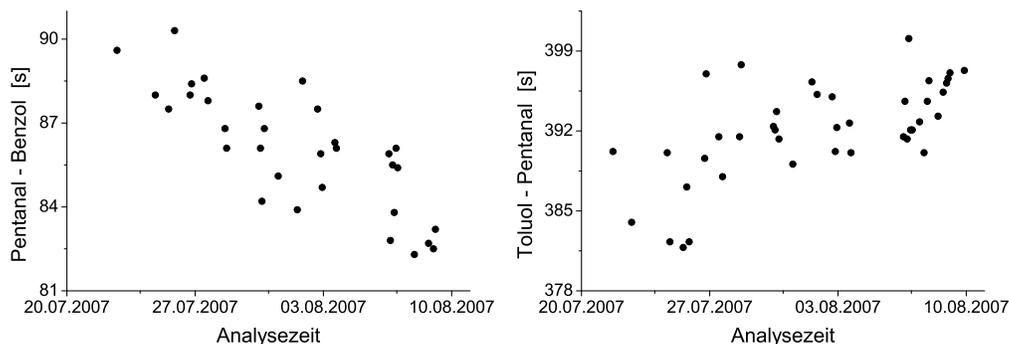


Abbildung 4.13: Drift des Pentanal-Peaks: Dargestellt sind die Differenzen der Retentionszeiten von Pentanal und Benzol (links) sowie von Toluol und Pentanal (rechts). Der Pentanal-Peak wandert von Messung zu Messung auf den Benzol-Peak zu und entfernt sich vom Toluol-Peak. Die Differenzen der Retentionszeiten nehmen daher im linken Diagramm langsam ab und im rechten zu.

4.3.3 Ergebnisse der Messungen

Auf den Flügen des Zeppelins mit dem VOC-Rack wurden über 60 Kanisterproben gesammelt, von denen 54 erfolgreich ausgewertet werden konnten. Tabelle 4.4 gibt einen Überblick über die Flüge und die Anzahl der analysierten Proben. Detailliertere Angaben zu den gesammelten Proben finden sich in Tabelle C.1 (Anhang C). Neben den Sammelzeiten sind dort auch die Flughöhe und eine grobe Charakterisierung des überflogenen Terrains zum Zeitpunkt der Probennahme aufgelistet.

In den Proben wurden 8 verschiedene VOC identifiziert. Bei zwei weiteren Peaks konnten die korrespondierenden Peaks im Chromatogramm des VOC-Standard nicht getrennt werden. Diese beiden erhielten daher eine Doppelbezeichnung (Propanal/Aceton, m/p-Xylol). Für sieben weitere Peaks konnte zwar das Isotopenverhältnis bestimmt werden, eine Zuordnung gelang jedoch nicht. Die sieben Peaks werden daher zunächst als “Unbekannt” bezeichnet. Die jeweils angehängte Zahl ergibt sich aus der Elutionsreihenfolge, mit der die Substanzen die GC-Säule verlassen. Auf die nicht eindeutig bestimmbar Substanzen wird in Abschnitt 4.3.4 genauer eingegangen.

Tabelle 4.4: Übersicht über die Zeppelinflüge:

Zeit	Bezeichnung	Terrain	Höhe ü. G. [m]	Probenzahl
16.07.2007	Bodensee1	Bodensee	2* - 580	6
16.07.2007	Bodensee2	Bodensee	135 - 500	7
17.07.2007	Bodensee3	Bodensee	120 - 605	8
23.07.2007	Murgtal1	Wald	110 - 470	5
23.07.2007	Murgtal2	Wald/ländlich	70 - 460	8
25.07.2007	Bienwald1	Wald	90 - 460	6
26.07.2007	Bienwald2	Wald	95 - 455	6
25.07.2007	Kinzigtal	ländlich	170 - 440	5
25.07.2007	Lagrange	Wald	200 - 300	4

* Probe wurde im Hangar gesammelt

Im Rahmen der Zeppelinkampagne war es erstmals möglich, höhenaufgelöste $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen an VOC durchzuführen. Je nach Flug konnten bis zu 8 Proben ausgewertet werden, die in Höhen zwischen 100 m und 600 m gesammelt worden waren. Die Resultate waren teilweise für die einzelnen VOC sehr unterschiedlich. Generell wurden für die verschiedenen VOC $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwischen -70‰ und -13‰ gemessen, wobei die Hälfte aller Werte kleiner als -32‰ war. Neben den Veränderungen der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte über die Zeitspanne eines Fluges hinweg konnten deutliche Unterschiede der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bei verschiedenen Flügen nachgewiesen werden. So fand sich etwa für Methanol in den Proben des zweiten Bodenseefluges (Bodensee 2) im Mittel ein $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-40,8 \pm 2,0)\text{‰}$ und in Proben aus der Bienwaldregion $(-25,0 \pm 1,6)\text{‰}$ (vgl. Tabelle 4.3.3). Darüber hinaus fanden sich auch signifikante Unterschiede zwischen den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten verschiedener VOC innerhalb einer Region. Tabelle 4.3.3 fasst die Mittelwerte aller $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sortiert nach Substanz und Region zusammen. Die in Klammern angegebenen Werte sind die Standardabweichungen der Mittelwerte. Bei den Werten ohne Standardabweichung handelt es sich um Einzelmessungen. Die Höhenprofile aller Substanzen für alle Flüge finden sich in Anhang C.

Tabelle 4.5: Mittelwerte der $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen: Gegenüberstellung der über die jeweiligen Flüge gemittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in ‰. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Bei Werten ohne Standardabweichung handelt es sich um Einzelmessungen.

	Bodensee1	Bodensee2	Bodensee3	Murgtal1	Murgtal2	Bienwald1	Bienwald2	Kinzigtal	Lagrange
Methanol	-28,9 (4,7)	-40,8 (2,0)	-40,1 (1,6)	-33,2 (4,2)	-33,9 (5,6)	-31,3 (6,4)	-25,0 (1,6)	-25,8 (0,7)	-35,5 (8,0)
Butan	-44,15	-48,8 (0,8)	-46,5 (3,5)	-49,1 (7,0)	-51,8 (1,9)	-55,3 (8,7)	-46,3 (14,4)	-53,6 (10,7)	-57,0
Propanal/Aceton	-29,4 (1,2)	-29,6 (1,6)	-29,6 (3,3)	-28,8 (1,7)	-27,3 (4,3)	-29,4 (1,4)	-26,3 (5,0)	-27,8 (0,9)	-30,6 (2,5)
Unbekannt 1	–	–	–	–	-28,4 (0,5)	-28,7	-29,0 (4,5)	–	–
Unbekannt 2	–	-23,4	–	–	-24,3 (3,2)	-29,7 (0,8)	-28,9	-17,5 (3,3)	–
Unbekannt 3	-41,6	-38,3 (4,9)	–	–	-35,2 (17,5)	–	-31,5	-35,8	-34,0 (11,9)
Benzol	-30,9	-32,8 (4,8)	-37,2 (3,4)	-35,7 (3,1)	-33,6 (5,8)	-32,7 (7,5)	-37,9 (5,3)	-37,7 (9,3)	–
Unbekannt 4	-35,4 (6,3)	-41,1 (2,5)	-35,7 (4,4)	-32,2 (7,6)	-44,1 (5,2)	-36,1 (7,1)	-34,7 (3,4)	-47,8 (4,4)	–
Unbekannt 5	–	-36,3 (3,5)	-49,8 (18,3)	-32,1 (3,3)	-34,4 (3,8)	-23,8	–	-54,2 (14,4)	–
Pentanal	-33,2 (4,2)	-33,6 (2,7)	-34,8 (3,4)	-34,0 (3,3)	-36,1 (5,9)	-35,3 (3,4)	-37,0 (4,1)	-33,0 (2,0)	-30,1 (2,0)
Toluol	-24,6 (1,4)	-21,5 (5,5)	-24,2 (3,7)	-27,4 (1,0)	-26,5 (1,6)	-27,3 (0,7)	-27,2 (2,0)	-26,7 (2,0)	-27,4
Hexanal	-30,4 (2,7)	-31,4 (1,9)	-32,0 (3,1)	-31,1 (0,5)	-31,5 (0,8)	-31,8 (0,6)	-32,3 (1,2)	-32,5 (1,0)	-32,9 (2,9)
Unbekannt 6	-40,7 (5,5)	-31,5 (5,1)	-33,0 (15,2)	-28,0 (1,9)	-39,7 (11,5)	-41,0 (5,6)	-44,2 (1,5)	-49,7 (5,9)	-32,3 (6,3)
Butylacetat	-29,1 (3,3)	-25,7 (7,9)	-29,6 (5,8)	–	-33,7 (4,4)	-35,1 (4,5)	-39,8 (1,2)	-39,3	–
Ethylbenzol	-34,4 (1,9)	-33,8 (2,2)	–	-37,8 (3,4)	-29,8 (2,0)	-31,8 (2,7)	-29,6 (1,0)	-29,6 (1,7)	-36,6
m/p Xylene	-32,7 (4,6)	-36,6 (1,5)	-36,5	-38,6 (3,5)	-32,2 (2,6)	-33,7 (1,9)	-31,9 (4,2)	-33,9 (2,5)	-35,9
Unbekannt 7	-29,5 (0,3)	-36,2 (3,1)	-30,6 (3,0)	-39,9 (3,8)	-35,5 (3,9)	-33,8 (1,5)	-39,0 (11,0)	-33,8 (2,5)	-46,0

4.3.4 Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen für die identifizierten Substanzen zunächst im Einzelnen diskutiert und anschließend zusammengefasst. Dabei werden folgende Aspekte berücksichtigt: Die Abhängigkeiten der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von der Höhe, auf der die Probennahme stattfand, die Zeit und der Ort der Probennahme und - soweit möglich - die vorherrschenden Windverhältnisse. Sofern Literaturwerte vorhanden sind, werden die gefundenen Werte mit diesen verglichen. Für die Substanzen, für die der KIE bekannt ist wird eine Abschätzung des mittleren photochemischen Alters vorgenommen. Im Anschluss folgt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

Methanol

Methanol erzeugte das stärkste Signal (bis $1,4 \cdot 10^{-7}$ As) aller beobachteten Substanzen und fand sich in 44 Proben aus allen überflogenen Gebieten. Die für Methanol bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen zwischen -44 ‰ und -22 ‰. Diese Werte sind die ersten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die für atmosphärisches Methanol bestimmt werden konnten. Ein direkter Vergleich mit bekannten Werten ist daher nicht möglich.

In der in Abbildung 4.14 dargestellten Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte kann man zwei ausgeprägte Häufungspunkte bei $(-39,8 \pm 1,7)$ ‰ und $(-26,1 \pm 4,0)$ ‰ erkennen. In dem Wertebereich dazwischen finden sich nur fünf weitere Werte. Die Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des Methanols unterscheidet sich damit von den Verteilungen aller anderen hier identifizierten Substanzen, bei denen jeweils nur ein Häufungspunkt auftritt.

Die deutlich voneinander getrennten Häufungspunkte der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte lassen verschiedene Interpretationen zu. Eine mögliche Erklärung ist, dass das hier beobachtete Methanol das Produkt zwei verschiedenartiger Emissionsquellen ist. Methanol ist das häufigste OVOC in der unteren Atmosphäre [Heikes et al., 2002] und hat sowohl anthropogene Quellen [Jobson et al.,

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

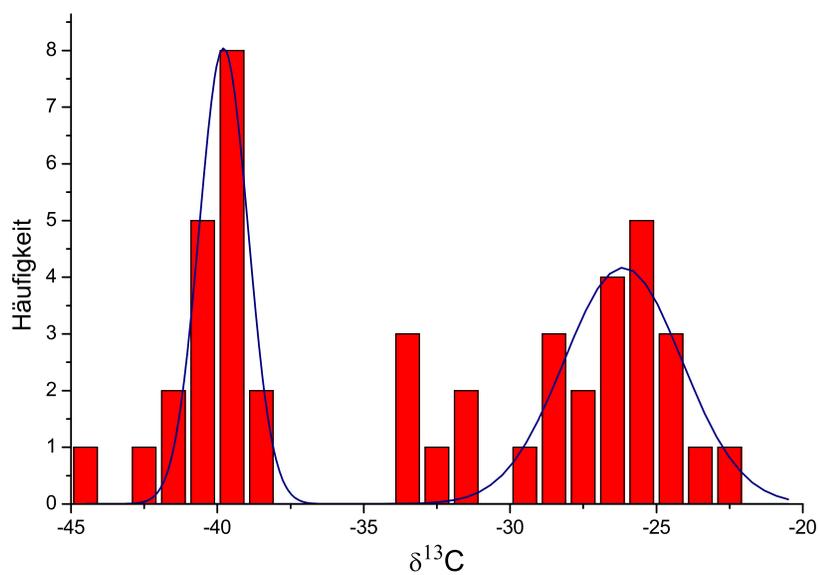


Abbildung 4.14: Häufigkeitsverteilung der Methanol $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die fünf Werte in der Mitte wurden im Fit nicht berücksichtigt.

2004] als auch biogene [Singh et al., 2000].

Der größere der beiden Mittelwerte ($-26,1 \text{ ‰}$) liegt in dem Bereich zwischen -30 ‰ und -25 ‰ . In diesem Bereich liegen auch die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der in Erdöl enthaltenen VOC [Smallwood et al., 2002]. Er gilt daher als charakteristisch für VOC anthropogenen Ursprungs. Der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-26,1 \pm 4,0) \text{ ‰}$ könnte daher kennzeichnend für Methanol anthropogenen Ursprungs sein. Dementsprechend könnte der Wert von $(-39,8 \pm 1,7) \text{ ‰}$ kennzeichnend einen biogenen Ursprung andeuten.

Die bisher einzige $\delta(^{13}\text{C})$ -Messung biogenem Methanols stammt von Keppler *et al.* (2004), die das Laub verschiedener europäischer Bäume auf seine isotopische Zusammensetzung hin untersuchten. Beim Erhitzen von Blattmaterial 10 verschiedener Baumarten, identifizierten sie Methanol und bestimmten einen mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-59,2 \pm 10,3) \text{ ‰}$. Dieses Ergebnis weist daraufhin, dass für biogen emittiertes Methanol kleinere $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zu erwarten sind. Da das von Keppler *et al.* (2004) untersuchte Methanol jedoch nicht das Produkt einer natürlichen Emission war, sondern von getrocknetem Blattmaterial stammte, das 20 min lang bei 225°C erhitzt wurde, ist es fraglich, in wie weit dieses Ergebnis tatsächlich als charakteristisch für pflanzlich emittiertes Methanol ist. Alle hier bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind deutlich größer als -59 ‰ .

Um genauere Aussagen über die Ursprünge des beobachteten Methanols machen zu können, werden die gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in Abbildung 4.15 für die verschiedenen Flüge aufgetragen. Eine Anhäufung von Methanolproben mit kleinen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten findet sich über dem Bodensee. Dieser Proben stammen aus einem Gebiet in der Nähe des Luftkurortes Nonnenhorn (Bodensee 1 und 2). Zwei Luftproben, die nahe der Insel Mainau 2 km nördlich des Fährhafens von Konstanz gesammelt wurden, weisen hingegen höhere $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte auf. Dies deckt sich mit der Annahme, dass das Methanol mit niedrigen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten biogenen und das mit hohen Werten anthropogenen Ursprungs ist. Dagegen spricht jedoch die Tatsache, dass 10 von 13 über

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

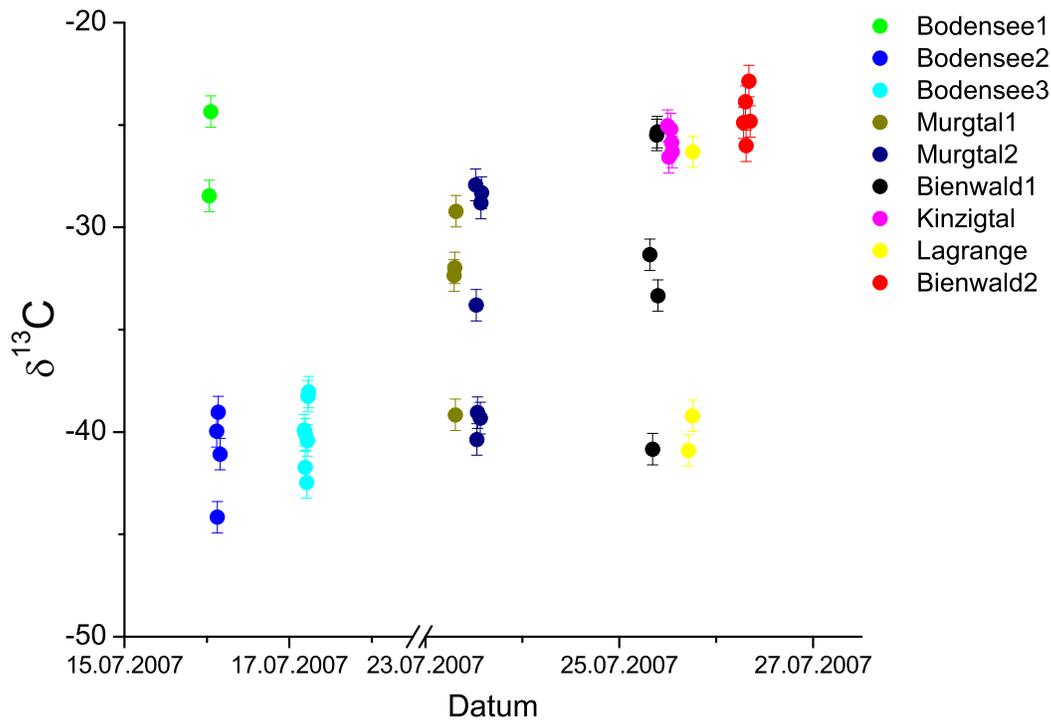


Abbildung 4.15: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol: Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol sortiert nach dem Zeitpunkt der Probennahme. Die unterschiedlichen Flüge sind farblich gekennzeichnet. Die drei gelb markierten Messwerte stammen von den letzten drei Proben des Lagrange-Fluges und wurden ebenfalls über dem Bienwald gesammelt.

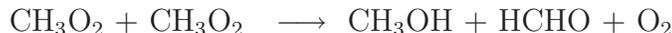
dem Bienwald gesammelten Proben ebenfalls hohe $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aufweisen, obwohl der Bienwald eine ausgedehnte biogene Quelle für Methanol sein sollte. Ebenfalls gegen die oben gemachte Unterteilung in biogene und anthropogene Quellen sprechen die Messergebnisse zweier Behälterproben die im Zeppelinhangar gesammelt wurden. Dort wurden für Methanol $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von $-33,7\text{‰}$ und $-37,7\text{‰}$ bestimmt, obwohl es dort wahrscheinlicher ist anthropogenes Methanol und damit auch höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte vorzufinden.

Ein weiteres Argument, das gegen die Zuordnung des hier beobachtete Methanols zu biogenen und anthropogenen Quellen spricht, ist der nur sehr geringe Anteil, den anthropogenes Methanol am geschätzten jährlichen Ge-

samteintrag in die Atmosphäre hat. Singh *et al.* (2000) schätzen den jährlichen Eintrag von Methanol auf 122 Tg/Jahr. Ihrer Schätzung nach haben fossile Brennstoffe nur einen Anteil von 2,5 % (3 Tg/Jahr). Den größten Anteil hat die direkte biogene Emission (75 Tg Methanol/Jahr), gefolgt von der Verrottung von Biomasse (20 Tg Methanol/Jahr), der Oxidation von Methan durch OH (18 Tg-Methanol/Jahr) und der Verbrennung von Biomasse (6 Tg-Methanol/Jahr).

Da sich die Biomassenverbrennung in den Sommermonaten vermutlich auf die Verbrennung von Gartenabfällen beschränkt, ist ihr Beitrag wahrscheinlich unerheblich. Damit bleiben neben der planzlichen Emission noch die Verrottung von Biomasse und die Oxidation von Methan als mögliche biogene Quellen übrig.

Methanol wird bei der Oxidation von Methan durch OH nicht direkt gebildet, sondern erst bei der Selbstreaktion von Methylperoxiradikalen,



die durch die Reaktionen



gebildet werden [Feilberg *et al.*, 2008]. Die Effizienz dieses Produktionsmechanismus hängt davon ab, in welcher Menge Stickstoffoxide (NO_x) zugegen sind, da diese die Methylperoxyradikale aus der Luft entfernen. Die Methanoxidation sollte daher vor allem in abgelegenen Regionen, wie dem Gebiet über dem Bodensee und dem Kinzigtal, in denen es nur wenige NO_x -Quellen gibt von Bedeutung sein. Die in diesen Regionen gesammelten Proben weisen jedoch deutlich unterschiedliche $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte auf (vgl. Abbildung 4.15). Ohne Kenntnis der Methan- $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte lässt sich daher keine definitive Aussage über die Methanoxidation als möglich Quelle machen. Bei den beiden $\delta(^{13}\text{C})$ Häufungspunkten könnte es sich daher also um charakteristische Werte für Methanol handeln, das bei der Verrottung von Biomasse erzeugt

wurde bzw. das von lebenden Pflanzen emittiert wurde.

Die beiden Häufungspunkte der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte lassen sich aber nicht nur durch zwei verschiedene Quellen erklären. Das Methanol könnte von der gleichen Quelle emittiert worden sein, jedoch könnten die einzelnen Proben aus verschiedenen Luftpaketen stammen, in denen das Methanol unterschiedlich lange Verweilzeiten hat. Mit der von Rudolph *et al.* (2000) hergeleiteten Gleichung (1.21) lässt sich abschätzen, wie lange ein Emissionsereignis zurückliegen muss. Hierfür muss neben dem KIE allerdings auch der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert unmittelbar an der Quelle bekannt sein. Verwendet man – in Ermangelung eines anderen Wertes – den von Keppler *et al.* (2004) bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert (-59‰), lässt sich abschätzen, wie lange das beobachtete Methanol in der Atmosphäre verweilen musste, um durch den photochemischen Abbau die mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von $(-26,1 \pm 4,0)\text{‰}$ bzw. $(-39,8 \pm 1,7)\text{‰}$ zu erreichen. Geht man davon aus, dass der chemische Abbau von Methanol in der Atmosphäre in erster Linie durch die Reaktionen



stattfindet, so erhält man mit der Reaktionskonstanten $k_{\text{OH}} = (9,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3/\text{s}$ [Atkinson *et al.*, 2006], dem KIE $(31 \pm 2)\text{‰}$ [Feilberg *et al.*, 2008] und einer mittleren OH-Konzentration von $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^6/\text{cm}^3$ für den $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert $(-39,8 \pm 1,7)\text{‰}$ ein mittleres photochemisches Alter von $(193 \pm 74) \text{ h}$ bzw. $(8,0 \pm 3) \text{ d}$. Für Methanol mit dem mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(26,1 \pm 4,0)\text{‰}$ ergibt sich ein mittleres photochemisches Alter von $(330 \pm 122) \text{ h}$ bzw. $(14 \pm 5) \text{ d}$. Diese Zahlen zeigen zwar, dass es generell möglich ist die mittlere Verweildauer von Methanol in der Atmosphäre abzuschätzen, die großen Ungenauigkeiten machen eine genauere Interpretation schwer. Ob sich die beiden Häufungspunkte der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte durch die Beprobung zweier verschieden alter Luftpakete erklären lassen, ist aber auch ohne genauere Altersangaben fraglich, da es wegen des großen räumlichen und zeitlichen Abstandes der Probennahmen unwahrscheinlich ist, zwei Luftpakete gleichen Ursprungs untersucht zu haben.

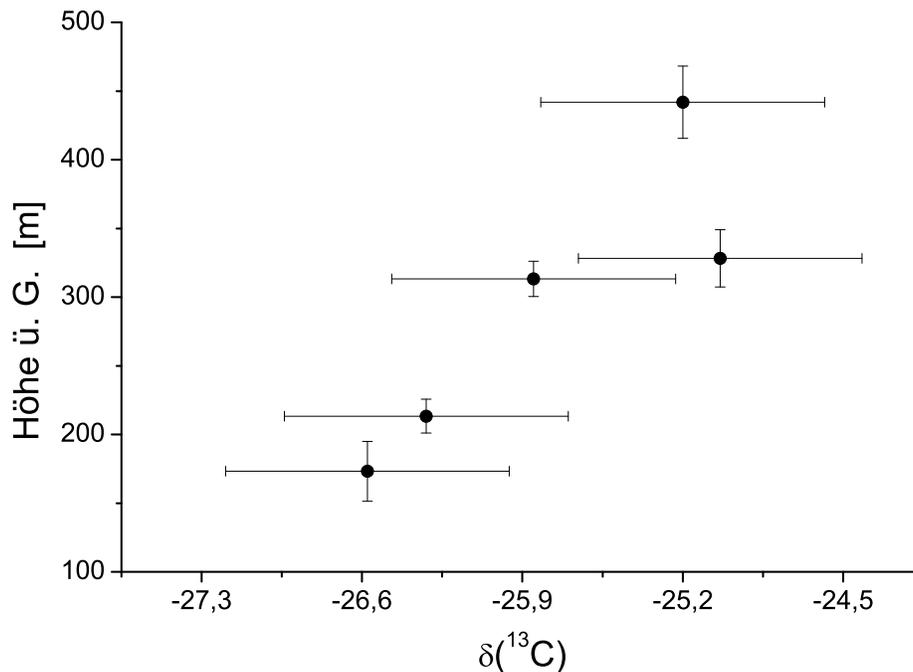


Abbildung 4.16: Höhenprofil von Methanol über dem Kinzigtal. Die Fehler der Höhe ergeben sich aus der Änderung der Flughöhe während der Probenahme.

Um einen Zusammenhang zwischen dem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert und der Höhe, auf der die Probe gesammelt wurde, zu erkennen, wurden $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte und Höhen in einem Diagramm gegeneinander aufgetragen (Anhang C). Gleichzeitig wurde mit der oben beschriebenen Methode das mittlere photochemische Alter des Methanols bestimmt. Da Methanol bei einer mittleren atmosphärischer OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ eine mittlere Lebensdauer von ca. 12 Tagen hat [Atkinson et al., 1999], wurde nicht mit der aktuellen OH-Konzentration, die sich aus der vom Zeppelin gemessenen Sonneneinstrahlung abschätzen lässt, gerechnet sondern mit der mittleren. Ausgehend von dem Wert von Keppler *et al.* ($\delta(^{13}\text{C})_0 = (-59,2 \pm 10,3)\text{‰}$) liegt das so berechnete mittlere photochemische Alter der Methanolproben zwischen 8 und 14 Tagen. Beide $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte ließen sich also durch die atmosphärische Alterung von Methanol pflanzlichen Ursprungs erklären.

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Theoretische Annahmen für eine Höhenabhängigkeit kann man für den Fall einer wenig durchmischten, das heißt einer nicht turbulenten Atmosphäre machen. In diesem Fall sind die oberen Luftschichten älter als die unteren und der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert nimmt wegen des positiven KIE von Methanol nach oben hin zu.

Methanol zeigt ein solches Verhalten in den Proben, die über dem Kinzigtal gesammelt wurden (Abbildung 4.16). In den Proben des zweiten Murgtalfluges und des ersten Fluges über den Bienwald ist dieses Verhalten ebenfalls zu erkennen. Hier fällt der jeweils zum höchsten Sammelpunkt gehörende $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert jedoch deutlich kleiner aus als der nächst niedrigere (vgl. Anhang C.2, Abbildungen C.15 und C.19). Eine Analyse der vom Zeppelin gesammelten Winddaten ergab für den ersten Bienwaldflug keinen erkennbaren Unterschied zwischen den beiden höchsten Sammelpunkten, so dass es für die unterschiedlichen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte an den beiden höchsten Sammelpunkten dieses Fluges keine Erklärung gibt. Über dem Murgtal lassen sich die Unterschiede gegebenenfalls durch die wechselhaften Windverhältnisse erklären. Während sich der Zeppelin über Gaggenau befand, dreht sich die Windrichtung um fast 360° , so dass wahrscheinlich jede Probe aus einer Luftmasse eines anderen Ursprungs und Alters entnommen wurde.

Das mittlere photochemische Alter des Methanols ist für diese drei Flüge in den Tabellen 4.6, 4.7 und 4.8 aufgelistet. Aus diesen Zahlen lässt sich für die Annahme einer nicht turbulent durchmischten Atmosphäre der mittlere Altersunterschied des Methanols in den verschiedenen Höhen ableiten und so die Zeit abschätzen, die das Methanol gebraucht hat, um den jeweiligen Höhenunterschied zu überwinden. Daraus ergeben sich für die drei Fluggebiete die in Tabelle 4.9 aufgelisteten Geschwindigkeiten (v_{vt}) für den vertikalen Transport des Methanols.

Tabelle 4.6: Mittleres photochemisches Alter von Methanol für die Proben des 2. Murgtalfluges. Als Startwert für die Berechnung wurde der Wert von Keppler *et al.* (2004) $(\delta(^{13}\text{C})_0 = (-59,2 \pm 10,3)\text{‰})$ eingesetzt. Als mittlere OH-Konzentration wurde $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ verwendet. Die Werte in Klammern geben die jeweiligen Unsicherheiten an. Die Unsicherheit der Höhe ergibt sich der Bewegung des Zeppelins während der Probennahme.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	mpA [h]
73 (9)	-40,36 (0,77)	188 (71)
116 (20)	-39,05 (0,77)	201 (75)
129 (13)	-33,80 (0,77)	253 (91)
203 (12)	-28,31 (0,77)	308 (109)
228 (16)	-27,93 (0,77)	311 (110)
298 (15)	-28,81 (0,77)	303 (107)

Tabelle 4.7: Mittleres photochemisches Alter von Methanol für die Proben des 1. Bienwaldfluges. Die Rechnungen wurden analog zu Tabelle 4.6 durchgeführt.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	m. photochem. Alter [h]
93 (5)	-40,84 (0,77)	183 (70)
94 (9)	-33,34 (0,77)	258 (93)
168 (8)	-25,35 (0,77)	337 (118)
220 (18)	-25,49 (0,77)	336 (118)
458 (9)	-31,34 (0,77)	277 (99)

Tabelle 4.8: Mittleres photochemisches Alter von Methanol für die Proben des Kinzigtalfluges. Die Rechnungen wurden analog zu Tabelle 4.6 durchgeführt.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	m. photochem. Alter [h]
173 (22)	-26,58 (0,77)	325 (114)
213 (12)	-26,32 (0,77)	327 (115)
313 (13)	-25,85 (0,77)	332 (116)
328 (21)	-25,04 (0,77)	340 (119)
442 (26)	-25,20 (0,77)	339 (119)

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Die in Tabelle 4.9 angegebenen Geschwindigkeiten sind alle sehr niedriger. Selbst für den Spezialfall einer nicht-turbulent Durchmischten Atmosphäre würde man für ein Luftpaket, das vom Boden aufsteigt eine Steiggeschwindigkeit von ca. 180 m/h (5 cm/s) erwarten [Meteo101, 2009]. Da kein meteorologisches Modell vorliegt, das kleinskalig genug ist um die Transportprozesse in den überflogenen Gebieten zu modellieren, lassen sich die hier gefundenen Werte nicht weiter interpretieren. Wegen der großen Fehler dieser Abschätzung, gerade für schnelle Höhenänderungen (Kinzigtal), ist das atmosphärisch relativ langlebige Methanol für das Studium kleinskaliger Transportprozesse offenbar nicht geeignet. Jedoch zeigt diese Betrachtung, dass es generell möglich ist, Methanol für das Studium von Transportprozessen zu benutzen. Die untersuchten Prozesse müssten sich allerdings eher auf Zeitskalen von einigen Tagen abspielen, damit die Ungenauigkeiten, die aus der Berechnung des mittleren photochemischen Alters resultieren, hinreichend klein werden.

Tabelle 4.9: Geschwindigkeiten v_{vt} für den vertikalen Transport von Methanol: Die Messungen in der größten Höhe in den Experimenten Murgtal 2 (Tab. 4.6) und Bienwald 1 (Tab. 4.7) wurden hier ignoriert.

Flug	Höhen- unterschied [m]	Alters- unterschied [h]	v_{vt} [m/h]	$\Delta(v_{vt})$ [m/h]
Murgtal 2	225 (17)	123 (130)	2,0	2,2
Bienwald 1	127 (19)	153 (137)	0,83	0,75
Kinzigtal	269 (34)	14 (164)	19	226

Butan

Butan wurde mit Signalstärken zwischen 10^{-9} As und 10^{-8} As in allen überflogenen Regionen gefunden, jedoch nicht in jeder Probe. Alle für Butan ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte waren kleiner als -40‰ , womit Butan die niedrigsten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte aller analysierten Substanzen aufweist. Für anthropogen erzeugtes Butan erwartet man $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte im Bereich von -30‰ bis -25‰ [Smallwood et al., 2002], was auch den Ergebnissen von Rudolph *et al.* (1997) entspricht, die bei Messungen in einem Tunnel und in der Umgebung von Wellington (Neuseeland) $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von $(-25,7 \pm 0,5)\text{‰}$ bzw. $(-27,7 \pm 0,5)\text{‰}$ fanden. In diesem Bereich liegen auch die Ergebnisse von Tsunogai *et al.* (1999), die bei Messungen in urbanen und maritimen Umgebungen Werte von $(-27 \pm 2)\text{‰}$ fanden. Der kleinste bisher veröffentlichte $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von -37‰ stammt von Saito *et al.* (2002). Er wurde in einer maritimen Luftprobe gefunden. Da alle anderen von Saito *et al.* gefundenen Werte jedoch auch im Bereich von -25‰ bis -30‰ lagen, steht dieser Wert bis jetzt alleine da. Die niedrigen hier bestimmten Werte deuten also auf eine bisher noch nicht untersuchte Quelle hin.

Die hier präsentierten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zeigen keinerlei erkennbaren Tagesgang oder eine Abhängigkeit von der Art des zum Zeitpunkt der Probennahme überflogenen Terrains. In Abbildung 4.17 sind die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Butan gegen die Zeit der Probennahme aufgetragen. Die überflogenen Gebiete sind farblich gekennzeichnet. Der Verlauf der vier Messergebnisse vom 16.7., die in Abbildung 4.18(a) noch einmal gesondert dargestellt sind, kann nicht das Ergebnis eines Alterungsprozesses über den Zeitraum des Fluges hinweg sein, da n-Butan einen KIE von $5,16\text{‰}$ besitzt [Anderson et al., 2004a]. Der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert sollte mit der Zeit also zunehmen.

In den Proben des zweiten Bodenseefluges findet sich eine Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe. Trägt man die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte gegen die Höhe zum Zeitpunkt der Probennahme auf, erhält man das in Abbildung 4.18(b) gezeigte Höhenprofil. Der Anteil der ^{13}C -Atome nimmt mit steigender Höhe

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

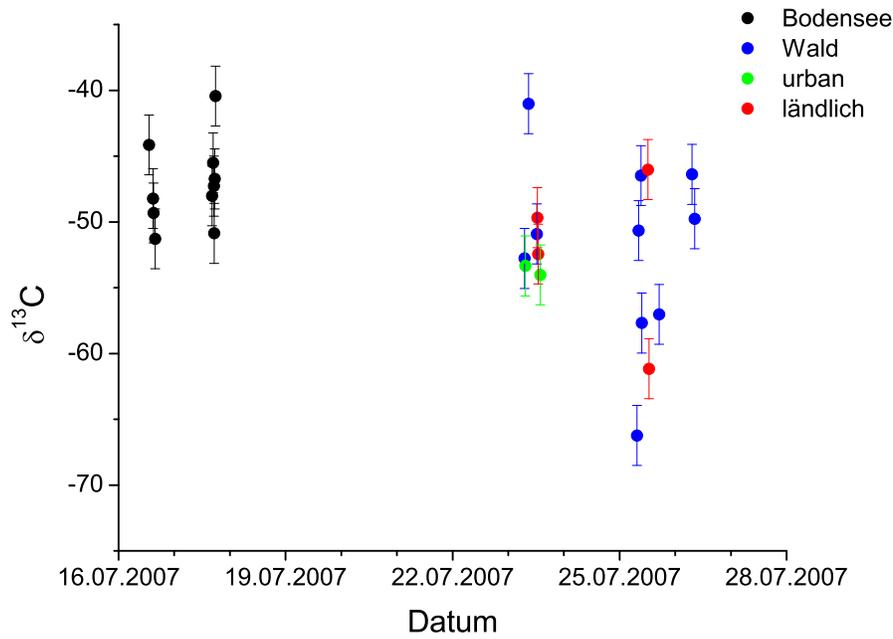


Abbildung 4.17: Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Butan, sortiert nach dem Zeitpunkt der Probenahme. Die unterschiedlichen zu diesem Zeitpunkt überflogenen Gebiete sind farblich gekennzeichnet.

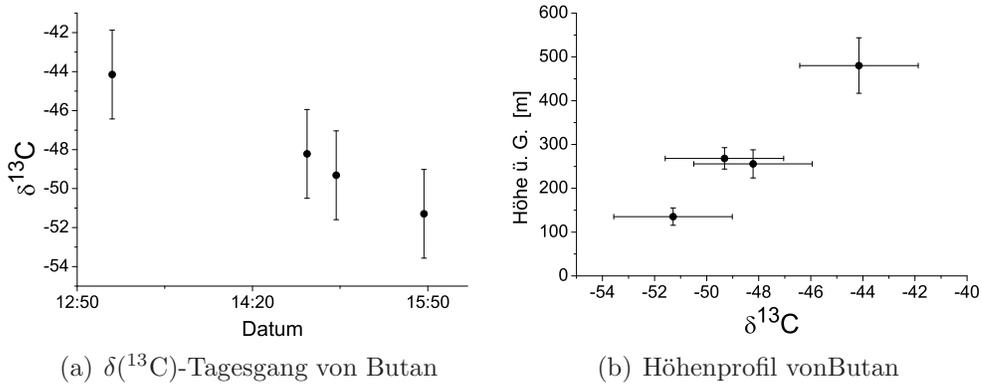


Abbildung 4.18: Abhängigkeiten der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Butan von Sammelzeitpunkt und Höhe (Bodensee 2)

zu. Dies würde dem Verhalten in einer wenig durchmischten Luftmasse entsprechen, in der die oberen Luftschichten älter sind als die unteren. Mit Gleichung 1.21 kann man für jeden Messwert das jeweilige photochemische Alter des beobachteten Butans berechnen und so einen Rückschluss auf die Zeit machen, die notwendig ist um es in diese Höhe zu transportieren.

Der dominante chemische Prozess, der zum atmosphärischen Abbau von Butan führt, ist die Wasserstoffabstraktion durch Hydroxylradikale [Atkinson and Arey, 2003]. Für die Zeppelinkampagne liegen keine direkten OH-Messungen vor. Daher wurde die OH-Konzentration mit der von Rohrer und Berresheim (2006) entwickelten Methode aus der Ozonphotolyserate $J(\text{O}^1\text{D})$ abgeschätzt. Da es für isotopisch derart leichtes Butan keine bekannten Quellen, gibt, ist als Ausgangspunkt der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des untersten Sammelpunktes ($\delta(^{13}\text{C}) = -51,3 \text{ ‰}$ auf 135 m Höhe) als Startwert (δ_0) in Gleichung 1.21 eingesetzt worden. Tabelle 4.10 listet für die einzelnen Höhen das so berechnete Alter der jeweiligen Butan-Proben auf. Außerdem sind dort die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die gemessenen $J(\text{O}^1\text{D})$ -Werte und die daraus abgeschätzten OH-Konzentrationen angegeben. Als Startwert wurde der Wert $\delta_0 = (-51,3 \pm 2,3) \text{ ‰}$ verwendet. Reaktionskonstante und KIE der Reaktion



betragen $(5,16 \pm 0,67) \text{ ‰}$ [Anderson et al., 2004a] bzw. $(2,4 \pm 0,5) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$ [Atkinson and Arey, 2003].

Tabelle 4.10: Aufgelistet ist das mittlere photochemische Alter von Butan auf den einzelnen Flughöhen des 2. Bodenseefluges, sowie die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die Photolysefrequenzen ($J(\text{O}^1\text{D})$) und die OH-Konzentrationen ($[\text{OH}]$). Die Werte mit vorangestelltem Δ entsprechen den jeweiligen Fehlern.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	$J(\text{O}^1\text{D})$ 10^{-6}	$[\text{OH}]$ 10^6cm^{-3}	m. photochem. Alter [h]
480	-44,2 \pm 2,3	4,609	1,59 \pm 0,48	100 \pm 54
255	-48,2 \pm 2,3	4,561	1,58 \pm 0,48	43 \pm 42
268	-49,3 \pm 2,3	4,470	1,55 \pm 0,47	28 \pm 40

Macht man also die Annahme, dass am 16.7.2007 die Luft über dem Bodensee nicht turbulent durchmischt war und dass Butan, das man man in 480 m Höhe beobachtet seinen Ursprung auf 135 m Höhe mit $\delta(^{13}\text{C}) = -51,3 \text{ ‰}$ hat, erhält man mit Gleichung 1.21 eine Transportzeit von ca. 100 h. Zwar ist diese Abschätzung wegen des sehr kleinen Datensatzes und der großen Fehler nicht belastbar, jedoch zeigt sie, dass es mittels $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen möglich ist, Aussagen über den Zeitraum des vertikalen Transports von Spurengasen in der Atmosphäre zu machen.

Propanal und Aceton

Die chromatographischen Peaks von Propanal und Aceton konnten mit der hier verwendeten Methode nicht getrennt werden. Das Signal der beiden ist allerdings deutlich und konnte in 50 Proben identifiziert werden. Die für diesen Doppel-Peak bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind für alle Flüge sehr stabil und zeigen nur beim zweiten Murgtalflug und beim zweiten Flug über den Bienwald größere Schwankungen von 4,3 ‰, bzw. 5,0 ‰ (vgl. Tabelle 4.3.3). Die mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des Propanal/Aceton Peaks liegen zwischen $-30,6 \text{ ‰}$ und $-27,3 \text{ ‰}$, was eine eindeutige Zuordnung zu anthropogenen oder biogenen Quellen schwer macht. Anders als bei Methanol, wo es in der Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zwei Häufungspunkte gab, oder bei Butan, wo die Verteilungskurve relativ breit war (ca. 7 ‰), liegen die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Propanal/Aceton sehr dicht bei einander ($(-29,1 \pm 3,7) \text{ ‰}$). Die kleinsten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte finden sich in Proben, die am 25.7. über dem Bienwald gesammelt wurden. Die Zuordnung der Werte zu den zum Zeitpunkt der Probennahme überflogenen Gebieten zeigt allerdings, dass die beobachteten Schwankungen für alle Geländearten gleich ist. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Propanal/Aceton der im Zeppelinhangar gesammelten Proben unterscheiden sich nicht von den übrigen Werten. In Abbildung 4.19 sind die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sortiert nach der Sammelzeit der Proben abgebildet. Die überflogenen Geländearten sind farblich gekennzeichnet.

Da bisher weder Propanal noch Aceton in Gasphase beobachtet wurden,

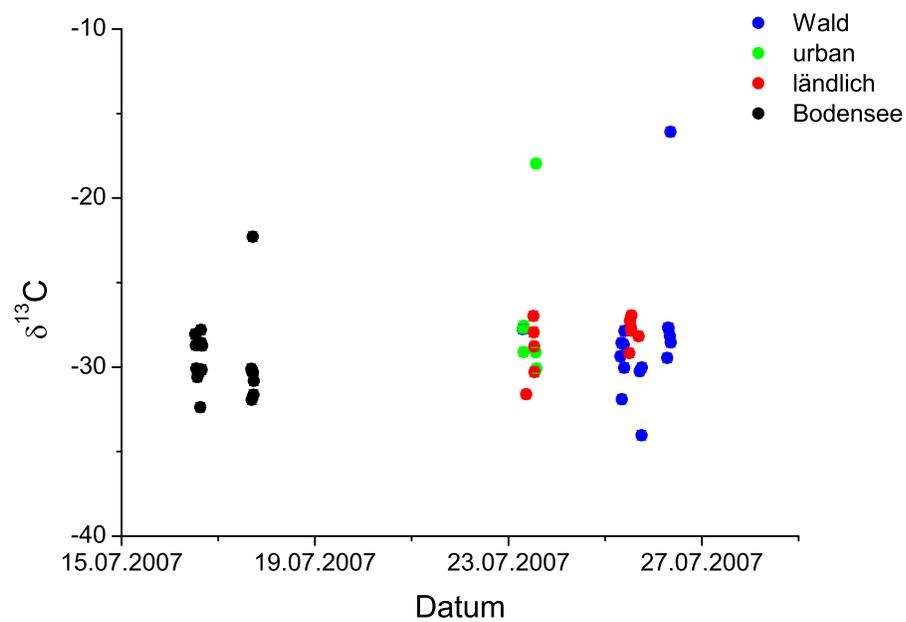


Abbildung 4.19: Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Aceton/Propanal, sortiert nach dem Zeitpunkt der Probennahme. Die unterschiedlichen zu diesem Zeitpunkt überflogenen Gebiete sind farblich gekennzeichnet.

besteht leider nicht die Möglichkeit eines direkten Vergleichs mit bekannten Werten. Die einzigen bisher veröffentlichten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte stammen von Keppler *et al.* (2004), die beim Erhitzten von Blattwerk Aceton mit einem mittleren $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-31,8 \pm 4,5)\text{‰}$ fanden (vgl. Abschnitt 4.3.4). Diese Werte decken sich zwar mit denen der hier untersuchten Luftproben. Da Aceton hier jedoch nur in Mischung mit Propanal vorkommt, lassen sich die beiden Ergebnisse allerdings nicht eindeutig vergleichen.

KIE Werte sind für keine der beiden Substanzen bekannt. Eine Höhenabhängigkeit lässt sich für Propanal/Aceton aus keinem der Profile in Anhang C ableiten.

Benzol

Benzol-Peaks wurden mit geringeren Signalstärken ($1 \cdot 10^{-9}$ As bis $5 \cdot 10^{-9}$ As) gefunden als die bisher diskutierten Substanzen. Der Benzol-Peak fand sich in allen über dem Murgtal gesammelten Proben, in den Proben des dritten Bodenseefluges und in denen des ersten Bienwaldfluges. Vereinzelt fand sich Benzol in Proben des zweiten Bodenseeflugs sowie in Proben des zweiten Bienwaldfluges und dem Flug über das Kinzigtal. Die meisten der für Benzol bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, sind kleiner als -30‰ . Die kleinsten Werte wurden in Proben des Fluges über das Kinzigtal ($(-44,3 \pm 0,82)\text{‰}$) und des zweiten Fluges über das Murgtal ($(-44,0 \pm 0,82)\text{‰}$) gefunden. Der größte gemessene $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert beträgt $(-23,6 \pm 1,5)\text{‰}$ und wurde in einer Probe des ersten Bienwaldfluges gefunden.

Rudolph *et al.* (2002) ermittelten bei Messungen an einer Tankstelle und einer Tiefgarage in Toronto (Kanada) $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von $(-28,8 \pm 0,3)\text{‰}$ bzw. $(-27,6 \pm 0,3)\text{‰}$. Bei einer Messung nahe einer Raffinerie in der Umgebung von Toronto erhielten sie einen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-28,4 \pm 1,7)\text{‰}$. Für Benzol, das als Produkt bei der Verbrennung von Biomasse entstand, bestimmten Czapiewski *et al.* (2002) einen Wert von $(-26,9 \pm 0,9)\text{‰}$. Da nur fünf der hier untersuchten Proben $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte aufweisen, die in diesem Bereich lie-

gen und Benzol den KIE-Wert $\epsilon_{\text{OH}} = (8,1 \pm 0,8)\text{‰}$ [Rudolph et al., 2000] bzw. $\epsilon_{\text{OH}} = (7,5 \pm 0,5)\text{‰}$ [Anderson et al., 2004b]) hat, kann das hier beobachtete Benzol nicht aus solchen Quellen stammen. Ob die fünf größeren Werte tatsächlich anthropogenem Benzol zuzuordnen sind, oder das Ergebnis photochemischer Alterung von Benzol aus einer bisher unvermessenen Quelle sind, lässt sich leider nicht eindeutig sagen. Eine erkennbare Gruppierung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte um zwei Häufungspunkte, wie dies bei den Werten von Methanol der Fall ist (Abbildung 4.14), ergibt sich für Benzol nicht. Die Zuordnung der einzelnen Messwerte zur jeweils überflogenen Geländeart gibt ebenfalls keinen klaren Aufschluss über mögliche Quellen des Benzols. Die Analyse der Luftprobe, die am Ende des zweiten Fluges am 16.7. im Zeppelinhangar gesammelt wurde, lieferte jedoch einen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-25,7 \pm 0,8)\text{‰}$, was mit den Tunnelmessungen von Rudolph *et al.* (2002) übereinstimmen würde. Dieses Benzol könnte von den Abgasen des Zeppelins stammen. Ein erkennbarer Zusammenhang zwischen Flughöhe und $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert lässt sich für Benzol bei keinem Flug ausmachen.

Pentanal

Pentanal wurde in 43 Proben aus allen überflogenen Regionen identifiziert. Die mittlere Signalstärke des Peaks beträgt $(3,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-9}$ As. Der mittlere $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert aller Flüge beträgt $(-35,1 \pm 3,7)\text{‰}$. In diesem Wertebereich liegen auch die Mittelwerte der einzelnen Flüge (vgl. Tabelle 4.3.3) mit Ausnahme des Lagrange-Fluges am 25.7.2007. Hier fand sich der Pentanal-Peak jedoch nur in zwei Proben. Der kleinste $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert beträgt $(-47,9 \pm 1,1)\text{‰}$ und wurde über dem Murgtal gemessen. Dieser Wert steht allerdings relativ allein dar. Die nächst größeren Werte liegen zwischen -40‰ und $-42,6\text{‰}$. Sie wurden in Proben aus den Fluggebieten über dem Bienwald und dem Murgtal gefunden. Der größte $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert beträgt $(-27,5 \pm 1,1)\text{‰}$ und stammt ebenfalls aus der Murgtalregion.

Pentanal wurde bisher sowohl in atmosphärischen Proben aus urbanen [Gros-

jean et al., 1998] als auch ländlichen Gebieten gefunden [Wedel et al., 1998] und besitzt daher wahrscheinlich sowohl biogene als auch anthropogene Quellen. In kleinen Mengen entsteht Pentanal auch bei der Verbrennung von Holz [Gaeggeler et al., 2008]. Die Zuordnung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte zu den überflogenen Regionen liefert keinerlei Informationen über eventuelle Pentanalquellen. Dies ist die erste atmosphärische $\delta(^{13}\text{C})$ -Messung von Pentanal, weswegen ein Vergleich mit bekannten Werten und eine entsprechende Bewertung nicht möglich ist. Genauso gibt es bis jetzt noch keine KIE Werte von Pentanal.

Während Pentanal für die meisten Flüge kein erkennbares Höhenprofil aufwies (vgl. Anhang C), zeigt sich in den Daten des zweiten Bienwaldfluges (Abbildung 4.20) und des Fluges über das Kinzigtal eine Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe, was auf einen Alterungsprozess hindeuten könnte. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der Proben des zweiten Murgtalfluges zeigten eine Abnahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit steigender Höhe.

Toluol

Toluol wurde in 48 Proben identifiziert. Die Mittlere Signalstärke des Peaks liegt bei $(3,8 \pm 2,7) \cdot 10^{-9}$ As. Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Toluol befinden sich in einem Bereich zwischen -30 ‰ und -13 ‰ , wobei der Mittelwert aller Messungen bei $(-25,6 \pm 3,2) \text{ ‰}$ liegt. Der kleinste $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-29,7 \pm 1,0) \text{ ‰}$ wurde in einer Probe des Kinzigtalfluges gefunden, der größte ($-12,9 \text{ ‰}$) in einer Probe, die über dem Bodensee gesammelt wurde. Mit Ausnahme der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte, die für die Proben des zweiten Bodeseefluges bestimmt wurden, sind die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in allen überflogenen Gebieten sehr ähnlich.

Im Mittel liegen die hier präsentierten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte in dem Bereich, in dem auch die von Rudolph *et al.* (2002) und Thompson bestimmten Werte liegen ([Rudolph et al., 2002], [Rudolph, 2007]). Sie identifizierten Toluol in Luftproben, die in einem Tunnel, einer Tiefgarage und an einer Tankstelle in der Innenstadt von Toronto (Kanada) gesammelt wurden, sowie in Luftproben

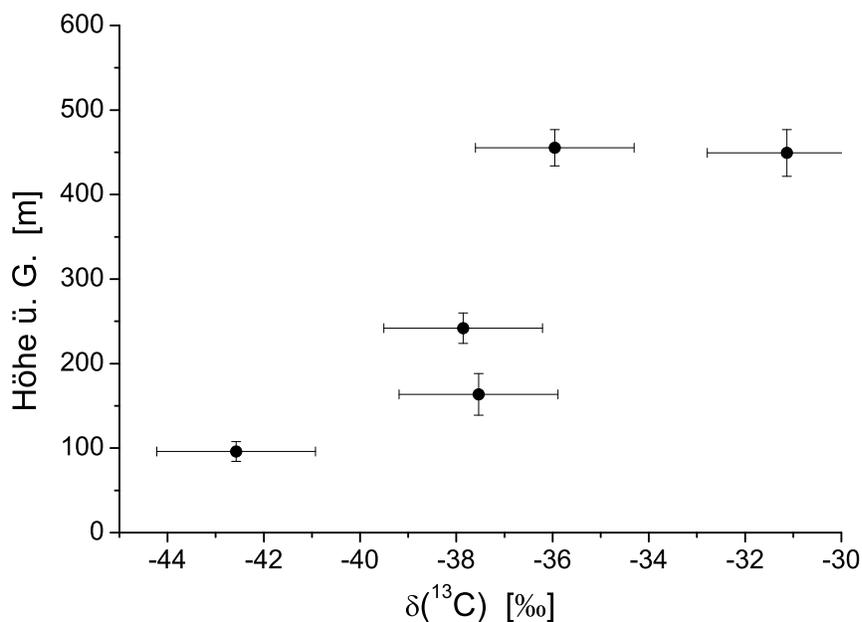


Abbildung 4.20: Höhenprofil von Pentanal über dem Kinzigtal. Die Fehler der Höhe ergeben sich aus der Änderung der Flughöhe während der Probennahme.

aus der Nähe einer Raffinerie im Großraum Toronto. Die von ihnen bestimmten Werte liegen zwischen -30 ‰ und -25 ‰. Der kleinste bisher bekannte $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von Toluol ist der von Rudolph *et al.* (2002) in Raffinerienähe gemessene Wert von $(-28,4 \pm 1,7)\text{‰}$. Da alle hier präsentierten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte größer sind als dieser Wert, scheint es sehr wahrscheinlich, dass das gesamte hier beobachtete Toluol anthropogenen Ursprungs ist. Auf dem zweiten Bodenseeflug in der Nähe von Nonnenhorn wurden Proben gesammelt, die einen relativ großen $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert aufweisen (-27 ‰ – -13 ‰). In dieser Region sollte es nur wenige anthropogene Quellen geben, was zu der Annahme führt, dass das vor Nonnenhorn gesammelte Toluol dorthin transportiert wurde. Dabei muss es einen photochemischen Alterungsprozess durchlaufen haben. Geht man als Quellwert von dem Wert $(-25,9 \pm 1,7)\text{‰}$ aus, den Rudolph *et al.* (2002) für den innerstädtischen Raum von Toronto bestimmten, erhält man für Toluol mit einem $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von $(-13,0 \pm 1,0)\text{‰}$ bei einer mittleren OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6$ Molekülen pro cm^3 und dem KIE $(5,95 \pm 0,28)\text{‰}$

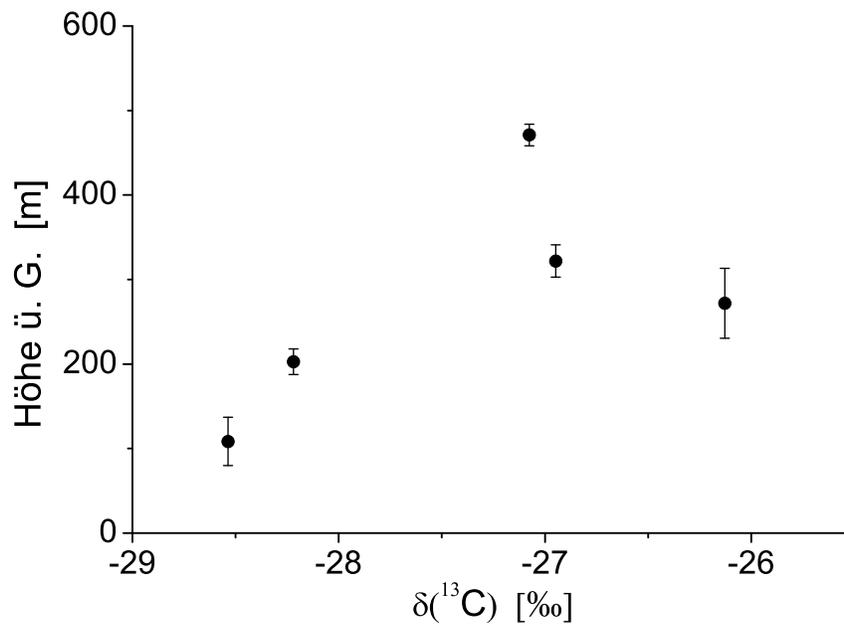
4.3. MESSUNGEN ATMOSPHÄRISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

ein mittleres photochemisches Alter von $(4,4 \pm 1,6)$ Tagen. Dies entspricht ungefähr der doppelten mittleren atmosphärischen Lebensdauer von Toluol, die Atkinson *et al.* (2003) bestimmten. Dies würde die geringen Signalstärken der Toluol-Peaks erklären.

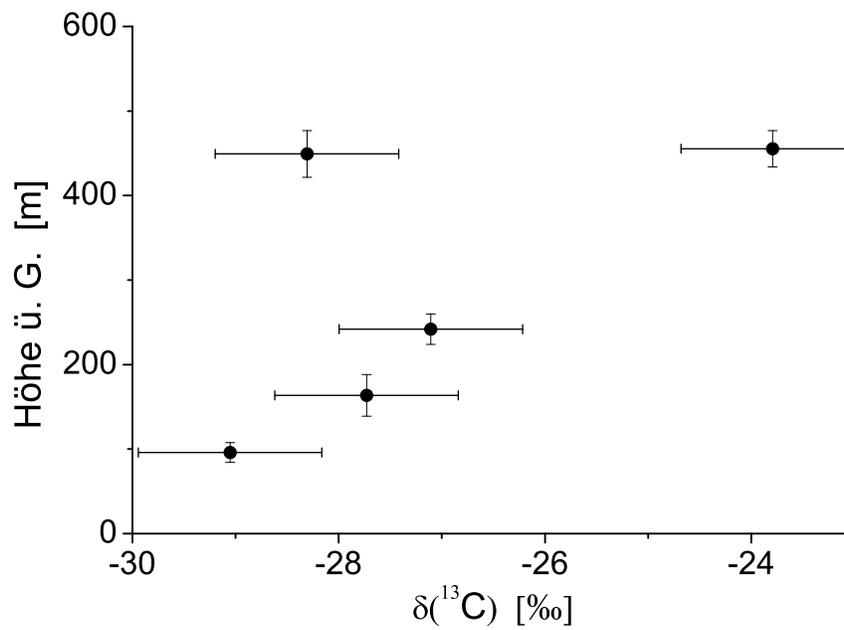
Geht man also davon aus, dass das Toluol aus anthropogenen Quellen stammt und setzt als Quellwert $\delta(^{13}\text{C})_0$ den Mittelwert der von Rudolph *et al.* (2002) und Thompson (2003) [Rudolph, 2007] bestimmten Werte, kann man mit der für Methanol bereits erörterten Methode das mittlere photochemische Alter des Toluols abschätzen. Der KIE der Reaktion von Toluol mit dem OH Radikal beträgt $(5,95 \pm 0,28)\%$ [Anderson *et al.*, 2004b]. Die Reaktionskonstante hat den Wert $k_{OH} = (5,70 \pm 0,19) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Bohn, 2001]. Da Toluol in der Atmosphäre bei einer OH Konzentration von $1 \cdot 10^6$ Moleküle pro cm^3 eine mittlere Lebenszeit von mehr als zwei Tagen hat [Atkinson and Arey, 2003], wurde anstatt mit den momentanen OH Konzentrationen, die sich mit der in Abschnitt 4.3.4 erörterten Methode aus der Photolysefrequenz des Ozon ableiten lassen, mit diesem mittleren Wert gerechnet. Die so erhaltenen Werte für das mittlere photochemische Alter liegen zwischen 2 h und 27 h. Die OH -Konzentration hat hierbei den größten Anteil an der Ungenauigkeit des mittleren photochemischen Alters (ca 60 % des Gesamtfehlers).

In den Daten des ersten Fluges über das Murgtal und des zweiten Fluges über den Bienwald findet sich ein direkter Zusammenhang zwischen mittleren photochemischen Alter und der Flughöhe zum Zeitpunkt der Probenahme. Die Abbildungen 4.21 (a) und (b) zeigen die Toluol-Höhenprofile dieser beiden Flüge. Die Tabellen 4.11 und 4.12 listen die für die Proben dieser beiden Flüge berechneten mittleren photochemischen Alter, zusammen mit den Flughöhen und berechneten OH-Konzentrationen auf. Als Quellwert $\delta(^{13}\text{C})_0$ wurde in diesen Rechnung nicht der oben verwendete Mittelwert benutzt, sondern der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert der Probe des jeweils niedrigsten Flughöhe.

Analog zum Vorgehen in Abschnitt 4.3.4 kann man mit diesen Zahlen eine grobe Abschätzung der Geschwindigkeit machen, mit der das Toluol den bei



(a) Toluol-Höhenprofil des 1. Murgtalfluges



(b) Toluol-Höhenprofil des 2. Bienwaldfluges

Abbildung 4.21: Beispiele für die Höhenabhängigkeit des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von Toluol

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER
1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Tabelle 4.11: Mittleres photochemisches Alter von Toluol für die Proben des 1. Murgtalfluges. Als Startwert für die Berechnung wurde der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert am niedrigsten Punkt des Fluges eingesetzt. Die Werte in Klammern geben die Unsicherheiten der jeweiligen Werte an. Die Unsicherheit der Höhenangabe resultiert aus der Bewegung des Zeppelins während der Probennahme.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	mpA [h]
108 (29)	-28,5 (1,0)	0
203 (15)	-28,2 (1,0)	0,5 (2,4)
272 (41)	-26,1 (1,0)	3,9 (2,9)
322 (19)	-26,9 (1,0)	2,6 (2,6)
471 (13)	-27,1 (1,0)	2,4 (2,6)

Tabelle 4.12: Mittleres photochemisches Alter (mpA) von Toluol für die Proben des 2. Bienwaldfluges. Die Rechnungen erfolgten analog zu Tabelle 4.11

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	mpA [h]
96 (12)	-29,1 (1,0)	0
164 (25)	-27,7 (1,0)	2,2 (2,5)
242 (18)	-27,1 (1,0)	3,2 (2,7)
449 (28)	-28,3 (1,0)	1,2 (2,4)
455 (21)	-23,8 (1,0)	8,6 (4,2)

der Probennahme überstrichenen Höhenunterschied überwunden hat. Macht man die Annahme eines linearen Transports und führt die in Abbildung 4.22 dargestellten linearen Regressionen der Daten aus Tabelle 4.11 und 4.12 durch, erhält man für die beiden Szenarien die Transportgeschwindigkeiten (75 ± 22) m/h bzw. (46 ± 16) m/h. Diese Geschwindigkeiten sind denen, die in Abschnitt 4.3.4 mit Methanol bestimmt wurden ähnlich, was bekräftigt, dass die Analyse des Verhältnisses stabiler Isotope für die Untersuchung atmosphärischer Transportmechanismen durchaus geeignet ist.

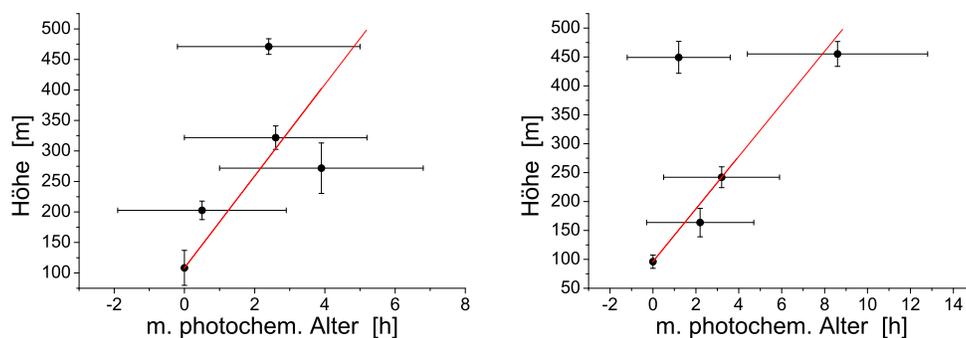


Abbildung 4.22: Lineare Regressionen des mittleren photochemischen Alters (mpA) von Toluol der Daten des 1. Murgtalfluges (links) und des 2. Bienwaldfluges (rechts).

Toluol: Vergleich mit Messungen des Online-GC

Toluol wurde außer mit dem GC-IRMS auch mit dem an Bord des Zeppelin befindlichen Online-GC untersucht. Dadurch können die für Toluol bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte auch mit den vom Online-GC bestimmten Konzentrationen verglichen werden. Betrachtet man das beim zweiten Flug über den Bienwald gewonnene Konzentrations-Profil (Abbildung 4.23) erkennt man, dass sich der höchste $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert durch photochemischen Abbau allein nicht erklären lässt.

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Löst man Gleichung 1.21 nach $\delta_t - \delta_0$ auf, erhält man

$$\delta_t - \delta_0 = {}^{\text{OH}}\epsilon \cdot {}^{\text{OH}}k \cdot t \cdot [C], \quad (4.9)$$

wobei ${}^{\text{OH}}\epsilon$ und ${}^{\text{OH}}k$ der KIE bzw. die Reaktionskonstante von Toluol und OH sind und $[C]$ die Konzentration des Toluol. Durch einsetzen der Ratengleichung

$$[C] = [C]_0 \cdot e^{{}^{\text{OH}}k \cdot t} \quad (4.10)$$

erhält man

$$\delta_t - \delta_0 = {}^{\text{OH}}\epsilon \cdot \ln \left(\frac{[C]}{[C]_0} \right). \quad (4.11)$$

Diese Gleichung beschreibt die Änderung des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes in Abhängigkeit von der Änderung der Konzentration. Zeichnet man diese Funktion in Abbildung 4.23 ein (schwarze Linie), sieht man, dass der höchste $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert nicht erfasst wird.

Dieses Problem lässt sich lösen, wenn man analog zu Rudolph (2007) einen effektiven KIE (${}^{\text{OH}}\epsilon_{\text{eff}}$) einführt. Setzt man diesen effektiven KIE in Gleichung 4.11 ein, erhält man

$$\delta_t - \delta_0 = {}^{\text{OH}}\epsilon_{\text{eff}} \cdot \ln \left(\frac{[C]}{[C]_0} \right). \quad (4.12)$$

Passt man Gleichung 4.12 an die Punkte in Abbildung 4.23 an (rote Linie) erhält man dadurch einen Wert für ${}^{\text{OH}}\epsilon_{\text{eff}}$, der zusätzlich zum herkömmlichen KIE auch eine Information über den Grad der Durchmischung der analysierten Luft enthält.

Obwohl diese Überlegungen auf Grund des sehr kleinen Datensatzes vorerst nur qualitativen Charakter haben, könnte sich der effektive KIE (${}^{\text{OH}}\epsilon_{\text{eff}}$) in Zukunft aber als nützliches Hilfsmittel bei der Interpretation atmosphärischer $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen erweisen. Durch den Vergleich mit dem bekannten KIE lässt sich damit vielleicht eine quantitative Aussage über die physikali-

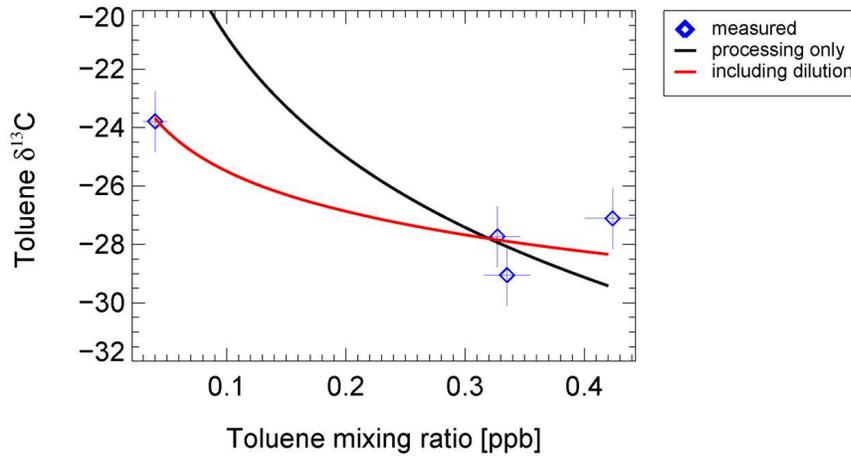


Abbildung 4.23: Toluol-Konzentration und $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert: Der größte $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert lässt sich durch photochemischen Abbau allein nicht erklären (schwarze Linie). Berücksichtigt man auch die Durchmischung der Luft erhält man den effektiven KIE. (Wegener 2009)

sche Durchmischung der untersuchten Luftpakete machen:

$$\epsilon_{\text{OH}} - \epsilon_{\text{OH}}^{\text{eff}} = \epsilon_{\text{Mischung}} \quad (4.13)$$

Rudolph (2007) definierte den effektiven KIE wie folgt:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_{\text{loss}}}{1 + \frac{\tau_{\text{loss}}}{\tau_m}} \quad (4.14)$$

Die Parameter ϵ_{loss} und τ_{loss} bezeichnen dabei den KIE und die mittlere Lebensdauer einer Substanz bezüglich aller chemischen Verlustprozesse und τ_m die mittlere Lebensdauer, die sich aus der Verdünnung ergibt. Mit dieser Formel kann man bei bekanntem KIE also einen Rückschluss auf die Geschwindigkeit ziehen, mit der die beobachtete Substanz verdünnt wurde.

Hexanal

Hexanal wurde in 50 Proben gefunden und weist von allen identifizierten Substanzen die schmalste Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte auf. Die Verteilung ist in Abbildung 4.24 in Schritten von 1 ‰ als Balkendiagramm dargestellt. Der Mittelwert aller $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte über alle Flüge liegt bei $(-32,1 \pm 2,5)\text{‰}$. Die beiden kleinsten Werte ($-35,7\text{‰}$ und $-34,6\text{‰}$) wurden in Proben bestimmt, die am 25.7. über dem Bienwald gesammelt wurden. Die beiden größten Werte fanden sich in einer Probe des dritten Bodenseefluges und in der Probe aus dem Zeppelinhangar am 16.7. ($-24,0\text{‰}$ bzw. $-28,0\text{‰}$).

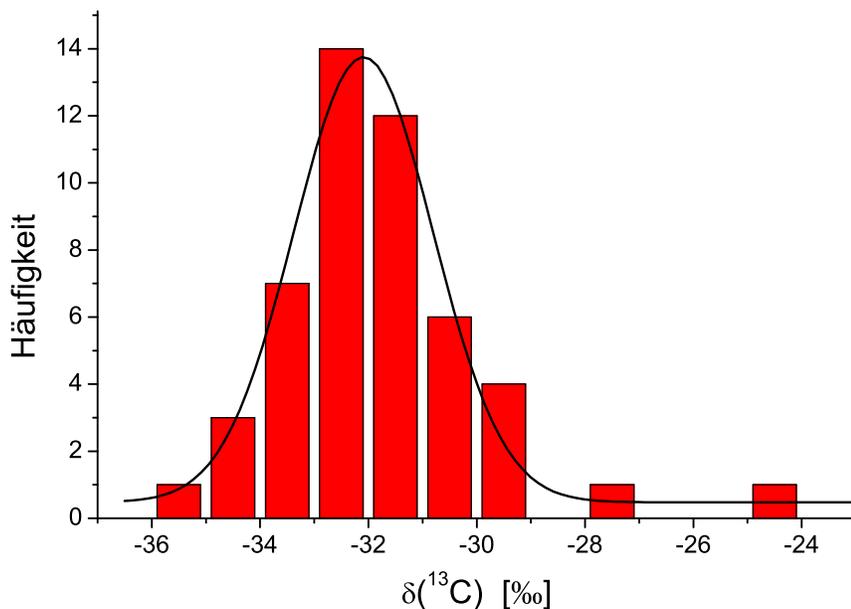


Abbildung 4.24: Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Hexanal: Mit einer Halbwertsbreite von $2,5\text{‰}$ weist Hexanal die schmalste Verteilungskurve aller identifizierter Substanzen auf.

Da für Hexanal ebenso wie für Pentanal noch keine $\delta(^{13}\text{C})$ -Daten oder KIE-Werte veröffentlicht wurden, ist eine Einordnung der hier bestimmten Werte schwierig. Kirstine *et al.* (1998) identifizierten Gras und Klee als Quellen atmosphärischen Hexanals und Wedel *et al.* (1998) bestimmten bei Messun-

gen auf einem Feld für Hexanal eine Konzentration von 16 pptv. Grosjean *et al.* (1998), fanden Hexanal bei der Analyse von Luftproben aus der Innenstadt von Porto Alegre. Es gibt also wahrscheinlich sowohl biogene als auch anthropogene Quellen von Hexanal. Da die hier bestimmte Breite der Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sehr schmal ist ($\pm 2,5\%$) lässt sich vermuten, dass entweder hier Hexanal aus nur einer Quelle, bzw. eines Typs von Quelle analysiert wurde, oder die verschiedenen Quellen sehr ähnliche $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte haben. Die Tatsache, dass fast alle $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte kleiner als -30% sind und damit unter dem Smallwood *et al.* (2002) bestimmten charakteristischen Bereich von Erdöl liegen, legt zwar den Schluss nahe, dass hier tendenziell eher Hexanal aus einer biogenen Quelle gesammelt wurde, jedoch lässt sich das ohne $\delta(^{13}\text{C})$ -Quellwerte nicht bekräftigen.

Erkennbare Höhenabhängigkeiten zeigen sich für die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Hexanal auf dem ersten und zweiten Bodenseeflug. Hier steigen die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte mit zunehmender Höhe an (Abbildungen C.5 und C.8). Die Werte des zweiten Bienwaldfluges zeigen ebenfalls, wenn auch weniger deutlich, eine Höhenabhängigkeit der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte.

Butylacetat

Die Signalstärke des Butylacetat-Peaks beträgt im Mittel nur $(1,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-9}$ As. Der Peak konnte daher auch nur in insgesamt 20 Proben identifiziert werden, wobei 16 dieser Proben von den Flügen über dem Bodensee und vom zweiten Murgtalflug stammen. Butylacetat findet vor allem in Lösungsmitteln und Lacken Verwendung [Veillerot *et al.*, 1996] und wurde von Legreid *et al.* (2007) in der innerstädtischen Umgebungsluft von Zürich identifiziert. In kleinen Mengen wird Butylacetat auch bei der häuslichen Verbrennung von Feuerholz freigesetzt [Gaeggeler *et al.*, 2008]. Biogene Quellen von Butylacetat sind bis her nicht bekannt. Da in dieser Arbeit Butylacetat sowohl in abgelegenen Regionen (Bodensee) als auch in industriell geprägten Gegenden (Murgtal) gefunden wurde, lässt sich anhand der Fluggebiete nichts über seinen Ursprung aussagen.

Der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des Butylacetats beträgt im Mittel über alle Flüge $(-32,7 \pm 6,1)\%$. Der kleinste $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert $(-40,7 \text{ ‰})$ wurde in einer Probe aus dem Kinzigtal gemessen, die beiden größten Werte in Proben des zweiten und dritten Bodenseefluges. Wegen der starken Streuung der Werte und der geringen Anzahl an Messwerten ist eine Zuordnung des Butylacetats zu bestimmten überflogenen Regionen nicht möglich.

Der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert von Butylacetat wurde erstmals in dieser Arbeit bestimmt. Der Vergleich mit bekannten Ergebnissen von $\delta(^{13}\text{C})$ bzw. KIE-Messungen und eine Bewertung der Daten ist daher nicht möglich.

Wegen der insgesamt kleinen Zahl an Messwerten (20) lassen sich nur für den zweiten und dritten Bodenseeflug sowie für den zweiten Murgtalflug Höhenprofile erstellen. Eine Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe zeigt sich dabei nur für die Werte des zweiten Bodenseefluges (Abbildung C.8). Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der anderen beiden Flüge weisen keinen erkennbaren Zusammenhang auf.

Ethylbenzol

Ethylbenzol fand sich in geringen Konzentrationen $((1,1 \pm 0,9) \cdot 10^{-9} \text{ As})$ in 27 Proben aus allen überflogenen Regionen. Die ermittelten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen in einem Bereich zwischen $-41,1 \text{ ‰}$ und $-27,1 \text{ ‰}$ mit dem Mittelwert bei $(-31,9 \pm 3,5)\%$. Die kleinsten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte $(-41,1 \text{ ‰}$ und $-37,9 \text{ ‰})$ fanden sich in Proben des ersten Murgtalfluges. Die größten Werte von $-27,1 \text{ ‰}$ und $-27,9 \text{ ‰}$ stammen aus Proben des zweiten Murgtalfluges. Rudolph *et al.* (2002) bestimmten für Ethylbenzol, das sie bei den oben beschriebenen Messungen anthropogener Quellen in Toronto identifizierten, $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte im Bereich von $(-27,5 \pm 1,1)\%$. Der Großteil (22) der hier ermittelten Werte ist kleiner als dieser Wert. Das kann bedeuten, dass das beobachtete Ethylbenzol entweder aus einer bisher isotopisch noch nicht bestimmten anthropogenen Quelle stammt, oder biogenen Ursprungs ist. Außer von Rudolph *et al.*

(2002) wurde Ethylbenzol auch von Grosjean *et al.* (1998) und Legreid *et al.* (2007) in städtischer Umgebung identifiziert und von Wedel *et al.* (1998) auch in ländlicher Umgebung. Die geographische Einordnung der hier bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bringt keinen weiteren Aufschluss über die Quellen des Ethylbenzols.

Eine erkennbare Höhenabhängigkeit der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte konnte nicht beobachtet werden. Allein in den Daten des ersten Bienwaldfluges fällt der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert der höchsten Probe dadurch auf, dass er deutlich kleiner ist als die übrigen (vgl. Abbildung C.21). Der Grund dafür liegt aber wahrscheinlich nicht in der größeren Höhe, sondern darin, dass die betreffende Probe eine halbe Stunde früher genommen wurde als die nächstfolgende und in dieser Zeit der Wind von West nach West-Nordwest drehte.

m/p Xylol

Die beiden Konstitutionsisomere m-Xylol und p-Xylol konnten chromatographisch nicht getrennt werden und werden daher als m/p Xylol gemeinsam behandelt. m/p Xylol wurde in 37 Proben aus allen überflogenen Gebieten identifiziert. In den Proben des zweiten und dritten Bodenseefluges fand sich m/p Xylol allerdings in nur drei Behältern. In den Proben, die über dem Murgtal und dem Kinzigtal gesammelt wurden, konnte es durchgehend identifiziert werden. Die mittlere Signalstärke des m/p Xylol Peaks liegt bei $(3,2 \pm 3,8) \cdot 10^{-9}$ As. Die gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bewegen sich zwischen $-43,0$ ‰ und $-26,9$ ‰. Der Mittelwert aller Proben beträgt $(-34,1 \pm 3,6)$ ‰. Wie schon beim Ethylbenzol sind auch hier die meisten (36) Werte kleiner, als die von Rudolph *et al.* (2002) bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von anthropogenem m/p Xylol.

In vier der im Anhang gezeigten Höhenprofile ließ sich für m/pXylol eine Höhenabhängigkeit des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes erkennen. In den Proben des ersten Murgtalfluges zeigt sich ein linearer Anstieg des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe, der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert der höchsten Probe ($(-43,0 \pm 0,2)$ ‰) ist jedoch deutlich

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

kleiner (Abbildung C.14). Wie in Abbildung 4.25 zu sehen ist, ist der Grund hierfür wahrscheinlich der Wind. Abbildung 4.25 zeigt die Luftansicht eines Teils des Murgtals. Die breite rote Linie kennzeichnet den Teil der Zeppelinroute, der zum Zeitpunkt der Probennahme von 07:01 Uhr bis 07:08 Uhr auf 471 m abgefahren wurde, die breite grüne Linie den der Probennahme von 07:11 Uhr bis 07:19 auf 321 m Höhe. Die dazugehörenden dünnen roten und grünen Linien zeigen die vom Zeppelin im Abstand von einer Minute gemessene Windrichtung an. Während der ersten Probennahme wehte der Wind aus süd-südöstlicher Richtung über das Tal hinweg, während er in der Zeit, in der die zweite Probe 150 m tiefer gesammelt wurde, der Talrichtung folgte. Der Zeppelin hat zu diesen beiden Zeitpunkten offenbar zwei sehr verschiedene Luftmassen durchflogen. Eine, die wahrscheinlich aus dem Murgtal stammte und eine, die ihren Ursprung außerhalb hat. Da die Messergebnisse aller anderen, tiefer genommenen Proben in einer Reihe mit dem der Messung von 321 m liegen, scheint man in diesem speziellen Fall anhand der Messung des Verhältnisses stabiler Isotope Luftmassen, die aus dem Murgtal stammen von anderen unterscheiden zu können.

Die Berechnung des mittleren photochemischen Alters von m- und p-Xylol ist schwierig, da die beiden Substanzen nicht aufgelöst werden können und sie sehr unterschiedliche Ratenkonstanten k_{OH} besitzen (p-Xylol: $14,3 \cdot 10^{-12}$ cm³/s, m-Xylol: $23,1 \cdot 10^{-12}$ cm³/s). Da bisher nur für p-Xylol KIE-Messungen veröffentlicht wurden, [Anderson et al., 2004b] wird für die folgende Abschätzung die stark vereinfachende Annahme gemacht, dass es sich bei dem beobachteten Peak allein um p-Xylol handelt. Mit dieser Annahme, einem KIE von $(4,83 \pm 0,05)\%$ und einer mittleren OH-Konzentration von $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^6$ 1/cm³ erhält man aus den $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten des ersten Murgtalfluges die in Tabelle 4.13 angegebenen mittleren photochemischen Alter der einzelnen Proben. Als Quellwert $\delta(^{13}\text{C})_0$ wurde wieder der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des niedrigsten Messpunktes verwendet.

Aus der in Abbildung 4.26 dargestellten linearen Regression dieser Zahlen erhält man für p-Xylol eine Steiggeschwindigkeit von $(8,3 \pm 0,4)$ m/h. Für

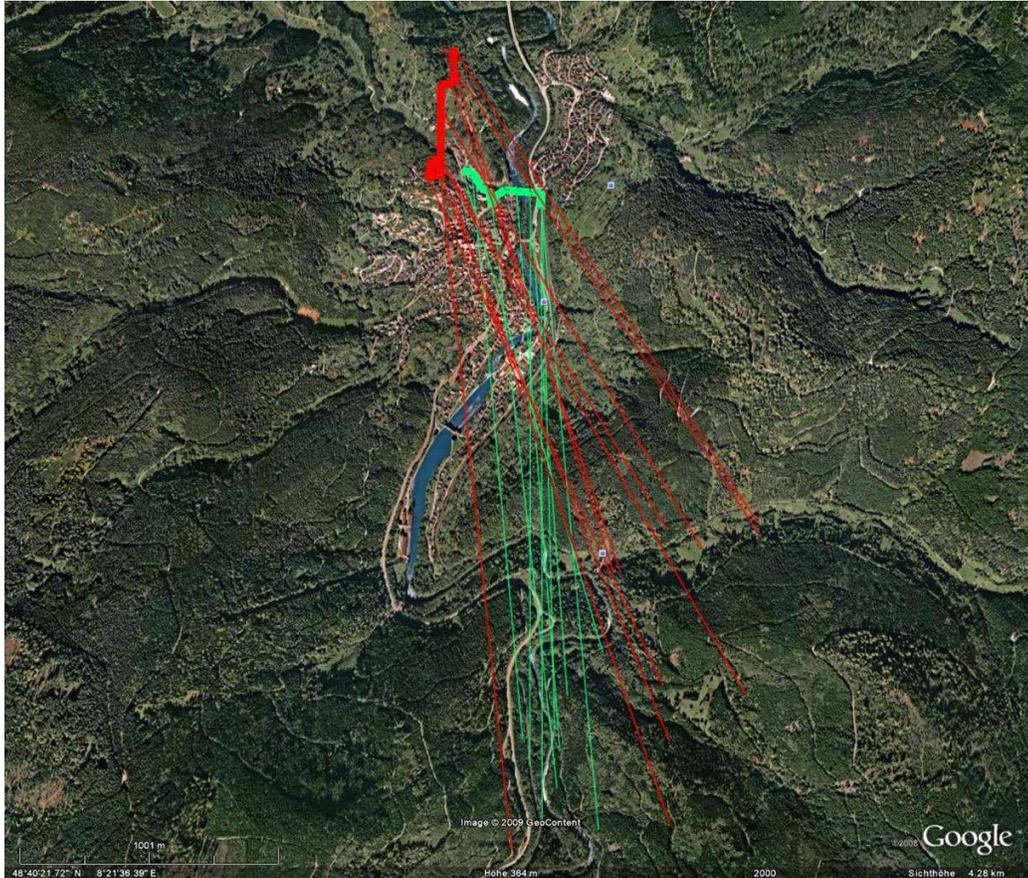


Abbildung 4.25: Satellitenbild des Murgtal bei Forbach: Die breiten roten und grünen Streifen markieren die Position des Zeppelins zur Zeit der Probennahmen auf 471 m (rot) und 321 m (grün) Höhe. Die zugehörigen dünneren Linien geben im Abstand von einer Minute die vom Zeppelin gemessene Windrichtung an. Am Ort der tieferen Probennahme wehte der Wind in Talrichtung. Die gesammelte Luft stammt also mit großer Wahrscheinlichkeit auch aus dem Murgtal. Während der Probennahme auf 471 m wehte der Wind hingegen aus süd-südöstlicher Richtung. Die hier gesammelte Luft kann also auch von einem Ort außerhalb des Tals stammen. [© 2008 GoogleTM, Image © 2009 GeoContent]

4.3. MESSUNGEN ATMOSPHERISCHER VOC IM RAHMEN DER 1. ZEPPELIN-KAMPAGNE

Tabelle 4.13: Mittleres photochemisches Alter von p-Xylol für die Proben des 1. Murgtalfluges. Als Startwert für die Berechnung wurde der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert des tiefsten Messpunktes eingesetzt. Die Werte in Klammern geben die Unsicherheiten der jeweiligen Werte an. Negative Alter sind das Resultat von $\delta(^{13}\text{C})$ -Werten die kleiner als der Startwert sind.

Höhe [m]	$\delta(^{13}\text{C})$ [‰]	m. photochem. Alter [h]
108 (29)	-41 (0,3)	0
203 (15)	-38,2 (0,3)	11,3 (5,4)
272 (41)	-36,4 (0,3)	18,6 (8,2)
322 (19)	-34,4 (0,3)	26,5 (11,4)
471 (13)	-43 (0,3)	-8,2 (4,3)

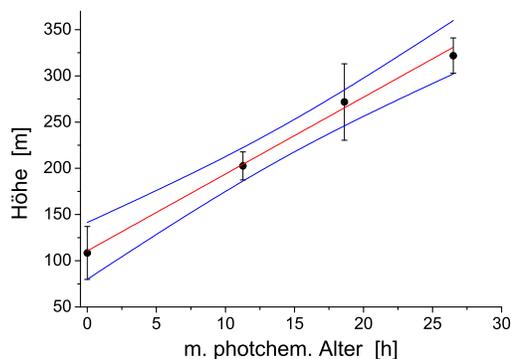


Abbildung 4.26: Lineare Regression der Daten des mittleren photochemischen Alters (mpA) von p-Xylol für den 1. Murgtalflug.

zukünftige Messungen wäre daher eine bessere Trennung von m- und p-Xylol wünschenswert.

In den Daten des zweiten Bienwaldfluges (Abbildung C.24) und des Fluges über das Kinzigtal (Abbildung C.27) zeigt sich eher eine Abnahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe. Die für die Proben des ersten Bienwaldfluges (Abbildung C.21) bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte weisen bestenfalls eine Tendenz zu höheren Werten mit wachsender Höhe auf (Abbildung C.27).

Unidentifizierte Peaks

Unbekannt 1 und 2

Die mit “Unbekannt 1” und “Unbekannt 2” bezeichneten Substanzen treten primär in Proben des zweiten Murgtalfluges und des zweiten Bienwaldfluges auf. Unbekannt 2 findet sich auch in drei Proben des Kinzigtalfluges sowie in jeweils einer Probe des ersten Bienwaldfluges und des zweiten Bodenseefluges. Die mittleren Signalstärken der Peaks liegen beide bei ca. $4,5 \cdot 10^{-9}$ As. Die Retentionszeiten der beiden Peaks stimmen innerhalb ihrer Unsicherheiten (8,4 s bzw. 5,0 s) und der Unsicherheiten des VOC-Standards (8,3 s bzw. 8,0 s) mit n-Pentan und Isopren überein. Diese beiden Substanzen wurden auch schon bei früheren Luftanalysen in Waldgebieten identifiziert ([Iannone, 2008], [Hellen et al., 2006]). Eine sichere Zuordnung der beiden Peaks zu diesen Substanzen ist wegen ihres nur gelegentlichen Vorkommens aber nicht möglich.

Unbekannt 4

Der als “Unbekannt 4” bezeichnete Peak eluiert ca. 40 s nach Benzol und findet sich in 28 Proben. Die meisten davon wurden auf dem dritten Bodenseeflug, dem zweiten Murgtalflug und dem ersten Bienwaldflug gesammelt. Die mittlere Signalstärke des Peaks beträgt $(1,1 \pm 0,5)$ As. Die für die Substanz gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen zwischen -51 ‰ und -24 ‰. Eine Abhängigkeit des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes von der Höhe zeigt sich für keine der überflogenen Regionen. In den Daten des ersten Bienwaldfluges zeigt der zur höchsten Probe gehörende $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert das gleiche abweichende Verhalten, das sich auch bei Ethylbenzol findet. Der Peak besitzt keinen korrespondierenden Peak im VOC-Standard und lässt sich daher zum augenblicklichen Zeitpunkt nicht identifizieren.

Unbekannt 6

Der als “Unbekannt 6” bezeichnete Peak eluiert kurz nach Hexanal, besitzt aber keinen korrespondierenden Peak im VOC-Standard. Zum augenblickli-

chen Zeitpunkt lässt sich der Peak daher nicht identifizieren. Er findet sich in 36 Proben, weist aber durchgehend eine sehr geringe Signalstärke von ca. $1 \cdot 10^{-9}$ As auf. In erster Linie findet sich der Peak in den Proben aller drei Bodesenseeflüge sowie des ersten Murgtalfluges. Die für diese Substanz gemessenen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen in einem Intervall zwischen -53 ‰ und -22 ‰ . Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des zweiten und dritten Bodenseefluges sowie des ersten Murgtalfluges zeigen bei zunehmender Höhe einen Trend hin zu größeren Werten.

Unbekannt 7

Dieser Peak eluiert etwas mehr als eine halbe Minute nach m/p-Xylol und hat eine mittlere Signalstärke von $(1,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-9}$ As. Der Peak findet sich in 34 Proben aus allen Regionen. Die für diese Substanz bestimmten $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte liegen zwischen -55 ‰ und -27 ‰ und haben im Mittel den Wert $(-35,3 \pm 5,8) \text{ ‰}$. Für diesen Peak existieren keine Daten des VOC-Standards mehr, da bei den Standardmessungen schon nach 4500 s GC Ventil 2 geschlossen wurde. Erst bei späteren Messungen wurde das Schaltintervall soweit vergrößert, dass auch später eluierende Peaks noch aufgenommen wurden.

Mögliche Kandidaten für diesen Peak sind Nonan und o-Xylol. o-Xylol wurde auch schon von Rudolph *et al.* (2002) zusammen mit m- und p-Xylol beobachtet, was dafür spricht, dass es sich hier ebenfalls um o-Xylol handelt. Ohne einen direkten Vergleich ist eine zuverlässige Bestimmung dieses Peaks aber nicht möglich.

Die $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Unbekannt 7 zeigen in den Daten des dritten Bodenseefluges und des Kinzigtalfluges eine Zunahme mit steigender Höhe. In den Ergebnissen des ersten Murgtalfluges nimmt der $\delta(^{13}\text{C})$ -Wert mit steigender Höhe der Probennahme ab. Damit verhält sich Unbekannt 7 reziprok zu m/-Xylol, dessen $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte um ungefähr den Betrag zunehmen, um den die Werte von Unbekannt 7 abnehmen. Vernachlässigt man den Wert der

höchsten Probe auf 471 m (s. o.) ergibt sich für Unbekannt 7 eine Abnahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes um 6,4 ‰ und bei m/p-Xylol eine Zunahme von 7,0 ‰. Führt man lineare Regressionen an beide Datensätze durch, erhält man Geradensteigungen von -30,6 m/‰ und 32,2 m/‰. Sollte es sich bei Unbekannt 7 tatsächlich um o-Xylol handeln, könnte dieses Verhalten für weite Studien dieser Xylole sehr interessant sein.

4.3.5 Fazit der Altersbestimmungen

Die für einige VOC (Methanol, Toluol, p-Xylol) berechneten mittleren photochemischen Alter liegen zwar alle im jeweiligen Bereich der bekannten mittleren atmosphärischen Lebensdauern, sind jedoch untereinander nicht konsistent. Der einzige Flug, für den sich gleichzeitig für zwei VOC (Toluol p-Xylol) das mittlere photochemische Alter bestimmen ließ, ist der erste Flug über das Murgtal. Hier stimmen die für vier verschiedene Flughöhen berechneten Alter innerhalb der Fehlergrenzen allerdings nicht überein. Dies ist möglicherweise darin begründet, dass p-Xylol und m-Xylol chromatographisch nicht getrennt werden konnten, die Berechnung des mittleren photochemischen Alters aber nur für p-Xylol möglich war, da nur für dieses der KIE für die Reaktion mit OH bekannt ist. Da sich auf den anderen vier Flügen, für die Altersberechnungen durchgeführt wurden, aber immer nur für eine Substanz eine stetige Zunahme des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes mit der Höhe fand, erscheint es unwahrscheinlich, dass die im einzelnen beobachteten Effekte tatsächlich auf die Alterung von aufsteigenden Luftpaketen zurückzuführen ist. Wahrscheinlicher ist es, dass die durchflogenen Luftschichten wesentlich stärker durchmischt waren, als bei der Berechnung des photochemischen Alters angenommen.

Für einige Messungen ist es dennoch möglich, das mittlere photochemische Alter bis auf 30 % bis 50 % genau zu bestimmen, könnten sich $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen in Zukunft dennoch als brauchbares Werkzeug für die Untersuchung photochemischen Alters erweisen. Für zukünftige Messungen wären jedoch ein hoch aufgelöstes meteorologisches Modell und vollständige Kon-

zentrationmessungen wünschenswert.

4.3.6 Zusammenfassung der Zeppelin-GC-IRMS Messungen

Im Rahmen der Zeppelin-Kampagne wurden erstmals höhenaufgelöste $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte troposphärischer VOC bestimmt. Für einige dieser VOC (Methanol, Pentanal, Hexanal, Butylacetat) waren dies die ersten atmosphärischen $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen. Im Fall vieler VOC, für die bereits $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte bekannt sind, fanden sich bei den hier durchgeführten Analysen oftmals kleinere $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte ($\delta(^{13}\text{C}) < -32\text{‰}$). Dies zeigt, dass die meisten atmosphärischen VOC-Quellen isotopisch noch nicht hinreichend charakterisiert sind.

In der Verteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte von Methanol wurden zwei signifikant unterschiedliche Maxima gefunden, die vielleicht zwei unterschiedlichen Arten von Methanol-Quellen zuzuordnen sind. Dies wäre ein Hinweis darauf, dass sich mit Hilfe von $\delta(^{13}\text{C})$ -Analysen atmosphärische Spurengasquellen unterscheiden lassen.

Für Methanol, Toluol und p-Xylol konnte für einige Flüge das mittlere photochemische Alter der Substanzen auf verschiedenen Höhen berechnet werden. Obwohl diese Rechnungen untereinander nicht konsistent sind, könnte sich diese Analysemethode in Zukunft noch als brauchbares Werkzeug für die Interpretation atmosphärischer $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen erweisen. In Kombination mit der Bestimmung eines effektiven KIE, der in dieser Arbeit für Toluol vorgestellt wurde, kann sich die $\delta(^{13}\text{C})$ -Analyse zusammen mit gleichzeitigen Konzentrationsmessungen noch als nützlich für die Untersuchung der photochemischen Alterung und des Transports atmosphärischer Spurengase erweisen.

Anhang A

Fortpflanzung des Fehlers der Referenzgasmessung

Sei im Folgenden $\Delta(X)$ der Fehler einer Größe X und sei R_{ref} der in Abschnitt 1.2.2 erläuterte Mittelwert der Referenzgasmessungen, so folgt mit Fehlerfortpflanzung aus Gl. 1.2 der Fehler:

$$\Delta(\delta(^{13}\text{C})_{p-ref}) = 1000 \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{R_p} \Delta(R_p)\right)^2 + \left(-\frac{R_p}{(R_{ref})^2} \Delta(R_{ref})\right)^2} \quad (\text{A.1})$$

Die Größe $\Delta(R_p)$ ist der Fehler des Isotopenverhältnisses der Probe. Da hier aber nur der Einfluss des Referenzgases abgeschätzt werden soll, wird dieser vernachlässigt und aus Gl. A.1 folgt der nur von R_{ref} abhängige Fehler:

$$\Delta(\delta_{ref}) = 1000 \cdot \left(\frac{R_p}{R_{ref}^2} \cdot \Delta(R_{ref})\right) \quad (\text{A.2})$$

Durch die Umrechnung in ‰ -VPDB ändert sich an diesem Wert wenig. Aus Gl. 1.4 folgt:

$$\Delta(\delta_{ref})_{VPDB} = \left(1 + \frac{\delta_{ref-std}}{1000}\right) \cdot \Delta(\delta_{ref}) \quad (\text{A.3})$$

Da $\delta_{ref-std}$ klein ist der zweite Term in Gl. A.3 ungefähr um den Faktor 1/200 kleiner als der erste und kann daher vernachlässigt werden. Damit folgt:

$$\Delta(\delta_{ref})_{VPDB} \approx \Delta(\delta_{ref}) \quad (\text{A.4})$$

Berücksichtigt man nun die ^{17}O Korrektur nach Craig (Gl. 1.8), folgt:

$$\begin{aligned} \Delta(\delta_{ref})_{Craig} &= \sqrt{(1,0676 \cdot \Delta(\delta_{ref}))^2 + (0,0338 \cdot \Delta(\delta_{ref}))^2} \\ &= \Delta(\delta_{ref}) \sqrt{1,0676^2 + 0,0338^2} \\ &\simeq 1,1 \cdot \Delta(\delta_{ref}) \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Anhang B

Präzision und Genauigkeit

B.1 Gasstandards

Tabelle B.1: Zusammensetzung und Konzentration des VOC-Standards von APEL Riemer (APEL4): Die Konzentrationen aller Komponenten sind gemäß Herstellergarantie auf 5 % genau. Die Kováts Indizes wurden aus den Retentionszeiten einer Messung im Januar 2007 mit einer 105 m langen unpolaren Rtx1 Säule berechnet. Während der Messung wurde die Säule mit 4°C/min von -60°C auf 200°C aufgeheizt.

Substanzname	Konzentration [ppb]	Berechneter KI
Ethan	298	200
Propan	186	300
Acetaldehyd	561	329
Methanol	1066	390
Butan	124	400
Ethanol	381	454
Propanal	291	475
Aceton	290	477
2-Propanol	247	491

Tabelle B.1: Fortsetzung

Substanzname	Konzentration [ppb]	Berechneter KI
Pentan	107	500
Isopren	117	505
Methylacetat	544	519
1-Propanol	227	551
Methacrolein	224	555
Methylvinylketon	222	568
2-Butanol	168	574
2-Butanal	193	579
Methylethylketone	199	590
Ethylacetat	240	600
Hexan	99.1	600
2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO)	201	600
Isopropylacetat	200	649
Benzol	96.7	650
1-Butanol	162	658
Pentanal	197	678
Propylacetat	204	696
Heptan	80	700
4-Methyl-2-Pentanon	123	724
Isobutylacetat	199	757
Toluol	81.1	767
Hexanal	200	782
Butylacetat	201	794
Octan	71.8	800
Ethylbenzol	75.6	865
m/p-Xylen	75.7	872
Cyclohexanon	119	886
o-Xylene	80.9	899
Nonan	62.2	900
Benzaldehyd	188	939

Tabelle B.1: Fortsetzung

Substanzname	Konzentration [ppb]	Berechneter KI
α -Pinen	93.3	939
n-Propylbenzol	70.8	943
Sabinen	17.7	953
β -Pinen	92.3	971
Decan	57	1000
Limonen	98.9	1033
Undecan	52.6	1100
Dodecan	47.4	1200
Tridecan	45.5	1300
Tetradecan	42.8	1400

Tabelle B.2: Mittlere $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des Isotopenstandards mit Standardabweichungen.

	$\delta(^{13}\text{C})[\text{‰}]$
Aceton	-28.81 \pm 0.13
Pentane	-28.29 \pm 0.31
Isopren	-24.34 \pm 0.50
Metacrolein	-26.77 \pm 0.52
MVK	-24.90 \pm 1.61
Benzol	-26.11 \pm 0.60
Toluol	-25.23 \pm 0.82
β -Pinen	-28.73 \pm 0.73
Limonen	-26.97 \pm 1.70
Nopinon	-27.64 \pm 0.76
Undecan	-26.83 \pm 0.64

B.2 Pflanzenkammermessungen

Tabelle B.3: Ergebnisse der $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen (in ‰) der Monoterpene. Sabinen und Myrcen konnten chromatographisch nicht getrennt werden. Das unten gegebene Ergebnis entspricht der Summe beider Peaks.

Probennahme	α -Pinen	Sabinen/Myrcen	β -Pinen	Trans- β -Ocimen	Limonen
5.5.06 15:52				-23.89	-23.89
5.5.06 16:55	-28.21	-27.03	-29.20	-25.97	-25.92
6.5.06 12:50	-29.39	-26.75	-29.91	-28.45	-26.68
4.5.06 12:16	-28.76	-27.03	-29.00	-25.49	-25.13
7.5.06 15:31	-28.00	-25.18	-27.90	-26.80	-25.43

Tabelle B.4: Relative Intensitäten der Monoterpene. Gegeben ist die Fläche der Hauptmasse (44) der IRMS Peaks in nAs.

Probennahme	α -Pinen	Sabinen/Myrcen	β -Pinen	Trans- β -Ocimen	Limonen
5.5.06 15:52				88.96	220.84
5.5.06 16:55	8.02	6.57	4.98	9.01	22.72
6.5.06 12:50	27.53	20.79	16.03	23.50	85.18
4.5.06 12:16	14.74	10.37	7.87	7.69	29.30
7.5.06 15:31	25.67	5.82	5.40	17.45	30.17

Anhang C

Zeppelinkampagne: Daten

Tabelle C.1: Übersicht über die Zeppelinflüge und alle gesammelten Proben. Die Spalte “Gelände” charakterisiert das zum Zeitpunkt der Probennahme überflogene Gelände. Die Unsicherheit der Höhenangabe ($\Delta(\text{Höhe})$) ergibt sich aus der über dem Sammelzeitraum gemittelten Höhe.

Datum	Sammelzeit	Sammel-dauer [min]	Flug	Gelände	Höhe [m]	$\Delta(\text{Höhe})$ [m]
16.07.2007	12:20	6	Bodensee 1	Bodensee	582	19
	12:35	6	Bodensee 1	Bodensee	175	73
	12:50	6	Bodensee 1	Bodensee	518	80
	13:05	6	Bodensee 1	Bodensee	480	63
	13:20	6	Bodensee 1	Bodensee	2	-
	13:35	6	Bodensee 1	Bodensee	2	-
	14:30	6	Bodensee 2	Bodensee	490	56
	14:45	6	Bodensee 2	Bodensee	256	32
	15:00	5	Bodensee 2	Bodensee	268	24
	15:15	6	Bodensee 2	Bodensee	498	47
	15:30	5	Bodensee 2	Bodensee	381	54
	15:45	5	Bodensee 2	Bodensee	135	20
	16:00	5	Bodensee 2	Bodensee	2	-

Tabelle C.1: Fortsetzung

Datum	Sammel- zeit	Sammel- dauer [min]	Flug	Gelände	Höhe [m]	Δ (Höhe) [m]
17.07.2007	16:17	8	Bodensee 3	Bodensee	590	16
	16:29	10	Bodensee 3	Bodensee	464	21
	16:41	7	Bodensee 3	Bodensee	335	11
	17:01	7	Bodensee 3	Bodensee	119	21
	17:11	7	Bodensee 3	Bodensee	221	13
	17:21	7	Bodensee 3	Bodensee	334	16
	17:31	7	Bodensee 3	Bodensee	435	11
	17:41	8	Bodensee 3	Bodensee	604	10
23.07.2007	07:01	7	Murgtal 1	Wald	471	13
	07:11	8	Murgtal 1	urban	322	19
	07:21	8	Murgtal 1	urban	272	41
	07:31	7	Murgtal 1	urban	108	29
	08:41	7	Murgtal 1	ländlich	203	15
	12:20	7	Murgtal 2	ländlich	228	16
	12:30	7	Murgtal 2	ländlich	129	13
	12:40	7	Murgtal 2	ländlich	73	9
	12:50	8	Murgtal 2	ländlich	116	20
	13:30	6	Murgtal 2	urban	462	15
	13:40	7	Murgtal 2	urban	298	15
	13:50	7	Murgtal 2	urban	203	12
25.07.2007	14:00	7	Murgtal 2	urban	147	18
	07:31	7	Bienwald 1	Wald	458	9
	08:01	6	Bienwald 1	Wald	168	11
	08:11	6	Bienwald 1	Wald	93	5
	09:11	6	Bienwald 1	Wald	220	18
	09:21	7	Bienwald 1	Wald	168	8
	09:31	7	Bienwald 1	Wald	94	9
	11:51	7	Kinzigtal	ländlich	328	21
12:11	6	Kinzigtal	ländlich	173	22	

Tabelle C.1: Fortsetzung

Datum	Sammel- zeit	Sammel- dauer [min]	Flug	Gelände	Höhe [m]	Δ (Höhe) [m]
26.07.2007	12:41	6	Kinzigtal	ländlich	442	26
	12:51	6	Kinzigtal	ländlich	313	13
	13:01	6	Kinzigtal	ländlich	213	12
	16:30	8	Lagrange	ländlich	297	34
	17:01	8	Lagrange	Wald	300	31
	18:01	7	Lagrange	Wald	300	27
	18:10	7	Lagrange	Wald	213	11
	06:41	7	Bienwald 2	Wald	449	28
	07:11	7	Bienwald 2	Wald	164	3
	07:21	7	Bienwald 2	Wald	96	12
	08:01	7	Bienwald 2	Wald	455	21
	08:21	7	Bienwald 2	Wald	242	18
	08:31	7	Bienwald 2	Wald	164	25

C.1 Häufigkeitsverteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte

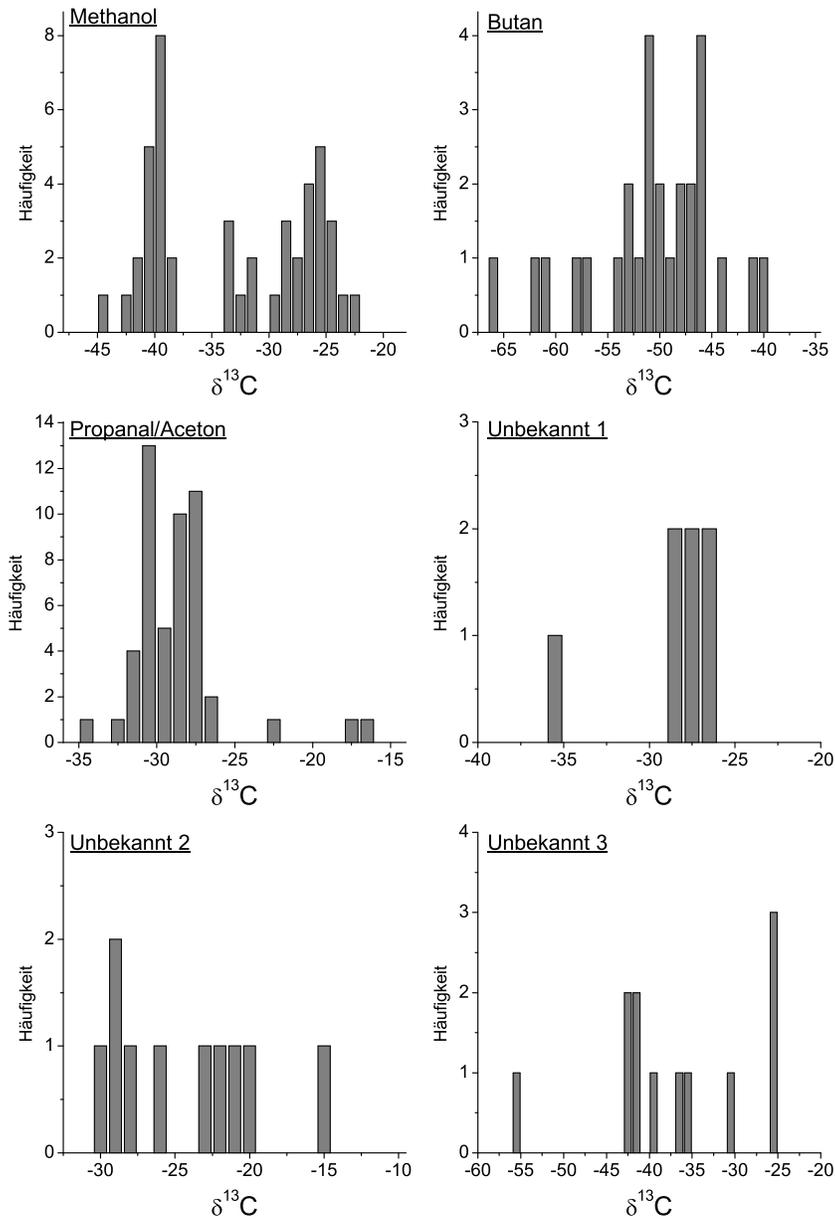


Abbildung C.1: Häufigkeitsverteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der VOC aller Zeppelinproben. Die Intervallbreite beträgt 1 ‰.

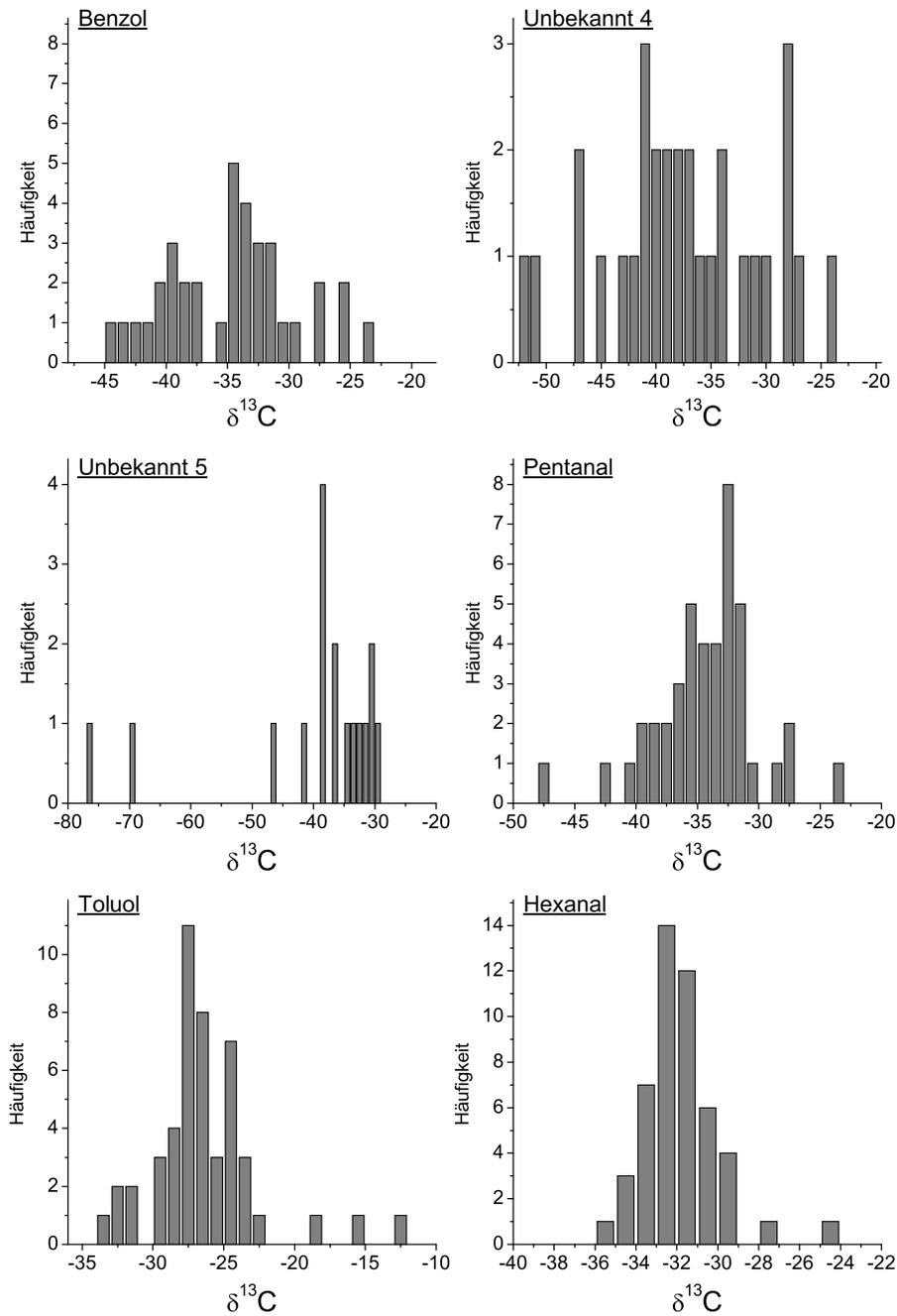


Abbildung C.2: Häufigkeitsverteilung der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte der VOC aller Zeppelinproben. Die Intervallbreite beträgt 1 ‰.

C.1. HÄUFIGKEITSVERTEILUNG DER $\delta^{13}\text{C}$ -WERTE

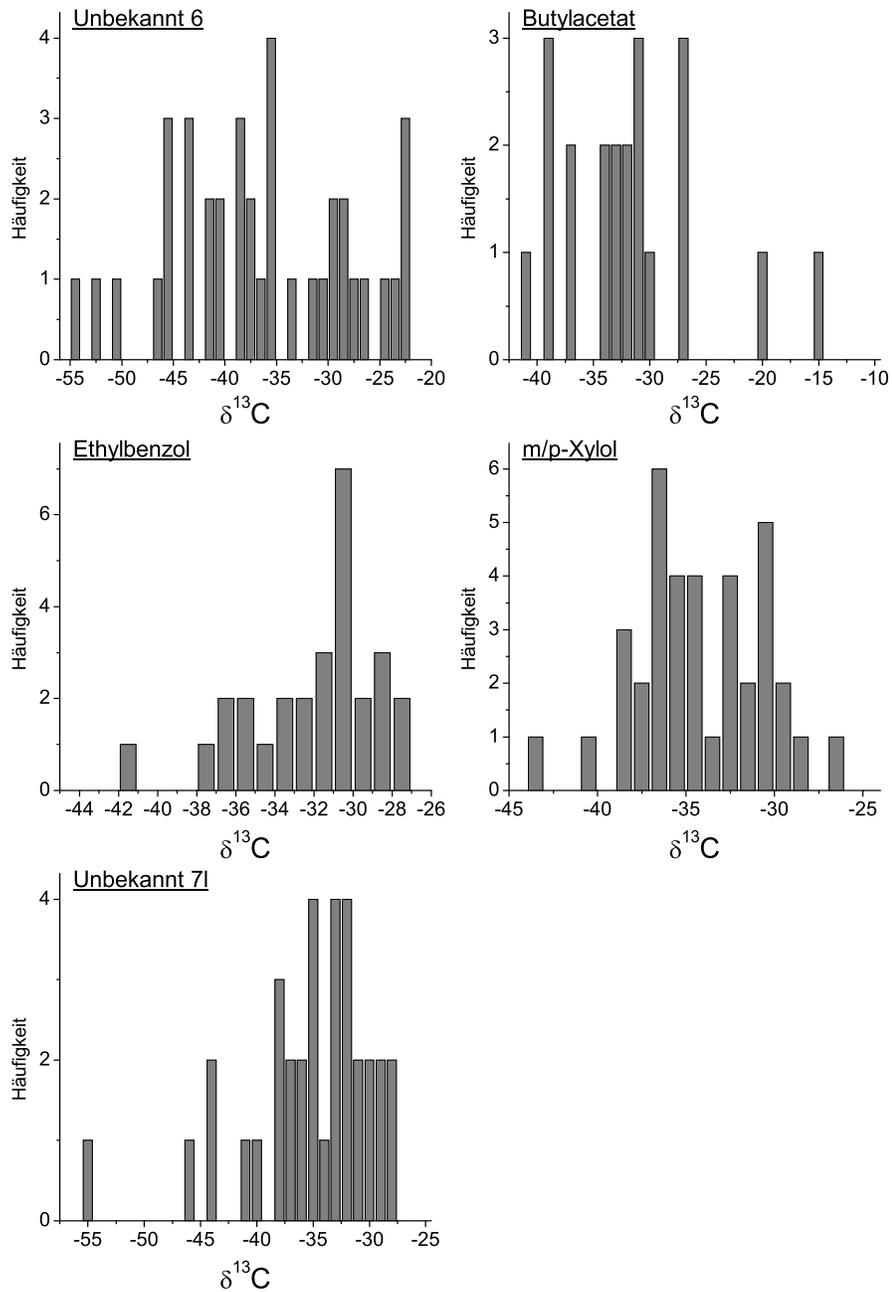


Abbildung C.3: Häufigkeitsverteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der VOC aller Zeppelinproben. Die Intervallbreite beträgt 1 ‰.

C.2 Höhenprofile

Höhenprofile: Bodensee 1

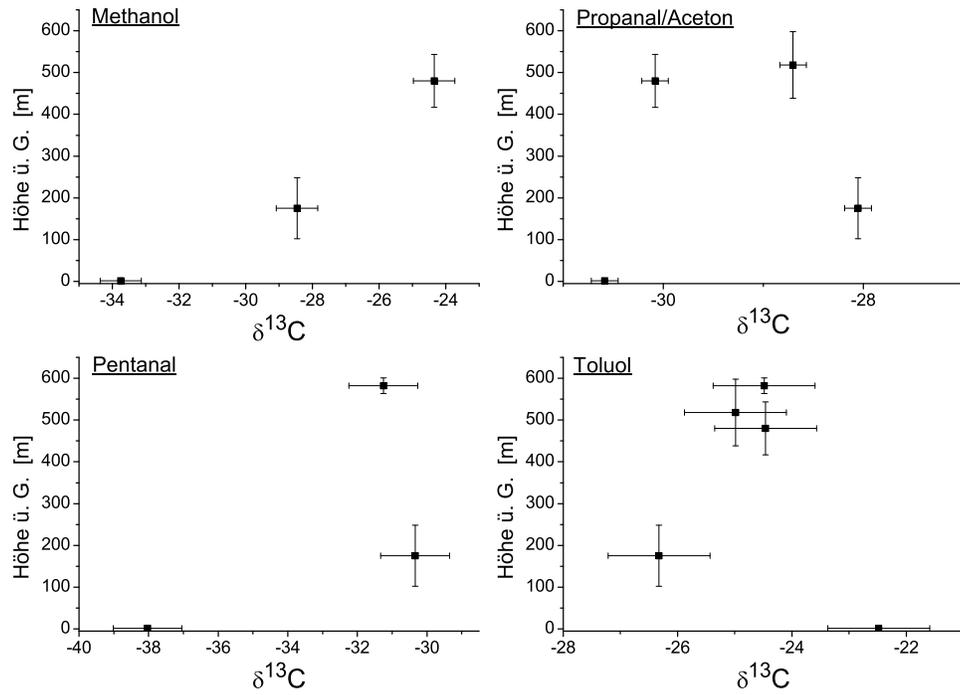


Abbildung C.4: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Bodenseefluges: Höhenprofile von Methanol, Aceton/Propanal, Pentanal und Toluol.

C.2. HÖHENPROFILE

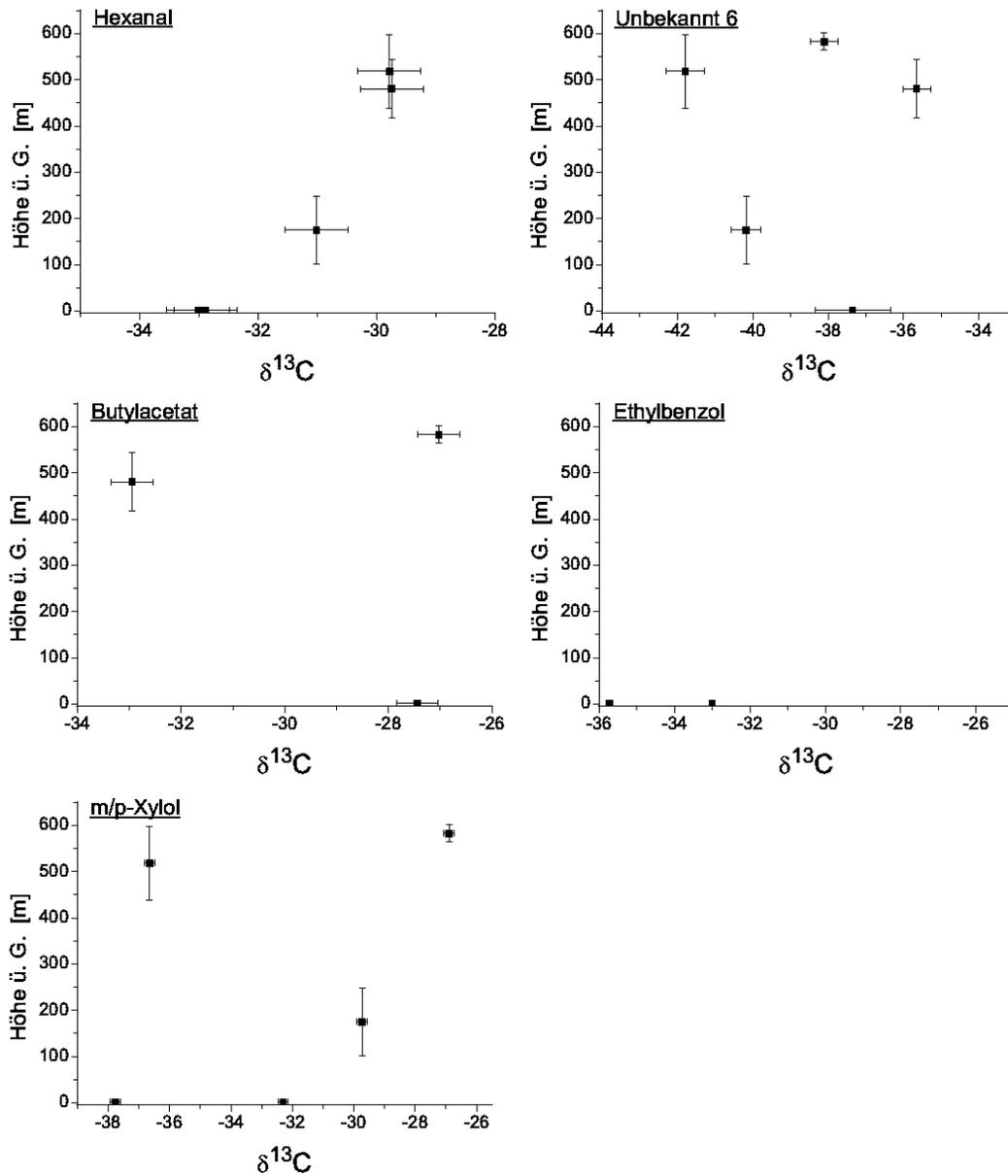


Abbildung C.5: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Bodenseefluges: Höhenprofile von Hexanal, Unbekannt 6, Butylacetat, Ethylbenzol und m/p-Xylol.

Höhenprofile: Bodensee 2

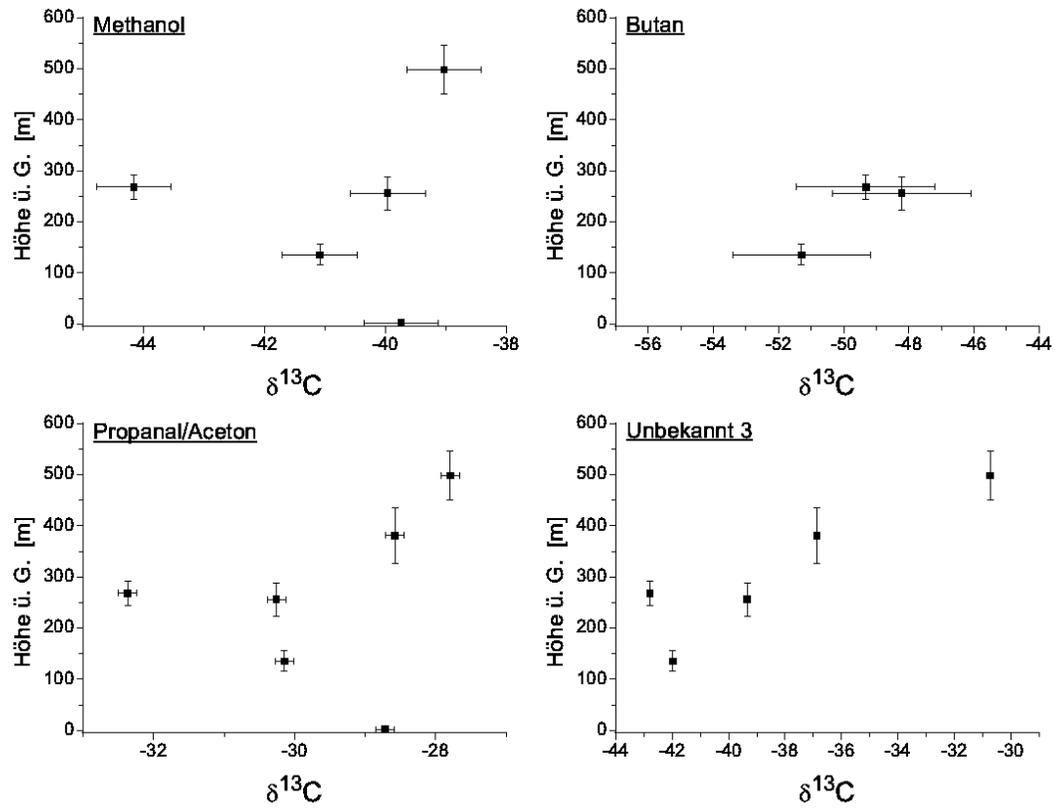


Abbildung C.6: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Bodenseefluges: Höhenprofile von Methanol und Butan, Aceton/Propanal und Unbekannt 3.

C.2. HÖHENPROFILE

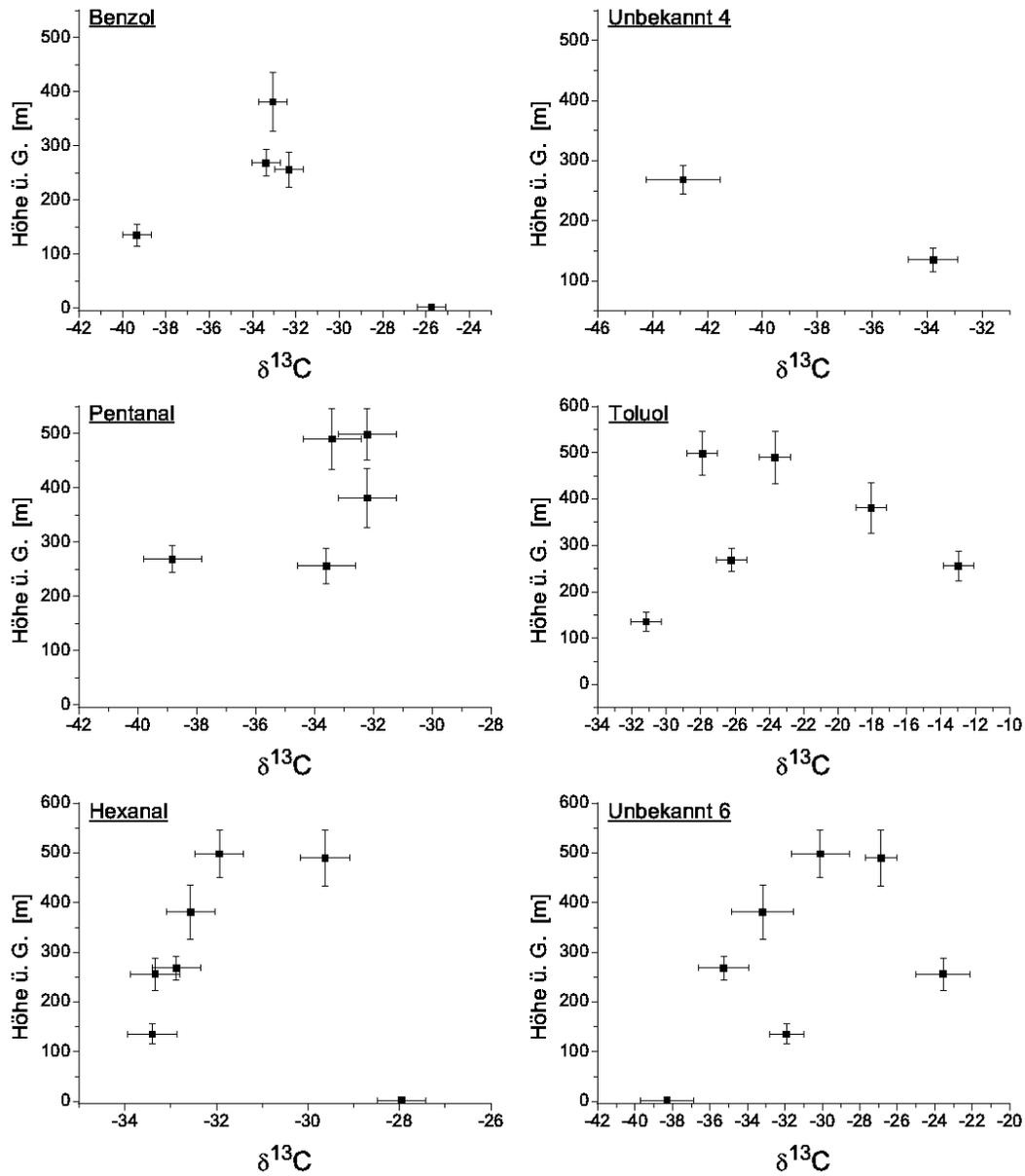


Abbildung C.7: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Bodenseefluges: Höhenprofile von Benzol, Unbekannt 4, Pentanal, Toluol, Hexanal und Unbekannt 6.

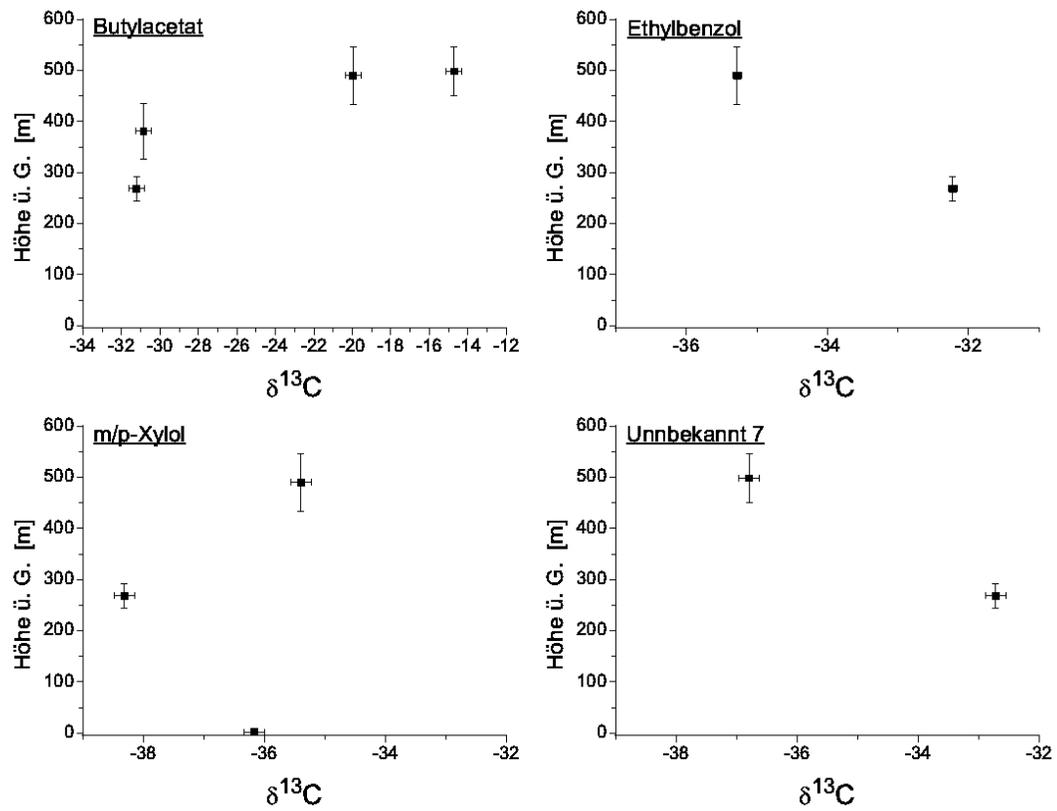


Abbildung C.8: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Bodenseefluges: Höhenprofile von Butylacetat, Ethylbenzol, m/p-Xylol und Unbekannt 7.

Höhenprofile: Bodensee 3

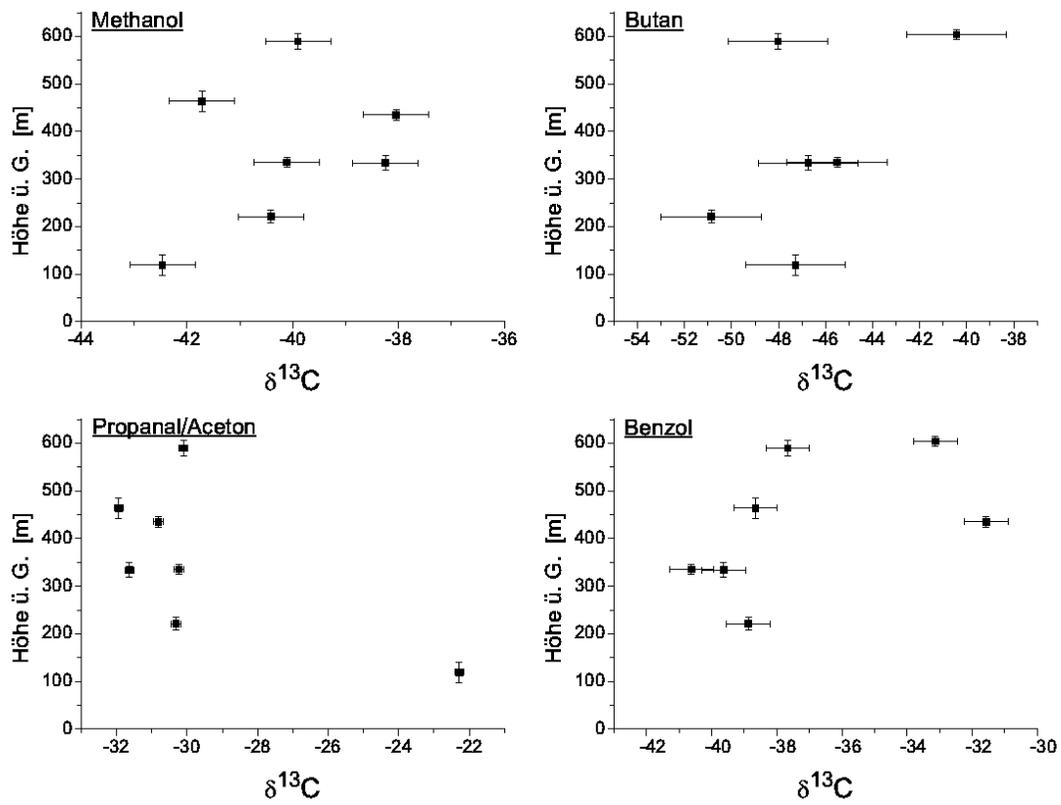


Abbildung C.9: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 3. Bodenseefluges: Höhenprofile von Methanol, Butan, Propanal/Aceton und Benzol.

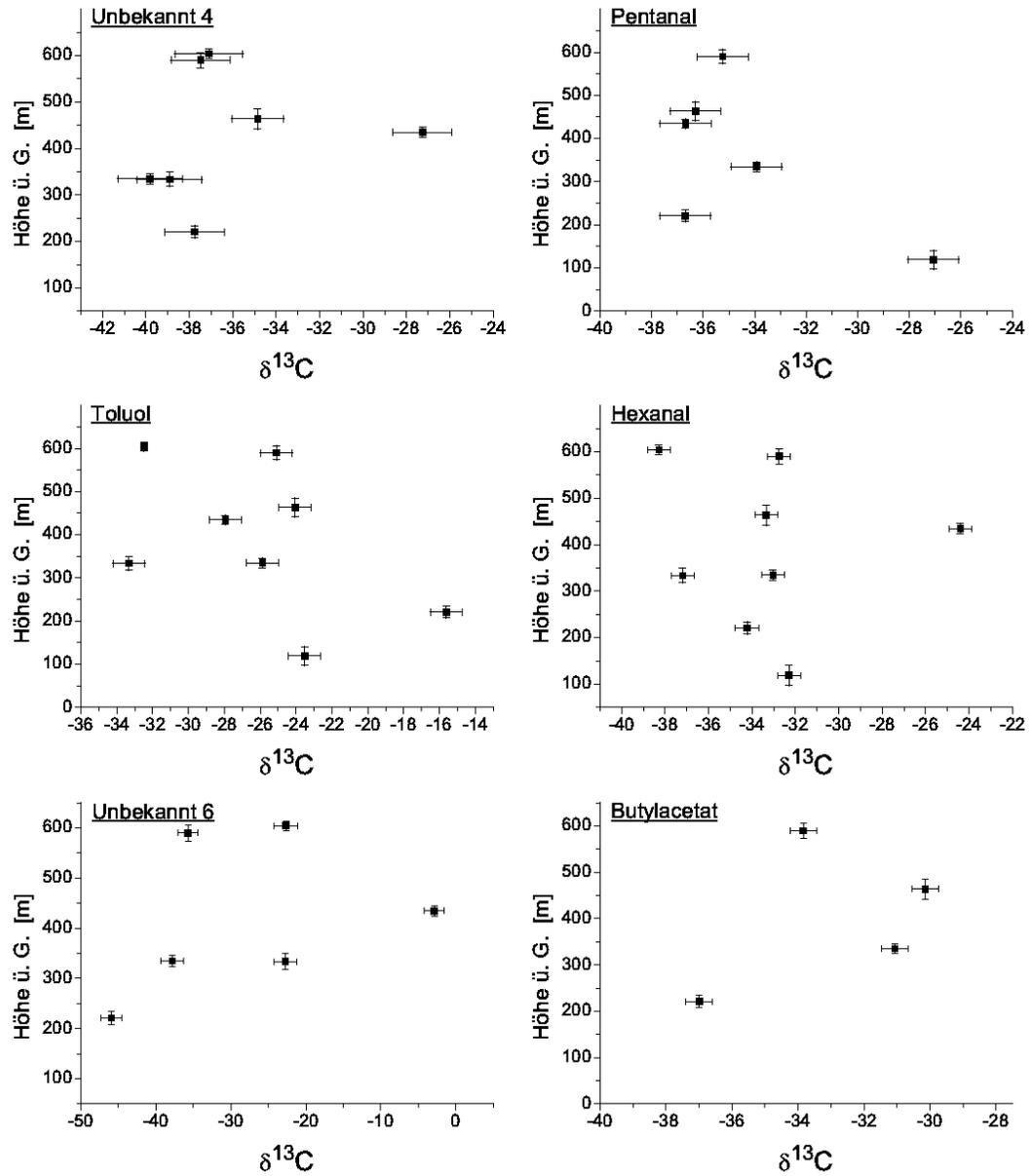


Abbildung C.10: Höhenprofile der $\delta^{(13}\text{C})$ -Werte des 3. Bodenseefluges: Höhenprofile von Unbekannt 4 Pentanal, Toluol, Hexanal, Unbekannt 6 und Butylacetat.

C.2. HÖHENPROFILE

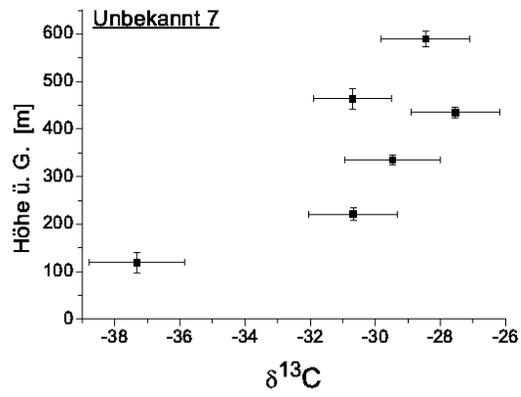


Abbildung C.11: Höhenprofile der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des 3. Bodenseefluges:
Höhenprofile von Unbekannt 7.

Höhenprofile: Murgtal 1

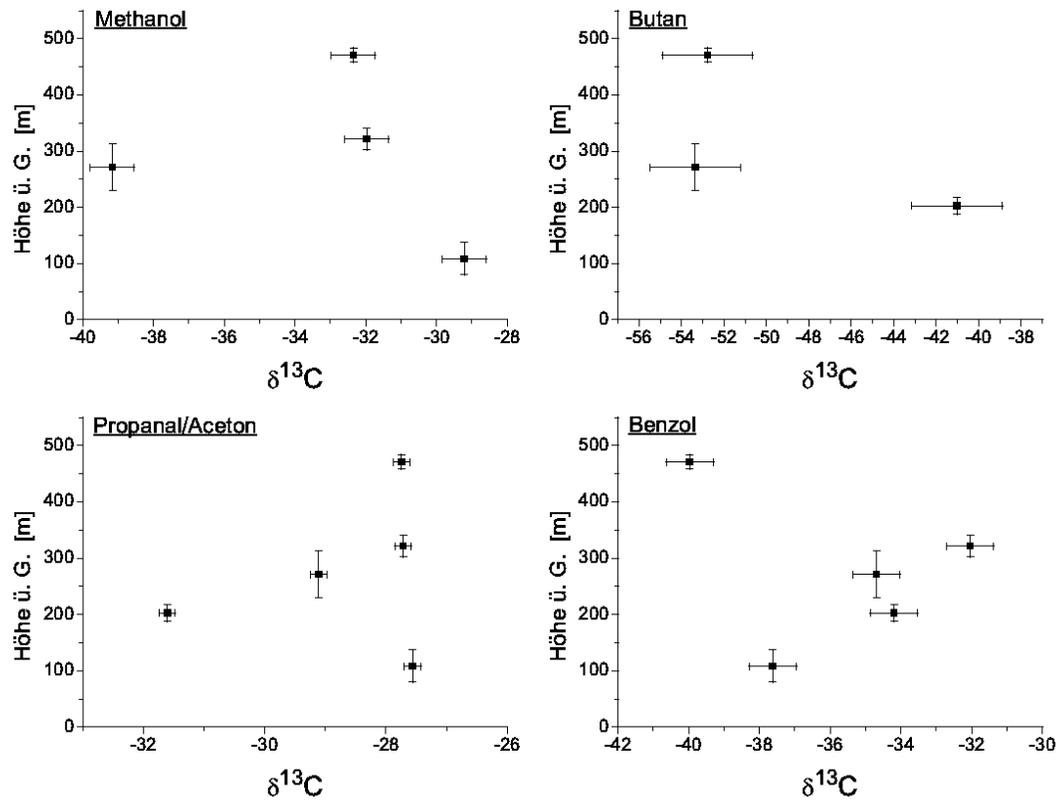


Abbildung C.12: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Murgtalfluges: Höhenprofile von Methanol, Butan, Aceton/Propanal und Benzol.

C.2. HÖHENPROFILE

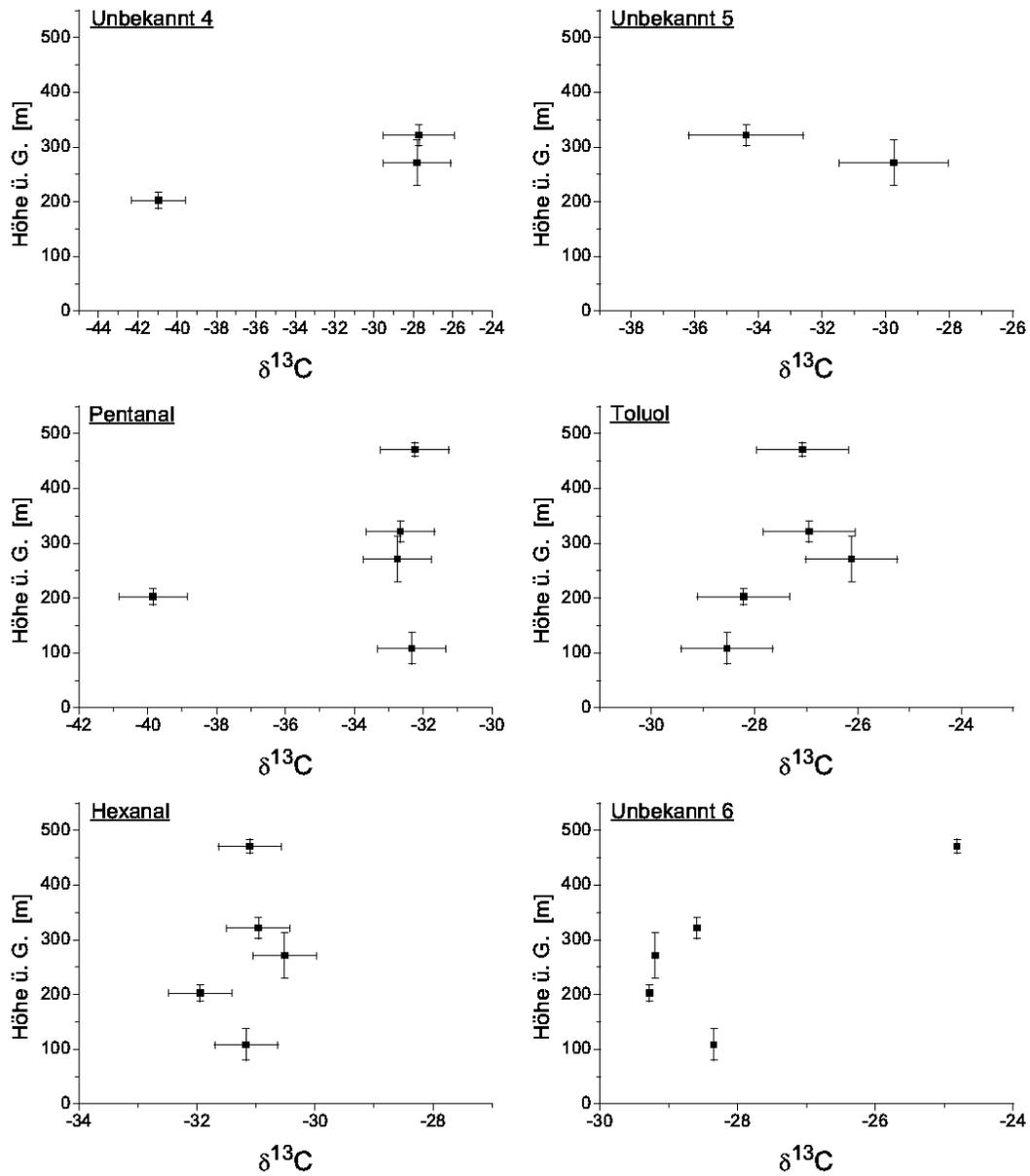


Abbildung C.13: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Murgtalfluges: Höhenprofile von Unbekannt 4, Unbekannt 5, Pentanal, Toluol, Hexanal und Unbekannt 6.

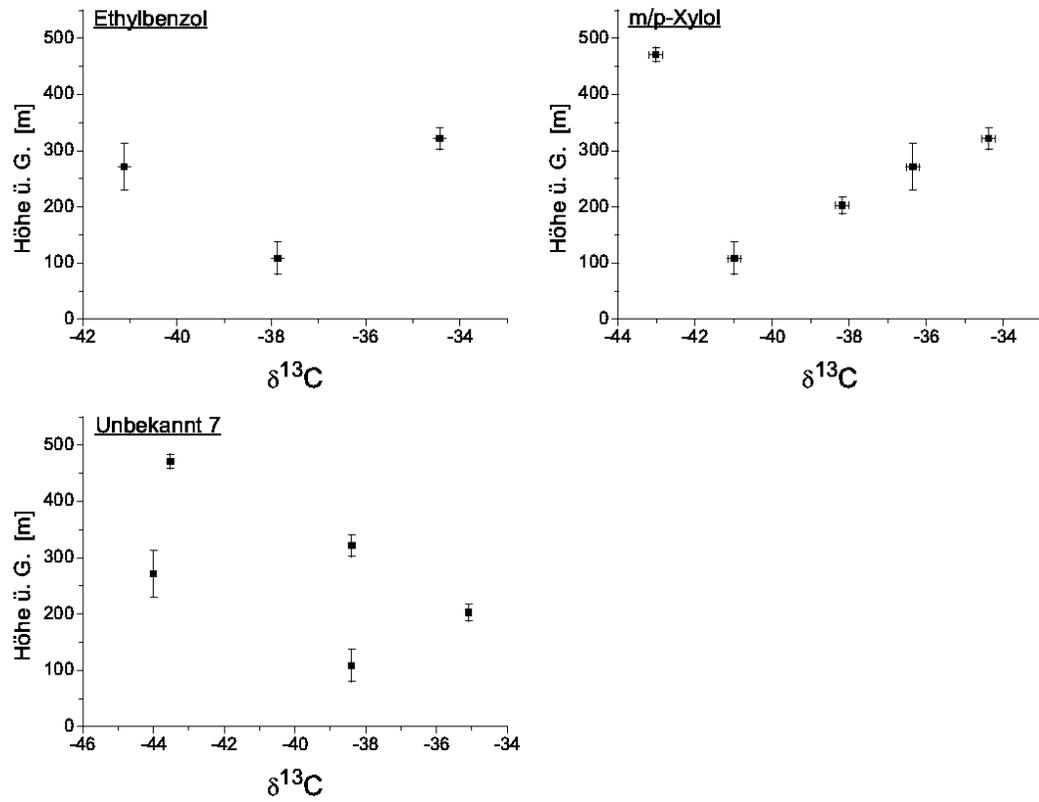


Abbildung C.14: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Murgtalfluges: Höhenprofile von Ethylbenzol, m/p-Xylol und Unbekannt 7.

Höhenprofile: Murgtal 2

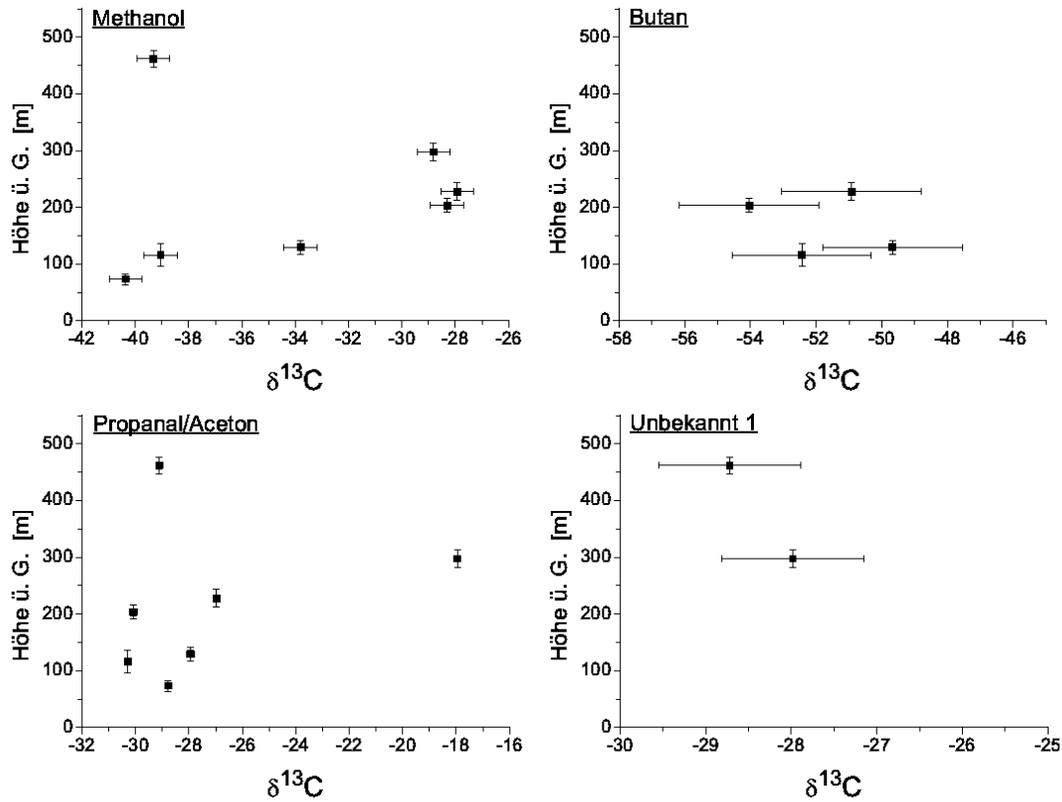


Abbildung C.15: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Murgtalfluges: Höhenprofile von Methanol, Butan, Aceton/Propanal und Unbekannt 1.

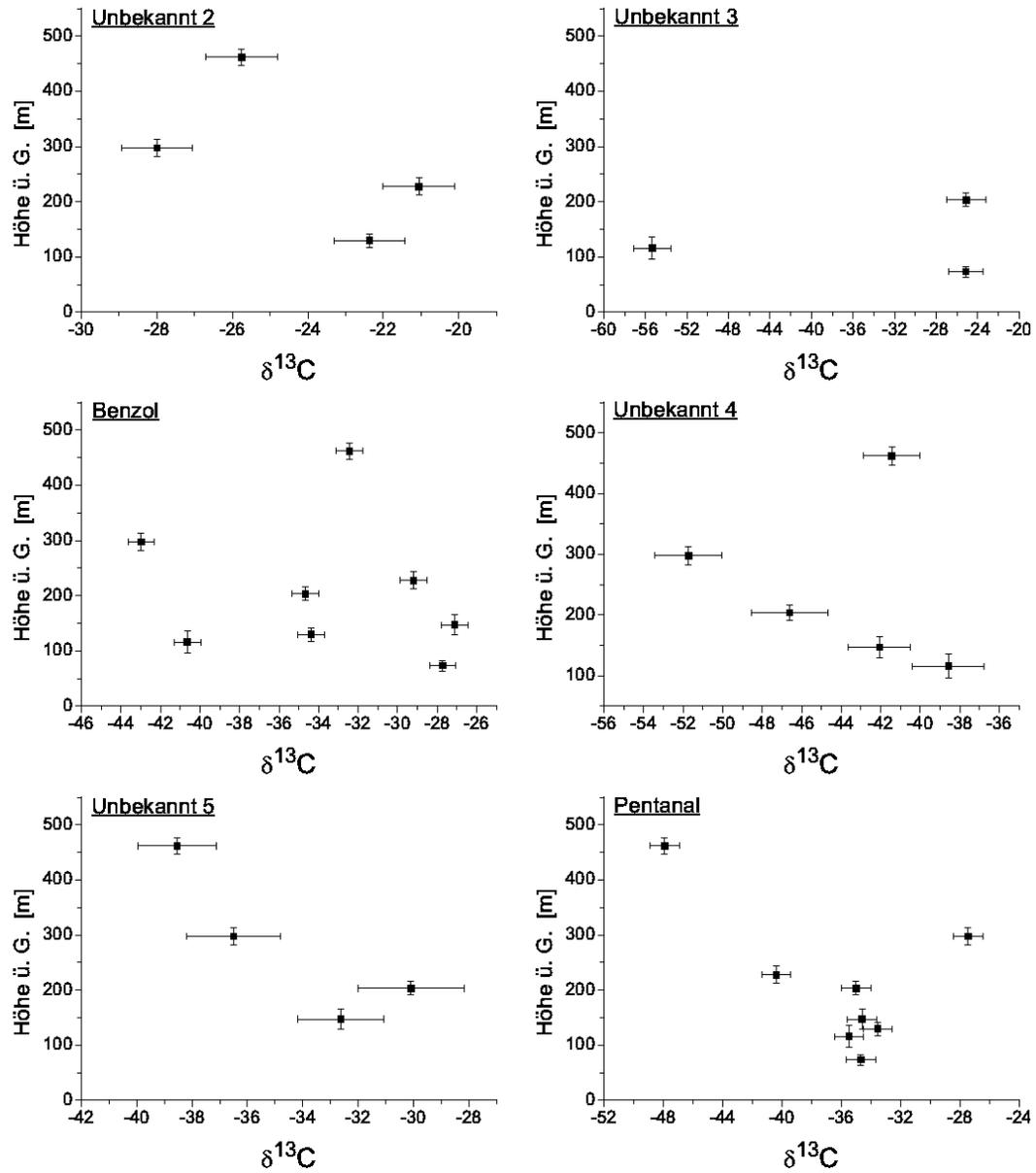


Abbildung C.16: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Murgtalfluges: Höhenprofile von Unbekannt 2, Unbekannt 3, Benzol, Unbekannt 4, Unbekannt 5 und Pentanal.

C.2. HÖHENPROFILE

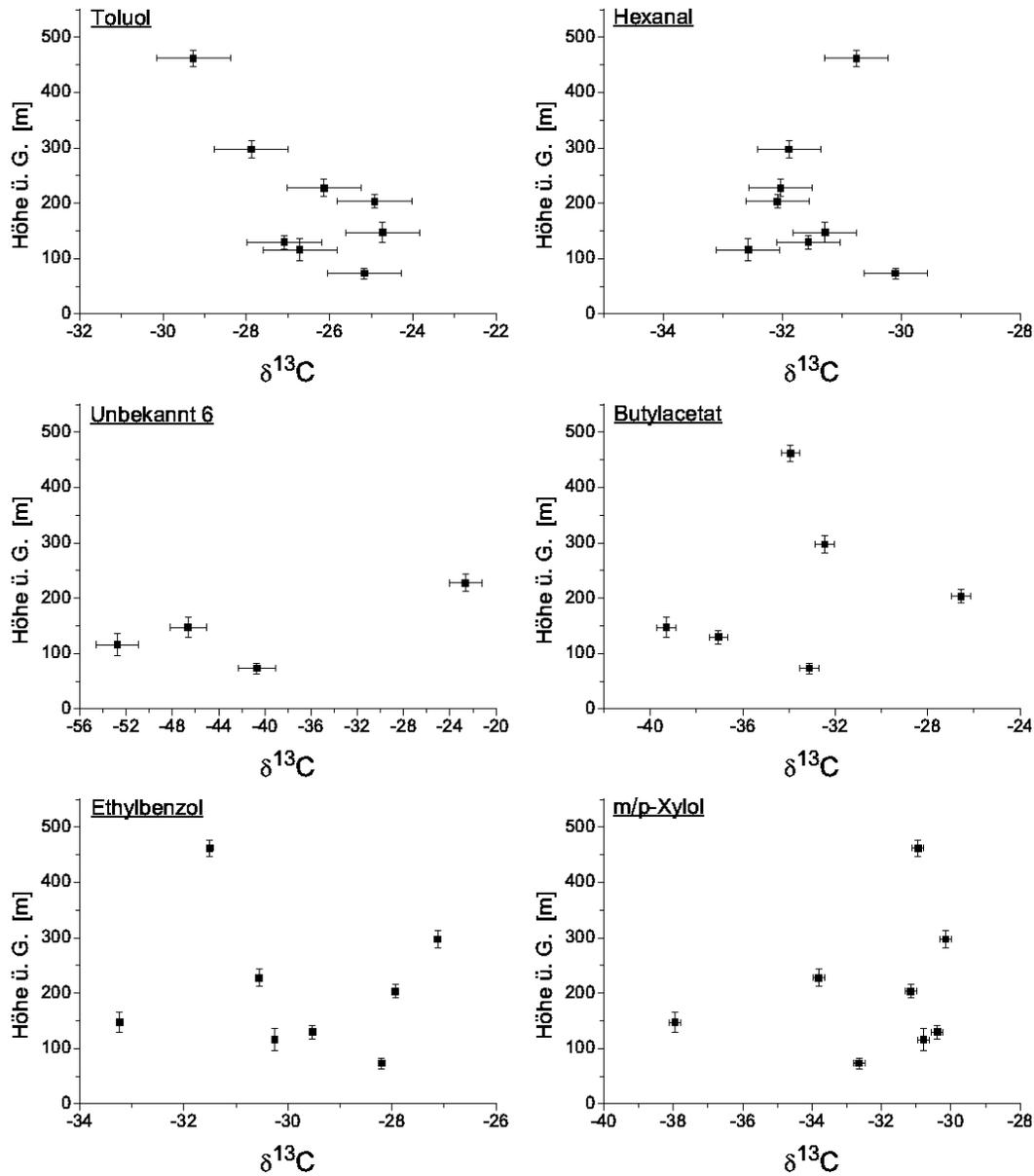


Abbildung C.17: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Murgtalfluges: Höhenprofile von Toluol, Hexanal, Unbekannt 6, Butylacetat, Ethylbenzol und m/p-Xylol.

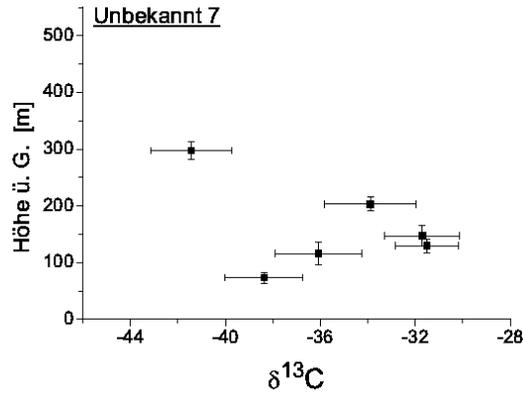


Abbildung C.18: Höhenprofile der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des 2. Murgtalfluges: Höhenprofile von Unbekannt 7.

Höhenprofile: Bienwald 1

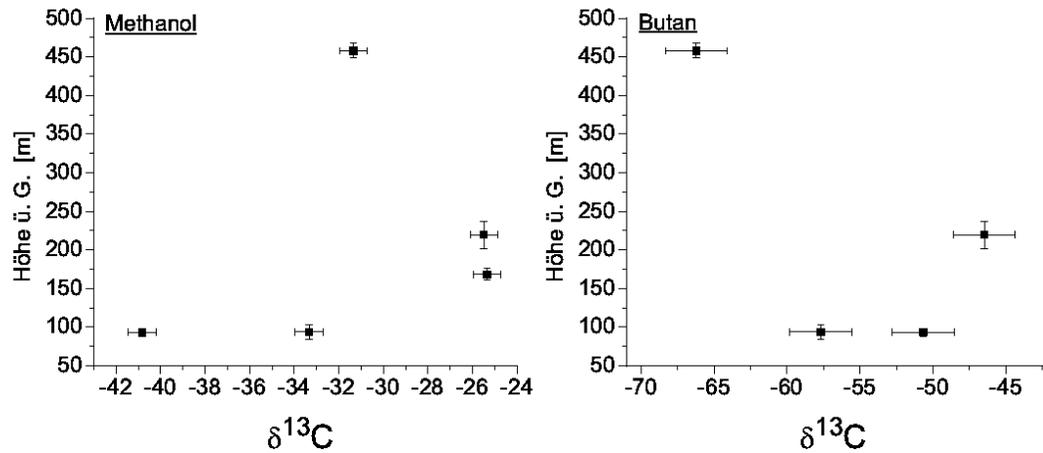


Abbildung C.19: Höhenprofile der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des 1. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Methanol und Butan.

C.2. HÖHENPROFILE

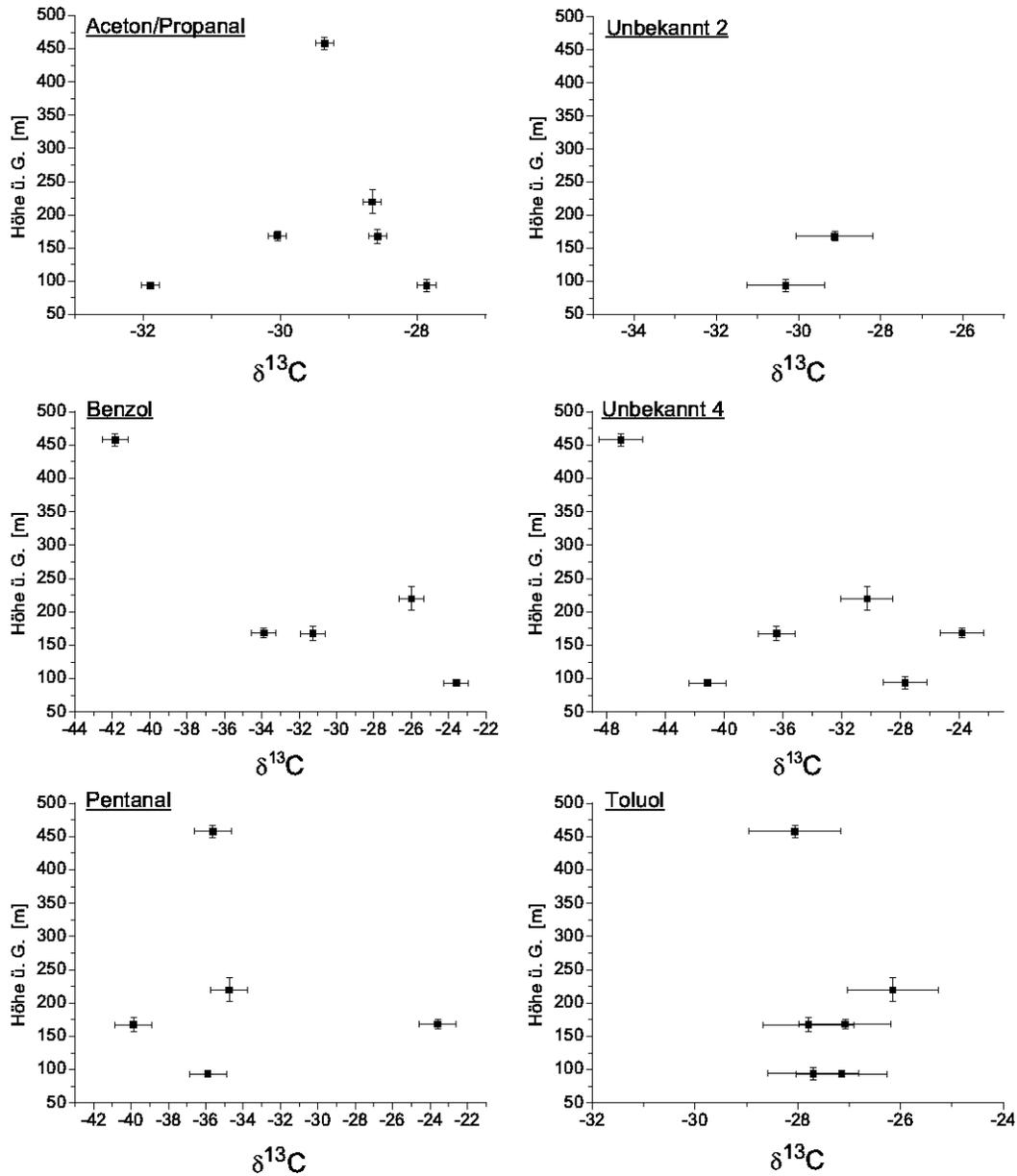


Abbildung C.20: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Aceton/Propanal, Unbekannt 2, Benzol, Unbekannt 4, Pentanal und Toluol.

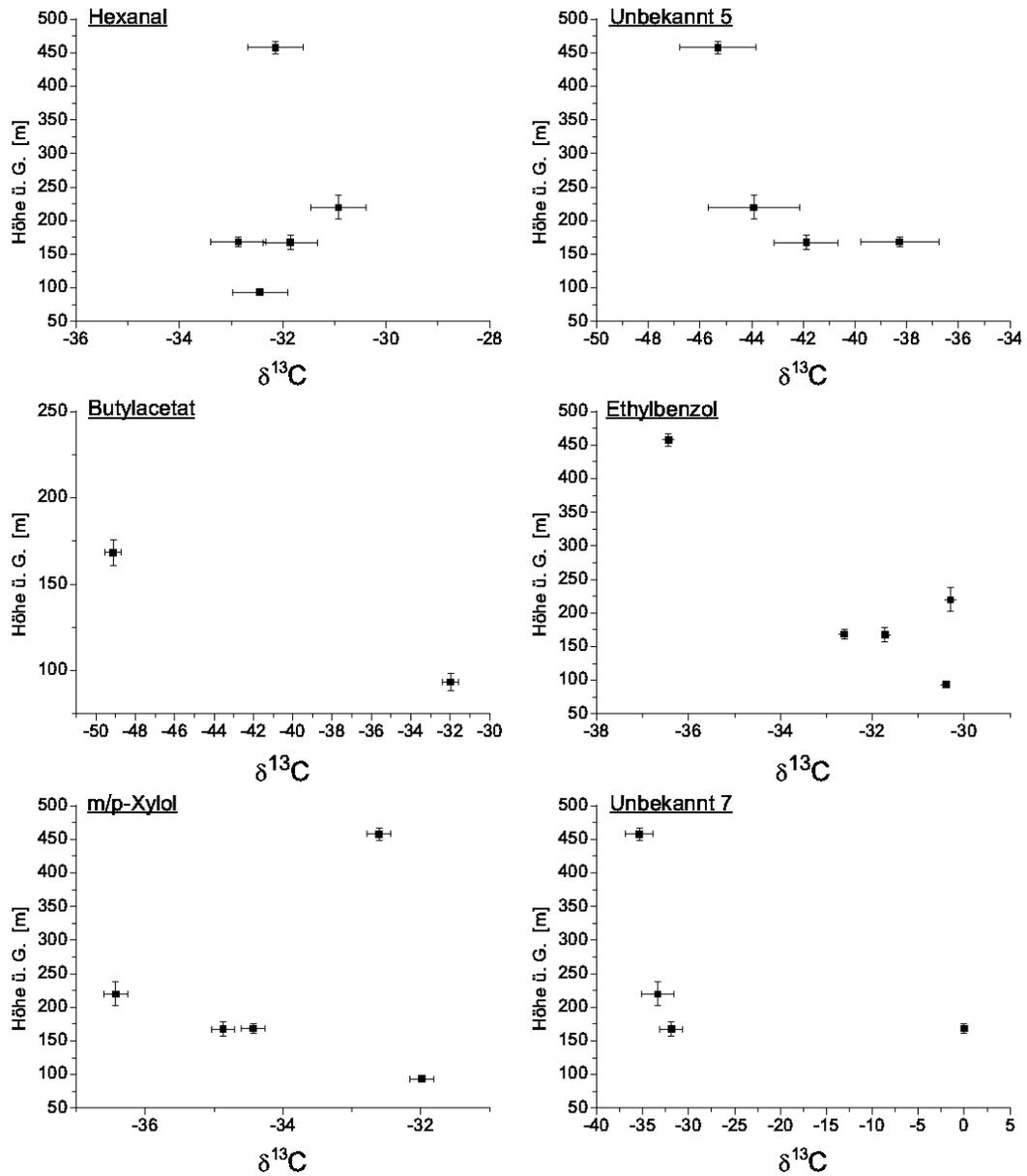


Abbildung C.21: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 1. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Hexanal, Unbekannt 5, Butylacetat, Ethylbenzol, m/p-Xylol und Unbekannt 7.

Höhenprofile: Bienwald 2

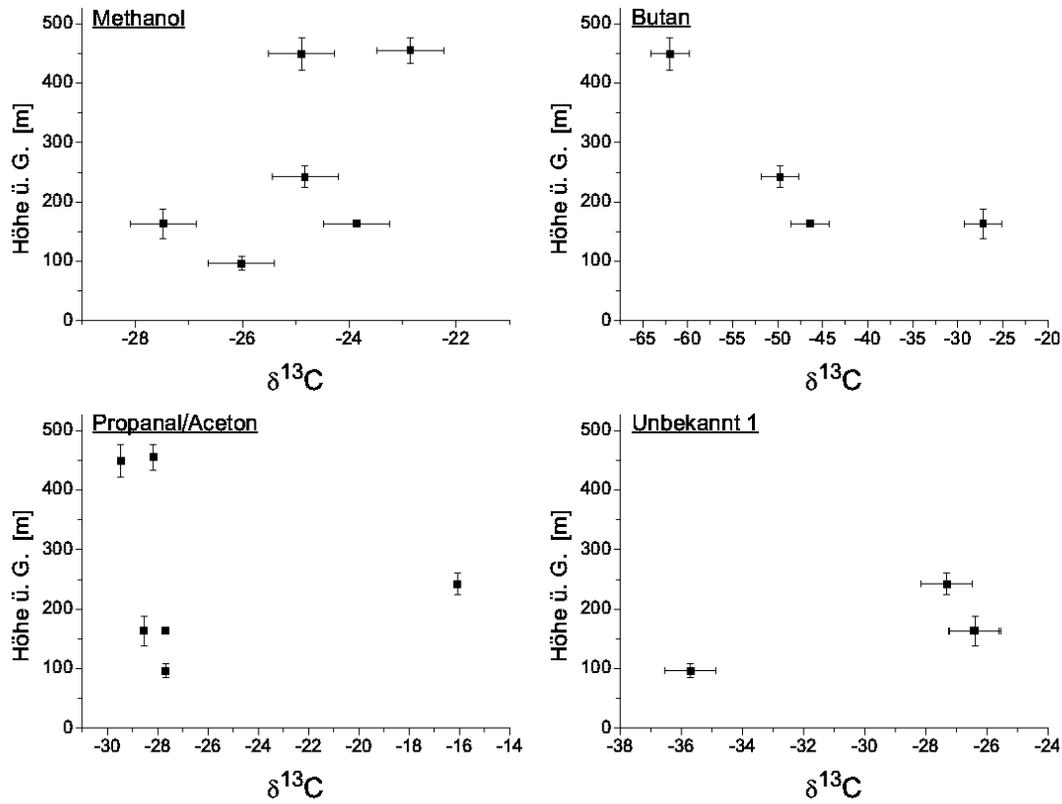


Abbildung C.22: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Methanol, Butan, Propanal/Aceton und Unbekannt1.

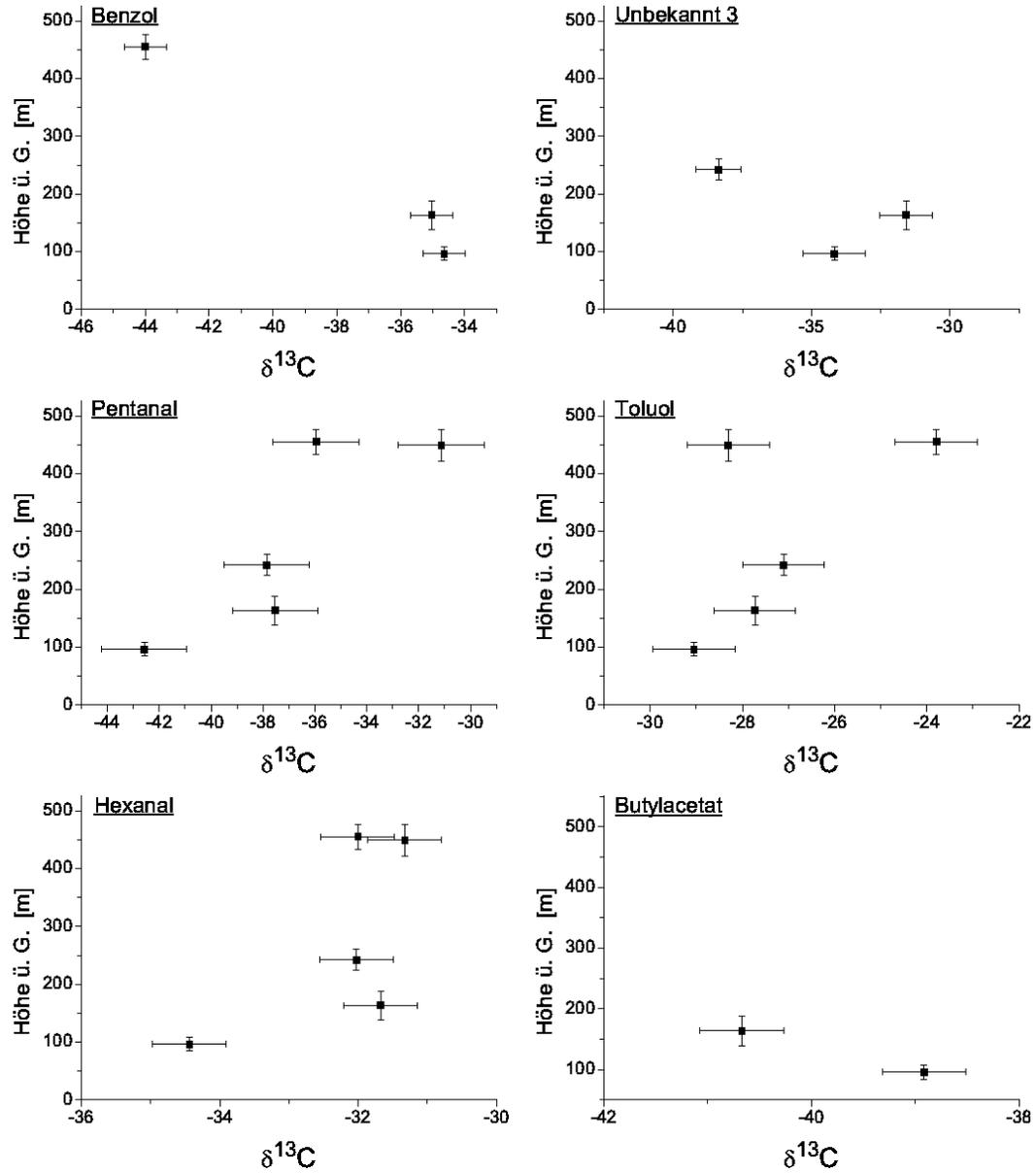


Abbildung C.23: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des 2. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Benzol, Unbekannt3, Pentanal, Toluol, Hexanal und Butylacetat.

C.2. HÖHENPROFILE

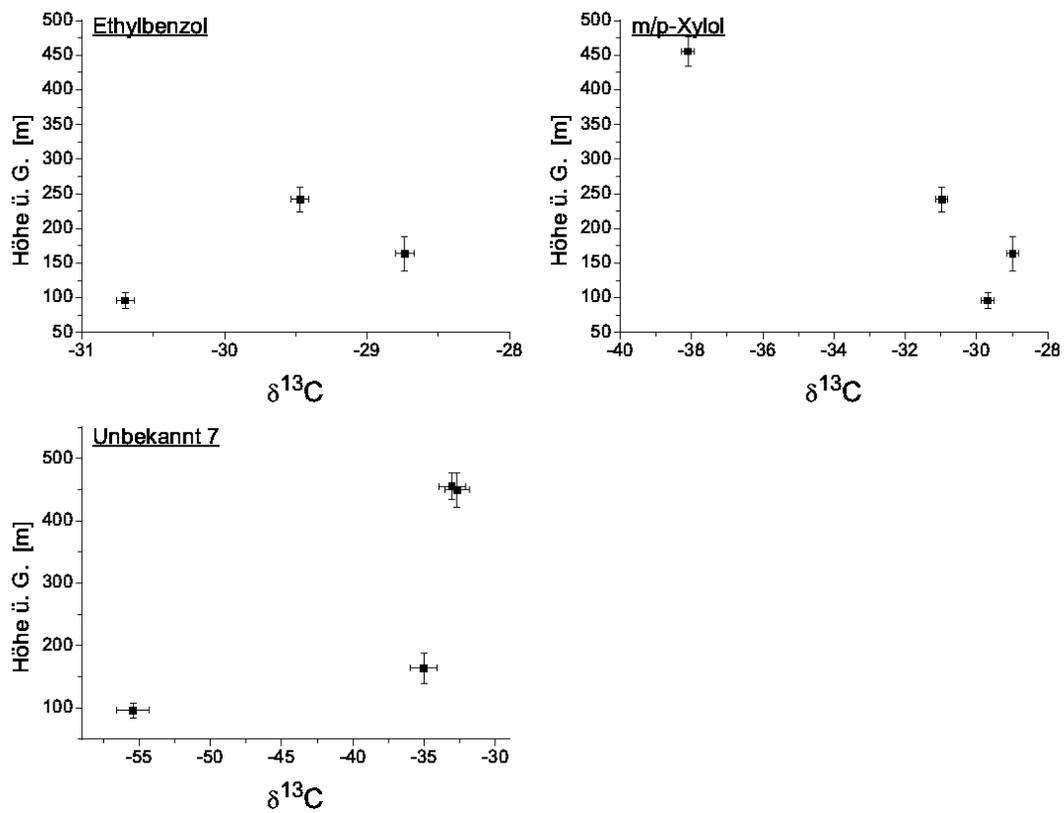


Abbildung C.24: Höhenprofile der $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte des 2. Bienwaldfluges: Höhenprofile von Ethylbenzol und m/p-Xylol und Unbekannt 7.

Höhenprofile: Kinzigtal

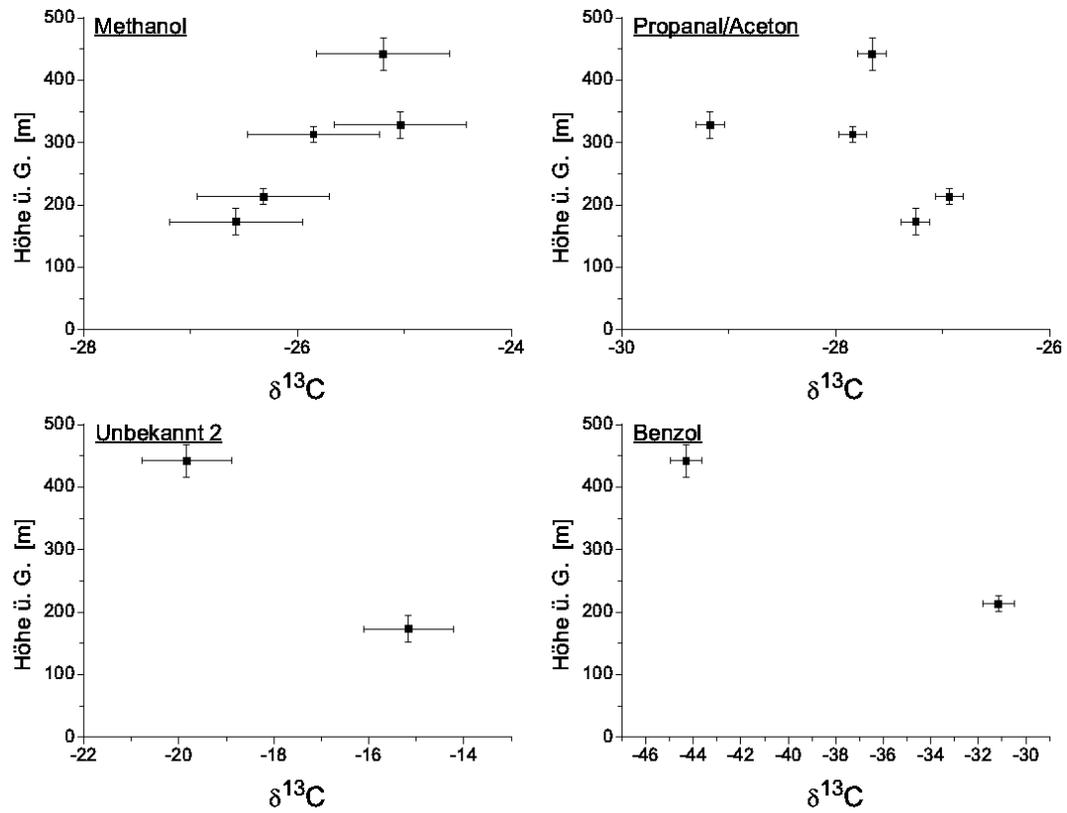


Abbildung C.25: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kinzigtalfluges: Höhenprofile von Methanol, Propanal/Aceton, Unbekannt 2 und Benzol.

C.2. HÖHENPROFILE

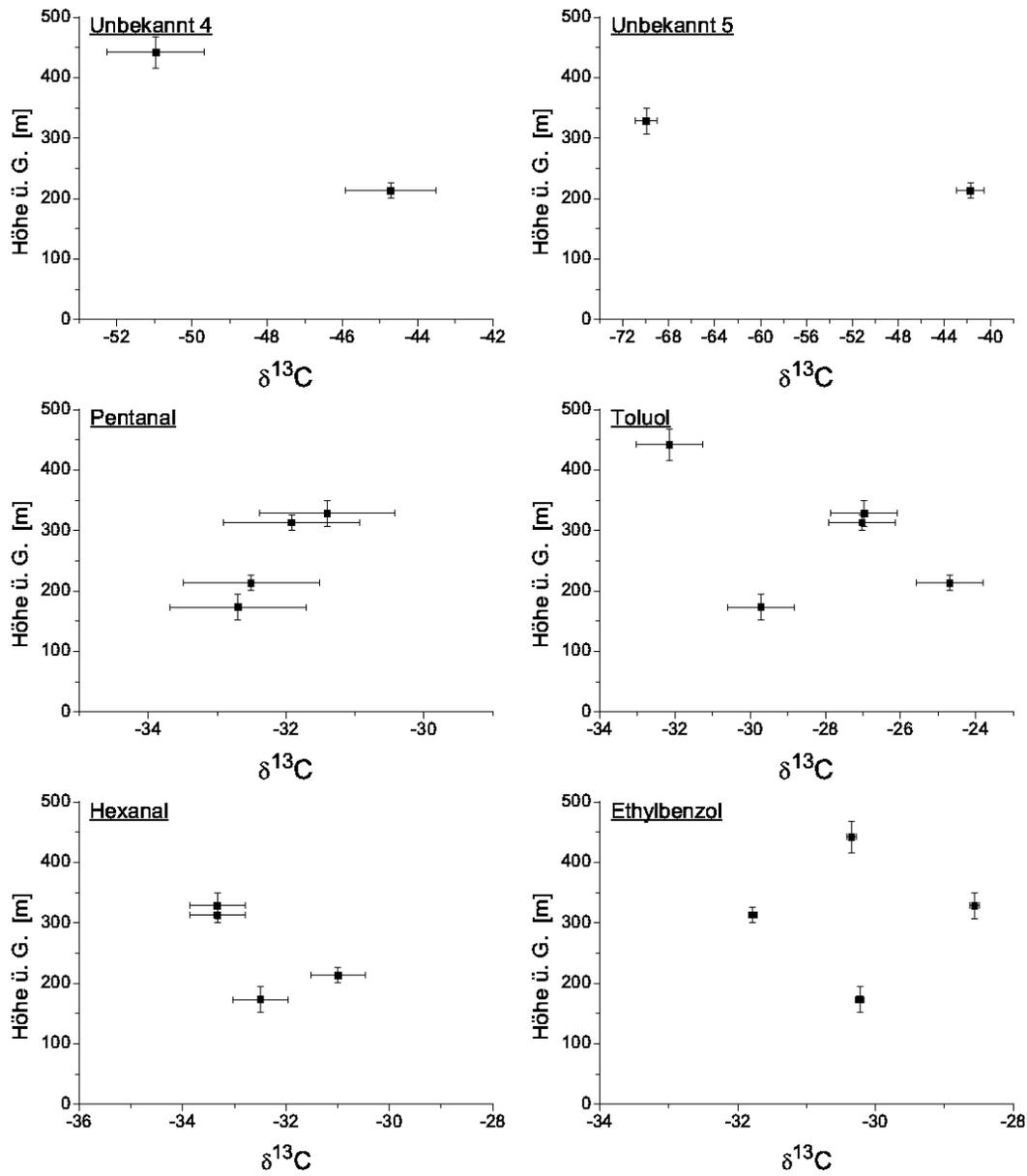


Abbildung C.26: Höhenprofile der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Kinzigtafluges: Höhenprofile von Unbekannt 4, Unbekannt 5, Pentanal, Toluol, Hexanal und Ethylbenzol.

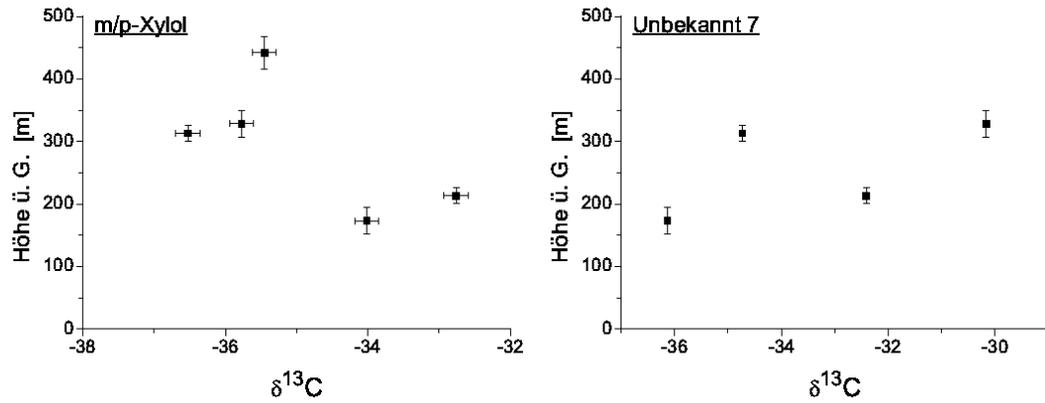


Abbildung C.27: Höhenprofile der $\delta^{(13}\text{C})$ -Werte des Kinzigtafluges: Höhenprofile von m/p-Xylol und Unbekannt 7.

Höhenprofile: Lagrange Experiment

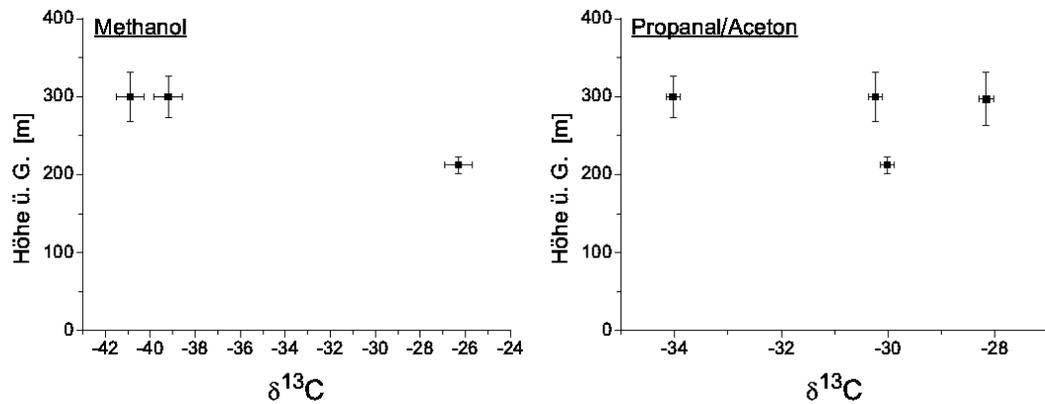


Abbildung C.28: Höhenprofil der $\delta^{(13}\text{C})$ -Werte des Lagrange-Fluges: Höhenprofile von Methanol und Propanal/Aceton.

C.2. HÖHENPROFILE

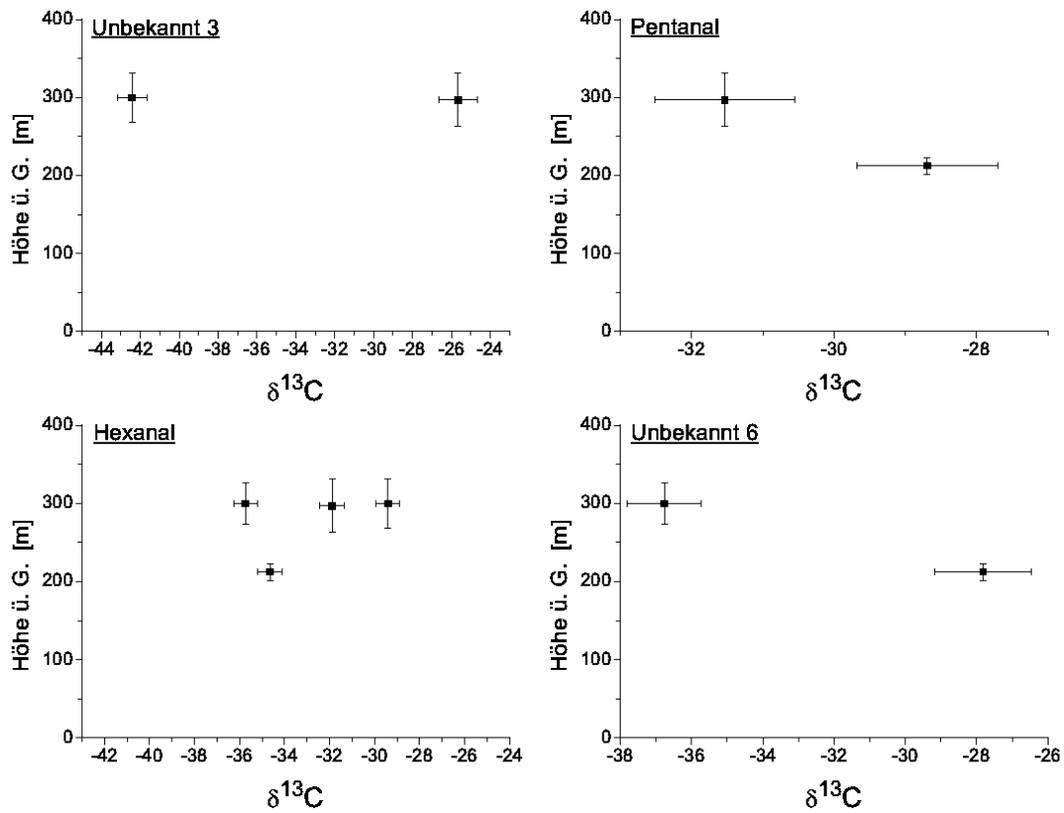


Abbildung C.29: Höhenprofile der $\delta^{(13}\text{C})$ -Werte des Lagrange-Fluges: Höhenprofile von Unbekannt 3 und Pentanal, Hexanal und Unbekannt 6.

Literaturverzeichnis

- [Affek and Yakir, 2003] Affek, H. P. and Yakir, D. (—2003—). Natural abundance carbon isotope composition of isoprene reflects incomplete coupling between isoprene synthesis and photosynthetic carbon flow. *Plant Physiology*, 131(4):1727–1736.
- [Anderson, 2005] Anderson, R. S. (—2005—). Carbon kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of nonmethane hydrocarbons with hydroxyl radicals and chlorine atoms. *PhD Thesis, York University, Toronto, Canada*.
- [Anderson et al., 2003] Anderson, R. S., Czuba, E., Ernst, D., Huang, L., Thompson, A. E., and Rudolph, J. (—2003—). Method for measuring carbon kinetic isotope effects of gas-phase reactions of light hydrocarbons with the hydroxyl radical. *Journal of Physical Chemistry A*, 107(32):6191–6199.
- [Anderson et al., 2007] Anderson, R. S., Huang, L., Iannone, R., and Rudolph, J. (—2007—). Measurements of the $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of light alkanes with chlorine atoms. *J. Phys. Chem.*, 111:495 – 504.
- [Anderson et al., 2004a] Anderson, R. S., Huang, L., Iannone, R., Thompson, A. E., and Rudolph, J. (—2004—a). Carbon kinetic isotope effects in the gas phase reactions of light alkanes and ethene with the oh radical at 296 +/- 4 k. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(52):11537–11544.
- [Anderson et al., 2004b] Anderson, R. S., Iannone, R., Thompson, A. E., Rudolph, J., and Huang, L. (—2004—b). Carbon kinetic isotope effects in

the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons with the oh radical at 296 +/- 4 k. *Geophysical Research Letters*, 31(15).

[Apel et al., 1998] Apel, E. C., Calvert, J. G., Greenberg, J. P., Riemer, D., Zika, R., Kleindienst, T. E., Lonneman, W. A., Fung, K., and Fujita, E. (—1998—). Generation and validation of oxygenated volatile organic carbon standards for the 1995 southern oxidants study nashville intensive. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 103(D17):22281–22294.

[Arnold et al., 2009] Arnold, S. R., Spracklen, D. V., Williams, J., Yassaa, N., Sciare, J., Bonsang, B., Gros, V., Peeken, I., Lewis, A. C., Alvain, S., and Moulin, C. (—2009—). Evaluation of the global oceanic isoprene source and its impacts on marine organic carbon aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(4):1253–1262. Arnold, S. R. Spracklen, D. V. Williams, J. Yassaa, N. Sciare, J. Bonsang, B. Gros, V. Peeken, I. Lewis, A. C. Alvain, S. Moulin, C.

[Atkinson and Arey, 2003] Atkinson, R. and Arey, J. (—2003—). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews*, 103(12):4605–4638.

[Atkinson et al., 2006] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., and Troe, J. (—2006—). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume ii - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6:3625–4055.

[Atkinson et al., 1999] Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Hampson, R. F., Kerr, J. A., Rossi, M. J., Troe, J., and Evaluation, I. S. G. K. D. (—1999—). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, organic species: Supplement vii. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(2):191–393.

[Barker et al., 2006] Barker, M., Hengst, M., Schmid, J., Buers, H. J., Mittermaier, B., Klemp, D., and Koppman, R. (—2006—). Volatile organic

- compounds in the exhaled breath of young patients with cystic fibrosis. *European Respiratory Journal*, 27(5):929–936.
- [Barrie et al., 1984] Barrie, A., Bricout, J., and Koziat, J. (—1984—). Gas-chromatography - stable isotope ratio analysis at natural abundance levels. *Biomedical Mass Spectrometry*, 11(11):583–588.
- [Bernath, 1995] Bernath, P. F. (—1995—). Spectra of atoms and molecules. *Oxford University Press*, page 210.
- [Bigeleisen, 1952] Bigeleisen, J. (—1952—). The effects of isotopic substitution on the rates of chemical reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 56(7):823–828.
- [Bohn, 2001] Bohn, B. (—2001—). Formation of peroxy radicals from o-toluene adducts and o-2. *Journal of Physical Chemistry A*, 105(25):6092–6101.
- [Bonsang et al., 1992] Bonsang, B., Polle, C., and Lambert, G. (—1992—). Evidence for marine production of isoprene. *Geophysical Research Letters*, 19(11):1129–1132.
- [Brenninkmeijer et al., 2003] Brenninkmeijer, C. A. M., Janssen, C., Kaiser, J., Rockmann, T., Rhee, T. S., and Assonov, S. S. (—2003—). Isotope effects in the chemistry of atmospheric trace compounds. *Chemical Reviews*, 103(12):5125–5161.
- [Brenninkmeijer et al., 1995] Brenninkmeijer, C. A. M., Lowe, D. C., Manning, M. R., Sparks, R. J., and vanVelthoven, P. F. J. (—1995—). The c-13, c-14 and o-18 isotopic composition of co, ch4, and co2 in the higher southern latitudes lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D12):26163–26172.
- [Coplen, 1994] Coplen, T. B. (—1994—). Reporting of stable hydrogen, carbon, and oxygen isotopic abundances. *Pure and Applied Chemistry*, 66(2):273–276.

- [Cousins and Mackay, 2001] Cousins, I. T. and Mackay, D. (—2001—). Gas - particle partitioning of organic compounds and its interpretation using relative solubilities. *Environmental Science & Technology*, 35(4):643–647.
- [Craig, 1954] Craig, H. (—1954—). Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. *Journal of Geology*, 62(2):115–149.
- [Craig, 1957] Craig, H. (—1957—). Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 12(1-2):133–149.
- [Czapiewski et al., 2002] Czapiewski, K. V., Czuba, E., Huang, L., Ernst, D., Norman, A. L., Koppmann, R., and Rudolph, J. (—2002—). Isotopic composition of non-methane hydrocarbons in emissions from biomass burning. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 43(1):45–60.
- [Doskey et al., 2004] Doskey, P. V., Kotamarthi, V. R., Fukui, Y., Cook, D. R., Breitbeil, F. W., and Wesely, M. L. (—2004—). Air-surface exchange of peroxyacetyl nitrate at a grassland site. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D10).
- [Feilberg et al., 2008] Feilberg, K. L., Gruber-Stadler, M., Johnson, M. S., Muhlhauer, M., and Nielsen, C. J. (—2008—). ¹³C, ¹⁸O, and ²D fractionation effects in the reactions of ¹³CH₃OH isotopologues with Cl and OH radicals. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(44):11099–11114.
- [Fiedler et al., 2005] Fiedler, N., Laumbach, R., Kelly-McNeil, K., Lioy, P., Fan, Z. H., Zhang, J. F., Ottenweller, J., Ohman-Strickland, P., and Kipen, H. (—2005—). Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidation products, and stress. *Environmental Health Perspectives*, 113(11):1542–1548.
- [Fisseha et al., 2009] Fisseha, R., Spahn, H., Wegener, R., Hohaus, T., Brasse, G., Wissel, H., Tillmann, R., Wahner, A., Koppmann, R., and Kiendler-Scharr, A. (—2009—). Stable carbon isotope composition of secondary organic aerosol from β -pinene oxidation.

- [Francey et al., 1999] Francey, R. J., Allison, C. E., Etheridge, D. M., Trudinger, C. M., Enting, I. G., Leuenberger, M., Langenfelds, R. L., Michel, E., and Steele, L. P. (—1999—). A 1000-year high precision record of $\delta^{13}\text{C}$ in atmospheric CO_2 . *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology*, 51(2):170–193.
- [Fraser et al., 1998] Fraser, M. P., Cass, G. R., and Simoneit, B. R. T. (—1998—). Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a los angeles roadway tunnel. *Environmental Science & Technology*, 32(14):2051–2060.
- [Fuentes et al., 2000] Fuentes, J. D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldocchi, D., Bottenheim, J. W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T. D., and Stockwell, W. (—2000—). Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: A review. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 81(7):1537–1575.
- [Funk et al., 2004] Funk, J. L., Mak, J. E., and Lerdau, M. T. (—2004—). Stress-induced changes in carbon sources for isoprene production in *populus deltoides*. *Plant Cell and Environment*, 27(6):747–755.
- [Gaeggeler et al., 2008] Gaeggeler, K., Prevot, A. S. H., Dommen, J., Legreid, G., Reimann, S., and Baltensperger, U. (—2008—). Residential wood burning in an alpine valley as a source for oxygenated volatile organic compounds, hydrocarbons and organic acids. *Atmospheric Environment*, 42(35):8278–8287. Gaeggeler, Kathrin Prevot, Andre S. H. Dommen, Josef Legreid, Geir Reimann, Stefan Baltensperger, Urs.
- [Gautrois, 1996] Gautrois, M. (—1996—). Entwicklung und test einer diffusionquelle zur kalibration von gaschromatographischen messung halogener kohlenwasserstoffe in der atmosphäre. *Diplomarbeit, Gerhard-Mercator-Universität (Duisburg)*.
- [Gautrois and Koppmann, 1999] Gautrois, M. and Koppmann, R. (—1999—). Diffusion technique for the production of gas standards

- for atmospheric measurements. *Journal of Chromatography A*, 848(1-2):239–249.
- [Ghidini et al., 2006] Ghidini, S., Ianieri, A., Zanardi, E., Conter, M., Boschetti, T., Iacumin, P., and Bracchi, P. G. (—2006—). Stable isotopes determination in food authentication: A review. *Ann. Fac. Medic. Vet. di Parma*, XXVI:193–204.
- [Goldstein and Shaw, 2003] Goldstein, A. H. and Shaw, S. L. (—2003—). Isotopes of volatile organic compounds: An emerging approach for studying atmospheric budgets and chemistry. *Chemical Reviews*, 103(12):5025–5048.
- [Grosjean et al., 1998] Grosjean, E., Rasmussen, R. A., and Grosjean, D. (—1998—). Ambient levels of gas phase pollutants in porto alegre, brazil. *Atmospheric Environment*, 32(20):3371–3379.
- [Gross, 2004] Gross, J. H. (—2004—). Mass spectrometry. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*.
- [Guenther et al., 1995] Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P. (—1995—). A global-model of natural volatile organic-compound emissions. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D5):8873–8892.
- [Haagen-Smit, 1952] Haagen-Smit, A. J. (—1952—). Chemistry and physiology of los-angeles smog. *Industrial and Engineering Chemistry*, 44(6):1342–1346.
- [Heiden et al., 1999] Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Kley, D., Klockow, D., Langebartels, C., Mehlhorn, H., Sandermann, H., Schraudner, M., Schuh, G., and Wildt, J. (—1999—). Emission of volatile organic compounds from ozone-exposed plants. *Ecological Applications*, 9(4):1160–1167.

- [Heiden et al., 2003] Heiden, A. C., Kobel, K., Langebartels, C., Schuh-Thomas, G., and Wildt, J. (—2003—). Emissions of oxygenated volatile organic compounds from plants - part I: Emissions from lipoxygenase activity. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 45(2):143–172.
- [Heikes et al., 2002] Heikes, B. G., Chang, W. N., Pilson, M. E. Q., Swift, E., Singh, H. B., Guenther, A., Jacob, D. J., Field, B. D., Fall, R., Riemer, D., and Brand, L. (—2002—). Atmospheric methanol budget and ocean implication. *Global Biogeochemical Cycles*, 16(4).
- [Hellen et al., 2006] Hellen, H., Hakola, H., Pystynen, K. H., Rinne, J., and Haapanala, S. (—2006—). C-2-c-10 hydrocarbon emissions from a boreal wetland and forest floor. *Biogeosciences*, 3(2):167–174.
- [Hoffmann et al., 1997] Hoffmann, T., Odum, J. R., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C., and Seinfeld, J. H. (—1997—). Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26(2):189–222.
- [IAEA, 2004] IAEA (—2004—). Aqcs 2004 - 2005. *IAEA Analytical Quality Control Services International Atomic Energy Agency*.
- [Iannone, 2008] Iannone, R. (—2008—). Laboratory and ambient studies of carbon isotope fractionation for atmospheric reactions of isoprene and other volatile organic compounds. *PhD Thesis, York University, Toronto, Canada*.
- [Iannone et al., 2003] Iannone, R., Anderson, R. S., Rudolph, J., Huang, L., and Ernst, D. (—2003—). The carbon kinetic isotope effects of ozone-alkene reactions in the gas-phase and the impact of ozone reactions on the stable carbon isotope ratios of alkenes in the atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 30(13).
- [Iannone et al., 2007] Iannone, R., Koppmann, R., and Rudolph, J. (—2007—). A technique for atmospheric measurements of stable carbon isotope ratios of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 58(3):181–202.

- [Iannone et al., 2008] Iannone, R., Koppmann, R., and Rudolph, J. (—2008—). The stable-carbon kinetic isotope effects of the reactions of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone with ozone in the gas phase. *Atmospheric Environment*, 42(38):8728–8737.
- [Jobson et al., 2004] Jobson, B. T., Berkowitz, C. M., Kuster, W. C., Goldan, P. D., Williams, E. J., Fesenfeld, F. C., Apel, E. C., Karl, T., Lonneman, W. A., and Riemer, D. (—2004—). Hydrocarbon source signatures in houston, texas: Influence of the petrochemical industry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 109(D24).
- [Keeling et al., 1979] Keeling, C. D., Mook, W. G., and Tans, P. P. (—1979—). Recent trends in the ^{13}C - ^{12}C ratio of atmospheric carbon-dioxide. *Nature*, 277(5692):121–123.
- [Keppler et al., 2004] Keppler, F., Kalin, R. M., Harper, D. B., McRoberts, W. C., and Hamilton, J. T. G. (—2004—). Carbon isotope anomaly in the major plant c-1 pool and its global biogeochemical implications. *Biogeosciences*, 1(2):123–131.
- [Kesselmeier and Staudt, 1999] Kesselmeier, J. and Staudt, M. (—1999—). Biogenic volatile organic compounds (voc): An overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33(1):23–88.
- [Kieber et al., 2002] Kieber, R. J., Peake, B., Willey, J. D., and Avery, G. B. (—2002—). Dissolved organic carbon and organic acids in coastal new zealand rainwater. *Atmospheric Environment*, 36(21):3557–3563.
- [Koppmann et al., 2005] Koppmann, R., Czapiewski, K. v., and Reid, J. S. (—2005—). A review of biomass burning emissions, part i: gaseous emissions of carbon monoxide, methane, volatile organic compounds, and nitrogen containing compounds. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 5.
- [Küster and Thiel, 1993] Küster, F. W. and Thiel, A. (—1993—). Küster and Thiel rechenverfahren für die chemische analytik. *Walter de Gruyter*, 104. Auflage.

- [Legreid et al., 2007] Legreid, G., Loov, J. B., Staehelin, J., Hueglin, C., Hill, M., Buchmann, B., Prevot, A. S. H., and Reimann, S. (—2007—). Oxygenated volatile organic compounds (ovocs) at an urban background site in zurich (europe): Seasonal variation and source allocation. *Atmospheric Environment*, 41(38):8409–8423. Legreid, Geir Loeoev, Jacob Balzani Staehelin, Johannes Hueglin, Christoph Hill, Matthias Buchmann, Brigitte Prevot, Andre S. H. Reimann, Stefan.
- [Matsuhisa et al., 1978] Matsuhisa, Y., Goldsmith, J. R., and Clayton, R. N. (—1978—). Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250°C and 15 kbar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 42(2):173.
- [McDonald et al., 2003] McDonald, J. D., Zielinska, B., Fujita, E. M., Sagebiel, J. C., Chow, J. C., and Watson, J. G. (—2003—). Emissions from charbroiling and grilling of chicken and beef. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 53(2):185–194.
- [Mentel et al., 2009] Mentel, T., Wildt, J., DalMaso, M., Fisseha, R., Hohaus, T., Kiendler-Scharr, A., Tillmann, R., Spahn, H., Wegener, R., Kleist, E., Uerlings, R., Griffiths, P., Dinar, E., and Rudich, Y. (—2009—). Photochemical production of particles from real plant emissions. *ACP*.
- [Mentel et al., 1996] Mentel, T. F., Bleilebens, D., and Wahner, A. (—1996—). A study of nighttime nitrogen oxide oxidation in a large reaction chamber - the fate of NO₂ N₂O₅, HNO₃, and O₃ at different humidities. *Atmospheric Environment*, 30(23):4007–4020.
- [Meteo101, 2009] Meteo101, D. o. M. a. P. S. U. (—2009—). Vertical variations in temperature and their consequences to weather. *Meteorology 101: Understanding Weather Forecasting*, <https://courseware.e-education.psu.edu/public/meteo/meteo101demo/Examples/Section6p01.html>.
- [Molina and Rowland, 1974] Molina, M. J. and Rowland, F. S. (—1974—). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes - chlorine atomic-catalysed destruction of ozone. *Nature*, 249(5460):810–812.

- [Muller, 1992] Muller, J. F. (—1992—). Geographical-distribution and seasonal-variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 97(D4):3787–3804.
- [Neubert et al., 1993] Neubert, A., Kley, D., Wildt, J., Segschneider, H. J., and Forstel, H. (—1993—). Uptake of no, no₂ and o₃ by sunflower (*helianthus-annuus* l) and tobacco plants (*nicotiana-tabacum*-l) - dependence on stomatal conductivity. *Atmospheric Environment Part A-General Topics*, 27(14):2137–2145.
- [Redeker et al., 2007] Redeker, K. R., Davis, S., and Kalin, R. M. (—2007—). Isotope values of atmospheric halocarbons and hydrocarbons from irish urban, rural, and marine locations. *Lournal of Geophysical Research*, 112.
- [Reimann and Lewis, 2007] Reimann, S. and Lewis, A. C. (—2007—). Anthropogenic VOCs, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. edited by R. Koppmann, Blackwell Publishing*, pages 33–81.
- [Rohrer and Berresheim, 2006] Rohrer, F. and Berresheim, H. (—2006—). Strong correlation between levels of tropospheric hydroxyl radicals and solar ultraviolet radiation. *Nature*, 442(7099):184–187.
- [Rudolph, 1995] Rudolph, J. (—1995—). The tropospheric distribution and budget of ethane. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 100(D6):11369–11381.
- [Rudolph, 2007] Rudolph, J. (—2007—). Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. edited by R. Koppmann, Blackwell Publishing*, pages 388–466.
- [Rudolph et al., 2003] Rudolph, J., Anderson, R. S., Czapiewski, K. V., Czuba, E., Ernst, D., Gillespie, T., Huang, L., Rigby, C., and Thompson, A. E. (—2003—). The stable carbon isotope ratio of biogenic emissions of isoprene and the potential use of stable isotope ratio measurements to study

- photochemical processing of isoprene in the atmosphere. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 44(1):39–55.
- [Rudolph and Czuba, 2000] Rudolph, J. and Czuba, E. (—2000—). On the use of isotopic composition measurements of volatile organic compounds to determine the photochemical age of an air mass. *Geophysical Research Letters*, 27(23):3865–3868.
- [Rudolph et al., 2000] Rudolph, J., Czuba, E., and Huang, L. (—2000—). The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with oh-radicals and its relevance for atmospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D24):29329–29346.
- [Rudolph et al., 2002] Rudolph, J., Czuba, E., Norman, A. L., Huang, L., and Ernst, D. (—2002—). Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment*, 36(7):1173–1181.
- [Rudolph et al., 1997] Rudolph, J., Lowe, D. C., Martin, R. J., and Clarkson, T. S. (—1997—). A novel method for compound specific determination of delta c_{13} in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. *Geophysical Research Letters*, 24(6):659–662.
- [Saito et al., 2002] Saito, T., Tsunogai, U., Kawamura, K., Nakatsuka, T., and Yoshida, N. (—2002—). Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western north pacific and implication for their photochemical ages. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 107(D4).
- [Santrock et al., 1985] Santrock, J., Studley, S. A., and Hayes, J. M. (—1985—). Isotopic analyses based on the mass-spectrum of carbon-dioxide. *Analytical Chemistry*, 57(7):1444–1448.
- [Saueressig et al., 2001] Saueressig, G., Crowley, J. N., Bergamaschi, P., Bruhl, C., Brenninkmeijer, C. A. M., and Fischer, H. (—2001—). Carbon 13 and d kinetic isotope effects in the reactions of CH_4 with O(D-1) and

- OH: New laboratory measurements and their implications for the isotopic composition of stratospheric methane. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 106(D19):23127–23138.
- [Schmidt et al., 2004] Schmidt, T. C., Zwank, L., Elsner, M., Berg, M., Meckenstock, R. U., and Haderlein, S. B. (—2004—). Compound-specific stable isotope analysis of organic contaminants in natural environments: a critical review of the state of the art, prospects, and future challenges. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(2):283–300.
- [Schuh et al., 1997] Schuh, G., Heiden, A. C., Hoffmann, T., Kahl, J., Rockel, P., Rudolph, J., and Wildt, J. (—1997—). Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 27(3):291–318.
- [Seinfeld and Pandis, 1997] Seinfeld, H. and Pandis, S. N. (—1997—). From air pollution to climate change. *Atmospheric Chemistry and Physics*.
- [Seinfeld and Pandis, 2000] Seinfeld, H. and Pandis, S. N. (—2000—). Atmospheric chemistry and physics. *Wiley, New York*.
- [Sharkey et al., 1991] Sharkey, T. D., Loreto, F., Delwiche, C. F., and Treichel, I. W. (—1991—). Fractionation of carbon isotopes during biogenesis of atmospheric isoprene. *Plant Physiology*, 97(1):463–466. Times Cited: 24 Cited Reference Count: 21 English Note PLANT PHYSIOL GJ793.
- [Singer et al., 1999] Singer, B. C., Kirchstetter, T. W., Harley, R. A., Kendall, G. R., and Hesson, J. M. (—1999—). A fuel-based approach to estimating motor vehicle cold-start emissions. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 49(2):125–135.
- [Singh et al., 2000] Singh, H., Chen, Y., Tabazadeh, A., Fukui, Y., Bey, I., Yantosca, R., Jacob, D., Arnold, F., Wohlfrom, K., Atlas, E., Flocke, F., Blake, D., Blake, N., Heikes, B., Snow, J., Talbot, R., Gregory, G., Sachse, G., Vay, S., and Kondo, Y. (—2000—). Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over

- the atlantic. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 105(D3):3795–3805.
- [Slater et al., 2001] Slater, C., Preston, T., and Weaver, L. T. (—2001—). Stable isotopes and the international system of units. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(15):1270–1273.
- [Smallwood et al., 2002] Smallwood, B. J., Philp, R. P., and Allen, J. D. (—2002—). Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Organic Geochemistry*, 33(2):149–159.
- [Stevens et al., 1972] Stevens, C. M., Walling, D., Venters, A., Ross, L. E., Engelkem, A, and Krout, L. (—1972—). Isotopic composition of atmospheric carbon-monoxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 16(2).
- [Thompson et al., 2003] Thompson, A., Rudolph, J., Rohrer, F., and Stein, O. (—2003—). Concentration and stable carbon isotopic composition of ethane and benzene using a global three-dimensional isotope inclusive chemical tracer model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 108(D13).
- [Tsunogai et al., 1999] Tsunogai, U., Yoshida, N., and Gamo, T. (—1999—). Carbon isotopic compositions of C₂-C₅ hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western north pacific. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 104(D13):16033–16039.
- [Urey, 1948] Urey, H. C. (—1948—). Oxygen isotopes in nature and in the laboratory. *Science*, 108(2810):489–496.
- [Veillerot et al., 1996] Veillerot, M., Foster, P., Guillermo, R., and Galloo, J. C. (—1996—). Gas-phase reaction of n-butyl acetate with the hydroxyl radical under simulated tropospheric conditions: Relative rate constant and product study. *International Journal of Chemical Kinetics*, 28(4):235–243.

- [Wargocki et al., 1999] Wargocki, P., Wyon, D. P., Baik, Y. K., Clausen, G., and Fanger, P. O. (—1999—). Perceived air quality, sick building syndrome (sbs) symptoms and productivity in an office with two different pollution loads. *Indoor Air-International Journal of Indoor Air Quality and Climate*, 9(3):165–179.
- [Wedel et al., 1998] Wedel, A., Muller, K. P., Ratte, M., and Rudolph, J. (—1998—). Measurements of volatile organic compounds (voc) during popcorn 1994: Applying a new on-line gc-ms-technique. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 31(1-2):73–103.
- [Werner and Brand, 2001] Werner, R. A. and Brand, W. A. (—2001—). Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 15(7):501–519.
- [Wildt et al., 1997] Wildt, J., Kley, D., Rockel, A., Rockel, P., and Segschneider, H. J. (—1997—). Emission of no from several higher plant species. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102(D5):5919–5927.
- [Williams and Koppmann, 2007] Williams, J. and Koppmann, R. (—2007—). Volatile organic compounds in the atmosphere: An overview, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. edited by R. Koppmann, Blackwell Publishing*.

Danksagung

Neben allen Personen, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben, möchte ich mich vor allem bei den folgenden bedanken:

Bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Ralf Koppmann bedanke ich mich dafür, dass er mir diese Arbeit überhaupt erst ermöglicht hat und für seine Betreuung bei deren weiterem Fortgang.

Herrn Prof. Andreas Wahner danke ich für die Mittel und Möglichkeiten, die er mir am Forschungszentrum Jülich zur Verfügung gestellt hat, sowie für die Übernahme des Koreferats.

Ebenso danke ich Herrn Prof. Klümper für die Übernahme des Koreferats.

Besonderer Dank gebührt meinem Betreuer Dr. Robert Wegener, der mir während dieser Arbeit stets mit fachkundigem Rat geduldig zur Seite stand.

Für die Zusammenarbeit im Büro und im Labor danke ich Frau Dr. Rebeka Fisseha, die über lange Zeit meine Büronachbarin war und mit mir zusammen die Messungen an der Indoor-Kammer durchführte, Herrn Werner Laumer, der die am ICG-5 durchgeführten $\delta(^{13}\text{C})$ -Messungen des CO_2 -Referenzgases machte und mir bei der Peak-Bestimmung des VOC-Standard half, Frau Ingeborg Levin für die Messungen des $\delta(^{13}\text{C})$ -Wertes des CO_2 -Referenzgases in Heidelberg, Herrn Dr. Klaus Peter Müller, der mir viele gute Ratschläge gab und ferner Abbildung 2.2 zu dieser Arbeit beisteuerte. Weiter danke ich Thomas Heil, Helga London und deren Team, die mich bei allen Softwarewünschen und Problemen unterstützt haben, sowie Frau Brigitte Berger für ihre Unterstützung in allen Verwaltungsangelegenheiten.

Desweiteren danke ich allen Kooperationspartnern bei den Messungen an der Pflanzenkammer (2006), der Aerosolkammer (2007) und bei der Zeppe-linkampagne (2007).

LITERATURVERZEICHNIS

Für ihren Beistand in meinem Kampf mit der deutschen Sprache danke ich
Frau Gerhild Püschel.