

Charakterisierung und Einsatz des Luftprobensammlers  
MIRAH zur Untersuchung von  
Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in  
atmosphärischen flüchtigen 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  
Marcel vom Scheidt  
Wuppertal 2013

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20140306-163235-6

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20140306-163235-6>]

# Kurzbeschreibung

Eine Vielzahl biogener und anthropogener Spurengase werden permanent in die Atmosphäre emittiert und beeinflussen komplexe Zusammenhänge von atmosphärischen Prozessen. Zur Untersuchung von Transport und Verteilung von Spurengasen eignen sich besonders flüchtige organische Verbindungen (VOC). VOC werden bei vielen biogenen und anthropogenen Prozessen emittiert. Zur Erforschung photochemischer Prozesse von VOC werden die stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ ) in atmosphärischen VOC bestimmt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse erfordert hochpräzise Messinstrumente, welche bisher ausschließlich im Labor betrieben werden können. Aufgrund dieser Tatsache werden atmosphärische Luftproben für die  $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse mit einem Probensammler gesammelt und die Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte erfolgt durch eine Analyse der Luftproben im Labor.

Diese Arbeit befasst sich mit der Charakterisierung und dem Nachweis der Funktionstüchtigkeit des automatisierten Luftprobensammlers MIRA(H) (Measurements of Stable Isotope Ratios in Atmospheric Trace Gases on HALO). In einer ausführlichen Charakterisierung wird gezeigt, dass MIRA(H) für die Luftprobensammlung, zur  $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse in atmosphärischen VOC, geeignet ist. Hierfür wurden unterschiedlichste Aspekte der Probenahme und Probenanalyse untersucht. Unter anderem wurden die Reinheit des Sammelsystems und Fraktionierungseffekte durch den Probensammler bestimmt. Außerdem wurden Auswirkungen von Ozon und Wasserdampf in der Probenluft auf die Messergebnisse untersucht. Durch den Einsatz eines beheizten Edelstahlrohres in der Einlassleitung wurde das Ozonmischungsverhältnis der Probenluft um  $90 \pm 0,6\%$  bezüglich des Ausgangswertes reduziert. Im Weiteren wurde die Lagerung der Probenluft in den Probenbehältern und das Beheizen der Probenbehälter vor der Analyse getestet. Die Charakterisierung zeigt, dass eine Luftprobensammlung mittels MIRA(H) zur Bestimmung von atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für beta-Pinen, Butanal, Ethylbenzol, Hexan, Isopren, Methacrolein, Methanol, Nonan, Oktan, o-Xylol, n-Pentanal und Toluol durchführbar ist. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus der Charakterisierung wurden Messungen während der Feldmesskampagne PARADE (Particles and radicals: Diel observations of the impact of urban and biogenic emissions) durchgeführt. In 82 Außenluftproben wurden die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 19 VOC, verteilt über einen

Sammelzeitraum vom 15.08.2011 bis zum 09.09.2011, analysiert. Die Messergebnisse von Methanol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol, o-Xylol, Butanal und n-Pentanal wurden im Detail untersucht. Die Messergebnisse wurden mit bereits existierenden Studien verglichen. Außerdem wurde das photochemische Alter der Substanzen bestimmt und Rückschlüsse auf die Emissionsquellen gezogen. Die erzielten Ergebnisse liefern einen Beitrag zum Verständnis der isotopischen Zusammensetzung atmosphärischer VOC sowie deren Verteilung und Ausbreitung in der Atmosphäre.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOC) .....	1
1.2 Quellen und Senken von VOC .....	2
1.3 Verhältnis stabiler Isotope in atmosphärischen VOC .....	4
1.3.1 Definition der $\delta$ -Notation .....	4
1.3.2 Kinetischer Isotopeneffekt .....	5
1.3.3 Photochemisches Alter .....	7
1.4 Motivation .....	8
<b>2 Analysesystem</b> .....	<b>9</b>
2.1 Thermisches Desorptionssystem (TDS) .....	10
2.2 Gaschromatograph (GC) .....	14
2.3 Verbrennungsofen (C) .....	15
2.4 Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS) .....	16
2.4.1 Auswertungssoftware und Peakintegration .....	18
2.4.2 Stabilität und Linearität des IRMS .....	20
2.4.3 Korrekturalgorithmen .....	21
<b>3 Probensammler (MIRAH)</b> .....	<b>23</b>
3.1 Einlasssystem .....	24
3.2 MIRAH Racks .....	26
<b>4 Einfluss von MIRAH auf ozonhaltige Proben</b> .....	<b>30</b>
4.1 Ozonolyse von VOC .....	30
4.2 Ozonreduzierung in Luftproben .....	32
4.3 Untersuchung des Ozonabbaus durch MIRAH .....	35
4.4 Untersuchung des Ozonabbaus durch ein VA-Edelstahlrohr .....	40
4.5 Modifizierung des MIRAH-Einlasssystems .....	44
4.6 Ozonabbau bei feuchter Probenluft .....	46
<b>5 Charakterisierung des Luftprobensammlers MIRAH</b> .....	<b>50</b>
5.1 Laboraufbau und Ablauf der Messungen .....	50
5.2 Blankmessung .....	53
5.3 Untersuchung von Fraktionierungseffekten durch MIRAH .....	61
5.4 Einfluss der Einlassleitung .....	66
5.5 Untersuchung des Einflusses von Ozon in der Probenluft .....	70
5.5.1 Messergebnisse der Analyse von ozonhaltiger Probenluft .....	71
5.5.2 Messergebnisse bei erhöhten Ozonmischungsverhältnissen .....	74
5.6 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Probensammlung .....	76
5.7 Untersuchung von Proben aus temperierten Probenbehältern .....	81
5.8 Probennahme bei gekühlter Einlassleitung .....	88
5.9 Untersuchung der Lagerung der Sammelbehälter .....	90
5.10 Zusammenfassung der Messergebnisse .....	93
<b>6 Feldmessung (PARADE)</b> .....	<b>96</b>
6.1 Beschreibung des Standorts Kleiner Feldberg .....	96
6.2 Probennahme und Auswertung .....	98
6.3 Meteorologische Situation .....	101
6.4 Ursprung der Luftmassen .....	103
6.5 Korrektur der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte .....	104
6.6 Messergebnisse .....	105

6.6.1 Einordnung der Messergebnisse .....	107
6.7 Messergebnisse und Diskussion einzelner Substanzen .....	107
6.7.1 Methanol .....	108
6.7.2 BTEX .....	111
6.7.3 Toluol .....	113
6.7.4 m/p-Xylol .....	118
6.7.5 Ethylbenzol .....	123
6.7.6 n-Pentanal .....	126
6.7.7 Butanal .....	127
6.8 Zusammenfassung der Messergebnisse .....	129
<b>7 Zusammenfassung .....</b>	<b>131</b>
<b>8 Anhang .....</b>	<b>134</b>
<b>9 Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>167</b>
<b>10 Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>171</b>
<b>11 Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>173</b>
<b>12 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>175</b>

# Kapitel 1

## 1 Einleitung

Die Atmosphäre stellt ein wichtiges Teilsystem unserer Erde dar. Sie schützt vor harter UV-Strahlung und enthält Sauerstoff sowie Kohlenstoffdioxid, was sowohl aeroben Landlebewesen als auch Pflanzen das Leben ermöglicht. In der Atmosphäre laufen viele chemische und physikalische Prozesse ab, welche lebenswichtige Kreisläufe antreiben. Die Hauptgasbestandteile der Atmosphäre sind Stickstoff (~ 78 %), Sauerstoff (~ 21 %) und Argon (~ 1 %). Darüber hinaus befinden sich Kohlenstoffdioxid (~ 0,04 %) und zahlreiche andere Spurengase mit Mischungsverhältnissen im Bereich von ppm (Teile pro Million, engl.: **parts per million**), ppt (Teile pro Billion, engl.: **parts per trillion**) und noch kleineren Mischungsverhältnissen in der Luft. Trotz ihres geringen Anteils haben besonders die Spurengase maßgeblichen Einfluss auf chemische und physikalische Prozesse in der Atmosphäre. Zu den Spurengasen zählen unter anderem die flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, nach engl.: **volatile organic compound**). Die in dieser Arbeit untersuchten Substanzen zählen zu den VOC.

### 1.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOC)

Der Begriff flüchtige organische Verbindung stellt eine Zusammenfassung aller kohlenstoffhaltiger Verbindungen mit 15 oder weniger Kohlenstoffatomen, einem Dampfdruck von mehr als 10 Pa bei 25 °C und einem Siedepunkt kleiner als 260 °C bei Atmosphärendruck dar (vgl. Williams und Koppmann, 2007). Bei der Betrachtung von sauerstoffhaltigen VOC spricht man von oxygenierten flüchtigen organischen Verbindungen (OVOC nach engl.: **oxygenated volatile organic compound**).

Die Erforschung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Atmosphäre hat in den letzten Jahren an Bedeutung gewonnen. Durch die steigende Bevölkerungszahl und die

damit verbundene Veränderung des Landschaftsbildes sowie durch die Nutzung fossiler und biogener Energieträger entstehen signifikante Veränderungen der atmosphärischen Spurengaszusammensetzung. Diese Veränderungen wirken sich auf chemische und dynamische Effekte der Atmosphäre aus. Speziell flüchtige organische Verbindungen stehen in engem Zusammenhang mit vielen atmosphärischen Prozessen. Als Beispiel ist die Bildung von Ozon aus organischen Verbindungen in Anwesenheit von Stickstoffoxiden und Sonnenlicht zu nennen (Haagen-Smit, 1952). VOC gehen außerdem meist komplexe chemische Reaktionen mit Radikalen ein und erzeugen dadurch sekundäre Luftverunreinigungen (zum Beispiel sekundäre Aerosole). Die Oxidationsprodukte aus der Gasphasenoxidation stellen zudem Nukleationskeime für die Tröpfchenbildung dar und nehmen damit Einfluss auf die Albedo. Durch eine vermehrte Tröpfchenbildung durch Aerosole, bei gleichbleibend verfügbarer Wassermenge in einer Wolke, wird die allgemeine Tröpfchengröße herabgesetzt und so die Reflektivität erhöht (Feingold, 2003).

Viele der durch VOC ausgelösten Prozesse sind zum heutigen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden. Eine Begründung sind die niedrigen Mischungsverhältnisse der VOC in der Atmosphäre. Für die Detektion sind hochpräzise Messinstrumente und komplexe Analysemethoden erforderlich.

## **1.2 Quellen und Senken von VOC**

VOC können durch eine Vielzahl von Quellen in die Atmosphäre gelangen. Die Quellen werden in zwei Gruppen unterteilt. Unterschieden wird zwischen anthropogenen und biogenen Quellen. Die biogenen Quellen nehmen mit rund 1150 TgC/Jahr (Guenther et al., 1995) den größeren Teil ein, während der globale Eintrag anthropogener VOC in die Atmosphäre, mit etwa 186 TgC/Jahr eine mengenmäßig kleinere Rolle spielt (Reimann und Lewis, 2007). Wälder, allen voran das Amazonasgebiet, stellen mit einem Anteil von rund 75 % den größten Anteil der biogenen Emissionsquellen dar (Kesselmeier et al., 2000). Dies spiegelt sich in der Verteilung einzelner Substanzen wider. Isopren, welches als Hauptbestandteil der Emissionen eines Waldes gilt, ist das am häufigsten

vorkommende biogene VOC (Fuentes und Wang, 1999). Isopren stellt einen Anteil von rund 44 % der biogenen VOC. Weitere 11 % entfallen auf Monoterpene, 22,5 % auf reaktive VOC und 22,5 % auf andere VOC (Guenther et al., 1995). Die Ozeane stellen mit einer Produktion von etwa 5 TgC pro Jahr eine kleine Quelle biogener VOC dar. Die aus den Ozeanen stammenden VOC sind hauptsächlich Alkane und Alkene (Plass-Dülmer et al., 1995).

Die größten anthropogenen VOC Quellen sind auf die Verwendung fossiler Energieträger (Öl, Gas und Kohle) beziehungsweise deren unvollständiger Verbrennung zurückzuführen. Die hierbei freigesetzten VOC sind hauptsächlich den Alkanen, Alkenen und aromatischen Verbindungen zuzuordnen (Williams und Koppmann, 2007). Ebenfalls bedeutsam ist die Verbrennung von Biomasse, welche einen Anteil von rund 25 % an den anthropogenen VOC ausmacht (Reimann und Lewis, 2007). Kleinere Quellen stellen die Nebenprodukte aus industriellen und gewerbemäßigen Vorgängen, wie z. B. die Herstellung und Verwendung von Farben, Lacken, Klebstoffen oder Reinigungsprodukten sowie die Nahrungsmittelzubereitung, dar.

Durch dynamische Prozesse werden VOC von ihren Emissionsquellen weg transportiert und mit anderen Luftmassen durchmischt. Durch photochemische und photolytische Prozesse werden die VOC im Laufe der Zeit wieder abgebaut. In der Troposphäre findet der VOC Abbau durch folgende Prozesse statt: Oxidation durch das Hydroxylradikal (OH), Photolyse, Reaktionen mit dem Nitrat Radikal (während der Nachtstunden), Reaktionen mit Ozon und Reaktionen mit Chloratomen (Grenzschicht der Küstenregionen und Polargebiete) (Atkinson und Arey, 2003). Der bedeutenste Abbaumechanismus ist die Oxidation der VOC durch OH. OH entsteht durch Photolyse von Ozon, sodass der wesentliche Abbau der VOC durch OH nur am Tag stattfindet. Die Lebensdauer der meisten Alkane liegt in der Atmosphäre, unter dem Einfluss von OH, in einem Zeitbereich von einigen Tagen bis Monaten. Alkene haben dagegen nur eine Lebensdauer von wenigen Tagen oder Stunden. Aromatische Verbindungen verbleiben einige Stunden bis hin zu einigen Wochen in der Atmosphäre. Die Lebensdauer biogener Substanzen ist meist auf einige Stunden oder Minuten begrenzt (Williams und Koppmann, 2007).

Der Abbau aller VOC umfasst in den meisten Fällen die Bildung eines Alkylradikals,

welches mit Sauerstoff zu einem Alkyl-Peroxy-Radikal weiterreagiert (Atkinson und Arey, 2003). Die Endprodukte der Oxidation eines organischen Moleküls in der Gasphase sind Kohlenstoffdioxid und Wasser (Williams und Koppmann, 2007). Stabile Zwischenprodukte werden durch Deposition, zum Beispiel an Oberflächen oder durch Regen, aus der Atmosphäre ausgewaschen.

### **1.3 Verhältnis stabiler Isotope in atmosphärischen VOC**

Die erste Veröffentlichung, welche eine Methode zur Messung der Isotopenverhältnisse von atmosphärischen VOC beschreibt, erschien von Rudolph et al. (1997). Sie erkannten, dass ergänzend zu VOC Konzentrationsmessungen, die Untersuchung der isotopischen Zusammensetzung von VOC weiterführende Informationen über den Abbau sowie das Budget von VOC liefert. Bis heute ist die Anzahl an Studien zur Untersuchung der Isotopenverhältnisse in atmosphärischen VOC allerdings gering.

Das Analyseverfahren zur Bestimmung von Kohlenstoffisotopenverhältnissen erfordert eine vollständige Trennung des VOC-Gemisches durch einen Gaschromatographen sowie das Verbrennen der VOC zu Kohlendioxid und Wasser. Das Kohlendioxid wird mit einem Isotopenverhältnismassenspektrometer vermessen. Die Durchführung eines solchen Analyseverfahrens gelang erstmals durch Barrie et al. (1984a, 1984b). Rudolph et al. (1997) entwickelten dieses Messverfahren weiter und konnten es erstmalig für die Messung von atmosphärischen VOC anwenden. Eine Beschreibung des in dieser Arbeit verwendeten Analysesystems wird in Kapitel 2 gegeben.

#### **1.3.1 Definition der $\delta$ -Notation**

Das Isotopenverhältnis beschreibt die relative Häufigkeit einzelner Isotope zueinander. In den folgenden Analysen wird das Kohlenstoffisotopenverhältnis zwischen dem  $^{13}\text{C}$ -Isotop und dem leichteren  $^{12}\text{C}$ -Isotop untersucht. Die relativen Häufigkeiten dieser beiden Isotope liegen in irdischem Material bei durchschnittlich 98,93 % für das  $^{12}\text{C}$

Isotop und bei 1,07 % für das  $^{13}\text{C}$  Isotop (Berglund und Wieser, 2011). In der Literatur wird meist der  $\delta$ -Wert ( $\delta^{13}\text{C}$ ) verwendet. Dieser ist definiert als die Abweichung eines gemessenen Isotopenverhältnisses von einem Standardwert und wird in Promille angegeben:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{VPDB}}} \cdot 1000 \text{‰} \quad (1.1)$$

Der Index *Probe* gibt das Isotopenverhältnis der vermessenen Probe an. Das Isotopenverhältnis des Standards wird mit dem Kürzel *VPDB* bezeichnet. Für atmosphärische VOC sind in der Vergangenheit nur negative  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte gemessen worden (vgl. Rudolph et al., 1997; Spahn, 2010).

Zur Bestimmung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses wird ein Referenzpunkt benötigt, welcher die Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht. Für Kohlenstoff bildet der Vienna-Pee-Dee-Belemnite Standard von der International Atomic Energy Agency (IAEA, Wien) eine international anerkannte Referenz. Der Standard stammt von einem Calciumcarbonat ab, welches einem marinen Fossil der Kreidezeit (*Belemnitella americana*), gefunden in der Pee Dee Bergformation in South Carolina, entnommen wurde (IAEA, 1995). Dieses hat gegenüber den meisten natürlich vorkommenden Substanzen ein erhöhtes  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$  Verhältnis von 0,0112372 (Craig, 1957). Per definitionem hat dieses Fossil einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von 0 ‰. Im Laufe der Zeit wurde das Calciumcarbonat des Fossils gegen einen Muschelkalk (NBS-19) vermessen und durch diesen als Standard ersetzt. Der Muschelkalk bildet die Grundlage der heutigen Vienna-Pee-Dee-Belemnite Skala und hat ein  $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ -Verhältnis von 0,011202 (Werner und Brand, 2001).

### 1.3.2 Kinetischer Isotopeneffekt

Isotopeneffekte entstehen durch Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften unterschiedlicher Isotope. Bei atmosphärischen Prozessen wirken sich Isotopeneffekte auf Gleichgewichtszustände und kinetische Reaktionen aus. Für atmosphärische VOC spielt dabei besonders der kinetische Isotopeneffekt (KIE) eine

Rolle (Rudolph, 2007). Die erste experimentelle Bestätigung eines Isotopeneffekts in der chemischen Kinetik wurde durch Washburn und Urey (1932) geliefert. Sie zeigten, dass bei der Elektrolyse von Wasser eine Anreicherung von Deuterium in der flüssigen Phase stattfindet.

Das unterschiedliche chemische Verhalten verschiedener Isotope wird durch eine veränderte Nullpunktenergie ausgelöst (vgl. Melander und Saunders, 1980). Die Änderung der Nullpunktenergie bewirkt auch eine Änderung der Bindungsenergie. Bei sinkender Nullpunktenergie steigt die Aktivierungsenergie, welche benötigt wird, um eine Molekülbindung zu brechen. In einer chemischen Reaktion muss, um eine Bindung mit einem  $^{13}\text{C}$  Isotop zu brechen, eine geringfügig höhere Energie aufgewendet werden, als für das Brechen einer Bindung mit einem  $^{12}\text{C}$  Isotop. Hierdurch ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit dem  $^{13}\text{C}$  Isotop geringer, als die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion mit dem  $^{12}\text{C}$  Isotop. Das Maß für die Geschwindigkeit der Reaktion des jeweiligen Isotops mit einem Reaktionspartner ( $\text{OH}$ ) wird durch den Ratenkoeffizienten ( $k$ ) dargestellt. Der kinetische Isotopeneffekt ( $\text{KIE}$ ) wird durch das Verhältnis der Ratenkoeffizienten definiert:

$${}^{\text{OH}}\text{KIE} = \frac{{}^{\text{OH}}k^{12\text{C}}}{{}^{\text{OH}}k^{13\text{C}}} \quad (1.2)$$

Die ersten Messungen von KIE in atmosphärischen VOC wurden von Rudolph et al. (2000) durchgeführt. Sie untersuchten den KIE von Kohlenwasserstoffen bei der Reaktion mit OH. Ihre Messdaten liefern ausschließlich positive Werte für den KIE.

Der KIE kann auch analog zu den  $\delta$ -Werten in ‰ angegeben werden:

$$\epsilon = (\text{KIE} - 1) \cdot 1000 \text{‰} \quad (1.3)$$

Diese Darstellung wird im Folgenden zur Bestimmung des photochemischen Alters von VOC verwendet.

### 1.3.3 Photochemisches Alter

Rudolph und Czuba (2000) zeigen, dass Messungen stabiler Kohlenstoffisotope zur Bestimmung des photochemischen Alters von atmosphärischen VOC genutzt werden können. Sie stellen einen Zusammenhang zwischen dem Isotopenverhältnis und den chemischen Abbauprozessen durch OH-Reaktionen durch eine Gleichung her. Die Gleichung beschreibt die Änderung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses, nach der Emission ( ${}^0\delta^{13}C$ ), durch photochemische Reaktionen.

$$t_{av} \cdot [OH]_{av} = \frac{\delta^{13}C - {}^0\delta^{13}C}{{}^{OH}k \cdot {}^{OH}\epsilon^{13C}} \quad (1.4)$$

In der Gleichung sind  $[OH]_{av}$  die mittlere OH-Konzentration,  ${}^{OH}k$  die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion zwischen VOC und OH,  ${}^{OH}\epsilon^{13C}$  der KIE für die Reaktion zwischen VOC und OH,  $t_{av}$  die Zeitdifferenz zwischen Emission und Messung und  $\delta^{13}C$  das gemessene Kohlenstoffisotopenverhältnis. Die Werte für  ${}^{OH}k$  sowie  ${}^{OH}\epsilon^{13C}$  werden in Laborstudien ermittelt (z. B. Atkinson und Arey, 2003; Iannone et al., 2006; Rudolph et al., 2000). Anderson (2005) zeigte, dass der KIE eine Temperaturabhängigkeit besitzt und die in Laborstudien ermittelten Werte auch nur unter diesen Bedingungen exakt gelten. Der Wert für  $[OH]_{av}$  muss abgeschätzt werden. Die Größen  ${}^0\delta^{13}C$  und  $\delta^{13}C$  werden in Feldstudien ermittelt. Die Anzahl an veröffentlichten Quellstudien ist bis heute auf nur wenige Studien begrenzt (vgl. z. B. Goldstein und Shaw, 2003 (zusammenfassende Publikation); Saito et al., 2009 (Quellstudie); Hembeck, 2010 (Quellstudie)). Die ermittelten  $\delta^{13}C$ -Werte von VOC aus anthropogenen Quellen liegen in allen Studien meist in einem Bereich von -32 ‰ bis -20 ‰. VOC aus biogenen Quellen liegen teilweise außerhalb diesen Bereichs. Als Beispiel sind  $\delta^{13}C$ -Werte aus Messungen von Methanol aus  $C_3$ -Pflanzen zu nennen, welche einen Wert von  $-59,2 \pm 10,3$  ‰ aufweisen (Keppler et al., 2004).

In Gleichung 1.4 bleiben chemische Abbauprozesse, die nicht durch das OH-Radikal herbeigeführt werden, unberücksichtigt. Für Abbauprozesse durch andere Reaktanten ( $O_3$ , Cl sowie  $NO_3$  in den Nachtstunden) müssen entsprechende Konzentrationen, Ratenkonstanten und KIEs eingesetzt werden.

## 1.4 Motivation

Mittels des Luftprobensammlers MIRA-H können Luftproben von der unteren Troposphäre bis in die untere Stratosphäre gesammelt werden. Im Labor wird die Probenluft auf die stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse in flüchtigen organischen Verbindungen untersucht. Durch die Analyse lassen sich präzise Informationen bezüglich der Dynamik, Luftmassen-Charakteristik und photochemischer Prozesse gewinnen.

In dieser Arbeit wird die Luftprobensammlung mittels MIRA-H, zur Bestimmung von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in atmosphärischen VOC, charakterisiert. Für die korrekte Interpretation von gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten muss gewährleistet sein, dass die Probensammlung und die Probenanalyse keinen Einfluss auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der analysierten VOC haben. Durch die Charakterisierung werden Fehlerquellen der Probensammlung aufgezeigt und deren Auswirkungen auf die Messergebnisse bestimmt. Die ausführliche Charakterisierung wird in Kapitel 5 beschrieben. Die Charakterisierung umfasst eine Überprüfung der Sauberkeit der MIRA-H-Bauteile, welche Kontakt mit der Probe haben und konkretisieren Fraktionierungseffekte durch den Probensammler. Außerdem wurde der Einfluss unterschiedlicher Umgebungstemperaturen, denen die Einlassleitung während der Probensammlung ausgesetzt ist, getestet. Im Weiteren wurden Auswirkungen von Ozon und Wasserdampf in der Probenluft untersucht. Die Lagerung von Probenluft in den Sammelbehältern wurde in einem Lagertest überprüft. Effekte durch das Temperieren der Probenbehälter vor der Analyse wurden ebenfalls untersucht. Durch die Charakterisierung werden VOC bestimmt, deren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nach der Probensammlung und Probenanalyse, innerhalb einer Fehlertoleranz, keine Veränderungen aufweisen.

Während einer bodengebundenen Messkampagne (PARADE) konnten die bei der Charakterisierung gewonnenen Erkenntnisse auf die Messergebnisse angewandt werden. VOC, deren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht durch den Sammelvorgang beeinflusst werden, wurden verwendet, um Rückschlüsse auf photochemische Prozesse sowie VOC Quellen zu ziehen. Die Ergebnisse der Messkampagne sind in Kapitel 6 zu finden.

## Kapitel 2

### 2 Analysesystem

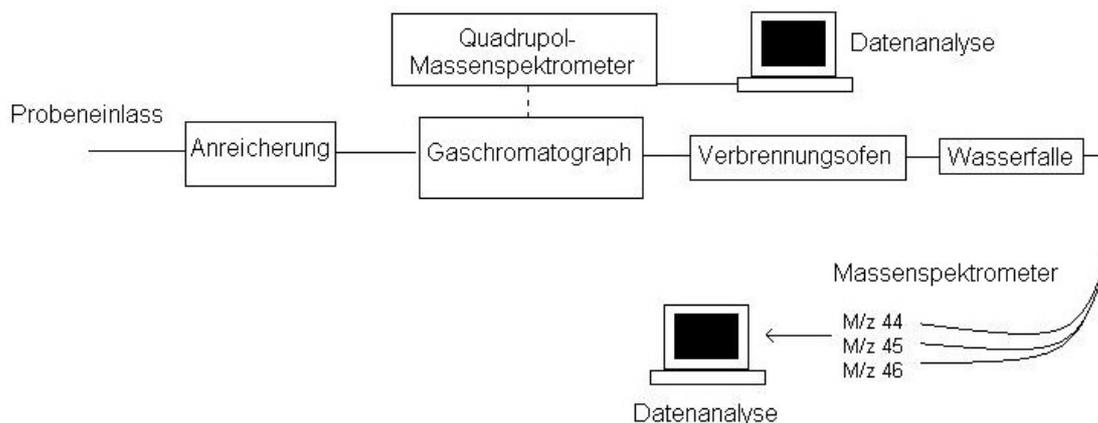
Die Bestimmung der isotopischen Zusammensetzung von VOC erfordert eine chromatographische Trennung einzelner Substanzen sowie eine anschließende Bestimmung des Isotopenverhältnisses mittels eines Sektorfeldmassenspektrometers. Im Folgenden werden die einzelnen Systeme und die für diese Arbeit verwendeten Methoden genauer beschrieben.

Erste spezifische Messungen von Isotopenverhältnissen atmosphärischer VOC gelangen durch Rudolph et al. (1997), sowie Tsunogai et al. (1999). Ihnen gelang erstmals die Kopplung von kryogener Anreicherung mit der Analyse durch ein GC-C-IRMS. Die aktuellste und in dieser Arbeit angewendete analytische Methode (nach Iannone et al., 2007) besteht aus der Kombination von vier wesentlichen Bausteinen (vgl. Abbildung 2.1).

1. Die VOC werden mittels eines thermischen Desorptionssystems (engl.: **Thermal Desorption System (TDS)**) von Stickstoff, Sauerstoff, Wasser und Kohlenstoffdioxid getrennt. Hierbei wird das Probenvolumen auf einen Bruchteil seines Ausgangswertes reduziert.
2. Die VOC werden in einem Gaschromatographen (engl.: **Gas chromatograph (GC)**) getrennt.
3. Die getrennten VOC werden in einem Verbrennungsofen (engl.: **Combustion (C)**) zu Kohlendioxid und Wasser verbrannt.
4. Das Kohlendioxid wird mittels eines Isotopenverhältnis-Massenspektrometers (engl.: **Isotope Ratio Mass Spectrometer (IRMS)**) auf die isotopische Zusammensetzung untersucht.

Ein kleiner Teil der Probe (~ 9 %) wird nach dem Gaschromatographen in ein Quadrupolmassenspektrometer (5975B MSD von Agilent Technologies, USA) zur Analytenidentifikation geleitet.

## - Analysesystem -



**Abbildung 2.1:** Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus des GC-C-IRMS Systems zur Messung des Verhältnisses stabiler Isotope in VOC.

Im Folgenden wird ein Überblick über die einzelnen Komponenten des Analysesystems sowie die in dieser Arbeit verwendeten Methoden gegeben. Eine ausführliche Beschreibung eines GC-C-IRMS Systems und der einzelnen Analyseschritte findet sich z. B. in Iannone et al. (2007).

### 2.1 Thermisches Desorptionssystem (TDS)

Das in dieser Arbeit verwendete Anreicherungs-system wurde von der Gerstel GmbH & Co KG (Deutschland) entwickelt und trägt die Bezeichnung TDSGL (ThermalDesorptionSystem Gerstel Large). Die Hauptbausteine des Systems sind das TDS und das Kalt-aufgabesystem (engl.: Cold Injection System (CIS)) sowie fünf temperierbare, silani-sierte Edelstahlrohre (Kühlfallen), in denen Wasser ausgefroren wird. Die Schemata in Abbildung 2.2 geben einen Überblick über den Gasfluss und die Ventilstellungen wäh-rend des Vorgangs der Anreicherung sowie des Transfers der Probe vom TDS auf die Säule des GC.

Eine Probe wird bei der Anreicherung mittels einer Scroll Pumpe, mit einer Durchfluss-geschwindigkeit von 1000 mL/min, angesaugt. Hierdurch gelangt die Probe durch Ventil 2 in die Kältefallen 1 - 3. In den Kältefallen wird bei -30 °C Wasser durch

(a)

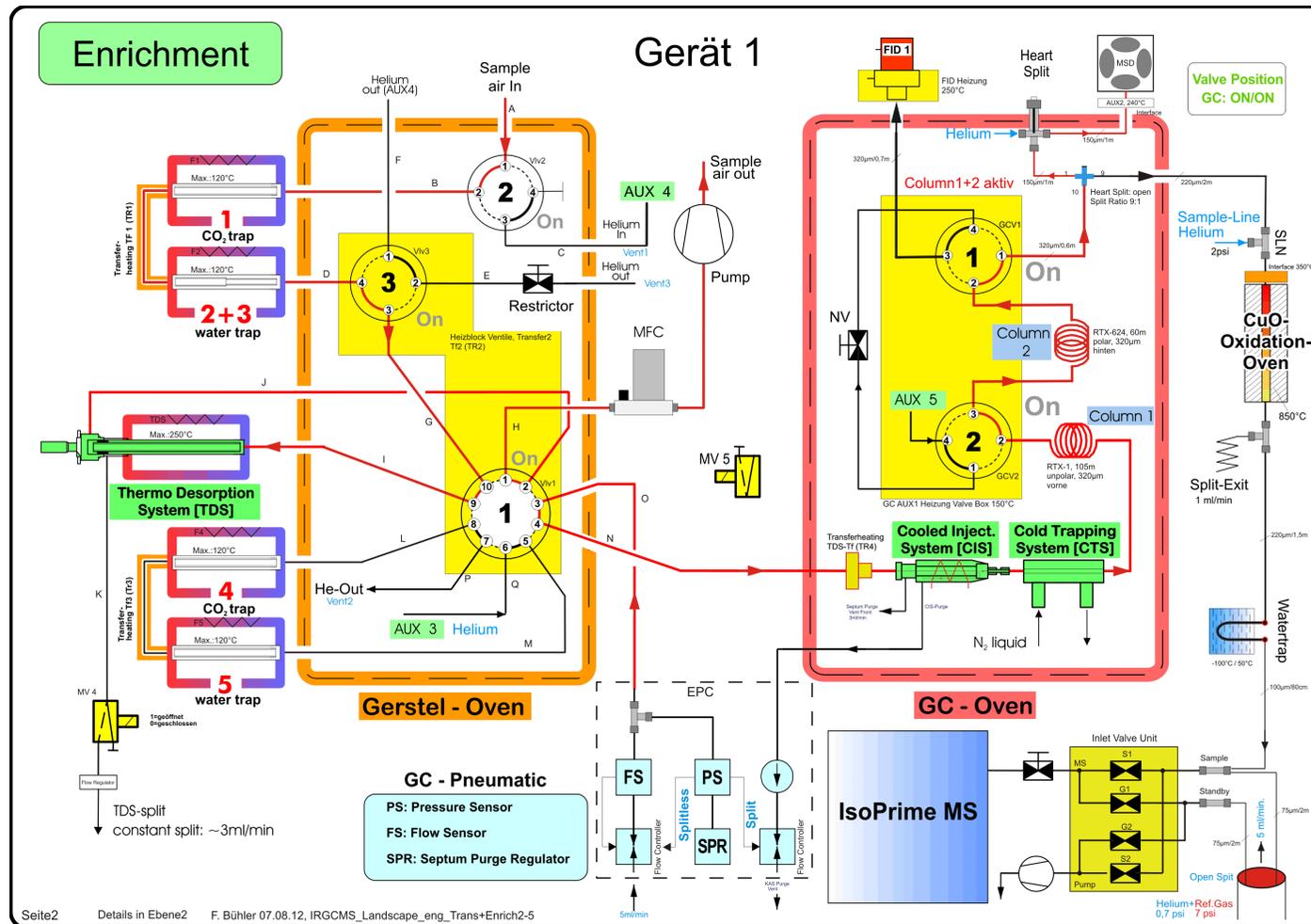


Abbildung 2.2 a: Schematischer Gaslaufplan für die Anreicherung der Probe mit dem TDS. Die rot gekennzeichneten Wege werden von der Probe durchlaufen.



Kontakt mit den beschichteten Wänden (Silcosteel; Restek GmbH, Deutschland) zum Teil ausgefroren. Im Anschluss wird die "getrocknete" Probe durch Ventil 3 und 1 in das Thermodesorptionssystem geleitet. Das Thermodesorptionssystem besteht aus einem sulfiniert beschichteten Edelstahlrohr (30 x 11 mm (LxID)), welches mit Glasperlen (60/80 Mesh) gefüllt ist. Die Glasperlen vergrößern die Oberfläche innerhalb des Edelstahlrohres. Durch das indirekte Kühlen der Glasperlen mit flüssigem Stickstoff werden die VOC auf der Oberfläche der Glasperlen ausgefroren. Substanzen deren Siedepunkte unter der Temperatur der Glasperlen liegen, werden über die Pumpe der Abluft zugeführt. Die angereicherte Probe reduziert sich bei diesem Vorgang auf einen Bruchteil des Volumens der ursprünglichen Probe.

Nach Beendigung der Anreicherung werden die Ventile 1 - 3 geschaltet und die Probe wird vom TDS desorbiert (Abbildung 2.2 b). Das TDS wird dabei in zwei Stufen geheizt. In der ersten Stufe wird das TDS auf -90 °C aufgeheizt. Während der zweiten Stufe wird das TDS auf 230 °C erhitzt. Das stufenweise Erhitzen dient dem Abscheiden von CO<sub>2</sub> bei großen Probenmengen. Zeitgleich, mit der Desorption der Probe vom TDS, werden die Kältefallen 1 - 3 mit Helium gespült und auf 120 °C aufgeheizt. Dies wird durch das Schalten der Ventile 2 und 3 bewirkt. Durch das Schalten von Ventil 1 wird die desorbierte Probe aus dem TDS durch zwei weitere Kältefallen (T = -30 °C) geführt (Falle 4 und 5). In diesen Fallen werden weitere Rückstände von Wasser ausgefroren. Anschließend wird die Probe in das Kaltaufgabesystem (KAS) überführt. Hier wird die Probe bei -170 °C erneut auf kleinen Glasperlen (80/100 Mesh) ausgefroren. Das KAS verfügt über ein geringes Volumen (71 x 2 mm (LxID)) und kann durch nicht ausreichend abgetrenntes Wasser oder Kohlenstoffdioxid zufrieren. Hierdurch steigt der Säulenvordruck an, bis die automatische Abschaltung des GC zum Verlust der Probe führt (Fehlermeldung: Front Inlet Pressure Shutdown). Bei den Messungen dieser Arbeit wird das KAS im "Solvent Vent" Modus betrieben. In diesem Modus ist zu Beginn der GC-Methode der Split des KAS geöffnet, sodass eine schnelle Überführung der Probe stattfinden kann. Nach Beendigung der Vent-Zeit wird der Split geschlossen und die Probe kann das System nur über die Säule wieder verlassen. Im letzten Schritt der Überführung wird das KAS mit 12 °C pro Sekunde auf 250 °C aufgeheizt. Die Substanzen werden dadurch in das CTS (engl.: Cold Trapping System) geführt und dort noch einmal bei -150 °C ausgefroren. Das CTS (Volumen ~ 0,004 cm<sup>3</sup>) befindet sich im

Innenraum des GC-Ofens. Durch das Ausfrieren im CTS wird die Probe ein weiteres Mal fokussiert und im Anschluss mittels einer schnellen Heizrate ( $\sim 12\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ ) desorbiert. Die schnelle Heizrate führt zu einer besseren Peakschärfe. Als Trägergas wird in dieser Arbeit Helium 5.0 verwendet, welches durch eine Gasreinigungskartusche (Restek Corporation, USA) geleitet wird. Durch die Reinigungskartusche wird eine Gasqualität von mindestens 6.0 erreicht. Alle Leitungen im TDS bestehen aus Edelstahl und sind durch die Oberflächenmodifizierung "Silcosteel" passiviert (Restek Corporation, USA).

## 2.2 Gaschromatograph (GC)

Im Gaschromatographen findet die Trennung des Analytengemisches nach Polarität und Dampfdruck der einzelnen Substanzen statt. Der verwendete GC (Modell 6890N) wurde von der Firma Agilent (Agilent Technologies, USA) hergestellt. Herzstück des GC sind die Trennsäulen, durch welche die Analyten transportiert werden. Zum Erreichen einer optimalen Trennung wurden eine unpolare Säule zur Trennung der VOC nach Siedepunkten und eine polare Säule zur Berücksichtigung von polaren Wechselwirkungen verwendet. Verwendung fanden die Rtx-1 Säule (Länge = 105 m, Filmdicke =  $3\text{ }\mu\text{m}$ ) und die polare Rtx-624 Säule (Länge = 60 m, Filmdicke =  $1,8\text{ }\mu\text{m}$ ) der Firma Restek (Restek Corporation, USA). Die Trennsäulen befinden sich im GC-Ofen. Durch den Ofen kann die Temperatur der Säulen während der Trennung geregelt werden. Das verwendete Temperaturprogramm gliedert sich in zwei Teile. Der Ofen wurde zu Beginn einer Messung auf  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Nach der Desorption der Probe vom CTS wurde der Ofen mit einer Heizrate von  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro Minute geheizt. Nach einer Zeitspanne von 64 Minuten wurde eine Temperatur von  $216\text{ }^{\circ}\text{C}$  erreicht und bis zum Ende der Messung (Minute 116) konstant gehalten. Eine detaillierte Übersicht der GC-Methode findet sich in Anhang A. Als Trägergas in der mobilen Phase wird Helium verwendet. Das Helium wird zuvor durch eine Gasreinigungskartusche (Restek Corporation, USA) geleitet.

Zur Identifizierung der getrennten Substanzen wird das Quadrupolmassenspektrometer verwendet. Nach dem zweiten Säulenausgang wird die Probe durch ein T-Stück getrennt. Der größte Teil ( $\sim 10$  Teile) der Probe wird zur Isotopenanalyse geführt. Ein

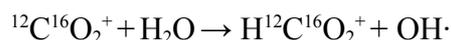
kleinerer Teil (~ 1 Teil) wird in das Quadrupolmassenspektrometer überführt und analysiert. Im Quadrupolmassenspektrometer werden die Substanzen ionisiert. Die Ionisation führt zur Fragmentierung einzelner Moleküle wodurch ein spezifisches Bruchstückmuster für jeden Analyten entsteht. Zur Identifizierung der Analyten wird eine Datenbank (WILEY275) verwendet. Mit dieser kann ein Analyt an einer speziellen Bruchstückverteilung identifiziert werden.

### 2.3 Verbrennungsofen (C)

Voraussetzung für die  $\delta^{13}\text{C}$ -Analyse ist eine vollständige Verbrennung der VOC zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ . Daher wird die Probe nach Verlassen der GC-Säule durch eine zwei Meter lange Kapillare aus Quarzglas in den Verbrennungsofen GC5-MK (GV Instruments, UK) geleitet.

Das Kernstück des Verbrennungsofens stellt ein Quarzglasrohr dar, welches eine Länge von 60 cm und einen Innendurchmesser von 0,65 mm hat. Das Quarzglasrohr ist mit zylindrisch geformten Kupferoxid-Stücken ( $\text{CuO}$ ) gefüllt und wird auf  $850\text{ }^\circ\text{C}$  geheizt. Über ein T-Stück wird Helium als Trägergas eingeleitet. Hierdurch werden die VOC durch das Quarzglasrohr transportiert. Durch die oxidierende Wirkung des Kupferoxids bei hohen Temperaturen werden alle VOC zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  verbrannt. Das „Interface“ wird während der Messungen dieser Arbeit auf  $350\text{ }^\circ\text{C}$  gehalten.

Das entstandene Wasser muss aus der Probe entfernt werden. Durch die Ionenquelle und das Wasser können Analytionen im Massenspektrometer entstehen. Hierdurch kann  $\text{CO}_2$  protoniert werden und ein  $\text{HCO}_2^+$  bilden, welches mit  $^{13}\text{CO}_2$  interferiert und die Messung des Signals der Masse 45 überlagert (Leckrone und Hayes, 1998):



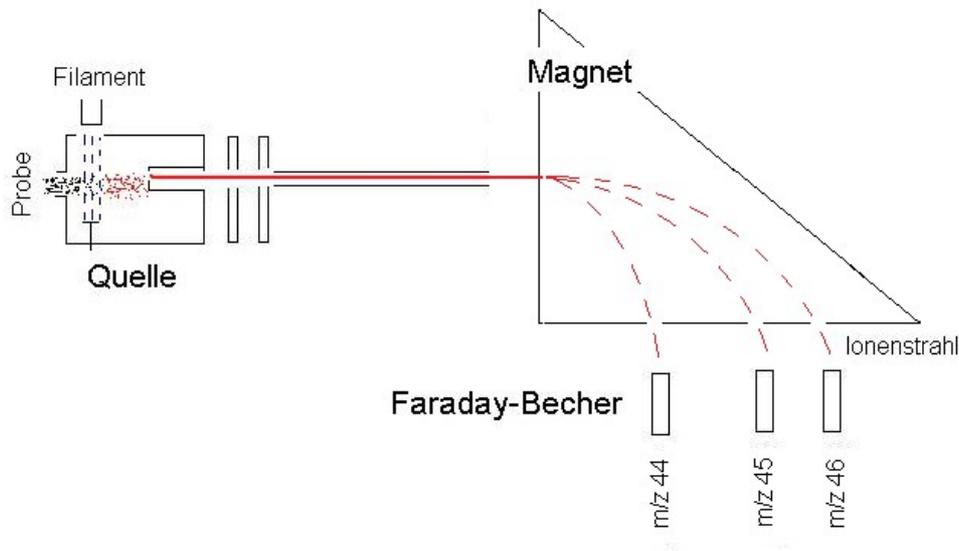
Um das auszuschließen durchläuft die Probe nach der Verbrennung eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Wasserfalle. Die Probe wird in dieser durch eine Edelstahlkapillare geleitet, welche auf  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  temperiert wird. Eine Temperatur von  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  liefert das Optimum an Signal bei gleichzeitig geringem Wassereintrag in das Isotopenverhältnis-

massenspektrometer (Leckrone und Hayes, 1998). Der Sublimationspunkt von CO<sub>2</sub> liegt aufgrund des niedrigen Drucks in der Kapillare unter -100 °C, sodass das CO<sub>2</sub> das Isotopenverhältnismassenspektrometer erreicht. Zum Entfernen des Wassers aus der Kapillare wird diese im Anschluss an eine Messung bei 50 °C mit Helium gespült.

## 2.4 Isotopenverhältnismassenspektrometer (IRMS)

Die im Verbrennungsofen produzierten CO<sub>2</sub> Moleküle werden mittels eines Isotopenverhältnismassenspektrometers (GV Instruments, UK) detektiert. Die Detektion gliedert sich in drei wesentliche Phasen. Zunächst wird das CO<sub>2</sub> Molekül **ionisiert**. Anschließend wird mittels eines magnetischen Feldes eine **Massentrennung** durchgeführt. Die unterschiedlichen Isotope werden durch Faraday-Becher (engl.: **Faraday Cup (FC)**) im **Kollektor** detektiert (vgl. Abbildung 2.3).

Die **Ionisierung** findet in der Ionisationskammer bei  $6 \cdot 10^{-7}$  mbar statt. Das Gasgemisch wird über ein Edelstahlröhrchen sowie über ein an beiden Enden konisch zulaufendes Keramikröhrchen in die Quelle eingeleitet. Durch das Verfahren der Elektronenstoßionisation werden hier CO<sub>2</sub> Gasmoleküle durch Kollisionen mit Elektronen ionisiert. Die Elektronen werden von einem Thorium beschichteten Wolframdraht emittiert und durch eine Spannung, die zwischen Filament und Quelle anliegt, beschleunigt. Um eine effektivere Ionisation zu erzielen, werden die freien Elektronen zu einem Strahl gebündelt und auf die Ionisationskammer fokussiert (IsoPrime: User's guide). Zwei Permanentmagneten zwingen die Elektronen auf eine Kreisbahn, sodass die Wahrscheinlichkeit der Kollisionen von Molekülen und Elektronen erhöht wird. Der größte Teil der Elektronen durchdringt das Gasgemisch ungehindert und trifft auf die „trap“. Durch die trap wird der Elektronenstrom (engl.: Trap Current) gemessen und reguliert, sodass ein konstanter Elektronenfluss durch die Quelle garantiert ist. Die erzeugten Ionen werden durch eine Beschleunigungsspannung (engl.: Accelerating Voltage) in Richtung eines Austrittspalts beschleunigt.



**Abbildung 2.3:** Skizze des Isotopenverhältnismassenspektrometers. Die Probe wird in der Quelle ionisiert. Der gebündelte Ionenstrahl wird von der Quelle aus durch ein Magnetfeld geleitet. Die getrennten Massenspuren werden mit Faraday-Bechern detektiert.

Zur **Massentrennung** gelangt das ionisierte Gas in das Feld eines Elektromagneten und wird auf eine Kreisbahn gezwungen. Aufgrund der Massenunterschiede der einzelnen Ionen findet innerhalb des Magnetfeldes eine Trennung des Ionengemisches statt (IsoPrime: User's guide). Schwere Ionen sind träger als leichte und werden daher auf eine Kreisbahn mit größerem Radius gelenkt. Das ionisierte Trägergas wird durch das Magnetfeld ausselektiert. Das  $m/z$  Verhältnis und die daraus resultierende Flugbahn des Heliums unterscheidet sich erheblich von der eines  $\text{CO}_2$  Moleküls, sodass ionisiertes Helium die Detektoren nicht erreichen kann.

Die Detektion der Ionen findet im **Kollektor** statt. In diesem befinden sich drei Faraday-Becher. Ein Faraday-Becher besteht aus einem rechteckigen Metallgehäuse mit einem Öffnungsschlitz in der Oberseite. Das Metallgehäuse wird auf konstantem Potential gehalten und der Ionenstrahl wird darin aufgefangen. Durch die entstehenden Ladungsdefizite können dem Metallgehäuse über einen hochohmigen Widerstand die fehlenden Elektronen durch einen Strom wieder zugeführt werden (IsoPrime: User's guide). Die am Widerstand abfallende Spannung gilt als Maß für den durch die Ionen ausgelösten

Strom, welcher proportional zur einfallenden Ionenzahl ist. Das Detektionssystem für das IRMS ist so justiert, dass die Ionen mit den Massen 44, 45 und 46 optimal detektiert werden. Durch Feinjustierung der einzelnen Becher trifft jeder einzelne Ionenstrahl der drei Massen auf genau einen Faraday-Becher.

Der Öffnungsschlitz an der Oberseite der Faraday-Becher sorgt für eine maximale Auflösung. Die Breite des Öffnungsschlitzes des mittleren Bechers ist nur minimal größer als der Ionenstrahl. Hierdurch werden Fehler, bedingt durch minimale Driften in der Ionenstrahlposition, limitiert (IsoPrime: User's guide). Die Öffnungsslitze der beiden äußeren Becher sind etwa drei mal breiter als der Ionenstrahl, sodass eine neue Justierung für die Messung von O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und CO nicht notwendig ist (IsoPrime: User's guide). Für die Messung von CO<sub>2</sub> haben die breiteren Slitze keine Bedeutung. Die Ionenströme der drei unterschiedlichen Massen erzeugen drei Signale. Das „Major“ Signal entspricht dem Strom der Masse 44, „Minor 1“ steht für den Strom der Masse 45 und das Signal „Minor 2“ ist äquivalent zum Strom des Ionenstrahls mit der Masse 46.

#### **2.4.1 Auswertungssoftware und Peakintegration**

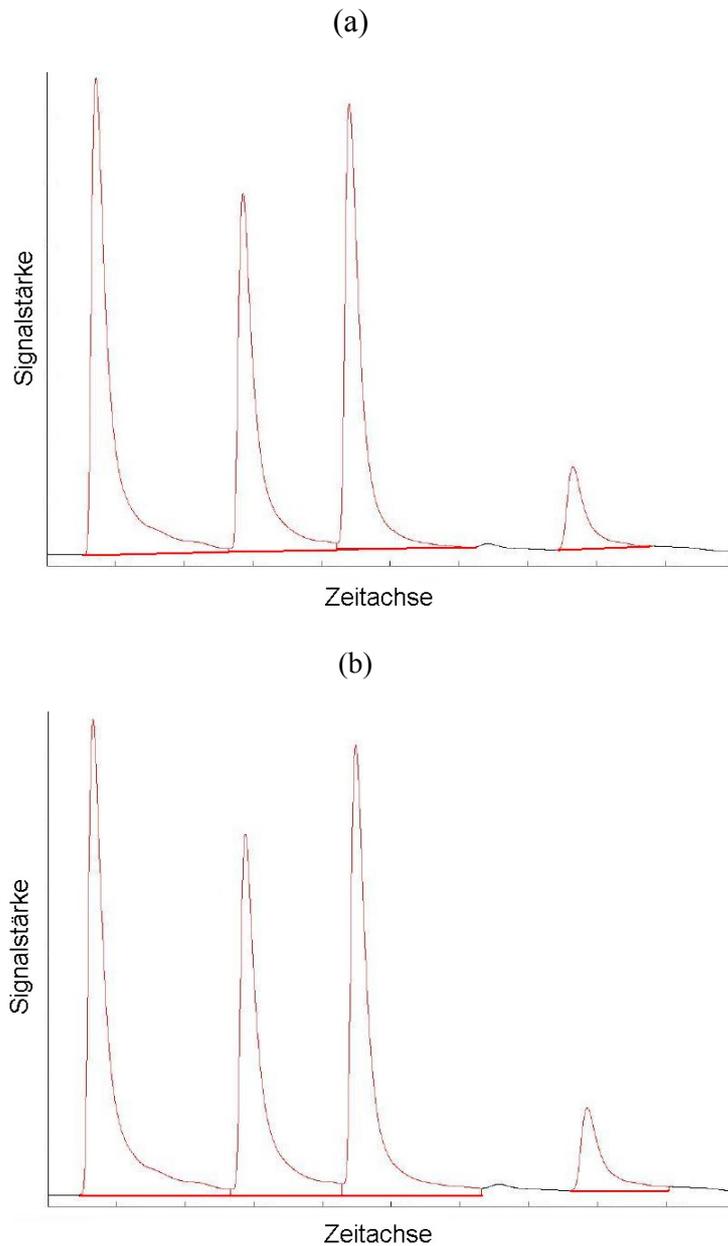
Die Auswertung der Signale des IRMS erfolgt über eine Software („Continuous Flow Data Processing“ (Version 1.3.6.0); IsoPrime Ltd., UK). Diese beinhaltet eine automatisierte Datenanalyse sowie einen darauf basierenden Datenreport. Ein detaillierter Einblick in das Berechnungsverfahren der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist dem Benutzer nicht möglich. Zur Peakintegration stehen mehrere Parameter zur Verfügung. Zu diesen zählen unter anderem die Bestimmung einer Peak-Mindestfläche zur Identifikation, die Einstellung der Basislinie und die Auswahl eines Integrationsverfahrens.

Durch das Festlegen einer Peak-Mindestfläche („Absolute Area“) werden nur Peaks ab einer definierten Größe durch die Software ausgewertet. Für die Charakterisierung von MIRA (vgl. Kapitel 5) wurde dieser Parameter auf den Minimalwert eingestellt, da auch kleinste Verunreinigungen gemessen wurden. Für die Probenanalysen der Feldmessung (PARADE, vgl. Kapitel 6), wurde ein Probenpeak ab einer Peakfläche von ~ 0,3 nAs identifiziert. Hierfür wurde der Integrationsparameter „Absolute Area“ vergrößert (vgl. Anhang B). Messungen eines VOC-Isotopenstandards mit dem in dieser Ar-

beit verwendeten Aufbau des IRMS-Systems zeigen, dass mit sinkender Peakfläche zunehmend stärkere Messunsicherheiten auftreten. Die Messunsicherheiten der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei einem Probenpeak mit einer Peakfläche von 0,3 nAs können  $\pm 2 \text{ ‰}$  betragen (Wintel, 2009). Merritt et al. (1995) beschreiben diese steigenden Unsicherheiten, bei kleiner werdender Probenmenge, bei der Analyse mit einem IRMS. Die Konzentrationen atmosphärischer VOC und die begrenzte Probenmenge lassen jedoch kein höheres Limit zu.

Die Basislinie wurde mit Hilfe der Option „Peak Start/End“ angelegt, sodass die Basislinie immer linear zwischen dem Start- und Endpunkt eines Peaks verläuft. Die Basislinie wurde dabei nicht horizontal angelegt. Abbildung 2.4 zeigt den Vergleich der Basislinienanpassung mit (b) und ohne (a) Fixierung der Basislinie an eine horizontale Ausrichtung. Das Beispiel zeigt eine Peakgruppe sowie einen einzelnen Peak. Während die Basislinie bei einer Integration mittels horizontaler Anpassung vom Start bis zum Ende einer gesamten Peakgruppe verläuft, wird die Basislinie bei der Methode ohne horizontale Anpassung an jeden Peak angepasst. Jeder Probenpeak wird individuell analysiert und bezüglich des Untergrundsignals korrigiert.

Die Detektion der Peaks fand durch die „Apex Peak Integration“ statt. Die verwendeten Integrationsparameter sind in Anhang B zusammengefasst. Vor und nach dem Chromatogramm der Probe wurden Referenzgaspeaks gemessen. Die Breite der Referenzgaspeaks beträgt 30 Sekunden. Der Abstand von Peak zu Peak wurde auf eine Minute festgelegt, um Überschneidungen der Referenzgaspeaks zu verhindern.



**Abbildung 2.4:** Gegenüberstellung der Peakintegration mit Peak zu Peak Basislinie (a) sowie horizontaler Basislinie (b). Dargestellt ist ein Ausschnitt einer VOC-Standardmessung, welcher eine Peakgruppe sowie einen einzelnen Peak zeigt.

#### 2.4.2 Stabilität und Linearität des IRMS

Grundvoraussetzung für die Interpretation der Messungen ist ein stabiles und lineares Verhalten des Massenspektrometers. Das Massenspektrometer muss für einen konstanten Eingangswert einen konstanten Messwert liefern. Ist dies nicht der Fall, können Stö-

rungen im Verhalten der Ionenspannung oder des Ionenstrahls vorliegen. Durch einen Test wird die Stabilität des Massenspektrometers überprüft. Der Test besteht aus zehn aufeinander folgenden CO<sub>2</sub>-Referenzgaspulsen mit einer Pulsbreite von jeweils 30 Sekunden. Anschließend wird das Verhältnis der Signale 45/44 und 46/44 gebildet. Die Stabilität des IRMS Messsignals wird durch die Standardabweichung des linearen Fits durch die Messwerte angegeben (IsoPrime: User's guide). Der Fit wird unter Verwendung der Methode der kleinsten Quadrate durch die Software ermittelt. Die Toleranzschwelle der Standardabweichung liegt bei 0,1 %. Zur Beurteilung der Stabilität wurde dieser Test mehrfach zwischen den Messungen durchgeführt. Ausführliche Stabilitätstests für das verwendete Messinstrument wurden von Linke (2012) durchgeführt. In diesen Tests wurde ein Tagesgang in der Signalstärke des m/z 44 Signals experimentell nachgewiesen. In den Morgenstunden wurde die größte Intensität, in den frühen Abendstunden die niedrigste Intensität beobachtet. Erklärt wird dies durch Temperaturunterschiede im Labor zwischen Tages- und Nachtzeit. Im Zeitraum einer Einzelmessung liegt ein Trend des Signals jedoch im Bereich des Rauschens, sodass der Tagesgang für die durchgeführten Messungen nicht von Bedeutung ist.

Des Weiteren wurde vor den durchgeführten Messungen die Linearität des Massenspektrometers überprüft. Das gemessene Isotopenverhältnis eines Referenzgases darf sich bei variierender Peakfläche nicht verändern. Um dies zu testen werden Pulse mit einer Pulsbreite von 30 Sekunden und unterschiedlicher Peakhöhe gemessen. Unterschiedliche Peakhöhen werden mittels der Referenzgas „injector box“ des IRMS durch unterschiedliche Vordrücke des CO<sub>2</sub>-Referenzgases erzeugt. Um zu verhindern, dass Driften des Massenspektrometers als Nichtlinearitäten missverstanden werden, dürfen die Peakhöhen nicht systematisch verändert werden. Die maximal zulässige Veränderung des Isotopenverhältnisses liegt für den Linearitätstest bei  $\leq 0,03 \text{ \%} / \text{nA}$  (IsoPrime: User's guide). Für diesen Test muss der Referenzgasdruck und damit auch die Referenzgaspeakhöhe verändert werden. Eine Veränderung des Vordrucks des CO<sub>2</sub>-Referenzgases zwischen den Messungen ist aufgrund der im Folgenden gewählten Normierung (Peakfläche/Referenzgaspeakfläche/Volumen) nicht möglich (vgl. Kapitel 5). Daher wurde dieser Test nur einmal vor Beginn einer Messreihe durchgeführt.

### 2.4.3 Korrekturalgorithmen

Bei der Isotopenmassenspektrometrie von CO<sub>2</sub> können die Moleküle <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O und <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O nicht unterschieden werden. Daher erfolgt für das Messsignal der Masse 45 eine <sup>17</sup>O-Korrektur. Für diese Korrektur wird sowohl die Häufigkeit des Moleküls mit der Masse 44, als auch die des Moleküls mit der Masse 46 in den isotopischen Zusammensetzungen <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sup>16</sup>O, <sup>12</sup>C<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O und <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O gemessen. Eine Korrektur erfolgt aufgrund der Überlegungen von Craig (1957), welcher einen quadratischen Zusammenhang zwischen dem Fraktionierungsfaktor von <sup>18</sup>O und <sup>17</sup>O erkannte. Er formulierte folgenden Zusammenhang:

$$\frac{{}^{17}R_p}{{}^{17}R_s} = \left( \frac{{}^{18}R_p}{{}^{18}R_s} \right)^a = (1 + \delta({}^{18}O))^a \approx 1 + 0,5(\delta({}^{18}O)) \quad (2.1)$$

Hierbei stellen <sup>17</sup>R<sub>x</sub> und <sup>18</sup>R<sub>x</sub> die Verhältnisse der Massen 17 und 18 dar (<sup>17</sup>R = <sup>16</sup>O<sup>17</sup>O/ <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O; <sup>18</sup>R = <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O/ <sup>16</sup>O<sup>16</sup>O), wobei p für eine unbekannte Probe und s für einen bekannten Standard steht. Der Wert für *a* liegt für Craig bei 0,5. Unter Berücksichtigung dieses Zusammenhangs berechnet Craig den δ<sup>13</sup>C-Wert einer CO<sub>2</sub>-Probe. Matsuhisa et al. (1978) untersuchten den Sauerstoffisotopenaustausch von Wasser und Quarz und schätzten den Wert für *a* zwischen 0,50 und 0,53 ab. Santrock et al. (1985) bestimmten einen exakten Wert für *a* von 0,516.

Weitere Korrekturalgorithmen wurden von Werner und Brand (2001) sowie Allison et al. (1995) entwickelt. Ein Vergleich zwischen allen derzeit bekannten Korrekturmethode n weist einem Unterschied des Delta-Wertes von ± 0,1 ‰ auf und liegt damit unterhalb der Messgenauigkeit des Massenspektrometers (de Groot, 2008).

## Kapitel 3

### 3 Probensammler (MIRAH)

In dieser Arbeit wird der Luftprobensammler MIRAH (**M**eaurements of **S**table **I**sotope **R**atios in **A**tmospheric **T**race **G**ases on **H**ALO) zum Sammeln von atmosphärischen Luftproben verwendet. Entwickelt wurde MIRAH in der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik an der Bergischen Universität Wuppertal. Die Funktionsweise des Sammlers ist speziell auf atmosphärische Probensammlungen mittels des Höhenforschungsflugzeugs HALO (**H**igh **A**ltitude and **L**ong **R**ange **R**esearch **A**ircraft) abgestimmt. HALO ist eine für Messflüge modifizierte Gulfstream G 550 und gehört zur Flugzeugflotte des DLR (Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V.). Trotz der speziellen Anpassung von MIRAH an HALO können auch Feldmesskampagnen mit MIRAH durchgeführt werden (vgl. Kapitel 6).

Mittels MIRAH werden Luftproben gesammelt und gespeichert. Durch eine Einlassleitung wird die Luftprobe mittels Pumpen und eines Kompressors in Sulfinert<sup>TM</sup>-beschichtete Probenahmebehälter komprimiert und für eine spätere Laboranalyse gelagert. Zur Steuerung des Sammelvorgangs wird eine Steuerelektronik verwendet, welche in den Sammler eingebaut ist. Während den HALO-Flügen sind die MIRAH Racks fest im Gepäckraum des Flugzeuges integriert (Abbildung 3.1). Das Sammeln von Luftproben in Stahlbehältern und die anschließende Analyse der enthaltenen VOC im Labor hat sich in der Vergangenheit besonders bei der Analyse stabiler Isotope in der Atmosphäre bewährt. Aufgrund der Komplexität und des Gewichts des GC-C-IRMS sowie der langen Analysezeit ist eine direkte Analyse auf HALO oder während einer Feldmesskampagne nicht möglich.



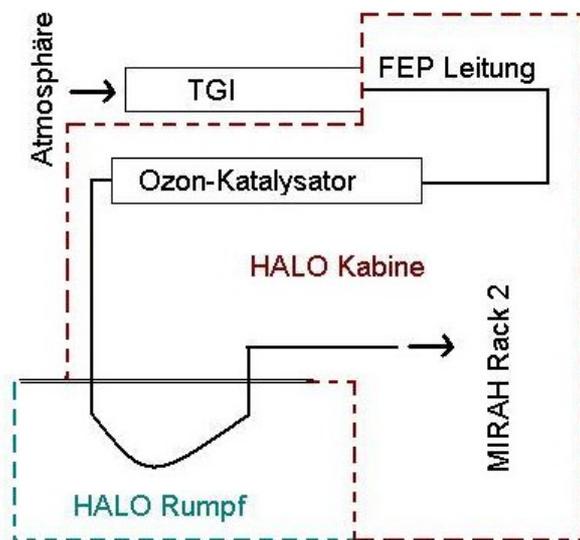
**Abbildung 3.1:** Einbau von MIRAH in den HALO-Gepäckraum (Foto: Marc Krebsbach).

### 3.1 Einlasssystem

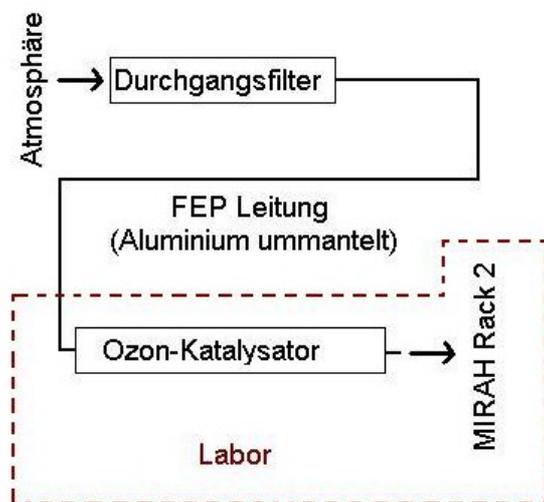
Es gibt zwei Konfigurationen in denen das MIRAH Einlasssystem für Messungen dieser Arbeit betrieben wurde. Unterschieden wird zwischen einer auf HALO durchgeführten und einer bodengebundenen Probensammlung. Beide Konfigurationen sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.

Bei einer Probensammlung auf HALO wird die Probenluft am TGI (Trace Gas Inlet) angesaugt. Im TGI befindet sich ein 80 cm langes Edelstahlrohr ( $AD = \frac{1}{2}$ "), das auf  $70^\circ\text{C}$  geheizt wird. Durch dieses Rohr wird die Probe angesaugt. Vom TGI gelangt die Probenluft in ein Schlauchstück ( $l = 0,7$  m; Bohlender GmbH, Deutschland), das aus FEP (Perfluor Ethylen Propylen) besteht. FEP-Schläuche gelten allgemein als inaktiv gegenüber VOC und besitzen im Vergleich zu chemisch

(a)



(b)



**Abbildung 3.2:** Schematischer Aufbau des Einlasssystems auf HALO (a) und während PARADE (b). Leitungsteile, welche sich innerhalb der HALO-Kabine (a) beziehungsweise bei PARADE innerhalb des Stahlcontainers bzw. Labors (b) befinden, sind dunkelrot umrandet. Die grüne Kennzeichnung (a) beschreibt den Leitungsteil unterhalb der HALO-Kabine.

gleichwertigen PTFE-Schläuchen eine höhere Biegefestigkeit. Alle für den Einlass verwendeten FEP Leitungen haben einen Innendurchmesser von 10 mm. Im Anschluss an das erste Schlauchstück wird Ozon aus der Probe entfernt (vgl. Kapitel 4). Zu diesem Zweck wird die Probe durch ein Edelstahlrohr geleitet ( $l = 1$  m). Das Edelstahlrohr wird mit einer von außen angebrachten Heizung beheizt. Im Anschluss an das Edelstahlrohr folgt eine weitere FEP Leitung ( $l = 3$  m). Der bis hierhin beschriebene Teil des Einlasses verläuft innerhalb der Flugzeugkabine. Ein darauf folgendes Verbindungsstück ( $l = 4$  m, FEP) wird von der Flugzeuginnenkabine, unter dem Boden des Innenraums des Flugzeugs, bis in den Gepäckraum zum MIRAH-Rack geführt. Die letzten 1,5 Meter der FEP Einlassleitung sind im Gepäckraum des Flugzeugs verlegt und münden über ein Verbindungsstück ( $AD = \frac{1}{4}$  ") an den Einlass des Pumpensystems, welches sich im MIRAH-Rack befindet. Das auf HALO eingesetzte Einlasssystem ist in Abbildung 3.2 (a) dargestellt.

Für den Einsatz von MIRAH bei einer bodengebundenen Probensammlung wird der Aufbau des Einlasssystems gemäß Abbildung 3.2 (b) verändert. Um zu verhindern, dass bei einem Sammelvorgang Pollen oder Aerosolpartikel in die Sammelbehälter gelangen, wird ein DurchgangsfILTER (Bohlender GmbH, Deutschland) aus PFA (Perfluoralkoxylalkan) verwendet. PFA gilt als chemisch beständig gegen nahezu alle Chemikalien (Saechtling, 1995). Eine Außenluftprobe durchläuft den Filter und anschließend einen FEP-Schlauch ( $l = 15$  m,  $AD = 10$ mm; Esska GmbH, Deutschland). Der FEP-Schlauch wurde zum Schutz vor UV-Strahlung mit Aluminiumfolie umwickelt. Bei dem während PARADE verwendeten Aufbau erreicht die Probe erst das beheizte Edelstahlrohr nachdem die Probe den Weg durch die gesamte Leitung zurückgelegt hat. Von dem Edelstahlrohr aus gelangt die Probe über ein Adapterstück in das Pumpensystem.

### **3.2 MIRAH Racks**

Das Experiment MIRAH ist in zwei Aluminium-Racks (R-228-T-Rack, DLR) integriert. MIRAH Rack 1 beinhaltet im Wesentlichen die Probenbehälter und Magnetventileinhei-

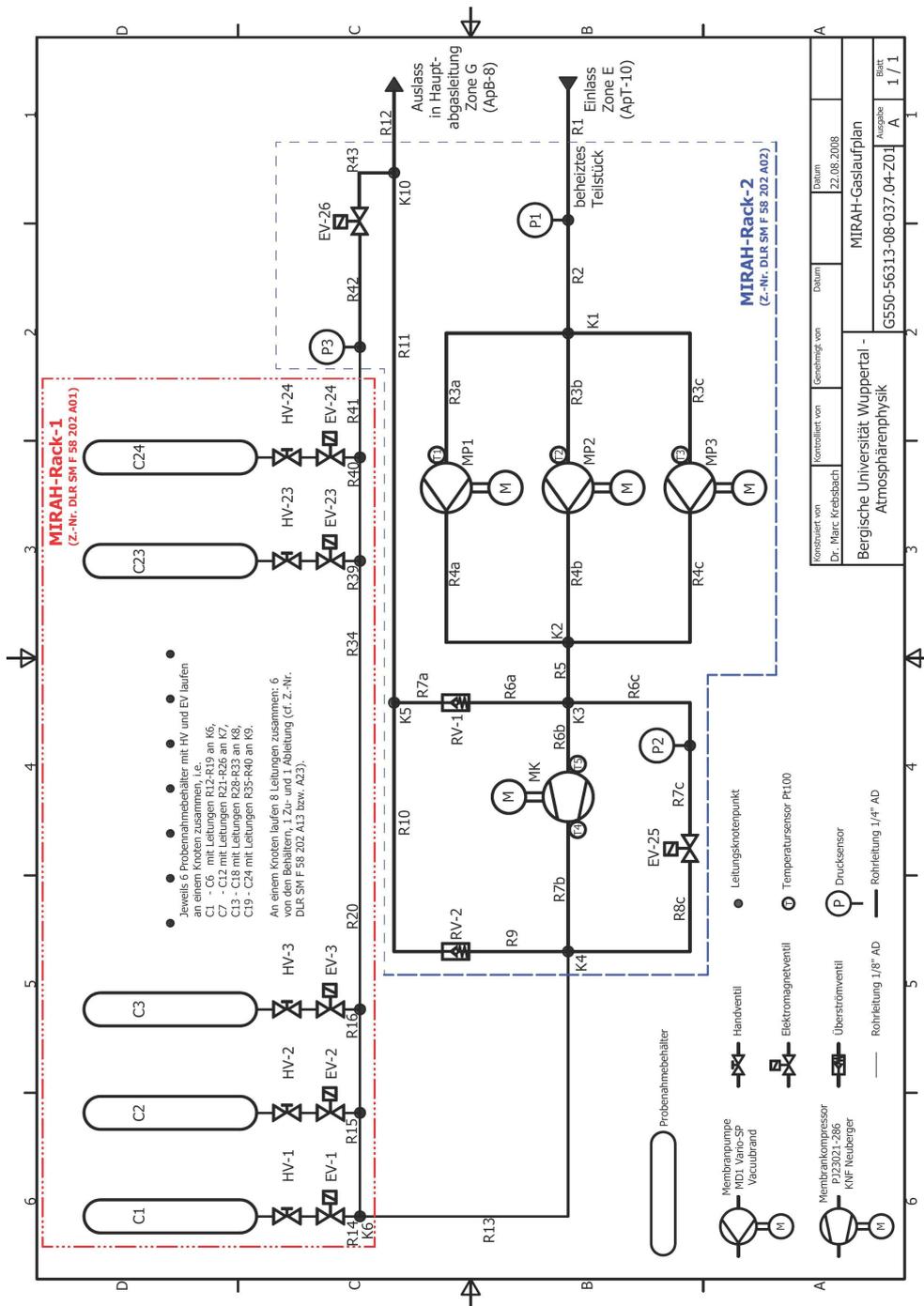
ten, welche mittels einer Elektronik angesteuert werden. MIRAH Rack 2 besteht aus einer elektronischen Steuereinheit, drei Membranpumpen, einem Kompressor, Rohrleitungen sowie Sensoren zur Kontrolle von Drücken. Zur Überwachung des Sammelvorgangs wird ein Think Pad (Lenovo Ltd, USA) verwendet, welches über eine in ProfiLab-Expert (Version 4.0) programmierte Steuerung den Sammelvorgang steuert und „Housekeeping-Signale“ (z. B. Druck und Temperatur) während eines Sammelvorgangs aufzeichnet. Für den Einsatz auf HALO kann das Think Pad über das Ethernet angesteuert werden. Als Verbindungsleitungen zwischen den Bauteilen wurden Sulfinert™ beschichtete Edelstahlleitungen ( $AD = 1/8$  ") verwendet. Verbindungsstücke bestehen aus Edelstahl (Swagelok GmbH, USA).

In MIRAH Rack 1 sind zwei Behältermodule integrierbar, von denen jedes zwölf Sammelbehälter fasst (*CI - C12* sowie *C13 - C24* in Abbildung 3.3). Die Behälter wurden von der Firma Ruck (Deutschland) hergestellt und bestehen aus Edelstahl. Die Oberfläche der Innenseite ist Sulfinert™-beschichtet (über Restek GmbH, USA).

Die Probenbehälter werden durch ein Pumpensystem aus MIRAH Rack 2 befüllt. Über die ProfiLab-Expert Benutzeroberfläche wird ein Behälter durch eine Elektronikeinheit angesteuert. Die Elektronikeinheit öffnet dann das elektromagnetische Ventil (*EV1 - EV24*) des angesteuerten Behälters. Gleichzeitig wird mittels eines weiteren elektromagnetischen Ventils der Auslass für den Spülvorgang geschlossen (*EV 26*). Das Bypass-Ventil (*EV 25*) wird beim Sammelvorgang ebenfalls geschlossen. Unmittelbar nach einem Sammelprozess werden diese Ventile erneut geschaltet, sodass die Leitungen wieder gespült werden.

In MIRAH Rack 2 sind eine Elektronikbox und das Think Pad zur Steuerung des Probensammlers integriert. Unmittelbar unter der Elektronikbox sind drei Membranpumpen (MD 1 VARIO-SP von der Vacuubrand GmbH & Co KG, Deutschland 2007) angebracht (*MPI - MP3*). Die Membranpumpen sind über Sulfinert™-beschichtete Edelstahlleitungen parallel miteinander verbunden. Der Pumpeneinlass besteht aus eloxiertem Aluminium und die Auslässe der Pumpen bestehen aus Aluminium und Silikonkautschuk (Vacuubrand GmbH & Co KG, Deutschland). Die Membrane der Pumpen bestehen aus PTFE (Polytetrafluorethylen). PTFE ist reaktionsträge, chemisch beständig (speziell gegenüber Alkoholen und Ketonen) und besitzt eine extrem niedrige

- Probensammler (MIRAH) -



**Abbildung 3.3:** Gaslaufplan von MIRAH Rack 1 (rot) und MIRAH Rack 2 (blau). Beginnend beim Einlass, durchläuft eine Probe die Vorpumpen (MP1 – MP3) und den Kompressor (MK) und wird dann in einem der 24 Edelstahlbehälter (C1 – C24) komprimiert. MIRAH Gaslaufplan aus technischem Bericht, DLR (Dok.-Nr.: G550-56313-08-037.04).

Oberflächenspannung (Bürkert, 2004; GESTIS, 2012). Um die Membrane im Gehäuse der Pumpe einzuspannen wurde eine Membranspannscheibe mit einer Aluminiumlegierung verwendet. Der zulässige Bereich für Gasansaugtemperaturen ist von Seiten des Herstellers für den Dauerbetrieb auf einen Temperaturbereich von 0 °C bis + 60 °C begrenzt. Damit während einer Messkampagne die Leitungen kontinuierlich gespült werden ist eine der drei Pumpen permanent in Betrieb. Für den Sammelmodus werden alle drei Pumpen verwendet. Die Pumpen sind einem Kompressor vorgeschaltet und liefern diesem den benötigten Vordruck. Der zweistufige Kompressor (*MK*) (Diaphragm Compressor N 286.15 ANE; KNF Neuberger GmbH, Deutschland) arbeitet mit Teflon Membranen und läuft nach Angaben des Herstellers zu 100 % ölfrei (KNF Neuberger GmbH, Deutschland). Mit maximaler Kompressorleistung kann ein Druck von rund 15 bar erreicht werden. Smith et al. (2000) verwenden den identischen Kompressor zum Sammeln von Luftproben zur Radiokarbondatierung in Law Dome (Antarktis). Sie zeigen, dass beim Probensammeln mit diesem Kompressor keine Veränderung der Konzentrationen von CO und CH<sub>4</sub> auftreten. Hieraus interpretieren sie eine Stabilität für das <sup>14</sup>C Isotop. Sturrock et al. (2002) verwenden zum Sammeln von Luftproben aus antarktischen Firn ebenfalls den N 286.15 ANE. Zur Untersuchung von Kontaminationen pumpen sie mit dem Kompressor „zero air“ in Stahlbehälter und zeigen, dass keine Kontamination durch CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und CO messbar ist. Zur Untersuchung von <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C in der Atmosphäre wurde der N 286.15 ANE von Brenninkmeijer (1993) eingesetzt. Brenninkmeijer misst eine minimale Kontamination durch CO welche jedoch unter 1 ppbv liegt.

## Kapitel 4

### 4 Einfluss von MIRAHA auf ozonhaltige Proben

Durch die Probensammlung mittels MIRAHA auf HALO können Luftproben aus der unteren Schicht der Tropopause bis in die untere Stratosphäre gesammelt werden. Dabei können die Ozonmischungsverhältnisse der Außenluft stark ansteigen und auf den höchsten Flugflächen mehrere hundert ppbv erreichen. Durch hohe Ozonmischungsverhältnisse in der Probenluft können jedoch Interferenzen bei der Analyse auftreten (Helmig, 1997).

Im Folgenden wird der Abbau von Ozon bei einer durch das MIRAHA Sammelsystem laufenden Probe bestimmt. Hierdurch kann das Ozonmischungsverhältnis in den Probenbehältern anhand der Ozonmischungsverhältnisse der Außenluft zum Probennahmezeitpunkt abgeschätzt werden. Weiterhin wird der Abbau des Ozons durch ein beheiztes Edelstahlrohr in der Einlassleitung verbessert. Durch die Edelstahloberfläche wird der Zerfall des Ozonmoleküls beschleunigt.

#### 4.1 Ozonolyse von VOC

Die Ozonolyse verursacht eine Spaltung von Alkenen durch die Reaktion der Kohlenstoff-Doppelbindung mit Ozon. Criegee R. (1975) formulierte einen dreistufigen Mechanismus, der die Ozonolyse von Alkenen beschreibt. In der ersten Stufe wird das polare Ozon an ein Alken addiert, wodurch ein Primärozonid entsteht. Dieses zerfällt im zweiten Schritt durch Bruch der Kohlenstoff-Doppelbindung und des Ozons in Carbonylverbindungen und Carbonyloxid. In Stufe Drei reagiert das Carbonyloxid mit der Carbonylverbindung zum Sekundärozonid. Ab initio Rechnungen zeigen, dass dieses Sekundärozonid stabiler ist als die getrennten Moleküle alleine (vgl. Greenberg et al., 1992).

Die von Criegee vorgeschlagene dreistufige Ozonolyse gilt nur in einer Lösung. In der Gasphase ist der vollständige Ablauf der Ozonolyse von Alkenen noch umstritten. Bisher wurden für die Ozonolyse in der Gasphase nur die ersten beiden Schritte bestätigt, wobei das entstehende Carbonyloxid einen biradikalen Charakter besitzt. Ein Energieüberschuss des Primärozonids und das Fehlen eines Lösungsmittels führen in der Gasphase dazu, dass die Carbonylverbindung nicht mit dem Carbonyloxid reagiert (Cremer et al., 1991).

Schon der Zerfall des Primärozonids zu Beginn der Ozonolyse gestaltet sich in der Gasphase komplexer als in einer Lösung. Entweder zerfällt das Primärozonid direkt über einen kurzlebigen Zwischenzustand in eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid oder der Zerfall geschieht schrittweise (Rodriguez Bares, 2002). Nach Rodriguez Bares wird beim schrittweisen Zerfall entweder die Kohlenstoff-Doppelbindung gespalten oder es findet eine 1,4-H-Verschiebung statt. Durch die Spaltung entsteht eine Carbonylverbindung und ein Carbonyloxid. Eine 1,4-H-Verschiebung produziert aus dem Primärozonid ein Hydroperoxiacetaldehyd. Dieser schrittweise Zerfall ist in der Gasphase energetisch günstiger als der direkte Zerfall (Fenske et al., 2000). Das Hydroperoxiacetaldehyd ist instabil und zerfällt zu organischen Säuren und H<sub>2</sub>O (Neeb et al., 1997).

Das bei einer Ozonolyse entstehende (oder bereits vorhandene) Wasser spielt eine Rolle bei weiteren Zerfallsprozessen. Rechnungen bestätigen eine dipolare Addition des Wassers an ein Carbonyloxid durch eine Wasserstoffbrückenbindung (Anglada et al., 2002). Durch den Bruch der O-O-Bindung wird ein alpha-Hydroxyhydroperoxid und ein OH-Radikal gebildet (Rodriguez Bares, 2002). Da das OH-Radikal eine Senke für VOC darstellt, kann der Alkenabbau größer sein als der Ozonabbau selbst. Erstmals wurde dies von Wei und Cvetanovic (1963) bei der Untersuchung der Propen-Ozonolyse festgestellt.

In der Praxis wurden Auswirkungen der Ozonolyse auf eine atmosphärische Proben-sammlung zum Beispiel durch Palluau et al. (2007) untersucht. Sie lagerten verschiedene Alkene, mit Mischungsverhältnissen von rund 5 ppbv, bis zu 14 Tage in Restek Edelstahlbehältern bei einem Ozonmischungsverhältnis von 60 ppbv und 150 ppbv. Trotz einer berechneten Halbwertszeit der Alkene von wenigen Stunden, bleiben die Alkene

über den 14-tägigen Zeitraum stabil. Aus diesem Ergebnis schließen sie, dass das Ozon innerhalb kürzester Zeit durch Kontakt mit den Behälterwänden zerfällt. Andere Autoren raten dagegen zur Beseitigung von Ozon vor jeder Probensammlung (vgl. Bates et al., 2000). Zerfällt das Ozon nicht an den Behälterwänden treten erhöhte Ozonkonzentrationen bei der kryogenen Anreicherung auf. Greenberg et al. (1992) weisen auf eine Reaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Ozon im Anreicherungssystem hin. Donahue und Prinn (1993) zeigen, dass bei der kryogenen Anreicherung von C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub> Alkenen, mit Mischungsverhältnissen von einigen zehn pptv, keine Reduktion der Alkene bis zu einem Ozonmischungsverhältnis von 100 ppbv auftritt. Als Erklärung geben sie Ozonverluste beim Sammelvorgang oder eine Trennung der Alkene vom Ozon durch Destillationseffekte während der Anreicherung an. Die von Greenberg et al. (1992) angestellten Untersuchungen deuten dagegen auf eine Reduzierung von Alkenen ab einem Ozonmischungsverhältnis von 30 ppbv hin.

## 4.2 Ozonreduzierung in Luftproben

Es existieren unterschiedliche Ansätze zur Ozonreduzierung in einer Luftprobe. Der Abbau von Ozon kann beispielsweise durch Oberflächen, die aus Metallen, Metalloxiden oder Edelmetallen bestehen, stattfinden. Außerdem kann Ozon mit Stickstoffmonoxid neutralisiert werden. Die entscheidenden Faktoren für die bei MIRAHA gewählte Methode sind effiziente Abbauraten von Ozon und gleichzeitig dürfen keine Effekte auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der VOC entstehen.

Eine in der Literatur diskutierte Methode zur Reduzierung von Ozon in Luftproben ist die Titration von Ozon mit Stickstoffmonoxid. Die Titration kann entweder in den Probenbehältern oder durch Zugabe von Stickstoffmonoxid zum Probenfluss erfolgen. Es entsteht:

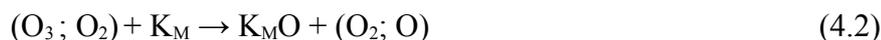


Angewendet wurde diese Methode erstmals von Holdern et al. (1979). Sie präparierten

Edelstahlbehälter für eine verbesserte Analyse von Monoterpenen mit 100 ppbv NO. Diese Methode wurde ebenfalls von Helmig (1996) bei der Analyse von Aldehyden erfolgreich eingesetzt. Bei der Analyse von NMHCs zeigten sich bei Kuster et al. (1986) jedoch unakzeptable chromatographische Interferenzen durch NO und das produzierte NO<sub>2</sub>.

Ein anderer Ansatz ist die Reduzierung von Ozon in Luftproben durch Metalloberflächen. Das Ozonmolekül ist in der Gasphase bis 523 K thermisch stabil (Cotton und Wilkinson, 1988). Katalytisch wirkende Metalloberflächen bewirken dagegen einen Zerfall des Ozonmoleküls schon bei Umgebungstemperaturen. Entscheidend für die katalytische Effizienz von Metallen sind die Oberflächentemperatur, die Gasflussrate, die Art des Metalls und die Oberflächengröße. Dhandapani und Oyama (1997) zeigen, dass reine Metalle den Abbau von Ozon weniger fördern als deren Oxide. So sind bei Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> höhere Abbauraten zu erwarten als bei reinem Eisen. Ebenso weisen Edelmetalle höhere Abbauraten auf als nicht edle Metalle. Eine Alternative zu Edelmetallen und oxidierten Metallen bietet Edelstahl. Experimente mit beheizten Edelstahlröhren durch welche ozonhaltiges Gas strömt zeigen, dass mittels Edelstahl signifikante Abbauraten erzielt werden können (Koppmann et al., 1995).

Über physikalisch/chemische Abläufe während des Abbauprozesses von Ozon an einer Metalloberfläche gibt es bisher wenige Studien. Dhandapani und Oyama (1997) beschreiben den Abbau durch Adsorption von Ozon an der Oberfläche. Das Ozon wird durch das Metall zu Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und einem an die Oberfläche gebundenem Sauerstoffatom gespalten (O). Dieses reagiert mit einem Ozonmolekül zu 2O<sub>2</sub>. Calderbank und Lewis (1976) schlugen bei Untersuchungen an Eisenoxiden einen Abbau von Ozon in zwei Schritten vor. Im ersten Schritt findet eine Oxidation des Metallkations (K<sub>M</sub>) durch ein Ozon- oder ein Sauerstoffmolekül statt. Im zweiten Schritt findet durch die Reaktion des freien Ozons mit dem gebundenen O-Atom eine Umwandlung des Ozons zu Sauerstoff statt:



### Ozonreduzierung in MIRA-H-Proben

Für die HALO-Testmission (TECHNO) wurde zur Ozonreduzierung ein zwei Meter langes und beheizbares Edelstahlrohr verwendet (Abbildung 4.1). Zur Anpassung an die Flugzeugkabine wurde das Edelstahlrohr in die erforderliche Form gebogen. Der Außendurchmesser des Rohres beträgt  $\frac{1}{2}$  ". Zum Beheizen des Edelstahlrohres wurden zwei Heizfolien (Minco/Telemeter Heizfolien HK5268R31.7L2A) um die Außenseite des Rohres gewickelt. Die Folien wurden parallel geschaltet. Zwischen den Heizfolien wurde ein Temperaturfühler (Telemeter S651PDY24B (Pt100)) angebracht. Dieser misst die Oberflächentemperatur des Edelstahlrohres, welche bei der HALO-Testmission auf 83 °C geregelt wurde. Das Rohr wurde zur thermischen Isolierung und aus Brandschutzgründen mit HT/Armaflex-Isolierung (selbstklebend) ummantelt. Die Temperaturregelung der Heizfolie findet über eine Elektronik (Telemeter CT325PD2B5 Controller) statt.

Murphy und Fahey (1987) untersuchten den Prozess von Wandreaktionen mit Spurengasen in katalytisch wirkenden Strömungsrohren mathematisch. Sie geben eine Differentialgleichung basierend auf der allgemeinen Transportgleichung an, welche numerisch nach einer Methode von Cooney und Kim (1974) gelöst wurde. Die Lösung der DGL gibt das Verhältnis zwischen der Konzentration am Rohrausgang ( $C$ ) und Rohreingang ( $C_0$ ) an:

$$\frac{C}{C_0} = B_1 \exp(-\Lambda_1^2 z) + B_2 \exp(-\Lambda_2^2 z) + \dots \quad (4.4)$$

Die Gleichung wird beschrieben durch eine Summe von Exponentialtermen, welche die Eigenwerte ( $\Lambda$ ) und die Koeffizienten ( $B$ ) als Funktion der Sherwoodzahl beinhalten. Der dimensionslose Parameter  $z$  wird durch die Parameter Rohrlänge, Diffusionskoeffizient, Probenflussrate und Gastemperatur beschrieben. Für das verwendete Edelstahlrohr besteht damit ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Ozonabbau und den durch  $z$  beschriebenen Parametern.



**Abbildung 4.1:** Beheizbares Edelstahlrohr (2m) mit Isolierung und Elektronikeinheit. Eingesetzt wurde das abgebildete Edelstahlrohr bei der HALO-Testmission TECHNO.

### 4.3 Untersuchung des Ozonabbaus durch MIRAHA

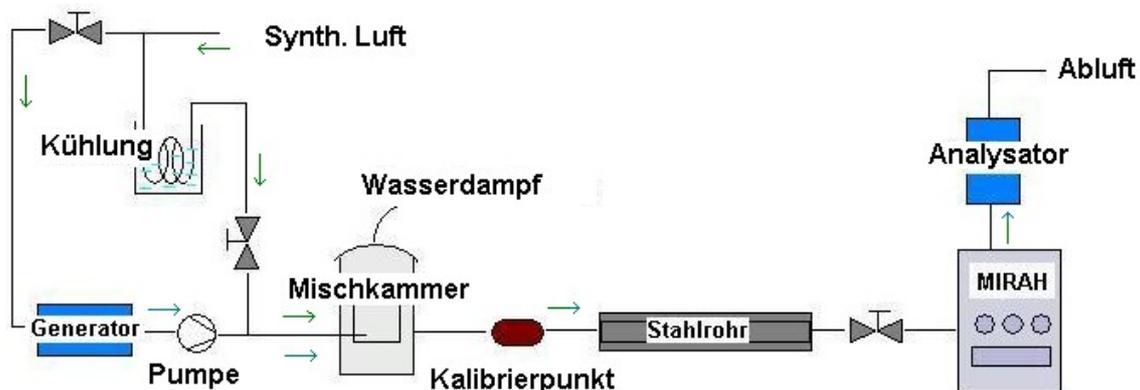
Zur Untersuchung des Ozonabbaus wurden ein Ozongenerator und ein Ozonanalysator eingesetzt (Thermo Environmental Instruments Inc., USA). Der Ozongenerator (Modell 49C-Primary Standard) besitzt unter anderem zwei Zellen. Durch diese Zellen fließt abwechselnd ozonfreie, synthetische- und mit Ozon angereicherte synthetische Luft. Das Ozon wird durch UV-Photolyse erzeugt. Detektoren (Silizium Photodioden) messen anschließend, im Bereich einer Absorptionsbande des Ozons, das durch eine Quecksilberdampflampe erzeugte Licht, welches durch die Zellen geführt wird. Über das Lambert-Beersche Gesetz wird aus den Lichtintensitäten das Ozonmischungsverhältnis ermittelt (Instruction Manual Model 49C, 2004). Als Absorptionsbande wird die Hartley-Bande verwendet, welche einen starken Absorptionsquerschnitt mit einem Maximum bei 254 nm besitzt (Molina und Molina, 1986). Der Ozonanalysator (Modell 49C) besitzt eben-

falls zwei Zellen, welche identisch zu denen des Ozongenerators sind. Bevor die Probenluft die Zellen erreicht wird diese jedoch zur Hälfte durch einen Ozon-Scrubber geleitet, um ozonfreies Referenzgas zu erhalten. Das Detektionslimit des Ozonanalysators liegt bei 1,0 ppbv. Die Präzision ist mit 1,0 ppbv angegeben (Instruction Manual Model 49C, 2004). Um Messunsicherheiten durch schwankende Temperaturen der Hg-Lampe auszuschließen, wurden die Messinstrumente mindestens eine Stunde vor Gebrauch eingeschaltet.

Abbildung 4.2 stellt den Aufbau zur Untersuchung des Ozonabbaus durch MIRAHA schematisch dar. Zur Produktion von Ozon wird synthetische Luft (5.0) über ein Edelstahlventil durch den Ozongenerator geleitet. Durch eine Teflon-Membranpumpe (KNF Neuberger GmbH, Deutschland) wurde die ozonhaltige Luft in eine Mischkammer gepumpt. Die Luft konnte bei Bedarf mit ozonfreier synthetischer Luft verdünnt werden, um größere Flussraten zu erzeugen. Als Mischkammer diente ein geschlossenes, zylindrisches Glasgefäß, welches über einen Ein- und Ausgang in den Versuchsaufbau integriert wurde. Der Zerfall von Ozon an Glas ist sehr gering und wurde von Tkalic et al. (1984) bestimmt. Sie berechnen für Glas einen Wert von  $7 \cdot 10^{-11}$  Ozonzerfällen pro Wandstoß. Zum Mischen der Probenluft mit feuchter Luft wurde über eine  $\frac{1}{8}$  " FEP-Verbindungsleitung (Länge: 3,5 m), über einen zweiten Eingang, feuchte Luft in die Kammer gegeben.

Zum Befeuchten von synthetischer Luft wurde ein dynamisches Gasmischsystem verwendet. Der Aufbau und eine Charakterisierung des Gasmischsystems sind in der Bachelorarbeit von Hembeck (2008) zusammengefasst. Die Grundlage des Gasmischsystems bildet ein Wasserbad. Durch dieses wird trockene, synthetische Luft geleitet und mit Feuchtigkeit angereichert. Zur Steuerung des Gasflusses ist dem Wasserbehälter ein Flussregler vorgeschaltet (Bronkhorst Mättig GmbH, Deutschland).

Zur Kalibrierung der Ozonmischungsverhältnisse vor dem MIRAHA-Einlass folgte nach der Mischkammer ein Kalibrierpunkt. Hier wurde der Ozonanalysator vor jeder Messung angeschlossen. Zur Bestimmung des Ozonabbaus durch das Edelstahlrohr und MIRAHA wurde der Ozonanalysator während einer Messung mit dem MIRAHA Auslass verbunden. Der Sammelfluss wurde durch ein Teflonventil geregelt, das sich zwischen Edelstahlrohr und MIRAHA Einlass befand. Alle verwendeten Leitungen zwischen Edel-



**Abbildung 4.2:** Skizze des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des Ozonabbaus durch MIRAH und das Stahlrohr.

stahlrohr und MIRAH bestanden aus Polytetrafluoroethylen (PTFE). PTFE beeinflusst das Ozonmischungsverhältnis nicht (vgl. Daubendieck, 1974). Das in den folgenden Kapiteln angegebene Ozonmischungsverhältnis stellt jeweils den Mittelwert einer Messreihe, bestehend aus sechs Messungen, dar. Das Ozonmischungsverhältnis wird für jede Messreihe am Kalibrierpunkt und am Auslass von MIRAH bestimmt. Aus der Differenz wird der Abbau des Ozons bestimmt.

### Ozonabbau durch MIRAH

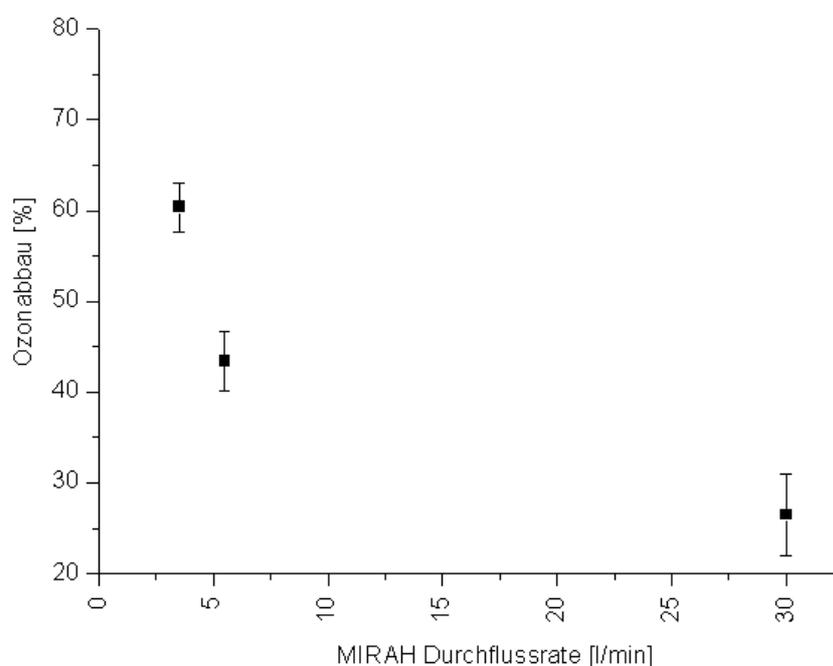
Im ersten Schritt wurde der Ozonabbau durch die Pumpen, den Kompressor und alle Verbindungsleitungen untersucht. Das Edelstahlrohr wurde für diesen ersten Versuchsteil aus dem Aufbau entfernt. Zwischen dem Kalibrierpunkt und dem Einlass von MIRAH wurde ersatzweise ein Verbindungsstück aus PTFE eingesetzt (Länge: 1,5 Meter; Außendurchmesser:  $\frac{1}{4}$  ").

Der Versuch wurde mit drei unterschiedlichen Flussraten durch alle Bauteile von MIRAH durchgeführt (3,5 l/min; 5,5 l/min; 30 l/min). Ein Sammelfluss von 3,5 bis 5,5 l/min wird bei einer Probensammlung auf HALO in der oberen Troposphäre erreicht. In Bodennähe stellt die Flussrate von 30 l/min das Maximum dar. Für den Versuch wurden bei Flussraten von 3,5 l/min und 5,5 l/min acht Ozonmischungsverhältnisse am Kalibrierpunkt eingestellt und am MIRAH Auslass vermessen. Aufgrund des hohen Anteils an ozonfreier Luft bei der Flussrate von 30 l/min wurde diese Messung mit nur vier un-

terschiedlichen Ozonmischungsverhältnissen durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen den am Kalibrierpunkt eingestellten Ozonmischungsverhältnissen und den mittleren Ozonmischungsverhältnissen, welche am MIRA H-Auslass gemessen wurden (vgl. Tabelle 4.1). Durch den linearen Zusammenhang lässt sich ein allgemeiner Ozonabbau für die untersuchten Flussraten ermitteln. Abbildung 4.3 fasst den ermittelten Ozonabbau für die Flüsse von 3,5 l/min, 5,5 l/min und 30 l/min zusammen. Diese liegen zwischen  $60 \pm 2,7 \%$  und  $43,4 \pm 3,4 \%$ , bei einem Durchfluss von 3,5 l/min beziehungsweise 5,5 l/min. Bei einem Durchfluss von 30 l/min beträgt der Ozonabbau  $25 \pm 4,7 \%$ .

Die Messergebnisse zeigen, dass bei Durchflussraten von 3,5 l/min das ursprüngliche Ozonmischungsverhältnis bereits um mehr als die Hälfte reduziert wird. Begründet liegt dies im Kontakt der Probengasmischung mit den Bauteilen des Probensammlers (Pumpen, Kompressoren, Edelstahlleitungen, etc.). Bei größeren Flussraten verringert sich die Kontaktzeit der Probe mit den Bauteilen und das Ozonmischungsverhältnis in der Probe nimmt weniger stark ab.



**Abbildung 4.3:** O<sub>3</sub>-Abbau durch MIRA H (ohne Edelstahlrohr) für drei unterschiedliche Flussraten.

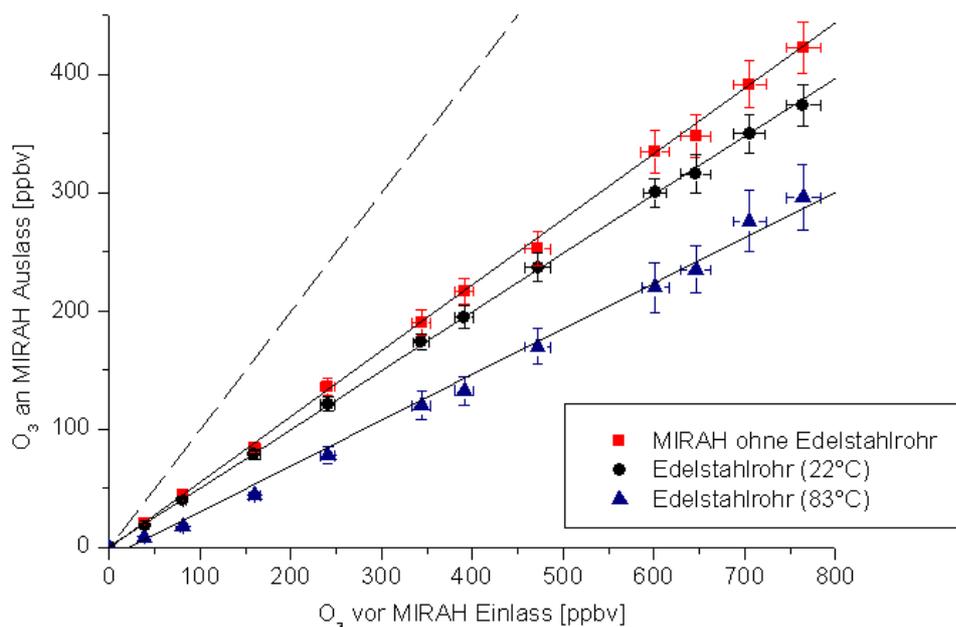
**Tabelle 4.1:** Mittlere Ozonmischungsverhältnisse vor dem MIRAH Probeneinlass (Kalibrierpunkt) sowie am MIRAH Auslass. Der Ozonabbau wurde bei drei unterschiedlichen Flussraten untersucht.

Kalibrierpunkt	O <sub>3</sub> [ppbv]	3,5 l/min		5,5 l/min		30 l/min	
		MIRAHAuslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHAuslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHAuslass	O <sub>3</sub> [ppbv]
39	± 2	15	± 1	21,8	± 1	29	± 1
81	± 3	33	± 1	44,7	± 1		
160	± 5	70	± 5	88	± 5		
239	± 4	100	± 6	138	± 6		
388	± 6	160	± 7	214	± 7		
475	± 6	189	± 7	261	± 7		
640	± 7	270	± 6	358	± 6		
759	± 9	310	± 5	418	± 5		
60	± 2					46	± 2
80	± 2					62	± 3
99	± 2					77	± 3

#### 4.4 Untersuchung des Ozonabbaus durch ein VA-Edelstahlrohr

Die bisher durchgeführten Tests zeigen, dass das Ozon durch Kontakt mit den MIRAHE Bauteilen abgebaut wird. Dennoch erreicht über 50 % des Ozons die Sammelbehälter (gezeigt für Flüsse über 5,5 l/min). Um einen größeren Ozonabbau zu erreichen wird das beschriebene Edelstahlrohr in den Versuchsaufbau integriert und der Ozonabbau durch MIRAHE und das Edelstahlrohr untersucht (vgl. Abbildung 4.2). Für einen Vergleich zwischen dem Ozonabbau mit- und ohne Edelstahlrohr wurde der Probenfluss durch MIRAHE auf 5,5 l/min eingestellt. Anschließend wurde der Ozonabbau mit unbeheiztem Edelstahlrohr (Temperatur  $\sim 22$  °C) und mit beheiztem Edelstahlrohr (83 °C) bestimmt (vgl. Tabelle in Anhang C). Abbildung 4.4 fasst die Ergebnisse des Versuchs in einer Grafik zusammen. Der geringste Ozonabbau wurde bei der Messung ohne Edelstahlrohr bestimmt ( $43,4 \pm 3,4$  %). Bei Einsatz des unbeheizten Edelstahlrohres liegt der Ozonabbau bei  $50 \pm 2,8$  %. Das Maximum mit einem Ozonabbau von  $63 \pm 2,9$  % wird bei Verwendung des beheizten Edelstahlrohres erzielt.

Die Messergebnisse zeigen, dass durch den Einsatz des Edelstahlrohres die Ozonmischungsverhältnisse in einer Luftprobe reduziert werden. Die Zufuhr von thermischer Energie führt zu einer weiteren Reduktion von Ozon. Der Einfluss des Edelstahlrohres auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der VOC wird in Kapitel 5 bei der Charakterisierung des Proben Sammlers bestimmt.

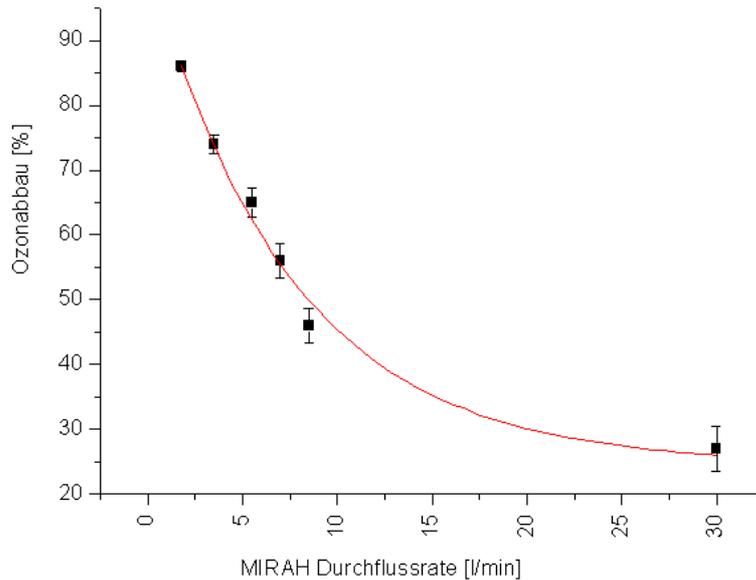


**Abbildung 4.4:** Vergleich des Ozonabbaus bei einem konstanten Fluss von 5,5 l/min. Die Grafik zeigt die Messergebnisse des Ozonabbaus durch MIRAHA mit beheiztem und unbeheiztem Edelstahlrohr sowie ohne Edelstahlrohr. Die gestrichelte Linie stellt die Ursprungsgerade (kein Ozonabbau) dar.

### Zusammenhang zwischen der Flussrate und dem Ozonabbau

Im Folgenden wird der Ozonabbau durch das beheizte Edelstahlrohr (83 °C) bei unterschiedlichen Flussraten untersucht. Der Versuchsaufbau blieb identisch zu Abbildung 4.2. Die untersuchten Durchflussraten betragen 1,8 l/min, 3,5 l/min, 5,5 l/min, 7 l/min, 8,5 l/min und 30 l/min. Die Durchflussrate von 8,5 l/min stellte das Maximum für den Versuchsaufbau dar. Der Fluss von 30 l/min wurde durch das Entfernen von restriktiven Ventilen erreicht und stellt damit den maximalen Durchfluss dar. Für die Flüsse von 1,8 l/min und 3,5 l/min wurden neun Messungen durchgeführt. Mit steigendem Durchfluss steigt auch der Anteil der zugemischten, ozonfreien synthetischen Luft. Daher konnten hohe Ozonmischungsverhältnisse nur für einen entsprechend niedrigen Gesamtfluss produziert werden und die Anzahl der Messpunkte nimmt ab (vgl. Tabelle 4.2).

Zwischen der Durchflussrate und dem abgebauten Ozon ist ein exponentieller Zusammenhang zu erwarten (vgl. Formel 4.4). Der Zusammenhang zwischen dem Ozonabbau und der MIRAHA Durchflussrate ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Erkennbar ist die Zu-



**Abbildung 4.5:** Abbau des Ozons bei unterschiedlichen Durchflussraten. Das Edelstahlrohr wurde auf 83 °C beheizt. Die Durchflussrate wird in dieser Betrachtung als fehlerfrei angenommen. (Die angefitte Funktion hat die Form:  $y = \exp(-Ax)$  mit  $A = 1,1 \pm 3,3$ )

nahme des Ozonabbaus durch eine Verringerung der Durchflussrate. Während bei einem Durchfluss von 30 l/min ein Ozonabbau von  $27 \pm 4,3$  % festgestellt wurde, nimmt dieser bei einem Durchfluss von 1,8 l/min auf  $86 \pm 2,1$  % zu.

**Tabelle 4.2:** Mittlere Ozonmischungsverhältnisse vor dem MIRAHA Probeneinlass (Kalibrierpunkt) sowie am MIRAHA-Auslass. Getestet wurden sechs unterschiedliche Flussraten. MIRAHA wurde mit dem auf 83 °C aufgeheizten Edelstahlrohr betrieben.

Kalibrierpunkt	O <sub>3</sub> [ppbv]	1,8 l/min		3,5 l/min		5 l/min	
		MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]
81	± 2	8	± 4	16	± 5	20	± 5
160	± 3	18	± 5	29	± 7	44	± 6
242	± 4	26	± 6	54	± 8	74	± 8
320	± 6	37	± 7	79	± 10	100	± 10
388	± 7	50	± 9	98	± 12	132	± 14
475	± 9	62	± 10	117	± 14	160	± 15
555	± 15	78	± 12	145	± 16	195	± 19
640	± 18	98	± 14	180	± 19	230	± 22
750	± 22	120	± 15	220	± 22		

Kalibrierpunkt	O <sub>3</sub> [ppbv]	7 l/min		8,5 l/min		30 l/min	
		MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]	MIRAHA-Auslass	O <sub>3</sub> [ppbv]
81	± 2	30	± 5	37	± 5		
160	± 3	66	± 6	82	± 6		
242	± 4	98	± 8	119	± 8		
320	± 6	136	± 10	167	± 10		
388	± 7	169	± 14	209	± 14		
475	± 9	206	± 15	260	± 16		
40	± 2					27	± 3
62	± 3					43	± 4
79	± 3					59	± 4
98	± 2					72	± 6

#### 4.5 Modifizierung des MIRAH-Einlasssystems

Die Messergebnisse zeigen, dass durch die Verwendung eines beheizten Edelstahlrohres in der Einlassleitung die Ozonmischungsverhältnisse in einer Luftprobe deutlich reduziert werden. Diese Erkenntnis wurde für eine Optimierung des Ozonabbaus genutzt. Hierzu wurde die katalysierend wirkende Oberfläche des Edelstahlrohres vergrößert. Zusätzlich wurde der Einfluss unterschiedlicher Rohrtemperaturen getestet (70°C, 83 °C, 95 °C).

Zur Vergrößerung der inneren Oberfläche des verwendeten Edelstahlrohres wurden 37 Edelstahlkapillaren (Hamilton HUBLESS SS-Kapillare; CS-Chromatographie Service GmbH, Deutschland) in dieses Edelstahlrohr (Außendurchmesser ½ "; Länge 1,0 Meter) eingeführt. Die Edelstahlkapillaren (1,47 mm AD; 1,07 mm ID) haben eine Länge von 1,0 Meter. Abbildung 4.6 zeigt das modifizierte Edelstahlrohr im Querschnitt. Die innere Oberfläche des Edelstahlrohres beträgt ~ 360 cm<sup>2</sup>. Die innere Fläche der eingefügten Edelstahlkapillaren beträgt ~ 1245 cm<sup>2</sup> und die Außenfläche der Edelstahlkapillaren beträgt ~ 1700 cm<sup>2</sup>. Die Außenwände der Kapillaren berühren sich untereinander und haben Kontakt mit der Innenwand des Edelstahlrohres. Durch diese Kontaktpunkte reduziert sich sowohl die katalytisch wirkende Gesamtoberfläche der Kapillaren, als auch die des Edelstahlrohres. Zum Heizen des Edelstahlrohres sowie zur Regelung der Temperatur wurden die in Kapitel 4.2 beschriebenen Komponenten verwendet.

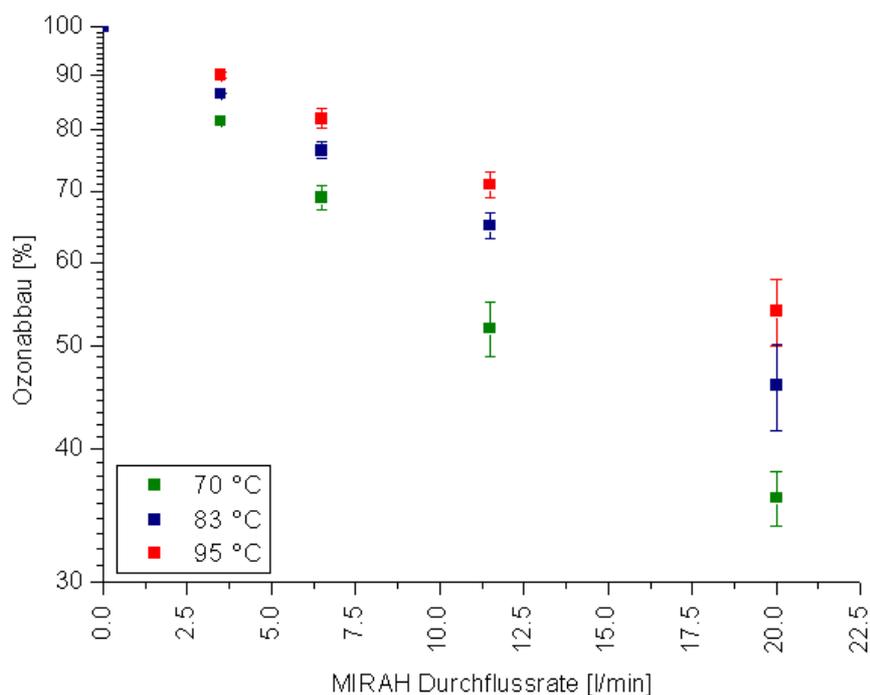
Vorteil der durchgeführten Modifizierung ist eine Reduzierung der Edelstahlrohrlänge von zwei Metern auf einen Meter bei gleichzeitig größerer katalytisch wirkender Oberfläche. Außerdem ist das Gesamtgewicht von 714 Gramm (zwei Edelstahlrohre) auf 594 Gramm (ein Edelstahlrohr und Kapillaren) reduziert worden.



**Abbildung 4.6:** Beheizbares Edelstahlrohr mit 37 Edelstahlkapillaren. Das Edelstahlrohr wird als Zwischenstück in die Einlassleitung verschraubt.

#### **Ozonabbau durch das modifizierte Einlasssystem**

Der Aufbau zur Beurteilung des Ozonabbaus durch das modifizierte Edelstahlrohr ist identisch zu Abbildung 4.2. Der Ozonabbau wurde für vier Durchflussraten (3,5 l/min; 6,6 l/min; 11,5 l/min; 20 l/min) sowie drei verschiedene Rohrtemperaturen (70 °C; 83 °C; 95 °C) getestet. Abbildung 4.7 fasst die Ergebnisse aus den ermittelten Geradenfits der Einzelmessungen zusammen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Ozonabbau mit sinkendem Fluss und steigender Temperatur zunehmen. Der größte Ozonabbau konnte mit  $90 \pm 0,6 \%$ , bei einer Flussrate von 3,5 l/min und einer Temperatur des Edelstahlrohres von 95 °C, erzielt werden. Ein direkter Vergleich des Ozonabbaus des in Kapitel 4.4 verwendeten Edelstahlrohres und des modifizierten Edelstahlrohres kann bei einem Fluss von 3,5 l/min und einer Rohrtemperatur von 83 °C gezogen werden. Bei diesen Einstellungen erreicht das modifizierte Edelstahlrohr einen Abbau des Ozons in der Probenluft von  $86,5 \pm 0,2 \%$ , während das nicht modifizierte Edelstahlrohr  $74 \pm 1,8 \%$  des Ozons abbaut. Der Vergleich zeigt, dass die Modifizierung des Edelstahlrohres zu einer Verbesserung des Ozonabbaus geführt hat.



**Abbildung 4.7:** Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr bei vier unterschiedlichen Durchflussraten sowie drei unterschiedlichen Rohrtemperaturen.

**Tabelle 4.3:** Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr und MIRA H. Untersucht wurden vier unterschiedliche Flüsse sowie drei unterschiedliche Temperaturen des Edelstahlrohres.

MIRA H Fluss [l/min]	70 °C	83 °C	95 °C
	Abbaurrate [%]	Abbaurrate [%]	Abbaurrate [%]
3,5	81,5 ± 0,4	86,5 ± 0,2	90 ± 0,6
6,5	69 ± 1,8	76,5 ± 1,4	82 ± 1,7
11,5	52 ± 3,1	65 ± 1,8	71 ± 2
20	36 ± 2,1	46 ± 4,3	54 ± 3,9

## 4.6 Ozonabbau bei feuchter Probenluft

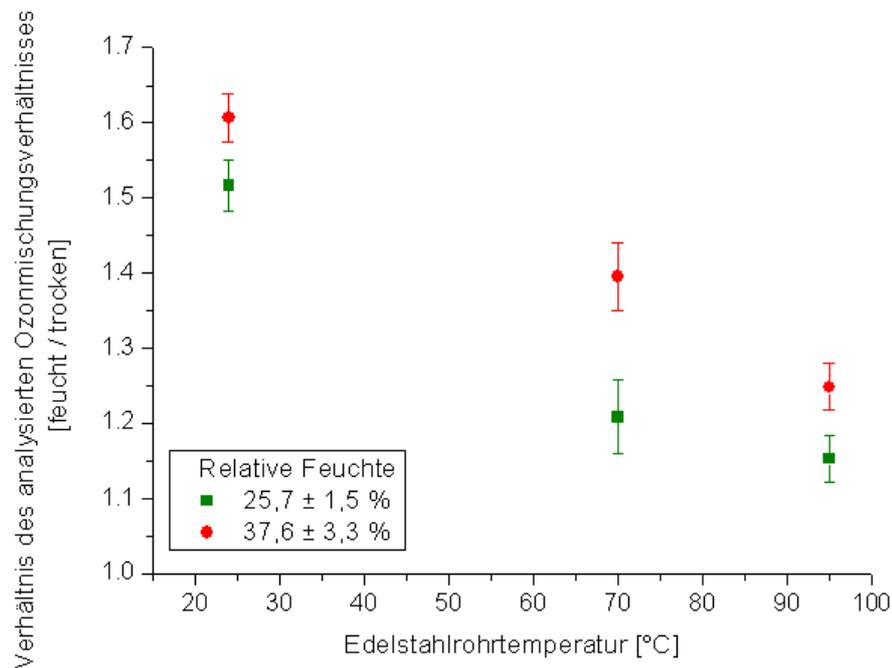
Jede atmosphärische Luftprobe enthält der Luftfeuchtigkeit entsprechend einen Anteil Wasser. Dies gilt besonders für Probensammlungen in der Troposphäre. Aus diesem Grund werden im Folgenden die Auswirkungen von Luftfeuchtigkeit auf das Verhalten des Ozonabbaus untersucht. Der Test fand unter Verwendung des modifizierten Edel-

stahlrohres statt.

In der Mischkammer (vgl. Messaufbau Abbildung 4.2) wurde ozonhaltige synthetische Luft mit feuchter synthetischer Luft gemischt. Die relative Feuchte wurde mit einem Hygrometer (Hygro-Thermometer HM309; B+B Thermo-Technik GmbH, Deutschland) gemessen. Der Versuch wurde mit unterschiedlichen Feuchtigkeitseinstellungen durchgeführt. Die relative Feuchtigkeit, der durch das Edelstahlrohr fließenden Probenluft, betrug  $25,7 \pm 1,5 \%$  und  $37,6 \pm 3,3 \%$ . Die Feuchtigkeit stellt dabei ein errechnetes Mittel aus der zugeführten feuchten Luft, deren Feuchte durch das Hygrometer bestimmt wurde, und der trockenen Luft dar. Der Sammelfluss wurde auf 3,5 l/min eingestellt. Das Ozonmischungsverhältnis am Kalibrierpunkt wurde durch entsprechende Einstellungen am Ozongenerator zwischen 100 ppbv und 600 ppbv variiert (vgl. Tabelle 4.4). Hierdurch konnte der Ozonabbau bei zwei Einstellungen der Feuchte sowie drei unterschiedlichen Rohrtemperaturen bestimmt werden. Die Versuchsreihe wurde bei Edelstahlrohrtemperaturen von 22 °C, 70 °C und 95 °C durchgeführt.

Die Messergebnisse sind in Abbildung 4.8 zusammengefasst. Dargestellt ist der Quotient aus den mittleren Ozonmischungsverhältnissen am MIRAHA-Auslass, zwischen einer feuchten und einer trockenen Probe. Der Quotient ist für alle Messungen größer als eins. Dies bedeutet, dass der Ozonabbau bei einer Probensammlung mit feuchter Luft abnimmt. Bei einem nicht beheizten Edelstahlrohr (Temperatur  $\sim 22^\circ\text{C}$ ) und einer relativen Luftfeuchtigkeit der Probenluft von  $37,6 \pm 3,3 \%$ , wurde in der feuchten Luft im Mittel ein um  $1,61 \pm 0,02$  höheres Ozonmischungsverhältnis als in der trockenen Luft gemessenen. Durch das Heizen des Edelstahlrohres steigt auch der Ozonabbau an. Bei 95 °C und bei einer Luftfeuchtigkeit der Probenluft von  $25,7 \pm 1,5 \%$ , lag das gemessene Ozonmischungsverhältnis in der feuchten Luft um den Faktor 1,15 höher als in der trockenen. Der entsprechend ermittelte Ozonabbau beträgt  $88,6 \pm 1,1 \%$  in der trockenen und  $86,5 \pm 0,9 \%$  in der feuchten Probe.

Grund für die beobachteten Unterschiede ist die Eigenschaft des Wassermoleküls. Wassermoleküle binden mit einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs an Metalloberflächen und bilden wasserstoffbrückengebundene H<sub>2</sub>O-Cluster (Thiel, 1987). Sind ausreichend viele Cluster auf der Oberfläche gebunden, wird eine H<sub>2</sub>O Monolage gebildet. Die reaktiven Zentren, an welchen das Ozon katalysiert wird, werden durch



**Abbildung 4.8:** Vergleich zwischen dem Ozonabbau einer feuchten und einer trockenen Probe. Dargestellt ist das Verhältnis des analysierten mittleren Ozonmischungsverhältnisses am MIRAHA Auslass, zwischen einer feuchten und einer trockenen Probe (feuchte Probe / trockene Probe). Untersucht wurden zwei Feuchtigkeitseinstellungen und drei unterschiedliche Edelstahlrohrtemperaturen (22 °C; 70 °C; 95 °C).

diesen Prozess blockiert.

Die Messergebnisse zeigen, dass Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf den Abbau des Ozons in der Probenluft hat. Die Auswirkungen auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von VOC durch Ozon und Feuchtigkeit in der Probenluft werden in Kapitel 5.5 und 5.6 diskutiert.

**Tabelle 4.4:** Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr und MIRAH bei unterschiedlicher, relativer Feuchtigkeit der Luftprobe. Die Untersuchung wurde mit drei verschiedenen Edelstahlrohrtemperaturen durchgeführt. Dargestellt ist das durch den Ozonanalysator gemessene Ozonmischungsverhältnis am Kalibrierpunkt und am MIRAH Auslass.

Kalibrierpunkt O <sub>3</sub> [ppbv]	Auslass O <sub>3</sub> [ppbv] (24 °C)	Auslass O <sub>3</sub> [ppbv] (70 °C)	Auslass O <sub>3</sub> [ppbv] (95 °C)
RH 0 %			
100 ± 2	31 ± 1	21 ± 3	12 ± 2
200 ± 3	64 ± 3	41 ± 3	21 ± 2
400 ± 6	129 ± 3	88 ± 4	43 ± 5
600 ± 12	204 ± 5	131 ± 5	76 ± 5
RH 25,7%			
100 ± 2	47 ± 1	25 ± 4	15 ± 2
200 ± 3	101 ± 3	51 ± 3	23 ± 3
400 ± 6	191 ± 3	103 ± 4	51 ± 3
600 ± 12	312 ± 5	161 ± 7	86 ± 2
RH 37,5%			
100 ± 2	51 ± 3	31 ± 5	15 ± 2
200 ± 3	99 ± 3	57 ± 2	26 ± 3
400 ± 6	211 ± 5	123 ± 5	54 ± 5
600 ± 12	328 ± 6	182 ± 6	95 ± 6

## Kapitel 5

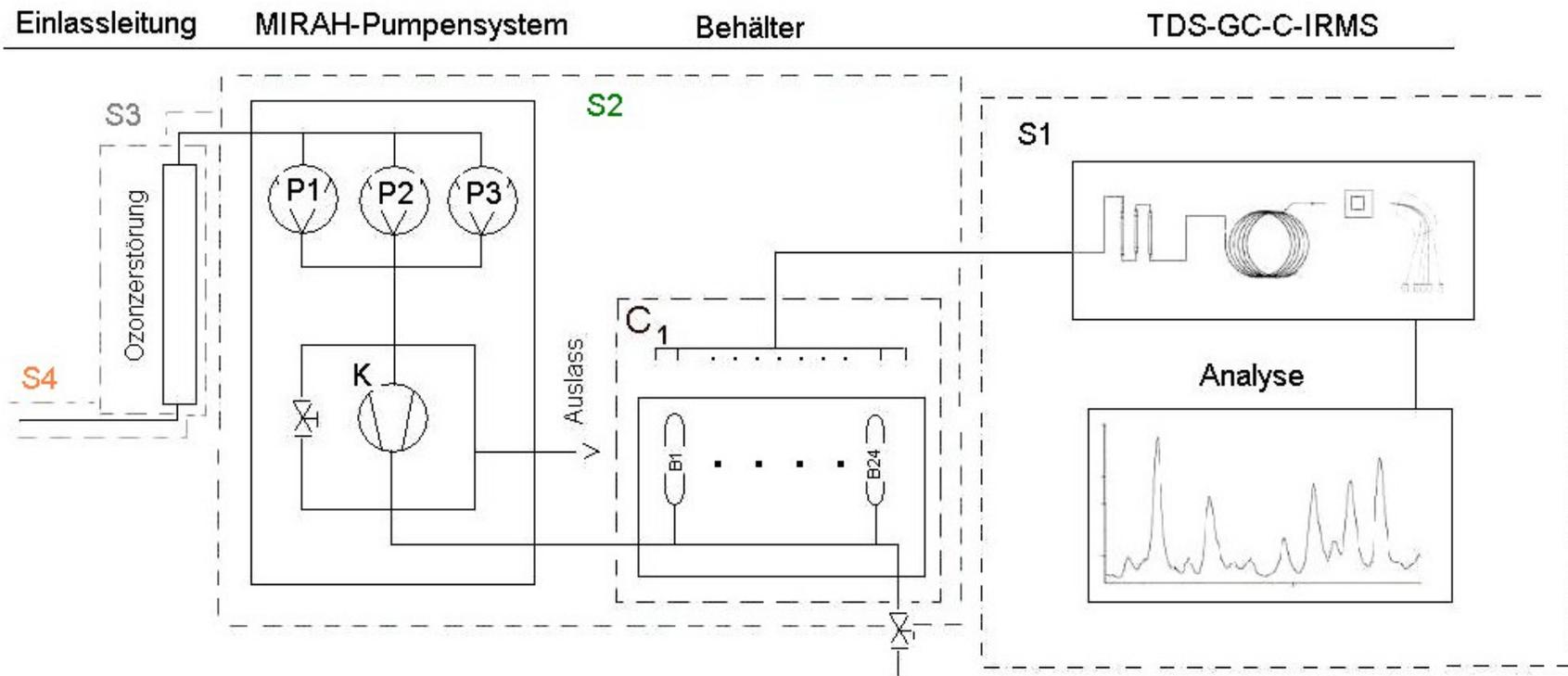
### 5 Charakterisierung des Luftprobensammlers

#### MIRAH

Für den Luftprobensammler (vgl. Kapitel 3) sowie für das Analysesystem (vgl. Kapitel 2) muss sichergestellt sein, dass eine Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von VOC störungsfrei durchführbar ist. Während einer Messkampagne durchläuft eine Außenluftprobe das Sammelsystem und wird dann in den Edelstahlbehältern bis zum Zeitpunkt der Analyse gelagert. Der bei einer anschließenden Analyse bestimmte  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der VOC muss identisch mit dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der VOC in der Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probensammlung sein. Um dies zu überprüfen wurde eine Blankmessung der Systeme durchgeführt und Veränderungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, bedingt durch die langen Probenwege, untersucht. Weiterhin wurde der Einfluss von Ozon und Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse getestet. Messunsicherheiten, welche durch die Lagerung der Sammelbehälter entstehen, wurden durch einen Lagertest der Sammelbehälter überprüft. Eine ausführliche Charakterisierung des verwendeten GC-C-IRMS Systems findet sich bereits in der Literatur und ist nicht Teil dieser Arbeit (Wintel, 2009; Linke, 2012). Die Charakterisierung des Luftprobensammlers wird in den folgenden Kapiteln dokumentiert.

#### 5.1 Laboraufbau und Ablauf der Messungen

Für eine ausführliche Charakterisierung von MIRAH wurde der Probensammler im Labor aufgebaut. In Abbildung 5.1 sind alle in die Charakterisierung eingehenden Elemente dargestellt. Der Aufbau ist in vier Segmente unterteilt. Eine Probengasmischung gelangt durch das Einlasssystem (S4) und das beheizte Edelstahlrohr (S3) in das Pumpen- und Leitungssystem von MIRAH Rack 2 sowie MIRAH Rack 1 (S2). Das Edelstahlrohr



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung des Luftprobensamplers MIRA (PARADE-Aufbau). Segment (S1) umfasst das GC-C-IRMS, Segment (S2) alle in MIRA Rack 2 befindlichen Pumpen (P1-P3), Leitungen und den Kompressor (K) sowie MIRA Rack 1 mit den beiden Behältermodulen (B1-B24). Segment (S3) beinhaltet das beheizte modifizierte Edelstahlrohr und Segment (S4) die Einlassleitung. C<sub>1</sub> beinhaltet das Behältermodul.

wurde auf ca. 95 °C geheizt, um einen effizienten Ozonabbau zu erzielen (vgl. Kapitel 4). Die in den Behältern B1 bis B24 gesammelten Luftproben werden anschließend mittels des GC-C-IRMS Systems (S1) vermessen. Eine Beschreibung der einzelnen MIRAH Bauteile sowie des Analysesystems findet sich in Kapitel 2 und 3. Zwischen den Tests wurden die Behälter nach einer definierten Prozedur gereinigt. Die Behälter wurden hierbei gespült, beheizt und evakuiert. Eine Beschreibung der Prozedur findet sich in Anhang E.

Während der Versuchsreihe wurde zwischen einer bodengebundenen Messung (Einlasssystem PARADE) sowie einer Probensammlung mit dem Höhenforschungsflugzeug HALO (Einlasssystem TACTS und TECHNO) unterschieden. Die Unterschiede zwischen diesen Messaufbauten sind eine unterschiedliche Positionierung des beheizten Edelstahlrohrs und die Verwendung einer anderen FEP-Leitung (S3 + S4). Eine detaillierte Beschreibung der Einlass-Systeme findet sich in Kapitel 3.1. Die Sammelflussrate wurde für alle Messungen auf 4 L/min festgelegt.

Für die Durchführung der Versuche mit ozonhaltiger Probenluft wurde ein Ozongenerator sowie ein Ozonanalysator verwendet. Eine Beschreibung der Geräte ist Kapitel 4.3 zu entnehmen.

Um Kontaminationen durch Laborluft zu verhindern, wurde der gesamte Probenweg vor jeder Änderung des Versuchsaufbaus oder der Probenzusammensetzung mit dem aus der Gasphase von flüssigem Stickstoff gewonnenem Gas zehn Minuten gespült. Der Spülfluss entsprach jeweils dem anschließenden Sammelfluss. Dieser Prozess wurde anschließend für weitere fünf Minuten mit der jeweiligen Probe durchgeführt, um eine gleichmäßige Verteilung des Probengases im Sammelsystem zu erreichen. Bei den Versuchen wurde ein Standardgasgemisch verwendet, welches aus Stickstoff (5.0) und einem VOC Standard (Air Environmental Inc., USA) besteht. Der VOC Standard wurde in einer Stahldruckflasche im Verhältnis 1 : 300 mit Stickstoff gemischt. Erläuterungen hierzu sind in Anhang G zu finden.

Nach jedem Versuch wurde zunächst die „Major Area“ (in nAs) des IRMS-Signals der Masse 44 betrachtet. Aus Vergleichsgründen wurde das Signal jeweils auf die mittlere Peakfläche aller Referenzgaspeaks sowie auf die angereicherte Probenmenge in Millilitern normiert. Erläuterungen zur verwendeten Auswertesoftware, für die Bestimmung

der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, finden sich in 2.4.1.

Zu jedem Versuchsaufbau und zu jeder Probengasmischung wurden mindestens drei Sammelbehälter befüllt, sodass hieraus ein Mittelwert und dessen Standardabweichung ermittelt werden konnte.

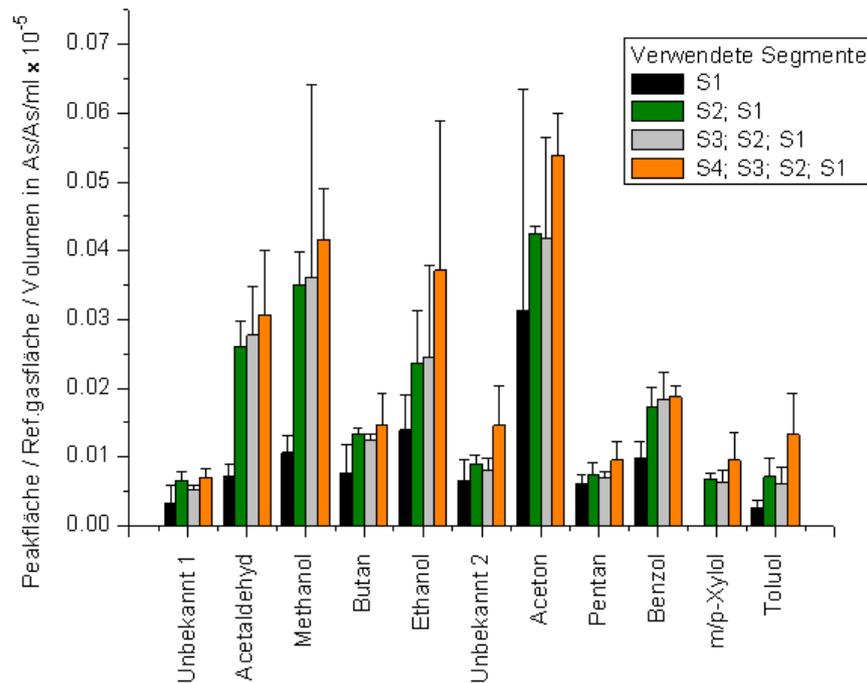
## 5.2 Blankmessung

Der erste Schritt zur Charakterisierung des Systems ist die Bestimmung der Reinheit des Sammel- und des Analysesystems. Hierzu wurde eine Blankmessung durchgeführt. Blankmessung bezeichnet einen Vorgang, bei dem eine VOC-freie Probe den gesamten Proben- und Analyseweg durchläuft. Als Probengas für die Blankmessung wurde das aus der Gasphase von flüssigem Stickstoff gewonnene Stickstoffgas (Linde AG, Deutschland) verwendet.

Die Probennahme für die Blankmessung wurde mit dem PARADE-Einlasssystem, wie in Kapitel 5.1 beschrieben, durchgeführt. Die Versuchsdurchführung wurde in vier Versuchsteile aufgeteilt. Im ersten Versuchsteil wurde nur die Gasphase des Stickstoffs, mittels des GC-C-IRMS, untersucht. Hierdurch lassen sich Verunreinigungen des Analysesystems oder des Gases selbst von Verunreinigungen des Sammlers unterscheiden. In den weiteren drei Versuchsteilen wurden die einzelnen Segmente des Sammlers untersucht. Zuerst wurden nur die Pumpen, der Kompressor sowie alle dazwischen befindlichen Verbindungsleitungen untersucht (S2). Dafür wurde die Einlassleitung und das Edelstahlrohr entfernt (S3 + S4). Für die beiden letzten Versuchsteile wurden die Einlassleitung (S4) und dann das Edelstahlrohr (S3) mit dem Pumpensystem (S2) verbunden und anschließend jeweils die Probensammlung durchgeführt.

### Ergebnisse der Blankmessung

Abbildung 5.2 stellt in einem Balkendiagramm die Messergebnisse für die Blankmessungen aller vier Versuchsteile dar. Aufgetragen sind die Peakflächen der



**Abbildung 5.2:** Blankmessung des Sammel- und Analysesystems. Um eine genauere Übersicht zu erhalten ist die Standardabweichung nur in positiver Richtung dargestellt.

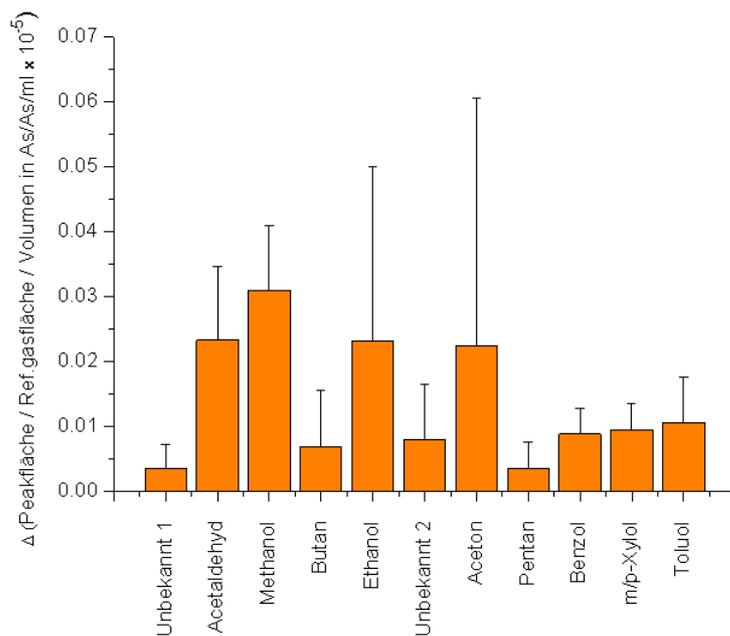
detektierten Substanzen, welche auf die Referenzgaspeakfläche und das angereicherte Volumen normiert wurden. Im Chromatogramm der Auswerterroutine konnten elf Peaks beobachtet werden. Zwei dieser Peaks konnten nicht identifiziert werden. Die identifizierten Substanzen sind Acetaldehyd, Methanol, Butan, Ethanol, Aceton, Pentan, Benzol, m/p-Xylol und Toluol.

Durch das Balkendiagramm in Abbildung 5.2 lässt sich erkennen, in welchem Teilbereich des Aufbaus ein „Blanksignal“ messbar ist und welche Größe das Messsignal einer Substanz hat. Die Größe des Messsignals unter Verwendung aller Segmente ( $S4 + S3 + S2 + S1$ ), abzüglich der Größe des Messsignals, welches bei einer Probensammlung ohne Einlassleitung gemessen wurde ( $S3 + S2 + S1$ ), gibt zum Beispiel Aufschluss über VOC, welche in der Einlassleitung in das Probengas gemischt wurden. In der Einlassleitung wurden demnach insbesondere Rückstände von Ethanol, Aceton, Unbekannt 2 und Toluol nachgewiesen. Nach dem Durchströmen der Pumpen und des Kompressors weist das Probengas die größten Zunahmen der normierten Peakflächen auf ( $(S2 + S1) - S1$ ). Die geringsten Zunahmen der normierten Peakflächen

wurden nach dem Einsatz des beheizten Edelstahlrohres gemessen ((S3 + S2 + S1) - (S2 + S1)). Hierbei waren innerhalb der Standardabweichung keine Veränderungen der Peakflächen messbar. Begründet liegt dies in der Tatsache, dass das Rohr dauerhaft beheizt wird. VOC können sich so besser von der Oberfläche lösen und werden beim Spülvorgang aus dem Rohr entfernt. Einen detaillierten Überblick über die Messergebnisse liefert Tabelle 5.1.

Eine Differenz zwischen den Messergebnissen aus (S4 + S3 + S2 + S1) und (S1) gibt das reine Blanksignal des Luftprobensammlers an und ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Spannweite der mittleren normierten Peakflächen dieser Differenz liegt bei  $0,00345 \pm 0,0042$  As/As/ml für Pentan bis hin zu  $0,0310 \pm 0,0099$  As/As/ml für Methanol. Acetaldehyd, Ethanol und Aceton zeigen eine zu Methanol vergleichbare normierte Peakfläche (vgl. Tabelle 5.1). Die aromatischen Verbindungen Benzol, Toluol und m/p-Xylol liegen unter  $0,01$  As/As/ml. Zur Einschätzung der Messergebnisse kann ein Vergleich zu atmosphärischen Probensammlungen gezogen werden. Hierzu können die mittleren, auf das Referenzgas und Volumen normierten Peakflächen der PARADE Messergebnisse mit den Messergebnissen des Blanks verglichen werden (Anhang F). Hierbei zeigt sich, dass die bei PARADE gemessenen Peakflächen von Benzol die größten Blankanteile beinhalten. Dies liegt an geringen atmosphärischen Mischungsverhältnissen von Benzol. Fast alle Benzolpeaks aus den Proben von PARADE beinhalten einen Blankanteil zwischen 50 und 100 %.

Woher die Verunreinigungen im Detail stammen bleibt ungeklärt. Festzuhalten ist, dass die größten Peakflächen bei Substanzen gemessen wurden, welche einen hohen Siedepunkt und eine polare Verbindung besitzen (Alkohole, Ketone und Aldehyde). Diese Substanzen sind offenbar durch den Spülvorgang allein nicht vollständig aus dem Probensammler zu entfernen. Aufgrund der Tatsache, dass in Verbindung mit den Pumpen und dem Kompressor die größten Verunreinigungen auftreten, kann eine Verunreinigung dieser Bauteile nicht ausgeschlossen werden. Die detaillierten Herstellungsverfahren der einzelnen Bauteile sind aus Gründen des Betriebsschutzes nicht bekannt.



**Abbildung 5.3:** Mittlere, auf die Referenzgasfläche und das Volumen normierte Peakflächen, des Blanks von MIRA H. Standardabweichungen gelten für die positive und negative Richtung.

**Tabelle 5.1:** Peakflächen der Blankmessung des Sammel- sowie Analysesystems. Dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen und die Standardabweichungen. Alle Werte sind angegeben in Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10<sup>-8</sup>.

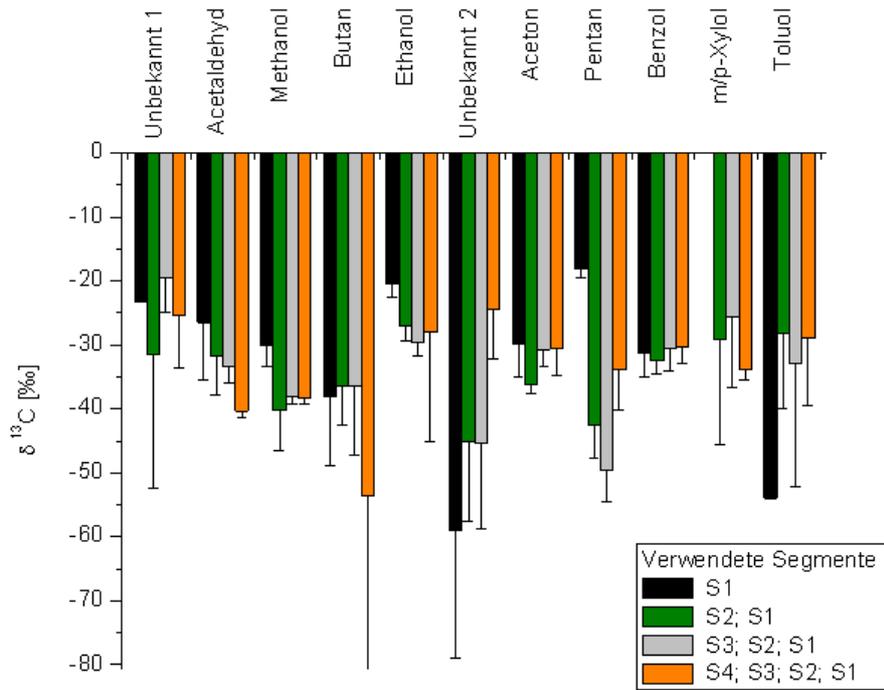
Substanz	S1	S1+S2	S1+S2+S3	S1+S2+S3+S4
Unbekannt 1	3,4 ± 2,4	6,6 ± 1,4	5,3 ± 0,6	6,9 ± 1,3
Acetaldehyd	7,3 ± 1,8	26,1 ± 3,7	27,7 ± 7,1	30,6 ± 9,5
Methanol	10,6 ± 2,4	35,0 ± 4,9	36,2 ± 27,9	41,7 ± 7,5
Butan	7,7 ± 4,1	13,4 ± 0,8	12,4 ± 0,8	14,6 ± 4,5
Ethanol	13,9 ± 5,1	23,7 ± 7,7	24,5 ± 13,2	37,3 ± 21,7
Unbekannt 2	6,6 ± 2,9	8,9 ± 1,3	8,0 ± 1,8	14,6 ± 5,7
Aceton	31,4 ± 32,2	42,6 ± 0,9	41,7 ± 14,7	53,9 ± 6,1
Pentan	6,0 ± 1,4	7,3 ± 1,8	6,9 ± 0,9	9,5 ± 2,8
Benzol	9,9 ± 2,3	17,3 ± 2,7	18,4 ± 3,8	18,7 ± 1,5
m/p-Xylol	-	6,8 ± 0,9	6,3 ± 1,8	9,5 ± 4,1
Toluol	2,6 ± 1,1	7,1 ± 2,6	6,1 ± 2,5	13,2 ± 5,9

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der im Blank vorhandenen Substanzen sind in Abbildung 5.4 zusammengefasst. Die Schwankungsbreite der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Substanzen reicht von  $-18,1 \pm 1,3 \text{ ‰}$  für Pentan bis hin zu  $-59 \pm 19,7 \text{ ‰}$  für Unbekannt 2 (vgl. Tabelle 5.2).

Die geringsten Veränderungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen nach Einsatz des Edelstahlrohrs messbar ( $(S3 + S2 + S1) - (S2 + S1)$ ). Begründet liegt dies in der Reinheit des Edelstahlrohrs, welche bereits durch die Bestimmung der Peakflächen bestätigt wurde. Beim Durchströmen des Probengases von anderen Segmenten sind größere Veränderungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte messbar. Als Beispiel sind hierzu die mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Unbekannt 2 zu betrachten. Eine Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Unbekannt 2 durch das GC-C-IRMS ergibt  $-59 \pm 19,7 \text{ ‰}$  (S1). Wird der Stickstoff zuvor durch die Pumpen und den Kompressor geleitet (S1 + S2) ergibt sich  $-45,1 \pm 12,4 \text{ ‰}$ . Mit dem Edelstahlrohr ergibt sich  $-45,2 \pm 13,6 \text{ ‰}$  (S1 + S2 + S3). Wird die Einlassleitung zugeschaltet (S1 + S2 + S3 + S4) wird ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-24,4 \pm 7,7 \text{ ‰}$  gemessen. Bei Butan ist eine Veränderung der Isotopenverhältnisse erst durch das Zuschalten der Einlassleitung messbar. Methanol zeigt dagegen eine Differenz zwischen (S1) und (S1 + S2), jedoch nicht nach Zuschalten der Einlassleitung. Eine Differenz zwischen (S1) und (S1 + S2) ist auch bei Toluol messbar. Detaillierte Messergebnisse der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind Tabelle 5.2 zu entnehmen.

Eine Interpretation der Messergebnisse gestaltet sich schwierig. Für die teils starken Schwankungen der Isotopenverhältnisse können mehrere Ursachen genannt werden. Zum einen sind die analysierten Substanzmengen gering. Durch die kleinen Peakflächen steigen auch die Messunsicherheiten an (vgl. 2.4.1). Diese Tatsache hat eine große Streuung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zur Folge. Auch minimal verunreinigte Bauteile können zu unerwünschten Effekten führen. Ebenso sind Memory-Effekte denkbar. Mit der Zeit können einzelne Substanzen, welche durch frühere Spül- und Sammelprozesse an den Oberflächen angelagert sind, wieder freigegeben werden.

Die erzielten Messergebnisse tragen dazu bei, die Fehlerabschätzung einer atmosphärischen Probenmessung zu verbessern. Für eine Fehlerabschätzung sind besonders die ermittelten normierten Peakflächen der Blankmessung von Interesse. Durch einen Vergleich der Blankpeakfläche mit der Probenpeakfläche kann die Relevanz des Blanksignals ermittelt werden. Bei entsprechender Peakfläche des



**Abbildung 5.4:** Balkendarstellung der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus der Blankmessung. Standardabweichungen gelten für die negative und positive Richtung.

Blanksignals muss entweder die Fehlerabschätzung erhöht, oder bei einer zu geringen Probenpeakfläche eine Auswertung dieser Substanz ausbleiben. Ein Beispiel für die Berücksichtigung des Blanks in den Probenauswertungen findet sich in Kapitel 6.5.

**Tabelle 5.2:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Blankmessung des Sammel- sowie Analysesystems. Angegeben ist der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen und die Standardabweichung bei Verwendung der unterschiedlichen Segmente S1 bis S4.

Substanz	S1 in ‰	S1+S2 in ‰	S1+S2+S3 in ‰	S1+S2+S3+S4 in ‰
Unbekannt 1	-23,2 ± 1,4	-31,4 ± 20,9	-19,5 ± 5,4	-25,4 ± 8,2
Acetaldehyd	-26,4 ± 8,9	-31,7 ± 6,1	-33,2 ± 2,7	-40,3 ± 1,1
Methanol	-29,9 ± 3,4	-40,2 ± 6,2	-37,9 ± 1,1	-38,2 ± 1,1
Butan	-38,1 ± 10,6	-36,4 ± 6,1	-36,4 ± 10,7	-53,0 ± 28,4
Ethanol	-20,4 ± 2,1	-27,0 ± 2,4	-29,6 ± 2,1	-28,0 ± 17,1
Unbekannt 2	-59,0 ± 19,7	-45,1 ± 12,4	-45,2 ± 13,6	-24,4 ± 7,7
Aceton	-29,9 ± 5,1	-36,0 ± 1,6	-30,7 ± 2,7	-30,5 ± 4,1
Pentan	-18,1 ± 1,3	-42,6 ± 5,1	-49,5 ± 5,1	-33,8 ± 6,3
Benzol	-31,3 ± 3,7	-32,5 ± 2,1	-30,6 ± 3,4	-30,3 ± 2,4
m/p-Xylol	- -	-29,0 ± 16,4	-25,6 ± 10,9	-33,7 ± 1,7
Toluol	-53,9 ± 2,1	-28,2 ± 11,7	-32,9 ± 19,1	-28,9 ± 10,5

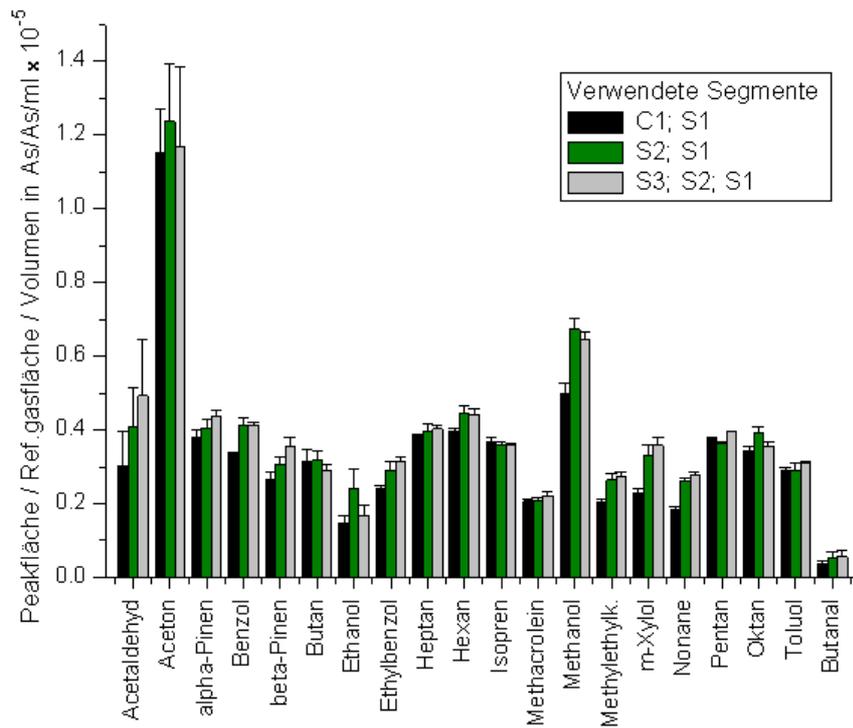
### **5.3 Untersuchung von Fraktionierungseffekten durch MIRAH**

Durch die Probenwege und durch den Kontakt der VOC mit den Bauteilen des Sammlers (Leitungen, Membrane, etc.) sind Fraktionierungseffekte nicht auszuschließen. Zur Bestimmung dieser Unsicherheiten wurde eine Standardgasmischung, welche eine Reihe an natürlich in der Atmosphäre vorkommenden VOC beinhaltet (vgl. Anhang G), mit MIRAH gesammelt und mittels GC-C-IRMS analysiert.

Die Probensammlung fand wie in Abbildung 5.1 dargestellt statt. Die Einlassleitung (S4) wurde nicht verwendet und separat getestet (Kapitel 5.4). Zu Vergleichszwecken wurde die Standardgasmischung unmittelbar aus der Standardgasflasche in vier MIRAH-Behälter gefüllt und vermessen. Das beheizte Edelstahlrohr (S3) ist ebenfalls für vier Füllvorgänge entfernt worden, sodass insgesamt zwölf Behälter durch drei unterschiedliche Füllprozesse befüllt wurden.

#### **Messergebnisse**

Einen Überblick über die Messergebnisse zeigt Abbildung 5.5. Insgesamt konnten 20 unterschiedliche VOC aus der Gasmischung eindeutig identifiziert und analysiert werden. Die Spannweite der ermittelten normierten Peakflächen des m/z 44 Signals des IRMS reichen von  $0,04 \pm 0,01$  As/As/ml für Butanal (S1) bis hin zu  $1,24 \pm 0,16$  As/As/ml für Aceton (S1 + S2). Detaillierte Messergebnisse sind Tabelle 5.3 zu entnehmen.



**Abbildung 5.5:** Darstellung der mittleren, normierten Peakfläche (IRMS) einer durch unterschiedliche Teilbereiche des Sammlers geleiteten Standardmischung. Die Standardabweichungen gelten für die positive und negative Richtung.

- Charakterisierung des Luftprobensammlers MIRA H -

**Tabelle 5.3:** Die Tabelle zeigt die normierten Peakflächen eines durch die unterschiedlichen Segmente (S1 bis S3) gesammelten Standards. Dargestellt ist der Mittelwert aus den Einzelmessungen und die Standardabweichung. Alle Angaben in Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10<sup>-5</sup>.

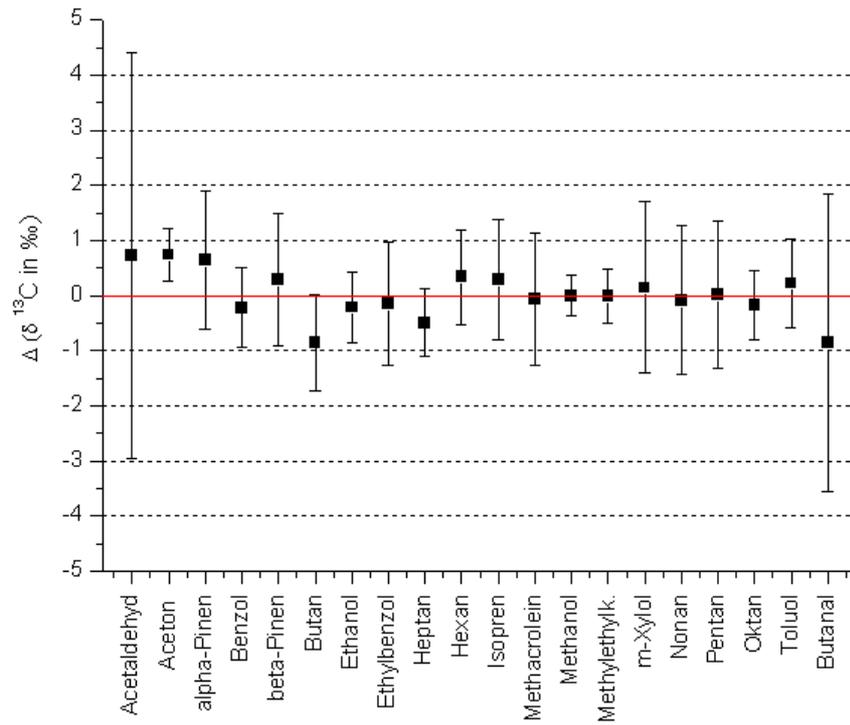
Substanz	S1	S1+S2	S1+S2+S3
Acetaldehyd	0,30 ± 0,09	0,41 ± 0,11	0,49 ± 0,15
Aceton	1,15 ± 0,12	1,24 ± 0,16	1,17 ± 0,22
Alpha-Pinen	0,38 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,44 ± 0,02
Benzol	0,34 ± 0,00	0,41 ± 0,02	0,41 ± 0,01
beta-Pinen	0,26 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,35 ± 0,03
Butan	0,31 ± 0,03	0,32 ± 0,03	0,29 ± 0,01
Ethanol	0,15 ± 0,02	0,24 ± 0,06	0,17 ± 0,03
Ethylbenzol	0,24 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,31 ± 0,01
Heptan	0,38 ± 0,00	0,40 ± 0,02	0,40 ± 0,01
Hexan	0,40 ± 0,01	0,45 ± 0,02	0,44 ± 0,01
Isopren	0,37 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,36 ± 0,01
Methacrolein	0,21 ± 0,01	0,21 ± 0,01	0,22 ± 0,01
Methanol	0,50 ± 0,03	0,67 ± 0,03	0,64 ± 0,02
Methylethylketon	0,20 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,27 ± 0,01
m-Xylol	0,23 ± 0,01	0,33 ± 0,03	0,36 ± 0,02
Nonan	0,18 ± 0,01	0,26 ± 0,01	0,28 ± 0,01
Pentan	0,37 ± 0,01	0,36 ± 0,01	0,40 ± 0,01
Oktan	0,34 ± 0,01	0,39 ± 0,02	0,35 ± 0,01
Toluol	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,02	0,31 ± 0,01
Butanal	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,02	0,06 ± 0,02

Ein Vergleich zwischen dem Sammelprozess, unter Einsatz eines beheizten und dem eines nicht beheizten Edelstahlrohrs, zeigt eine geringe Beeinflussung der VOC-Peakflächen durch das Edelstahlrohr. Lediglich Acetaldehyd zeigt im Mittel eine um 20 % erhöhte normierte Peakfläche bei Verwendung des Edelstahlrohres. Diese Abweichung liegt jedoch im Bereich der Standardabweichung, welche ± 26 % des Messwertes ausmacht. Die Differenz zwischen den Messungen mit der gesamten MIRA H Sammeleinheit (S1 + S2 + S3) und den Messungen des Standards unmittelbar aus den Behältern (C1 + S1), zeigt dagegen teilweise deutlichere Veränderungen. Für Methanol und m-Xylol vergrößern sich die normierten Peakflächen um rund 35 %. Geringere Zunahmen im Bereich von 20 % bis 30 % sind für Methylethylketon, Benzol und Nonan messbar. Alle anderen VOC zeigen unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine Peakflächenveränderung. Klar zu erkennen ist auch, dass jede „Erweiterung“ des Aufbaus meist eine geringe Zunahme der normierten Peakflächen bewirkt.

Ein Vergleich dieser Versuchsreihe mit den Blankmessungen zeigt, dass ein Zuwachs der mittleren normierten Peakfläche bei den Substanzen zu beobachten ist, welche bereits im Blank gemessen wurden (vgl. Kapitel 5.2). Ein Teil der Messunterschiede zwischen S1 + C1 und S1 + S2 + S3 lässt sich somit durch die bereits im Blank nachgewiesenen Substanzen erklären.

Abbildung 5.6 zeigt die Differenz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte zwischen den Messungen unter Einsatz aller MIRAH-Bauteile und den Messungen des Standards aus den MIRAH-Sammelbehältern ((S1 + S2 + S3) – (S1 + C1)). Alle VOC (ausgenommen Aceton) weisen innerhalb der Standardabweichung bei beiden Messungen die gleichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte auf. Die größten Abweichungen zwischen den Messungen zeigen sich bei Acetaldehyd ( $0,7 \pm 3,7 \text{ ‰}$ ), Aceton ( $0,7 \pm 0,5 \text{ ‰}$ ), Butan ( $-0,9 \pm 0,9 \text{ ‰}$ ) und Butanal ( $-0,9 \pm 2,7 \text{ ‰}$ ). Detaillierte Angaben zu den Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller Substanzen sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Die Messungen zeigen, dass weder durch das beheizte Edelstahlrohr, noch durch MIRAH Rack 2 (Pumpen, Kompressor und Verbindungsleitungen) eine Fraktionierung der 20 getesteten VOC stattfindet. Das dies auch für die Lagerung der Probe in den MIRAH-Sammelbehälter gilt, wurde durch einen Behälterlagertest gezeigt (vgl. Kapitel 5.9).



**Abbildung 5.6:** Differenz der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung (S1+S2+S3) und einer Messung des Standards aus den MIRA H-Sammelbehältern (S1+C1).

**Tabelle 5.4:** Differenz ( $\Delta$ ) des mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zwischen den Proben welche durch die Segmente S1 + S2 + S3 und S1 + C1 geleitet wurden.

Substanz	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	0,7 ± 3,7
Aceton	0,7 ± 0,5
alpha-Pinen	0,6 ± 1,2
Benzol	-0,2 ± 0,7
beta-Pinen	0,3 ± 1,2
Butan	-0,9 ± 0,9
Ethanol	-0,2 ± 0,7
Ethylbenzol	-0,1 ± 1,1
Heptan	-0,5 ± 0,6
Hexan	0,3 ± 0,9
Isopren	0,3 ± 1,1
Methacrolein	-0,1 ± 1,2
Methanol	0,0 ± 0,4
Methylethylketon	0,0 ± 0,5
m-Xylol	0,1 ± 1,6
Nonan	-0,1 ± 1,3
Pentan	0,0 ± 1,3
Oktan	-0,2 ± 0,6
Toluol	0,2 ± 0,8
Butanal	-0,9 ± 2,7

## 5.4 Einfluss der Einlassleitung

Durch die im folgenden beschriebene Messreihe wurde die 15 Meter lange FEP-Einlassleitung von MIRAH (Esska GmbH, Deutschland) charakterisiert. Detaillierte Angaben zur Einlassleitung sind in Kapitel 3.1 zu finden. Der Versuchsaufbau aus Abbildung 5.1 bleibt für den Versuch bestehen.

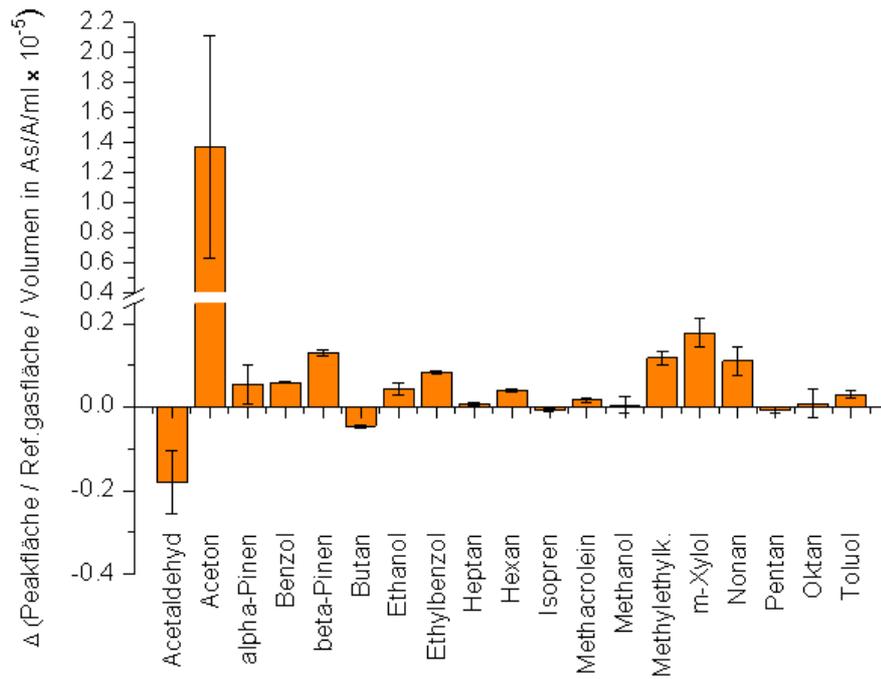
Für diese Messreihe wurden zwei Füllvorgänge durchgeführt. Zum einen sind drei Sammelbehälter über eine FEP Leitung ( $l = 2 \text{ m}$ ;  $AD = 1/8 \text{ ''}$ ) unmittelbar mit der Standardmischung bedruckt worden (C1 + S1). Zum anderen wurde derselbe Standard mit MIRAH gesammelt (S1 + S2 + S3 + S4) und analysiert. Ein anschließender Vergleich beider Messreihen zeigt Veränderungen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte und des m/z 44 Signals, welche durch die Einlassleitung und MIRAH (S4 + S3 + S2) entstehen.

In Kapitel 5.3 wird bereits gezeigt, dass das Edelstahlrohr sowie Pumpen, der Kompressor und Leitungen aus MIRAH Rack 2 keinen signifikanten Einfluss auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten Substanzen (Aceton ausgenommen) haben. Somit zeigen die Ergebnisse dieser Messreihe primär den Einfluss der Einlassleitung auf.

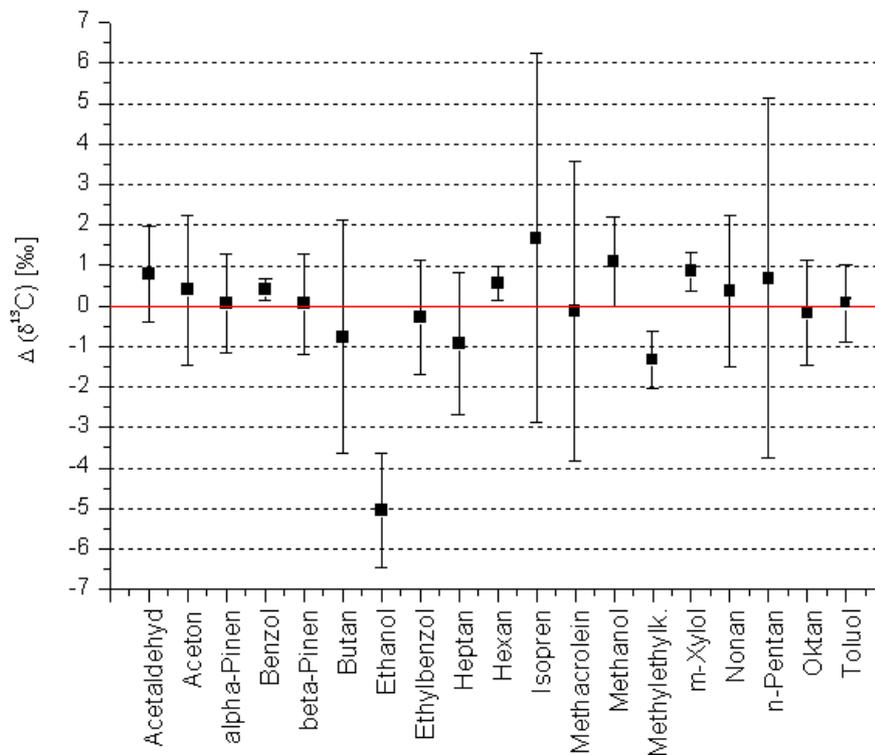
Die Differenzen der normierten Peakflächen zwischen den Messungen aus (S1 + S2 + S3 + S4) und (C1 + S1) sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Die Darstellung zeigt, dass besonders für Aceton eine Differenz messbar ist. Die Peakfläche des m/z 44 Signals von Aceton nimmt nach dem Durchfluss der Probe durch alle Segmente (S1 + S2 + S3 + S4) um  $1,37 \pm 0,74 \text{ As/As/ml}$ , gegenüber den Messungen des Standards aus den Probenbehältern, zu (vgl. Tabelle 5.5). Die Signalstärken anderer VOC nehmen geringfügig zu. Nach Aceton weist m-Xylol mit  $0,18 \pm 0,03 \text{ As/As/ml}$  die größte Differenz auf. Bei Acetaldehyd stellt sich, mit einer Differenz von  $-0,18 \pm 0,08 \text{ As/As/ml}$ , eine kleinere normierte Peakfläche ein.

Die Gründe für die gemessenen Differenzen sind nicht eindeutig geklärt. Denkbar sind Memory-Effekte, wodurch Substanzen, welche an der Oberfläche der Einlassleitung angelagert sind, wieder freigegeben werden. Die gemessene Differenz des Acetonsignals kann auf Wasser in der Einlassleitung hinweisen, welches nicht durch den Spülprozess aus der Leitung entfernt werden konnte. In Kapitel 5.6 wird gezeigt, dass ein erhöhtes Acetonsignal messbar ist, wenn die Probenluft mit Luftfeuchtigkeit angereichert wird. Eine Außenluftprobe enthält jedoch immer Luftfeuchtigkeit, sodass eine Beeinflussung des Acetonsignals bei einer Probensammlung hierdurch immer möglich ist.

Nachfolgend werden die Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen den durchgeführten Messungen betrachtet. Abbildung 5.8 stellt diese dar. Ein Vergleich zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.3 (Messung der Differenz ohne Einlassleitung) zeigt, dass ein größeres Streuverhalten der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch den Einsatz der Einlassleitung entsteht. Die größten Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen den Messverfahren sind bei Ethanol festzustellen ( $-5,1 \pm 1,4 \text{ ‰}$ ). Tiefere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Ethanol wurden ebenso in Versuchen mit Luftfeuchtigkeit in der Probenluft gemessen (vgl. Kapitel 5.6) und sind ein weiteres Indiz für Wasserrückstände in der Einlassleitung. Auch bei Methyläthylketon ist eine Abreicherung zu erkennen ( $-1,3 \pm 0,7 \text{ ‰}$ ). Minimal größere



**Abbildung 5.7:** Differenz zwischen den mittleren, normierten Peakflächen einer Probensammlung mit Einlassleitung und der Messung des Standards unmittelbar aus den Behältern.



**Abbildung 5.8:** Differenz der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit Einlassleitung und der Messung des Standards unmittelbar aus den Behältern.

**Tabelle 5.5:** Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Standardgasmischung welche mit MIRAH gesammelt wurde und einer Standardgasmischung die aus einer direkten Behälterabfüllung vermessen wurde. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den Einzelmessungen.

Substanz	$\Delta$ norm. Peakfl.	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	-0,18 $\pm$ 0,08	0,8 $\pm$ 1,2
Aceton	1,37 $\pm$ 0,74	0,4 $\pm$ 1,9
alpha-Pinen	0,05 $\pm$ 0,05	0,1 $\pm$ 1,2
Benzol	0,06 $\pm$ 0,01	0,4 $\pm$ 0,3
beta-Pinen	0,13 $\pm$ 0,01	0,1 $\pm$ 1,2
Butan	-0,05 $\pm$ 0,01	-0,8 $\pm$ 2,9
Ethanol	0,04 $\pm$ 0,02	-5,1 $\pm$ 1,4
Ethylbenzol	0,08 $\pm$ 0,01	-0,3 $\pm$ 1,4
Heptan	0,01 $\pm$ 0,01	-0,9 $\pm$ 1,8
Hexan	0,04 $\pm$ 0,01	0,6 $\pm$ 0,4
Isopren	-0,01 $\pm$ 0,01	1,7 $\pm$ 4,5
Methacrolein	0,02 $\pm$ 0,01	-0,1 $\pm$ 3,7
Methanol	0,00 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 1,1
Methylethylketon	0,12 $\pm$ 0,02	-1,3 $\pm$ 0,7
m-Xylol	0,18 $\pm$ 0,03	0,9 $\pm$ 0,5
Nonan	0,11 $\pm$ 0,03	0,4 $\pm$ 1,9
Pentan	-0,01 $\pm$ 0,01	0,7 $\pm$ 4,4
Oktan	0,01 $\pm$ 0,03	-0,2 $\pm$ 1,3
Toluol	0,03 $\pm$ 0,01	0,1 $\pm$ 1,0

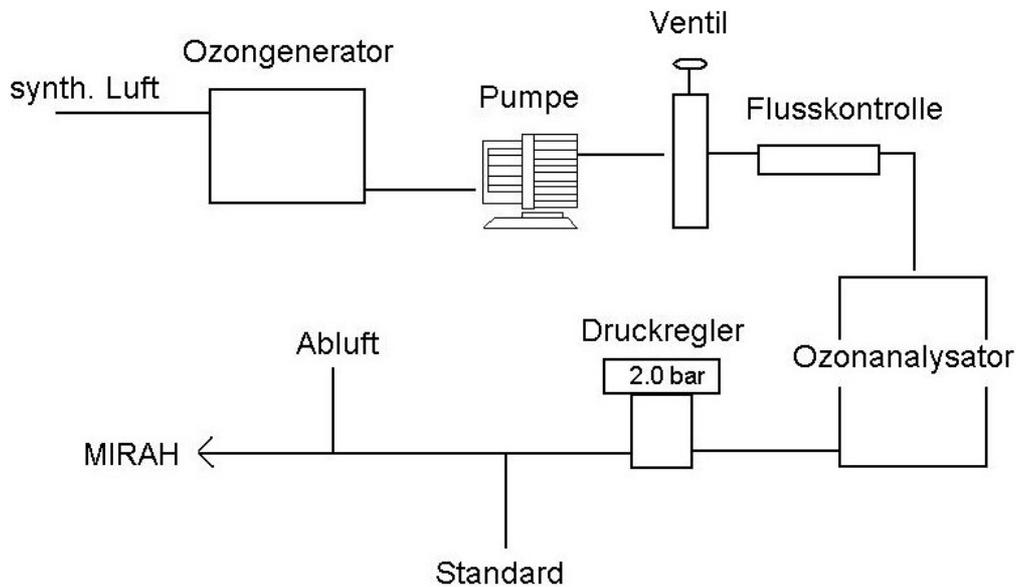
$\delta^{13}\text{C}$ -Werte zeigen sich bei Hexan, m-Xylol und Benzol. Die Änderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte liegt bei allen drei Substanzen jedoch unter 1 ‰. Trotz der gemessenen Veränderung der Peakfläche von Aceton, sind innerhalb der Standardabweichung keine Unterschiede der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton zwischen den beiden Versuchsreihen erkennbar. Das durch die Differenzmessung zusätzlich gemessene Aceton kann ähnliche Isotopenverhältnisse wie der Standard aufweisen, sodass Messunterschiede nicht sichtbar werden.

## 5.5 Untersuchung des Einflusses von Ozon in der Probenluft

Jede Außenluftprobe enthält Ozon. Durch das Ozon besteht für einige VOC (Alkene) jedoch die Gefahr einer Ozonolyse (vgl. Kapitel 4.1) und damit einer Verfälschung der Messergebnisse. Daher wird im Folgenden der Einfluss von Ozon in der Probenluft untersucht.

Der Aufbau des Sammelsystems entsprach dem aus Abbildung 5.1. Zur Erzeugung von ozonhaltiger Probenluft wurde der Aufbau aus Abbildung 5.9 verwendet. Der Ozongenerator produziert das Ozon und wird mit synthetischer Luft versorgt. Am Ausgang des Ozongenerators leitet eine Pumpe die synthetische, ozonhaltige Luft an ein Teflonventil weiter. Durch das Teflonventil kann der Fluss gesteuert werden. Zur Überprüfung des Flusses wurde ein Massedurchflussmesser (red-y compact meter GCM; Vögtlin Instruments AG) in den Aufbau integriert. Der Ozonanalysator benötigt einen Druck von 2,0 bar, was durch einen nachgeschalteten Druckregler gewährleistet wurde. Der Analysator wurde während den Sammelvorgängen nicht entfernt. Dies führte dazu, dass die Hälfte des Ozons durch den Ozon-Scrubber zerstört wurde. Nach dem Druckregler wurde die Leitung der mit Ozon angereicherten Luft und die Leitung, durch welche Luft aus der Standardgasflasche beigemischt wurde, zusammengeführt. Alle Leitungen, welche für den Versuchsaufbau verwendeten wurden, bestanden aus ¼ " FEP.

Um den Einfluss von Ozon auf die Probenluft zu erkennen, wurden insgesamt sechs Sammelbehälter bedruckt. Drei Sammelbehälter wurden mit einem Ozonmischungsverhältnis von 0 ppbv in der Probenluft befüllt. Drei weitere mit einem Ozonmischungsverhältnis von 38 ppbv. Das Ozonmischungsverhältnis von 38 ppbv setzt sich aus den Ozonmischungsverhältnissen von 0 ppbv (Standard) und 345 ppbv (synthetische Luft) sowie den Massenflüssen im Verhältnis 8:1 zusammen. Durch Differenzbildung der normierten Peakflächen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus beiden Messergebnissen ist der Einfluss des Ozons erkennbar.

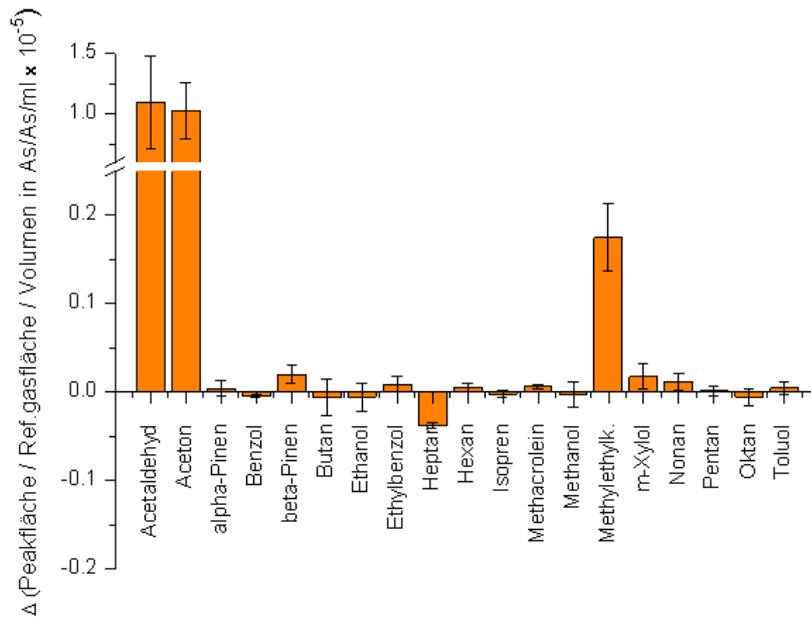


**Abbildung 5.9:** Schematischer Aufbau zur Anreicherung von synthetischer Luft mit Ozon.

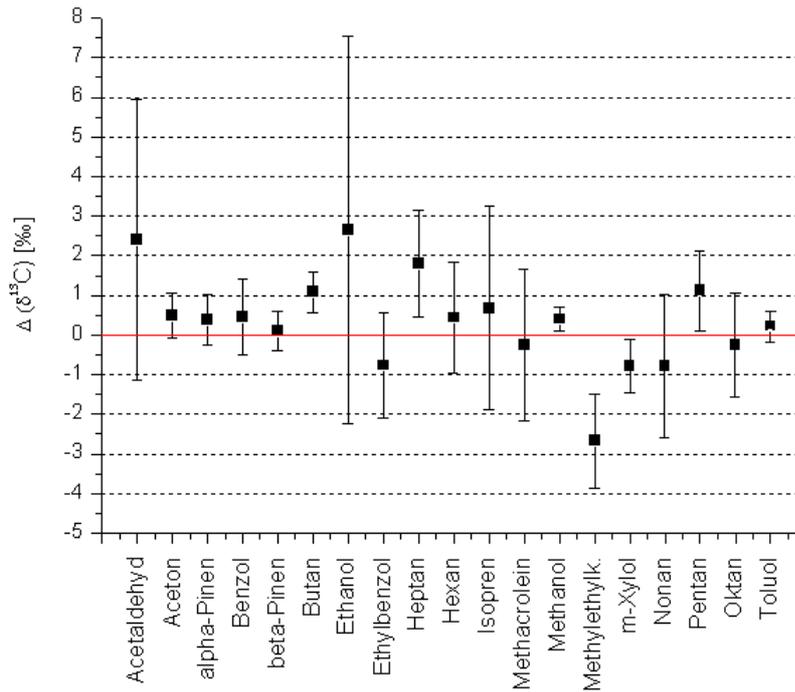
### 5.5.1 Messergebnisse der Analyse von ozonhaltiger Probenluft

Abbildung 5.10 und Abbildung 5.11 zeigen die ermittelten Differenzen der normierten Peakflächen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen der Probenluft mit 38 ppbv und der Probenluft mit 0 ppbv Ozon. Die mit Ozon angereicherte Probe zeigt eine deutliche Zunahme der normierten Peakfläche für drei Substanzen. Diese sind Acetaldehyd ( $1,09 \pm 0,39 \text{ As/As/ml}$ ), Aceton ( $1,02 \pm 0,24 \text{ As/As/ml}$ ) und Methylethylketon ( $0,17 \pm 0,04 \text{ As/As/ml}$ ).

Die Studien von Criegee (1975) zeigen, dass Aldehyde und Ketone Zwischenbeziehungsweise Endprodukte der Ozonolyse von Alkenen in einer Lösung sind. Dabei entstehen durch die Oxidation primärer Alkohole (z.B. Methanol oder Ethanol) Aldehyde und durch die Oxidation sekundärer Alkohole (z.B. Isopropanol) entstehen Ketone. In der Gasphase konnte der vollständige Prozess der Ozonolyse von Alkenen bis heute nicht erklärt werden. Eine Veränderung der mittleren, normierten Peakfläche ist bei Methanol und Ethanol innerhalb der Standardabweichung nicht messbar (vgl. Tabelle 5.6). Außerdem zeigt keines der Alkene eine deutliche Abnahme der normierten Peakfläche. Eine signifikante Ozonolyse von VOC wird daher ausgeschlossen.



**Abbildung 5.10:** Normierte Peakflächendifferenzen zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon.



**Abbildung 5.11:** Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon.

**Tabelle 5.6:** Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen.

Substanz	$\Delta$ norm. Peakfl.	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	1,09 $\pm$ 0,39	2,4 $\pm$ 3,5
Aceton	1,02 $\pm$ 0,24	0,5 $\pm$ 0,6
alpha-Pinen	0,00 $\pm$ 0,01	0,4 $\pm$ 0,6
Benzol	0,00 $\pm$ 0,00	0,5 $\pm$ 1,0
beta-Pinen	0,02 $\pm$ 0,01	0,1 $\pm$ 0,5
Butan	-0,01 $\pm$ 0,02	1,1 $\pm$ 0,5
Ethanol	-0,01 $\pm$ 0,02	2,7 $\pm$ 4,9
Ethylbenzol	0,01 $\pm$ 0,01	-0,8 $\pm$ 1,3
Heptan	-0,04 $\pm$ 0,00	1,8 $\pm$ 1,4
Hexan	0,01 $\pm$ 0,00	0,4 $\pm$ 1,4
Isopren	0,00 $\pm$ 0,00	0,7 $\pm$ 2,6
Methacrolein	0,01 $\pm$ 0,00	-0,2 $\pm$ 1,9
Methanol	0,00 $\pm$ 0,01	0,4 $\pm$ 0,3
Methylethylketon	0,17 $\pm$ 0,04	-2,7 $\pm$ 1,2
m-Xylol	0,02 $\pm$ 0,01	-0,8 $\pm$ 0,7
Nonan	0,01 $\pm$ 0,01	-0,8 $\pm$ 1,8
Pentan	0,00 $\pm$ 0,01	1,1 $\pm$ 1,0
Oktan	-0,01 $\pm$ 0,01	-0,2 $\pm$ 1,3
Toluol	0,00 $\pm$ 0,01	0,2 $\pm$ 0,4
Butanal	-0,85 $\pm$ 2,70	0,1 $\pm$ 0,0

Die Veränderungen der Peakflächen von Acetaldehyd und Aceton zwischen den Messungen können nicht eindeutig geklärt werden. Die Messergebnisse aus Kapitel 5.6 zeigen jedoch, dass Feuchtigkeit einen entscheidenden Einfluss auf die Messergebnisse von Acetaldehyd und Aceton ausübt. Die erhöhte Peakfläche von Methylethylketon kann nicht erklärt werden.

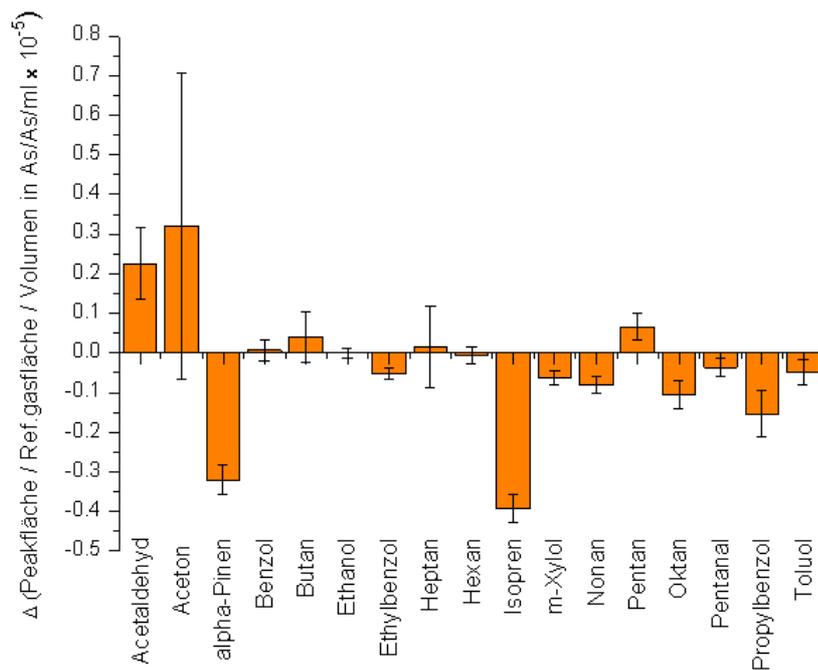
Abbildung 5.11 zeigt den Einfluss des Ozons auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Bei Betrachtung der drei Substanzen, welche eine vergrößerte Peakfläche zeigen, weist nur Methylethylketon einen veränderten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert auf ( $-2,7 \pm 1,2$  ‰). Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton ( $0,5 \pm 0,6$  ‰) zeigen ebenso wie die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Acetaldehyd ( $2,4 \text{ ‰} \pm 3,6$  ‰) innerhalb der Standardabweichung keine Veränderung. Die Messergebnisse für Ethanol zeigen in den mit Ozon angereicherten Proben ein um 2,7 ‰ höher liegendes Isotopenverhältnis, bei einer Streuung von  $\pm 4,9$  ‰. Butan, Heptan und n-Pentan weisen einen minimal erhöhten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der ozonhaltigen Probe auf (vgl. Tabelle 5.6).

### 5.5.2 Messergebnisse bei erhöhten Ozonmischungsverhältnissen

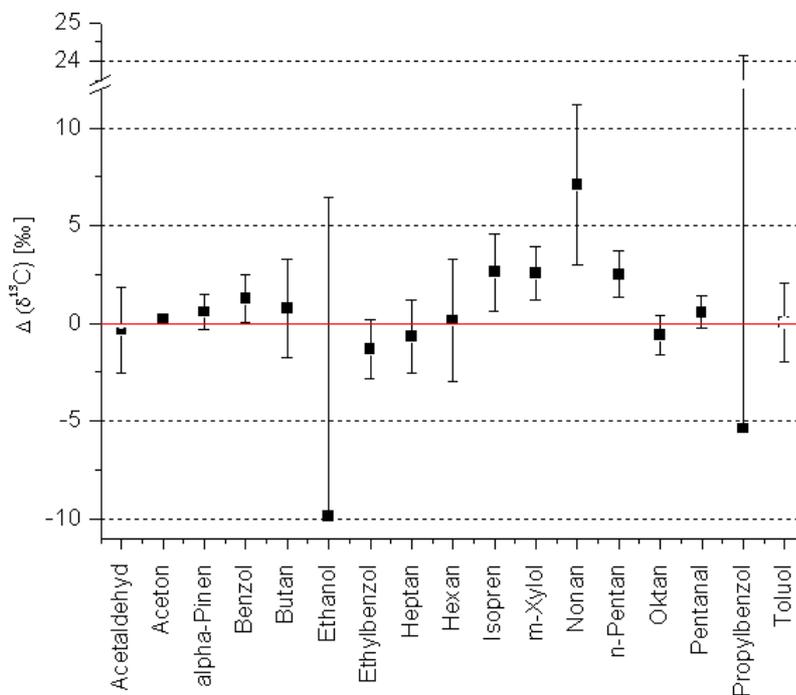
Im Folgenden wird die Durchführung von Versuchsteil 5.5, mit höheren Ozonmischungsverhältnissen und der bei TACTS verwendeten Einlassleitung, beschrieben. Auf HALO gesammelte Luftproben stammen meist aus dem Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Dort können die Ozonmischungsverhältnisse bis auf mehrere hundert ppbv ansteigen und damit deutlich höher als am Erdboden sein (siehe z.B. Fabian, 1992). Da für diesen Laborversuch kein vollständiges Ozonprofil simuliert werden konnte, wurde das mit dem Laboraufbau maximal mögliche Ozonmischungsverhältnis ausgewählt. Drei Sammelbehälter wurden mit einem Ozonmischungsverhältnis von 0 ppbv und drei weitere Sammelbehälter mit 80 ppbv befüllt.

Abbildung 5.12 und Abbildung 5.13 fassen die ermittelten Differenzen der normierten Peakflächen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen der Probennahme mit 80 ppbv und 0 ppbv Ozon zusammen. Abbildung 5.12 zeigt, dass die normierte Peakfläche von alpha-Pinen kleiner wird, während die normierten Peakflächen von Aceton und Acetaldehyd größer werden. Außerdem zeigt Isopren eine Reduzierung der normierten Peakfläche. Die Ergebnisse zeigen, dass trotz des verwendeten Edelstahlrohres zur Ozonreduzierung eine Ozonolyse nicht vollständig zu verhindern ist. Weiterhin zeigen außer alpha-Pinen und Isopren sieben weitere VOC eine minimale Abnahme der normierten Peakfläche (vgl. Tabelle 5.7). Diese Abnahmen der Peakflächen können durch OH Radikale erklärt werden, die bei der Ozonolyse entstehen. Carbonyloxid, das bei einer Ozonolyse entsteht, produziert durch eine H-Verschiebung ein Hydroperoxid als Zwischenprodukt. Das Hydroperoxid zerfällt weiter zu OH und RCO-Radikalen (Zhang und Zhang, 2002). Das entstandene OH verursacht einen Abbau von VOC.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, der vier von einer Ozonolyse betroffenen Substanzen, verändern sich nur geringfügig. Isopren zeigt in der Probe mit Ozon im Mittel einen um  $2,6 \pm 2 \text{ ‰}$  höheren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und alpha-Pinen einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der um  $0,6 \pm 0,9 \text{ ‰}$  höher liegt. Die Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes in der Probe mit Ozon liegt für Acetaldehyd bei  $-0,3 \pm 2,2 \text{ ‰}$  und für Aceton bei  $0,2 \pm 0,2 \text{ ‰}$ . Der geringe Einfluss der Ozonolyse auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Aceton und Acetaldehyd lässt sich durch die relativen Peakflächenveränderungen erklären. Der Peakflächenzuwachs in den Proben mit 80 ppbv Ozon beträgt 8 % für Aceton und 26 % für Acetaldehyd. Somit ist der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert



**Abbildung 5.12:** Mittlere Peakflächendifferenzen zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Messwerte gelten für das HALO-Einlasssystem und Ozonmischungsverhältnisse von 80 ppbv in der Probenluft.



**Abbildung 5.13:** Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Standardabweichungen für Propylbenzol und Ethanol sind nur in positiver Richtung dargestellt.

**Tabelle 5.7:** Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen.

Substanz	$\Delta$ norm. Peakfl.	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	0,22 ± 0,09	-0,3 ± 2,2
Aceton	0,32 ± 0,39	0,2 ± 0,2
alpha-Pinen	-0,32 ± 0,04	0,6 ± 0,9
Benzol	0,01 ± 0,03	1,3 ± 1,2
Butan	0,04 ± 0,06	0,8 ± 2,5
Ethanol	0,00 ± 0,01	-9,9 ± 16,3
Ethylbenzol	-0,05 ± 0,01	-1,3 ± 1,5
Heptan	0,01 ± 0,10	-0,7 ± 1,9
Hexan	-0,01 ± 0,02	0,2 ± 3,1
Isopren	-0,39 ± 0,03	2,6 ± 2,0
m-Xylol	-0,06 ± 0,02	2,6 ± 1,4
Nonan	-0,08 ± 0,02	7,1 ± 4,1
Pentan	0,07 ± 0,03	2,5 ± 1,2
Oktan	-0,10 ± 0,04	-0,6 ± 1,0
n-Pentanal	-0,04 ± 0,02	0,6 ± 0,8
Propylbenzol	-0,15 ± 0,06	-5,4 ± 29,5
Toluol	-0,05 ± 0,03	0,0 ± 2,0

dieser Substanzen hauptsächlich durch den ursprünglichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der Standardluft bestimmt. Größere Unterschiede des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes, zwischen den Proben mit und ohne Ozon, zeigen dagegen Ethanol, Nonan und Propylbenzol (vgl. Tabelle 5.7). Alle drei Substanzen zeigen allerdings eine große Streuung der Messwerte.

## 5.6 Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Probensammlung

Die Versuchsteile 5.2 bis 5.5 wurden mit trockener Standardluft durchgeführt. Näherungsweise gelten diese Bedingungen für Probensammlungen in der unteren Stratosphäre. Studien zeigen, dass Wasser in der kalten Schicht der Tropopause „ausgefroren“ wird. Luft welche in die untere Stratosphäre eingemischt wird besitzt im Mittel ein  $\text{H}_2\text{O}$  Mischungsverhältnis von  $4,2 \pm 0,5$  ppm (Dessler et al, 1994). In der Troposphäre steigt das  $\text{H}_2\text{O}$  Mischungsverhältnis der Luft in Richtung des Erdbodens

jedoch immer stärker an. Daher wird im Folgenden der Einfluss von Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse untersucht.

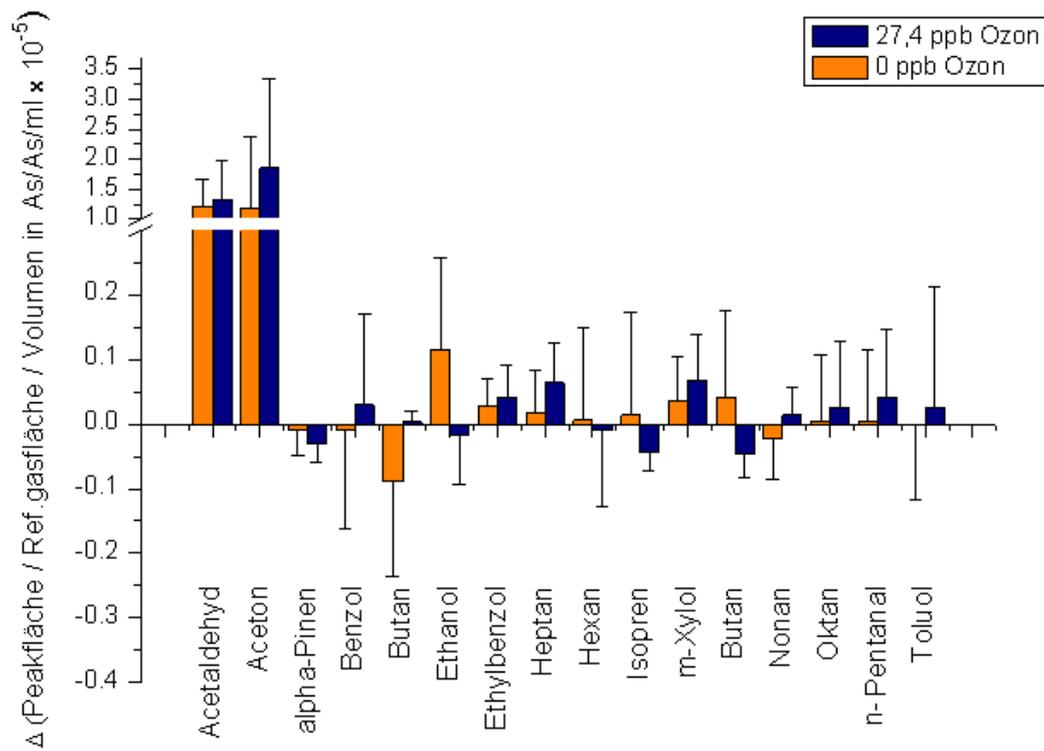
Der Versuchsaufbau aus Abbildung 5.9 blieb zum Mischen der Standardluft mit feuchter Luft und Ozon bestehen. Feuchte Luft wurde über ein T-Stück durch dieselbe Leitung wie auch die Standardmischung in die Probenschleife eingebracht. Die feuchte Luft wird durch ein dynamisches Gasmischsystem generiert (Hembeck, 2008). Vor dem MIRAH Einlass wurde die feuchte Luft mit Standardluft und ozonhaltiger, synthetischer Luft gemischt. Die relative Luftfeuchtigkeit der gesamten Probenluft wurde mit einem Hygrometer (B+B Thermo-Technik GmbH) vermessen und betrug 12 %.

Es wurden drei Probenbehälter mit trockener Standardluft (ohne Ozon) und drei Probenbehälter mit feuchter Standardluft (ohne Ozon) befüllt. Weiterhin wurden drei Probenbehälter mit trockener Standardluft (mit Ozon) und drei weitere Probenbehälter mit feuchter Standardluft (mit Ozon) befüllt. Das Ozonmischungsverhältnis der Proben mit Ozon betrug 27 ppbv.

Die Messergebnisse der normierten Peakflächen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind in Abbildung 5.14 und Abbildung 5.15 zusammengefasst. Dargestellt sind die Differenzen der Mittelwerte (feucht - trocken) aller identifizierten Substanzen.

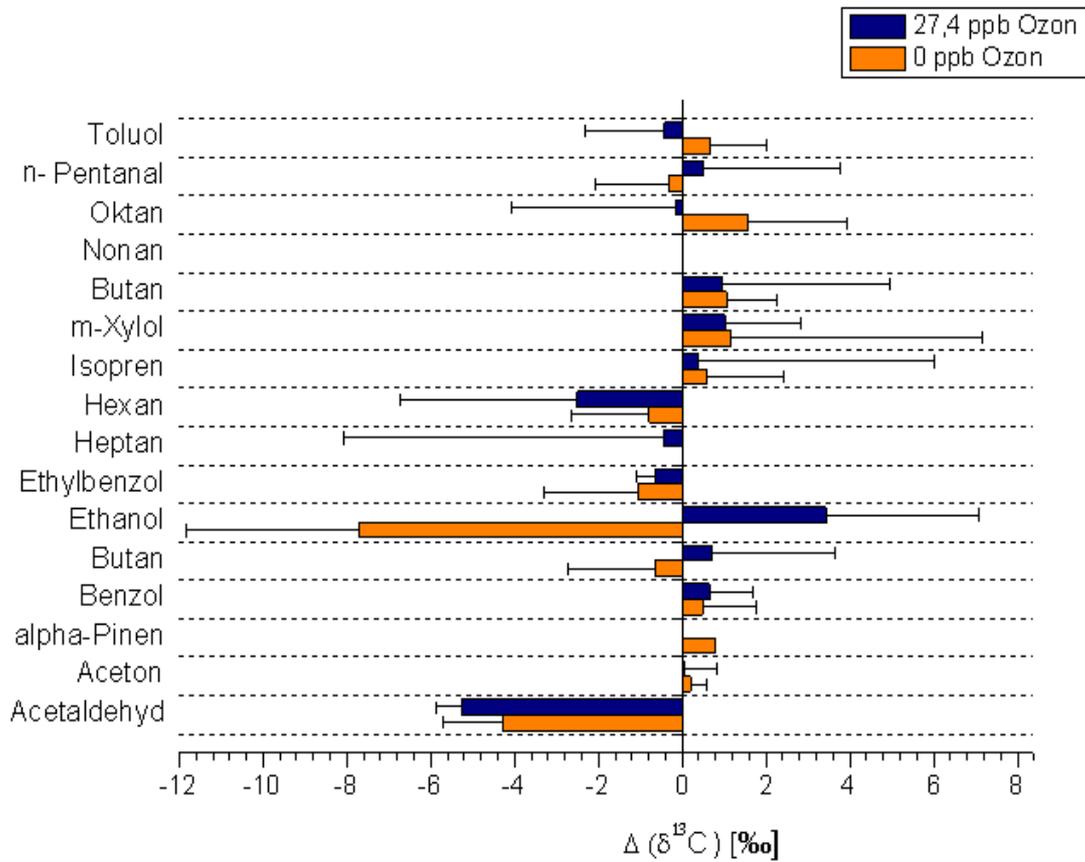
Insgesamt wurden 16 VOC identifiziert und ausgewertet. Von diesen zeigen 14 VOC durch das Zuführen von Feuchtigkeit oder Ozon in die Probenluft, innerhalb der Standardabweichung, keine Veränderung der normierten Peakflächen. Die Peakflächen von Acetaldehyd und Aceton steigen an. Der Anstieg beträgt bei Aceton im Mittel  $1,19 \pm 1,18$  As/As/ml und bei Acetaldehyd  $1,22 \pm 0,44$  As/As/ml. Bei gleichzeitig vorhandenem Ozon verstärkt sich der Effekt bei Acetaldehyd auf einen Peakflächenzuwachs von  $1,85 \pm 1,48$  As/As/ml und bei Aceton auf  $1,33 \pm 0,63$  As/As/ml. Ein Zuwachs der Peakflächen von Acetaldehyd und Aceton durch Ozon in der Probenmischung wurde bereits in Kapitel 5.5 diskutiert.

Auch bei Betrachtung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind, innerhalb der Standardabweichung, bei 14 Substanzen keine Veränderungen messbar. Veränderte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte treten bei Acetaldehyd und Ethanol auf. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Acetaldehyd ist bei der feuchten Probe im Mittel um  $4,3 \pm 1,4$  ‰ ( $5,3 \pm 0,6$  ‰ mit Ozon) geringer als in der trockenen Probe (vgl. Tabelle 5.8). Ethanol weist in den feuchten, ozonfreien Proben um  $7,7 \pm 4,1$  ‰



**Abbildung 5.14:** Differenz der normierten Peakflächen zwischen befeuchteter und unbefeuchteter Probe. Die Messergebnisse der Proben mit Ozon sind blau, die Messergebnisse der Proben ohne Ozon orange dargestellt. Standardabweichungen gelten sowohl für die positive als auch für die negative Richtung.

geringere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf als in den trockenen, ozonfreien Proben. Enthalten die Proben Ozon, liegen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dagegen um  $3,4 \pm 3,7$  ‰ höher.



**Abbildung 5.15:** Differenz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte aus den Messergebnissen der feuchten und der trockenen Proben. Die Messergebnisse der Proben mit Ozon sind blau, die Messergebnisse der Proben ohne Ozon orange dargestellt. Standardabweichungen gelten sowohl für die positive als auch für die negative Richtung.

**Tabelle 5.8:** Differenz der mittleren, normierten Peakflächen sowie der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen befeuchteter und unbefeuchteter Probe (feucht - trocken). Unterschieden wird zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon.

Substanz	$\Delta$ norm. Peakfl.	$\Delta$ norm. Peakfl. (mit O3)	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰ (mit O3)
Acetaldehyd	1,22 ± 0,44	1,33 ± 0,63	-4,3 ± 1,4	-5,3 ± 0,6
Aceton	1,19 ± 1,18	1,85 ± 1,48	0,2 ± 0,4	0,1 ± 0,8
alpha-Pinen	-0,01 ± 0,04	-0,03 ± 0,03	0,8 ± 0,1	± 1,1
Benzol	-0,01 ± 0,15	0,03 ± 0,14	0,5 ± 1,3	0,7 ± 1,0
Butan	-0,09 ± 0,15	0,00 ± 0,02	-0,7 ± 2,1	0,7 ± 2,9
Ethanol	0,11 ± 0,14	-0,02 ± 0,08	-7,7 ± 4,1	3,4 ± 3,7
Ethylbenzol	0,03 ± 0,04	0,04 ± 0,05	-1,1 ± 2,2	-0,6 ± 0,4
Heptan	0,02 ± 0,07	0,06 ± 0,06	1,4 ± 0,0	-0,4 ± 7,6
Hexan	0,01 ± 0,14	-0,01 ± 0,12	-0,8 ± 1,9	-2,5 ± 4,2
Isopren	0,01 ± 0,16	-0,04 ± 0,03	0,6 ± 1,8	0,4 ± 5,6
m-Xylol	0,04 ± 0,07	0,07 ± 0,07	1,2 ± 6,0	1,0 ± 1,8
Butan	0,04 ± 0,13	-0,05 ± 0,03	1,1 ± 1,2	1,0 ± 4,0
Nonan	-0,02 ± 0,06	0,01 ± 0,04	0,8 ± 0,0	±
Oktan	0,00 ± 0,10	0,02 ± 0,10	1,6 ± 2,4	-0,2 ± 3,9
n-Pentanal	0,00 ± 0,11	0,04 ± 0,11	-0,3 ± 1,8	0,5 ± 3,2
Toluol	0,00 ± 0,12	0,03 ± 0,19	0,7 ± 1,4	-0,4 ± 1,9

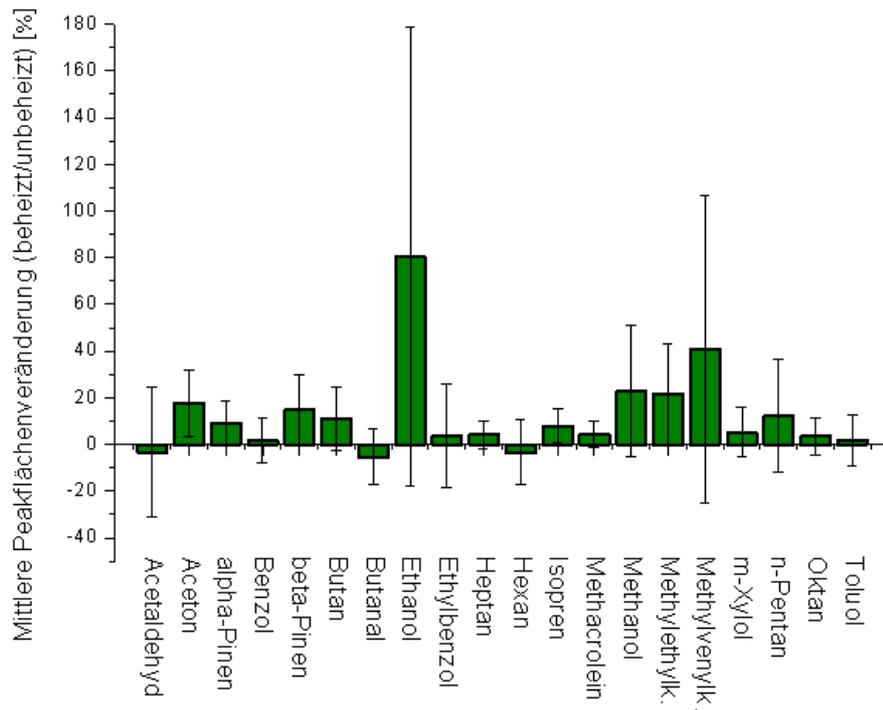
## 5.7 Untersuchung von Proben aus temperierten Probenbehältern

Polare VOC und VOC mit hohen Siedepunkten können eine Verbindung mit den Molekülen der Behälterwände eingehen und dort „kleben“ bleiben. Dabei spielen mikroskopisch kleine Unebenheiten der Behälterwände eine Rolle. Dieser Effekt führt bei der Analyse dazu, dass in der Gasphase weniger Substanzmenge vorhanden ist, als zum Zeitpunkt der Probensammlung in der Atmosphäre. In diesem Kapitel wird untersucht, ob die Substanzmenge in der Gasphase durch temperieren der Probenbehälter erhöht werden kann. Außerdem werden Auswirkungen auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der untersuchten VOC durch das Temperieren der Probenbehälter untersucht.

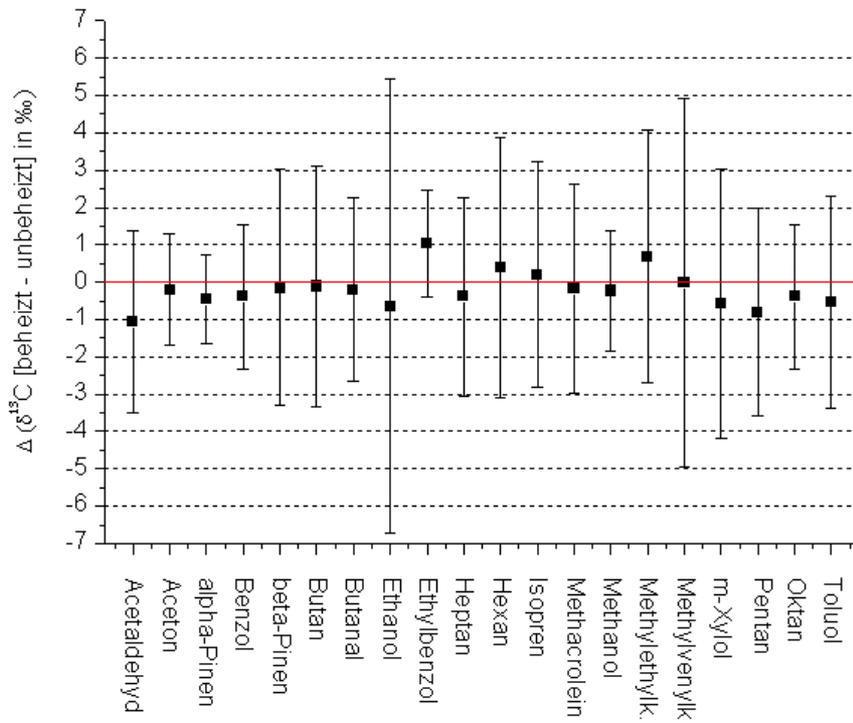
Über eine FEP-Leitung wurden insgesamt 14 Probenbehälter mit Standardluft (Anhang G) befüllt. Von diesen 14 Probenbehältern wurden zwei pro Tag vermessen. Der erste Behälter wurde immer bei Labortemperatur an das TDS angeschlossen und vermessen. Der zweite Behälter wurde, für einen direkten Vergleich, vor der Probenanreicherung beheizt. Zu diesem Zweck wurde eine handelsübliche, flexible Silikongummi-Heizmatte um die Außenwand des Behälters gewickelt. Zwischen Behälterwand und Heizmatte wurde ein Temperatursensor angebracht, damit die Temperatur der Behälterwände konstant gehalten werden konnte. Die Behälter wurden für 30 Minuten bei 90 °C beheizt.

Abbildung 5.16 und Abbildung 5.17 fassen die Messergebnisse für die normierte Peakfläche und die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zusammen. Um einen Vergleich zwischen den beiden Methoden zu erhalten, wurden die ermittelten Peakflächen beziehungsweise die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einer Substanz in einem Mittelwert zusammengefasst. Der Mittelwert wurde jeweils aus den Messergebnissen aller beheizten und aller unbeheizten Behälter gebildet. Abbildung 5.16 zeigt die Veränderungen des Mittelwertes der normierten Peakflächen (IRMS) durch das Heizen der Probenbehälter. Es sind, abhängig von der Substanz, teils große Unterschiede in der Probenausbeute zu erkennen. Während sich bei den Alkoholen und Ketonen im Mittel Peakflächenvergrößerungen von 20 % und mehr (Ethanol 80,5 %) ergeben, sind bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen,

- Charakterisierung des Luftprobensammlers MIRA<sup>H</sup> -



**Abbildung 5.16:** Mittlere Peakflächenveränderung von VOC durch das Heizen der Probenbehälter auf 90 °C.



**Abbildung 5.17:** Differenz zwischen den  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerten der beheizten und unbeheizten Probenbehälter.

Aldehyden und Alkanen nur geringfügige Veränderungen messbar.

Abbildung 5.17 zeigt die Differenzen der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte der jeweils sieben beheizten und unbeheizten Behälter. Trotz einer größeren Probenausbeute durch das Heizen, ist keine Beeinträchtigung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erkennen. Die größten, mittleren Differenzen stellen sich bei Acetaldehyd ( $-1,1 \pm 2,5 \text{ ‰}$ ) und Ethylbenzol ( $1,1 \pm 1,4 \text{ ‰}$ ) ein (vgl. Tabelle 5.9). Aufgrund der Streuung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ist jedoch bei keiner Substanz eine signifikante Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, durch das Heizen der Probenbehälter, feststellbar.

Der Versuch zeigt, dass die Probenausbeute von polaren Substanzen mit hohen Siedepunkten durch das Heizen der Probenbehälter verbessert wird. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der VOC werden durch das Heizen nicht beeinflusst.

**Tabelle 5.9:** Differenz zwischen den  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerten der beheizten und unbeheizten Behälter.

Substanz	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	-1,1 ± 2,5
Aceton	-0,2 ± 1,5
alpha-Pinen	-0,5 ± 1,2
Benzol	-0,4 ± 1,9
beta-Pinen	-0,2 ± 3,2
Butan	-0,1 ± 3,2
Butanal	-0,2 ± 2,4
Ethanol	-0,6 ± 6,1
Ethylbenzol	1,1 ± 1,4
Heptan	-0,4 ± 2,6
Hexan	0,4 ± 3,5
Isopren	0,2 ± 3,0
Methacrolein	-0,2 ± 2,8
Methanol	-0,2 ± 1,6
Methylethylketon	0,7 ± 3,4
Methylvenylketon	0,0 ± 4,9
m-Xylol	-0,6 ± 3,6
Pentan	-0,8 ± 2,8
Oktan	-0,4 ± 1,9
Toluol	-0,5 ± 2,8

### **Beheizen eines Behältermoduls**

Der vorherige Test zeigt, dass sich VOC, welche mit der Oberfläche der Behälter wechselwirken, besser in die Gasphase für die Analyse überführen lassen, wenn die Probenbehälter beheizt werden. Während einer Messkampagne muss hierfür jedoch das gesamte Behältermodul auseinander geschraubt werden. Weiterhin führt das Beheizen der einzelnen Probenbehälter zu Fehlerquellen durch unterschiedliche Randbedingungen. Um während einer Messkampagne Zeit zu sparen und Fehlerquellen zu minimieren wurde eine „Heizbox“ konstruiert. In dieser kann das gesamte Behältermodul vor der Anreicherung der Proben im TDS beheizt werden.

Eine Abbildung der Heizbox ist in Anhang H zu finden. Eine Aluminiumbox (ZARGES GmbH; ZARGES TUBESCA Gruppe) wurde von innen mit hitzebeständigem Schaumstoff ausgekleidet und dadurch isoliert. Auf dem Boden der Box wurde ein Heizelement angebracht. Als Heizelement dient eine runde Silikongummi-Heizmatte, welche den zentralen Bereich des Bodens abdeckt. Um eine Fixierung des Heizelements sicher zu stellen und Beschädigungen durch scharfkantige Modulteile zu vermeiden, wurde der Boden mit einer 2 mm starken Aluminiumplatte versiegelt. Ein Temperaturfühler (Teil des Regelsystems der Heizmatte) wurde fest auf der Aluminiumplatte fixiert. Zur Bestimmung der Lufttemperatur im Inneren der Box wurde das TM-110 Einbau-Temperatur-Messgerät (VOLTCRAFT; Conrad Electronic SE, Deutschland) verwendet. Das Temperatur-Messgerät weist eine Auflösung von 1 °C sowie eine Genauigkeit von  $\pm 1,5$  °C, bei einer Messrate von fünf Sekunden, auf (Volcraft Bedienungsanleitung, 2011). An der Innenseite der Box wurde außerdem ein Ventilator angebracht, welcher für eine Zirkulation der Luft sorgt. Um eine Verbindung des Behältermoduls (inkl. Magnetventilen) zur Boxaußenseite zu erhalten, wurden zwei Edelstahlleitungen ( $AD = \frac{1}{8}$  ") durch die Aluminiumwände der Box geführt. Die Leitungen führen weiterhin durch Nuproventile, welche an der Außenwand angebracht wurden. Über diese können alle Leitungen vor einer Messung mit synthetischer Luft gespült werden. Die Ventilsteuerung der Behälter erfolgt durch eine Elektronikeinheit, sodass ein Öffnen der Box zwischen den Messungen entfällt.

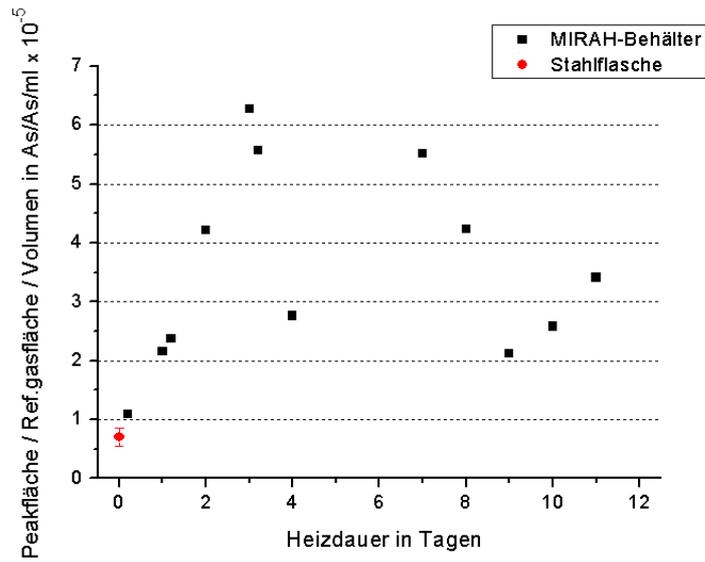
In einem Test wurden die normierten Peakflächen und die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 16 VOC während der Lagerung eines Behältermoduls in der Heizbox überprüft. Zu diesem Zweck wurden alle zwölf Sammelbehälter eines Behältermoduls über eine FEP Leitung

(1/8 ") mit einem VOC Standard (Apel-Riemer Environmental Inc., USA; Anhang G) auf 1000 kPa bedruckt. Das Behältermodul wurde nach der Befüllung in die Heizbox integriert. Die Temperatur in der Heizbox wurde konstant bei 63 °C gehalten. Die anschließenden Messungen verteilten sich über einen Zeitraum von elf Tagen.

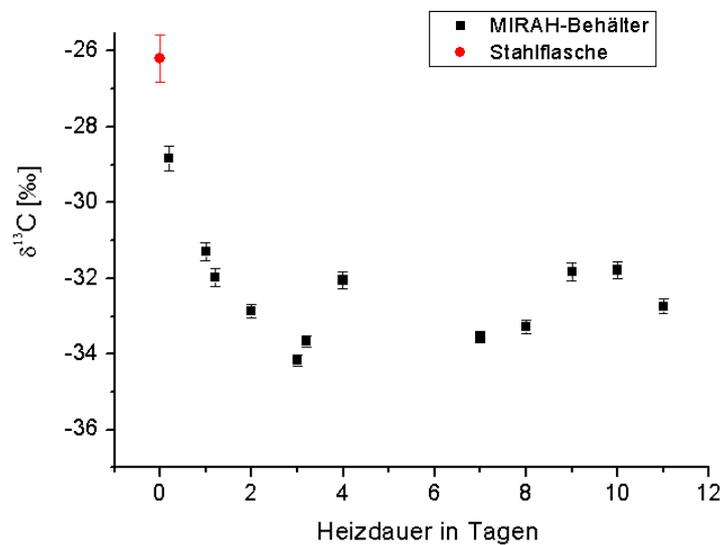
Vor den Messungen der zwölf Proben wurden drei Messungen des Standards, welcher in die Behälter gefüllt wurde, durchgeführt. Die drei Standardmessungen wurden in einem Mittelwert mit Standardabweichung zusammengefasst und dienen als Vergleich zu den Messergebnissen der Probenluft aus den Behältern in der Heizbox (vgl. Abbildung 5.18 bis Abbildung 5.21).

Bei einigen Messergebnissen zeigen sich im Laufe der Standzeit Veränderungen der normierten Peakfläche und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Als Beispiel sind die Messergebnisse für Hexan in Abbildung 5.18 und Abbildung 5.19 zusammengefasst. Bei Hexan ist über die Zeitserie ein Trend zu niedrigeren Isotopenverhältnissen erkennbar. Die ermittelten Peakflächen des m/z 44 Signals zeigen Anstiege. Das Maximum der normierten Peakfläche wird bei Hexan nach einer Heizdauer von drei Tagen erreicht. Ein klarer Trend zu niedrigeren Isotopenverhältnissen lässt sich ebenfalls bei Acetaldehyd und Benzol feststellen (vgl. Anhang I). Als Beispiel für eine Substanz, bei der weder eine Veränderung der Peakfläche noch der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erkennen ist, sind die Messergebnisse von Oktan in den Abbildungen 5.20 und 5.21 zusammengefasst. Eine Zusammenfassung der Messergebnisse aller 16 analysierten VOC findet sich in Anhang I.

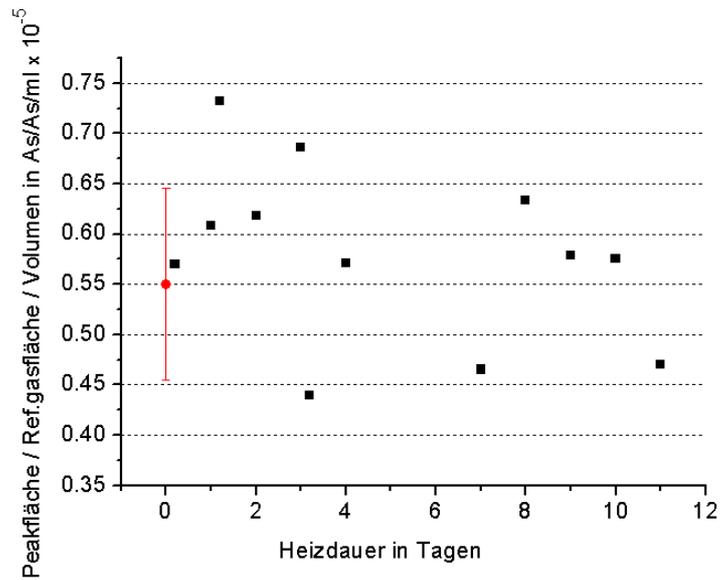
Die Messergebnisse zeigen, dass eine Heizperiode von mehreren Tagen zu einer Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte führt. Daher kann die Heizbox nicht zur Vorbereitung der Probe vor der Analyse verwendet werden. Die gemessenen Zunahmen der normierten Peakflächen und die Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte deuten auf das Ausgasen von Substanzen aus Teilen der Behälter beziehungsweise Ventile hin. VOC können durch Ausgasungen aus den verschiedensten Materialien freigesetzt werden (Raatschen et al., 2011). Insbesondere Weichmacher beinhalten kohlenstoffhaltige Substanzen, welche bei höheren Temperaturen ausgasen (Kerpse et al., 2000). Die verwendeten Ventile (Typ: gems B2011-HC2-SB5-V-VO-24VDC) benötigen Dichtungen, mit welchen das Probengas in Kontakt kommt. Die Dichtungen bestehen aus einem Fluorkautschuk mit der Handelsbezeichnung Viton (DuPont, USA). Viton



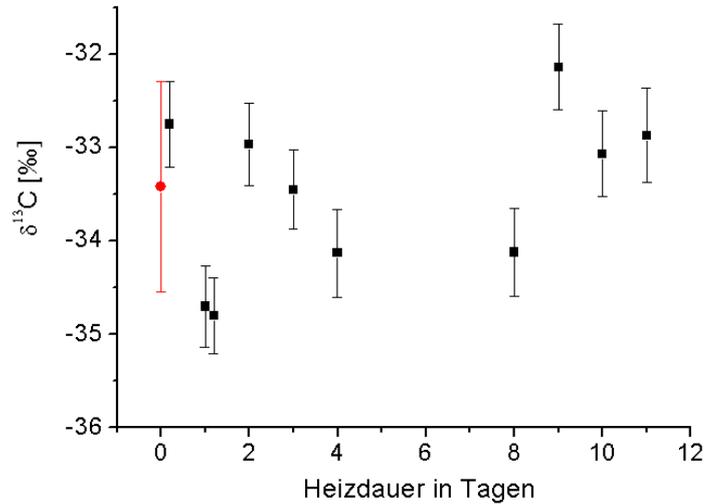
**Abbildung 5.18:** Normierte Peakfläche von Hexan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.



**Abbildung 5.19:** δ<sup>13</sup>C von Hexan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.



**Abbildung 5.20:** Normierte Peakfläche von Oktan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.



**Abbildung 5.21:**  $\delta^{13}\text{C}$  von Oktan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.

besitzt eine hohe thermische und chemische Beständigkeit, weshalb es bei den Ventilen zum Einsatz kommt. Ob aus den Dichtungen Weichmacher durch das lange Heizen freigesetzt werden können ist unklar. Zum Abdichten der metallischen Verschraubung der Ventile wird Gewindeband aus 100 % PTFE verwendet welches nicht ausgasen kann.

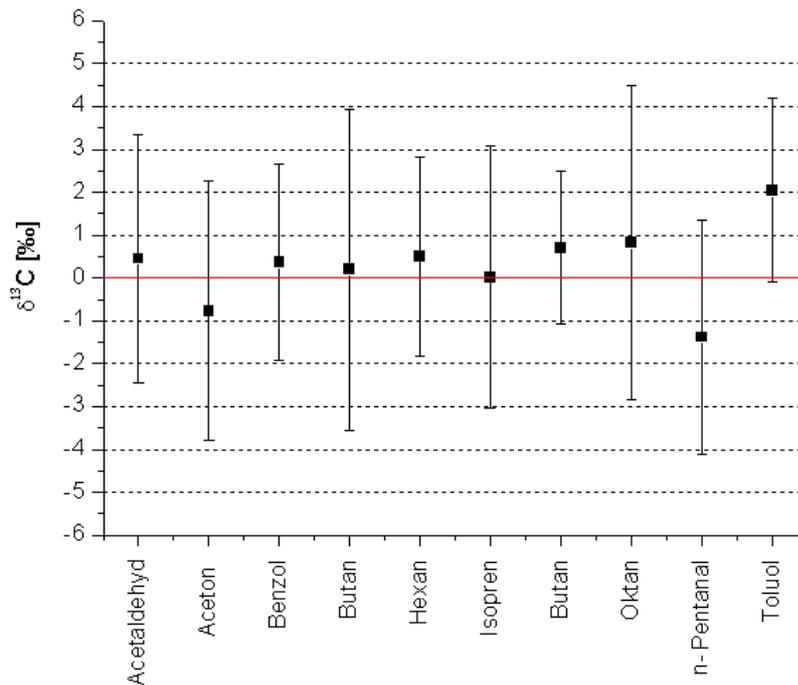
Die Messergebnisse zeigen, dass das Beheizen eines Behältermoduls über einen Zeitraum von mehreren Tagen zu fehlerhaften Messergebnissen führt. Aus diesem Grund müssen die Behälter zukünftig vor der Probenanreicherung einzeln beheizt werden (vgl. Kapitel 5.7).

## **5.8 Probennahme bei gekühlter Einlassleitung**

Bei einer Probensammlung auf HALO befinden sich die MIRAH-Racks im Gepäckraum des Flugzeugs (vgl. Kapitel 3.1). Die Einlassleitung führt daher vom Gepäckraum aus durch ein Leerrohr in die Innenkabine. Das Leitungsstück, welches durch das Leerrohr führt, unterliegt während eines Fluges Temperaturschwankungen. Im Folgenden wird daher der Extremfall tiefer Umgebungstemperaturen des Leitungsstücks während der Probennahme untersucht.

Das durch das Leerrohr führende Leitungsstück wurde in diesem Versuch einer Temperatur, ähnlich der in der oberen Tropopausenregion, ausgesetzt. Die Temperaturen in der Tropopause können allerdings stark schwanken, abhängig von Jahreszeit, Höhe und Breitengrad. Zum Erreichen realistischer Temperaturen wird Trockeneis als Kühlmittel eingesetzt. Trockeneis hat einem Sublimationspunkt von  $-78,48\text{ °C}$  (Arnold, 1985). Der Leitungsabschnitt ( $\sim 4\text{ m}$ ) wurde in einer Aluminiumbox mit Trockeneis bedeckt.

Der Aufbau von MIRAH und die Probensammlung gestalteten sich wie bei einer HALO-Messkampagne. Als Probegas wurde der verdünnte VOC Standard (Apel-Riemer Environmental Inc., USA) verwendet. Um zusätzlich Ozon in die Probenluft einzubringen, wurde der Aufbau aus Abbildung 5.9 verwendet. Das Ozonmischungsverhältnis der Probenluft betrug 72 ppbv. Insgesamt wurde eine



**Abbildung 5.22:** Differenz ( $\Delta$ ) zwischen den mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei gekühlter- und ungekühlter Einlassleitung.

Probennahme für zehn Probenbehälter durchgeführt. Fünf Probenbehälter wurden gesammelt während das Leitungsstück in Trockeneis eingebettet war und fünf weitere während das Leitungsstück Labortemperatur ( $\sim 22\text{ }^\circ\text{C}$ ) hatte.

Abbildung 5.22 zeigt die Differenz der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen der Probenahme bei gekühltem- und ungekühltem Leitungsabschnitt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden für zehn VOC bestimmt. Substanzen, deren Peakfläche unter 1 nAs liegt oder deren Peaks durch Nachbarpeaks beeinträchtigt wurden, sind aufgrund der daraus resultierenden großen Messunsicherheiten nicht aufgeführt. Innerhalb der Standardabweichung zeigt sich bei keiner Substanz eine Beeinträchtigung durch die simulierten Temperaturunterschiede. Die größten Abweichungen der Mittelwerte zeigen sich bei n-Pentanal ( $-1,4 \pm 2,7\text{ }‰$ ) und Toluol ( $2 \pm 2,2\text{ }‰$ ). Die Differenzen der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der übrigen Substanzen liegen bei weniger als einem Promille (vgl. Tabelle 5.10).

Die Messergebnisse zeigen somit, dass die erzeugten Temperaturschwankungen keine Auswirkungen auf das Isotopenverhältnis der zehn analysierten VOC haben.

**Tabelle 5.10:** Differenz ( $\Delta$ ) der mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Proben-sammlung mit gekühlter und ungekühlter Einlassleitung.

Substanz	$\Delta \delta^{13}\text{C}$ in ‰
Acetaldehyd	0,4 ± 2,9
Aceton	-0,8 ± 3,0
Benzol	0,4 ± 2,3
Butan	0,2 ± 3,7
Hexan	0,5 ± 2,3
Isopren	0,0 ± 3,0
Butan	0,7 ± 1,8
Oktan	0,8 ± 3,7
n-Pentanal	-1,4 ± 2,7
Toluol	2,0 ± 2,1

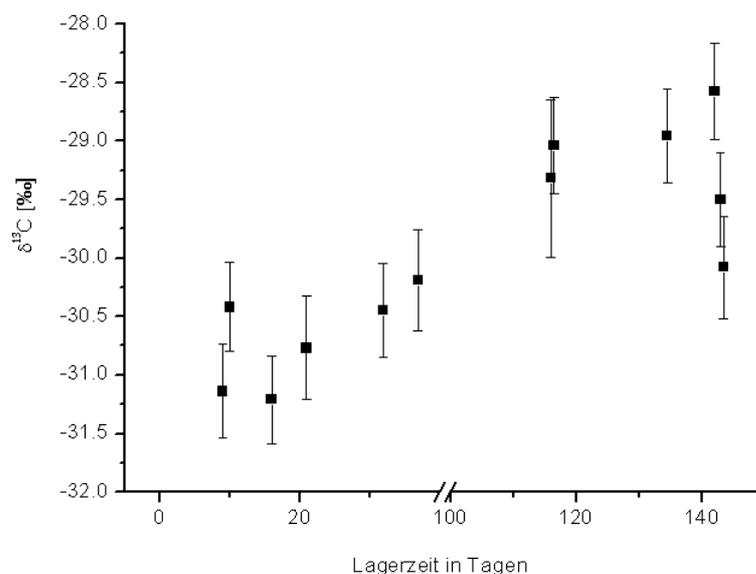
## 5.9 Untersuchung der Lagerung der Sammelbehälter

Bei der Lagerung von Luftproben in Behältern wurden in der Vergangenheit unterschiedlichste Erfahrungen gesammelt. Batterman et al. (1998) untersuchten elf Aldehyde und Terpene welche in elektropolierten (“summa”) Stahlbehältern lagerten. Batterman et al. weisen einen Rückgang der Probenausbeute um  $19 \pm 8 \%$  innerhalb der ersten 30 bis 60 Minuten und einen Rückgang von rund 50 % nach 16 Tagen nach. In Ihrer Probengasmischung war ebenfalls Toluol enthalten. Toluol zeigte als einzige Substanz kaum eine Veränderung der Probenausbeute. Schmidbauer und Oehme (1988) untersuchten VOC in ppt-Konzentrationen bei der Lagerung in elektropolierten Edelstahlbehältern (SS 304). Für Benzol und Toluol zeigten sich keine Probenverluste während eines Lagerzeitraums von einem Monat. Für o-Xylol waren minimale Verluste feststellbar (Konzentration nach dem Sammeln: 750 ppt; Konzentration nach 30 Tagen: 640 ppt). Weiterhin berichten sie, dass das Risiko von irreversiblen VOC Verlusten durch Adsorption an den Behälterwänden mit steigendem Siedepunkt und Polarität der VOC zunimmt. Oliver et al. (1986) untersuchten die Lagerung von 15 halogenierten VOC sowie Benzol, Toluol und o-Xylol in elektropolierten (“summa”) Stahlbehältern.

Sie wiesen, nach einem Lagerzeitraum von bis zu 7 Tagen, maximale Veränderungen der Mischungsverhältnisse von -0,36 % pro Tag (Benzol), 1,01 % pro Tag (Toluol) und -2,2 % pro Tag (o-Xylol) nach. Von o-Xylol Verlusten bei der Lagerung eines VOC Gemisches in Edelstahlbehältern wird ebenfalls von Westberg et al. (1984) berichtet. Linke (2012) verwendete für Studien von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in VOC SilcoCans (Restek Corporation, Bellfonte, PA, USA). Durch eine Behandlung der Innenwände mit dem Siltek Verfahren verspricht der Hersteller eine Stabilität von 15 Tagen für "kohlenwasserstoffhaltige Proben".

Aufgrund der unterschiedlichen Erfahrungen, welche in der Vergangenheit bei der Lagerung von Luftproben gesammelt wurden, werden im Folgenden die Auswirkungen der Lagerung von Luftproben in den MIRA H-Sammelbehältern beschrieben. Die MIRA H-Sammelbehälter bestehen aus Edelstahl und sind Sulfinert (Restek) beschichtet. Für einen „Standzeittest“ über einen langen Zeitraum wurden zwei Behältermodule mittels der Standardprozedur (Anhang E) gereinigt. Anschließend wurden beide Module mit der verdünnten VOC Standardgas Mischung (Apel-Riemer Environmental Inc., USA; Anhang G) auf 1000 kPa bedruckt und im Labor gelagert. Die Analyse der Proben fand nach einer Lagerdauer von 0 bis 143 Tagen statt. Detaillierte Zeitabstände der Messpunkte finden sich in Anhang K. Die Behälter wurden abwechselnd aus Modul eins und Modul zwei vermessen.

Insgesamt wurden 21 VOC im IRMS Chromatogramm identifiziert. Eine Schätzung der Driften der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde mittels linearer Regression (Methode der kleinsten Quadrate) vorgenommen. Diese zeigt, dass die Abweichung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von 18 VOC unter  $\pm 1 \text{ ‰}$  in 143 Tagen liegt (vgl. Tabelle 5.11). Eine Übersicht der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller VOC über den gesamten Messzeitraum findet sich in Anhang J. Eine Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von mehr als  $\pm 1 \text{ ‰}$ , innerhalb des Lagerzeitraums, zeigt sich bei Toluol ( $0,014 \pm 0,003 \text{ ‰ pro Tag}$ ), Butanal ( $-0,016 \pm 0,002 \text{ ‰ pro Tag}$ ) und m-Xylol ( $0,015 \pm 0,004 \text{ ‰ pro Tag}$ ). Abbildung 5.23 zeigt am Beispiel von Toluol den gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Die gemessene Drift für Toluol, Butanal und m-Xylol wirkt sich erst nach einer Lagerzeit von einigen Monaten auf die Messergebnisse der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus. Typischerweise beträgt die Lagerzeit der Behälter während einer Messkampagne nicht mehr als drei bis vier Wochen (vgl. Kapitel 6). Die normierten Peakflächen aller Substanzen über den Zeitraum der



**Abbildung 5.23:** Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Toluol aus Probenbehältern, welche gelagert wurden.

**Tabelle 5.11:** Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von 21 VOC durch die Lagerung der Standardgasmischung in den MIRAH-Sammelbehältern.

Substanz	Veränderung ( $\delta^{13}\text{C}$ ) / Tag in (‰)
Acetaldehyd	-0,007
Aceton	0,004
alpha-Pinen	0,004
Benzol	0,006
beta-Pinen	0,002
Butan	-0,002
Butanal	-0,016
Ethanol	0,007
Ethylbenzol	-0,003
Heptan	0,007
Hexan	-0,002
Isopren	0,005
Methacrolein	0,007
Methylethylketon	0,006
Methylvenylketon	0,003
m-Xylol	0,015
n-Pentan	0,000
Oktan	0,006
o-Xylol	0,001
Pentanal	0,004
Toluol	0,017

Lagerung sind Anhang K zu entnehmen.

## 5.10 Zusammenfassung der Messergebnisse

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass eine Luftprobensammlung mittels MIRAH und die anschließende Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von beta-Pinen, Butanal, Ethylbenzol, Hexan, Isopren, Methacrolein, Methanol, Nonan, Oktan, o-Xylol, n-Pentanal und Toluol störungsfrei durchführbar ist. Für die genannten VOC wurde sichergestellt, dass die bei einer Analyse bestimmten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte identisch mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der VOC in der Atmosphäre zum Zeitpunkt der Probensammlung sind. Die Ergebnisse der durchgeführten Messungen zeigen allerdings, dass eine störungsfreie Probensammlung an Vorraussetzungen gebunden ist (z. B. Lagerdauer der Probe). Diese Vorraussetzungen sowie die erzielten Messergebnisse der Charakterisierung werden im Folgenden zusammengefasst.

Zur Bestimmung der Sauberkeit der verwendeten Bauteile des Sammlers wurde ein Blanktest durchgeführt. Dabei wurden geringe Spuren von Acetaldehyd, Aceton, Benzol, Butan, Ethanol, Methanol, m-Xylol, Toluol und Pentan gemessen (vgl. Tabelle 5.12). Die ermittelten Peakflächen dieser Substanzen sind im Vergleich zu der Substanzmenge in einer durchschnittlichen atmosphärischen Probe gering (vgl. PARADE Kapitel 6). Im Weiteren wurde gezeigt, dass keine Fraktionierungseffekte durch den Kontakt der Probe mit Bauteilen des Sammlers (Pumpen, Kompressor, Behälter etc.) auftreten. Bei Verwendung der PARADE-Einlassleitung erhöhte sich das Signal der Peakfläche von Aceton deutlich ( $1,37 \pm 0,74 \text{ As/As/ml}$ ). Die erhöhte Peakfläche von Aceton kann durch Memoryeffekte entstehen. Eine Reduzierung des Effekts ist durch eine höhere Spülflussrate denkbar. Aceton wird aufgrund der Messergebnisse bei der Auswertung der PARADE-Proben nicht detaillierter diskutiert. In weiteren Versuchen wurde der Einfluss von Ozon und Luftfeuchtigkeit auf die Messergebnisse untersucht. Bei einem Ozonmischungsverhältnis von 38 ppbv in der Probenluft ist keine Ozonolyse von VOC feststellbar. Das Erhöhen des Ozonmischungsverhältnisses in der Probenluft auf 80 ppbv führte zum Abbau von

**Tabelle 5.12:** Ergebnisse der Charakterisierung für den bei PARADE verwendeten Aufbau von MIRAH. Untersucht wurden 23 (O)VOC. In der Tabelle wurden für Fraktionierungseffekte alle Messwerte, deren Differenz ( $\Delta \delta^{13}\text{C}$ ) größer als die ermittelte Standardabweichung ist berücksichtigt.

Substanz	MIRAH Blank	Fraktionierungseffekte durch MIRAH <sup>2</sup>			Lagerung der Sammelbehälter
	Peakfläche <sup>1</sup>	(O)VOC	(O)VOC und 38 ppbv Ozon	(O)VOC und 12 % RH	Veränderung $\delta^{13}\text{C}$ in ‰ / Tag
Acetaldehyd	23,36			-4,3 ± 1,4	≤ ± 0,005
Aceton	22,52				≤ ± 0,005
alpha-Pinen				0,8 ± 0,1	≤ ± 0,005
Benzol	8,8	0,4 ± 0,3			≤ ± 0,005
beta-Pinen					≤ ± 0,005
Butan	6,9		1,1 ± 0,5		≤ ± 0,005
n-Butanal					-0,016 ± 0,002
Ethanol	23,38	-5,1 ± 1,4		-7,7 ± 4,1	≤ ± 0,005
Ethylbenzol					≤ ± 0,005
Heptan			1,8 ± 1,4		≤ ± 0,005
Hexan					≤ ± 0,005
Isopren					≤ ± 0,005
Methacrolein					≤ ± 0,005
Methanol	31,02				≤ ± 0,005
Methylethylketon			-2,7 ± 1,2		≤ ± 0,005
Methylvenylketon		-1,3 ± 0,7			≤ ± 0,005
m-Xylol	9,5	0,9 ± 0,5			0,015 ± 0,004
Nonan					≤ ± 0,005
Pentan	3,5		1,1 ± 1		≤ ± 0,005
Oktan					≤ ± 0,005
o-Xylol					≤ ± 0,005
n-Pentanal					≤ ± 0,005
Toluol	10,63				0,014 ± 0,003

<sup>1</sup> Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10<sup>-8</sup>

<sup>2</sup>  $\Delta \delta^{13}\text{C}$  in ‰

## - Charakterisierung des Luftprobensammlers MIRAH -

---

alpha-Pinen ( $-0,32 \pm 0,04$  As/As/ml) und Isopren ( $-0,39 \pm 0,03$  As/As/ml). Der Vergleich zwischen trockener Probenluft und Probenluft mit 12 % relativer Luftfeuchtigkeit zeigte veränderte Peakflächen von Acetaldehyd ( $-4,3 \pm 1,4$  As/As/ml) und Aceton ( $0,8 \pm 0,1$  As/As/ml) in der feuchten Probe auf. Durch die Luftfeuchtigkeit wurden bei Ethanol veränderte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte festgestellt ( $-7,7 \pm 4,1$  ‰). Die Messergebnisse von Acetaldehyd und Ethanol während PARADE werden daher nicht diskutiert. In einem Lagertest wurde gezeigt, dass die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nicht durch die Lagerung der Proben in den Probenbehältern beeinflusst werden. Die maximal festgestellten Driften für Toluol ( $0,014 \pm 0,003$  ‰ pro Tag), Butanal ( $-0,016 \pm 0,002$  ‰ pro Tag) und m-Xylol ( $0,015 \pm 0,004$  ‰ pro Tag) wirken sich erst nach einer Lagerzeit von mehreren Monaten signifikant auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus. Die typischen Lagerzeiten der Behälter während einer Messkampagne liegen jedoch nicht über drei bis vier Wochen (vgl. Kapitel 6). Durch das Beheizen der Probenbehälter auf  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ , unmittelbar vor der Analyse, wird die Probenausbeute von polaren Substanzen mit hohen Siedepunkten verbessert. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte werden dadurch nicht beeinflusst. Das Heizen der Probenbehälter über einen Zeitraum von einigen Tagen führt dagegen zu einer Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Daher kann die entwickelte „Heizbox“ (Anhang H) nicht zum Beheizen der Behälter vor der Analyse dienen.

In Tabelle 5.12 werden die Ergebnisse der Charakterisierung für den bei PARADE verwendeten Aufbau von MIRAH zusammengefasst. In der Tabelle bleiben die Ergebnisse aus dem Test mit den auf  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  beheizten Probenbehältern unberücksichtigt. In diesem Test zeigte sich bei keiner der analysierten VOC eine Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes.

## Kapitel 6

### 6 Feldmessung (PARADE)

Im Rahmen der Feldmesskampagne PARADE (**PA**rticles and **RA**dicals: **D**iel observations of the impact of urban and biogenic **E**missions) fanden in der Zeit vom 15.08.2011 bis zum 09.09.2011 Untersuchungen der Effekte von biogenen und anthropogenen Emissionen auf die Radikalchemie der Troposphäre statt. Eingesetzt wurden dafür Messinstrumente zur Analyse von Spurengasen, Aerosolen und Radikalen sowie meteorologische Bodenmesstechnik. Die Messungen fanden am Taunus Observatorium auf dem Kleinen Feldberg (825 m ü. NN) statt.

Zur Untersuchung der isotopischen Zusammensetzung von VOC ( $\delta^{13}\text{C}$ ) während PARADE wurden Luftproben mit dem Probensammler MIRAHE gesammelt und im Labor mittels GC-C-IRMS analysiert.

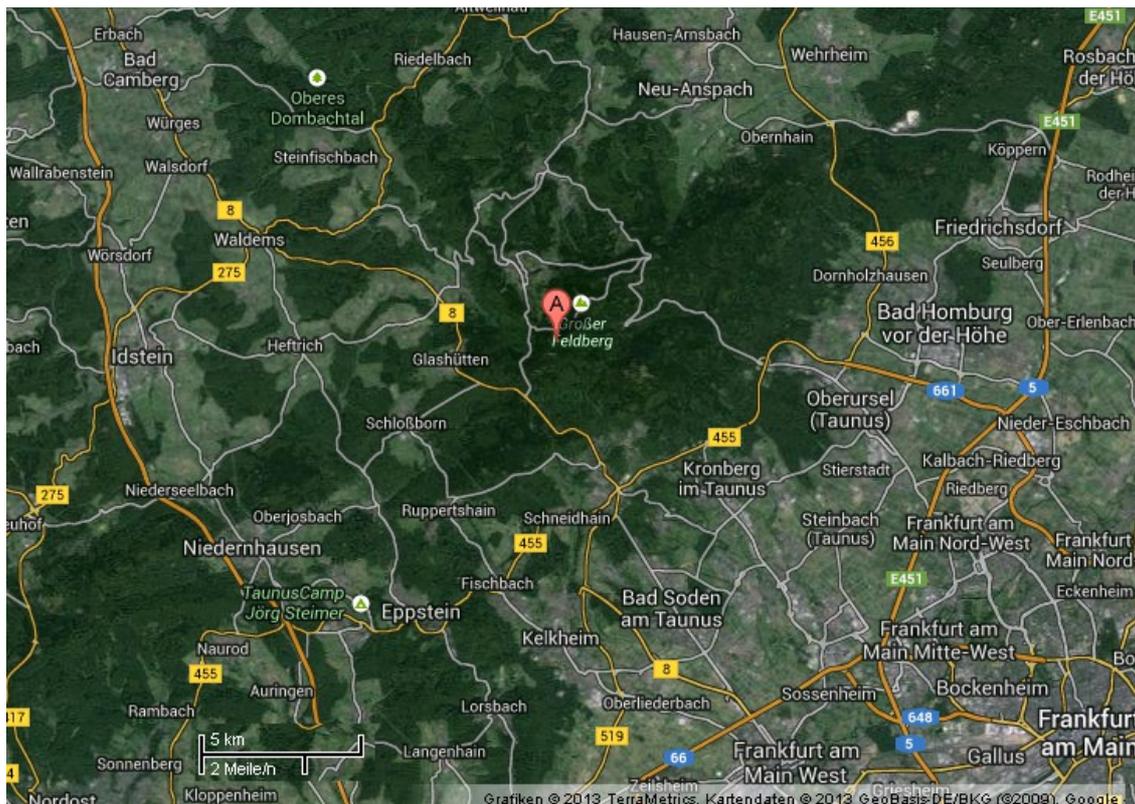
#### 6.1 Beschreibung des Standorts Kleiner Feldberg

Der Taunus ist ein deutsches Mittelgebirge und zählt zum südöstlichsten Teilgebirge des Rheinischen Schiefergebirges. Die höchste Erhebung ist mit 881,5 Metern der Große Feldberg. Der Kleine Feldberg ist mit 825 Metern Höhe die zweithöchste Erhebung. Auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs (50°13'18" Nord, 8°26'50" Ost) befindet sich das 1913 gegründete Taunusobservatorium, welches seit 1914 unter der Leitung der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt geführt wird. Weiterhin befinden sich eine Messstation des deutschen Wetterdienstes und eine Messstation des Hessischen Landesamtes für Geologie und Umwelt (HLUG) auf dem Gipfel.

Der Kleine Feldberg und dessen nähere Umgebung ist stark bewaldet. Zu den am stärksten vertretenen Pflanzen zählen Nadelhölzer wie etwa Fichten, Kiefern und Lärchen sowie Heidelbeersträucher, Wiesen und Ebereschen. Oberhalb von 600 Metern stellt die

Gemeine Fichte (*Picea abies*) die dominierende Baumart dar (Nölscher, 2012). Genaue Zahlenwerte hierzu werden in der Literatur nicht angegeben. Süd- bis südwestlich des Feldbergs liegt die stark besiedelte Region des Rhein-Main-Gebiets, dessen größte Städte Aschaffenburg (Entfernung ~ 55 km), Frankfurt (Entfernung ~ 25 km), Mainz (Entfernung ~ 40 km), Offenbach (Entfernung ~ 30 km), Wiesbaden (Entfernung ~ 30 km) und Worms (Entfernung ~ 70 km) sind. Die Einwohnerzahl dieser Metropolregion liegt bei rund 5,5 Millionen Menschen (Bau- und Immobilienstudie des IHK-Forum Rhein-Main, 2013). Die Region des Rhein-Main-Gebiets umfasst eine hohe Verkehrs und Industriedichte. Die Region nördlich bis südöstlich des Feldbergs ist nur schwach besiedelt und nahezu frei von Industrie und großen Städten. Die Lage des Kleinen Feldbergs und die lokale Umgebung kann Abbildung 6.1 entnommen werden.

Der Luftprobensammler MIRAH wurde in einem Stahlcontainer auf dem Gipfel des Kleinen Feldbergs untergebracht. Neben dem Container befand sich eine rund 6 Meter hohe Messplattform. Die Probennahme erfolgte über eine Einlassleitung, welche auf der Messplattform angebracht wurde. Um eine freie Anströmung der Luft zu gewährleisten, wurde die Einlassleitung an einer Metallstange befestigt und etwa einen Meter horizontal über die Messplattform geschoben und fixiert.



**Abbildung 6.1:** Kartenausschnitt (Satellitenaufnahme) der Region des kleinen Feldbergs (Grafiken von AeroWest, DigitalGlobe, GeoBasis DE/BKG, GeoContent, Landsrat; Kartendaten von GeoBasis DE/BKG (2009), Google). Der Kleine Feldberg ist mit A gekennzeichnet.

## 6.2 Probennahme und Auswertung

Die Probennahmen verliefen stets gleich. Der Sammelfluss durch MIRAH wurde auf 3,3 Liter pro Minute eingestellt, sodass die Sammelzeit jeweils zehn Minuten betrug. MIRAH wurde vor jedem Einsatz 15 Minuten im Spülmodus betrieben. Hierdurch wurde der Inhalt der Einlassleitung insgesamt 42 mal ausgetauscht und so gewährleistet, dass die Probenluft in den Sammelbehältern vergleichbar mit der Außenluft zum Sammelzeitpunkt ist.

Während der gesamten Messphase von PARADE wurden 100 Luftproben gesammelt. Ziel war es, eine möglichst homogene Verteilung der Proben über den Messzeitraum von 26 Tagen zu erreichen. Eine detaillierte Übersicht über die Zeitpunkte der Proben-

nahme findet sich in Anhang L. Es konnten 82 Proben ausgewertet werden. 8 Behälter wiesen Undichtigkeiten auf, welche zu einem Probenverlust führten. Weitere 8 Proben konnten aufgrund technischer Probleme bei der Analyse (z. B. defekte Ionisationsquelle des IRMS oder zugefrorenes KAS) nicht ausgewertet werden. Durch ein defektes Magnetventil entstanden zwei weitere Probenverluste.

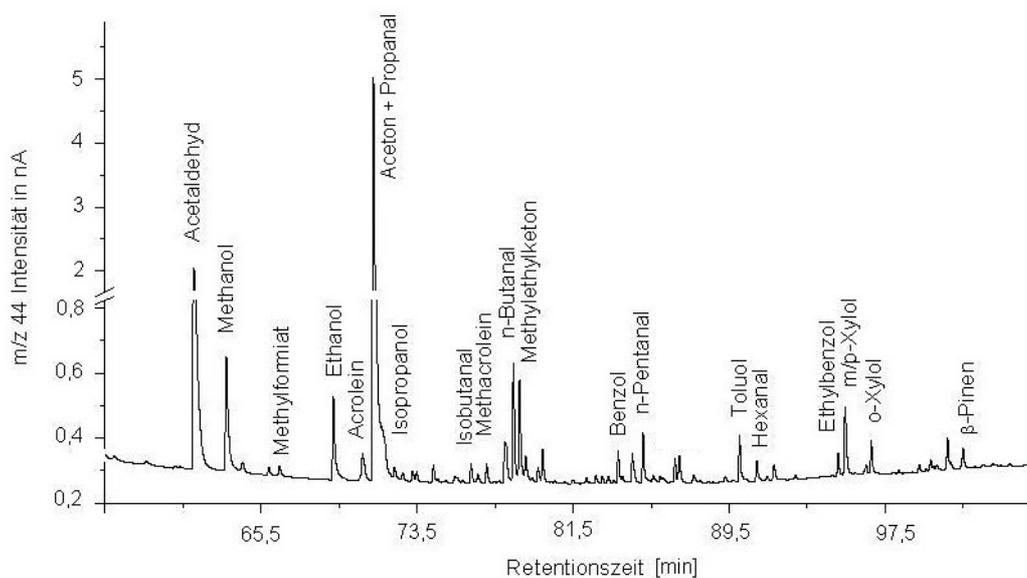
### **Probenauswertung**

Die Auswertung der Proben fand nach dem Verfahren, welches in Kapitel 2 beschrieben ist, statt. Insgesamt konnten mit dieser Methode 19 Substanzen mit einer Wahrscheinlichkeit von über 90 % identifiziert werden. Tabelle 6.1 stellt die identifizierten Substanzen und die Anzahl der Chromatogramme in denen eine Substanz ausgewertet wurde gegenüber.

In allen Proben zeigen Acetaldehyd und Aceton + Propanal die größten Signale im m/z 44 Spektrum des IRMS. Es folgen Methanol, Ethanol, Butanal und Methylethylketon. Abbildung 6.2 zeigt dies anhand eines repräsentativen Spektrums vom 17.08.2011 (12:30 Uhr).

Einige Substanzen konnten nicht ausreichend chromatographisch getrennt werden, so dass deren Peaks Überlagerungen mit Nachbarpeaks zeigen. Zu diesen Substanzen zählen Methylethylketon und Methacrolein. Die Peaks für meta- und para-Xylol konnten nicht voneinander getrennt werden und wurden gemeinsam ausgewertet. Grund für deren Überlagerung sind die sehr nahe beieinander liegenden Siedepunkte von 139,1 °C (m-Xylol) und 138,4 °C (p-Xylol) (Brandt, 1979). Beide Peaks werden im Folgenden unter der Bezeichnung m/p-Xylol zusammengefasst.

Der durchschnittliche Lagerzeitraum der Probenbehälter betrug vier Wochen. Ein Lagerzeitraum von vier Wochen stellt sicher, dass Driften der Isotopenverhältnisse durch die Lagerung der Probenbehälter im Labor kleiner als  $\pm 0,5 \text{ ‰}$  sind (vgl. Kapitel 5.9). Dies gilt für alle ausgewerteten Substanzen.



**Abbildung 6.2:** Das m/z 44 Signal des IRMS, über der Retentionszeit. Dargestellt ist das Chromatogramm der Probenluft vom 17.08.2011 (12:30 Uhr).

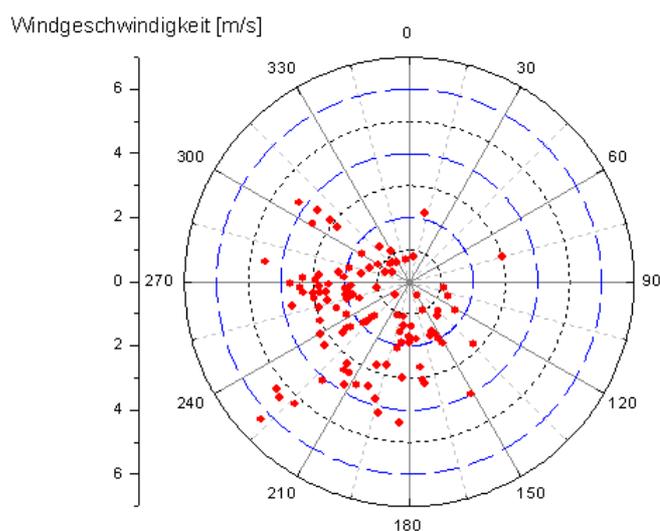
**Tabelle 6.1:** In den Proben identifizierte Substanzen, deren Identifikationswahrscheinlichkeit durch die WILEY275 Datenbank über 90 % beträgt. Weiterhin ist die Anzahl der Chromatogramme in denen eine Substanz ausgewertet wurde abzulesen.

Substanz	Häufigkeit
Acetaldehyd	73
Aceton + Propanal	74
Acrolein	42
Benzol	15
beta-Pinen	7
Ethanol	20
Ethylbenzol	12
Hexanal	16
Isobutanal	27
Isopropanol	12
Methacrolein	4
Methanol	72
Methylethylketon	73
Methylformiat	23
m/p-Xylol	46
n-Butanal	73
n-Pentanal	67
o-Xylol	24
Toluol	28

### 6.3 Meteorologische Situation

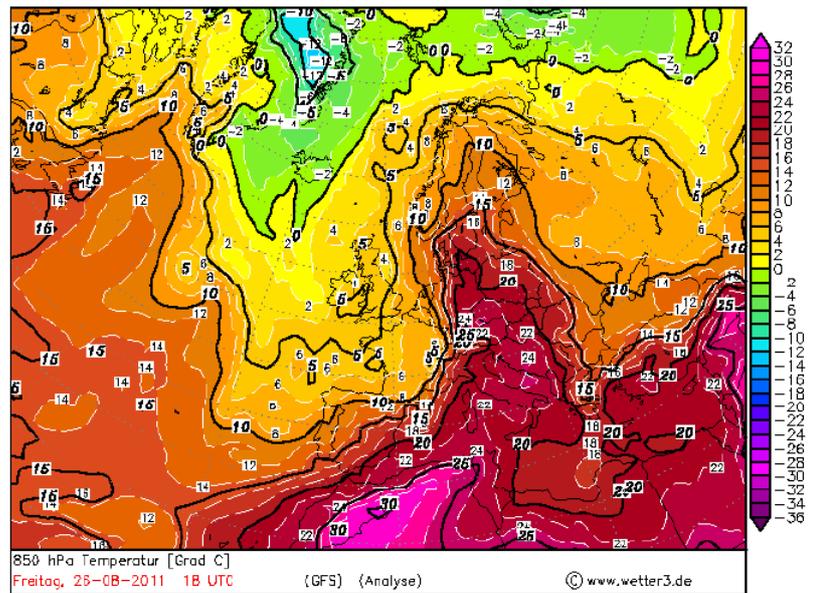
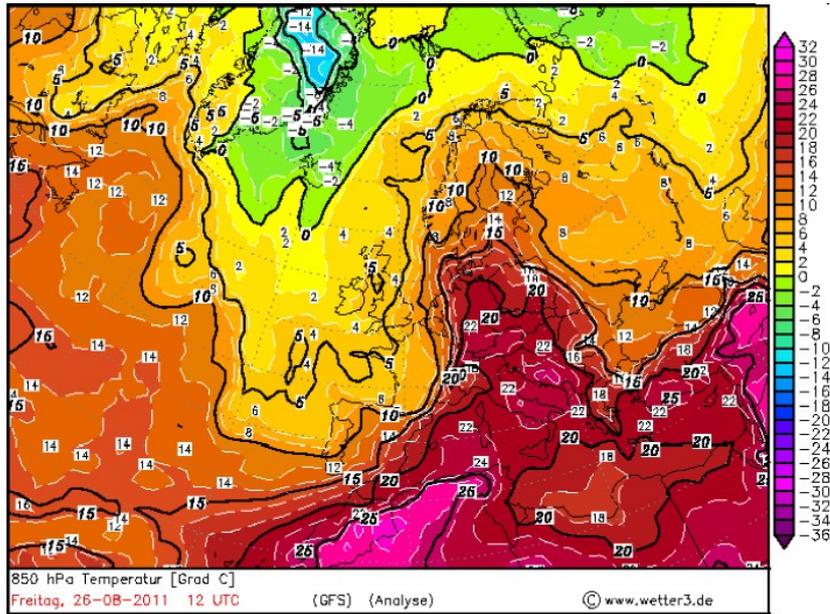
Meteorologische Daten wurden während PARADE vom hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie aufgezeichnet. Die Messstation befand sich rund 30 Meter vom MI-RAH-Einlass entfernt. Daten für Lufttemperatur, relativer Luftfeuchtigkeit, Windrichtung und Windgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Probensammlungen sind Anhang L zu entnehmen. Eine grafische Zusammenfassung der Windrichtung und Windgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Probensammlungen ist in Abbildung 6.3 dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Anströmrichtung der Luftmassen zum Probennahmezeitpunkt meist Westen bis Südwesten war. Bei 62 Proben lag die Strömungsrichtung im Bereich zwischen  $150^\circ$  und  $300^\circ$ . Die Windgeschwindigkeit während den Probensammlungen lag im Mittel bei  $2,4 \pm 1,2$  m/s. Die Lufttemperatur am Kleinen Feldberg schwankte zwischen  $8^\circ\text{C}$  und  $27,2^\circ\text{C}$ . Die relative Luftfeuchtigkeit betrug zwischen 40 % und 100 %, wobei 20 Proben bei einer Luftfeuchtigkeit von über 90 % gesammelt wurden.

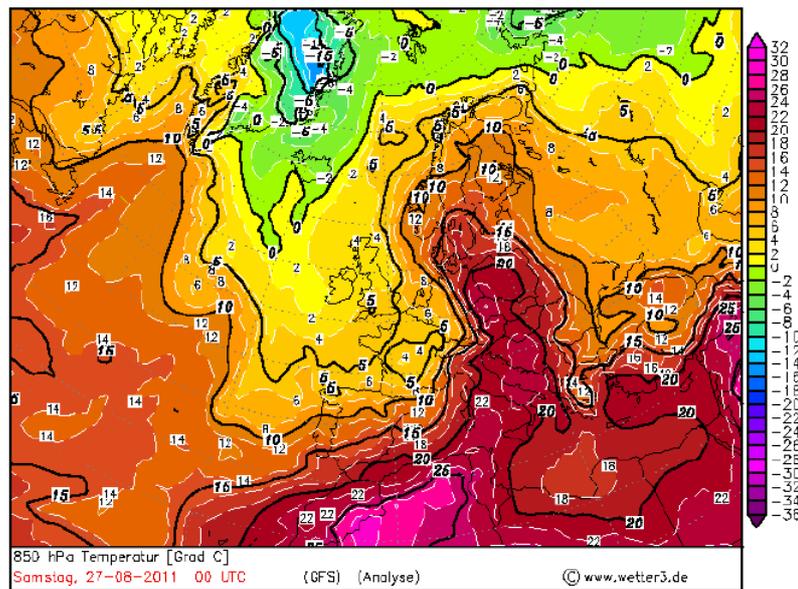
Der Zeitraum vom 26.08. bis 27.08.2011 wurde vom Durchzug einer Kaltfront mit starken Niederschlägen und Gewittern geprägt. In der Nacht vom 26.08. auf den 27.08.2011 folgte im Zuge des Gewitters ein Temperaturabfall (vgl. Abbildung 6.4). Am 27.08. betrug die Luftfeuchtigkeit zum Zeitpunkt aller Probensammlungen 100 %.



**Abbildung 6.3:** Windrichtung sowie Windgeschwindigkeit zum Zeitpunkt der Probennahmen.

- Feldmessung (PARADE) -





**Abbildung 6.4:** Drei Ausschnitte der Temperaturen über Europa auf einem Geopotential von 850 hPa, für den Zeitraum vom 26.08.2011 bis 27.08.2011 (Grafiken von [www.wetter3.de](http://www.wetter3.de)).

## 6.4 Ursprung der Luftmassen

Für eine Diskussion der Messergebnisse werden die Rückwärtstrajektorien der Luftmassen betrachtet. Diese können Hinweise auf den Ursprung der gesammelten Luftproben geben. Für den gesamten Zeitraum der Messkampagne wurden bereits von Phillips et al. (2012) Rückwärtstrajektorien bestimmt. Als Grundlage wurde das HYSPLIT Model (Draxler und Hess, 1998) verwendet und die Trajektorien, der am Kleinen Feldberg ankommenden Luftmassen, 48 Stunden zurück berechnet. Phillips et al. (2012) unterteilen den Zeitraum der Messkampagne in drei wesentliche meteorologische Phasen und beschreiben die Ursprünge der Luftmassen.

Erste Phase: Im Zeitraum vom 17.08. bis 26.08.2011 (mit kurzer Unterbrechung am 20.8.2011) unterlagen die Luftmassen einem kontinentalen Einfluss mit süd- bis westeuropäischem Ursprung.

Zweite Phase: Im Zeitraum vom 29.08. bis 05.09.2011 kam die Luft aus der Region des marinen Gebiets um Großbritannien, Nordirland und Irland (im Folgenden UK-Marine).

Dritte Phase: Der Zeitraum vom 05.09. bis 09.09.2011 war durch Westwinde geprägt. Die Luftmassen am Kleinen Feldberg befanden sich 48 Stunden zuvor über dem Atlantik.

In den folgenden Kapiteln werden die Ursprünge der VOC detaillierter diskutiert. Durch die Bestimmung des photochemischen Alters von VOC lässt sich abschätzen wie lange sich emittierte VOC in der Atmosphäre befanden. Eine Verknüpfung der Trajektorienrechnungen mit dem photochemischen Alter kann Aufschluss über die Ursprünge der VOC während PARADE geben. Das photochemische Alter der analysierten VOC stellt somit ein wesentliches Hilfsmittel zur Bestimmung der Luftmassenursprünge während PARADE dar.

## 6.5 Korrektur der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Die folgenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte beinhalten teilweise eine Korrektur. Diese beruht auf den Ergebnissen aus der Charakterisierung des Probensammlers und bezieht sich auf die Blankmessung (vgl. Kapitel 5.2) und die Lagerung der Probenbehälter (vgl. Kapitel 5.9). Eine Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes durch die Lagerung der Probenbehälter wurde anhand des Lagerzeitraums und den Ergebnissen aus Tabelle 5.11 korrigiert. Die "Blankkorrektur" der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte fand unter der Annahme statt, dass sich die individuellen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Blanks und der Probenluft im jeweiligen Verhältnis der ermittelten normierten Peakflächen mischen. Für die "Blankkorrektur" wurde folgende Gleichung verwendet:

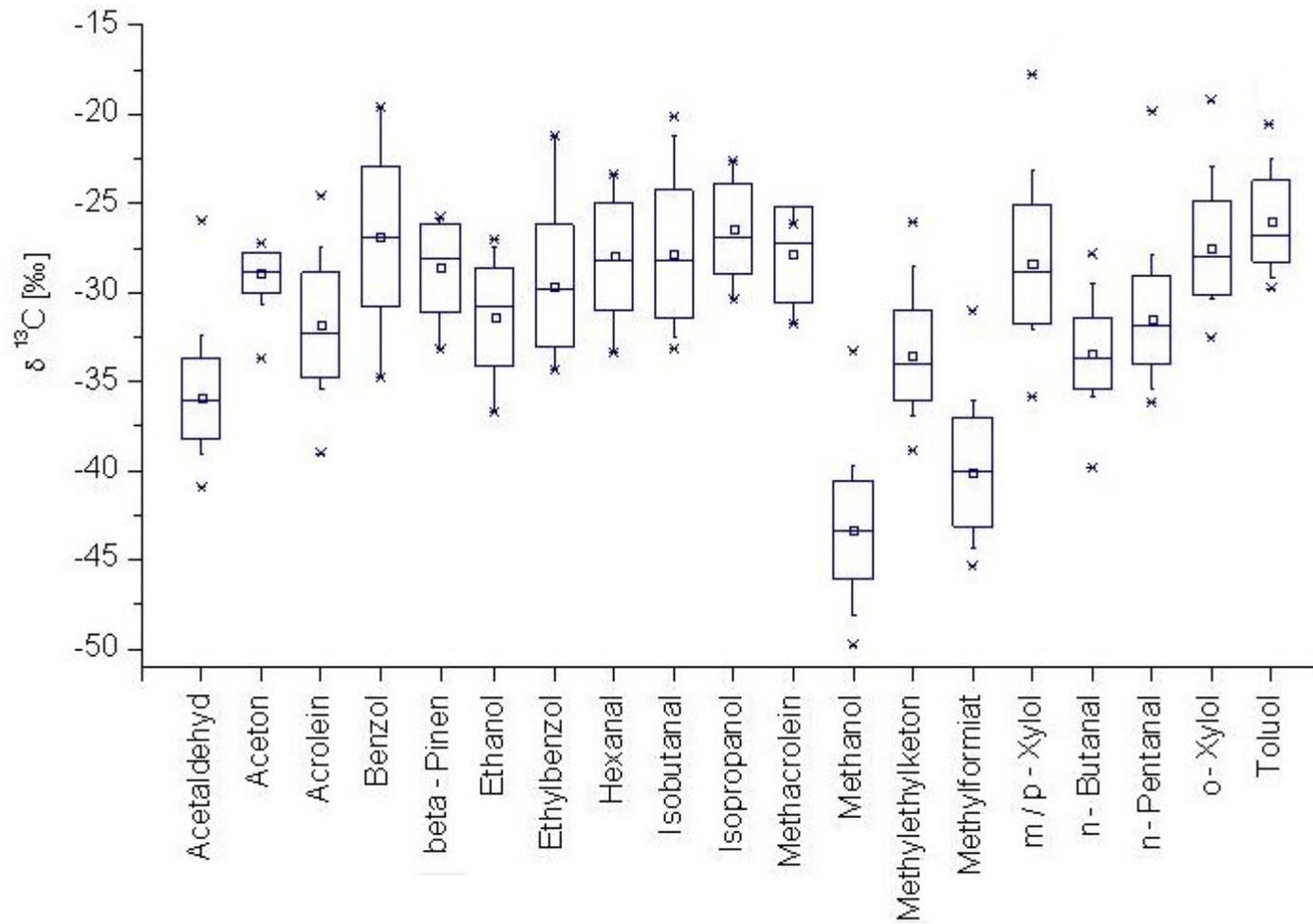
$$P_{Analyse} I_{Analyse} = P_{Blank} I_{Blank} + (P_{Analyse} - P_{Blank}) I_{Atmosphäre} \quad (6.1)$$

P steht für die normierte Peakfläche und I für den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Der atmosphärische  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert zum Zeitpunkt der Probensammlung ergibt sich durch Auflösen der Gleichung nach  $I_{\text{Atmosphäre}}$ . Die korrigierten Messwerte setzen sich damit Peakflächenanteil aus dem ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus der Analyse und dem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des MIRA-Blanks zusammen. Die "Blankkorrektur" wirkt sich demnach besonders auf die Messwerte aus, dessen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sich stark von denen des Blanks unterscheiden beziehungsweise dessen Probenpeakfläche entsprechend klein ist.

## 6.6 Messergebnisse

Ein Überblick über die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller 19 Substanzen liefert Abbildung 6.5. Die Zusammenfassung zeigt die  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte, den Median, die Standardabweichung, das Perzentil P5 und P95 sowie den maximalen und minimalen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert. Ein detaillierter Überblick über die Messergebnisse, der in den folgenden Kapiteln diskutierten Substanzen, findet sich in Anhang M.

Die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aller 19 Substanzen liegen in einem Bereich von  $-18,2 \pm 0,4$  ‰ im Maximum (m/p-Xylol) bis  $-49,8 \pm 0,6$  ‰ im Minimum (Methanol). Die im Durchschnitt tiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte wurden für Methanol gemessen ( $-43,3 \pm 2,8$  ‰). Ebenfalls niedrige Werte, mit einem Mittelwert von  $-40,1 \pm 3,1$  ‰, ergeben sich bei Methylformiat. Die BTEX (Benzol:  $-26,9 \pm 3,9$  ‰; Toluol:  $-26,0 \pm 2,3$  ‰; Ethylbenzol:  $-29,6 \pm 3,4$  ‰; m/p-Xylol:  $-28,4 \pm 3,4$  ‰; o-Xylol:  $-27,4 \pm 2,7$  ‰) weisen  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte auf, welche sich in einem nahe beieinander liegenden Bereich befinden. Der höchste  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert aller 19 Substanzen wurde für Benzol gemessen ( $-26,9 \pm 3,9$  ‰).



**Abbildung 6.5:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für alle 19 identifizierten Substanzen. Dargestellt ist der Mittelwert (kleine Box), der Median (horizontale Linie), die Standardabweichung (große Box), Perzentil P5 und P95 (Whisker) sowie minimaler und maximaler Wert (x).

### 6.6.1 Einordnung der Messergebnisse

Zur quantitativen Einordnung der allgemeinen Messergebnisse können diese mit Ergebnissen aus der Literatur verglichen werden. Hierbei ist festzustellen, dass die Messwerte ähnlicher Studien mit den hier ermittelten Werten vergleichbar sind. Zu nennen ist die Veröffentlichung von Goldstein und Shaw (2003). In dieser, aus vielen Studien zusammengefassten Übersicht, werden für VOC aus anthropogenen Quellen (Industrie, Motorabgase und Kraftstoffe)  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -32 ‰ bis -20 ‰ angegeben. Für die Verbrennung von Biomasse wird ein Bereich von -30 ‰ bis -20 ‰ angegeben. Yeh und Epstein (1981) berichten in ihren Studien von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Rohöl, welche im Bereich von -33 ‰ bis -22 ‰ liegen. Hembeck (2010) ermittelte für acht VOC (n-Butan, Isopentan, n-Pentan, Isohexan, Benzol, n-Heptan und Toluol), in einem Tunnel in Wuppertal (Deutschland), während der Hauptverkehrszeit, einen durchschnittlichen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-29,3 \pm 0,3$  ‰. Rudolph et al. (2002) geben für BTEX aus Abgasen und Treibstoffen, gemessen in einem Tunnel (Toronto, USA), zu PARADE vergleichbare  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte an (Benzol:  $-26,5 \pm 1,0$  ‰; Toluol:  $-27,5 \pm 1,0$  ‰; Ethylbenzol:  $-27,4 \pm 0,9$  ‰; m/p-Xylol:  $-26,9 \pm 2,0$  ‰; o-Xylol:  $-27,3 \pm 0,4$  ‰). Tiefere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus biogenen Emissionsquellen werden beispielsweise durch die Studien von Keppler et al. (2004) bestätigt. Sie bestimmten einen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Methanol aus  $\text{C}_3$ -Pflanzenmaterial von  $-59,2 \pm 10,3$  ‰. Methanol aus  $\text{C}_4$ -Pflanzenmaterial wies einen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-39,7$  ‰ auf.

## 6.7 Messergebnisse und Diskussion einzelner Substanzen

Im Folgenden werden die Messergebnisse einzelner Substanzen im Detail betrachtet. Die Auswahl der erörterten Substanzen beschränkt sich auf VOC, für die eine störungsfreie Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch die Charakterisierung bestätigt werden kann.

Aus dem Bereich der biogenen VOC wird Methanol im Fokus stehen. Aus dem Bereich der anthropogenen VOC werden die aromatischen Kohlenwasserstoffe Toluol, Ethylbenzol sowie alle Konstitutionsisomere des Xylols betrachtet. Außerdem werden Butanal und n-Pentanal diskutiert. Die Ergebnisse aus der Charakterisierung des Proben Sammlers (Kapitel 5) zeigen, dass für die genannten Substanzen keine Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch den Kontakt der Probenluft mit MIRAH-Bauteilen, durch Ozon (bis 80 ppbv) und Luftfeuchtigkeit in der Probenluft oder durch das Beheizen der Probenbehälter, messbar ist. Substanzen, deren Messunsicherheit der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch eine Überlagerung der chromatografischen Peaks stark ansteigt, werden hier nicht näher betrachtet (z. B. Methacrolein).

Die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der ausgewählten VOC werden im Folgenden mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aus anderen Studien verglichen. Weiterhin wird das photochemische Alter für Substanzen mit bekanntem KIE abgeschätzt. Ebenso wird die Abhängigkeit der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von der vorherrschenden Windrichtung während der Probensammlung erörtert. Abschließend werden die Emissionsquellen (biogen/anthropogen) diskutiert.

### 6.7.1 Methanol

Methanol zeigt nach Acetaldehyd und (Aceton + Propanal) das stärkste Signal. Die mittlere Signalstärke beträgt  $4,1 \pm 3,5$  nAs, mit einem Maximum von 28,7 nAs am 21.08. um 9:14 Uhr. Insgesamt konnten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Methanol in 72 Proben eindeutig bestimmt werden. Die Schwankungsbreite der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte reicht über den gesamten Messzeitraum von  $-35 \pm 0,8$  ‰ im Maximum (28.08. um 11:46 Uhr), bis zu  $-47,8 \pm 0,7$  ‰ im Minimum (17.08. um 17:20 Uhr). Über alle Messwerte gemittelt ergibt sich ein Wert von  $-43,3 \pm 2,8$  ‰.

Abbildung 6.6 fasst alle  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Methanol über den Zeitraum vom 15.08. bis zum 09.09.2011, unter Berücksichtigung der Korrektur aus Kapitel 6.5, zusammen.

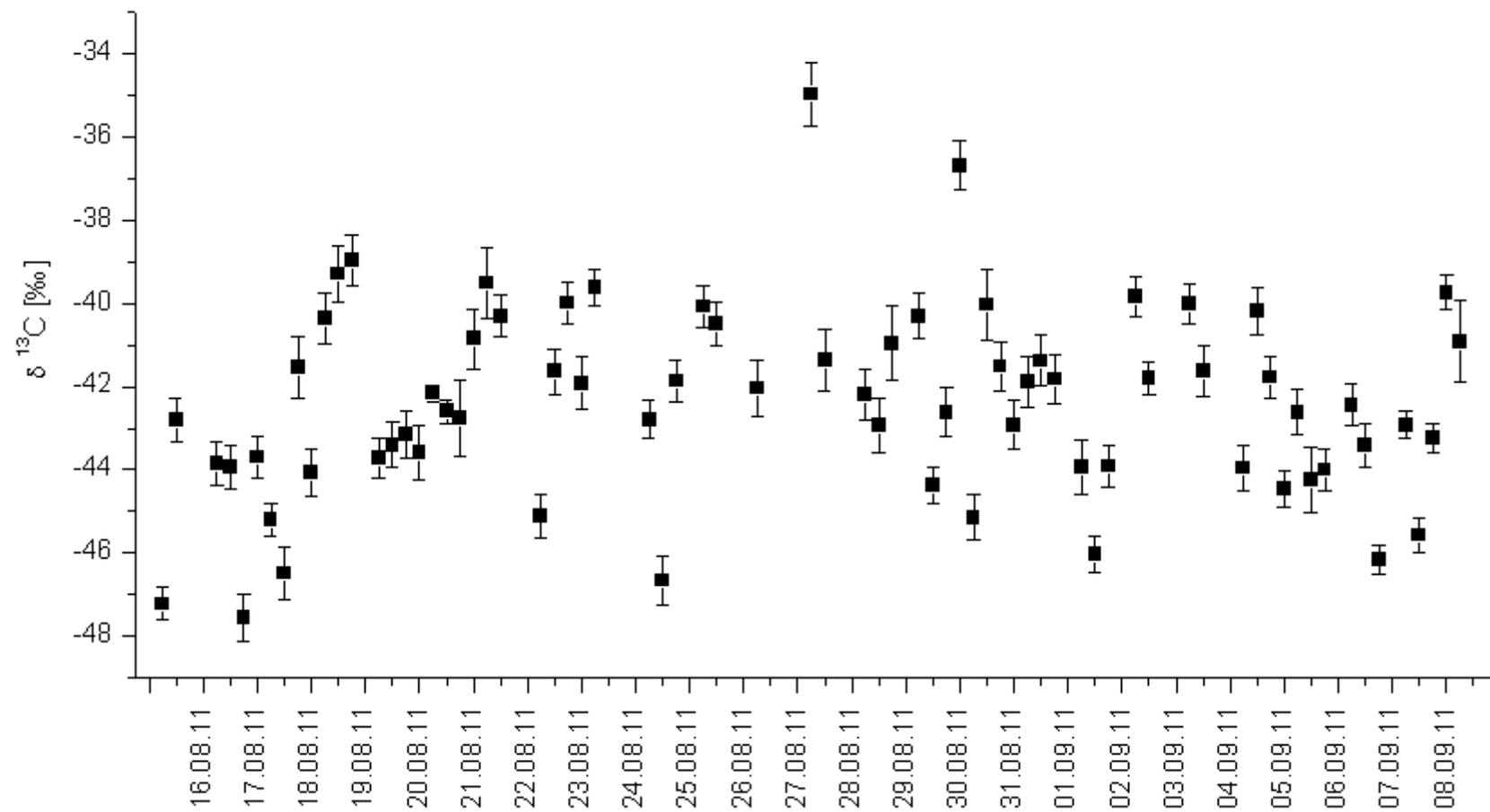


Abbildung 6.6: Zeitserie der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol.

Die Ergebnisse decken sich mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten, welche bereits in der Vergangenheit für Methanol bestimmt wurden. Linke (2012) fand bei Messungen über dem spanischen Festland eine Schwankungsbreite von  $-49,4$  bis  $-35,5$  ‰. Die ermittelten Werte stammen aus 27 Luftproben, welche in Höhen von  $122 \pm 29$  bis  $1620 \pm 155$  Metern über urbanen und ländlichen Gebieten gesammelt wurden. In den Studien von Giebel et al. (2010) wurden  $\delta^{13}\text{C}$  Messungen von Methanol im Nationalpark der Everglades und bei der Verbrennung von fossilen Kraftstoffen untersucht. Während die Verbrennungsprozesse  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-16,9 \pm 1,3$  ‰ ergaben, wurden in den Everglades  $-36,3 \pm 3,7$  ‰ gemessen. Messungen von reinem Pflanzenmaterial liefern meist die niedrigsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Keppler et al. (2004) bestimmen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von reinem Pflanzenmaterial, das von  $\text{C}_3$ - und  $\text{C}_4$ -Pflanzen stammt. In den  $\text{C}_3$ -Pflanzen ermittelten sie Werte von  $-59,2 \pm 10,3$  ‰, während sie in  $\text{C}_4$ -Pflanzenmaterial  $-39,7$  ‰ nachwies. Spahn (2009) führte Probensammlungen von einem Zeppelin aus, über dem Süden Deutschlands, durch und stellte bei den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Methanol zwei Häufungspunkte fest. Diese lassen zwei unterschiedliche Isotopenverhältnisse für biogenes (Häufungspunkt bei  $-39,8 \pm 1,7$  ‰) und antropogenes (Häufungspunkt bei  $-26,1 \pm 4,0$  ‰) Methanol vermuten.

### **Photochemisches Alter und Emissionsquellen von Methanol**

Die Bestimmung des photochemischen Alters von Methanol erfolgt über die Größen  $\text{OH}\epsilon^{13\text{C}} = 31 \pm 20$  ‰ (Giebel et al., 2011) und  $\text{OH}k = (9 \pm 0,1)^{-13}\text{cm}^3 \text{molek.}^{-1} \text{s}^{-1}$  (Atkinson et al., 2006). Die mittlere OH Konzentration wird mit  $[\text{OH}]_{\text{av}} = 1 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  angenommen. Mit einem Quellwert von  $-47,8 \pm 0,7$  ‰ (tiefster Messwert) errechnet sich ein mittleres photochemisches Alter von  $45,6 \pm 28,1$  Stunden.

Bei Betrachtung der Satellitenaufnahme über dem Kleinen Feldberg sowie der typischen Windrichtung zum Probennahmezeitpunkt (vgl. Abbildung 6.3) und den typischen Trajektorien (vgl. Anhang N und Anhang O) ist erkennbar, dass die Luftmassen vor der Probennahme meist zahlreiche Waldgebiete beziehungsweise die Naturschutzgebiete Taunus, Rhein-Taunus und Nassau passiert haben. Bekannt ist, dass rund  $2/3$  des atmosphärischen Methanols aus Pflanzen stammt (Schade et al., 2011). In geringeren Mengen kann Methanol ebenfalls durch eine photochemische Reaktion aus

Methan entstehen. Das hierbei produzierte Methanol führt zu einem troposphärischen Hintergrund von rund 0,4 ppbv (Schade und Goldstein, 2006). Andere Quellen sind die Biomassenverbrennung, die Industrie und der immer mehr an Bedeutung gewinnende Biokraftstoff, welcher Methanol enthalten kann (Holzinger et al., 1999; Andreae and Merlet, 2001). Die stark besiedelte Region von Frankfurt am Main liegt süd- bis südöstlich des Feldbergs und damit nicht im Haupteinströmungsgebiet der Luftmassen. Es wird daher vermutet, dass ein großer Teil des untersuchten Methanols biogenen Ursprungs ist. Die Vermutung wird durch den mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der für Methanol bestimmt wurde unterstützt. Der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt mit  $-43,3 \pm 2,8 \text{ ‰}$  deutlich tiefer als Methanol  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte welche bisher für anthropogenes Methanol gemessen wurden (vgl. Giebel et al., 2010; Spahn, 2009). Das berechnete mittlere photochemische Alter von  $45,6 \pm 28,1$  Stunden liegt deutlich unter der mittleren Lebensdauer von Methanol in der Atmosphäre. Diese liegt bei einer mittleren OH Konzentration von  $1 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> bei 16 Tagen (Apel et al., 2008). Das spricht für eine Probensammlung in der Nähe von Emissionsquellen und damit für die biogenen Ursprünge des gemessenen Methanols.

### 6.7.2 BTEX

Unter die Zusammenfassung BTEX fallen die aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol. Die Quellen für BTEX sind im allgemeinen anthropogen. Verwendet werden BTEX zum Beispiel in der Petrochemie. Die größten Emissionen in die Atmosphäre sind jedoch der Verbrennung von Kraftstoffen zuzuschreiben. Die durch Nutzung von Kraftstoffen erzeugten BTEX Einträge in die Atmosphäre, besonders in großen Städten, wurden zum Beispiel durch Studien in Rio de Janeiro aus den Jahren 2002 (Martins et al., 2007) und 2009 (Corrêa et al., 2010) nachgewiesen. Studien von Guicherit und Schulting (1985) zeigen, dass in den 80er Jahren 30 % der Abgase aus Kohlenwasserstoffen bestanden und Kraftstoffe daher als größte anthropogene Quelle für BTEX galten. Seit 1993 werden in Deutschland nur noch Neufahrzeuge mit 3-Wege-Katalysator zugelassen. Dieser oxidiert unverbrannte Kohlenwasserstoffe zu Wasserdampf und Kohlendioxid. Durch den Einsatz des 3-Wege-Katalysators wurde eine Minderung der BTEX Einträge in die Atmosphäre erreicht. Tests zeigen, dass die

Effizienz eines Platin-beschichteten Oxidationskatalysators bei bis zu 98 % liegt (Heck, 2012). Dennoch gelangen aufgrund des hohen BTEX Anteils in Kraftstoffen weiterhin nachweisbare Mengen von BTEX über Abgase in die Atmosphäre. Der BTEX-Volumenanteil wurde zum Beispiel durch Dutz et al. (2002) in drei gebräuchlichen Kraftstoffen mit 21 % bis 25 % gemessen. Besonders die Messergebnisse für Toluol und Xylol, mit maximalen Volumenanteilen von bis zu 17,4 % beziehungsweise 12,4 %, sind hierbei zu nennen. Westphal et al. (2010) geben für einen Referenzkraftstoff einen BTEX-Anteil von 25,5 % an. Vor der Einführung des Katalysators durchgeführte Untersuchungen, zur allgemeinen Belastung durch BTEX in Deutschland, zeigen deutliche Unterschiede zwischen ländlichen und urbanen Regionen. Vergleichsmessungen aus der Innenstadt von Frankfurt am Main und der waldigen Region des Kleinen Feldbergs weisen in der Stadt eine um den Faktor zehn höhere Konzentrationen an Toluol, Xylol und Ethylbenzol auf (Müller, 1989). Aktuelle Vergleichsmessungen zwischen Frankfurt am Main und dem Kleinen Feldberg sind nicht bekannt. Studien, welche nach der Einführung des Katalysators in städtischen Gebieten durchgeführt wurden, zeigen jedoch weiterhin erhöhte Konzentrationen von BTEX. Ein Beispiel liefern die Analysen von Luftproben aus einem Stuttgarter Tunnel, welche stark erhöhte BTEX Konzentrationen nachweisen (Toergyekes, 1998). Dennoch ist, durch die Maßnahmen zur Senkung der BTEX Emissionen, seit den Neunzigerjahren ein stetiges Sinken der BTEX-Konzentrationen in der Luft über Europa messbar. Dies bestätigen zum Beispiel langjährige Vergleichsmessungen (1992 bis 2009) an sechs Standorten in St. Gallen vom Amt für Umwelt und Energie (2013). An den Messergebnissen ist zu erkennen, dass die BTEX Konzentrationen in der Luft seit den Neunzigerjahren stetig gesunken sind. Die Messwerte stagnieren schließlich auf einem Niveau, das für Benzol 13 %, für Toluol 18 %, für Ethylbenzol 17 % und für die Xylole 19 % der Ausgangskonzentration von 1992 beträgt.

In den folgenden Kapiteln werden die PARADE-Messergebnisse für Toluol, Xylol und Ethylbenzol einzeln betrachtet und diskutiert.

### 6.7.3 Toluol

Toluol konnte in 28 Proben ausgewertet werden. Die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte weisen einen Mittelwert von  $-26,0 \pm 2,3 \text{ ‰}$  auf. Ein Maximum konnte mit  $-22,4 \pm 1,2 \text{ ‰}$  am 17.08. um 12:30 Uhr gemessen werden. Das Minimum liegt bei  $-29,7 \pm 0,8 \text{ ‰}$  am 31.08. um 11:12 Uhr. Abbildung 6.7 stellt zusammenfassend alle ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Toluol, unter Berücksichtigung der Korrektur aus Kapitel 6.5, über den Zeitraum der PARADE Messkampagne dar.

In der Literatur sind vergleichbare  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zum Beispiel in Rudolph et al. (2002) beschrieben. Hier wurden allerdings Messungen in einem Vorort von Toronto durchgeführt. Dabei ergaben sich im Sommer 1999 für Toluol  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte von  $-25 \pm 1,1 \text{ ‰}$ . Im Winter 1997 wurde ein Mittelwert von  $-26,9 \pm 0,9 \text{ ‰}$  bestimmt. Unterschiedliche, von der Jahreszeit abhängige Mischungsverhältnisse von biogenem und anthropogenem Toluol in der Atmosphäre, wurden z. B. durch White et al. (2009) bestätigt. Sie zeigen, dass es im Sommer biogene Toluoleinträge in die Atmosphäre gibt. Giebel et al. (2010) untersuchten die Abgase eines Kfz und fanden für Toluol  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-27,5 \pm 0,6 \text{ ‰}$ . In gleicher Studie sind Toluol Messwerte aus einer Innenstadt (Finanzbezirk in Miami) veröffentlicht, welche  $-33,7 \pm 2 \text{ ‰}$  aufweisen. Derart tiefe Messwerte konnten während PARADE nicht festgestellt werden. Toluol- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Außenluftproben am Forschungszentrum Jülich (13.07. und 18.07.) schwanken zwischen  $-18$  und  $-26,3 \text{ ‰}$  (Iannone et al., 2007). Bei Messungen in unmittelbarer Küstennähe auf Sylt (Deutschland), wurde von Bahlmann et al. (2011) für Toluol ein mittleres Isotopenverhältnis von  $-26,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$  ermittelt. Die allgemeinen Messergebnisse aus der Region des Forschungszentrums Jülich und aus der Küstenregion auf Sylt decken sich mit den Messergebnissen von PARADE.

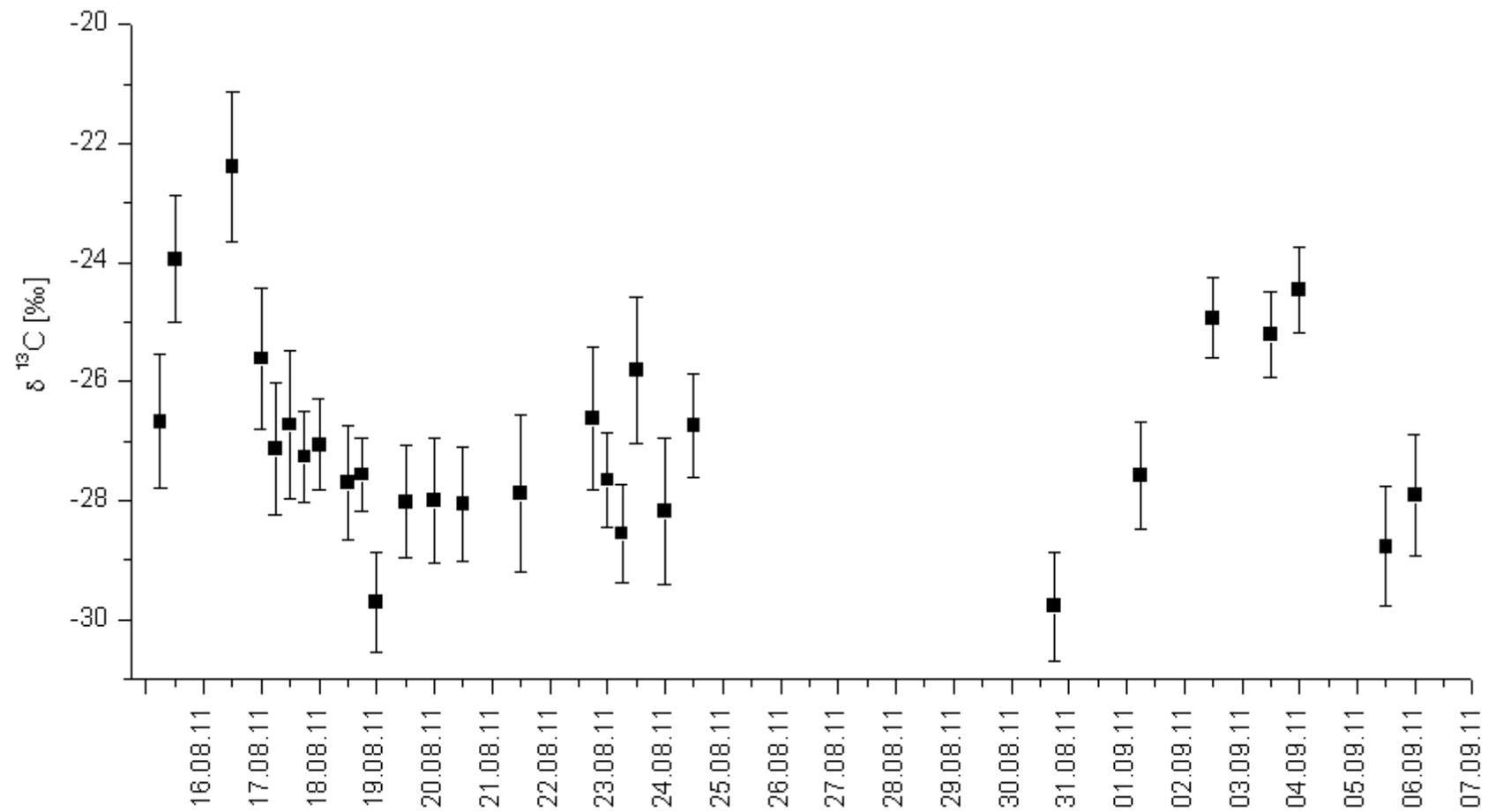
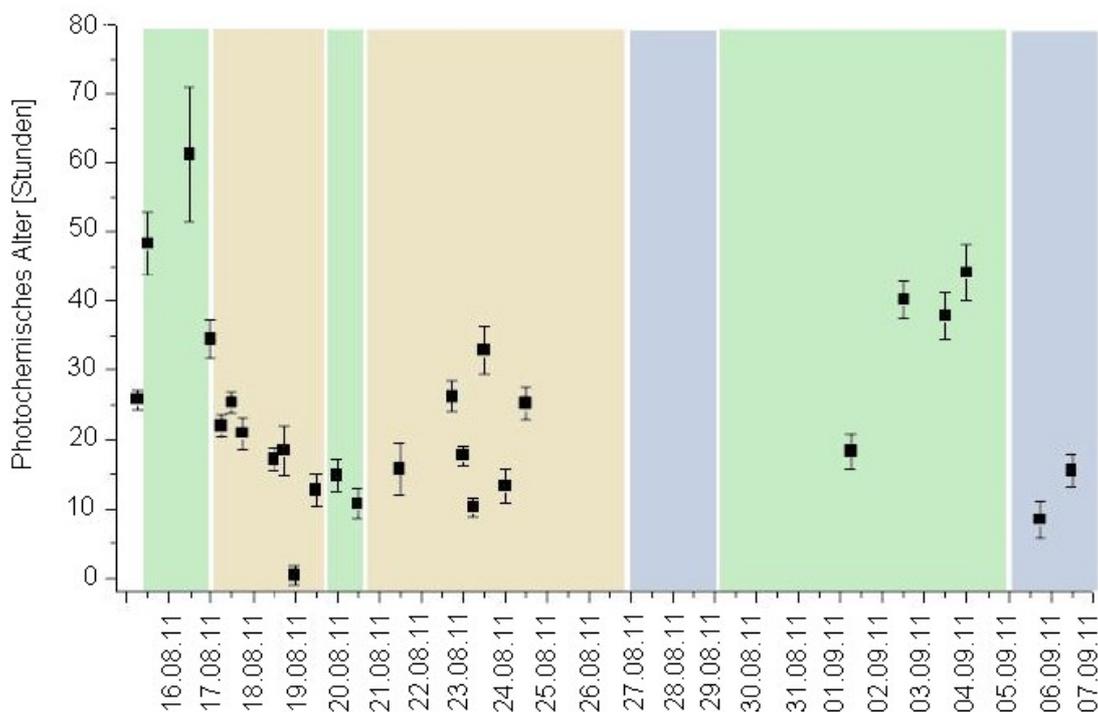


Abbildung 6.7: Zeitserie der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Toluol.

### Photochemisches Alter und Emissionsquellen von Toluol

Zur weiteren Auswertung wird das photochemische Alter von Toluol nach dem Verfahren von Rudolph und Czuba (2000) bestimmt. Die experimentell ermittelbaren Größen für den KIE sowie die Reaktionskonstante von Toluol mit OH werden den Studien von Ng et al. (2007) und Anderson et al. (2004) entnommen. Verwendet werden  $\delta^{13}\text{C} = 5,95 \pm 0,28 \text{ ‰}$  und  $k_{\text{OH}} = 5,63 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Anderson et al., 2004; Ng et al., 2007). Die mittlere OH Konzentration wird mit  $[\text{OH}]_{\text{av}} = 1 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$  angenommen. Den gleichen Wert verwenden Saito et al. (2009) bei der Bestimmung des photochemischen Alters von Kohlenwasserstoffen über Ostasien. Als Quellwert wird der tiefste Messwert der Messkampagne verwendet ( $-29,7 \pm 0,8 \text{ ‰}$ ). Das mittlere photochemische Alter aller Messpunkte beträgt  $31,5 \pm 18,8$  Stunden, mit einem photochemischen Alter von  $61,2 \pm 9,7$  Stunden im Maximum. In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse zusammengefasst dargestellt.

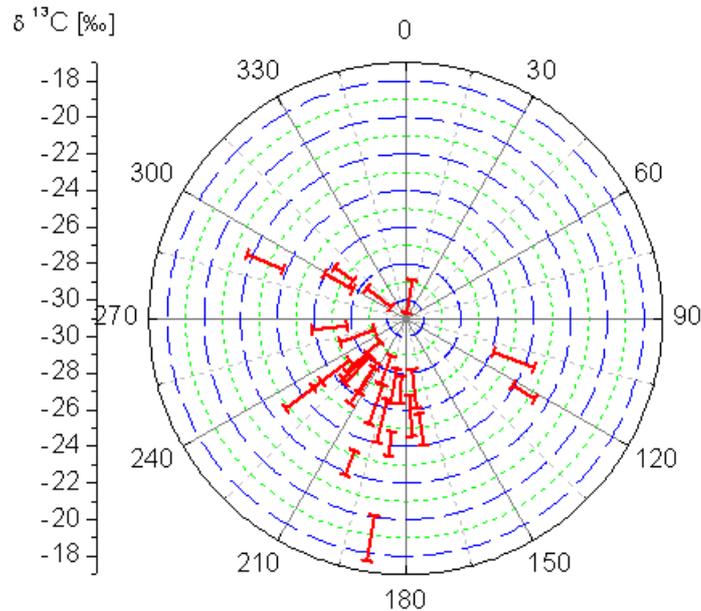


**Abbildung 6.8:** Photochemisches Alter von Toluol in Stunden. Die farblich markierten Zeiträume geben die Ursprünge der Luftmassen an, welche mittels Trajektorienrechnungen von Phillips et al. (2012) bestimmt wurden. Es stehen die Farben grün für UK-Marine, braun für kontinental und blau für atlantischen Ursprung.

Abbildung 6.8 stellt das berechnete photochemische Alter für Toluol und die mittels Trajektorienrechnung bestimmten Luftmassenursprünge nach Phillips et al. (2012) gegenüber. Zu Beginn der Messkampagne werden die Ursprünge der Luftmassen im marinen Gebiet um Großbritannien, Nordirland und Irland vermutet. Dies spiegelt sich in einer über dem Durchschnitt liegenden photochemischen Alterung von Toluol wieder. Das photochemische Alter von Toluol weist ein Maximum in der Probe vom 17.08. um 12:30 Uhr mit einem Wert von  $61,2 \pm 9,7$  Stunden auf. Ab dem 17.08. unterliegen die Luftmassen einem kontinentalen Einfluss. In dieser Phase liegt das durchschnittliche mittlere photochemische Alter bei  $17,7 \pm 7,8$  Stunden. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert von Toluol in den Proben, die in der Zeit vom 17.08. bis 25.08. (ausgenommen die Messergebnisse vom 20.08.) gesammelt wurden, liegt bei  $-27,5 \pm 1$  ‰ und stimmt mit dem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert welcher durch Giebel et al. (2010) aus Kfz-Abgasen ermittelt wurde überein ( $-27,5 \pm 0,6$  ‰). Die Messergebnisse deuten damit auf anthropogenes Toluol aus Abgasen zu dieser Zeit hin. Für den Zeitraum vom 26.08. bis 01.09. wurde aufgrund niedriger Signalstärken kein  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Toluol bestimmt. Die niedrigen Signalstärken in diesem Zeitraum sowie ein Abfall der Toluol Mischungsverhältnisse am 26.08. finden sich ebenfalls in Messungen, welche am Kleinen Feldberg mit einem PTR-TOF-MS durchgeführt wurden, wieder (Sonderfeld, 2014). Die Ereignisse stehen in Zusammenhang mit einer Kaltfront, welche den Probennahmeort zu diesem Zeitpunkt erreicht (vgl. Abbildung 6.4). Es wird vermutet, dass in den Luftmassen, die mit der Kaltfront aus der Region des Atlantiks kommen, das Toluol durch eine lange Transportzeit abgebaut wurde und keine neue Einmischung von Toluol in diese Luftmassen stattfand. Die mittlere Lebenszeit von Toluol in der unteren Troposphäre wurde durch Atkinson et al. (2003) bei einer mittleren OH Konzentration von  $2 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> mit 2,1 Tagen berechnet. Der Zeitraum vom 31.08. bis 05.09. war wieder durch Luftmassen geprägt, welche aus dem marinen Gebiet um Großbritannien, Nordirland und Irland stammen. In dieser Zeit steigt das mittlere photochemische Alter im Vergleich zu der durch kontinentale Luftmassen geprägten Phase an ( $35,1 \pm 11,5$  Stunden). Das berechnete photochemische Alter von Toluol am 05.09. und 06.09. liegt bei  $8,3 \pm 2,6$  und  $15,4 \pm 2,2$  Stunden. Eine detaillierte Betrachtung der Rückwärtstrajektorien zeigt, dass der Startpunkt der Luftmassen 48 Stunden zuvor, wie durch Phillips et al. (2012) beschrieben, über dem Atlantik liegt (Anhang N). Die

Luftmassen befinden sich über dem Kontinent, in einer Höhe von rund 500 bis 1000 m über Normal-Null. Aus den Messergebnissen lässt sich schließen, dass "frische" Luftmassen, welche vom Atlantik kommen, mit kontinentaler Luft gemischt werden. Durch eine Rückverfolgung der Luftmassen entlang der Trajektorien, um die Zeit des berechneten photochemischen Alters, ist der Großraum Paris als Toluol-Quelle identifizierbar. Bekräftigt wird dies dadurch, dass der Großraum Paris mit einer Einwohnerzahl von rund 12 Millionen Menschen (Insee, 2013) das größte Siedlungsgebiet entlang der berechneten Trajektorien ist. Die Messergebnisse deuten damit, in den Proben vom 05.09. und 06.09., auf anthropogenes Toluol aus einem städtischen Gebiet hin.

Abbildung 6.9 stellt die Windrichtung zum Zeitpunkt der Probensammlung den ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für Toluol gegenüber. Für die Proben in denen Toluol ausgewertet wurde zeigt sich, dass der Wind zum Sammelzeitpunkt zu großen Teilen aus Richtung west- bis südwest anströmt. In Abbildung 6.1 sind zahlreiche Waldgebiete im Einströmungsbereich der Luft zu erkennen. Ebenfalls prägen einige landwirtschaftlich genutzte Flächen die Landschaft. Aktuelle Studien von White et al. (2009) weisen einen wesentlichen Beitrag von biogenen Quellen zum atmosphärischen Toluol in der Sommerzeit nach. Ihre Messungen zeigen dies in einer ländlichen Region um North Carolina. Die Messungen aus den Jahren 2004 bis 2006 ergaben durchschnittliche Toluolbeiträge von  $5 \pm 0,3 \text{ pptv} \cdot \text{d}^{-1}$  und  $12 \pm 7 \text{ pptv} \cdot \text{d}^{-1}$  durch Getreide und Kiefern sowie einen Beitrag von  $7 \text{ pptv} \cdot \text{d}^{-1}$  beziehungsweise  $16 - 30 \text{ pptv} \cdot \text{d}^{-1}$  für Industrie und Kraftstoffe. Die Wälder um den Kleinen Feldberg sind stark durch den Bewuchs von Kiefern und Fichten geprägt (Nölscher, 2012). Da die Messkampagne zur Sommerzeit durchgeführt wurde, sind neben anthropogen emittiertem Toluol auch Anteile von biogenem Toluol in den vermessenen Proben denkbar.



**Abbildung 6.9:** Polare Darstellung der Windrichtung zum Zeitpunkt der Probensammlung und die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Toluol.

#### 6.7.4 m/p-Xylol

Das  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  Verhältniss von m/p-Xylol wurde in 46 Proben bestimmt. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert aller Proben liegt bei  $-28,4 \pm 3,4$  ‰. Das Maximum der bei PARADE gemessenen Werte wurde mit  $-18,2 \pm 0,4$  ‰ am 21.08. um 12:06 Uhr und das Minimum mit  $-35,8 \pm 0,8$  ‰ am 31.08. um 11:12 Uhr gemessen. Die mittlere Signalstärke des m/p-Xylol Peaks beträgt  $2,9 \pm 1,5$  nAs. Abbildung 6.10 stellt die Zeitreihe der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für m/p-Xylol über den gesamten Kampagnenzeitraum unter Berücksichtigung der Korrektur dar.

Die Messergebnisse liegen im Bereich der Quellstudien von Rudolph et al. (2002). Für m/p-Xylol weisen die Messergebnisse der Studien aus Toronto (USA) einen Wert von  $-26,9 \pm 2$  ‰ für Messungen in einem Tunnel und einen Wert von  $-27,7 \pm 0,5$  ‰ bei Luftproben, die im Bereich einer Tankstelle gesammelt wurden auf. Diese Ergebnisse unterstützen die Annahme, dass das bei PARADE gemessene m/p-Xylol anthropogenen Ursprungs ist. Luftproben, welche von Linke (2012) über urbanen und ruralen Gebieten Spaniens gesammelt wurden, weisen für m/p-Xylol einen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-28,0 \pm 3,8$  ‰ auf. Linke ordnet das in diesen Studien gemessene m/p-Xylol anthropogenen

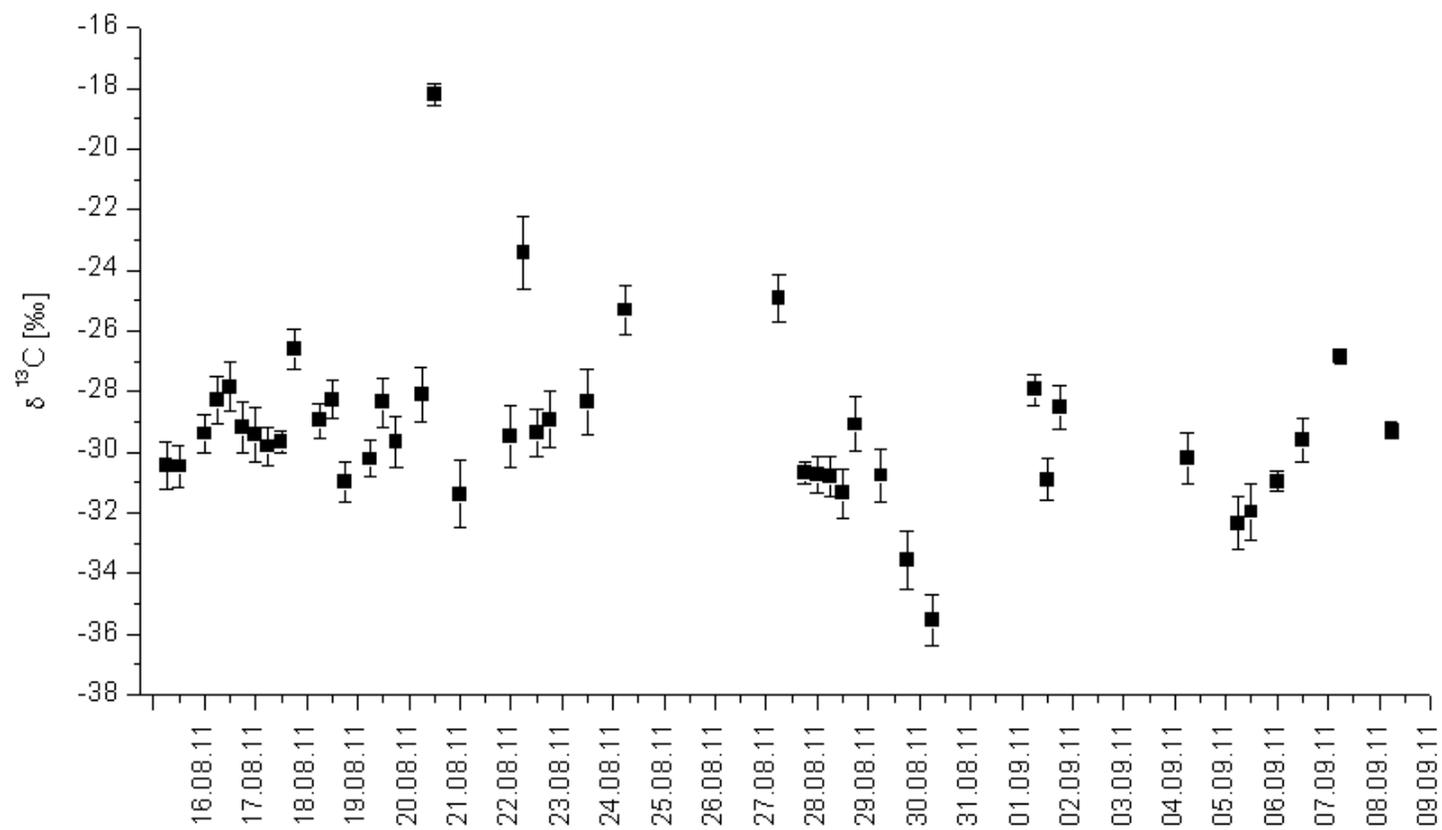


Abbildung 6.10: Zeitserie der Messergebnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ -Werte) für m/p-Xylol.

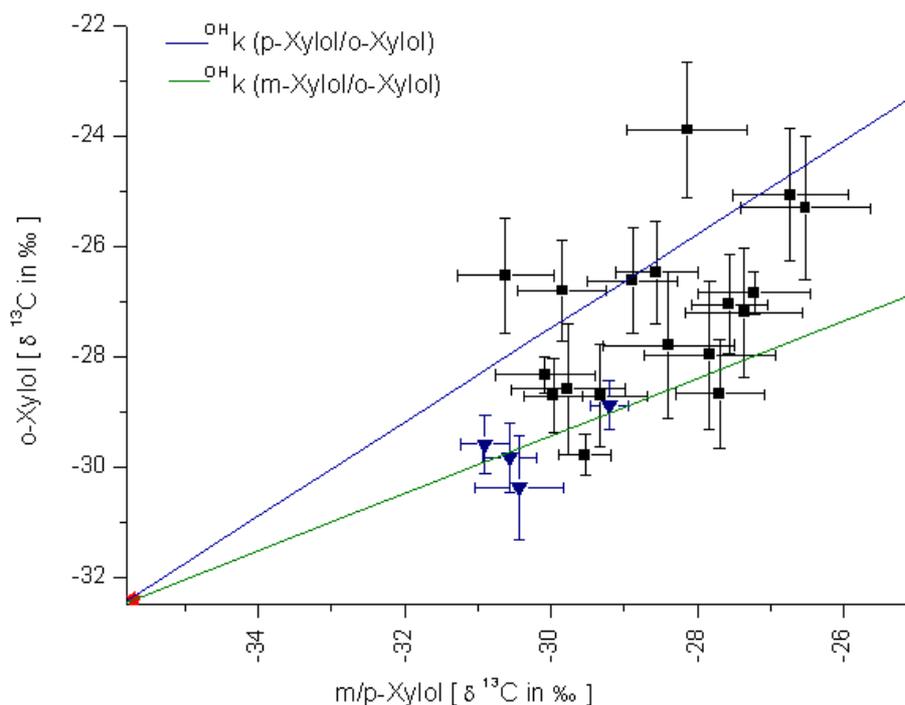
Quellen zu.

### **Photochemisches Alter und Emissionsquellen von m/p-Xylol**

Trotz ihrer chemischen Ähnlichkeit weisen m-Xylol und p-Xylol eine unterschiedliche photochemische Reaktivität auf (Nelson und Quigley, 1983). Daher ist eine detaillierte Bestimmung des photochemischen Alters von m/p-Xylol nach Rudolph und Czuba (2000) nicht möglich.

Die Emissionsquellen von atmosphärischem Xylol sind meist anthropogen (vgl. Kapitel 6.7.2). Belegt wird dies durch zahlreiche Studien. Als Beispiel sind ältere Studien von Kreuzig et al. (1986) zu nennen, welche die Unterschiede von Luft in der Innenstadt Münchens mit der aus drei umliegenden Waldgebieten vergleichen. Deutliche Xylol-Spitzenwerte konnten nur in der Innenstadt festgestellt werden (Waldgebiete: 0,03 bis 1,58  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ; München 1,39 bis 25,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Die primären Quellen für Xylol sind Kraftstoffe, Kfz-Abgase und Lösungsmittel (Urban, 2010).

Im Folgenden sollen die Emissionsquellen der Xylole während PARADE untersucht werden. Zu diesem Zweck werden die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für m/p-Xylol gegen die Messwerte von o-Xylol aufgetragen (Abbildung 6.11). Der Schnittpunkt der Koordinatenachsen liegt bei -32,5 ‰ (o-Xylol) und -35,8 ‰ (m/p-Xylol). Dieser Schnittpunkt stellt die tiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Xylole dar, welche während PARADE gemessen wurden und repräsentieren die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte an einer Emissionsquelle (rote Markierung). Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Xylole verändert sich nach der Emission in die Atmosphäre, durch Reaktionen mit OH, nach Gleichung (1.4). Dieser theoretische Anstieg des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts kann in das Koordinatensystem eingezeichnet werden (blaue und grüne Gerade). Die Steigungen der Geraden sind ausschließlich vom Verhältnis der Geschwindigkeiten des Abbaus der Xylole abhängig (Ratenkonstante  $^{\text{OH}}k$  und KIE). Die Werte für den KIE werden für alle drei Xylole als gleich angenommen (p-Xylol:  $4,83 \pm 0,05$  ‰ (Anderson et al., 2004); m-Xylol: unbekannt; o-Xylol:  $4,24 \pm 0,05$  ‰ (Anderson et al., 2004)). In der Abbildung sind somit die Verhältnisse der unterschiedlichen Ratenkonstanten von m- beziehungsweise p-Xylol, zu o-Xylol eingezeichnet (o-Xylol:  $^{\text{OH}}k = 12,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Anderson et al., 2004); p-Xylol:  $^{\text{OH}}k = 14,0 \cdot 10^{-12} \pm 3,5 \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Anderson et al., 2004);



**Abbildung 6.11:** Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für m/p-Xylol und o-Xylol. Blau und grün eingezeichnet sind die Verhältnisse der unterschiedlichen Ratenkonstanten von m- beziehungsweise p-Xylol zu o-Xylol. Die als Quellwert angenommenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind durch einen roten Punkt gekennzeichnet. Die blau dargestellten Messpunkte weisen die größten Signalstärken auf.

m-Xylol:  $^{OH}k = 23,6^{12} \pm 5,9 \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Atkinson R., 1994)). Der durch die Geraden eingezeichnete theoretische Abbau setzt voraus, dass die Xylole zur selben Zeit aus identischen Quellen emittiert wurden und daher einen identischen Weg durch die Atmosphäre zurückgelegt haben (somit gleiches  $Oh_{av}$ ). Abbildung 6.11 zeigt, dass innerhalb ihres Fehlers bis auf zwei Messpunkte alle  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf beziehungsweise zwischen den Geraden liegen. Die Ergebnisse zeigen somit, dass die analysierten Xylole gleiche Quellen aufweisen. Die Verteilung der Messwerte kann durch eine unterschiedliche Zusammensetzung von m- und p-Xylol in den Quellen entstehen. Sind beide Konstitutionsisomere in gleichen Anteilen aus einer Quelle emittiert worden, liegen die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen den Geraden. Dominiert eines der Konstitutionsisomere, liegen die Messwerte auf einer der Geraden.

Aufgrund des festen Standortes der Probensammlung ergibt sich aus den Datenpunkten ein Cluster von Datenpunkten. Der mittlere Abstand des Clusters vom Schnittpunkt der Koordinatenachsen gibt Aufschluss über den mittleren Abstand der Quellen vom

Probennahmeort. Die mittlere Differenz zwischen dem gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert und dem Quellwert beträgt 5 ‰ für o-Xylol und 7,4 ‰ für m/p-Xylol. Für eine Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Werts von p-Xylol um 1 ‰, bei einer mittleren OH Konzentration von  $1 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>, wird eine Transportzeit von 3,9 Stunden benötigt (vgl. Gleichung (1.4)). Dies entspricht einer mittleren gesamten Transportzeit von etwa 29 Stunden und stellt gleichzeitig das mittlere abgeschätzte photochemische Alter für m/p-Xylol dar. Aufgrund der gleichen Quellen von m/p-Xylol und o-Xylol muss auch das mittlere photochemische Alter von o-Xylol dieser Transportzeit entsprechen. Die Berechnung des photochemischen Alters von o-Xylol erfolgt durch  ${}^{\text{OH}}\epsilon^{13\text{C}} = 4,24 \pm 0,05$  ‰ und  ${}^{\text{OH}}k = 12,1 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (Anderson et al., 2004). Die mittlere OH-Konzentration wird, wie bei den Berechnungen zuvor, mit  $1 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> angenommen. Aus diesen Daten ergibt sich ein mittleres photochemisches Alter von  $30,4 \pm 13,5$  Stunden.

Abschließend werden die Messergebnisse für Xylol mit den berechneten Rückwärtstrajektorien verglichen. Die blau markierten Messpunkte in Abbildung 6.11 stellen die Messpunkte mit den größten Signalstärken dar. Die größten Signalstärken für m/p-Xylol wurden am 28.08. (7,3 nAs), 06.09. (9,3 nAs), 08.09. (13,9 nAs), und 09.09. (13,8 nAs) gemessen. Die berechneten Rückwärtstrajektorien, welche diesen Messpunkten zugeordnet werden, haben ihren Endpunkt über dem Atlantik (Anhang O). Es zeigt sich, dass die Xylole aus den entsprechenden Proben des Weiteren, im Vergleich zu anderen Messpunkten, ein geringes photochemisches Alter aufweisen (photochemisches Alter in Stunden:  $11,5 \pm 5,5$ ;  $14,5 \pm 3,1$ ;  $15,8 \pm 2,8$ ;  $19,6 \pm 2,2$ ). Eine Erklärung hierfür liefert das Einmischen frisch emittierter Xylole, aus starken Emissionsquellen über kontinentaler Region, in "saubere" Atlantikluft. Die Annahme von "sauberer" Atlantikluft wird aufgrund der mittleren atmosphärischen Lebensdauer von 0,81 Tagen für p-Xylol (Anderson, 2004) und 5,9 Stunden für m-Xylol (Atkinson, 2000) gemacht. Zur Lokalisierung der Quellregionen werden die Luftmassen, um die Zeit des photochemischen Alters, entlang der Trajektorien zurückverfolgt. Dies lässt für die Proben am 28.08. (14:15 Uhr), 06.09. (14:15 Uhr), 08.09. (9:15 Uhr) und 09.09. (9:20 Uhr) auf Xylol-Emissionsquellen in der nördlichen und zentralen Region Frankreichs schließen. Detaillierter lässt sich für die Probe am 28.08. das städtische Gebiet um Paris als Quelle identifizieren. Die Trajektorie vom 06.09. weist einen Weg entlang der Städte Nantes, Angers, Tours und Le Mans auf. Die Trajektorien vom 08.09.

und 09.09. reichen bis zu den Städten Le Havre und Caen. Des Weiteren führen die Trajektorien im späteren Verlauf über Luxemburg. In den Proben die an diesen Tagen gesammelt wurden konnten die größten Messsignale für m/p-Xylol festgestellt werden. Da die größten Signalstärken das geringste photochemische Alter aufweisen und die zugehörigen Quellen in nördlichen Regionen Frankreichs vermutet werden, ist ebenfalls anzunehmen, dass am Kleinen Feldberg keine Xylole aus Emissionsquellen der Umgebung gemessen wurden.

### **6.7.5 Ethylbenzol**

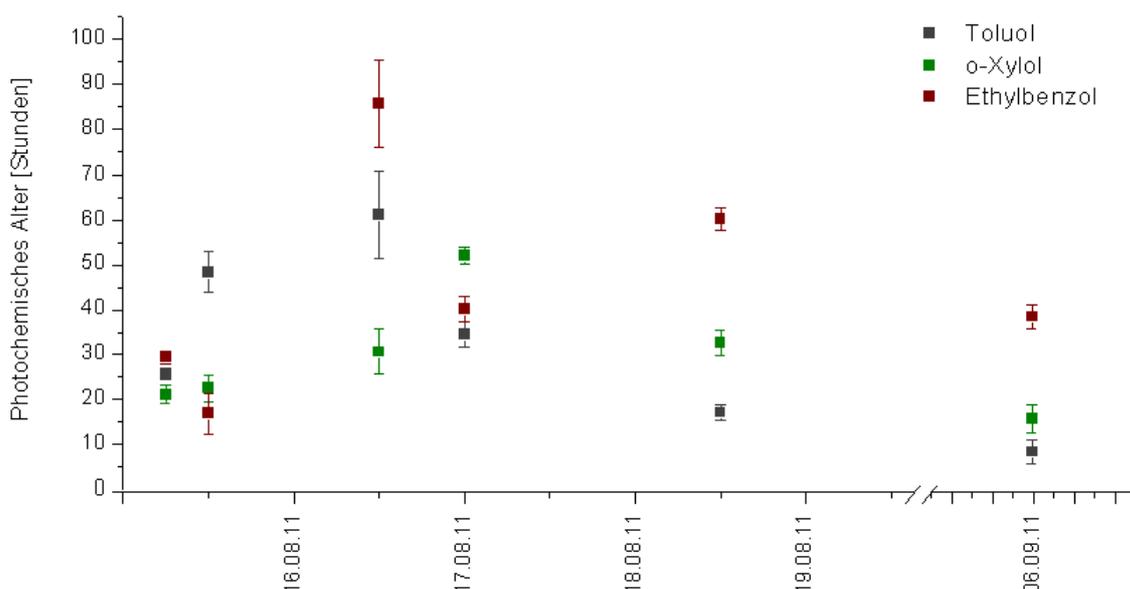
Die mittlere Signalstärke des Peaks von Ethylbenzol beträgt  $2,9 \pm 1,5$  nAs. In der geringen Signalstärke begründet sich die Anzahl von nur zwölf auswertbaren Proben. Der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert liegt bei  $-29,6 \pm 3,4$  ‰. Ein Maximum mit  $-21,2 \pm 0,8$  ‰ wurde am 17.08. um 12:30 Uhr und ein Minimum mit  $-34,3 \pm 0,9$  ‰ am 22.08. um 9:22 Uhr gemessen.

In Quellstudien von Rudolph et al. (2002) wird ein Mittelwert von  $-28,2 \pm 0,4$  ‰ für Ethylbenzol aus Luftproben von einer Tankstelle bestimmt. Weitere Messungen sind von Smallwood et al. (2002) bekannt, welche bei der Untersuchung von zwei unterschiedlichen Kraftstoffen in Texas und Oklahoma einen Wert zwischen  $-23,36$  und  $-29,27$  ‰ fanden. Tiefere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden von Spahn (2010) in Luftproben aus der planetaren Grenzschicht über der Region des Bodensees in Deutschland ermittelt ( $-31,9 \pm 3,5$  ‰). In diesen Studien wird vermutet, dass das Ethylbenzol aus bisher nicht charakterisierten Quellen stammt oder biogenen Ursprungs ist.

### **Photochemisches Alter und Emissionsquellen von Ethylbenzol**

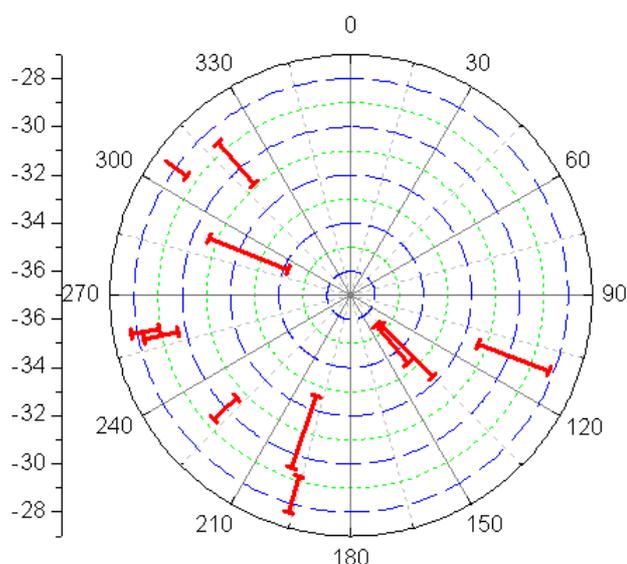
Der Vergleich der PARADE-Messergebnisse mit den Messergebnissen anderer Studien, in denen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Ethylbenzol bestimmt wurden, lässt keine Rückschlüsse auf die Emissionsquellen zu. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Ethylbenzol liegen zwischen den Messwerten der Quellstudien an einer Tankstelle von Rudolph et al. (2002) und den Messwerten von Spahn (2010) über der Bodenseeregion.

Das mittlere photochemische Alter von Ethylbenzol liegt bei  $30,9 \pm 20,5$  Stunden. Grundlage zur Bestimmung des photochemischen Alters ist die Verwendung des tiefsten gemessenen Ethylbenzolwerts von  $-34,3 \pm 0,9$  ‰ als Quellwert. Eine Ratenkonstante von  $k_{OH} = 7,1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molek.}^{-1} \text{ s}^{-1}$  findet sich sowohl in Atkinson (2000) als auch in Guo et al. (2007). Für den KIE wurde ein Wert von  $\epsilon^{13C}_{OH} = 4,43 \pm 0,28$  ‰ verwendet (Anderson et al., 2004). Das mittlere photochemische Alter von Ethylbenzol liegt im gleichen Bereich wie das mittlere photochemische Alter von Toluol ( $31,5 \pm 18,8$  Stunden), o-Xylol ( $30,4 \pm 13,5$  Stunden) und das mittlere geschätzte photochemische Alter von m/p-Xylol ( $\sim 29$  Stunden). Diese allgemeine Übereinstimmung des photochemischen Alters lässt die Emission von Toluol, Ethylbenzol und Xylol aus gleichen Quellen vermuten. Annahmen, dass die anthropogenen Quellen von Ethylbenzol nahezu mit denen von Xylol übereinstimmen finden sich z.B. in Guo et al. (2007). Ethylbenzol ist ein natürlicher Bestandteil von Rohöl und wird in Mischung mit Xylenen, ersatzweise für Benzol, als Lösungsmittel in der Farben-, Druck- und Gummiindustrie eingesetzt (BG RCI, 2012). Um Übereinstimmungen der Emissionsquellen von Xylol, Ethylbenzol und Toluol zu untersuchen, wird im Folgenden das photochemische Alter der Einzelmessungen betrachtet. Abbildung 6.12 zeigt das photochemische Alter von Toluol, Ethylbenzol und Xylol aus sechs Proben. In diesen sechs Proben konnten die  $\delta^{13C}$ -Werte von allen drei VOC bestimmt werden. Wie die Abbildung zeigt, ist das photochemische Alter in keiner Probe für alle drei Substanzen identisch. Dies zeigt, dass die VOC in diesen sechs Proben nicht aus einer gleichgearteten Quelle stammen. Wahrscheinlich ist, dass es sich um eine Vielzahl von Quellen mit unterschiedlicher Zusammensetzung von Toluol, Ethylbenzol und Xylol handelt.



**Abbildung 6.12:** Vergleich des photochemischen Alters von Toluol, o-Xylol und Ethylbenzol. Dargestellt sind die Messergebnisse aus sechs Proben, in denen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von allen drei Substanzen bestimmt werden konnten.

Ein Vergleich der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Ethylbenzol, mit der vorherrschenden Windrichtung zum Zeitpunkt der Probensammlung, liefert Hinweise auf anthropogene Ursprünge von Ethylbenzol. Abbildung 6.13 zeigt, dass in den Luftproben aus dem Windrichtungssektorbereich von  $135^\circ$  bis  $140^\circ$  die tiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $-34,4 \pm 0,9 \text{ ‰}$  und  $-33,7 \pm 0,5 \text{ ‰}$ ) gemessen wurden. Tiefe Messwerte können auf Quellen in der Umgebung hindeuten. In der Region ( $135^\circ$  bis  $140^\circ$ ) liegt der Großraum Frankfurt am Main (Zentrum  $\sim 25 \text{ Km}$  entfernt). Das Ethylbenzol dieser Proben kann aus anthropogenen Quellen stammen, die bisher isotopisch unbestimmt sind. Das Gebiet von  $180^\circ$  bis  $270^\circ$  ist dünner besiedelt und unterliegt weniger anthropogenen Einflüssen. Der Mittelwert der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus diesem Windrichtungssektorbereich liegt deutlich höher ( $-27,9 \pm 3,5 \text{ ‰}$ ). Das Ethylbenzol aus diesem Windrichtungssektor weist entweder andere Quellwerte oder eine höhere photochemische Alterung auf. Biogene Emissionsquellen mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten welche tiefer als die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von anthropogenem Ethylbenzol liegen (vgl. Spahn, 2010) werden aufgrund der Messergebnisse ausgeschlossen.



**Abbildung 6.13:** Verteilung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Ethylbenzol in Abhängigkeit von der Windrichtung, während der Probensammlung. Ein Außreißer wird in dieser Darstellung nicht berücksichtigt ( $-21,2 \pm 1,1\text{‰}$  bei  $189^\circ$ ).

### 6.7.6 n-Pentanal

Insgesamt konnte n-Pentanal in 67 Proben analysiert werden. Über alle Proben gemittelt ergibt sich ein mittlerer  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-31,5 \pm 2,5 \text{‰}$ . Ein maximaler Wert von  $-19,8 \pm 1,5 \text{‰}$  konnte am 16.08. um 10:05 Uhr gemessen werden. Der Minimalwert von  $-36,2 \pm 1,6 \text{‰}$  wurde der Probe vom 29.08. um 8:55 Uhr zugeordnet.

Erste Messungen von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für n-Pentanal sind in der Dissertation von Spahn (2010) zu finden. Während einer Zeppelin-Messkampagne fanden sich Mittelwerte von  $-35,1 \pm 3,7 \text{‰}$ . Weitere Messungen von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für n-Pentanal sind zum heutigen Zeitpunkt nicht bekannt, sodass eine Einordnung der Messergebnisse problematisch ist. Die durchschnittlich tieferen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei Spahn (2010) können zum Beispiel durch andere Emissionsquellen begründet werden. Ebenso ist eine geringere photochemische Alterung von n-Pentanal bei den Messungen von Spahn denkbar.

### **Emissionsquellen von n-Pentanal**

Die Emissionsquellen von n-Pentanal können vielseitig ausfallen. N-Pentanal wurde in der Vergangenheit sowohl in Luftproben aus urbanen Regionen als auch in Luftproben aus ländlichen Gebieten gefunden, sodass biogene und anthropogene Emissionsquellen vermutet werden (Spahn, 2010). Biogene Emissionen stammen aus der Vegetation und aus mikrobiellen Prozessen (Guderian, 2000). Unter die mikrobiellen Prozesse fällt zum Beispiel das Zersetzen von Laub durch Bakterien. Nachgewiesene Emissionen von n-Pentanal entstehen durch das Zersetzen von Eichen- und Pappellaub (Isidorov und Jdanova, 2002). Auch das Zersetzen von tierischen Abfällen führt zu Emissionen von n-Pentanal. Zur Vegetation, welche n-Pentanal emittiert, zählen Gräser und Farne (Schlowski, 2000). Studien, welche n-Pentanal in urbanen Luftproben nachweisen, lassen ebenso einen anthropogenen Ursprung vermuten (Steiner 2008; Millet, 2005). N-Pentanal ist eine vielfach verwendete Industriechemikalie (Franke, 2011) und wird beispielsweise in Aromen und als Vulkanisationsbeschleuniger eingesetzt.

Eine detaillierte Bestimmung der Emissionsquellen von n-Pentanal während PARADE kann nicht gegeben werden. Hinweise auf den überwiegend biogenen Ursprung des analysierten n-Pentanal gibt die vorherrschende Windrichtung zum Zeitpunkt der Probennahme. Diese zeigt, dass sich die Luftmassen vor der Probensammlung meist über zahlreiche Waldgebiete und die Naturschutzgebiete Taunus, Rhein-Taunus und Nassau bewegt haben (vgl. Abbildung 6.3). Die in der Umgebung liegenden Industriegebiete des Rhein-Main-Gebiets liegen meist nicht im Einzugsgebiet der analysierten Luftmassen.

#### **6.7.7 Butanal**

Butanal wurde in 73 Proben ausgewertet. Der Mittelwert aller  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Butanal beträgt  $-33,4 \pm 2,0$  ‰. Als kleinster Messwert wurde  $-39,8 \pm 0,6$  ‰ am 31.08. um 11:12 Uhr gemessen. In der Spitze wurde ein Messwert von  $-27,9 \pm 0,7$  ‰ am 16.08. um 10:05 Uhr gemessen.

Die Messergebnisse von Butanal weisen nach Methanol den zweittiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwert der diskutierten VOC auf. Erste Studien zu  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von Butanal sind in

der Dissertation von Linke (2012) zu finden. In diesen Studien werden die Messergebnisse von Luftproben, welche mittels eines Flugzeugs über urbanen und ruralen Gebieten Spaniens gesammelt wurden, präsentiert. Die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Butanal lagen im Mittel bei  $-39,5 \pm 3,2$  ‰ und damit tiefer als die bei PARADE bestimmten Messwerte.

### **Emissionsquellen von Butanal**

Die Quellen für Butanal sind vielseitig, lassen sich aber größtenteils als Produkte aus Industrie oder der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoffen und Biomasse zusammenfassen (Tadić, 2001). In der Industrie wird Butanal beispielsweise in Kunstharzen oder als Grundlage für Gerb- und Riechstoffe verwendet.

Einen Hinweis darauf, dass die unvollständige Verbrennung von Kraftstoffen eine Emissionsquelle für Butanal während PARADE darstellt, liefert der Messwert aus der Probe vom 31.08., mit einem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-39,8 \pm 0,6$  ‰. In gleicher Probe zeigten bereits Toluol und m/p-Xylol die tiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Die tiefen Messwerte deuten auf frische Emissionen dieser VOC hin. Eine Rückwärtstrajektorie, welche zur Probennahmezeit am Kleinen Feldberg endet, weist einen Verlauf der Luftmassen über die nördlich und östlich vom Kleinen Feldberg gelegenen Waldgebiete auf (Anhang P). Der Ursprung von Butanal, Toluol und m/p-Xylol wird im Allgemeinen jedoch nicht biogenen Quellen zugeordnet. Alle drei VOC sind größtenteils Produkte aus der unvollständigen Verbrennung von Kraftstoffen (vgl. z. B. Kapitel 6.7.2). Der letzte Teil der Trajektorie (~ eine Stunde) zeigt einen Transportweg der Luftmassen von Norden nach Süden an. Dies stimmt ebenso mit der zum Probennahmezeitpunkt gemessenen Windrichtung überein ( $10^\circ$ ). In dieser Richtung liegt, in einer Entfernung von rund 300 Metern vom Probenahmeort, die Landstrasse L3024 sowie der Parkplatz Kleiner Feldberg (780 - 800 m ü. NN). Daher wird vermutet, dass Butanal, Toluol und m/p-Xylol in der Probe vom 31.08. um 11:12 Uhr größtenteils aus Kfz-Abgasen stammt. Die gemessenen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der drei VOC (Butanal:  $-39,8 \pm 0,6$  ‰; Toluol:  $-29,7 \pm 0,8$  ‰; m/p-Xylol:  $-35,8 \pm 0,8$  ‰) stellen demnach  $\delta^{13}\text{C}$ -Quellwerte aus Kfz-Abgasen dar. Die photochemische Alterung der VOC ist zu vernachlässigen. Die Windgeschwindigkeit zum Probennahmezeitpunkt betrug 0,8 m/s, sodass die Transportzeit vom Parkplatz /

Landstrasse bis zum Probennahmeort rund 6 Minuten betrug. Atmosphärische Lebenszeiten von Butanal werden, unter der Annahme eines zwölf stündigen OH Tagesmittelwertes von  $2 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>, mit 5,9 Stunden angegeben (Atkinson, 2000).

## 6.8 Zusammenfassung der Messergebnisse

Im Rahmen der Messkampagne PARADE wurden die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von 19 VOC mittels GC-C-IRMS bestimmt. Die VOC stammen aus Luftproben, welche am Kleinen Feldberg über einen Zeitraum von 26 Tagen gesammelt wurden. Für Methanol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol, o-Xylol, Butanal und n-Pentanal wurden, unter Zuhilfenahme des photochemischen Alters, Emissionsquellen bestimmt und charakterisiert.

Die ermittelten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden, sofern vorhanden, mit bereits existierenden Studien verglichen. Es zeigte sich, dass die Messergebnisse von Methanol, Toluol, m/p-Xylol und Ethylbenzol sich im Allgemeinen mit den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten aus anderen Studien decken. Für n-Pentanal wurden durchschnittlich höhere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte festgestellt, als die bisher einzig in der Literatur angegebenen Werte von Spahn (2010). Gleiches gilt für den mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Butanal. Dieser liegt für die Messergebnisse von PARADE bei  $-33,4 \pm 2,0$  ‰, während Linke (2012) bei Probensammlungen über urbanen und ruralen Gebieten Spaniens einen Wert von  $-39,5 \pm 3,2$  ‰ ermittelte. Die unterschiedlichen Messergebnisse können aufgrund verschiedener Emissionsquellen entstehen. Die Ergebnisse zeigen an dieser Stelle, dass VOC-Quellen bisher nicht ausreichend charakterisiert sind.

Unter Zuhilfenahme des photochemischen Alters konnten die Emissionsquellen der untersuchten VOC bestimmt werden. Das mittlere photochemische Alter für Methanol wurde mit  $45,6 \pm 28,1$  Stunden bestimmt. Dieses Ergebnis liegt deutlich unter den bekannten Studienwerten, welche die Lebensdauer von Methanol in der Atmosphäre beschreiben ( $\sim 16$  Tage; Apel et al., 2008). Begründet liegt dies in der Nähe des Probennahmeortes zu Methanol Emissionsquellen. Als Emissionsquelle wird die starke

Bewaldung der Umgebung des Sammelstandortes angenommen. Der Vergleich des photochemischen Alters von Toluol, o-Xylol und Ethylbenzol aus sechs Einzelproben zeigt, dass die drei Substanzen, in diesen Proben, nicht aus einer gleichgearteten Quelle emittiert wurden. Es wird angenommen, dass die VOC aus einer Vielzahl von Quellen mit unterschiedlicher VOC Zusammensetzung stammen. White et al. (2009) weisen einen wesentlichen Beitrag von biogenen Quellen zum atmosphärischen Toluol in der Sommerzeit nach, sodass das analysierte Toluol auch biogene Anteile enthalten kann. Durch eine Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von o-Xylol und m/p-Xylol konnte gezeigt werden, dass die Xylole aus den gleichen Quellen emittiert wurden. Die vorherrschende Windrichtung zum Zeitpunkt der Probennahme sowie die berechneten Rückwärtstrajektorien zeigen, dass die analysierten Luftmassen meist einen Transportweg über zahlreiche Waldgebiete und die Naturschutzgebiete Taunus, Rhein-Taunus und Nassau aufweisen. Die in der Umgebung liegenden Industriegebiete des Rhein-Main-Gebiets liegen daher selten im Einströmungsbereich der analysierten Luftmassen. Dies lässt auf biogene Emissionsquellen für n-Pentanal, in den analysierten Proben, schließen.

Durch eine Verknüpfung des photochemischen Alters mit berechneten Rückwärtstrajektorien, konnten die Quellregionen für Toluol, m/p-Xylol und o-Xylol detaillierter bestimmt werden. Als Hauptquellregion der Xylole wurden in den Luftproben vom 28.8. (14:15 Uhr), 06.09. (14:15 Uhr), 08.09. (9:15 Uhr) und 09.09. (9:20 Uhr) städtische Gebiete in der nördlichen und zentralen Region Frankreichs bestimmt. Die Messergebnisse zeigen weiterhin, dass die Hauptemissionsquelle von Toluol in den Proben vom 05.09. (11:52) und 06.09. (8:48) der Großraum Paris ist.

In der Probe vom 31.08. um 11:12 wurden die tiefsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Toluol, m/p-Xylol und Butanal gemessen. Anhand einer Rückwärtstrajektorie und der Windrichtung zum Probennahmezeitpunkt, konnten den VOC die Abgase von Kfz als Quelle zugeordnet werden. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte liegen bei  $-29,7 \pm 0,8 \text{ ‰}$  (Toluol),  $-35,8 \pm 0,8 \text{ ‰}$  (m/p-Xylol) und  $-39,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$  (Butanal).

## Kapitel 7

### 7 Zusammenfassung

Zur Untersuchung von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärischen VOC, wurde der Luftprobensammler MIRAH charakterisiert. Die während dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, dass eine Probensammlung mittels MIRAH und die anschließende Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte atmosphärischer VOC durchführbar ist. Der Nachweis einer störungsfreien Probensammlung zur Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurde für beta-Pinen, Butanal, Ethylbenzol, Hexan, Isopren, Methacrolein, Methanol, Nonan, Oktan, o-Xylol, n-Pentanal und Toluol erbracht. Für die genannten VOC wurde gezeigt, dass der analysierte  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer atmosphärischen Probe identisch mit dem  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert in der Atmosphäre, zum Zeitpunkt einer Probensammlung, ist. Eine störungsfreie Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte kann im Rahmen der nachstehend aufgeführten Messergebnisse erfolgen.

Durch einen Blanktest wurde gezeigt, dass Substanzen mit hohen Siedepunkten und einer polaren Verbindung (Alkohole, Ketone und Aldehyde), trotz eines Spülvorgangs mit reinem Stickstoffgas (4 L/min für 10 Minuten), nicht vollständig aus dem Probensammler entfernt werden können. Durch eine Korrektur können die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der betroffenen VOC bei einer atmosphärischen Messung verwendet werden (vgl. Kapitel 6.5). Des Weiteren wurde gezeigt, dass für die störungsfreie Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einiger VOC die Ozonmischungsverhältnisse der Probenluft von Bedeutung sind. Bei einem Ozonmischungsverhältnis von 80 ppbv in der Probenluft konnte eine Ozonolyse nicht vollständig verhindert werden und die normierten Peakflächen von alpha-Pinen, Isopren, Aceton und Acetaldehyd wurden beeinflusst. Bei 38 ppbv Ozon in der Probenluft zeigte sich keine signifikante Beeinflussung der Peakflächen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von alpha-Pinen und Isopren. Außerdem wurde gezeigt, dass die Lagerdauer der Probenluft berücksichtigt werden muss. Eine wesentliche Veränderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte durch die Lagerung der Probenluft in den Sammelbehältern ist jedoch erst nach rund einem Monat messbar. Die maximal festgestellten Driften der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wurden für Toluol ( $0,014 \pm 0,003$  ‰ pro Tag), Butanal ( $-0,016 \pm 0,002$  ‰ pro Tag) und m-Xylol

( $0,015 \pm 0,004$  ‰ pro Tag) gemessen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde des Weiteren das verwendete Sammel- und Analyseverfahren zur Bestimmung von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in VOC ausgebaut. In den Probenbehältern konnte die Substanzmenge, von insbesondere polaren VOC mit hohen Siedepunkten, in der Gasphase erhöht werden. Zu diesem Zweck wurden die Probenbehälter, vor der Probenanreicherung im TDS, beheizt. Das Heizen ( $90\text{ °C}$  für 30 Minuten) beeinflusst die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der VOC nicht. Die Probenausbeute steigerte sich bei den durchgeführten Versuchen im Mittel um  $\sim 20\%$  für Alkohole und Ketone. Zur Reduzierung der Ozonmischungsverhältnisse in der Probenluft wurde ein Katalysator aus einem beheizten Edelstahlrohr und Edelstahlkapillaren konstruiert. Das Edelstahlrohr wird als Teil der Einlassleitung verwendet und hat keinen Einfluss auf die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte. Das Ozonmischungsverhältnis einer Außenluftprobe konnte, bei einer Temperatur des Edelstahlrohres von  $95\text{ °C}$  und einem MIRA-Sammelfluss von  $3,5\text{ L/min}$ , um  $90 \pm 0,6\%$  reduziert werden.

Während der Feldmesskampagne PARADE wurden im Zeitraum vom 15.08.2011 bis zum 09.09.2011 insgesamt 82 Luftproben am Kleinen Feldberg in Deutschland gesammelt. Die Luftproben wurden im Labor mittels GC-C-IRMS analysiert und die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für 19 VOC bestimmt. Die Ergebnisse stellen die ersten flächendeckenden Studien zu Messungen von  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten von VOC in der Atmosphäre über einen Zeitraum von rund einem Monat dar. Die im Detail diskutierten Messergebnisse von Methanol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol überschneiden sich mit den Wertebereichen aus bekannten Studien, während für Butanal ( $-33,4 \pm 2,0\text{ ‰}$ ) und n-Pentanal ( $-31,5 \pm 2,5\text{ ‰}$ ) größere  $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte bestimmt wurden, als bisher bekannt waren.

Die Messergebnisse der Feldmesskampagne wurden zur Diskussion von Emissionsquellen von VOC genutzt. Zu diesem Zweck wurde das photochemische Alter der VOC bestimmt. Hierdurch konnten allgemein biogene Quellen für Methanol bestimmt werden. Ein Vergleich des photochemischen Alters von Toluol, o-Xylol und Ethylbenzol zeigt, in 6 untersuchten Proben, dass die Substanzen nicht aus gleichgearteten Quellen sondern aus einer Vielzahl von Quellen mit unterschiedlicher Zusammensetzung von Toluol, o-Xylol und Ethylbenzol stammen. Die Quellen für o-Xylol und m/p-Xylol sind identisch. Dies wurde durch Gegenüberstellung des

berechneten atmosphärischen VOC Abbaus (vgl. Gleichung 1.4) mit den in der Praxis gewonnenen Messergebnissen gezeigt (Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte). Die Charakterisierung von Emissionsquellen durch Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte findet in dieser Arbeit erstmalig Anwendung.

In vier untersuchten Proben konnten für Toluol, m/p-Xylol und o-Xylol städtische Gebiete in den nördlichen und zentralen Gebieten Frankreichs als Quellregion bestimmt werden. In zwei weiteren Proben wurde der Großraum Paris als Hauptemissionsquelle für Toluol bestimmt. Zur Identifizierung der Quellregionen wurde das photochemische Alter der VOC in "frischen" vom Atlantik anströmenden Luftmassen, welche sich über die Quellregionen hinweg bewegten, bestimmt. Im Weiteren wurden die tiefsten Messwerte von Toluol ( $-29,7 \pm 0,8 \text{ ‰}$ ), m/p-Xylol ( $-35,8 \pm 0,8 \text{ ‰}$ ) und Butanal ( $-39,8 \pm 0,6 \text{ ‰}$ ) Kfz-Abgasen als Quelle zugeordnet.

Die Messergebnisse der Feldmesskampagne vertiefen den Einblick in die isotopische Zusammensetzung atmosphärischer VOC. Darüber hinaus wird das Verständnis der Verteilung von Spurengasen in der Atmosphäre erweitert und die Bedeutung des photochemischen Alters von VOC, zur Lokalisierung der Quellen von VOC, herausgestellt. Die Ergebnisse liefern außerdem Erkenntnisse über die Bedeutung atmosphärischer Mischprozesse für die Ausbreitung von VOC in der Atmosphäre.

## 8 Anhang

### Anhang A: Parameter der verwendeten GC-Methode.

INSTRUMENT CONTROL PARAMETERS: GC-MS-Instrument #1

C:\MSDCHEM\USERDATA\PARADE\METHODS\110510-P3.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 13.73	Cryo: On
2 4.00 216 12.10	Cryo fault: off
3 0.0(off)	Cryo timeout: 30.00 min (On)
Post temp: 0 'C	Quick cryo cool: off
Post time: 0.00 min	Ambient temp: 24 'C
Run time: 116.00 min	

#### FRONT INLET (CIS3)

Mode: Solvent Vent  
Initial temp: 250 'C (off)  
Pressure: 511.8 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: 119.42 min  
Total flow: 27.7 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

- Anhang -

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: 5.5 mL/min  
Initial time: 0.10 min  
# Rate Final flow Final time  
1 10.00 4.0 119.33  
2 0.0(off)  
Post flow: 4.1 mL/min  
Nominal init pressure: 512.0 kPa  
Average velocity: 35 cm/sec  
Inlet: Front Inlet  
Outlet: MSD  
Outlet pressure: 28.0 kPa

COLUMN 2

(not installed)

FRONT DETECTOR (FID)

Temperature: 250 'C (off)  
Hydrogen flow: 40.0 mL/min (off)  
Air flow: 450.0 mL/min (off)  
Mode: Constant makeup flow  
Makeup flow: 45.0 mL/min (off)  
Makeup Gas Type: Nitrogen  
Flame: off  
Electrometer: off  
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 1.00  
2 100.0 200.0 15.00  
3 100.0 25.0 65.00

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  
1 100.0 100.0 5.00  
2 100.0 400.0 25.00  
3 100.0 100.0 85.00

- Anhang -

---

AUX PRESSURE 5

Description: spülgas säule 2  
Gas Type: Helium  
Initial pressure: 50.0 kPa (on)  
Initial time: 57.00 min  
# Rate Final pres Final time  
1 100.0 10.0 62.43  
2 0.0(off)

VALVES

Valve 1 Switching off  
Description:  
valve 2 Switching on  
Description:  
valve 7 Switching off  
Description:

POST RUN

Post Time: 0.00 min

TIME TABLE

Time	Specifier
0.10	Valve 1:

Parameter & Setpoint  
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

- Anhang -

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

- Anhang -

**Anhang B:** Integrationsparameter des IRMS Signals.

Parameter	Wert	Parameter	Wert
exe_version	1,1	PkdWatDownThreshold	0
[Baseline]		PkdWatOperations	2
PeakZeroWidth	20	PkdWatWidth	0,06
PeakZeroOffset	30	SmoothMethod	0
PeakZeroType	1	SmoothWidth	3
BeamZeroWidth	30,3	SmoothPeakWidth	0
BeamZeroOffset	30,6	SmoothFactor	0
UseHorizontal	False	SmoothIterates	2
BeamZeroOrder	0	DoSmoothing	0
AllowIntensityCut	0	RelativeArea	0
BaselinePolyReject	1	AbsoluteArea	5000
BaselinePolyOrder	5	RelativeHeight	2
BaselineType	0	AbsoluteHeight	30000
UseOffsetRatio	True	ResponseThreshold	
ZeroPositionType	0	[ChromatogramStats]	
BkdTailReject	0	ChrStatPeakWidth	0,25
[Correction]		ChrStatNoiseLevel	500
ShiftType	NONE	ChrStatAutoNoise	0
IsoShiftOrder	1	[ReferencePeaks]	
IsoShiftReject	2	FlatPeakCriterion	5
[ChrIntegrate]		RelativeHeight	10
PkdMode	5	AbsoluteHeight	100000
PkdHalfWidth	2	Resolution	10
PkdBalance	10	Width	50
PkdShoulderThresh	0	ZeroOffset	20
PkdReduceTailing	100	ZeroWidth	10
PkdMaxReduceHeight	1	RefRatioOrder	0
PkdMinEdge	300	RejectStart	0,4
PkdShoulderDetect	0	RejectEnd	0,1
PkdSkim	99	MaxGroupSep	3000
PkdCentroidTop	80	[SampleWindow]	
PkdBaseWidth	0,75	UseFullRange	True
PkdBaseThresh	0	SmpWndEnd	0
PkdCenterMethod	0	SmpWndStart	0
PkdCentreMakeSticks	0	[AutoPeakID]	
PkdCentreStickType	0	FilterIDPeaks	False
PkdCentreWindow	0	UseAutoID	False
PkdWatThresh	0	ProbeLabel2	
PkdWatUpThreshold	0	ProbeNegWindow1	0
		ProbeNegWindow2	0
		ProbePosWindow1	0

**Anhang C:** Ozonabbau durch MIRAHA mit unbeheiztem Edelstahlrohr (Temperatur ~ 22 °C) und mit beheiztem Edelstahlrohr (83 °C).

Kalibrierpunkt O <sub>3</sub> [ppbv]	Edelstahlrohr (22°C)			Edelstahlrohr (83°C)		
	MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]			MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]		
39 ± 1	19 ± 2	9 ± 1				
81 ± 3	40 ± 3	18 ± 2				
160 ± 6	79 ± 6	44 ± 3				
241 ± 8	121 ± 8	78 ± 7				
391 ± 10	195 ± 10	133 ± 12				
472 ± 14	237 ± 14	170 ± 15				
646 ± 16	316 ± 16	235 ± 20				
764 ± 19	374 ± 19	296 ± 28				
344 ± 10	174 ± 9	120 ± 12				
0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0				
601 ± 16	300 ± 12	220 ± 21				
705 ± 18	350 ± 17	276 ± 26				

**Anhang D:** Ozonabbau durch MIRAHA und das modifizierte Edelstahlrohr, bei drei unterschiedlichen Rohrtemperaturen und vier unterschiedlichen Flussraten.

Rohrtemperatur 70 °C

Kalibrierpunkt O <sub>3</sub> [ppbv]	3,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	6,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	11,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	20 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]
79 ± 3	12 ± 2	18 ± 3	32 ± 2	43 ± 2
154 ± 4	28 ± 3	38 ± 4	72 ± 3	93 ± 6
238 ± 4	38 ± 6	66 ± 3	112 ± 8	151 ± 12
382 ± 8	67 ± 9	111 ± 11	188 ± 14	
549 ± 14	99 ± 12	163 ± 16		
744 ± 24	134 ± 15	220 ± 22	367 ± 24	

Rohrtemperatur 83 °C

Kalibrierpunkt O <sub>3</sub> [ppbv]	3,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	6,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	11,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	20 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]
79 ± 3	7 ± 2	12 ± 1	21 ± 1	32 ± 2
154 ± 4	16 ± 5	27 ± 3	51 ± 2	76 ± 3
238 ± 4	30 ± 6	46 ± 3	74 ± 4	132 ± 11
382 ± 8	49 ± 8	85 ± 13	119 ± 12	
549 ± 14	71 ± 11	127 ± 16		
744 ± 24	99 ± 16	178 ± 21		

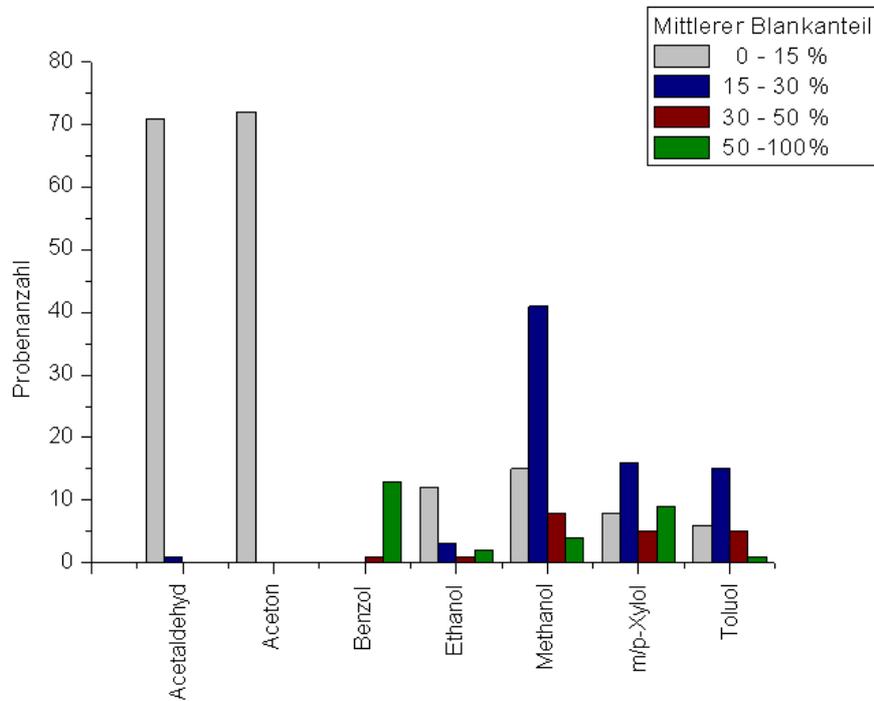
Rohrtemperatur 90 °C

Kalibrierpunkt O <sub>3</sub> [ppbv]	3,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	6,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	11,5 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]	20 l/min MIRAHA-Auslass O <sub>3</sub> [ppbv]
79 ± 3	4 ± 1	8 ± 2	17 ± 1	25 ± 1
154 ± 4	11 ± 2	19 ± 2	44 ± 2	72 ± 3
238 ± 4	18 ± 4	34 ± 4	61 ± 5	106 ± 3
382 ± 8	34 ± 7	64 ± 13	100 ± 11	
549 ± 14	51 ± 11	92 ± 14		
744 ± 24	81 ± 15	134 ± 23		

**Anhang E:** Alle Behälter wurden vor der Befüllung mit Probenluft mittels einer Standardprozedur gereinigt. Diese Prozedur umfasste das Spülen, Heizen und Evakuieren der Behälter.

Zuerst wurden alle Behälter mit synthetischer Luft (5.0) auf 10 Bar be-  
druckt. Die Luft wurde anschließend abgelassen und der Vorgang drei mal  
wiederholt. Hierdurch wurden die Behälter gespült. Anschließend wurde ein  
gesamtes Behältermodul (inkl. 12 Behälter) mit geöffneten Behälterventilen  
in einen Vakuumofen (BINDER GmbH, Deutschland) gestellt. Der Ofen  
wurde auf 70 °C geheizt und erzeugt gleichzeitig, durch kontinuierliches  
Absaugen der Ofeninnenluft mit einer Vakuumpumpe, einen Unterdruck.  
Die Behältermodule wurden ~ 20 Stunden beheizt. Im Anschluss wurde der  
Ofen mit Stickstoff (5.0) belüftet und das Modul aus dem Ofen entnommen.  
Zum Absaugen des Stickstoffs wurde nach dem Abkühlen des Moduls eine  
Vakuumpumpe (Pfeiffer Vacuum Technology AG, Deutschland) verwendet.  
Über diese wurden die Behälter auf einen Restdruck von rund  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar  
gebracht. Nach Erreichen des Zieldrucks wurden die Handventile geschlos-  
sen und die Behälter mit einer „Swagelok cap“ verschlossen.

**Anhang F:** Vergleich der mittleren, normierten Peakflächen des MIRA-Blanks mit den normierten Peakflächen der PARADE-Proben. Dargestellt ist der mittlere Blankanteil in den PARADE-Proben in Prozent.



**Anhang G:** Die in dieser Arbeit verwendeten Gasstandards stammen aus der Abfüllung eines externen Vertriebs bzw. wurden in einem selbstständigen Verfahren gemischt.

Zu den vertrieblich hergestellten Standards zählen ein CO<sub>2</sub> Referenzgasstandard (Air Liquide, Deutschland) und eine (O)VOC Gasmischung (Apel-Riemer Environmental Inc., USA). Der CO<sub>2</sub> Referenzgasstandard hat einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -25,8 ‰ bezüglich der VPDB-Skala. Air Liquide garantiert für den CO<sub>2</sub> Referenzgasstandard eine Genauigkeit von  $\pm 0,2$  ‰. Der (O)VOC Laborstandard beinhaltet insgesamt 38 flüchtige organische Verbindungen mit Mischungsverhältnissen im Bereich von 46,4 ppbv (n-Dodecan) bis hin zu 1015 ppbv (Methanol). Die Genauigkeit ist mit  $\pm 5$  ‰ von Apel Riemer angegeben.

Für die Messungen in Kapitel 5 wurden große Probenmengen benötigt. Ebenso muss das Isotopenverhältnis konstant über den Zeitraum einer Messreihe sein. Realisiert wurde dies durch eine Mischung des (O)VOC Laborstandards mit Stickstoff (5.0). Das Mischverhältnis betrug 1 Teil (O)VOC Laborstandard und 300 Teile Stickstoff. Abgefüllt und gelagert wurde diese Mischung in einer Stahldruckflasche. Driften der Mischungs- oder Isotopenverhältnisse in der Stahlflasche über einen längeren Zeitraum sind für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht von Bedeutung und wurden nicht überprüft. Vergleiche wurden nur innerhalb einer Messreihe angestellt.

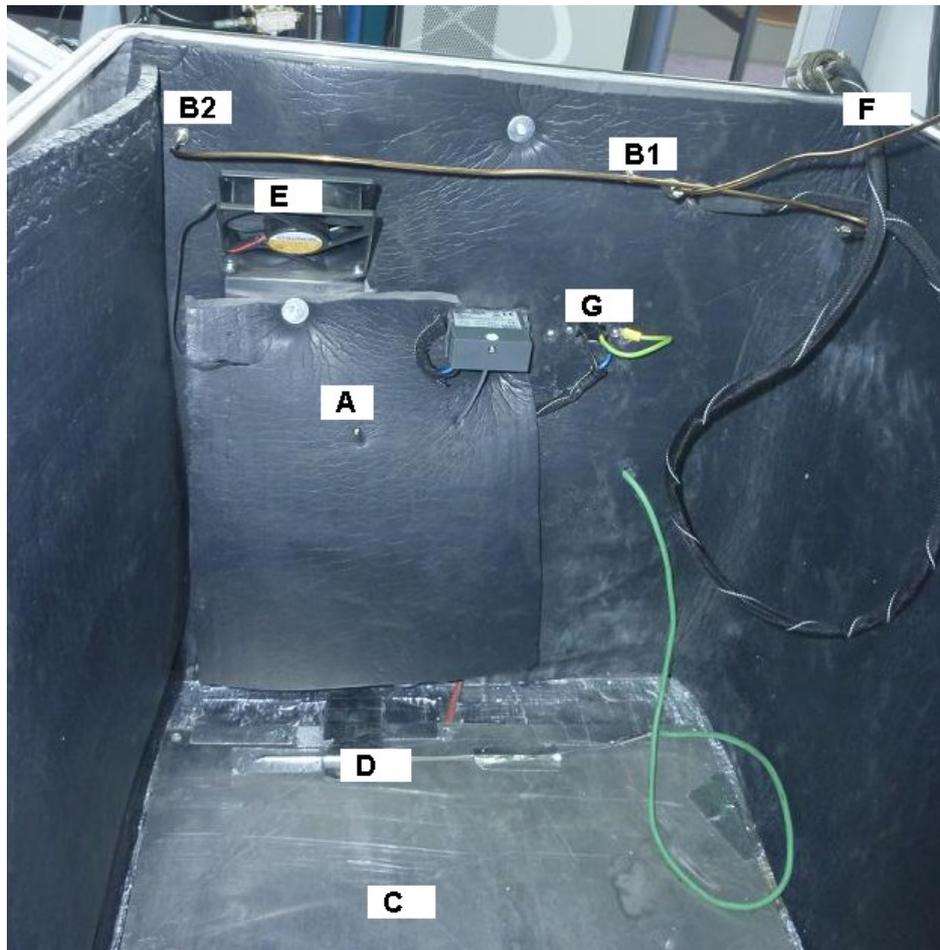
- Anhang -

Konzentration und Messunsicherheiten des (O)VOC Laborstandards von der Apell-Riemer Environmental Inc., USA.

OVOC-Multi-Component Calibration Mix  
Cylinder CC305097 (2000psi)  
June13, 2009

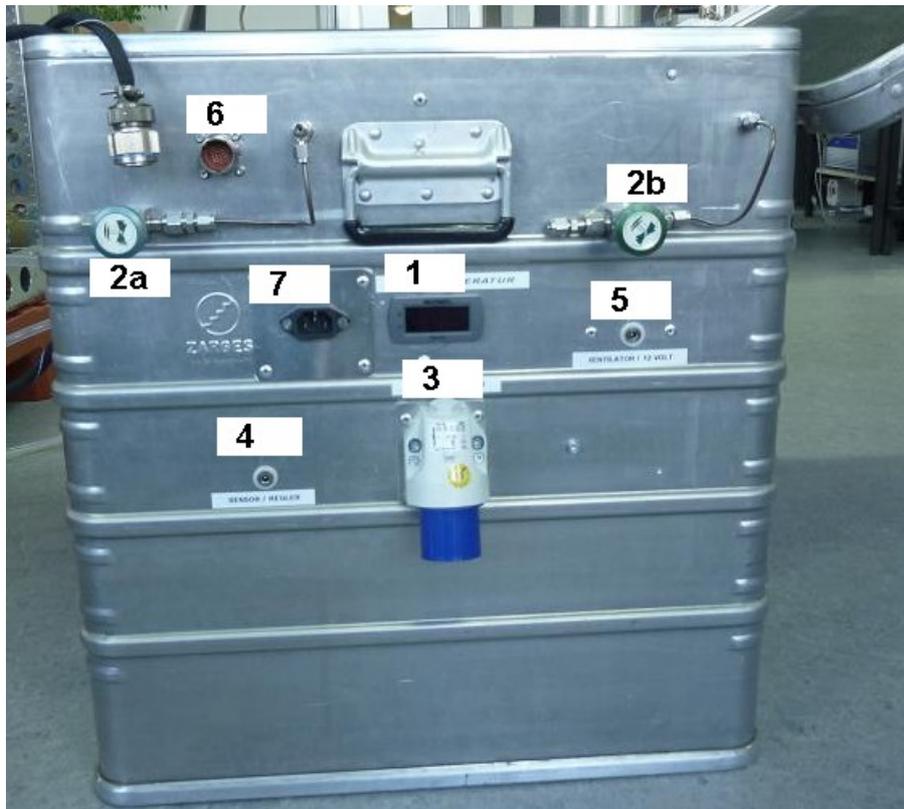
Compound	Concentration in ppbv	Uncertainty in %
Ethane	319	5
HFC-134a	79.1	5
Propane	192	5
Butane	131	5
Acetaldehyde	564	5
Methanol	1015	5
Pentane	110	5
Ethanol	404	5
Isoprene	133	5
Propanal	270	5
Acetone	265	5
2-Propanol	245	5
Hexane	93.9	5
Methacrolein	220	5
1-Propanol	248	5
Methyl Vinyl Ketone	204	5
Butanal	245	5
Methyl Ethyl Ketone	192	5
2-Butanol	174	5
2-Methyl-3-Buten-2-ol	216	5
Benzene	96.5	5
Heptane	79.1	5
1-Butanol	136	5
Pentanal	251	5
4-Methyl-2-Pentanone	126	5
Toluene	80.2	5
Octane	70.0	5
Hexanal	184	5
Ethylbenzene	71.0	5
m-Xylene	70.3	5
Nonane	60.3	5
alpha-Pinene	97.6	5
Propylbenzene	67.5	5
Decane	60.0	5
beta-Pinene	98.0	5
Benzaldehyde	198	5
Undecane	47.8	5
Dodecane	46.4	5

**Anhang H:** Innenansicht der Heizbox



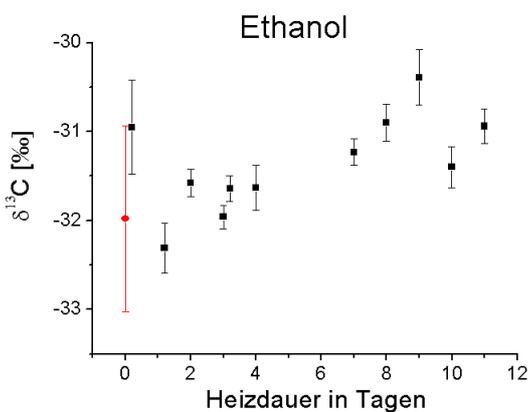
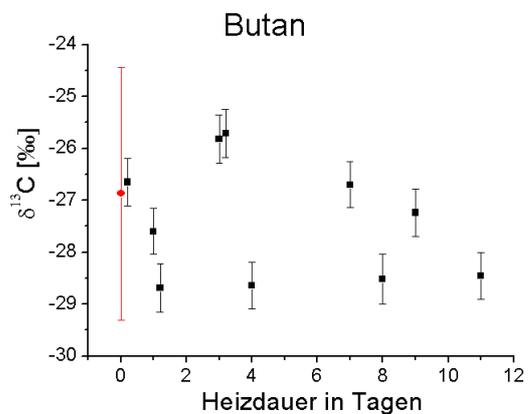
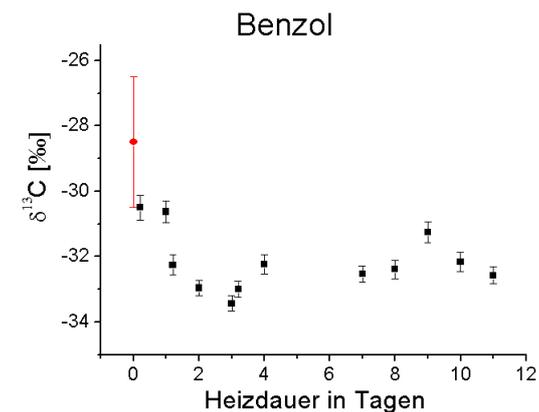
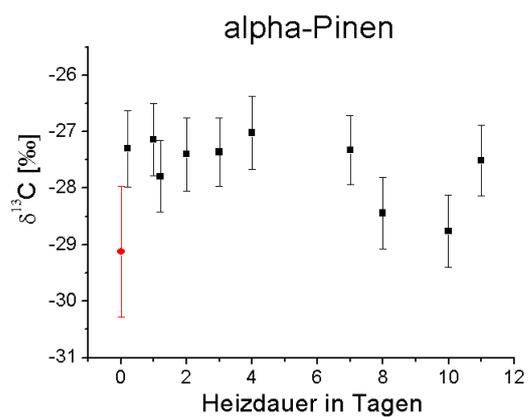
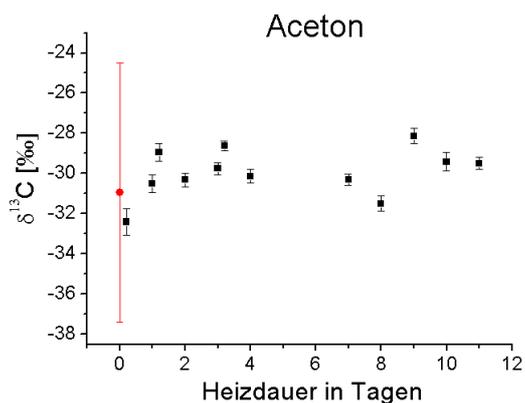
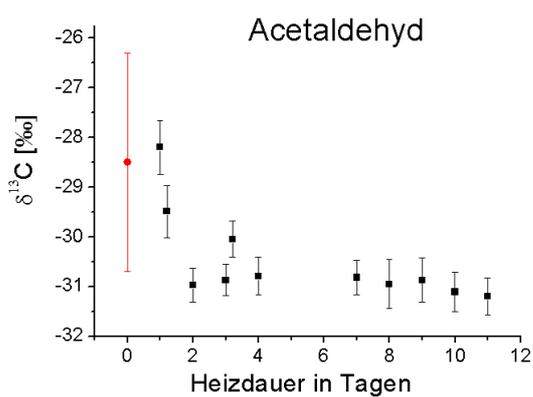
- A     Temperaturfühler (Luft)
- B1    Spül- und Analyseleitung
- B2    Spül- und Analyseleitung
- C     Heizmatte und Aluminium Deckplatte
- D     Temperatursensor
- E     Ventilator
- F     Verbindungskabel zum Schalten der Magnetventile
- G     Netzstecker

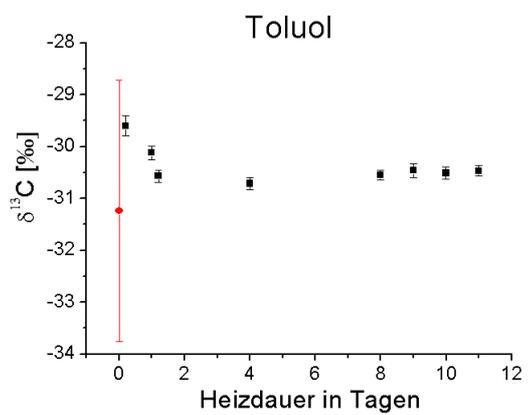
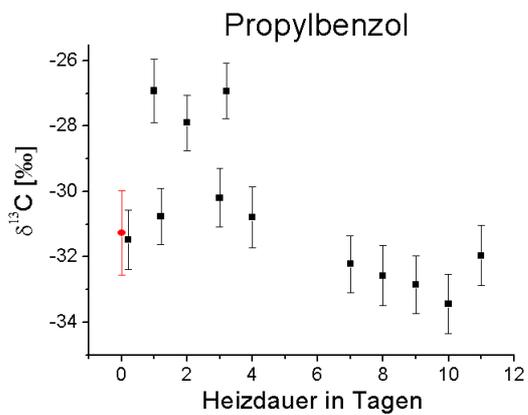
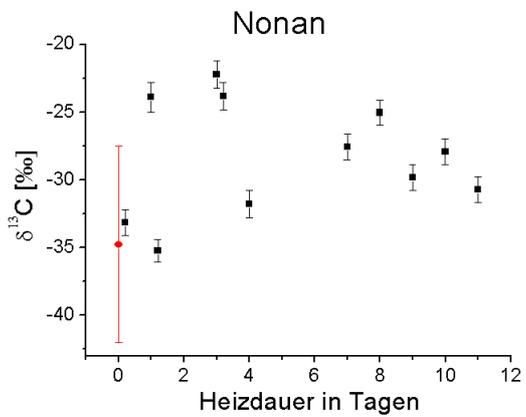
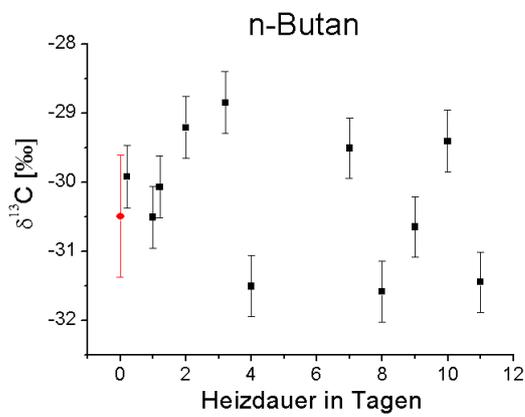
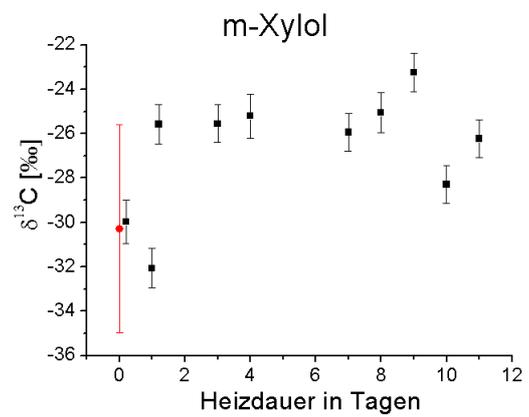
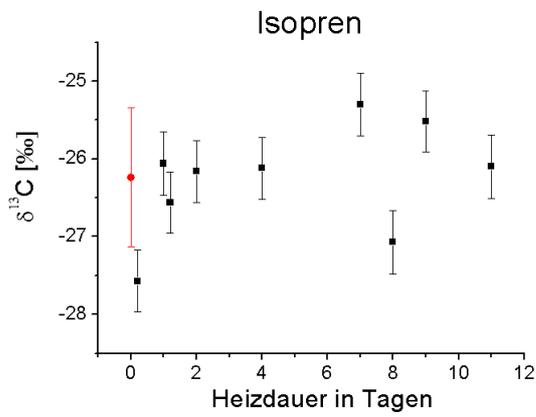
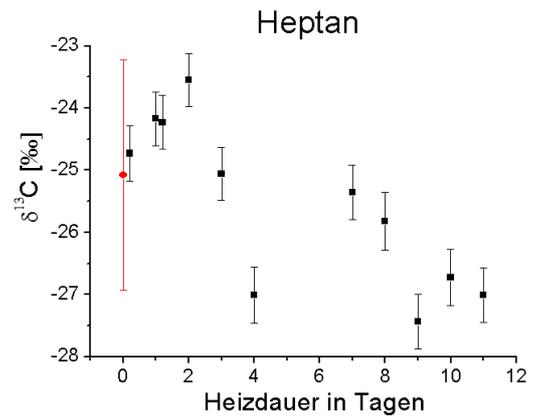
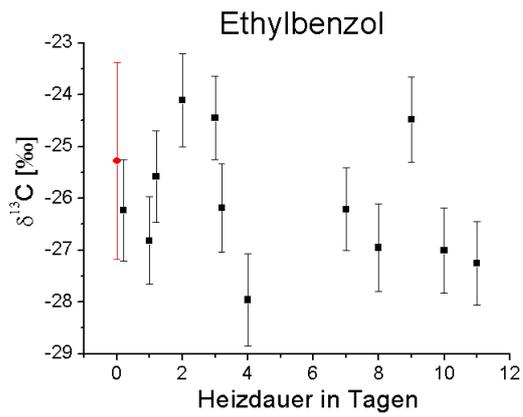
Außenansicht der Heizbox



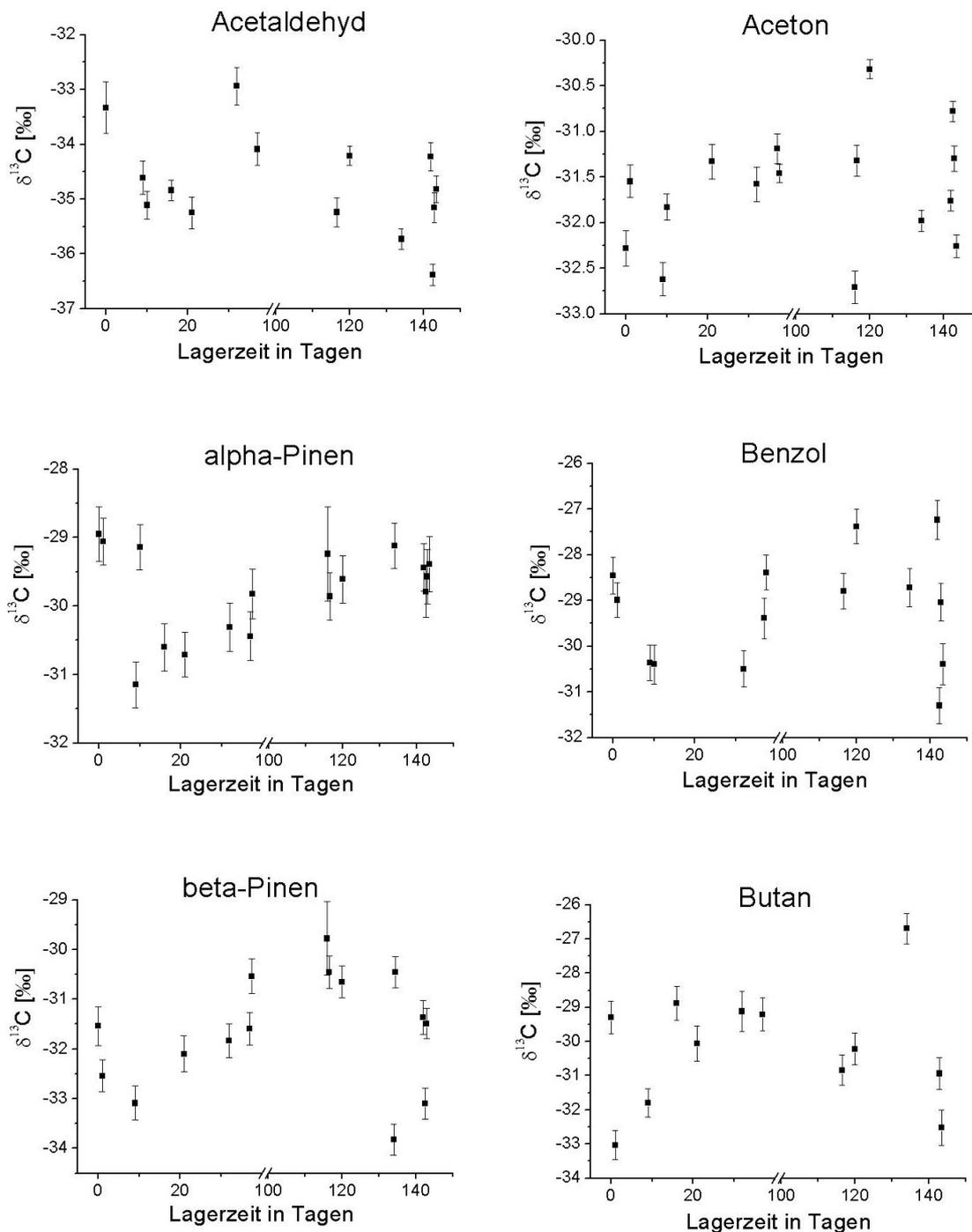
- 1 Temperaturanzeige (Innenluft)
- 2A Spül- und Analyseleitung
- 2B Spül- und Analyseleitung
- 3 Strom für Heizmatte
- 4 Temperatursensor (Heizmatte)
- 5 Ventilator (Strom)
- 6 Verbindungskabel zum Schalten der Magnetventile
- 7 Netzstecker

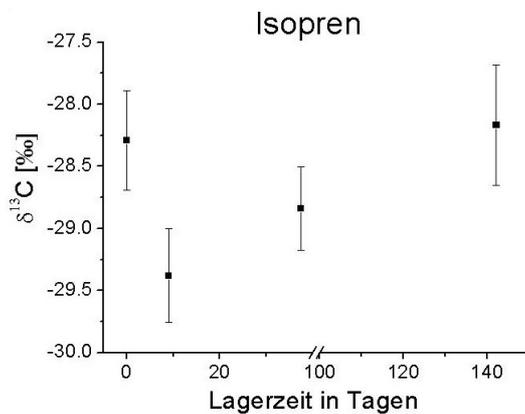
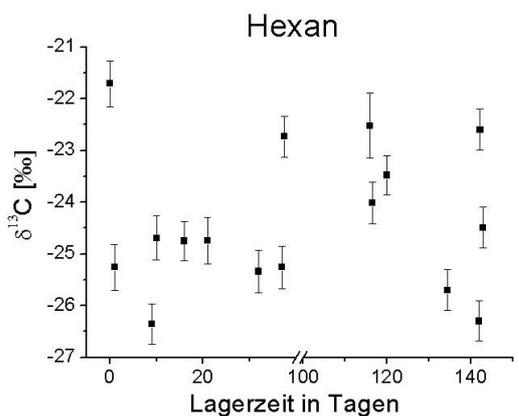
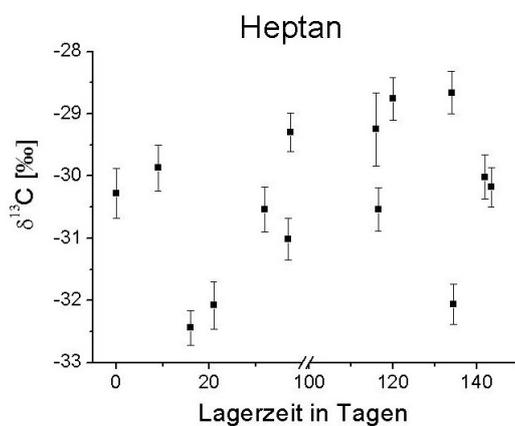
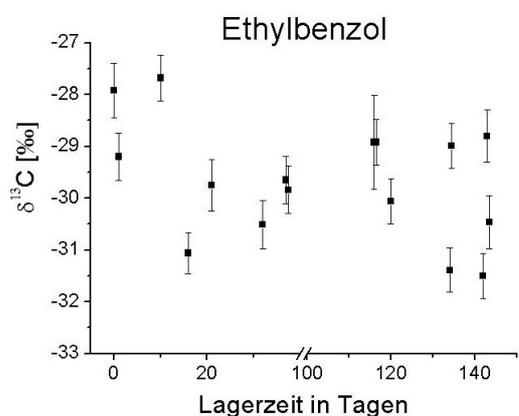
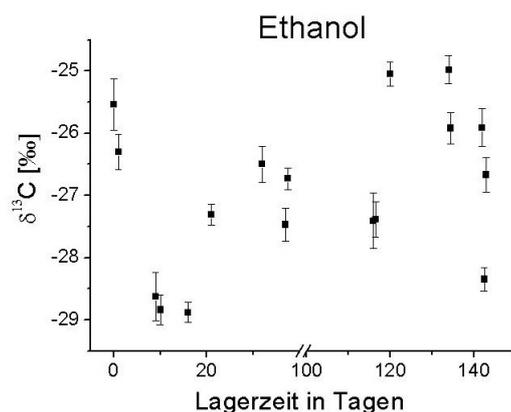
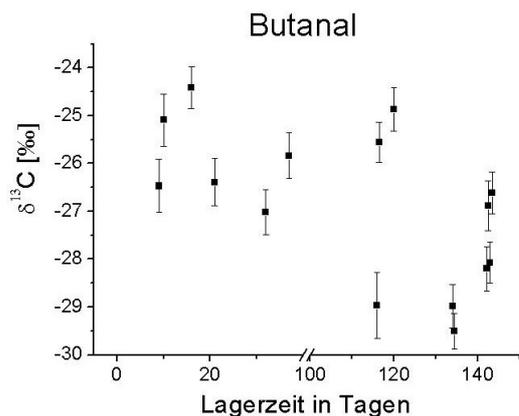
**Anhang I:** Ermittelte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einzelner VOC in Abhängigkeit von der Heizdauer. Geheizt wurde ein ganzes Modul mittels der Heizbox. Rot ist der Mittelwert sowie dessen Standardabweichung aus drei Messungen des verwendeten (O)VOC Standards aufgetragen.



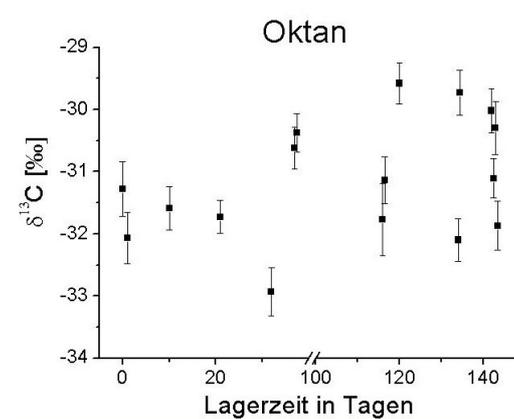
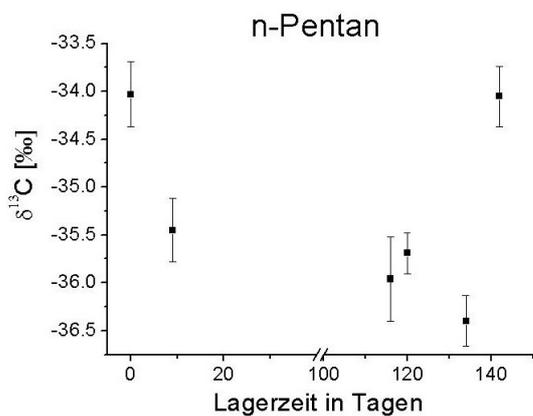
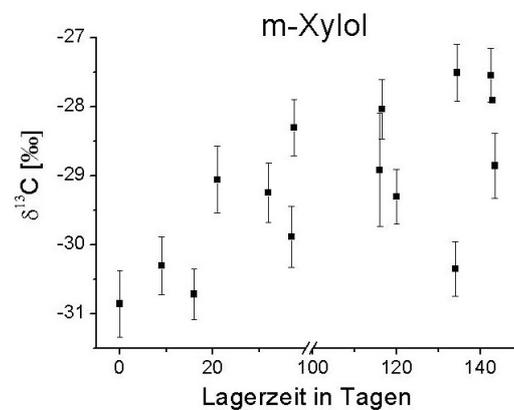
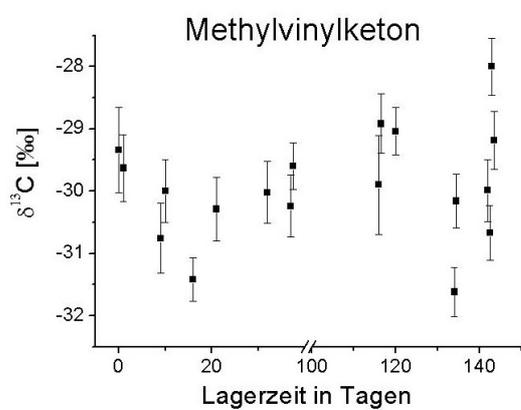
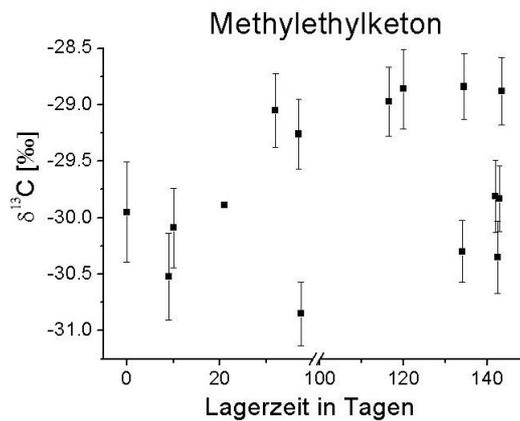
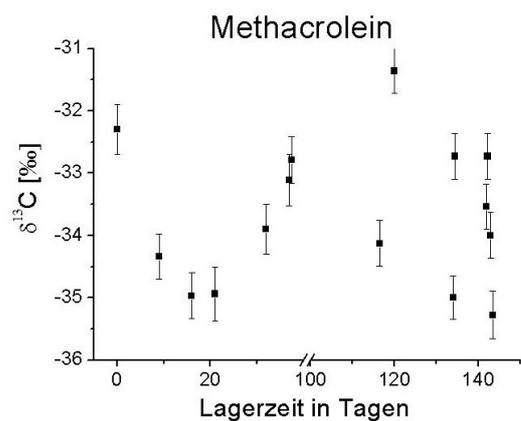


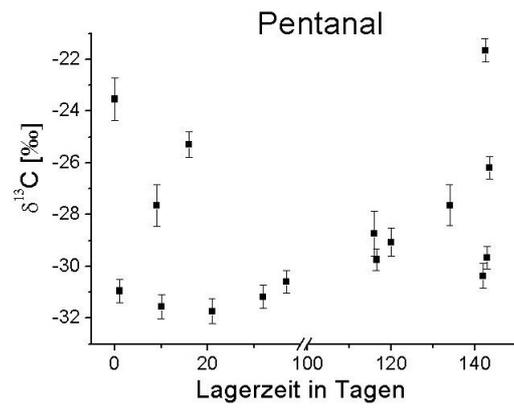
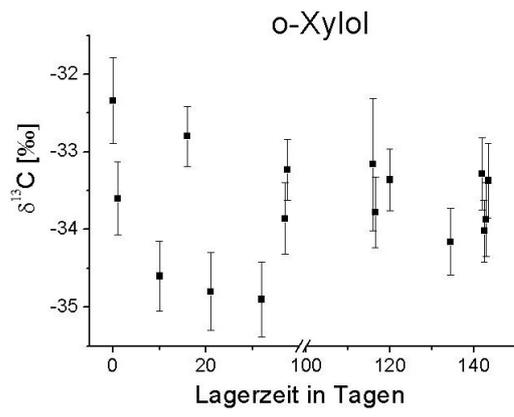
**Anhang J:** Ermittelte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einzelner VOC während der Lagerung der  
Sammelbehälter.





- Anhang -





**Anhang K:** Auf die Referenzgasfläche und das angereicherte Volumen normierte Peakflächen einzelner VOC, bei der Lagerung der Sammelbehälter. Angegeben ist die Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10<sup>-5</sup>. Zwischen den Tagen 37 und 116 wurde das Filament der Ionenquelle des IRMS ausgetauscht.

Lagerdauer [Tage]	Acetaldehyd	Aceton	alpha-Pinen	Benzol	beta-Pinen	Butan	Butanal	Ethanol	Ethylbenzol	Heptan
0	0,23	1,37	0,33	0,32	0,34	0,23	0,09	0,30	0,19	0,33
1	0,50	1,42	0,38	0,31	0,45	0,24	0,13	0,56	0,21	0,42
9	0,51	1,44	0,41	0,31	0,40	0,28	0,15	0,31	0,24	0,34
10	0,75	2,17	0,42	0,25	0,52	0,30	0,16	0,82	0,23	0,47
16	1,17	5,43	0,35		0,44	0,17	0,22	1,65	0,26	0,53
21	0,69	1,64	0,56	0,32	0,44	0,22	0,25	1,97	0,24	0,41
32	0,44	1,41	0,41	0,33	0,44	0,15	0,23	0,61	0,24	0,39
37	0,58	1,89	0,40	0,27	0,48	0,22	0,22	0,71	0,25	0,46
37		5,40	0,40	0,35	0,43	0,18		1,69	0,25	0,56
116	2,09	4,91	0,33		0,28		0,32	0,77	0,19	0,44
116	0,84	2,01	0,48	0,38	0,54	0,30	0,32	0,74	0,30	0,49
120	1,92	5,11	0,48	0,41	0,55	0,27	0,28	1,51	0,30	0,49
134	1,65	4,53	0,52	0,43	0,59	0,29	0,29	1,14	0,32	0,50
134	1,00	2,61	0,51	0,34	0,61	0,20	0,45	0,95	0,32	0,58
142	0,87	4,44	0,49	0,33	0,50	0,24	0,28	0,62	0,30	0,46
142	1,84						1,21	0,60		
142	1,63	4,63	0,42	0,38	0,64	0,25	0,22	1,73	0,31	0,42
143	0,84	3,02	0,38	0,35	0,63	0,28	0,33	0,80	0,24	0,58
143	1,04	3,80	0,37	0,30	0,54	0,23	0,33	1,30	0,24	0,61

Lagerdauer [Tage]	Hexan	Isopren	Methacrolein	Methylethylketon	Methylvinylketon	m/p-Xylol	n-Pentan	Oktan	o-Xylol	Pentanal	Toluol
0	0,26	0,33	0,31	0,26	0,11	0,23	0,44	0,27	0,17	0,08	0,25
1	0,23		0,31	0,31	0,16	0,26		0,26	0,20	0,21	0,27
9	0,31	0,33	0,36	0,32	0,15	0,27	0,43	0,31	0,20	0,07	0,29
10	0,26		0,33	0,38	0,18	0,29		0,39	0,23	0,22	0,32
16	0,29		0,31	0,76	0,34	0,30		0,62	0,27	0,18	0,30
21	0,30		0,33		0,22	0,25		0,84	0,24	0,26	0,30
32	0,31		0,33	0,48	0,21	0,28		0,34	0,23	0,27	0,32
37	0,30		0,30	0,53	0,21	0,27		0,45	0,24	0,26	0,28
37	0,33	0,45	0,36	0,66	0,36	0,32		0,54	0,33		0,31
116	0,39				0,24	0,23	0,79	0,45	0,21	0,21	0,34
116	0,36		0,43	0,62	0,25	0,32		0,40	0,28	0,33	0,34
120	0,38		0,44	0,46	0,40	0,36	1,27	0,52	0,36	0,19	0,34
134	0,40		0,46	0,77	0,38	0,37	0,82	0,50	0,33	0,09	0,36
134	0,38		0,44	0,71	0,32	0,36		0,45	0,32	0,42	0,37
142	0,39	0,39	0,45	0,57	0,24	0,34	0,59	0,45	0,27	0,26	0,35
142	1,65	1,10	1,95	0,00							
142				0,59	0,31	0,40		0,60	0,38	0,29	
143	0,39		0,44	0,71	0,29			0,34	0,27	0,31	0,38
143	0,40		0,42	0,70	0,28	0,28		0,39	0,27	0,34	0,32

- Anhang -

**Anhang L:** Überblick über die Probennahme während der Messkampagne PARADE.

Angegeben ist jeweils der Startpunkt einer Probensammlung (Zeit) und meteorologische Daten zum Sammelzeitpunkt. Die meteorologischen Daten stellen einen Mittelwert aus einer Messreihe von 30 Minuten dar und stammen vom hessischen Landesamt für Umwelt und Geologie.

Probe [#]	Datum	Zeit [GMT]	T [°C]	RH in %	Wind [°]	Wind [m/s]
1	16.08.11	10:05:00	15,6	69	199	1,1
2	16.08.11	12:23:00	16,8	69	292	0,8
3	16.08.11	17:09:00	16,6	64	319	0,8
4	17.08.11	11:11:00	19,5	61	225	1,5
5	17.08.11	12:30:00	19,4	59	189	1,1
6	17.08.11	15:20:00	20,4	56	135	1,3
7	17.08.11	17:21:00	18,1	62	111	1,3
8	18.08.11	09:22:00	21,4	62	177	1,4
9	18.08.11	11:49:00	23,3	59	233	2,4
10	18.08.11	15:56:00	23,6	62	184	3
11	18.08.11	20:02:00	19,9	70	196	3,8
12	19.08.11	08:55:00	18,7	76	263	3
13	19.08.11	12:35:00	13,4	100	306	4,2
14	19.08.11	15:22:00	14,5	88	308	3,1
15	20.08.11	09:39:00	17,1	61	226	1,6
16	20.08.11	11:52:00	19,5	50	187	1,9
17	20.08.11	14:00:00	20,8	45	173	1,8
18	20.08.11	16:02:00	21,1	40	190	1,6
19	21.08.11	09:14:00	17,7	93	257	2,6
20	21.08.11	12:06:00	16,8	94	184	4,4
21	21.08.11	16:28:00	21,3	71	207	3,6
22	21.08.11	18:02:00	19,4	89	213	3,4
23	22.08.11	09:22:00	19,7	71	227	0,6
24	22.08.11	14:34:00	23,4	63	13	2,2
25	22.08.11	17:06:00	21,6	61	75	3
26	23.08.11	08:45:00	20,8	74	193	4,2
27	23.08.11	12:25:00	24,2	60	212	3,8
28	23.08.11	14:16:00	27,2	49	201	3,5
29	23.08.11	17:02:00	24,9	50	233	3,3
30	24.08.11	09:41:00	20,5	74	190	2,1
31	24.08.11	17:12:00	14,9	100	307	2,8
32	25.08.11	09:10:00	17,4	85	172	2,7
33	25.08.11	11:32:00	18,2	77	153	2
34	25.08.11	14:22:00	19,9	71	172	3,1
35	26.08.11	09:02:00	22,6	72	134	2,8
36	26.08.11	11:02:00	23,7	66	151	4
37	27.08.11	14:49:00	10,5	100	246	3
38	27.08.11	17:22:00	9,5	100	239	3,2
39	28.08.11	11:46:00	11,2	82	217	3,2

- Anhang -

---

Probe [#]	Datum	Zeit [GMT]	T [°C]	RH in %	Wind [°]	Wind [m/s]
40	28.08.11	14:15:00	11,3	82	258	2
41	28.08.11	16:01:00	12,6	74	232	2,3
42	28.08.11	17:50:00	10,6	81	254	2
43	29.08.11	08:55:00	11,5	68	274	2,8
44	29.08.11	12:11:00	13	58	271	2,9
45	29.08.11	15:22:00	12,1	64	278	2,2
46	30.08.11	09:22:00	12,2	60	283	1,9
47	30.08.11	11:46:00	12,9	56	289	1,3
48	30.08.11	14:21:00	14,7	50	280	1,5
49	30.08.11	16:16:00	13,1	55	329	1,1
50	31.08.11	11:12:00	12,7	67	10	0,8
51	31.08.11	13:05:00	13,5	64	352	0,7
52	31.08.11	15:12:00	15,8	55	320	1,4
53	31.08.11	17:39:00	12,7	61	327	0,7
54	01.09.11	09:22:00	14,9	64	298	0,6
55	01.09.11	14:34:00	18,6	53	299	1,1
56	01.09.11	16:41:00	18,4	52	149	0,5
57	02.09.11	11:07:00	20,1	55	140	1,4
58	02.09.11	12:51:00	20,5	54	155	1,7
59	02.09.11	15:57:00	20,8	57	187	1,4
60	03.09.11	11:45:00	22,6	62	180	1,9
61	03.09.11	14:09:00	23,3	57	122	1,7
62	03.09.11	16:12:00	23,3	54	158	1,8
63	04.09.11	08:49:00	16	100	201	2,8
64	04.09.11	16:52:00	15,9	100	232	2,6
65	05.09.11	09:15:00	12,5	72	263	2,6
66	05.09.11	11:42:00	13,8	67	254	2,9
67	05.09.11	11:52:00	13,8	68	250	2,4
68	05.09.11	15:39:00	11,7	85	274	2
69	05.09.11	17:29:00	11,3	68	263	2,8
70	06.09.11	08:48:00	10,4	84	223	5,2
71	06.09.11	11:36:00	13,1	69	227	6,3
72	06.09.11	14:15:00	15,2	60	228	5,4
73	07.09.11	12:02:00	12,6	67	269	3,7
74	07.09.11	14:00:00	10,8	76	268	2,5
75	07.09.11	17:29:00	9,9	77	267	2,8
76	08.09.11	09:15:00	8	100	267	3,4
77	08.09.11	11:09:00	9,6	94	258	3,7
78	08.09.11	15:10:00	9,7	90	260	3
79	08.09.11	17:27:00	9,3	96	272	3,3
80	09.09.11	09:20:00	12,8	100	260	1,9
81	09.09.11	10:00:00	13,2	100	264	2
82	09.09.11	10:30:00	13,3	100	266	1,8

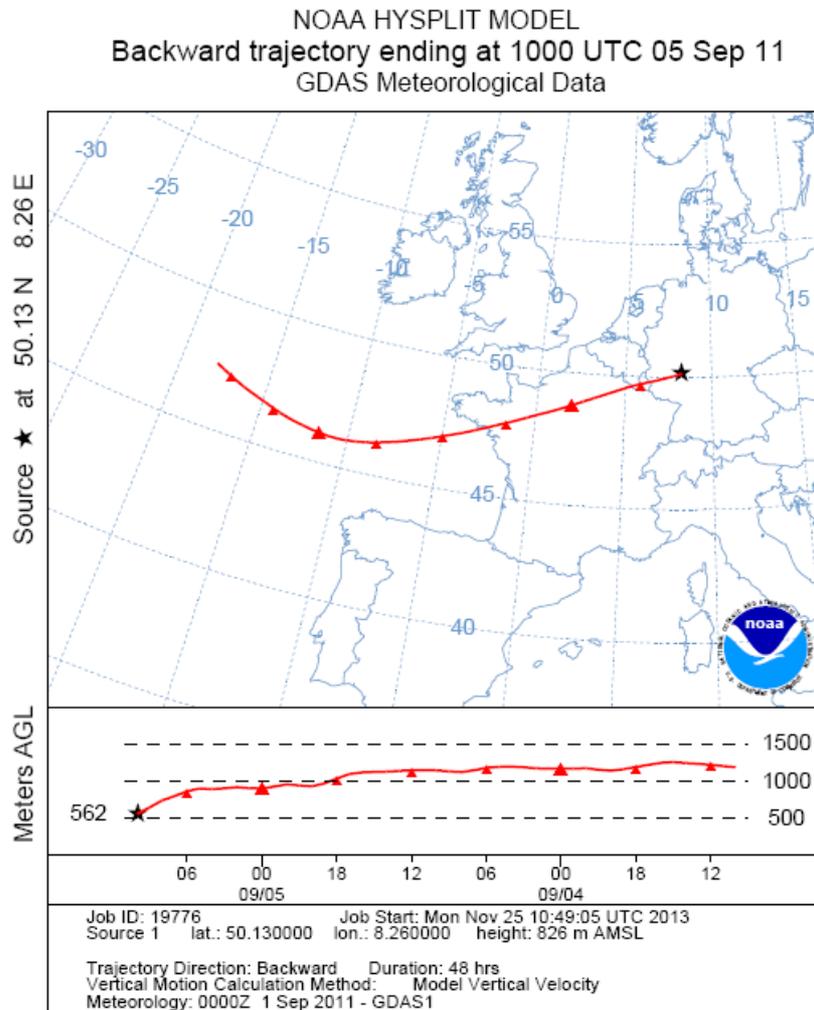
**Anhang M:** Messergebnisse der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der diskutierten Substanzen von PARADE.

#	Methanol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol	n-Pentanal	n-Butanal
1		-26,7 ± 1,1	-30,4 ± 0,8	-28,6 ± 1,2	-31,0 ± 1,6	-19,8 ± 1,5	-27,9 ± 0,7
2	-47,2 ± 0,4	-23,9 ± 1,1	-30,5 ± 0,7	-28,3 ± 0,3	-32,4 ± 1,8	-31,7 ± 0,8	-32,6 ± 0,5
3	-42,8 ± 0,5		-29,4 ± 0,6	-26,6 ± 1,0	-29,7 ± 1,1	-34,0 ± 0,8	-32,0 ± 0,7
4	-43,9 ± 0,5		-28,3 ± 0,8	-26,8 ± 0,4			-29,3 ± 0,7
5	-43,9 ± 0,5	-22,4 ± 1,2	-27,8 ± 0,8	-25,1 ± 1,2	-21,2 ± 1,1	-35,4 ± 0,9	-32,6 ± 0,8
6	-47,5 ± 0,6		-29,2 ± 0,8	-22,9 ± 1,2	-33,7 ± 1,5	-31,4 ± 1,3	-31,1 ± 1,0
7	-43,7 ± 0,5	-25,6 ± 1,2	-29,4 ± 0,9	-27,8 ± 1,3	-29,8 ± 1,6	-31,4 ± 0,9	-34,9 ± 0,7
8	-45,2 ± 0,4	-27,1 ± 1,1	-29,8 ± 0,6	-28,7 ± 0,9		-32,4 ± 0,8	-32,8 ± 0,6
9	-46,5 ± 0,6	-26,7 ± 1,3	-29,7 ± 0,4	-29,8 ± 0,4		-28,6 ± 1,2	-30,9 ± 0,9
10	-41,5 ± 0,7	-27,3 ± 0,8	-26,6 ± 0,6			-33,1 ± 0,7	-30,1 ± 0,5
11	-44,1 ± 0,6		-29,0 ± 0,4	-28,7 ± 0,7	-28,4 ± 0,8	-30,0 ± 0,7	-33,5 ± 0,4
12	-40,4 ± 0,6	-27,7 ± 1,0	-28,3 ± 0,6	-26,5 ± 0,9		-32,1 ± 0,7	-34,0 ± 0,4
13	-39,3 ± 0,7	-27,6 ± 0,6	-31,0 ± 0,6	-28,7 ± 1,0	-27,5 ± 1,1	-25,8 ± 0,8	-34,0 ± 0,5
14	-39,0 ± 0,6	-29,7 ± 0,8	-30,6 ± 0,7	-26,5 ± 1,0		-32,2 ± 0,8	-34,1 ± 0,5
15	-43,7 ± 0,5	-28,0 ± 0,9	-30,2 ± 0,6	-26,8 ± 0,9		-30,5 ± 0,6	-33,4 ± 0,4
16	-43,4 ± 0,5		-28,4 ± 0,8	-27,2 ± 1,2		-29,0 ± 0,8	-34,0 ± 0,5
17	-43,1 ± 0,6	-28,0 ± 1,1	-29,7 ± 0,9			-29,8 ± 0,9	-33,5 ± 0,5
18	-43,6 ± 0,7	-28,0 ± 1,0	-27,7 ± 0,9			-30,5 ± 0,3	-30,9 ± 0,5
19	-42,2 ± 0,2		-28,1 ± 0,9	-25,3 ± 1,3		-33,8 ± 0,9	-32,0 ± 0,6
20	-42,6 ± 0,3		-18,2 ± 0,4			-36,1 ± 0,8	-35,8 ± 0,5
21	-42,8 ± 0,9						
22	-40,9 ± 0,7	-27,9 ± 1,3	-31,4 ± 1,1	-19,2 ± 1,6		-32,0 ± 1,2	-31,6 ± 0,6
23	-39,5 ± 0,9						-33,6 ± 1,0
24							-31,8 ± 1,5
25	-40,3 ± 0,5		-29,5 ± 1,0			-32,9 ± 0,9	-34,1 ± 0,5

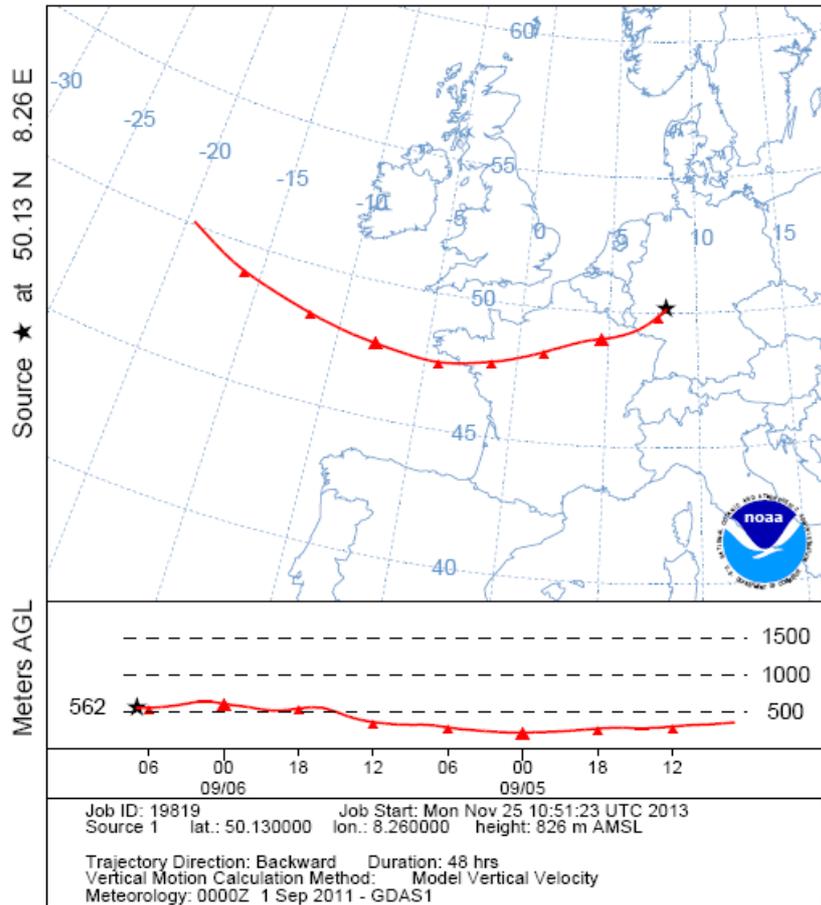
#	Methanol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol	n-Pentanal	n-Butanal
26	-45,1 ± 0,5	-26,6 ± 1,2	-23,4 ± 1,2			-33,0 ± 1,3	-33,3 ± 0,8
27	-41,6 ± 0,5	-27,7 ± 0,8	-29,4 ± 0,8	-32,5 ± 1,1		-34,3 ± 1,0	-35,4 ± 0,5
28	-40,0 ± 0,5	-28,5 ± 0,8	-28,9 ± 0,9			-32,5 ± 1,0	-35,3 ± 0,6
29	-41,9 ± 0,6	-25,8 ± 1,2				-31,3 ± 1,5	-35,6 ± 0,9
30							
31	-39,6 ± 0,4	-28,2 ± 1,2	-28,3 ± 1,1			-30,6 ± 0,9	-32,2 ± 0,6
32	-42,8 ± 0,5	-26,7 ± 0,9	-25,3 ± 0,8			-27,9 ± 0,7	-34,9 ± 0,4
33	-46,7 ± 0,6						
34	-41,9 ± 0,5					-30,2 ± 0,8	-32,7 ± 0,4
35	-40,1 ± 0,5					-32,2 ± 0,8	-34,2 ± 0,6
36	-40,5 ± 0,5					-32,4 ± 0,7	-34,5 ± 0,4
37							
38	-42,0 ± 0,7					-32,9 ± 0,7	-35,1 ± 0,4
39	-35,0 ± 0,8		-24,9 ± 0,8			-31,1 ± 0,8	-36,2 ± 0,5
40			-30,7 ± 0,4	-29,8 ± 0,6	-29,0 ± 0,7	-32,2 ± 0,8	-33,9 ± 0,5
41	-41,4 ± 0,7		-30,7 ± 0,6	-30,4 ± 0,9		-34,3 ± 0,7	-35,9 ± 0,4
42							-33,8 ± 0,9
43	-42,2 ± 0,6		-30,8 ± 0,7			-36,2 ± 0,8	-35,0 ± 0,4
44	-42,9 ± 0,7		-31,4 ± 0,8			-30,1 ± 0,9	-34,3 ± 0,5
45	-41,0 ± 0,9		-29,1 ± 0,9	-28,0 ± 1,4			-35,1 ± 0,7
46	-40,3 ± 0,6		-30,8 ± 0,9			-32,5 ± 0,9	-35,8 ± 0,5
47	-44,4 ± 0,5					-32,6 ± 0,8	-35,2 ± 0,4
48	-42,6 ± 0,6		-33,5 ± 0,9			-31,5 ± 0,9	-34,8 ± 0,6
49	-36,7 ± 0,6						-35,3 ± 0,6
50	-45,2 ± 0,5		-35,8 ± 0,8			-36,1 ± 1,0	-39,8 ± 0,6
51	-40,0 ± 0,8					-31,2 ± 0,8	
52	-41,5 ± 0,6					-31,1 ± 0,3	-34,8 ± 0,6
53	-42,9 ± 0,6						-35,3 ± 0,6

#	Methanol	Toluol	m/p-Xylol	o-Xylol	Ethylbenzol	n-Pentanal	n-Butanal
54	-41,4 ± 0,6						-34,9 ± 0,6
55	-41,8 ± 0,6	-27,6 ± 0,9				-32,9 ± 1,0	
56	-43,9 ± 0,6					-34,3 ± 1,0	-36,9 ± 0,6
57	-46,0 ± 0,7		-27,9 ± 0,5	-27,1 ± 0,9	-34,4 ± 1,0	-33,7 ± 1,1	-33,8 ± 0,7
58	-43,9 ± 0,4		-30,9 ± 0,7			-32,2 ± 0,6	-33,2 ± 0,4
59	-39,8 ± 0,5	-24,9 ± 0,7	-28,5 ± 0,7			-30,3 ± 0,8	-32,7 ± 0,5
60	-41,8 ± 0,5					-32,8 ± 0,6	-33,2 ± 0,3
61	-40,0 ± 0,4	-25,2 ± 0,7				-31,2 ± 0,6	-32,2 ± 0,3
62							
63	-41,6 ± 0,5	-24,5 ± 0,7				-29,4 ± 0,6	-32,1 ± 0,3
64	-44,0 ± 0,6					-29,5 ± 0,6	-33,7 ± 0,3
65	-40,2 ± 0,5		-30,2 ± 0,8			-32,7 ± 0,7	-33,8 ± 0,5
66							
67	-41,8 ± 0,6	-28,8 ± 1,0				-29,1 ± 0,7	-32,5 ± 0,5
68	-44,4 ± 0,5					-31,2 ± 0,8	-35,2 ± 0,5
69	-42,6 ± 0,4					-32,0 ± 0,6	-34,9 ± 0,4
70	-44,2 ± 0,6		-32,3 ± 0,9			-31,9 ± 0,9	-31,7 ± 0,5
71	-44,0 ± 0,8		-32,0 ± 0,9			-33,9	-33,8
72	-42,4 ± 0,5	-27,9 ± 1,0	-31,0 ± 0,3	-29,6 ± 0,5	-30,0 ± 0,7	-32,2 ± 0,6	-32,8 ± 0,4
73	-43,4 ± 0,5		-29,6 ± 0,7			-31,3 ± 0,8	-33,2 ± 0,4
74	-46,1 ± 0,5					-30,8 ± 0,7	-31,9 ± 0,5
75	-42,9 ± 0,3					-30,3 ± 0,6	-33,3 ± 0,4
76	-45,6 ± 0,3		-26,8 ± 0,3			-30,8 ± 0,4	-31,9 ± 0,3
77						-27,0 ± 0,7	-28,0 ± 0,4
78	-43,2 ± 0,3					-30,4 ± 0,6	-29,5 ± 0,3
79	-39,7 ± 0,4					-32,1 ± 0,6	-31,9 ± 0,3
80	-40,9 ± 1,0		-29,3 ± 0,3	-28,9 ± 0,5	-28,3 ± 0,6	-30,4	-30,7

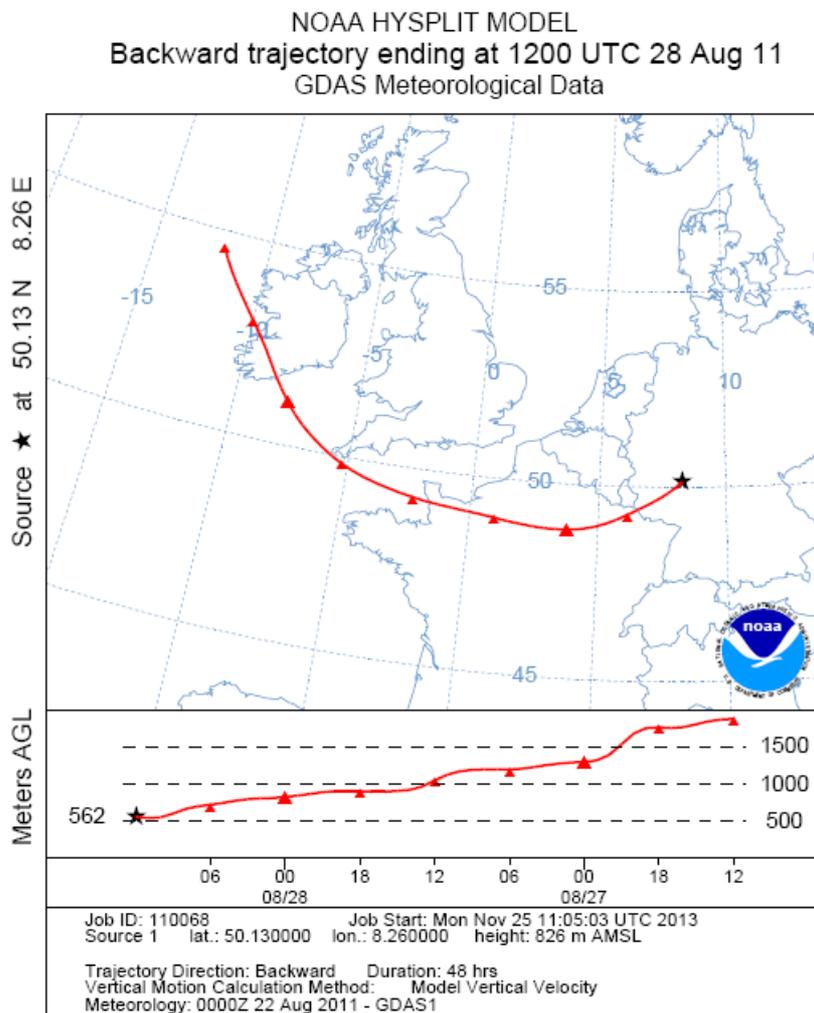
**Anhang N:** Rückwärtstrajektorien berechnet durch das HYSPLIT Model. Die Rechnungen reichen 48 Stunden zurück und starten in einer Höhe von 826 Metern über Meereshöhe, am Kleinen Feldberg. Der Startpunkt liegt auf 826 m AMSL (Höhe des Kleinen Feldbergs). Dies wird von dem Model als 562 m AGL aufgefasst.



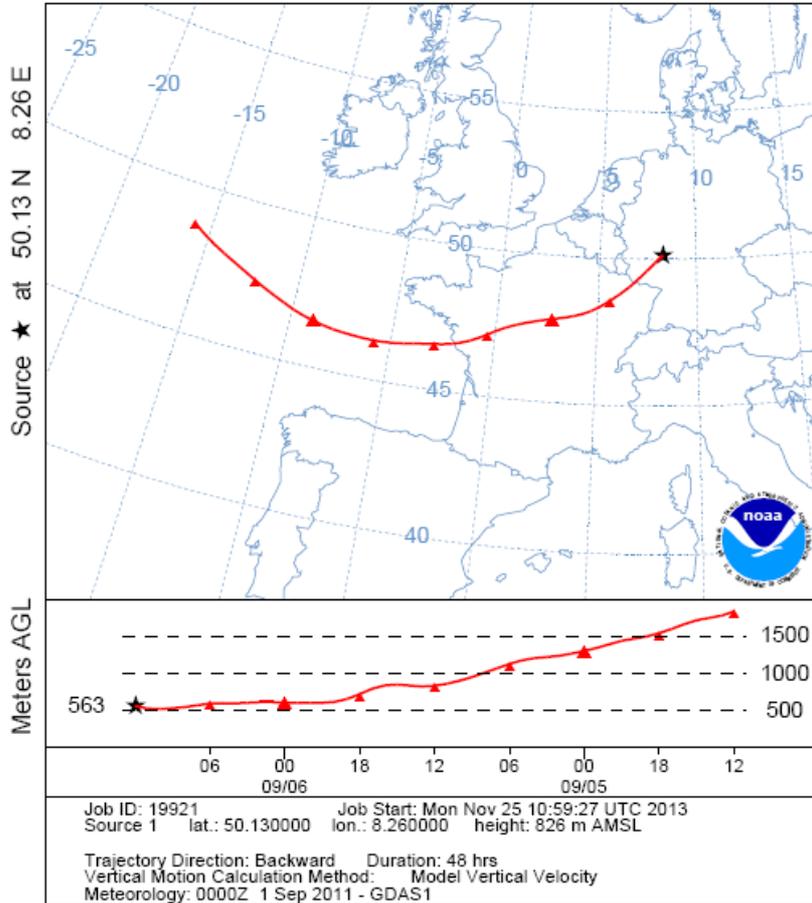
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectory ending at 0700 UTC 06 Sep 11  
GDAS Meteorological Data



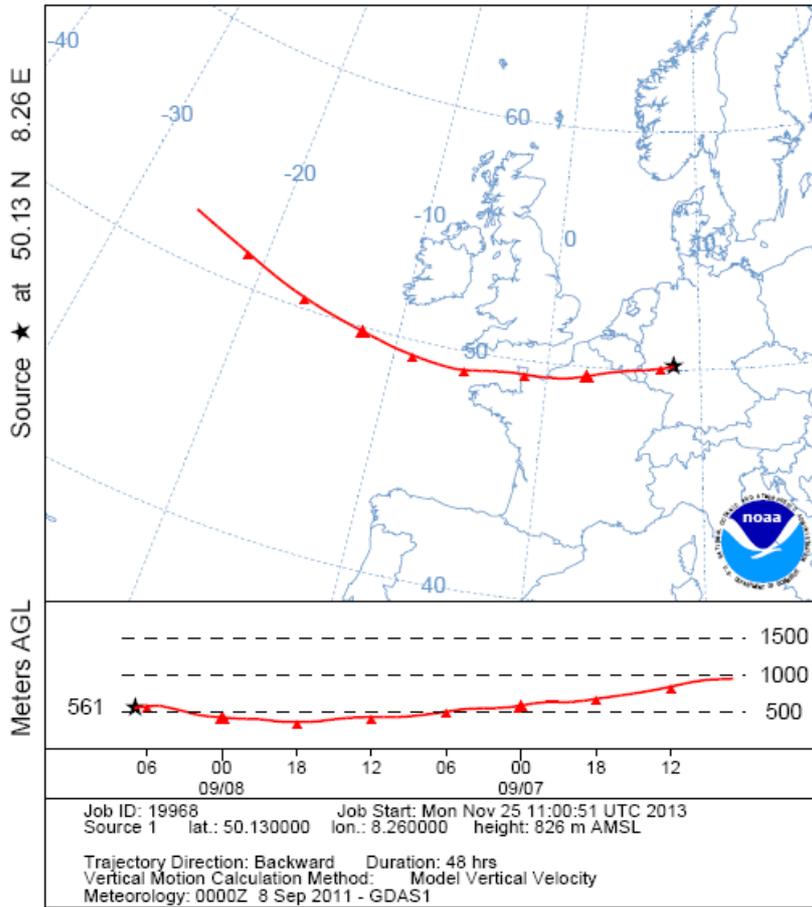
**Anhang O:** Rückwärtstrajektorien berechnet durch das HYSPLIT Model. Die Rechnungen reichen 48 Stunden zurück und starten in einer Höhe von 826 Metern über Meereshöhe, am Kleinen Feldberg. Das für die ausgewählten Zeitpunkte berechnete photochemische Alter der Xylole in den Proben liegt bei  $11,5 \pm 5,5$  Stunden (28.08.);  $14,5 \pm 3,1$  Stunden (06.09.);  $15,8 \pm 2,8$  Stunden (08.09.) und  $19,6 \pm 2,2$  Stunden (09.09.).



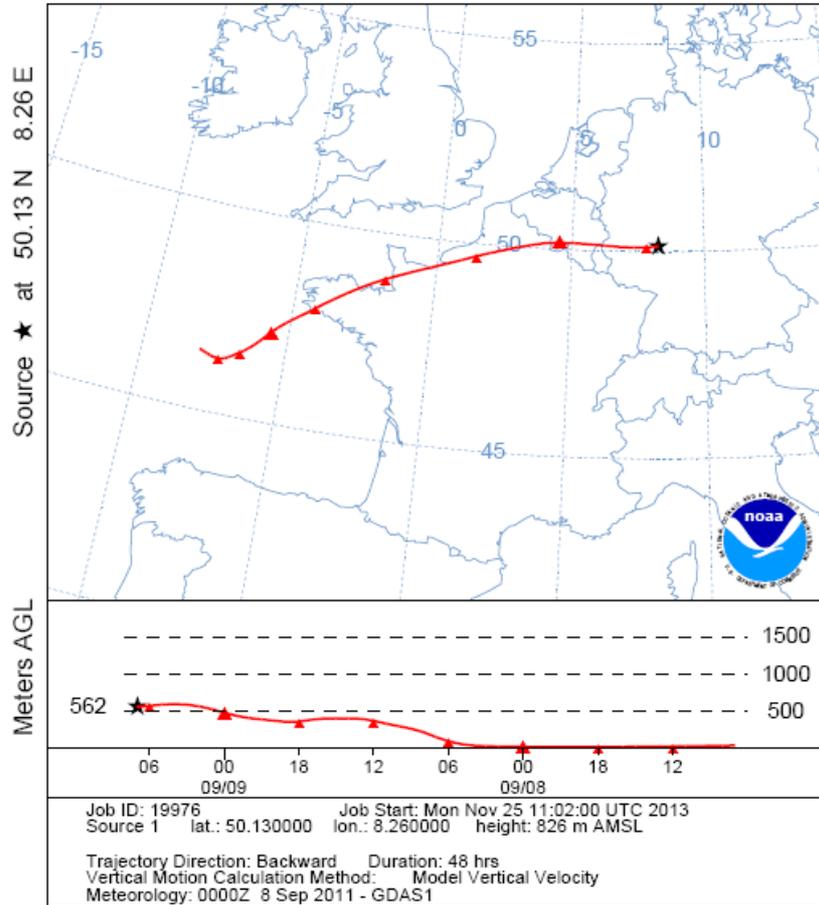
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectory ending at 1200 UTC 06 Sep 11  
GDAS Meteorological Data



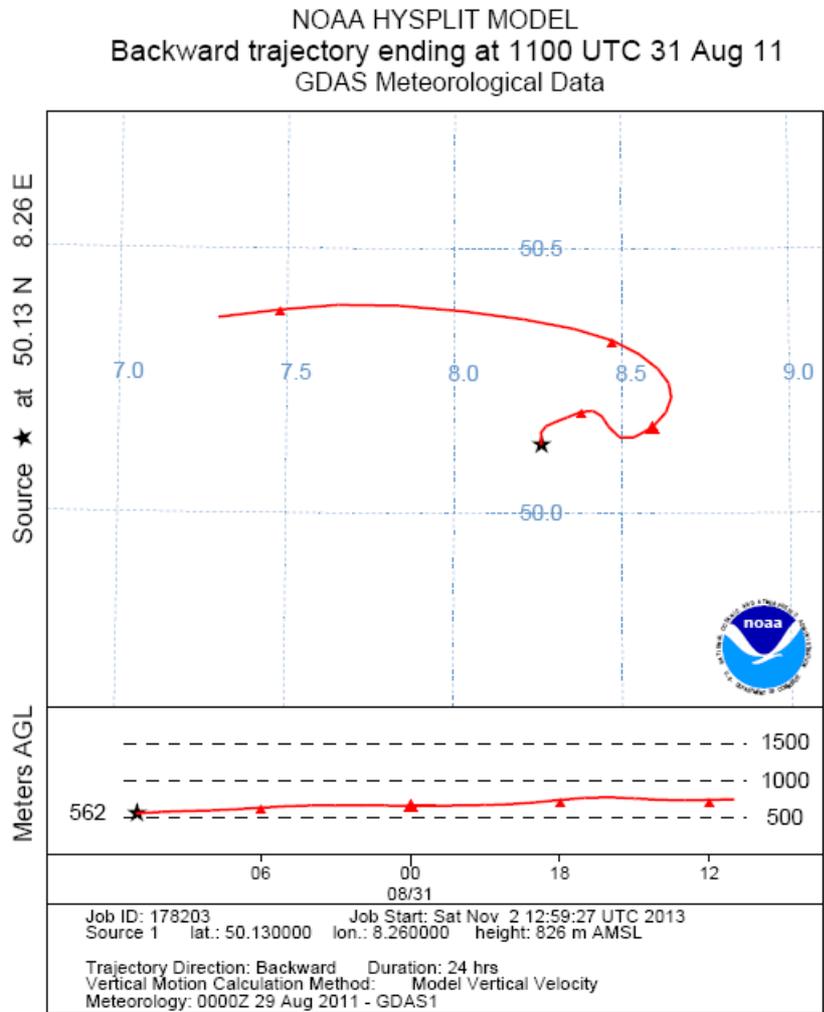
NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectory ending at 0700 UTC 08 Sep 11  
GDAS Meteorological Data



NOAA HYSPLIT MODEL  
Backward trajectory ending at 0700 UTC 09 Sep 11  
GDAS Meteorological Data



**Anhang P:** Rückwärtstrajektorien berechnet durch das HYSPLIT Model. Die Rechnungen reichen 24 Stunden zurück und starten in einer Höhe von 826 Metern über Meereshöhe, am Kleinen Feldberg.



## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus des GC-C-IRMS Systems zur Messung des Verhältnisses stabiler Isotope in VOC.....	10
Abbildung 2.2 b: Schematischer Gaslaufplan für den Transfer der Probe auf den GC. Die rot gekennzeichneten Wege werden vom Probengas und Träger- bzw. Reinigungsgas durchlaufen.....	12
Abbildung 2.3: Skizze des Isotopenverhältnismassenspektrometers. Die Probe wird in der Quelle ionisiert. Der gebündelte Ionenstrahl wird von der Quelle aus durch ein Magnetfeld geleitet. Die getrennten Massenspuren werden mit Faraday-Bechern detektiert.....	17
Abbildung 2.4: Gegenüberstellung der Peakintegration mit Peak zu Peak Basislinie (a) sowie horizontaler Basislinie (b). Dargestellt ist ein Ausschnitt einer VOC-Standardmessung, welcher eine Peakgruppe sowie einen einzelnen Peak zeigt.....	20
Abbildung 3.1: Einbau von MIRAH in den HALO-Gepäckraum (Foto: Marc Krebsbach).....	24
Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Einlasssystems auf HALO (a) und während PARADE (b). Leitungsteile, welche sich innerhalb der HALO-Kabine (a) beziehungsweise bei PARADE innerhalb des Stahlcontainers bzw. Labors (b) befinden, sind dunkelrot umrandet. Die grüne Kennzeichnung (a) beschreibt den Leitungsteil unterhalb der HALO-Kabine.....	25
Abbildung 3.3: Gaslaufplan von MIRAH Rack 1 (rot) und MIRAH Rack 2 (blau). Beginnend beim Einlass, durchläuft eine Probe die Vorpumpen (MP1 – MP3) und den Kompressor (MK) und wird dann in einem der 24 Edelstahlbehälter (C1 – C24) komprimiert. MIRAH Gaslaufplan aus technischem Bericht, DLR (Dok.-Nr.: G550-56313-08-037.04).....	28
Abbildung 4.1: Beheizbares Edelstahlrohr (2m) mit Isolierung und Elektronikeinheit. Eingesetzt wurde das abgebildete Edelstahlrohr bei der HALO-Testmission TECHNO. ....	34
Abbildung 4.2: Skizze des experimentellen Aufbaus zur Bestimmung des Ozonabbaus durch MIRAH und das Stahlrohr. ....	37
Abbildung 4.3: O <sub>3</sub> -Abbau durch MIRAH (ohne Edelstahlrohr) für drei unterschiedliche Flussraten.....	38
Abbildung 4.4: Vergleich des Ozonabbaus bei einem konstanten Fluss von 5,5 l/min. Die Grafik zeigt die Messergebnisse des Ozonabbaus durch MIRAH mit beheiztem und unbeheiztem Edelstahlrohr sowie ohne Edelstahlrohr. Die gestrichelte Linie stellt die Ursprungsgerade (kein Ozonabbau) dar. ....	41
Abbildung 4.5: Abbau des Ozons bei unterschiedlichen Durchflussraten. Das Edelstahlrohr wurde auf 83 °C beheizt. Die Durchflussrate wird in dieser Betrachtung als fehlerfrei angenommen. (Die angefittete Funktion hat die Form: $y = \exp(-Ax)$ mit $A = 1,1 \pm 3,3$ ).....	42
Abbildung 4.6: Beheizbares Edelstahlrohr mit 37 Edelstahlkapillaren. Das Edelstahlrohr wird als Zwischenstück in die Einlassleitung verschraubt. ....	45

- Abbildungsverzeichnis -

---

Abbildung 4.7: Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr bei vier unterschiedlichen Durchflussraten sowie drei unterschiedlichen Rohrtemperaturen. .....	46
Abbildung 4.8: Vergleich zwischen dem Ozonabbau einer feuchten und einer trockenen Probe. Dargestellt ist das Verhältnis des analysierten mittleren Ozonmischungsverhältnisses am MIRAHAuslass, zwischen einer feuchten und einer trockenen Probe (feuchte Probe / trockene Probe). Untersucht wurden zwei Feuchtigkeitseinstellungen und drei unterschiedliche Edelstahlrohrtemperaturen (22 °C; 70 °C; 95 °C). .....	48
Abbildung 5.1: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Charakterisierung des Luftprobensammlers MIRAHA (PARADE-Aufbau). Segment (S1) umfasst das GC-C-IRMS, Segment (S2) alle in MIRAHA Rack 2 befindlichen Pumpen (P1-P3), Leitungen und den Kompressor (K) sowie MIRAHA Rack 1 mit den beiden Behältermodulen (B1-B24). Segment (S3) beinhaltet das beheizte modifizierte Edelstahlrohr und Segment (S4) die Einlassleitung. C1 beinhaltet das Behältermodul. .....	51
Abbildung 5.2: Blankmessung des Sammel- und Analysensystems. Um eine genauere Übersicht zu erhalten ist die Standardabweichung nur in positiver Richtung dargestellt. .....	54
Abbildung 5.3: Mittlere, auf die Referenzgasfläche und das Volumen normierte Peakflächen, des Blanks von MIRAHA. Standardabweichungen gelten für die positive und negative Richtung. .....	56
Abbildung 5.4: Balkendarstellung der mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus der Blankmessung. Standardabweichungen gelten für die negative und positive Richtung. .....	59
Abbildung 5.5: Darstellung der mittleren, normierten Peakfläche (IRMS) einer durch unterschiedliche Teilbereiche des Sammlers geleiteten Standardmischung. Die Standardabweichungen gelten für die positive und negative Richtung. .....	62
Abbildung 5.6: Differenz der mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung (S1+S2+S3) und einer Messung des Standards aus den MIRAHA-Sammelbehältern (S1+C1). .....	65
Abbildung 5.7: Differenz zwischen den mittleren, normierten Peakflächen einer Probensammlung mit Einlassleitung und der Messung des Standards unmittelbar aus den Behältern. .....	68
Abbildung 5.8: Differenz der mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit Einlassleitung und der Messung des Standards unmittelbar aus den Behältern. .....	68
Abbildung 5.9: Schematischer Aufbau zur Anreicherung von synthetischer Luft mit Ozon. .....	71
Abbildung 5.10: Normierte Peakflächendifferenzen zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon. .....	72
Abbildung 5.11: Differenzen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon. .....	72
Abbildung 5.12: Mittlere Peakflächendifferenzen zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Messwerte gelten für das HALO-Einlasssystem und Ozonmischungsverhältnisse von 80 ppbv in der Probenluft. .....	75
Abbildung 5.13: Differenzen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Probensammlung mit und	

- Abbildungsverzeichnis -

---

ohne Ozon. Die Standardabweichungen für Propylbenzol und Ethanol sind nur in positiver Richtung dargestellt.....	75
Abbildung 5.14: Differenz der normierten Peakflächen zwischen befeuchteter und unbefeuchteter Probe. Die Messergebnisse der Proben mit Ozon sind blau, die Messergebnisse der Proben ohne Ozon orange dargestellt. Standardabweichungen gelten sowohl für die positive als auch für die negative Richtung.....	78
Abbildung 5.15: Differenz der $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerte aus den Messergebnissen der feuchten und der trockenen Proben. Die Messergebnisse der Proben mit Ozon sind blau, die Messergebnisse der Proben ohne Ozon orange dargestellt. Standardabweichungen gelten sowohl für die positive als auch für die negative Richtung.....	79
Abbildung 5.16: Mittlere Peakflächenveränderung von VOC durch das Heizen der Probenbehälter auf 90 °C.....	82
Abbildung 5.17: Differenz zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerten der beheizten und unbeheizten Probenbehälter.....	82
Abbildung 5.18: Normierte Peakfläche von Hexan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung. ....	86
Abbildung 5.19: $\delta^{13}\text{C}$ von Hexan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.....	86
Abbildung 5.20: Normierte Peakfläche von Oktan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.....	87
Abbildung 5.21: $\delta^{13}\text{C}$ von Oktan über den Zeitraum der Heizperiode. Rot dargestellt ist das Mittel aus drei Standardmessungen sowie dessen Standardabweichung.....	87
Abbildung 5.22: Differenz ( $\Delta$ ) zwischen den mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei gekühlter- und ungekühlter Einlassleitung.....	89
Abbildung 5.23: Die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Toluol aus Probenbehältern, welche gelagert wurden.....	92
Abbildung 6.1: Kartenausschnitt (Satellitenaufnahme) der Region des kleinen Feldbergs (Grafiken von AeroWest, DigitalGlobe, GeoBasis DE/BKG, GeoContent, Landsrat; Kartendaten von GeoBasis DE/BKG (2009), Google). Der Kleine Feldberg ist mit A gekennzeichnet.....	98
Abbildung 6.2: Das m/z 44 Signal des IRMS, über der Retentionszeit. Dargestellt ist das Chromatogramm der Probenluft vom 17.08.2011 (12:30 Uhr). ...	100
Abbildung 6.3: Windrichtung sowie Wind-geschwindigkeit zum Zeitpunkt der Probenahmen.....	101
Abbildung 6.4: Drei Ausschnitte der Temperaturen über Europa auf einem Geopotential von 850 hPa, für den Zeitraum vom 26.08.2011 bis 27.08.2011 (Grafiken von <a href="http://www.wetter3.de">www.wetter3.de</a> ).....	103
Abbildung 6.5: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für alle 19 identifizierten Substanzen. Dargestellt ist der Mittelwert (kleine Box), der Median (horizontale Linie), die Standardabweichung (große Box), Perzentil P5 und P95 (Whisker) sowie minimaler und maximaler Wert (x).....	106
Abbildung 6.6: Zeitserie der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Methanol.....	109

- Abbildungsverzeichnis -

---

Abbildung 6.7: Zeitserie der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Toluol.....	114
Abbildung 6.8: Photochemisches Alter von Toluol in Stunden. Die farblich markierten Zeiträume geben die Ursprünge der Luftmassen an, welche mittels Trajektorienrechnungen von Phillips et al. (2012) bestimmt wurden. Es stehen die Farben grün für UK-Marine, braun für kontinental und blau für atlantischen Ursprung.....	115
Abbildung 6.9: Polare Darstellung der Windrichtung zum Zeitpunkt der Probensammlung und die ermittelten $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Toluol. ....	118
Abbildung 6.10: Zeitserie der Messergebnisse ( $\delta^{13}\text{C}$ -Werte) für m/p-Xylol.....	119
Abbildung 6.11: Korrelation der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für m/p-Xylol und o-Xylol. Blau und grün eingezeichnet sind die Verhältnisse der unterschiedlichen Ratenkonstanten von m- beziehungsweise p-Xylol zu o-Xylol. Die als Quellwert angenommenen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte sind durch einen roten Punkt gekennzeichnet. Die blau dargestellten Messpunkte weisen die größten Signalstärken auf.....	121
Abbildung 6.12: Vergleich des photochemischen Alters von Toluol, o-Xylol und Ethylbenzol. Dargestellt sind die Messergebnisse aus sechs Proben, in denen die $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von allen drei Substanzen bestimmt werden konnten. ....	125
Abbildung 6.13: Verteilung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Ethylbenzol in Abhängigkeit von der Windrichtung, während der Probensammlung. Ein Außreißer wird in dieser Darstellung nicht berücksichtigt ( $-21,2 \pm 1,1\%$ bei $189^\circ$ ).....	126

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Mittlere Ozonmischungsverhältnisse vor dem MIRAH Probeneinlass (Kalibrierpunkt) sowie am MIRAH Auslass. Der Ozonabbau wurde bei drei unterschiedlichen Flussraten untersucht. ....	39
Tabelle 4.2: Mittlere Ozonmischungsverhältnisse vor dem MIRAH Probeneinlass (Kalibrierpunkt) sowie am MIRAH-Auslass. Getestet wurden sechs unterschiedliche Flussraten. MIRAH wurde mit dem auf 83 °C aufgeheizten Edelstahlrohr betrieben. ....	43
Tabelle 4.3: Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr und MIRAH. Untersucht wurden vier unterschiedliche Flüsse sowie drei unterschiedliche Temperaturen des Edelstahlrohres. ....	46
Tabelle 4.4: Ozonabbau durch das modifizierte Edelstahlrohr und MIRAH bei unterschiedlicher, relativer Feuchtigkeit der Luftprobe. Die Untersuchung wurde mit drei verschiedenen Edelstahlrohrtemperaturen durchgeführt. Dargestellt ist das durch den Ozonanalysator gemessene Ozonmischungsverhältnis am Kalibrierpunkt und am MIRAH Auslass. ....	49
Tabelle 5.1: Peakflächen der Blankmessung des Sammel- sowie Analysesystems. Dargestellt sind die Mittelwerte aus den Einzelmessungen und die Standardabweichungen. Alle Werte sind angegeben in Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10 <sup>-8</sup> . ....	57
Tabelle 5.2: $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Blankmessung des Sammel- sowie Analysesystems. Angegeben ist der mittlere $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen und die Standardabweichung bei Verwendung der unterschiedlichen Segmente S1 bis S4. ....	60
Tabelle 5.3: Die Tabelle zeigt die normierten Peakflächen eines durch die unterschiedlichen Segmente (S1 bis S3) gesammelten Standards. Dargestellt ist der Mittelwert aus den Einzelmessungen und die Standardabweichung. Alle Angaben in Peakfläche / Referenzgasfläche / Volumen in As/As/ml x 10 <sup>-5</sup> . ....	63
Tabelle 5.4: Differenz ( $\Delta$ ) des mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes zwischen den Proben welche durch die Segmente S1 + S2 + S3 und S1 + C1 geleitet wurden. ....	66
Tabelle 5.5: Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Standardgasmischung welche mit MIRAH gesammelt wurde und einer Standardgasmischung die aus einer direkten Behälterabfüllung vermessen wurde. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte aus den Einzelmessungen. ....	69
Tabelle 5.6: Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Probensammlung mit und ohne Ozon. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen. ....	73
Tabelle 5.7: Differenz ( $\Delta$ ) zwischen der Analyse einer Probensammlung mit und ohne	

- Tabellenverzeichnis -

---

Ozon. Die Berechnung beruht auf den mittleren, normierten Peakflächen sowie dem mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Wert aus den Einzelmessungen.....	76
Tabelle 5.8: Differenz der mittleren, normierten Peakflächen sowie der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen befeuchteter und unbefeuchteter Probe (feucht - trocken). Unterschieden wird zwischen einer Probensammlung mit und ohne Ozon.	80
Tabelle 5.9: Differenz zwischen den $\delta^{13}\text{C}$ -Mittelwerten der beheizten und unbeheizten Behälter.....	83
Tabelle 5.10: Differenz ( $\Delta$ ) der mittleren $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen einer Proben-samm-lung mit gekühlter und ungekühlter Einlassleitung.....	90
Tabelle 5.11: Veränderung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes von 21 VOC durch die Lagerung der Stan-dardgasmischung in den MIRAH-Sammelbehältern.....	92
Tabelle 5.12: Ergebnisse der Charakterisierung für den bei PARADE verwendeten Auf-bau von MIRAH. Untersucht wurden 23 (O)VOC. In der Tabelle wurden für Fraktionierungseffekte alle Messwerte, deren Differenz ( $\Delta \delta^{13}\text{C}$ ) grö-ßer als die ermittelte Standardabweichung ist berücksichtigt. ....	94
Tabelle 6.1: In den Proben identifizierte Substanzen, deren Identifikationswahr-schein-lichkeit durch die WILEY275 Datenbank über 90 % beträgt. Weiterhin ist die Anzahl der Chromatogramme in denen eine Substanz ausgewertet wurde abzulesen.....	100

## 11 Abkürzungsverzeichnis

BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol
BUW	Bergische Universität Wuppertal
C	Verbrennungsofen (engl.: combustion)
$\delta^{13}\text{C}$	Auf einen Standard bezogenes Kohlenstoffisotopenverhältnis ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) in Promille
FEP	Perfluor Ethylen Propylen
GC	Gaschromatograph
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
IRMS	Isotopenverhältnismassenspektrometer (engl.: isotope-ratio mass spectrometer)
KAS	Kaltaufgabesystem
MIRAH	Measurements of Stable Isotope Ratios in Atmospheric Trace Gases on HALO
NMHC	Nicht-Methan Kohlenwasserstoffe (engl.: non-methane hydrocarbons)
OVOC	Sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen (engl.: oxygenated volatile organic compound(s))
PARADE	Particles and radicals: Diel observations of the impact of urban and biogenic emissions
PFA	Perfluoralkoxylalkan
ppbv	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppbv entspricht 1 Teilchen pro $10^9$ Lüftmoleküle (engl.: parts per billion)
ppm	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppm entspricht 1 Teilchen pro $10^6$ Lüftmoleküle (engl.: parts per million)

- Abkürzungsverzeichnis -

---

ppt	Einheit des Mischungsverhältnisses, 1 ppm entspricht 1 Teilchen pro $10^{12}$ Luftmoleküle (engl.: parts per trillion)
PTFE	Polytetrafluorethylen
TDS	Thermales Desorptionssystem
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl.: volatile organic compound(s))
VPDB	Vienna- Pee Dee Belemnite
TACTS	Transport and Composition in the Upper Troposphere/Lowermost Stratosphere
TGI	Trace Gas Inlet
TECHNO	Erste wissenschaftliche HALO Testmission

## 12 Literaturverzeichnis

- Allison** C. E., Francey R. J. und Meijer H. A. J.; 1995: Recommendations for the reporting of stable isotope measurements of carbon and oxygen in CO<sub>2</sub> gas. Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements. IAEA-TEDOC-825, Vienna, edited by K. Rozanski, pp. 155-162
- 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
- Amt für Umwelt und Energie** (Internetseite): 15-jährige Messreihen an sechs Standorten im Kanton St. Gallen.  
[www.umwelt.sg.ch/home/Themen/Luft/luftmessergebnisse/VOC.html](http://www.umwelt.sg.ch/home/Themen/Luft/luftmessergebnisse/VOC.html)  
(Aufruf: 30.10.2013)
- Anderson** R. S., Iannone R., Thompson A. E., Rudolph J., Huang L; 2004: Carbon kinetic isotope effects in the gas-phase reactions of aromatic hydrocarbons with the OH radical at 296 ± 4 K. *Geophysical Research Letters* 31 (15) L15108
- Anderson** R. S.; 2005: Carbon Kinetic Isotope Effects in the Gas-Phase Reactions of Nonmethane Hydrocarbons with Hydroxyl Radicals and Chlorine Atoms. Dissertation; York University, Toronto
- Andreae** M. O. and Merlet P.; 2001: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cy.* 15 (4), 955 - 966
- Anglada** J. M., P. Aplincourt, J. M. Bo und D. Cremer; 2002: Atmospheric Formation of OH Radicals and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> from Alkene Ozonolysis under Humid Conditions. *ChemPhysChem* 1 (2), 215 - 221
- Apel** E. C., T. Brauers, R. Koppmann, B. Bandowe, J. Boßmeyer, C. Holzke, R. Tillmann, A. Wahner, R. Wegener, A. Brunner, M. Jocher, T. Ruuskanen, C. Spirig, D. Steigner, R. Steinbrecher, E. Gomez Alvarez, K. Müller, J. P. Burrows, G. Schade, S. J. Solomon, A. Ladstätter-Weissenmayer, P. Simmonds, D. Young, J. R. Hopkins, A. C. Lewis, G. Legreid, S. Reimann, A. Hansel, A. Wisthaler, R. S. Blake, A. M. Ellis, P. S. Monks, and K. P. Wyche; 2008: Intercomparison of oxygenated volatile organic compound measurements at the SAPHIR atmosphere simulation chamber. *Journal of Geophysical Research* 113 (D20), 27
- Arnold** F. H., E. Wiberg; 1985: Lehrbuch der Anorganischen Chemie. Verbesserte und stark erweiterte Auflage. Walter de Gruyter, Berlin u. a., ISBN 3-11-007511-3
- Atkinson** R, D. L. Baulch, R. A. Cox, J. N. Crowley, R. F. Hampson, R. G. Hynes, M.

E. Jenkin, M. J. Rossi, and J. Troe; 2006: Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - gas phase reactions of organic species. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (11), 3625 - 4055

**Atkinson R.**, Arey J.; 2003: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chem. Rev.* 103 (12), 4605-4638

**Atkinson R.**; 2000, Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmospheric Environment* 34 (12-14), 2063 - 2101

**Atkinson R.**; 1994: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 2*, 1-216

**Atkinson R.**; 1990: Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment* 24A (1), 1- 41

**Bahlmann E.**, I. Weinberg, R. Seifert, C. Tubbesing, and W. Michaelis; 2011: A high volume sampling system for isotope determination of volatile halocarbons and hydrocarbons. *Atmospheric Measurement Techniques* 4, 2073 - 2086

**Ban-Weiss G. A.** Mc Laughlin J. P., and R. A. Harley; 2008: Carbonyl and Nitrogen Dioxide Emissions From Gasoline- and Diesel-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology* 42 (11), 3944 – 3950

**Barrie A.**, Bricout J. und Koziat J.; 1984a: Gas Chromatography-Stable Isotope Ratio Analysis at Natural Abundance Levels. *Biological Mass Spectrometry* 11 (11), 583 - 588

**Barrie A.**, Bricout J. und Koziat J., 1984b: Gas Chromatography - Stable Isotope Ratio Analysis - A technique for <sup>13</sup>C tracer studies at low isotopic enrichments. *Spectrosc. Int. J.* 3 (4 - 1), 259 - 268

**Bates M. S.**, Gonzalez-Flesca N., Soklin R, Cocheo V; 2000: Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation. *Environmental Monitoring and Assessment* 65 (1-2), 89 - 97

**Batterman S. A.**, Zhang G.-Z., Baumann M.; 1998: Analysis and Stability of Aldehydes and Terpenes in Electropolished Canisters. *Volume-OnPage* 32 (10), 1647 - 16

**Berglund M.** und Wieser M. E.; 2011: Isotopic compositions of the elements 2009 (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* 83 (2), 397 - 410

**BG RCI** (Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie) (Internetseite):  
[www.bgrci.de](http://www.bgrci.de)  
(Aufruf: 12.08.2013)

**Bird R. B.**, Stewart W. E., Lightfoot E. M.; 1960: *Transport Phenomena*. Vol. 2., Wiley,

New York, ISBN 0-471-41077-2

- Brandt U.**, A. u. a. Biethan; 1979: Lacke und Lösemittel. Eigenschaften- Herstellung- Anwendung. Buch; Chemie Weinheim. ASIN: B0080ELS40
- Brenninkmeijer C. A. M.**, Lowe D. C., Manning M. R., Sparks R. J., Velthoven P. F. J.; 1995: The  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ , and  $^{18}\text{O}$  isotopic composition of  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}_2$  in the higher southern latitudes lower stratosphere. *Geophys. Res.* 100 (26), 163 - 172
- Brenninkmeijer C. A. M.**; 1993: Measurement of the abundance of  $^{14}\text{CO}$  in the atmosphere and the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio of atmospheric  $\text{CO}$  with applications in New Zealand and Antarctica. *Journal of Geophysical Research* 98, (D6) 10595 - 10614
- Broadgate W. J.**, Liss P. S., Penkett S. A.; 1997: Seasonal emissions of isoprene and other reactive hydrocarbon gases from the ocean. *Geophysical Research Letters* 24 (21), 2675
- Bud'ko S. L.**, Lapertot G., Petrovic C., Cunningham C. E., Anderson N. und Canfield P. C.; 2001: Boron isotope effect in superconducting  $\text{MgB}_2$ . *Physical Review Letters* 86 (9), 1877
- Bürkert** Fluid Control Systems (Internetseite): Beständigkeitstabelle. [www.buerkert.de/media/DE\\_Bestaendigkeit.pdf](http://www.buerkert.de/media/DE_Bestaendigkeit.pdf) (Aufruf: 02.03.2012)
- Calderbank P. H.**, J. M. O. Lewis; 1976: Ozone-decomposition catalysis. *Chemical Engineering Science* 31, 1216
- Carlier P.**, H. Hannachi and G. Mouvier; 1986: The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere -- a review. *Atmos environment* 20 (No II), 2079 - 2099
- Carslaw N.**, Creasey D. J., Harrison D., Heard D. E., Hunter M. C, Jacobs P. J, Jenkin M. E, Lee J. D., Lewis A. C., Pilling M. J., Saunders S. M., Seakins P. W., 2001: OH and  $\text{HO}_2$  radical chemistry in a forested region of north-western Greece. *Atmospheric Environment* 35 (27), 4725 - 4737
- Ceresana Research**; April 2012: Marktstudie Lösungsmittel 2. Auflage (UC-3505)
- Chan C. H.**, Mundle S. O. C., Eckert T., Liang X., Tang S., Lacrampe-Couloume G, Edwards E. A., Sherwood L. B.; 2012: Large Carbon Isotope Fractionation during Biodegradation of Chloroform by Dehalobacter Cultures. *Environmental Science & Technology* 46 (18), 10154 - 10160
- Cooney D. O.**, Kim S., Davis E. J.; 1974: Analysis of mass transfer in hemodialyzers for laminar blood flow and homogeneous dialysate. *Chemical Engineering Science* 29 (8), 1731 - 1738

- 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
- Cotton** F.A und G. Wilkinson; 1988: *Advanced Inorganic Chemistry, A Comprehensive Text*. Wiley-Interscience Publication, ISBN 0-471-02775-8
- 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
- Cremer** D., E. Kraka M. L. McKee und T. P. Radhakrishnan; 1991: The Carbonyl Oxide-Aldehyde Complex: a New Intermediate of the Ozonolysis Reaction. *Chemical Physics Letters* 187 (5), 491 - 493
- Cremer** E. und Müller R.; 1951: Trennung und quantitative Bestimmung kleiner Gasmengen durch Gaschromatographie. *Z. Elektrochem.* 55, 217
- Criegee** R.; 1975: Mechanismus der Ozonolyse. *Angew. Chem.* 87 (21), 765 - 771
- Crowley** J. N., Schuster G., Pouvesle N., Parchatka U., Fischer H., Bonn B., Bingemer H., Lelieveld J.; 2010: Nocturnal nitrogen oxides at a rural mountain-site in south-western Germany *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2795 - 2812
- Daubendieck** R. L., J. G. Calvert; 1974: The Reaction of Ozone with Perfluorinated Polyolefines. *Env. Lett.* 6, 25
- De Groot** P. A.; 2008: *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques Vol II*. Elsevier, Amsterdam
- Dessler** A. E., E. M. Weinstock, E. J. Hintsa, J. G. Anderson, C. R. Webster, R. D. May, J. W. Elkins, G. S. Dutton; 1994: An examination of the total hydrogen budget of the lower stratosphere. *Geophysical Research Letters* 21 (23), 2563 - 2566
- Dhandapani** B., S. T. Oyama; 1997: Gas phase ozone decomposition. *Applied Catalysis B: Environmental* 11 (2), 129 - 166
- Donahue** N. M., and R. G. Prinn ; 1993: In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA, 3. *J. Geophys. Res.*, 98 (16), 915 - 916
- Draxler** R. R. und G. D. Hess; 1998: An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion and deposition. *Aust. Meteorol. Mag.* 47 (4), 295 - 308
- Dreeskamp** H. und E. Sackmann; 1961: C<sup>13</sup> - Isotopen-Effekt in den Protonen-Resonanzspektren organischer Verbindungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 27 (1-2), 136 - 138

- Dutz** M., J. Krahl, J. Bünger; 2002: Einfluss von Ethyltertiärbuthylether (ETBE) im Ottokraftstoff auf die BTEX-Emissionen und die Mutagenität. Landbauforschung Völkenrode 52, 175 - 186
- DWD**, Deutscher Wetterdienst (Internetseite): Klima und Umwelt – Spurengase (Aufruf: 03.05.2013)
- Fabian** P.; 1992: Atmosphäre und Umwelt. Springer, Berlin, ISBN 3-540-55773-3
- Feingold** G., 2003: Modeling of the first indirect effect: Analysis of measurement requirements. Geophysical Research Letters 30 (19), 1997
- Fenske** J. D., A. S. Hasson, S. E. Paulson, K. T. Kuwata, A. Ho und K. N. Houk; 2000: The Pressure Dependence of the OH-Radical Yield from Ozone-Alkene Reactions. J. Phys. Chem. A 104 (33), 7821 - 7833
- Franckaerts** J. und G. F. Froment; 1964: Kinetic study of the dehydrogenation of ethanol. Chemical Engineering Science 19 (10), 807 - 818
- Franke** R., D. Fridag, B. Hamers, H.-W. Zanthoff, M. Blug, J. Strautmann, S. Nordhoff; 2011: Energieeffiziente synthese von alipatischen aldehyden aus alkanen und kohlendioxid. Patentanmeldung WO 2011157788 A1
- Fuentes** J. D., D. Wang, 1999: On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate. Forest Ecological Applications 9 (4), 1118 - 1131
- Gary** D.; 1998: Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von flüssigem Stickstoff mit hoher Reinheit. Dokumentenidentifikation DE69405850T2; EP-Veröffentlichungsnummer 0662595
- GESTIS-Stoffdatenbank** IFA (Internetseite), CAS Nr: 9002-84-0; <http://gestis.itrust.de> (Aufgerufen am 13. Dezember 2012)
- Giebel** B. M., P. K. Swart, and D. D. Riemer; 2010:  $\delta^{13}\text{C}$  Stable Isotope Analysis of Atmospheric Oxygenated Volatile Organic Compounds by Gas Chromatography-Isotope Ratio Mass Spectrometry. Anal. Chem. 82 (16), 6797 - 6806
- Giebel** B. M. , P. K. Swart, and 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 Shaw S. L.; 2003: Isotopes of Volatile Organic Compounds: An Emerging Approach for Studying Atmospheric Budgets and Chemistry. Chem. Rev. 103 (12), 5025 - 5048

- Graedel** T. E.; 1978: Chemical Compounds in the Atmosphere. Academic Press, New York, ISBN 10: 0122944801
- Greenberg** J.P., and P. R. Zimmerman, W. F. Pollock, R. A. Lueb and L. E. Heidt; 1992: Diurnal variability of atmospheric methane, nonmethane hydrocarbons, and carbon monoxide at Mauna Loa, J. Geophys. Res. 97 (10), 395 - 910
- Grosjean** D., E. Grosjean and L. F. R. Moreira; 2002: Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil. Environ. Sci. Technol 36 (7), 1389 - 1395
- Guderian** R.; 2000: Handbuch der Umweltveränderungen und Ökotoxikologie: Band 1A: Atmosphäre Anthropogene und biogene Emissionen Photochemie der Troposphäre Chemie der Stratosphäre und Ozonabbau. Springer DE, ISBN-13: 978-3540661849
- Guenther** A., N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor, P. Zimmerman; 1995: A global model of natural volatile organic compound emissions. Journal of geophysical research 100 (D5), 8873 - 8892
- Guicherit** R. und F. L. Schulting; 1985: The occurrence of organic chemicals in the atmosphere of the netherlands. The Science of the Total Environment 43 (3), 193 - 219
- Guo** H. , K. L. So, I. J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi, D. R. Blake; 2007: C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. Atmospheric Environment 41(7), 1456 - 1472
- Haagen-Smit** A. J.; 1952: Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. Ind. Eng. Chem. 44 (6), 1342 - 1346
- Heck** R. M., R. J. Farrauto und S. T. Gulati; 2012: Catalytic Air Pollution Control. Wiley & Sons, New York
- Helmig** D.; 1997: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. Atmospheric Env. 31 (21), 3635 - 3651
- Helmig** D.; 1996: Artifact-free preparation, storage and analysis of solid adsorbent sampling cartridges used in the analysis of volatile organic compounds in air. Journal of Chromatography A 732 (2), 414 - 417
- Holdern** M. W., H. H. Westberg und P. R. Zimmermann; 1979: Analysis of monoterpene hydrocarbons in rural atmospheres. Journal of Geophysical Research: Oceans 84 (C8), 5083 - 5088
- Holzinger** R., C. Warneke, A. Hansel, A. Jordan, W. Lindinger, D. H. Scharffe, G.

Schade, P. J. Crutzen; 1999: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. *Geophysical Research Letters* 26, (8), 1161 - 1164

**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.

**Hu** L., M. J. Mohr, K. C. Wells, T. J. Griffis, D. Helmig, and D. B. Millet; 2011: Sources and seasonality of atmospheric methanol based on tall tower measurements in the US Upper Midwest Atmos. *Chem. Phys. Discuss.* 11, 17473 - 17505

**Iannone** R., R. Koppmann and J. Rudolph; 2007: A technique for atmospheric measurements of stable carbon isotope ratios of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone. *J Atmos Chem* 58 (3), 181 - 202

**Iannone** R., R. Koppmann, J. Rudolph; 2006: Kinetic isotope effect (KIE) measurements of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone in reaction with OH radicals and ozone in the gas phase. *Atmospheric Environment* 42 (38), 8728 – 8737

**Insee** (Institut national de la statistique et des études économiques) (Internetseite):  
[www.insee.fr/fr/bases-de-donnees/recensement.html](http://www.insee.fr/fr/bases-de-donnees/recensement.html)  
(Aufruf: 24.02.2013)

**Instruction Manual**; 2004: Model 49C uv photometric ozone analyser, Thermo Electron Corporation, instruction manual P/N 9999

**International Atomic Energy Agency**, 1995: Reference and intercomparison materials for stable isotopes of light elements (Proceedings of a consultants meeting held in Vienna, 1-3 December 1993). IAEA-TECDOC-825

**Isidorov** V. und M. Jdanova; 2002: Volatile organic compounds from leaves litter. *Chemosphere* 48 (9), 975 - 979

**IsoPrime**: User's guide for masslynx 3.6i, Micromass UK Limited, Manchester. Code: 6666700, Issue 2

**Iutsis** A. P., A. S. Nakonechnyi and G. K. A. Tsiunaitis; 1963: Theoretical determination of the isotope shift in the spectrum of the carbon atom (Theoretical determination of isotope shift in carbon atom spectrum). Published by Bedford, MA : Office of Aerospace Research, United States Air Force

- 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., R. M. Kalin, D. B. Harper, W. C. McRoberts und J. T. G. Hamilton; 2004: Carbon isotope anomaly in the major plant c-1 pool and its global biogeochemical implications. *Biogeosciences* 1 (2), 123 - 131
- Kerpse** J. H.; 2000: Aufgaben und Verfahren in der Oberflächenbehandlung, Expert Verlag, Renningen; ISBN 3-8169-1647-3
- Kesselmeier** J, Kuhna U, Wolf A, Andreae M.O, Ciccioli P, Brancaleoni E, Frattoni M, Guenther A, Greenberg J, Vasconcellos P De Castro, de Olivae Telles, Tavares T, P Artaxo; 2000: Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment* 34 (24), 4063 - 4072
- Krebsbach** M.; 2005: Seasonality, stratosphere-troposphere exchange and implications for the extra-tropical mixing layer derived from airborne O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O measurements. Research Centre Jülich, Dissertation
- Koppmann** R., F. J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel und B. Wiards; 1995: The influence of ozone on light nonmethane hydrocarbons during cryogenic preconcentration. *Journal of Geophysical Research* 100 (11), 383 - 391
- Koppmann** R., 2007: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Wiley-Blackwell, Chicester. ISBN-13: 978-1405131155
- Kreuzig** R., I. Gebefügi, F. Korte; 1986: Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe biogenen und anthropogenen Ursprungs in der Luft von Waldgebieten. *Forstwissenschaftliches Centralblatt* 105 (1), 435 - 441
- Kuster** W. C., P. D. Goldan und D. L. Albritton; 1986: Ozone interferences with ambient dimethyl sulfide measurements: the problem and a solution. *Eos Transactions AGU* 67, 887
- Leckrone** K. und Hayes J. M.; 1998: Water Induced Errors in Continuous Flow Carbon Isotope Ratio Mass Spectrometry. *Analytical chemistry* 70 (13), 2737 - 2744
- Linke** C.; 2012: Entwicklung und Anwendung von Analysemethoden und Auswertalgorithmen zur Untersuchung von Verhältnissen stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärischen leichtflüchtigen organischen Verbindungen. Dissertation; Bergische Universität, Wuppertal
- Mak** J. E., C. A. M. Brenninkmeijer; 1994: Compressed air sample technology for isotopic analysis of atmospheric carbon monoxide. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* 11 (2), 425 - 431

- Martins** E. M., G. Arbillá, 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
- Matucha** M.; 1995: In synthesis and applications of isotopically labelled compounds. J. Allen (ed.), Wiley and Sons, New York 489 - 494
- Matsuhisa** Y, J. R. Goldsmith und R. N. Clayton; 1978: Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 °C and 15 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (2), 173
- McKinney** C. R., McCrea J. M., Epstein S., Allen H. A. and Urey H. C.; 1950: Improvements in Mass Spectrometers for the Measurement of Small Differences in Isotope Abundance Ratios. *Review of Scientific Instruments* 21 (8), 724 - 730
- Meier-Augenstein** W.; 1999: Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 842 (1), 351 - 371
- Melander** L. und W. H. Saunders; 1980: *Reaction Rates of Isotopic Molecules*, J. Wiley and Sons, New York
- 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
- Millet** Dylan B., Neil M. Donahue, Spyros N. Pandis, Andrea Polidori, Charles O. Stanier, Barbara J. Turpin, und Allen H. Goldstein; 2005: Atmospheric volatile organic compound measurements during the Pittsburgh Air Quality Study: Results, interpretation, and quantification of primary and secondary contributions. *Journal of geophysical research* 110 (D07), doi:10.1029/2004JD004601
- Möller** D.; 2003; *Luft; Chemie Physik Biologie Reinhaltung, Recht*. De Gruyter, (Berlin, New York); ISBN 3-11-016431-0
- Molina** L. T., M. J. Molina; 1986: Absolute absorption cross-section of ozone in the 185 to 350-nm wavelength range. *J. Geophys. Res.*, 91 (D13), 14501 - 14508
- Moreira** A., José Claudino Almeida, Alan Silva Minho; Ambient Concentration and Photochemical Reactivity of Speciated VOC's in São Paulo Metropolitan Area. Paper # 1102, Petrobras R&D Center -CENPES, Atmospheric Monitoring; Cidade Universitária – Quadra 7, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil
- Moortgat** Geert K.; 2001: Important photochemical processes in the atmosphere. *Pure and Applied Chemistry* 73 (3), 487 - 490
- Müller** J.; 1989: Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons in Forest Areas. In H. W. Georgii (ed.), *Mechanisms and Effects of Pollutant-Transfer into Forests*.

Springer, Niederlande, 133 - 139

- Murphy** D. M. and D. W. Fahey; 1987: Mathematical Treatment of the Wall Loss of a Trace Species in Denuder and Catalytic Converter Tubes. *Anal. Chem.* 59 (23), 2753 - 2759
- Neeb** P., F. Sauer, O. Horie und G. K. Moortgat; 1997: Formation of hydroxymethyl hydroperoxid and formic acid in alkene ozonolysis in the presence of water vapor. *Atmos. Environ.* 31 (10), 1417 - 1423
- Nelson** P. F., S. M. Quigley; 1983: The m, p-xylenes: ethylbenzene ratio. A technique for estimating hydrocarbon age in ambient atmospheres. *Atmospheric Environment* (1967) 17 (3), 659 - 662
- Ng** N. L., J. H. Kroll, A. W. H. Chan, P. S. Chhabra, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld; 2007: Secondary organic aerosol formation from m-xylene, toluene, and benzene. *Atmos. Chem. Phys.* 7 (14), 3909 - 3922
- Nier** A. O.; 1947: A Mass Spectrometer for Isotope and Gas Analysis. *Review of Scientific Instruments.* 18 (6), 398 - 411
- Nölscher** A.C., E. Bourtsoukidis, B. Bonn, J. Kesselmeier, J. Lelieveld und J. Williams; 2012: Seasonal measurements of total OH reactivity fluxes, total ozone loss rates and missing emissions from Norway spruce in 2011. *Biogeosciences Discussions* 9, 13497 - 13536
- Oliver** K. D. , J. D. Pleil, W. A. McClenny; 1986: Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in SUMMA® polished canisters. *Atmospheric Environment* DOI:10.1016/0004-6981 (86), 90011-9
- Palluau** F., Mirabel M. Millet; 2007: Influence of Ozone on the sampling and storage of volatile organic compounds in canisters, *Environment Chem.* 5 (2), 51 - 55
- Perry** R. H., D. W. Green; 1989: Green, Perry's Chemical Engineer's Handbook. McGraw-Hill, New York, 3 - 147
- Phillips** G. J., Tang M. J., Thieser J., Brickwedde B., Schuster G., Bohn B., Lelieveld J., Crowley J. N.; 2012: Significant concentrations of nitryl chloride observed in rural continental Europe associated with the influence of sea salt chloride and anthropogenic emissions. *Geophysical research letters* 39 (10), L10811
- Plass-Dülmer** C., R. Koppmann, M. Ratte, J. Rudolph; 1995: Light nonmethane hydrocarbons in seawater. *Global Biogeochemical Cycles* 9 (1), 79 - 100
- Rasmussen** R. A. and Khalil M. A. K.; 1983: Atmospheric benzene and toluene. *Geophysical research letters* 10 (11), 1096 - 1099
- Raatschen** W., M. Carsten, H. Westermann; 2011: Verfahren und Vorrichtung zur

Entfernung von flüchtigen organischen Substanzen aus der Raumluft von geschlossenen Habitaten. German Patent DE102010022805.

- Redeker** K. R., S. Davis, R. M. Kalin; 2007: Isotope values of atmospheric halocarbons and hydrocarbons from Irish urban, rural, and marine locations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984 - 2012) 112 (D16)
- Reimann** S. und Lewis A. C.; 2007: Anthropogenic VOCs in „Volatile Organic Compounds in the Atmosphere“. Edited by R. Koppmann, Wiley-Blackwell, Chichester, pages 33–81, ISBN 978-1-4051-3115-5
- Rodriguez Bares** S.; 2002: Untersuchungen zur Ozonolyse einfacher Alkene in der Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, Dissertation, Universität Köln
- Rudolph** J.; 2007: Gas chromatography-isotope ratio mass spectrometry in „Volatile Organic Compounds in the Atmosphere“. Edited by R. Koppmann, Wiley-Blackwell, Chichester pp. 388–466, ISBN 978-1-4051-3115-5
- Rudolph** J., Czuba E., Norman A.L., Huang L., Ernst D.; 2002: Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 36 (2002), 1173 - 1181
- Rudolph** J., Czuba E., Huang L.; 2000: The stable carbon isotope fractionation for reactions of selected hydrocarbons with OH-radicals and its relevance for atmospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984–2012) 105 (D24), 29329 - 29346
- 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., Lowe D.C., Martin R.J, und Clarkson T.S.; 1997: A novel method for the compound specific determination of  $\delta^{13}\text{C}$  in volatile organic compounds at ppt levels in ambient air. *Geophysical Research Letters*, 24 (6), 659 - 662
- Saechtling** H.; 1995: *Kunststoff Taschenbuch*. Hanser Verlag, München; ISBN 3-446-17855-4
- Saito** T., K. Kawamura, U. Tsunogai, T. Chen, H. Matsueda, T. Nakatsuka, T. Gamo, M. Uematsu and B. J. Huebert; 2009: Photochemical histories of nonmethane hydrocarbons inferred from their stable carbon isotope ratio measurements over east Asia. *Journal of geophysical research: Atmospheres* 114 (D11), 303
- Santrock** J., S. A. Studley und J. M. Hayes; 1985: Isotopic analyses based on the mass-spectrum of carbondioxide. *Analytical Chemistry* 57 (7), 1444 - 1448
- Saunders** S. M., Jenkin M. E., Derwent R. G., Pilling M. J.; 2003: Protocol for the

development of the Master Chemical Mechanism, MCM v3 (Part A): tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds. *Atmos. Chem. Phys.* 3 (1), 161 - 180

**Schade** G. W., A. H. Goldstein; 2006: Seasonal measurements of acetone and methanol: Abundances and implications for atmospheric budgets. *Global Biogeochemical Cycles* 20, GB1011, doi:10.1029/2005GB002566

**Schade** G. W., Sheena J. Solomon, Ebba Dellwik, Kim Pilegaard, Annette Ladstätter-Weissenmayer; 2011: Methanol and other VOC fluxes from a Danish beech forest during late springtime. *Biogeochemistry* 106 (3), 337 - 355

**Schauer** J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit; 2001: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 3. C1-C29 Organic Compounds from Fireplace Combustion of Wood. *Environmental Science & Technology* 35 (9), 1716 - 1728

**Schauer** J. J., M. J. Kleeman, G. R. Cass, B. R. T. Simoneit; 2002: Measurement of Emissions from Air Pollution Sources. 5. C1-C32 Organic Compounds from Gasoline-Powered Motor Vehicles. *Environmental Science & Technology* 36 (6), 1169 - 1180

**Schlomski** S.; 2000: Entwicklung von Methoden zur Analyse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre. Dissertation, Universität Dortmund

**Schmidbauer** N., M. Oehme; 1988: Comparison of solid adsorbent and stainless steel canister sampling for very low ppt-concentrations of aromatic compounds ( $\geq C_6$ ) in ambient air from remote areas. *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie* 331 (1), 14 - 19

**Schubert** P., E. Rosenberg and M. Grasserbauer; 1999: Measurement of Volatile Organic Compound (VOC) Concentration Profiles in the Atmosphere of a Remote Forest Region. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 75 (1 - 2), 127 - 147

**Singh** H., Y. Chen, A. Tabazadeh, Y. Fukui, I. Bey, R. Yantosca, D. Jacob, F. Arnold, K. Wohlfrom, E. Atlas, F. Flocke, D. Blake, N. Blake, B. Heikes, J. Snow, R. Talbot, G. Gregory, G. Sachse, S. Vay, Y. Kondo; 2000: Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (D3), 3795 - 3805

**Smallwood** B. J., Paul R. P., Allen J. D.; 2002: Stable carbon isotopic composition of gasolines determined by isotope ratio monitoring gas chromatography mass spectrometry. *Organic Geochemistry* 33 (2), 149 - 159

**Smith** A. M., V. A. Levchenko, D. M. Etheridge, D. C. Lowe, Q. Hua, C. M. Trudinger, U. Zoppi, A. Elcheikh; 2000: In search of in-situ radiocarbon in Law Dome ice and firn. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 121, 610 - 622

- Smith R. R.;** 1989: Thermodynamics of solution of aromatic hydrocarbons in water and in water-ethanol solutions: comparison of some methodologies. *J. Phys. Chem.*, 93 (15), 5938 – 5943
- Sonderfeld H.;** 2014: Charakterisierung und Einsatz eines PTR-TOF-MS zur Messung von flüchtigen organischen Verbindungen. Dissertation, Bergische Universität Wuppertal
- Spahn H.;** 2009: Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten. Dissertation (Bergische Uni Wuppertal); Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 71, ISBN 978-3-89336-638-5
- Steiner A. L., R. C. Cohen, R. A. Harley, S. Tonse, D. B. Millet, G. W. Schade and A. H. Goldstein;** 2008: VOC reactivity in central California: comparing an air quality model to ground-based measurements. *Atmos. Chem. Phys.* 8 (2), 351 - 368
- Sturrock G. A., D. M. Etheridge, C. M. Trudinger, P. J. Fraser und A. M. Smith;** 2002: Atmospheric histories of halocarbons from analysis of Antarctic firn air: Major Montreal Protocol species. *Journal of Geophysical Research* 107 (14), 4765
- Tadić J., I. Juranić, G. K. Moortgat;** 2001: Pressure dependence of the photooxidation of selected carbonyl compounds in air: n-butanal and n-Pentanal. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 143, (2–3), 169 - 179
- Thiel P. A.;** 1987: The interaction of water with solid surfaces: Fundamental aspects. *Surface Science Reports* 7 (6–8), 211 - 385
- Tkalich V. S., A. O. Klimovskii, A. A. Lisachenko;** 1984: Heterogeneous Reaction of Ozone. *Experimental uni and Procedure. Kinet. Catal.* 25 (5), 1109 - 1116
- Toergyekes S.;** 1998: Ableitung spezifischer Abgas-Emissionsfaktoren für Kraftfahrzeugkollektive anhand von Konzentrationsmessungen in einem städtischen Strassentunnel. Veröffentlichungen aus dem Institut Für Strassen- und Verkehrswesen Nummer: 23
- Tsunogai U., Yoshida N. und Gamo T.;** 1999: Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres over the western North Pacific. *Journal of geophysical research* 104 (D13), 16033-16
- Urban S.;** 2010: Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet. Dissertation, Bergische Uni Wuppertal
- Urumu T., Naohiro Y. und Toshitaka G.;** 1999: Carbon isotopic compositions of C2-C5 hydrocarbons and methyl chloride in urban, coastal, and maritime atmospheres

over the western North Pacific. *Journal of Geophysical Research* 104 (D13), 16033 - 16039

- Vöhringer-Martinez** E., B. Hansmann H. Hernandez, J. S. Francisco, J. Troe, B. Abel; 2007: Water Catalysis of a Radical-Molecule Gas-Phase Reaction. *Science* 315 (5811), 497 - 501
- Washburn** E. W. and H. C. Urey; 1932: Concentration of the H<sub>2</sub> Isotope of Hydrogen by the Fractional Electrolysis of Water. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 18 (7), 496 - 498
- Wedel** A., K-P. Müller, M. Ratte, J. Rudolph; 1998: Measurements of Volatile Organic Compounds (VOC) During POPCORN 1994: Applying a New On-Line GC-MS-Technique. *Journal of Atmospheric Chemistry* 31 (1 - 2), 73 - 103
- Wei** Y. K. und R. J. Cvetanovic; 1963: A Study of the Vapor Phase Reaction of Ozone with Olefins in the Presence and Absence of Molecular Oxygen. *Can. J. Chem.* 41 (4), 913 - 925
- Weingärtner** H. und M Holz; 2002: NMR studies of self-diffusion in liquids. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: (Phys. Chem.)* 98, 121 - 156
- Werner** R. A. und W. A. Brand; 2001: Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15 (7), 501 - 519
- Westberg** H., W. Lonneman, M. Holdern; 1984: Analysis of individual hydrocarbon species in ambient atmospheres: Techniques and data validity. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., EPA/600/D-83/074 (NTIS PB83225805)
- Westphal** G., J. Krahl, T. Brüning, E. H., J. Bünger; 2010: Benzin der Zukunft. Kraftstoffzusätze helfen, die Toxizität von Emissionen aus Kraftfahrzeugen zu vermindern. *IPA-Journal* 02/2010
- White** M. L., R. S. Russo, Y. Zhou, J. L. Ambrose, K. Haase, E. K. Frinak, R. K. Varner, O. W. Wingenter, H. Mao, R. Talbot, and B. C. Sive; 2009: Are biogenic emissions a significant source of summertime atmospheric toluene in the rural Northeastern United States *Atmos. Chem. Phys.* 9 (1), 81 - 92
- Williams** J. und R. Koppmann; 2007: Volatile organic compounds in the atmosphere: An overview. in „Volatile Organic Compounds in the Atmosphere“. Edited by R. Koppmann, Wiley-Blackwell, Chicester, pages 1 - 32, ISBN 978-1-4051-3115-5
- Wintel** J.; 2009: Charakterisierung eines GC-IRMS. Diplomarbeit, Bergische Universität Wuppertal
- Yeh** H.-W. und S. Epstein; 1981: Hydrogen and carbon isotopes of petroleum and related organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 45 (5), 753 - 762

**Zhang** D. und Zhang R.; 2002: Mechanism of OH Formation from Ozonolysis of Isoprene: A Quantum-Chemical Study. J. Am. Chem. Soc. 124 (11), 2692 - 2703

## **Danksagung**

Mein Dank gilt Prof. Ralf Koppmann, der mir die Möglichkeit zur Erstellung dieser Arbeit gab.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Professor Thorsten Benter für sein zweites Gutachten.

Des Weiteren gilt mein Dank Dr. Marc Krebsbach für die meist zielführenden Diskussionen und Anregungen.

Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Atmosphärenphysik für die reibungslose Zusammenarbeit.

Auch bedanke ich mich bei meiner Familie für die Unterstützung in jeder Lebenslage.