

Entwicklung und Anwendung von Analysemethoden
und Auswertelgorithmen zur Untersuchung von
Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in
atmosphärischen leichtflüchtigen organischen
Verbindungen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Bergischen Universität Wuppertal
Fachbereich C – Mathematik und Naturwissenschaften

von

Christian Linke

Wuppertal 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20130408-104054-4

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20130408-104054-4>]

Kurzübersicht

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der analytischen Untersuchung von leichtflüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) mittels gekoppelter Gaschromatographie-Isotopenverhältnismassenspektrometrie (GC-C-IRMS) und der numerischen Auswertung der gemessenen Chromatogramme. Besonderes Augenmerk wird hierbei auf das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ (abgekürzt $\delta^{13}\text{C}$) gelegt. Der an einem Ort gemessene $\delta^{13}\text{C}$ -Wert eines VOCs ermöglicht Rückschlüsse auf die Ausbreitung atmosphärischer Spurengase und liefert einen Einblick in atmosphärische Mischungsvorgänge und photochemische Abbaureaktionen.

Für das GC-C-IRMS/MS Instrument wurde die Entwicklung einer Messmethode zur Analyse großvolumiger Luftproben mit VOC Mischungsverhältnissen im Bereich weniger pptV bis ppbV vorangetrieben. Erstmals wurden die Auswirkungen der verschiedenen Möglichkeiten der Probenübergabe vom thermischen Desorptionssystem auf das Kaltaufgabesystem untersucht. Weiterhin wird beschrieben, wie durch einen Umbau am thermischen Desorptionssystem der sich negativ auf die Chromatographie auswirkende Einfluss des in der Probe enthaltenen Wassers vermindert werden kann. Ein Verfahren für die Bestimmung der in der Probe enthaltenen VOC Volumenmischungsverhältnisse aus den Signalen des IRMS wurde unter Zuhilfenahme eines dynamischen Gasmischsystems umgesetzt.

Die Entwicklung der arbeitsgruppeninternen Software Peaks hinsichtlich der automatisierten Analyse chromatographischer Daten wurde fortgeführt. Verbesserungen der bestehenden Algorithmen konnten in Bereichen der Datenglättung, Einzelpeakerkennung und Normpeakzeugung mittels Hauptkomponentenanalyse erzielt werden. Neu implementiert wurde die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse aus den Chromatogrammdaten heraus.

Die entwickelten und verbesserten Analysemethoden fanden bei der Auswertung von Luftproben der dt.-span. Flugzeugkampagne VERDRILLT (*Vertical Distribution of Radicals in the lower Layers of the Troposphere*) Anwendung. Die zwischen dem 26.08. und 28.08.2010 in Spanien mit SilcoCanTM Behältern gewonnenen 28 Luftproben mit jeweils etwa 24 ℓ_n Probenvolumen wurden im Labor der Atmosphärenphysik in Wuppertal analysiert. Aus den identifizierten 36 VOC Komponenten stachen insbesondere sauerstoffhaltige Spezies der Aldehyde, Alkohole und Ketone hervor, von denen angenommen wird, sie haben ihren Ursprung in den Emissionen von Biokraftstoffen und deren Verbrennungsprodukten. Eine detaillierte Diskussion der $\delta^{13}\text{C}$ Ergebnisse und, wenn verfügbar, der bestimmten Mischungsverhältnisse wird für Acetaldehyd ($-44,5 \pm 1,3$) ‰, Methanol ($-44,2 \pm 3,0$) ‰, Aceton ($-29,2 \pm 1,7$) ‰, Kohlenstoffdisulfid mit Häufungspunkten bei ($-33,3 \pm 3,3$) ‰ und ($-11,3 \pm 2,5$) ‰, 2,3-Butandion ($-27,5 \pm 3,0$) ‰, n-Butanal ($-39,5 \pm 3,2$) ‰ und Toluol ($-28,4 \pm 4,5$) ‰ vorgenommen.

In dieser Arbeit werden zum ersten Mal atmosphärische $\delta^{13}\text{C}$ Messwerte von n-Butanal, 2,3-Butandion, Isopropanol ($-22,8 \pm 3,8$) ‰, Kohlenstoffdisulfid und Methylacetat ($-32,2 \pm 3,2$) ‰ präsentiert.

Für die Substanzen Fluortrichlormethan ($-36,7 \pm 4,2$) ‰, n-Hexanal ($-28,9 \pm 4,8$) ‰, Methylethylketon ($36,9 \pm 2,5$) ‰, n-Pentanal ($-31,3 \pm 4,9$) ‰ und β -Pinen ($-29,3 \pm 3,1$) ‰ werden die zweiten verfügbaren $\delta^{13}\text{C}$ Datensätze aufgeführt.

Auffallend ist, dass die in dieser Arbeit vorgestellten $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse für Acetaldehyd, Fluortrichlormethan, n-Pentan, Methylethylketon und β -Pinen kleiner sind als die bisher bekannten Daten. Die Daten für n-Butan ($-36,8 \pm 4,6$) ‰ schließen eine Lücke in den bekannten Literaturwerten. Die hier gefundenen Ergebnisse für n-Hexanal und n-Pentanal tendieren im Vergleich zu den bereits bekannten Literaturdaten zu etwas höheren Werten.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Liste der verwendeten wiederkehrenden Abkürzungen	xi
1 Grundlagen	1
1.1 Troposphärische Luftzusammensetzung	1
1.2 Flüchtige organische Verbindungen – VOC	2
2 Messverfahren	11
2.1 Probensammlung	12
2.2 Probenanreicherung	14
2.3 Komponententrennung	18
2.4 Isotopologentrennung	22
2.5 Gasstandards	24
2.6 Softwarepakete der Instrumentensteuerung	25
2.7 Methodenoptimierung	25
2.8 Messmethode	37
2.9 Methodenvalidierung	45
3 Datenauswertung	57
3.1 Grundbegriffe der Peakform in der Gaschromatographie	57
3.2 Kommerzielle Softwarepakete der Datenauswertung	58
3.3 Peaks Programm	59
3.4 Vergleich von Fitroutinen	67
3.5 Auswertung der Messdaten	70
4 Feldmessung	73
4.1 Wissenschaftlicher Hintergrund	73
4.2 Messflüge	74
4.3 Probenanalyse	79
4.4 Messergebnisse	83
4.5 Meteorologische Bedingungen	88
4.6 Ursprung der Luftmassen	89

5	Diskussion der Ergebnisse	93
5.1	Probenanalyse	93
5.2	Mischungsverhältnisse	94
5.3	Einordnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte	96
5.4	Diskussion einzelner Substanzen	96
5.4.1	Acetaldehyd	98
5.4.2	Methanol	102
5.4.3	Aceton	105
5.4.4	Kohlenstoffdisulfid	109
5.4.5	2,3-Butandion	111
5.4.6	n-Butanal	114
5.4.7	Toluol	115
5.5	Diskussion potenzieller Emissionsquellen	120
6	Zusammenfassung	129
7	Danksagung	131
A	Grafiken der Messergebnisse	133
B	Gasstandards	149
C	Einstellungen	151
	Literaturverzeichnis	159

Abbildungen

	Seite
1.1 Zusammensetzung und Mischungsverhältnisse troposphärischer Luft	2
1.2 Katalytischer VOC Oxidationskreislauf	5
2.1 TDSG–L Ventilstellungen, schematischer Aufbau	15
2.2 Schematischer Aufbau des GC	20
2.3 Auswirkungen der <i>AUX4</i> Modifikation auf die Chromatographie	27
2.4 Einfluss des <i>Vent Flow</i> auf die Probenmenge	29
2.5 Vergleich zweier Messungen im <i>Solvent Vent</i> und <i>Splitless</i> Modus	30
2.6 Langzeitstabilität des IRMS	48
2.7 Langzeitstudie des IRMS–Signals	50
2.8 Linearitätsvalidierung des IRMS	52
2.9 Detektorsignal eines Blanks am IRMS	53
2.10 Änderung des Untergrundes am MS mit ansteigendem FIP	54
3.1 Beispiel für <i>Spikes</i> im Datensignal	61
3.2 Fitoutput bei extrem überlagerten Peaks	65
3.3 Vergleich von Fitfunktionen	69
3.4 Chromatogrammausschnitt mit Fits	71
4.1 VERDRILLT–Flugstrecken Übersicht	75
4.2 Detailkarte Flug 1	76
4.3 Detailkarte Flug 2	77
4.4 Detailkarte Flug 3	78
4.5 Chromatogramm der VERDRILLT Probe #24	81
4.6 Chromatogramm der VERDRILLT Probe #16	81
4.7 Meteorologische Lage vor und während der Kampagnenzeit	88
4.8 Rückwärtstrajektorien für Madrid	89
4.9 Rückwärtstrajektorien für Cirat	91
4.10 Rückwärtstrajektorien für Valderejo	92
5.1 Überblick aller $\delta^{13}\text{C}$ Werte von VOC in den VERDRILLT Proben	97
5.2 Acetaldehyd – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	99

Abbildungen

5.3	Acetaldehyd – Skalierung der Mischungsverhältnisse	101
5.4	Acetaldehyd – $\delta^{13}\text{C}$ über dem reziproken Mischungsverhältnis	102
5.5	Methanol – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	103
5.6	Methanol – Skalierung der Mischungsverhältnisse	104
5.7	Methanol – $\delta^{13}\text{C}$ über dem reziproken Mischungsverhältnis	105
5.8	Aceton – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	106
5.9	Aceton – $\delta^{13}\text{C}$ über der normierten reziproken Peakfläche	107
5.10	Photochemisches Alter von Aceton	108
5.11	Kohlenstoffdisulfid – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	110
5.12	Kohlenstoffdisulfid – $\delta^{13}\text{C}$ über der normierten reziproken Peakfläche	111
5.13	2,3-Butandion – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	112
5.14	2,3-Butandion – $\delta^{13}\text{C}$ über der normierten reziproken Peakfläche	113
5.15	n-Butanal – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	114
5.16	n-Butanal – Skalierung der Mischungsverhältnisse	115
5.17	Toluol – $\delta^{13}\text{C}$ Höhenabhängigkeit	116
5.18	Toluol – Skalierung der Mischungsverhältnisse	117
5.19	Photochemisches Alter von Toluol	119

Tabellen

	Seite
1.1 CO ₂ -Isotopologe, gebildet aus stabilen Kohlenstoff/Sauerstoff-Isotopen	6
2.1 Softwarepakete der Instrumentensteuerung	25
2.2 Beispiel einer TDSG-L-Methode	39
2.3 <i>Tuning</i> Parameter am IRMS	44
2.4 Ergebnisse der Stabilitätsmessungen am IRMS	46
3.1 Parameter gängiger Peakformfunktionen	68
3.2 Vergleich der $\delta^{13}\text{C}$ Ergebnisse aus der Peaks und IsoPrimeCFDP Software	70
4.1 Probennahmedaten Flug 1	76
4.2 Probennahmedaten Flug 2	78
4.3 Probennahmedaten Flug 3	79
4.4 Übersicht der Substanzen aus allen VERDRILLT Proben	80
4.5 Übersicht sonstiger identifizierter Substanzen	82
4.6 Substanzen mit Mischungsverhältnissen und $\delta^{13}\text{C}$ -Ergebnissen	84
4.7 Substanzen nur mit $\delta^{13}\text{C}$ -Werten	84
4.8 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus allen Proben (I)	85
4.9 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus allen Proben (II)	86
4.10 Mischungsverhältnisse aus allen Proben	87
B.1 VOC8-Laborstandard, Zusammensetzung	149
B.2 OVOC-Laborstandard, Zusammensetzung	150

Tabellen

Liste der verwendeten wiederkehrenden Abkürzungen

BUW	Bergische Universität Wuppertal
CIS	<i>engl.: cold injection system</i> (dt.: KAS)
CTS	<i>engl.: cryo trap system</i>
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoffisotopenverhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ bezogen auf einen Standard; Angabe in Promille
DGS	Dynamisches Gasmischsystem
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph
IRMS	Isotopenverhältnismassenspektrometer (<i>engl.: isotope ratio mass spectrometer</i>)
KAS	Kaltaufgabesystem (<i>engl.: CIS</i>)
LN₂	flüssiger Stickstoff (<i>engl.: liquid nitrogen</i>)
MS	(Quadrupol)Massenspektrometer (auch QMS)
NMHC	flüchtige Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (<i>engl.: non-methane hydro carbons</i>)
ppbV	Volumenmischungsverhältnis, Teile pro Milliarde, 10^{-9} (<i>engl.: parts per billion (by) Volume</i>)
pptV	Volumenmischungsverhältnis, Teile pro Billion, 10^{-12} (<i>engl.: parts per trillion (by) Volume</i>)
TDS	thermisches Desorptionssystem (<i>engl.: thermal desorption system</i>)
(O)VOC	(sauerstoffhaltige) flüchtige organische Verbindung(en) (<i>engl.: (oxygenated) volatile organic compound(s)</i>)
V-PDB	Vienna PeeDee Belemnite, CO ₂ Referenzstandard mit festem Isotopenverhältnis

Liste der verwendeten wiederkehrenden Abkürzungen

1 Grundlagen

Dieser Abschnitt soll in die Grundlagen der Untersuchungen von stabilen Isotopenverhältnissen in atmosphärisch relevanten flüchtigen organischen Verbindungen einführen. Einer kurzen Übersicht über die wichtigsten Quellen und Senken von leichtflüchtigen organischen Verbindungen folgen die Beschreibungen zu den CO₂-Isotopologen, der Berechnung der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope und des kinetischen Isotopieeffekts. Am Ende dieses Abschnitts werden die zur Interpretation von Isotopenverhältnissen wichtigen Konzepte des photochemischen Alters und des Keeling Plots vorgestellt.

1.1 Troposphärische Luftzusammensetzung

Der Teil der Atmosphäre, in der sich das menschliche Leben abspielt, ist die Troposphäre. Die Troposphäre erstreckt sich von der Erdoberfläche bis zur Tropopause und enthält etwa drei Viertel der gesamten Masse der Atmosphäre. Die Dicke der Troposphäre variiert von ungefähr 8 km an den Polen bis zu 17 km am Äquator. Trockene Luft der Troposphäre besteht zu etwa 78 Vol.-% aus Stickstoff, zu 21 Vol.-% aus Sauerstoff und zu 1 Vol.-% aus Argon. Da diese Zahlen gerundet sind, verbleibt noch ein verschwindend geringer prozentualer Rest für die sonstigen in der Troposphäre vorhandenen Gase, den Spurengasen. Abbildung 1.1 zeigt eine Zusammensetzung mit gemittelten Mischungsverhältnissen der Komponenten in troposphärischer Luft. Das Spurengas mit dem größten Anteil von 0,038 Vol.-% oder 380 Teilen pro Million (*engl.: parts per million*, ppm) ist das Kohlenstoffdioxid (CO₂). Mit Ausnahme von Methan (CH₄) liegen die Mischungsverhältnisse von flüchtigen organischen Verbindungen, auf die im nächsten Abschnitt näher eingegangen wird, im ppt-Bereich (Teile pro Billion, *engl.: parts per trillion*). In Quellnähe reichen ihre Mischungsverhältnisse mitunter auch in den ppb-Bereich (Teile pro Milliarde, *engl.: parts per billion*) hinein.

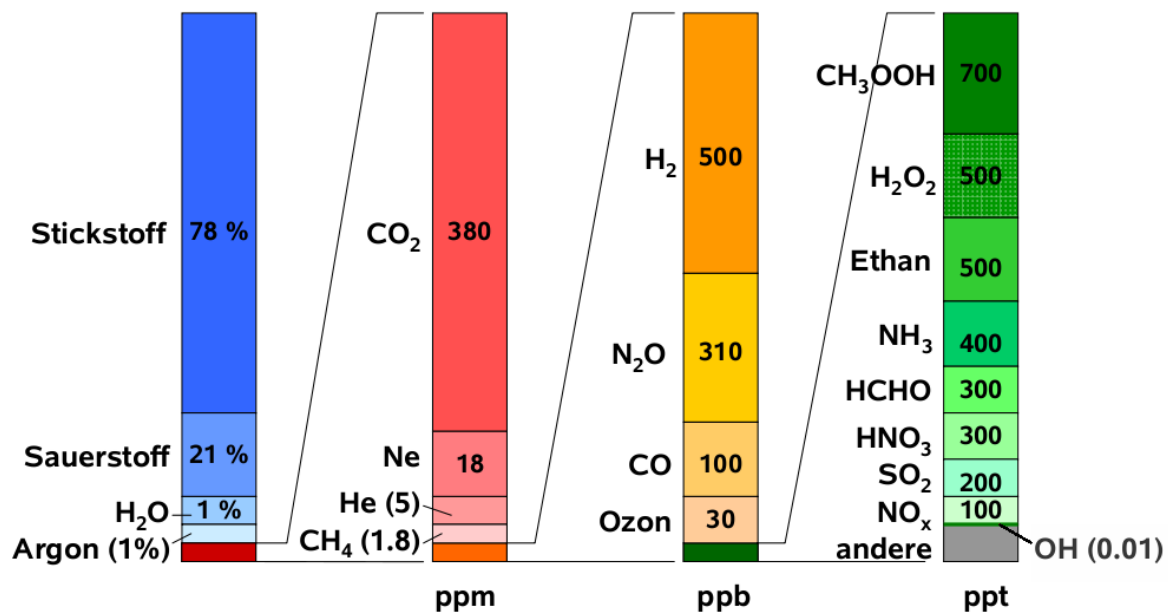


Abbildung 1.1 Zusammensetzung troposphärischer Luft; gestapelt und nach Mischungsverhältnissen sortiert. Die in den Säulen ppm, ppb und ppt angegebenen Werte repräsentieren Richtwerte und unterliegen natürlich und anthropogen verursachten Schwankungen. Aus der Vorlesung „Einführung in die Atmosphärenphysik“ und mit freundlicher Genehmigung von R. Koppmann.

1.2 Flüchtige organische Verbindungen – VOC

Eine einheitliche wissenschaftliche oder internationale Definition des Begriffes „flüchtige organische Verbindung“ (*engl.: Volatile Organic Compound, VOC*) liegt derzeit nicht vor. Daher folgt diese Arbeit den von Williams und Koppmann (2007) vorgeschlagenen Eingrenzungen.

Zu den flüchtigen organische Verbindungen zählen grundsätzlich alle leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe (z.B. Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten) mit bis zu 15 Kohlenstoffatomen, mit einem Siedepunkt bis zu 260 °C bei Atmosphärendruck und einem Dampfdruck über 10 Pa bei 25 °C.

Die leichteste Komponente dieser Gruppe, das Methan (CH₄), nimmt durch sein Klimapotential, erhöhtes Vorkommen und seine mannigfaltigen Quellen eine gesonderte Rolle in der Atmosphärenforschung ein. Möchte man gesondert darauf hinweisen, dass nur VOC ohne Methan betrachtet werden, dann wird diese Gruppe, vorrangig im deutschen Sprachgebrauch, als NMVOC (Nicht-Methan VOC) bezeichnet. Internationaler ist die Bezeichnung NMHC (*engl.: Non-Methane HydroCarbons*).

Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit ist die ausschließliche Betrachtung sauerstoffhaltiger Kohlenwasserstoffe (z.B. Aldehyde, Ketone, Alkohole, Carbonsäuren). Für Komponenten dieser Gruppe ist die Abkürzung OVOC (*engl.: Oxygenated VOC*) gebräuchlich.

1.2.1 Bedeutung der VOC in der Atmosphäre

„Die VOC sind der Brennstoff, der die oxidative atmosphärische Photochemie antreibt“, übersetzt nach Williams und Koppmann (2007). Wie bereits erwähnt sind VOC Spurenstoffe im atmosphärischen Gasgemisch und daher nur in sehr geringen Mischungsverhältnissen vorhanden. Ausnahmen können selbstverständlich Orte der Emission sein. Eine weitere Einteilung der VOC lässt sich durch die Quelle der Emission selbst vornehmen. Emissionen aus der Umwelt werden aufgrund des fehlenden menschlichen Einflusses als biogen bezeichnet. Industrielle Abgase und entstehende Verbrennungsprodukte fossiler Brennstoffe werden als anthropogene Emissionen, als vom Menschen herbeigeführte Stoffe, eingestuft. Biogen emittierte VOC können unter anderem als Botenstoffe und Kommunikationsmedium einzelner Pflanzen dienen (Clavijo McCormick et al., 2012), wohingegen anthropogen emittierte VOC oftmals karzinogen wirken (z. B. Bundesinstitut für Risikobewertung, 2012, Benzol).

1.2.2 Quellen und Senken von VOC

Flüchtige organische Verbindungen sind in unserer Umwelt vielfältig vorhanden. Dynamische Prozesse der unteren Troposphäre sorgen für eine schnelle und stetige Durchmischung der Luftmassen und transportieren die VOC vom Ort ihrer Emission weg. Photochemische sowie photolytische Prozesse steuern den stetigen Abbau der VOC. Die Analyse von quellfernen Proben enthält daher in der Regel eine VOC-Mischung aus verschiedenen Quellen mit nunmehr geringeren Mischungsverhältnissen. Die Aufschlüsselung nach rein biogenen oder anthropogenen Bestandteilen ist erschwert und eine eindeutige Zuordnung nicht mehr möglich, zumal beinahe jede Substanz anthropogen sowie biogen emittiert wird, wenn auch in unterschiedlichen Konzentrationen.

Biogene Emissionen von VOC finden überwiegend durch Pflanzen in Wäldern und Landwirtschaft statt. Der typische Waldgeruch ist ein Mix aus einer Vielzahl von Monoterpenen und Sesquiterpenen, deren Grundbaustein das Isopren ist. Isopren ist das am häufigsten auftretende biogene VOC, allerdings bedingt durch schnelle atmosphärische Abbauprozesse am Tag und in der Nacht mit einer Lebensdauer von 1 bis 2 Stunden auch sehr kurzlebig (Williams und Koppmann, 2007; Atkinson, 2000).

Anthropogene Umwelteinflüsse kommen größtenteils aus Verbrennungsanlagen. Besonderes (politisches) Augenmerk wird dabei auf die Substanzen Benzol, Toluol und Xylol (BTX) gelegt, da diesen eine krebserregende Wirkung eingestanden wird und deren Emission daher einer stetigen Überwachung unterliegt. Alle drei Verbindungen werden aus Erdöl gewonnen und dienen der chemischen Industrie als Lösungsmittel und sind darüber hinaus Ausgangsprodukte bei der Synthese einer Vielzahl organischer Verbindungen, u. a. in Produkten der pharmazeutischen Industrie. Im Kraftstoff beigemischt, erhöht Benzol die Klopfestigkeit in Ottomotoren und Toluol sowie Xylol erhöhen die Oktanzahl im Benzin. Durch Photooxidation tragen sie auch zum Problem Sommersmog bei. Zu den anthropogenen Emissionen zählen

auch die von menschlicher Hand initiierten Verbrennungen von Pflanzenmaterial, wie z. B. Brandrodungen.

Wichtigste Senke von VOC ist der atmosphärische Abbauprozess durch Reaktion mit dem freien OH-Radikal. Wie komplex der gesamte Vorgang ist, wird anhand von Abbildung 1.2 (entnommen aus Le Bras, 2003) versucht zu verdeutlichen. Einstiegspunkt in den katalytischen Abbauprozess ist die Oxidation der VOC durch OH und die Addition von Luftsauerstoff (O_2). An die bei dieser Reaktion entstandenen Peroxyradikale (RO_2) greift ein Stickoxidkreislaufprozess an, an dessen Ende die Entstehung von Ozon (O_3) steht. Dieser Prozess ist bei der Bildung von bodennahem Ozon, dem Sommersmog, entscheidend. Kraftstoffverbrennungsemissionen, die Stickoxide und VOC enthalten, bereiten die Basis der Sommersmogbildung. Aus der Reaktion des Peroxyradikals mit dem Stickoxid (NO) geht ein Alkoxyradikal (RO) hervor. Das Alkoxyradikal reagiert mit Sauerstoff zu einer entsprechenden Carbonylverbindung und einem Perhydroxyl-Radikal (HO_2), welches wiederum durch NO zu OH abgebaut wird. Das am Ende gebildete OH-Radikal ersetzt das am Beginn der Reaktionskette aufgebrauchte Radikal, womit der katalytische Kreislauf geschlossen ist. Der hier beschriebene Kreislauf ist eine starke Vereinfachung der tatsächlichen Prozesse, die je nach Ausgangsprodukt — gesättigtes, ungesättigtes oder sauerstoffhaltiges VOC — unterschiedlich ablaufen. Der Abbau der VOC durch Reaktion mit OH findet jedoch nur am Tage statt, da OH hauptsächlich durch Photolyse von Ozon und Wasser gebildet wird. Eine weitere Abbaureaktion erfolgt in der Nacht durch das NO_3 -Radikal, welches nur bei Abwesenheit von Lichteinfall stabil ist. Chemische Reaktionen mit NO_3 laufen langsamer ab als mit OH, weshalb die VOC nachts eine längere mittlere Lebensdauer zeigen. Die mittlere Lebensdauer eines VOC entspricht der Verweildauer in der Atmosphäre die nötig ist, bis sich die Ausgangskonzentration der Substanz auf den $1/e$ -Bruchteil verringert hat. Die Lebensdauer ergibt sich aus der Konzentration des Reaktanten und des Reaktionsratenkoeffizienten mit dem VOC. Weitere Abbauprozesse ergeben sich durch Reaktionen mit Ozon oder durch rein photolytische Prozesse. Der Abbau durch Ozon ist für Alkene und gesättigte Carbonylverbindungen von relevanter Bedeutung. Alkane, Alkine und aromatische Kohlenwasserstoffe weisen zu geringe Reaktionsgeschwindigkeiten mit Ozon auf. Für diese Stoffe dominiert der atmosphärische Abbau durch OH. Weitere Senken für VOC bilden die nasse und trockene Deposition. Bei der nassen Deposition werden die VOC durch Niederschlag aus der Atmosphäre gewaschen oder von den Ozeanen aufgenommen. Trockene Deposition bezeichnet das Abscheiden der Stoffe auf festen Oberflächen, vornehmlich im Boden. Die Anteile der Senken sind stoffspezifisch. So benennen z. B. Fischer et al. (2012) für ein globales Aceton-Budget den Ozean mit 56 % als Hauptsenke, gefolgt vom Abbau durch OH (23 %), Photolyse (13 %) und trockener Deposition (8 %).

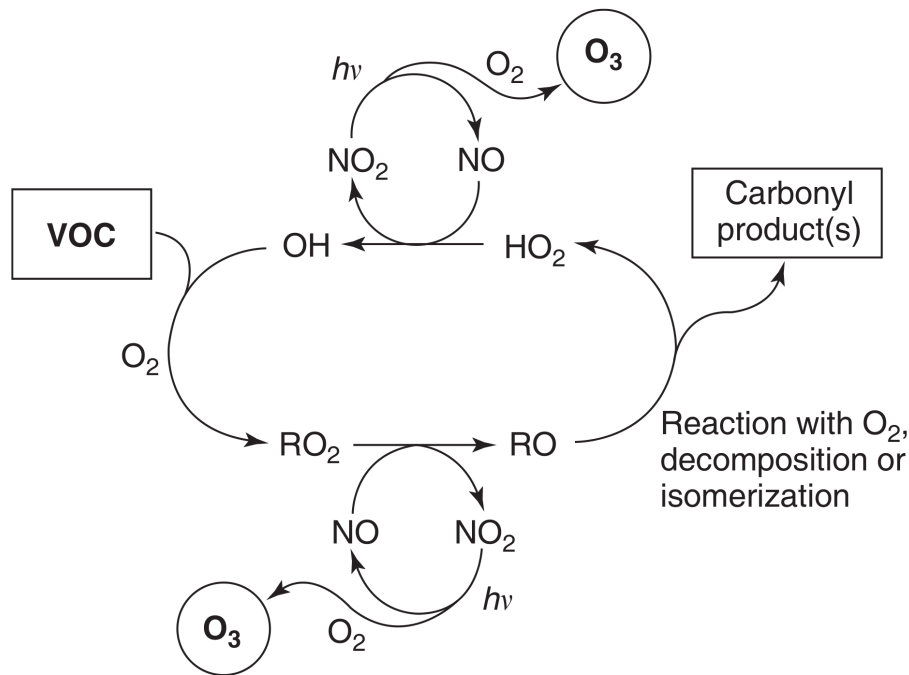


Abbildung 1.2 Dargestellt ist der katalytische Oxidationskreislauf von VOC nach Le Bras (2003). Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

1.2.3 Verhältnis stabiler Isotope in VOC

Die Isotope eines Elementes X mit Protonenzahl p unterscheiden sich anhand der Anzahl ihrer Neutronen n im Atomkern. Die Benennung eines Isotopes erfolgt durch die Massenzahl m , die als Exponent dem Elementsymbol vorangestellt wird, mX .

CO_2 -Isotopologe

Die Analyse der VOC hinsichtlich ihrer Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope erfolgt nur indirekt über die Detektion von CO_2 . Dazu ist es nötig, die VOC möglichst vollständig zu verbrennen, wobei der ursprüngliche Kohlenwasserstoff in Kohlendioxid und Wasser verbrannt wird. Die vorher im VOC enthaltene Isotopeninformation ist nun vollständig in das CO_2 übergegangen, welches im Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) detektiert wird. Bei der Auswertung der Messungen müssen daher nicht nur die möglichen Isotope von Kohlenstoff und Sauerstoff berücksichtigt werden, sondern auch die sich daraus ergebenden Kombinationsmöglichkeiten, die sogenannten Isotopologe. Dies sind Stoffe mit gleicher Summenformel, die sich durch eine verschiedene Isotopenzusammensetzung auszeichnen.

Tabelle 1.1 Aufgelistet sind die möglichen Kohlenstoff/Sauerstoff-Kombinationen aus den jeweiligen stabilen Isotopen zur Bildung von CO₂-Isotopologen mit zugehöriger ganzzahlig gerundeter Massenzahl. Die möglichen Kombinationen erlauben Massenzahlen im Bereich von 44–49. Die zugehörigen relativen Häufigkeiten sind bei Zyakun und Schidlowski (1997) aufgeführt.

Massenzahl	Kohlendioxidisotopolog
44	¹² C ¹⁶ O ₂
45	¹³ C ¹⁶ O ₂ , ¹² C ¹⁶ O ¹⁷ O
46	¹³ C ¹⁶ O ¹⁷ O, ¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O, ¹² C ¹⁷ O ₂
47	¹³ C ¹⁶ O ¹⁸ O, ¹³ C ¹⁷ O ₂ , ¹² C ¹⁷ O ¹⁸ O
48	¹³ C ¹⁷ O ¹⁸ O, ¹² C ¹⁸ O ₂
49	¹³ C ¹⁸ O ₂

Kohlenstoff liegt in den bekannten Isotopen ⁸C bis ²²C vor, wobei lediglich die zwei Isotope ¹²C mit einer relativen Häufigkeit von 98,9 % und ¹³C (1,1 %) stabil¹ sind. Sauerstoff bildet Isotope von ¹²O bis ²⁶O, mit den drei stabilen Isotopen ¹⁶O (99,792 %), ¹⁷O (0,038 %) und ¹⁸O (0,2 %).

Daraus ergeben sich für die Bildung von Kohlendioxid mehrere mögliche Isotopologe mit Kombinationen aus stabilen Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopen. Der resultierende Massenzahlenbereich der CO₂-Isotopologe erstreckt sich von 44 bis 49. In Tabelle 1.1 sind die Kombinationsmöglichkeiten der stabilen CO₂-Isotopologe mit ihren zugehörigen Massenzahlen aufgeführt. Anzumerken ist, dass die CO₂-Verbindungen mit den Massenzahlen 47, 48 und 49 für die spätere Isotopenanalyse nicht weiter relevant sind. Ihre gesamte relative Häufigkeit im CO₂-Verbund beläuft sich auf ungefähr 0,005 % und ist somit statistisch nicht mehr signifikant. Eine Aufstellung der relativen Häufigkeitsverteilung, erhoben aus statistischen Betrachtungen, ist bei Zyakun und Schidlowski (1997) gegeben.

Die Angabe der Massenzahl anstelle der eigentlichen molekularen Massen ist in diesem Zusammenhang zweckmäßig. Zwar ist z. B. der Massenunterschied der beiden Isotopologe ¹²C¹⁶O¹⁷O (Masse: 44,9932 u) und ¹³C¹⁶O₂ (Masse: 44,9940 u) deutlich, doch kann das hier im Versuch verwendete Sektorfeldmassenspektrometer die geforderte Auflösung zur spektroskopischen Trennung von ca. 56.000 nicht aufbringen. Tatsächlich beträgt die Auflösung des verwendeten Gerätes bei den gemessenen Spuren ungefähr $R \approx 125$. Dies scheint nicht viel, reicht jedoch bei weitem aus, um die Komponenten mit Masse-zu-Ladungsverhältnissen von m/z 44 bis m/z 46 sauber voneinander zu trennen. Das Spektrometer misst demnach in jeder Massenspur die darin auftretenden Isotopologen, wobei die Signale der Massenspuren 45 ganz klar durch das Molekül mit ¹³C und bei der Massenspur 46 durch jenes mit ¹⁸O dominiert werden. Da hier jedoch für die Berechnung der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope

¹Unter den instabilen Kohlenstoffisotopen ist das durch die Radiocarbonmethode bekannt gewordene ¹⁴C mit einer Halbwertszeit von 5730 Jahren das mit Abstand langlebigste. Seine relative Häufigkeit beträgt jedoch nur 10⁻¹⁰ % und kann daher bei der Analyse stabiler Kohlenstoffisotope vernachlässigt werden.

nur solche CO₂-Isotopologe mit ¹³C relevant sind, müssen die in den Massenspuren 45 und 46 auftretenden Sauerstoffisotope durch statistische Betrachtungen herausgerechnet werden. In der Arbeit von Santrock et al. (1985) findet sich eine solche Herangehensweise, die eine Weiterentwicklung der von Craig (1957) vorgestellten Methode ist.

δ-Notation

Zur Angabe des Isotopenverhältnisses reicht es nicht aus, einfach das Verhältnis aus schwerem zu leichtem Isotop anzugeben. Um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, fehlt es an der Angabe eines Referenzpunktes. Dieser Anker sollte sich immer auf einen zertifizierten Standard der IAEA (*engl.: International Atomic Energy Agency*) beziehen. In der Regel gibt es bei weitem nicht genug Ausgangsmaterial, um die vielen interessierten Laboratorien weltweit mit einer Abfüllung des Originalstandards zu versorgen. Es ist daher üblich, praktikabel und kostengünstiger, einen isotopisch unveränderlichen Sekundärstandard herzustellen, der gegenüber dem Ausgangsmaterial geeicht wird. Die isotopische Analyse der Probe im Labor erfolgt gegen den Sekundärstandard.

Das Isotopenverhältnis, abgekürzt mit δ^mX , wobei m für die Massenzahl des zu untersuchenden Isotops steht, berechnet sich aus

$$\delta^mX = \left(\frac{({}^mX/{}^nX)_{\text{Probe}}}{({}^mX/{}^nX)_{\text{Standard}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰} \quad (1.1)$$

und wird, wegen der üblicherweise kleinen Abweichungen zu den jeweiligen relativen Häufigkeiten, in Promille angegeben. In Gleichung 1.1 steht n für die Massenzahl des Isotops des Elements X , welches die größte relative Häufigkeit im natürlichen Vorkommen aufweist. Im Sprachgebrauch wird diese spezielle Art des Isotopenverhältnisses als Delta-Wert bezeichnet.

In der Umweltanalytik (Atmosphärenphysik, -chemie, Geologie, Klimapaläontologie etc.) werden bislang Verhältnisse stabiler Isotope von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel untersucht. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich ausschließlich auf die Analyse und Untersuchung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses $\delta^{13}\text{C}$ in leichtflüchtigen organischen Verbindungen.

V-PDB

Die Bestimmung von Verhältnissen stabiler Isotope erfordert die Angabe eines Referenzpunktes, um allgemeine Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Für das Kohlenstoffverhältnis ¹³C/¹²C ($\delta^{13}\text{C}$) ist das gegenwärtig der Vienna-PeeDee Belemnite, kurz V-PDB. Dieser ist ein Äquivalent zum nicht mehr existenten PDB, der aus fossilen Überresten des *Belemnitella americana*, einem kreidezeitlichen Kopffüßer, gewonnen wurde. Gefunden wurden die Fossilien in der PeeDee Region in South Carolina, USA. Das besondere an diesem Fossil ist, dass

es den bis dahin größten Anteil an ^{13}C hatte, der je gefunden wurde. Dies gilt auch noch für heutige Messungen, weshalb die gegenwärtig gemessenen Kohlenstoffisotopenverhältnisse auf der V-PDB Skala durchweg negativ sind.

1.2.4 Kinetischer Isotopieffekt

Der Kinetische Isotopieffekt (KIE) beschreibt das Verhältnis zweier Reaktionsratenkonstanten $^{\text{R}}k_{\text{mX}}$ und $^{\text{R}}k_{\text{nX}}$, die bei einer chemischen Reaktion der Substanz X mit einem Reaktanten R bestehen. Das mit größerer natürlicher Häufigkeit vorkommende Isotop trägt wieder den Exponenten n . Die bei atmosphärischen Prozessen wichtigsten Reaktanten sind das Hydroxyl-Radikal (OH), Ozon (O_3) und Nitrat (NO_3).

$$\text{KIE} = \frac{^{\text{R}}k_{\text{nX}}}{^{\text{R}}k_{\text{mX}}} \quad (1.2)$$

Wie schon beim Isotopenverhältnis, ist auch hier die relative Abweichung gering und die Angabe in Promille zweckmäßig. Von daher wird die Epsilon-Notation eingeführt, die den KIE überführt in:

$$\varepsilon_{\text{R}} = \left(\frac{^{\text{R}}k_{\text{nX}}}{^{\text{R}}k_{\text{mX}}} - 1 \right) \times 1000 \text{‰} . \quad (1.3)$$

Auf die Angabe der Substanz bei ε wird verzichtet, da sich diese Information in der Regel aus dem Kontext ergibt.

Modellberechnungen von Stein und Rudolph (2007) zeigen, dass die die Isotopenverhältnisse atmosphärischer VOC bestimmenden Prozesse konzeptionell in zwei Komponenten unterteilt werden können: Das Isotopenverhältnis der Quellemission und die Isotopenfraktionierung durch Abbauprozesse. Dieses Separationskonzept bietet eine objektive und quantitative Möglichkeit der Unterscheidung zwischen Mischungsprozessen und atmosphärischen Reaktionen als Ursprung der Änderungen in VOC-Mischungsverhältnissen. Im Speziellen zeigen ihre Berechnungen, dass Vergleiche zwischen Isotopenverhältnissen und Mischungsverhältnissen Rückschlüsse darauf erlauben, ob Veränderungen des Mischungsverhältnisses durch Mischungsprozesse oder durch atmosphärisch bedingte Abbauprozesse dominiert werden.

1.2.5 Photochemisches Alter

Die Bestimmung des photochemischen Alters einer Substanz innerhalb einer Luftmasse unter Berücksichtigung isotopischer Verhältnisse basiert auf den Überlegungen von Rudolph und Czuba (2000). Die von ihnen erarbeitete Gleichung verknüpft die Änderung des Isotopenverhältnisses mit der atmosphärischen Verweildauer dieser Substanz. Ausgangspunkt ist die Behauptung, dass die Änderung des δ -Wertes über den Zeitraum t einzig durch die pho-

tochemische Reaktion mit einem Reaktanten, hier ist es OH, hervorgerufen wird. Andere dynamische Effekte, wie z. B. Verdünnung, werden bei der von Rudolph und Czuba vorgestellten Methode nicht berücksichtigt. Aus der Differenz der gemessenen Isotopenverhältnisse der beobachteten Substanz, der Konzentration von OH und der Ratenkonstanten sowie dem kinetischen Isotopieeffekt bezüglich der Reaktion des VOC mit OH ergibt sich die Gleichung:

$$t \cdot [\text{OH}] = \frac{{}^t\delta^{13}\text{C} - {}^0\delta^{13}\text{C}}{\varepsilon_{\text{OH}} \cdot {}^{\text{OH}}k_{12}\text{C}} \quad (1.4)$$

Neben dem Abbauprozess mit OH sind auch Reaktionen mit O₃ und NO₃ denkbar. Für solche Reaktionen müssen entsprechende Konzentrationen, Ratenkonstanten und KIEs gewählt werden. Sofern der atmosphärische Abbau durch den gewählten Reaktanten die dominierende Senke dieser Substanz darstellt, lässt sich nach Gleichung 1.4 das photochemische Alter t der Substanz bestimmen. Das ermittelte photochemische Alter der Einzelsubstanz erlaubt zudem eine Abschätzung des photochemischen Alters der sie beinhaltenden Luftmasse.

1.2.6 Keeling Plot

Bei einem klassischen Keeling Plot wird das Isotopenverhältnis über dem inversen Wert der Substanzkonzentration aufgetragen. Diese Darstellungsart basiert auf der von Keeling (1958) durchgeführten Arbeit und ermöglicht Aussagen über atmosphärische Mischungsvorgänge. Grundidee ist die Massenerhaltung beim Kohlenstoffaustausch zwischen zwei Reservoirs. Erfolgt die Emission eines Stoffes mit einem festen Kohlenstoffisotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}_Q$ von einer Quelle in die Atmosphäre mit einem isotopischen Grundgehalt $\delta^{13}\text{C}_A$ dieser Substanz, dann verhält sich die Änderung des Isotopenverhältnisses linear zur reziproken Konzentration. Der Ordinatenabschnitt der Regressionsgeraden entspricht bei dieser Auftragung dem im Allgemeinen unbekanntem Quellwert $\delta^{13}\text{C}_Q$. Die bei Keeling eingeführte Methodik, die im Speziellen die Zusammenhänge bei Kohlenstoffdioxid untersucht, lässt sich auf die Interpretation von $\delta^{13}\text{C}$ -Werten und Mischungsverhältnissen bei VOC-Messungen übertragen.

2 Messverfahren

Dieser Abschnitt beinhaltet eine Beschreibung über die zur Analyse von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in VOC in der Atmosphärenphysik der Bergischen Universität Wuppertal stehende Messapparatur: der gekoppelte Versuchsaufbau aus Gaschromatograph, Verbrennungsofen und Isotopenverhältnismassenspektrometer, kurz GC–C–IRMS (*engl.: Gas Chromatography Combustion Isotope Ratio Mass Spectrometry*). Die Bezeichnung GC–C–IRMS ist dabei gleichbedeutend für Geräte wie für Messmethode. Eine umfassende Beschreibung der Prinzipien der GC–C–IRMS Analysemethode und eine Auswahl von Anwendungsmöglichkeiten in den verschiedenen Zweigen der Wissenschaft ist bei Meier-Augenstein (1999) gegeben. Ähnliche zu dem hier verwendeten Versuchsaufbau sind bei Iannone et al. (2007) und Spahn (2009) beschrieben.

Fachliteratur kann und soll dieses Kapitel nicht ersetzen, daher wird zur Vertiefung der Materie ausdrücklich auf das intensive Studium einiger Standardwerke hin verwiesen. Dazu zählen zur Theorie und Funktionsweise der Gaschromatographie das von Leibnitz und Struppe (1984) verfasste Buch „Handbuch der Gas–Chromatographie“ und gleichsam für die Massenspektrometrie das umfassende Werk „Mass Spectrometry – A Textbook“ von Gross (2004).

Ein prinzipieller Messablauf zur Bestimmung von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in VOC mittels GC–C–IRMS umfasst vier Schritte:

- Sammlung und Aufbewahrung der Luftprobe aus und in der Gasphase,
- Ausfrieren der VOC aus der Luftprobe in einem thermischen Desorptionssystem,
- Trennung des Gemisches der VOC in einem Gaschromatographen und
- Analyse des Kohlenstoffisotopenverhältnisses der getrennten Komponenten in einem Sektorfeldmassenspektrometer.

In den nächsten Abschnitten werden kurz die einzelnen Komponenten des Aufbaus beschrieben und wichtige Messprinzipien erläutert. Weiterführende Messstrategien und Parameteranpassungen folgen im Abschnitt 2.7 zur Methodenoptimierung.

2.1 Probensammlung

Die zu analysierenden Luftproben werden *in situ* in geeigneten Behältern gesammelt und in diesen bis zu Auswertung im Labor gelagert. Dies hat mehrere Gründe. Zum einen ist der GC–C–IRMS Aufbau nicht als mobiles Messgerät konzipiert und somit nach derzeitigem technischen Stand nicht als klassisches *in situ* Gerät einsetzbar. Allein die Zeit der kompletten Probenanalyse von etwa 3 Stunden inklusive der Probenvorbereitung disqualifiziert das Gerät zum direkten Einsatz auf fliegenden Plattformen. An der Bergischen Universität Wuppertal wurden daher eigens automatisierte Sammler in modularer Form entwickelt, die sowohl für den bodengebundenen Gebrauch als auch für die Verwendung auf Flugzeugen und dem Zeppelin NT geeignet sind. Für die in Kapitel 4 beschriebene Messkampagne kam der Luftprobensammler ZEBIS (*engl.: ZEppelin Based Isotope Sampler*) zum Einsatz, allerdings unter dem Namen CBIS, wegen der Nutzung auf einer CASA.

2.1.1 Probenbehälter

Die während dieser Arbeit verwendeten Sammelbehälter sind SilcoCans™ der Firma Restek (Restek Corporation, Bellfonte, PA, USA) mit sechs Liter Volumeninhalt. Die Innenwände der Behälter wurden mit dem Siltek® Verfahren behandelt, wodurch sie extrem hydrophob und inert sind, und chemische Reaktionen an und mit der Oberfläche vermieden werden. Kohlenwasserstoffhaltige Proben bleiben für mindestens 15 Tage (Herstellerangabe) stabil.

Befüllt werden die SilcoCans™ in der Regel mit einem Druck von bis zu 4 bar, wobei der Fülldruck immer abhängig ist sowohl vom Befüllungsort, insbesondere dem Luftdruck an diesem Ort, als auch von der verwendeten Trägerplattform. So erlauben z. B. Sicherheitsaspekte an Bord des Zeppelin NT nur einen Fülldruck von bis zu 3 bar. Ein weiterer Faktor der Probennahme ist die Füllzeit. Diese ist ebenfalls abhängig vom Luftdruck sowie der Leistungsstärke der verwendeten Kompressoren. Bei der Beurteilung der räumlichen Ausdehnung aus der heraus die Probe entnommen wurde, gehen Füllzeit und Geschwindigkeit der Trägerplattform ein. Der Zeppelin erlaubt ortsfeste Raumpunktmessungen als auch Lagrange-Experimente und ermöglicht somit die punktuelle Messung einer Luftmasse, relativ unabhängig von der Füllzeit. Bei der Probensammlung an Bord eines Flugzeuges ist der Status einer Punktmessung nicht mehr gegeben. Für eine typische Flugzeuggeschwindigkeit von 300 km/h und einer Integrationszeiten von 6 Minuten ergibt sich ein Luftpaket mit der Länge von 30 km aus dem heraus die Probe entnommen wurde.

Der Probensammler ZEBIS (und auch CBIS) kann maximal mit zwei Modulen mit jeweils vier SilcoCans™ bestückt werden. Ein Austausch der Module ist während eines Messfluges in der Regel nicht möglich.

2.1.2 Dynamisches Gasmischsystem

Eine Möglichkeit der Simulation einer Probe zu Test- und Charakterisierungszwecken des gesamten Aufbaus bietet das dynamische Gasmischsystem (DGS). Die Probe wird dabei aus einem vorhandenen Laborstandard (siehe auch Abschnitt 2.5 zu den Gasstandards) und einem Verdünnungsgas zusammengemischt.

Das DGS wurde von M. Krebsbach aus der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal entworfen. Aufbau und Funktionsweise sind in der Bachelorarbeit von Hembeck (2008) dokumentiert.

Wie bereits angedeutet, lässt sich durch das DGS ein mit festen Konzentrationen vorliegender Laborstandard mit einem Verdünnungsgas mischen. Als Verdünnungsgase eignen sich Stickstoff oder synthetische Luft (KW frei). Während der zahlreichen Analysen der am DGS gemischten Proben stellte sich heraus, dass der Reinheitsgrad der verwendeten Mischgase starken Schwankungen unterliegt. Die beobachteten Verunreinigungen mögen für andere Anwendungen als die der Gaschromatographie als marginal angesehen werden, doch sind sie gerade bei der Analyse von kohlenwasserstoffhaltigen Spurenstoffen signifikant störend. Die Flaschen mit Stickstoff erschienen hier tendenziell häufiger und stärker kontaminiert als Flaschen mit synthetischer Luft, weshalb letztendlich als Mischgas ausschließlich synthetische Luft zum Einsatz kam. Zur weiteren Verbesserung der Reinheit des Mischgases wurde eine Gasreinigungskartusche von Restek (Modell-Nr.: 22022) zwischen Gasversorgung und DGS eingebaut.

Die Gasflüsse von Laborstandard und Mischgas werden durch voneinander unabhängige Flussregler (Bronkhorst Mättig GmbH, Kamen, Deutschland) gesteuert, wobei für das Mischgas zwei Regler für einen trockenen und befeuchteten Gasstrom vorgesehen sind. Die Ansteuerung der Regler erfolgt über eine Controller-Box oder die PC Softwarepakete FlowDDE und FlowPlot. Letztere ermöglichen die Datenaufzeichnung der geregelten Flüsse. Aus der Mischgaszuleitung werden bis zu zwei Teilflüsse entnommen. Der Regler *FlowBus A* kontrolliert den trockenen Mischgasstrom, während über *FlowBus B* der befeuchtete Fluss geregelt wird. Das gewählte Verhältnis der beiden Flüsse bestimmt die spätere relative Feuchte der Probe. Die Anfeuchtung des Mischgases erfolgt in einer mit Reinstwasser befüllten Waschflasche. Das Verdünnungsgas, trocken oder befeuchtet, wird in der Glasmaus mit dem Laborstandard vermischt, welcher über *FlowBus C* geregelt wird. Abschließend wird die Feuchtigkeit der gemischten Probe durch ein in den Luftstrom hineinreichendes Hygrometer gemessen. Feuchte- und Temperaturdaten werden durch die B+B Thermo-Log Software erfasst.

Aus den gewählten Flüssen an den Reglern und dem bekannten Mischungsverhältnis der einzelnen Komponenten im Laborstandard lässt sich leicht das Mischungsverhältnis in der gemischten Probe ermitteln und regulieren. Für das Mischgas können Flüsse mit einigen wenigen Litern pro Minute eingegeben werden, der Fluss des Standards ist begrenzt auf maximal $20 \text{ m}\ell_{\text{n}}/\text{min}$ einstellbar.

2.2 Probenanreicherung

Als Anreicherung der Probe ist die Herausnahme der in der gesammelten Luft enthaltenen VOC zu verstehen. Im vorliegenden Fall ist die Anreicherung in drei Schritte gegliedert, wobei das Volumen der Einheit, auf der die VOC angereichert werden, in jedem Schritt sukzessive verkleinert wird.

In einem ersten Prozessschritt wird die Probe durch ein thermisches Desorptionssystem, dem TDSG-L (*engl.: Thermal Desorption System Gerstel – Large*), der Firma Gerstel (Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland), geführt. Dort werden die VOC in zwei Schritten von Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und teilweise vom Kohlenstoffdioxid getrennt, bevor sie auf das Kaltaufgabesystem (KAS) transportiert werden. Von dort wird die Probe im letzten Schritt auf das CTS (*engl.: Cryo Trap System*), einem Teilstück der chromatographischen Trennsäule mit umgebender Kühleinrichtung, gebracht und fokussiert. Die hauptsächliche Separation von Kohlenstoffdioxid aus der Probe erfolgt chromatographisch.

Die einzelnen Geräte und Schritte der Anreicherung werden im Folgenden eingehender erläutert.

2.2.1 Aufbau und Funktionsweise des TDSG-L

Das TDSG-L enthält als Hauptkomponenten fünf Kältefallen (F 1–5), das thermische Desorptionssystem (TDS) sowie drei hydraulisch betriebene Ventile (Vlv 1–3). Der Idealfall sieht vor, dass die VOC aus der Probe allein in dem TDS ausgefroren werden. Nach Möglichkeit werden Bestandteile wie Stickstoff und Sauerstoff gar nicht zurückgehalten, wohingegen andere Anteile wie Wasser und CO₂ in den Fallen verbleiben.

Die Kältefallen und das TDS sind Edelstahlrohre, die durch silanisierte und beheizte 1/8"-Leitungen miteinander verbunden sind. Beheizbare Leitungen werden verwendet, damit sich nach Möglichkeit keine Moleküle aus dem Probenstrom an den Leitungswänden anhaften. Dies gilt insbesondere für polare Stoffe. Die Kältefallen 2 und 3 sind über eine kurze Verbindung miteinander verschweißt, aber dennoch separat heiz- und kühlbar. Das TDS hat ein ungefähres Volumen von 29 cm³ (30 × 11 mm (L×ID)) und ist zusätzlich mit Glasperlen (60/80 Mesh) gepackt. Dadurch wird eine Vergrößerung der Oberfläche erzielt, auf der sich die VOC anreichern können und somit die Effizienz des TDS gesteigert. Die Packung wird von zwei in den Tubus des TDS eingebrachten und ebenfalls silanisierten Rückhaltesieben mit Federn fixiert. Die Kältefallen, sowie das TDS, können von außerhalb hinunter bis zu -30 °C bzw. bis zu -170 °C regelbar mit flüssigem Stickstoff (LN₂) gekühlt werden.

Der Hersteller sieht zwei Modi des Betriebs vor. Einmal ist dies der Anreicherungsmodus und zum anderen der Desorptionsmodus (alternativ auch Transfermodus). Durch einen vorgenommenen Umbau am ausgelieferten Gerät ist nun ein eigenständiger und vom Gaschromatographen entkoppelter Spülmodus der Kältefallen und des TDS verfügbar. Umbau und

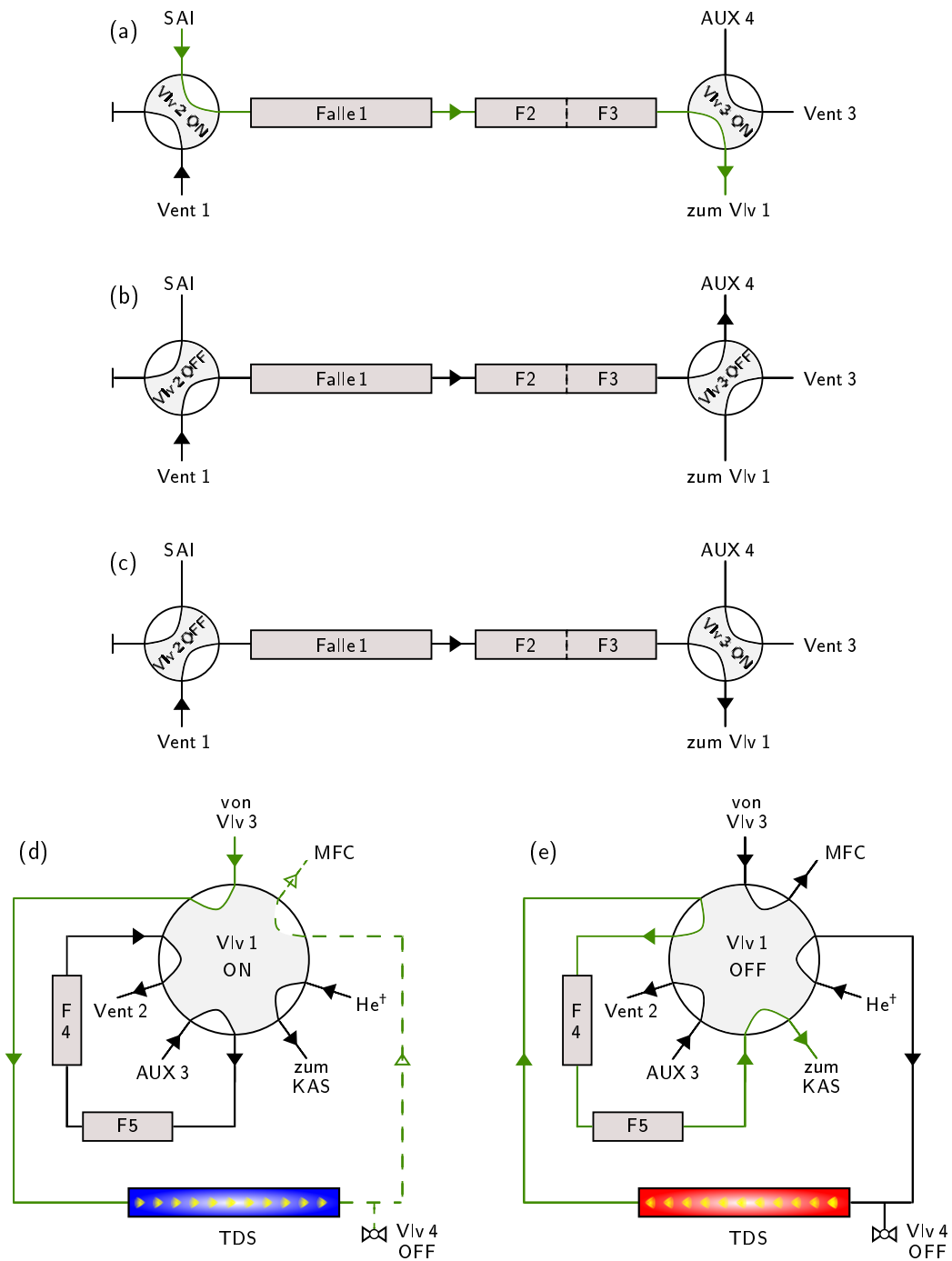


Abbildung 2.1 Schematischer Aufbau mit Ventilstellungen und Gasflüssen im TDSG-L. Die Probenanreicherung erfolgt in Kombination (a), (d). Flüsse, die Probe enthalten, sind grün und mit durchgezogenen Linien dargestellt. Gebrochene Linien weisen auf mögliche Probenreste nach der Anreicherung auf dem TDS hin. Die Desorption, der Probenanfransfer vom TDS zum KAS, erfolgt in Kombination (b), (e). Die Fallen 1–3 werden gespült. Die Transfer-Stellung ist gleichzeitig die Standby-Stellung. Das Ausheizen des TDS und die chromatographische Analyse der Probe erfolgt in Kombination (c), (d). He⁺ bezeichnet die Heliumversorgung des GC. Nähere Einzelheiten siehe Text.

Auswirkungen auf die Chromatographie werden separat in Abschnitt 2.7.1 auf Seite 26 vorgestellt.

Im Anreicherungsmodus (Ventile 1–3 auf Position *ON*; Fig. (a) und (d) in Abbildung 2.1) wird die Luftprobe mittels einer Scroll-Pumpe durch den Probeneinlass (*engl.: Sample Air Inlet, SAI*) angesaugt. In den Kältefallen 1–3 werden zunächst große Teile des im Probenstrom vorhandenen Wassers ausgefroren. Ein Verlust von VOC an dieser Stelle wird nicht ausgeschlossen. Im gekühlten TDS werden dann die VOC, das restliche Wasser und CO₂ aufkonzentriert. Nicht ausgefrorene Bestandteile werden durch die Scroll-Pumpe abgesaugt. Ein zwischen TDS und Pumpe geschalteter Massenflussregler (*engl.: Mass Flow Controller, MFC*) detektiert diesen Restgasstrom. Aus diesem Signal wird das verwendete Probenvolumen aufsummiert.

Im Desorptionsmodus (Ventile 1–3 auf Position *OFF*; Fig. (b) und (e)) wird das TDS geheizt und mit dem Trägergas Helium gespült. Die Fallen 1–3 sind derweil vom Probenkreislauf abgeschnitten, werden aufgeheizt und gespült. Das Helium-Proben-Gemisch aus dem aufheizenden TDS gelangt nun durch die Kältefallen 4 und 5, in denen nochmals Wasser und teilweise CO₂ ausgefroren werden. Auch an dieser Stelle wird ein weiterer Verlust von VOC nicht ausgeschlossen. Nach den Fallen 4–5 verlässt der Probenstrom das TDSG-L und geht über auf das vorgekühlte Kaltaufgabesystem (KAS). Die Ventilstellung im Desorptionsmodus entspricht der Stand-by-Position außerhalb des Messbetriebes. Kältefallen, TDS und KAS sind im Stand-by-Modus beheizt und das Ventil 4 ist geöffnet.

Der durch den Umbau neu hinzugewonnene Spülmodus (Ventile 1 und 3 auf Position *ON*, Ventil 2 *OFF*; Fig. (c) und (d)) erlaubt das Ausheizen der Kältefallen 4–5 in einem vom Chromatographen abgekoppelten Gaskreislauf. Das Ausheizen der Fallen 4–5 erfolgt im *Backflush* Verfahren, entgegengesetzt der vorherigen Gasflussrichtung. Somit findet keine weitere Beeinflussung der Probe durch zurückliegende Bauteile statt.

2.2.2 Probenaufgabe mit dem KAS

Die Probenaufgabe auf die chromatographisch aktive Säule im Gaschromatographen geschieht durch ein temperaturgesteuertes septumfreies Injektionssystem, dem Kaltaufgabesystem (KAS), auch CIS (*engl.: Cold Injection System*) genannt. Zum Aufgabesystem gehört auch das CTS (*engl.: Cryo Trap System*), obwohl es sich bereits im Ofenbereich innerhalb des Gaschromatographen befindet. Auf dem CTS wird die Probe ein letztes Mal kryogen fixiert.

Das verwendete KAS 4 (Gerstel GmbH & Co. KG, Mülheim an der Ruhr, Deutschland) ist im Grunde eine verkleinerte Version des TDS, ein auf 30–40 mm mit feinen Glasperlen (80/100 Mesh) gepacktes Glasröhrchen (71 × 2 mm (L×ID)). Fixiert wird die Packung von beiden Seiten mit einem Pfropfen aus Glaswolle. In diesem *Liner* wird die Probe in (0,11 ± 0,02) cm³ aufkonzentriert. Der Transfer der Probe vom TDS zum KAS kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden, die sich durch die Verwendung unterschiedlicher Pa-

parameter am KAS unterscheiden. Eine kurze Darstellung der hier angewandten Modi folgt im Anschluss an diesen Unterabschnitt. Das KAS wird über eine modifizierte pneumatische Steuerung des Gaschromatographen betrieben und der Säulenvordruck (*engl.: Front Inlet Pressure, FIP*) direkt am KAS bestimmt.

Aufgrund der kleinen Ausmaße und verwendeten Materialien mit geringer thermischer Masse lässt sich das KAS mit 12 °C pro Sekunde schnell aufheizen. Ein Aufheizen von -170 °C auf 250 °C erfolgt somit in 35 Sekunden. Allerdings leidet die Chromatographie unter einer direkte Aufgabe der Probe vom KAS auf die Säule. Das komplette Volumen im *Liner* wird bei einem Säulenfluss von 2 ml_n/min nur alle 3 s auf die Säule übertragen. Die Peaks der während dieser Zeit freigesetzten VOC ($\Delta T = 36$ °C) wären demnach um 3 s verbreitert. Die gerade geschilderten Probleme lassen sich weitestgehend durch den Einsatz des CTS lösen. Das CTS besteht aus einem kurzen deaktivierten Säulenstück, befindet sich bereits innerhalb des Gaschromatographen und wird von diesem unabhängig mit LN₂ gekühlt und kann ebenfalls mit 12 °C/s beheizt werden. Das Anreicherungsvolumen im CTS ist abhängig vom inneren Säulenquerschnitt und beträgt hier ungefähr 0,004 cm³. Die Freigabe des während der Heizperiode in die Gasphase überführten Probenvolumens erfolgt nun in Sekundenbruchteilen. Das Austauschen des Volumens im CTS erfolgt bei einem Säulenfluss von 2 ml_n/min während einer Temperatursteigerung von knapp 1,5 °C. Eine zusätzliche Peakverbreiterung durch das Aufgabesystem wird nahezu vermieden.

Splitless Modus

Der *Splitless* Modus bewirkt, dass der Split am KAS geschlossen ist. Der Fluss durch das KAS ist somit auf den eingestellten Säulenfluss begrenzt. Die Übergabe der Probe auf das CTS erfolgt ausschließlich im *Splitless* Modus. Dadurch wird sichergestellt, dass nach Möglichkeit alle im KAS ausgefrorenen Substanzen auf die Säule gelangen.

Auch der Probentransfer vom TDS zum KAS ist im *Splitless* Modus möglich. Da der Fluss durch das TDS jedoch durch den Säulenfluss begrenzt ist, dauert der Austausch des TDS Volumens länger als wenn der Split geöffnet und der Fluss höher eingestellt ist. Die Auswirkungen des TDS–KAS Transfers im *Splitless* Modus auf die Chromatographie werden in Abschnitt 2.7.2 diskutiert und mit der Übergabemethode im *Solvent Vent* Modus verglichen.

Solvent Vent Modus

Dieser Modus ist eigentlich dazu gedacht, bei einer flüssigen Injektion der Probe in das KAS das verwendete Lösungsmittel weitestgehend hinauszuspülen. Dazu ist beim Start der Methode (des GC) der Split geöffnet und das KAS kann mit einem größeren Fluss als dem Säulenfluss gespült werden. Bei geschlossenem Split (Ende der Vent–Zeit), kann die Probe verlustfrei auf die Säule übertragen werden. Ist das KAS genügend ausgeheizt, ermöglicht

der *Purge Flow* zur eingestellten *Purge Time* ein erneutes Spülen des KAS – eine Art Endreinigung, die bei hoher Temperatur und mit hohem Fluss durchgeführt werden sollte.

Obwohl die Proben hier ausschließlich gasförmig vorlagen, kam der *Solvent Vent* Modus in der vorliegenden Arbeit trotzdem zum Einsatz. Er diente dazu, einen möglichst großen Desorptionsfluss vom TDS zum KAS zu gewährleisten. Indem so das TDS Volumen zügiger ausgetauscht wird, reduziert sich die Analysedauer. Zusätzlich wird durch einen hohen Desorptionsfluss die Desorption der Probe von der TDS-Packung erhöht. Andererseits wird die Haftung auf der Packung des KAS reduziert. In Abschnitt 2.7.2 folgt eine Studie zur Intensitätsabhängigkeit der Probensubstanzen zum gewählten Desorptionsfluss und in Abschnitt 2.7.3 einige Beobachtungen zur Änderungen des Untergrundes bei Aktivierung des *Purge Flows*.

***Pulsed Splitless* Modus**

Der *Pulsed Splitless* Modus verbindet die Möglichkeit der splitlosen Übergabe der Probe vom KAS auf das CTS mit der Option einer Druckstufe zu einem gewählten Zeitpunkt (*Pulse Time*). Zusätzlich wird die Öffnung des Splits durch die Wahl der *Purge Time* zusammen mit der Höhe des Splitflusses (*Purge Flow*) festgelegt.

Die eigentliche Funktion dieser Mode wurde hier nicht benötigt. Er erwies sich jedoch in Kombination mit dem *Ramped Pressure* Modus des GC als nützlich bei der Stabilisierung des *Front Inlet Pressures* nach dem Wechsel von Adsorption auf Desorption.

2.3 Komponententrennung

Unmittelbar nachdem die Probe durch das Aufheizen des CTS auf die Kapillarsäule aufgegeben wird, beginnt der gaschromatographische Trennungsprozess in der Kapillare. Eine zusätzliche Unterstützung der Komponententrennung wird durch ein temperaturabhängiges GC-Programm erzielt. Als Faustregel gilt, je kleiner und leichter das Kohlenwasserstoffmolekül ist, desto früher erreicht es den Säulenausgang. Schwerflüchtigere VOC haben im Allgemeinen eine höhere Retentionszeit.

Das zu untersuchende Probengemisch bildet zusammen mit dem Trägergas die mobile Phase. Die Trennleistung einer Säule hängt unter anderem von der Geschwindigkeit der mobilen Phase ab (bzw. dem Säulenfluss), von Länge und Durchmesser der Säule selbst und von der Dicke der Innenwandbeschichtung, der sogenannten stationären Phase. Die Art der Beschichtung bestimmt desweiteren, ob die Säule speziell für die Trennung polarer oder unpolarer Substanzen ausgelegt ist.

Wird die Probe über die Säule geleitet, stellt sich am Ort der Probe immer eine Gleichgewichtskonzentration von Probenmenge in mobiler und stationärer Phase ein. Diese Gleich-

gewichtsbedingung ist in der Regel stoffspezifisch. Die mit der stationären Phase schwächer wechselwirkenden Substanzen werden zügiger mit der mobilen Phase durch die Säule transportiert und erreichen somit frühzeitiger das Säulenende. Stärker wechselwirkende Substanzen benötigen für ihren Weg über die Säule länger und eluieren somit später. Eine zusätzliche Beeinflussung der Komponententrennung wird durch die Umgebungstemperatur der Säule erzielt. Ein Detektor registriert die bestenfalls einzeln austretenden Probenpeaks. Über der Retentionszeit aufgetragen, der Zeit zwischen Probenaufgabe und Detektion, ergibt dieses Signal das Chromatogramm der Probe.

Der im Versuchsaufbau verwendete Gaschromatograph und die daran direkt angeschlossenen Detektoren werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

2.3.1 Der Gaschromatograph

Der verwendete Gaschromatograph (GC) ist das Modell 6890N der Firma Agilent (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA). Das Herzstück und entscheidender Faktor bei der Komponententrennung eines jeden Gaschromatographen ist die Trennsäule. Im verwendeten GC sind zwei Kapillarsäulen vom Hersteller Restek (Restek Corporation, Bellefonte, PA, USA) in Reihe eingebaut. Eine Rtx-1 der Länge 105 m mit einem Innendurchmesser von 320 μm und unpolare Beschichtung (Dimethylpolysiloxan) mit einer Filmdicke von 3 μm . In Probenflussrichtung hinter der ersten Säule gelegen befindet sich, durch Wahl der Ventilstellung GC-V 1 ON und GC-V 2 ON hinzuschaltbar, eine Rtx-624 von 60 m Länge, ebenfalls mit 320 μm Innendurchmesser, jedoch mit polarer Beschichtung (94% Dimethylpolysiloxan, 6% Cyanopropylphenyl) und 1,8 μm Filmdicke. Durch die Wahl der jeweiligen Ventilstellungen wird zum einen der Probenstrom auf die zweite Säule geleitet und zum anderen festgelegt, welcher Detektorausgang (FID oder MS/IRMS) verwendet wird. Die Anordnung der Säulen und Ventile im GC ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Skizziert sind die Ventilpositionen für die in dieser Arbeit ausgeführten Analysen über die erste Trennsäule. Fig. (a), GC-V 1 ON und GC-V 2 OFF, zeigt die Ventilstellungen und den Probenfluss bei gewähltem Detektorausgang FID. Dies ist die Stand-by-Position. Die zweite Säule und die Leitungen zum Massenspektrometer (MS), Verbrennungsofen und Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) werden mit Helium aus AUX5 versorgt. In der zum FID führenden Leitung ist ein Nadelventil (NV) eingesetzt. Es soll die Restriktion der zweiten Säule simulieren, damit am Ausgang des Ventils GC-V 1 immer der gleiche Säulenfluss vorherrscht. Eine komplette chromatographische Analyse ist in dieser Konfiguration durchführbar, mit Detektion der Probe am FID (siehe z. B. Abschnitt 2.7.2). Bei der Analyse atmosphärischer Proben dient diese Einstellung zur Abscheidung größerer Mengen von in der Probe enthaltenen CO_2 . Fig. (b), GC-V 1 OFF und GC-V 2 OFF, zeigt die Konfiguration, in der der Probenstrom zur weiteren Analyse in Richtung MS und IRMS freigegeben ist.

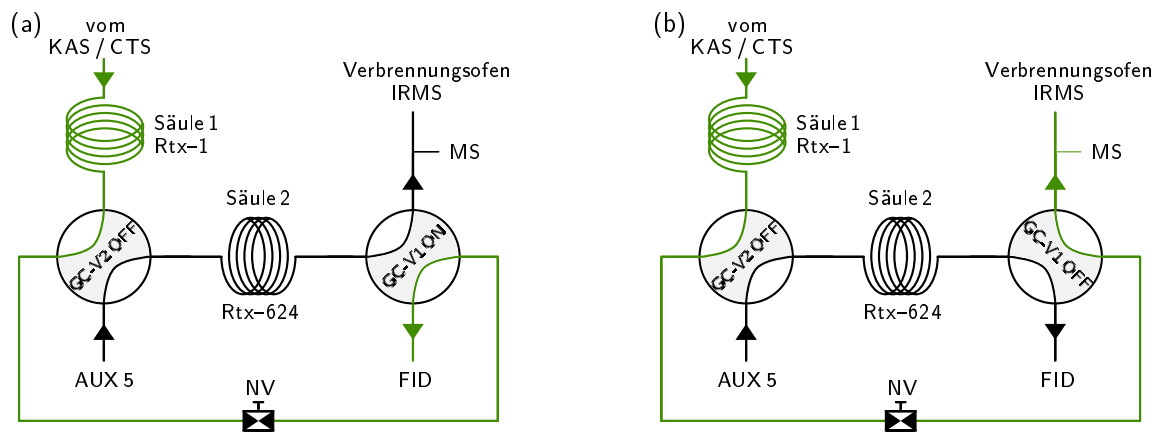


Abbildung 2.2 Schematischer Aufbau des GC. Fig. (a): Ventilstellung für die Abscheidung von CO_2 innerhalb des Probenstroms (grün) über den FID, ebenso Stand-by-Position. Die zweite Säule wird mit Helium durch AUX5 versorgt. Fig. (b): Freigabe und Auftrennung des Probenstroms auf die nachgeschalteten Komponenten (MS, Verbrennungssofen und IRMS). Die chromatographische Analyse erfolgt ausschließlich über die erste Säule. Das Nadelventil (NV) vergrößert die Restriktion in der Leitung. Näheres siehe Text.

Der GC kann temperatur-, druck- oder flussprogrammiert betrieben werden und ist im Innenraum, wo sich auch die Kapillarsäulen befinden, beheizbar bzw. mit LN_2 kühlbar. Als Trägergas in der mobilen Phase wird Helium verwendet, welches zuvor durch eine Reinigungskartusche von Restek (Modell 22020) strömt.

2.3.2 Das Quadrupolmassenspektrometer

Ein erster Detektor im Probenflussverlauf ist das 5975B MSD Quadrupolmassenspektrometer (MS) von Agilent Technologies. Hinter dem zweiten Säulenausgang befindet sich ein Kreuzstück in der Probenleitung. In diesem wird der Probenfluss im Verhältnis 10:1 aufgeteilt (siehe Abbildung 2.2). Der Großteil der Probe wird weiter in Richtung Isotopenmassenspektrometer getrieben und nur etwa 9% der mobilen Phase werden zur Analyse in das MS abgezweigt.

Sofern die Trennung der Substanzen vollständig verlaufen ist, eluieren diese nacheinander. Eine Möglichkeit der Komponentenidentifikation bietet die Spektrometrie am Quadrupol. Durch Elektronenstoß mit annähernd 70 eV werden die Substanzen im MS zunächst ionisiert, bevor sie in das Trennsystem des Spektrometers gelangen. Das Gerät fährt mehrmals pro Sekunde den eingestellten Massenbereich durch — für die zu untersuchenden VOC wurde ein Bereich zwischen m/z 15 – 150 gewählt — und gibt als primäres Messsignal die Summe aller gemessenen Signale (*engl.*: *Total Ion Current*, TIC), addiert über mehrere Scans, aus. Aus den gespeicherten TIC Daten heraus lässt sich z. B. über das Softwarepaket ChemStation per Mausklick jedes gemessene Einzelspektrum rekonstruieren.

Bei der Ionisation durch Elektronenbeschuss (*engl.*: *Electron Ionization*, EI) zerbricht ein gewisser Teil der ursprünglichen Moleküle in Fragmente. Diese können ebenfalls ionisiert

und detektiert werden, so dass die ursprüngliche Substanz durch ein ihr spezifisches Bruchstückmuster (*engl.: cracking pattern*) identifiziert werden kann. Die Intensität einzelner m/z -Fragmente innerhalb des Musters wird dabei mehr oder weniger stark durch die Gerätewahl beeinflusst. Eine Identifikation durch Vergleich mit Bruchstückverteilungen aus einer umfangreichen Datenbank muss diesen Aspekt berücksichtigen. Aus diesem Grund finden sich in der in dieser Arbeit verwendeten WILEY 275 Datenbank auch zahlreiche Mehrfacheinträge für die dort aufgelisteten Substanzen. Die Ausgabe passender Übereinstimmungen erfolgt demnach auch immer unter der Angabe einer relativen Übereinstimmung des untersuchten Spektrums zum Eintrag in der Datenbank.

Die Substanzidentifikation mit dem Quadrupol ist durch den Vergleich von Bruchstückmustern sehr zuverlässig, wobei der Experimentator letztendlich entscheiden muss, ob das vorgeschlagene Ergebnis auch zutreffend ist. Ein weiteres Faktum bildet die Retentionszeit, die als ein zusätzliches Kriterium bei der Substanzidentifikation hinzugefügt werden kann. In der Regel haben leichte und leichtflüchtige Substanzen eine geringere Retentionszeit als schwere und schwerflüchtige Stoffe.

2.3.3 Der Flammenionisationsdetektor

Ein weiterer Detektor des Versuchsaufbaus ist der Flammenionisationsdetektor (FID). Dieser ist direkt im GC integriert. Der Probenfluss kann durch Ventilstellung (vergleiche Abbildung 2.2) so geleitet werden, dass die Probe nach dem Durchlaufen der Säule entweder auf das MS und auf das Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) geleitet wird oder ausschliesslich auf den FID. Eine gleichzeitige Detektierung der Probe an FID und MS/IRMS ist derzeit nicht vorgesehen.

In der Wasserstoffflamme des FID wird die Probe verbrannt und die Änderung der Leitfähigkeit in der Flamme als detektiertes Signal aufgezeichnet. Allerdings ist der FID nur sensitiv gegenüber Verbindungen die Kohlenstoff enthalten; dann jedoch linear über einen weiten Bereich und proportional zur Konzentration und Anzahl der C-Atome im Molekül. Ein FID zählt somit C-Atome. Eine direkte Bestimmung der Probensubstanz ist am FID allerdings nicht möglich. Die notwendige Identifikation kann nur über einen Retentionszeitvergleich mit zuvor analysierten Laborproben erfolgen. Diese Methode der Identifikation ist jedoch sehr anfällig gegenüber Fehlidentifikation und die Erstellung von der zum Vergleich nötigen Retentionszeit tabellen sehr zeitaufwendig.

Der FID kam während der Methodenentwicklung zur Bestimmung der Retentionszeit von Kohlendioxid (siehe Abschnitt 2.7.4 zur CO₂-Problematik) zum Einsatz.

2.4 Isotopologentrennung

Die gewünschte Bestimmung der Verhältnisse von stabilen Kohlenstoffisotopen erfolgt im nun folgenden Analyseschritt. Nachdem das VOC Gemisch gaschromatographisch getrennt und etwa 9 % der jeweiligen Probenmenge zur Identifizierung auf das MS gegeben wurde, können die verbleibenden 91 % zur Isotopologenbestimmung aufbereitet werden. Der Probenfluss durchläuft vom GC kommend zunächst den Verbrennungsofen, eine Wasserfalle und die *Dual Reference Gas Injector Box*, bevor er schließlich in das Isotopenverhältnismassenspektrometer gelangt. In den folgenden Unterabschnitten werden die einzelnen Geräte dieses Analyseabschnittes näher erläutert.

2.4.1 Der Verbrennungsofen mit Wasserfalle

Die separierten Kohlenwasserstoffe werden in einem Verbrennungsofen GC5–MK1 von GV Instruments (jetzt: IsoPrime Ltd., Cheadle, UK) bei 850 °C durch Kupferoxid in Kohlendioxid (CO₂) und Wasser (H₂O) verbrannt. Von da an gibt es das ursprüngliche VOC nicht mehr. Die gesuchte Information des Verhältnisses stabiler Kohlenstoffisotope in den VOC ist nun vollständig in die Gesamtheit des erzeugten CO₂ übergegangen.

Stäbchen aus Kupferoxid befinden sich in einem Quarzrohr mit 0,65 mm Innendurchmesser. Am Ein- und Ausgang des Rohres findet jeweils ein Übergang zu einer deaktivierten Kapillarsäule statt. Damit am Eingang die Strömung des Probenflusses erhalten bleibt und keine Rückdiffusion in kleinste Totvolumina der Anschlussstücke stattfindet, wird am Übergang vom GC zum Quarzrohr in Flussrichtung Trägergas zugeführt. Die Einstellung des Vordruckes an dieser Stelle ist sehr sensitiv. Ein zu hoch gewählter Vordruck kann bei zusätzlich hoher Probenmenge zu einem Rückstau führen. Deswegen befindet sich am Ende des Quarzrohres hinter der Ableitung der Ausgangskapillare ein *Open Split*. Überschüssiger Druck wird durch ihn abgebaut.

Das bei der Verbrennung des VOC entstandene Wasser muss nun zwingend wieder abgeschieden werden, damit es nicht zusammen mit dem CO₂ in das Isotopenverhältnismassenspektrometer gelangt. Wasser erzeugt bei der EI freie Protonen, die sich hier wiederum an das CO₂ anlagern können und damit ein schwereres Isotopolog vortäuschen. Die Messung wäre durch einen systematischen Fehler verfälscht. Zur Wasserabscheidung wird ein auf -100 °C mit LN₂ gekühlter Kryostat verwendet. Die gewählte Temperatur basiert auf Leckrone und Hayes (1998) und liefert ein Optimum an Signal bei gleichzeitig reduziertem Wassereintrag in das Isotopenverhältnismassenspektrometer.

2.4.2 Dual Reference Gas Injector Box

Vor dem eigentlichen Spektrometer befindet sich die *Dual Reference Gas Injector Box* von GV Instruments. Durch die Box ist es möglich, in den Fluss der mobilen Phase zusätzlich einen definierten Referenzstandard hinzuzugeben. Dieser Standard ist bei der Isotopenverhältnisbestimmung zwingend erforderlich, da er einen Vergleich unter den gemessenen Isotopenverhältnissen erst ermöglicht (näheres ist in Abschnitt 1.2.3 zur δ -Notation beschrieben).

An der *Dual Reference Gas Injector Box* wird letztmalig im Versuchsaufbau Gas in den Probenstrom gegeben. Ein *Open Split* sorgt wieder dafür, dass überschüssiges Gas abgeführt werden kann. Die durch die *Injector Box* eingebrachten Gase sind zum einen wieder das Trägergas, welches auch an dieser Stelle eine Rückdiffusion des Probenflusses verhindern soll, zum anderen das Referenzgas. Der hier eingestellte Vordruck des Referenzgases ist proportional zur Intensität der später im Isotopenverhältnismassenspektrometer gemessenen Referenzgaspeaks. Die Auswirkungen einer Änderung des Vordruckes werden in Abschnitt 2.9.2 anhand einer durchgeführten Studie zur Linearität des IRMS näher verdeutlicht. Abweichend von allen anderen einstellbaren Drücken am Versuchsaufbau wird der Druck an den Manometern der *Dual Reference Gas Injector Box* in der Einheit psi abgelesen.

2.4.3 Das Isotopenverhältnismassenspektrometer

Die Detektierung der zu CO_2 verbrannten VOC erfolgt in einem IsoPrime Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) von GV Instruments. Die Probe wird zunächst mittels Elektronenstoß ionisiert. Die Massentrennung erfolgt in einem magnetischen Sektorfeld, die zeitgleiche Detektion der Ionen in räumlich getrennten Faraday Cups. Dabei werden die Kanäle mit m/z 44 – 46 aufgezeichnet (eine Übersicht der möglichen CO_2 -Isotopologe ist in Tabelle 1.1 auf Seite 6 gegeben).

Für eine intensivere Auseinandersetzung mit der genaueren Funktionsweise von Sektorfeldmassenspektrometern sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur, z. B. das eingangs erwähnte Buch von Gross, verwiesen.

Entscheidend für die Güte der später berechneten Isotopenverhältnisse ist, dass bei der Messung alle Detektoren von ihren jeweiligen Massen *gut getroffen* werden. Dem Experimentator werden dafür die Möglichkeit der Einstellung einiger elektrischer Feldgrößen und Stromstärken gelassen. Diese einzelnen Tuningparameter werden im Abschnitt 2.8.6 der Methodenentwicklung genauer vorgestellt.

2.5 Gasstandards

Der Begriff Gasstandard beschreibt eine Gasflaschenfüllung, die bei der Analyse immer identische Ergebnisse liefert. Nach Möglichkeit sind chemische Reaktionen der enthaltenen Produkte untereinander auszuschließen, so dass Konzentration und oder Verhältnisse stabiler Isotope während der Standzeit unveränderlich sind. Gasstandards werden verwendet, um die Stabilität und Linearität des IRMS zu testen und zu verifizieren (Arbeitsstandard, Laborstandard und Referenzstandard), um dem Isotopenvergleich eine Skala zu verleihen (Referenzstandard), um gegebenenfalls nicht mit dem MS zu identifizierende Substanzen zu validieren (Arbeitsstandard und Laborstandard) und um Mischungsverhältnisvergleiche anzustellen (Laborstandard). Während der Messungen kamen mehrere Standards zum Einsatz, welche im Folgenden kurz erläutert werden.

CO₂-Referenzstandard

Der in dieser Arbeit verwendete CO₂-Referenzstandard wurde hergestellt von der Firma Linde Gas (Linde AG, Pullach) und trägt die zertifizierten Werte $\delta^{13}\text{C} = -25,8\text{‰}$ bezüglich V-PDB und $\delta^{18}\text{O} = -10,2\text{‰}$ bezüglich V-SMOW (*engl.: Vienna Standard Mean Ocean Water*), dem internationalen Referenzstandard für stabile Sauerstoff- und Wasserstoffisotope.

OVOC

In diesem Laborstandard, gravimetrisch von Apel-Riemer (Apel-Riemer Environmental Inc, Broomfield, CO, USA) hergestellt, sind 38 Komponenten in Stickstoff gemischt, darunter 13 sauerstoffhaltige Substanzen. Er trägt daher die Bezeichnung OVOC (*engl.: Oxygenated Volatile Organic Compounds*). In diesem Standard sind die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten bis auf $\pm 5\%$ genau bestimmt. Daher eignet sich der OVOC Standard zur Kalibrierung in der Mischungsverhältnisanalyse. Die Komponentenliste dieses Laborstandards kann im Anhang nachgeschlagen werden.

VOC8

Der mit der Bezeichnung VOC8 verwendete interne Standard ist eine aus 29 Komponenten zusammengesetzte Mischung in Stickstoff, die im Haus der Bergischen Universität von Mitarbeitern des Fachbereichs Chemie dankenswerterweise für die Atmosphärenphysik zusammengestellt wurde. Der Bereich der Mischungsverhältnisse aller enthaltenen VOC Komponenten ist mit 30 bis 50 ppbV angegeben, über die Genauigkeit einzelner Substanzen ist nichts bekannt. Dieses Gemisch dient als Arbeitsstandard, der immer wieder zu Testläufen des GC-C-IRMS Aufbaus herangezogen wurde. Eine Aufstellung der Komponenten des VOC8 Gemisches befindet sich ebenfalls im Anhang.

2.6 Softwarepakete der Instrumentensteuerung

Die Ansteuerung und Datenaufzeichnung des TDSG–L, GC und MS erfolgt über einen PC mittels der zugehörigen Software. Die Steuerung und Datenaufzeichnung des IRMS und gegebenenfalls die der Flussregler und des Hygrometers am DGS erfolgt über einen separaten zweiten PC. Die verwendeten Programme und Versionsnummer sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Der Vorteil der vorgefertigten Softwarepakete besteht in diesem Fall in den bereits integrierten Sicherheitsaspekten. So sind z. B. nur bestimmte Temperaturbereiche für den Betrieb der Kältefallen zulässig oder Obergrenzen für den Eingangsdruck am GC definiert. Die experimentelle Freiheit wird durch diese Sicherheitsgrenzen nicht beeinträchtigt.

Tabelle 2.1 Aufgelistet sind die Instrumente mit ihren individuellen Softwarepaketen für die Ansteuerung und Auswertung sowie die Versionsnummern.

Gerät	Software	Version
TDSG–L	TDSG Large Control	1.1.3.0
GC	ChemStation	D.03.00.611
(Auswertung)	MSD ChemStation	D.03.00.611
IRMS	IonVantage High Performance Mass Spectrometry	1.1.105.0
(Auswertung)	IsoPrime Continuous Flow Data Processing	1.3.6.0
FlowBus	FlowPlot	3.28
Hygrometer	B+B Thermo-Log	2.7

2.7 Methodenoptimierung

Die Durchführung eines erfolgreichen Analyselaufs erfordert ein optimal aufeinander abgestimmtes Zusammenspiel der beschriebenen Komponenten des Versuchsaufbaus. Die dazu nötigen Einstellungen werden Messmethode genannt. Eine Unterteilung ergibt sich in die einzelnen Methodenabläufe, –prozesse und –parameter der jeweiligen Geräte.

In den folgenden Abschnitten werden die vorgenommenen Änderungen und Studien zur Auswirkung auf das chromatographische Ergebnis präsentiert. Ausgangspunkt der Methodenoptimierung waren dabei die durch Unterstützung bei den Vorgängerarbeiten von Wintel (2009) und Hembeck (2010) erlangten Erkenntnisse und Messverfahren. Ebenfalls Einfluss bei der Optimierung nahm die Arbeit von Spahn (2009). Insbesondere wurden die dynamischen Methoden von TDS, GC und IRMS untersucht und optimiert. Die statischen Einstellungen am Verbrennungsofen, *Dual Reference Gas Injector Box* und der Wasserfalle blieben wegen der bereits optimierten Werte unverändert. Das MS verfügt über eine *auto tune* Funktion und ist über diese optimal eingestellt.

2.7.1 Gerätemodifikation

Das ursprüngliche Design des TDSG–L sah vor, dass das Ausheizen des TDS und der Fallen 4–5 über die Säule geschieht. In Abbildung 2.1 auf Seite 15 entspräche dies dem Modus Desorption bei gleichzeitigem Heizen der Fallen 4–5. In den zuvor in der Arbeitsgruppe durchgeführten Versuchsreihen wurde noch nach dieser Methode verfahren. Nach Beginn der Chromatographie wurde demnach durch das Aufheizen der Fallen 4–5 zuvor ausgefrorenes Wasser auf die Trennsäule gegeben. Dies kann durch das Schalten des Ventils 1 verhindert werden, wodurch ein Gasfluss vom TDSG–L in den GC unterbunden wird. Ein weiterer Vorteil besteht in der Stabilität des *Front Inlet Pressures*, der aufgrund des nun geringeren Vorvolumens schneller geregelt werden kann.

Damit nun das TDS nicht mit Laborluft gespült wird, musste die Spülgaszuleitung *AUX4* für die vorderen Fallen 1–3 umgeleitet werden. Im TDSG–L Schema (Abbildung 2.1, Fig. (a) bis (c)) liegt der Eingang des Spülgases für die vorderen Fallen und für das TDS an *Vent1*, der Ausgang befindet sich an *AUX4*; im vom Hersteller vorgesehenen Zustand war der Gasfluss genau umgekehrt. Das hier erfolgte Vertauschen von Ein- und Ausgang hat zur Folge, dass der Spülfluss durch die Fallen 1–3 und durch das TDS nun in derselben Richtung erfolgt wie der Anreicherungsfluss. Ein Umstand, der oft als Makel gesehen wird, da hierbei die Gefahr besteht, ungewünschte Stoffe tiefer in das System hineinzubefördern. Dieser Befürchtung wird mit einer umfangreichen Spülprozedur entgegengetreten. Zunächst steht für das Ausheizen der Fallen 1–3 bei 120 °C die Zeit der Desorptionsphase (39 min) zur Verfügung. Hier wird zeitweise mit einem Druck von 100 kPa ein Spülfluss von etwa 70 ml_n/min erzeugt. Da jedoch genügend Zeit zum Ausheizen bei 120 °C während der Analysezeit (ca. 2 Stunden) bleibt und der Spülfluss über den Druck von *AUX4* im Hinblick auf Effektivität und Sparsamkeit dynamisch in der GC–Methode geregelt wird, ist eine Kontamination der nächsten Probe nicht zu erwarten. Durchgeführte Kontrollmessungen mit dem internen Gasstandard bestätigten diese Annahme.

Die Auswirkungen der *AUX4* Flussumkehr auf das detektierte Signal am MS sind in Abbildung 2.3 dargestellt. Die obere Grafik zeigt das TIC Signal einer Untergrundmessung vor der Modifikation, die untere Grafik dokumentiert eine Messung nach dem Umbau. Im Vergleich zur Probenmessung, Fig. (b), ist die Signalstärke der Untergrundmessung um eine Größenordnung geringer. Beide Messungen zeigen bei $t_R \approx 32$ min deutlich jeweils einen Peak mit lang ansteigender Flanke hin zum Peakmaximum, der dem Wasser zuzuordnen ist. Ein zweiter ähnlicher Peak taucht in der oberen Grafik bei $t_R \approx 42$ min auf, bei dem es sich ebenfalls um Wasser handelt. Der erste Wasserpeak entstammt der Aufheizung des KAS, wodurch zuvor ausgefrorene Probe als auch ausgefrorenes Wasser auf das CTS übertragen werden. Dieser ungewollte Wassereintrag auf die Säule ist bei Anwendung des gegenwärtigen Analyseverfahrens nicht zu verhindern. Der zweite Wasserpeak in der oberen Grafik hat seinen Ursprung im Ausheizen der Fallen 4–5. Dies wird durch das Fehlen dieses spezifischen

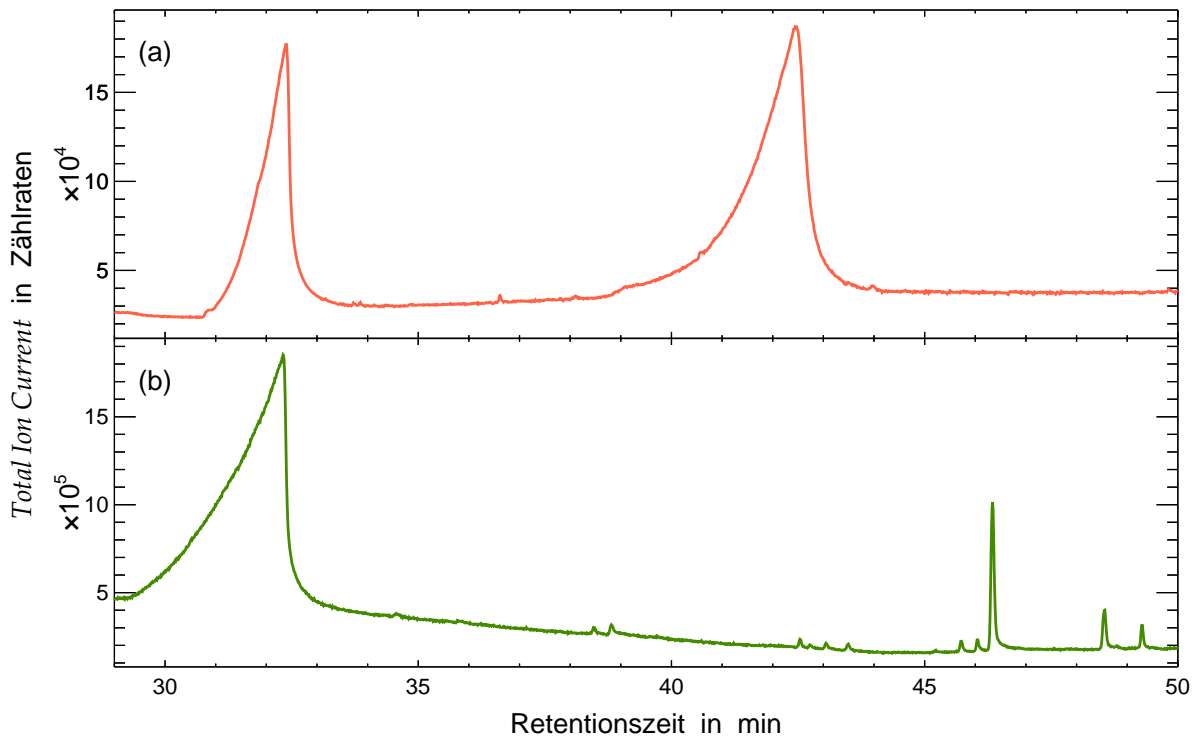


Abbildung 2.3 Vergleich der Chromatographie am MS vor (Fig. (a), Untergrundmessung) und nach (Fig. (b), befeuchtete syn. Luft und VOC8) der Modifikation des AUX4 Flusses am TDSG-L. Dargestellt ist jeweils das TIC Signal über der Retentionszeit. In beiden Messungen sind deutliche Peaks mit langem *Fronting* zu erkennen, die detektiertem Wasser zuzuordnen sind. Der spätere Peak in Fig. (a), $t_R \approx 42$ min, ist auf das freigesetzte und auf die Säule gespülte Wasser durch das Ausheizen der Fallen 4–5 zurückzuführen. Näheres siehe Text.

Signals nach der Modifikation des AUX4 Flusses bestätigt. Die neue Richtungsumkehr des AUX4 Flusses trägt also zur Verbesserung der Chromatographie bei, indem ein zusätzlicher Eintrag von Wasser und anderen zuvor in den Fallen 4–5 ausgefrorenen Substanzen unterbunden wird. Die Vorteile der Reduktion des Wassereintrags erschließen sich leicht. Nicht nur die Detektion und Identifikation gleichzeitig eluierender Substanzen auf der ansteigenden Wasserflanke am MS wird beeinträchtigt (der *Total Ion Current* wird zu diesen Zeiten vom Wasser dominiert), auch die chromatographische Trennungseigenschaft der verwendeten Säule verschlechtert sich. Besonders problematisch ist die Identifikation von Substanzen, die am Ende der steil abfallenden Wasserflanke eluieren. Von daher sollte es vorrangiges Ziel sein, das Wasser vor der Aufgabe auf die Säule der Probe zu entziehen. In Anbetracht der Analyse von Verhältnissen stabiler Isotope muss die Wasserabscheidung ohne Fraktionierungseffekte der Probensubstanzen erfolgen.

2.7.2 Abhängigkeit der detektierten Probenmenge vom *Vent Flow*

Bei der Desorption der Probe vom TDS soll nach Möglichkeit die gesamte Stoffmenge zum KAS überführt werden. Durch das Aufheizen des TDS wird zwar sichergestellt das die Probe

wieder gasförmig wird, doch besteht noch die Gefahr, dass polare oder schwerflüchtige Substanzen an den Oberflächen der Glasperlen im TDS anhaften. Eine effektive Probenablösung kann durch einen relativ hohen Desorptionsfluss erreicht werden. Der Nachteil eines hohen Desorptionsflusses liegt in der Bauweise von TDS und KAS. Volumen und Querschnitt des TDS sind viel höher als die vergleichbaren Größen beim KAS. Dies hat unweigerlich zur Folge, dass die Strömungsgeschwindigkeit im KAS deutlich höher ist als im TDS. Ohne Zweifel besteht ein Zusammenhang zwischen Verweildauer der Probe im KAS und der dabei ausgefrorenen Probenmenge. Hierzu wurden zwei Vergleiche angestellt. Eine Studie umfasst die Aufnahme mehrerer Messungen mit unterschiedlichen Desorptionsflüssen im *Solvent Vent* Modus und dem Vergleich der detektierten Probenmengen ausgewählter Substanzen. In einer weiteren Studie wurden die Auswirkungen auf die detektierten Probenmengen bei Verwendung des *Solvent Vent* und *Splitless* Modus untersucht.

Der Zusammenhang zwischen der individuellen Probenmenge und dem *Vent Flow* ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Vermessen wurde der VOC8 Arbeitsstandard mit unterschiedlichen Desorptionsflüssen im *Solvent Vent* Modus, aber ansonsten gleicher Messmethode. Über das DGS erfolgte jeweils 20 Minuten lang eine Probenanreicherung am TDSG-L bei einem Fluss von $1 \ell_n/\text{min}$. Das Probenvolumen ist somit immer gleich und betrug $(20,0 \pm 0,2) \ell_n$. Die Desorptionszeit des Probentransfers vom TDS zum KAS betrug 30 min. Abgebildet sind, aufsteigend sortiert nach Retentionszeit (und somit praktisch auch nach Siedepunkten), elf ausgewählte Substanzen aus dem VOC8 Arbeitsstandard über dem verwendeten *Vent Flow* von 30 bis $150 \text{ m}\ell_n/\text{min}$. Die getroffene Substanzauswahl deckt einen weiten Bereich von Siedepunkten ab, von *i*-Buten mit ca. -7°C bis β -Pinen mit ca. 166°C , und gilt als repräsentativ für atmosphärisch beobachtbare VOC. Die Wahl des Detektors fiel bei dieser Studie auf den FID, da dieser linear auf die Stoffmenge reagiert. Die Peakfläche des detektierten Signals ist somit direkt proportional zur analysierten Stoffmenge. Um die stoffübergreifende Vergleichbarkeit der Resultate zu vereinfachen, wurde jede Substanz auf ihre maximale Peakfläche normiert. Wie anhand der linearen Regressionsgeraden leicht zu erkennen ist, ist das Verhalten der Tief- und Hochsieder gegenläufig. Die detektierte Probenmenge von eher leichtflüchtigen Substanzen wie Butan und Buten sinkt mit steigendem Desorptionsfluss, wohingegen die aufgenommene Menge von schwerflüchtigen Substanzen wie Xylol und β -Pinen mit dem Desorptionsfluss ansteigt. Stoffe, die mit ihren Siedepunkten im Mittelfeld des ausgesuchten Bereichs liegen, wie Pentan und Isopren bis hin zum Benzol, werden dahingegen kaum durch die Änderung des Desorptionsflusses beeinträchtigt. Die Wahl des Desorptionsflusses beeinflusst somit signifikant die detektierte Menge von Tief- bzw. Hochsiedern. Das aufgezeigte Verhalten der Hochsieder mit steigendem *Vent Flow* ist leicht nachvollziehbar, da es eines hohen Flusses bedarf, um schwerer flüchtige Substanzen von einer Oberfläche zu lösen und mitzureißen. Der doch unerwartet hohe Verlust an leichtflüchtigen Substanzen ist darauf zurückzuführen, dass diese durch den erhöhten Fluss aus dem KAS gespült werden.

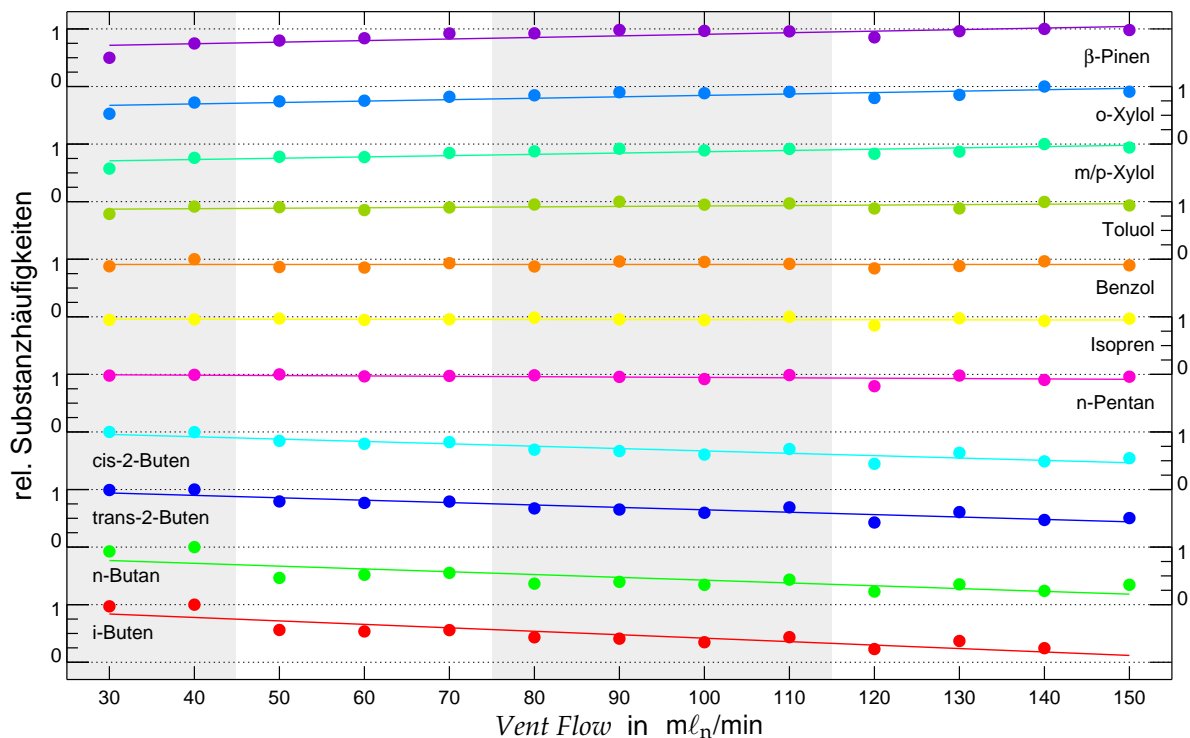


Abbildung 2.4 Gestapelt aufgetragen sind nach Retentionszeit sortiert detektierte Peakflächen ausgewählter Komponenten des VOC8 Arbeitsstandards über dem bei der Messung verwendeten *Vent Flow*. Zur anschaulicheren Darstellung wurden die Datenreihen der Komponenten auf ihr jeweiliges Maximum normiert und die Trends mit linearen Regressionsgeraden verdeutlicht. Die Graustufen des Hintergrundes zeigen die vier Messstage auf. Weitere Einzelheiten siehe Text.

Die grauen Schattierungen in der Grafik grenzen die vier Messstage dieser Untersuchung voneinander ab. Das Messdatum geht dabei einher mit der Steigerung des *Vent Flows*. Jeweils die letzte Messung des Tages (40, 70, 110 und 150 ml_n/min *Vent Flow*) zeichnet sich durch einen umgekehrten Trend in der Substanzhäufigkeit aus. Tiefsiedende Substanzen sind im Vergleich zur vorhergehenden Messung stärker vertreten, wohingegen die Häufigkeiten der Hochsieder abgenommen hat. Wäre ein Rückstand der Probe vor der letzten Messung im System zurückgeblieben, hätten sicherlich alle Substanzhäufigkeiten einen Anstieg verzeichnen müssen. Warum in diesen Fällen nur die Tiefsieder betroffen waren und warum dieser Effekt vornehmlich die letzte Messung betraf (eine Ausnahme bildet die Messung mit einem *Vent Flow* von 130 ml_n/min), konnte abschließend nicht zufriedenstellend geklärt werden.

Der Desorptionsfluss sollte nach diesen Erkenntnissen immer dem Analyseziel angepasst sein. Liegt der Fokus der Betrachtung auf den tiefsiedenden Substanzen, sollte der *Vent Flow* nicht über 40 ml_n/min gewählt werden. Stehen jedoch mehr die hochsiedenden VOC im Vordergrund, empfiehlt sich die Verwendung eines *Vent Flows* ab 100 ml_n/min .

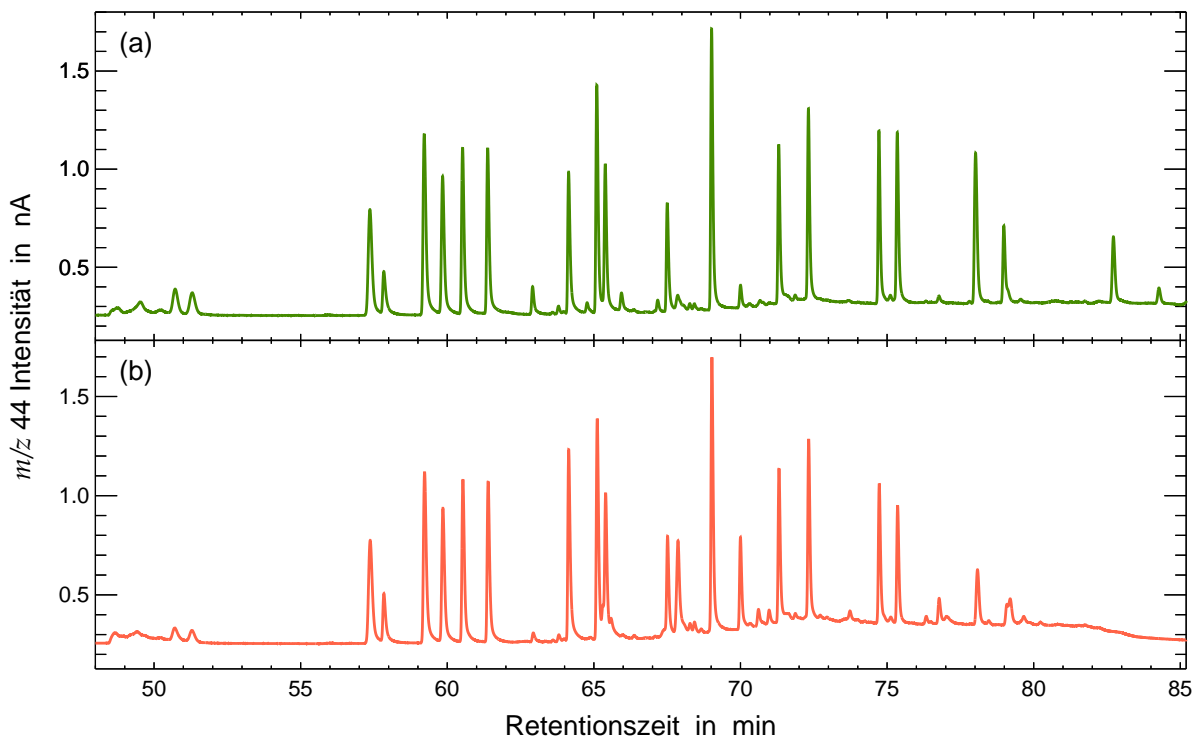


Abbildung 2.5 Dargestellt sind zwei Messungen des VOC8 Standards. Oben: *Solvent Vent* Modus mit $30 \text{ ml}_n/\text{min}$ *Vent Flow*. Unten: *Splitless* Modus (Desorptionsfluss ca. $2 - 4 \text{ ml}_n/\text{min}$). Unterschiede in der gemessenen Signalintensität sind über alle Retentionszeiten hinweg zu erkennen, wobei die Verwendung des *Solvent Vent* Modus sichtbar höhere Messergebnisse liefert. Am deutlichsten werden die Unterschiede bei den hochsiedenden Substanzen mit späten Retentionszeiten.

In den bereits genannten Vorgängerarbeiten von Spahn und Hembeck wurde die Übergabe der Probe vom TDS zum KAS jeweils im *Splitless* Modus durchgeführt. Der Desorptionsfluss entsprach somit dem Säulenfluss und lag bei etwa $2 - 4 \text{ ml}_n/\text{min}$. Bei den Analysen von Winkel kam zwar der *Solvent Vent* Modus zum Einsatz, die Probenmenge betrug jedoch nur 15 l_n . Zu Vergleichszwecken mit der oben beschriebenen Studie wurde der VOC8 Arbeitsstandard bei ansonst ungeänderter Messmethode im *Splitless* Modus vermessen. Die Gegenüberstellung mit einer Messung im *Solvent Vent* Modus (*Vent Flow* $30 \text{ ml}_n/\text{min}$) ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die obere Grafik zeigt die Messung im *Solvent Vent* Modus, die untere Grafik das Chromatogramm der Messung im *Splitless* Modus. Für diesen Vergleich wurden die Chromatogramme am IRMS aufgenommen, weil letztendlich für spätere Analysen in dieser Arbeit nur diese Signale von Interesse sind. In den Grafiken aufgetragen ist jeweils die Intensität des $m/z 44$ Signals über der Retentionszeit. Die Unterschiede in der Peakintensität bei Substanzen mit größerer Retentionszeit fallen sofort ins Auge. Kleinere Differenzen gibt es auch bei Substanzen mit früheren Retentionszeiten. Die Verwendung des *Solvent Vent* Modus hat unverkennbar deutliche Vorteile gegenüber dem *Splitless* Modus. Dies scheint in Anbetracht der Erkenntnisse aus der oben geschilderten Desorptionsflussanalyse nicht zu überraschen.

Der Schwerpunkt der im weiteren Verlauf der Arbeit zu analysierenden atmosphärischen VOC lag auf Substanzen mit Siedepunkten bis etwa 120 °C. Diese gewählte Grenze liegt zwischen den Siedepunkten von Toluol bei 111 °C und dem der Xylole, die Siedepunkte zwischen 138 und 142 °C aufweisen (Brown und Stein, 2011). In der entwickelten GC-Methode bot der *Solvent Vent* Modus bei einem *Vent Flow* von 30 ml_n/min die besten Aussichten auf eine optimale Substanzsignalausbeute (vergleiche Abbildung 2.4). Für Substanzen, deren Siedepunkt nahe am gewählten Abgrenzungswert von 120 °C oder höher liegt, sind jedoch Signaleinbußen zu erwarten. Für die Xylole und β-Pinen liegen die Intensitätsverluste bei etwa 50 % und für Toluol bei annähernd 25 %.

2.7.3 Basisliniensprung durch Ventilschaltung

Ein bei der Messung gleichbleibender Untergrund erleichtert die Auswertung der Chromatogramme. Wie bereits in Abschnitt 2.7.1 angesprochen, ist die Identifikation von Substanzen auf steilen Flanken des Untergrundes erschwert, die in diesem Fall durch das Wasser hervorgerufen werden. Für die Detektion am IRMS kommt eine Basislinienerhöhung durch Wassereintrag jedoch nicht in Frage; es wird zuvor in der Cryo-Falle ausgefroren. Allerdings verändern andere Umstände die Basislinie des Chromatogramms. Erhöhungen der Basislinie durch Säulenbluten bei hohen Temperaturen des GC-Ofens lassen sich nicht vermeiden. Andere Veränderungen, die auf Ventilschaltungen oder Flussregelungen zurückzuführen sind, lassen sich jedoch vermeiden oder zumindest in ihren Auswirkungen minimieren.

GC-Ventil

Die hier verwendete Methode sieht vor, dass der Hauptteil an CO₂ chromatographisch von der Probe abgetrennt wird. Um zu verhindern, dass das IRMS durch eine zu große Menge an CO₂ beschädigt wird, ist es unumgänglich, dass der Probenstrom zunächst nicht zum IRMS geleitet wird. Zu Beginn der Analyse sind daher die Ventile am GC so geschaltet (GC-V 1 ON, GC-V 2 OFF), dass als Ausgang der FID gewählt ist (siehe auch Abbildung 2.2a auf Seite 20). Das IRMS wird in dieser Konfiguration mit Helium an AUX5 gespeist. Das CO₂ durchläuft die Säule ungehindert und erst wenn das CO₂ den Säulenausgang verlassen hat, wird der Weg für die restliche Probe zum IRMS freigegeben (beide Ventile auf Position OFF). Der am IRMS registrierte Untergrund unterscheidet sich signifikant in den Fällen der Versorgung durch AUX5 oder durch den Säulenfluss. Nach der Ventilschaltung steigt das IRMS Signal sprunghaft an. Dies ist gerade im Hinblick auf die Aufnahme von Referenzgaspeaks wichtig. So unterscheiden sich die Ergebnisse der δ¹³C Analyse um bis zu 2 ‰, abhängig davon, ob die benötigten Referenzgaspeaks vor (Untergrund von AUX5) oder nach den Probenpeaks aufgenommen werden. Da nach der Freigabe des Probenstroms auf das IRMS in der Regel sofort die ersten Substanzen registriert werden, können zu Beginn dieser Detektionsphase keine Referenzgaspeaks mit ins Chromatogramm aufgenommen werden.

Die Heliumeinspeisung durch AUX5 stellt sicher, dass das IRMS oder die zweite Säule immer mit Helium versorgt werden. Vorgesehen war hierfür zunächst ein Eingangsdruck von 120 kPa. Der Sprung des Untergrundes im IRMS Signal, hervorgerufen durch den Druckstoß der Ventilschaltung, war bei der hier verwendeten Methode so groß, dass nach dem sprunghaften Anstieg ein langgezogener Abfall der Basislinie folgte, der sich über mehrere Minuten hinwegzog. Experimentell konnte der Verlauf der Basislinie bei der Ventilschaltung geglättet werden. Ein geringfügiger Anstieg der Basislinie ließ sich dabei jedoch nicht vermeiden. Der hierbei ermittelte Eingangsdruck von 200 kPa für AUX5 zeigte die besten Ergebnisse. Aus Gründen der Sparsamkeit wird der Druck nach der Ventilschaltung wieder reduziert.

Purge Flow

Der *Purge Flow* dient der Spülung des KAS. Dabei wird der Split am KAS geöffnet und der Fluss im KAS erhöht. Der Säulenfluss wird dadurch nicht beeinträchtigt, jedoch minimal der *Front Inlet Pressure*. Allerdings ergibt sich nur eine kurze Änderung des Eingangsdruckes, bevor die rückgekoppelten Sensoren am KAS die geänderten Bedingungen regeln. Die durch den plötzlich einsetzenden *Purge Flow* entstehende kurze Druckspitze verursacht einen kleinen Peak im IRMS Signal. Der Basislinienverlauf im TIC Signal des MS zeigt eine Stufe durch den einsetzenden *Purge Flow*.

Bei der Zeitplanung der Messmethode ist daher darauf zu achten, dass dieser Geisterpeak nicht im Zeitfenster der zu erwartenden Probenpeaks auftaucht und sich auch nicht mit den gesetzten Referenzgaspeaks überlagert.

2.7.4 CO₂-Problematik

Unter Berücksichtigung der zu analysierenden Probemenge mussten die bis dahin erarbeiteten und erprobten Messmethoden neu optimiert werden. Ein Problem, welches sich schon vor Beginn der eigentlichen Analyse der Proben aus der Feldmessung (Kapitel 4) zeigte, war, dass es nicht ohne weiteres möglich erschien, großvolumige atmosphärische Luftproben mit den bereits erprobten Methoden zu vermessen. Als Vergleich dienten dabei Methoden, die darauf abzielten, Probenvolumen von etwa 15 ℓ_n zu vermessen.

Die Messung von 25 ℓ_n Luftproben durch den verwendeten Aufbau zeigte ein bis dahin völlig unbekanntes Verhalten. Während der Desorptionsphase des TDS und der damit einhergehenden Übergabe der Probe auf das KAS kam es immer wieder zu kritischen Druckanstiegen des *Front Inlet Pressure* im KAS. Eine Überprüfung der Gasflüsse an den geöffneten Splits des KAS ergab, dass dort keine Gasflüsse mehr vorhanden waren. Ansteigender Druck im KAS bei geöffnetem Split, aus dem kein Gas entweicht, lässt vermuten, dass das KAS zugefroren ist.

Der Druckanstieg war reproduzierbar und trat nur in Zusammenhang mit Messungen von Außenluft auf. Proben mit Standards und synthetischer Luft, gemischt im dynamischen Gasmischsystem, waren dagegen ohne Probleme messbar. Möglicher Verursacher konnte nur eine Substanz in der Außenluft sein, die zum einen auf dem TDS ausgefroren wurde und zum anderen in solch hohen Konzentrationen vorliegt, die es erlaubt, dass dadurch selbst ein ungepackter *Liner* im KAS zufriert und somit der Druck ansteigt.

Potenzielle Kandidaten wurden mit Wasser und Kohlendioxid schnell benannt. Beide Komponenten frieren bei einer Anreicherungstemperatur von $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf dem TDS aus. Der Einfluss des Wassers konnte experimentell ausgeschlossen werden. Eine über das dynamische Gasmischsystem mit ungefähr 85% relativer Luftfeuchte erstellte Probe aus synthetischer Luft konnte ohne Anzeichen einer Unregelmäßigkeit in der Analyseapparatur vermessen werden. Hingegen wurde empirisch verifiziert, dass eine entfeuchtete atmosphärische Luftprobe (Leihgabe von Prof. C.M. Volk, Atmosphärenphysik, BUW) den beschriebenen Druckanstieg hervorruft. Später bestätigte der Hersteller des TDS-KAS-Systems, Gerstel, dass bei der Anwendung der bis dahin gültigen Standardmethode auf Proben mit $20\text{ } \ell_n$ Luftvolumen, der *Liner* des KAS zu gut einem Drittel mit gefrorenem Kohlendioxid gefüllt ist. Dieses Verhalten der Apparatur war bisher unbekannt.

Es ist gelungen, eine für die zu analysierende Menge von $25\text{ } \ell_n$ atmosphärischer Luft optimierte Lösung zu erarbeiten. Dabei blieben Modifikationen der Hardware unberücksichtigt und auch auf den Einsatz von CO_2 Adsorbern wie CarbosieveTM wurde verzichtet. Letzteres, weil nicht abschließend geklärt werden konnte, wie sich beim Einsatz von Adsorbern die Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope verändern können, bzw. wie und ob VOC im Adsorber aufgehalten werden.

Daher wurde eine alternative Lösungsstrategie entwickelt, die einzig auf die Änderung von physikalischen Größen wie Druck, Gasfluss und Temperatur im System abzielte. Die bisherige verwendete Messmethode sah vor, dass die Probendesorption vom TDS ausschließlich mit geöffnetem Split im *Solvent Vent* Modus durchgeführt wurde. Wie die Studien zur Desorptionsoptimierung (Abschnitt 2.7.2) zeigten, ist diese Methode wegen ihrer höheren Substanzausbeute gegenüber dem *Splitless* Modus bevorzugt zur Analyse zu verwenden. Es war möglich, Proben mit einem Volumen von $25\text{ } \ell_n$ und troposphärischen CO_2 Gehalt mit dem *Splitless* Modus zu vermessen, ohne dass es zu einem überkritischen Druckanstieg und der vorzeitigen Beendigung des Laufs durch die interne Sicherheitsabschaltung kam. Lediglich leichte Druckschwankungen wurden beobachtet, die das System schnell selbst regulierte. Im Vergleich zum *Solvent Vent* Modus ist die bei gleicher Zeit vom TDS zum KAS überführte Probenmenge deutlich geringer, ein rückgekoppeltes regulatives Eingreifen in Druck und Fluss fällt somit leichter. Die Umstellung auf den *Splitless* Modus ist jedoch keine annehmbare Option. Die Verluste an Intensität der Probensignale durch den niedrigen Desorptionsfluss sind zu groß und somit wurde nach einer anderen Alternative gesucht.

Ein weiterer Ansatz bestand in der Änderung der Temperatur des TDS während der Adsorption. Die bisherige Anreicherungstemperatur des TDS lag bei $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$. CO_2 gefriert unter Atmosphärendruck bereits bei $-78,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Methan, das leichteste VOC, siedet dagegen schon bei $-161,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ und ist von daher mit der hier beschriebenen Messapparatur nicht ausreichend analysierbar. Propan und Propen, die leichtesten gewünschten zu analysierenden Substanzen, gefrieren bei etwa $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$. Eine Reduzierung der Anreicherungstemperatur auf $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erschien somit plausibel. Nötige Testläufe wurden wieder im *Solvent Vent* Modus durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei der gewählten TDS-Temperatur ein fehlerfreier Messlauf mit troposphärischer Luft möglich war, jedoch die Probenintensität deutlich unter der erhöhten Anreicherungstemperatur litt. Vergleichsmessungen mit dem VOC8 Standard bestätigten den signifikanten Probenverlust. Die Signalverluste wurden in dieser Höhe nicht erwartet, da die verwendete Anreicherungstemperatur immer noch $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter der Siedetemperatur von Pentan lag. Daraufhin wurde in einer Versuchsreihe die Anreicherungstemperatur sukzessiv herabgesetzt. Erst ab $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ traten kleinere Probleme mit der Druckregulierung des *Front Inlet Pressure* auf, wobei jedoch die bei diesen Analysen gemessenen Probenintensitäten nicht für eine weiterführende Verwendung dieser Desorptionsmethode sprachen.

Die bisher praktizierte Methode sah vor, dass GC (*Continuous Flow* Modus) und KAS (*Solvent Vent* Modus) mit Aufheizen des TDS gestartet werden. Die vorgesehenen Werte der Parameter (*Front Inlet Pressure*, *Vent Flow*, GC-Ofentemperatur, Säulenfluss, ...) sind bereits vor dem Startsignal durch das TDSG-L eingenommen – der GC ist messbereit. Allerdings bricht der initiierte *Front Inlet Pressure* von 425 kPa bei der Umschaltung des GC Ventils 1 von der Adsorptions- zur Desorptionsphase zusammen. Der *Front Inlet Pressure* wird hinter dem KAS gemessen. Durch die Ventilschaltung wird das über 200fach größere Volumen des TDS (mit Atmosphärendruck) vor das KAS geschaltet. Ein Einknicken des beobachteten Vordruckes ist somit leicht nachvollziehbar. Durch den hohen Druckgradienten zwischen KAS und TDS wurde sogar die Packung aus dem KAS herausgedrückt. Glasperlen fanden ihren Weg durch das 10-Wege-Ventil, durch die Fallen 4 und 5, wieder durch das 10-Wege-Ventil bis hin zum TDS. Seither wird die Packung im KAS *Liner* von beiden Seiten mit einem Pfropfen Glaswolle gesichert. Nach dem Druckverlust versucht das System zunächst den nötigen Vordruck wieder aufzubauen. Dabei wird der *Split* am KAS geschlossen, selbst dann, wenn bereits der *Vent* Modus eingesetzt hat. Der Druckaufbau erfolgt mit dem in der Methode vorgesehenen *Vent Flow*. Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die einsetzende Heizung des TDS die Regulierung des Drucks erschwerte. Erst mehrere Minuten nach Beginn der Desorptionsphase konnte der gewünschte Vordruck erreicht werden. Ein Zusammenhang zwischen dem Zufrieren des KAS und der langen Phase des Vordruckaufbaus wurde vermutet und eine Gesamtlösung beider Probleme angestrebt.

Zwei-Startsignal-Lösung

Die Verwendung des *Solvent Vent* Modus konnte durch eine Druckregelung des Trägergases im Desorptionspfad erzielt werden. Dazu war es zwingend erforderlich, dass GC und KAS mit zwei Methoden betrieben werden, und daher auch ein zweites Startsignal in den Messablauf eingeführt werden muss. Die erste Methode gleicht die Druckverhältnisse bei der Ventilschaltung Adsorption/Desorption an. Die Endwerte von *Front Inlet Pressure* und Säulenfluss der ersten Methode entsprechen zusätzlich den Startwerten der zweiten Methode. In der ersten Methode kommen der *Pulsed Splitless* Modus für das KAS und der *Ramped Pressure* Modus für den GC zum Einsatz. Die Zeiten, Drücke und Flüsse für KAS und GC werden so gewählt, dass während des Schaltprozesses der Split geschlossen ist und somit die Drucksteuerung im KAS durch den vorgesehenen *Ramped Pressure* Druck des GC übergeht. Dieser Druck ist mit 100 kPa so gewählt, dass er in etwa dem im TDS entspricht. Die Temperatur im GC-Ofen liegt zu dieser Zeit noch bei 100 °C, weshalb der Säulenfluss beinahe zum Erliegen kommt. Sobald jedoch der 100 ml_n/min *Purge Flow* am KAS einsetzt, wird auch der zu erreichende Säulenvordruck in der *Ramped Pressure* Methode auf 265 kPa hochgesetzt. Der hohe *Purge Flow* ermöglicht ein schnelles Erreichen des gewünschten Vordrucks. Bei Ablauf der ersten Methodenlaufzeit erreichen alle Parameter ihren stabilisierten Sollwert. So ist gewährleistet, dass die zweite Methode ebenfalls mit stabilisierten Werten starten kann. Während die Software die nächste Methode lädt, gehen die zuvor festgelegten Sollwerte in der GC-Steuerung verloren. Verdeutlicht wird dieser Effekt durch ein kurzzeitiges Abweichen der Druck- und Temperaturwerte von ihrem Sollwert. Ist die Methode nach wenigen Sekunden geladen, regelt die GC-Steuerung die kleinen Abweichungen der Parameterwerte schnell zurück. In dieser zweiten Methode wird während der Desorption der Probe vom TDS das KAS im *Solvent Vent* Modus betrieben, der GC im *Ramped Flow* Modus. Die Flussrampe besteht lediglich darin, den Endwert des Säulenflusses aus der ersten Methode (1,8 ml_n/min) auf den bereits optimierten Wert von 4 ml_n/min heraufzusetzen und diesen Wert konstant zu halten. (Zur Erinnerung: Die initiierten Werte werden vor dem Start als Stand-by-Werte angenommen.) Allerdings wird der am GC vorgegebene Fluss zunächst durch die Einstellungen am KAS übergangen. Der vorgesehene *Vent* Druck von 265 kPa bewirkt bei 100 °C Ofentemperatur wieder einen Säulenfluss von 1,8 ml_n/min. Der verringerte Säulenfluss ist dabei zunächst eher nachrangig. Primär stand die Idee eines verringerten Drucks im KAS im Vordergrund, wodurch vornehmlich eine Kompression von CO₂ vermieden werden sollte. Mit Ablauf der *Vent Time* geht die Säulenfluss- und Druckregelung auf den GC über. Die bereits erprobten Druck- und Flusswerte (425 kPa und 4 ml_n/min) wurden vor der Übergabe der Probe vom KAS auf das CTS angenommen.

Die Ausführung dieser erarbeiteten Zwei-Startsignal-Lösung brachte sofort den gewünschten Erfolg. Luftproben von 25 l_n Probenvolumen und atmosphärischem CO₂ Gehalt konnten problemlos analysiert werden. Die gewünschte Probenübergabe von TDS auf das KAS mit erhöhtem *Vent Flow* wurde erfolgreich realisiert.

2.7.5 Nutzung von Sequenzen

Die Softwarepakete zur Steuerung des TDS, GC und IRMS ermöglichen die Ausführung mehrerer Messläufe hintereinander. Diese Aneinanderreihung von einzelnen Methoden werden in Sequenzen gespeichert. Der Vorteil eines vollständig sequenzprogrammierten Analysetages bestünde ganz klar in der Optimierung der Analysezeit, was gleichzeitig auch die am Gerät aufgebrauchte Arbeitszeit minimieren würde. Sequenzen können unabhängig für das TDS und den GC programmiert werden.

Eine Optimierungsmöglichkeit in der Ausführung von fortlaufenden Analysevorgängen bestünde in einem zeitlichen Überlapp der Messungen (TDS-Sequenz). Während der Schlussphase des aktuellen Messlaufs könnte bereits am TDS eine neue Probe angereichert werden. Zur Erinnerung sei an Abbildung 2.1 verwiesen. Das TDSG–L befindet sich ab dem Zeitpunkt des CTS Aufheizens im Spülmodus und ist dabei komplett vom GC abgekoppelt. Ein Schalten des Ventils Vlv2 würde den sofortigen Beginn einer weiteren Anreicherungsphase auslösen. Leider ist diese Vorgehensweise der sich überlagernden Messläufe nicht praktikabel, denn sobald am TDSG–L ein Fehler auftritt – z. B. ein Verfehlen der Heizrate am TDS oder den Kühlfallen – wird der Zustand am GC (Temperatur, Druck, Fluss) gehalten, wobei die Methodenzeit und somit die Zeitpunkte von Ventilschaltungen und dergleichen weiterläuft. Folglich wäre durch einen Fehler gleich der Verlust von zwei Proben zu beklagen. Auf die Ausführung sich überlappender Messvorgänge wurde daher verzichtet.

Auf die Verwendung von sequenzprogrammierten Läufen mit dem GC konnte jedoch nicht verzichtet werden. Für den Gaschromatographen wurde eine sequenzielle Prozedur entwickelt, in der pro vollständigem Lauf mindestens zwei Methoden zum Einsatz kommen. Der Start zweier Methoden macht es zwingend erforderlich, dass von der TDS–Methode (siehe Abschnitt 2.8.1) zwei Startsignale ausgehen, wobei das zweite Startsignal den Beginn der eigentlichen Messung markiert.

Das erste Signal startet eine GC–Methode, in welcher ausschließlich der Vordruck (*Front Inlet Pressure*) am KAS auf TDS Niveau geregelt wird (siehe vorangegangener Abschnitt). Das IRMS kann mit einer „Dummy“-Methode betrieben werden oder wird alternativ erst nach dem ersten Signal gestartet.

Das zweite Startsignal startet den GC und das IRMS mit ihren jeweiligen Messmethoden. Nachdem der GC seine Methode abgearbeitet hat, versucht er wieder den Ausgangszustand der aktuell geladenen Methode anzunehmen. Hierbei liegt das Augenmerk der internen Sicherheitsroutinen auf Erreichen des vorgegebenen *Front Inlet Pressures* in einer bestimmten, nicht näher definierten Zeit. Am Ende des Laufs, wenn Ventile geschaltet werden, bricht der Vordruck ein und muss neu aufgebaut werden. Die Rate, in der dieser Aufbau erfolgen kann, hängt stark vom gewählten Modus ab (*Solvent Vent*, *Splitless* usw.). Wird der vorgegebe-

ne Vordruck nicht erreicht bzw. schwankt der Druck zu stark um den vorgegebenen Wert, schalten die Sicherheitsroutinen des GC den *Front Inlet Pressure* aus¹. Durch manuellen Eingriff kann der *Front Inlet Pressure* schnell stabilisiert werden und das Einsetzen der Sicherheitsabschaltung wird verhindert. Dies entspricht jedoch nicht dem Bestreben nach möglichst weitreichender Automatisierung. Daher ist es zweckmäßig, als letzten Eintrag in einer GC-Sequenz eine spezielle Methode zu notieren, in der die Drücke und Flüsse so angepasst sind, dass zum einen unter normalen Umständen keine Sicherheitsabschaltung erfolgen kann, und zum anderen ein sicherer und sparsamer Stand-by-Betrieb des GC gewährleistet ist.

Die Ausführung einer Sequenz am IRMS ist ausgesprochen einfach. Es müssen lediglich die auszuführenden Zeilen in der *Sample List* markiert und gestartet werden. Eine Sequenzausführung am IRMS bei Anwendung der Zwei-Startsignal-Lösung ist nur dann nötig, wenn der Start des IRMS nicht manuell nach dem ersten Startsignal erfolgt.

2.8 Messmethode

In den folgenden Unterabschnitten sind einzelne relevante Geräteeinstellungen und Messparameter der verwendeten Geräte im Versuchsaufbau aufgeführt. Als Methode wird allgemein die Gesamtheit der Einstellungen an einem einzelnen Gerät und deren mögliche zeitliche Änderung während des Messdurchlaufs bezeichnet. Auch die Menge aller zur Analyse benötigten Einzelmethode wird unter dem Begriff Methode geführt.

Die hier vorgestellte Methode ist optimiert für die Analyse von troposphärischen Luftproben mit maximal 25 ℓ_n Probenvolumen am bereits beschriebenen Aufbau.

Den Abschluss dieses Unterpunktes bildet eine Zusammenfassung, in der nochmals auf einige Hürden der Prozessoptimierung verwiesen wird.

2.8.1 Einstellungen am TDSG-L

Die Steuerung der einzelnen Temperaturen und Flüsse am TDSG-L erfolgt über die vom Hersteller Gerstel bereitgestellte Software. Ein zeitlich gestaffelter Algorithmus (Änderung der Fallen-, TDS-, KAS- und CTS-Temperatur, Ventilstellungen, Startimpulse an den GC), wie er in Tabelle 2.2 gegeben ist, wird als Methode gespeichert. Diese TDSG-L-Methode gibt den zeitlichen Ablauf der gesamten Messung vor. Mit der hier gezeigten Methode wurden die Proben der in Kapitel 4 beschriebenen Feldkampagne vermessen und die Messungen zur Kalibration der Mischungsverhältnisse (Abschnitt 2.9.4) durchgeführt. Die Ausführung der Methode erfolgt zeilenweise zum jeweils angegebenen Zeitpunkt t^{TDS} . Temperaturanstiege werden nach den Vorgaben der eingestellten Heizraten erzielt, Kühlungen durch eine gesteu-

¹Die dazu gehörigen Fehlermeldungen sind der *Front Inlet Pressure Shutdown* oder der *Front Inlet Flow Shutdown*.

erte Zuleitung von LN_2 . Bei der Planung der Methode müssen die Zeiten der Kühlung, der Heizung und die Zeit des Erreichens eines stabilen Zustandes Berücksichtigung finden.

Beim Start der Messung werden zunächst die Fallen 1–3 und das TDS gekühlt und bei den niedrigen Temperaturen stabilisiert, ehe die Ventile 1–4 bei $t^{\text{TDS}} = 2$ min geschaltet werden (0: aus; 1: an) und der Probenfluss durch die Fallen 1–3 und das TDS freigegeben wird (siehe auch Abbildung 2.1 zum Aufbau des TDS auf Seite 15). Ein erstes Startsignal bei $t^{\text{TDS}} = 24$ min startet die ersten Methoden in den Sequenzen von GC und IRMS. Beim IRMS wird eine „Dummy“-Methode gestartet, wohingegen die GC-Methode die Druckregelung bei der Ventilumschaltung zur Desorption regelt. Das IRMS zeichnet keine Daten auf, daher benötigt die Ausführung der „Dummy“-Methode und die Bereitstellung der nächsten Messmethode nur einige Sekunden. Das Startsignal bleibt solange aktiv, wie es auch die es enthaltene TDS-Methodenzeile ist. Daher wird hier der Startimpuls wieder deaktiviert ($t^{\text{TDS}} = 24,01$ min), damit die nächste IRMS-Methode nicht vorzeitig gestartet wird. Sind Messmethoden an IRMS und oder GC bereits aktiv, ignorieren sie weitere Startsignale. Im nächsten Schritt bei $t^{\text{TDS}} = 25$ min wird die Desorption vorbereitet, indem die Fallen 4–5, das KAS und das CTS gekühlt werden, bevor bei $t^{\text{TDS}} = 27$ min wieder die Ventile 1–3 zurückschalten und die Desorptionsphase durch das Aufheizen des TDS beginnt. Der GC und das IRMS werden durch das Startsignal bei $t^{\text{TDS}} = 32$ min gestartet² und beginnen mit der Datenaufzeichnung. Die Dauer der Desorption ist u. a. abhängig von der Heizrate, mit der das TDS auf die gewählten 230°C geheizt werden kann, und von der Wahl des Desorptionsflusses, der in Verbindung mit der Desorptionszeit das im TDS ausgetauschte Volumen bestimmt. Die hier gewählte TDS-Heizrate von $40^\circ\text{C}/\text{min}$ entspricht bereits dem Maximum des technisch Möglichen in dieser Ausführung des TDSG-L. Im Gegensatz dazu kann das KAS mit $12^\circ\text{C}/\text{s}$ geheizt werden, weshalb die Probenaufgabe auf das CTS sehr schnell möglich ist ($t^{\text{TDS}} = 64$ min). Dort wird die Probe ein letztes Mal fokussiert. Bei $t^{\text{TDS}} = 66$ min wird das CTS mit $12^\circ\text{C}/\text{s}$ geheizt und die Probe freigegeben. Die chromatographische Trennung beginnt. Die restliche Laufzeit bis $t^{\text{TDS}} = 157$ min wird genutzt, um das TDSG-L auszuheizen. Dazu werden die Ventile 1 und 3 geschaltet, wodurch alle aufgeheizten Fallen und das TDS mit Helium gespült werden. Das TDSG-L ist dabei vollständig vom weiteren Probenstrom entkoppelt. Ist das Ende der Messung erreicht wird wieder der Ausgangszustand angenommen. Hierbei wird zur Kühlung von TDS und KAS auf den Einsatz von LN_2 verzichtet. Dies macht den Kühlungsprozess abhängig von der Umgebungstemperatur und somit ist der Zeitpunkt des Erreichens eines erneuten *Ready* Zustandes nicht kalkulierbar. In der Regel ist der geschilderte Umstand nicht relevant, es sei denn, das dynamische Gasmischsystem wurde programmiert, automatisch seine Gasflüsse für den nächsten Sequenzlauf zu

²Die Laufzeiten von GC/IRMS beginnen selbstverständlich bei $t^{\text{GC/IRMS}} = 0$ min. Die Zeitdifferenz zum TDS muss bei der Erstellung der GC/IRMS-Methoden unbedingt beachtet werden. Zusätzlich wird die Planung durch den langsamer laufenden Taktgeber im TDSG-L erschwert.

Tabelle 2.2 Aufgelistet ist die bei den Hauptmessungen dieser Arbeit verwendete TDS-Methode. Der Rechner setzt die Befehle zeilenweise um, wobei zu jedem Zeitschritt die angegebenen Werte der einzelnen Parameter angenommen werden. Bei Kühl- und Heizvorgängen müssen Toleranzzeiten mit eingeplant werden. Die Zeit t^{TDS} ist in Minuten angegeben. In den Spalten TDS bis CTS stehen die zugehörigen Temperaturen, jeweils in °C. In den Spalten Vlv1 bis Vlv4 sind die Ventilpositionen (0:aus; 1:an) der im TDSG-L eingebauten Ventile aufgeführt, in der Spalte SIG die Startsignale für GC und IRMS. Einzelheiten zum zeitlichen Ablauf werden im Text erläutert.

t^{TDS}	TDS	F1	F2	F3	F4	F5	KAS	CTS	Vlv1	Vlv2	Vlv3	Vlv4	Sig	Kommentar
0,00	120	120	120	120	120	120	120	120	0	0	0	1	0	Stand-by
0,01	-170	-30	-30	-30	120	120	120	120	0	0	0	1	0	Kühlen
2,00	-170	-30	-30	-30	120	120	120	120	1	1	1	0	0	Anreicherung
24,00	-170	-30	-30	-30	120	120	120	120	1	1	1	0	1	Druckregelung starten
24,01	-170	-30	-30	-30	120	120	120	120	1	1	1	0	0	kill start signal
25,00	-170	-30	-30	-30	-30	-30	-170	-170	1	1	1	0	0	Desorption vorbereiten
27,00	-170	120	120	120	-30	-30	-170	-170	0	0	0	0	0	Desorption einleiten
32,00	-170	120	120	120	-30	-30	-170	-170	0	0	0	0	1	GC/IRMS Start
34,00	230	120	120	120	-30	-30	-170	-170	0	0	0	0	0	TDS heizen
64,00	230	120	120	120	-30	-30	250	-170	0	0	0	0	0	KAS heizen
66,00	230	120	120	120	120	120	250	230	1	0	1	0	0	TDS spülen, CTS heizen
157,00	120	120	120	120	120	120	120	120	0	0	0	1	0	Stand-by

starten. Dann muss mittels aktiver Kühlung ein schnell zu erreichender und stabiler Zustand am TDSG-L hergestellt werden, denn erst wenn der Zustand *Ready* gemeldet ist, kann der nächste TDSG-L-Sequenzschritt ausgeführt werden. Alternativ zur Verwendung von Sequenzen könnte auch die eigentliche TDS-Methode um die nötigen Zeiten des nächsten Laufs ergänzt werden, was jedoch zusätzliche Fehlerquellen durch falsch berechnete Zeiten birgt.

Die Spülflüsse *AUX3* und *AUX4* sind in der GC-Methode festgelegt. Die Fallen 1–3 und das TDS werden ab $t^{\text{TDS}} = 33$ min für 94 Minuten mit einem *AUX4* Eingangsdruck von 100 kPa gespült. Dies entspricht einem Spülfluss von annähernd $60 \text{ ml}_n/\text{min}$. Danach wird der Druck auf 10 kPa reduziert und der Spülfluss auf etwa $20 \text{ ml}_n/\text{min}$ gesenkt. Für die Fallen 4 und 5 genügt aufgrund des viel kleineren Volumens ein *AUX3* Vordruck von 25 kPa, was einem Spülfluss von etwa $20 \text{ ml}_n/\text{min}$ entspricht. Dieser erhöhte Spülfluss wird für 15 Minuten ab $t^{\text{TDS}} = 67$ min eingenommen. Danach ist auch an dieser Stelle ein Restvordruck von 10 kPa mit einem daraus resultierenden Fluss von ungefähr $8 \text{ ml}_n/\text{min}$ ausreichend.

2.8.2 Einstellungen an KAS und GC

Für den GC werden bei diesem Messverfahren zwei Methoden benötigt. Die erste Methode regelt den Druck im TDSG-L/KAS-System bei der Umschaltung von Adsorption auf Desorption, während die zweite Methode für die chromatographische Analyse zuständig ist. Ein Ausdruck beider Methoden, wie sie im gespeicherten Dateiformat vorliegen, befindet

sich im Anhang. Aus den Vorgängerarbeiten hat sich ein Säulenfluss von $4 \text{ mL}_n/\text{min}$ bewährt. Dieser Wert wird hier während der Analysezeit beibehalten.

Druckregelung

Die erste GC-Methode dient der Druckregelung beim Wechsel vom Adsorptions- zum Desorptionsmodus am TDSG-L. Durch den Einsatz dieser Methode soll ein Sogstoß aus dem KAS heraus vermieden werden. Die Methode wird 3 Minuten vor dem Schaltprozess gestartet und läuft 6 Minuten. Das KAS wird im *Pulsed Splitless* Modus angesteuert, der GC im *Ramped Pressure* Modus. Zu Beginn der Methode beträgt der Druck im KAS 426 kPa. Dieser wird nach den ersten 1,5 Minuten auf 100 kPa gesenkt. Der Split am KAS ist geschlossen. In dieser Konfiguration erfolgt das Umschalten von Adsorption auf Desorption. Nach der Ventilschaltung bricht der *Front Inlet Pressure* zusammen und wird langsam wieder aufgebaut. 1,5 Minuten vor Ende der Methode beginnt die *Purge Time* am KAS, der Split wird geöffnet und das KAS mit $100 \text{ mL}_n/\text{min}$ gespült. Das TDS wird weiterhin bei -170°C betrieben, wodurch die Probe nicht verloren geht. Diese Vorgehensweise ermöglicht den schnellen automatisierten Aufbau des *Front Inlet Pressures*, der seinen Endwert von 265 kPa noch vor Ablauf der Methodenlaufzeit erreicht. Der gewählte Wert von 265 kPa ist auch sogleich der Startwert der folgenden Methode.

Während die neue Methode vom GC geladen wird, können die erreichten Parameter vom System gut gehalten werden.

Chromatographische Analyse

Der Start der chromatographischen GC-Methode erfolgt 2 Minuten vor dem Heizprozess des TDS. Während dieser Toleranzzeit soll dem System die Möglichkeit gegeben werden, auf die geänderten Bedingungen zu reagieren. Mit dem Methodenstart wird der *Solvent Vent* Modus mit einem *Vent Flow* von $30 \text{ mL}_n/\text{min}$ aktiviert. Der Säulenfluss wird durch den *Ramp Flow* Modus von anfänglich $1,8 \text{ mL}_n/\text{min}$ sofort auf die gewünschten $4 \text{ mL}_n/\text{min}$ erhöht. Dieser Wert des Säulenflusses wird über die gesamte Messung hinweg beibehalten. Das KAS bleibt 30 Minuten im *Vent* Modus, während das TDS geheizt und die Probe auf das KAS bei einem *Front Inlet Pressure* von 265 kPa überführt wird. Sodann wird der Split geschlossen und das TDSG-L in den Spülmodus versetzt. Die weitere Analyse erfolgt bei geschlossenem Split. Nur während der letzten drei Minuten wird das KAS mit $20 \text{ mL}_n/\text{min}$ gespült (*Purge Flow*), wobei der Split geöffnet ist.

Der Ofen des GC hält zum Start der Methode noch seine Stand-by-Temperatur von 100°C . Nach 21,5 Minuten Methodenlaufzeit (t^{GC}) wird die Kühlung mit $30^\circ\text{C}/\text{min}$ eingeleitet. Das Temperaturprogramm der chromatographischen Analyse startet bei -40°C und bleibt isotherm bis 6 Minuten nach dem Beginn der Heizung des CTS. Danach wird die Temperatur

stetig mit 4 °C/min auf letztendlich 210 °C erhöht. Die Endtemperatur wird 15 Minuten lang gehalten.

48 Minuten nach Start der zweiten GC-Methode, das entspricht dem Zeitpunkt $t^{\text{TDS}} = 80$ min, schaltet das GC Ventil 1 (GC-V 1 OFF). Das CO₂ hat zu diesem Zeitpunkt die Trennsäule verlassen und der restliche Probenstrom wird zum IRMS geleitet. Die ersten VOC, die am IRMS detektiert werden, sofern sie in der Probe vorhanden sind, sind Propan und Propen. Die ersten am IRMS detektierten VOC sind Propan und Propen, sofern sie in der Probe vorhanden sind. Die Gesamtlaufzeit der Chromatographie beläuft sich auf 123 Minuten.

Während der Desorptionsphase, wenn die Gasversorgung des IRMS über AUX5 sichergestellt ist, liegt an AUX5 ein Vordruck von 50 kPa an. Nach 35 Minuten GC-Methodenlaufzeit wird dieser Wert auf 200 kPa erhöht, damit der Druckunterschied während des Schaltens des Ventils GC-V 1 ausgeglichen wird. Nachdem das Ventils GC-V 1 geschaltet hat, wird der AUX5 Druck auf 10 kPa reduziert.

2.8.3 Einstellungen am MS

Das Quadrupolmassenspektrometer verfügt über eine *auto tune* Funktion, die dem Benutzer die Konfiguration des Detektors erleichtert. Dazu ist eine vom Hersteller definierte Probe im Gerät, die zur Kalibrierung aktiviert werden kann. So können benutzerunabhängig optimale Konfigurationsparameter bestimmt werden. Die durch die *auto tune* Funktion gefundenen Parameter sind im Anhang (am Ende der GC-Methode) aufgelistet.

Die durch den Benutzer frei wählbaren Werte enthalten weit weniger fundamentale Parameter. Dies sind zum einen die *Raw Scan Parameter* und gegebenenfalls die *SIM Parameter* (engl.: *Single Ion Mode*). Für eine eingehende Beschäftigung mit Bedeutung und Auswirkung der einzelnen Parameter sei an dieser Stelle ausdrücklich auf die Anleitung des Quadrupols verwiesen. Die in dieser Arbeit verwendeten *Raw Scan Parameter* lauten: Scanbereich m/z 15 – 150, *Threshold* 50, *Samples* 3, *A/D Samples* 8. Die Aufzeichnung einzelner Ionen war nicht zwingend notwendig, diente jedoch als erste Stütze bei der späteren Substanzidentifikation. Als *SIM Parameter* wurden ausgesuchte Ionen von Aceton (m/z 58), Benzol (m/z 78), Toluol (m/z 91) und Xylol (m/z 106) gewählt. Die *Dwell* Zeit auf diesen Ionen betrug jeweils 100 ms.

Start und Datenaufzeichnung des MS erfolgen mit dem zweiten Startsignal.

2.8.4 Einstellungen am Verbrennungsofen

Der Verbrennungsofen wird mit den vorgesehenen 850 °C betrieben. Bei dieser Einstellung werden die VOC optimal durch das Kupferoxid im Quarzrohr oxidiert. Entgegen der Empfehlung von Merritt et al. (1995) wurde auf eine regelmäßige Konditionierung des CuO durch Zugabe von reinem Sauerstoff verzichtet, da hier geringe Mengen an Kohlenstoff umgesetzt werden. Das Interface im Ofen wird mit 350 °C ebenfalls auf der empfohlenen Temperatur betrieben.

Um eine Rückdiffusion des Probenstroms zu verhindern, wird am Quarzrohreingang, kurz hinter dem Säulenausgang, zusätzliches Trägergas eingeleitet. Mit 2,5 psi ist der Vordruck dieses *Sample Line Helium* Flusses so gewählt, dass neben der Rückdiffusion auch ein Rückstau durch zu viel einströmendes Trägergas ausgeschlossen ist. Hinter dem Verbrennungsofen ist dafür ein *Open Split* angebracht.

Die Wasserfalle, die zwar nicht Teil des Ofens ist, deren Temperaturregler sich jedoch im Bedienelement des Ofens befindet, wird mit LN₂ befüllt und elektronisch geregelt auf einer Temperatur von –100 °C belassen. Nach Leckrone und Hayes (1998) ist dies die optimale Temperatur, bei der das durch die VOC-Verbrennung entstandene Wasser aus dem Probenstrom ausgefroren werden soll, ohne dass später zu viel an Probensignal eingebüßt oder durch Protonierung verfälscht wird. Beim Ausheizen der Wasserfalle über Nacht bei 50 °C darf der ausgespülte Trägergasfluss nicht in das IRMS gelangen.

2.8.5 Einstellungen an der *Dual Reference Gas Injector Box*

Die Einstellungen, die an der *Dual Reference Gas Injector Box* vorgenommen werden können, betreffen nur die Vordrücke des einströmenden Träger- und Referenzgases. Der mit 0,5 psi niedrig gewählte Vordruck des Trägergases soll an dieser Stelle eine Rückdiffusion des Probenstromes verhindern, ohne diesen gleichzeitig unnötig stark zu verdünnen. Der gewählte Vordruck für das Referenzgas betrug 4 psi und wurde nach Fertigstellung der Linearitätsvalidierung nicht mehr geändert. Während länger andauernder Messperioden wurde die Referenzgasflasche nicht geschlossen. Es zeigte sich, dass ein morgentliches Öffnen der Flasche dazu führte, dass das Referenzgassignal in den ersten zwei Stunden asymptotisch gegen einen Wert konvergierte. Dieser Prozess verging in deutlich kürzeren Zeitintervallen, als der *normale* Schwankungsprozess des Referenzgassignals im Laufe eines Tages (näheres zum Tagestrend ist in Abschnitt 2.9.1 aufgeführt). Um hier eine mögliche Fehlerquelle in der späteren Datenauswertung zu vermeiden, blieb die Referenzgasflasche dauerhaft geöffnet und ungenutztes Gas entwich in geringen Mengen durch den *Open Split* in die Umgebung. Eine signifikante Abnahme des Flaschendrucks am Referenzgas konnte während der Zeit dieser Arbeit nicht erkannt werden. Es empfiehlt sich von daher, zur Verbesserung der Signalstabilität die Referenzgasflasche nach Möglichkeit immer geöffnet zu lassen.

2.8.6 Einstellungen am IRMS

Der Start des Isotopenverhältnismassenspektrometers erfolgt mit dem Startsignal für den GC. Da die chromatographische Analyse, wie beschrieben, erst mit dem zweiten Startsignal beginnt, kann das IRMS das erste Signal ignorieren bzw. mit einer „Dummy“-Methode gestartet werden.

Kernstück einer Messung ist das *MS File*. In diesem wird u. a. angegeben, welches *Tuning* bzw. *Tune File* verwendet werden soll. Desweiteren sind hier die Zeitpunkte vorgegeben, an

denen bestimmte Aktionen vermerkt sind, wie z. B. das Öffnen und Schließen des Referenzgasventils oder das Ende der Datenaufzeichnung. Die erarbeitete Methode sieht vor, dass Referenzgaspeaks am Ende des Chromatogramms, 6400 s nach Start des IRMS, aufgenommen werden³. Jeder dieser Referenzgaspeaks ist 30 s breit. Der Abstand zum nächsten Peak beträgt 90 s, womit ein vollständiges Abklingen des Referenzgassignals zwischen den Peaks sichergestellt werden soll.

Das *Tuning* des IRMS — Findung und Einstellung der optimalen Betriebsparameter — muss durch den Benutzer iterativ durchgeführt werden. Dazu werden nacheinander die Parameter *Half Plate Differential*, *Z Plate Voltage*, *Electron Volts*, *Ion Repeller* und *Extraction Voltage* bei einströmendem Referenzgas optimiert und gegebenenfalls die Prozedur wiederholt. Für weiterreichende Erläuterungen zu den einzelnen Parametern sei ausdrücklich auf das Handbuch zum Softwarepaket hin verwiesen. Ziel des *Tunens* ist es, das IRMS so zu konfigurieren, dass die leichtesten drei CO₂-Isotopologe (vergleiche Tabelle 1.1) in den Faraday-Cups mit den zugehörigen Massenspuren m/z 44 (*Major*), m/z 45 (*Minor1*) und m/z 46 (*Minor2*) ohne gegenseitige Überlagerung aufgenommen werden können. Die Auflösung des IRMS muss in diesem Fall nicht einmal besonders groß sein. Ein typischer Wert von $R \approx 125$ reicht zur Trennung der benannten Massenspuren völlig aus. In Tabelle 2.3 sind beispielhaft die Werte eines in dieser Arbeit verwendeten *Tunings* aufgeführt.

Ein gutes *Tuning* zeichnet sich durch ein möglichst 10 – 15 eV breites Plateau im Bild des *Minor1* Signal aus, wenn die Beschleunigungsspannung (*Accelerating Voltage*) um ihr Optimum herum variiert wird. Der Mittelpunkt im Plateau wird durch die *Peak Centre* Funktion ermittelt und somit die optimale Beschleunigungsspannung festgelegt. Für nähere Einzelheiten sei an dieser Stelle auf die Beschreibungen im Gerätehandbuch hin verwiesen.

Ein weiteres Ziel des *Tunens* ist es, ein möglichst hohes und rauscharmes Signal aufzunehmen. Die Signalhöhe und leider auch das Rauschen wird primär durch den Parameter *Trap Current* bestimmt, der auch die Leistung des Filaments in der Ionenquelle reguliert. Hier muss zwischen der kleinsten detektierbaren Probenkonzentration und der aufkommenden Rauschverstärkung abgewogen werden. Mit einem Wert von 700 μA liegt der *Trap Current* zwar über den vom Hersteller empfohlenen 400 μA , allerdings sind die VOC Konzentrationen aus atmosphärischen Luftproben um ein Vielfaches geringer als sonst übliche Probenmengen. Die Ionenquelle des Isotopenmassenspektrometers wird nach Möglichkeit zwischen den Messungen nicht ausgeschaltet, allerdings wird der *Trap Current* zur Schonung des Filaments bei absehbarer längerer Ruhezeit, z. B. über Nacht, auf 100 μA heruntergesetzt.

³Referenzgaspeaks auch am Anfang des Chromatogramms sind wünschenswert, doch in Kombination mit der hier verwendeten GC-Methode nicht sinnvoll. Der Säulenfluss wird erst zum IRMS freigegeben, wenn das in der Probe enthaltene restliche CO₂ chromatographisch abgetrennt ist. Danach folgen sofort die ersten Substanzpeaks. Referenzgaspeaks ohne den richtigen Untergrund vom GC verfälschen im Nachhinein die Isotopenverhältnissberechnung um bis zu 2 ‰. Erst nach Durchführung aller Messungen wurde eine Möglichkeit zur Umgehung dieses Umstandes erarbeitet.

Tabelle 2.3 Aufgelistet sind die für eine Messung verwendeten Parameter am IRMS. Idealerweise sollte das IRMS vor jeder Messung *getuned* werden. Es reicht jedoch durchaus aus, das *Tuning* zu Beginn des Messtages durchzuführen und ggf. die Beschleunigungsspannung über das *Peak Centre* nachzuregeln.

<i>Tuning Parameter</i>	<i>Wert</i>
<i>Accelerating Voltage</i>	3739,00 V
<i>Extraction Voltage</i>	78,93 %AV
<i>Half Plate Differential</i>	22,58 V
<i>Z Plates Voltage</i>	-41,00 V
<i>Trap Current</i>	700,00 μ A
<i>Electron Volts</i>	74,27 eV
<i>Ion Repeller Voltage</i>	-6,25 V
<i>Magnet Current</i>	4000,00 mA

Das *Tuning* des IRMS sollte nach Möglichkeit vor einer Messung überprüft und gegebenenfalls optimiert werden. Nach einer längeren Laufzeit empfiehlt es sich, ein *Peak Centre* durchzuführen, um die Beschleunigungsspannung anzupassen. Sofern sich klimatische Laborbedingungen nicht ändern, zeigte sich, dass die für die Bahnablenkung wichtigen Parameter *Half Plate Differential* und *Z Plate Voltage* über einen langen Zeitraum stabil blieben. Das *Tuning* der Ionenquelle blieb somit in weiten Teilen und über einen langen Zeitraum hinweg stabil.

2.8.7 Durchführung der Messung

Der Start eines Messlaufes, egal ob es sich dabei um eine Einzelmessung oder um eine ganze Sequenz von Messungen handelt, erfordert das Einstellen aller nötigen Parameter bzw. Laden der fertigen Methoden und die Kontrolle der benötigten (Flüssig-)Gase. Nach dem Start der für die Messung benötigten GC- und IRMS-Sequenzen erfolgt der Start des kompletten Messlaufes über die Steuerung des TDSG-L. Für die Kühlung der Komponenten des TDSG-L und des GC werden bei Verwendung der hier präsentierten Methoden für einen kompletten Messdurchlauf etwa 20 ℓ_n flüssiger Stickstoff benötigt. Die Wasserfalle verbraucht ca. 1 ℓ_n LN₂.

Bei einem Messdurchlauf greifen mehrere Prozesse ineinander, die zwingend aufeinander abgestimmt werden müssen. Die Kühl- und Heizphasen des TDSG-L, der Probentransfer vom TDS zum KAS und die Probenaufgabe in die Säule, der Start von GC und IRMS; das alles muss zeitlich genau eingestellt sein. Die häufigsten Fehler sind auf eine unzureichende zeitliche Abstimmung der Geräte untereinander zurückzuführen. So kann z. B. ein zu frühes Schalten des Ventils GC-V1 (siehe Abbildung 2.2) bewirken, dass der Probenfluss zu früh

zum IRMS freigegeben wird und damit die Gefahr besteht, dass zuvor nicht abgetrenntes CO₂ zur Abschaltung der Ionenquelle führt⁴. Ein weiteres Beispiel betrifft das KAS. Wird dieses nach dem Transfer der Probe wieder aufgeheizt und ist dabei der Split noch offen (z. B. aktiver *Vent Flow*), ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass ein Großteil der Probe aus dem Split gespült wird.

Die gerade genannten Fehlerquellen lassen sich durch einen wohlüberlegten zeitlichen Ablaufplan umgehen. Die Schwierigkeit besteht lediglich darin, die Prozesse von TDSG–L, KAS, GC und IRMS aufeinander abzustimmen. Als erschwerendes Element kommt hinzu, dass die internen Taktgeber von TDSG–L und GC/IRMS nicht übereinstimmen. Die Uhr des TDSG–L ist etwa eine Sekunde pro Minute langsamer als die Uhr der anderen beiden Geräte. Die ermittelte relative Abweichung der TDSG–L Uhr beträgt 1,7%.

2.9 Methodenvalidierung

Die im vorangegangenen Abschnitt der Methodenoptimierung geschilderten Änderungen am Aufbau sowie die erarbeitete Messmethode mussten zunächst auf ihre Tauglichkeit hin überprüft werden. Neben dem visuell leicht zu verifizierenden Kriterium der ausreichenden chromatographischen Trennung der Probensubstanzen wurden Stabilität und Linearität der detektierten Signale untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien sind in den nun folgenden Abschnitten aufgeführt. Abschließend werden die Arbeiten zur Erstellung der Skalierung des Mischungsverhältnisses der Substanzen im OVOC Standard vorgestellt.

2.9.1 Stabilitätsreihen

Ein essentieller Punkt eines jeden Messgeräts ist die Stabilität des gemessenen Signals. Unter der Voraussetzung eines konstanten Eingangssignals ist zu erwarten, dass das Messgerät bei nacheinander durchgeführten wiederholten Messungen einen Messwert ausgibt, der sich im Vertrauensintervall des Mittelwerts aller vergleichbaren Messungen befindet. Bei der Beurteilung der Stabilität lassen sich die Messungen grob in zwei Wiederholungsraten einteilen. Da ist zunächst die Gruppe von Messungen, die schnell nacheinander durchgeführt werden und die über ein selbst gesetztes Zeitintervall hin vergleichbar sein sollen. Die Aufnahme eines Chromatogramms zählt zu dieser Gruppe. Das Messgerät sollte gewährleisten, dass über den Zeitraum der Aufnahme des Chromatogramms die vom Detektor ausgegebene Response bei gleichbleibendem Eingangsimpuls identische Messwerte liefert. Eine weitere Vergleichsgruppe enthält zeitlich voneinander abgegrenzte Messungen (Langzeitstabilität). So sollten aufgenommene Chromatogramme von vergleichbaren Proben auch stets gleiche Messwerte liefern, egal zu welchem Zeitpunkt die Messung durchgeführt wurde. In diese Kategorie

⁴Erst später wurden die Softwarebefehle zur zeitlich steuerbaren Schaltung des Stand-by-Ventils gefunden. Bis dahin war es nötig den Zugang zum Spektrometer beim Start geöffnet zu haben.

Tabelle 2.4 Aufgelistet sind Ergebnisse von 10 Stabilitätsmessungen mit Referenzgaspeaks am IRMS. Für die Flächenverhältnisse $R^{45/44}$ und $R^{46/44}$ der drei Messsignale sind jeweils die Mittelwerte aus 10 Einzelmessungen $\langle R \rangle$, die Streuung σ_R der Einzelwerte und die Standardabweichung des Fits σ^{Fit} angegeben. Es zeigen sich unterschiedliche Korrelationen unter den Flächenverhältnissen und den Fitabweichungen. Einzelheiten stehen im Text.

#	$R^{45/44}$			$R^{46/44}$		
	$\langle R \rangle$ $\cdot 10^{-2}$	σ_R $\cdot 10^{-6}$	σ^{Fit} in ‰	$\langle R \rangle$ $\cdot 10^{-3}$	σ_R $\cdot 10^{-6}$	σ^{Fit} in ‰
1	1,1772	1,2293	0,07	3,8503	0,4945	0,04
2	1,1788	4,1753	0,09	3,8677	5,9921	0,17
3	1,1777	1,8738	0,14	3,8580	2,5495	0,11
4	1,1776	2,8848	0,07	3,8530	1,2233	0,04
5	1,1768	5,8689	0,36	3,8501	0,7575	0,04
6	1,1769	3,0111	0,21	3,8481	0,5021	0,06
7	1,1770	0,7888	0,04	3,8471	0,3048	0,06
8	1,1765	1,2649	0,06	3,8462	0,3093	0,03
9	1,1762	0,6992	0,03	3,8453	0,2366	0,04
10	1,1763	2,8382	0,16	3,8446	0,2953	0,04

fallen somit alle Messungen. Zeigen die Daten vergleichbare Werte in beiden der genannten Gruppen, ist das Kriterium der Messstabilität erfüllt.

Stabilität der Einzelmessung

Die Genauigkeit von kurz hintereinander ausgeführten Messungen am IRMS lässt sich effektiv durch eine Reihe von nacheinander durchgeführten Referenzgasmessungen ermitteln. Dazu wird eine Sequenz gepulster Referenzgaspeaks aufgenommen und vermessen sowie die Flächenverhältnisse $R^{45/44}$ und $R^{46/44}$ aus den einzelnen Messkanälen gebildet.

Die Überprüfung der Genauigkeit von kurz hintereinander durchgeführten Messungen ist exemplarisch an 10 Messreihen in Tabelle 2.4 gezeigt. Es wurden pro Messreihe jeweils zehn gepulste Referenzgaspeaks aufgenommen und ausgewertet. Die Pulsbreite betrug 30 Sekunden, die Ruhephase bis zum nächsten Puls 90 Sekunden. Diese Zeitabstände galten bei allen Messungen und Platzierungen von Referenzgaspeaks. Die Dauer einer Messreihe betrug etwa 20 Minuten. Zur Auswertung wird nicht die gesamte Fläche unter dem Puls herangezogen, sondern nur der Anteil zwischen 35 bis 90 % der Peakbreite. Dadurch wird sichergestellt, dass zunächst eine Sättigung im Referenzgassignal erreicht wird. Am Ende wird eine auftauchende Druckspitze, hervorgerufen durch die Schaltung des Referenzgasventils, entfernt. In Tabelle 2.4 sind neben den Mittelwerten der genannten Flächenverhältnissen auch die Standardabweichungen der Messwerte gezeigt. Desweiteren sind die von der zur Auswertung

benutzten Software (IsoPrime Continuous Flow Data Processing) bestimmten Standardabweichungen des linearen Fits an die Messwerte der Referenzgaspeaks angegeben. Dieser Wert gilt in der Regel als ein erster Indikator für eine stabile Messung ($\sigma_{\text{Fit}} \approx 0$) im Sinne der hier vorgetragenen Bedingungen.

Die gesamte Messzeit der 10 Messreihen betrug ca. 180 Minuten und entspricht somit der Zeitspanne einer kompletten Probenanalyse (inkl. Anreicherungsphase) mit der erarbeiteten Methode. Änderungen am *Tuning* erfolgten zwischenzeitlich nicht. Die Messungen zeigen eine Erhöhung der σ^{Fit} Werte für das $R^{45/44}$ Flächenverhältnis (#3, 5, 6 und 10) in zeitlichen Abständen von etwa 60 bis 80 Minuten. Eine weitere Auffälligkeit ist die unterschiedliche Korrelation der berechneten Standardabweichungen $\sigma_{R^{45/44}}$ und σ^{Fit} Werte. Für die ersten 4 Messungen liegt kein erkennbarer Zusammenhang vor. Erst die Messungen 5 bis 10 zeigen eine deutliche Korrelation ($R^2 = 0,987$) der Werte. Konträre Resultate liefert die Analyse der $R^{46/44}$ Flächenverhältnisse. Dort sind es die ersten fünf Messreihen, deren $\sigma_{R^{46/44}}$ und σ^{Fit} Werte korreliert sind ($R^2 = 0,946$), wohingegen die Ergebnisse der letzten fünf Messreihen keinen Zusammenhang erkennen lassen. Ein Vergleich zwischen den beiden Flächenverhältnissen untereinander zeigt, dass die beobachteten Mittelwerte der Messungen 3 bis 10 eine leichte Korrelation ($R^2 = 0,814$) aufweisen. Bei den anderen beiden abgeleiteten Messgrößen ist keine Korrelation erkennbar. Die hier beobachteten und eingangs erwähnten Schwankungen scheinen zunächst ohne äußere Beeinflussung aufzutreten. Eine Untersuchung der Messsignalstabilität über längere Zeiträume folgt in den nächsten Unterabschnitten.

Tagesgang

Wie die gerade vorgestellten Messungen belegen, scheint es einige Phasen zu geben, an denen die Signale unbeeinflusst von äußeren Faktoren stärker streuen, als zu den übrigen Zeitpunkten. Um diesen Trend genauer zu untersuchen, wurden über einen Zeitraum von sechs Stunden hinweg Referenzgaspeaks aufgenommen. Die grafische Auswertung dieser Messung ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Das Ergebnis ist unerwartet. Aus den vorangegangenen Einzelmessungen hatte sich ein Trend der Signalfuktuation von 1 bis 1,5 Stunden herausgebildet. Die Stabilität, abgeleitet aus dem Verhältnis $R^{45/44}$, ist als rote Kurve in Abbildung 2.6 Fig. (b) eingetragen. Die blaue Kurve, Fig. (a), stellt die Signalhöhe des *Majors* dar, die grüne Kurve in Fig. (c) das Flächenverhältnis $R^{46/44}$. Die eingezeichneten Symbole sind Mittelwerte aus je zehn Messungen. Das zur Mittelung verwendete Fenster wird dabei immer um einen Messwert vorgeschoben. In den Grafiken ist zur besseren Übersicht nur jeder vierte Mittelwert eingetragen. Die farbig hervorgehobenen Bereiche sind die jeweiligen Standardabweichungen der Mittelwerte und kennzeichnen die aus der Messung resultierenden Unsicherheiten. Der Verlauf der Signalhöhe zeigt, dass diese in den ersten 110 Minuten um etwa 0,1 nA abfällt, bevor eine ähnlich lange Phase der Stabilität folgt. Ab etwa 250 Minuten steigt die Intensität des *Major* Signals wieder etwas an. Sofern die anderen beiden Messkanäle

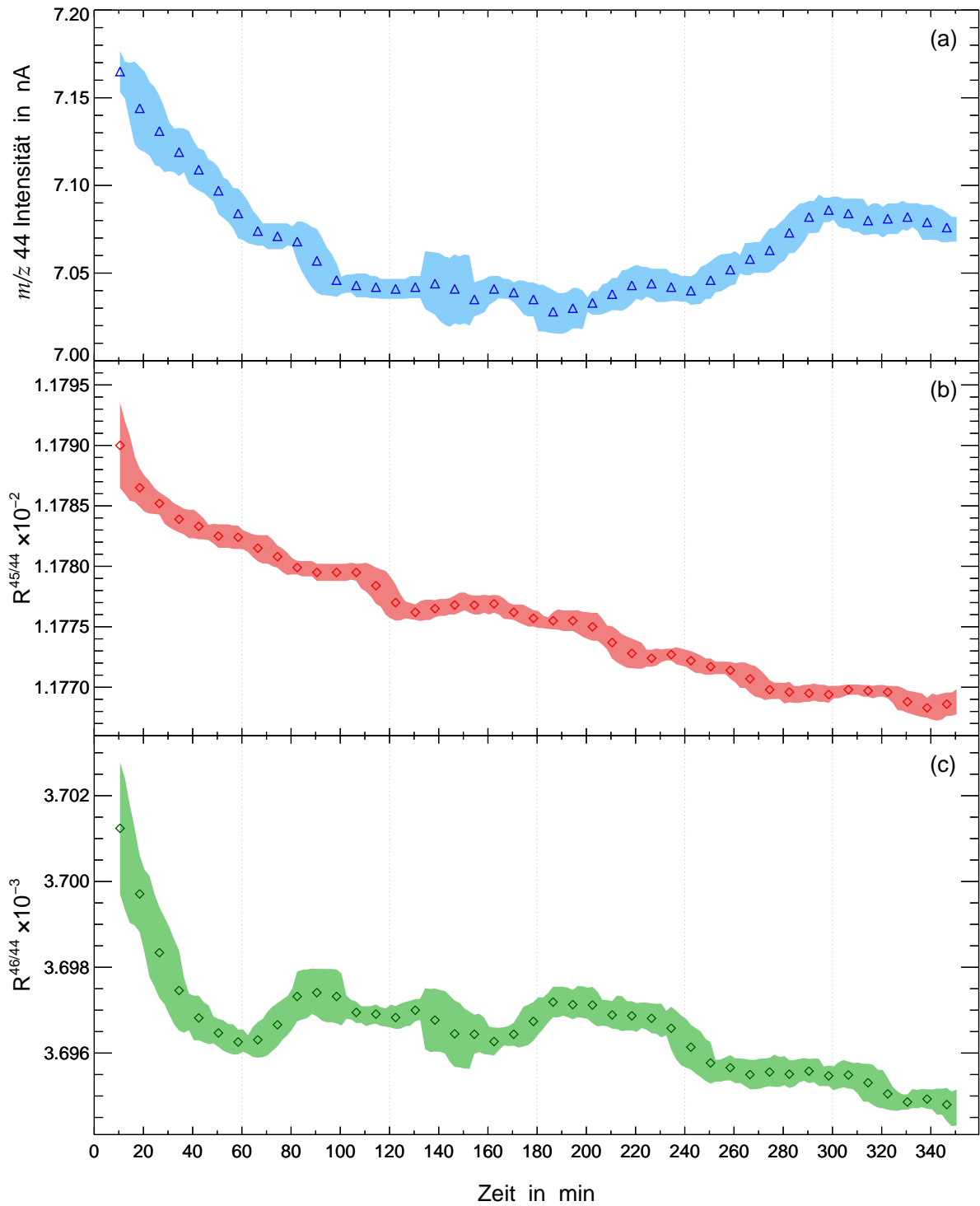


Abbildung 2.6 Dargestellt sind die Verläufe der Signalstärke vom *Major* (a) sowie der Flächenverhältnisse $R^{45/44}$ (b) und $R^{46/44}$ (c) der aufgenommenen Referenzgaspeaks über einen Zeitraum vom sechs Stunden. Die Symbole stehen für einen Mittelwert aus jeweils 10 Messungen, die Variabilitäten sind die zugehörigen Standardabweichungen des Mittelwertes. Der Übersicht halber wurde nur jeder vierte Mittelwert eingetragen.

le, *Minor1* und *Minor2*, die Schwankungen ebenfalls nachvollziehen, bleiben die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte unbeeinflusst und es kann weiterhin von einer stabilen Messung gesprochen werden. Die unterschiedlich starken Signalfluktuationen zeigen sich bei Betrachtung der Flächenverhältnisse $R^{45/44}$ und $R^{46/44}$. Die $R^{45/44}$ Kurve zeigt im Vergleich zum m/z 44 Signal ein anderes Verhalten. Sie fällt fast komplett über den gesamten Messbereich. Am Ende der Messung hat sich das Verhältnis $R^{45/44}$ um etwas mehr als 0,2 % verringert. Der sehr steile Abfall zu Beginn der Messung lässt sich durch das Umschalten des Stand-by-Ventils am IRMS erklären. Das IRMS wird nun mit Trägergas aus dem GC und dem Verbrennungsofen versorgt. Die hier präsentierte Untersuchung zeigt, dass nach Möglichkeit etwa eine Stunde vor Beginn einer Messung das GC-C-IRMS System in den Messbetrieb versetzt werden sollte.

Wiederum ein komplett anderes Verhalten zeigt sich in der $R^{46/44}$ Kurve. Zunächst wird auch dieses Verhältnis kleiner, bevor es nach etwa 60 Minuten wieder ansteigt. Zu dieser Zeit fällt das *Major* Signal leicht ab, das Verhältnis $R^{45/44}$ ist nahezu unverändert. Weitere ausgeprägte lokale Minima im $R^{46/44}$ Signal folgen nach Abständen von jeweils 100 bis 110 Minuten. Insgesamt ergibt sich auch hier über den gesamten Messzeitraum ein Abklingen des $R^{46/44}$ Signals von etwa 0,2 %.

Während dieser Arbeit konnte ein Tagesgang der Referenzgassignalstärke nachgewiesen werden. Dies zeigte sich zunächst zwischen den Messungen, während des *Tunens* des IRMS. Allgemein stellte sich der Verlauf so dar, dass in den Morgenstunden die größte Intensität, in den frühen Abendstunden die niedrigste Intensität beobachtet wurde. In Abbildung 2.7 ist eine Langzeitmessung des Referenzgases über eine Zeit von 66 Stunden aufgetragen. Die Messung begann an einem Freitagnachmittag um 16 Uhr (29.07.2011) und erstreckte sich über das Wochenende hin bis zum Montagmorgen 10 Uhr (31.07.2011). Die Wochenendmessung ist weitestgehend frei von aktiven menschlichen Einflüssen. Während der Datenaufnahme wurde das IRMS mit einem *Trap Current* von 500 μA betrieben, daher sind die Signalstärken des *Majors* bei dieser Messung um etwa 2 nA geringer als bei sonstigen Messungen. Der in der Langzeitmessung aufgezeigte Trend bestätigt die zuvor nur punktuell während des *Tunens* ermittelte Tendenz. Deutlich zu erkennen sind lokale Minima im Signal um jeweils 20 Uhr, wobei das Samstagsminima nur schwach ausgeprägt ist gegenüber den anderen beiden Tagen. Eine weitere Auffälligkeit sind lokale Maxima um 8 Uhr morgens. Eine Aussage der Messung ist, dass die Signalintensitäten während der Tagstunden (8 bis 20 Uhr) fallen und in den Nachtstunden wieder steigen. Eine Erklärungsmöglichkeit dieses Phänomens bietet eine Temperaturänderung im Labor, die durch Sonneneinwirkung verursacht werden kann. Das Labor selbst ist klimatisiert, so dass größere Temperaturfluktuationen ausgeschlossen sein sollten. Da die Messung im Juli durchgeführt wurde, ist ein Einfluss der Außentemperatur auf die Bedingungen im Labor jedoch nicht völlig auszuschließen.

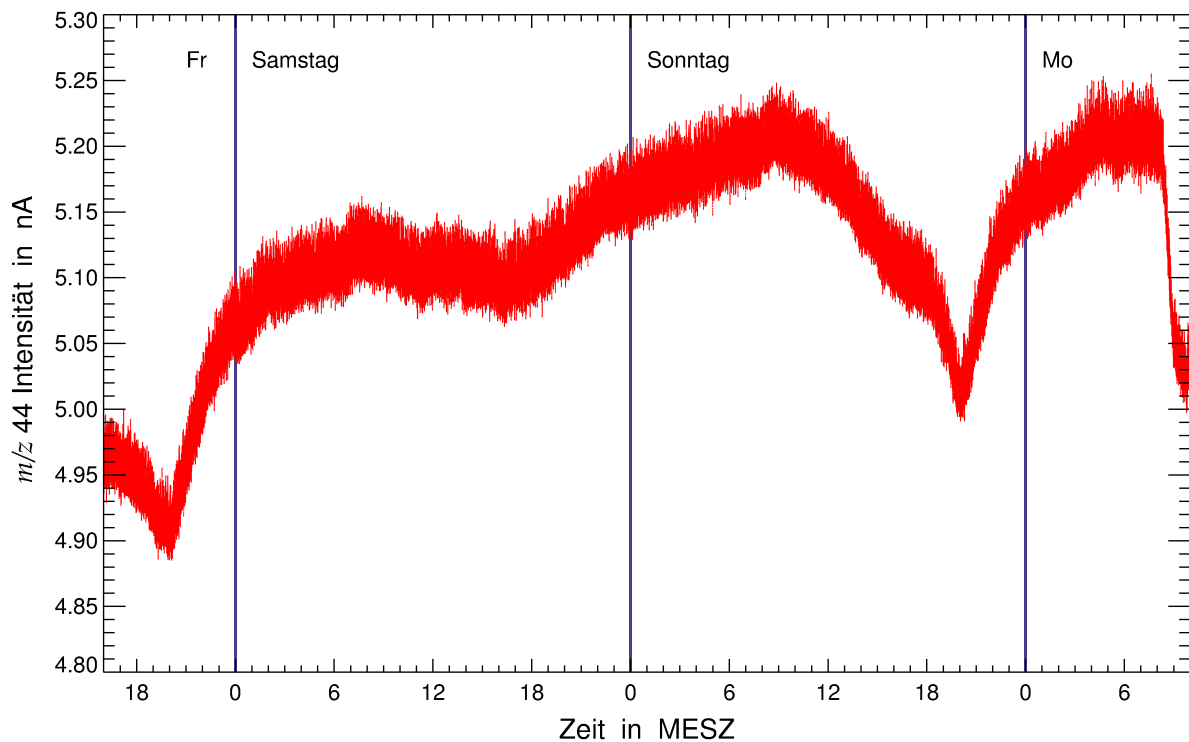


Abbildung 2.7 Dargestellt ist die Signalstärke des *Majors* über der Zeit. Gemessen wurde über einen Zeitraum von 66 Stunden (Freitag 16 Uhr bis Montag 10 Uhr) mit einem *Trap Current* von $500 \mu\text{A}$. Vertikale Linien sind bei Tageswechseln eingetragen. Deutliche Signalminima sind jeweils am Freitag und Sonntag gegen 20 Uhr zu erkennen. Die Schwankungen in der Signalhöhe lassen sich womöglich durch Temperaturfluktuationen im Laborraum erklären.

Langzeitstabilität

Die Bestimmung der Langzeitstabilität kann nur durch die wiederholte Messung eines unveränderlichen Standards erfolgen. Entscheidend ist, dass innerhalb der Druckgasflasche keine Reaktionen und keine Fraktionierung der Substanzen auftreten. Bei der Analyse der Langzeitstabilität kommt sowohl die Konstanz der bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einzelner Substanzen in Betracht, als auch die Unveränderbarkeit der Flächenverhältnisse in den Referenzgaspeaks.

Zur Langzeitstabilitätsüberprüfung können der OVOC und der VOC8 Standard verwendet werden. Da es sich beim OVOC um einen zertifizierten Konzentrationsstandard handelt, wurde dieser vorrangig zur Skalierung der Mischungsverhältnisse der enthaltenen VOC herangezogen. Die Ergebnisse dieser Messungen, die gleichzeitig als Bestätigung der Langzeitstabilität angesehen werden können, sowohl die Korrelation Peakfläche–Konzentration als auch die Isotopenverhältnisse betreffend, folgen in Abschnitt 2.9.4.

2.9.2 Linearitätsreihen

Wegen der geringen Mischungsverhältnisse der VOC in atmosphärischen Probenmengen, pro Substanz sind dies wenige ppbV, und der nur leichten Schwankungen in den Mischungsverhältnissen ist es zwingend erforderlich, dass der Versuchsaufbau diese kleinen Fluktuationen aufzeigen kann, bestenfalls linear.

Messungen zur Linearität des GC–C–IRMS in Verbindung mit der Probenerstellung durch das DGS wurden bereits am vorhandenen Versuchsaufbau von Wintel (2009) durchgeführt. Er konnte zeigen, dass sich, wie erwartet, das am IRMS detektierte Signal linear zum eingestellten Mischungsverhältnis der Probe verhält.

Weiterhin leitete er, ausgehend von einer Poissonverteilung der Ionendetektion und der daraus resultierenden Genauigkeit (Brand, 2004), eine Fehlerformel für das aus den drei Masskanälen berechnete Isotopenverhältnis einer Einzelmessung her. Diese in Gleichung 2.1 gezeigte Fehlerberechnung der Einzelmessung, in die als einzige Größe die Fläche A^{44} des Probenpeaks aus dem *Major* Signal eingeht, kam auch auf die Berechnung der Fehler in den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit zur Anwendung.

$$\Delta (\delta^{13}\text{C}) = \frac{0,968}{\sqrt{A^{44} / \text{nAs}}} \quad (2.1)$$

Durch die gerade genannten Arbeiten war es nicht mehr zwingend nötig, die Linearität des Gesamtsystems zu überprüfen. Vor der Vermessung der Proben aus der VERDRILLT Kampagne und wegen einer Neuordnung des Versuchsaufbaus im Labor wurde jedoch die Linearität der Signale am IRMS überprüft. Dazu genügte es, den durch die *Reference Gas Injector Box* eingetragenen CO_2 -Standard zu vermessen. Die Menge des beigemischten CO_2 lässt sich durch Änderung des Vordruckes an der *Injector Box* regulieren; die Ablesung des Druckwertes erfolgt mit Augenmaß am eingebauten Manometer. Analog zu den Messungen der Stabilitätsreihe erfolgte die Aufnahme mehrerer Referenzgaspeaks. Es wurde bei einem Vordruck von 4 psi begonnen und sukzessive der Vordruck herabgesetzt. Die Standardabweichung zu den gemittelten Peakflächenverhältnissen $R^{45/44}$ und $R^{46/44}$ blieb über einen weiten Konzentrationsbereich hin stabil und vor allem klein. Erst bei den kleinsten eingestellten Konzentrationen nahm die Streuung der Flächenverhältnisse deutlich zu. Die ist konform zu Gleichung 2.1 und deckt sich mit Ergebnissen von Merritt und Hayes (1994) und Merritt et al. (1995), die ebenfalls von wachsenden Unsicherheiten zu kleineren Probenmengen hin berichten.

Die ausgewerteten Messungen zur Linearität des Sektorfeldmassenspektrometers sind in Abbildung 2.8 gezeigt. Jeder Messwert erfüllt auch gleichzeitig die Kriterien einer Stabilitätsmessung. Dargestellt sind die Flächenverhältnisse $R^{45/44}$ und $R^{46/44}$, die sich aus den Verhältnissen des *Minor1*, bzw. *Minor2* zum *Major* ergeben, über der Intensität des *Majors*. Von einer idealen Messapparatur würde man erwarten und verlangen, dass die Flächenverhält-

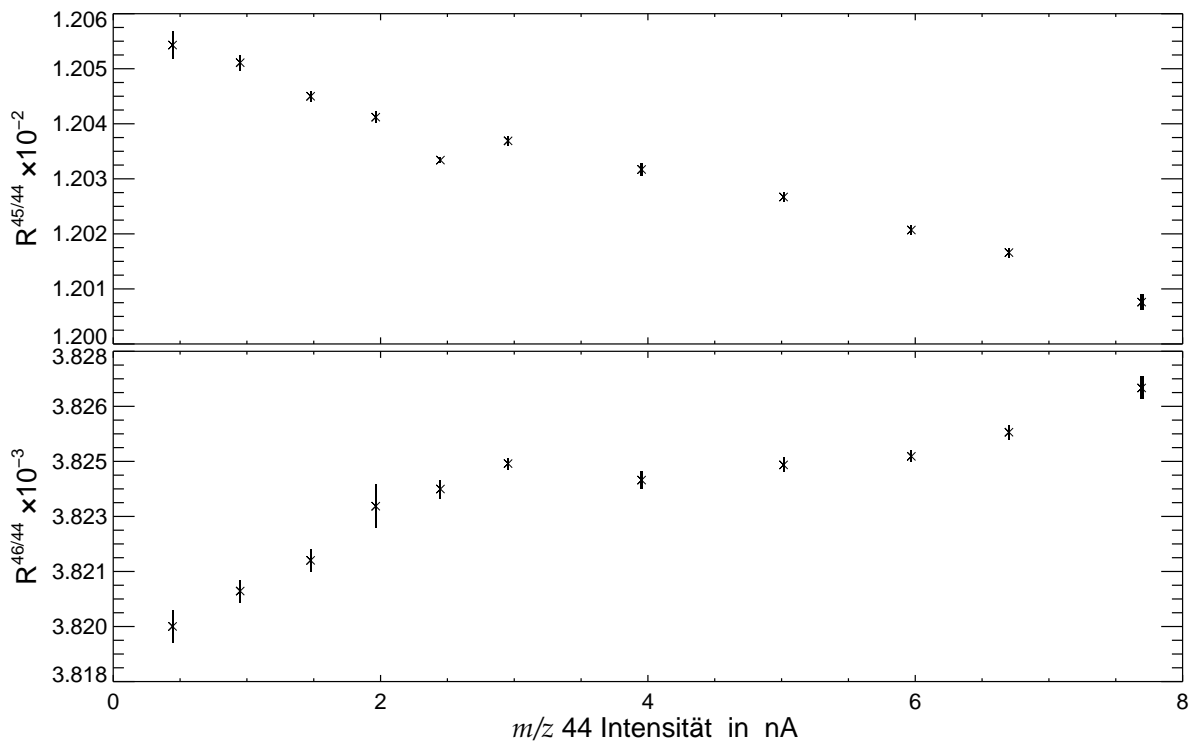


Abbildung 2.8 Dargestellt sind die Messungen zur Linearität des IRMS. In der oberen Grafik ist aufgetragen das Flächenverhältnis des *Minor1* zum *Major* ($R^{45/44}$) über der Signalstärke des *Majors*, resp. in der unteren Grafik das Flächenverhältnis des *Minor2*, zum *Major* ($R^{46/44}$). Jeder Punkt ist der Mittelwert aus zehn hintereinander durchgeführten Einzelmessungen; die Fehler sind die jeweiligen Standardabweichungen der Einzelmesswerte. Die Darstellung des Fehlers des *Majors* erfolgt über die Strichdicke. Ein Trend läßt sich in beiden Grafiken im Bereich von 0 bis 3 nA erkennen, ein weiterer im Bereich von 4 bis 8 nA. Eine mögliche Erklärung für die abweichenden Trends könnte darin liegen, dass die im Vergleich zum *Major* ohnehin schon schwächeren Signale vom *Minor1* und *Minor2* immer stärker vom Grundrauschen dominiert werden.

nisse konstant bleiben, unabhängig von der gewählten Eingangsintensität des Referenzgases und unter der Annahme, dass die Verteilung der Isotope sich im Referenzgasgemisch nicht ändert. Dies ist hier streng genommen nicht mehr der Fall. Die in der Abbildung 2.8 erkennbaren Trends sind für beide dargestellten Verhältnisse deutlich. Zudem zeigt sich, dass bei ungefähr 3 nA Signalstärke des *Majors* eine Trendveränderung einsetzt. Die Gesamttrends für beide Verhältnisse betragen jeweils nur 0,5 % und können daher als nicht gravierend störend eingestuft werden.

2.9.3 Verhalten des Untergrundes

Die Aufnahme eines Chromatogramms sollte so erfolgen, dass Kontaminationen innerhalb der Probe ausgeschlossen sind. Bei einer unbekannt Probe lassen sich Verunreinigungen grundsätzlich nicht erkennen, da es unmöglich ist, nach Probeninhalt und Verunreinigung zu unterscheiden. Verunreinigungen können bei der Probensammlung entstehen, in Unstimmigkeiten des Sammelbehälters liegen oder in Undichtigkeiten des Analysesystems begrün-

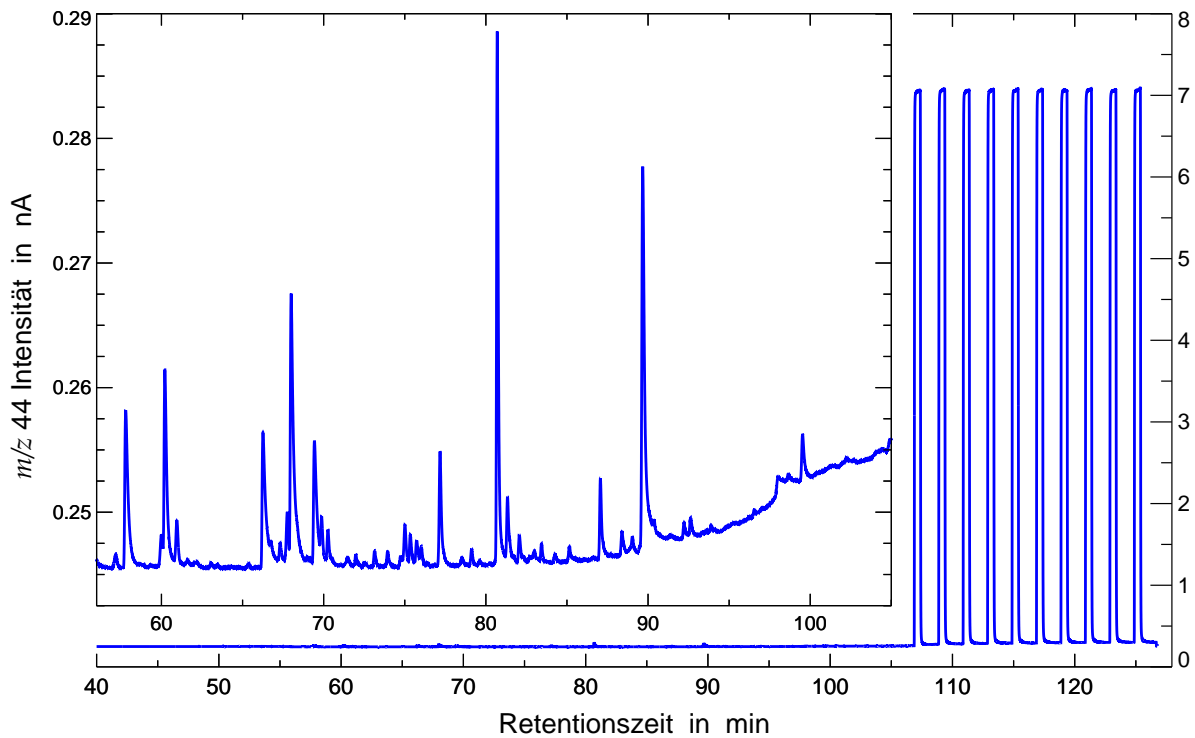


Abbildung 2.9 Über der Retentionszeit ist das $m/z44$ Signal am IRMS eines Blanks mit $20 \ell_n$ synthetischer Luft gezeigt; den Abschluss bilden 10 Referenzgaspeaks. Erst in der Vergrößerung werden kleinste permanente Verunreinigungen des Systems sichtbar.

det sein. Sofern die Ursache der Verschmutzung im System liegt, kann dies durch die Aufnahme eines Blanks, einer Messung ohne Probe, verifiziert werden. In Normalfall wird ein Blank mit dem aktuell verwendeten Mischgas durchgeführt. Soll selbst die Kontamination durch das Mischgas ausgeschlossen werden, kann ein Blank auch mit dem Trägergas durchgeführt werden.

Die Abbildung 2.9 zeigt das $m/z44$ Signal über der Retentionszeit am IRMS eines über das DGS aufgenommenen Blanks mit $20 \ell_n$ angereicherter synthetischer Luft. Am Ende des Chromatogramms befinden sich 10 Referenzgaspeaks, die, nachdem die Probe vollständig durch das System gelaufen ist, als Abschluss des Laufs aufgenommen wurden. Erst in der eingeblendeten Vergrößerung lassen sich kleinste Verunreinigungen erkennen. Der Anstieg der Basislinie ist auf das Temperaturprogramm zurückzuführen. Die stationäre Phase wird durch höhere Temperaturen angegriffen und erzeugt mit steigender Temperatur ein ansteigendes Untergrundsignal.

Durch den Einsatz der Reinigungskartusche zwischen Gasversorgung und DGS werden mögliche Verunreinigungen des Mischgases weitestgehend minimiert. Mögliche systemimmanente Ursprünge der Verschmutzungen im Untergrund sind Ablagerungen von Substanzen von älteren Messungen auf der Säule und dem Anreicherungssystem sowie Lecks. Ebenso sind kleinere Reservoirs in Totvolumina von Verbindungselementen des Probenleitungs-

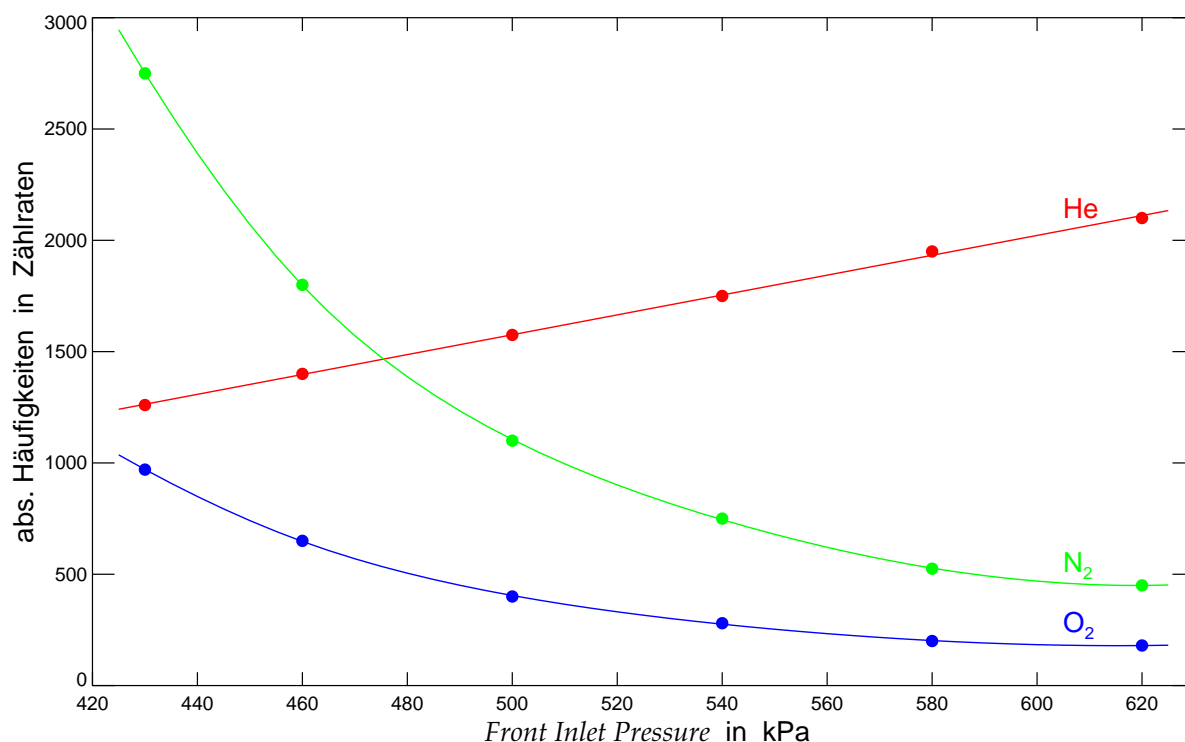


Abbildung 2.10 Geplottet sind die absoluten Häufigkeiten (in Zählraten des Massenspektrometers) von Helium (He), Stickstoff (N₂) und Sauerstoff (O₂) über dem eingestellten *Front Inlet Pressure*. Die Zählrate des zugefügten Heliums steigt wie erwartet linear mit dem Druck an, während die Substanzen des Untergrundes (N₂, O₂) mit p^{-4} abnehmen.

systems Quellen für Störungen im Untergrund. Um diese Verunreinigungen zu minimieren, werden die einzelnen Komponenten des Analysesystems nach Möglichkeit permanent auf 120 °C beheizt. Ein stetiger Gasfluss durch das System spült sich lösende Moleküle aus dem Gerät heraus. Als besonders hartnäckig gestaltet sich dabei erfahrungsgemäß die Entfernung polarer Substanzen (z. B. Wasser, Aceton) und von Stoffen mit hoher Siedetemperatur. Unter den gegebenen Bedingungen ließ sich der Anteil an Substanzen in den Messungen des Untergrundes nicht weiter herabsenken.

Eine weitere Untersuchung des Untergrundes betraf dessen Verhalten bei Änderung des *Front Inlet Pressures*, wie es auch in jedem normalen Lauf unter *Constant Flow* Bedingungen der Fall ist. Bedingt durch die ansteigende Temperatur im GC und der Forderung nach einem konstanten Säulenfluß, steigt der *Front Inlet Pressure* an. In Abbildung 2.9 konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Änderung des *Front Inlet Pressures* und der Änderung des Untergrundes über das normale Säulenbluten hinaus erkannt werden. Eine weitere Studie zur Untergrunduntersuchung wurde direkt am MS durchgeführt und betraf die Dichtigkeit des Systems. Im *Tune* Modus können die gemessenen Häufigkeiten einzelner ausgewählter m/z Verhältnisse direkt angezeigt werden. Die abgelesenen Häufigkei-

ten von Helium, Stickstoff und Sauerstoff wurden notiert und dabei der *Front Inlet Pressure* in Zwischenstufen von 430 bis 620 kPa erhöht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.10 grafisch aufgetragen.

Die Häufigkeit von Helium steigt linear mit dem Druck an. Eine Erhöhung des *Front Inlet Pressures* führt im *Constant Flow* Modus bei gleichbleibender Temperatur des GC-Ofens zu einer Steigerung des Trägergasflusses. Die Linearität der Änderung kann durch das Gesetz idealer Gase ($pV = nkT$) leicht nachvollzogen werden. Anders sieht es hingegen bei den Kurven zu Stickstoff und Sauerstoff aus. Hier ist über die Drucksteigerung hinweg ein fallender Trend zu beobachten. Das Vorhandensein von Stickstoff und Sauerstoff spricht für kleinste Lecks, durch die Außenluft trotz des vorherrschenden Überdrucks im System in die Leitung diffundiert. Es ist leicht verständlich, dass das Einströmen von Luft durch einen höheren Trägergasdruck erschwert wird. Interessant ist hingegen der empirisch ermittelte mathematische Zusammenhang. An die Messdaten für Stickstoff und Sauerstoff angefügt sind Polynome vierten Grades. Eine zufriedenstellende Erklärung für das Abklingverhalten der Intensität mit der reziproken vierten Potenz des Drucks konnte bisher nicht gefunden werden.

2.9.4 Mischungsverhältniskalibration

Mit der erarbeiteten Methode wurde eine Mischungsverhältniskalibration des Messsignals am IRMS unter Verwendung des OVOC Standards durchgeführt. Dazu wurde der gravimetrisch hergestellte Standard mehrmals in 16 unterschiedlichen Verdünnungsstufen vermessen. Die Verdünnung des Standards mit feuchter synthetischer Luft erfolgte am DGS (siehe auch 2.1.2). Die eingestellten Flüsse am DGS lagen bei allen Verdünnungsstufen für synthetische Luft bei $2,7 \ell_n/\text{min}$ für den befeuchteten Fluss und bei $0,3 \ell_n/\text{min}$ für den trockenen Flusszweig. Daraus resultiert die zu $(75 \pm 5)\%$ gemessene relative Luftfeuchtigkeit des Verdünnungsgases. Die Flüsse in der Zuleitung des OVOC Standards reichten von $0,8$ bis $12 \text{ m}\ell_n/\text{min}$ und waren so gewählt, dass für eine analysierte Probenmenge von $24 \ell_n$ ein weites Spektrum an Resultaten zu erwarten war. Insgesamt resultiert die hier vorgenommene Kalibration der Mischungsverhältnisse aus 41 Messungen und konnte für 28 Substanzen des OVOC Standards durchgeführt werden. Wie erwartet ergab sich über die Verdünnungsstufen hinweg ein proportionaler Zusammenhang aus eingestelltem Mischungsverhältnis und detektierter Peakfläche. Die Berechnungen der Kalibration basieren ausschließlich auf Flächenangaben des $m/z 44$ Messkanals (Saito et al., 2009). Die Bestimmung des linearen Zusammenhanges und der Parameter b_0, b_1 (Gleichung 2.2) erfolgte durch lineare Regression, wobei das Mischungsverhältnis als fehlerfrei angesehen wurde.

$$\frac{A^{44}(\text{MV})}{\langle \text{RG}^{44} \rangle \cdot V} = b_1 \cdot \text{MV} + b_0 \quad (2.2)$$

Für jede Einzelmessung wurde zusätzlich die gemessene Peakfläche $A^{44}(\text{MV})$ auf die mittlere Referenzgashöhe $\langle RG^{44} \rangle$ und das angereicherte Volumen V normiert und dem vorgegebenen Mischungsverhältnis MV gegenübergestellt. Bei der späteren grafischen Auftragung (z. B. in Abbildung 5.6 auf Seite 104) wurden der Nennfehler in den Mischungsverhältnisaangaben (5% des auf der Flasche angegebenen Wertes) und die Unsicherheit durch die verwendeten Flow-Bus Flussregler berücksichtigt. Die Bestimmung des Fehlers für die linke Seite der Mischungsverhältniskalibrationsgleichung 2.2 erfolgte durch Gaußsche Fehlerfortpflanzung. Zur Reduzierung des späteren Fitfehlers wurde nicht der Fehler der Einzelmessung $\Delta A^{44}(\text{MV})$ verwendet, sondern vorrangig der Fehler des Mittelwertes $\Delta \langle A^{44}(\text{MV}) \rangle$ bei Messungen mit gleichen Einstellungen bezüglich des Mischungsverhältnisses. Sofern nur ein einzelner Messwert zu einem eingestellten Mischungsverhältnis vorlag, wurde hier als Fehler der Mittelwert $\langle \Delta \langle A^{44}(\text{MV}) \rangle \rangle$ aller übrigen gemittelten Messfehler der betrachteten Substanz angesetzt.

Bisher unerklärliche Ergebnisse der Kalibration liegen für Isopropanol vor. Die ausgewerteten Peakflächen lassen keinen proportionalen Zusammenhang zum eingestellten Mischungsverhältnis erkennen. Allerdings verhalten sich die Peakflächen aller anderen Substanzen bei Messungen mit auffälliger Isopropanolschwankung normal, so dass eine Verunreinigung der Probe durch Lecks bzw. Laborluft ausgeschlossen werden kann. Auch regelmäßige Blankmessungen zeigten keine Auffälligkeiten für Isopropanol, womit auch eine Ablagerung der Substanz im System nicht in Frage kommt. Die Quelle der Schwankungen im Isopropanolergebnis konnte abschließend nicht gefunden werden.

Die Verwendung der unpolaren Rtx-1 Säule als alleinige Trennsäule führte dazu, dass die im OVOC Standard enthaltenen Komponenten Aceton und 1-Propanal nicht sauber getrennt voneinander aufgenommen werden konnten. Die Verwendung einer zusätzlichen Trennsäule mit polarer Beschichtung hätte gegebenenfalls an dieser Stelle bessere Ergebnisse ermöglicht.

3 Datenauswertung

Dieses Kapitel beinhaltet einen Überblick über die in dieser Arbeit angewendeten Verfahrensweisen und Programme zur Datenauswertung. Weiterhin werden einige elementare Begriffe der in der Gaschromatographie auftauchenden Peakformen vermittelt und wesentliche Grundzüge des arbeitsgruppeneigenen Softwarepakets Peaks erläutert.

An vielen Stellen der Datenauswertung wurden eigene Routinen in IDLTM (*engl.: Interactive Data Language* von Exelis Visual Information Solutions, früher ITT Visual Information Solutions) entwickelt und umgesetzt, die, sofern nicht von grundlegender Bedeutung, jedoch nicht Bestandteil der hier aufgeführten Erläuterungen sind.

Grundbegriffe und Prinzipien der Auswertung chromatographischer Daten finden sich u. a. in den Büchern von Dyson (1998) und Felinger (1998). Diese beiden Werke dienen hier immer wieder als Referenz für die Umsetzung der mathematischen Behandlung von Peaks in den entsprechenden Quellcodes.

3.1 Grundbegriffe der Peakform in der Gaschromatographie

Die hier aufgeführten Grundbegriffe der in der Gaschromatographie üblichen und auch während dieser Arbeit aufgetretenden Peakformen und Peakparameter sind allgemein gebräuchliche Formulierungen, wie sie auch in der gängigen und oben zitierten Literatur auftauchen. Sie sollen daher an dieser Stelle nur kurz benannt, nicht aber weiter diskutiert werden. Eine mathematische Interpretation und Charakterisierung der Peakform und Peakparameter, abgeleitet aus den statistischen Momenten, ist in Grushka et al. (1969) zu finden.

Als Chromatogramm wird in der Chromatographie die Auftragung des Detektorsignals über der Zeit bezeichnet. Die Grundlinie des ungestörten Detektorsignals wird Basislinie genannt. Die Basislinie in der Chromatographie verläuft nicht zwangsweise konstant horizontal. Sie kann mit steigender GC Ofentemperatur ebenfalls ansteigen, verantwortlich dafür ist das sogenannte Säulenbluten. Eine automatisierte Analyse, z. B. mit dem Peaks Programm (siehe Abschnitt 3.3), nutzt in der Regel ein basislinienreduziertes Chromatogramm. Dazu

wird die ermittelte Basislinie vom Detektorsignal subtrahiert und das Chromatogramm somit artifiziell auf eine neue Nulllinie abgebildet. Die Basislinie ist gewöhnlich überlagert vom Grundrauschen des Detektors, welches im Idealfall jedoch das Responsesignal der Substanz nicht beeinflusst. Der Zeitpunkt des Peakmaximums eines Substanzsignals ist dessen Retentionszeit. Die natürliche Peakform in Gestalt einer Gaußkurve wird durch mannigfaltige Faktoren der Chromatographie beeinflusst, so dass eine unsymmetrische Peakform dominant ist. Ist die ansteigende Peakflanke steiler als die fallende Flanke, wird dies als *Tailing* bezeichnet, im umgekehrten Fall als *Fronting*. Der Wert der vollen Peakbreite wird üblicherweise auf Höhe der halben Peakhöhe angegeben. Allerdings gilt dies nicht durchgängig für alle mathematischen Peakfunktionen, weswegen oftmals die Angabe der Peakbreite zusammen mit ihrer relativen Höhenposition erfolgt. Ein auf einer Peakflanke aufgesetztes Signal ohne detektierbares Maximum wird Schulterpeak genannt. Sind zwei Signalspitzen zu erkennen, bei denen das Signalminimum zwischen beiden Peaks über 10 % der Peakhöhe liegt, spricht man von einem nicht getrennten Doppelpeak. Die durch Basislinie, Signalverlauf und den Punkten Peakstart und Peakende eingeschlossene Peakfläche ist proportional zur analysierten Stoffmenge.

3.2 Kommerzielle Softwarepakete der Datenauswertung

Die zur Datenauswertung herangezogenen kommerziellen Softwarepakete waren für die Identifizierung der Substanzen am MS die MSD ChemStation mit der WILEY 275 Datenbank und für die Auswertung der Chromatogramme vom IRMS hinsichtlich der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope das IsoPrime Continuous Flow Data Processing Programm.

Die Vorgehensweise bei der Messdatenauswertung mit diesen Tools wird im Folgenden kurz beschrieben.

ChemStation

Mit der ChemStation lassen sich die Chromatogramme der an den GC angeschlossenen Detektoren (FID und MS) betrachten. Sofern die Chromatogramme mit dem FID registriert wurden, muss die Substanzidentifikation durch Retentionszeitvergleich aus Messungen mit Reinsubstanzen erfolgen. Alternativ können auch MS Messungen mit gleicher Methode herangezogen werden.

Das Chromatogramm einer MS Messung liegt in Form des TIC Signals (*engl.: Total Ion Current*) über der Retentionszeit vor. Hinter dem TIC Signal eines jeden Zeitpunktes verbirgt sich ein komplettes Massenspektrum im zuvor festgelegten m/z -Bereich. Die Summe aller Signalstärken aus den Ionenbruchstücken des einzelnen Massenspektrums ergeben dabei wiederum das punktuelle TIC Signal. Die Bestimmung der Substanz erfolgt durch Vergleich eines Massenspektrums, bevorzugt aus der Differenz von Peakmaximum im TIC Si-

gnal und dem Basislinienhintergrund, mit den Einträgen aus der gewählten Substanzdatenbank. Nach manueller Auswahl des Massenspektrums werden passende Datenbankeinträge vom Vergleichsalgorithmus unter der Angabe der relativen Übereinstimmung zum Messsignal ausgegeben. Die durch die Elektronenstoßionisation stoffspezifischen Ionenbruchstückverteilungen im Quadrupolmassenfilterspektrum ermöglichen eine relativ sichere Identifikation der Probensubstanz.

Dieser Prozedur folgend wird eine Retentionszeitliste der identifizierten Substanzen angelegt. Unter der Annahme, dass die Anzahl der in der Probe bzw. Probenreihe enthaltenen Substanzen keinen starken Fluktuationen unterliegt, wird durch die Auswertung weniger Messungen eine umfassende Liste der Substanzgesamtheit erstellt. Diese Liste bildet sodann die Grundlage für einen schnellen automatisierten Retentionszeitvergleich mit weiteren Messungen, aufgenommen mit identischer GC-Methode. Geringfügige Schwankungen in den Werten der Retentionszeit im Bereich von bis zu sieben Sekunden müssen bedacht werden. Beim vorliegenden Versuchsaufbau führten zudem größere Variationen in der Probenfeuchte zu erheblichen Retentionszeitverschiebungen. Als besonders anfällig für einen solchen Zeitversatz im Chromatogramm erwies sich Methanol. Hier wurden feuchtebedingte Verschiebungen in der Retentionszeit von bis zu 30 Sekunden beobachtet (Vergleich der Proben aus der Feldmessung mit denen eines Laborstandards). Verallgemeinernd konnte beobachtet werden, dass Verschiebungen in der Retentionszeit eher und stärker ausgeprägt waren, je leichtflüchtiger die Substanz ist.

IsoPrimeCFDP

Die Signale der drei Messkanäle des Isotopenverhältnismassenspektrometers lassen sich mit der IonVantage Software darstellen. Eine Auswertung hinsichtlich der Isotopenverhältnisanalyse erfolgt mit dem IsoPrime Continuous Flow Data Processing Programm nach manueller Korrektur der automatisch detektierten Peakgrenzen. Die benutzerseitig veränderbaren Parameter für Proben- und Referenzgaspeak sind vielfältig, sollen aber nicht Gegenstand dieser Arbeit sein. Für tiefer greifende Erläuterungen sei an dieser Stelle auf die softwareinternen Hilfeseiten verwiesen. Eine Dokumentation der Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den vorliegenden Daten ist nach hiesigem Kenntnisstand nicht verfügbar.

3.3 Peaks Programm

Der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik der BUW steht zur Auswertung von Chromatogrammen das interne nicht-kommerzielle Softwarepaket Peaks zur Verfügung. Diese Software dient der automatisierten Analyse von Chromatogrammen. Die in den Signalen vorhandenen Peaks werden selbständig gefunden. Aus den als getrennt identifizierten Peaks wird ein individueller Normpeak gebildet, der im weiteren Verlauf als Grundlage für die integrierte

Fitroutine fungiert. Alleinstellungsmerkmal der Software ist jedoch, dass auch teilweise überlagerte Peaks durch die Verwendung des Normpeaks angefittet werden können. Das grundlegende Verfahren ist in Steffen et al. (2005) beschrieben. Der ursprünglich in ScilabTM verfasste Code wurde an der BUW von M. Jarisch nach IDLTM portiert. Die IDLTM-Version dient hier als Grundlage für die weitere Entwicklung zur Anwendung auf Chromatogramme, wie sie mit dem Isotopenverhältnismassenspektrometer aufgenommen werden. Eine Herausforderung dabei war die Berechnung des Verhältnisses stabiler Isotope aus den drei separaten Messkanälen des IRMS.

Der hier verfolgte Ansatz der Berechnung der Isotopenverhältnisse geht von einer eigenständigen Datenanalyse eines jeden Messkanals aus. Dadurch wird gewährleistet, dass jeder Substanzpeak in den drei Signalspuren optimal angefittet werden kann.

Datenfilterung

Eine erste Neuerung gegenüber der ursprünglichen Version liegt in der Filterung bzw. Glättung der Rohdaten. Die im IRMS vorhandenen Detektoren der Messkanäle werden mit steigendem Masse zu Ladungsverhältnis zunehmend verstärkt, um auch diese kleiner werdenden Signalamplituden noch aufnehmen zu können. Eine hohe elektronische Signalverstärkung resultiert jedoch in einem zunehmend verrauschten Messsignal. Eine Beobachtung der *Minor2* Daten ergab, dass hier zusätzlich vereinzelt kleinste Messausreißer auftreten. Da es sich dabei um Artefakte des Detektors handelt, ließ sich aus der Tatsache ableiten, dass die Ausreißer lediglich durch ein bis zwei Datenpunkte gekennzeichnet sind. Solche *Spikes* wurden sowohl auf den Peaksignalen, als auch auf den Untergrundsignalen zwischen den Peaks beobachtet (siehe Abbildung 3.1). Das Auftauchen eines *Spikes* in einem Peak hatte jedoch keinen erheblichen Einfluss auf den späteren Fitprozess und die daraus resultierende Peakform und -fläche. Dagegen führt das Auftreten von negativen *Spikes* in einem Peakzwischenraum, also ein kurzes Einknicken des Messsignals, in der Regel zu einer fehlerbehafteten Ermittlung der Basislinie. Ein zusätzlicher *Spike*-Filter erkennt und eliminiert eben solche kurze Messausreißer in den flachen Bereichen zwischen den Peaks. In einem zweiten Schritt werden die vorhandenen Originaldaten mit einem Savitzky-Golay-Filter bearbeitet. Der Filter nutzt jeweils 16 Werte beiderseits vom aktuellen Datenpunkt und berechnet die Glättung mit einem Polynom sechsten Grades. Dadurch werden vorwiegend die mit einem verstärkten Grundrauschen unterlegten Messkanäle *Minor1* und *Minor2* in den Bereichen der Basislinie geglättet. Allerdings auch nur insoweit, dass ein hochfrequentes Signal herausgefiltert wird. Längerperiodisches Rauschen wird durch den Einsatz dieses Filters nicht bereinigt.

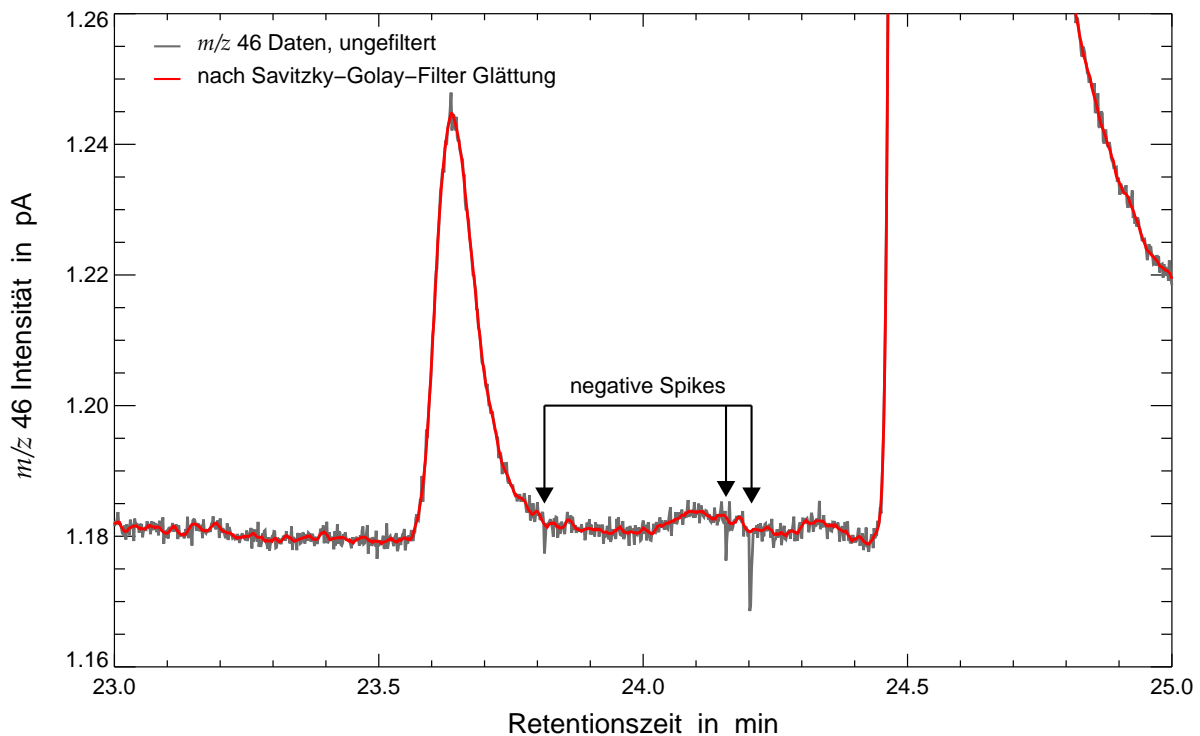


Abbildung 3.1 Im gezeigten Chromatogrammausschnitt sind auftretende und als solche identifizierte negative *Spikes* im *Minor2* Signal des IRMS gezeigt. Werden diese nicht entfernt, so verfälschen sie die Lage der Basislinie.

Basislinie

Die Analyse des Chromatogramms wird mit der Erkennung der Peakpositionen und der Bestimmung der Basislinie fortgesetzt, die sich an den Werten der zweiten Ableitung des Signals orientiert. Die letztendlich fertige Basislinie verläuft immer linear zwischen den gefundenen Basislinienpunkten. Ein sensibler Faktor bei der Fertigstellung der Basislinie ist hierbei die Festlegung der Rauschstärke des Signals. Das Rauschen ist in der Regel ein harmonisches Signal, welches auf der eigentlichen Nulllinie des Detektors aufsetzt. Dieser Rauschparameter beeinflusst hier nicht nur die Wahl und Lage der Basislinie, er wird zudem für die Peakgrenzendetektierung benötigt. Diese automatische Erkennung orientiert sich an den Differenzen erster Ordnung der Signalwerte. Liegt diese Differenz benachbarter Peakflankenpunkte unter dem Wert des Rauschens, dann gilt eine Peakgrenze als gefunden. Schwächen dieser automatischen Basisliniendetektion zeigen sich hier insbesondere bei den verschiedenen stark verrauschten Messkanälen des IRMS. Die Basislinienerkennung mit dem Rauschwert aus den Differenzwerten erster Ordnung erzeugt gerade bei den Übergängen von Hintergrundsignal zu Peak eher schlechtere Ergebnisse. Die augenscheinlichen Peakgrenzen werden zu konservativ detektiert und somit Peakfläche und letztendlich Isotopengehaltinformation verschenkt. Wurde hingegen der Wert der Rauschens künstlich überhöht, erfolgte eine verbesserte Detektion der Peakgrenzen; die Basislinie dagegen verlor stark an Kontur und verlief

nicht mehr optimal. Ein weiterer Aspekt der Nutzung der Differenzen nächster Nachbarn ist der, dass bei verstärktem Rauschen zunehmend die Detektion von Peaks im Rauschen selbst erfolgt. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn Rauschamplitude und Rauschperiode groß sind gegenüber den Signaldifferenzen erster Ordnung und den Signalpunktabständen. Ein erstes Ziel war es, die gute Basisliniendetektion mit der Methode der Differenzen erster Ordnung beizubehalten und die Detektion der Peakgrenzen bei höheren Rauschwerten zu verbessern. Der Einsatz der schnellen Fourieranalyse (FFT) und der Rücktransformation nach Ausschneiden der entsprechenden Frequenzen wirkte sich zu sehr auf die Amplituden der eigentlichen Peaks aus, so dass diese Herangehensweise nicht geeignet erschien. Gelöst wurde das ursprüngliche Problem der ungenauen Peakgrenzenerkennung durch die Verwendung eines zweiten Rauschwertes bei der Detektion der Indizes von Peakstart und Peakende. Mit einer Intervallbreite von 500 Datenpunkten und einer Schrittweite entsprechend der halben Intervallbreite wird ein Fenster über die Daten geschoben und in jedem betrachteten Intervall die Standardabweichung der Datenwerte bestimmt. Der Median dieser Analysereihe wird mit einem empirischen Faktor des verwendeten Detektors ($0,25 \cdot \sqrt{2}$ für den FID oder $0,25 \cdot 0,75 \cdot \sqrt{2}$ für das IRMS) multipliziert. Dies ist der zur Bestimmung der Peakgrenzen verwendete zweite Rauschwert. Dieser empirisch ermittelte Rauschwert hat sich in der praktischen Anwendung auf die hier vorliegenden Chromatogramme bewährt.

Die automatische Generierung der Basislinie sieht nun weiterhin vor, dass die resultierende Steigung der Basislinie möglichst flach verläuft. Dadurch wird verhindert, dass ein Basislinienpunkt auf ein lokales Minimum bei sich überlagernden Peaks gelegt wird. So entstehen aus kleinen Intervallen die längeren Abschnitte der Peakgruppen. In diesen mit einer geringen Basisliniensteigung klassifizierten Peakgruppen wird die Basislinie linear von Intervallanfang bis –ende gelegt. Im späteren Fitprozess wird jede Peakgruppe gesondert betrachtet. Eine Beeinflussung der angefitteten Kurvenverläufe über die Grenzen der Peakgruppen hinaus ist somit ausgeschlossen.

Peakparameter

Die in den Peakgruppen liegenden lokalen Maxima werden identifiziert und bilden den Ausgangspunkt für die automatisierte Peaktypenerkennung. Zu diesen Betrachtungen werden ausschließlich die basislinienreduzierten Werte der lokalen Peakgruppe herangezogen. Ausgehend von einem lokalen Maximum, welches vermutlich eine Peakspitze darstellt, werden beide potenzielle Peakflanken untersucht. Dabei wird abgeklärt, ob weitere Schulterpeaks identifiziert werden können oder ob es sich sogar bei dem vorhandenen Peak um einen Schulterpeak handelt. Allerdings werden an dieser Stelle versteckte Peaks ohne lokales Maximum noch nicht gefunden. Zusätzlich werden auf drei relativ zur Peakhöhe festgelegten Höhenstufen die entsprechenden Peakbreiten bestimmt. Sollte dies nicht für jede Höhenposition möglich sein, weil der betrachtete Peak beispielsweise mit einem anderen Peak stark

überlagert ist, werden die entsprechenden Breiten aus dem bisherigen Kurvenverlauf heraus geschätzt. Kann jedoch der Peak als vollständig getrennt von seinen Nachbarn erkannt werden und wurden auch keine weiteren Peaks auf dessen Flanken erkannt, ist dieser Peak ein passender Kandidat für die später noch wichtige Bestimmung des Normpeaks. Die Zuerkennung dieser Eigenschaft der Normpeakeignung wurde im Rahmen dieser Arbeit im Code neu hinzugefügt. Dadurch wird sichergestellt, dass nur ungestörte Peaks zur Normpeakbildung herangezogen werden.

Die Informationen aus der höhenabhängigen Peakbreitenbestimmung gehen ein in die Festlegung des vermuteten Peaktyps. Unterschieden werden 6 verschiedene Peaktypen, wobei die relevantesten Typen die normale Gaußfunktion und die exponentiell modifizierte Gaußfunktion (EMG, siehe auch Abschnitt 3.4.1) sind. Weitere Kategorien bilden Peaks, die als zu stark überlagert eingestuft wurden oder deren Form nicht bestimmt werden konnte.

In einer Art Schnellschussverfahren werden die bereits identifizierten Peaks mit einer allgemeinen EMG-Funktion angefitet. Dies dient der Findung von bisher versteckten Peaks. Solche Peaks zeigen sich erst im Residuum aus Signal- und Fitwerten. Die zugehörigen Parameter dieser zunächst versteckten Peaks werden ebenfalls nach dem beschriebenen Verfahren bestimmt.

Ein vollständiger Satz der Peakparameter aller Peakgruppen ist Grundlage für den folgenden Schritt der Normpeakgenerierung.

Erstellung des Normpeaks

Der Normpeak ist das zentrale Element des vorgestellten Programmes. Sämtliche ausgegebenen Fits des Endergebnisses haben den Normpeak zum Vorbild und ergeben sich aus dessen *Verformungen*.

In der von Steffen et al. (2005) vorgestellten Programmversion wurde der Normpeak aus dem Mittelwert geeigneter Kandidaten bestimmt. Dieses Verfahren zur Generierung des Normpeaks wurde im Zuge dieser Arbeit revidiert und durch Ermittlung aus einer Hauptkomponentenanalyse (HKA oder *PCA*, (engl.: *principal component analysis*)) ersetzt. Für eine detaillierte Beschreibung der Hauptkomponentenanalyse sei an dieser Stelle explizit auf die mathematische Fachliteratur hin verwiesen. Erläuterungen zur *PCA* finden sich zum Beispiel in Pruscha (2006). Die praktische Umsetzung der *PCA* benötigt hier eine $(2m \times n)$ -Matrix, wobei m für die Anzahl der Normpeakkandidaten steht und n für die Anzahl der Datenpunkte des längsten Kandidaten. Die doppelte Zeilenzahl in der Matrix erklärt sich aus den Berechnungsgrundlagen der *PCA*. Hier werden zusätzlich noch die an der Basislinie gespiegelten Datenwerte eingetragen. Weiterhin ist die mitunter unterschiedliche Länge der Normpeakkandidaten zu beachten. Die Messdaten in der Matrix sind so zu verschieben, dass die Peakmaxima in einer Spalte liegen. Leerbleibende Zeileneinträge werden durch die

jeweiligen Peakstart- resp. -endwerte aufgefüllt. Von dieser Datenmatrix \mathcal{D} wird die $(n \times n)$ Kovarianzmatrix \mathcal{S} gebildet. Die orthogonalen n -dimensionalen Vektoren

$$a_1 = (a_{11}, \dots, a_{1n})^\top, \dots, a_n = (a_{n1}, \dots, a_{nn})^\top$$

bilden die n Eigenvektoren der Kovarianzmatrix \mathcal{S} . Sie erfüllen die Eigenwertgleichungen

$$\mathcal{S} \cdot a_i = \lambda_i a_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad a_i^\top \cdot a_{i'} = \begin{cases} 1 & \text{für } i = i' \\ 0 & \text{für } i \neq i' \end{cases}$$

mit den n positiven Eigenwerten λ_i der positiv definiten Matrix \mathcal{S} .

Der gesuchte Normpeak ist schließlich der auf die Höhe eins normierte Eigenvektor zum größten Eigenwert der vorangegangenen Berechnungen und somit die erste Hauptkomponente mit maximaler Varianz. Somit entsteht der Normpeak intrinsisch aus dem vorliegenden Chromatogramm heraus. Der Vorteil des Normpeaks gegenüber anderen Peakformfunktionen besteht in seiner Unabhängigkeit von vorzugebenden Parametern. Dieser Vorteil kommt im anschließenden Fitprozess zum Tragen.

Fit an Datenwerte

Eine weitere wichtige Routine des Peaks Paketes ist das Anfitten des gerade gefundenen Normpeaks an die Datenwerte im Chromatogramm. Kerngedanke ist dabei der von Steffen et al. (2005) beschriebene invertierbare Skalierungsmechanismus. Dieser besagt, dass zwei ähnliche Peaks durch eine hyperbolische Skalierungsfunktion ineinander überführt werden können. Ist dabei einer dieser Peaks der zuvor bestimmte Normpeak, dann entsprechen die aus der Skalierungsfunktion resultierenden Kurven den Fits an die Datenwerte. Diese Fits fallen in der Regel besser aus als Fits mit herkömmlichen EMG Funktionen und der Fitfehler liegt im Rahmen des Rauschens.

In einem ersten Schritt werden für die großen Peaks mit identifizierten lokalen Maxima einer Peakgruppe Startwerte für die späteren Fitparameter bestimmt. Überlagerte Peaks werden dabei zunächst noch überschätzt. Der eigentliche Fitprozess beginnt mit dem Anfitten der im Residuum einer Peakgruppe identifizierten Peaks, also jenen, die mitunter nicht sofort sichtbar sind. Die sie überlagernden größeren Peaks werden nun dahingehend iterativ angefitet, dass die Summe aller sich überlagernden Fitkurven nach Möglichkeit den originalen Kurvenverlauf widerspiegelt. Diesem Verfahren folgend ist es möglich, selbst für vielfältig überlagerte Peakkurvenverläufe eine adäquate Lösung anzubieten. Als Beispiel für die Fähigkeiten der hier präsentierten Fitroutine ist in Abbildung 3.2 das Ergebnis einer Analyse von extrem überlagerten und kleinen Peaks gezeigt. Schnell lässt sich die sehr gute Qualität der Fits anhand des Residuums aus Datenwerten und Fitwerten erkennen. Eine kritische Betrachtung der Ergebnisse muss selbstverständlich auch die Form der Fitkurven mit einbe-

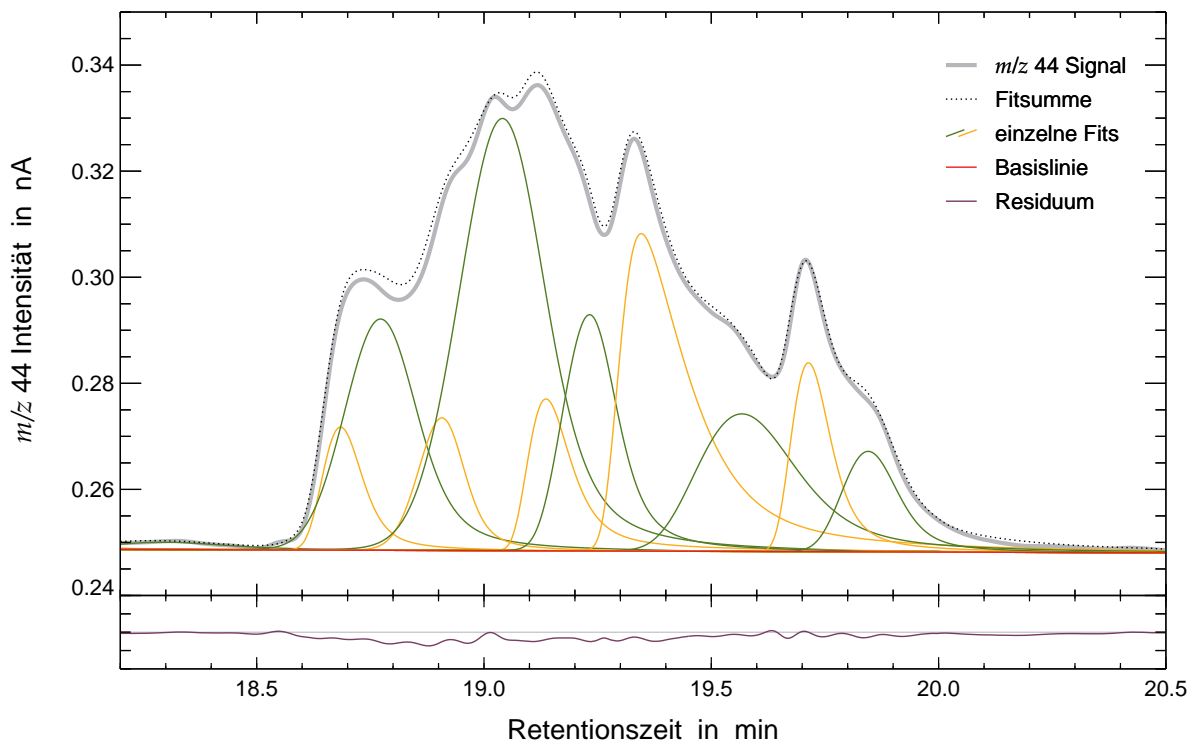


Abbildung 3.2 Chromatogrammausschnitt mit Ergebnis der Fitroutine bei extrem überlagerten Peaks. Eingangsdaten sind grau, Fits in grün und orange dargestellt. Die Summe aller Einzelfits ist gepunktet dargestellt. Das Residuum (lila) vom Fitsumme und Signal ist mit einer Nulllinie getrennt eingetragen. Ein negatives Residuum entspricht einer überhöhten Fitsumme.

ziehen, die hier von nahezu gaußförmigen Peaks bis hin zu lang tailenden Peaks reicht. Das hier gezeigte Fitergebnis ist sicherlich nur eines aus einer zahlreichen Anzahl an mathematischen Optionen. Dennoch lassen sich mit diesem Algorithmus bessere Ergebnisse erzielen, als mit manch anderer kommerzieller Software.

Bestimmung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Nach der unabhängigen Analyse der Chromatogramme aus den drei Messkanälen des IRMS erfolgt die Bestimmung der Verhältnisse der stabilen Kohlenstoffisotope. Anhand der übereinstimmenden Retentionszeit werden messkanalübergreifend die zusammengehörigen Peaks ermittelt. Dabei kann es gerade bei kleineren Peaks vorkommen, dass nicht jeder Peak in jedem der drei Chromatogramme vorhanden ist. Sehr kleine Peaks im *Major* (m/z 44) können bereits im Signal-zu-Rauschverhältnis des *Minor1* (m/z 45) verborgen sein und nicht mehr gefunden werden. Die Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erfolgt nach den im Abschnitt 1.2.3 beschriebenen Berechnungsvorschriften und dem von Santrock et al. (1985) vorgeschlagenen Korrekturverfahren. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die zur Berechnung benötigten Flächen der Referenzgaspeaks aus der Analyse mittels der IsoPrimeCFDP Software stammen. Eine eigenständige Referenzgaspeakflächenermittlung wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht umgesetzt, wird jedoch in künftigen Programmversionen verfügbar sein.

3.3.1 Ausblick

Die Entwicklung des in den letzten Abschnitten vorgestellten Softwarepakets ist noch nicht abgeschlossen. Die Analyse einzelner Chromatogramme gelingt bisher sehr erfolgreich, aber gerade im Hinblick auf die Analyse von Verhältnissen stabiler Isotope ist die Entwicklung noch voranzutreiben. Die bisherigen Ergebnisse der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind im Vergleich zu jenen mit der IsoPrimeCFDP Software erhaltenen Werten nur sehr begrenzt zufriedenstellend (siehe Abschnitt 3.5). Mögliche Ursachen für die teilweise enormen Unterschiede konnten bisher nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Ein Erklärungsansatz bezieht sich auf die separate Behandlung der drei Messkanäle. Hier wird unabhängig voneinander die Basislinie bestimmt. Somit erhält jeder Messkanal seine eigene Basislinie, die in der Regel nicht mit den Basislinien der anderen beiden Kanäle übereinstimmt. Eine unterschiedliche Steigung der Peakbasislinie ist daher die Folge. Weiterhin ist davon auszugehen, dass die jeweilig ermittelten Peakbreiten über die drei Kanäle hinweg nicht exakt gleich sind, bzw. exakt gleich durch die Software bestimmt werden. Verschiebungen in der Retentionszeit sind dagegen durch einen kleinen chromatographischen Isotopeneffekt zu erwarten (Sessions, 2006). Aus den genannten Gründen ist daher nicht auszuschließen, dass der im großen Maße zur Peakfläche beitragende Teil der Peakbasis unterschiedlich stark in den drei Messkanälen ermittelt wird. Hinzu kommt noch der Fit mit dem jeweils individuellen Normpeak des Kanals. Obwohl nun die Peakflächen mit den jeweiligen optimalen Bedingungen bestimmt werden, liegt womöglich genau darin der Grund für die Abweichungen in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten. Eine Verbesserungsstrategie bestünde somit in der Übergabe der Basislinien- und Peakparameter zwischen den Analysen der Messkanäle.

Weitere Verbesserungsmöglichkeiten und Umsetzungsideen werden im Folgenden kurz erläutert.

Stoffspezifischer Normpeak

Da die Qualität des Normpeaks einen erheblichen Einfluss auf das Fitergebnis hat, ist eine Bestrebung die stetige Verbesserung der Normpeakerstellung. Wie bereits beschrieben wird der Normpeak aus geeigneten Peakkandidaten eines Chromatogrammes heraus gebildet. Die Erfahrung der Chromatographie zeigt jedoch, dass die Peakform neben vielen Faktoren auch von der Art der analysierten Substanz abhängt. So erzeugen z. B. Alkane, Alkohole oder Aromaten leicht voneinander abweichende Peakformen. Die Ursache der Unterschiede liegt in den Wechselwirkungsprozessen zwischen der Substanz und der verwendeten Trennsäule. Eine Optimierungsmöglichkeit des Fitprozesses bestünde in der Erarbeitung einer stoffgruppen- oder substanzspezifischen Normpeakdatenbank. Einträge in solch einer Datenbank könnten zudem noch differenziert nach der verwendeten Trennsäule und GC-Methode angelegt werden. Somit wäre sichergestellt, dass Substanzen oder Stoffgruppen durch ihren jeweils optimalen Repräsentanten gefittet werden.

Grafische Benutzeroberfläche

Derzeit liegt das Peaks Paket in einer IDL™ Quellcode Version vor, welche über die grafische IDL™ Entwicklungsumgebung oder über die Kommandozeile ausgeführt werden kann. Inputparameter müssen in vorliegenden Programmteilen editiert werden. Während der Ausführung des Peaks Codes erfolgen grafische Ausgaben nur zu Zwecken der Programmentwicklung. Die Fitresultate liegen nach Beendigung eines Programmdurchlaufes grafisch als PostScript Dateien und in dem IDL™ eigenen *Save-File* Format vor. Handhabung und Ausführung der Software unterliegen daher gewissen Vorkenntnissen und sind bei weitem nicht intuitiv erlernbar. Neben der Weiterentwicklung des Codes wurde daher parallel in der Arbeitsgruppe mit der Erstellung einer auf IDL™ basierenden grafischen Benutzeroberfläche begonnen. Darstellungen des analysierten Chromatogramms und die darin enthaltenen Fits werden ebenso möglich sein, wie die Möglichkeit der manuellen Manipulation wichtiger Parameter wie Lage der Basislinienpunkte und Peakgrenzen. Somit wird es dem Benutzer möglich sein, intensiver als bisher die Analyse des Chromatogramms zu beeinflussen.

3.4 Vergleich von Fitroutinen

Die im vorangegangenen Abschnitt erläuterte Fitroutine wird nun einem Qualitätsvergleich mit den etablierten Peakfunktionen EMG, GMG und GEMG5 unterworfen. Diese drei Funktionen bilden nur eine Auswahl aus einer Vielzahl von Fitfunktionen, sind jedoch typisch und anwendbar auf die Chromatographie. Ein Überblick von 87 verschiedenen Peakfunktionen, unter anderem auch die hier im Folgenden beschriebenen, findet sich in Marco und Bombi (2001).

3.4.1 Peakfunktionen in der Gaschromatographie

Die natürliche Peakform einer eluierenden Substanz in der Gaschromatographie ist die einer ungestörten Gaußfunktion (Glg. 3.1). Diese zunächst symmetrische Peakform kann durch vielerlei Prozesse verformt werden. Dazu gehören die Probenaufgabe, heterogene Wechselwirkungsprozesse, ein Überladen der Säule sowie weitere Säuleneffekte und -eigenheiten, die zu einem *Fronting* und *Tailing* des Peaks führen.

Zu den etablierten Peakfunktionen in der Gaschromatographie zählen die exponentiell modifizierte Gaußfunktion (EMG), die halb-gaußfunktionell modifizierte Gaußfunktion (GMG) und die GEMG5, ein fünf-parametrischer Hybrid aus EMG und GMG Funktionen. Gemeinsam haben diese Funktionen, dass sie alle von einer symmetrischen Gaußglocke als Grundform ausgehen und diese dann individuell verzerren. Unterschiedlich sind die Anzahl und die Art der Parameter, die für die individuelle Verzerrung benötigt werden. Dementsprechend unterschiedlich sind, bei Vorgabe eines für alle Funktionen gültigen übergeordneten Parametersatzes, die erzielten Ergebnisse. Die für die Berechnung der im Folgenden näher bezeichneten Peakfunktionen benötigten Parameter sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1 Aufgelistet sind die für die Berechnung der Funktionswerte der Peakformfunktionen EMG, GMG und GEMG5 nötigen Parameter.

Parameter	Bedeutung
t_R	Retentionszeit u. Zentrum der ungestörten Gaußfunktion
A	Fläche unter der Kurve
σ	Breite der ungestörten Gaußfunktion
$\tau_{(1,2)}$	Abklingkonstante(n) der exponentiellen Funktion bzw. exponentielle Verzerrung

EMG

Die exponentiell modifizierte Gaußfunktion ist das Resultat der Faltung einer Gaußglocke

$$f(t) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(t-t_R)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3.1)$$

mit einer abklingenden Exponentialfunktion

$$g(t) = \tau^{-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (3.2)$$

Das Ergebnis der Faltung

$$f(t) \cdot g(t) = \int_0^{\infty} f(t')g(t-t') dt' \quad (3.3)$$

ist die EMG-Funktion:

$$\text{EMG}(t) = \frac{A}{2\tau} \exp\left(\frac{\sigma^2}{2\tau^2} - \frac{t-t_R}{\tau}\right) \left[1 - \text{erf}\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}\tau} - \frac{t-t_R}{\sqrt{2}\sigma}\right)\right]. \quad (3.4)$$

GMG

Die GMG wird gebildet aus der Faltung einer Gaußfunktion mit einer halb-Gauß- Antwortfunktion. Die Funktionsgleichung der GMG lautet:

$$\text{GMG}(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi(\sigma^2 + \tau^2)}} \exp\left(-\frac{(t-t_R)^2}{2(\sigma^2 + \tau^2)}\right) \left[1 + \text{erf}\left(\frac{\tau(t-t_R)}{\sigma\sqrt{2(\sigma^2 + \tau^2)}}\right)\right]. \quad (3.5)$$

GEMG5

Eine Kombination aus EMG und GMG bildet die fünf-parametrische GEMG5 Funktion. Sie ist definiert als:

$$\text{GEMG5}(t) = \frac{A}{\sqrt{2\pi(\tau_1^2 + \sigma^2)} \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_1}{\sqrt{2}\tau_2} - 1\right)} \exp\left(-\frac{(\tau_2(t - t_R) + \tau_1^2)^2}{2\tau_2^2(\tau_1^2 + \sigma^2)}\right) \times \left[-1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\tau_1(\tau_2 t - t_R \tau_2 - \sigma^2)}{\sigma \tau_2 \sqrt{2(\tau_1^2 + \sigma^2)}}\right)\right]. \quad (3.6)$$

3.4.2 Vergleich mit Fit des Normpeaks

Der Vorteil des Normpeaks gegenüber den dazu im Vergleich recht starren standardisierten Peakfunktionen EMG, GMG und GEMG5 liegt in seiner optimalen Passform zum vorliegenden Chromatogramm. In Abbildung 3.3 sind exemplarisch an einem chromatographisch aufgenommenen Peak die Fits mit den vier genannten Funktionen eingetragen. Dieses Beispiel zeigt die Überlegenheit des Normpeakfits (rote Kurve) gegenüber den Fits der anderen Funktionen. Das Peakmaximum wird sowohl in Retentionszeit als auch in Signalhöhe gut ge-

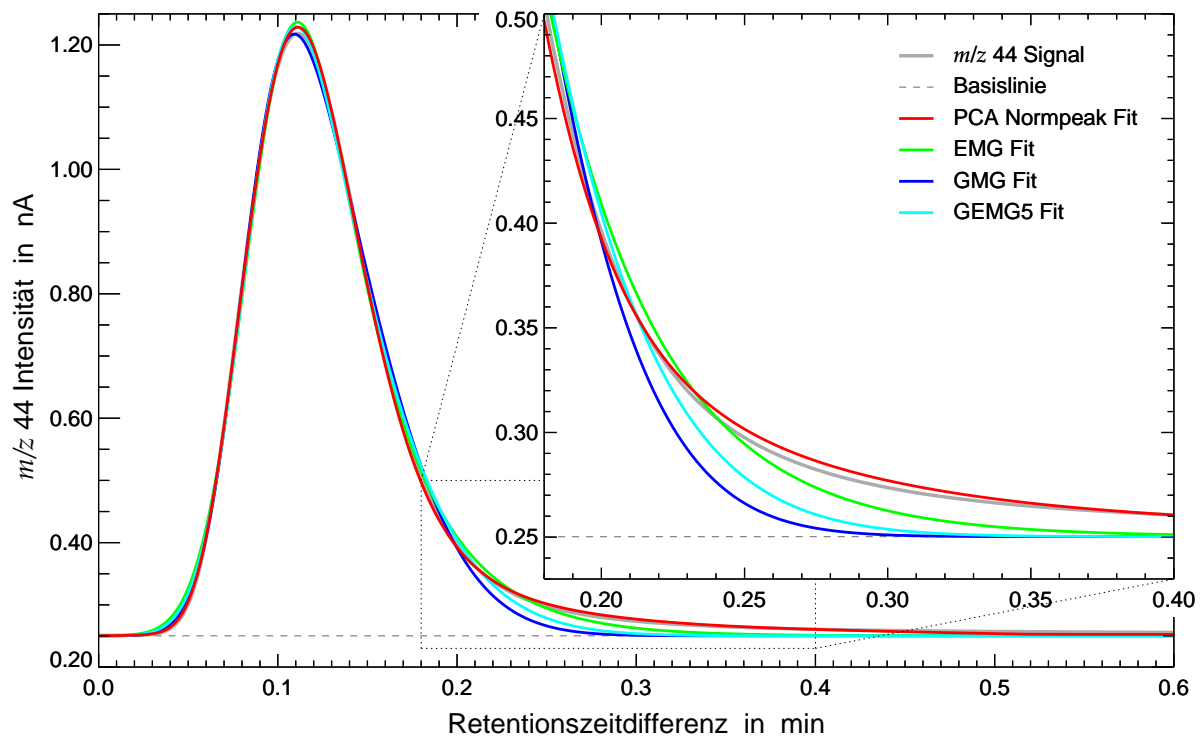


Abbildung 3.3 Dargestellt ist ein chromatographischer Peak (grau) und die Fits mit Normpeak (rote Kurve), EMG (grün), GMG (blau) und GEMG5 (cyan) Funktionen. Im vergrößerten Ausschnitt sind die Fitverläufe in der fallenden Flanke detailliert aufgezeigt.

troffen und der Kurvenverlauf nahezu gleich wiedergegeben. Ein genauerer Blick offenbart, dass die EMG (grüne Kurve) und GEMG5 (cyane Kurve) Fits den originalen Peak nur unzureichend nachbilden können. Die steigende Flanke wird zu steil angegangen, das Peakmaximum überhöht erreicht (nur der EMG Fit gibt die Retentionszeit richtig wieder), die fallende, asymptotische Flanke wird zu steil verlassen und die Basislinie zu früh erreicht. Der GMG Fit (blaue Kurve) hingegen bildet den Peak noch bis zum Maximum gut ab. Allerdings ist in diesem Beispiel der Fit an der fallenden Flanke der schlechteste in diesem Vergleich. Er kann das *Tailing* so gut wie gar nicht wiedergeben und erreicht als erster der hier verwendeten Fits die Basislinie.

3.5 Auswertung der Messdaten

Die Auswertung der Messdaten aus der Messkampagne (siehe Kapitel 4) hinsichtlich der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in VOC erfolgte sowohl mit dem beschriebenen Peaks Softwarepaket, als auch mit dem IsoPrimeCFDP Programm. Die Resultate beider Programmpakete zeigen in vereinzelt $\delta^{13}\text{C}$ -Werten sehr gute Übereinstimmungen, sind jedoch hingegen in weiten Teilen der erzielten Ergebnisse signifikant unterschiedlich. Oftmals lassen die ungewöhnlich hohen oder auch kleinen Resultate (z. B. $\delta^{13}\text{C} \approx -200, 500$) des Peaks Programmes an deren Richtigkeit zweifeln, da Aufzeichnungen über solche extremen Werte bisher nicht vorliegen. Bei der Beurteilung der Ergebnisse müssen hier die individuellen Begebenheiten der Ergebniserzeugung (z. B. die Lage der Basislinie in den drei Messkanälen und abweichende Peakparameter) bedacht werden. Exemplarisch sei dies an einigen ausgewählten $\delta^{13}\text{C}$ -Werten einer Messung verdeutlicht, die in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Der entsprechende Ausschnitt aus dem Chromatogramm ist in Abbildung 3.4 dargestellt.

Tabelle 3.2 Aufgelistet sind die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einer ausgesuchten Messung, ermittelt mit den Peaks und IsoPrimeCFDP Softwarepaketen. Nur der Wert für Methylacetat ist in diesem Beispiel bei beiden Methoden der Auswertung identisch. Die Werte für Ethanol, n-Pentan und CS_2 sind noch verträglich.

Substanz	IsoPrimeCFDP	Peaks
	$\delta^{13}\text{C}$ in ‰	
Ethanol	$-29,3 \pm 0,5$	$-26,3 \pm 0,5$
Aceton	$-30,8 \pm 0,2$	$-35,2 \pm 0,2$
Fluortrichlormethan	$-38,6 \pm 1,0$	$171,8 \pm 0,8$
Isopropanol	$-26,0 \pm 0,4$	$-33,2 \pm 0,4$
n-Pentan	$-32,1 \pm 0,9$	$-36,5 \pm 0,9$
Methylacetat	$-34,3 \pm 0,9$	$-34,3 \pm 0,9$
Kohlenstoffdisulfid	$-34,9 \pm 0,6$	$-38,2 \pm 0,6$

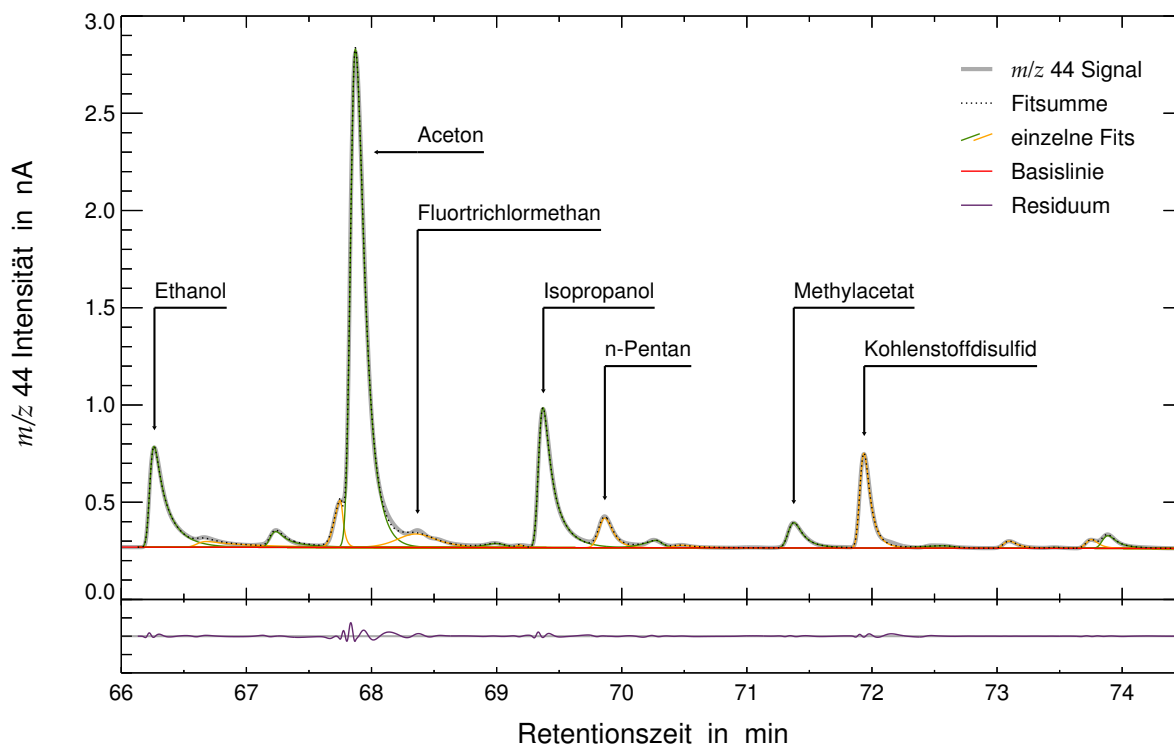


Abbildung 3.4 Dargestellt ist ein Ausschnitt des Chromatogrammes der hier betrachteten exemplarischen Messung. Neben dem Messsignal des *Majors* (grau) sind die ermittelten Fits (grün und orange) sowie die Fitsumme (gepunktete Linie) eingezeichnet. Weiterhin ist die ermittelte Basislinie (rot) und das Residuum (lila) aus Messsignal und Fitsumme eingetragen.

In diesem ausgewählten Beispiel sind nur die mit der Peaks Software und dem IsoPrimeCFDP Programm ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methylacetat identisch. Die Werte von Ethanol, n-Pentan und Kohlenstoffdisulfid sind noch verträglich, während die Ergebnisse für Aceton, Fluortrichlormethan und Isopropanol signifikant unterschiedlich sind. Für einen fundierten Erklärungsansatz ist ein Blick in Abbildung 3.4 hilfreich. Die Peaks von Methylacetat und Kohlenstoffdisulfid sind als einzige Substanzen in diesem Ausschnitt vollständig isoliert. Dass die Ergebnisse für Methylacetat identisch sind, kann daher als Erfolg und Bestätigung der Auswertung mit dem Peaks Programm gezählt werden. Die verträglichen Ergebnisse für Kohlenstoffdisulfid können durch den überhöhten *Tail* verursacht werden, der durch den Normpeak nur begrenzt optimal angefitet werden kann. Die Auswertung mit der IsoPrimeCFDP Software schließt diesen Flächenanteil mit ein. Die ebenfalls verträglichen Werte für Ethanol lassen sich auch durch die längeren *Tailing*-Anteile bei der Berechnung mit der Peaks Software erklären, wohingegen bei der Auswertung mit der IsoPrimeCFDP Software ein Lot vom lokalen Minimum im Peak *Tail* auf die Basislinie gefällt wurde. Bei n-Pentan ergibt der Normpeakfit an beiden Flanken zusätzliche Flächenanteile zur Lotfällungsmethode, die sich jedoch scheinbar beinahe kompensieren. Der Normpeakfit an Isopropanol ähnelt sehr stark dem Fit an Ethanol, weshalb der signifikante Unterschied in den $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Isopro-

panol zunächst nicht nachvollzogen werden kann. Für Fluortrichlormethan fällt an diesem Beispiel auf, dass die Peakgrenzen von der Software nicht richtig gefunden wurden. Allem Anschein nach folgt kurz nach Fluortrichlormethan eine weitere Substanz, die als Schulterpeak im Signal zu erkennen ist. Solch schnell aufeinanderfolgende Substanzsignale sind auch bei $t_r \approx 69$ sowie 70,3 und 74 min zu beobachten. Bei diesen Doppelpeaks gelang eine bessere Bestimmung der Peakgrenzen.

Zugleich zeigen die Fits in Abbildung 3.4 noch eine derzeitige Schwäche des Peaks Programms auf. Die Fits von kleineren Peaks, die einem größeren Peak nachfolgen (z. B. die Fits von Ethanol bzw. Aceton und ihren jeweiligen Nachfolgern), sind oftmals zu breit und zu stark verzerrt. Sie entsprechen nicht mehr der augenscheinlichen Form der größeren Peaks im Chromatogramm und liegen außerhalb der Erwartungen und der gesetzten Ansprüche an die Chromatographie. Diese Fits liefern zwar eine mathematisch mögliche Lösung, erscheinen jedoch experimentell nicht plausibel zu sein. Eine Möglichkeit dem Fitalgorithmus rigidere Grenzen aufzuzwingen wurde bisher nicht gefunden.

Trotz der stellenweisen guten Ergebnisse der Peaks Software wird im weiteren Verlauf auf die Resultate der IsoPrimeCFDP zurückgegriffen. Der Grund liegt in dem bisher nicht vollständig verstandenen Umfang der mit Peaks berechneten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die größtenteils als nicht plausibel einzustufen sind.

4 Feldmessung

Flugzeugkampagne VERDRILLT

Vom 23. bis 28. August 2010 fand auf dem spanischen Festland die flugzeuggebundene Feldkampagne VERDRILLT (*engl.: VERTICAL Distribution of Radicals In the Lower Layers of the Troposphere*) statt. Organisation und wissenschaftliche Leitung lagen bei Dr. Maria Andrés Hernández vom Institut für Umweltphysik (IUP) der Universität Bremen. Neben der Bergischen Universität Wuppertal waren zudem das Institut für Physik der Atmosphäre des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) sowie die spanischen Institutionen des Centro de Estudios Ambientales del Mediterráneo (CEAM), die Universidad del País Vasco (UPV-EHU, Universität des Baskenlandes) und das Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) vertreten. Die INTA stellte zudem mit einer CASA C-212-200 das Messflugzeug der Kampagne. Dieser Flugzeugtyp kann mit einer Nutzlast von bis zu knapp 3 t in der unbedruckten Kabine beladen werden. Neben den beiden Piloten, einem Mechaniker und den wissenschaftlichen Messinstrumenten konnten noch bis zu fünf Operator mitfliegen.

Spanien wurde als Untersuchungsgebiet ausgewählt, weil es urbane Gebiete in Kombination mit verschiedenen weitläufigen ländlichen Vegetationszonen bietet. Zusätzlich begünstigen die sommerlichen meteorologischen Gegebenheiten die aktive Photochemie und die Konvektion der Luftmassen vom Boden in angrenzende Atmosphärenschichten.

4.1 Wissenschaftlicher Hintergrund

Die Erweiterung des Verständnisses vertikaler Verteilungen von Peroxyradikalen in den unteren Schichten der Troposphäre bildet den wissenschaftlichen Hintergrund der Messkampagne VERDRILLT (Andrés Hernández, 2010, private Mitteilung). Dazu sollten biogene und anthropogene Quellemissionen und Transport von Vorläufern von Peroxyradikalen, die der Gruppe der VOC zugeordnet sind, beobachtet werden. Räumliche Verteilungen von VOC- und Peroxyradikal-Vorkommen, anthropogen sowie biogen, sind sowohl zeitlich als auch

lokal sehr inhomogen. Emissionskataster sind kaum vorhanden und oft von begrenzter Richtigkeit. Untersuchungen über vertikale Verteilungen von Peroxyradikalen unter Berücksichtigung der vorhandenen Vegetationszonen können einen wertvollen Beitrag zur räumlichen Erstreckung konvektiver Prozesse liefern. Desweiteren geben sie Hinweise auf die Relevanz von biogenen und anthropogenen Oberflächenemissionen im Hinblick auf das photochemische Alter und die photochemische Aktivität von Luftpaketen in den unteren Atmosphärenschichten.

Der in Abbildung 1.2 auf Seite 5 gezeigte katalytische VOC Kreislauf gibt im Grunde die Strategie zur Beobachtung von Peroxyradikalen und deren Vorgängern vor. Die übergeordnete Konzentration von Peroxyradikalen (RO_2) und das nach der Reduktion mit NO entstandene NO_2 wurde während der VERDRILLT Messflügen von den Partnern der Universität Bremen vermessen. Formaldehydkonzentrationsmessungen wurden vom DLR durchgeführt. Die im Flugzeug installierten Messgeräte der INTA nahmen CO , NO , NO_2 und O_3 Messungen vor. Mit dem Sammler CBIS der Universität Wuppertal wurden Luftproben zur späteren Analyse im Labor gesammelt. Die Universität des Baskenlandes unternahm bodengebundene VOC-Konzentrationsmessungen im Nationalpark Valderejo. Das CEAM steuerte ebenfalls bodengebundene VOC-Konzentrationsmessungen aus Ermiat in der Provinz Burgos und aus Cirat bei.

4.2 Messflüge

Ausgehend vom Basisflughafen Madrid-Barajas ($40^\circ 29' \text{ N}$, $3^\circ 28' \text{ W}$) fand vom 26. bis zum 28. August 2010 jeweils ein Messflug am Tag statt. Die Gesamtflugzeit an den drei Messstagen und -flügen belief sich auf knapp 11 Stunden. Die projizierten Flugpfade sind in der Übersichtskarte 4.1 farblich markiert eingetragen. Die Flüge 1 (rot) und 3 (blau) verliefen größtenteils in zonaler Richtung in die Nähe der an das Mittelmeer grenzenden Ostküste des spanischen Festlandes. Ziele waren die ländliche Region um Cirat und das urbane Teruel mit dem nahegelegenen Braunkohlekraftwerk und seinem 343 m hohen Schornstein. Der zweite Flug (grün) verlief in vornehmlich meridionaler Richtung in den 34 km^2 umfassenden Naturpark Valderejo, der meteorologisch im Einflussbereich des nördlich angrenzenden Atlantiks liegt. In Madrid, Cirat, Teruel und Valderejo wurden diverse Vertikalprofile mit konstanten Höhenstufen geflogen. Die Probensammlung erfolgte an Bord der CASA durch den Luftprobensammler CBIS (*engl.: Casa Based Isotope Sampler*), einer modifizierten Variante des bisher erfolgreich auf dem Zeppelin NT eingesetzten Sammlers ZEBIS. In das CBIS Rack eingebracht waren zwei Module mit jeweils vier SilcoCanTM Behältern. Pro Flug können somit bis zu acht Luftproben automatisiert gesammelt werden. Eine Ausnahme bildete hierbei der dritte Messflug. Während des Fluges wurden nach dem Befüllen der acht vorgesehenen Behälter vier zusätzliche Kanister an die Sammelleitung angeschlossen. Zusammengenommen konnten während aller Messflüge 28 Luftproben zu je etwa $24 \ell_n$ Probenvolumen mit ungefähr 4 bar Fülldruck pro Behälter gewonnen werden.

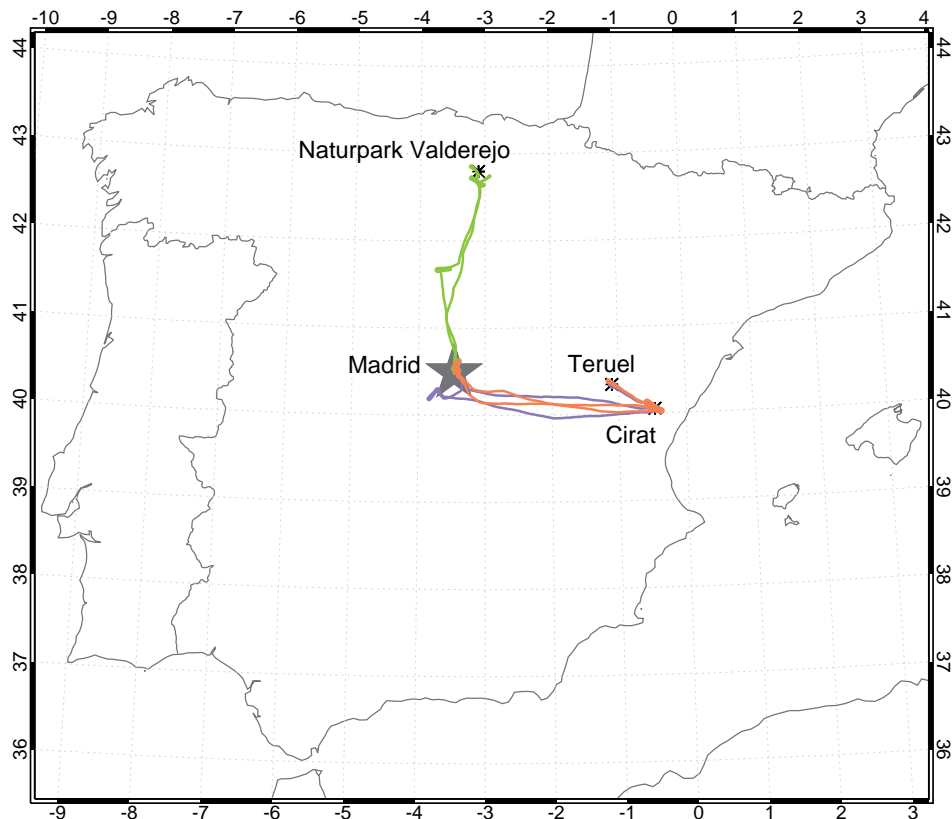


Abbildung 4.1 Übersicht der VERDRILLT Flugrouten mit Basis Madrid: Flug 1 (rot) und Flug 3 (blau) verliefen vorrangig in zonaler Richtung nach Cirat und Teruel; Flug 2 (grün) wurde größtenteils in meridionaler Richtung in das Naturparkgebiet Valderejo durchgeführt.

Messflug 1

Der erste Flug am 26.08.2010 führte von Madrid überwiegend in zonaler Richtung bei einer Flughöhe von 300 m nach Cirat ($40^{\circ} 3' N$, $0^{\circ} 27' W$). Die Projektion der Flugroute ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Stärker gezeichnete Bereiche des Flugpfades sind die Orte der Behälterbefüllungen. Relevante Daten wie den Zeitpunkt der Befüllung, Sammelzeit, Sammelhöhe über Grund, Luftdruck und relative Luftfeuchtigkeit sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Die angegebene Unsicherheit in der Höhenangabe ist die Standardabweichung der zur Integrationszeit der Behälter korrespondierenden Höhenwerte, die mit Schrittweiten von einer Sekunde vorliegen. Für die berechneten Unsicherheiten der Druckdaten gilt die gleiche Methode, ebenso für die Variationen der Angaben zur relativen Luftfeuchte. Die im folgenden Text getroffenen Höhenangaben sind als Richtwerte aufzufassen, da die Topographie des spanischen Festlandes an den überflogenen Stellen nicht flach ist und die Piloten sich bei der Einhaltung der Flughöhe an die zu den vorgegebenen Höhenangaben korrespondierenden Druckwerte hielten.

Während des Fluges nach Cirat wurden zwei Sammelbehälter befüllt (# 1, 2). In Cirat folgten kreisende Höhenprofile mit Plateaus auf 600, 900 und 1500 m Höhe, wobei auf jeder Hö-

henstufe ein Behälter beprobt wurde (#3, 4, 5). Auf 300 m Höhe ging es weiter nach Teruel ($40^{\circ} 21' N, 1^{\circ} 6' W$). Auf dem Rückflug nach Cirat auf einer Höhe von 600 m erfolgte eine weitere Behälterbefüllung (#6). Auf dem Rückweg nach Madrid erfolgte zwischen Cirat und Cuenca auf einer Flughöhe von 900 m die vorletzte Behälterfüllung des Fluges (#7). In Daganzo ($40^{\circ} 32' N, 3^{\circ} 27' W$) nordöstlich von Madrid wurden wieder drei Vertikalprofile mit festen Plateaustufen geflogen, wobei der letzte Behälter (#8) auf einer Höhe von 900 m bedruckt wurde.

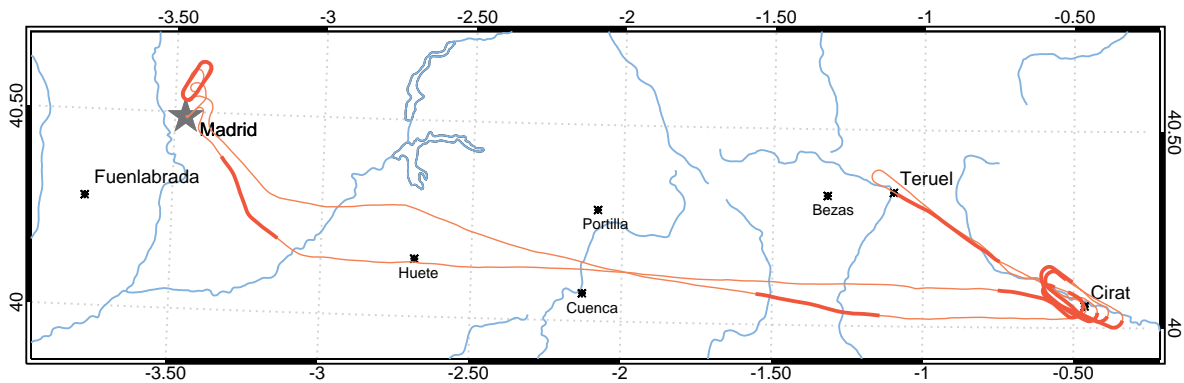


Abbildung 4.2 Detailkarte des ersten Fluges vom 26.08.2010 mit den Orten der Behälterbefüllungen (dickere Linien). Hauptbefüllungsort waren die Gegend um Cirat, wo auf drei Höhenstufen Vertikalprofile geflogen wurden.

Tabelle 4.1 Probennahmedaten zum ersten VERDRILLT Flug vom 26.08.2010 mit fortlaufender Probennummerierung. Der in der zweiten Spalte angegebene Zeitpunkt der Probennahme (gerundet auf die volle Minute) ist der Mittelwert aus dem Intervall der Sammelzeit, die in der dritten Spalte gegeben ist. Die Flughöhe über Grund wurde aus GPS Daten der Bodenhöhe und Flugzeugposition ermittelt und ist hier als Mittelwert der Flughöhenpositionen während der Sammelzeit angegeben, mit der Standardabweichung der Daten aus dem Sammelintervall als Unsicherheit. Gleiches gilt für die Angaben des mittleren Druckes und der relativen Luftfeuchte (RH) sowie deren Unsicherheiten. Druck und Luftfeuchte wurden an Bord der CASA gemessen. Die Unsicherheiten entsprechen wieder den Standardabweichungen aus den vorhandenen Messdaten im Sammelintervall.

Probe #	Zeitpunkt in UTC	Sammelzeit in s	Höhe ü. G. in m	Druck in hPa	RH in %	Ort
1	8:11	345	278 ± 71	896 ± 7	64 ± 5	Madrid
2	8:53	378	645 ± 146	863 ± 13	61 ± 7	Cirat
3	9:00	379	709 ± 163	866 ± 3	58 ± 11	Cirat
4	9:11	398	995 ± 115	834 ± 3	47 ± 5	Cirat
5	9:22	453	1595 ± 112	771 ± 3	60 ± 5	Cirat
6	9:46	394	576 ± 108	838 ± 12	61 ± 4	Teruel
7	10:11	440	885 ± 168	798 ± 6	62 ± 8	rural
8	10:53	387	853 ± 35	847 ± 3	63 ± 5	Madrid

Messflug 2

Die Flugroute für den zweiten Messflug am 27.08.2010 war primär in meridionaler Richtung ausgelegt (Abbildung 4.3). Zielgebiet war der Naturpark Valderejo ($42^{\circ} 52' N$, $3^{\circ} 14' W$) im nördlichen Ausläufer des Iberischen Randgebirges. Auf dem Hinweg nach Valderejo wurden zwei Luftproben genommen (#9, 10). Im Naturpark wurden kreisende Höhenprofile mit Stufen auf 100, 500, 900 und 1500 m geflogen. Auf allen Höhenstufen konnten Behälter befüllt werden (#11, 12, 13, 14). Auf dem Rückweg wurden über Aranda de Duero weitere Vertikalprofile geflogen, allerdings ohne weitere Behälter zu befüllen. Über Daganzo wurden die letzten beiden Behälter auf Höhenstufen von 600 und 900 m beprobt (#15, 16). In Tabelle 4.2 sind alle relevanten Probennahmedaten zusammengefasst.

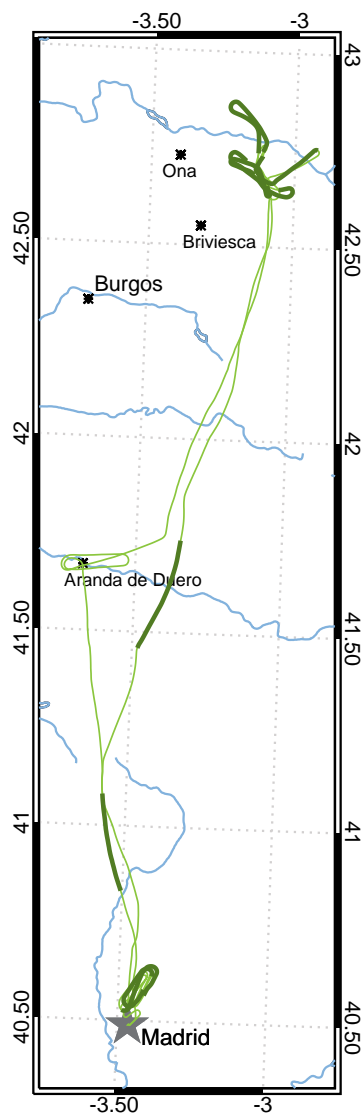


Abbildung 4.3 Detailkarte des zweiten Fluges vom 27.08.2010. Die stärker gekennzeichneten Teile des Flugpfades kennzeichnen die Orte der Behälterbefüllung.

Tabelle 4.2 Probennahmedaten zum zweiten VERDRILLT Flug vom 27.08.2010 mit fortlaufender Probennummerierung. Die Erläuterungen zu den Spalteneinträgen entsprechen denen in Tabelle 4.1.

Probe #	Zeitpunkt in UTC	Sammelzeit in s	Höhe ü. G. in m	Druck in hPa	RH in %	Ort
9	7:34	357	331 ± 51	869 ± 13	52 ± 10	rural
10	7:48	364	298 ± 60	873 ± 6	77 ± 4	rural
11	8:16	329	122 ± 29	926 ± 12	60 ± 4	Valderejo
12	8:25	376	433 ± 118	865 ± 15	73 ± 7	Valderejo
13	8:38	418	946 ± 219	816 ± 2	34 ± 14	Valderejo
14	8:48	481	1586 ± 135	757 ± 3	17 ± 3	Valderejo
15	10:01	380	795 ± 102	850 ± 8	41 ± 2	Madrid
16	10:12	364	573 ± 41	873 ± 5	38 ± 2	Madrid

Messflug 3

Der dritte Messflug am 28.08.2010 folgte wieder mehrheitlich der zonalen Richtung nach Cirat und Teruel in ungefähr 300 m Flughöhe. In Tabelle 4.3 sind die relevanten Probennahmedaten aufgeführt und Abbildung 4.4 zeigt die Projektion der Flugroute. Eine Luftprobe (#17) wurde während des Hinfluges nach Cirat gesammelt. In Cirat wurden Vertikalprofile mit Stufen auf 500, 900 und 1500 m geflogen. Auf allen drei Höhenebenen wurde jeweils ein Behälter beprobt (#18, 19, 20). In Teruel wurde auf 300 m Flughöhe eine weitere Luftprobe gewonnen (#21). Auf dem Rückweg nach Madrid erfolgte auf 900 m in Richtung Cuenca (40° 4' N, 2° 8' W) eine weitere Probenahme (#22). Über Getafe und Fuenlabrada (40° 17' N, 3° 48' W) erfolgte ein weiteres Vertikalprofil mit Probenahme auf 300 und 600 m Flughöhe (#23, 24). Während der von Süden kommenden Route nach Madrid wurde auf 300 m Höhe die neunte Probe des Messfluges gesammelt (#25). Die Probenahme über die acht fest instal-

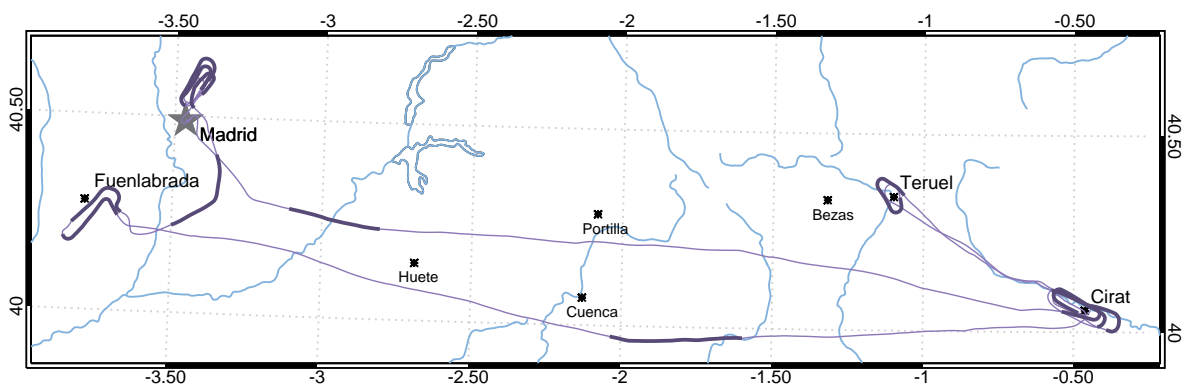


Abbildung 4.4 Detailkarte des dritten Fluges vom 28.08.2010. Die stärker gekennzeichneten Teile des Flugpfades kennzeichnen die Orte der Behälterbefüllung.

Tabelle 4.3 Probennahmedaten zum dritten VERDRILLT Flug vom 28.08.2010 mit fortlaufender Probennummerierung. Weitere Erläuterungen siehe Tabelle 4.1.

Probe #	Zeitpunkt in UTC	Sammelzeit in s	Höhe ü. G. in m	Druck in hPa	RH in %	Ort
17	7:15	339	331 ± 44	872 ± 5	75 ± 9	rural
18	7:56	339	846 ± 108	808 ± 11	32 ± 8	Cirat
19	8:06	369	312 ± 44	908 ± 5	37 ± 4	Cirat
20	8:17	422	603 ± 38	878 ± 3	27 ± 4	Cirat
21	8:37	346	218 ± 29	903 ± 4	36 ± 6	Teruel
22	9:18	419	264 ± 36	906 ± 4	39 ± 3	rural
23	9:50	341	526 ± 35	878 ± 3	40 ± 4	Madrid
24	9:57	360	804 ± 37	847 ± 2	31 ± 7	Madrid
25	10:07	322	409 ± 104	880 ± 9	24 ± 4	Madrid
26	10:15	318	588 ± 143	878 ± 5	54 ± 14	Madrid
27	10:22	335	1097 ± 174	837 ± 4	51 ± 10	Madrid
28	10:29	376	1620 ± 155	777 ± 2	51 ± 10	Madrid

lierten Behälter im CBIS Rack hinaus war nur durch manuellen Eingriff während des Fluges möglich. Wie schon bei den beiden Flügen zuvor wurde als letzter Flugabschnitt über Daganzo ein Vertikalprofil geflogen. Auf Flughöhen von 300, 600 und 900 m konnten die letzten Behälter beprobt werden (# 26, 27, 28).

4.3 Probenanalyse

Die Analyse der 28 Luftproben erfolgte in der Zeit vom 02. bis 17.11.2010 im Labor der Atmosphärenphysik an der BUW mit der zuvor erarbeiteten Messmethode (siehe Abschnitt 2.8). Zu Beginn eines jeden Tages wurde das System mit einer Blank Messung auf seine Reinheit hin überprüft (siehe Abschnitt 2.9.3). Vor einer Probenanalyse wurde der Fülldruck im entsprechenden SilcoCan™ Behälter mit einem Leitungsdruckminderer (Air Liquide Deutschland GmbH, Düsseldorf) überprüft und mit den aufgezeichneten Werten während der Behälterbefüllung verglichen. Größere Verluste während der Lagerung, z. B. durch ein defektes Ventil am Behälter, wären so im Vorfeld der Messung aufgefallen. Alle 28 Behälter zeigten diesbezüglich keine Auffälligkeiten. Sodann wurde der zu analysierende Behälter mit einer Heizmatte bei 60 °C für ungefähr 1,5 Stunden angewärmt. Das Aufheizen des Behälters soll mögliche Rückstände der Probe im Sammelbehälter minimieren. Die SilcoCan™ Behälter wurden über den auf 1 bar eingestellten Leitungsdruckminderer und einer silanisierten Edelstahlleitung direkt mit dem TDSG–L verbunden. Das aus dem Behälter gewonnene Probevolumen wurde der Anzeige der TDSG–L Steuerungssoftware entnommen.

4.3.1 Identifizierte Substanzen

Durch Vergleich der am MS gemessenen Ionenbruchstücke mit Einträgen aus der eingebundenen WILEY 275 Datenbank konnte probenübergreifend eine Menge von 36 größtenteils sauerstoffhaltigen Substanzen identifiziert werden, darunter Aldehyde, Alkohole, Ketone, Aromaten, Alkane, halogenierte Kohlenwasserstoffe sowie eine Schwefelverbindung. Sofern keine direkte Identifikation am Probensignal erfolgen konnte, weil in einigen Fällen kein ausreichendes Signal-zu-Rauschverhältnis vorlag, geschah die Zuordnung durch Retentionszeitvergleich. Dominanteste Spezies, sowohl absolut im Mischungsverhältnis sowie in der Signalstärke im m/z 44 Spektrum des IRMS, ist Acetaldehyd. Danach folgen Aceton, Methanol und Ethanol. In Tabelle 4.4 sind die 22 ermittelten Substanzen zusammen mit der Anzahl ihrer Vorkommen in der Probengesamtheit aufgeführt, für die erfolgreich das Verhältnis der stabilen Kohlenstoffisotope bestimmt wurde.

Abbildung 4.5 zeigt beispielhaft das Chromatogramm des m/z 44 Signals einer analysierten Luftprobe am IRMS. Die Probe trägt die Nummer 24 und wurde während des dritten Fluges ungefähr 800 m über Madrid (Fuenlabrada) gewonnen. Alleinstellungsmerkmal dieser Probe ist, dass sie unikal alle 22 identifizierten Substanzen aus Tabelle 4.4 beinhaltet. Zugleich verdeutlicht Abbildung 4.5 wie gering die detektierte Signalstärke im Allgemeinen bei der Analyse der VERDRILLT Proben ausfiel. Probe # 16, Flug 2, ca. 570 m über Madrid (Daganzo), dargestellt in Abbildung 4.6, zeigt über fast alle Substanzen hinweg die größten registrierten Signalstärken. Beide Proben enthalten zudem weitere Substanzen, deren Identifikation nicht immer eindeutig erfolgen konnte, weil für das korrespondierende TIC Signal am MS kein annehmbares Signal-zu-Rauschverhältnis vorliegt.

Tabelle 4.4 Übersicht der 22 identifizierten Substanzen aus allen 28 VERDRILLT Proben, für die die Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope bestimmt wurden. In eckigen Klammern ist die Anzahl verwertbarer Datenpunkte aus der Probengesamtheit angegeben. Ebenfalls benannt sind Referenzen zu bereits veröffentlichten $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnissen. Veröffentlichte Daten sind in Abbildung 5.1 (S. 97) als Referenzbereiche eingetragen.

Chlormethan (a, d, f, h, i, p, q)	[24]	Kohlenstoffdisulfid	[27]
i-Butan (k, l, n)	[19]	2,3-Butandion	[26]
Acetaldehyd (b, e, g, h, r, s)	[25]	n-Butanal	[24]
Methanol (b, h, o, s)	[27]	Methylethylketon (b)	[25]
n-Butan (k, m, n, o, q)	[25]	Benzol (b, j, k, n, o)	[16]
Ethanol (b, c, h)	[22]	n-Pentanal (o)	[23]
Aceton (b, h, o)	[27]	Toluol (b, k, n, o)	[21]
Fluortrichlormethan (i)	[26]	n-Hexanal (o)	[18]
Isopropanol	[17]	Ethylbenzol (k, n, o)	[6]
n-Pentan (j, k, m, q)	[14]	m-/p-Xylol (k, n)	[8]
Methylacetat	[24]	β -Pinen (o)	[5]

^a Bill et al. (2002)

^b Giebel et al. (2010)

^c Giebel et al. (2011)

^d Goldstein und Shaw (2003)

^e Guo et al. (2009)

^f Harper et al. (2001)

^g Jardine et al. (2009)

^h Keppler et al. (2004)

ⁱ Keppler et al. (2005)

^j Redeker et al. (2007)

^k Rudolph et al. (2002)

^l Saito et al. (2002)

^m Saito et al. (2009)

ⁿ Smallwood et al. (2002)

^o Spahn (2009)

^p Thompson et al. (2002)

^q Tsunogai et al. (1999)

^r Wen et al. (2005)

^s Yamada et al. (2009)

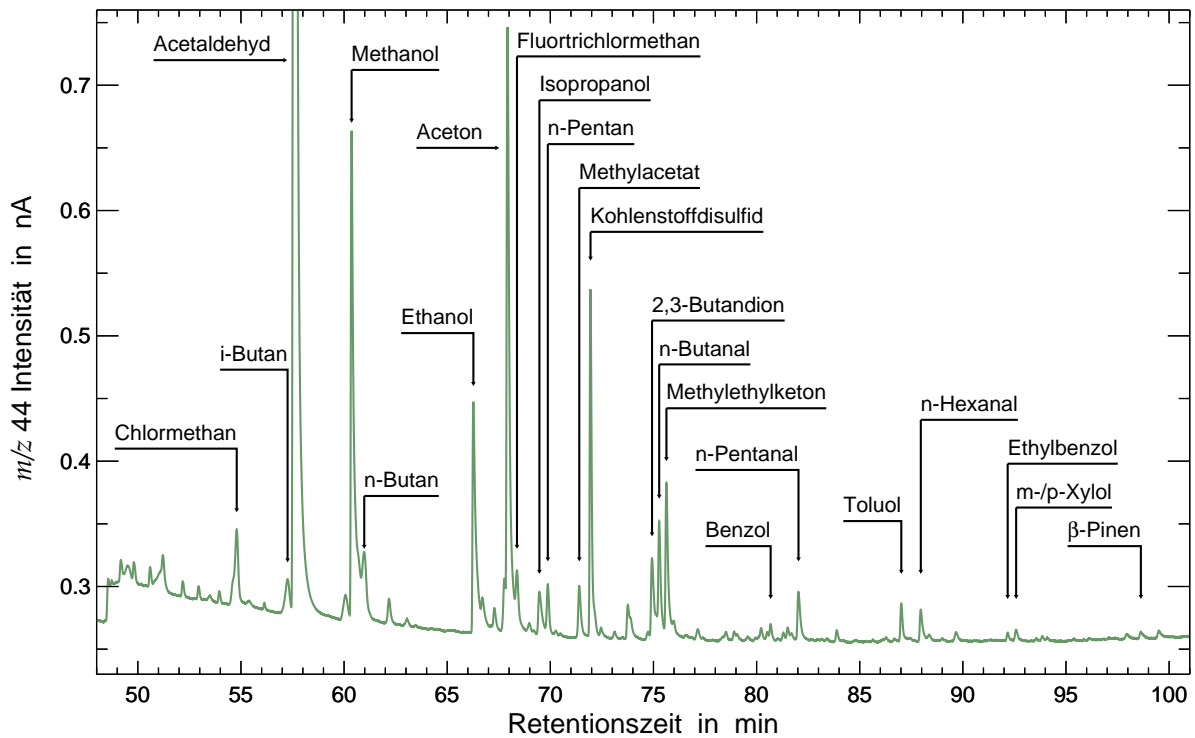


Abbildung 4.5 Dargestellt ist das m/z 44 Signal am IRMS über der Retentionszeit. Der Peak von Acetaldehyd wurde der Übersicht halber abgeschnitten. Die hier gezeigte Messung demonstriert die in den VERDRILLT Proben enthaltene Komponentenvielfalt. Diese Probe (#24, Flug 3, ca. 800 m ü. G.) stammt aus dem Großraum Madrid und vereint unikal alle 22 identifizierten Substanzen.

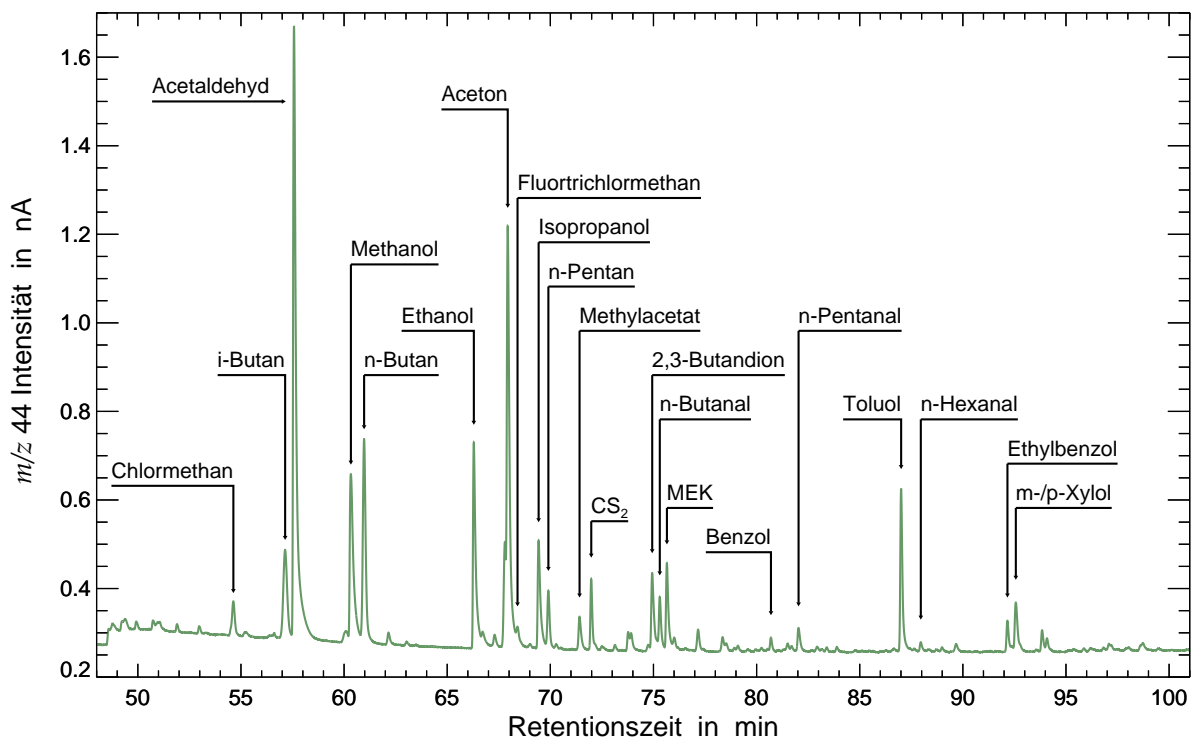


Abbildung 4.6 Dargestellt ist das m/z 44 Signal am IRMS über der Retentionszeit. Diese Probe (#16, Flug 3, ca. 570 m ü. G.) stammt aus dem Großraum Madrid und erreicht bei dem überwiegenden Teil der Substanzen den individuellen Signalthöhenrekord.

Weitere Substanzen

Neben den in Tabelle 4.4 benannten und auf ihren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert hin untersuchten Substanzen enthielten die Proben noch weitere VOC. In den Abbildungen 4.5 und 4.6 entsprechen sie den Peaks, die nicht benannt sind. Da die Signale dieser Substanzen im IRMS für gewöhnlich sehr gering und zum Teil nicht aufgelöst sind oder eine Identifikation durch das MS-Signal nicht immer eindeutig verlief, bleibt eine Restmenge von nicht identifizierten Stoffen erhalten. Es gibt allerdings einige Komponenten, deren Nachweis im MS gelang. Diese 14 Substanzen, für die hier keine isotopischen Werte oder Mischungsverhältnisse bestimmt wurden und deren Signale nur sporadisch die Nachweisgrenze überstiegen, sind in Tabelle 4.5 aufgeführt und erweitern das Spektrum der nachgewiesenen Substanzen. Das Beispiel des Tetrachlormethans demonstriert deutlich die Unterschiede der Sensitivitäten von MS und IRMS. Während Tetrachlormethan in einigen Messungen im MS ein deutliches Signal erzeugt, liegen die Signale am IRMS nur knapp oberhalb der Nachweisgrenze.

Tabelle 4.5 Aufgeführt sind 14 weitere identifizierte Substanzen aus den VERDRILLT Proben. Für diese Komponenten liegen keine weiteren Ergebnisse vor.

Chlordifluormethan	2-Butenal
Dichlordifluormethan	Methylcyclopentan
1,1-Difluor-1-chlorethan	Etyhlacetat
iso/cis-Buten	Tetrachlormethan
Acrolein	Methylpropylketon
i-Pentan	o-Xylol
n-Propanol	n-Octanol

4.3.2 Bestimmung der Mischungsverhältnisse

Die Bestimmung der Mischungsverhältnisse von den in den Proben identifizierten Substanzen erfolgte durch Vergleich mit Messungen eines zertifizierten Standards. Das Verfahren der Mischungsverhältnisbestimmung aus den IRMS Signalen wurde bereits in Abschnitt 2.9.4 beschrieben. Die Zuordnung der Mischungsverhältnisse zu den gemessenen Peakflächen, Referenzgashöhen und angereicherten Volumina der Proben geschah durch die zur Gleichung 2.2 gehörige Umkehrfunktion $MV(A^{44})$. Fehler des Mischungsverhältnisses ergeben sich nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung aus den Messfehlern der genannten Größen und den Unsicherheiten der Regressionsparameter.

Diesem Verfahren folgend konnte für 13 Substanzen der Proben das Mischungsverhältnis durch Vergleich mit den OVOC Kalibrationsmessungen bestimmt werden. Diese und weitere Ergebnisse der Kampagne werden im nächsten Abschnitt vorgestellt.

4.4 Messergebnisse

Aldehyde und Alkohole bilden die dominanteste Gruppierung in den untersuchten Proben. Dabei sticht besonders Acetaldehyd als Komponente mit der höchsten Signalstärke am IRMS hervor. Es ist daher nicht sonderlich verwunderlich, dass für die aus den m/z 44 Signalen abgeleiteten Konzentrationen Acetaldehyd mit $(15,7 \pm 0,3)$ ppbV auch die führende Komponente im Vergleich der bestimmbareren Mischungsverhältnisse ist. Methanol folgt in dieser Sortierung mit einem Maximalwert von $(8,7 \pm 0,2)$ ppbV. Ethanol, welches nur in der zweiten und letzten Probe des zweiten Fluges (auf dem Weg in den Naturpark Valderejo und über Madrid) Methanol in seinem Mischungsverhältnis übertraf, folgt mit dem Maximalwert von $(3,7 \pm 0,2)$ ppbV auf dem dritten Rang in der Liste der Komponenten mit größten Mischungsverhältnissen. Der Abstand nach unten zu den nächsten Komponenten ist eine Größenordnung geringer. Zunächst schließt Methylethylketon mit (605 ± 19) pptV an, bevor mit *n*-Hexanal (525 ± 17) pptV und *n*-Butanal (464 ± 10) pptV wieder zwei Aldehyde folgen. Mit einem Höchstwert von (402 ± 7) pptV schiebt sich *n*-Butan vor das nächste Aldehyd, welches als *n*-Pentanal mit (280 ± 7) pptV folgt. Der höchste Wert von Toluol wurde zu (158 ± 5) pptV bestimmt. Mit *n*-Pentan folgt ein weiteres Alkan mit einem Mischungsverhältnis von (100 ± 4) pptV. Geringere Mischungsverhältnisse konnten für schwerflüchtige VOC gefunden werden. *m*-/*p*-Xylol gipfelte bei (83 ± 2) pptV, Ethylbenzol wurde mit (39 ± 2) pptV bestimmt. Den Abschluss bildet β -Pinen mit einem Mischungsverhältnis von (29 ± 4) pptV. Wichtig an dieser Stelle ist der Hinweis, dass nicht von allen Substanzen Mischungsverhältnisse bestimmt werden konnten. So liegen derzeit keine Mischungsverhältnisse für die gefundenen Komponenten Chlormethan, *i*-Butan, Aceton, Fluortrichlormethan, Isopropanol, Methylacetat, Kohlenstoffdisulfid, 2,3-Butandion und Benzol vor.

In Tabelle 4.6 sind für die zuvor genannten Substanzen die errechneten Mischungsverhältnisse mit Minimal- und Maximalwert aufgelistet. Weiterhin angegeben sind die Mittelwerte der bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sowie als Fehler die von Ausreißern bereinigte Breite der Verteilung der Ergebnisse. In der Regel gruppierten sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte um ihren Mittelwert, mit maximal drei signifikanten Abweichlern. In Tabelle 4.7 sind nur die Substanzen aufgeführt, für die ausschließlich Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope ermittelt wurden. Die ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Substanzen liegen in etwa im Bereich von -45 bis -25 ‰. Besonders hervorzuheben sind an dieser Stelle die Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope von Isopropanol, Methylacetat, Kohlenstoffdisulfid, 2,3-Butandion und *n*-Butanal. Für diese Stoffe werden zum ersten Mal $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus atmosphärischen Luftproben präsentiert.

Die vollständigen Ergebnisse der Isotopenverhältnisse aller 28 Proben und 22 Substanzen sind aufgeteilt in den Tabellen 4.8 und 4.9 aufgelistet. Die berechneten Mischungsverhältnisse stehen in Tabelle 4.10. Hier ist zusätzlich in der letzten Zeile der Mittelwert mit Standardabweichung der Verteilung angegeben.

Tabelle 4.6 Übersicht über die Komponenten in den VERDRILLT Proben, für die sowohl $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als auch Mischungsverhältnisse bestimmt werden konnten. Angegeben sind die Bereiche der Mischungsverhältnisse mit beobachtetem Minimal- und Maximalwert sowie der Mittelwert $\langle\delta^{13}\text{C}\rangle$ der Isotopenanalyse mit der Breite der Verteilung der Messergebnisse, vorbehaltlich möglicher Ausreißer.

Substanz	Mischungsverhältnis in pptV	$\langle\delta^{13}\text{C}\rangle$ in ‰
Acetaldehyd	2336 – 15664	$-44,5 \pm 1,3$
Methanol	220 – 8696	$-44,2 \pm 3,0$
Ethanol	78 – 3730	$-31,7 \pm 2,9$
Methylethylketon	46 – 605	$-36,9 \pm 2,5$
n-Hexanal	152 – 525	$-28,9 \pm 4,8$
n-Butanal	16 – 464	$-39,5 \pm 5,2$
n-Butan	1 – 402	$-36,8 \pm 4,6$
n-Pentanal	51 – 280	$-31,3 \pm 4,9$
Toluol	0 – 158	$-28,4 \pm 4,5$
n-Pentan	2 – 100	$-32,3 \pm 5,7$
m-/p-Xylol	11 – 83	$-28,0 \pm 3,8$
Ethylbenzol	10 – 39	$-25,7 \pm 1,9$
β -Pinen	20 – 29	$-29,3 \pm 3,1$

Tabelle 4.7 Übersicht über die Komponenten in den VERDRILLT Proben, für die ausschließlich $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bestimmt wurden. Angegeben ist der Mittelwert $\langle\delta^{13}\text{C}\rangle$ der Isotopenanalyse mit der Breite der Verteilung der Messergebnisse, vorbehaltlich möglicher Ausreißer.

Substanz	$\langle\delta^{13}\text{C}\rangle$ in ‰
Chlormethan	$-39,1 \pm 3,2$
i-Butan	$-32,2 \pm 3,7$
Aceton	$-29,2 \pm 1,7$
Fluortrichlormethan	$-36,7 \pm 4,2$
Isopropanol	$-22,8 \pm 3,8$
Methylacetat	$-32,2 \pm 3,2$
Kohlenstoffdisulfid	$-33,3 \pm 3,3$
2,3-Butandion	$-27,5 \pm 3,0$
Benzol	$-29,5 \pm 7,5$

Tabelle 4.8 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (in ‰) aus allen Proben (#), Teil 1.

#	Chlormethan	i-Butan	Acetaldehyd	Methanol	n-Butan	Ethanol	Aceton	F11	Isopropanol	n-Pentan	Methylacetat
1	-34,8 ± 1,5	—	-45,6 ± 0,2	-49,4 ± 0,4	-39,8 ± 1,1	-34,3 ± 0,6	-31,5 ± 0,4	-29,0 ± 2,3	—	—	—
2	-41,4 ± 1,0	-38,3 ± 1,3	-45,5 ± 0,2	-45,5 ± 0,4	-38,9 ± 1,2	-33,7 ± 0,6	-30,4 ± 0,3	-40,2 ± 1,3	-24,9 ± 0,8	-32,2 ± 2,0	-34,1 ± 1,6
3	-37,6 ± 1,1	-25,4 ± 2,0	-45,8 ± 0,2	-46,3 ± 0,3	-42,1 ± 1,1	-37,2 ± 0,5	-31,8 ± 0,3	—	—	—	-35,8 ± 1,5
4	-41,1 ± 1,0	—	-45,4 ± 0,2	-46,4 ± 0,5	-38,2 ± 1,2	-33,2 ± 0,8	-30,2 ± 0,3	-40,4 ± 1,1	-26,0 ± 0,9	—	-36,8 ± 1,6
5	-36,0 ± 0,9	—	-45,4 ± 0,2	-45,2 ± 0,5	-37,4 ± 1,5	-33,0 ± 0,7	-30,0 ± 0,3	-39,4 ± 1,2	-18,0 ± 1,5	—	-34,0 ± 1,0
6	-38,9 ± 0,9	-35,6 ± 1,6	-45,1 ± 0,2	-44,4 ± 0,6	-34,9 ± 1,3	-31,7 ± 0,9	-29,8 ± 0,3	-40,7 ± 1,5	-18,2 ± 1,4	-24,8 ± 2,1	-36,7 ± 1,4
7	-37,2 ± 0,9	-33,0 ± 1,5	-45,4 ± 0,2	-45,3 ± 0,5	-34,8 ± 1,4	-33,5 ± 0,6	-28,9 ± 0,3	-38,8 ± 1,1	-18,5 ± 1,6	—	-33,4 ± 1,4
8	-43,3 ± 1,0	-33,5 ± 0,7	-44,4 ± 0,1	-47,9 ± 0,3	-39,5 ± 0,5	-29,3 ± 0,5	-30,8 ± 0,2	-38,6 ± 1,0	-26,0 ± 0,4	-32,1 ± 0,9	-34,3 ± 0,9
9	—	—	-42,1 ± 0,2	-47,2 ± 0,9	—	—	-31,8 ± 0,3	-30,2 ± 1,8	—	—	—
10	-36,8 ± 0,7	-36,5 ± 1,3	-45,7 ± 0,2	-43,3 ± 0,7	-34,7 ± 1,0	-26,0 ± 0,7	-29,0 ± 0,5	-35,8 ± 1,3	-15,3 ± 1,8	-25,4 ± 2,1	-19,7 ± 2,5
11	-44,8 ± 1,1	-34,0 ± 1,4	-44,3 ± 0,2	-41,4 ± 1,1	-34,1 ± 1,1	-30,9 ± 1,9	-30,1 ± 0,4	-35,3 ± 1,2	—	-34,6 ± 1,7	-29,5 ± 2,0
12	-42,0 ± 1,3	-33,6 ± 1,9	-44,7 ± 0,3	-44,3 ± 0,5	-35,6 ± 0,8	-33,1 ± 0,7	-29,2 ± 0,4	-37,3 ± 1,4	-28,4 ± 1,7	-37,7 ± 2,0	-19,0 ± 2,0
13	-34,2 ± 2,6	—	-44,7 ± 0,3	-44,3 ± 1,3	—	—	—	-87,0 ± 2,0	—	—	-27,3 ± 2,5
14	-35,9 ± 0,9	-17,8 ± 1,8	-44,8 ± 0,3	-44,5 ± 0,9	-33,6 ± 1,6	-35,7 ± 1,1	-25,9 ± 0,6	-37,7 ± 1,3	-23,2 ± 0,7	-25,0 ± 1,8	-37,0 ± 1,6
15	-54,1 ± 1,3	-34,1 ± 1,0	-44,4 ± 0,3	-42,1 ± 0,6	-31,7 ± 0,7	-27,9 ± 0,7	-27,4 ± 0,4	-22,2 ± 1,4	—	—	-48,3 ± 1,5
16	-35,7 ± 1,1	-30,5 ± 0,6	-42,0 ± 0,3	-44,1 ± 0,5	-31,6 ± 0,5	-28,7 ± 0,5	-31,1 ± 0,4	-38,2 ± 1,3	-24,7 ± 0,7	-31,4 ± 1,0	-35,7 ± 1,2
17	-37,1 ± 1,0	-27,4 ± 3,0	-46,7 ± 0,3	-44,9 ± 0,7	-48,0 ± 1,9	—	-28,1 ± 0,5	-28,4 ± 1,3	-19,3 ± 1,1	—	-31,6 ± 0,6
18	-42,7 ± 1,0	-35,5 ± 1,1	-44,3 ± 0,2	-44,1 ± 0,5	-44,8 ± 0,9	-29,7 ± 0,8	-30,0 ± 0,4	-36,1 ± 1,6	-26,7 ± 0,4	—	-29,6 ± 1,2
19	-29,2 ± 1,1	-29,6 ± 1,5	-45,1 ± 0,3	-44,4 ± 1,1	-31,9 ± 1,4	—	-25,3 ± 2,6	-45,4 ± 2,1	—	-42,0 ± 4,5	—
20	—	—	—	-38,0 ± 0,5	-29,0 ± 0,7	-33,1 ± 0,9	-29,1 ± 0,3	-34,4 ± 1,2	-24,3 ± 0,6	-30,4 ± 0,9	-30,5 ± 0,4
21	—	—	-43,4 ± 0,2	-35,6 ± 0,5	—	-27,1 ± 0,9	-30,2 ± 0,2	—	-24,5 ± 0,6	—	-30,1 ± 0,3
22	-36,6 ± 1,8	-47,2 ± 3,7	—	—	-30,9 ± 2,8	—	-27,2 ± 0,5	-33,1 ± 1,3	-25,6 ± 0,8	-41,2 ± 2,3	-26,0 ± 2,4
23	-37,3 ± 1,3	-30,4 ± 1,2	-41,6 ± 0,2	-40,6 ± 0,5	-37,2 ± 0,9	-29,3 ± 0,7	-28,0 ± 0,3	-40,8 ± 1,2	-20,1 ± 1,7	-26,9 ± 1,8	-31,7 ± 0,9
24	-41,1 ± 1,1	-29,1 ± 1,7	-45,2 ± 0,3	-45,0 ± 0,5	-36,1 ± 1,1	-34,9 ± 0,7	-28,6 ± 0,5	-33,9 ± 1,4	-24,4 ± 1,6	-32,3 ± 1,7	-28,2 ± 1,6
25	—	—	—	-48,2 ± 2,2	-33,0 ± 2,7	—	-29,8 ± 1,3	-40,6 ± 2,2	—	-36,4 ± 3,4	—
26	-41,0 ± 0,9	-28,2 ± 1,7	-43,5 ± 0,2	-43,3 ± 0,5	-40,7 ± 1,3	-31,0 ± 0,8	-29,2 ± 0,3	-17,7 ± 1,9	—	—	-32,8 ± 1,2
27	-40,7 ± 1,1	—	-43,7 ± 0,2	-43,5 ± 0,6	-41,3 ± 1,5	-30,6 ± 1,0	-28,8 ± 0,4	-34,8 ± 1,6	—	—	-32,2 ± 1,5
28	-43,7 ± 1,4	-6,1 ± 2,4	-44,2 ± 0,2	-45,3 ± 0,6	-40,0 ± 1,9	-32,9 ± 1,0	-27,6 ± 0,5	-35,9 ± 1,6	—	—	-29,8 ± 1,6

Tabelle 4.9 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (in ‰) aus allen Proben (#), Teil 2.

#	CS ₂	2,3-Butanon	n-Butanal	MEK	Benzol	n-Pentanal	Toluol	n-Hexanal	Ethylbenzol	m-/p-Xylol	β -Pinen
1	-29,1 ± 2,0	-30,0 ± 1,0	-37,5 ± 0,8	-37,4 ± 0,9	—	-32,3 ± 1,2	—	—	—	—	—
2	-37,7 ± 0,6	-29,0 ± 0,8	-37,2 ± 0,7	-35,9 ± 0,8	—	-34,7 ± 1,0	-25,4 ± 2,1	-31,2 ± 1,4	—	—	-51,2 ± 1,9
3	-36,3 ± 0,8	-31,5 ± 0,8	-41,0 ± 0,7	-41,8 ± 0,6	-27,8 ± 2,5	-37,3 ± 1,1	-25,8 ± 1,9	-35,2 ± 1,7	—	—	—
4	-35,9 ± 0,5	-28,0 ± 1,1	-41,6 ± 1,0	-36,3 ± 1,0	—	-31,2 ± 1,3	-26,7 ± 2,3	-29,8 ± 1,7	—	—	—
5	-34,7 ± 0,5	-27,5 ± 0,9	-39,3 ± 0,7	-37,1 ± 0,9	—	-32,4 ± 1,1	-27,3 ± 1,7	-30,4 ± 1,5	—	—	—
6	-34,9 ± 0,5	-29,9 ± 0,9	-43,1 ± 0,8	-39,2 ± 0,8	-28,7 ± 2,7	-33,2 ± 1,1	-31,8 ± 1,9	-32,9 ± 1,4	—	—	-30,6 ± 2,0
7	-34,7 ± 0,5	-25,7 ± 0,8	-41,3 ± 0,8	-35,1 ± 0,8	-29,8 ± 2,8	-33,5 ± 1,0	-20,0 ± 2,1	-26,1 ± 1,4	—	—	—
8	-34,9 ± 0,6	-29,0 ± 0,7	-39,1 ± 0,6	-34,4 ± 0,6	—	-34,4 ± 0,9	-25,9 ± 0,6	-30,0 ± 1,4	-24,9 ± 1,6	-25,1 ± 1,2	—
9	-10,8 ± 2,2	-28,5 ± 1,6	-38,5 ± 1,2	-36,7 ± 2,0	-23,5 ± 1,6	—	—	—	—	—	—
10	-29,7 ± 1,0	-28,6 ± 1,0	-40,9 ± 1,3	-36,3 ± 1,2	—	-27,6 ± 1,6	-32,8 ± 2,0	-36,5 ± 2,8	—	—	—
11	-29,2 ± 0,9	-30,1 ± 1,0	-41,9 ± 1,2	-36,4 ± 1,3	—	-32,9 ± 1,9	-34,4 ± 1,6	—	—	—	—
12	-32,1 ± 1,0	-30,2 ± 1,0	-43,9 ± 1,1	-38,8 ± 1,0	-16,0 ± 3,1	-22,2 ± 1,4	-30,9 ± 1,7	-29,2 ± 2,3	-23,1 ± 4,0	-23,5 ± 3,0	—
13	-30,2 ± 1,1	-13,3 ± 2,8	-24,6 ± 3,1	—	—	-34,4 ± 2,9	—	—	—	—	—
14	-32,4 ± 0,7	-23,1 ± 2,1	-52,9 ± 1,7	-38,4 ± 1,7	-32,3 ± 3,0	-29,0 ± 1,7	-29,0 ± 3,7	-20,9 ± 2,5	—	—	-25,8 ± 3,7
15	-11,7 ± 1,2	-20,0 ± 1,0	-47,3 ± 1,3	-42,2 ± 1,0	-54,7 ± 2,9	-19,5 ± 1,8	-30,6 ± 0,9	131,4 ± 3,2	-25,6 ± 2,3	-30,3 ± 1,5	—
16	-30,6 ± 1,0	-28,2 ± 0,8	-40,8 ± 1,1	-36,1 ± 0,8	-32,5 ± 2,2	-35,9 ± 1,5	-26,6 ± 0,6	-30,7 ± 2,5	-29,0 ± 1,4	-32,2 ± 0,9	—
17	—	-28,5 ± 1,3	—	-39,5 ± 1,1	-22,9 ± 3,9	—	—	-30,3 ± 1,3	—	—	—
18	-27,0 ± 1,0	-28,1 ± 0,9	-37,9 ± 1,0	-36,6 ± 0,9	-29,6 ± 2,7	-21,8 ± 1,4	-21,2 ± 1,8	-22,7 ± 2,1	—	-31,3 ± 2,7	—
19	-31,3 ± 1,3	—	—	—	-17,2 ± 5,3	—	—	—	—	—	—
20	-36,7 ± 0,7	-28,6 ± 1,1	-37,0 ± 1,1	-38,2 ± 1,3	-38,7 ± 3,3	-34,2 ± 1,9	-23,2 ± 2,3	-18,1 ± 2,7	—	-37,3 ± 3,2	-31,6 ± 3,2
21	-28,3 ± 0,8	-29,7 ± 0,7	-34,5 ± 0,7	-33,4 ± 0,8	-29,2 ± 1,7	-31,3 ± 1,2	-26,3 ± 1,1	-28,2 ± 1,7	—	—	—
22	-36,2 ± 0,9	-19,9 ± 2,1	—	-37,9 ± 1,4	12,5 ± 4,1	-63,7 ± 4,0	52,0 ± 4,0	—	—	—	—
23	-30,0 ± 1,0	-27,4 ± 0,8	-33,8 ± 0,8	-31,2 ± 0,9	-41,0 ± 2,1	-28,1 ± 1,3	-25,5 ± 1,1	-24,8 ± 2,2	-25,7 ± 2,3	-25,3 ± 2,0	—
24	-34,9 ± 0,7	-26,1 ± 1,3	-41,7 ± 1,2	-38,6 ± 1,0	-40,5 ± 3,1	-37,8 ± 1,6	-32,7 ± 2,1	-32,1 ± 2,0	-25,7 ± 4,4	-17,3 ± 3,4	-42,0 ± 4,0
25	-38,4 ± 1,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	-35,4 ± 0,7	-28,2 ± 0,7	-36,2 ± 0,6	-35,7 ± 0,8	—	-28,6 ± 1,2	-38,1 ± 1,9	—	—	—	—
27	-35,4 ± 0,7	-27,4 ± 0,9	-37,6 ± 0,9	-35,5 ± 1,0	—	-35,4 ± 1,5	-33,0 ± 2,4	—	—	—	—
28	-35,7 ± 0,7	-24,3 ± 1,2	-37,8 ± 1,1	-34,7 ± 1,3	-32,8 ± 3,8	-31,0 ± 1,6	-29,9 ± 3,3	-32,2 ± 2,9	—	—	—

Tabelle 4.10 Aufgeführt sind die aus allen Proben (#) ermittelten Mischungsverhältnisse in pptV inklusive deren Unsicherheiten resultierend aus der Kalibration. In der letzten Zeile stehen der jeweilige Mittelwert mit Standardabweichung der Verteilung.

#	Acetaldehyd	Methanol	n-Butan	Ethanol	n-Pentan	n-Butanal	MEK	n-Pentanal	Toluol	n-Hexanal	Ethylbenzol	m-/p-Xylol	β -Pinen
1	14394 ± 232	3910 ± 125	68 ± 5	1710 ± 83	—	210 ± 7	216 ± 11	179 ± 7	—	—	—	—	—
2	7963 ± 131	3772 ± 124	59 ± 6	2053 ± 87	8 ± 4	303 ± 7	275 ± 12	231 ± 7	7 ± 5	418 ± 16	—	—	29 ± 4
3	8835 ± 147	8696 ± 222	94 ± 7	3730 ± 126	—	464 ± 10	605 ± 19	266 ± 10	14 ± 6	390 ± 21	—	—	—
4	8738 ± 142	2247 ± 106	61 ± 5	1077 ± 79	—	153 ± 6	180 ± 11	161 ± 7	6 ± 5	312 ± 15	—	—	—
5	9798 ± 159	2796 ± 109	32 ± 5	1550 ± 80	—	283 ± 7	240 ± 11	210 ± 7	13 ± 4	359 ± 15	—	—	—
6	5981 ± 100	2024 ± 103	45 ± 5	845 ± 78	6 ± 4	250 ± 7	253 ± 11	210 ± 7	10 ± 5	415 ± 16	—	—	27 ± 4
7	6727 ± 111	2982 ± 109	38 ± 5	1659 ± 79	—	245 ± 6	255 ± 11	242 ± 7	7 ± 4	427 ± 15	—	—	—
8	15664 ± 254	6771 ± 169	353 ± 7	3183 ± 96	77 ± 4	414 ± 8	441 ± 14	280 ± 7	158 ± 5	400 ± 15	30 ± 2	48 ± 2	—
9	10292 ± 168	652 ± 93	—	—	—	108 ± 6	46 ± 10	—	—	—	—	—	—
10	5097 ± 86	1158 ± 94	94 ± 5	1280 ± 78	5 ± 4	88 ± 6	115 ± 10	110 ± 7	8 ± 4	167 ± 14	—	—	—
11	7178 ± 118	367 ± 93	66 ± 5	78 ± 75	15 ± 4	97 ± 6	106 ± 10	94 ± 7	15 ± 4	—	—	—	—
12	3101 ± 56	2339 ± 105	129 ± 6	1576 ± 81	7 ± 4	125 ± 6	191 ± 11	135 ± 7	12 ± 5	206 ± 15	11 ± 2	13 ± 2	—
13	3555 ± 63	220 ± 95	—	—	—	16 ± 6	—	63 ± 7	—	—	—	—	—
14	2336 ± 46	641 ± 91	28 ± 5	505 ± 74	11 ± 4	50 ± 6	62 ± 10	102 ± 6	0 ± 4	188 ± 14	—	—	20 ± 3
15	2880 ± 54	1734 ± 101	175 ± 6	1568 ± 82	—	91 ± 6	176 ± 11	100 ± 7	53 ± 5	152 ± 15	18 ± 2	36 ± 2	—
16	2835 ± 53	2591 ± 108	402 ± 7	2874 ± 93	68 ± 4	128 ± 6	260 ± 11	127 ± 7	126 ± 5	191 ± 15	39 ± 2	83 ± 2	—
17	3484 ± 63	1556 ± 107	20 ± 6	—	—	—	157 ± 11	—	—	525 ± 17	—	—	—
18	5272 ± 90	3248 ± 122	125 ± 6	1274 ± 85	—	163 ± 7	263 ± 12	148 ± 7	12 ± 5	237 ± 16	—	15 ± 2	—
19	2039 ± 43	429 ± 99	43 ± 6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
20	—	2647 ± 113	245 ± 6	736 ± 81	100 ± 4	138 ± 7	113 ± 11	95 ± 7	5 ± 5	182 ± 16	—	12 ± 2	21 ± 4
21	15645 ± 254	2947 ± 113	—	781 ± 78	—	304 ± 7	305 ± 12	187 ± 7	34 ± 5	317 ± 15	—	—	—
22	—	—	1 ± 5	—	2 ± 4	—	95 ± 10	51 ± 6	—	—	—	—	—
23	6380 ± 106	2321 ± 106	110 ± 6	1233 ± 79	12 ± 4	252 ± 7	239 ± 11	160 ± 7	38 ± 5	223 ± 15	18 ± 2	22 ± 2	—
24	3396 ± 61	2439 ± 107	77 ± 5	1277 ± 80	14 ± 4	100 ± 6	171 ± 11	115 ± 7	7 ± 5	252 ± 15	10 ± 2	11 ± 2	20 ± 4
25	—	—	2 ± 5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	11693 ± 190	2484 ± 113	56 ± 6	1206 ± 84	—	410 ± 8	290 ± 12	185 ± 7	10 ± 5	—	—	—	—
27	7346 ± 121	1649 ± 105	37 ± 6	698 ± 82	—	207 ± 7	184 ± 11	125 ± 7	5 ± 5	—	—	—	—
28	4930 ± 84	1559 ± 103	19 ± 6	710 ± 80	—	126 ± 6	119 ± 11	114 ± 7	1 ± 5	167 ± 15	—	—	—
7022 ± 4073	2468 ± 1871	95 ± 102	1437 ± 881	27 ± 34	197 ± 120	214 ± 121	154 ± 63	26 ± 42	291 ± 114	21 ± 12	30 ± 26	23 ± 5	

4.5 Meteorologische Bedingungen

Die meteorologische Situation kurz vor und während der Kampagne ist in Abbildung 4.7 anhand der NCEP–DOE Reanalyse-2 Daten gezeigt. Für den 23. bis 28.08.2010 sind die Druckwerte auf mittlerem Meeresniveau in dem Kartenausschnitt von 34° bis 52° nördlicher Breite und 35° westlicher bis 4° östlicher Länge um jeweils 6 Uhr UT dargestellt. Der illustrierte Druckbereich zwischen 1001 und 1027 hPa ist farblich aufgeteilt in Tiefdruck- (bläuliche Farben) und Hochdruckgebiete (rötliche Farben). Der Normaldruck ist durch weiße Bereiche (1013 bis 1015 hPa) gekennzeichnet. Zur Kampagnenzeit befand sich Spanien unter konstantem Hochdruckeinfluss und den Auswirkungen einer Hitzewelle. Das am 23. August nördlich der Azoren sichtbare Tiefdruckgebiet zieht bis zum 27. August quer über den Atlantik in Richtung der Bretagne. Hinter den westlichen Ausläufern dieses Tiefs drängt ab dem 27. August ein bis an die Spitze Grönlands (nicht dargestellt) reichendes Hochdruckgebiet in die Biskaya und sorgt so für weitere Einträge heißer und trockener Luft in den Norden Spaniens.

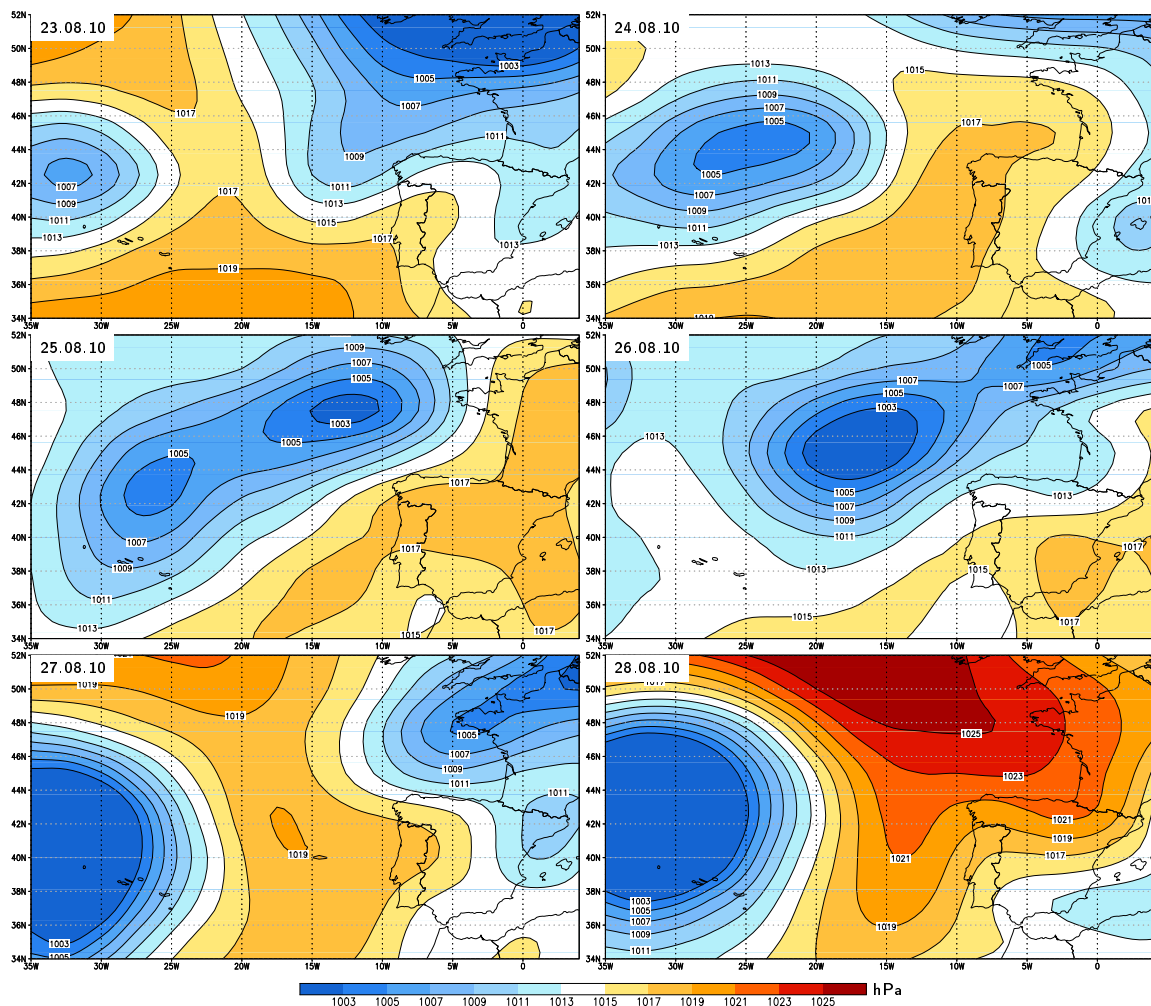


Abbildung 4.7 Für den Zeitraum vom 23.–28.08.2010 dargestellt ist der Druck auf mittlerer Meereshöhe, jeweils um 6 Uhr UT. Weiß dargestellt ist der Druck von 1013 bis 1015 hPa. Höhere Druckwerte sind rötlich gefärbt, tiefere Drücke bläulich. Die Daten entstammen der NCEP–DOE Reanalyse-2 (Kanamitsu et al., 2002) der *Physical Science Division*, Boulder, Colorado, USA.

4.6 Ursprung der Luftmassen

Zur späteren Interpretation ist die Kenntniss vom Ursprung der untersuchten Luftmasse ein wichtiger Faktor. Zu diesem Zweck wurden für ausgesuchte Raumpunkte Rückwärtstrajektorien mit dem online verfügbaren *HYSPLIT Trajectory Model* (engl.: *HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory*, Draxler und Rolph, 2011; Rolph, 2011) berechnet. Besonderes Interesse am Ursprung der Luftpakete gibt es für die Messorte, an denen Höhenprofile in mehreren Stufen geflogen und zugleich Proben gewonnen wurden. Erfüllt werden beide Bedingungen von den Profilen über Madrid (Flug 3, Probe #23 bis 28), Cirat (Flug 1 und 3, Probe #3 bis 5 und #18 bis 20) und dem Naturpark Valderejo (Flug 2, Probe #11 bis 14). Die zu diesen Orten berechneten Rückwärtstrajektorien für einen jeweiligen Zeitraum von 60 Stunden werden in den nächsten Abschnitten vorgestellt.

Rückwärtstrajektorien für Madrid

In Abbildung 4.8 sind die mit HYSPLIT berechneten 60 Stunden Rückwärtstrajektorien für drei Raumpunkte, 200, 800 und 1600 m über Madrid, ausgehend am dritten Flugtag, 28.08.2010, um 10 Uhr UTC gezeigt. Die gewählten Höhenstufen wurden entsprechend den Sammelhöhen der Proben #23 bis 28 gewählt. Die Luft über Madrid zog für diesen Tag unmittelbar von Norden her ein, wobei sich die genaue Einzugsrichtung für die drei gewählten Höhenstufen unterscheidet. Bodennähere Luft auf 200 m Höhe über Grund zog von Nordosten über die Stadt, während die Luftpakete in 1600 m Höhe von Nordwesten her Madrid

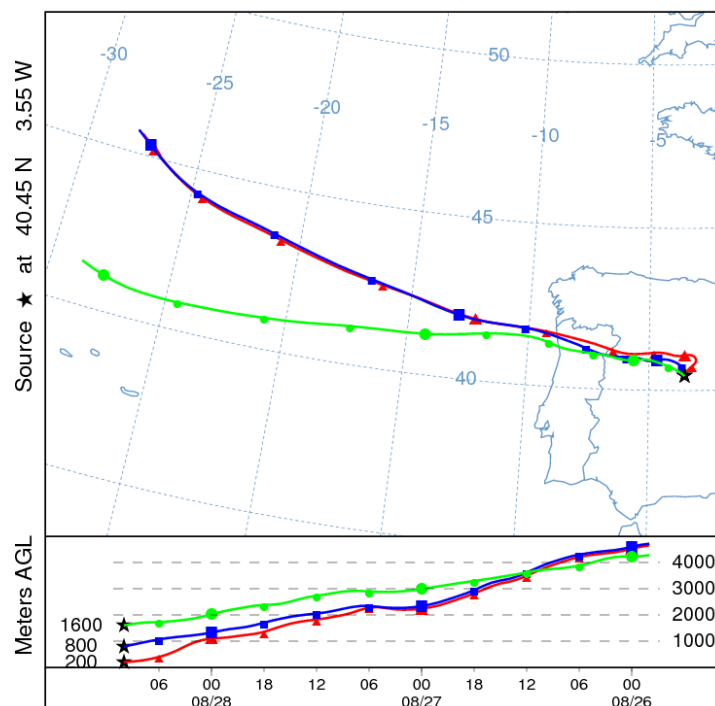


Abbildung 4.8 Ergebnis der HYSPLIT Berechnungen für Rückwärtstrajektorien von Luftmassen 200 (rot), 800 (blau) und 1600 m (grün) über Grund (Madrid) am 28.10.2010 10 Uhr UTC für einen Zeitraum von 60 Stunden.

erreichten. Die hier gezeigten Luftpakete haben ihren Ursprung im Atlantischen Ozean und zogen in vornehmlich zonaler Richtung von Westen kommend über die Iberische Halbinsel hinweg. Es fällt auf, dass die Trajektorien der Luftmassen, die auf 200 und 800 m über Madrid enden, denselben Ursprung aufweisen und auch über einen weiten Zeitraum in einer größeren Luftmasse vereint sind. Die Trennung dieses Luftpaketes erfolgte gegen 6 Uhr UTC am 27.08.2010, ungefähr bei 10° West vor der portugiesischen Küste. Das Luftpaket, das Madrid auf 1600 m Höhe über Grund erreicht, entstammt eher südlicheren Breiten und befand sich zudem bis 12 Uhr UTC am 26.10.2010 noch auf einer niedrigeren Höhe, im Vergleich mit den anderen beiden berechneten Luftmassen. Die Bewegung dieser Luftmassen zeigen zudem kaum breitenabhängige Abweichungen, im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Luftpaketen.

Rückwärtstrajektorien für Cirat

In den Gebieten um Cirat wurden bei beiden Messflügen Vertikalprofile mit mehreren Höhenstufen geflogen. Für den ersten Flug sind die mit HYSPLIT berechneten Rückwärtstrajektorien in Abbildung 4.9a gezeigt. Die 60 Stunden Trajektorien enden am 26.08.2010 um 9 Uhr UTC auf 700, 1000 und 1600 m über Grund, entsprechend den Höhen der gesammelten Proben #2 bis 5. Die drei Luftmassen erreichen Cirat auf ihren jeweiligen Höhen aus südwestlichen Richtungen. Die Ursprünge der auf 700 und 1000 m endenden Luftmassen liegen östlich von Cordoba ($37^\circ 53' \text{ N}$, $4^\circ 47' \text{ W}$). Beide Luftpakete nehmen auf ihren Wegen nach Cirat an unterschiedlichen Orten und zu verschiedenen Zeiten bodennahe Luft auf. Zunächst bewegen sich die beiden Luftmassen in zonaler Richtung nach Osten, bevor sie nach Süden abgelenkt werden und nach einer Schlaufenbewegung auf Cirat zulaufen. Die auf 1600 m über Cirat endende Luftmasse entstammt höheren Breiten und größeren Höhen über dem Atlantischen Ozean. Sie zieht zunächst in einem Bogen südlich Richtung Malaga ($36^\circ 43' \text{ N}$, $4^\circ 25' \text{ W}$). Nordwestlich von Malaga dreht die Luftmasse ab, um in einem weiteren Bogen auf Cirat zu schwenken.

Für den zwei Tage später durchgeführten dritten Messflug sind die Rückwärtstrajektorien in Abbildung 4.9b dargestellt. Diese 60 Stunden Rückwärtstrajektorien enden bei Cirat am 28.08.2010 um 8 Uhr UTC auf 310, 600 und 850 m über Grund, entsprechend den Sammelhöhen der Proben # 18 bis 20. Am Ort der Probennahmen selbst erreichen die Luftmassen Cirat wieder von südlicher bis südwestlicher Richtungen. Die Ursprünge aller Luftpakete befinden sich am Boden oder in bodennahen Luftschichten auf der Iberischen Halbinsel. Bis ungefähr 20 Stunden vor Probennahme befanden sich die Luftpakete noch auf Bodenniveau. Das letzte Luftpaket stieg erst 11 Stunden vor der Probennahme auf 310 m über Grund auf. Die Luftmassen, die Cirat in 310 und 600 m über Grund erreichen, haben ihren Ursprung an den westlichen Ausläufern des Kastilischen Scheidegebirges. Beide Luftpakete wandern sodann in einem Bogen nördlich der Gebirgskette Richtung Osten. Die Luftmasse, die Cirat auf 600 m

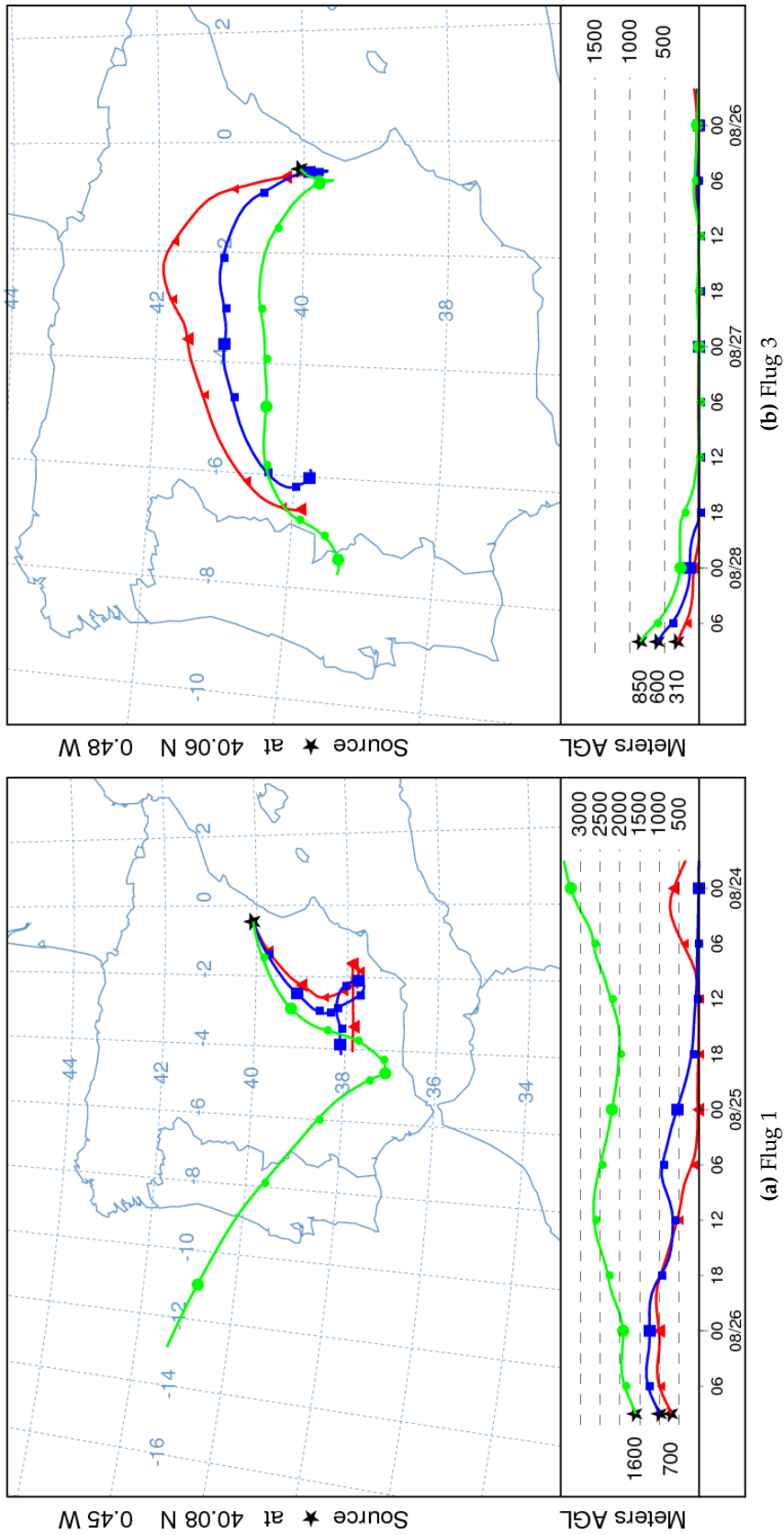


Abbildung 4.9 Fig. (a): Ergebnis der HYSPLIT Berechnungen für Rückwärtstrajektorien von Luftmassen 700 (rot), 1000 (blau) und 1600 m (grün) über Grund (Cirat) am 26.10.2010 9 Uhr UTC für einen Zeitraum von 60 Stunden. Fig. (b): Ergebnis der HYSPLIT Berechnungen für Rückwärtstrajektorien von Luftmassen 310 (rot), 600 (blau) und 850 m (grün) über Grund (Cirat) am 28.10.2010 8 Uhr UTC für einen Zeitraum von 60 Stunden.

über Grund erreicht, folgt der gesamten Ausbreitung des Scheidegebirges und schwenkt an dessen Ende nach Süden in Richtung Cirat. Die Cirat auf 310 m über Grund erreichende Luftmasse zieht von ihrem Ursprung aus weiter nördlich des Scheidegebirges nach Osten. Erst die quer zur Zugrichtung der Luftmasse verlaufenden Ausläufer des Iberischen Randgebirges zwingen diese zum Richtungswechsel nach Südosten entlang der Erhebung des Randgebirges. Anders sieht es bei der Cirat auf 850 m über Grund erreichenden Luftmasse aus. Diese kommt aus dem portugiesischen Distrikt Portalegre und zieht zunächst auch in nordöstlicher Richtung auf das Kastilische Scheidegebirge zu. Auf der Breite von Madrid schwenkt diese Luftmasse um und verläuft nun nahezu in zonaler Richtung. Dabei überquert die Luftmasse die Gipfel des Scheidegebirges und bewegt sich durch Madrid und danach weiter Richtung Osten.

Rückwärtstrajektorien für Valderejo

Der in den nördlichen Ausläufern des Iberischen Randgebirges gelegene Naturpark Valderejo war das Ziel des zweiten Messfluges, wobei auf vier verschiedenen Höhenstufen Proben gewonnen wurden. Für diese Proben (#11 bis 14) sind in Abbildung 4.10 die mit HYSPLIT berechneten 60 Stunden Rückwärtstrajektorien, ausgehend von 400, 950 und 1550 m über Grund, vom 27.10.2010 um 8 Uhr UTC dargestellt. Alle drei Trajektorien haben ihren Ursprung über dem Atlantik, jedoch an unterschiedlichen Stellen und in verschiedenen Breitengraden. Die Trajektorienrechnungen zeigen zudem das Aufsteigen der Luftmassen bei Erreichen der portugiesischen Küste. Die Luftpakete erreichen Valderejo aus westlichen bis west-südwestlichen Richtungen.

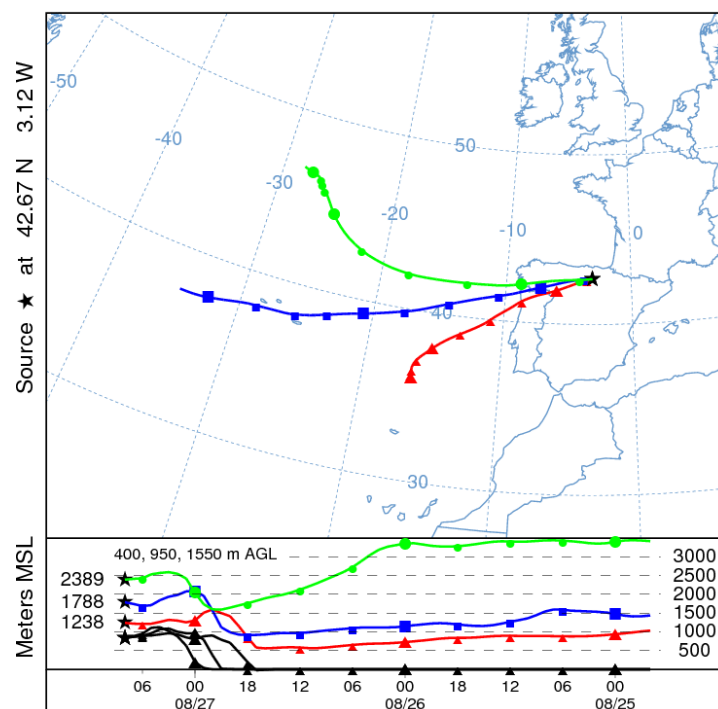


Abbildung 4.10 Ergebnis der HYSPLIT Berechnungen für Rückwärtstrajektorien von Luftmassen 400 (rot), 950 (blau) und 1550 m (grün) über Grund (Valderejo) am 27.10.2010 8 Uhr UTC für einen Zeitraum von 60 Stunden. Zusätzlich sind in dieser Darstellung auch die Geländeprofile unter den jeweiligen Trajektorien (schwarze Kurven) eingetragen.

5 Diskussion der Ergebnisse

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Messergebnisse werden in diesem Abschnitt näher betrachtet und eingehender diskutiert. Dabei beschränkt sich die Auswahl der zu erörternden Stoffe auf einige wenige ausgesuchte Substanzen. Insbesondere erfolgt eine Diskussion der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in VOC sowie deren Abhängigkeiten von der Sammelhöhe. Für die hier nicht explizit diskutierten Substanzen sind die entsprechenden Grafiken der Einzelauswertungen im Anhang zu finden. Eine gesonderte Betrachtung und vor allem die Interpretation von Einzelergebnissen ist jedoch nur bedingt angebracht, da es nie zur Emission nur eines einzelnen Stoffes kommt. Vielmehr werden eine Fülle von VOC in die Atmosphäre freigesetzt, egal ob sie biogenen oder anthropogenen Ursprungs sind. Daher müssen die ermittelten Messergebnisse im Gesamtbild betrachtet werden und eine umfassende Interpretation sollte die speziell hier gefundenen dominanten Stoffgruppen der Aldehyde, Alkohole und aromatischen Kohlenwasserstoffe wiedergeben können. Eine dementsprechende Interpretation, die die letztgenannte Bedingung erfüllt, bildet den Abschluss dieses Kapitels. Zunächst folgen die Diskussionen zur Probenanalyse und zur Bestimmung des Mischungsverhältnisses. Danach folgt eine Übersicht und Einordnung aller gemessenen Kohlenstoffisotopenverhältnisse, an die sich die Betrachtung einzelner VOC anschließt.

5.1 Probenanalyse

Der Großteil der Probenanalyse verlief fehlerfrei. Während vier Analysevorgängen kam es zu kleineren Fehlern in der halbautomatisierten Durchführung. Bei den Proben # 18, 20 und 21 erfolgte der Start des GC zu einem verspäteten Zeitpunkt und während der Messung von Probe #9 musste während des Transfers der Probe vom TDS zum KAS der *Front Inlet Pressure* regelmäßig von Hand eingeschaltet werden. Ein ansteigender *Front Inlet Pressure* deutet auf ein Zufrieren des KAS hin (siehe auch Abschnitt 2.7.4). Das manuelle Einschalten verhinderte an dieser Stelle den Verlust der kompletten Probe, auch wenn ein optimaler Übertrag der Probe von TDS zum KAS zu diesem Zeitpunkt nicht mehr gewährleistet werden konnte. Es ist trotz der genannten Unwegsamkeiten gelungen, keine Probe vollends zu verlieren.

Die verspäteten GC Starts hatten zur Folge, dass die ineinander greifenden zeitlichen Abläufe von TDS und GC nicht mehr zusammenpassten. Für Probe #18 betrug die Verzögerung 73 Sekunden und für Probe #21 etwa 3 Minuten. Bei diesen Messungen blieb der Split am KAS während der Probenübergabe auf das CTS für die Dauer der Verzögerungszeit geöffnet. Bei Probe #20 erfolgte der Start der chromatographischen GC-Methode 9 Minuten verspätet, allerdings konnten durch schnelles umprogrammieren der Methode die *Vent End Time* am KAS und die anfängliche Verweilzeit der Ausgangstemperatur des GC-Ofens um jeweils 10 Minuten verkürzt werden. Die Probenübergabe vom KAS zum CTS fand bei geschlossenem Split statt.

Bedingt durch die Anfangsparameter der zweiten GC-Methode erfolgte die Probenübergabe vom TDS zum KAS bei den verspätet gestarteten Messungen teilweise mit geschlossenem Split und einem verringerten Säulenfluss. Die nächste Übergabe vom KAS zum CTS wurde entsprechend zeitweilig bei geöffnetem Split und mit eingeschaltetem *Vent Flow* durchgeführt. Nachdem das CTS aufheizte (angesteuert durch die TDS-Methode), blieb der GC-Ofen (angesteuert durch die GC-Methode) aus Probensicht zu lange isotherm bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. In den Auswirkungen der zusätzlichen Zeitspanne zwischen gewolltem und tatsächlichen GC-Start konnte das Trägergas die Probe bereits über die Säule führen. Die aus Probenstromsicht verspätete Schaltung des Ventils GC-V 1 verhinderte, dass einige leichtflüchtige und früh eluierende Substanzen im IRMS analysiert werden konnten.

5.2 Mischungsverhältnisse

Die Beschreibung des Verfahrens zur Kalibration der Mischungsverhältnisse mit Substanzen aus dem OVOC Standard ist in Abschnitt 2.9.4 gegeben. Die Skalierung der Daten aus den VERDRILLT Proben auf die berechnete substanzspezifische Kalibrationsgerade erfolgt durch die zur Gleichung 2.2 zugehörigen Umkehrfunktion. Der direkte Vergleich der Komponenten aus den VERDRILLT und OVOC Proben bei der Bestimmung der Mischungsverhältnisse berücksichtigt die individuellen Analysecharakteristika, da beide Messreihen nach derselben Methode (Abschnitt 2.8) durchgeführt wurden. Wie aus den Voruntersuchungen ersichtlich (siehe z. B. Abschnitt 2.7.2 zum Einfluss des *Vent Flow*), gibt es eine Reihe von Parametern, die die am Ende detektierte Signalstärke beeinflussen. Dazu zählen auch die Wahrscheinlichkeiten der Anreicherung auf dem TDS und dem KAS und die Wahrscheinlichkeit der späteren vollständigen Oxidation zu CO_2 . Eine indirekte Mischungsverhältnisbestimmung, z. B. über den Vergleich der Peakfläche und der Anzahl der in der Substanz enthaltenen C-Atome, berücksichtigt diese Parameter nicht und ist deshalb weder zuverlässig noch anwendbar. Für die in Tabelle 4.7 aufgeführten 9 Komponenten aus den identifizierten Substanzen sind somit bisher keine abgeleiteten Mischungsverhältnisse verfügbar.

Da bereits während der Kalibration der Mischungsverhältnisse mit dem OVOC Standard unglaubliche Ergebnisse für Isopropanol erzielt wurden, liegen somit für Isopropanol auch keine Mischungsverhältnisse aus den VERDRILLT Proben vor.

Die im Standard enthaltenen Substanzen Aceton und 1-Propanal konnten chromatographisch nicht vollständig getrennt werden, so dass für das in den Proben gemessene Aceton ebenfalls keine Mischungsverhältnisse ermittelt werden konnten. Die MS Daten belegen an dieser Stelle, dass es sich bei der gemessenen Substanz in den Proben eindeutig um Aceton handelt.

Für Benzol liegen ebenfalls keine Mischungsverhältnisse aus den VERDRILLT Proben vor. Zu keiner vorliegenden Benzolmessung konnte nach dem beschriebenen Verfahren ein plausibles Mischungsverhältnis bestimmt werden. Dies kann daran liegen, dass die Peakhöhen von Benzol mit ca. 0,02 nA durchgängig sehr niedrig ausgefallen sind und an der Nachweisgrenze des IRMS liegen, obwohl sich diese Messwerte schon noch deutlich von Hintergrundmessungen hervorheben. Das niedrigste vermessene Mischungsverhältnis von Benzol bei der Kalibrationsreihenerstellung lag bei etwa 25 pptV.

Die mit (75 ± 5) % angesetzte relative Luftfeuchte bei den Messungen der Verdünnungsreihen war höher als die mittlere Feuchte in den VERDRILLT Proben, die bei etwa 50 % RH lag. Die Spanne der während der Flüge gemessenen Feuchtwerte reichte dabei von 17 bis 77 % RH. Der unterschiedliche Feuchtegehalt hat jedoch keinen Einfluss auf die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, wohl aber auf die Peakflächen (Wintel, 2009). Hier wurde zudem eine Auswirkung des höheren Feuchtegehaltes auf die Retentionszeit festgestellt. Nicht vollständig aus der Probe entferntes Wasser unterdrückt eine optimale Wechselwirkung zwischen mobiler und stationärer Phase und führt so zu kürzeren Retentionszeiten. Dieser Effekt ist bei unpolaren Substanzen gering und liegt im hier anzustellenden Vergleich im Bereich von zwei Sekunden. Bei den polaren Substanzen traten jedoch größerer Unterschiede auf. Die größten Differenzen zwischen den Messreihen zeigten sich in der Retentionszeit von Methanol, wo Abweichungen von nahezu 20 Sekunden auftraten. Der Einfluss der relativen Luftfeuchte in der Probe auf die am IRMS gemessenen Peakflächen wurde von Wintel in einem Bereich von 0 bis 80 % RH für einige Substanzen bestimmt, u. a. für Benzol und Toluol. Er konnte zeigen, dass die Peakflächen mit zunehmender Feuchte ebenfalls wachsen. Im Mittel war eine Zunahme der Peakflächen von (12 ± 5) % zu verzeichnen. Jedoch zeigten sich auch hier substanzspezifische Unterschiede. So wurde für Benzol ein Flächenzuwachs von (7 ± 1) % festgestellt, während die Flächenzunahme für Toluol bereits (15 ± 3) % betrug. Die vorliegenden Erklärungsversuche dieses Phänomens beziehen sich auf die Wasserlöslichkeit der einzelnen Stoffe. So ist es durchaus denkbar, dass feinste Wassertröpfchen bereits während des Mischvorganges im DGS fähig sind mehr Probensubstanz zu binden. Dadurch erhöht sich automatisch der Eintrag der Substanzen auf das TDS. Bisherige Überlegungen gehen desweiteren davon aus, dass sich mit steigender Feuchte im Probenstrom eine Eisschicht auf den Oberflächen der Kühlfallen bildet. Diese Eisschicht hat eine höhere Oberflächentemperatur als die eisfreie Kühlfallenwand, wodurch wiederum weniger VOC bereits in den Kühlfallen ausgefroren werden. Die unterschiedlichen Zuwachsraten in den Peakflächen der einzelnen Substanzen könnte

zudem durch die individuellen Wasserlöslichkeiten erklärbar sein. Die Wasserlöslichkeit von Benzol ist in etwa drei mal höher als die von Toluol (Mackay und Shiu, 1981), was höhere Benzolverluste im ausgefrorenen Wasser an den Fallenwänden erklären könnte.

Die aus den soeben geschilderten Umständen zu ziehende Schlussbemerkung hinsichtlich der berechneten Mischungsverhältnisse lautet daher, dass aufgrund der im Vergleich zur Referenzskala im Mittel niedrigeren relativen Luftfeuchte der Proben die resultierenden Mischungsverhältnisse als zu sehr unterschätzt einzustufen sind. Für die mittlere Feuchte von 50 % ergibt sich ungeachtet der geschilderten substanzspezifischen Effekte eine Unterschätzung von ungefähr 4 % des ermittelten Mischungsverhältnisses.

5.3 Einordnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Messwerte

Ein kompletter Überblick über die bei der VERDRILLT Kampagne gemessenen Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in VOC ist in Abbildung 5.1 gegeben. Dort aufgetragen sind die ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte mit Standardabweichung, sowie die Minimal- und Maximalwerte. Die jeweiligen Zahlenangaben an den Verteilungen beziffern die Anzahl der in die Statistik eingeflossenen Einzelmessungen. Sofern diese Angabe in der Grafik fehlt, handelt es sich um Einzelwerte. Fehlerangaben von Einzelmessungen sind Fehler der individuellen Einzelmessung (Gleichung 2.1). Für kleinere Datengruppen, bestehend aus bis zu drei Messwerten, ergibt sich der resultierende Fehler aus Gaußscher Fehlerfortpflanzung der Einzelfehler. Zur erleichterten Einordnung der Messergebnisse sind neben den vorhandenen Literaturwerten die $\delta^{13}\text{C}$ -Bereiche von C3- und C4-Pflanzenemissionen (-35 bis -25 ‰ bzw. -16 bis -10 ‰) und der von Rudolph et al. (2002) bestimmte Mittelwert (-28 ‰) anthropogener Emissionen von aromatischen VOC eingetragen. Die Quellenangaben zu den Vergleichswerten sind in Tabelle 4.4 auf Seite 80 aufgeführt. Da sich viele Quellenangaben in der Nennung ihrer Werte überschneiden, wurde an dieser Stelle zur Wahrung der Übersicht darauf verzichtet die Quellen der Bereiche der Literaturwerte dahingehend gesondert zu kennzeichnen.

5.4 Diskussion einzelner Substanzen

In diesem Abschnitt folgt die nähere Betrachtung und Diskussion der zuvor bereits präsentierten Ergebnisse einzelner Substanzen. Dabei wird die Auswahl der eingehender zu diskutierenden VOC auf die Stoffe Acetaldehyd, Methanol, Aceton, Kohlenstoffdisulfid, 2,3-Butandion, n-Butanal und Toluol beschränkt. Unter anderem wird die Abhängigkeit der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse von der Flughöhe über Grund untersucht.

Auffällig ist, dass in den Proben kein Isopren nachgewiesen werden konnte. Isopren ist das von Pflanzen am häufigsten emittierte biogene VOC, mit einer mittleren Lebenszeit von 1,4 (Steiner und Goldstein, 2007) bis 3 Stunden (Williams und Koppmann, 2007) bezüglich der

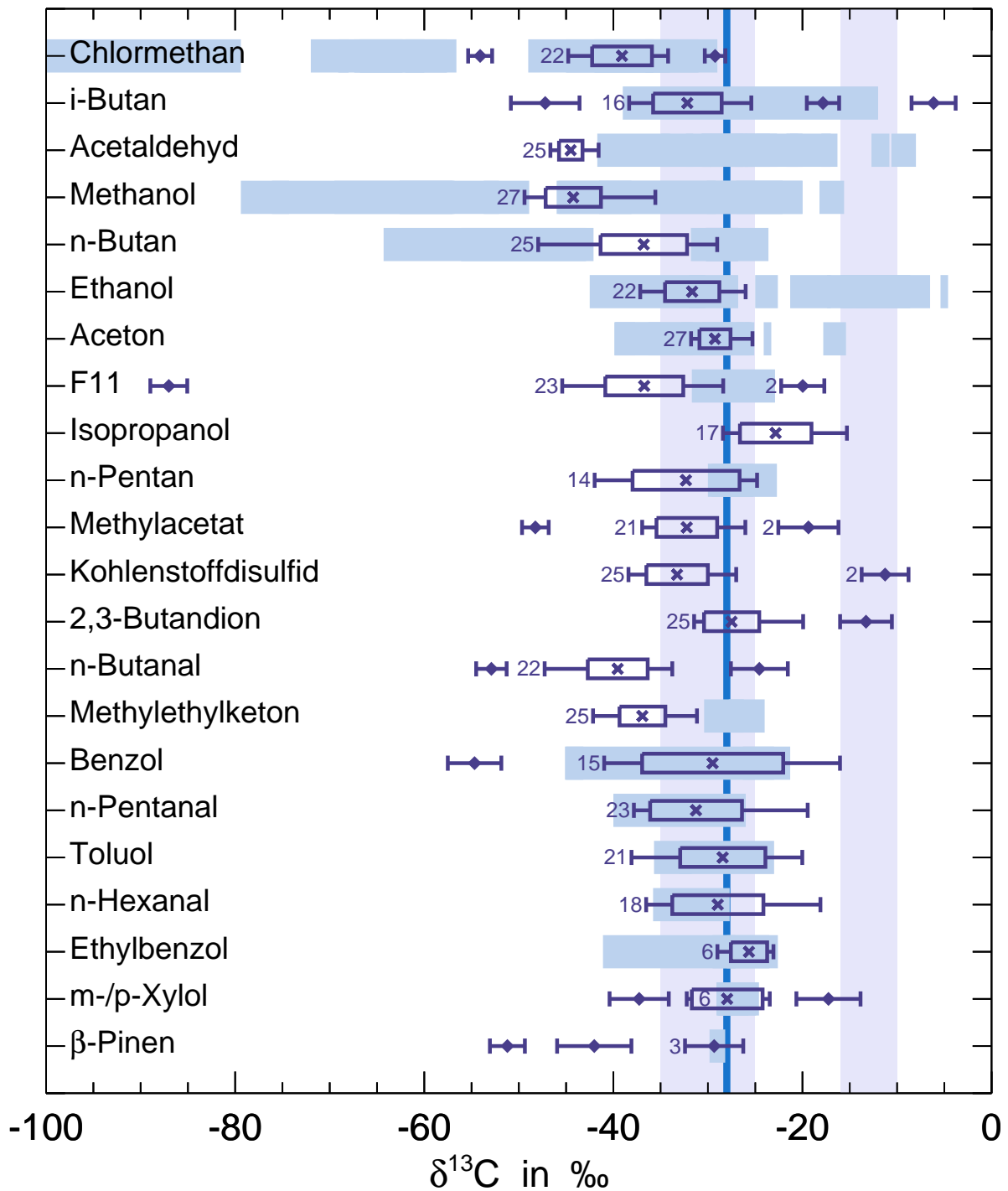


Abbildung 5.1 Gemessene $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für alle 22 identifizierten Substanzen. Eingetragen sind pro Komponente der Mittelwert (\times) der Verteilung, deren Standardabweichung (Box), sowie der jeweilige Minimal- und Maximalwert. Kleinere Datengruppen mit bis zu 3 Messwerten sind ebenfalls gemittelt und tragen den Fehler aus Gaußscher Fehlerfortpflanzung. Links neben den Verteilungen ist die Anzahl der gemittelten Datenwerte angegeben. Ohne weitere Angaben sind Einzelmesswerte bzw. Messausreißer eingetragen. Blau gefüllte Bereiche kennzeichnen bekannte Literaturwerte (Einzelheiten im Text). Das blaugraue Intervall zwischen -35 und -25 ‰ ist der Bereich, in dem typischerweise die Emissionen von C3-Pflanzen liegen; zwischen -16 und -10 ‰ liegt der Bereich der C4-Pflanzen. Die Linie bei -28 ‰ markiert den Mittelwert quellnaher, anthropogener VOC Emissionen (Rudolph et al., 2002).

Reaktion mit OH und in Abhängigkeit dessen atmosphärischer Konzentration. In Mischwäldern wurden in den Sommermonaten Juli bis September Isoprenmischungsverhältnisse bis zu 710 pptV beobachtet (Schaub, 2007). Berechnungen von Schurgers et al. (2009) zeigen hingegen, dass in den Sommermonaten in Spanien, im Vergleich zu den walddreichen Gebieten Mitteleuropas, geringere Isoprenkonzentrationen zu erwarten sind. Auch die primären Reaktionsprodukte Methylvinylketon, Methacrolein und Formaldehyd, die beim Abbau von Isopren durch OH entstehen (Steiner und Goldstein, 2007), konnten im GC–C–IRMS nicht nachgewiesen werden. Allerdings wurden erfolgreich Mischungsverhältnisse von Formaldehyd bei den *in situ* Messungen durch das an der VERDRILLT Kampagne teilnehmende DLR gewonnen.

5.4.1 Acetaldehyd

Acetaldehyd konnte als dominanteste Spezies in 25 von 28 Proben nachgewiesen werden. Bei den drei Proben, in denen kein Acetaldehyd registriert wurde, handelt es sich um die in Abschnitt 5.1 erwähnten Analysevorgänge mit verspätetem Start des GC. Mögliche Acetaldehydvorkommen in diesen Proben wurden somit vor der weiteren Analyse im IRMS abgetrennt. Abbildung 5.2 zeigt die Höhenabhängigkeit der gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Zusätzlich sind die Messergebnisse bereits nach ihren Sammelgebieten (urban, ländlich) getrennt aufgetragen. Das Höhenprofil über dem Naturpark Valderejo zeigt dahingehend eine Auffälligkeit, dass das gefundene Isotopenverhältnis zur niedrigsten Sammelhöhe etwas größer ist als in den restlichen drei Höhenstufen.

Über dem gesamten verfügbaren Höhenbereich ist eine Konzentrierung der Isotopenverhältnisse um den Mittelwert $(-44,5 \pm 1,3) \text{‰}$ festzustellen. Messwerte liegen in einem Bereich von $-46,7$ bis $-41,5 \text{‰}$ vor. Es ist jedoch auffällig, dass die 12 Messungen unterhalb einer Höhe von 600 m eine deutlich größere Streuung aufweisen als die 13 Messungen darüber. Berechnet man die Werte für diese beiden Höhenbereiche gesondert, so erhält man $\delta^{13}\text{C}_{<600\text{m}} = (-44,1 \pm 1,7) \text{‰}$ und $\delta^{13}\text{C}_{>600\text{m}} = (-44,8 \pm 0,7) \text{‰}$. Eine weitere Möglichkeit der Datenaufspaltung findet sich um den Wert -42‰ . Hier gibt es eine Anhäufung von drei Messwerten mit deutlicher Abgrenzung zu den restlichen Werten um -45‰ . Betrachtet man diese beiden Bereiche gesondert, so ergeben sich Häufungspunkte bei $(-44,9 \pm 0,8) \text{‰}$ und $(-41,9 \pm 0,4) \text{‰}$.

Die hier vorgestellten $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse von Acetaldehyd grenzen sich von den bisher verfügbaren Daten atmosphärischer Messungen ab. Kohlenstoffisotopenverhältnisse anthropogener Emissionen in städtischen Gebieten werden bei Wen et al. (2005) angegeben. Mit $(-29,28 \pm 1,53) \text{‰}$ in der Nähe einer petrochemischen Raffinerie und $(21,00 \pm 1,30) \text{‰}$ bei einer Busstation, liegen diese $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deutlich über den hier gezeigten. Giebel et al. (2010) berichten ebenfalls von Acetaldehydmessungen an mehreren Orten. Sie berichten von Messungen in Miami am Flughafen mit $(26,7 \pm 0,7) \text{‰}$ und $(26,8 \pm 1,2) \text{‰}$ im Bankenvier-

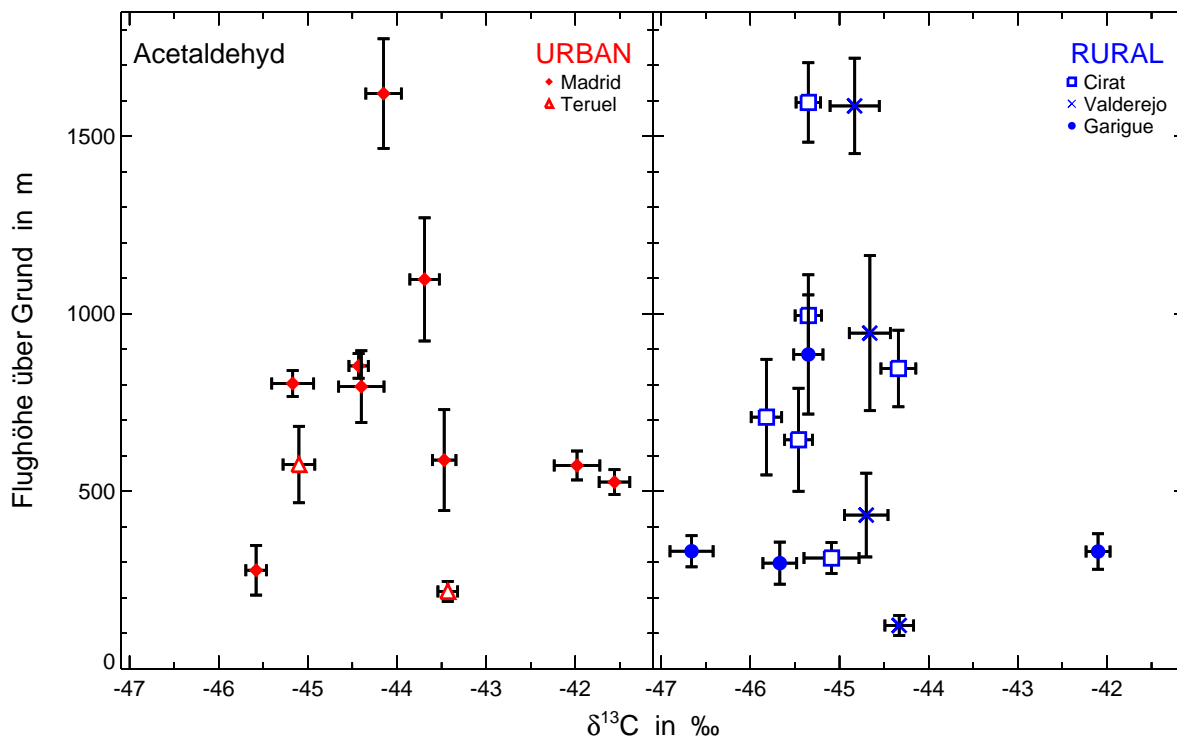


Abbildung 5.2 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Acetaldehyd, getrennt nach urbanen Gebieten (Madrid, Cirat) und eher als ländlich einzustufende Flächen (Teruel, Valderejo). Proben, die über den strauchbewachsenen Regionen des Garigue genommen wurden, sind ebenfalls als ländlich eingestuft.

tel. Für den Everglades Nationalpark geben sie einen Wert von $(19,0 \pm 2,7) \text{‰}$ an. Die anthropogenen Emissionsquellen der Flughafenmessungen geben sie als eine Mischung aus raffiniertem Erdöl und Diesel an. Des Weiteren präsentieren sie Abgasuntersuchungen eines katalysatorfreien Scout International (Baujahr 1972), betrieben mit unverbleitem Benzin, und geben dort Acetaldehyd mit $(20,9 \pm 0,4) \text{‰}$ an. Das in den USA verwendete Kraftstoffgemisch enthält in der Regel Zusätze von $\geq 10 \text{ Vol.}\%$ Ethanol, destilliert aus Maispflanzen (Giebel et al., 2010). Da PKW Motoren ohne Katalysator jedoch nur Ethanolbeimischungen bis zu 10 Vol.-% vertragen, ist anzunehmen, dass der im beschriebenen Versuch verwendete Kraftstoff maximal die E10 Kriterien erfüllt.

Das bei der Masterarbeit von Hembeck (2010, BUW) in jeder Probe gemessene Acetaldehyd fand in der Einordnung als Abbauprodukt in der dort vorgenommenen Quellstudie keine weitere Beachtung. Andere atmosphärische Messungen mit $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnissen von Acetaldehyd sind nicht bekannt.

Ähnlich kleine $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, wie sie hier auftreten, sind mit -42 bis -35‰ in Jardine et al. (2009) zu finden. Dort stammen die niedrigen Isotopenverhältnisse von Laborversuchen mit jungen Pflanzen (*Populus deltoides*, *Quercus rubra*, *Acer rubrum* und *Sassafras albidum*), die typische Vertreter der nordöstlichen amerikanischen Region sind. Die von den Pflanzen

abgetrennten Blätter wurden manuell zerkleinert, in Polyethylenbeutel mit kohlenwasserstofffreier Luft verbracht und mittels GC–C–IRMS analysiert.

Erhitzungen von getrockneten oder frischen Blättern und weitere Biomassenverbrennungsexperimente unter Laborbedingungen (Keppler et al., 2004; Yamada et al., 2009) oder Versuche an lebenden Pflanzen, deren Zweige (unbeschadet oder angeritzt) mit einem Teflonsack umhüllt wurden (Guo et al., 2009; Giebel et al., 2010), zeigen ebenfalls höhere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. In Abhängigkeit von der Pflanzensorte und der Untersuchungsmethode liegen diese Werte zwischen -35 und -8 ‰, wobei die niedrigeren Werte den C3-Pflanzen und die höheren Werte den C4-Pflanzen zuzuordnen sind. Weitere Unterschiede zeigen sich bei der Untersuchung von frischen oder getrockneten Pflanzenblättern. An elf C3-Pflanzen wurde Acetaldehyd von frischen Blättern im Mittel zu $(-24,9 \pm 2,2)$ ‰ bestimmt, in neun Proben mit getrockneten Blattmaterial im Mittel zu $(-29,3 \pm 3,0)$ ‰ (Keppler et al., 2004). Sie bestimmten ebenfalls an der C4-Pflanze Mais (*Zea mays*) Acetaldehyd bei Erhitzung von frischen und getrockneten Blättern zu $(-9,3 \pm 1,3)$ ‰ respektive $-11,6$ ‰. Bei Yamada et al. (2009) werden die Unterschiede der Pflanzenarten bei Biomassenverbrennung beleuchtet. Für C3-Pflanzen geben sie einen Bereich von $-20,0$ bis $-24,9$ ‰ an und $-10,8$ bis $-12,7$ ‰ für C4-Pflanzen. Weiterhin untersuchten Sie die Ausdünstungen von frisch gepflückten Blättern beim Japanischen Liguster (*Ligustrum japonicum*) und wiesen Acetaldehyd mit einem Isotopenverhältnis von $(-28,9 \pm 2,1)$ ‰ nach.

In Abbildung 5.3 ist die Bestimmung der Mischungsverhältnisse durch Vergleich mit den OVOC Daten gezeigt. Dort aufgetragen sind die Kalibrationsdaten des OVOC Standards (violette Punkte), die Regressionsgerade mit Fehlerbereich (grau) und die VERDRILLT Daten in den Farben und Symbolen, wie sie bereits in Abbildung 5.2 eingeführt wurden. Die am IRMS gemessene Peakfläche des m/z 44 Signals ist, normiert auf die mittlere Referenzgashöhe und das am TDS angereicherte Volumen, aufgetragen über dem Volumenmischungsverhältnis. Für die OVOC Daten ergibt sich das Mischungsverhältnis aus der vorliegenden Inhaltsangabe auf der Flasche und der am DGS eingestellten Verdünnung. Der lineare Zusammenhang zwischen der eingestellten Verdünnung und dem normierten Messsignal wird durch das Bestimmtheitsmaß ($R^2 = 0,9957$) bestätigt. Die Mischungsverhältnisse der eingetragenen VERDRILLT Daten ergeben sich aus der Berechnung der Umkehrfunktion zu dem in Gleichung 2.2 angegebenen linearen Zusammenhang. Das unerwartet hohe Auftreten von Acetaldehyd in den Luftproben führte dazu, dass die Bestimmung des Mischungsverhältnisses im zunehmend unsicheren Bereich außerhalb der vorliegenden Skalierung erfolgen musste. Der durchschnittliche relative Fehler der Mischungsverhältnisbestimmung von Acetaldehyd liegt bei der angewandten Methodik bei $(3,2 \pm 0,2)$ %.

Atmosphärische Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd in den hier vorgestellten Höhenbereichen mit den hier bestimmten hohen Werten sind in der Literatur bisher unbekannt. Millet et al. (2010) präsentieren Vertikalprofile der Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd aus Flugzeugmessungen bis zu einer Höhe von 10 km. Die über dem nordamerikanischen

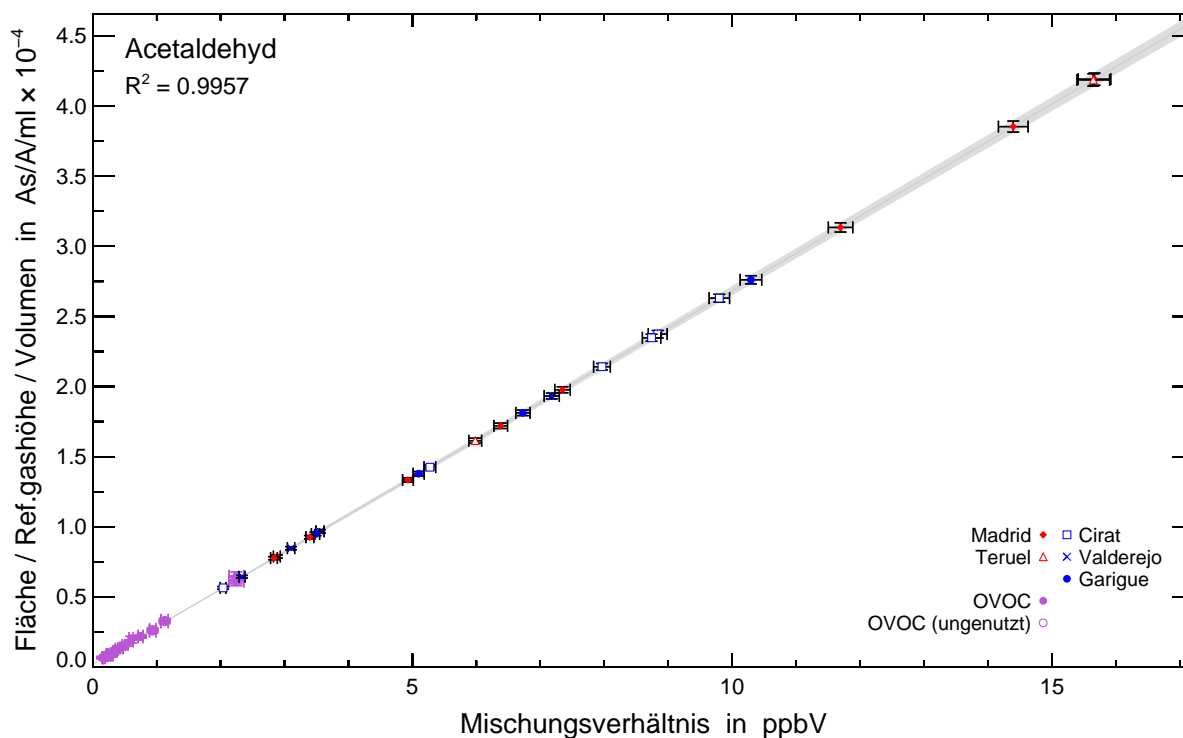


Abbildung 5.3 Skalierung der Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd mit dem OVOC Standard (violette Punkte). Über dem am DGS eingestellten Volummischungsverhältnis aufgetragen sind die auf Referenzgashöhe und angereichertem Volumen normierten gemessenen Peakflächen des m/z 44 Signals am IRMS. VERDRILLT Daten sind entsprechend ihrer Ordinatenwerte auf der Regressionsgeraden (grau) abgebildet. Die hellgrauen Bereiche entsprechen den Unsicherheiten resultierend aus den Regressionsparametern.

Kontinent und gesammelten Daten erreichen mit 0,7 ppbV über Land ihren Maximalwert. Vertikalprofile über dem Ozean (Pazifik und Atlantik) zeigen bei 0,4 ppbV ihr Maximum. Messungen in Bodenhöhe, durchgeführt von Christensen et al. (2000a) zwischen Mai und Juli 1995, ergeben ein Maximum von $(1,5 \pm 0,7)$ ppbV in nahezu städtisch unbeeinflussten Gebieten. Für die brasilianischen Städte São Paulo und Rio de Janeiro liegen Messwerte von 57 ppbV (08.2001) bzw. 89 ppbV (2006), die in Tunneln mit bis zu 300 ppbV sogar noch höher ausfallen, vor (Anderson, 2009).

Abbildung 5.4 zeigt eine Gegenüberstellung der gemessenen Isotopenverhältnisse mit den reziproken Mischungsverhältnissen (siehe auch Abschnitt 1.2.6 mit Erläuterungen zur Interpretation eines Keeling Plots). Ein Trend ist in den Daten nicht zu erkennen. Dies spricht für einen Eintrag von Acetaldehyd aus unterschiedlichen und voneinander unabhängigen Quellen.

Die mittlere atmosphärische Lebensdauer von Acetaldehyd bei Abbau durch das OH-Radikal wird mit 7,4 Stunden (Cabañas et al., 2001) bzw. 8,8 Stunden (Atkinson, 2000) angegeben. Cabañas et al. rechneten mit einer über 12 Stunden gemittelten OH-Konzentration

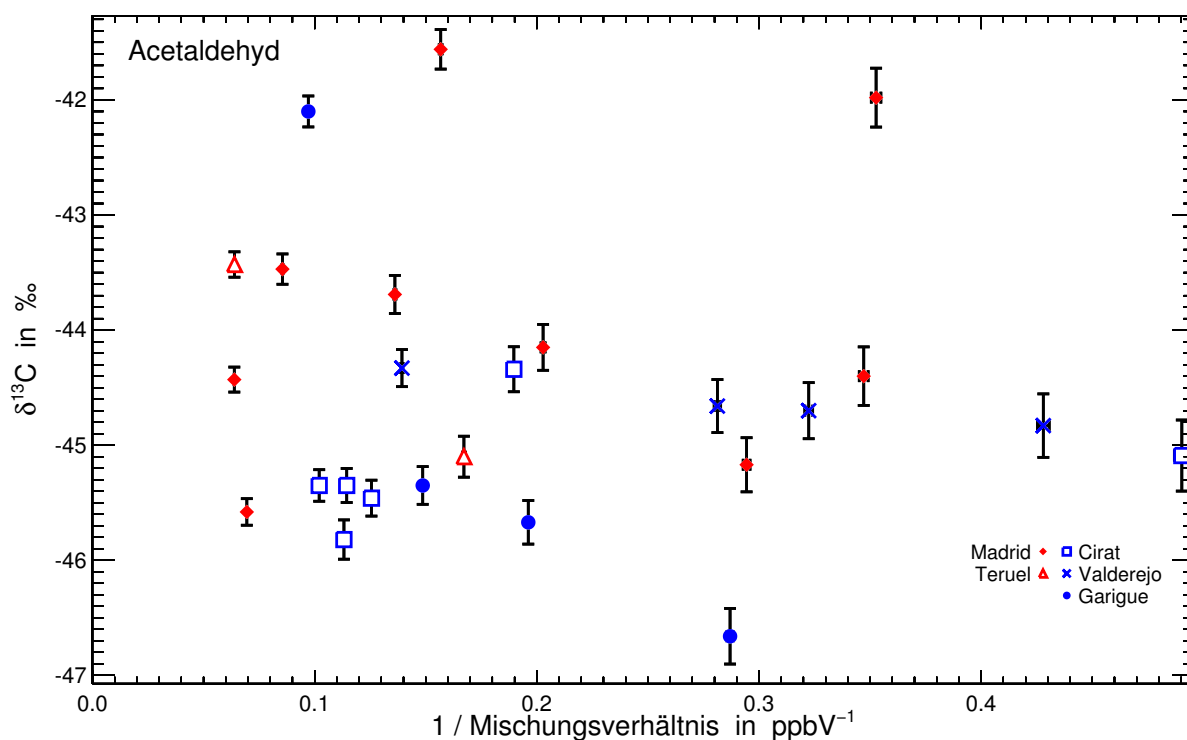


Abbildung 5.4 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Acetaldehyd als Funktion der reziproken Mischungsverhältnisse.

von $1,6 \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} , während Atkinson für den gleichen Zeitraum einen gemittelten Wert von $2 \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} zugrunde legte. Bei einer erhöhten OH-Konzentration von $1 \cdot 10^7$ Molekülen cm^{-3} geben Cleary et al. (2007) eine mittlere Lebensdauer von 1,2 Stunden an. In der Nacht bleibt Acetaldehyd relativ stabil. Cabañas et al. berechneten eine mittlere Lebensdauer von 120 Stunden bei Abbau durch das während der Nacht vorhandene NO_3 Molekül.

5.4.2 Methanol

Methanol konnte mit einer Ausnahme in allen Proben nachgewiesen werden. Der verspätete GC-Start während der Analyse der Probe #22 verhinderte, dass potenziell darin vorhandenes Methanol nachgewiesen werden konnte.

In Abbildung 5.5 ist die Höhenabhängigkeit der Isotopenverhältnisse, getrennt nach Sammelgebiet, aufgetragen. Aus den Daten ergibt sich eine Häufung der Isotopenverhältnisse um den Mittelwert $\delta^{13}\text{C} = (-44,2 \pm 3,0) \text{‰}$. Alle Messwerte liegen in dem Bereich zwischen $-49,4$ und $-35,5 \text{‰}$. Wie schon bei Acetaldehyd, ist eine breite Verteilung der Messergebnisse unterhalb von 605 m Sammelhöhe erkennbar, wohingegen überhalb dieser Marke eine schmalere Verteilung beobachtet wird. Eine gesonderte Betrachtung der Isotopenverhältnisse hinsichtlich der Sammelhöhe führt zu Verteilungen von $\delta^{13}\text{C}_{<605\text{m}} = (-43,5 \pm 3,8) \text{‰}$ und $\delta^{13}\text{C}_{>605\text{m}} = (-45,0 \pm 1,5) \text{‰}$. Eine weitere Parallele zu den Ergebnissen von Acetaldehyd

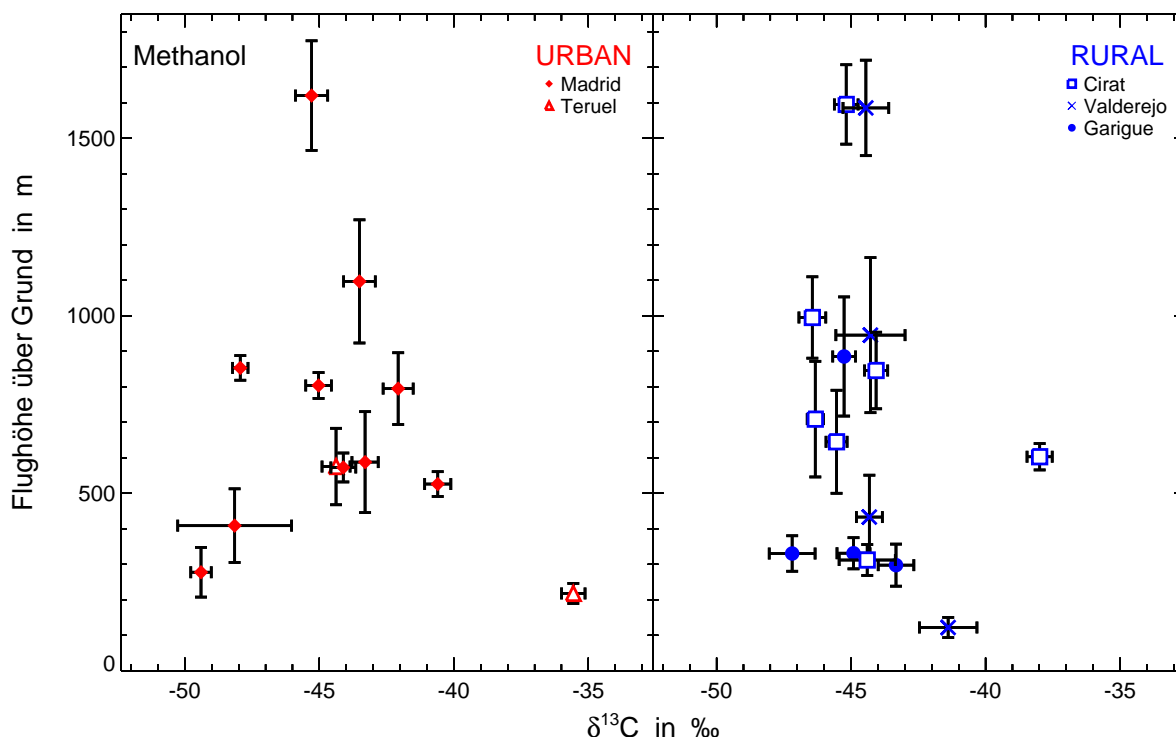


Abbildung 5.5 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten.

ist die Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse im Höhenprofil über Valderejo. Bei Methanol ist allerdings der Unterschied des geringeren Isotopenverhältnisses in der untersten Höhenstufe zu den übrigen Messungen des Profils ausgeprägter als es bei Acetaldehyd war, zeigt aber dieselbe Tendenz.

Erste Messungen von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärischem Methanol wurden von Spahn (2009) vorgestellt. In der dort beschriebenen Feldkampagne wurde Methanol mit den beiden Häufungspunkten bei $(-39,8 \pm 1,7) \text{‰}$ und $(-26,1 \pm 4,0) \text{‰}$ bestimmt. Spahn erklärt die Unterschiede in den Isotopenverhältnissen mit verschiedenen Emissionsquellen und vermutet anthropogene Quellen hinter dem hohen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und biogene Emissionen als Quellen des niedrigen $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes. Giebel et al. (2010) bestimmten Methanol im Everglades National Park mit $(-36,3 \pm 3,7) \text{‰}$. In ihrem Versuch mit dem Verbrennungsmotor (siehe Einzelheiten unter dem Punkt Acetaldehyd) fanden sie Methanol mit $(-16,9 \pm 1,3) \text{‰}$. Dieser hohe Wert ist jedoch untypisch für Erdölprodukte und vermutlich auf die Beigabe von Ethanol, gewonnen aus der C4-Pflanze Mais, zum Kraftstoffgemisch zurückzuführen. Smallwood et al. (2002) untersuchten 19 US-amerikanische Benzinproben hinsichtlich ihrer kohlenstoffisotopischen Zusammensetzung. Sie bestimmten in ihren identifizierten Substanzen, unter denen sich im Gegensatz zu den Untersuchungen von Giebel et al. kein Methanol befand, einen weiten $\delta^{13}\text{C}$ -Bereich von circa -30 bis -22‰ .

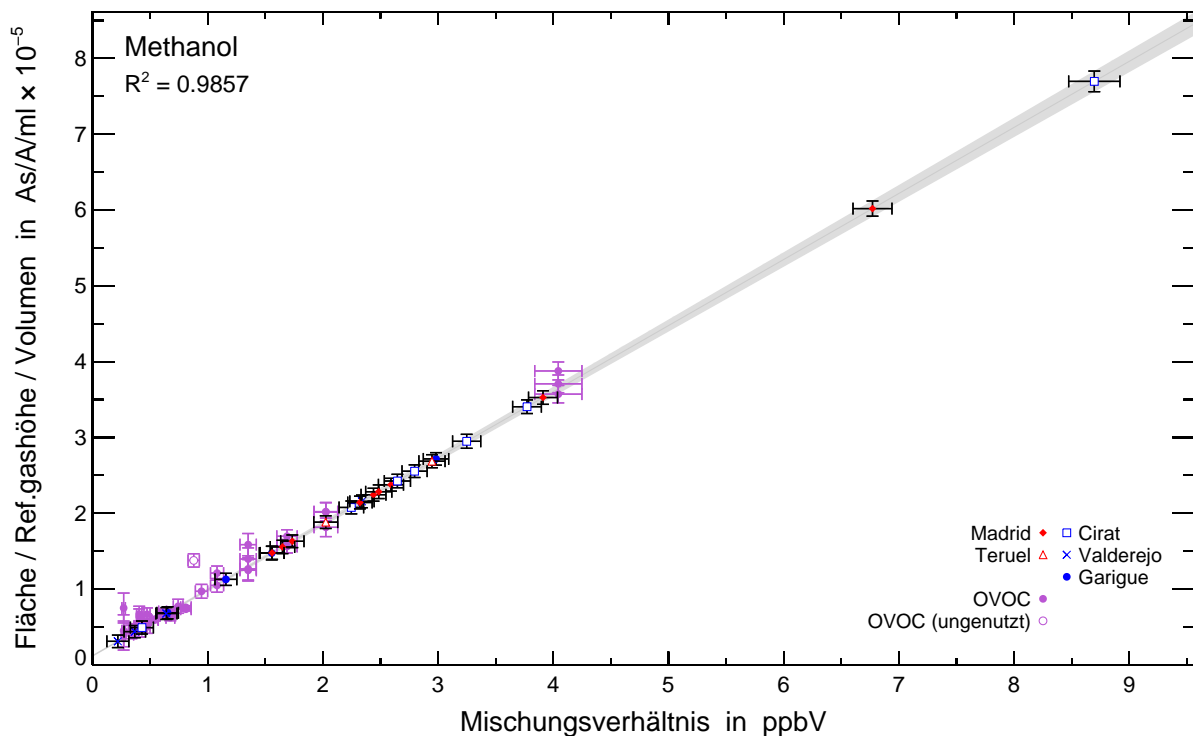


Abbildung 5.6 Skalierung der Mischungsverhältnisse von Methanol. Messausreißer der OVOC Daten sind durch offene Punkte dargestellt und wurden bei Erstellung der Kalibrationsgeraden nicht berücksichtigt.

Weitere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Methanol liegen von Pflanzenexperimenten vor. Giebel et al. (2010) untersuchten Methanolemissionen an verletzten Ästen bei immergrünen Eichen (*Quercus geminata*, $\delta^{13}\text{C} = (-41,9 \pm 3,1) \text{‰}$), bei Orangenbäumen (*Citrus sinensis*, $\delta^{13}\text{C} = (-59,7 \pm 2,9) \text{‰}$) und bei der Seetraube (*Coccoloba uvifera*, $\delta^{13}\text{C} = (-27,5 \pm 0,5) \text{‰}$). Zusätzlich bestimmten sie Methanolemissionen an unbeschädigten Zweigen der Seetraube ($\delta^{13}\text{C} = (-30,7 \pm 1,0) \text{‰}$) sowie bei Philodendren (*Philodendron selloum*, $\delta^{13}\text{C} = (-37,8 \pm 2,6) \text{‰}$). Keppeler et al. (2004) bestimmten in ihren Erhitzungsexperimenten Isotopenverhältnisse in Methanol von frischen und getrockneten Blättern von C3- und C4-Pflanzen. Für C3-Pflanzen ermittelten sie bei frischem Blattmaterial einen Wert von $(-68,2 \pm 11,2) \text{‰}$ und $(-59,2 \pm 10,3) \text{‰}$ für getrocknetes Material. Ihre Ergebnisse für die C4-Pflanze Mais (*Zea mays*) liegen bei $(-52,9 \pm 0,8) \text{‰}$ und $-39,7 \text{‰}$ für frische respektive getrocknete Blätter. Die Biomassenverbrennungsexperimente von Yamada et al. (2009) ergaben $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in den Bereichen $-29,2$ bis $-45,8 \text{‰}$ für C3-Pflanzen und $-20,0$ bis $-27,0 \text{‰}$ für C4-Pflanzen. In den Ausdünstungen von frisch gepflückten Blättern des Japanische Liguster (*Ligustrum japonicum*) bestimmten sie Methanol mit einem Isotopenverhältnis von $(-74,6 \pm 1,2) \text{‰}$, was erheblich niedriger als die Ergebnisse aus den Verbrennungsexperimenten ist.

Die Skalierung des Mischungsverhältnisses erfolgte, wie bereits beschrieben, durch direkten Vergleich mit den Messungen des OVOC Standards. Abbildung 5.6 zeigt die grafische

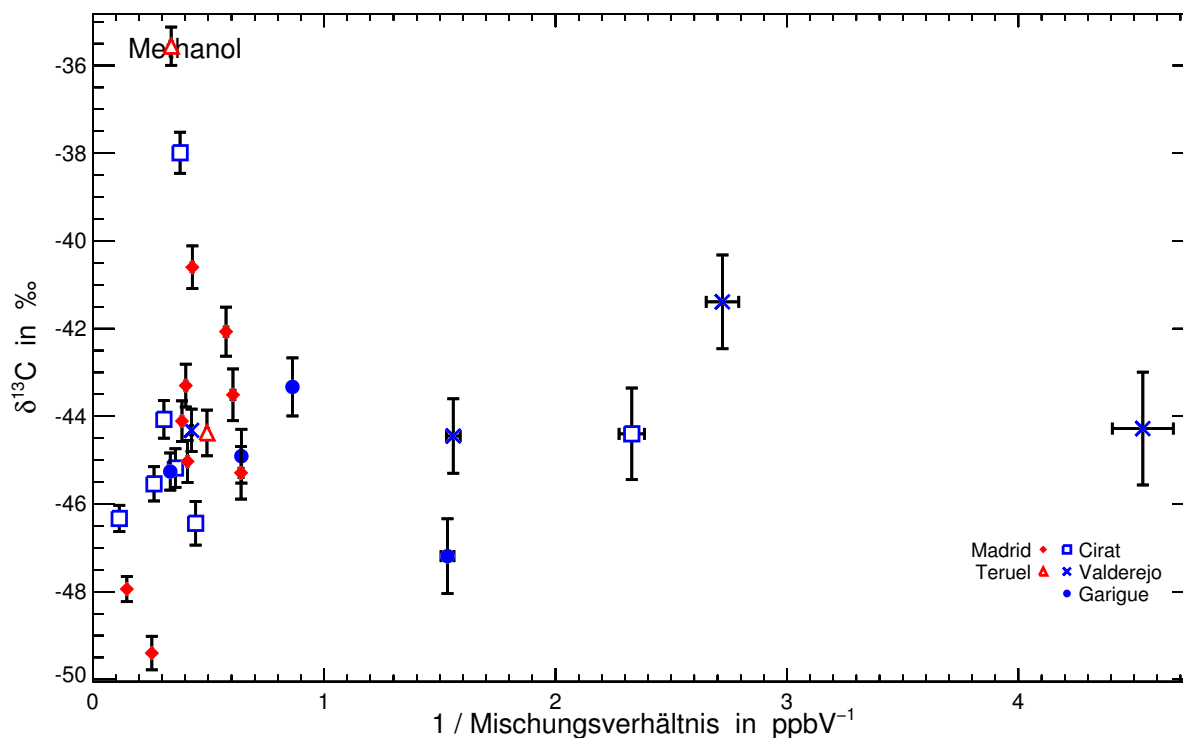


Abbildung 5.7 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol als Funktion der reziproken Mischungsverhältnisse.

Umsetzung der Skalierung. Der mittlere Fehler für die zunächst unbekanntem Mischungsverhältnisse der VERDRILLT Methanolproben beträgt nach Anwendung des Skalierungsverfahrens (113 ± 27) pptV. Diese Unsicherheit geht hauptsächlich auf die Variationen in der m/z 44 Signalstärke zurück. Für die Anwendung der Mischungsverhältnisbestimmung für Methanol hat diese Unsicherheit zur Folge, dass Mischungsverhältnisse oberhalb von 1 ppbV mit einer Genauigkeit von $(4,6 \pm 1,5)$ % bestimmt werden können.

In Abbildung 5.7 aufgetragen ist das $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnis über dem inversen Mischungsverhältnis. Ein eindeutiger Trend ist auch hier nicht ersichtlich. Wie schon bei Acetaldehyd spricht dies für einen Eintrag aus unterschiedlichen und voneinander unabhängigen Quellen.

5.4.3 Aceton

Aceton konnte in 27 von 28 Proben mit Isotopenverhältnissen im Bereich von $-31,8$ bis $-25,3$ ‰ nachgewiesen werden. Das mittlere Isotopenverhältnis wurde zu $\delta^{13}\text{C} = (-29,2 \pm 1,7)$ ‰ bestimmt. Nicht nachgewiesen werden konnte Aceton in Probe # 13, der dritten Stufe im Höhenprofil über Valderejo am zweiten Flugtag. Im Gegensatz zu den Messergebnissen von Acetaldehyd und Methanol ist bei Aceton ein höhenabhängiger Trend im Valderejoprofil erkennbar (Abbildung 5.8). Mit zunehmender Höhe wird das Isotopenverhältnis größer; dementsprechend nimmt der Anteil an ^{13}C im Kohlenstoffbudget von Aceton zu. Einen ähn-

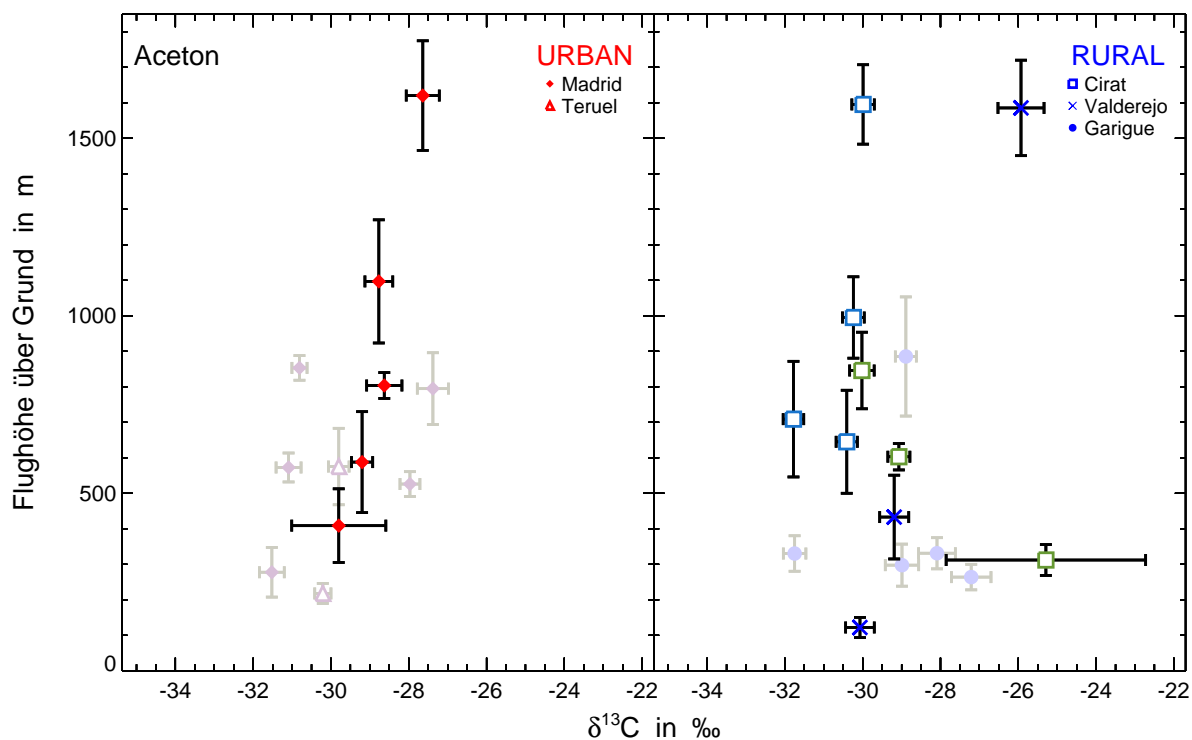


Abbildung 5.8 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten. Gesondert hervorgehoben sind die Daten der geflogenen Höhenprofile über Madrid (dritter Flugtag), Valderejo und Cirat (in blau vom ersten Flug und in grün vom dritten Flug). Hier werden unterschiedliche Zusammenhänge zwischen Isotopenverhältnissen und Höhenabhängigkeiten sichtbar. Weitere Einzelheiten siehe Text.

lichen Verlauf zeigen die urbanen Daten um Madrid. Besonders herausgehoben in Abbildung 5.8 sind die Daten aus dem letzten Anflug und dem daraufhin folgenden Höhenprofil in Madrid (Daganzo). Einen komplett anders verlaufenden Trend zeigen die Daten aus den Höhenprofilen um Cirat. Die Profildaten für die Cirat Region des dritten Fluges sind in Abbildung 5.8 grün eingefärbt. Hier ist ein deutlicher Trend hin zu kleineren Isotopenverhältnissen mit steigender Höhe zu erkennen. Die Daten des Cirat Profils aus dem ersten Flugtag zeigen dagegen keinen höhenabhängigen Trend. Sie konzentrieren sich um $(-30,6 \pm 0,8) \text{‰}$.

Die Zuordnung des gesammelten Acetons in anthropogene oder biogene Quellen anhand der bestimmten Isotopenverhältnisse kann hier nicht eindeutig erfolgen. Spahn (2009) konnte in seiner Arbeit die Substanzen Aceton und Propanal nicht gaschromatographisch voneinander trennen und gibt für diese Substanzkombination einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von $(-29,1 \pm 3,7) \text{‰}$ an. In der Masterarbeit von Hembek (2010) wurde Aceton in der Nähe von zwei Lackfabriken mit $(-29,9 \pm 1,3) \text{‰}$ und $(-30,3 \pm 1,0) \text{‰}$ gemessen. Desweiteren wurde Aceton in mehreren Luftproben aus einem Parkhaus im Bereich von -35 bis -30‰ bestimmt. Giebel et al. (2010) ermittelten bei ihrem Versuch mit dem Verbrennungsmotor einen Wert von $(-25,6 \pm 0,5) \text{‰}$. Am Flughafen und dem Bankenviertel in Miami bestimmten sie Isotopen-

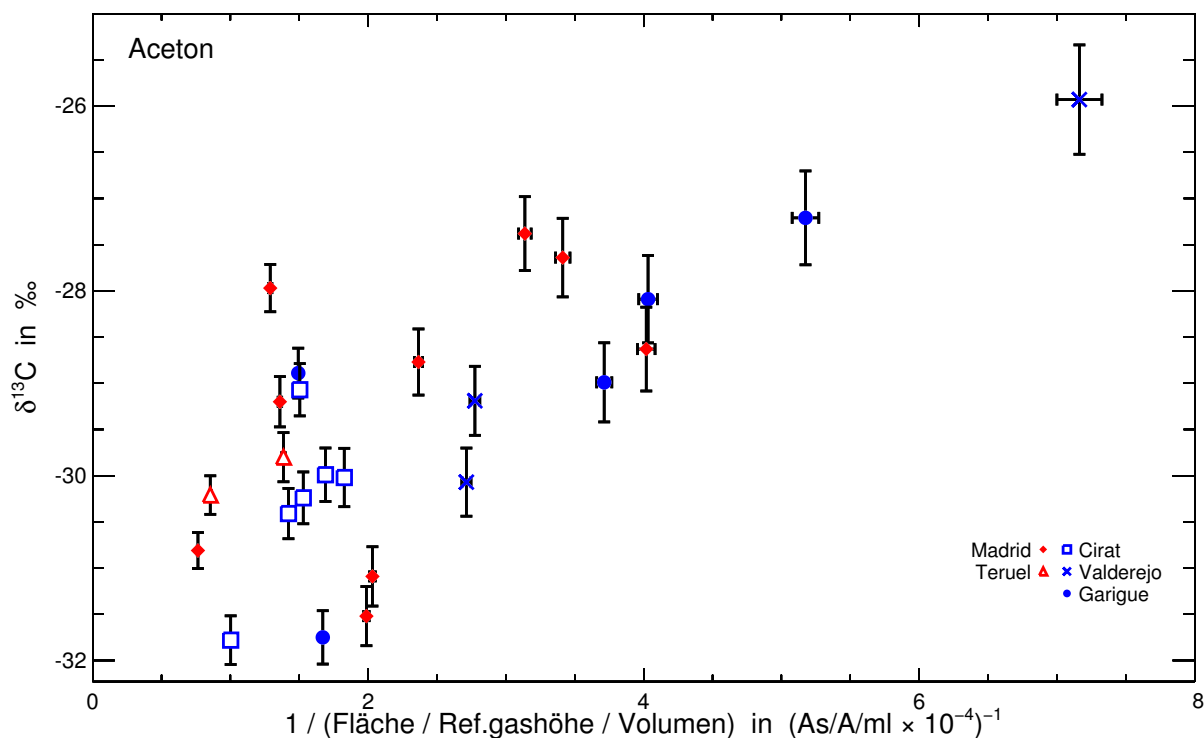


Abbildung 5.9 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton als Funktion der auf das Probenvolumen und Referenzgasfläche normierten reziproken Peakfläche.

verhältnisse von $(-30,0 \pm 3,5) \text{‰}$ und $(-26,6 \pm 0,4) \text{‰}$. Im Everglades National Park lag der $\delta^{13}\text{C}$ -Wert bei $(-23,7 \pm 0,4) \text{‰}$ und somit höher als in den urbanen Gebieten. Für Propanal geben sie weiterhin urbane und anthropogene Werte im Bereich von -30 bis -23‰ an. Damit zeigt sich eine Übereinstimmung der von Giebel et al. (2010) gefundenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton und Propanal mit denen für beide Stoffe kombinierten Werten, die Spahn (2009) bestimmen konnte. Für die fünf Pflanzensorten, die Giebel et al. (2010) untersuchten, ergab sich für die Fälle der verletzten Zweige ein $\delta^{13}\text{C}$ -Bereich von $-39,9$ bis $-31,6 \text{‰}$. Bei den unverwundeten Pflanzen lag dieser Bereich etwas höher, zwischen $-32,1$ und $-27,8 \text{‰}$. Die Pflanzenmaterialversuche von Keppler et al. (2004) ergaben bei C3-Pflanzen $(-28,1 \pm 2,5) \text{‰}$ bei frischem Blattmaterial und $(-31,8 \pm 4,5) \text{‰}$ für getrocknete Blätter. Bei der untersuchten Maispflanze (C4-Pflanze) ergab sich isotopisch kein Unterschied bezüglich der Frische des untersuchten Blattes ($\delta^{13}\text{C} = (-16,6 \pm 1,2) \text{‰}$).

Aufgrund der fehlenden Trennung von Aceton und 1-Propanal im OVOC Standard konnte hier keine Bestimmung der Mischungsverhältnisse von Aceton aus den VERDRILLT Proben erfolgen. Die gemessene Peakfläche normiert auf die Referenzgashöhe und das Probenvolumen ist jedoch proportional zum absoluten Mischungsverhältnis und kann daher als Ersatzgröße für das Mischungsverhältnis bei der weiteren Betrachtung fungieren. In Abbildung 5.9 ist das $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnis über dem Inversen dieser Ersatzgröße aufgetragen. Hier zeigt sich ein leichter Trend.

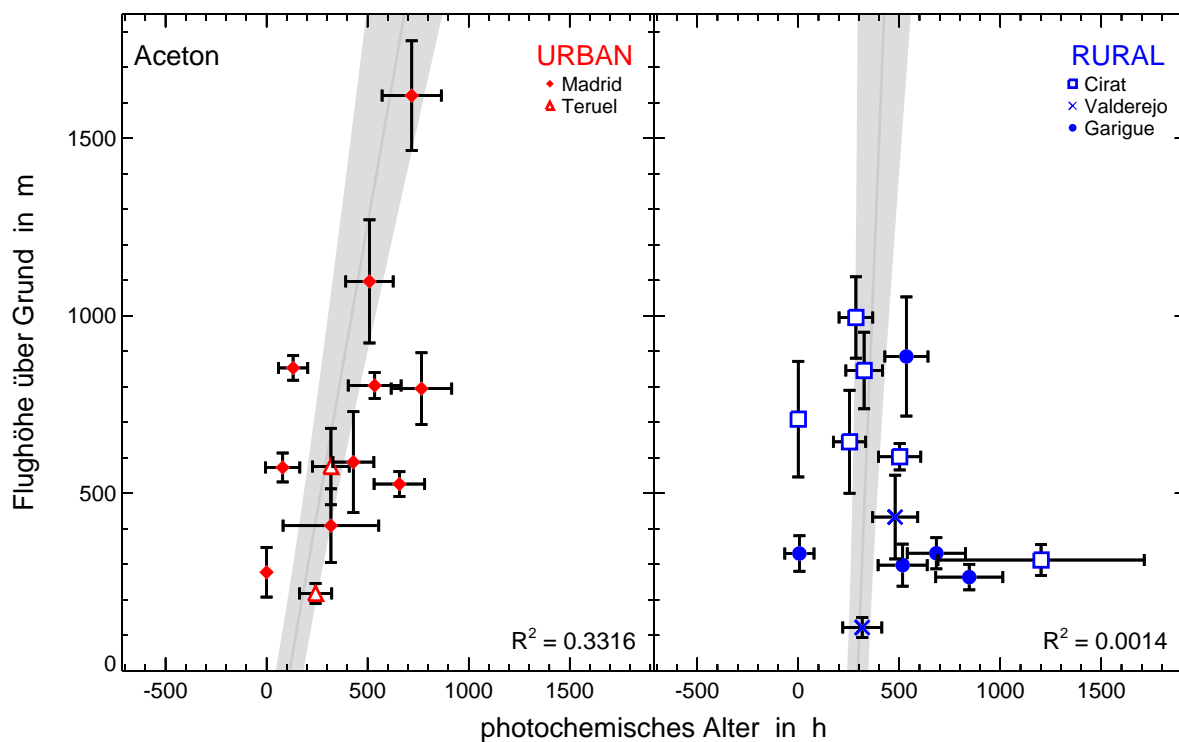


Abbildung 5.10 Über dem berechneten photochemischen Alter von Aceton ist die Probennahmehöhe aufgetragen. Zusätzlich eingetragen sind die Fits (dunkelgrau) der linearen Regressionen mit den aus den Fitparametern abgeleiteten Unsicherheiten (hellgrau).

Für Aceton wurde nach Gleichung 1.4 das photochemische Alter bezüglich des Abbaus durch OH berechnet. Abbildung 5.10 zeigt die grafische Darstellung der Probennahmehöhe über dem berechneten photochemischen Alter. Der isotopische Initialwert war stets das niedrigste ermittelte $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnis des jeweiligen Gebietes. Die Konzentration für OH wurde mit einem Tagesmittel von $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} angenommen. Die Reaktionskonstante mit einem Wert von $^{\text{OH}}k = (1,56 \pm 0,08) \cdot 10^{-13}$ cm^3 Molekül $^{-1}$ s $^{-1}$ ist bei Yamada et al. (2003) gegeben. Der KIE wurde nach Anderson et al. (2004) zu $\epsilon_{\text{OH}} = (10 \pm 3) \%$ geschätzt. Die Berechnung der Regressionen erfolgte mit dem photochemischen Alter als abhängige Variable mit gewichteten Unsicherheiten und der Sammelhöhe als unabhängige Variable. Für die urbanen Daten zeigt sich ein leichter Trend des photochemischen Alters mit der Höhe. Das Bestimmtheitsmaß des Trends ist jedoch nicht sehr stark ausgeprägt ($R^2 = 0,33$). Das mittlere photochemische Alter in diesem Bereich wurde zu (16 ± 3) Tagen bestimmt. Nach Atkinson (2000) beträgt die mittlere atmosphärische Lebenszeit von Aceton bei Abbau durch OH 53 Tage und die Lebensdauer bei photolytischem Abbau rund 60 Tage. Schade und Goldstein (2006) geben die mittlere atmosphärische Lebensdauer mit 25 Tagen an.

5.4.4 Kohlenstoffdisulfid

Kohlenstoffdisulfid (CS_2) wurde in 27 Proben nachgewiesen, wobei sich zwei isotopische Häufungspunkte ergaben. Das über 25 Messwerte im Bereich von $-38,4$ bis $-27,0$ ‰ gemittelte Kohlenstoffisotopenverhältnis wurde zu $\delta^{13}\text{C} = (-33,3 \pm 3,3) \text{‰}$ bestimmt. Zwei Messergebnisse (Proben #9 und #15) des zweiten Flugtages zeigen deutlich höhere Isotopenverhältnisse. Für diese zwei gesonderten Messungen ergibt sich der Mittelwert zu $(-11,3 \pm 2,5) \text{‰}$. Beide Proben wurden bei gleichen äußeren Druckbedingungen gewonnen, zeigen jedoch darüber hinaus keine Gemeinsamkeiten. Ort und Zeitpunkt der Probennahmen liegen weit auseinander (siehe Tabelle 4.2). Kein CS_2 fand sich in Probe #17, der ersten Probenahme über ländlichem Gebiet am dritten Flugtag. Die Verteilung der Isotopenverhältnisse zeigt keine erkennbare Höhenabhängigkeit. In Abbildung 5.11 ist die Probennahmehöhe über dem gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnis aufgetragen. Für Kohlenstoffdisulfid liegen bislang keine Isotopenverhältnisse für den darin enthaltenen Kohlenstoff vor, so dass die hier präsentierten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte die ersten atmosphärischen Werte für CS_2 darstellen.

Peterson et al. (1986) untersuchten Kohlenstoff und Schwefel metabolisierende Meeresalgen, Hochlandpflanzen, Sumpfgäser und Organismen; wobei sie signifikante Unterschiede in den jeweiligen Isotopensignaturen von Schwefel und Kohlenstoff fanden. Besonders interessant sind die $\delta^{13}\text{C}$ Ergebnisse von Hochlandpflanzen ($-28,9 \pm 1,6$) ‰, Schlickgras (*Spartina*) ($-13,5 \pm 1,0$) ‰, Ost-Zwergdeckelschnecke (*Ilyanassa obsoleta*, -12 bis -9 ‰) und Zahnkarpfen (*Fundulus heteroclitus*, -13 bis -11 ‰). Diese Ergebnisse decken sich, rein formell, mit den hier gefundenen Werten. Auch wenn die Studien von Peterson et al. (1986) nicht ohne Weiteres auf die spanischen Verhältnisse übertragen werden können, so zeigen sie doch, dass biogene Emissionen die hier gefundenen isotopischen Häufungspunkte ermöglichen.

Da CS_2 nicht im Standard enthalten ist, konnte für diese Substanz kein Mischungsverhältnis bestimmt werden. In Abbildung 5.12 ist daher das Isotopenverhältnis aufgetragen über der relativen Konzentration, die gemessene Peakfläche normiert auf Referenzgashöhe und Probenvolumen. Kim und Andreae (1987) beobachteten Mischungsverhältnisse von CS_2 in atmosphärischen Proben in der Nähe einer Erdölraffinerie in der Höhe von etwa 100 pptV. In abgelegenen Regionen über dem Atlantik fiel das Mischungsverhältnis auf wenige pptV ab. Cooper und Saltzman (1991) konnten atmosphärische Mischungsverhältnisse von CS_2 in einem Bereich von 1 bis 11 pptV nachweisen. Für den mittleren Atlantik geben Dacey und Zemmeling (2001) eine Konzentration von 14 bis 33 pmol/ ℓ_{n} an und für küstennahe Bereiche eine Konzentration von 330 pmol/ ℓ_{n} . Fischer et al. (2008) konnten erstmals CS_2 am Kraterrand des Vulkans Teide mit einem Mischungsverhältnis von 3,8 ppmV nachweisen. Pal et al. (2009) berichten von atmosphärischen Messungen in der Nähe eines koreanischen Industriegebietes und geben CS_2 Mischungsverhältnisse von $(0,84 \pm 0,54)$ ppbV an, mit einem Maximalwert von 2,23 ppbV. Sie beobachteten eine zwischentägliche Schwankung im Mi-

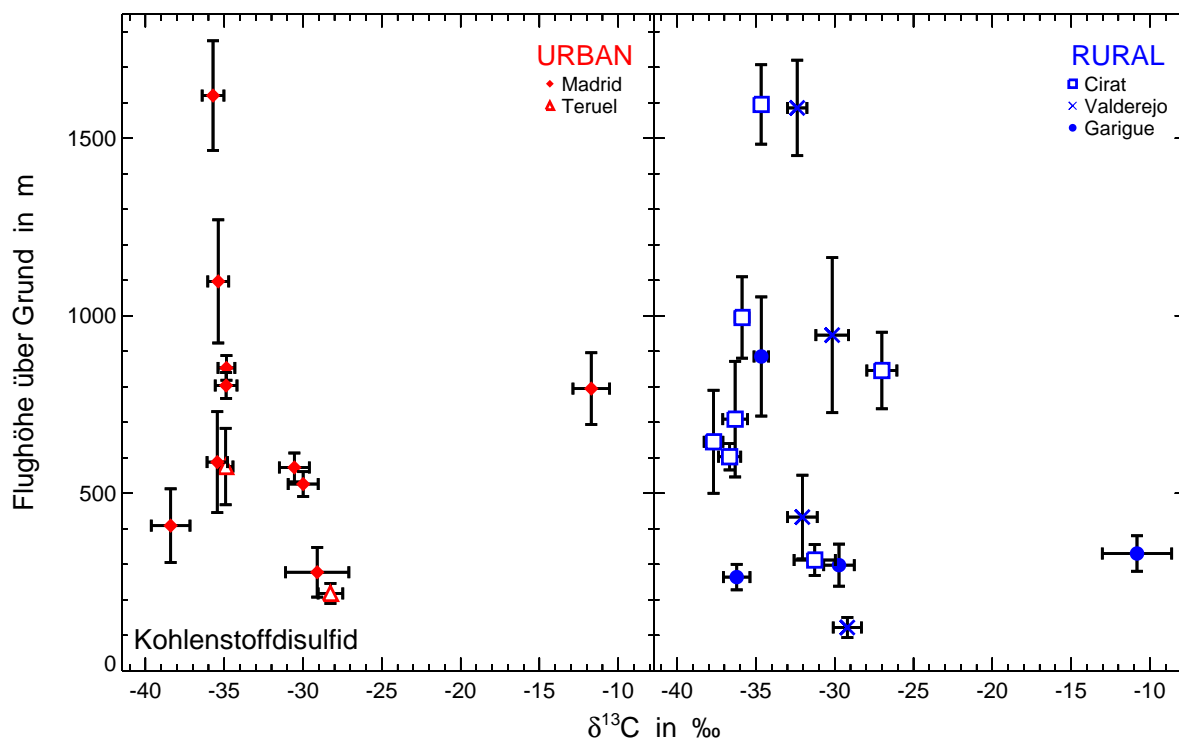


Abbildung 5.11 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Kohlenstoffdisulfid, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten.

schungsverhältnis mit erhöhten Werten am Tag und erniedrigten Werten in der Nacht. Des Weiteren finden sie im Winter die höchsten CS_2 Vorkommen und im Herbst die geringsten. Für den Frühling liegen ihnen keine Daten vor. In Taiwan wurde ein Mischungsverhältnis von $(3,29 \pm 1,59)$ ppbV in der Nähe von Kläranlagen gemessen (Wu et al., 2006). Die Weltgesundheitsorganisation (2000) veröffentlichte Daten von österreichischen Kunstseidefabriken und geben ein typisches Mischungsverhältnis von 50 ppbV für die nähere Umgebung an. Die höchsten Mischungsverhältnisse in unmittelbarer Nähe zu den Fabriken liegen bei 1 bis 2 ppmV. Khalil und Rasmussen (1984) bestimmten die atmosphärische Lebensdauer von CS_2 bei Abbau durch OH ($\text{CS}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{OCS} + \text{SH}$), basierend auf Konzentrationsangaben aus Vorgängerarbeiten (z. B. Sandalls und Penkett, 1977, 0,07 – 0,37 ppbV) zu 12 Tagen. Sie summieren die globalen Emissionen zu 2 Tg/a auf. Weiterhin geben sie an, dass der größte Anteil des CS_2 in einer Höhe unterhalb von 2 km aufzufinden ist. Die globale Emission von CS_2 wird bei Chin und Davis (1993) in einem Bereich von (0,34 – 0,82) Tg/a angegeben. Im gleichen Ausmaß geben sie den Abbau durch troposphärisches OH an. Inomata et al. (2006) geben eine photolytische Lebenszeit von 1 – 3 Tagen an und präsentieren atmosphärische Mischungsverhältnisse für zwei Messflüge in einem Höhenbereich von 0,5 bis 5,5 km. Ein Vertikalprofil ist dabei auffällig, da dort unterhalb von 3 km Höhe kaum eine Abnahme des Mischungsverhältnisses zu beobachten ist und bei 5,5 km Höhe wieder ein signifikant hohes Mischungsverhältnis gemessen wurde. Sie vermuten unterschiedliche Quellen hinter

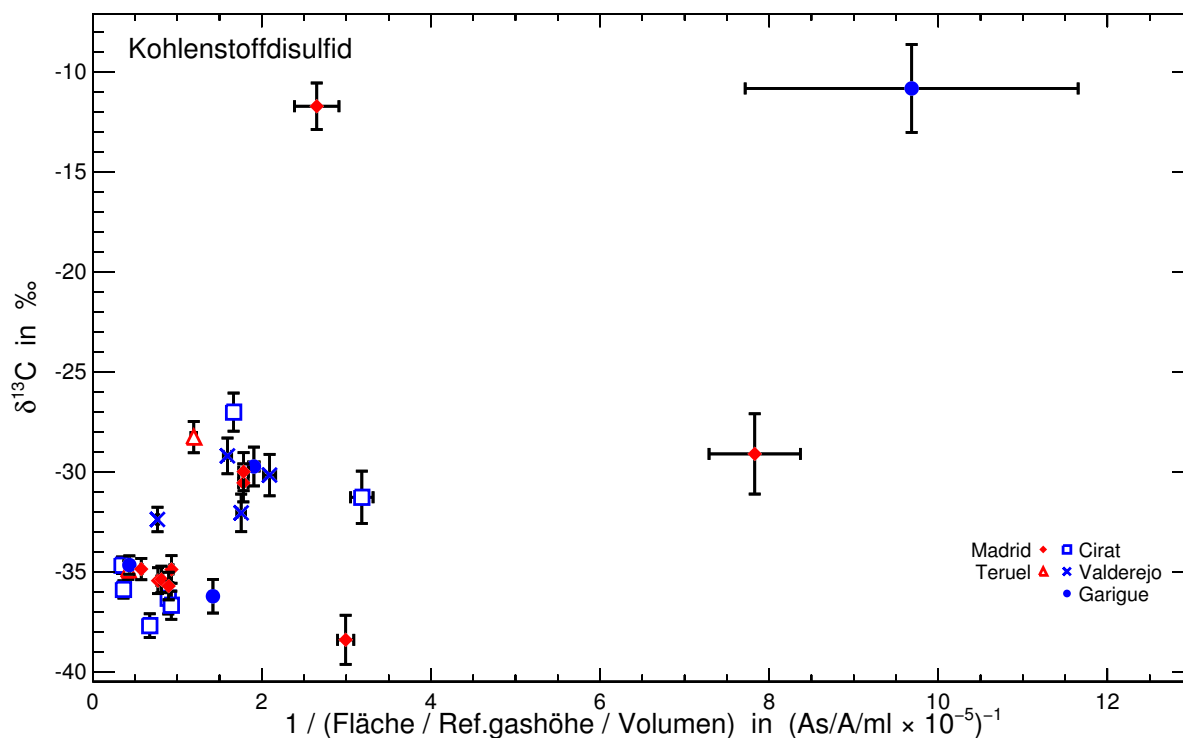


Abbildung 5.12 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Kohlenstoffdisulfid als Funktion der auf das Probenvolumen und Referenzgasfläche normierten reziproken Peakfläche.

dieser Beobachtung. Sie geben an, dass der Vertikaltransport einer Luftmasse vom Boden bis in 5,5 km Höhe ungefähr eine Woche benötigt und daher, aufgrund der geringen Lebenszeit von CS_2 , ein rascher Eintrag in die freie Troposphäre durch konvektiven Aufwärtstransport erfolgen muss.

5.4.5 2,3-Butandion

Der Nachweis und die isotopische Analyse gelang bei 2,3-Butandion mit Ausnahme der Proben #19 und #25 bei allen weiteren 26 Probenbehältern. Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen in einem Bereich zwischen $-31,5$ und $-19,9$ ‰. Der Mittelwert aus 25 Messergebnissen ergibt sich zu $(-27,5 \pm 3,0)$ ‰. Der Messwert der Probe #13 (2. Flugtag, Valderejo) zeigt gegenüber den anderen 25 Werten mit $(-13,3 \pm 2,8)$ ‰ ein leicht erhöhtes Isotopenverhältnis. Über beiden Sammelgebieten ist ein deutlich zunehmender Trend im Isotopenverhältnis mit der Sammelhöhe erkennbar (Abbildung 5.13). Dieser Trend ist jedoch trügerisch, da die mittlere photolytische atmosphärische Lebenszeit von 2,3-Butandion nur eine Stunde beträgt (Atkinson, 2000). Eine bekannte Quelle für 2,3-Butandion sind biogene Emissionen von Weideflächen (Kirstine et al., 1998). Aufgrund der geringen Lebenszeit dieses Stoffes reichen diese bodengebundene Emissionen jedoch nicht aus, um das Auftreten von 2,3-Butandion in größeren Höhen zu erklären. Das nachgewiesene 2,3-Butandion muss daher atmosphärisch gebildet

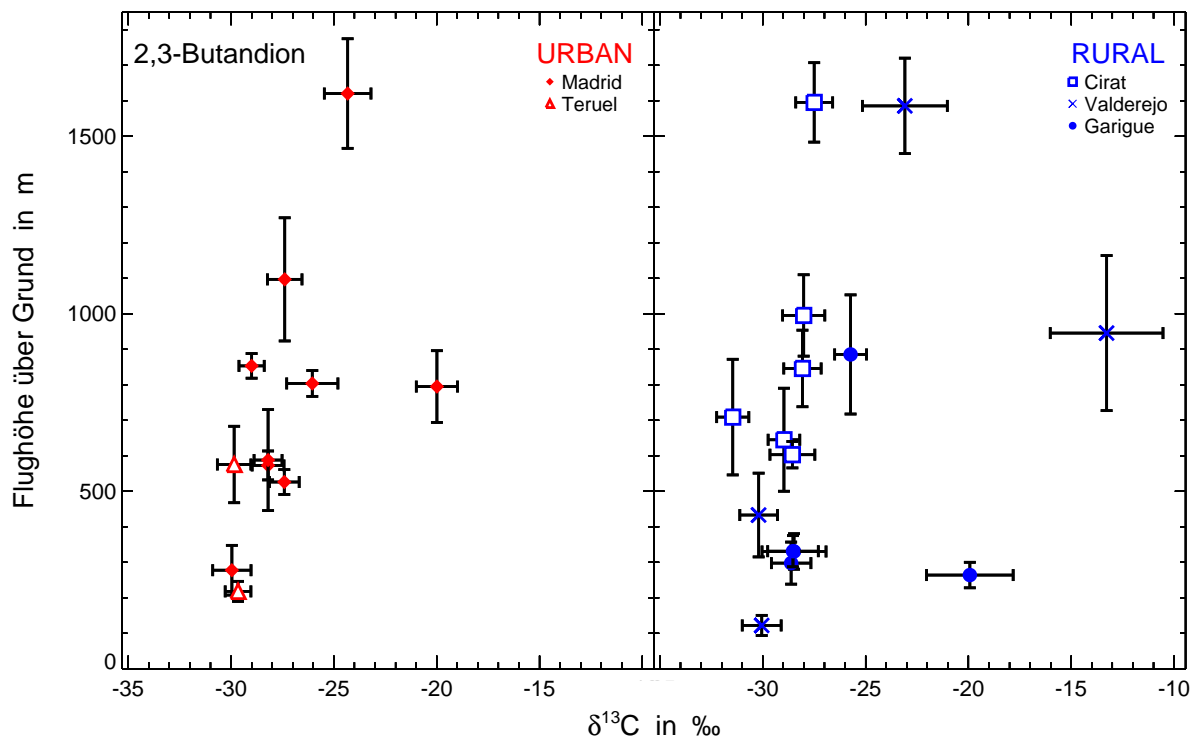


Abbildung 5.13 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 2,3-Butandion, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten. Der ersichtliche Trend zu höheren Isotopenwerten bei steigender Höhe ist nur ein scheinbarer Verlauf. Näheres siehe Text.

werden. Yu et al. (1997) konnten nachweisen, dass 2,3-Butandion beim photooxidativen Abbau von o-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol gebildet wird. Bei der Reaktion von OH mit Toluol, m-/p-Xylol oder 1,3,5-Trimethylbenzol konnten sie die Bildung von 2,3-Butandion ausschließen. Der Nachweis von o-Xylol in den VERDRILLT Proben gelang in den seltensten Fällen, dann auch nur rein qualitativ. Andererseits wurde m-/p-Xylol in acht Proben auf Flughöhen zwischen 400 und 900 m ü. Grund deutlich nachgewiesen. Emissionen von o-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol erfolgen hauptsächlich anthropogen. Nach Atkinson betragen die atmosphärischen Lebensdauern 4,3 Stunden für 1,2,4-Trimethylbenzol und 5,9 Stunden für m-Xylol. Es wird angenommen, dass sich die atmosphärischen Lebensdauern von m- und o-Xylol aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur nicht sonderlich voneinander unterscheiden. Diese relativ kurzen Zeiten legen einen raschen Aufstieg der Luftmassen nahe. Berücksichtigt man die trägen Reaktionsraten beider Substanzen mit NO_3 (26 bzw. 200 Tage; Atkinson, 2000), kann von einer stabilen Phase in der Nacht ausgegangen werden. Der Abbau durch Ozon wird bei Atkinson mit über 4,5 Jahren angegeben. Ein Abbau von o-Xylol und gegebenenfalls auch 1,2,4-Trimethylbenzol durch Ozon während der Lagerung in den verwendeten Sammelbehältern ist daher auszuschließen. Da der Nachweis von o-Xylol im günstigsten Fall rein qualitativ erfolgte (an dieser Stelle sei nochmals auf die Diskussion des Zusammenhangs der detektierten Probenmenge und des *Vent-Flows* in Abschnitt 2.7.2 verwiesen), kann

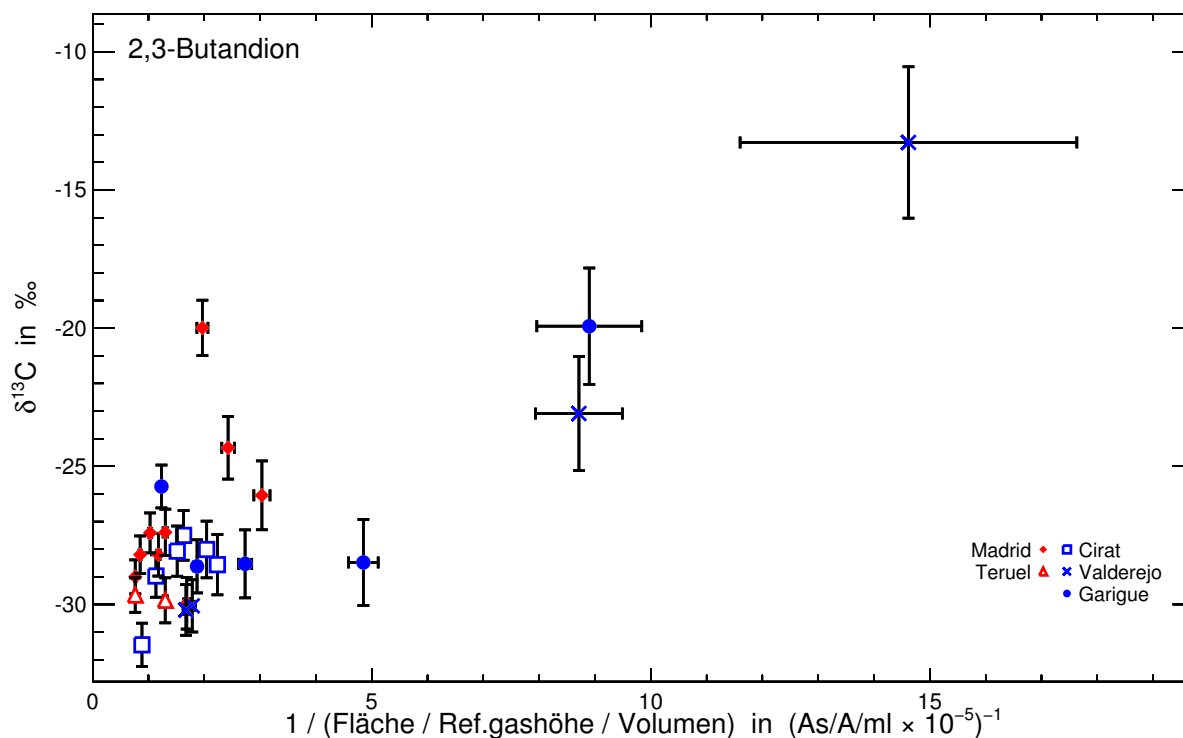


Abbildung 5.14 $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 2,3-Butandion als Funktion der auf das Probenvolumen und Referenzgasfläche normierten reziproken Peakfläche.

von einer geringen Ausgangskonzentration beider Stoffe ausgegangen werden. Als Quellmischungsverhältnis wird für diese Überlegung die Summe von 100 pptV für *o*-Xylol und 1,2,4-Trimethylbenzol angenommen. Bei der genannten Lebensdauer von knapp 6 Stunden und unter der Berücksichtigung der Stabilität in der Nacht ergibt sich eine ungefähre Zeitspanne von 1,5 Tagen (ca. drei Lebensdauerzyklen), ehe das Mischungsverhältnis unterhalb der Nachweisgrenze des IRMS angelangt ist. Die Luftmassen müssten demnach in 1 bis 2 Tagen vom Boden bis ca. 1500 m ü. Grund aufgestiegen sein. Die HYSPLIT Berechnungen aus Abbildung 4.9b zeigen, dass der Aufstieg von Luftmassen in diesem Zeitraum durchaus möglich erscheint. Im konkreten Fall der in der Abbildung gezeigten Berechnung gelingt der Aufstieg der Luftmassen sogar innerhalb eines Tages. Leider liegen für 2,3-Butandion keine Mischungsverhältnisse vor, da diese Substanz nicht im Vergleichsstandard enthalten ist. Abbildung 5.14 zeigt die Darstellung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 2,3-Butandion über dem reziproken Mischungsverhältnisäquivalent. Hier ist am Beispiel des Valderejo Profils deutlich zu erkennen, dass kleinere Peakflächen, demnach auch geringe Mischungsverhältnisse, mit größeren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten korrespondieren. Dies erklärt sich durch die sich in ihrer Isotopenzusammensetzung ändernden Xylolgesamtheit. Es ist davon auszugehen, dass die Xylole aus der gleichen Quelle emittiert werden und sich ihr isotopischer Quellwert nicht signifikant unterscheidet. Unter der Annahme einer bevorzugten Abbaureaktion mit dem isotopisch leichteren Xylolmolekül ist schnell ersichtlich, dass ältere Luftpakete weniger und isotopisch schwereres Xy-

lol enthalten. Dessen Abbauprodukt, das 2,3-Butandion, spiegelt diese Entwicklung wieder und zeigt ebenfalls größere $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei geringeren Mischungsverhältnissen.

5.4.6 n-Butanal

Die Analyse von n-Butanal gelang bei 24 Proben. Dabei ergab sich ein Mittelwert aus 22 Messdaten zu $\delta^{13}\text{C} = (-39,5 \pm 3,2) \text{‰}$. Auffällig sind die Messergebnisse der Proben #13 und #14, der beiden obersten Höhenstufen über Valderejo, die sich mit $(-24,6 \pm 3,0) \text{‰}$ bzw. $(-52,9 \pm 1,6) \text{‰}$ deutlich von den übrigen Messwerten abgrenzen. Abbildung 5.15 zeigt die höhenabhängige Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die keinen erkennbaren Trend aufweisen. Für n-Butanal sind bisher keine atmosphärischen Kohlenstoffisotopenverhältnisse bekannt, so dass diese Daten die ersten Messungen darstellen.

Der atmosphärische Abbau von n-Butanal erfolgt vorwiegend durch das OH-Radikal. Atkinson (2000) berechnet für n-Butanal mit einer über 12 Stunden gemittelten OH-Konzentration von $2 \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} eine mittlere atmosphärische Lebensdauer von 5,8 Stunden, während Cleary et al. (2007) bei einer erhöhten OH-Konzentration von $1 \cdot 10^7$ Molekülen cm^{-3} eine mittlere Lebensdauer von 0,8 Stunden angeben.

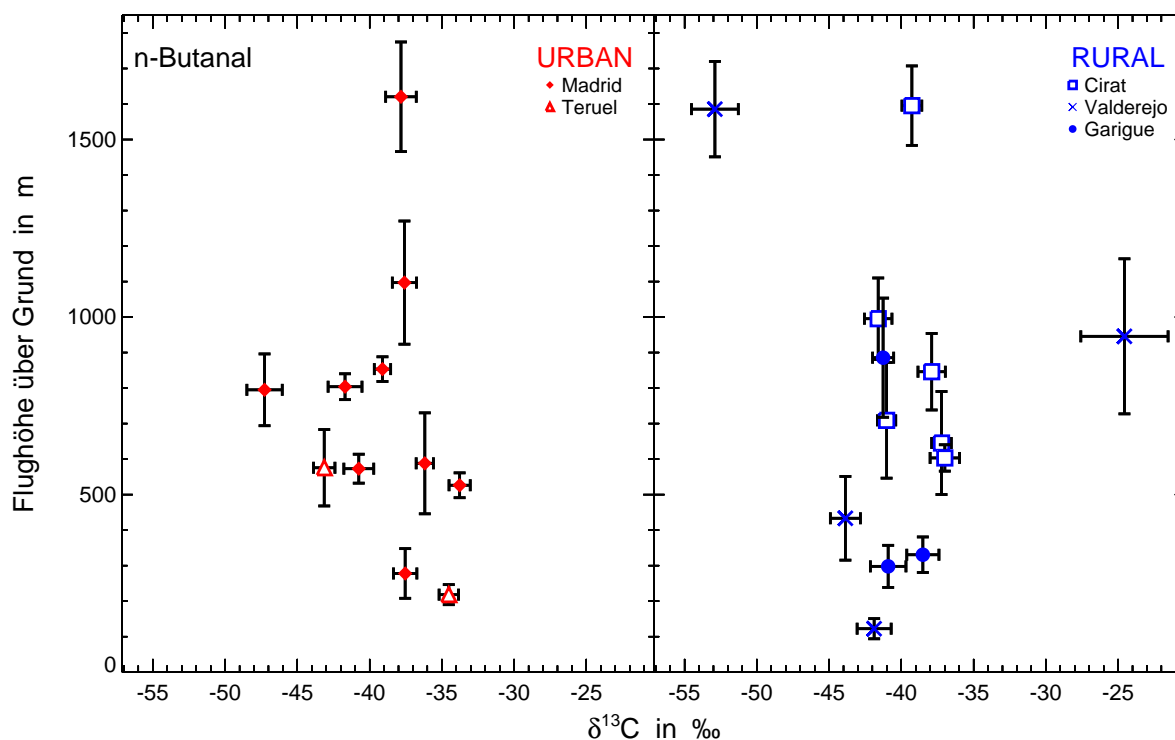


Abbildung 5.15 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von n-Butanal, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten.

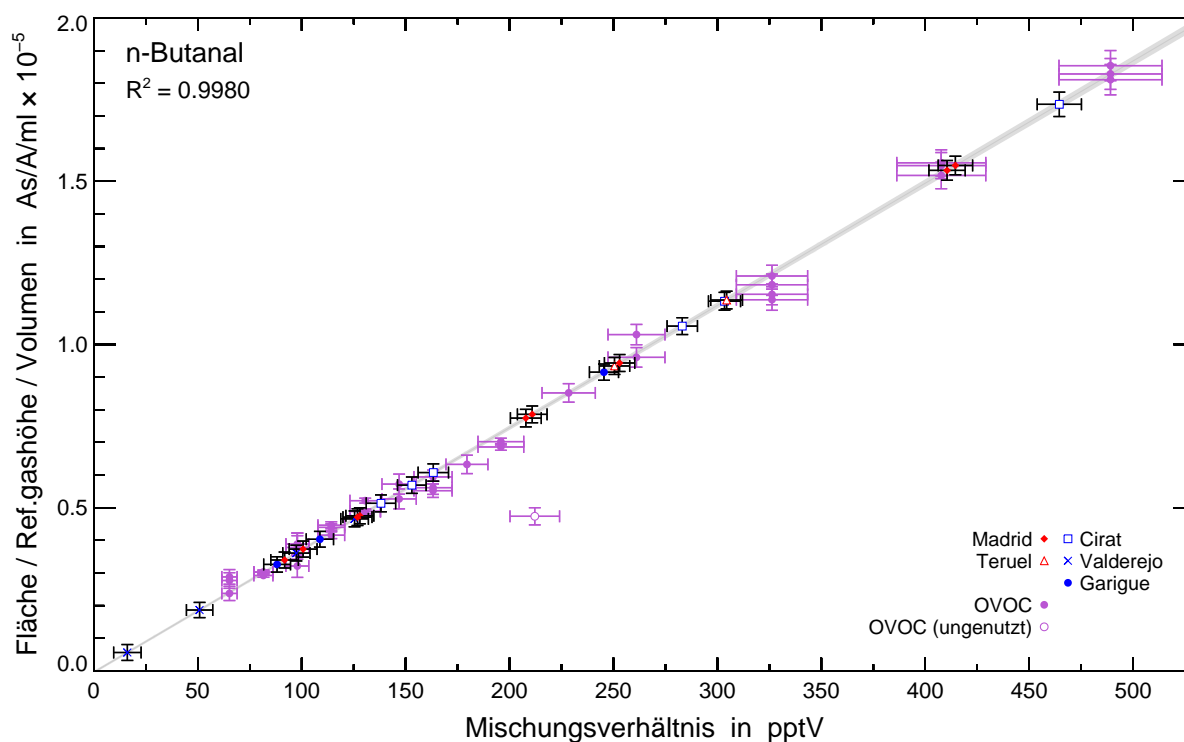


Abbildung 5.16 Skalierung der Mischungsverhältnisse von n-Butanal.

In Abbildung 5.16 ist die Einordnung der Messdaten in die Skalierung der Kalibration der Mischungsverhältnisse des Vergleichsstandards gezeigt. Die skalierten Werte der VERDRILLT Daten liegen größtenteils innerhalb des Kalibrierungsintervalls. Der beobachtete Maximalwert von n-Butanal lag bei (464 ± 10) pptV, der Mittelwert bei (197 ± 34) pptV.

5.4.7 Toluol

Toluol wurde in 21 Proben nachgewiesen. Die ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen in einem Bereich von -38 bis -20 ‰, mit dem Mittelwert bei $(-28,4 \pm 4,5)$ ‰. Abbildung 5.17 zeigt die Abhängigkeit der Isotopenverhältnisse von der Probennahmehöhe, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten. In ländlichen Sammelgebieten zeigt sich eine Abnahme des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes mit der Höhe. Dies ist gleichbedeutend mit einer photochemischen Alterung der Substanz während des Aufstiegs der Luftmasse. Die bei einer Höhe von etwa 1600 m ü. Grund gemessenen Isotopenverhältnisse folgen allerdings nicht diesem Trend. Aufgrund der gefundenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im eher mittleren Bereich der Probengesamtheit (~ 30 ‰) ist davon auszugehen, dass der Aufstieg dieser Luftpakete wesentlich schneller erfolgte. Die Ähnlichkeit der Isotopenverhältnisse über 1500 m ü. Grund bei den urbanen und dem ruralen Wert spricht jedoch auch für einen atmosphärischen Hintergrundeffekt, womöglich oberhalb einer Grenzschicht. Die geringen Mischungsverhältnisse von bis zu (13 ± 4) pptV in diesen Höhen stützen diese Vermutung. Dies entspricht dem von Heiden et al. (1999) angegebenen maritimen Hintergrund von 10 pptV.

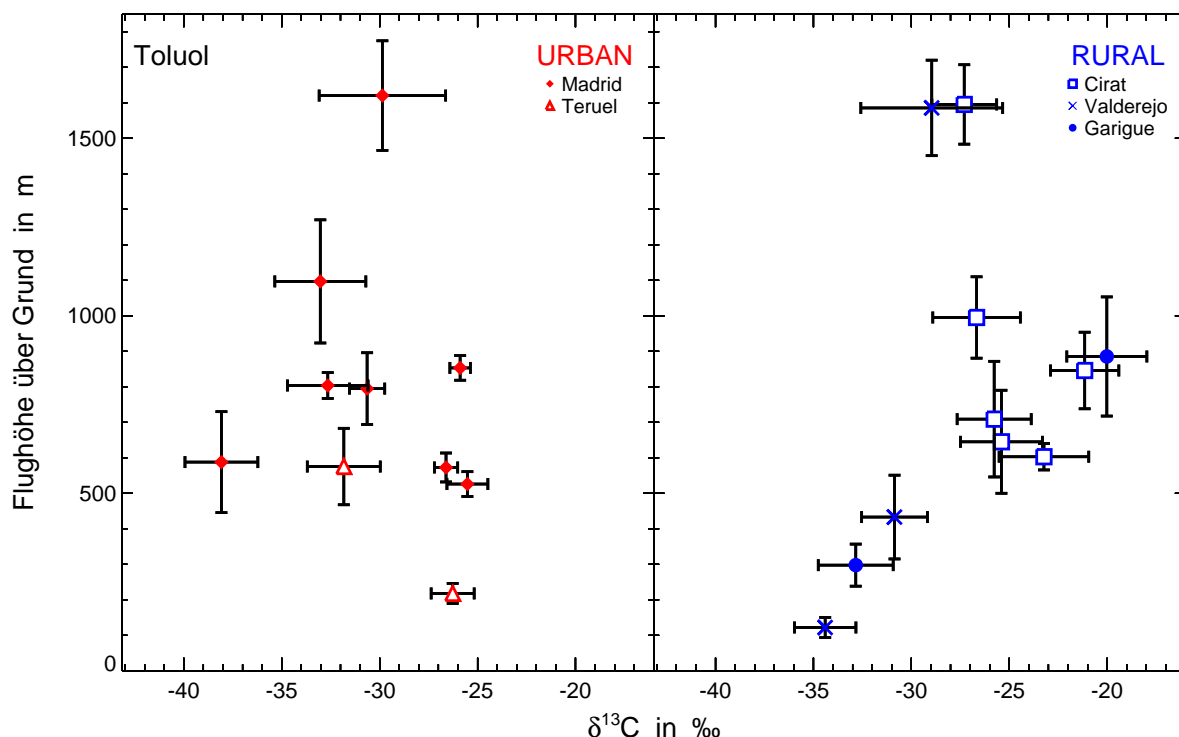


Abbildung 5.17 Höhenabhängigkeit der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Toluol, getrennt nach urbanen und ruralen Gebieten. Im ruralen Raum ist ein Trend der Daten bis zu einer Höhe von etwa 1000 m ü. G. erkennbar. Näheres siehe Text.

Die in Abschnitt 4.6 abgebildeten und mit HYSPLIT gerechneten Rückwärtstrajektorien zeigen, dass die Luftpakete der obersten Höhenmessungen (#5 und 14) in den zurückliegenden 60 Stunden vor der Probennahme keinen direkten Kontakt zum Boden hatten. Ähnliches gilt für die Proben #23 bis 28, die in mehreren Höhenstufen über Madrid gemessen wurden. Nach den HYSPLIT Berechnungen sanken die Luftpakete in der Zeit vor der Probennahme von größeren Höhen herab. Auch hier liegen die $\delta^{13}\text{C}$ -Ergebnisse für Messungen oberhalb von 800 m ü. Grund um etwa -32‰ . Bezieht man hingegen noch den Wert aus Probe #26 in die Betrachtung der Messungen aus urbanen Gebieten mit ein, so ergibt sich auch hier eine Abnahme des Isotopenverhältnisses mit der Sammelhöhe.

In der Literatur sind bisher wenig $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse von Toluol bekannt. Die dort aufgezeigten Werte sind mit dem hier präsentierten Mittelwert gleichzusetzen. Rudolph et al. (2002) bestimmten Toluol und weitere anthropogene Substanzen bei Messungen in Toronto, Kanada, in befahrenen Straßentunneln, Tankstellen, Tiefgaragen und in der Nähe einer Raffinerie und fanden jahreszeitliche Unterschiede in den Isotopenverhältnissen. Für Sommermonate ermittelten sie einen mittleren Wert von $(-25,0 \pm 1,1)\text{‰}$, während im Winter ein Mittelwert von $(-26,9 \pm 0,9)\text{‰}$ beobachtet wurde. Eine plausible Erklärung dieser Unterschiede liefert die unterschiedliche Zusammensetzung der Sommer- und Winterkraftstoffgemische.

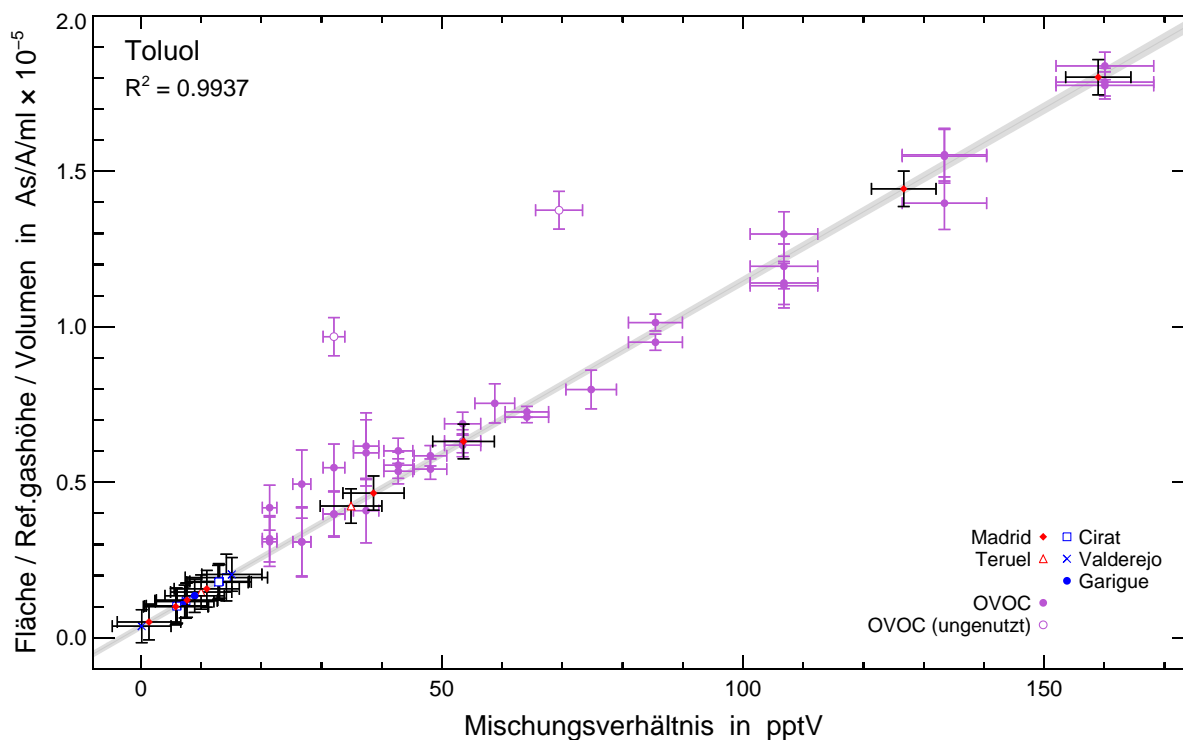


Abbildung 5.18 Skalierung der Mischungsverhältnisse von Toluol. Messausreißer der OVOC Daten sind durch offene Punkte dargestellt und wurden bei Erstellung der Kalibrationsgeraden nicht berücksichtigt.

Die von Smallwood et al. (2002) untersuchten US-amerikanischen Benzinproben enthielten Toluol mit einem isotopischen Mittelwert von ungefähr $(-24,8 \pm 0,8) \text{‰}$.

Spahn (2009) bestimmte Toluol in atmosphärischen Proben über Süddeutschland in einem Kernbereich von -30 bis -23‰ , wobei der Mittelwert bei $(-25,6 \pm 3,2) \text{‰}$ liegt. Vereinzelt gibt er Werte bis hinunter zu -33‰ und bis hinauf zu -13‰ an.

Giebel et al. (2010) bestimmten Toluol bei einer Abgasuntersuchung eines 1972 Scout International ohne Katalysator zu $(-27,5 \pm 0,6) \text{‰}$. Im Finanzbezirk von Miami fanden sie einen Wert von $(-33,7 \pm 2,0) \text{‰}$.

In der Masterarbeit von Hembeck (2010) werden, ähnlich wie bei Rudolph et al., Ergebnisse von verschiedenen Messorten aufgeführt. Messungen bei Tankstellen, Parkplätzen, Tunneln, Raffinerien und dem Neuss–Düsseldorfer Hafen ergaben Werte in einem Bereich von -35 bis -29‰ . In den Abwinden einer Lösemittelfabrik wurde Toluol in den genommenen Luftproben mit $(-34,8 \pm 3,0) \text{‰}$ bestimmt und bei einer Lackfabrik mit $(-26,8 \pm 1,8) \text{‰}$.

Atmosphärische Mischungsverhältnisse von Toluol konnten mit einem Höchstwert von $(158 \pm 5) \text{ pptV}$ bestimmt werden. Der Mittelwert liegt bei 26 pptV , der Median sogar nur bei 10 pptV . Abbildung 5.18 zeigt die Skalierung der Mischungsverhältnisse aus dem Vergleich mit den Referenzmessungen des zertifizierten Standards. Für das am zweiten Flug-

tag absolvierte Profil über dem Naturpark Valderejo liegen VOC-Bodenmessungen der bei der Kampagne beteiligten Universität des Baskenlandes vor. Die im geographischen Zentrum ($42^{\circ} 52' 34,52''$ N, $3^{\circ} 13' 49,45''$ W) des Naturparks gelegene Messstation registrierte am 27.08.2010 in den Morgenstunden über jeweils 40 min gemittelte Toluolmischungsverhältnisse von 40 bis 50 pptV. Die aus den analysierten Proben # 11 bis 14 ermittelten Mischungsverhältnisse zeigen einen mit der Flughöhe abnehmenden Trend. Bei der niedrigsten Flughöhe (122 ± 29) m ü. Grund wurde das Mischungsverhältnis zu (15 ± 4) pptV bestimmt. Am höchsten Ort der Probennahme (1586 ± 135) m ü. Grund lag das Mischungsverhältnis mit (0 ± 4) pptV am Detektionslimit der Messmethode.

Obwohl Toluol gemeinhin mit anthropogenen Quellen in Verbindung gebracht wird, gibt es auch Hinweise auf biogene Emissionen dieses Stoffes. Heiden et al. (1999) wiesen Toluol in den Emissionen von Sonnenblumenpflanzen (*Helianthus annuus*) und Waldkiefern (*Pinus sylvestris*) nach. Sie konnten weiterhin feststellen, dass die Emissionen bei Stress, z. B. ausgelöst durch Erregerbefall, Verwundung oder Stickstoffmangel, signifikant ansteigen. Den maritimen Hintergrundwert für Toluol in der nördlichen Troposphäre geben sie mit 10 pptV an.

In Waldgebieten, sowohl am Boden als auch in der Baumkrone, wurde von Helmig und Arey (1992) Toluol mit einem Mischungsverhältnis von etwa 90 pptV bestimmt.

Clarkson et al. (1996) bestimmten für die Küstenregion Baring Head, Neuseeland einen Jahresmittelwert von 47 pptV, wobei der Höchstwert durch anthropogen geprägte Luftmassen bei 1033 pptV lag.

Für Toluol wurde nach Gleichung 1.4 das photochemische Alter bezüglich des Abbaus durch das OH Radikal berechnet. Initial- und Referenzwert für die Änderung des Isotopenverhältnisses war der jeweils niedrigste $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus urbanen bzw. ruralen Messräumen. Für OH wurde dabei eine mittlere Tageskonzentration von $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} angenommen. Die Werte für die experimentell ermittelte Reaktionskonstante, $^{\text{OH}}k = (6,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-12}$ cm^3 Molekül $^{-1}$ s $^{-1}$, und den KIE, $\epsilon_{\text{OH}} = (5,95 \pm 0,28) \%$, wurden bei Anderson et al. (2004) entnommen. Die berechneten photochemischen Alterswerte sind zusammen mit den Probennahmehöhen in Abbildung 5.19 aufgetragen. Getrennt nach urbanen und ruralen Sammelgebieten wurden lineare Regressionen der Datenpaare durchgeführt, die ebenfalls in Abbildung 5.19 eingetragen sind. Die Berechnung der Regressionen erfolgte mit dem photochemischen Alter als abhängige Variable mit gewichteten Unsicherheiten und der Sammelhöhe als unabhängige Variable. Wie bereits zuvor erwähnt, ordnen sich die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Messungen oberhalb von 1500 m ü. Grund im mittleren Wertebereich der Messgesamtheit ein. Daher wurden beim Fit der ruralen Daten diese Datenpaare nicht berücksichtigt. Das Fitresultat liefert für rurale Messungen einen höhenabhängigen Trend des photochemischen Alters mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 \approx 0,70$. Das mittlere photochemische Alter wurde

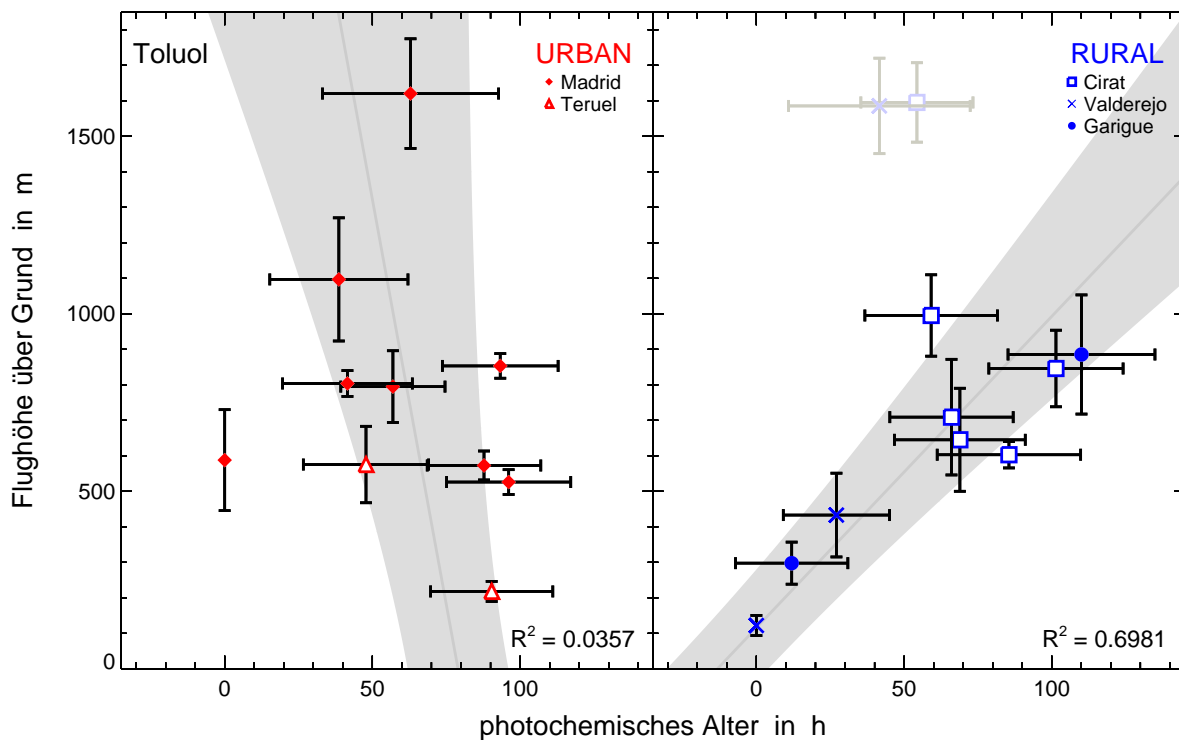


Abbildung 5.19 Höhenabhängigkeit des photochemischen Alters von Toluol. Eine Korrelation beider Größen ist annähernd nur für rurale Regionen erfüllt. Zusätzlich eingetragen sind die Fits (dunkelgrau) der linearen Regressionen mit den aus den Fitparametern abgeleiteten Unsicherheiten (hellgrau). Bei der Regression im ruralen Gebiet wurden Messungen über 1500 m ü. Grund nicht berücksichtigt.

zu $(2,5 \pm 0,5)$ Tagen bestimmt und ist damit in guter Übereinstimmung mit den in Atkinson (2000) und Anderson et al. (2004) angegeben mittleren Lebenszeiten von 1,9 bzw. 2,0 Tagen. Aus den Fitparametern wurde nach Bildung der Umkehrfunktion die mittlere Steighöhe der Luft zu (210 ± 50) m/d berechnet. Für das Höhenprofil über Valderejo (Proben # 11 bis 14; ca. 120 – 1600 m ü. G.) wurde das mittlere photochemische Alter gesondert zu $(1,0 \pm 0,4)$ Tagen berechnet. Ein Trend für alle urbanen Messungen ist nicht zu erkennen. Ein Grund dafür könnte in unterschiedlichen Quellen und differenzierten Luftmassenbewegungen liegen. Das berechnete mittlere photochemische Alter liegt hier bei $(2,6 \pm 0,3)$ Tagen. Eine separate Betrachtung des letzten Profils über Madrid (Proben # 24 bis 28; ca. 400 – 1600 m ü. G.), ergibt ein mittleres photochemisches Alter von $(1,5 \pm 0,4)$ Tagen im betrachteten Höhenbereich. Auch dieser Wert entspricht der in Atkinson und Anderson et al. gegebenen mittleren Lebenszeit von Toluol.

5.5 Diskussion potenzieller Emissionsquellen

In den folgenden Abschnitten wird der Versuch unternommen, einen Überblick über mögliche Quellen der beobachteten VOC Emissionen zu gewinnen. Anthropogene Emissionen prägen in den Industriestaaten ganz entscheidend die Spurenstoffzusammensetzung der lokalen Luft. Dabei werden umweltpolitische und wirtschaftliche Entscheidungen, die Emissionsquoten, Abgasnormen und Agrarflächennutzung betreffen, immer relevanter. Die Suche nach den Emittenten muss daher den industriellen und technischen Wandel, gerade bei den anthropogen emittierten VOC, berücksichtigen.

5.5.1 Biokraftstoffe

Mit der Unterzeichnung und Ratifizierung des Kyotoabkommens verpflichteten sich die unterzeichnenden Länder u. a. zum Ausbau und erhöhtem Einsatz von erneuerbaren Energien (Vereinte Nationen, 1998). In Deutschland wird diese Forderung z. B. durch die Einführung einer durch Steuerentlastung begünstigten Biokraftstoffquote umgesetzt (Biokraftstoffquotengesetz, 2006). Besondere Bedeutung erlangte das aus Pflanzen hergestellte Ethanol. Dieses Bioethanol wird hauptsächlich durch Zuckervergärung gewonnen. Der durch die Einmischung von Bioethanol in den Kraftstoff eingebrachte Sauerstoff verringert den Ausstoß von Feinstaub und NO_x Emissionen (Balat et al., 2008). Ein zusätzlicher wirtschaftlicher und politischer Effekt ist die geringere Abhängigkeit von Ölimporten, wie es beispielsweise seit Mitte der 1970er Jahre in Brasilien der Fall ist. In Deutschland dienten im Jahr 2010 Getreidesorten wie Weizen und Gerste zu zwei Dritteln und Rüben zu einem Drittel als Grundstoff für die Bioethanolherstellung. Sonstige Pflanzenrückstände aus der Lebensmittelindustrie sind mit einem Anteil von weniger als einem Prozent nicht von Bedeutung (Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft, o. J.). Die Ethanolproduktion in zweiter Generation aus landwirtschaftlichen Abfällen, insbesondere pflanzlicher Cellulose, gewinnt in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung und soll dazu beitragen, Treibhausgasemissionen um bis zu 88 % zu verringern (Service, 2007). Dabei ist der Herstellungsprozess von Ethanol aus Pflanzenfasern durch nötige Vorbehandlungstechniken aufwendiger und die nachfolgende Fermentation kann durch Enzyme, Hefen oder rein chemische Prozesse erfolgen (van Maris et al., 2006). Der Nutzen der gesamten Biokraftstoffherstellung ist Gegenstand einer kontrovers geführten Diskussion. Lal und Pimentel (2009) weisen auf den steigenden Verlust der Fruchtbarkeit der US-amerikanischen Ackerböden hin. Begünstigt wird dieser Rückgang durch den zunehmend monokulturistischen Anbau von Mais, der Hauptquelle für Bioethanol in den USA, und der verstärkt auftretenden Erosion, hervorgerufen durch ungeschützte Bodenflächen. Sie geben an, dass die Qualitätsminderung der Böden im Vergleich zu nachhaltig geführter Landwirtschaft mit 100-facher Geschwindigkeit voranschreitet. Kohse-Höinghaus et al. (2010 und darin enthaltene Zitate) verweisen in ihrem Aufsatz auf Modellrechnungen zum CO_2 -Verbrauch bei der Produktion von Biodiesel aus Palmöl hin, der 400-mal so groß ist wie die

spätere Einsparung. Sie verweisen auf Untersuchungen für die Produktion von Ethanol aus Mais in den USA und berichten, dass sich die Treibhausgasemissionen für die nächsten 30 Jahre zunächst verdoppeln, ehe sich nach 167 Jahren eine positive CO₂-Gesamtbilanz einstellt. Die Verwendung von Biodiesel aus Raps sehen sie ebenfalls kritisch. Grund dafür ist der Einsatz und hohe Bedarf an Stickstoffdünger beim Rapsanbau. Dadurch steigt der Stickstoffgehalt auch im Kraftstoff und der Beitrag des bei der Verbrennung erzeugten Stickoxids (N₂O) kann bis zu fünffach höher sein als bisher angenommen. Dies ist besonders kritisch, da das Treibhauspotenzial von N₂O etwa 300-mal höher einzustufen ist als das von CO₂.

Mit dem Einsatz von Bioethanol als Kraftstoffzusatz steigt mit dem Ethanolgrundgehalt auch die Emission von Acetaldehyd (Dagaut und Togbé, 2010). Eine Studie im Auftrag der Europäischen Union kommt zu demselben Ergebnis. Martini et al. (2009), die die Studie im Auftrag der Europäischen Kommission durchführten, stellten im Vergleich zu Normalbenzin eine 244 % Zunahme der Acetaldehydemissionen bei der Verwendung von E10 Benzin (10 Vol.-% Ethanol im Kraftstoff) fest. Bei der Verwendung von E85 betrug der Zuwachs an Acetaldehydemissionen sogar 2200 %. Eine vollständige, saubere Verbrennung von Ethanol zu CO₂ und H₂O erfolgt erst ab einer Temperatur von 1100 K (Kohse-Höinghaus et al.).

Das Beispiel Brasilien demonstriert die langjährige Praxis der Ethanolnutzung im Straßenverkehr, die bereits in den 1920er Jahren begann (Anderson, 2009). Für São Paulo werden im Review-Artikel von Anderson für den November 1998 atmosphärische Ethanolmischungsverhältnisse von 500 ppbV angegeben, in Tunneln sogar bis zu 1 ppmV. Wie erwartet zeigen sich erhöhte Mischungsverhältnisse von Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (BTEX) im Umkreis von Tankstellen (aufsummiert 135 ppbV, 06.2004, Rio de Janeiro). Messungen von 2002 (Martins et al., 2007) bis 2009 (Corrêa et al., 2010) in Rio de Janeiro belegen zudem die durch die Nutzung von Ethanolmischungen im Kraftstoff erzeugten hohen Belastung mit Aldehyden. Die Messungen belegen jedoch auch, dass dank technischer Entwicklung bei Motoreinspritzanlagen, Drei-Wege-Katalysatoren und verbesserter Kraftstoffqualität deutliche Reduktionen der Aldehydemissionen erzielt wurden. Diese Effizienzsteigerungen wurden aber durch die Steigerungen in der Fahrzeugflotte wieder eingestellt, so dass kein nennenswerter Besserungseffekt erzielt werden konnte (Martins et al.). Die Einführung von komprimiertem Erdgas (*engl.: Compressed Natural Gas, CNG*) als Verbrennungskraftstoff steigerte insbesondere den Ausstoß von Formaldehyd, was wiederum die Produktion von bodennahem Ozon erhöhte.

Die Herstellung von Bioethanol in Spanien wird durch eine nationale Steuerbefreiung begünstigt und das Ethanol zu großen Teilen zum Kraftstoffzusatzstoff Ethyl-*tert*-butylether (ETBE) weiterverarbeitet (Gangl, 2004). In Salamanca, Spanien, steht und arbeitet eine Testanlage zur Gewinnung von Bioethanol der zweiten Generation aus Pflanzenfasern (European Biofuels Technology Platform, 2009). Die Hydrolyse von Cellulose zu Glycose (Verzuckerung von Holz- und Pflanzenfasern) kann in mehreren Produktionsschritten durch Zugabe von Natriumhydroxidlösung und Kohlenstoffdisulfid erfolgen (Blume, 2008).

5.5.2 Benzinzusatzstoffe

Eine Zusammenfassung des historischen Verlaufs des Einsatzes von Benzinzusatzstoffen, insbesondere Einflüsse von Methyl-*tert*-butylethern (MTBE) auf Gesundheit und Umwelt, findet sich in der Literaturübersicht der Dissertation bei Linnemann (2003, sowie darin enthaltene Zitate). Die wichtigsten Kernpunkte werden im Folgenden kurz zusammengefasst: Kraftstoffzusätze sollen im Allgemeinen der Erhöhung der Klopfestigkeit im Benzingemisch dienen. Nicht zuletzt seitdem aus umweltschutzrechtlichen Gründen der Zusatz von Bleitetraethyl im Benzin verboten wurde, sind MTBE, Ethanol, Methanol, ETBE und *tert*-Amyl-methylether (TAME) gefragte Benzinzusätze. Vor allem MTBE wurde seit den 1980er Jahren in den USA und Europa vermehrt eingesetzt. MTBE kann mikrobiologisch nicht oder nur kaum abgebaut werden, ist sehr gut wasserlöslich und verteilt sich daher ubiquitär. Eine Häufung von Grundwasserkontaminationen in den USA führte 2003 letztendlich zu einem Verbot von MTBE als Kraftstoffzusatz.

In Europa wird MTBE weiterhin als Zusatz für Benzingemische verwendet. In Spanien war für das Jahr 2005 der Zusatz von bis zu 12 % MTBE für Kraftstoffgemische geplant (Rosell et al., 2003). In der von Rosell et al. veröffentlichten Studie über Grundwasserverunreinigungen konnten sie MTBE und auch in geringeren Mengen ETBE nachweisen. Die hohe Wasserlöslichkeit von MTBE, ETBE und TAME führt dazu, dass diese Stoffe in Bodenproben, die eine eindeutige Kontamination durch BTEX aufweisen, nicht nachgewiesen werden können (Rosell et al., 2006).

Zumindest in Deutschland nimmt vermehrt ETBE eine bedeutendere Rolle als Zusatzstoff ein — nicht zuletzt wegen der gesetzlichen Forderung zur Erhöhung des Mindestmaßes an Kraftstoffen aus erneuerbaren Energien (Biokraftstoffquotengesetz). Neben dem Argument, die Verbrennung von pflanzlichen Kraftstoffen erzeuge nur so viel CO₂ wie die Pflanze während ihres Wachstums gespeichert hat, erhofft man sich durch die Zusetzung von Ethanol und ETBE im Benzin eine Verringerung anderer Zusatzstoffe wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol (Agarwal, 2007). Hier soll vor allem das als karzinogen bekannte Benzol verringert werden. Shah et al. (2010) berichten bei Abgasuntersuchungen von Fahrzeugen mit Drei-Wege-Katalysator, dass durch die Verwendung von E10 Benzin ein Rückgang der Emissionen von Benzol, Toluol und Xylol (BTX) um 54 % im Vergleich zu E0 Benzin zu verzeichnen ist. Ebenfalls rückläufig, um 46 %, ist die Emission von Formaldehyd. Allerdings verstärkt sich die Emission von Acetaldehyd bei der Verbrennung von E10 um das Dreifache und Acetonemissionen nehmen ebenfalls um 60 % zu. Kumar et al. (2011) fassen die Emissionen von Verbrennungen verschiedener Kraftstoffe in unterschiedlichen Motortypen zusammen: Benzinmotoren setzen Aldehyde frei, die sich zu 44 % aus Formaldehyd, 19 % Acetaldehyd, 29 % C1-Aldehyden und Aceton und 5 % Benzaldehyd zusammensetzen. Messungen an Dieselmotoren mit unterschiedlichem Biodieselanteil im Kraftstoff zeigen, dass der im Abgas vorhandene Anteil von Acetaldehyd, Acrolein, Aceton, Butanal und Propanal, verglichen mit

Diesel ohne Biokraftstoffanteil, um bis zu 35 % ansteigen kann. Ebenfalls berichten sie über Emissionen von Methylethylketon (MEK), welches aus Aromaten und Alkenen gebildet werden. Auch Corrêa und Arbilla (2008) berichten von Emissionen mit unterschiedlichen Biodieselmischungen bis zu 20 % Biokraftstoffanteil und finden, verglichen mit Dieselmotoren aus Rohöl, gestiegene Emissionen von Formaldehyd (40 %), Acetaldehyd (18 %), Acrolein und Aceton (29 %), Propanal (12 %) und Butanal (32 %). Für Benzaldehyd messen sie einen negativen Trend, der bei einem B20 Dieselmisch in einer Verringerung von 8 % im Vergleich zu Rohöldiesel resultiert. Andererseits berichten Payri et al. (2009) von einem verminderten Ausstoß von Gesamtkohlenwasserstoffemissionen bei steigenden Anteilen von gebrauchtem Fritierfett in Dieselmotoren.

Der atmosphärische Abbauprozess von ETBE durch Reaktion mit dem OH-Radikal erzeugt zu unterschiedlichen Anteilen die Folgeprodukte *tert*-Butylester (TBF), *tert*-Butylacetat (TBA), Formaldehyd, Acetaldehyd, Ethylacetat und Aceton (Smith et al., 1992). Die Lebensdauer von MTBE unter OH-Abbau beträgt 3 bis 6 Tage (Finnische Umweltbehörde, 2002). Die Folgeprodukte werden zu 62 % als TBF, 40 % Formaldehyd, 17 % Methylacetat, 6 % *tert*-Butylalkohol und in geringen Anteilen Aceton und Acetaldehyd angegeben. Für Methylacetat als OH-Abbauprodukt von MTBE und TAME wird eine Lebenszeit von 36 Tagen (El Boudali et al., 1996) bis zu 60 Tagen (Christensen et al., 2000b) abgeschätzt. Weiterhin geben Christensen et al. an, dass der Abbau durch Chlorreaktion im Vergleich zur OH-Oxidation vernachlässigbar gering ist und ein Auswaschen aus der Atmosphäre eine signifikante Senke darstellt.

Die Freisetzung der hier geschilderten Benzinzusatzstoffe MTBE, ETBE und TAME in die Umwelt ist immer anthropogenen Ursprungs und geschieht hauptsächlich durch Lecks in Tanks und Pipelines, bei Umfüllungen in Industrie- und an Tankanlagen sowie durch Unfälle (Deeb et al., 2003). Dabei gelangen diese Zusatzstoffe durch Verdampfung in die Atmosphäre oder dringen direkt am Ort der Leckage in den Boden ein. Durch die hohe Wasserlöslichkeit von MTBE kann dieser Stoff durch Regen aus der Atmosphäre gewaschen werden und so weite Landflächen kontaminieren.

5.5.3 Weitere anthropogene Emissionen

Die Bildung und Emission von Aldehyden erfolgt nicht nur wie gerade beschrieben primär im Verbrennungsprozess von Kraftstoffen, sondern auch in sekundären atmosphärischen Prozessen. Berechnungen von Altshuller (1993) zeigen, dass durch die photochemische Reaktion von abgasinduzierten Alkanen und Alkenen mit O₃, NO₃ und OH in den Nacht- und Morgenstunden vermehrt Acetaldehyd, Formaldehyd, Propanal, *n*-Butanal und Isobutanal atmosphärisch gebildet werden.

Benzol und Toluol gelten als typisch anthropogen emittierte Stoffe, die durch Verbrennungsmotorenabgase oder petrochemischen Verdampfungsverlusten freigesetzt werden. Für

die neuseeländische Küstenregion Baring Head liegen aus dem Jahr 1992 von Clarkson et al. (1996) atmosphärische Messungen beider Stoffe vor. Sie differenzieren in ihren Ergebnissen aus der gemessenen Windrichtung zwischen urban belasteten und unbelasteten Luftmassen. Für urbane Luftmassen finden sie Mischungsverhältnismittelwerte von 45 bzw. 47 pptV für Benzol und Toluol, bei Höchstwerten von 834 bzw. 1033 pptV. Entsprechend geringer fallen die Werte für die vom Ozean her einströmenden, unbelasteten Luftmassen aus: 10 pptV für Benzol, Maximalwert 127 pptV; 4 pptV für Toluol, Maximalwert 144 pptV. Zusätzlich zu diesen Messungen werden Mischungsverhältnisse von Benzol und NO_x von drei innerstädtischen Messstationen in Auckland angegeben. Sie finden eine starke Korrelation zwischen den gemessenen Werten von den Stickoxiden und Benzol. Für eine stark frequentierte Straße mit einem Verkehrsaufkommen von 100.000 Fahrzeugen pro Tag berechnen sie eine durchschnittliche jährliche Belastung von 20 ppbV NO_x und 1000 pptV Benzol. Die hier gemessenen Höchstwerte liegen bei 660 ppbV NO_x und 5800 pptV Benzol.

5.5.4 Biogene Emissionen

Zusammen mit Ethanol wurde Acetaldehyd bei Emissionen von Mais, Soja und mannigfaltigen Gras- und Holzgewächsen nachgewiesen (Kimmerer und MacDonald, 1987). Karl et al. (2002) berichten unter anderem von Acetaldehyd- und Acetatemissionen während der Metabolisierung von Pyruvat bei Pappeln und Plantanen in den Fällen von Sauerstoffmangel oder auch bei wechselnden Lichtverhältnissen in Baumkronen. Für ein globales atmosphärisches Verteilungsmodell trugen Millet et al. (2010) die Quellen und Senken von Acetaldehyd zusammen. Die atmosphärische Produktion durch Oxidation von VOC bildet mit 128 Tg a^{-1} den Hauptanteil der Quellen für Acetaldehyd, gefolgt von den Ozeanen (57 Tg a^{-1}), Pflanzenwachstum und -zerfall (23 Tg a^{-1}), Biomassenverbrennung (3 Tg a^{-1}) und anthropogenen Emissionen (2 Tg a^{-1}), inklusive der Verbrennung von Biokraftstoffen. Hauptsenke mit 188 Tg a^{-1} ist der Verlust durch Oxidation mit OH. Photolyse (22 Tg a^{-1}) und Nass- sowie Trockendeposition (3 Tg a^{-1}) spielen im Modell eine geringere Rolle.

In einer zuvor erfolgten Veröffentlichung modellieren Millet et al. (2008) die globale Verteilung von Methanol. Für ihr Model geben sie als Methanolquelle die Ozeane und Pflanzen mit 85 bzw. 80 Tg a^{-1} an und weichen dabei erheblich von den von ihnen zitierten Arbeiten ab, die für globale Pflanzenemissionen einen Bereich von $75 - 312 \text{ Tg a}^{-1}$ angeben. Millet et al. begründen ihre schwächere Abschätzungen mit geringeren Observationswerten über den Tropen und Nordamerika. Weitere Quellen nach Millet et al. bilden die atmosphärische Produktion (37 Tg a^{-1}), Pflanzenzerfall (23 Tg a^{-1}), Biomassen- und Biokraftstoffverbrennung (12 Tg a^{-1}) und sonstige urbane Emissionen (5 Tg a^{-1}). Der Methanolgehalt in Waldregionen ist typischerweise um einen Faktor fünf höher als der von anderen sauerstoffhaltigen VOC (Steiner und Goldstein, 2007). Die wichtigsten Senken für Methanol sehen Millet et al. in den Ozeanen (101 Tg a^{-1}) und in der Oxidation durch OH (88 Tg a^{-1}), wobei sie auch hier wieder

von den Angaben der Vorgängerarbeiten abweichen. Dieses Vorgehen setzt sich auch bei den Werten zur Trocken- und Nassdeposition (40 bzw. 13 Tg a⁻¹) fort.

Eine Zusammenstellung von Emissionen von insgesamt 32 VOC Substanzen aus 40 mediterranen Pflanzenarten ist von Owen et al. (2001) gegeben, darunter Isopren und Monoterpene wie α -Pinen, Limonen, Sabinen, β -Pinen und Myrcen. Besonders hervorgehoben werden Isoprenemissionen von Pfahlrohr (*Arundo denax*) am Flussufer des Mijares bei Cirat. Des Weiteren werden detaillierte Pflanzenbewuchsanteile der mediterranen Strauchheidenformation des Garigue um Cirat gegeben. Hauptvertreter mit 10 % Bewuchsanteil ist die Aleppo-Kiefer (*Pinus halepensis*), gefolgt von Rosmarin (*Rosmarinus officinalis*), einer für das Garigue typischen Pflanze.

Bei Emissionsmessungen von Rotbuchen (*Fagus sylvatica*), Weißbirken (*Betula pendula*) und Grasflächen — diese Pflanzenarten sind auch in Spanien weit verbreitet — stellten König et al. (1995) fest, dass Isopren lediglich 0,5 bis 3,4 % der pflanzlichen Gesamtemissionen ausmacht. Bei ihren Messungen an acht Pflanzenarten konnten sie über 50 individuelle VOC identifizieren. Neben Isopren wiesen sie eine Vielzahl von Monoterpenen, Sesquiterpenen, Alkoholen, Aldehyden, Ethern und Estern nach. Berechnungen von Schurgers et al. (2009) zeigen, dass selbst in Sommermonaten in Spanien, im Vergleich zu den walddreichen Gebieten Mitteleuropas, eher weniger starke Isoprenkonzentrationen zu erwarten sind, wohingegen Monoterpene verstärkt auftreten.

Emissionen von Weideflächen, im Besonderen von Gras und Klee, wurden von Kirstine et al. (1998) analysiert. Sie fanden verstärkt sauerstoffhaltige VOC wie Methanol, Ethanol, Butanon, Aceton und Acetaldehyd. Weiter Komponenten sind Hexanal, Propanol, 2,3-Butandion, Methacrolein, Isovaleraldehyd, n-Pentan, Pentanal, Benzaldehyd und Methylisobutylketon. Isopren (0,1 % der Gesamtkohlenstoffemission) und Monoterpene (1,5 %) konnten nur in Spuren nachgewiesen werden. Für Klee machten die Butanonemissionen sogar annähernd die Hälfte der Gesamtkohlenstoffemission aus.

Fares et al. (2011) untersuchten Emissionen von fünf Zitruspflanzenarten aus Gewächshausaufzucht. Die höchsten Emissionswerte fanden sie während der Blütezeit von Orangenbäumen (*Citrus sinensis*). Dabei wiesen sie, in der Reihenfolge der gemessenen Emissionsstärken, Monoterpene, sauerstoffhaltige Monoterpene, Sesquiterpene, Acetaldehyd, Methanol, Aceton und Isopren nach. Außerhalb der Blütezeit fanden sie um den Faktor 2 – 3 schwächere Emissionen. Deutlich geringere Emissionswerte der genannten Stoffe, mit Methanol als dominantester Spezies, fanden sie bei Bergamotten (*Citrus limon*), Mandarinen (*Citrus reticulata*) und Clementinen (*Citrus aurantium*).

Wie bereits bei der Diskussion der Ergebnisse von Toluol beschrieben, existieren auch Hinweise auf dessen biogene Emissionen, so z. B. bei Sonnenblumen und Waldkiefern (Heiden et al., 1999) und in Wäldern (Helmig und Arey, 1992).

Waldbrände

Eine für die Iberische Halbinsel typische weitere Quelle von biogenen Emissionen während der Sommerzeit bilden Waldbrände. Auf die Frage nach der Ursache, ob also Waldbrände als ein natürliches Ereignis angesehen werden oder dem menschlichen Handeln zuzuschreiben sind, wird hier nicht weiter eingegangen. Demzufolge gibt es auch keine explizitere Unterteilung in biogene oder anthropogene Emissionen.

Direkt vor der VERDRILLT Kampagne wüteten in Portugal und im galicischen Nordwesten Spaniens verheerende Waldbrände. In den *Energie und Klima-News* im Blog von Telepolis (2010) wird die Anzahl der aktiven Brände auf 500 Stück beziffert. Weiterhin wird von der prekären Lage in den Naturschutzgebieten berichtet. Im Naturpark Penda-Gerês in der portugiesisch-galicischen Grenzregion verbrannten über 6000 Hektar Waldfläche. Die Brandverluste im Naturpark Serra da Estrela, dem westlichen Ausläufer des Iberischen Scheidegebirges, werden mit 2500 Hektar Waldfläche angegeben. Auch der Süden Portugals meldete aus dem Distrikt Setubal weitere Brände (scinexx, Das Wissensmagazin, 2010). Die Anzahl der in Portugal im Juli 2010 registrierten Waldbrände wird bei Telepolis übereinstimmend mit den Angaben aus der Frankfurter Allgemeinen Zeitung (2010) auf 5500 angegeben. Nach Angaben von Telepolis zerstörten Brände bis Mitte August 2010 bereits über 70.000 Hektar Wald, während die Frankfurter Allgemeine Zeitung dagegen von 20.000 Hektar Wald, Unterholz und Ackerland spricht. Es ist daher davon auszugehen, dass die vom Atlantik her einströmende Luft über der portugiesischen Küste, wie es in den im Abschnitt 4.6 gezeigten Rückwärtstrajektorien erkennbar ist, nicht nur die Brände anheizt, sondern auch viele für Waldbrände typische VOC aufnimmt. Eine Vielzahl von VOC-Emissionen beobachteten Koppmann et al. (1997) aus Messungen an Savannen- und Ackerfeldbränden. Ungefähr 50 % der nachgewiesenen 140 Komponenten identifizierten sie als sauerstoffhaltige und ungesättigte VOC, darunter Aldehyde, Alkohole, Terpene, Ketone, Carbonsäuren, Ester, Ether, Furan und auch Kohlenstoffdisulfid. Eine ähnliche VOC Zusammensetzung bei Biomassenverbrennungsemissionen fanden Holzinger et al. (1999). Sie konzentrierten sich in ihrer Arbeit auf die Analyse von Methanol, Acetaldehyd, Aceton und Formaldehyd. Ihre Ergebnisse zeigen, dass die Höhe der Emissionen der genannten Stoffe stark korreliert mit der Emission von CO. Auch de Gouw et al. (2006) bestätigen die Korrelation der hohen Mischungsverhältnisse von CO zu Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Essigsäure, Methylethylketon, Benzol, Toluol und C_{8,9}-Aromaten in den Rauchfahnen von Waldbränden über Alaska. Weiterhin finden sie ebenfalls positive Korrelationen von CO mit Acetonitril (CH₃CN) und geben diese Substanz als Marker für Biomassenverbrennungsgase enthaltene Luftpakete an. Ein Großteil des in der lokalen Atmosphäre vorhandenen Radikals OH reagiert mit dem durch das bei Waldbränden in großen Mengen freigesetzte CO, wodurch die Konzentration anderer Spurengase durch die verringerte oxidative Leistungsfähigkeit in der Atmosphäre ansteigen kann (Crutzen und Andreae, 1990). Holzinger et al. (2005) beobachteten bei Flugzeugexperimenten über

der östlichen Mittelmeerregion Rauchfahnen von Biomassenverbrennungsemissionen. In den 2 bis 3 Tagen alten Luftmassen fanden sie im Vergleich zu Messungen direkt über Brandgebieten erhöhte Werte von Methanol, Aceton und Peroxyacetylnitrat (PAN). Holzinger et al. vermuten daher die Biomassenverbrennung als signifikante Quelle für sekundär produziertes Methanol, Aceton und PAN. Die atmosphärische Produktion von Methanol durch Methylperoxiradikale wird bei Millet et al. (2008, sowie darin enthaltene Zitate) beschrieben.

5.5.5 Kohlenstoffdisulfid

Kohlenstoffdisulfid (CS_2) wird annähernd zu gleichen Teilen biogen und anthropogen emittiert. Chin und Davis (1993) machen Industrieanlagen für 58% der globalen CS_2 Emission verantwortlich, während der Ozean 34% der Emission beisteuern soll. Als größte Senke geben sie die Oxidation durch das troposphärische OH-Radikal an. Dacey und Zemann (2001) untersuchten die biogenen Ursprünge von CS_2 und benennen als Hauptquelle photochemische Reaktionen in den Ozeanen. Weitere biogene Quellen sind der Boden (Mikroorganismen), Vulkane und Sümpfe. Anthropogene Emissionsquellen stammen aus Abgasen von Automobilen, Schwefelrückgewinnungsprozessen (Khalil und Rasmussen, 1984) und der chemischen Industrie, z. B. bei der Herstellung von Kunstseide oder Cellophanfolie (Weltgesundheitsorganisation, 2000) und der Hydrolyse von Cellulose zu Glucose (Blume, 2008). Des Weiteren ist Kohlenstoffdisulfid in den Abgasen von Braunkohlekraftwerken enthalten (Krautz, 2008) und es entsteht während der Kohlevergasung (Weltgesundheitsorganisation, 2000). Pal et al. (2009) benennen zusätzlich Erdölabbau- und -raffinerieanlagen, Zellstoff- und Papierindustrieanlagen und Biomassenverbrennung (siehe auch Koppmann et al., 1997) als CS_2 Emissionsquellen. Neben dem Teide (Fischer et al., 2008) kommt auch der Eyjafjallajökull als vulkanische Quelle in Betracht, der seit seinem ersten Ausbruch im März 2012 für weiträumige Auswirkungen sorgte. Die von Island kommenden Luftmassen können die spanische Halbinsel binnen 4 bis 5 Tagen erreichen (Sicard et al., 2012). Von den Azoren, die teilweise noch Anzeichen von aktivem Vulkanismus aufzeigen, können Luftmassen bereits nach 2 Tagen ins Messgebiet gelangen (vergleiche HYSPLIT Trajektorie in Abbildung 4.10 auf Seite 92).

5.5.6 Schlussfolgerung unter Einbeziehung eigener Messergebnisse

Dieser Abschnitt bezieht die Resultate eigener Messdaten in die vorangegangenen Überlegungen bezüglich der VOC-Quellen mit ein. Wie gerade geschildert, gibt es unterschiedliche Quellen für anthropogene und biogene Emissionen. Anthropogene Verkehrsemissionen zeichnen sich durch ein erhöhtes Vorkommen der BTEX Komponenten aus, wobei Benzol und Toluol in dieser Gruppe im Allgemeinen die dominierenden Spezies sind. In den vorliegenden Ergebnissen der Messkampagne wurde Benzol in 17 Messungen identifiziert und das $\delta^{13}\text{C}$ Verhältnis ermittelt. Die geringen Signalthöhen aller Benzolmessungen erlaubten jedoch keine konkrete Bestimmung des Mischungsverhältnisses. Basierend auf den Kalibrations-

messungen kann jedoch eine Obergrenze für das Benzolmischungsverhältnis von 25 pptV angegeben werden. Dies ist wenig, wenn man die Vorkommen der anderen Substanzen Toluol, Ethylbenzol und Xylol zum Vergleich heranzieht. Mischungsverhältnisse von über 100 pptV Toluol und ca. 50 pptV Ethylbenzol und Xylol legen einen eindeutigen Einfluss anthropogener Quellen nah. Proben mit 10 pptV Toluol oder weniger sprechen nach Heiden et al. (1999) und Helmig und Arey (1992) eher für unbelastete Luftmassen. In diesen Proben findet sich auch β -Pinen, was die Annahme von biogenen Quellen unterstützt.

Beinahe durchgängig liegen Hinweise für anthropogen geprägte Proben vor. Besonders auffällig sind dabei die vorhandenen Kombinationen von Alkoholen, Aldehyden und Ketonen, wie sie in Benzin und Diesel, inklusive deren Zusatzstoffen und motorischen Verbrennungsprodukten, zu finden sind. Besonders hervorzuheben sind an dieser Stelle die gefundenen hohen Mischungsverhältnisse von Acetaldehyd, Methanol und Ethanol. Die aus den Proben ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse von Ethanol liegen im Bereich der C3-Pflanzen. Dies deckt sich mit den zu erwartenden Messwerten der in Europa typischerweise zur Bio-kraftstoffgewinnung genutzt Pflanzensorten Weizen, Gerste und Rüben, die der Gruppe der C3-Pflanzen angehören. Die gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Acetaldehyd, Butanal und MEK weisen niedrigere Werte auf als die von Ethanol. Diese Messwerte unterstützen die These, dass es sich bei den genannten Stoffen Acetaldehyd, Butanal und MEK um Abbauprodukte von Ethanol aus der motorischen Verbrennung und atmosphärischen Umsetzung handelt. Die an nahezu jedem Ort gefundenen Vorkommen von 2,3-Butandion, welches ein Abbauprodukt von *o*-Xylol oder 1,2,4-Trimethylbenzol mit OH ist (Yu et al., 1997) und nur eine photolytische Lebensdauer von einer Stunde hat (Atkinson, 2000), zeigen, dass Luftmassen mit anthropogenen Anteilen räumlich weit verbreitet sind und kontinuierlichen atmosphärischen Abbauprozessen unterliegen.

Eine weitere Auffälligkeit ist der ebenfalls beinahe durchgängig messbare Anteil von Kohlenstoffdisulfid und seine isotopische Unterteilung in zwei Häufungspunkte. Wie bereits in Abschnitt 5.5.5 beschrieben, wird CS_2 bei der Verstromung und Kohlevergasung von Braunkohle freigesetzt. Ein großes spanisches Braunkohlekraftwerk, mit einem markanten 343 m hohen Schornstein, befindet sich in der Nähe von Teruel. Ein weiteres Wärmekraftwerk, welches ebenfalls Braunkohle verbrennt und mit einem 356 m hohen Schornstein ausgestattet ist, steht und arbeitet in Puentes de García Rodríguez im galicischen Norden Spaniens. Neben diesen und weiteren Quellen der chemischen Industrie müssen auch biogene Emissionen des Ozeans, von Vulkanen (insbesondere des Eyjafjallajökull) und Biomassenverbrennung durch Waldbrände berücksichtigt werden. Das von Koppmann et al. (1997) bei der Biomassenverbrennung beobachtete Substanzspektrum ist in weiten Teilen identisch mit den bei der VERDRILLT Kampagne beobachteten Spezies. Gerade die Beobachtung der zwei isotopischen Häufungspunkte von CS_2 legen unterschiedliche Quellen mit sich unterscheidenden Isotopenzusammensetzungen nahe.

6 Zusammenfassung

Für die Analyse von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope $\delta^{13}\text{C}$ in VOC wurde die Entwicklung einer Messmethode für großvolumige Luftproben mittels GC-C-IRMS/MS vorangetrieben. Zum ersten Mal wurden die Einflüsse der druck- und gasflussabhängigen Möglichkeiten der Probenübergabe vom thermischen Desorptionssystem auf das Kaltaufgabesystem experimentell untersucht. Dabei konnte ein Zusammenhang zwischen Trägergasfluss und Signalintensität aufgezeigt werden, der gegenläufig für tief- und hochsiedende VOC ist. Das thermische Desorptionssystem wurde derart umgebaut, dass ein vollständiges und vom restlichen System abgekoppeltes Ausheizen möglich geworden ist. Insbesondere wird so eine Beeinflussung der chromatographischen Analyse durch zuvor aus dem Probenstrom entferntes Wasser verhindert. Zudem wurde unter der Verwendung des dynamischen Gasmischsystems ein Verfahren zur Bestimmung der Volumenmischungsverhältnisse der untersuchten VOC im Bereich weniger pptV bis einigen ppbV umgesetzt.

Des Weiteren wurde die Entwicklung des arbeitsgruppeninternen Softwarepaketes Peaks zur automatisierten Analyse chromatographischer Daten fortgeführt. Die Implementierungen sind speziell für GC-C-IRMS Chromatogramme ausgelegt und umfassen u. a. Verbesserungen in der Datenglättung, der Normpeakkandidatenauswahl, der Normpeakerzeugung mittels Hauptkomponentenanalyse und nicht zuletzt die Berechnung der Isotopenverhältnisse aus den Signalen der separierten Messkanäle. Die verallgemeinerte Anwendung der Software auf Chromatogramme anderer Quellen ist denkbar.

Die während einer Feldkampagne in Spanien in unterschiedlichen Höhenstufen und über unterschiedlichen Geländeformationen und Vegetationen gewonnenen atmosphärischen Luftproben wurden im Labor der Atmosphärenphysik an der BUW analysiert. Den Schwerpunkt bildete die Bestimmung der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in VOC. Diese Bestimmung gelang bei 22 VOC aus der Probengesamtheit, welche insgesamt 36 identifizierte Substanzen umfasst. Zusätzlich konnte für ausgesuchte VOC das Mischungsverhältnis durch Vergleich mit kalibrierten Messungen eines zertifizierten Standards über das dynamische Gasmischsystem ermittelt werden. Die mit dem größten Mischungsverhältnis dominieren-

den Spezies waren Acetaldehyd mit einem höchsten Wert von $(15,7 \pm 0,3)$ ppbV und Methanol mit $(8,7 \pm 0,3)$ ppbV. Ebenso gelang für einige Substanzen die Bestimmung des photochemischen Alters in verschiedenen Höhenstufen. Für Toluol ergab sich das mittlere photochemische Alter zu $(2,5 \pm 0,5)$ Tagen und liegt damit im Bereich der bekannten mittleren atmosphärischen Lebenszeit.

Die gefundenen Ergebnisse der Isotopenuntersuchung aller VOC liegen in einem nahezu 50 ‰ umspannenden $\delta^{13}\text{C}$ -Wertebereich. Die bestimmten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Chlormethan, i-Butan, Methanol, Ethanol, Aceton, Benzol, n-Pentanal, Toluol, n-Hexanal und Ethylbenzol überschneiden sich mit den bereits bekannten Wertebereichen der verfügbaren Literaturdaten. Die in dieser Arbeit gemessenen $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnisse von Acetaldehyd, Fluortrichlormethan, n-Pentan, Methylethylketon, m-/p-Xylol und β -Pinen erweitern die Spanne der bereits vorhandenen Literaturwertbereiche. Nicht zuletzt bilden die hier bestimmten Isotopenverhältnisse für Fluortrichlormethan, Methylethylketon, n-Pentanal, n-Hexanal und β -Pinen die zweiten bekannten Datensätze. Die beobachteten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Acetaldehyd, $(-44,5 \pm 1,3)$ ‰, und Methylethylketon, $(-36,9 \pm 2,5)$ ‰, sind kleiner als die bisher bekannten Datenwerte. Die gemessenen n-Butan $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, $(-36,8 \pm 4,6)$ ‰, schließen eine zuvor vorhandene Lücke in den Literaturdaten.

In dieser Arbeit gelang erstmals die Bestimmung von $\delta^{13}\text{C}$ Isotopenverhältnissen für atmosphärische Vorkommen von Kohlenstoffdisulfid mit den beiden Häufungspunkten bei $(-33,3 \pm 3,3)$ ‰ und $(-11,3 \pm 2,5)$ ‰, 2,3-Butandion mit $(-27,5 \pm 3,0)$ ‰, n-Butanal mit $(-39,5 \pm 3,2)$ ‰, Methylacetat mit $(-32,2 \pm 3,2)$ ‰ und Isopropanol mit $(-22,8 \pm 3,8)$ ‰. Für die genannten Substanzen existieren hinsichtlich ihres $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in atmosphärischen Proben bislang keine Literaturdaten.

Die aus der Feldkampagne gewonnenen höhenabhängigen Isotopenverhältnisse eignen sich als Inputdatensatz und Stützwerte für kleinskalige meteorologische Simulationsmodelle. Die Methodik der Isotopenverhältnisbestimmung in VOC kann so einen relevanten Beitrag zum Verständnis der Ausbreitung atmosphärischer Spurengase leisten, sowie zu Erkenntnissen von atmosphärischen Mischungsprozessen und photochemischen Abbaureaktionen beitragen.

7 Danksagung

Mein Dank gilt Prof. Ralf Koppmann, der mir die Möglichkeit zur Erstellung dieser Arbeit gab und seine Leidenschaft und Begeisterung für die Atmosphärenphysik auf mich übertrug.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Marc Krebsbach, der mir immer als Ansprechpartner zur Seite stand, gewissenhaft mit mir Fragestellungen den Versuchsaufbau betreffend diskutierte und mir den Umgang mit IDL nahebrachte.

Ebenso möchte ich mich bei Dr. Holger Spahn bedanken, mit dem ich im Büro und im Labor zusammenarbeitete und von dessen Erfahrungen im Umgang mit dem Versuchsaufbau ich profitieren konnte.

Auch möchte ich bei all den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik bedanken, die mir in technischen, verwaltungsrelevanten und computerbasierten Problemen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Desweiteren danke ich allen bei der VERDRILLT Kampagne beteiligten Kooperationspartnern für ihre Mitarbeit und Unterstützung.

Für ihren Beistand während der Erstellung dieser Arbeit möchte ich mich von Herzen bei Mareike Lange bedanken.

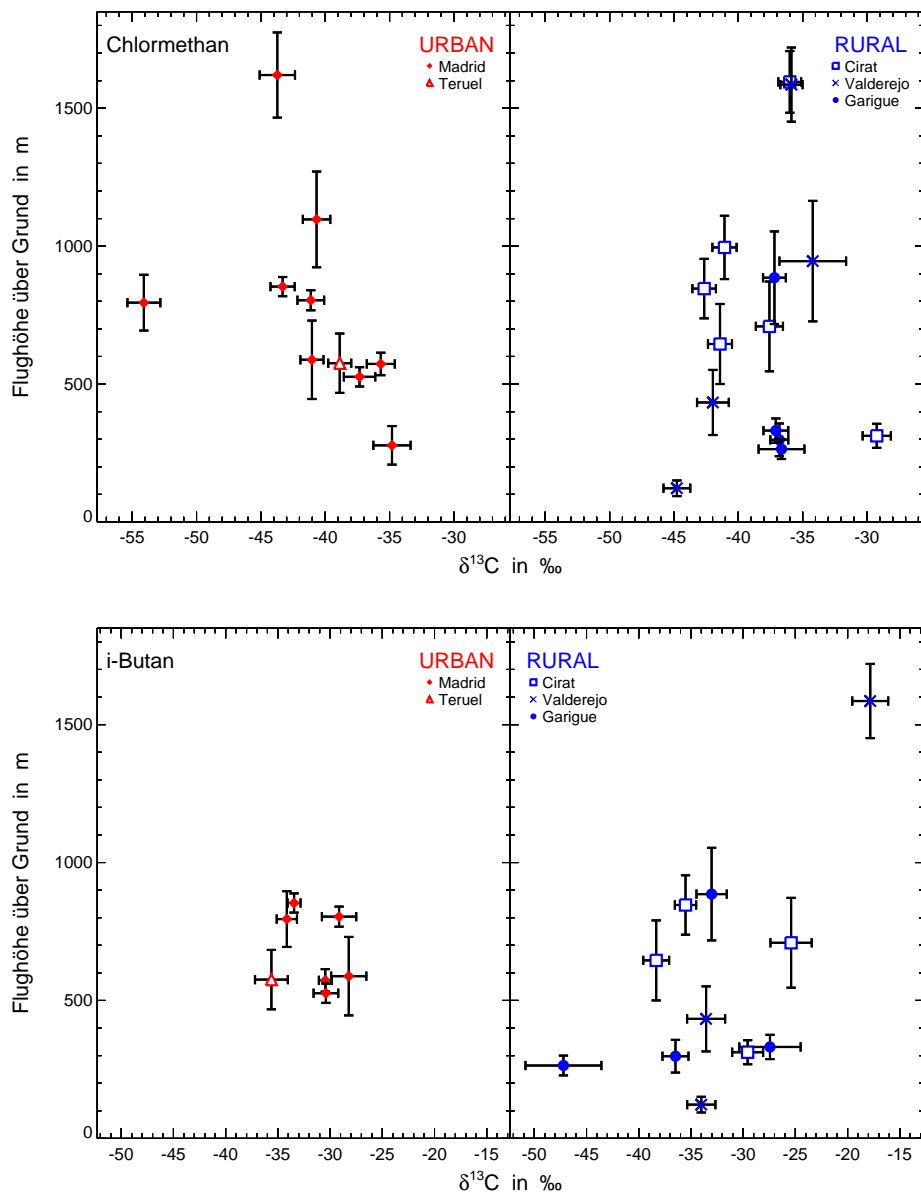
Zuletzt möchte ich all den Lesern meines Manuskripts für ihre Mühen und konstruktive Kritiken danken. Insbesondere gilt mein Dank Petra Lange, die sich ohne jede Vorkenntnisse auf diesem Gebiet durch das Skript arbeitete.

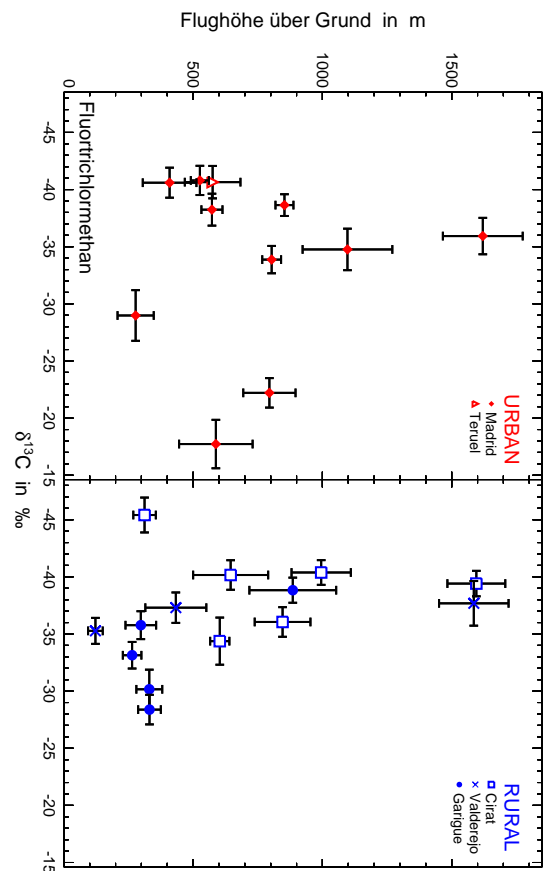
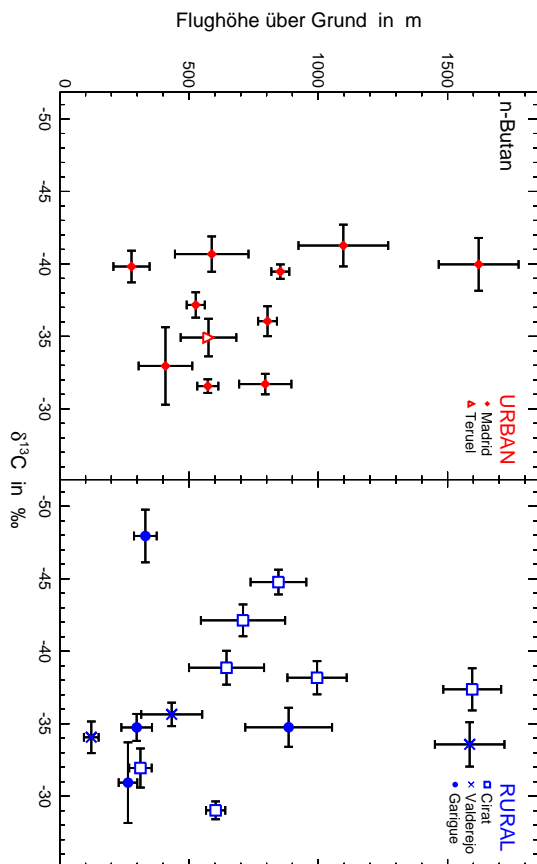
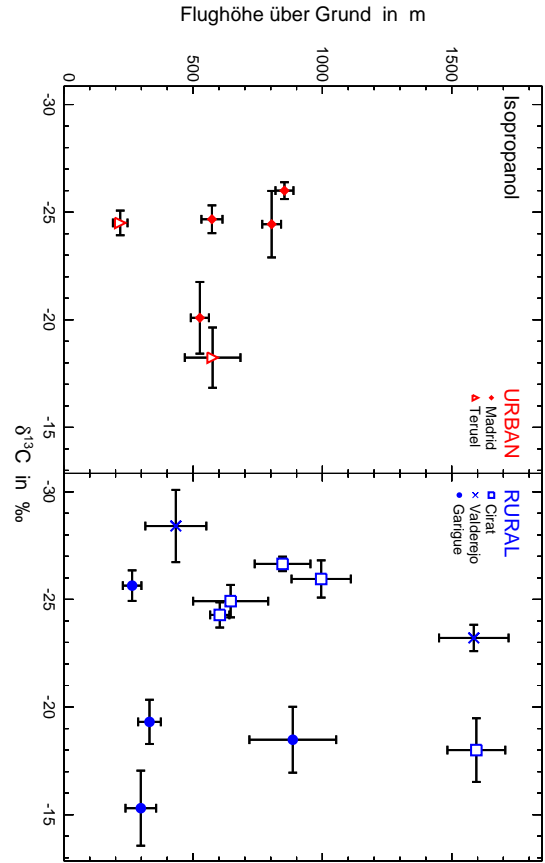
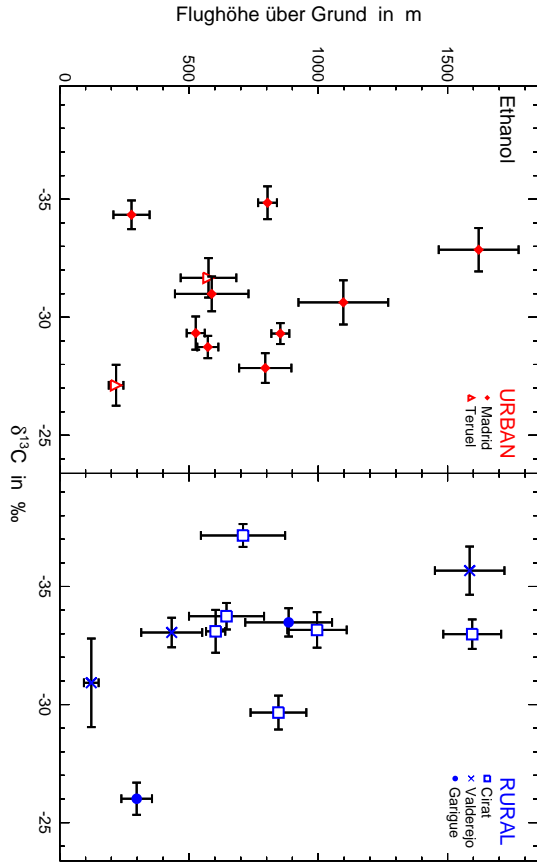
Meinen lieben Eltern gilt mehr als nur ein bloßer Dank. Ihre liebevolle und vielfältige Unterstützung während meines Studiums und der Promotion bleibt unvergessen.

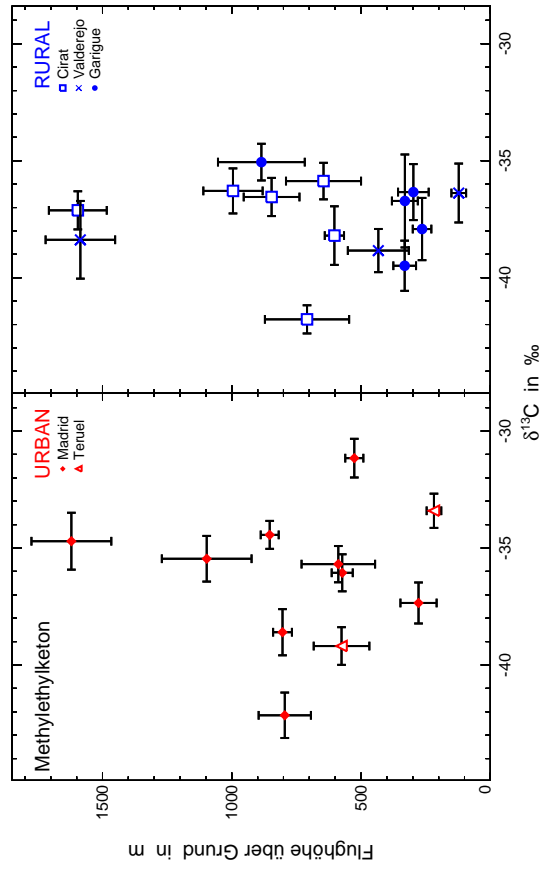
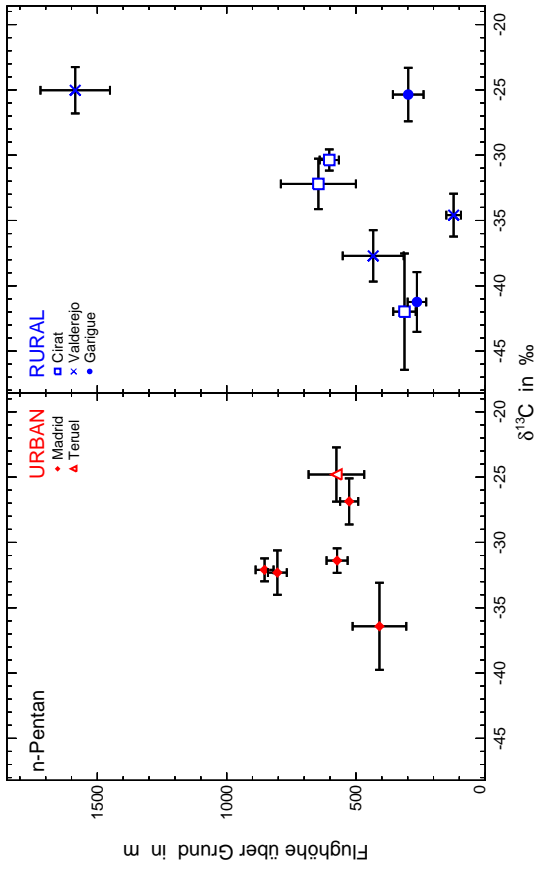
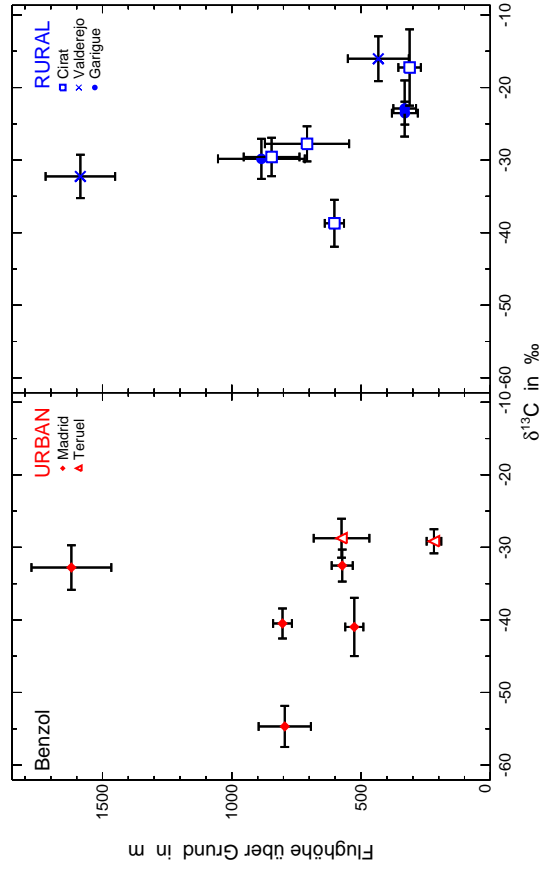
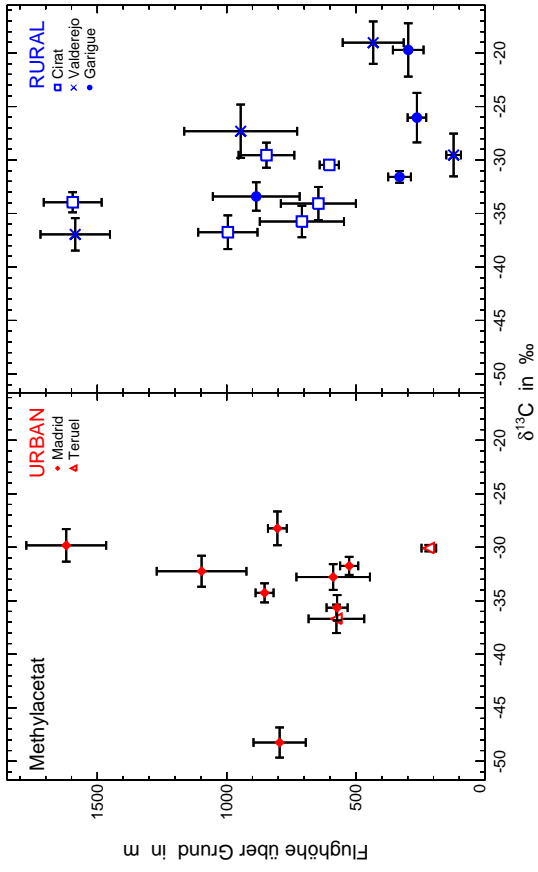
Der Autor bedankt sich ausdrücklich bei den NOAA Air Resources Laboratorys (ARL) für die Bereitstellung des HYSPLIT Transport- und Dispersionsmodells und/oder der READY Webseite (<http://www.arl.noaa.gov/ready.php>), die in dieser Arbeit Verwendung fanden.

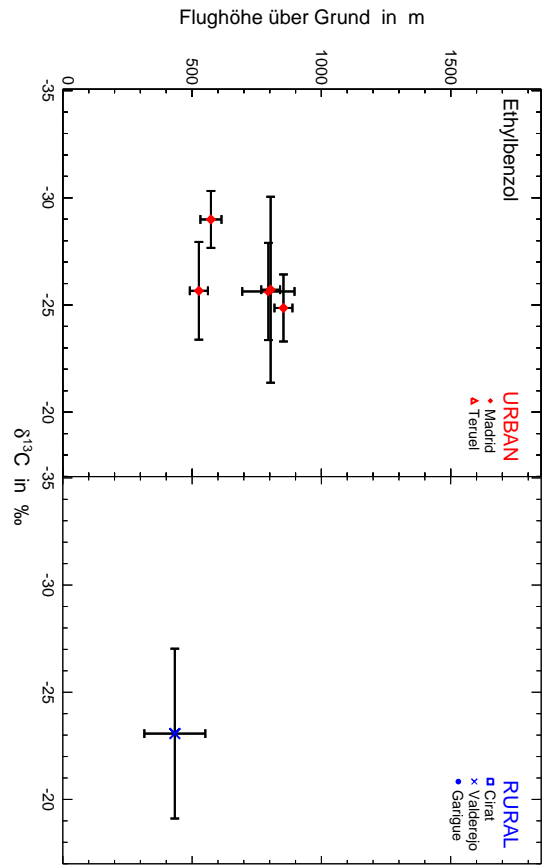
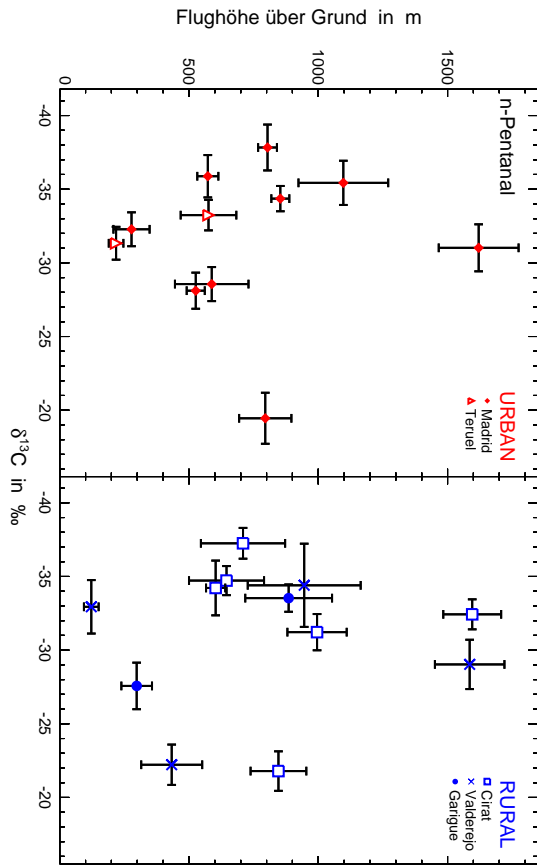
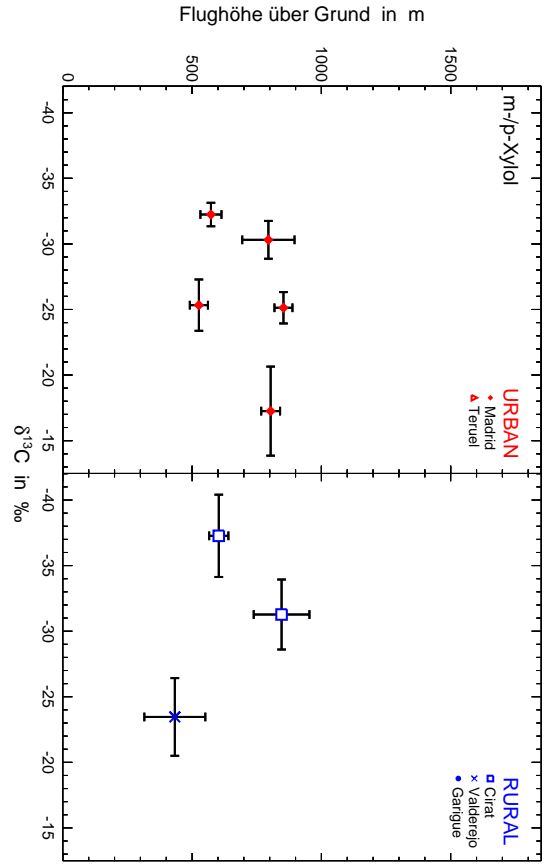
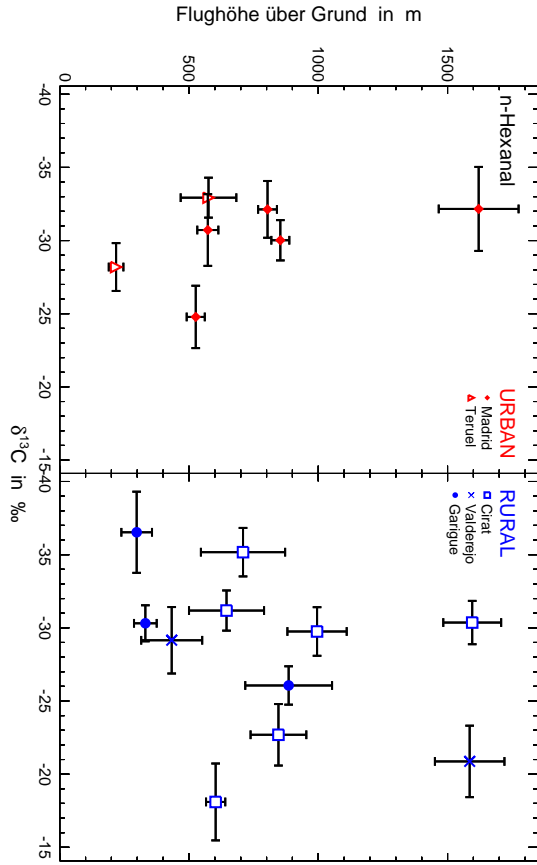
Die NCEP-Reanalysis 2 Daten wurden bereitgestellt von der Physical Sciences Division, Earth System Research Laboratory, NOAA, Boulder, Colorado, USA, auf ihrer Webseite <http://www.esrl.noaa.gov/psd/>.

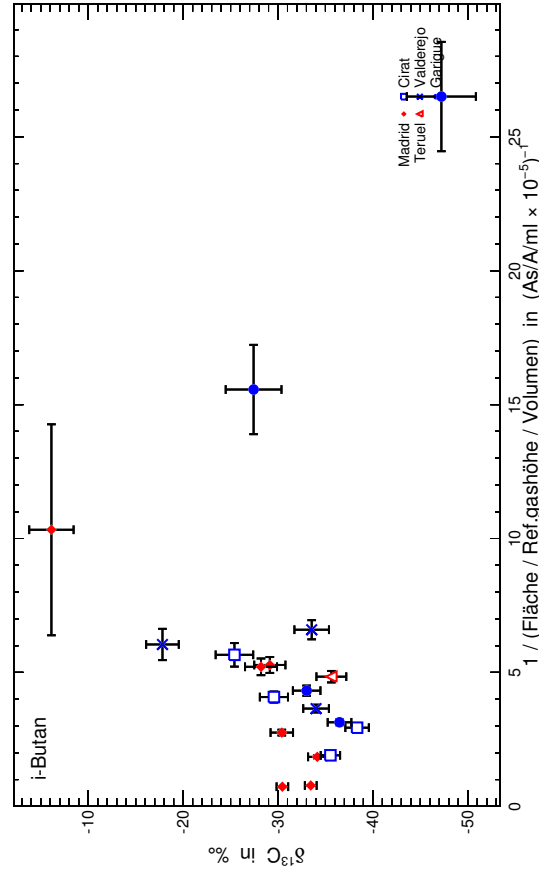
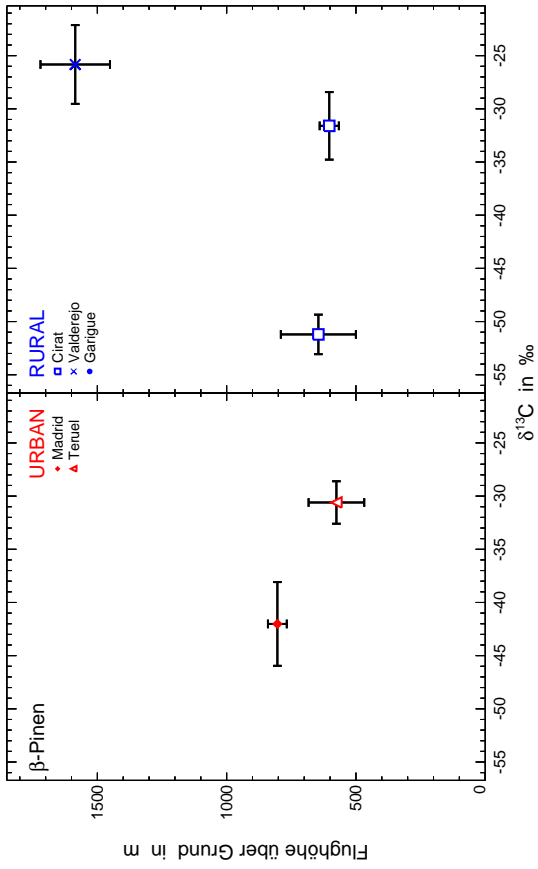
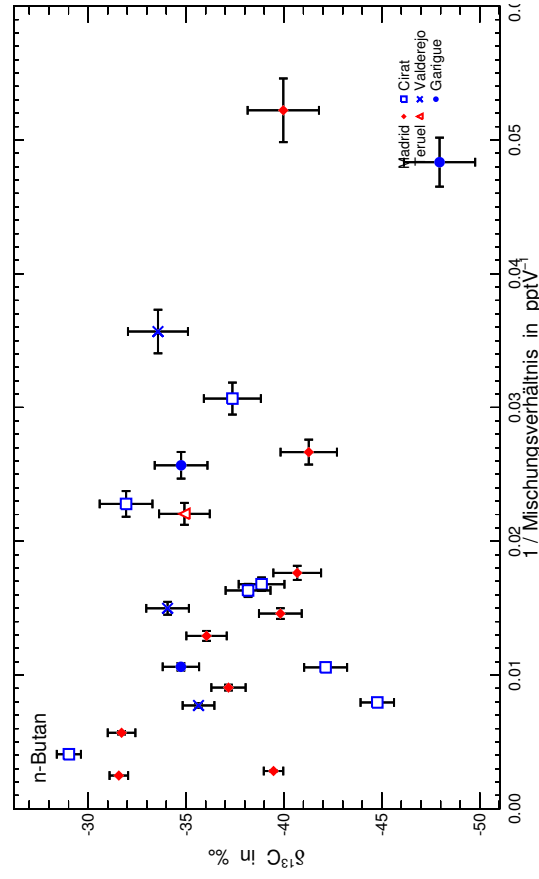
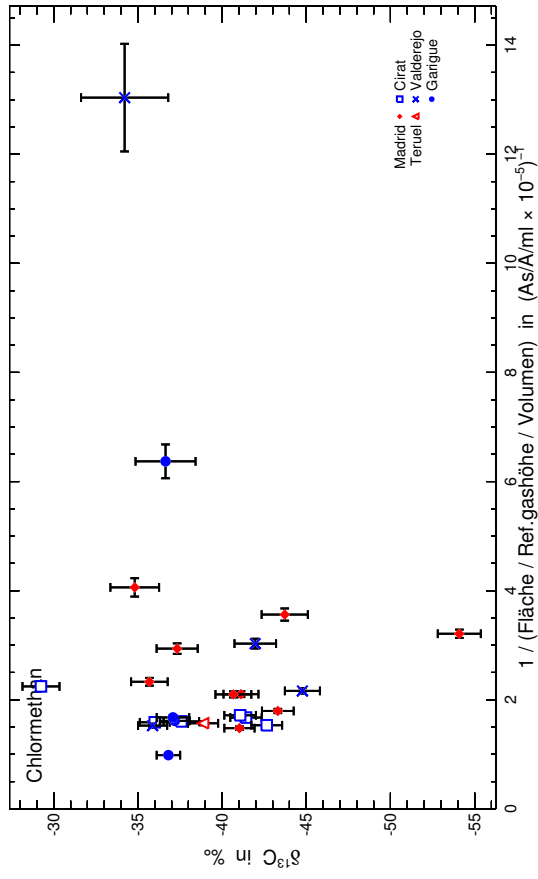
A Grafiken der Messergebnisse

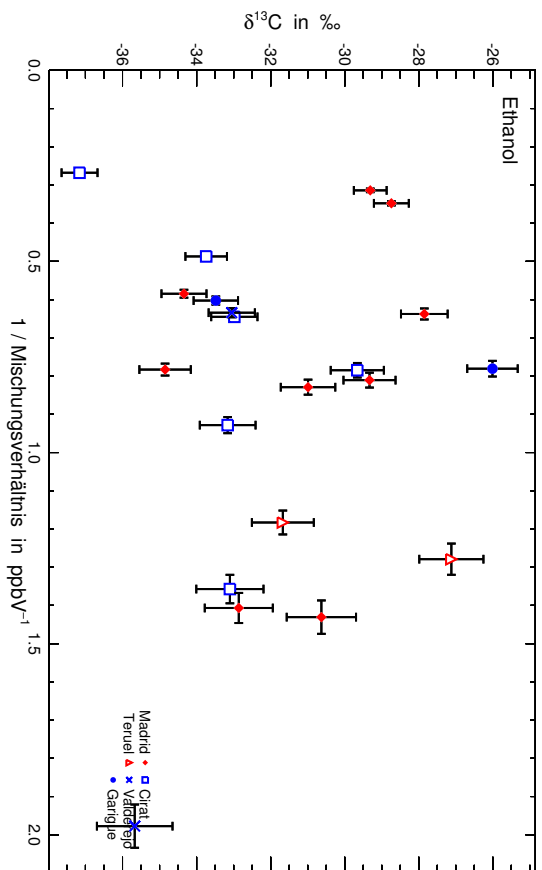
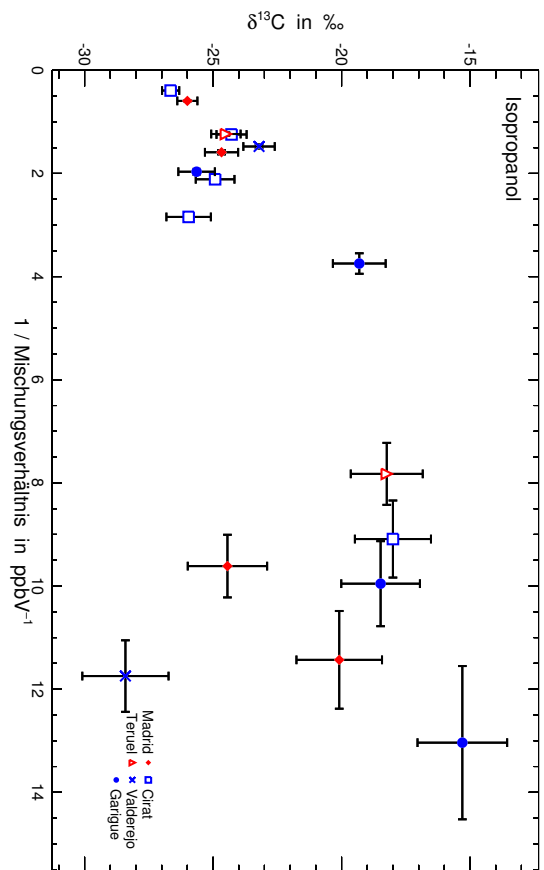
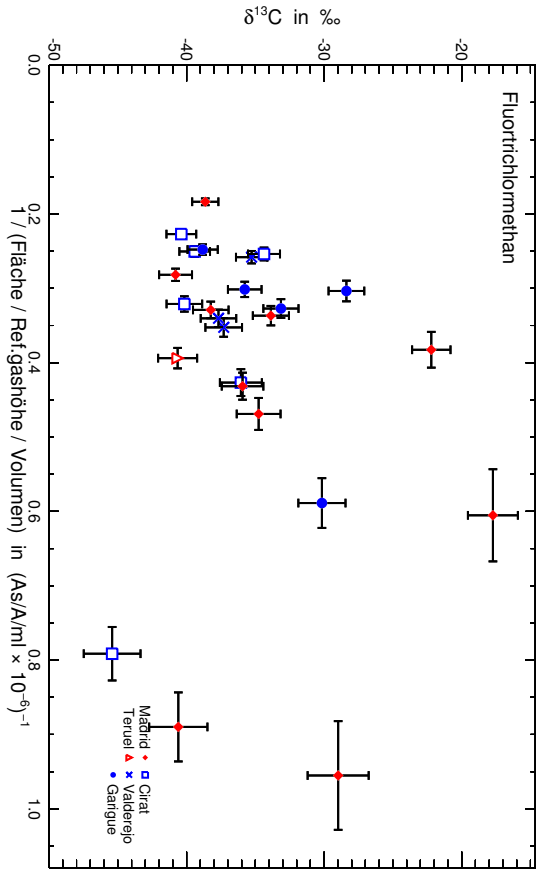
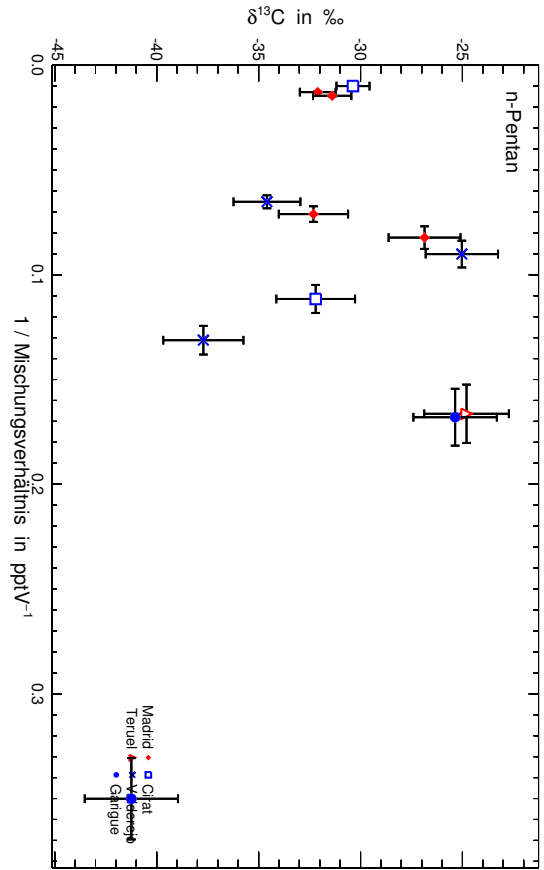


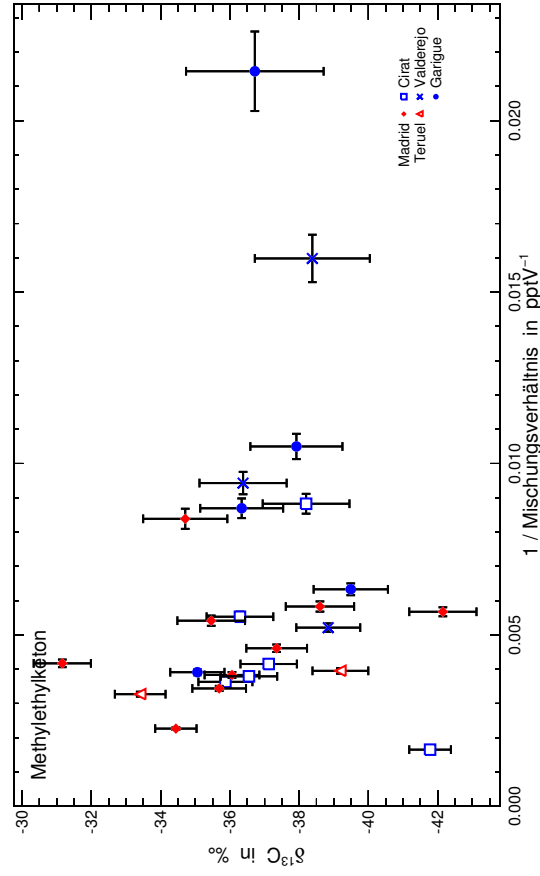
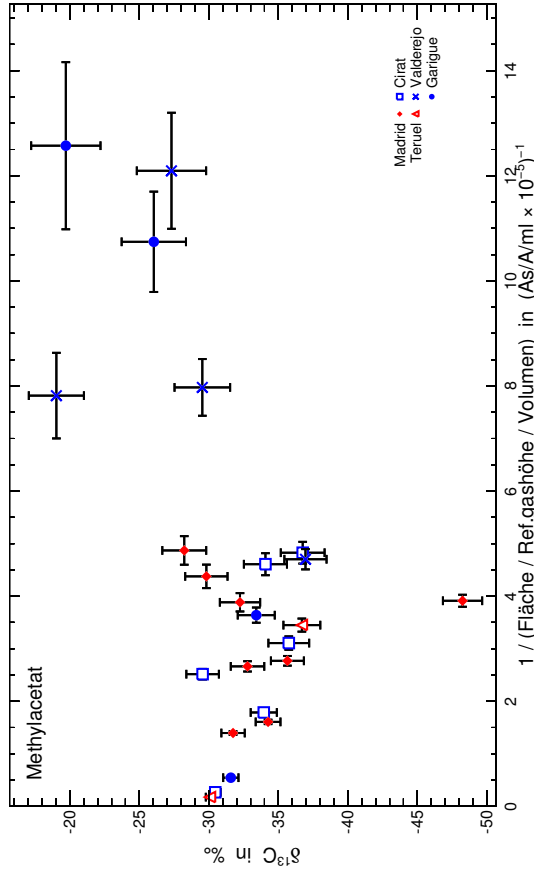
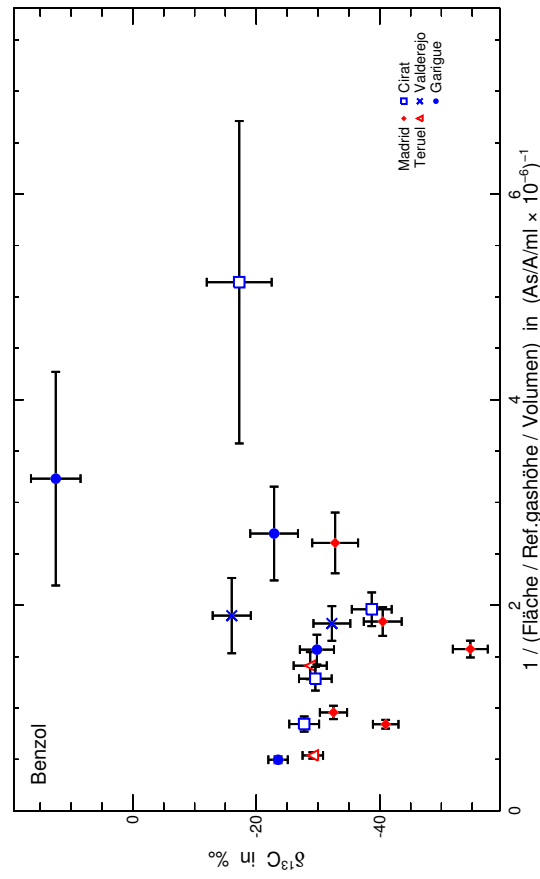
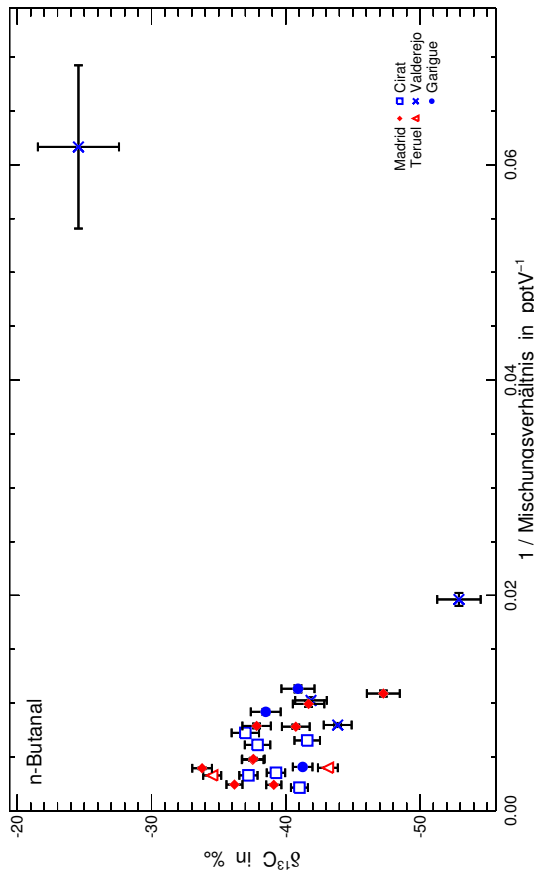


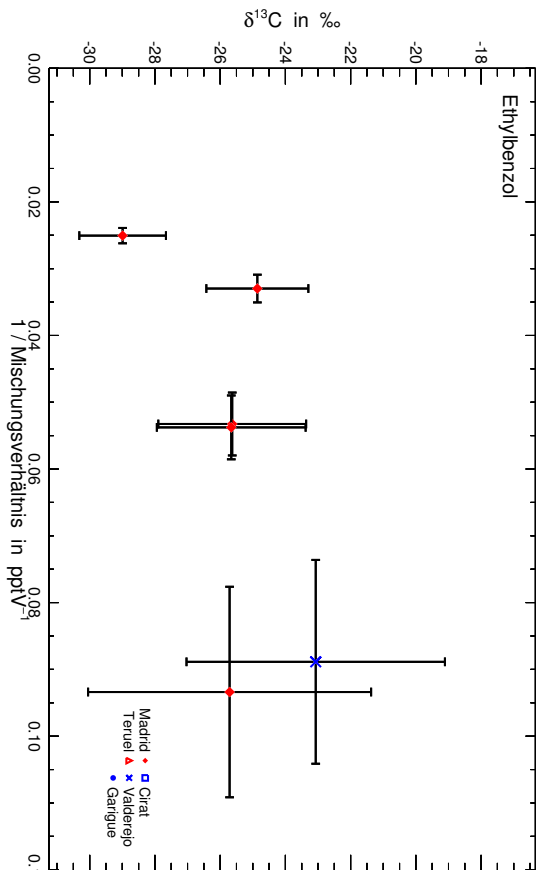
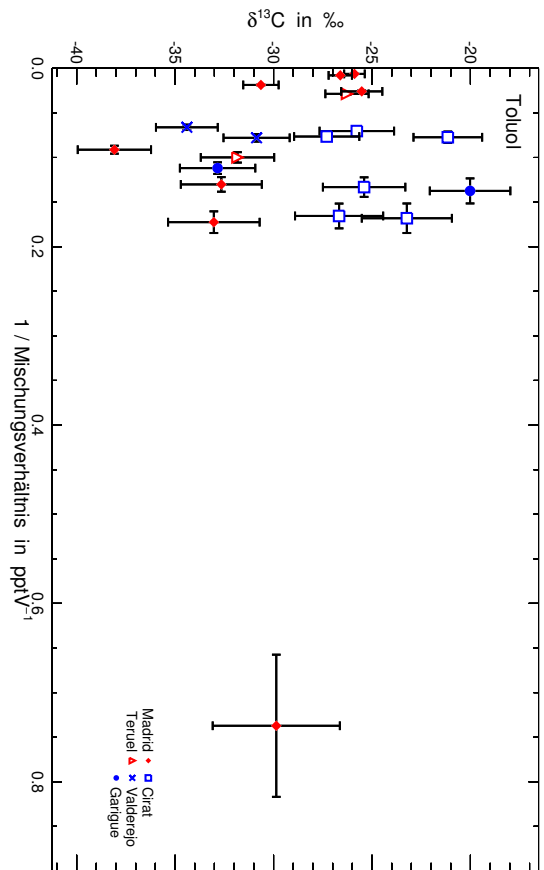
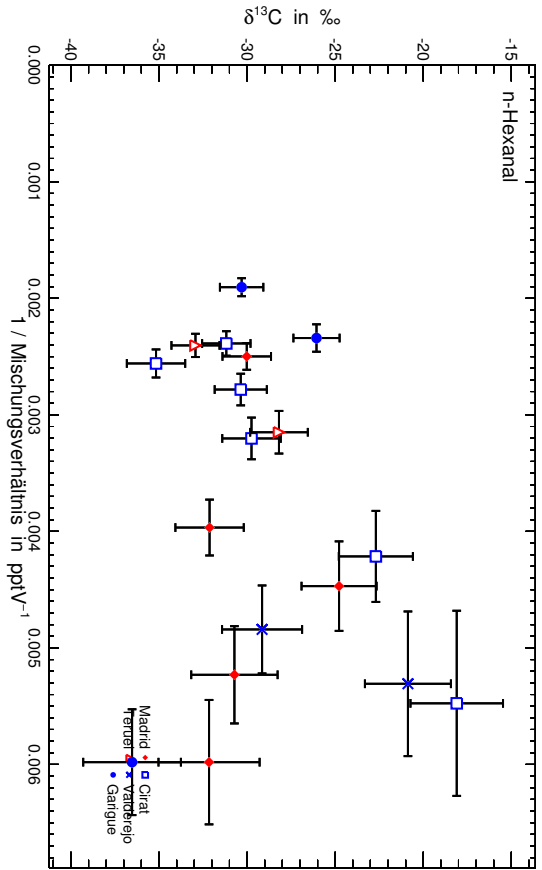
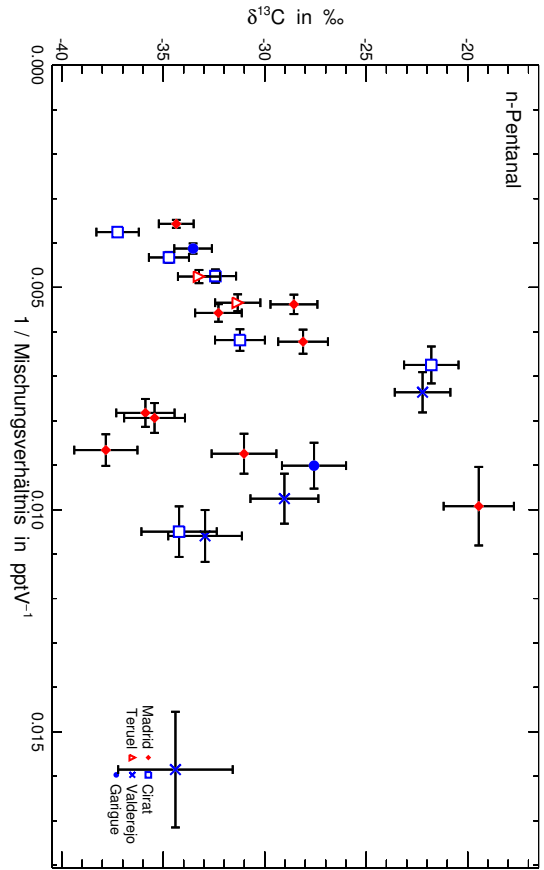


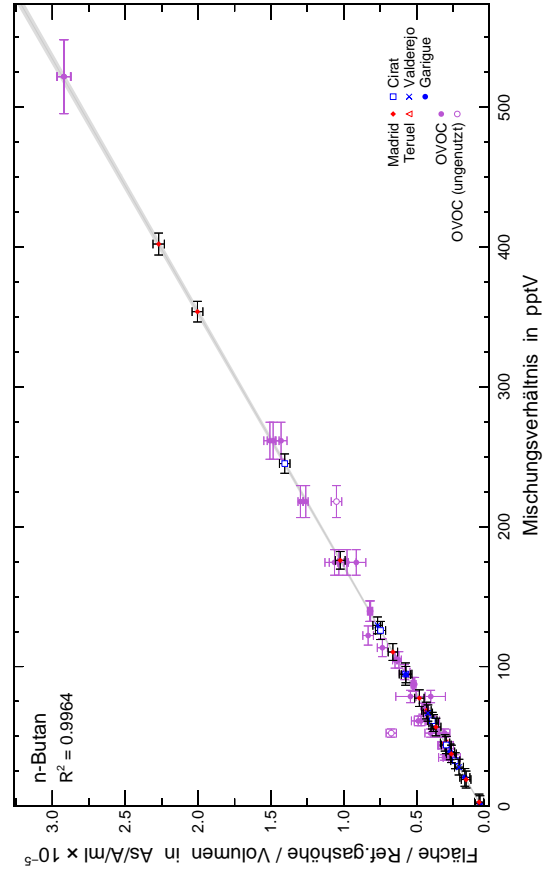
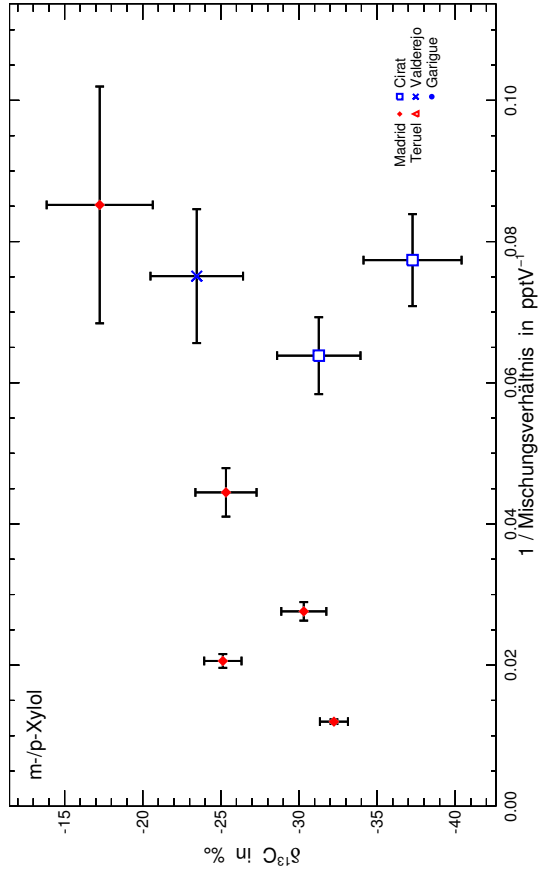
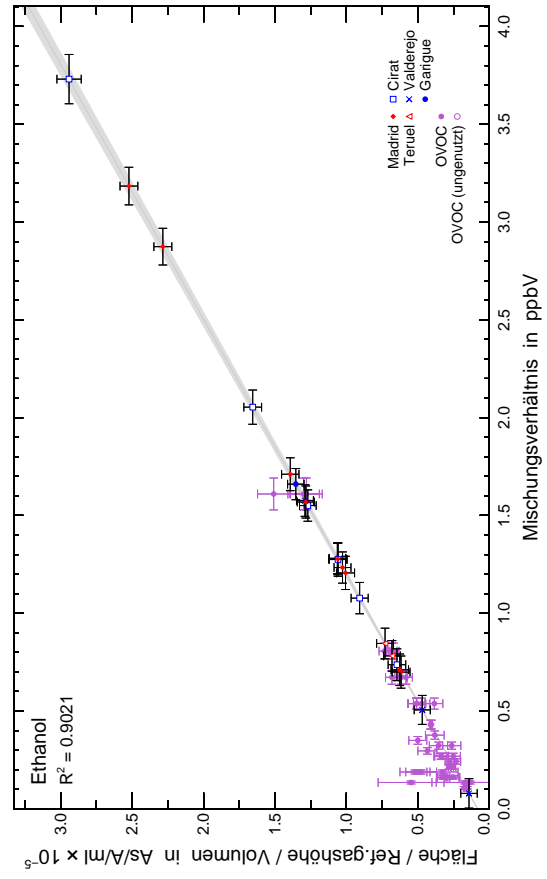
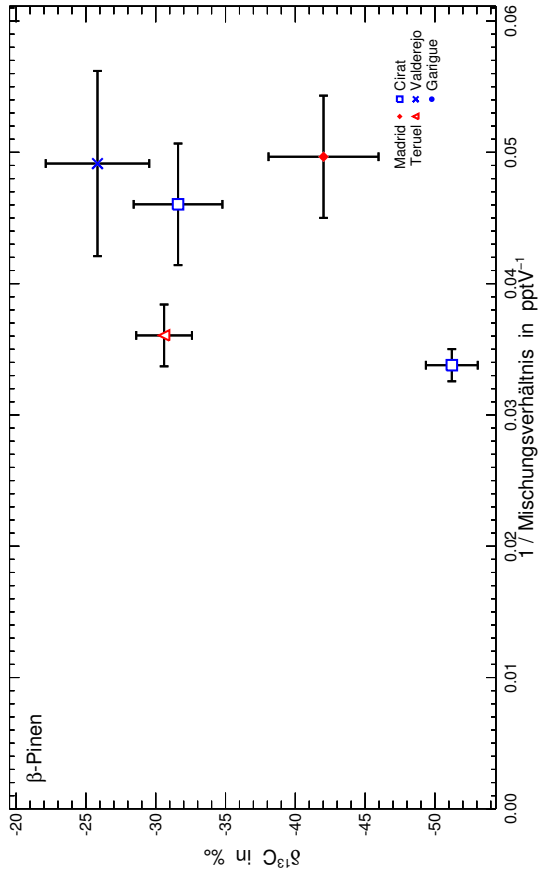


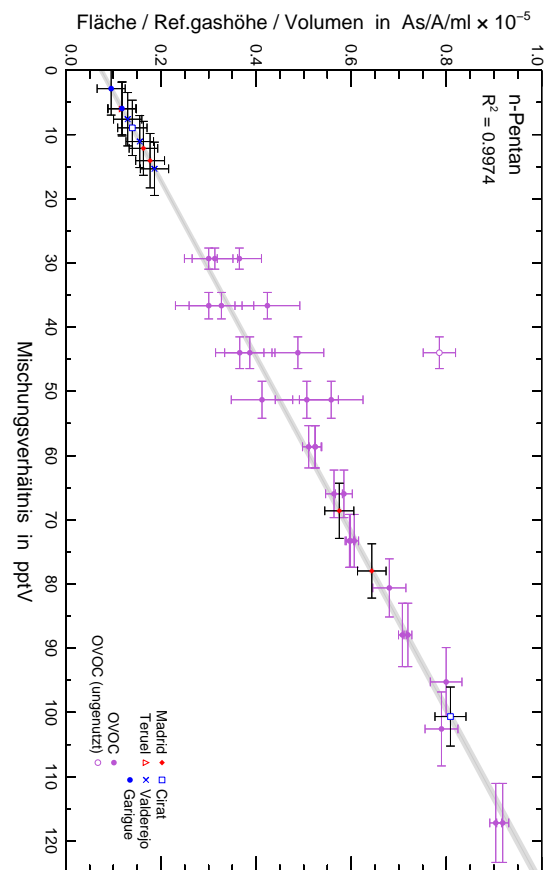
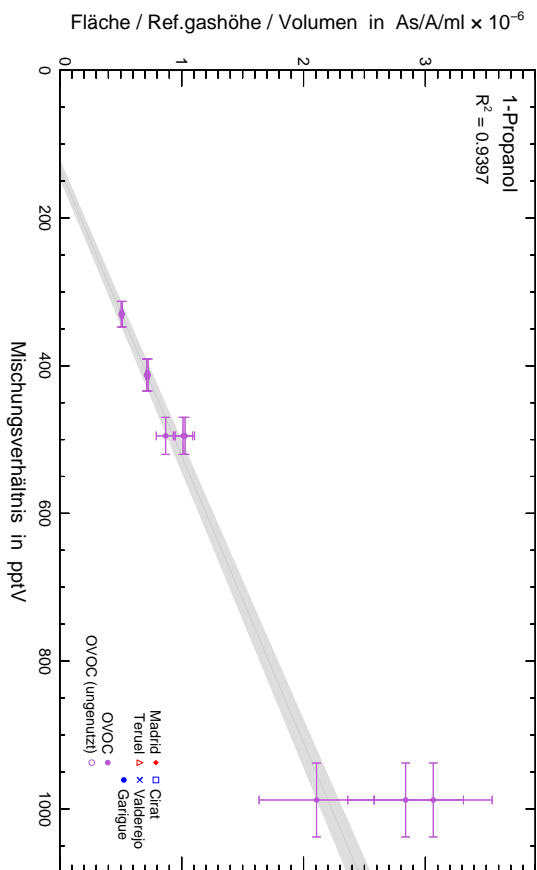
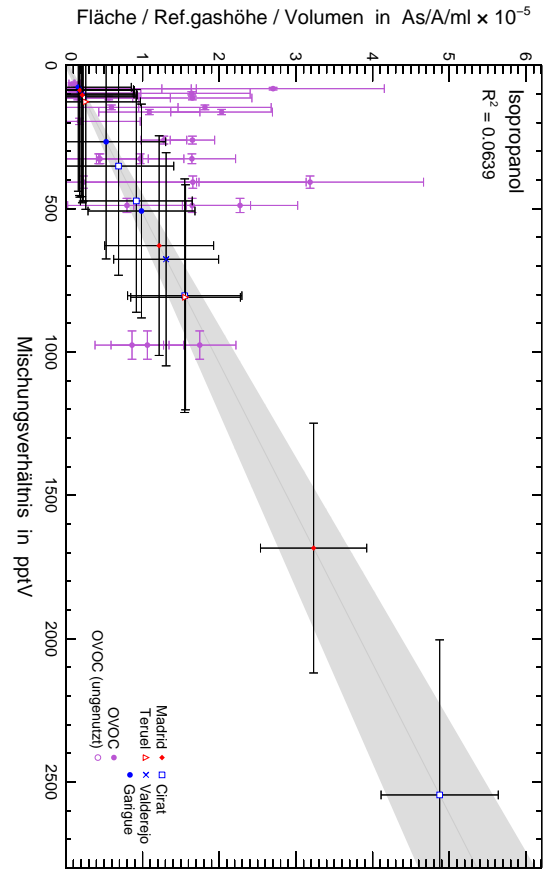
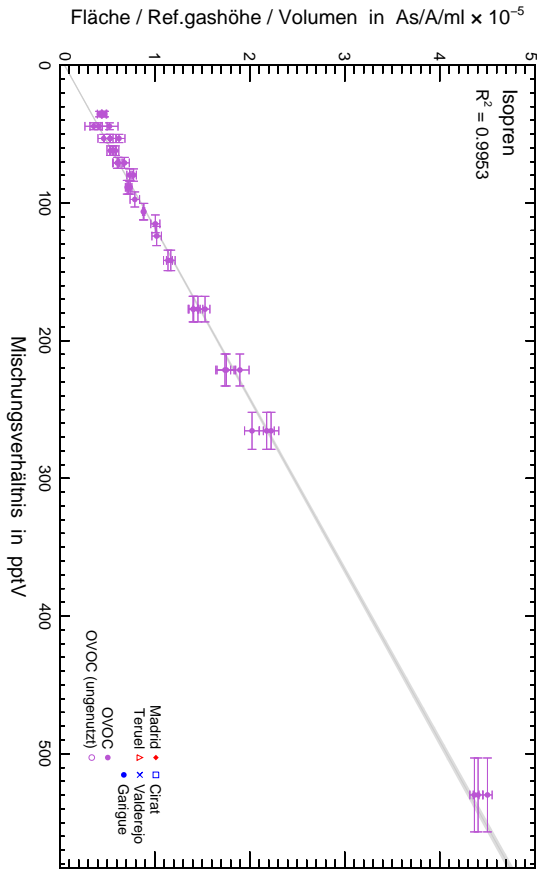


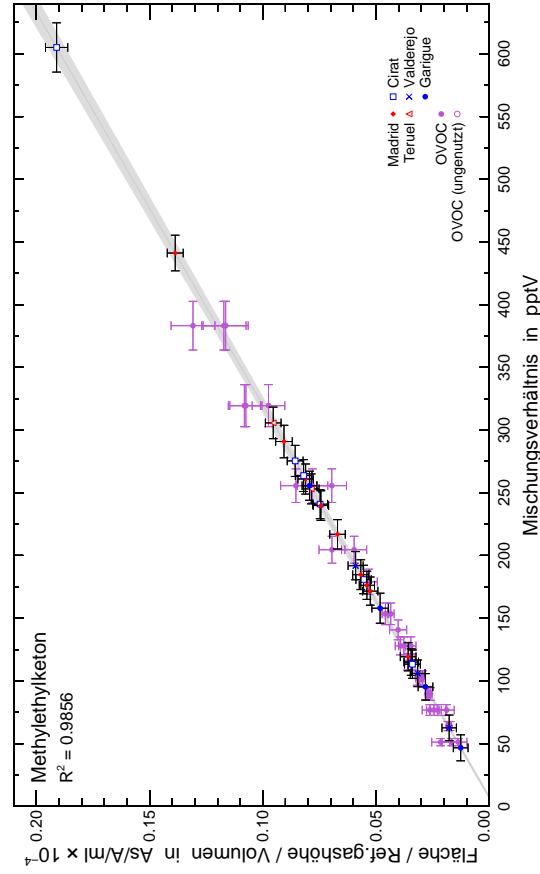
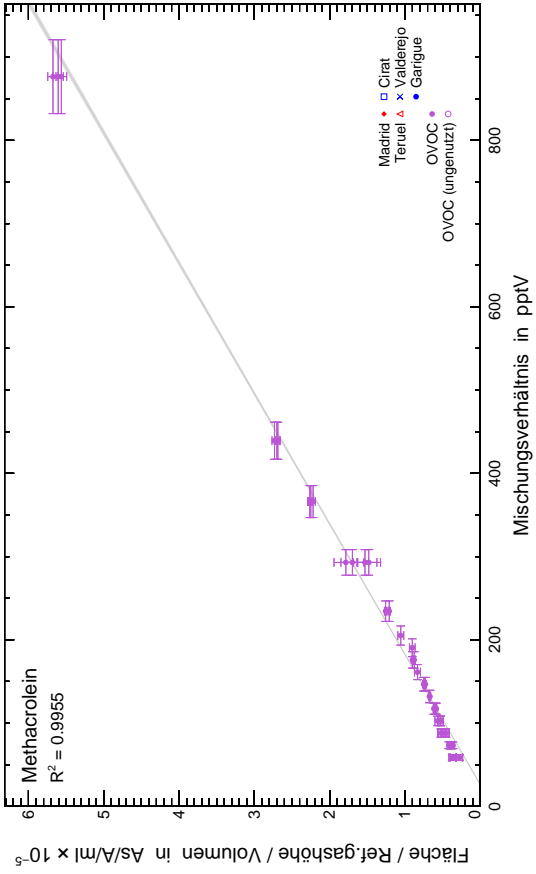
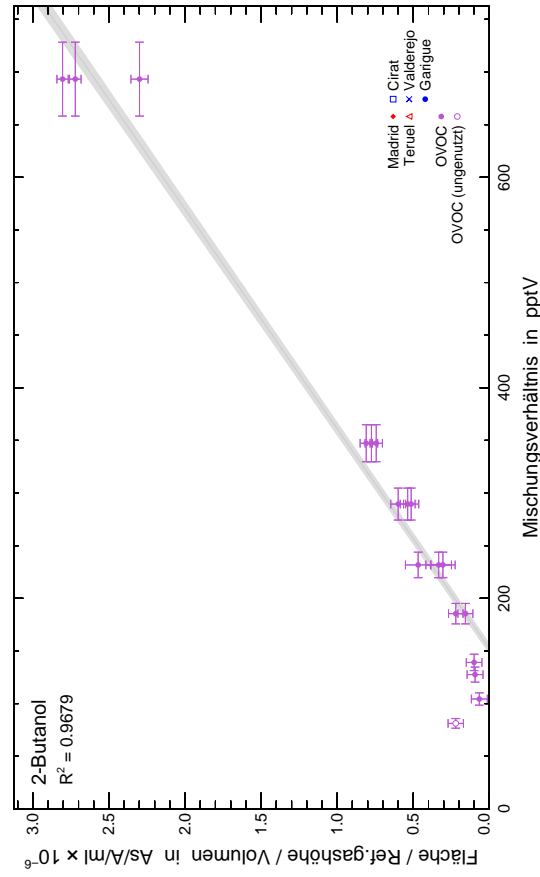
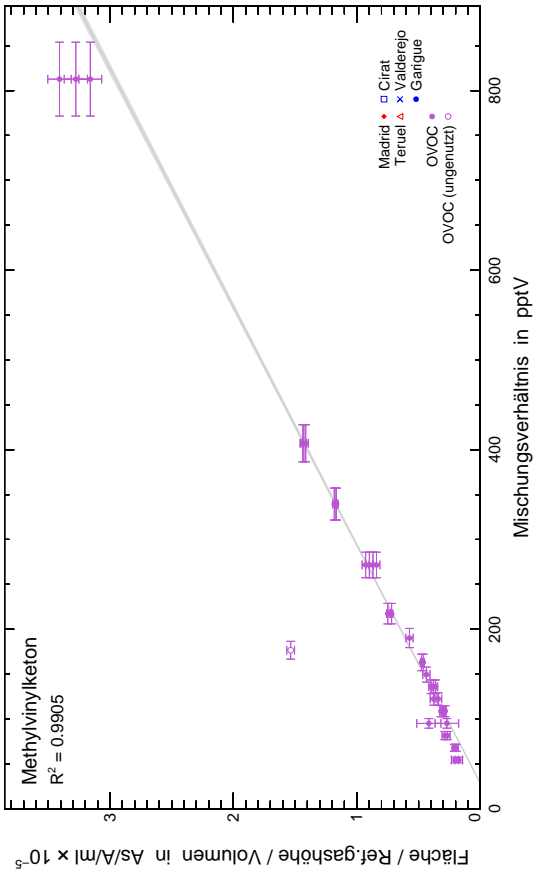


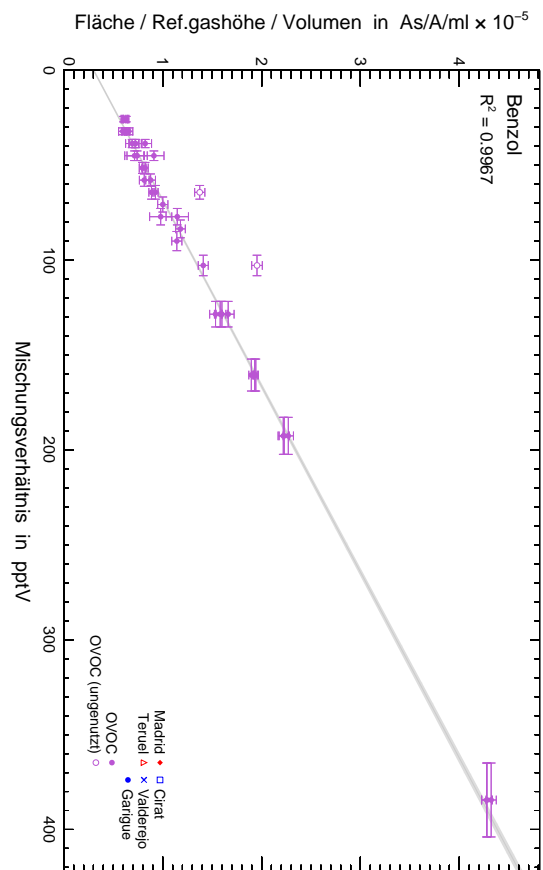
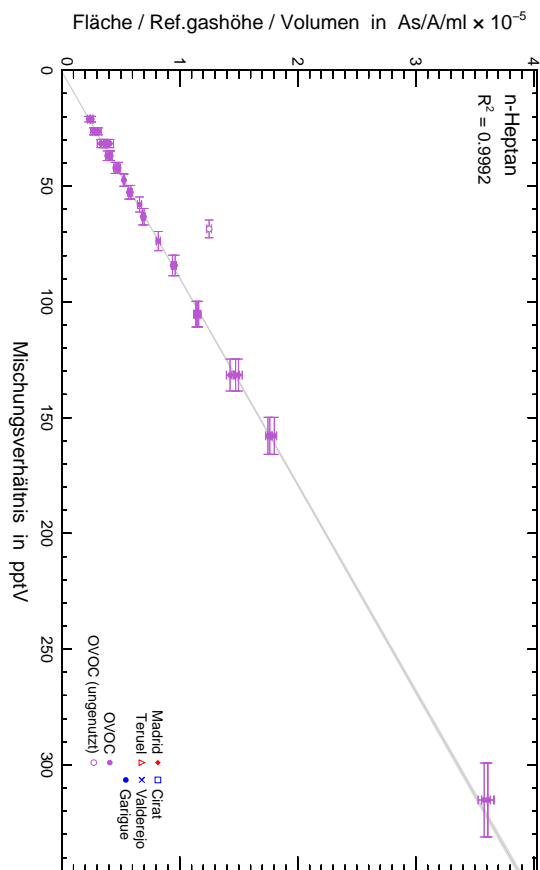
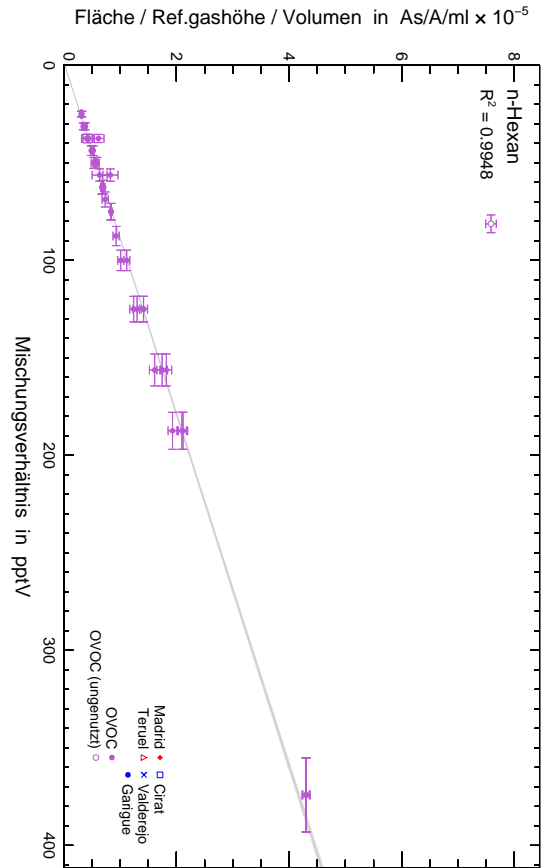
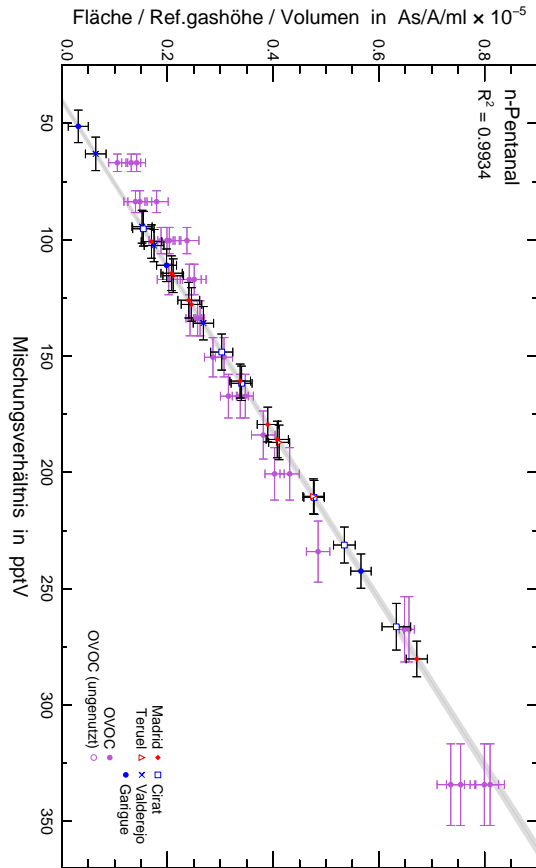


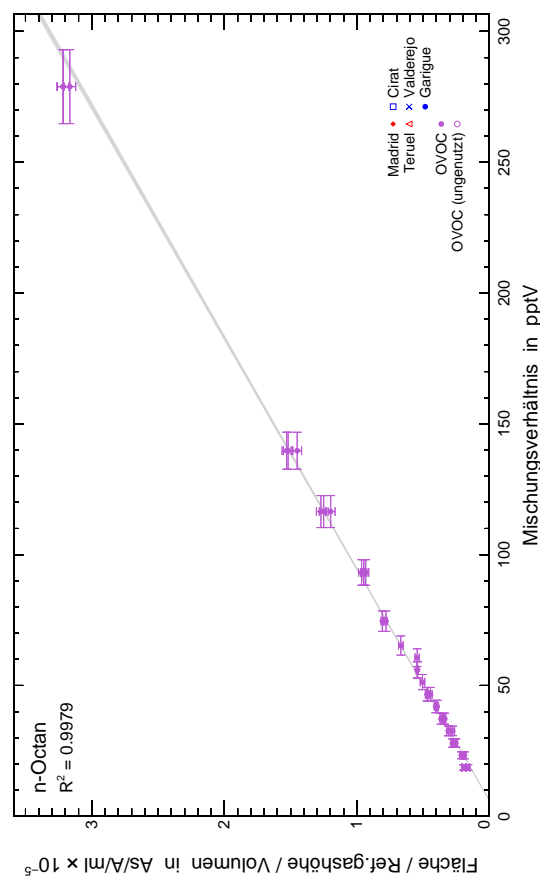
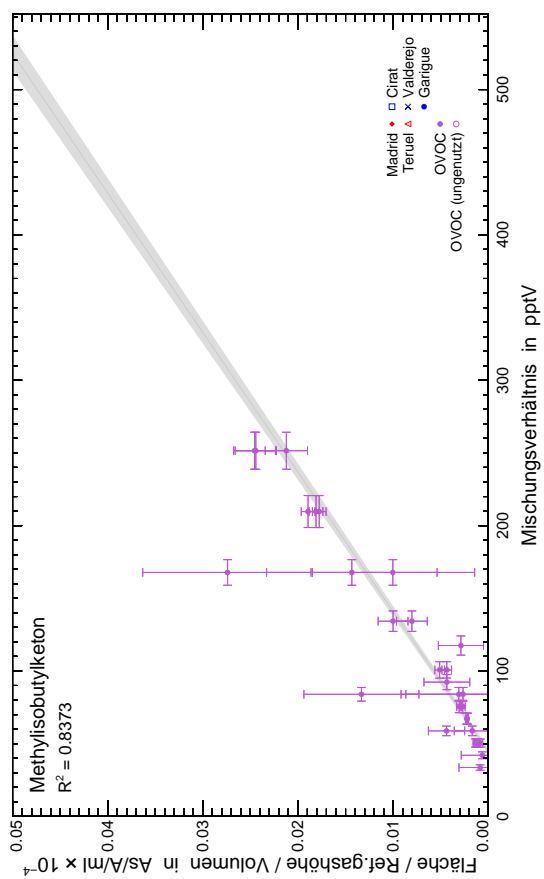
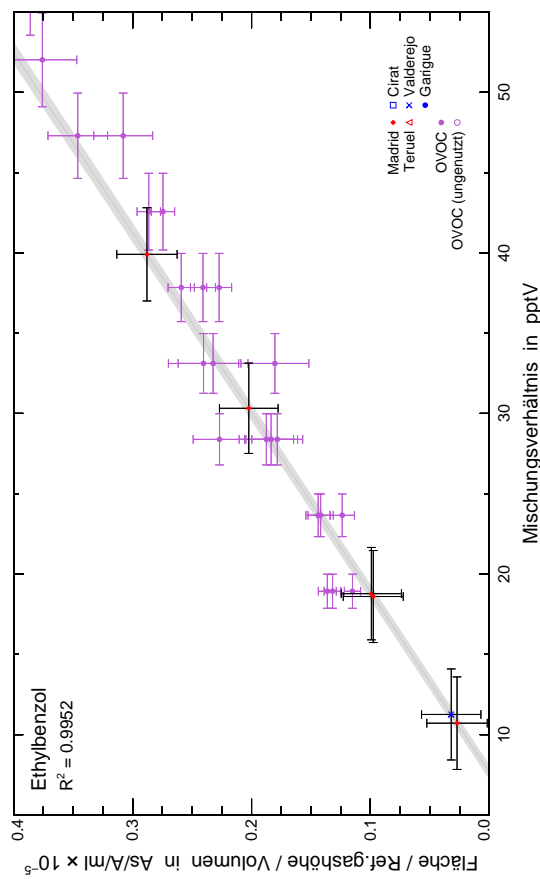
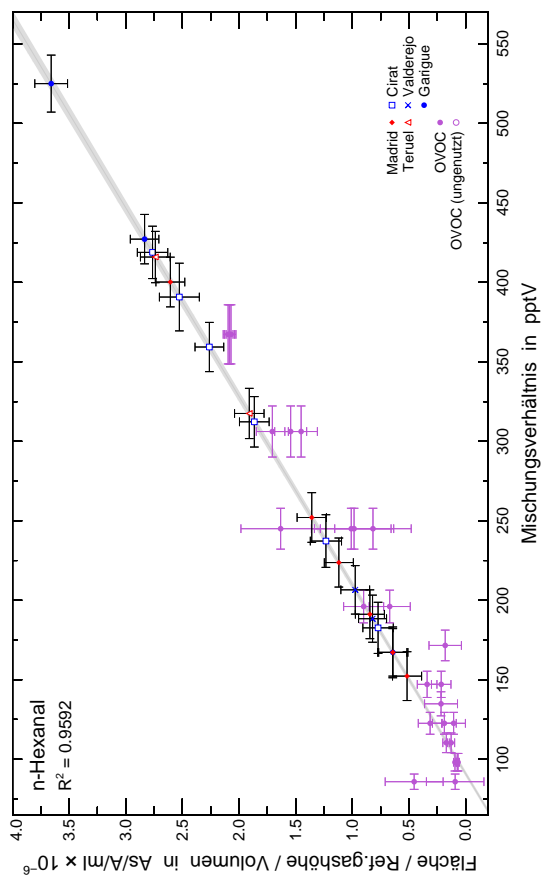


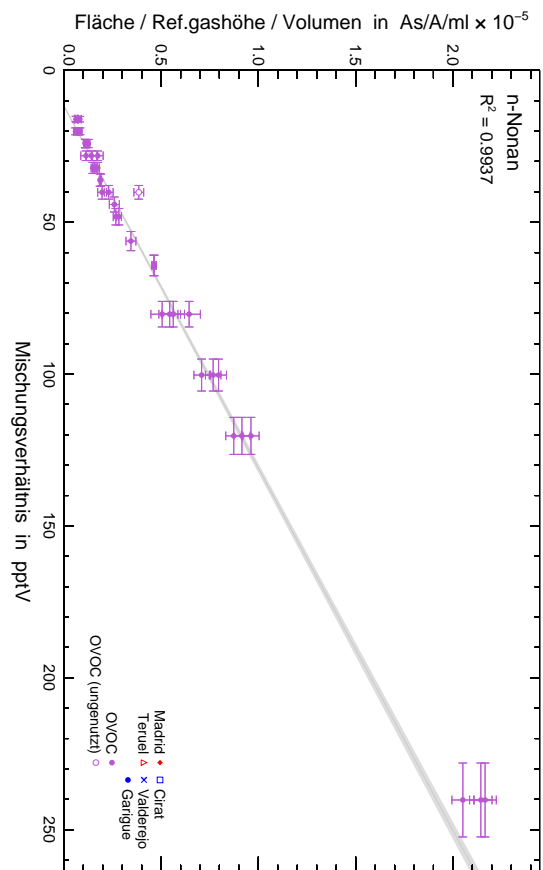
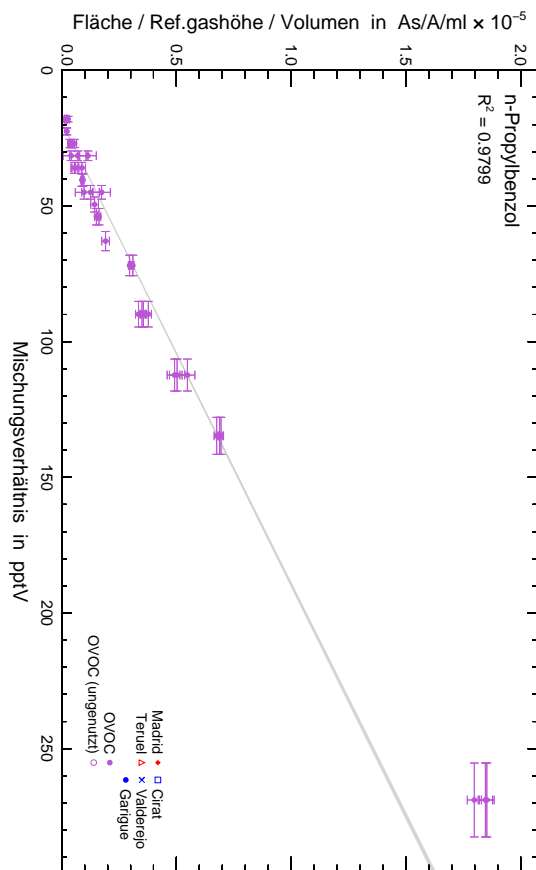
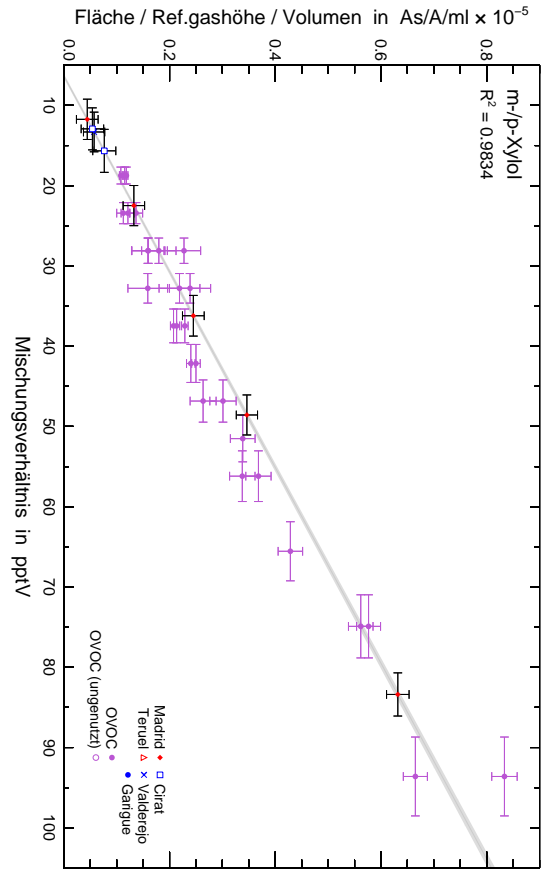
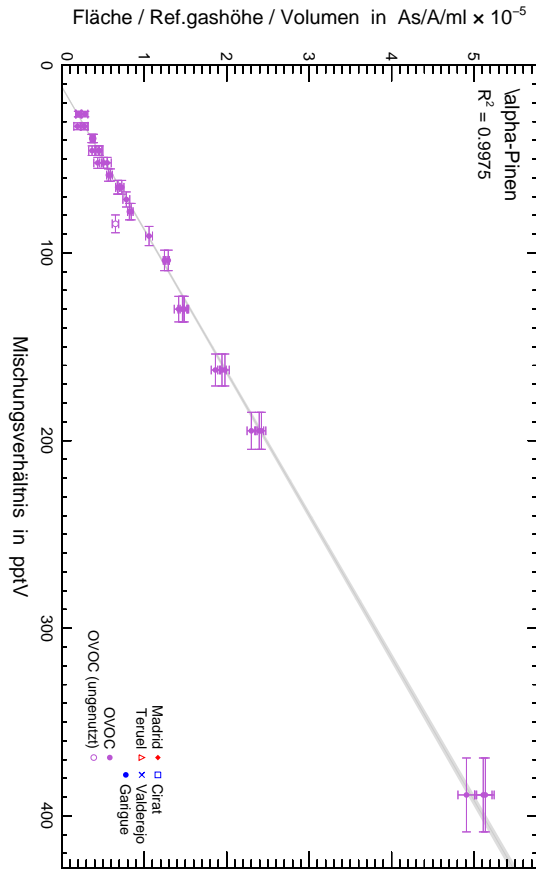


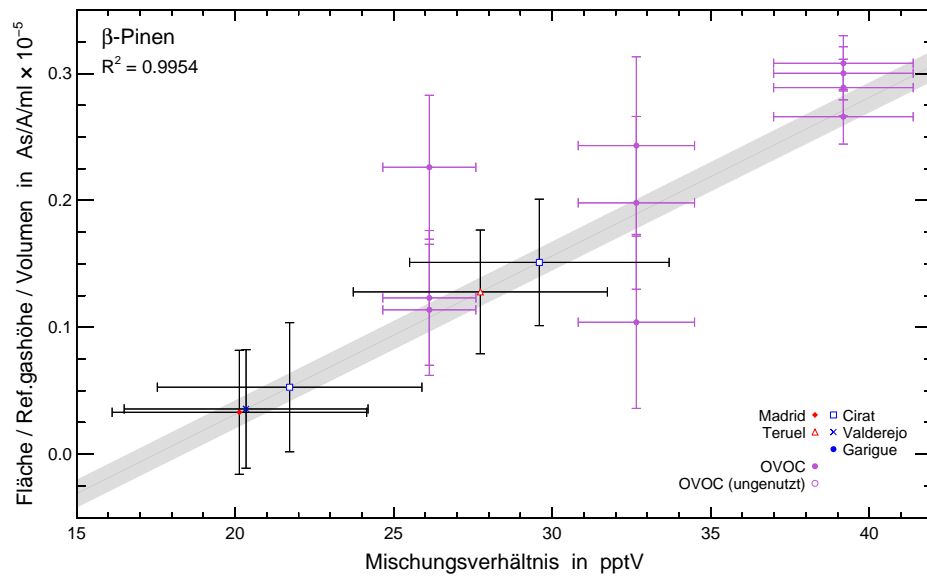












B Gasstandards

Tabelle B.1 Komponenten des VOC8-Laborstandards. Angegeben sind Name, Summenformel und CAS-Nummer, die organische Stoffgruppe, der Siedepunkt in °C und das Volumenmischungsverhältnis (Unsicherheiten ungewiss). Die Substanzen sind aufsteigend nach Siedepunkten sortiert.

Komponente		CAS-Nr.	Typ	Sdp/°C	MV/ppbV
Methan	CH ₄	74-82-8	Alkan	-161,52	51
Ethen	C ₂ H ₄	74-85-1	Alken	-103,72	51
Ethan	C ₂ H ₆	74-84-0	Alkan	-88,6	51
Ethin (Acetylen)	C ₂ H ₂	74-86-2	Alkin	-83,8	50
Propen	C ₃ H ₆	115-07-1	Alken	-47,69	50
Propan	C ₃ H ₈	74-98-6	Alkan	-42,1	51
i-Butan	C ₄ H ₁₀	75-28-5	Alkan	-11,7	51
i-Buten (2-Methylpropen)	C ₄ H ₈	115-11-7	Alken	-7,12	50
n-Butan	C ₄ H ₁₀	106-97-8	Alkan	-0,5	51
trans-2-Buten	C ₄ H ₈	624-64-6	Alken	0,88	50
cis-2-Buten	C ₄ H ₈	590-18-1	Alken	3,72	50
Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien)	C ₅ H ₈	78-79-5	Alken	34	33
n-Pentan	C ₅ H ₁₂	109-66-0	Alkan	36	51
Aceton (Propan-2-on)	C ₃ H ₆ O	67-64-1	Keton	56	36
Methanol	CH ₃ OH	67-56-1	Alkohol	65	37
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	110-54-3	Alkan	69	51
Methacrolein	C ₄ H ₆ O	78-85-3	Aldehyd	73	48
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	64-17-5	Alkohol	78	37
Benzol	C ₆ H ₆	71-43-2	Aromat	80	34
Terosol (n-Propanol)	C ₃ H ₇ OH	71-23-8	Alkohol	97	37
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	142-82-5	Alkan	98	34
Toluol (Methylbenzol)	C ₇ H ₈	108-88-3	Aromat	111	37
n-Butanol	C ₄ H ₉ OH	71-36-3	Alkohol	118	37
n-Octan	C ₈ H ₁₈	111-65-9	Alkan	126	37
p-Xylol (1,4-Dimethylbenzol)	C ₈ H ₁₀	106-42-3	Aromat	138	37
m-Xylol (1,3-Dimethylbenzol)	C ₈ H ₁₀	108-38-3	Aromat	139	37
o-Xylol (1,2-Dimethylbenzol)	C ₈ H ₁₀	95-47-6	Aromat	144	37
β-Pinen (Nopinen)	C ₁₀ H ₁₆	127-91-3	cycl.Alken	165 – 168	37
Limonen (Dipenten)	C ₁₀ H ₁₆	138-86-3	cycl.Alken	177,6	37

Tabelle B.2 Komponenten des OVOC-Laborstandards, der wegen seines hohen Anteils an sauerstoffhaltigen VOC diesen Namen trägt. Die Volumenmischungsverhältnisse sind bis auf 5 % genau.

Komponente		CAS-Nr.	Typ	Sdp / °C	MV / ppbV (±5%)
Ethan	C_2H_6	74-84-0	Alkan	-88,6	319
Propan	C_3H_8	74-98-6	Alkan	-42,1	192
R 134a (Norfluran)	$C_2H_2F_4$	811-97-2	halog.KW	-26,1	79,1
n-Butan	C_4H_{10}	106-97-8	Alkan	-0,5	131
Acetaldehyd (Ethanal)	C_2H_4O	75-07-0	Aldehyd	20	564
Isopren	C_5H_8	78-79-5	Alken	34	133
n-Pentan	C_5H_{12}	109-66-0	Alkan	36	110
Propanal	C_3H_6O	123-38-6	Aldehyd	49	270
Aceton	C_3H_6O	67-64-1	Keton	56	265
Methanol	CH_3OH	67-56-1	Alkohol	65	1015
n-Hexan	C_6H_{14}	110-54-3	Alkan	69	93,9
Methacrolein	C_4H_6O	78-85-3	Aldehyd	73	220
Butanal	C_4H_8O	123-72-8	Aldehyd	75	245
Ethanol	C_2H_5OH	64-17-5	Alkohol	78	404
Benzol	C_6H_6	71-43-2	Aromat	80	96,5
Methylethylketon	C_4H_8O	78-93-3	Keton	80	192
Methylvinylketon	C_4H_6O	78-94-4	Keton	81	204
Isopropanol	C_3H_7OH	67-63-0	Alkohol	82	245
Terosol	C_3H_7OH	71-23-8	Alkohol	97	248
n-Heptan	C_7H_{16}	142-82-5	Alkan	98	79,1
MBO (2-Methyl-3-buten-2-ol)	C_5H_9OH	115-18-4	Alkohol	98	216
2-Butanol	C_4H_9OH	78-92-2	Alkohol	99	174
Pentanal	$C_5H_{10}O$	110-62-3	Aldehyd	103	251
Toluol	C_7H_8	108-88-3	Aromat	111	80,2
Hexon (MiBK, 4-Methyl-2-Pentanon)	$C_6H_{12}O$	108-10-1	Keton	116	126
n-Butanol	C_4H_9OH	71-36-3	Alkohol	118	136
n-Octan	C_8H_{18}	111-65-9	Alkan	126	70
Hexanal	$C_6H_{12}O$	66-25-1	Aldehyd	129	184
Ethylbenzol	C_8H_{10}	100-41-4	Aromat	136	71
m-Xylol	C_8H_{10}	108-38-3	Aromat	139	70,3
n-Nonan	C_9H_{20}	111-84-2	Alkan	151	60,3
Propylbenzol	C_9H_{12}	103-65-1	Aromat	159	67,5
α -Pinen	$C_{10}H_{16}$	80-56-8	cycl.Alken	155 – 156	97,6
β -Pinen	$C_{10}H_{16}$	127-91-3	cycl.Alken	165 – 168	98
n-Decan	$C_{10}H_{22}$	124-18-5	Alkan	174	60
Benzaldehyd	C_7H_6O	100-52-7	cycl.Aldehyd	179	198
n-Undecan	$C_{11}H_{24}$	1120-21-4	Alkan	195,89	47,8
n-Dodecan	$C_{12}H_{26}$	124-18-5	Alkan	216	46,4

C Einstellungen

C.1 GC-Methoden

GC-Methode 1, Druckregelung vor Beginn der TDS-Desorptionsphase

```
INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS:   GC-MS-Instrument #1
-----
C:\MSDCHEM\USERDATA\VERDRILLT\METHODS\101025-p1.M
Control Information
-----
Sample Inlet      : GC
Injection Source  : External Device
Injection Location: Front
Mass Spectrometer : Enabled
=====
                          6890 GC METHOD
=====
OVEN
Initial temp: 100 'C (On)           Maximum temp: 240 'C
Initial time: 6.00 min              Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
# Rate Final temp Final time CRYO (N2)
 1 0.0(Off)
Post temp: 0 'C                     Cryo: Off
Post time: 0.00 min                 Cryo fault: Off
Run time: 6.00 min                  Cryo timeout: 30.00 min (Off)
                                   Quick cryo cool: Off
                                   Ambient temp: 25 'C

FRONT INLET (CIS3)                  BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)
Mode: Pulsed Splitless              Mode: Split
Initial temp: 250 'C (Off)          Initial temp: 50 'C (Off)
Pressure: 426.8 kPa (On)            Pressure: 0.0 kPa (Off)
Pulse pressure: 426 kPa             Total flow: 45.0 mL/min
Pulse time: 1.49 min                Gas saver: Off
Purge flow: 100.0 mL/min            Gas type: Helium
Purge time: 1.50 min
Total flow: 106.3 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

COLUMN 1                             COLUMN 2
Capillary Column                     (not installed)
```

Model Number: Restek BUW-165m
 RTX1 (105m) und RTX624 (60m) in Reihe
 Max temperature: 240 °C
 Nominal length: 165.0 m
 Nominal diameter: 320.00 um
 Nominal film thickness: 2.56 um
 Mode: ramped pressure
 Initial pressure: 426.8 kPa
 Initial time: 1.50 min

#	Rate	Final pres	Final time
1	11000.0	100.0	1.67
2	21000.0	265.0	3.00
3	0.0(Off)		

 Post pressure: 100.0 kPa
 Nominal initial flow: 4.0 mL/min
 Average velocity: 29 cm/sec
 Inlet: Front Inlet
 Outlet: MSD
 Outlet pressure: 28.0 kPa

FRONT DETECTOR (FID)

Temperature: 250 °C (On)
 Hydrogen flow: 40.0 mL/min (On)
 Air flow: 450.0 mL/min (On)
 Mode: Constant makeup flow
 Makeup flow: 45.0 mL/min (Off)
 Makeup Gas Type: Nitrogen
 Flame: On
 Electrometer: On
 Lit offset: 2.0

BACK DETECTOR (NO DET)

SIGNAL 1

Data rate: 20 Hz
 Type: front detector
 Save Data: On
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

SIGNAL 2

Data rate: 20 Hz
 Type: front inl pressure
 Save Data: On
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

COLUMN COMP 1

(No Detectors Installed)

COLUMN COMP 2

(No Detectors Installed)

THERMAL AUX 1

Use: Valve Box Heater
 Description: ValveBox
 Initial temp: 150 °C (On)
 Initial time: 0.00 min

#	Rate	Final temp	Final time
1	0.0(Off)		

THERMAL AUX 2

Use: MSD Transfer Line Heater
 Description: MSDTransferLine
 Initial temp: 240 °C (On)
 Initial time: 0.00 min

#	Rate	Final temp	Final time
1	0.0(Off)		

AUX PRESSURE 3

Description: Spülgas Falle 4-5
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 10.0 kPa (On)

AUX PRESSURE 4

Description: Spülgas Falle 1-3
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 10.0 kPa (On)

Initial time: 0.00 min	Initial time: 0.00 min
# Rate Final pres Final time	# Rate Final pres Final time
1 0.0(Off)	1 0.0(Off)

AUX PRESSURE 5

Description: Spülgas Säule 2
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 50.0 kPa (On)
 Initial time: 0.00 min

Rate Final pres Final time
1 0.0(Off)

VALVES

Valve 1 Switching On
 Description:
 Valve 2 Switching Off
 Description:
 Valve 7 Switching Off
 Description:

POST RUN

Post Time: 0.00 min

TIME TABLE

Time	Specifier	Parameter & Setpoint
------	-----------	----------------------

GC Injector

Front Injector:
 No parameters specified

Back Injector:
 No parameters specified

Column 1 Inventory Number : RTX1-RTX624

Column 2 Inventory Number :

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : ATUNE.U
 Acquisition Mode : Scan/SIM

MS Information

--

Solvent Delay : 0.00 min

EM Absolute : False
 EM Offset : 0
 Resulting EM Voltage : 1611.8

[Raw Scan Parameters]

Low Mass : 15.0
 High Mass : 150.0
 Threshold : 50
 Sample # : 3 A/D Samples 8
 Plot 2 low mass : 90.5
 Plot 2 high mass : 93.5

[Sim Parameters]

GROUP 1
Group ID : 1
Resolution : Low
Plot 1 Ion : 58.00
Plot 2 Ion : 78.0
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(58.00, 100) (78.00, 100) (91.00, 100)
(106.00, 100)

[MSZones]
MS Quad : 150 C maximum 200 C
MS Source : 230 C maximum 250 C

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN:

EMISSION : 34.610
ENERGY : 69.922
REPELLER : 34.814
IONFOCUS : 90.157
ENTRANCE_LE : 25.500
EMVOLTS : 1611.765
AMUGAIN : 611.000
AMUOFFSET : 119.875
FILAMENT : 1.000
DCPOLARITY : 0.000
ENTLENSOFFS : 18.824
MASSGAIN : -1417.000
MASSOFFSET : -37.000

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

GC-Methode 2, chromatographische Analyse

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: GC-MS-Instrument #1

C:\MSDCHEM\USERDATA\VERDRILLT\METHODS\101025-P2.M

Control Information

Sample Inlet : GC
Injection Source : External Device
Injection Location: Front
Mass Spectrometer : Enabled
=====

6890 GC METHOD

OVEN

Initial temp: 100 'C (On) Maximum temp: 240 'C
Initial time: 21.50 min Equilibration time: 0.50 min
Ramps:
Rate Final temp Final time CRYO (N2)
1 30.00 -40 18.83 Cryo: On
2 4.00 210 15.00 Cryo fault: Off
3 0.0(Off) Cryo timeout: 30.00 min (On)
Post temp: 0 'C Quick cryo cool: On
Post time: 0.00 min Ambient temp: 25 'C
Run time: 122.50 min

FRONT INLET (CIS3)

Mode: Solvent Vent
Initial temp: 250 'C (Off)
Pressure: 265.6 kPa (On)
Vent time: 30.00 min
Vent flow: 30.0 mL/min
Vent Pressure: 265 kPa
Purge flow: 20.0 mL/min
Purge time: 120.00 min
Total flow: 24.3 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

BACK INLET (SPLIT/SPLITLESS)

Mode: Split
Initial temp: 50 'C (Off)
Pressure: 0.0 kPa (Off)
Total flow: 45.0 mL/min
Gas saver: Off
Gas type: Helium

COLUMN 1

Capillary Column
Model Number: Restek BUW-165m
RTX1 (105m) und RTX624 (60m) in Reihe
Max temperature: 240 'C
Nominal length: 165.0 m
Nominal diameter: 320.00 um
Nominal film thickness: 2.56 um
Mode: ramped flow
Initial flow: 1.8 mL/min
Initial time: 0.10 min
Rate Final flow Final time
1 10.00 4.0 122.40
2 0.0(Off)
Post flow: 4.1 mL/min
Nominal init pressure: 265.7 kPa
Average velocity: 18 cm/sec

COLUMN 2

(not installed)

Inlet: Front Inlet
 Outlet: MSD
 Outlet pressure: 28.0 kPa

FRONT DETECTOR (FID)

Temperature: 250 'C (On)
 Hydrogen flow: 40.0 mL/min (On)
 Air flow: 450.0 mL/min (On)
 Mode: Constant makeup flow
 Makeup flow: 45.0 mL/min (Off)
 Makeup Gas Type: Nitrogen
 Flame: On
 Electrometer: On
 Lit offset: 2.0

BACK DETECTOR (NO DET)

SIGNAL 1

Data rate: 20 Hz
 Type: front detector
 Save Data: On
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

SIGNAL 2

Data rate: 20 Hz
 Type: front inl pressure
 Save Data: On
 Zero: 0.0 (Off)
 Range: 0
 Fast Peaks: Off
 Attenuation: 0

COLUMN COMP 1

(No Detectors Installed)

COLUMN COMP 2

(No Detectors Installed)

THERMAL AUX 1

Use: Valve Box Heater
 Description: ValveBox
 Initial temp: 150 'C (On)
 Initial time: 0.00 min

#	Rate	Final temp	Final time
1	0.0(Off)		

THERMAL AUX 2

Use: MSD Transfer Line Heater
 Description: MSDTransferLine
 Initial temp: 240 'C (On)
 Initial time: 0.00 min

#	Rate	Final temp	Final time
1	0.0(Off)		

AUX PRESSURE 3

Description: Spülgas Falle 4-5
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 10.0 kPa (On)
 Initial time: 35.00 min

#	Rate	Final pres	Final time
1	100.0	25.0	50.00
2	0.0(Off)		

AUX PRESSURE 4

Description: Spülgas Falle 1-3
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 10.0 kPa (On)
 Initial time: 1.00 min

#	Rate	Final pres	Final time
1	11000.0	100.0	94.00
2	0.0(Off)		

AUX PRESSURE 5

Description: Spülgas Säule 2
 Gas Type: Helium
 Initial pressure: 50.0 kPa (On)
 Initial time: 35.00 min

#	Rate	Final pres	Final time
1	100.0	200.0	15.00
2	100.0	10.0	0.00
3	0.0(Off)		

VALVES

Valve 1 Switching On
Description:
Valve 2 Switching Off
Description:
Valve 7 Switching Off
Description:

POST RUN

Post Time: 0.00 min

TIME TABLE

Time	Specifier	Parameter & Setpoint
0.00	Valve 1:	On
0.00	Valve 2:	Off
48.00	Valve 1:	Off
119.00	Valve 1:	On

GC Injector

Front Injector:

No parameters specified

Back Injector:

No parameters specified

Column 1 Inventory Number : RTX1-RTX624

Column 2 Inventory Number :

MS ACQUISITION PARAMETERS

General Information

Tune File : ATUNE.U
Acquisition Mode : Scan/SIM

MS Information

--

Solvent Delay : 0.00 min

EM Absolute : False
EM Offset : 0
Resulting EM Voltage : 1611.8

[Raw Scan Parameters]

Low Mass : 15.0
High Mass : 150.0
Threshold : 50
Sample # : 3 A/D Samples 8
Plot 2 low mass : 90.5
Plot 2 high mass : 93.5

[Sim Parameters]

GROUP 1

Group ID : 1
Resolution : Low
Plot 1 Ion : 58.00
Plot 2 Ion : 78.0
Ions/Dwell In Group (Mass, Dwell) (Mass, Dwell) (Mass, Dwell)
(58.00, 100) (78.00, 100) (91.00, 100)
(106.00, 100)

[MSZones]

MS Quad : 150 C maximum 200 C
MS Source : 230 C maximum 250 C

END OF MS ACQUISITION PARAMETERS

TUNE PARAMETERS for SN:

EMISSION : 34.610
ENERGY : 69.922
REPELLER : 34.814
IONFOCUS : 90.157
ENTRANCE_LE : 25.500
EMVOLTS : 1611.765
AMUGAIN : 611.000
AMUOFFSET : 119.875
FILAMENT : 1.000
DCPOLARITY : 0.000
ENTLENSOFFS : 18.824
MASSGAIN : -1417.000
MASSOFFSET : -37.000

END OF TUNE PARAMETERS

END OF INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS

Literaturverzeichnis

- Agarwal, A. K.: 2007, 'Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines'. *Progress in Energy and Combustion Science* **33**(3), 233 – 271.
- Altshuller, A.: 1993, 'Production of aldehydes as primary emissions and from secondary atmospheric reactions of alkenes and alkanes during the night and early morning hours'. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **27**(1), 21 – 32.
- Anderson, L. G.: 2009, 'Ethanol fuel use in Brazil: air quality impacts'. *Energy Environ. Sci.* **2**, 1015–1037.
- Anderson, R. S., R. Iannone, A. E. Thompson, J. Rudolph und L. Huang: 2004, 'Carbon kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons with the OH radical at 296 ± 4 K'. *Geophys. Res. Lett.* **31**(15), L15108.
- Andrés Hernández, M.: 2010, 'VERDRILLT short description and background'. persönliche Mitteilung.
- Atkinson, R.: 2000, 'Atmospheric chemistry of VOCs and NOx'. *Atmospheric Environment* **34**(12–14), 2063 – 2101.
- Balat, M., H. Balat und C. Öz: 2008, 'Progress in bioethanol processing'. *Progress in Energy and Combustion Science* **34**(5), 551 – 573.
- Bill, M., R. C. Rhew, R. F. Weiss und A. H. Goldstein: 2002, 'Carbon isotope ratios of methyl bromide and methyl chloride emitted from a coastal salt marsh'. *Geophys. Res. Lett.* **29**(4), 1045–1048.
- Biokraftstoffquotengesetz: 2006, 'Gesetz zur Einführung einer Biokraftstoffquote durch Änderung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes und zur Änderung energie- und stromsteuerrechtlicher Vorschriften (Biokraftstoffquotengesetz – BioKraftQuG)'. Bundesgesetzblatt Jahrgang 2006 Teil 1 Nr. 62, S. 3180. Bundesanzeiger Verlag.
- Blume, R.: 2008, 'Holz zum Spinnen – Regeneratcellulose'. Bildungsserver für Chemie, <http://www.chemieunterricht.de/dc2/kh/kh-regenerat.htm>. (Aufruf: 13.02.2012).
- Brand, W. A.: 2004, 'Chapter 38 - Mass Spectrometer Hardware for Analyzing Stable Isotope Ratios'. In: P. A. de Groot (Hrg.): *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. Amsterdam: Elsevier, S. 835 – 856.
- Brown, R. und S. Stein: 2011, 'Boiling Point Data'. In: P. Linstrom und W. Mallard (Hrg.): *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>. (Aufruf: 20.06.2012).

- Bundesinstitut für Risikobewertung: 2012, 'Benzol'. http://www.bfr.bund.de/de/a-z_index/benzol-7439.html. (Aufruf: 04.09.2012).
- Bundesverband der deutschen Bioethanolwirtschaft: o. J., 'Marktdaten: Die deutsche Bioethanolwirtschaft in Zahlen'. <http://www.bdbe.de/branche/marktdaten>. (Aufruf: 29.11.2011).
- Cabañas, B., P. Martín, S. Salgado, B. Ballesteros und E. Martínez: 2001, 'An Experimental Study on the Temperature Dependence for the Gas-Phase Reactions of NO₃ Radical with a Series of Aliphatic Aldehydes'. *Journal of Atmospheric Chemistry* **40**, 23–39. 10.1023/A:1010797424283.
- Chin, M. und D. D. Davis: 1993, 'Global sources and sinks of OCS and CS₂ and their distributions'. *Global Biogeochem. Cycles* **7**(2), 321–337.
- Christensen, C., H. Skov, T. Nielsen und C. Lohse: 2000a, 'Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark'. *Atmospheric Environment* **34**(2), 287 – 296.
- Christensen, L. K., J. C. Ball und T. J. Wallington: 2000b, 'Atmospheric Oxidation Mechanism of Methyl Acetate'. *The Journal of Physical Chemistry A* **104**(2), 345–351.
- Clarkson, T., R. Martin, J. Rudolph und B. Graham: 1996, 'Benzene and toluene in New Zealand air'. *Atmospheric Environment* **30**(4), 569 – 577.
- Clavijo McCormick, A., S. B. Unsicker und J. Gershenzon: 2012, 'The specificity of herbivore-induced plant volatiles in attracting herbivore enemies'. *Trends in Plant Science* **17**(5), 303–310.
- Cleary, P. A., P. J. Wooldridge, D. B. Millet, M. McKay, A. H. Goldstein und R. C. Cohen: 2007, 'Observations of total peroxy nitrates and aldehydes: measurement interpretation and inference of OH radical concentrations'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **7**(8), 1947–1960.
- Cooper, D. J. und E. S. Saltzman: 1991, 'Measurements of atmospheric dimethyl sulfide and carbon disulfide in the western Atlantic boundary layer'. *Journal of Atmospheric Chemistry* **12**, 153–168.
- Corrêa, S. M. und G. Arbilla: 2008, 'Carbonyl emissions in diesel and biodiesel exhaust'. *Atmospheric Environment* **42**(4), 769 – 775.
- Corrêa, S. M., G. Arbilla, E. M. Martins, S. L. Quitério, C. de Souza Guimarães und L. V. Gatti: 2010, 'Five years of formaldehyde and acetaldehyde monitoring in the Rio de Janeiro downtown area – Brazil'. *Atmospheric Environment* **44**(19), 2302 – 2308.
- 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.
- Crutzen, P. J. und M. O. Andreae: 1990, 'Biomass Burning in the Tropics: Impact on Atmospheric Chemistry and Biogeochemical Cycles'. *Science* **250**(4988), 1669–1678.
- Dacey, J. und H. Zemann: 2001, 'Air–Sea Transfer: Dimethyl Sulfide, COS, CS₂, NH₄, Non-Methane Hydrocarbons, Organo-Halogens'. In: E. in Chief: John H. Steele, K. K. Turekian, und S. A. Thorpe (Hrsg.): *Encyclopedia of Ocean Sciences (Second Edition)*. Oxford: Academic Press, second edition edition, S. 157 – 162.

- Dagaut, P. und C. Togbé: 2010, 'Experimental and modeling study of the kinetics of oxidation of ethanol-n-heptane mixtures in a jet-stirred reactor'. *Fuel* **89**(2), 280 – 286.
- de Gouw, J. A., C. Warneke, A. Stohl, A. G. Wollny, C. A. Brock, O. R. Cooper, J. S. Holloway, M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, E. L. Atlas, S. G. Donnelly, V. Stroud und A. Lueb: 2006, 'Volatile organic compounds composition of merged and aged forest fire plumes from Alaska and western Canada'. *J. Geophys. Res.* **111**(D10), D10303.
- Deeb, R. A., K.-H. Chu, T. Shih, S. Linder, I. M. Suffet, M. C. Kavanaugh und L. Alvarez-Cohen: 2003, 'MTBE and Other Oxygenates: Environmental Sources, Analysis, Occurrence, and Treatment'. *Environmental Engineering Science* **20**(5), 433–447.
- Draxler, R. und G. Rolph: 2011, 'HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.'. online.
- Dyson, N.: 1998, *Chromatographic Integration Methods*, RSC Chromatography Monographs. Royal Society of Chemistry, 2nd edition.
- El Boudali, A., S. Le Calvé, G. Le Bras und A. Mellouki: 1996, 'Kinetic Studies of OH Reactions with a Series of Acetates'. *The Journal of Physical Chemistry* **100**(30), 12364–12368.
- European Biofuels Technology Platform: 2009, 'Abengoa 2G Ethanol Demo Plant in Salamanca'. http://www.biofuelstp.eu/cell_ethanol.html#salamanca. (Aufruf: 29.11.2011).
- Fares, S., D. R. Gentner, J.-H. Park, E. Ormeno, J. Karlik und A. H. Goldstein: 2011, 'Biogenic emissions from Citrus species in California'. *Atmospheric Environment* **45**(27), 4557 – 4568.
- Felinger, A.: 1998. In: A. Felinger (Hrg.): *Data Analysis and Signal Processing in Chromatography*, Bd. 21 von *Data Handling in Science and Technology*. Elsevier, 1st edition.
- Finnische Umweltbehörde: 2002, 'European Union Risk Assessment Report: TERT-BUTYL METHYL ETHER'. European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection, 3rd Priority List Volume: 19. European Commission Joint Research Centre, EUR 20417 EN.
- Fischer, C., K. Weber, G. van Haren, K. T. Bothe, M. Laue und S. Pisirtsidis: 2008, 'Einsatz optischer Fernmesssysteme zur Analyse vulkanischer Gase des Vulkan Teide, Posterbeitrag, Neue Entwicklung bei der Messung und Beurteilung der Luftqualität, Nürnberg, 24/25. Juni 2008'. http://mv.fh-duesseldorf.de/d_pers/Weber_Konradin/b_seite2/be_poster/umtk_08_teide.pdf. (Aufruf: 23.05.2012).
- Fischer, E. V., D. J. Jacob, D. B. Millet, R. M. Yantosca und J. Mao: 2012, 'The role of the ocean in the global atmospheric budget of acetone'. *Geophys. Res. Lett.* **39**(1), L01807.
- Frankfurter Allgemeine Zeitung: 12.08.2010, 'Portugal: Waldbrände wüten weiter'. <http://www.faz.net/multimedia/videos/video-nachrichten/portugal-waldbraende-wueten-weiter-11027688.html>. (Aufruf: 12.05.2012).
- Gangl, C.: 2004, 'Ethanolerzeugung aus stärkehaltigen Rohstoffen für Treibstoffzwecke'. Diplomarbeit, Universität für Bodenkultur Wien, Department für Wirtschafts- und Sozialwissenschaften, Institut für Agrar- und Forstökonomie.

- Giebel, B. M., P. K. Swart und D. D. Riemer: 2010, ' $\delta^{13}\text{C}$ Stable Isotope Analysis of Atmospheric Oxygenated Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry'. *Analytical Chemistry* **82**(16), 6797–6806.
- Giebel, B. M., P. K. Swart und D. D. Riemer: 2011, 'New Insights to the Use of Ethanol in Automotive Fuels: A Stable Isotopic Tracer for Fossil- and Bio-Fuel Combustion Inputs to the Atmosphere'. *Environmental Science & Technology* **45**(15), 6661–6669.
- Goldstein, A. H. und S. L. Shaw: 2003, 'Isotopes of Volatile Organic Compounds: An Emerging Approach for Studying Atmospheric Budgets and Chemistry'. *Chemical Reviews* **103**(12), 5025–5048. PMID: 14664642.
- Gross, J. H.: 2004, *Mass Spectrometry - A Textbook*. Springer-Verlag, Heidelberg. ISBN: 3-540-40739-1.
- Grushka, E., M. N. Myers, P. D. Schettler und J. C. Giddings: 1969, 'Computer characterization of chromatographic peaks by plate height and higher central moments'. *Analytical Chemistry* **41**(7), 889–892.
- Guo, S., S. Wen, X. Wang, G. Sheng, J. Fu, P. Hu und Y. Yu: 2009, 'Carbon isotope analysis for source identification of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde in Dinghushan Biosphere Reserve in South China'. *Atmospheric Environment* **43**(22-23), 3489 – 3495.
- Harper, D. B., R. M. Kalin, J. T. G. Hamilton und C. Lamb: 2001, 'Carbon Isotope Ratios for Chloromethane of Biological Origin: Potential Tool in Determining Biological Emissions'. *Environmental Science & Technology* **35**(18), 3616–3619.
- Heiden, A. C., K. Kobel, M. Komenda, R. Koppmann, M. Shao und J. Wildt: 1999, 'Toluene emissions from plants'. *Geophys. Res. Lett.* **26**(9), 1283–1286.
- Helmig, D. und J. Arey: 1992, 'Organic chemicals in the air at Whitaker's Forest/Sierra Nevada Mountains, California'. *Science of the Total Environment* **112**(2-3), 233 – 250.
- Hembeck, L.: 2008, 'Aufbau und Charakterisierung eines dynamischen Gasmischsystems zur Kalibrierung eines Gaschromatograph-Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (GC-IRMS)'. Bachelorarbeit, Bergische Universität Wuppertal.
- Hembeck, L.: 2010, 'Stable Isotopes in Volatile Organic Compounds: A Source Study'. Masterarbeit, Bergische Universität Wuppertal.
- Holzinger, R., C. Warneke, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, D. H. Scharffe, G. Schade und P. J. Crutzen: 1999, 'Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide'. *Geophys. Res. Lett.* **26**(8), 1161–1164.
- Holzinger, R., J. Williams, G. Salisbury, T. Klüpfel, M. de Reus, M. Traub, P. J. Crutzen und J. Lelieveld: 2005, 'Oxygenated compounds in aged biomass burning plumes over the Eastern Mediterranean: evidence for strong secondary production of methanol and acetone'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(1), 39–46.
- Iannone, R., R. Koppmann und J. Rudolph: 2007, 'A technique for atmospheric measurements of stable carbon isotope ratios of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone'. *Journal of Atmospheric Chemistry* **58**, 181–202.

- Inomata, Y., Y. Iwasaka, K. Osada, M. Hayashi, I. Mori, M. Kido, K. Hara und T. Sakai: 2006, 'Vertical distributions of particles and sulfur gases (volatile sulfur compounds and SO₂) over East Asia: Comparison with two aircraft-borne measurements under the Asian continental outflow in spring and winter'. *Atmospheric Environment* **40**(3), 430 – 444.
- Jardine, K., T. Karl, M. Lerdau, P. Harley, A. Guenther und J. E. Mak: 2009, 'Carbon isotope analysis of acetaldehyde emitted from leaves following mechanical stress and anoxia'. *Plant Biology* **11**(4), 591–597.
- Kanamitsu, M., W. Ebisuzaki, J. Woollen, S.-K. Yang, J. J. Hnilo, M. Fiorino und G. L. Potter: 2002, 'NCEP–DOE AMIP-II Reanalysis (R-2)'. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* **83**(11), 1631–1643.
- Karl, T., A. J. Curtis, T. N. Rosenstiel, R. K. Monson und R. Fall: 2002, 'Transient releases of acetaldehyde from tree leaves – products of a pyruvate overflow mechanism?'. *Plant, Cell & Environment* **25**(9), 1121–1131.
- Keeling, C. D.: 1958, 'The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas'. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **13**(4), 322–334.
- Keppler, F., D. B. Harper, T. Röckmann, R. M. Moore und J. T. G. Hamilton: 2005, 'New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(9), 2403–2411.
- Keppler, F., R. M. Kalin, D. B. Harper, W. C. McRoberts und J. T. G. Hamilton: 2004, 'Carbon isotope anomaly in the major plant C₁ pool and its global biogeochemical implications'. *Biogeosciences* **1**(2), 123–131.
- Khalil, M. und R. Rasmussen: 1984, 'Global sources, lifetimes and mass balances of carbonyl sulfide (OCS) and carbon disulfide (CS₂) in the earth's atmosphere'. *Atmospheric Environment (1967)* **18**(9), 1805 – 1813.
- Kim, K.-H. und M. O. Andreae: 1987, 'Carbon Disulfide in Seawater and the Marine Atmosphere Over the North Atlantic'. *J. Geophys. Res.* **92**(D12), 14733–14738.
- Kimmerer, T. W. und R. C. MacDonald: 1987, 'Acetaldehyde and Ethanol Biosynthesis in Leaves of Plants'. *Plant Physiology* **84**(4), 1204–1209.
- Kirstine, W., I. Galbally, Y. Ye und M. Hooper: 1998, 'Emissions of volatile organic compounds (primarily oxygenated species) from pasture'. *J. Geophys. Res.* **103**(D9), 10605–10619.
- König, G., M. Brunda, H. Puxbaum, C. Hewitt, S. Duckham und J. Rudolph: 1995, 'Relative contribution of oxygenated hydrocarbons to the total biogenic VOC emissions of selected mid-European agricultural and natural plant species'. *Atmospheric Environment* **29**(8), 861 – 874.
- Kohse-Höinghaus, K., P. Oßwald, T. A. Cool, T. Kasper, N. Hansen, F. Qi, C. K. Westbrook und P. R. Westmoreland: 2010, 'Verbrennungsschemie der Biokraftstoffe: von Ethanol bis Biodiesel'. *Angewandte Chemie* **122**(21), 3652–3679.
- Koppmann, R., A. Khedim, J. Rudolph, D. Poppe, M. O. Andreae, G. Helas, M. Welling und T. Zenker: 1997, 'Emissions of organic trace gases from savanna fires in southern Africa during the 1992 Southern African Fire Atmosphere Research Initiative and their impact on the formation of tropospheric ozone'. *J. Geophys. Res.* **102**(D15), 18879–18888.

- Krautz, H. J.: 2008, 'Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben Prozessnahe, integrale Systemanalyse und Entwurf einer neuen Generation von Kombikraftwerken und dezentralen Wärmeversorgungsanlagen'. <http://www.kwt-cottbus.de/visioncontent/mediendatenbank/080827144827.pdf>. (Aufruf: 13.02.2012).
- Kumar, S., M. Nayek, A. Kumar, A. Tandon, P. Mondal, P. Vijay, U. D. Bhangale und D. Tyagi: 2011, 'Aldehyde, Ketone and Methane Emissions from Motor Vehicle Exhaust: A Critical Review'. *American Chemical Science Journal* **1**(1), 1–27.
- Lal, R. und D. Pimentel: 2009, 'Biofuels: Beware Crop Residues'. *Science* **326**(5958), 1345–1346.
- Le Bras, G.: 2003, 'CHEMISTRY OF THE ATMOSPHERE | Gas Phase Reactions'. In: J. R. Holton (Hrg.): *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. Oxford: Academic Press, S. 352 – 359.
- Leckrone, K. J. und J. M. Hayes: 1998, 'Water-Induced Errors in Continuous-Flow Carbon Isotope Ratio Mass Spectrometry'. *Analytical Chemistry* **70**(13), 2737–2744.
- Leibnitz, E. und H.-G. Struppe: 1984, *Handbuch der Gaschromatographie*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig KG., Leipzig, 3. auflage edition.
- Linnemann, V.: 2003, *Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination*, Bd. 40 von *Schriften des Forschungszentrums Jülich*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Zentralbibliothek, umwelt / environment edition.
- Mackay, D. und W. Y. Shiu: 1981, 'A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest'. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **10**(4), 1175–1199.
- Marco, V. B. D. und G. Bombi: 2001, 'Mathematical functions for the representation of chromatographic peaks'. *Journal of Chromatography A* **931**(1-2), 1 – 30.
- Martini, G., M. Astorga-Llorens, T. Adam, U. Manfredi, A. Farfaletti, L. Montero, A. Krasenbrink, B. Larsen und G. de Santi: 2009, 'Effect of Fuel Ethanol Content on Exhaust Emissions of a Flexible Fuel Vehicle'. EUR - Scientific and Technical Research Reports JRC54345, European Commission Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability.
- Martins, E. M., G. Arbilla, G. F. Bauerfeldt und M. de Paula: 2007, 'Atmospheric levels of aldehydes and BTEX and their relationship with vehicular fleet changes in Rio de Janeiro urban area'. *Chemosphere* **67**(10), 2096 – 2103.
- Meier-Augenstein, W.: 1999, 'Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry'. *Journal of Chromatography A* **842**(1-2), 351 – 371.
- Merritt, D. A., K. H. Freeman, M. P. Ricci, S. A. Studley und J. M. Hayes: 1995, 'Performance and Optimization of a Combustion Interface for Isotope Ratio Monitoring Gas Chromatography/Mass Spectrometry'. *Analytical Chemistry* **67**(14), 2461–2473.
- Merritt, D. A. und J. M. Hayes: 1994, 'Factors Controlling Precision and Accuracy in Isotope-Ratio-Monitoring Mass Spectrometry'. *Analytical Chemistry* **66**(14), 2336–2347.

- Millet, D. B., A. Guenther, D. A. Siegel, N. B. Nelson, H. B. Singh, J. A. de Gouw, C. Warneke, J. Williams, G. Eerdekens, V. Sinha, T. Karl, F. Flocke, E. Apel, D. D. Riemer, P. I. Palmer und M. Barkley: 2010, 'Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(7), 3405–3425.
- Millet, D. B., D. J. Jacob, T. G. Custer, J. A. de Gouw, A. H. Goldstein, T. Karl, H. B. Singh, B. C. Sive, R. W. Talbot, C. Warneke und J. Williams: 2008, 'New constraints on terrestrial and oceanic sources of atmospheric methanol'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(23), 6887–6905.
- Owen, S. M., C. Boissard und C. Hewitt: 2001, 'Volatile organic compounds (VOCs) emitted from 40 Mediterranean plant species: VOC speciation and extrapolation to habitat scale'. *Atmospheric Environment* **35**(32), 5393 – 5409.
- Pal, R., K.-H. Kim, E.-C. Jeon, S.-K. Song, Z.-H. Shon, S.-Y. Park, K.-H. Lee, S.-J. Hwang, J.-M. Oh und Y.-S. Koo: 2009, 'Reduced sulfur compounds in ambient air surrounding an industrial region in Korea'. *Environmental Monitoring and Assessment* **148**, 109–125.
- Payri, F., V. R. Bermúdez, B. Tormos und W. G. Linares: 2009, 'Hydrocarbon emissions speciation in diesel and biodiesel exhausts'. *Atmospheric Environment* **43**(6), 1273 – 1279.
- Peterson, B. J., R. W. Howarth und R. H. Garritt: 1986, 'Sulfur and Carbon Isotopes as Tracers of Salt-Marsh Organic Matter Flow'. *Ecology* **67**(4), 865–874.
- Pruscha, H.: 2006, *Statistisches Methodenbuch: Verfahren, Fallstudien, Programmcodes*, Statistik und ihre Anwendungen. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-540-26006-6.
- Redeker, K. R., S. Davis und R. M. Kalin: 2007, 'Isotope values of atmospheric halocarbons and hydrocarbons from Irish urban, rural, and marine locations'. *J. Geophys. Res.* **112**(D16), D16307.
- Rolph, G.: 2011, 'Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.'. online.
- Rosell, M., S. Lacorte und D. Barceló: 2006, 'Simultaneous determination of methyl tert-butyl ether, its degradation products and other gasoline additives in soil samples by closed-system purge-and-trap gas chromatography–mass spectrometry'. *Journal of Chromatography A* **1132**(1-2), 28 – 38.
- Rosell, M., S. Lacorte, A. Ginebreda und D. Barceló: 2003, 'Simultaneous determination of methyl tert.-butyl ether and its degradation products, other gasoline oxygenates and benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in Catalonian groundwater by purge-and-trap-gas chromatography–mass spectrometry'. *Journal of Chromatography A* **995**(1-2), 171 – 184.
- Rudolph, J. und E. Czuba: 2000, 'On the use of isotopic composition measurements of volatile organic compounds to determine the photochemical age of an air mass'. *Geophys. Res. Lett.* **27**(23), 3865–3868.
- Rudolph, J., E. Czuba, A. Norman, L. Huang und D. Ernst: 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.

- Saito, T., K. Kawamura, U. Tsunogai, T.-Y. Chen, H. Matsueda, T. Nakatsuka, T. Gamo, M. Uematsu und B. J. Huebert: 2009, 'Photochemical histories of nonmethane hydrocarbons inferred from their stable carbon isotope ratio measurements over east Asia'. *J. Geophys. Res.* **114**(D11), D11303.
- Saito, T., U. Tsunogai, K. Kawamura, T. Nakatsuka und N. Yoshida: 2002, 'Stable carbon isotopic compositions of light hydrocarbons over the western North Pacific and implication for their photochemical ages'. *J. Geophys. Res.* **107**(D4), 4040.
- Sandalls, F. und S. Penkett: 1977, 'Measurements of carbonyl sulphide and carbon disulphide in the atmosphere'. *Atmospheric Environment* **11**(2), 197 – 199.
- Santrock, J., S. A. Studley und J. M. Hayes: 1985, 'Isotopic analyses based on the mass spectra of carbon dioxide'. *Analytical Chemistry* **57**(7), 1444–1448.
- Schade, G. W. und A. H. Goldstein: 2006, 'Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets'. *Global Biogeochem. Cycles* **20**(1), GB1011.
- Schaub, A.: 2007, 'Untersuchung von Isopren und dessen Oxidationsprodukten in und oberhalb eines Mischwaldbestandes'. Dissertation, Universität zu Köln.
- Schurgers, G., T. Hickler, P. A. Miller und A. Arneeth: 2009, 'European emissions of isoprene and monoterpenes from the Last Glacial Maximum to present'. *Biogeosciences* **6**(12), 2779–2797.
- scinexx, Das Wissensmagazin: 27.07.2010, 'Portugal: Mehr Waldbrände durch Hitze und Trockenheit?'. <http://www.scinexx.de/earthviewnews-waldbrand-1968.html>. (Aufruf: 12.05.2012).
- Service, R. F.: 2007, 'Biofuel Researchers Prepare to Reap a New Harvest'. *Science* **315**(5818), 1488–1491.
- Sessions, A. L.: 2006, 'Isotope-ratio detection for gas chromatography'. *Journal of Separation Science* **29**(12), 1946–1961.
- Shah, A. N., G. Yun-shan und Z. Hong: 2010, 'Aldehyde and BTX Emissions from a Light Duty Vehicle Fueled on Gasoline and Ethanol-Gasoline Blend, Operating with a Three-Way Catalytic Converter'. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering* **4**(3), 340–345.
- Sicard, M., J. L. Guerrero-Rascado, F. Navas-Guzmán, J. Preißler, F. Molero, S. Tomás, J. A. Bravo-Aranda, A. Comerón, F. Rocadenbosch, F. Wagner, M. Pujadas und L. Alados-Arboledas: 2012, 'Monitoring of the Eyjafjallajökull volcanic aerosol plume over the Iberian Peninsula by means of four EARLINET lidar stations'. *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(6), 3115–3130.
- Smallwood, B. J., R. P. Philp und J. D. Allen: 2002, 'Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry'. *Organic Geochemistry* **33**(2), 149 – 159.
- Smith, D. F., T. E. Kleindienst, E. E. Hudgens, C. D. McIver und J. J. Bufalini: 1992, 'Kinetics and mechanism of the atmospheric oxidation of Ethyl tertiary butyl ether'. *International Journal of Chemical Kinetics* **24**(2), 199–215.
- Spahn, H.: 2009, 'Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten'. Dissertation, Forschungszentrum Jülich GmbH Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG) Troposphäre (ICG-2).

- Steffen, B., K. Müller, M. Komenda, R. Koppmann und A. Schaub: 2005, 'A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms'. *Journal of Chromatography A* **1071**(1-2), 239 – 246.
- Stein, O. und J. Rudolph: 2007, 'Modeling and interpretation of stable carbon isotope ratios of ethane in global chemical transport models'. *J. Geophys. Res.* **112**(D14), D14308.
- Steiner, A. H. und A. L. Goldstein: 2007, 'Biogenic VOCs'. In: R. Koppmann (Hrg.): *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, Kap. 3, S. 82–128.
- Telepolis: 18.08.2010, 'Portugal brennt weiter'. <http://www.heise.de/tp/blogs/2/148216>. (Aufruf: 12.05.2012).
- Thompson, A. E., R. S. Anderson, J. Rudolph und L. Huang: 2002, 'Stable Carbon Isotope Signatures of Background Tropospheric Chloromethane and CFC113'. *Biogeochemistry* **60**(2), 191–211.
- Tsunogai, U., N. Yoshida und T. Gamo: 1999, 'Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western North Pacific'. *J. Geophys. Res.* **104**(D13), 16033–16039.
- van Maris, A., D. Abbott, E. Bellissimi, J. van den Brink, M. Kuyper, M. Luttik, H. Wisselink, W. Scheffers, J. van Dijken und J. Pronk: 2006, 'Alcoholic fermentation of carbon sources in biomass hydrolysates by *Saccharomyces cerevisiae*: current status'. *Antonie van Leeuwenhoek* **90**, 391–418. 10.1007/s10482-006-9085-7.
- Vereinte Nationen: 1998, 'Kyoto Protocol to the United Nations Framework Convention on Climate Change'. <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>. (Aufruf: 17.05.2012).
- Weltgesundheitsorganisation: 2000, 'WHO air quality guidelines for Europe, 2nd edition, 2000 (CD ROM version)'. http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0019/123058/AQG2ndEd_5_4carbodisulfide.PDF. (Aufruf: 18.11.2011).
- Wen, S., Y. Feng, Y. Yu, X. Bi, X. Wang, G. Sheng, J. Fu und P. Peng: 2005, 'Development of a Compound-Specific Isotope Analysis Method for Atmospheric Formaldehyde and Acetaldehyde'. *Environmental Science & Technology* **39**(16), 6202–6207.
- Williams, J. und R. Koppmann: 2007, 'Volatile Organic Compounds in the Atmosphere: An Overview'. In: R. Koppmann (Hrg.): *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. Blackwell Publishing Ltd, Kap. 1, S. 1–32.
- Wintel, J.: 2009, 'Charakterisierung eines GC-IRMS'. Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal.
- Wu, B.-Z., T.-Z. Feng, U. Sree, K.-H. Chiu und J.-G. Lo: 2006, 'Sampling and analysis of volatile organics emitted from wastewater treatment plant and drain system of an industrial science park'. *Analytica Chimica Acta* **576**(1), 100 – 111.
- Yamada, K., R. Hattori, Y. Ito, H. Shibata und N. Yoshida: 2009, 'Carbon isotopic signatures of methanol and acetaldehyde emitted from biomass burning source'. *Geophys. Res. Lett.* **36**(18), L18807.
- Yamada, T., P. H. Taylor, A. Goumri und P. Marshall: 2003, 'The reaction of OH with acetone and acetone-d₆ from 298 to 832 K: Rate coefficients and mechanism'. *The Journal of Chemical Physics* **119**(20), 10600–10606.

Yu, J., H. E. Jeffries und K. G. Sexton: 1997, 'Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes—I. Carbonyl product analyses'. *Atmospheric Environment* **31**(15), 2261 – 2280.

Zyakun, A. und M. Schidlowski: 1997, 'Intramolecular $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ variation in carbon dioxide: Potential for assessment of environmental CO_2 fluxes A feasibility study'. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* **161**(1-3), 97 – 112.