

# **Untersuchungen zur Radikalchemie in der Abluftfahne von Berlin – ein Beitrag zum Feldexperiment BERLIOZ**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs 9, Naturwissenschaften 2  
der Bergischen Universität Gesamthochschule Wuppertal.

Vorgelegt von

Stephan Konrad

Juni 2000

Die Arbeit wurde im Zeitraum von August 1997 bis Juni 2000  
am Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre des Forschungszentrums Jülich  
unter Leitung von Herrn Prof. Dr. D. Kley angefertigt.

Abgegeben am: 08. 06. 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 08. 2000

*Für Ute*



## Abstract

The thesis discusses results from ground based and airborne measurements made during the BERLIOZ campaign in summer 1998. During BERLIOZ, measurements of a large variety of atmospheric trace gases including spectroscopic measurements of OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> radicals were performed near Pabstthum, a small village 50 km north-west of Berlin. Hydrocarbons were measured with a commercial automated gas chromatograph (AirmoVoc HC1010) and a custom made GC with cryogenic preconcentration. In preparation for the campaign the HC1010 was coupled with a mass spectrometer in parallel with the flame ionization detector and characterised for its suitability for quasi continuous measurements with a time resolution of 20 min.

The average OH-radical concentration in the plume of Berlin was estimated from the decay of reactive hydrocarbons using flight and ground data. The estimated OH concentration from the flight data show a quite good agreement with the direct spectroscopic measurements. The ground stations provide insufficient information on the horizontal expansion of the plume in order to assure the required quasi Lagrangian relationship.

The local ozone production rate P(O<sub>3</sub>) was determined from the photo stationary state of NO<sub>x</sub> (PSS) at Pabstthum. Comparison with P(O<sub>3</sub>) derived from the concentrations of peroxy radicals measured by MIESR and with the ozone budget derived from the airborne measurements shows, that PSS severely overestimates the true ozone production rate by up to a factor of 20. Due to the quality of the measurements the results are highly significant and provide strong evidence for a yet unknown reaction in the atmosphere that oxidizes NO to NO<sub>2</sub> without leading to a net O<sub>3</sub> production.

The trace gas measurements performed at Pabstthum were used to evaluate the photochemical boxmodel RACM by comparing the simulated OH, HO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> concentrations with the measured values. The comparison shows relatively good agreement for NO<sub>x</sub> mixing ratios > 5 ppb. For lower NO<sub>x</sub> mixing ratios, however, the model overestimates the measured OH and HO<sub>2</sub> concentrations by up to 100 % and 40 %, respectively, similar to findings obtained elsewhere. The model predicts a much stronger dependence of OH on NO<sub>x</sub> than the measurements. The simulated OH and HO<sub>2</sub> radical concentrations can be brought into agreement with the measured values only if a first order loss reaction for OH with  $k_{OH} \sim 1 \text{ s}^{-1}$  is introduced in the model. Then, additional VOC reactivity of about 100 ppt Limonene is necessary to bring measured and simulated RO<sub>2</sub> radicals in accordance.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<hr/>		
<b>2</b>	<b>THEORETISCHER HINTERGRUND</b>	<b>5</b>
<hr/>		
2.1	CHEMIE DER TROPOSPHÄRE	5
2.2	ZUR BESTIMMUNG DER PHOTOCHEMISCHEN OZONPRODUKTIONSRATE	13
2.3	ZUR BESTIMMUNG VON $\overline{[\text{OH}]}$ AUS DEM ABBAU VON KOHLENWASSERSTOFFEN	14
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>19</b>
<hr/>		
3.1	KOHLENWASSERSTOFFANALYTIK	25
3.1.1	HP-GC	27
3.1.2	HC1010 und Massenspektrometer-Kopplung	27
3.1.3	Diffusionsquelle	30
3.1.4	Identifizierung der Peaks beim HC1010	35
3.1.5	Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennleistung des HC1010	38
3.2	ARBEITEN ZUR QUALITÄTSSICHERUNG IM RAHMEN DES TFS	46
3.2.1	Vergleich der Diffusionsquelle mit hausinternen Standards	46
3.2.2	Memory Effekt	49
3.2.3	Blindwerte	50
3.2.4	Ringversuche im Rahmen des TFS/BERLIOZ	52
3.3	FEHLERBETRACHTUNG FÜR DIE MESSUNG VON KOHLENWASSERSTOFFEN	58
3.4	EINFLUß DER ANSAUGLEITUNG	61
<b>4</b>	<b>ERGEBNISSE DER MEßKAMPAGNE BERLIOZ</b>	<b>71</b>
<hr/>		
4.1	MEßDATEN DER BODENMEßSTATION PABSTTHUM	71
4.1.1	Datenqualität	78
4.1.2	Außenluftvergleich zwischen Airmotec HC1010 und HP-GC in Pabstthum	78
4.1.3	Außenluftvergleich der verschiedenen NO <sub>2</sub> -Meßsysteme in Pabstthum	86
4.1.4	Meßdaten der anderen BERLIOZ Bodenstationen	89
4.2	FLUGGESTÜTZTE MESSUNGEN MIT DEM METAIR MOTORSEGLER	92
4.2.1	Meßdaten	94

<b>5</b>	<b>DISKUSSION</b>	<b>109</b>
5.1	BESTIMMUNG VON $\overline{[\text{OH}]}$ AUS DEN FLUGZEUGMESSUNGEN DER METAIR	110
5.2	BESTIMMUNG VON $\overline{[\text{OH}]}$ AUS BODENGEBUNDENEN MESSUNGEN	124
5.3	VERGLEICH VON INDIREKT BESTIMMTEN $\overline{[\text{OH}]}$ MIT DIREKTEN MESSUNGEN	130
5.4	BESTIMMUNG DER PHOTOCHEMISCHEN O <sub>3</sub> -PRODUKTIONSRATE	135
5.5	MODELLUNTERSUCHUNGEN MIT RACM	144
5.5.1	Eingangsdaten	145
5.5.2	Ergebnisse der Modellrechnungen	152
5.5.3	Einfluß von PAN auf die Radikalchemie in RACM	156
5.5.4	Sensitivitätsstudien	159
5.5.5	Einfluß von Aerosolen	164
5.5.5	Vergleich RACM mit MCM	167
5.5.7	Vergleich mit Modellsimulationen aus der Literatur	170
<b>6</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>175</b>
<b>7</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>179</b>

## Abkürzungsverzeichnis

ASL	Ansaugleitung
BERLIOZ	Berlin Ozon Experiment
BTU	Brandenburgische Technische Universität Cottbus
BUGH	Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal
CLD	Chemilumineszenz Detektor
CV	Chemischer Verstärker
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DOAS	Differential Optical Absorption Spectroscopy
DQZ	Datenqualitätsziele
ECD	Electron Capture Detector
EPA	Environmental Protection Agency (USA)
EVA	Evaluierungsexperiment Augsburg
FAGE	Fluorescence Assay with Gas Expansion
FID	Flame Ionization Detector
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GC	Gaschromatograph
GPS	Global Positioning System
ICG-2	Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre
ICG-3	Institut für atmosphärische Chemie
IFU	Institut für atmosphärische Umweltforschung der Fraunhofer Gesellschaft
IMK	Institut für Meteorologie und Klimaforschung, FZ Karlsruhe
IUP	Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg
IVD	Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen, Universität Stuttgart
KW	Kohlenwasserstoffe
LAFRE	Los Angeles Free Radical Experiment
LIF	Laser Induced Fluorescence
LMU	Ludwig-Maximilian-Universität/Lehrstuhl Bioklimatologie, München
MA	MetAir AG, Illnau, Schweiz
MIESR	Matrix Isolation Elektronen Spin Resonanz Spektroskopie
MCM	Master Chemical Mechanism
MPIM	Max Planck Institut für Chemie, Mainz
MS	Massenspektrometer

NCAR	National Center for Atmospheric Research (Boulder, Colorado, USA)
NIST	National Institute for Standards and Technology (Washington, USA)
NMKW	Nicht Methan Kohlenwasserstoffe
NPL	National Physics Laboratory (U.K.)
NWG	Nachweisgrenze
OP	Operationsplan
PAN	Peroxiacetylnitrat
PC	Physikalische Chemie
PLC	Photolysekonverter
POPCORN	Photo-Oxidant Formation by Plant Emitted Compounds and OH Radicals in North-Eastern Germany
PSI	Paul-Scherrer-Institut, Schweiz
PSS	Photostationärer Zustand
QS	Qualitätssicherung
TFS	Troposphärenforschungsschwerpunkt
TUD	Technische Universität Darmstadt
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
RADM	Regional Acid Deposition Model
RH	Relative Luftfeuchte
RT	Retentionszeit
SLOPE	Schauinsland Ozone Precursor Experiment
STRAT	Stratospheric TRacers of Atmospheric Transport
VOC	Flüchtige Organische Verbindungen
WG	Windgeschwindigkeit
WR	Windrichtung
ZAL	Zentrales Analytisches Labor
ZUF	Zentrum für Umweltforschung, Universität Frankfurt

# 1 Einleitung

Ozon ( $O_3$ ) ist auch heutzutage noch das am meisten beachtete Photooxidant. Im letzten Jahrhundert hat sich die Konzentration von  $O_3$  in der Troposphäre über der nördlichen Hemisphäre wahrscheinlich mehr als verdoppelt [Volz und Kley, 1988; Staehelin et al., 1994]. Aufgrund seiner Toxizität für Mensch und Umwelt, vgl. z. B. [Skärby und Sellden, 1984; Krupa und Manning, 1988; Lippmann, 1989; Kley et al., 1990; Kley et al., 1999] und dort zitierte Literatur, tritt  $O_3$  vor allem während sogenannter Sommersmogperioden zunehmend in das Bewußtsein der Öffentlichkeit. Ursache für die insbesondere im Einflußgebiet urbaner Ballungszentren auftretenden sommerlichen Spitzenwerte von Ozon ist der photochemische Metabolismus flüchtiger organischer Verbindungen (VOC) in Gegenwart von Stickoxiden, wie erstmals von [Haagen-Smit, 1952] bei Studien des Los Angeles Smog erkannt wurde.

Der photochemische Abbau der VOC's erfolgt tagsüber fast ausschließlich über Reaktionen mit OH-Radikalen, die ihrerseits aus der Photolyse von Ozon entstehen. Theoretische Untersuchungen des photochemischen Systems zeigen eine relativ enge Kopplung zwischen OH-Konzentration und Ozonproduktionsrate. Beide werden in nichtlinearer Weise von der  $NO_x$ -Konzentration [Hameed et al., 1979; Logan et al., 1981; Ehhalt et al., 1991; Kley, 1997; Ehhalt, 1999], vom VOC/ $NO_x$ -Verhältnis und von der VOC-Zusammensetzung beeinflusst [Haagen-Smit und Fox, 1954; Dodge, 1977; Trainer et al., 1987].

Wenn auch im Grundsatz verstanden, gibt es bezüglich der quantitativen Beschreibung von Ozon- und Radikalbilanz noch eine Reihe offener Fragen. Beispiele sind die Ozonolyse von Alkenen [Paulson und Orlando, 1996; Paulson et al., 1997] oder der Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe [Klotz et al., 1998; Klotz et al., 2000].

In der Vergangenheit wurden eine Reihe von Feldexperimenten durchgeführt, die zur Aufklärung der photochemischen Prozesse bei der Oxidantienbildung beitragen sollten (z. B. ROSE [Cantrell et al., 1993], SOS [Cowling et al., 1998], SLOPE [Kramp und Volz-Thomas, 1997], SLOPE96 [Volz-Thomas et al., 2000], PEM-West [Hoell et al., 1996], POPCORN [Plass-Dülmer et al., 1998], LAFRE [George et al., 1999]). Direkte OH-Messungen wurden bisher meist nur in mäßig belasteten Luftmassen mit  $NO_2$ -Mischungsverhältnissen  $< 2$  ppb durchgeführt. Viele Untersuchungen zeigen, daß chemische Modelle die direkten Messungen in diesem  $NO_2$ -Regime tendenziell um bis zu einen Faktor zwei überschätzen [Perner et al., 1987; Poppe et al., 1994; McKeen et al., 1997; Hauglustaine et al., 1999]. Es wurde vermutet, daß dies eine Folge fehlender VOC-Reaktivität im Modell aufgrund unvollständiger VOC-Meßdaten war [Perner et al., 1987; McKeen et al., 1997].

Während der LAFRE Kampagne erfolgten erstmals direkte OH-Messungen in stark belasteter Atmosphäre ( $\text{NO}_2 \sim 30$  ppb). Die gemessenen OH-Konzentrationen lagen unerwartet hoch bei bis zu  $6 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  [George *et al.*, 1999]. Anders als bei den Studien in mäßig belasteter Atmosphäre war das nur geringfügig niedriger, als mit einem chemischen Modell berechnet wurde. In SLOPE wurde OH indirekt aus dem Abbau ausgewählter Kohlenwasserstoffe bestimmt [Kramp und Volz-Thomas, 1997; Volz-Thomas und Kolahgar, 2000]. Ähnlich wie in LAFRE wurden in Gegenwart relativ hoher  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse von 30-70 ('92) bzw. 3-30 ppb ('96) OH-Konzentrationen zwischen  $5$  und  $10 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  ermittelt. Simulationen mit EURORADM ergaben hier sogar niedrigere Konzentrationen.

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zum Berliner Ozon Experiment (BERLIOZ), das im Rahmen des deutschen Troposphären Forschungs Schwerpunktes (TFS) im Sommer 1998 durchgeführt wurde [Becker *et al.*, 1999]. Ziel von BERLIOZ war ein besseres Verständnis der an der Photooxidantienbildung beteiligten chemischen und physikalischen Prozesse und die Quantifizierung der für die Ozonbildung verantwortlichen Vorläufersubstanzen in der Abluftfahne von Berlin. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde ein Netz von Bodenstationen im Luv und Lee von Berlin aufgebaut, an denen die wichtigsten chemischen und physikalischen Parameter kontinuierlich erfaßt wurden. Dieses Meßnetz wurde durch Vertikalsondierungen mit Fesselballonen und Fernerkundungsmethoden sowie durch flugzeuggestützte Messungen ergänzt, um die zeitlich-räumliche Entwicklung der urbanen Abluftfahne zu verfolgen. Wichtige Ziele von BERLIOZ waren die möglichst vollständige Erfassung der Kohlenwasserstoffe und die Quantifizierung der an der Photooxidantienbildung beteiligten freien Radikale.

Die etwa 50 km nordwestlich von Berlin gelegene Meßstation Pabstthum wurde während der Kampagne unter Beteiligung des Forschungszentrums Jülich (FZJ) betrieben. Durch die Zusammenarbeit verschiedener Arbeitsgruppen in Pabstthum und die intensiven Qualitätssicherungsmaßnahmen im TFS gelang es, einen in seiner Vollständigkeit und Genauigkeit wahrscheinlich weltweit einmaligen Datensatz zu erstellen. Neben atmosphärischen Spurengasen, Photolysefrequenzen und meteorologischen Parametern wurden insbesondere auch alle für die Photochemie wichtigen Radikale (OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ) mit spektroskopischen Methoden bestimmt [Holland *et al.*, 2000; Mihelcic *et al.*, 2000].

Ziel dieser Arbeit ist es, die Radikalchemie in der Berliner Abluftfahne zu quantifizieren und so unser derzeitiges Verständnis der chemischen Umwandlungsprozesse zu überprüfen. Zur Interpretation werden neben den von anderen Arbeitsgruppen durchgeführten spek-

troscopischen Messungen auch indirekte Verfahren zur Abschätzung der OH- und Peroxiradikalkonzentrationen angewandt. Dazu gehören der photostationäre Zustand von  $\text{NO}_x$  sowie die Abschätzung der OH-Konzentration und der  $\text{O}_3$ -Produktionsrate aus den Bilanzen reaktiver Kohlenwasserstoffe und  $\text{O}_x$  in der Abluffahne. Hierzu werden auch flugzeuggestützte Messungen von  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$  und Kohlenwasserstoffen herangezogen, die von der MetAir AG (Illnau, Schweiz) im Auftrag des FZJ durchgeführt wurden.

Aufgrund ihrer kurzen chemischen Lebensdauern sind die Radikale von den Transportprozessen weitestgehend entkoppelt und können deswegen mit nulldimensionalen Chemiemodellen untersucht werden. Notwendige Voraussetzung für eine kritische Evaluierung der Radikalchemie ist die möglichst vollständige meßtechnische Erfassung der für das Modell benötigten chemischen Randbedingungen. Ein wichtiger experimenteller Beitrag dieser Arbeit zu BERLIOZ war deshalb die Verbesserung der Kohlenwasserstoff-Analytik für die genaue Messung der Kohlenwasserstoffe in Pabstthum mit relativ hoher zeitlicher Auflösung.

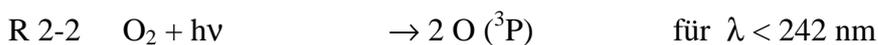
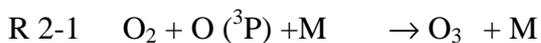


## 2 Theoretischer Hintergrund

Ausführliche Beschreibungen über die Chemie der Troposphäre finden sich in der Literatur, zum Beispiel in [Logan et al., 1981], [Finlayson-Pitts und Pitts, 1986], [Jenkin et al., 1997] oder [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000]. In diesem Kapitel soll der theoretische Hintergrund kurz beschrieben werden, soweit er für diese Arbeit von Bedeutung ist.

### 2.1 Chemie der Troposphäre

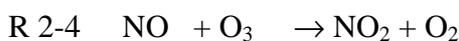
In der Atmosphäre wird Ozon durch die Reaktion von molekularem Sauerstoff mit Sauerstoffatomen gebildet (R 2-1). Die Sauerstoffatome entstehen in der Stratosphäre durch Photolyse von molekularem Sauerstoff (R 2-2).



In der Troposphäre reicht die Energie der UV-Strahlung nicht für die Photolyse von  $\text{O}_2$  aus. Dort entstehen die für die Bildung von  $\text{O}_3$  benötigten Sauerstoffatome aus der Photolyse von  $\text{NO}_2$ .



Die  $\text{NO}_2$ -Photolyse stellt nur eine temporäre Senke für das  $\text{NO}_2$  dar, da das bei der Photolyse entstandene  $\text{NO}$  mit  $\text{O}_3$  wieder zu  $\text{NO}_2$  reagiert (R 2-4).



Umgekehrt bedeutet aber auch R 2-4 für  $\text{O}_3$  keinen wirklichen Verlust, da es über R 2-3 und R 2-1 wieder zurückgebildet wird (vgl. Abbildung 2-1, eingerahmter Teil). Zwischen den Spurengasen  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  stellt sich somit am Tage ein quasi stationärer Zustand ein (Gl 2-1), der üblicherweise mit PSS (von photostationary state) abgekürzt wird. Diese Beziehung wurde erstmals von [Leighton, 1961] aufgestellt.

$$\text{Gl 2-1} \quad \frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{J_{\text{NO}_2}}{[\text{O}_3] \cdot k_{2-4}}$$

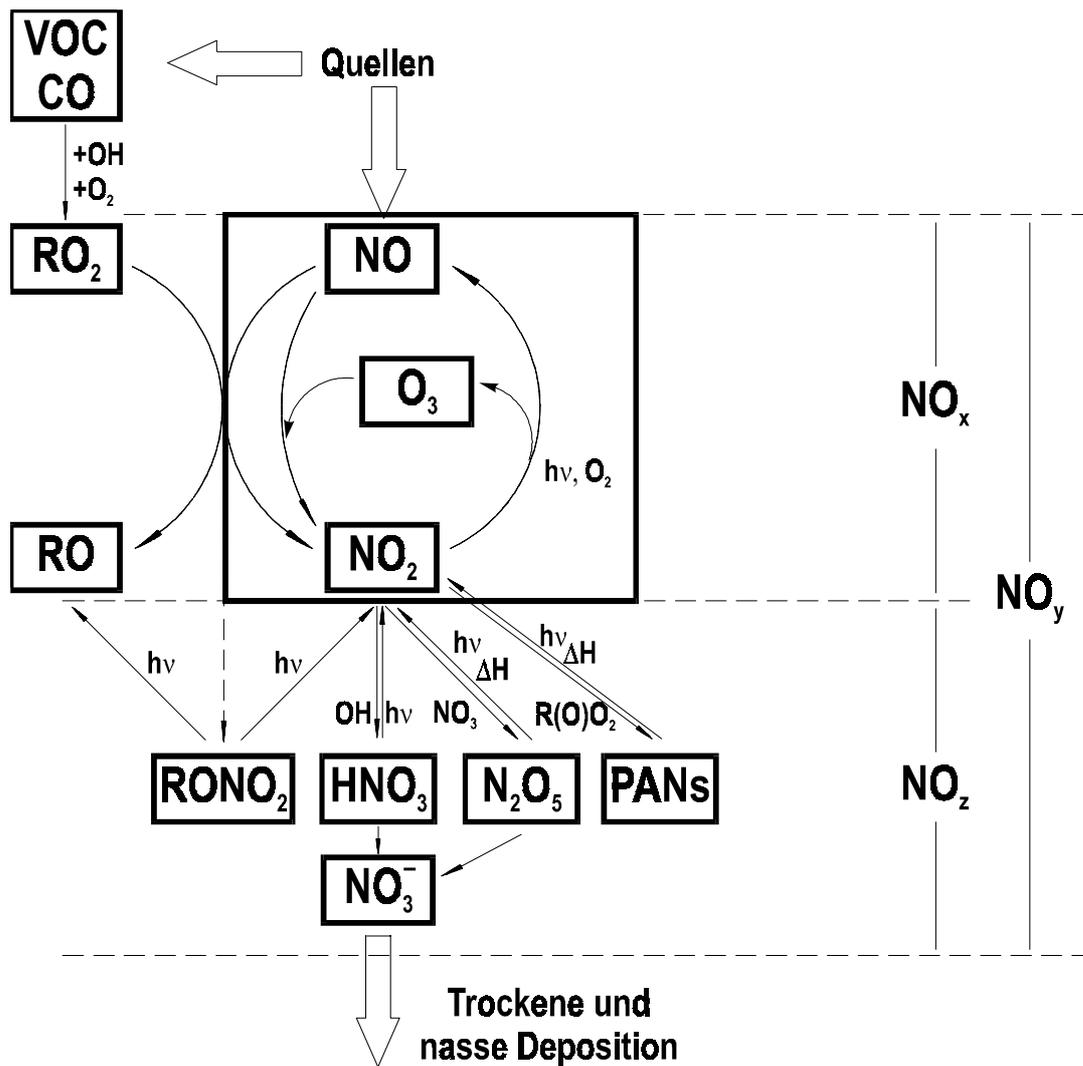


Abbildung 2-1: Schema des Stickstoffkreislaufes und seiner Kopplung mit dem Abbau von Kohlenwasserstoffen. Der eingerahmte Teil zeigt die Reaktionen im Leighton-Gleichgewicht.

Die Dauer zur Einstellung des photostationären Zustandes ist im wesentlichen durch die Photolyserate  $J(\text{NO}_2)$  bestimmt und beträgt an sonnigen Tagen um die Mittagszeit etwa 2 min. Wegen der schnellen Konversion der drei Spurengase ineinander werden die beiden Stickoxide als  $\text{NO}_x$  [Leighton, 1961] und  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  als  $\text{O}_x$  [Guicherit, 1988], [Kley et al., 1994] zusammengefaßt.

Gl 2-2:  $[\text{NO}_x] = [\text{NO}_2] + [\text{NO}]$

Gl 2-3:  $[\text{O}_x] = [\text{O}_3] + [\text{NO}_2]$

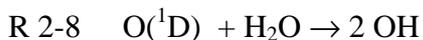
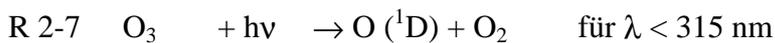
Die Größen  $\text{O}_x$  und  $\text{NO}_x$  sind auf kurzen Zeitskalen invariant bezüglich Änderungen der  $\text{NO}_2$ -Photolysefrequenz. Außerdem ist die Größe  $\text{O}_x$  konservativ gegenüber  $\text{NO}$ -Emissionen. Die

Größe  $O_x$  stellt deshalb für die Untersuchung der chemischen Ozonbilanz eine geeignetere Größe dar als das  $O_3$  [Volz-Thomas *et al.*, 1993].

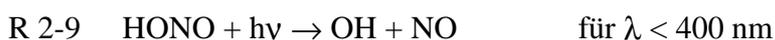
Betrachtet man in *Abbildung 2-1* auch die Reaktionen außerhalb der Markierung, erkennt man, daß eine Netto-Ozonproduktion nur stattfindet, wenn NO in  $NO_2$  umgewandelt wird, ohne daß dabei  $O_3$  verbraucht wird. Dies geschieht durch die Reaktion von NO mit Peroxiradikalen in R 2-5 und R 2-6.



Peroxiradikale entstehen bei der Oxidation von CO und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) durch das Hydroxylradikal. Die primäre Quelle der OH-Radikale ist die Photolyse von Ozon zu angeregten Sauerstoffatomen unterhalb einer Wellenlänge von 315 nm (R 2-7) und die anschließende Reaktion des  $O(^1D)$  mit Wasserdampf (R 2-8).



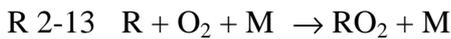
Daneben werden OH-Radikale bei der Photolyse von Salpetriger Säure und Wasserstoffperoxid gebildet (R 2-9 und R 2-10).  $H_2O_2$  ist ein Produkt der photochemischen Abbauprozesse (siehe unten, R 2-15). Von HONO wird schon lange vermutet, daß es eine wichtige OH-Quelle in belasteter Atmosphäre ist [Kessler und Platt, 1984]. [Harrison *et al.*, 1996] berichten von OH-Produktionsraten in Gegenwart von 2 ppb HONO, die etwa zehn mal höher sind als aus der Photolyse von  $O_3$ . Tagsüber steht HONO mit OH und NO im thermischen Gleichgewicht (R 2-11). Die Bildung von HONO aus dieser Reaktion stellt keine zusätzliche OH-Quelle dar. Dagegen wird angenommen, daß HONO nachts aus bisher unbekanntem heterogenen Prozessen entsteht [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000] und zum Start der Radikalchemie am Morgen beiträgt.



Im Folgenden wird die Oxidation der Kohlenwasserstoffe beschrieben. Diese werden auf Grund ihrer unterschiedlichen Abbaumechanismen weiter unterteilt.

Alkane

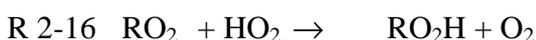
Bei den Alkanen wird die Oxidation über das OH-Radikal durch eine Abstraktion eines Wasserstoffatoms eingeleitet. Das dabei entstehende Alkylradikal reagiert in der Atmosphäre mit Sauerstoff weiter zu einem Alkylperoxiradikal.



R 2-12 ist die Reaktion, die die Geschwindigkeit des Abbaus der Alkane in der Atmosphäre bestimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Bindungsenergie der CH-Bindung und der Stabilität des entstehenden Alkylradikals ab. Dementsprechend nimmt die Bildungsgeschwindigkeit von tertiären Alkylradikalen zu nicht substituierten Radikalen hin ab.

In belasteten und mäßig belasteten Luftmassen reagieren die in R 2-13 gebildeten Alkylperoxiradikale zu einem großen Teil mit NO (R 2-5). Die dabei entstehenden Alkoxiradikale reagieren entweder mit Sauerstoff zu Carbonylverbindungen und einem HO<sub>2</sub>-Radikal (R 2-14), zerfallen in eine Carbonylverbindung und ein Alkylradikal oder reagieren durch eine 1,5-H-Wanderung zu einem hydroxisubstituierten Alkylradikal [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000]. Letztlich entstehen HO<sub>2</sub>- oder Alkylperoxiradikale und Carbonylverbindungen.

Die Carbonylverbindungen werden durch Reaktion mit OH oder durch Photolyse weiter abgebaut, wobei erneut [HO<sub>x</sub>] = [OH] + [HO<sub>2</sub>] Radikale entstehen. Im Verlauf der Oxidation eines Kohlenwasserstoffes können mehr HO<sub>x</sub>-Radikale gebildet werden als (im ersten Schritt) verbraucht werden. Voraussetzung hierfür ist, daß genug NO zur Oxidation der Peroxiradikale vorhanden ist. In Abwesenheit von NO rekombinieren RO<sub>2</sub>- und HO<sub>2</sub>-Radikale unter der Bildung von Peroxiden (R 2-15 und R 2-16). Das Wasserstoffperoxid ist der einfachste Vertreter dieser Substanzklasse.

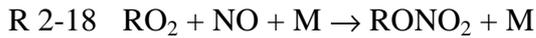


Die Peroxide können wieder photolytisch zu Radikalen gespalten werden (R 2-10) und bilden dann nur einen Zwischenspeicher. Durch die Reaktion mit OH, trockene Deposition und durch heterogene Verluste der Peroxide werden die Radikale endgültig aus der Atmosphäre entfernt und tragen dann nicht mehr zur Ozonproduktion bei. Peroxiradikale reagieren auch

selbst mit Ozon, so daß die Oxidation von Kohlenwasserstoffen bei sehr niedrigen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zu einem Abbau von Ozon führt [Crutzen, 1979].



Neben R 2-5 können die Alkylperoxiradikale mit NO auch unter Bildung von Alkylnitraten reagieren (R 2-18).



Das Verzweigungsverhältnis zwischen R 2-5 und R 2-18 hängt von der Art des Alkylperoxiradikals ab und kann zwischen 1 % für Ethylnitrat und 30 % für höhere Nitratre variieren [Atkinson *et al.*, 1982]. Sind die Verzweigungsverhältnisse von R 2-5 zu R 2-18 für die einzelnen Peroxiradikale bekannt, können aus der Messung von Alkylnitraten Rückschlüsse auf den Beitrag der einzelnen Peroxiradikale zur lokalen  $\text{O}_3$ -Produktion gezogen werden [Flocke, 1992].

#### Alkene:

Die Oxidation der Alkene wird durch eine Addition des OH-Radikals an die Doppelbindung eingeleitet. Bei dieser Reaktion bildet sich bevorzugt das höchstsubstituierte und damit stabilste hydroxysubstituierte Alkylradikal.



Die Additionsreaktion von OH an Alkene verläuft etwa um eine Größenordnung schneller als die H-Abstraktion bei den homologen Alkanen. Der weitere Abbauweg der Hydroxialkylradikale verläuft ähnlich wie bei den Alkylradikalen.

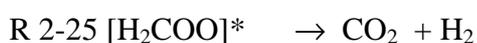
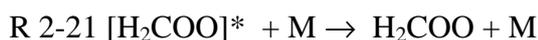
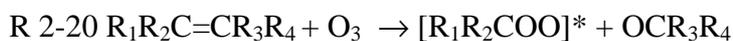
Neben dem Abbau über das OH-Radikal kann auch die Ozonolyse von Alkenen zu deren Abbau beitragen. Die im Vergleich zur OH-Reaktion wesentlich niedrigeren Geschwindigkeitskonstanten werden durch die wesentlich höheren  $\text{O}_3$ -Konzentrationen teilweise aufgewogen. In Tabelle 1 sind einige Alkene und ihre Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern bezüglich der Reaktion mit OH und  $\text{O}_3$  zusammengestellt. Die Lebensdauern wurden für eine OH-Konzentration von  $5 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  und 100 ppbV  $\text{O}_3$  berechnet. Die Lebensdauern gegenüber  $\text{O}_3$  liegen etwa um eine Größenordnung über denen bei der Reaktion

mit OH. Ausnahme sind z.B. cis-2-Buten,  $\alpha$ -Pinen und Limonen, bei denen die Lebensdauern gegenüber OH und O<sub>3</sub> etwa gleich groß sind.

Tabelle 1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten [Atkinson und Carter, 1984], [Atkinson, 1994] und Lebensdauern für ausgewählte Alkene berechnet für OH =  $5 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> und O<sub>3</sub> = 100 ppbV.

Name	$K_{OH}$ [cm <sup>3</sup> /(Moleküle·s)]	$T_{OH}$ [h]	$K_{O_3}$ [cm <sup>3</sup> /(Moleküle·s)]	$T_{O_3}$ [h]
Ethen	$8,52 \cdot 10^{-12}$	6,5	$1,59 \cdot 10^{-18}$	71
Propen	$2,63 \cdot 10^{-11}$	2,1	$1,01 \cdot 10^{-17}$	11
cis-2-Buten	$5,64 \cdot 10^{-11}$	1,0	$1,25 \cdot 10^{-16}$	0,9
Isopren	$1,01 \cdot 10^{-10}$	0,6	$1,28 \cdot 10^{-17}$	8,8
$\alpha$ -Pinen	$5,37 \cdot 10^{-11}$	1,0	$8,66 \cdot 10^{-17}$	1,3
$\beta$ -Pinen	$7,89 \cdot 10^{-11}$	0,7	$1,50 \cdot 10^{-17}$	7,5
Limonen	$1,71 \cdot 10^{-10}$	0,3	$2,00 \cdot 10^{-16}$	0,6

Trotz intensiver Forschung ist der Mechanismus der Ozonolyse von Alkenen in der Gasphase bis heute noch nicht aufgeklärt [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000]. Nach [Criegee, 1975] wird in Analogie zur Reaktion in flüssiger Phase davon ausgegangen, daß im ersten Reaktionsschritt durch Addition von O<sub>3</sub> an die Doppelbindung ein Primärozonid gebildet wird, welches sofort wieder in eine Carbonylverbindung und ein so genanntes angeregtes Criegee-Intermediat zerfällt (R 2-20). Das elektronisch angeregte Criegee-Intermediat wird entweder durch Stoßreaktion mit N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> stabilisiert (R 2-21) oder zerfällt in weiteren Reaktion in verschiedene Radikale und stabile Moleküle, wie am Beispiel des aus der Ozonolyse von Ethen [Mihelcic et al., 1999] entstandenen Intermediates gezeigt (R 2-22 - R 2-26).



Während früher aus stabilen Produkten der Ozonolyse auf radikalische Zwischenprodukte geschlossen wurde, konnte die Entstehung von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen mittlerweile spektroskopisch nachwiesen werden [Donahue *et al.*, 1998] bzw. [Mihelcic *et al.*, 1999]. Die Ozonolyse kann eine wichtige Radikalquelle gerade unter Bedingungen mit niedriger Strahlungsintensität sein.

In der Literatur wurden verschiedene Strukturen für das Crigee-Intermediat vorgeschlagen. Die möglichen Strukturen für das aus der Ozonolyse von Tetramethylethen entstandene Intermediat [Wadt und Goddard, 1975] sind in Abbildung 2-2 gezeigt. Spektroskopische Untersuchungen von [Mihelcic *et al.*, 1999] kommen zu dem Ergebnis, daß das bei der Ozonolyse von Ethen entstehende Crigee-Intermediat keine radikalische Struktur aufweist sondern in Form eines Dioxirans vorliegt.

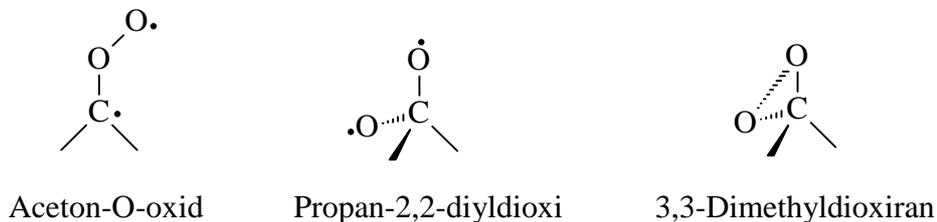
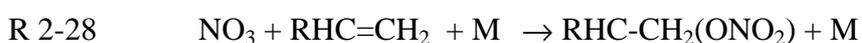


Abbildung 2-2: Mögliche Strukturen für das aus der Ozonolyse von Tetramethylethylen entstandene Crigee-Radikal.

Die stabilisierten Crigee-Radikale können mit anderen atmosphärischen Spurenstoffen wie SO<sub>2</sub>, CO, NO, NO<sub>2</sub>, oder H<sub>2</sub>O weiterreagieren [Finlayson-Pitts und Pitts, 1986]. [Becker *et al.*, 1993; Becker *et al.*, 1990] konnten zeigen, daß es bei der Reaktion des Crigee-Radikals mit Wasser zur Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kommt.



Neben der Ozonolyse kann nachts auch die Reaktion von NO<sub>3</sub> mit den Alkenen (R 2-28) zu deren Abbau beitragen und so die Bildung von Peroxiradikalen in der Nacht initiieren [Platt *et al.*, 1990], [Mihelcic *et al.*, 1993]. NO<sub>3</sub> entsteht aus der Reaktion von NO<sub>2</sub> mit O<sub>3</sub> (R 2-29). Tagsüber sind die Konzentrationen von NO<sub>3</sub> aber zu niedrig, um entscheidend zur Oxidation beizutragen, da NO<sub>3</sub> sehr schnell wieder zu NO<sub>2</sub> photolysiert wird oder mit NO zu NO<sub>2</sub> reagiert.



Ähnlich wie bei der Reaktion von OH mit den Alkenen wird im ersten Schritt der Oxidation  $\text{NO}_3$  an die Doppelbindung addiert. Die dabei entstehenden substituierten Alkylradikale reagieren mit Luftsauerstoff zu Peroxiradikalen. Der relative Anteil von  $\text{NO}_3$  an der Oxidation olefinischer Kohlenwasserstoffe wurde von [Geyer *et al.*, 2000] auf einer 24 stündigen Basis auf ca. 30 % abgeschätzt.

### Alkine:

Der Abbau der Alkine erfolgt wie bei den Alkenen durch Addition des OH Radikals an die Mehrfachbindung. Die Dreifachbindung ist im allgemeinen wesentlich unreaktiver als die Doppelbindung. Daher sind die Reaktionsgeschwindigkeiten von Alkinen mit OH deutlich niedriger als die der Alkene. Der weitere Abbau erfolgt ähnlich wie bei den Alkanen und Alkenen unter Bildung von substituierten Peroxiradikalen.

### Aromaten:

Der atmosphärische Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe erfolgt bevorzugt über das OH Radikal und ist Gegenstand zahlreicher kinetischer Untersuchungen, z.B. [LeBras, 1997] und [Klotz *et al.*, 1998], [Klotz *et al.*, 2000]. Die Reaktion mit  $\text{O}_3$  spielt für den Abbau von aromatischen Kohlenwasserstoffen unter atmosphärischen Bedingungen keine Rolle.

Prinzipiell bestehen zwei verschiedenen Reaktionspfade. Das OH-Radikal kann entweder an das aromatische Ringsystem unter Ausbildung eines Arylradikals addieren oder im Falle von alkylsubstituierten Aromaten ein H-Atom der Seitenkette abstrahieren. Bei der Abstraktion eines H-Atoms bleibt das aromatische Ringsystem zunächst erhalten und es erfolgt die Bildung von Peroxiradikalen an der Seitenkette in Analogie zu den Alkanen. Letztlich entstehen aromatische Nitrate und Aldehyde [Atkinson *et al.*, 1989], [Atkinson *et al.*, 1991]. Für Toluol und die Xylole beträgt der Beitrag dieser Reaktionen etwa 10 % [Becker, 1994].

Erfolgt der Abbau unter Bildung eines Arylradikals, kann im weiteren Verlauf das aromatische Ringsystem zerstört werden. In Abbildung 2-3 ist das Oxidationsschema für Benzol schematisch dargestellt. [Klotz *et al.*, 1997] konnten zeigen, daß die Oxidation von Benzol über die Bildung von Benzoloxid/Oxepin unter Ringöffnung zur Bildung von 2,4-Hexadienal (Muconaldehyden) und  $\text{HO}_2$ -Radikalen erfolgt. Die weitere Reaktion des Muconaldehyds mit OH führt zur Bildung ungesättigter 1,2- und 1,4-Dicarbonylen [Klotz *et al.*, 1995], die bereits früher beim photochemischen Abbau von Aromaten beobachtet wurden [Bierbach *et al.*, 1994]. Die Photolyse der Carbonylverbindungen führt erneut zur Bildung von Radikalen. Genaue Kenntnisse über die Radikalausbeuten beim Abbau aromatischer

Kohlenwasserstoffe sind für ein Systemverständnis der atmosphärischen Chemie sehr wichtig. Daher besteht gerade an dieser Stelle im Bereich der Atmosphärenchemie noch weiterer Forschungsbedarf.

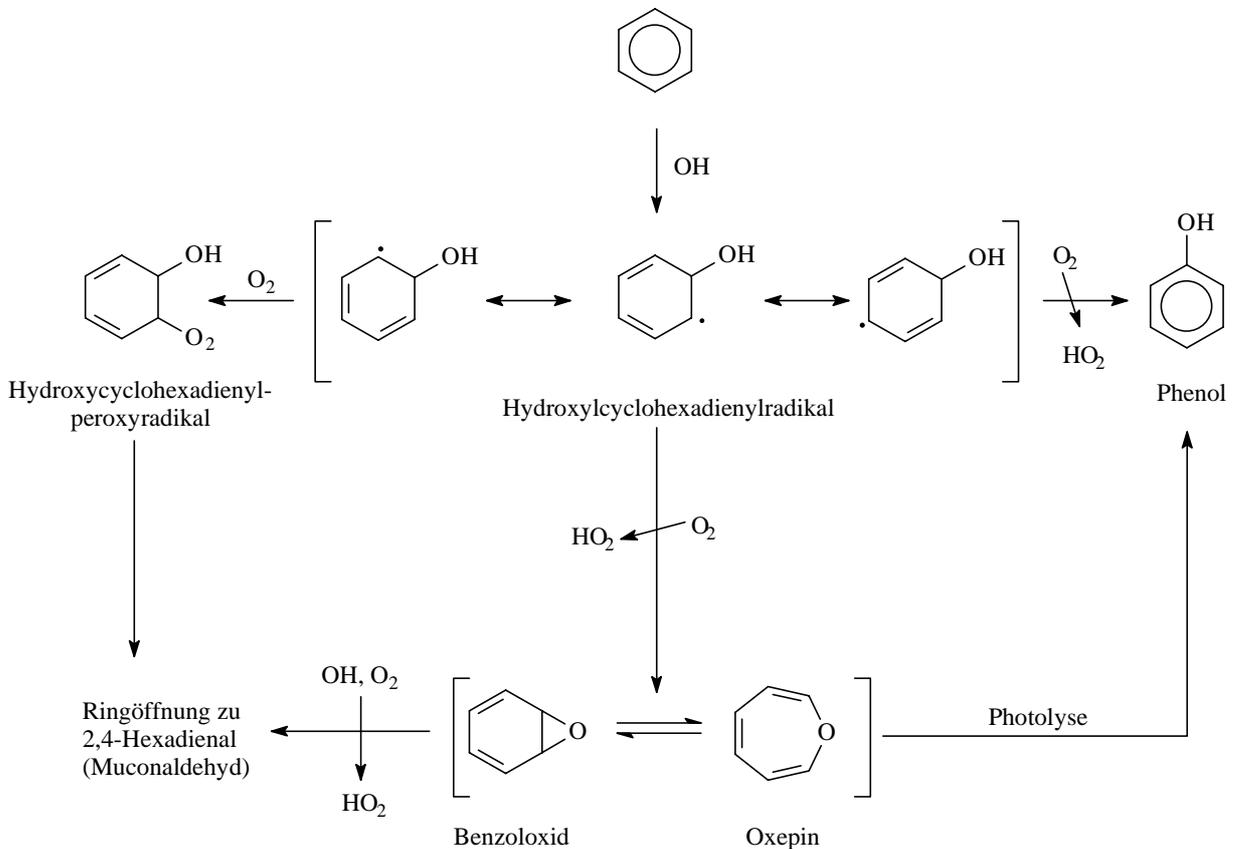


Abbildung 2-3. Oxidationsschema aromatischer Kohlenwasserstoffe am Beispiel des Benzols.

## 2.2 Zur Bestimmung der photochemischen Ozonproduktionsrate

Im photostationären Zustand (PSS) wird die Photolyse von NO<sub>2</sub> durch die Oxidation von NO zu NO<sub>2</sub> durch Ozon (R 2-4) und RO<sub>2</sub>- oder HO<sub>2</sub>-Radikale (R 2-5, R 2-6) aufgewogen. Für die zeitliche Änderung von NO<sub>2</sub> im quasi stationären Zustand gilt:

$$\text{Gl 2-4} \quad 0 = \frac{d\text{NO}_2}{dt} = -J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] + [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{2-4} + [\text{NO}] \sum_i [\text{RO}_2] \cdot k_{\text{RO}_2,i}$$

mit R = H, organischer Rest

Gl 2-4 entspricht dem einfachen Leighton-Gleichgewicht, das um den NO<sub>2</sub>-Produktionsterm aus der Reaktion von Peroxiradikalen mit NO erweitert wurde. Durch Umformen von Gl 2-4

erhält man einen Ausdruck für die chemische  $O_x$ -Produktionsrate. Aus historischen Gründen hat es sich im allgemeinen Sprachgebrauch eingebürgert, anstelle der  $O_x$ -Produktionsrate die Begriffe  $O_3$ -Produktionsrate oder  $P(O_3)$  zu verwenden.

$$\text{Gl 2-5} \quad P(O_3) = [\text{NO}] \cdot \sum_i [\text{RO}_2] \cdot k_{\text{RO}_2, i} = J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] - [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{2-4}$$

Die rechte Seite von Gl 2-5 wurde von verschiedenen Autoren verwendet, um die lokale  $O_3$ -Produktionsrate zu bestimmen, z. B. von [Kelly et al., 1980], [Parrish et al., 1986], [Volz et al., 1988], [Ridley et al., 1992], [Cantrell et al., 1993] und [Kleinman et al., 1995]. Neben dem aus Labormessungen bekannten Ratenkoeffizienten für R 2-4 enthält die rechte Seite nur relativ einfach zu messende Größen. Allerdings ist  $P(O_3)$  die Differenz von zwei großen Werten, was eine hohe Anforderung an die Absolutgenauigkeit der einzelnen Größen in Gl 2-5 stellt.

$P(O_3)$  kann auch aus der linken Seite von Gl 2-5 und der Messung von NO und Peroxiradikalen ermittelt werden, z. B. [Volz et al., 1988], [Cantrell et al., 1993]. Zur Messung der Konzentration von Peroxiradikalen werden in der Atmosphärenchemie überwiegend zwei unterschiedliche Methoden eingesetzt: Die **Matrix Isolation** und **Elektronen Spin Resonanz** Spektroskopie, kurz **MIESR** genannt, [Mihelcic et al., 1985], [Mihelcic et al., 1990] und die Methode der Chemischen Verstärkung (CV) [Stedmann und Cantrell, 1982]. Messungen mittels chemischer Verstärkung unterschätzen in Außenluft die tatsächlichen Radikalkonzentrationen [Heitlinger et al., 1998], [Volz-Thomas et al., 1998]. Der Minderbefund der CV beruht sehr wahrscheinlich auf zwei Effekten. Zum einen ist die Kalibrierung der CV von der Feuchte abhängig [Mihele und Hastie, 1998], was von [Heitlinger et al., 1998], [Volz-Thomas et al., 1998] noch nicht berücksichtigt wurde. Zum anderen ist die Effizienz der Umwandlung von  $RO_2$ - zu  $HO_2$ -Radikalen nicht für alle organischen Peroxiradikale geklärt. Daher ist die MIESR immer noch die Referenzmethode für die Messung von Peroxiradikalen.

### 2.3 Zur Bestimmung von $\overline{[\text{OH}]}$ aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, erfolgt der Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre am Tage fast ausschließlich über das OH-Radikal. Aus einer beobachteten Konzentrationsänderung verschieden reaktiver Kohlenwasserstoffe zwischen zwei Meßorten läßt sich unter bestimmten atmosphärischen Randbedingungen die dafür notwendige OH-Konzentration ab-

schätzen [Kramp und Volz-Thomas, 1997], [Calvert, 1976], [Blake et al., 1993], [McKenna et al., 1995], [Ehhalt et al., 1998], [Volz-Thomas et al., 2000; Volz-Thomas und Kolahgar, 2000], [McKeen und Liu, 1993], [Satsumabashi et al., 1992]. Die Änderung der Konzentration eines Kohlenwasserstoffes KW am Ort wird durch die Kontinuitätsgleichung beschrieben:

$$\text{Gl 2-6} \quad dKW = \int_{\Delta t} P dt - \int_{\Delta t} L dt - \int_{\Delta t} \text{div} \Phi dt$$

mit P: Produktionsrate, L: Verlustrate,  $\text{div} \Phi$ : Flußdivergenz

Die Emission und Deposition gehen im Prinzip als Randbedingungen bei der Lösung der Differentialgleichung ein, werden hier (unter der Anwendung des Gauß'schen Satzes) der Übersichtlichkeit halber als Produktions- bzw. Verlustterme in Gl 2-7 behandelt.

$$\text{Gl 2-7:} \quad \frac{\partial KW}{\partial t} = P_C + P_E - L_C - L_D - U_j \cdot \frac{\partial KW}{\partial x_j} \quad \text{mit}$$

$P_C$  = Chemische Produktion des betrachteten Kohlenwasserstoffes

$P_E$  = Konzentrationsänderung durch Emission des Kohlenwasserstoffes

$L_C$  = Chemischer Abbau des Kohlenwasserstoffes

$L_D$  = Konzentrationsänderung durch Deposition des Kohlenwasserstoffes

$U_j$  = j-te Komponente des Windvektors

$x_j$  = Ortskoordinate

Üblicherweise werden die Größen KW und  $U_j$  in Gl 2-7 in Mittelwerte und Fluktuationen aufgeteilt (Reynolds-Separierung).

$$\text{Gl 2-8} \quad \frac{\partial (\overline{KW} + kw')}{\partial t} = P_C + P_E - L_C - L_D - (\overline{U}_j + u'_j) \cdot \frac{\partial (\overline{KW} + kw')}{\partial x_j}$$

Nach Ausmultiplizieren und zeitlicher Mittelung erhält man aus Gl 2-8 durch Aufteilen der

Flußdivergenz in einen advektiven  $\overline{U}_j \cdot \frac{\partial \overline{KW}}{\partial x_j}$  und einen turbulenten Anteil  $\frac{\partial (\overline{u'_j \cdot kw'})}{\partial x_j}$ :

$$\text{Gl 2-9} \quad \frac{\partial \overline{KW}}{\partial t} = P_C + P_E - L_C - L_D - \overline{U}_j \cdot \frac{\partial \overline{KW}}{\partial x_j} - \frac{\partial (\overline{u'_j \cdot kw'})}{\partial x_j}$$

Der advective Term beschreibt den Fluß des Spurenstoffes, welcher proportional zum Gradienten des Spurenstoffes in Richtung der mittleren Trajektorie des betrachteten Luftpaketes ist. Der turbulente Term wird analog zum Fickschen Gesetz häufig als diffusiver Term entwickelt.

$$\text{Gl 2-10} \quad \frac{\partial \overline{KW}}{\partial t} = P_C + P_E - L_C - L_D - \bar{U}_j \cdot \frac{\partial \overline{KW}}{\partial x_j} - K_j \cdot \frac{\partial^2 \overline{KW}}{\partial x_j^2}$$

Beim Übergang vom ortsfesten zu einem mit der mittleren Windgeschwindigkeit bewegten Koordinatensystem (Lagrange'sche Betrachtungsweise,  $\bar{U}_j = 0$ ) entfällt der Advektionsterm und man erhält schließlich:

$$\text{Gl 2-11} \quad \frac{d \overline{KW}}{dt} = P_C + P_E - L_C - L_D - \nabla(K_j \nabla \overline{KW})$$

Unter der Annahme, daß die Konzentration eines Kohlenwasserstoffes in der Umgebung des Luftpaketes wesentlich kleiner ist als im Luftpaket selbst, kann Gl 2-11 weiter vereinfacht werden. In einem solchen Fall ist der Gradient des Kohlenwasserstoffes quer zur Advektion gegeben durch das Verhältnis seiner Konzentration zur charakteristischen Länge  $\zeta$ .

$$\text{Gl 2-12} \quad \nabla \overline{KW} \equiv \frac{\overline{KW}}{\zeta}$$

Durch Einsetzen von Gl 2-12 in den Divergenzterm in Gl 2-11 erhält man:

$$\text{Gl 2-13} \quad \nabla(K_j \nabla \overline{KW}) \equiv k_v \overline{KW} \quad \text{mit } k_v = \frac{K_j}{\zeta^2}$$

Einsetzen von Gl 2-13 in Gl 2-11 liefert schließlich eine Gleichung für die zeitliche Konzentrationsänderung eines Kohlenwasserstoffes als Funktion von Chemie und Transport.  $k_v$  hat die Dimension einer Reaktion 1. Ordnung in Einheiten von  $[s^{-1}]$ .

$$\text{Gl 2-14} \quad \frac{d \overline{KW}}{dt} = P_C + P_E - L_C - L_D - k_v \overline{KW}$$

Gl 2-14 kann unter folgende Randbedingungen zu Gl 2-16 vereinfacht werden:

- a) Der chemische Abbau der Kohlenwasserstoffe erfolgt ausschließlich über das OH-Radikal.

$$\text{Gl 2-15} \quad L_C = k_{\text{OH}} \cdot [\text{OH}] \cdot \overline{KW}$$

Wie in Kapitel 2.1 gezeigt, kann für die Alkene der Abbau auch über  $\text{O}_3$  erfolgen. Aus diesem Grunde können Alkene für diese Methodik nicht bzw. erst nach genauer Prüfung genutzt werden.

- b) Entlang des Transportvektors müssen Emissionen der Kohlenwasserstoffe vernachlässigbar sein ( $P_E = 0$ ). Diese Forderung ist entscheidend für die Experimentplanung. Befinden sich zwischen zwei Meßorten starke Kohlenwasserstoffquellen, kann das vereinfachte Modell zur Bestimmung von OH nicht angewendet werden. Kohlenwasserstoffe mit biogenen Quellen scheiden daher generell aus.
- c) Ebenso wie die Emissionen müssen auch die chemische Produktion des Kohlenwasserstoffes und die Deposition vernachlässigbar sein ( $P_C = L_D \approx 0$ ).

$$\text{Gl 2-16} \quad \frac{d\overline{KW}}{dt} = -L_C - k_v \overline{KW}$$

Durch Einsetzen von Gl 2-15 in Gl 2-16 und Lösen der Gleichung erhält man:

$$\text{Gl 2-17} \quad \ln \frac{\overline{KW}_{t_2}}{\overline{KW}_{t_1}} = -k_{\text{OH}} \cdot \overline{[\text{OH}]} \cdot \Delta t - \bar{k}_v \cdot \Delta t \quad \text{mit} \quad \overline{[\text{OH}]} = \frac{\int [\text{OH}] dt}{\Delta t} \quad \text{und} \quad \bar{k}_v = \frac{\int [k_v] dt}{\Delta t}$$

$\overline{KW}_{t_{1,2}}$  = Mischungsverhältnisse eines Kohlenwasserstoffes zu den Zeitpunkten  $t_1$  und  $t_2$

$k_{\text{OH}}$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Kohlenwasserstoffes mit OH

$\Delta t$  = Transportzeit des Luftpaketes zwischen beiden Meßorten =  $t_2 - t_1$

$k_v$  = Verdünnungskoeffizient 1. Ordnung [ $\text{s}^{-1}$ ]

Der Verdünnungskoeffizient  $k_v$  kann in einen volumetrischen Verdünnungsfaktor umgerechnet werden. Dazu sei der chemische Verlust eines Kohlenwasserstoffes  $L_C = 0$ . Unter dieser Randbedingung vereinfacht sich Gl 2-16 zu:

$$\text{Gl 2-18} \quad \frac{\partial \overline{KW}}{\partial t} = -k_v \overline{KW}$$

Die zeitliche Änderung des Kohlenwasserstoffes ist jetzt nur noch von der Verdünnung des Luftpaketes mit Hintergrundluft abhängig, die für diese vereinfachte Betrachtung frei von Kohlenwasserstoffen sein muß. Die Integration von Gl 2-18 liefert:

$$\text{Gl 2-19} \quad \ln \frac{\overline{KW}_{t_2}}{\overline{KW}_{t_1}} = - \int_{\Delta t} [k_v] dt$$

Unter der Annahme, daß  $\overline{KW}_{t_2} = \frac{n_{t_2}}{V_{t_2}}$ ;  $\overline{KW}_{t_1} = \frac{n_{t_1}}{V_{t_1}}$  und  $n_1 = n_2$  ist ( $n$  = Teilchenanzahl des

betrachteten Kohlenwasserstoffes,  $V$  = betrachtetes Volumen), wird aus Gl 2-19:

$$\text{Gl 2-20} \quad \ln \frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \int_{\Delta t} [k_v] dt = k_v \cdot \Delta t$$

Die integrale OH-Konzentration der Atmosphäre zwischen zwei Meßpunkten kann bestimmt werden, indem man die logarithmischen Konzentrationsverhältnisse unterschiedlich reaktiver Kohlenwasserstoffe gegen die entsprechende Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit OH gemäß Gl 2-17 aufträgt. Die Ausgleichsgerade liefert unter Kenntnis der Transportzeit  $\Delta t$  die zeitlich gemittelte OH-Konzentration und der Achsenabschnitt den Verdünnungskoeffizienten 1. Ordnung.

Aus Gl 2-17 ergibt sich die Anforderung an das Experiment, dasselbe Luftpaket zweimal meßtechnisch zu erfassen. In vielen Studien wurden Kohlenwasserstoffe nur an einem Ort gemessen und die Konzentrationen zum Zeitpunkt  $t_1$  mit Hilfe von Emissionkatastern abgeschätzt. Bei einer solchen Vorgehensweise besteht eine große Unsicherheit bezüglich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen zum Zeitpunkt  $t_1$  und der so bestimmten OH-Konzentration. Es ist daher unbedingt notwendig, den Weg und die Geschwindigkeit eines Luftpaketes, mit dem es sich bewegt, genau genug vorhersagen zu können. Dies ist besonders für bodengebundene und ortsfeste Meßorte notwendig. Nur durch geeignete Wahl beider Meßorte ist es möglich, dasselbe Luftpaket an beiden Meßorten bei entsprechender Windrichtung zu erfassen.

### 3 Experimentelles

Im Juli und August 1998 wurde das Berliner Ozon Experiment, kurz BERLIOZ genannt, durchgeführt. Ziel dieser Feldmeßkampagne war die Verbesserung des Verständnisses über die chemischen Prozesse und die Transportprozesse in einer urbanen Abluftfahne und deren Einfluß auf die Ozon- und Oxidantienbildung. Die Berliner Abluftfahne sollte in verschiedenen Abständen von der Stadt bezüglich ihrer Zusammensetzung möglichst vollständig charakterisiert werden. An verschiedenen Bodenmeßstationen wurden dazu zeitlich hoch aufgelöste Messungen von  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_y$  und  $\text{O}_3$ , sowie weiterer atmosphärischer Spurenstoffe durchgeführt. Dabei lag ein Schwerpunkt des Projektes auf einer möglichst vollständigen Erfassung der Kohlenwasserstoffe. In Ergänzung zu den bodengebundenen Messungen erfolgten fluggestützte Messungen auf insgesamt 6 verschiedenen Plattformen.

Abbildung 3-1 zeigt eine Karte der Bodenmeßstationen in BERLIOZ. Die Stationen sind auf einer von Nord-West nach Süd-Ost durch Berlin verlaufenden Achse angeordnet. Diese Achse wurde gewählt, da dies laut statistischer Auswertungen durch die in BERLIOZ

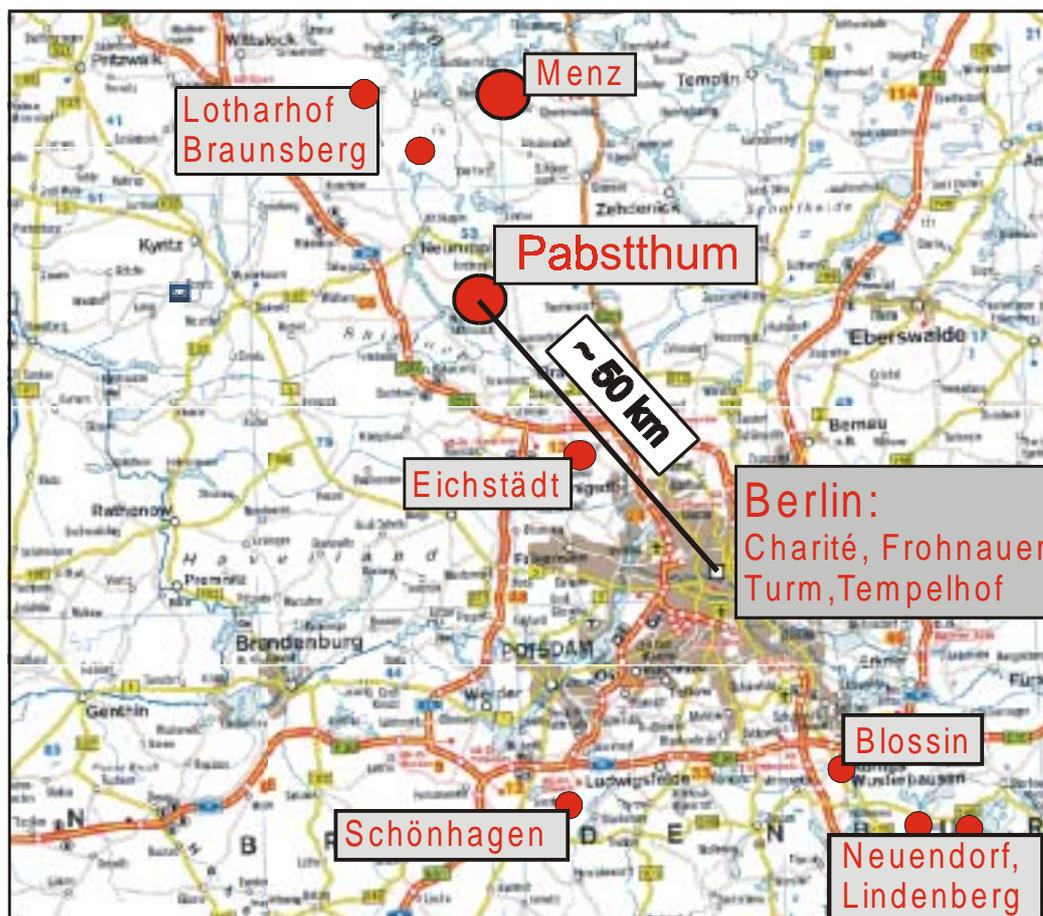


Abbildung 3-1: Karte von Berlin und Umgebung mit BERLIOZ Bodenmeßstationen

beteiligten Meteorologen die Hauptwindrichtung im Raum Berlin sei. Die Station Pabstthum ( $52^{\circ} 51' 15''$  N /  $12^{\circ} 56' 25''$  E) wurde vom 11.7. – 08.08.'98 unter Beteiligung des FZJ (ICG-2 und ICG-3) betrieben und liegt ~ 50 km nord-westlich vom Stadtzentrum Berlins.

In Richtung Berlin erstreckt sich von der Meßstation Pabstthum eine ca. 4 km lange Wiese, auf der vereinzelt Bäume stehen. Etwa 50 m hinter der Station in entgegengesetzter Richtung erstreckt sich ein kleiner Mischwald, der zum überwiegenden Teil aus Kiefern, Eichen und Birken besteht und an seinen Rändern von ca. 20 m hohen Eichenreihen gesäumt ist. An einer kleinen Straße, die durch den Wald verläuft, befindet sich in 300 m Entfernung zur Meßstation die aus 5 Häusern bestehende Ortschaft Pabstthum. Die nächste größere Stadt ist Neuruppin, die in nord-westlicher Richtung etwa 12 km von der Station entfernt liegt. Im Süd-Westen verläuft in ca. 14 km Entfernung die Autobahn A24.

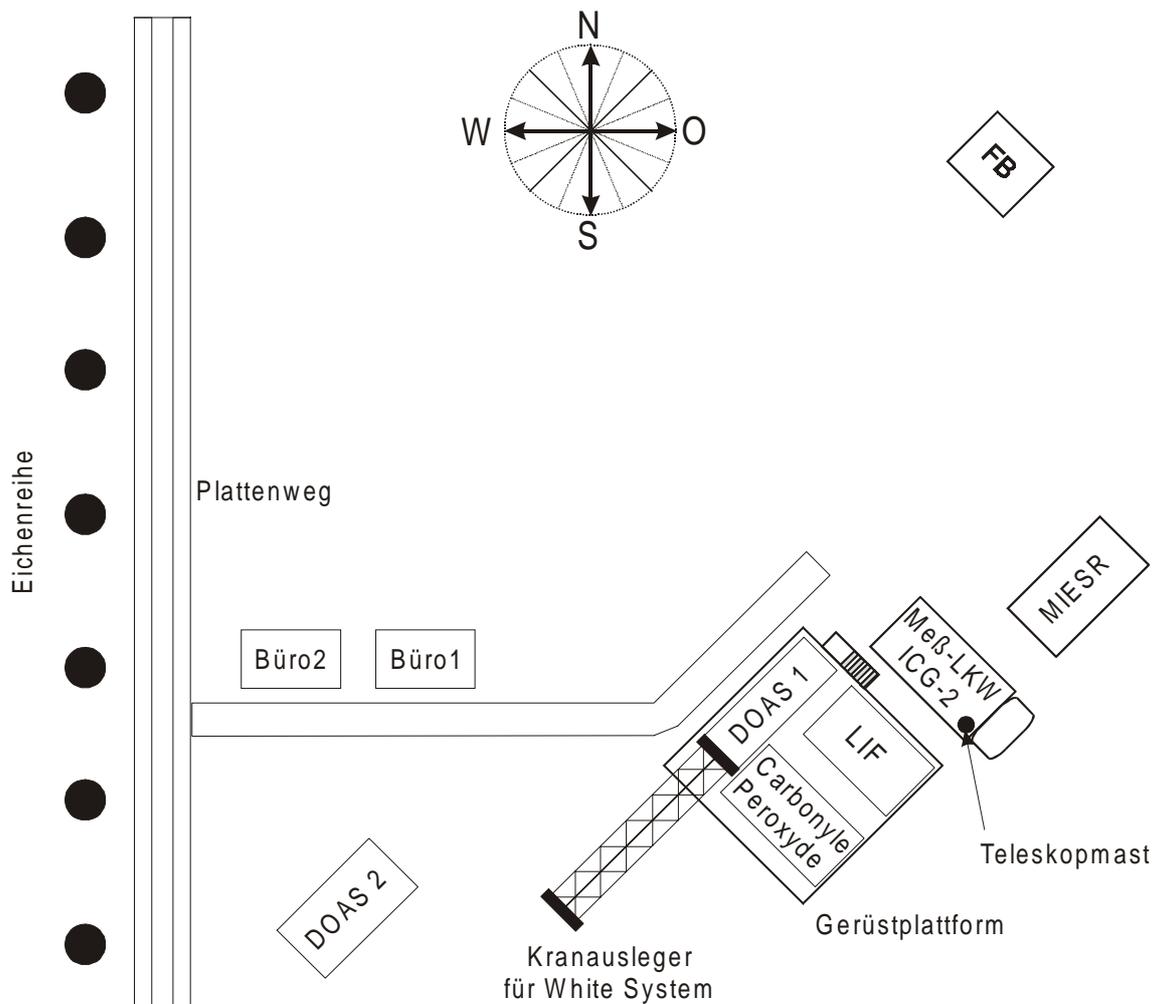


Abbildung 3-2: Schematische Anordnung der wichtigsten Meßsysteme an der Meßstation Pabstthum (+2). FB=Fesselballon des IVD für Vertikalsondierungen

An der Station Pabstthum waren eine Reihe wissenschaftlicher Arbeitsgruppen beteiligt, deren wichtigste Meßtechniken kurz vorgestellt werden. Tabelle 3-1 zeigt eine Zusammenstellung aller an der Bodenstation Pabstthum gemessenen meteorologischen und chemischen Parameter. Die Anordnung der wichtigsten Meßsysteme an der Station Pabstthum ist in Abbildung 3-2 zu sehen.

Durch das ICG-3 wurden Messungen von OH- und HO<sub>2</sub>-Radikalen mittels LIF [Holland *et al.*, 1998],[Weber, 1998] sowie Messungen verschiedener Photolysefrequenzen (z.B. J(O(<sup>1</sup>D))) [Kraus und Hofzumahaus, 1998] mit einem Spektralradiometer bzw. Filterradiometer durchgeführt. Der Meßcontainer des ICG-3 war auf einer Plattform in 7 m Höhe in unmittelbarer Nähe zum mobilen Labor des ICG-2 aufgebaut. Die Luftproben wurden in gleicher Höhe wie die Proben des mobilen Meßlabors und der MIESR genommen.

Zusätzlich zu den Radikal-Messungen wurden auf der Plattform während der BERLIOZ Intensivmeßtage Messungen organischer Säuren [Kibler *et al.*, 1999a; Kibler *et al.*, 1999b] Aldehyden [Kibler *et al.*, 1999a; Kibler *et al.*, 1999b] sowie Messungen von Hydroperoxiden [Großmann, 1999] durchgeführt. Außerdem wurde auf der Plattform ein DOAS White-Meßsystem betrieben, mit dem Absolutmessungen von O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und Formaldehyd erfolgten [Platt *et al.*, 1979], [Stutz und Platt, 1997]. Der Lichtweg dieses DOAS Systems betrug ca. 1 km. Der Lichtweg eines zweiten DOAS Systems erstreckte sich aus einer Höhe von 1,5 m über die Wiese in Richtung Berlin bis auf 36 m Höhe und betrug ca. 7 km. Mit diesem DOAS System wurden NO<sub>3</sub> Radikale gemessen [Platt *et al.*, 1980], [Geyer *et al.*, 1999]. Vertikalsondierungen von NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub> Kohlenwasserstoffen und meteorologischer Daten wurden durch das Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (IVD) mit Fesselballonen während der Intensivmeßtage durchgeführt.

Durch das ICG-2 wurden Dauermessungen von NO, NO<sub>x</sub>, J(NO<sub>2</sub>), NO<sub>y</sub>, HNO<sub>3</sub>, PAN, O<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>O, CO, KW, Feuchte, Temperatur, Windrichtung und –geschwindigkeit mit dem mobilen Meßlabor (Meß-LKW) [Schmitz, 1997], [Pätz *et al.*, 2000] durchgeführt. Für ausgewählte Meßzeiträume stand die Methode der MIESR zur Verfügung [Mihelcic *et al.*, 1985], [Mihelcic *et al.*, 1993], mit der NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub> und die Summe organischer Peroxiradikale ΣRO<sub>2</sub> bestimmt werden können. Der Meßcontainer der MIESR war neben dem mobilen Meßlabor des ICG-2 aufgebaut. Die Proben wurden etwa in 5 m Entfernung vom mobilen Meßlabor in gleicher Höhe gesammelt. Die Sammelzeit der Methode beträgt 30 min.

Die verwendeten Meßtechniken für die vom ICG-2 durchgeführten Dauermessungen sind abgesehen von den Kohlenwasserstoffen in [Pätz *et al.*, 2000] beschrieben. An dieser Stelle erfolgt daher nur eine kurze Beschreibung. Die Messungen der Stickoxide wurden mit

kommerziellen Geräten auf Basis der Chemilumineszenzreaktion von NO mit O<sub>3</sub> durchgeführt [Drummond *et al.*, 1985]. Für die Messung höher oxidierten Stickoxide ist es notwendig, diese vorher durch entsprechende Konverter in NO zu überführen. Dies geschieht bei NO<sub>2</sub> mit Hilfe eines Photolysekonverters [Kley und McFarland, 1980], der in Außenluft vorhandenes NO<sub>2</sub> gemäß R 2-3 in NO und O(<sup>3</sup>P) konvertiert. Bei bekanntem Konversionsgrad liefert der CLD in Verbindung mit dem Photolysekonverter die NO<sub>x</sub>-Konzentration. Die NO<sub>2</sub>-Konzentration erhält man, wenn man die mit dem zweiten Gerät gleichzeitig gemessene NO-Konzentration von der NO<sub>x</sub>-Konzentration subtrahiert.

NO<sub>y</sub> (NO<sub>y</sub> = NO<sub>x</sub> + HNO<sub>3</sub> + HONO + N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + PAN + HNO<sub>4</sub> + NO<sub>3</sub> + Organische Nitate) wurde mit einem dritten CLD und mit Hilfe eines auf 300 °C temperierten Goldrohres unter Zugabe von H<sub>2</sub> gemessen [Fahey *et al.*, 1985]. Dabei werden alle NO<sub>y</sub> Komponenten zu NO konvertiert. Mit einem zweiten NO<sub>y</sub>-Gerät und einem Denuder vor dem Gold-Konverter wurde der nicht wasserlösliche Anteil an NO<sub>y</sub> bestimmt. Die Differenz beider NO<sub>y</sub>-Meßsignale entspricht dem Anteil wasserlöslicher NO<sub>y</sub> Komponenten (überwiegend HNO<sub>3</sub>).

Ozon wurde mit kommerziellen Geräten (TE-49, Thermo Environmental Instruments) über UV Absorption und CO mit einem kommerziellen Gerät (TE-48, Thermo Environmental Instruments) über IR-Absorption bestimmt. Zur Messung von Formaldehyd stand ein kommerzielles Gerät auf Basis der Hantzsch Methode zur Verfügung (AL4001, Aero Laser). Die Messung von PAN erfolgte mit einem kommerziellen GC-ECD System (MeteorologieConsult). Die Proben der bisher aufgeführten Meßsysteme wurden jeweils über separate ¼ ′′ PFA-Ansaugleitungen aus einer Höhe von ca. 9 m genommen. Die Ansaugleitungen und ein 4π-Filterradiometer zur Messung der Photolysefrequenzen von NO<sub>2</sub> waren an einem ausfahrbaren Teleskopmast des Meß-LKW angebracht.

Tabelle 3-1: Meßcharakteristik an der Station Pabstthum (+2).

Meßgröße	Meßverfahren	Zeitauf- Lösung	Räumliche Auflösung	Betriebs- regime	verantw. Gruppe	QS- Level
NO, NO <sub>x</sub>	CLD / PLC (CLD770AL)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
NO <sub>y</sub>	CLD/Goldkonv. (CLD770AL)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
HNO <sub>3</sub> (indirekt)	CLD /Goldkonverter/ Denuder (CLD770AL)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	*
O <sub>3</sub>	UV-Abs (TE-49)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
CO	IR-Abs./GFC TE-48	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
PAN	GC/ECD (MetConsult)	6 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
KW: C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	in situ-GC (Airmotec HC1010)	20 min	Bodengeb. Punktmess.	quasi-kont.	FZJ-ICG2	2
KW: C <sub>2</sub> – C <sub>10</sub>	In situ-GC, (HPGC/ kryogene Anreicherung)	85 min	Bodengeb. Punktmess.	20 min Intervall aus 85 min	FZJ-ICG2	2
HCHO	Fluoreszenz (AL4001)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	1
Partikel	Condens. Part. Counter (TSI)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	*
Stand. Meteorologie	Thiess/Siggekov	1 min	Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	2
Globalstrahlung	photom. (Kipp&Zonen)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	*
J(NO <sub>2</sub> )	FR (Met.C.)	1 min	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG2	*
HO <sub>2</sub> , RO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub>	MIESR	30 min	Bodengeb. Punktmess.	8 Proben/Tag	FZJ-ICG2	*
OH / HO <sub>2</sub>	LIF	2 min	Bodengeb. Punktmess.	quasi-kont.	FZJ-ICG3	*
J(O <sup>1</sup> D)	FR	10 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG3	*
J(NO <sub>2</sub> )	FR	10 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG3	*
J(NO <sub>3</sub> )	FR	10 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	IUP	*
J(O <sup>1</sup> D)	Spektralradio.	90 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG3	*
J(NO <sub>2</sub> )	Spektralradio.	90 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG3	*
J(HNO <sub>2</sub> )	Spektralradio.	90 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	FZJ-ICG3	*
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + Organische Peroxide	Peroxidase, Fluoreszenz (HPLC)	30 min	Bodengeb. Punktmess.	Einzelproben- nahme	MPIM	*
Carbonyle	GC/ECD	1 h	Bodengeb. Punktmess.	quasi-kont.	TUD	1
Carbonsäuren	CE-LIF	1 h	Bodengeb. Punktmess.	quasi-kont.	TUD	1
Aromaten	DOAS	30 min	Bodengeb. Linienmess.	kont.	IUP	*

Meßgröße	Meßverfahren	Zeitauf- Lösung	Räumliche Auflösung	Betriebs- regime	verantw. Gruppe	QS- Level
O <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , HCHO	DOAS	30 min	Bodengeb. Linienmess. (1km)	kont.	IUP	*
HNO <sub>2</sub>	DOAS	30 min	Bodengeb. Strecke (3km)	kont.	IUP	*
NO <sub>3</sub>	DOAS	30 min	Bodengeb. Strecke (7km)	kont.	IUP	*
HO <sub>2</sub> /RO <sub>2</sub>	Chem. Verstärker	20 s	Bodengeb. Punktmess.	kont.	MPIM	*
CO:13-C, 14-C, 18- O, 17-O	Probennahme mit Kom- pressor, MS im Labor	1 h	Bodengeb. Punktmess.	während Intensiv- phase alle 4-6 h	MPIM	*
O <sub>3</sub> -Profil	GFAS, OS-B-2	10 s	25 m Stufen 1000 m	max.8 pro Tag	IVD	2
NO <sub>2</sub> -Profil	Luminox, LMA-4	10 s	25 m Stufen 1000 m	max. 8 pro Tag	IVD	2
VOC-Profil	Aktivkohleröhr. GC/FID	3 h	3 Höhen	max.4 Proben pro Tag	IVD	1
Profil Met.-Daten: (T, P, WR, WG)	Met. Sonde, Atmos. Instr. Res. Inc., USA	10 s	25 m Stufen 1000 m	max.8 pro Tag	IVD	2

\*Keine externe QS durch die BERLIOZ-QS-Abteilung durchgeführt. Die für BERLIOZ festgelegten Datenqualitätsziele (DQZ) der einzelnen Meßgrößen sind in Tabelle 3-2 aufgelistet. QS-level: 0: DQZ wurden nicht erfüllt; 1: DQZ nur am Standard erfüllt; 2: DQZ wurden am Standard und in Außenluft erfüllt.

Tabelle 3-2: Datenqualitätsziele (DQZ) für die Messungen in BERLIOZ [Möller, 1998].

Substanz <sup>1</sup>	Genauigkeit (Accuracy)	Vergleichbarkeit (Precision)
Alkane	10 %	5 %
Alkene	20 %	20 %
Alkine	10 %	5 %
Aromaten	15 %	10 %
Alkohole	25 %	20 %
Ether	25 %	20 %
Aldehyde	25 %	20 %
Formaldehyd	20 %	10 %
Ketone	25 %	20 %
Säuren	25 %	20 %
Ester	25 %	20 %
O <sub>3</sub>	10 % oder 2 ppb	5 % oder 2 ppb
NO	10 %	5 %
NO <sub>2</sub>	15 %	10 %
NO <sub>y</sub>	25 %	20 %
Konvertiereffizienz : NO <sub>y</sub> -NO <sub>x</sub> : <10% absolut, <5% relativ und <0.2 ppb NWG		
CO	15 %	10 %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20 %	10 %
Sodar <sup>2</sup>	Vertikalauflösung < 50 m über den gesamten aktuellen Sondierungsbereich Windgeschwindigkeit < 0,5 m/s, Windrichtung < 15 °	
DOAS	Vergleich von DOAS-Messungen mit Punktmessungen im Institut für Umweltphysik, Heidelberg (IUP), durchgeführt am 03.05. '98 Genauigkeit: 20% Vergleichbarkeit: 10	

<sup>1</sup> Für alle Substanzen wird eine Meßgrenze von 0.1 ppb(C) und eine Vollständigkeit der zu erfassenden Meßgrößen (completeness) von 80% gefordert.

<sup>2</sup> Die Vergleichbarkeit wird durch Fesselballonsondierung ermittelt, die an jeder Sodar-Station vor dem Feldexperiment durchgeführt wird.

### 3.1 Kohlenwasserstoffanalytik

Zur Messung von Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre stehen mehrere in der Literatur bekannte Verfahren zur Verfügung, vgl. z. B. [Rudolph et al., 1990b]. Bei den sogenannten off-line Methoden werden Luftproben zunächst in Kanister gefüllt [Blake et al., 1993], [Greenberg et al., 1992], [Greenberg et al., 1996], [Habram et al., 1998], [Rudolph et al., 1990a], [Rudolph, 1995] oder auf Adsorptionsröhrchen angereichert [Ciccioli et al., 1992], [Grob und Grob, 1971], [Knobloch et al., 1997] und später im Labor meist per Gaschromatograph (GC) analysiert. Bei in situ Messungen erfolgt sowohl das Sammeln der Probe als auch die gaschromatographische Analyse im Feld [Rudolph et al., 1990a], [Helmig und Greenberg, 1994], [Schmitz et al., 1997], [Wedel et al., 1998], [Konrad und Volz-Thomas,

2000]. Für die Verwendung von Kanistern zur off-line Messung spricht zwar die hohe zeitlich Auflösung, die damit erreicht werden kann. Allerdings sind Kanister für den kontinuierlichen Meßbetrieb aus logistischen Gründen praktisch nicht geeignet. In situ GCs liefern dagegen ein repräsentativeres Bild der Atmosphäre. Fehlinterpretationen über die Lage der Probe bezüglich der Abluftfahne sind unwahrscheinlicher als bei Kanisterproben. Mit zunehmender Zeitauflösung muß bei in situ GCs aber eine abnehmende Trennleistung in Kauf genommen werden. Zur indirekten Bestimmung von OH gemäß Gl 2-16 ergeben sich folgende Anforderungen an die Kohlenwasserstoffanalytik.

- a) Die Messung der Kohlenwasserstoffe muß mit hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden. Nur so läßt sich sicherstellen, daß das gleiche Luftpaket tatsächlich an beiden Meßorten erfaßt werden kann.
- b) Unabhängig davon, welche Meßtechnik eingesetzt wird, muß die Absolutgenauigkeit der Messungen ausreichend sein, um eine reale Änderung der Konzentrationen zu detektieren. Wird nur ein Meßgerät zur Detektion der Konzentrationsänderung eingesetzt, was nur bei fluggestützten Messungen möglich ist, sind keine Anforderungen an die Richtigkeit der Messung gestellt, sondern lediglich eine hohe Wiederholbarkeit der Messungen erforderlich.
- c) Die Kohlenwasserstoffe müssen im Chromatogramm getrennt werden und es dürfen keine Überlagerungen vorliegen. Wenn sich die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der einzelnen Komponenten signifikant unterscheiden, ist die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei Summenpeaks dann nicht genau genug bekannt. Kohlenwasserstoffe, die mit unbekanntem Substanzen koeluiieren, können nicht zur indirekten OH-Bestimmung verwendet werden.

Auf Grund dieser Anforderungen wurde in Pabstthum ein Ansatz mit zwei unterschiedlichen GCs gewählt. Die Messung der Kohlenwasserstoffe erfolgte mit einem Airmotec HC1010 [Konrad und Volz-Thomas, 2000] und einem Eigenbau GC auf Basis eines HP5890 [Schmitz et al., 1997], [Schmitz et al., 1999]. Beide Systeme sind auf unterschiedliche Aufgabenstellungen optimiert. Während der HP-GC eine Zeitauflösung von 85 min und sehr gute Trenneigenschaften besitzt, ist der Airmotec GC für einen quasi kontinuierlichen Meßbetrieb mit einer Zeitauflösung von 10 – 30 min ausgelegt. Die Trennleistung des Airmotec ist wesentlich niedriger als die des HP-GC. In dieser Arbeit wurde eine Charakterisierung des HC1010 bezüglich seiner Eignung für den Einsatz in BERLIOZ durchgeführt. Ein Schwerpunkt war die Kopplung des HC1010 mit einem Massenspektrometer (Saturn 2000, Varian) zur Vereinfachung

chung der Peakidentifizierung. Neben der Charakterisierung des Gerätes werden in den folgenden Abschnitten auch Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennleistung des HC1010 diskutiert. Untersuchungen zur Überprüfung der Absolutgenauigkeit der Messungen werden in den Kapiteln 3.2 - 3.4 diskutiert.

### 3.1.1 HP-GC

Der HP-GC wurde in einer früheren Doktorarbeit am ICG-2 aufgebaut [Schmitz *et al.*, 1997], [Schmitz *et al.*, 1999]. Das System ist zur Messung von Kohlenwasserstoffen im Bereich C<sub>2</sub> – C<sub>10</sub> geeignet. Insgesamt sind 64 Kohlenwasserstoffe auf dem HP-GC identifiziert. In der Luftprobe befindliches Wasser wird vor der Anreicherung der Kohlenwasserstoffe in einer auf – 20 °C temperierten Wasserfalle ausgefroren. Danach werden die Kohlenwasserstoffe bei –190 °C in einer mit Glasperlen gefüllten Schleife angereichert [Rudolph *et al.*, 1986; Rudolph *et al.*, 1990a]. Der Probengasfluß beträgt 50 ml/min bei einer Probenahmedauer von 20 min. Nach thermischer Desorption der Probe bei 80 °C werden die Kohlenwasserstoffe bei – 50 °C auf der Trennsäule fokussiert (DB-1 ms, 90 m, 320 µm I.D., 1 µm Film, J&W Scientific) und mit einem Temperaturprogramm getrennt: 2 min isotherm bei - 50 °C, - 50 - 200 °C bei 5 °C/min, 15 min bei 200 °C. Die Detektion erfolgt per FID. Der komplette Meßzyklus dauert etwa 85 min. Die theoretische Bodenzahl beträgt für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe ~ 7000 und für die C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe ~ 2300000. Die NWG des Systems liegt bei 20 ppt für die C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe (~ 80 ppt für Ethen wegen Koelution mit CO<sub>2</sub>) und 4 ppt für die C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe. Die Methode der kryogenen Anreicherung wurde vielfach erfolgreich bei der Messung von Kohlenwasserstoffen aus Luft eingesetzt [Rudolph *et al.*, 1986; Rudolph *et al.*, 1990a], [Greenberg *et al.*, 1994], [Greenberg *et al.*, 1996] und weist vernachlässigbare Memory Effekte und Blindwerte auf. Beim HP-GC ist der Memory-Effekt für aufeinanderfolgende Chromatogramme kleiner als 0,2 %.

### 3.1.2 HC1010 und Massenspektrometer-Kopplung

Eine Skizze des Airmotec HC1010 sowie die Kopplung mit dem Massenspektrometer sind in Abbildung 3-3 gezeigt. Die Probe wird beim Airmotec GC auf Adsorptionsröhrchen angereichert, die hintereinander mit Carbotrap und Carbosieve SIII (Supelco, Bellefonte, PA, USA) im Verhältnis 3:1 gefüllt sind. Sechs Adsorptionsröhrchen sind auf einer drehbaren Trommel angebracht, mit dem die Röhrchen in eine Anreicherung-, eine Desorptions- und eine Spülposition sowie drei Wartepositionen gebracht werden können. Während auf einem Röhrchen angereichert wird, wird ein zweites desorbiert und chromatographiert und ein drit-

tes mit  $H_2$  gespült. Auf diese Weise ist ein quasi kontinuierlicher Meßbetrieb möglich. Während aller Messungen wurden nur drei der sechs Adsorptionsröhrchen benutzt.

Die Probenluft wird durch die Adsorptionsröhrchen mit einem Fluß von  $\sim 100$  ml/min gezogen. Der Fluß wird durch eine kritische Düse hinter dem Röhrchen begrenzt. Nach einer Anreicherungszeit von 1130 s wird das Adsorptionröhrchen in die Desorptionsposition gedreht und durch einen Heizdraht oberhalb des Röhrchen auf etwa  $250$  °C aufgeheizt. Anschließend werden die Kohlenwasserstoffe auf einer kurzen, mit Carbopack B gepackten Kapillarsäule (O.D. = 0,78 mm, I.D. = 0,53 mm,  $l = 5$  cm) zwischenfokussiert. Um ein Durchbrechen von Kohlenwasserstoffen  $< C_6$  zu vermeiden, kann die Zwischenfokussierung (oder Cryosäule) mit  $CO_2$ , das durch eine Düse expandiert wird, gekühlt werden. Durch Aufheizen der Cryosäule auf  $350$  °C innerhalb 1 s wird die Probe mit einem scharfen Aufgabeprofil auf die Kapillarsäule (J&W Scientific, DB-5ms, 9 m x 250  $\mu$ m, 1  $\mu$ m Film) injiziert. Die Kapillarsäule liegt auf einer Kupferplatte und kann mit einer Heizfolie an der Unterseite der Platte mit Raten von bis zu 30 °/min aufgeheizt werden. Die Kühlung erfolgt mit Umgebungsluft und mit Hilfe eines unterhalb der Platte angebrachten Ventilators.

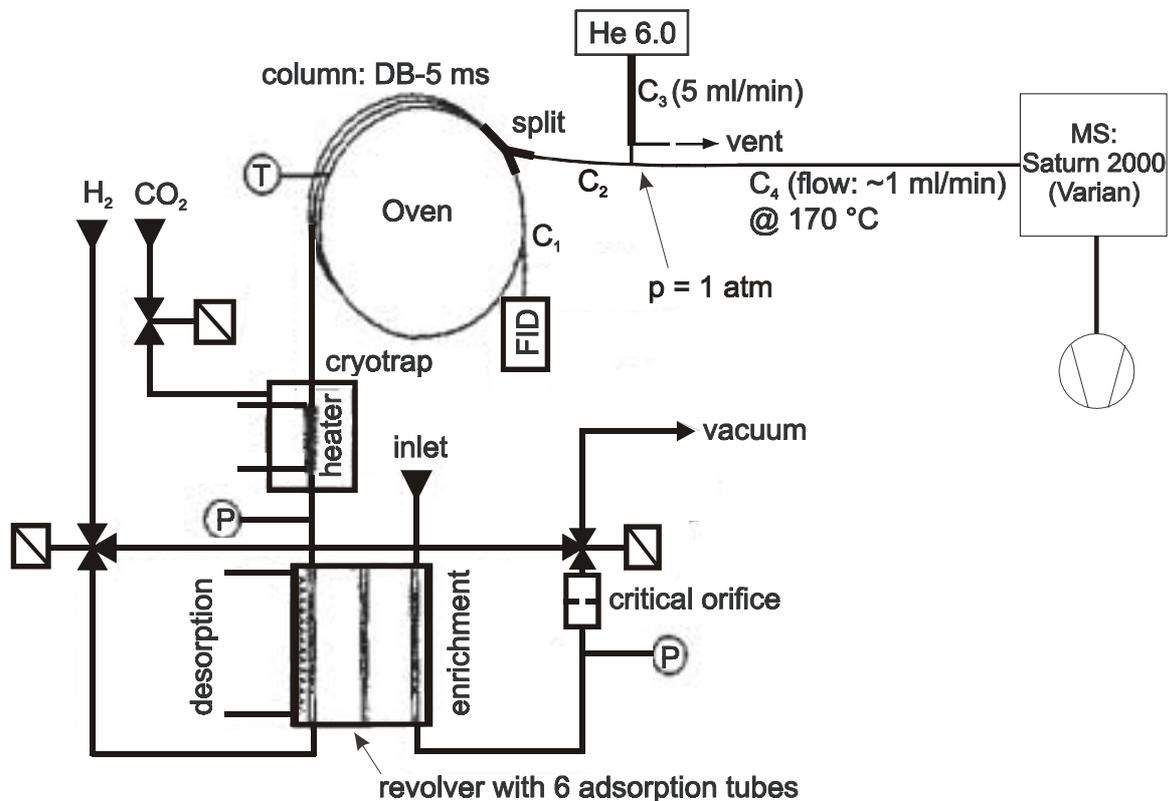


Abbildung 3-3: Airmotec HC1010 mit Massenspektrometer-Kopplung aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000].

In Erweiterung zum kommerziellen Airmotec GC wurde ein Ionenfallen-Massenspektrometer (Saturn 2000, Varian) parallel zum FID angeschlossen. So kann die Massenresponse des FID zur einfacheren Quantifizierung und die qualitative Information über die chemische Zusammensetzung des eluierenden Peaks durch das Massenspektrometer gleichzeitig genutzt werden. Da der HC1010 keinen elektronischen Regler für einen konstanten Trägergasstrom besitzt, führte eine einfache offene Kopplung, wie von [Traitletler und Horman, 1990] berichtet, zu einem von der Säulentemperatur abhängigen Splitverhältnis zwischen FID und Massenspektrometer. Die Kalibration des FID würde so unnötig erschwert. Um ein konstantes Splitverhältnis während des gesamten Chromatogramms zu erhalten, erfolgte der Anschluß des Massenspektrometers an den GC in offener Kopplung mit He als make up Gas (vgl. Abbildung 3-3).

Dazu wurde der Gasstrom am Ende der analytischen Säule mit einem Y-Stück und zwei Quarzkapillaren ( $C_1$  und  $C_2$ , Splitverhältnis 3:1) geteilt. Die Kapillare  $C_1$  wurde direkt in den FID eingeführt und die Kapillare  $C_2$  über einen masse- und totvolumenarmen Verbinder mit make-up Gas Anschluß mit der Transferline (fused silica capillary, 1 ml/min) zum Massenspektrometer verbunden. Das make-up Gas (He 6.0, 5 ml/min) wurde drucklos im Überschuß zugegeben. Das überschüssige He entweicht durch ein weiteres T-Stück vor dem Verbinder. Um Kondensationen der eluierenden Verbindungen zu vermeiden, wurde das Y-Stück und der make-up Gas Verbinder auf der Ofenplatte montiert. Die Transferline wurde auf 170 °C temperiert.

Das MS wurde im Scan Modus (35 – 250 amu) mit Elektronenstoßionisation bei 70 eV und einer Scanrate von 3 Scans pro Sekunde betrieben. Zur Datenaufzeichnung und Steuerung des Massenspektrometers wurde ein PC mit der kommerziellen Varian Software 4.1 eingesetzt. Die Datenaufzeichnung am MS konnte entweder manuell oder im automatischen Betrieb durch ein Signal vom Airmotec aus gestartet werden. Zur Datenaufzeichnung und Steuerung des Airmotec GC's wurde ein zweiter PC mit der kommerziellen Airmotec Software AirmoVista 3.11 eingesetzt. Alle wichtigen Parameter am GC wie Beginn und Ende der Anreicherung, Drehung der Röhrchen, Desorption der Röhrchen, Säulentemperatur und -druck sowie Anfang und Ende der Datenaufzeichnung können über die Software frei programmiert und in einer automatisch ablaufenden Methode gespeichert werden. Die Integration der Chromatogramme kann während der Datenaufzeichnung automatisch erfolgen. Dies wurde jedoch nur bei Messungen von synthetischen Standards während der Laborversuche genutzt, da die Software kein manuelles Setzen der Basislinie und Anfangs- und Endpunkte der Peaks

erlaubt. Die Integration von Außenluftchromatogrammen erfolgte manuell mit Hilfe eines Programmes von PE Nelson Analytical.

### 3.1.3 Diffusionsquelle

Eine Diffusionsquelle ähnlich der von [Staudt *et al.*, 1995], [Gautrois und Koppmann, 1999] und [Kolahgar, 1999] beschriebenen wurde zur Herstellung von Kohlenwasserstoffmischungen im sub-ppb - ppb-Bereich aufgebaut und zur Peakidentifikation und absoluten Kalibration verwendet. Abbildung 3-4 zeigt einen schematischen Querschnitt durch die Diffusionsquelle.

Kohlenwasserstoffe hoher Reinheit (> 99 %, Sigma Aldrich) wurden in  $\frac{1}{4}$  `` Edelstahl Röhrrchen gefüllt und über Swagelok Reduzierstücke mit Edelstahlkapillaren (0,17 – 0,53 mm I.D., 1,5 – 4 cm lang) verschlossen. Die Edelstahlröhrrchen wurden in einen von innen elektropolierten Edelstahlbecher gestellt, der kontinuierlich mit N<sub>2</sub> (5.0, Linde) gespült wurde. Als Deckel für die Quelle dient eine elektropolierte Edelstahlscheibe, auf der drei  $\frac{1}{4}$  `` Rohre angeschweißt sind. Die Edelstahlscheibe wird durch einen O-Ring im Flansch an der Diffusionsquelle gedichtet. Damit der O-Ring mit den Kohlenwasserstoffen in der Quelle möglichst nicht in Kontakt kommt, wurde an den Deckel ein auf den Innendurchmesser der Quelle paßgenauer Zylinder angesetzt, der in die Quelle hineinragt. Dadurch entsteht ein sehr schmaler Spalt zwischen dem Zylinder und der Innenwand der Quelle, durch den die Diffusion der Kohlenwasserstoffe zum O-Ring minimiert wird.

Der Gaseinlaß für N<sub>2</sub> ragt bis 1 cm über den Boden der Quelle. Der N<sub>2</sub>-Strom wird über eine Kapillare und einen Feindruckregler bei einem Überdruck von 5 bar auf  $900 \pm 10$  ml/min konstant gehalten. Der Druck in der Quelle wird mit einem Drucksensor (BTE4005G4, Sensortechinics) kontinuierlich überwacht. Zur homogenen Durchmischung ist hinter dem Ausgang der Quelle eine 3 m lange  $\frac{1}{8}$  `` Edelstahlleitung angeschlossen. Anschließend wird der Gasstrom über zwei Kapillaren mit einem Verhältnis von 2:1000 geteilt. Die Kombination der Kapillaren legt den Überdruck in der Quelle auf ca. 60 mbar fest. Hinter Kapillare 2 wird das Kalibriergasgemisch mit katalytisch gereinigter Luft weiter verdünnt. Der Verdünnungsfluß kann über einen Massendurchflußregler (Brooks, 5850TRC) zwischen 0 – 2 l /min variiert werden. Die Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe betragen nach Verdünnung (1:150) zwischen 0,2 – 3 ppb.

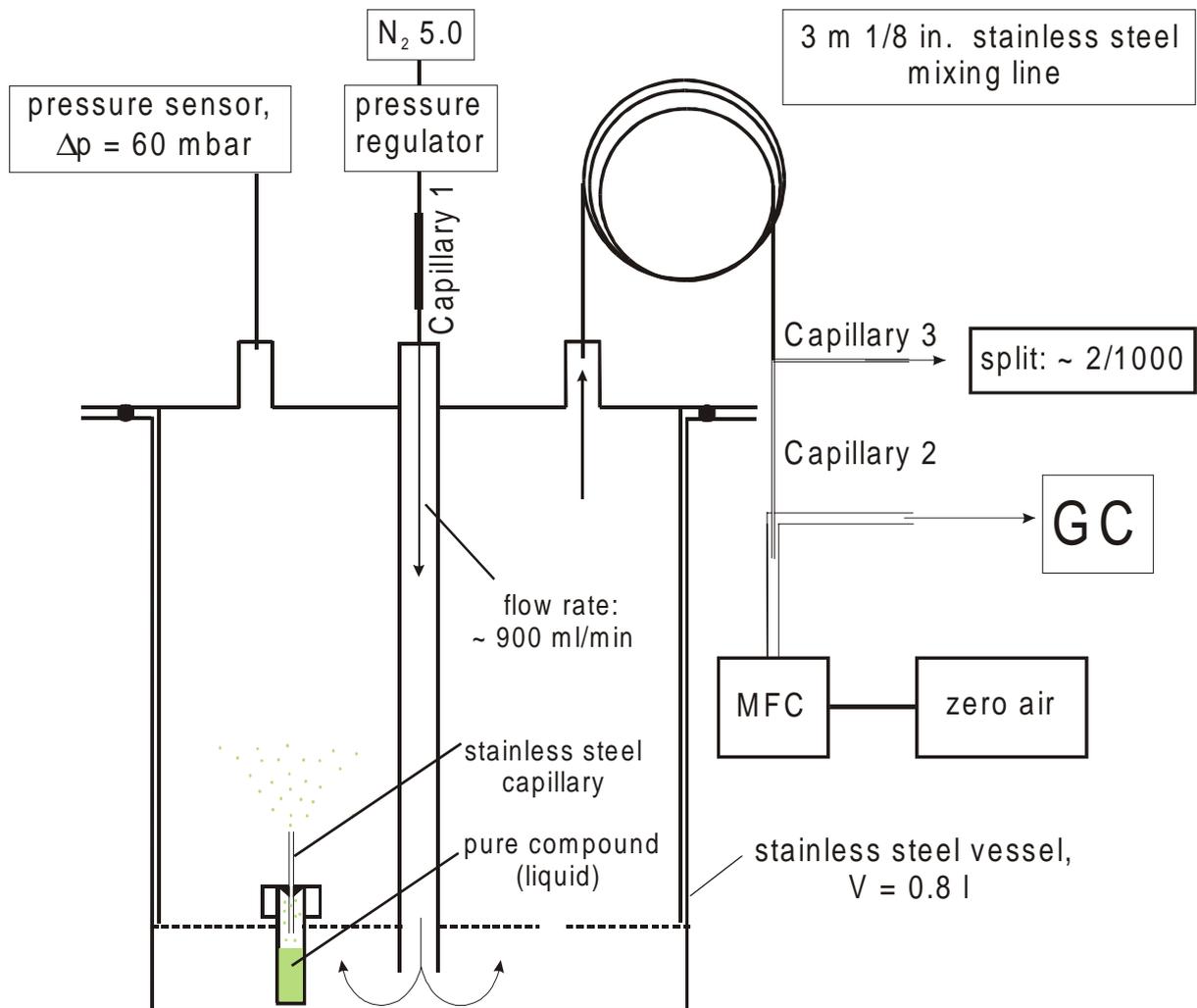


Abbildung 3-4: Schematischer Querschnitt durch die Diffusionsquelle aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000].

Die Diffusionsquelle wird über Peltierelemente und zwei Heizfolien thermostatisiert, die an der Außenwand der Quelle angebracht sind (nicht gezeigt in Abbildung 3-4). Die Temperatur der Quelle kann zwischen 10 – 60 °C eingestellt werden und ist auf 0,2 ° stabil. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von 23 °C durchgeführt, was nahe an der Labortemperatur liegt. So wird die Temperatur der Probenröhrchen in der Quelle beim Öffnen für das Wiegen der Röhrchen praktisch nicht beeinflusst.

In einer Versuchsreihe aus dem Jahre 1998 wurden die Röhrchen im Abstand von 7 – 14 Tagen mit einer Analysenwaage (Mettler, AT201) gewogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3-3 dargestellt. Beim Wiegen wurde stets die gleiche Reihenfolge eingehalten. Dies ist wichtig, da Unterschiede von bis zu 0,2 mg pro Röhrchen festgestellt wurden, je nach dem, ob ein Röhrchen zu Beginn oder am Ende des Wägevorganges gewogen wurde. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Röhrchen während des Wägevorganges offen im Labor stehen und an den Metallröhrchen Feuchtigkeit auskondensiert. Zur Bestimmung des

Fehlers im gesamten Wägevorgang wurde ein leeres Proberöhrchen in die Quelle gestellt und jeweils mitgewogen. Die Wiederholbarkeit aus 8 Wägungen des leeren Röhrchens betrug  $\pm 0,1$  mg ( $2 \sigma$ ). Der gesamte Vorgang vom Öffnen der Quelle über das Wiegen aller Röhrchen bis zum Wiederanschluß der Quelle dauert etwa 20 – 30 min.

Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in der Quelle wurden aus den Gasflüssen und der gewogenen Massenabnahme der einzelnen Röhrchen berechnet. Der Fehler der Wägung ( $\pm 0,1$  mg,  $2 \sigma$ ) und der Fehler des  $N_2$ -Flusses, des Splits und der Verdünnung ( $\pm 2,5$  %,  $2 \sigma$ ) führen zu einem Gesamtfehler der berechneten Mischungsverhältnisse von 2 – 11 % ( $2 \sigma$ ). Bei den meisten Kohlenwasserstoffen liegt die Reproduzierbarkeit der Diffusionsraten bei  $< 5$  % ( $1 \sigma$ ), außer bei 2-Methylpentan (11,1 %) und Methylcyclohexan (5,4 %). Diese Verbindungen zeigen eine signifikante Abnahme der Diffusionsraten. Die Ursache für dieses Verhalten ist nicht bekannt. Die um den Trend korrigierten Standardabweichungen betragen 2,4 und 0,7 %. Zur Absolutkalibration der GCs wurden immer die aktuell bestimmten Diffusionsraten im jeweiligen Meßzeitraum herangezogen.

Tabelle 3-3: Diffusionsraten in [mg/d] der Röhrchen in der Diffusionsquelle in 1998.

<b>Zeitintervall</b>	<b>26.3.</b>	<b>9.4.</b>	<b>21.4.</b>	<b>5.5.</b>	<b>13.5.</b>	<b>26.5.</b>	<b>8.6.</b>	<b>15.6.</b>	<b>Mittel-</b>	<b>STD*</b>
	<b>-9.4.</b>	<b>-21.4.</b>	<b>-5.5.</b>	<b>-13.5.</b>	<b>-26.5.</b>	<b>-8.6.</b>	<b>-15.6.</b>	<b>-22.6.</b>	<b>wert</b>	<b>1<math>\sigma</math> [%]</b>
2-Methylpentan	1,09	0,98	0,93	0,89	0,86	0,83	0,81	0,79	0,896	11,1 (2,5)
n-Hexan	1,38	1,44	1,45	1,41	1,40	1,38	1,40	1,39	1,408	2,0
i-Octan	1,06	1,06	1,02	1,04	1,03	1,03	1,05	1,03	1,037	1,6
Methylcyclohexan	0,57	0,55	0,53	0,53	0,53	0,50	0,49	0,49	0,524	5,4 (0,7)
Toluol	1,62	1,71	1,62	1,62	1,62	1,62	1,63	1,62	1,632	2,0
n-Octan	0,63	0,63	0,61	0,62	0,61	0,60	0,61	0,61	0,613	1,8
Ethylbenzol	0,44	0,45	0,43	0,45	0,44	0,44	0,45	0,44	0,442	1,2
Nonan	0,21	0,20	0,19	0,21	0,21	0,19	0,20	0,20	0,202	3,0
i-Propylbenzol	0,19	0,19	0,17	0,19	0,18	0,18	0,19	0,18	0,183	4,3
Mesitylen	0,35	0,36	0,34	0,35	0,35	0,33	0,34	0,34	0,343	2,4
1 $\sigma$ Fehler der Diffusionsraten	0,005	0,006	0,005	0,009	0,005	0,005	0,010	0,010	-	-

\*: Die Werte in Klammern geben die um den Trend korrigierten Standardabweichungen an.

In einem Langzeitversuch vom 16.7.'99 – 19.1.2000 wurden die Zeitabstände zwischen zwei aufeinander folgenden Wägungen stärker variiert. Auf diese Weise sollte der Einfluß der Dauer des Wägeintervalls auf die Diffusionsraten untersucht werden. In Tabelle 3-4 sind die

Ergebnisse der Versuchsreihe dargestellt. Einige Röhren wurden im Laufe der langen Meßreihe frühzeitig entleert und zeigen deshalb für die letzten Meßintervalle niedrigere Diffusionsraten als zuvor (z.B. 2-Methylpentan, Hexan, 3-Methylhexan, i-Octan, n-Octan und Ethylbenzol).

Berücksichtigt man dies, zeigen die Ergebnisse in Tabelle 3-4, daß kein Zusammenhang zwischen den jeweiligen Diffusionsraten und der zeitlichen Differenz zwischen zwei Wägungen besteht. Röhren bei denen kein vorzeitiges Entleeren zu erkennen ist, zeigen eine Standardabweichung von meist < 5 %. Es gibt aber auch Röhren, die eine wesentlich schlechtere Reproduzierbarkeit der Diffusionsraten zeigen. Besonders instabil sind die Diffusionsraten von n-Octan (9 %,  $1\sigma$  jeweils), Methylcyclohexan (18 %) und 3-Methylheptan (7,4 %), welches die kleinste Diffusionsrate innerhalb der Meßreihe aufweist. Der Grund hierfür ist nicht bekannt.

Tabelle 3-4: Diffusionsraten in [mg/d] der Röhren in der Diffusionsquelle in 1999 / 2000.

<b>Beginn</b>	<b>16.07.</b>	<b>27.07.</b>	<b>02.08.</b>	<b>09.08.</b>	<b>23.08.</b>	<b>16.09.</b>	<b>07.10.</b>	<b>05.01.</b>	<b>Mittel-</b>	<b>STD</b>		
<b>Ende</b>	<b>27.07.</b>	<b>02.08.</b>	<b>09.08.</b>	<b>23.08.</b>	<b>16.09.</b>	<b>07.10.</b>	<b>05.01.</b>	<b>19.01.</b>			<b>wert</b>	<b>[%]</b>
<b><math>\Delta t</math> [h]</b>	<b>257</b>	<b>143</b>	<b>173</b>	<b>330</b>	<b>583</b>	<b>502</b>	<b>2162</b>	<b>331</b>				
2-Methylpentan	1,72	1,80	1,86	1,88	1,87	1,85	1,51 <sup>#</sup>	*	1,831	3,4		
3-Methylpentan	1,36	1,45	1,46	1,50	1,48	1,47	1,45	1,38	1,453	3,0		
Hexan	2,89	2,74	2,67	2,62	2,48	2,44	0,59 <sup>#</sup>	*	2,641	6,4		
Cyclohexan	0,51	0,48	0,48	0,49	0,46	0,46	0,44	0,49	0,479	4,7		
3-Methylhexan	0,68	0,66	0,65	0,66	0,62	0,60	0,37 <sup>#</sup>	*	0,647	4,5		
i-Octan	0,83	0,79	0,80	0,84	0,71 <sup>#</sup>	*	*	*	0,814	2,8		
n-Heptan	0,62	0,61	0,54	0,63	0,65	0,59	0,60	0,50 <sup>#</sup>	0,606	5,9		
Methylcyclohexan	0,23	0,20	0,19	0,24	0,21	0,22	0,31	0,28	0,232	17,5		
Toluol	1,50	1,44	1,43	1,47	1,47	1,48	1,45	1,37 <sup>#</sup>	1,464	1,7		
3-Methylheptan	0,21	0,20	0,20	0,23	0,22	0,22	0,24	0,24	0,221	7,4		
n-Octan	0,64	0,62	0,60	0,68	0,70	0,76	0,38 <sup>#</sup>	*	0,667	9,0		
Ethylbenzol	0,75	0,70	0,71	0,74	0,71	0,71	0,32 <sup>#</sup>	*	0,719	2,9		
o-Xylol	0,66	0,65	0,68	0,68	0,66	0,66	0,64	0,63	0,657	2,4		
p-Xylol	0,41	0,39	0,38	0,42	0,40	0,41	0,41	0,41	0,404	3,0		
3-EthToluol	0,50	0,50	0,50	0,54	0,51	0,51	0,52	0,52	0,511	2,7		
Mesitylen	0,34	0,32	0,32	0,36	0,32	0,32	0,32	0,33	0,329	4,3		

\*: keine Gewichtsabnahme in diesem Meßzeitraum detektiert. Die Kohlenwasserstoffe sind aus diesen Röhren im Laufe der Versuchsreihe vollständig verdampft.

#: Die Diffusionsraten sind durch vorzeitiges Entleeren der Röhren niedriger als im Mittel. Die mit # gekennzeichneten Daten wurden für die Mittelwertbildung nicht berücksichtigt.

Betrachtet man die Versuchsergebnisse in Tabelle 3-4 etwas genauer, erkennt man, daß die Diffusionsraten von 2-Methylpentan, 3-Methylpentan und Hexan im 1. Meßintervall vom 16.7. – 27.7. geringfügig von denen in den darauf folgenden Intervallen abweichen. Diese Röhrchen wurden im Gegensatz zu den übrigen erst zwei Tage vor Beginn der Versuchsreihe am 14.7.'99 befüllt. Ein solches Verhalten wurde bei frisch gefüllten Proberöhrchen häufig beobachtet.

Die Versuchsergebnisse zeigen, daß mit der Diffusionsquelle Kohlenwasserstoffmischungen stabiler Zusammensetzung hergestellt werden können. Soll die Diffusionsquelle zur Absolutkalibration der GC-Analytik verwendet werden, erscheinen die folgende Punkte besonders wichtig:

- a) Quelle und Probenröhrchen müssen vor Beginn einer Meßreihe sauber sein.
- b) Die Quelle sollte an einem ruhigen Ort plaziert werden und während der Meßreihen nicht bewegt werden.
- c) Alle Arbeiten an der Quelle, wie das Befüllen der Röhrchen, Öffnen und Verschließen und das Wiegen sollten immer von derselben Person durchgeführt werden.
- d) Die Kapillaren sollten so gewählt werden, daß sich Diffusionsraten zwischen 0,2 –2 mg/d einstellen, damit der absolute Fehler der Wägung klein bleibt und die Röhrchen nicht zu schnell entleert werden. Alternativ könnten größere Röhrchen verwendet werden.
- e) Zur Absolutkalibration sollten keine frisch befüllten Röhrchen verwendet werden.
- f) Wägungen sollten alle 1-4 Wochen durchgeführt werden, um eventuell auftretende Trends der Diffusionsraten rechtzeitig zu erkennen.
- g) Bei der Wägung sollte immer die gleiche Reihenfolge der Röhrchen eingehalten werden.
- h) Die Wägung sollte schnell aber sorgfältig durchgeführt werden.
- i) Zur Kontrolle sollte ein leeres Röhrchen mit in die Quelle gestellt und gewogen werden.

### 3.1.4 Identifizierung der Peaks beim HC1010

Mehrere Temperaturprogramme wurden getestet, um die Trennleistung des Airmotec GC's innerhalb eines 20 min Meßzyklus zu optimieren. Dazu wurden im Labor statische synthetische Standards bekannter Zusammensetzung und mit der Diffusionsquelle hergestellte Mischungen mit dem Airmotec GC vermessen. Die Experimente zeigten wie erwartet, daß die Trennleistung vor allem durch die Starttemperatur bestimmt wird. Trotz der Installation eines zusätzlichen Kühlers unterhalb des Ofens, konnte die Starttemperatur unter Feldbedingungen bei einem Meßzyklus von 20 min nicht sicher auf  $< 30^{\circ}\text{C}$  gesetzt werden. Unter Feldbedingungen zeigte folgendes Temperaturprogramm für den HC1010 die besten Trenneigenschaften:  $p_0 = 400$  mbar, 1 min @  $30^{\circ}\text{C}$ , 30 -  $140^{\circ}\text{C}$  @  $10^{\circ}/\text{min}$ , 1 min @  $140^{\circ}\text{C}$ . Eine Rampe von  $5^{\circ}/\text{min}$  erzielte keine entscheidende Verbesserung der Trennleistung, verlängerte aber das Chromatogramm unnötig.

Ein während der BERLIOZ Kampagne mit dem Airmotec HC1010 aufgenommenes Außenluftchromogramm ist in Abbildung 3-5 abgebildet. In Tabelle 3-5 sind die zu den Peaks gehörenden Substanzen aufgelistet. Die Identifizierung der verschiedenen Kohlenwasserstoffe erfolgte auf Basis der Retentionsindizes  $I^T$ . Diese wurden nach [Van den Dool und Kratz, 1963] berechnet. Die so vorgenommene Identifizierung wurde durch einen Vergleich der in Außenluftproben erhaltenen Massenspektren mit der NIST 92 library und den selbst aufgenommenen Massenspektren von Reinsubstanzen überprüft. Dabei zeigte die Analyse der Massenspektren, daß viele Kohlenwasserstoffe mit anderen Kohlenwasserstoffen oder halogenierten oder oxigenierten Verbindungen koeluierten.

In manchen Fällen war eine eindeutige Identifizierung über die Massenspektren nicht möglich, da sich die Massenspektren von Isomeren häufig kaum unterscheiden. Dies gilt beispielsweise beim 2,2,4-Trimethylpentan, das neben 2-Pentanon auch mit mindestens zwei Kohlenwasserstoffen der Summenformel  $\text{C}_7\text{H}_{14}$  koeluiert. Bei den Kohlenwasserstoffen handelt es sich sehr wahrscheinlich um 1,3- oder 1,2-Dimethylcyclopentan und/oder 1-Hepten. Für eine eindeutige Identifizierung ist daher neben dem Massenspektrum meist auch die Kenntnis der Retentionszeit bzw. des Retentionsindex notwendig. Nur in Einzelfällen sind die Massenspektren allein zur eindeutigen Identifizierung ausreichend. In dieser Arbeit konnten zusätzlich zu den bisher bekannten Verbindungen 28 Kohlenwasserstoffe, 8 oxigenierte und 3 halogenierte Verbindungen neu identifiziert werden.

Besonders schlecht ist die Trennleistung des HC1010 im Bereich der  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffe. Die Experimente zeigten, daß die Trennung dieser Komponenten nur durch eine tiefere Starttemperatur der Säule verbessert werden kann. Das Gleiche gilt für die

C<sub>5</sub> Kohlenwasserstoffe, die nur unzureichend getrennt werden. Als besonderes Problem erweist sich Aceton, das unmittelbar vor n-Pentan eluiert. Beide Substanzen sind nicht basisliniengetrennt. In Außenluftproben ist das Mischungsverhältnis von Aceton häufig wesentlich größer als das von n-Pentan, so daß n-Pentan als Schulter im Aceton Peak erscheint. Direkt hinter n-Pentan eluieren Isopren und tr-2-Penten, die beide nicht getrennt werden und von n-Pentan nicht basisliniengetrennt sind. Bei ungünstigen Konzentrationsverhältnissen der Substanzen kann die Integration dieser Gruppe daher sehr schwierig werden. Koelutionsprobleme mit oxigenierten Verbindungen existieren vor allem noch für 2-Methylpentan, n-Hexan, 2,2,4-Trimethylpentan, n-Heptan und n-Octan. Nonan und Heptanal werden auf halber Peakhöhe getrennt.

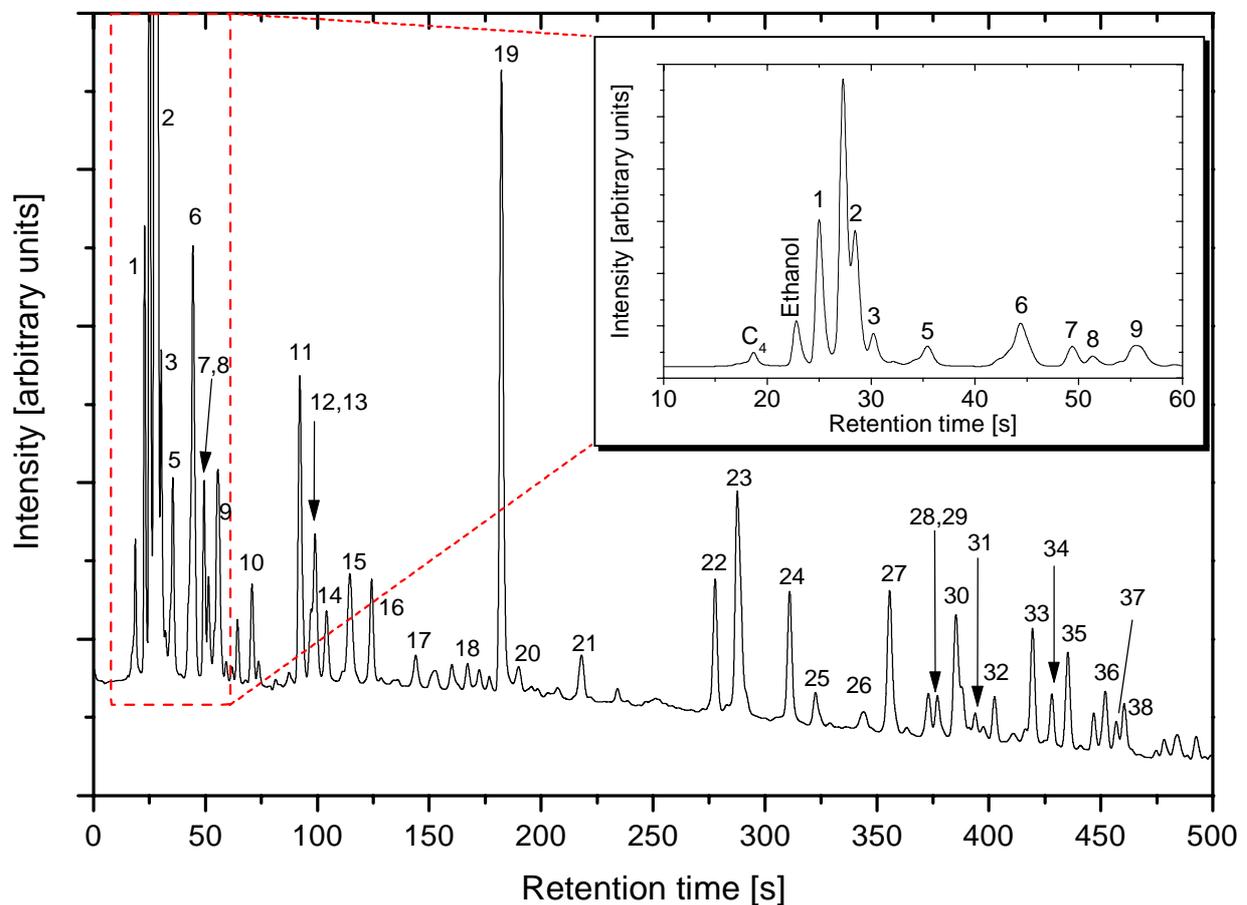


Abbildung 3-5: Außenluftchromatogramm des HC1010 aufgenommen während BERLIOZ aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000].

Tabelle 3-5: Substanzliste der auf dem Airmotec HC1010 identifizierten Verbindungen.

Peak Nr.	I <sup>T</sup>	Haupt-Kohlenwasserstoffe in Luft	Koeluirernde Komponenten	PK
C <sub>4</sub>	400	Bei den C <sub>4</sub> Kohlenwasserstoffen gibt es 3 nicht Basislinien getrennte Peaks: i-Butan, i/1-Buten + <b>1,3-Butadien</b> + n-Butan + <b>tr-2-Buten, cis-2-Buten</b>		
1	468,8	2-Methylbutan (a)	-	+
2	500,0	n-Pentan (a)	<b>Aceton (c), 2-Methyl-1-buten (a), 1-Penten (a)</b>	#
3	506,6	Isopren (a)	<b>tr-2-Penten (a)</b>	+
4	513,7	cis-2-Penten (a)	<b>2-Methyl-2-buten (b), + unbekannt (c)</b>	*
5	525,8	2,2-Dimethylbutan (a)	<b>3-Methyl-1,2-butadien (a)</b>	+
6	559,0	2-Methylpentan (a)	<b>2,3-Dimethylbutan (a), Cyclopentan (a), 2-Methoxy-2-methylpropan (c)</b>	#
7	577,5	3-Methylpentan (a)	-	+
8	584,5	1-Hexen (a)	<b>2-Methyl-1-penten (b), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O (c)</b>	#
9	600,0	n-Hexan (a)	<b>Butanon (c)</b>	#
10	622,3	<b>Methylcyclopentan (a)</b>	2,4-Dimethylpentan (a)	+
11	653,3	Benzol (a)	Cyclohexan(a), <b>CCl<sub>4</sub> (c)</b>	(+)
12	660,7	2-Methylhexan (a)	12 und 13 werden im Standard auf halber Peak-	(+)
13	663,2	2,3-Dimethylpentan (a)	höhe getrennt, koeluiieren mit <b>Butanol (c)</b>	(+)
14	670,6	3-Methylhexan (a)	-	+
15	685,9	2,2,4-Trimethylpentan (a)	<b>C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (c), 2-Pentanon (c)</b>	#
16	700,0	n-Heptan (a)	<b>C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> (c), C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O (c)</b>	#
17	721,0	<b>Methylcyclohexan (a)</b>	-	+
18	745,7	<b>2,3,4-Trimethylpentan (a)</b>	-	+
19	761,8	Toluol (a)	<b>2/4-Methylheptan (a)</b> (nebensächlich in Luft)	+
20	769,8	<b>3-Methylheptan (a)</b>	<b>Unbekannt, m/z = 43, 60 amu (c)</b>	*
21	800,0	n-Octan (a)	<b>C<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> (c), Hexanal (c)</b>	#
22	857,1	Ethylbenzol (a)	-	+
23	866,6	m-Xylol (a)	p-Xylol (a), C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> (c) (nebensächlich in Luft)	+
24	889,0	o-Xylol (a)	<b>Styrol (a)</b>	+
25	900,0	<b>Nonan (a)</b>	<b>Heptanal (c) (angetrennt)</b>	(+)
26	920,2	<b>i-Propylbenzol (a)</b>	Unbekanntes Terpen (c)	*
27	931,4	α-Pinen (a)	-	+
28	947,8	<b>Camphen (c)</b>	-	+
29	951,6	<b>n-Propylbenzol (a)</b>	<b>Unbekannt (c)</b>	*
30	959,5	<b>3-Ethyltoluol (a)</b>	<b>4-Ethyltoluol (a)</b> , werden im Standard auf halber Peakhöhe getrennt, koeluiieren in Außenluft mit <b>unbekannter Verbindung (c)</b>	*
31	967,5	<b>1,3,5-Trimethylbenzol (a)</b>	-	+
32	975,8	<b>2-Ethyltoluol (a)</b>	<b>Unbekanntes Terpen (c)</b>	*
33	991,9	<b>1,2,4-Trimethylbenzol (a)</b>	-	+
34	1000,0	<b>Decan (a)</b>	-	+
35	1007,5	<b>3-Caren (c)</b>	-	+
36	1024,8	<b>p-Cymen (c)</b>	-	+
37	1029,8	Limonen (c)	-	+
38	1033,5	<b>Eucalyptol (c)</b>	-	+

I<sup>T</sup> = Linearer Retentions-Index nach [Van den Dool und Kratz, 1963], PK = Peak Kategorie: + reiner KW-Peak, # Koelution mit oxigenierter Verbindung, \*:Koelution mit unbekannter Verbindung. **Fett**: in dieser Arbeit neu identifiziert. (a): Identifizierung über I<sup>T</sup> & MS, (b): Identifizierung über I<sup>T</sup>, (c): Identifizierung über MS, -: Kein Hinweis auf Koelution.

### 3.1.5 Möglichkeiten zur Verbesserung der Trennleistung des HC1010

Die Trennleistung eines GC-Systems wird vor allem durch die Wahl der Säule und des zur Trennung benutzten Temperaturprogrammes bestimmt. Das Temperaturprogramm beim HC1010 ist bezüglich Trennleistung bereits optimiert. Eine weitere Verbesserung erscheint kaum noch möglich. Prinzipiell könnte die Trennleistung nur durch die Wahl einer tieferen Starttemperatur oder durch die Verwendung einer längeren Säule verbessert werden. Von der Firma Airmotec wurde mittlerweile ein weiterer GC (HC2010) auf den Markt gebracht, der auf dem HC1010 basiert und mit einer längeren Säule ausgestattet ist. Ein zweiter am Institut vorhandene Airmotec HC1010 wurde während dieser Arbeit von der Firma Airmotec auf die Ausrüstungsmerkmale des HC2010 umgebaut. Die wesentlichen Änderungen werden im folgenden kurz beschrieben.

Die Adsorptionsröhrchen können im HC2010 während der Anreicherung, ähnlich wie die Cryosäule, stoßweise mit CO<sub>2</sub> gekühlt werden. Dadurch sollen auch die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe von C<sub>2</sub> an angereichert werden. Eine Kontrolle der Röhrchentemperatur während der Anreicherung ist jedoch nicht möglich. Damit die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe zwischenfokussiert werden können, wurde für die Cryosäule eine Mischpackung aus den Adsorbentien Envicarb und Carboxen B gewählt. Die Trennung der Kohlenwasserstoffe erfolgt im HC2010 auf einer im Vergleich zum HC1010 mehr als doppelt so langen Kapillarsäule (BGB2.5, 22 m x 200 µm, 1 µm Film). Die Polarität dieser Säule liegt zwischen DB-1 und DB-5. Allein durch die längere Säule sollte die Trennleistung des HC2010 wesentlich höher sein als die des HC1010. Der Druckregler für den Trägergasstrom ist im HC2010 im Gegensatz zum HC1010 für höhere Drücke von bis zu 2,5 bar ausgelegt. Nur durch einen höheren Säulenvordruck kann mit dem HC2010 und der mehr als doppelt so langen Säule nach wie vor eine Zeitauflösung von 20 min erreicht werden.

Der HC2010 wurde wie der HC1010 mit dem Massenspektrometer gekoppelt und die Trennleistung optimiert. Folgendes Temperaturprogramm zeigte beim HC2010 die beste Trennung der Kohlenwasserstoffe im gesamten Meßbereich: p<sub>0</sub> = 1200 mbar, 210 s @ 30 °C, 30 – 140 °C @ 15°/min, 3 min @ 140°C. Ein Chromatogramm eines Multikomponenten-Standard (siehe Kapitel 3.2.4) ist in Abbildung 3-6 abgebildet. In Tabelle 3-6 sind die zu den Peaks gehörenden Substanzen aufgelistet.

Generell ist die Trennung der Kohlenwasserstoffe auf dem HC2010 besonders im Bereich der (C<sub>4</sub> – C<sub>6</sub>)-Kohlenwasserstoffe wesentlich besser als beim HC1010. Auch manche der höher siedenden Komponenten sind beim HC2010 im Vergleich zum HC1010 besser voneinander getrennt, z. B. Benzol von Cyclohexan. Die Koelutionsprobleme mit halogenierten

Komponenten sind ähnlich wie beim HC1010 und auch die Probleme der Koelution mit oxigenierten Verbindungen bestehen nach wie vor, durch die etwas geringere Polarität der Säule aber meist an anderen Stellen im Chromatogramm. So ist beim HC2010 n-Pentan nicht mit Aceton und n-Hexan nicht mit Butanal oder Butanon überlagert, dafür aber 3-Methylpentan mit Butanal oder Butanon.

Die  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe waren mit dem HC2010 nicht nachzuweisen. Insgesamt betrachtet arbeitete der HC2010 während der Experimente sehr unzuverlässig. So war z. B. das Grundrauschen des FID beim HC2010 etwa 10 mal höher als beim HC1010, die Empfindlichkeit hingegen etwa 10 mal niedriger. Der Grund für die verminderte Empfindlichkeit war eine Undichtigkeit im Übergang Cryosäule – Trennsäule. Das Problem konnte auch durch Wartung durch den Hersteller nicht rechtzeitig vor Kampagnenbeginn behoben werden, so daß der HC2010 trotz der besseren Trenneigenschaften während der Messungen in Pabstthum nicht eingesetzt wurde.

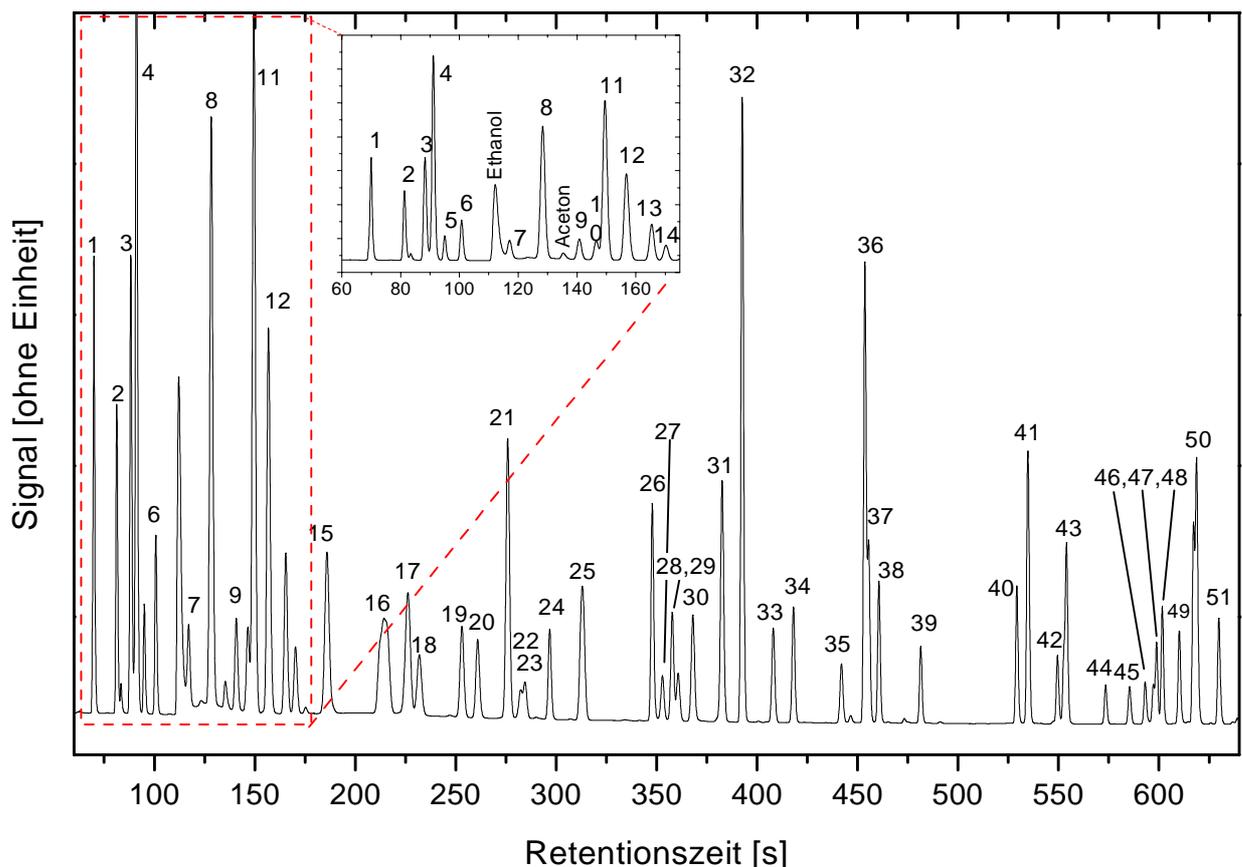


Abbildung 3-6: Chromatogramm eines Multikomponenten-Standard mit dem HC2010.

Tabelle 3-6: Substanzliste der auf dem Airmotec HC2010 identifizierten Verbindungen. Legende siehe Tabelle 3-5.

<b>Peak Nr.</b>	<b>I<sup>T</sup></b>	<b>Haupt-Kohlenwasserstoff in Luft</b>	<b>Koeluirende Komponenten</b>
1	300	Propan	Propen
2	353	2-Methylpropan	Acetaldehyd
3	386	i/1-Buten	
4	400	n-Butan	1,3-Butadien
5	407	trans-2-Buten	
6	417	cis-2-Buten	
7	446	3-Methyl-1-buten	Ethanol
8	466	2-Methylbutan	
9	486	1-Penten	
10	496	2-Methyl-1-buten	
11	500	n-Pentan	
12	506	2-Methyl-1,3-butadien	trans-2-Penten
13	512	cis-2-Penten	
14	516	2-Methyl-2-buten	
15	528	2,2-Dimethylbutan	
16	551	Cyclopenten	4-und 3-Methyl-1-penten
17	560	Cyclopentan	2,3-Dimethylbutan, Methyl-tert.-Butylether
18	565	2-Methylpentan	
19	582	3-Methylpentan	Butanal / Butanon
20	588	1-Hexen	Butanal / Butanon
21	600	n-Hexan	
22	606	cis-3-Hexen	
23	607	trans-2-Hexen	
24	618	cis-2-Hexen	
25	632	Methylcyclopentan	2,4-Dimethylpentan
26	662	Benzol	CCl <sub>4</sub> liegt zwischen 26 und 27
27	666	Cyclohexan	
28	670	2-Methylhexan	Wahrscheinlich mit Butanol
29	673	2,3-Dimethylpentan	
30	679	3-Methylhexan	
31	691	2,2,4-Trimethylpentan	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> , 2-Pentanon (nicht sicher)
32	700	n-Heptan	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> , C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O (nicht sicher)
33	717	2,3-Dimethyl-2-penten	
34	728	Methylcyclohexan	
35	756	2,3,4-Trimethylpentan	
36	768	Toluol	
37	770	2-Methylheptan	4-Methylheptan
38	776	3-Methylheptan	
39	800	n-Oktan	Hexanal (nicht sicher)
40	866	Ethylbenzol	
41	874	m/p-Xylol	
42	894	Styrol	
43	900	Nonan	o-Xylol
44	926	i-Propylbenzol	
45	942	α-Pinen	
46	952	n-Propylbenzol	Camphen

Peak Nr.	I <sup>T</sup>	Haupt-Kohlenwasserstoff in Luft	Koeluirende Komponenten
47	958	m-Ethyltoluol	p-Ethyltoluol
48	963	1,3,5-Trimethylbenzol	
49	974	o-Ethyltoluol	
50	985	1,2,4-Trimethylbenzol	Tert.-Butylbenzol
51	1000	n-Dekan	

Um die Trennleistung des Airmotec HC1010 zu verbessern und ein ähnliches Niveau wie beim HC2010 zu erreichen, wurde ein kühlbarer GC-Ofen entwickelt. In Abbildung 3-7 ist ein Querschnitt durch den Ofen gezeigt. Der Ofen besteht aus einem 1 mm dicken Messingring mit einem Durchmesser von 130 mm. An der Außenseite des Ringes ist unten ein Kühlkanal für ein flüssiges Kühlmittel angesetzt. Zum Heizen des Ofens ist an der Innenseite des Ringes eine Heizfolie aufgeklebt. Da die verwendete Heizfolie im neuen Ofen einen 3 mal größeren Widerstand hat als die im Original-Ofen, wurde die Heizleistung des Airmotec extern verstärkt. Die chromatographische Säule ist außen um den Ring gewickelt und wird unten durch den Kühlkanal und oben durch einen 0,5 mm langen Steg gegen Verrutschen gesichert. Der Ring ist mit 4 PFA-Haltern auf einer 1 mm dicken Aluminiumplatte montiert und kann an Stelle des normalen Ofens in die Airmotec GCs eingebaut werden.

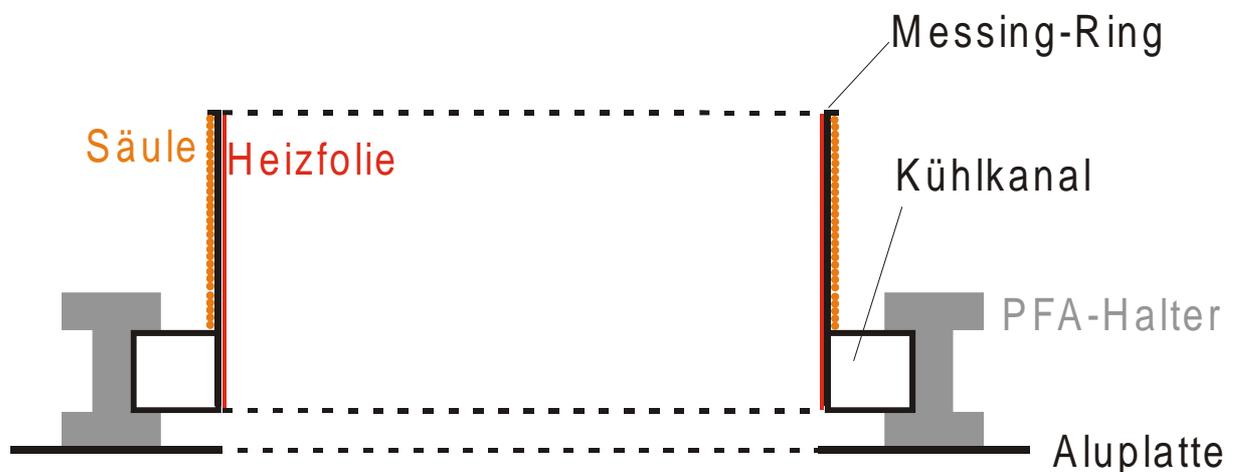


Abbildung 3-7: Querschnitt durch den kühlbaren Ofen für den Airmotec

Als Trennsäule wurde der gleiche Säulentyp wie im Airmotec HC2010 (BGB2.5, ID = 200 µm, 1 µm Film) mit einer Länge von 15 m verwendet. Das ist 7,5 m kürzer als beim HC2010. Mit einer genauso langen Säule könnte sonst die Zeitauflösung von 20 min nicht mehr erreicht werden. Eine Zeitauflösung von 20 min wird mit dem neuen Ofen nur durch Erhöhung der Trägergasgeschwindigkeit und des Säulenvordruck von 400 auf 850 mbar erreicht.

Verschiedene Standards wurden mit dem kühlbaren Ofen und dem Original-Ofen vermessen, um die Trennleistung des kühlbaren Ofens zu bewerten. Als Kühlmittel für den

Ofen wurde auf  $-1\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperiertes Wasser (mit Frostschutz) verwendet, welches mit einem Kühlaggregat (Julabo F40) durch den Ofen gepumpt wurde. Die Kühlmittelzufuhr wurde 3 s vor Einsetzen der Rampe durch Schalten eines 24-V Ventils gestoppt und das restliche Kühlmittel vom Kühlaggregat aus dem Ofen gesaugt. Die Steuerung des 24-V Ventils erfolgt nach Programmierung der verwendeten Methode automatisch während eines Laufes über einen freien Schaltplatz am Airmotec GC. Innerhalb eines 20 min Meßzyklus zeigte das folgende Temperaturprogramm mit dem kühlbaren Ofen die besten Trenneigenschaften:  $2\text{ min @ }5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $5\text{-}10\text{ }^{\circ} @ 5\text{ }^{\circ}/\text{min}$ ,  $10\text{-}85\text{ }^{\circ}\text{C @ }10\text{ }^{\circ}/\text{min}$ ,  $85\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C @ }15\text{ }^{\circ}/\text{min}$ ,  $90\text{ s @ }140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

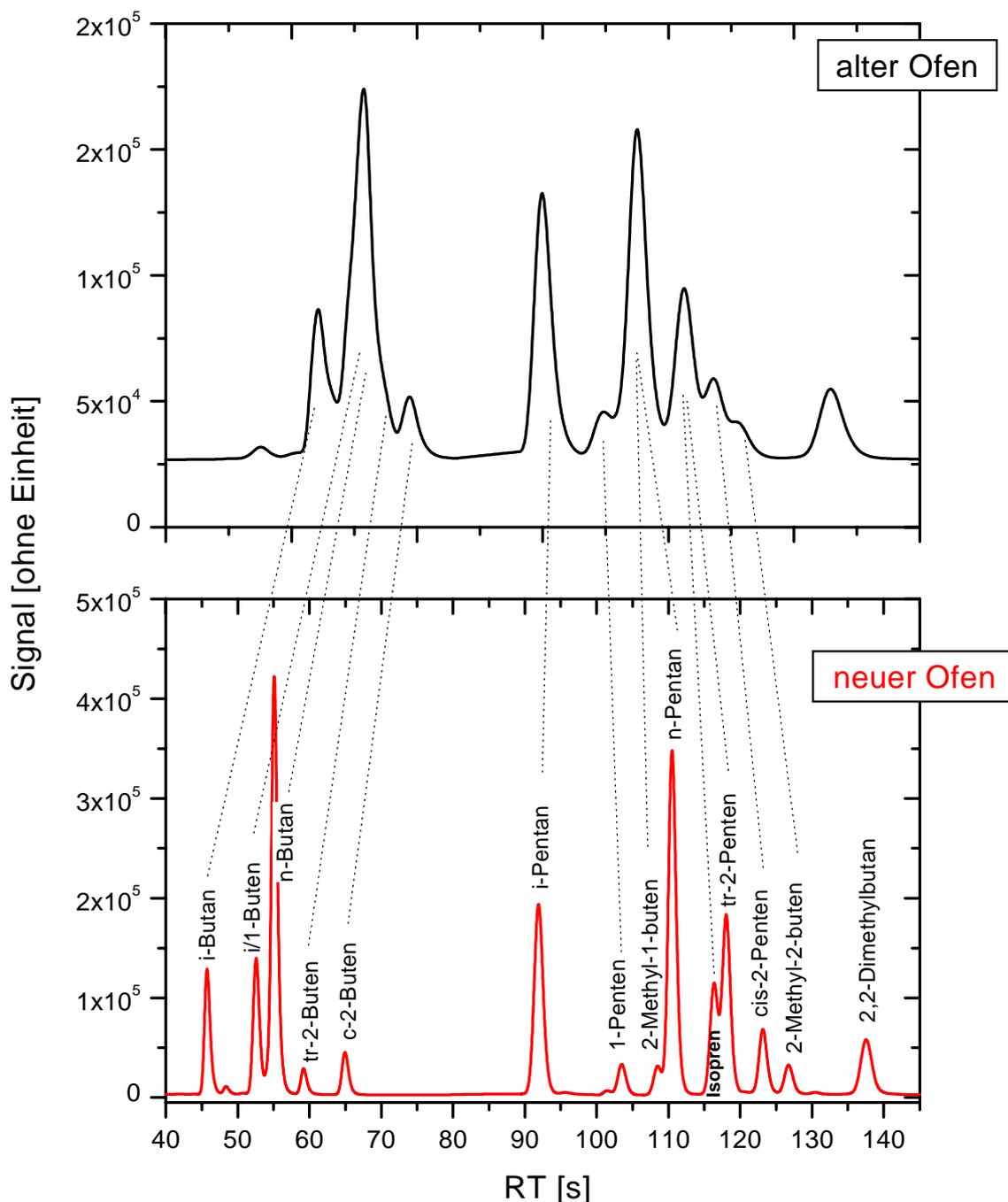


Abbildung 3-8: Vergleich der Trennleistung des HC1010 für den Bereich  $\text{C}_4 - \text{C}_5$ . Oben: Chromatogramm mit dem alten Ofen, unten: Chromatogramm mit neuem kühlbaren Ofen.

In Abbildung 3-8 sind die Chromatogramme der Messungen mit dem alten und dem kühlbaren Ofen für den Bereich  $C_4 - C_5$  dargestellt. Die verbesserte Trennleistung mit dem neuen Ofen ist deutlich zu erkennen, insbesondere im Bereich der  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe, die beim Original-Ofen kaum getrennt werden. Auch der Bereich der  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe ist mit dem neuen Ofen wesentlich besser getrennt. Mit dem kühlbaren Ofen wird für *i*-Pentan eine theoretische Trennstufenzahl von ca. 16000 Böden erreicht, mit dem Original Airmotec HC1010 Ofen nur ca. 2500. Hervorzuheben ist weiter, daß Isopren und *tr*-2-Penten mit dem neuen Ofen auf etwa halber Peakhöhe getrennt werden. Dies wurde selbst mit dem HC2010 und der 22 m langen BGB2.5 Säule nicht erreicht, was den Nutzen des kühlbaren Ofens noch einmal verdeutlicht. Die Trennleistung könnte in diesem Bereich durch einen niedrigeren Vordruck zu Beginn des Chromatogrammes noch weiter gesteigert werden. Allerdings kann ein Meßzyklus von 20 min dann nicht mehr eingehalten werden.

Auch viele höher siedende Komponenten, die bei der Verwendung des Original-Ofens koeluiieren, werden mit dem neuen Ofen voneinander separiert. So werden z. B. Benzol von Cyclohexan, Toluol von 2- und 4-Methylheptan und Methylcyclopentan von 2,4-Dimethylpentan mit dem neuen Ofen getrennt. Insgesamt ist die Trennung der Kohlenwasserstoffe mit dem neuen Ofen vergleichbar mit der des HC2010, in manchen Bereichen sogar noch besser. Der größte Vorteil des kühlbaren Ofens ist, daß die Starttemperatur des Ofens nahezu unabhängig von der Umgebungstemperatur ist und auch bei erhöhten Außentemperaturen im Feld praktisch immer erreicht werden kann.

Um die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten (RT) mit dem neuen Ofen zu untersuchen, wurde eine Mischung aus 15 Kohlenwasserstoffen im Bereich  $C_6 - C_9$  mit der Diffusionsquelle hergestellt und für 20 h mit dem neuen System vermessen. Für jeden Kohlenwasserstoffe wurde die mittlere Retentionszeit sowie die Abweichungen der einzelnen Retentionszeiten vom Mittelwert berechnet. In Abbildung 3-9 sind die Abweichungen von der mittleren Retentionszeit für die einzelnen Kohlenwasserstoffe gegen die Chromatogramm Nr. aufgetragen. Die maximalen Abweichungen liegen zwischen  $-5$  und  $+4$  Sekunden. Aus der Streuung der Daten für ein Chromatogramm ist zu sehen, daß die einzelnen Kohlenwasserstoffe relativ zueinander um bis zu 8 Sekunden voneinander abweichen, im Mittel etwa um 4 Sekunden. In Abbildung 3-10 sind die Ergebnisse für ein ähnliches Experiment mit dem alten Ofen dargestellt. Die Abweichungen sind insgesamt kleiner und liegen für die meisten Datenpunkte zwischen  $-1,5$  und  $+1$  Sekunde. Im Mittel beträgt die relative Abweichung der Retentionszeiten zueinander ungefähr 1 Sekunde.

Der kühlbare Ofen hat zwar eine deutlich bessere Trennleistung als der Original-Ofen, allerdings ist die Reproduzierbarkeit der Retentionszeiten wesentlich schlechter. Das liegt daran, daß die Masse des neuen Ofens nicht zum Regler des Airmotec paßt und es zu einem Über- und Unterschwingen der Ofentemperatur kommt. Da stabile Retentionszeiten in der Chromatographie für die eindeutige Identifizierung der Peaks eine zwingende Voraussetzung sind, muß die Ofenmasse (~ 5 - 10 mal höher als beim Original-Ofen) weiter reduziert bzw. die Temperaturregelung angepaßt werden. Aus zeitlichen Gründen waren diese Aufgaben im Rahmen der Arbeit nicht mehr durchzuführen. Daher wurde der Prototyp des kühlbaren Ofens nicht in BERLIOZ eingesetzt.

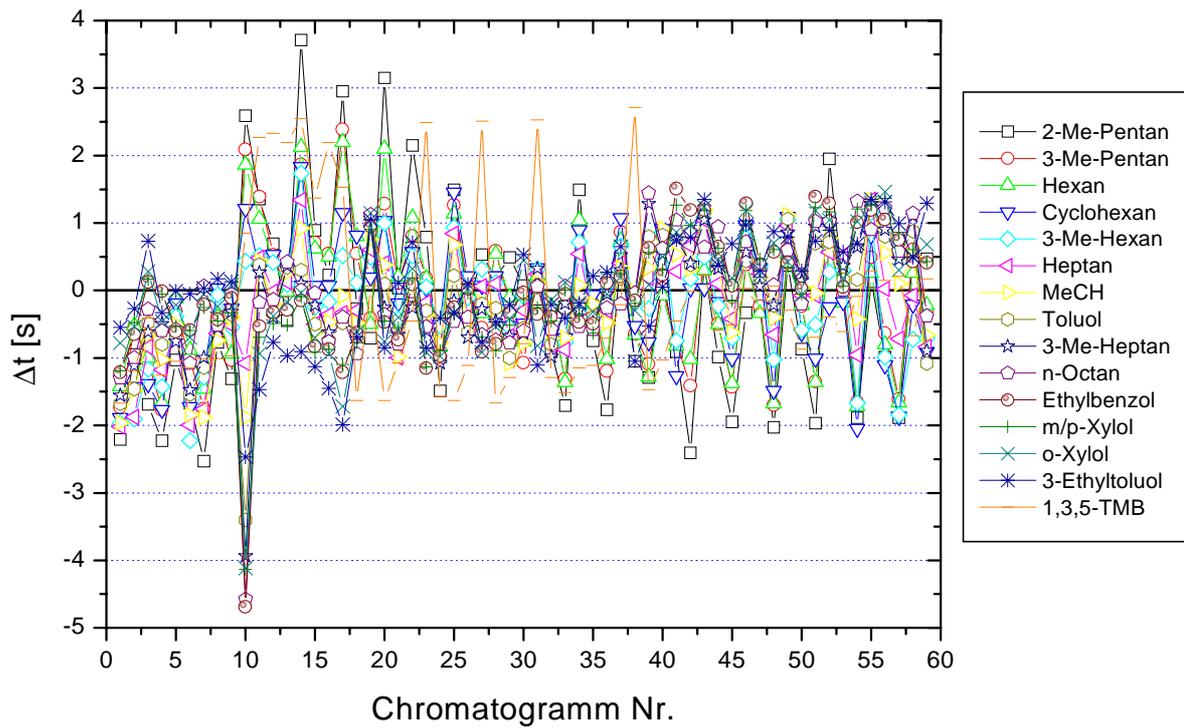


Abbildung 3-9: Abweichung der aktuellen Retentionszeiten vom Mittelwert beim neuen Ofen im Bereich der ( $C_6 - C_9$ )-Kohlenwasserstoffe. Abstand der Chromatogramme: 20 min.

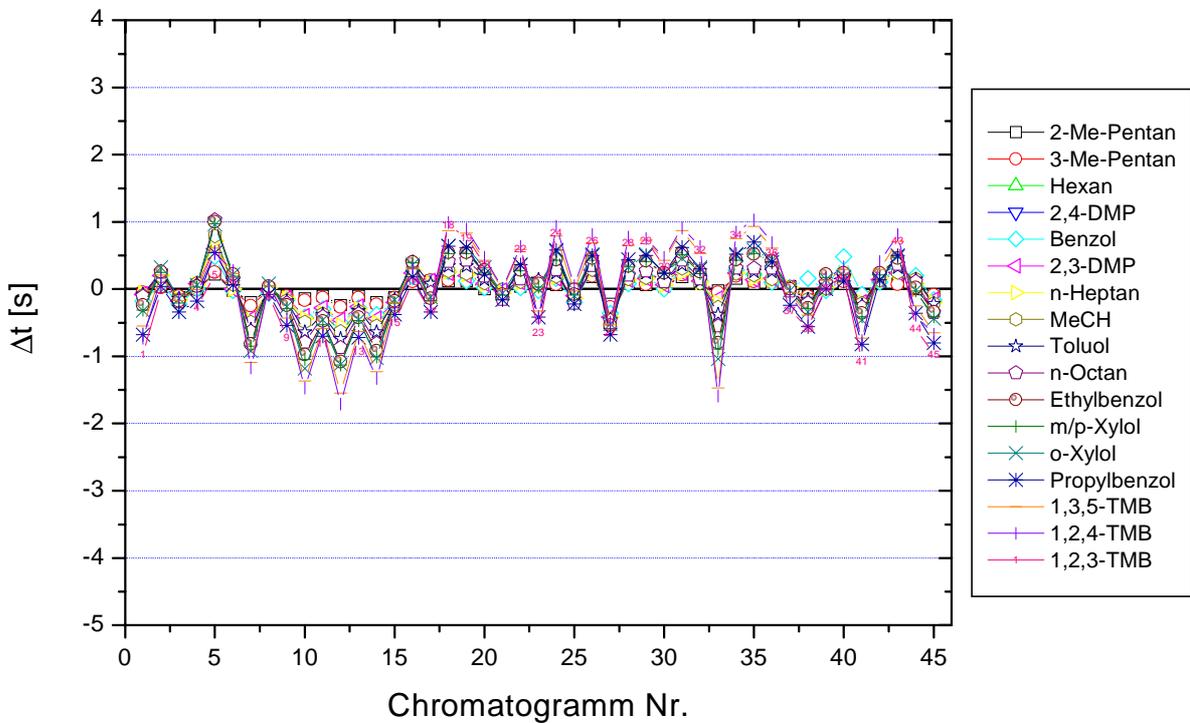


Abbildung 3-10: Wie Abbildung 3-9 für den alten Ofen und einen ähnlichen Kohlenwasserstoff-Mix. Bei beiden Abbildungen sind die Ordinaten gleich skaliert.

## 3.2 Arbeiten zur Qualitätssicherung im Rahmen des TFS

In Kapitel 3.2 werden das Responseverhalten des HC1010 mit verschiedenen zertifizierten Kohlenwasserstoff-Standards und der Diffusionsquelle untersucht sowie das Memory-Verhalten und die Blindwerte bestimmt.

### 3.2.1 Vergleich der Diffusionsquelle mit hausinternen Standards

Das Verhältnis von Signal zum Produkt aus Molgewicht und Konzentration (Gl 3-1) der eluierenden Komponente ist bei einem FID für die meisten Kohlenwasserstoffe innerhalb weniger Prozent konstant [Dietz, 1967]. Eine Ausnahme scheint lediglich das Ethin darzustellen, für das der Responsefaktor sehr von den Brennbedingungen und der Geometrie des FID's abzuhängen scheint [Blades, 1976], [Holm, 1999], [Klemm und Blades, 1966] und [Sternberg et al., 1962]. Zur Kalibration des FID wird in der Regel ein mittlerer Responsewert  $RF_m$  aus relativ wenigen Kohlenwasserstoffen bestimmt. Allerdings können andere Faktoren wie die Sammeleffizienz oder die Desorption von den Adsorbentien die Empfindlichkeit des kompletten analytischen Systems beeinflussen.

$$\text{Gl 3-1} \quad RF_m = \frac{A_i}{\mu_i \cdot M_i} \cdot \frac{RT}{V_s \cdot p_s} \quad \left[ \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{g}} \right]$$

Das Responseverhalten des HC1010 wurde im Bereich der ( $C_5 - C_{10}$ )-Kohlenwasserstoffe mit der Diffusionsquelle und drei zertifizierten Standards (BOC, angegebene Absolutgenauigkeit von 5 %) untersucht. Der erste BOC-Standard (Nr.:55427 SG) enthält laut Zertifikat: 810 ppbV n-Butan, 439 ppbV Benzol, 416 ppbV Toluol und 270 ppbV o-Xylol. Der BOC-2-Standard (Nr.:292662) enthält laut Zertifikat: 472 n-Butan, 452 ppbV 1-Buten, 431 ppbV 1-Hexen, 415 ppbV n-Hexan, 393 ppbV Benzol, 579 ppbV Toluol und 606 ppbV n-Octan. Der BOC-3 Standard (Nr.:133960) enthält laut Zertifikat: 980 ppbV Ethan, 990 ppbV Ethin, 980 ppbV Propan, 1030 ppbV 1,3-Butadien, 990 ppbV N-Butan, 1010 ppbV n-Pentan, 990 ppbV tr-2-Penten, 1040 ppbV n-Heptan, 1070 ppbV Toluol, 1130 ppbV Ethylbenzol, 1080 ppbV n-Nonan, 1190 ppbV Propylbenzol, 1340 ppbV n-Decan.

Alle Standards wurden vor Aufgabe auf den HC1010 mit gereinigter Luft über Massendurchflußregler dynamisch verdünnt (~ 1:100 – 1:300). Die Massendurchflußregler wurden mit einem automatischen Seifenblasensteigrohr (Gilibrator, Gilian Corp.) kalibriert.

Anschließend wurde die Verdünnungsluft vermessen, um auf Kontaminationen zu prüfen. Dabei wurden keine signifikanten Verunreinigungen festgestellt ( $KW_i < 10$  ppt). Die oben beschriebene Diffusionsquelle enthielt Kohlenwasserstoffe in den folgenden Konzentrationen (vor Verdünnung): 171 ppb 2-Methylpentan, 295 ppb n-Hexan, 167 ppb 2,2,4-Trimethylpentan, 91 ppb Methylcyclohexan, 322 ppb Toluol, 97 ppb n-Octan, 76 ppb Ethylbenzol, 29 ppb n-Nonan, 29 ppb i-Propylbenzol, 51 ppb 1,3,5-Trimethylbenzol.

Die Responsefaktoren  $RF_m$ , die mit Gl 3-1 aus den Meßdaten berechnet wurden, sind in Abbildung 3-11 als Funktion des Molgewichtes dargestellt. Die Diffusionsquelle liefert einen mittleren  $RF_m$  Wert von:  $246 \pm 13$  ( $1 \sigma$ ), der BOC-1 Standard einen Mittelwert von:  $216 \pm 14$ , der BOC-2 Standard  $275 \pm 65$  und der BOC-3 Standard  $164 \pm 33$ . Lediglich die Diffusionsquelle und der BOC-1-Standard bestätigen die Annahme eines substanzunabhängigen und konstanten Responsefaktors innerhalb der Genauigkeit der Messungen. Allerdings unterscheiden sich der mittlere  $RF_m$ -Wert der Diffusionsquelle und des BOC-1-Standards um ca. 12 %. Die mit dem BOC-2-Standard bestimmten  $RF_m$ -Werte streuen sehr stark. Dies läßt darauf schließen, daß die Konzentrationen im BOC-2-Standard zum Teil falsch zertifiziert sind. Der BOC-3-Standard zeigt eine starke Abnahme von  $RF_m$  mit steigendem Molgewicht. Der Minderbefund von Decan im Vergleich zu Pentan beträgt etwa 50 %. Bei der Messung mit der Diffusionsquelle ist kein solches Abknicken zu beobachten. Daher können Verluste der höher siedenden Kohlenwasserstoffe in der Ansaugleitung des GC ausgeschlossen werden. Es hat vielmehr den Anschein, daß die höher siedenden Kohlenwasserstoffe deutlich falsch zertifiziert sind. Der mittlere  $RF_m$ -Wert aus allen drei Standards beträgt  $212 \pm 65$ . Unter Berücksichtigung dieser großen Unsicherheit ist nur die Diffusionsquelle zur Kalibration der GC-Analytik geeignet.

In Abbildung 3-12 sind die Responsefaktoren  $RF_m$  gegen die Retentionszeit aufgetragen. Die Messung mit der Diffusionsquelle zeigt einen langsamen Anstieg von  $RF_m$  mit der Retentionszeit. Zur Nachkalibration der Standards an die Diffusionsquelle wurde die lineare Regression von  $RF_m$  gegen die Retentionszeit verwendet.

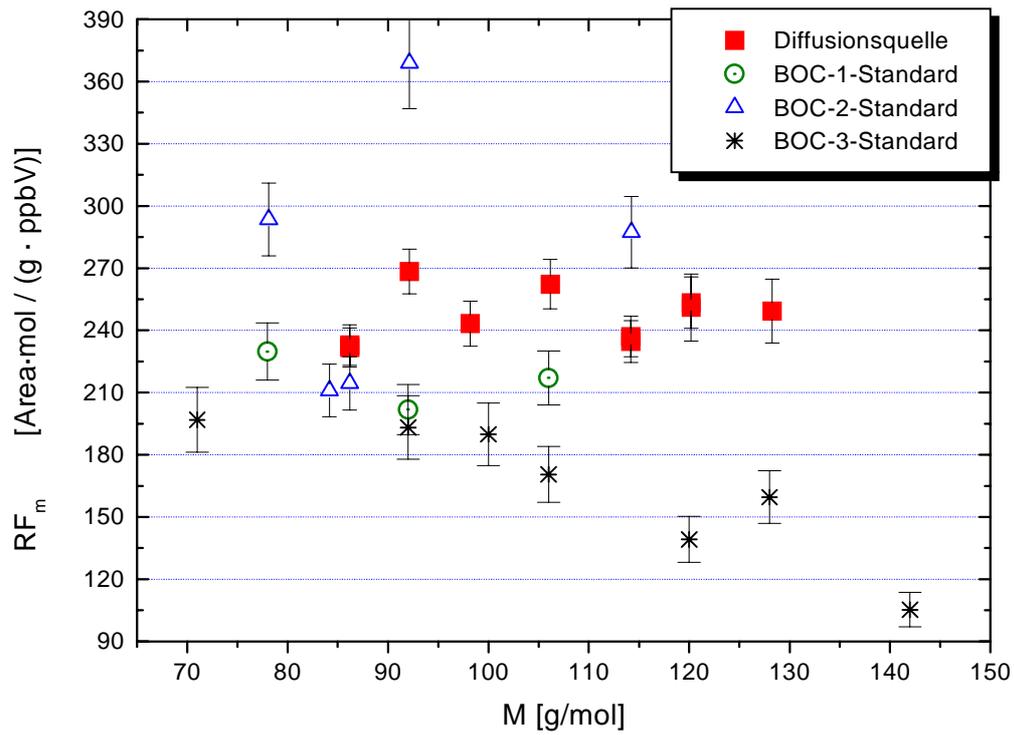


Abbildung 3-11: Vergleich der Diffusionsquelle mit synthetischen Standards.  $RF_m$  als Funktion der Molmasse.

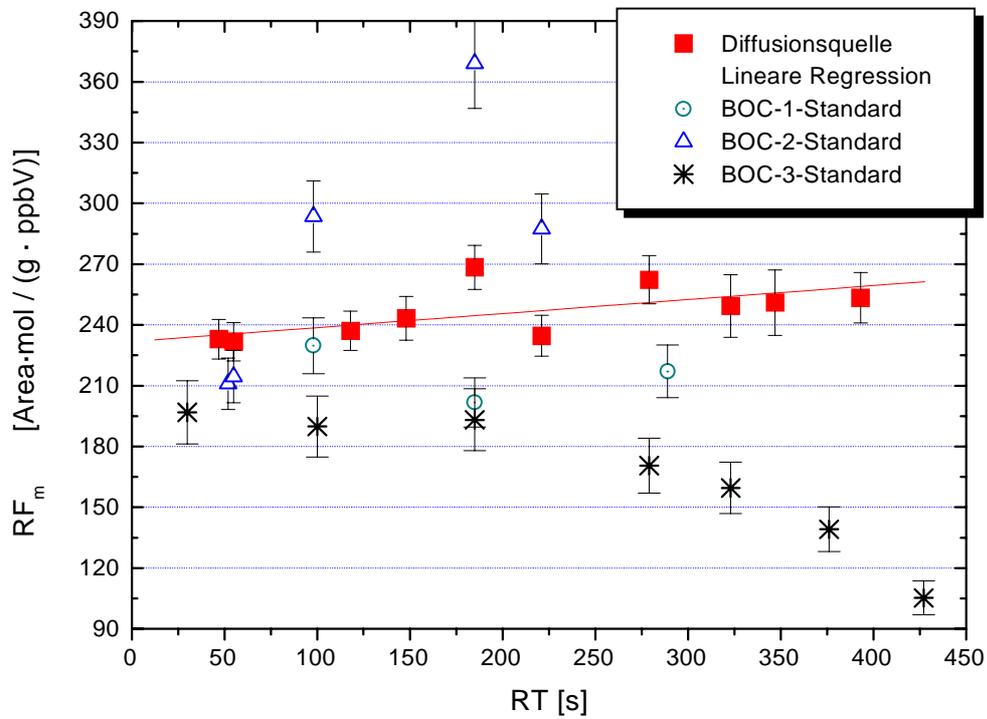


Abbildung 3-12: Wie Abbildung 3-11, aber als Funktion der Retentionszeit.

### 3.2.2 Memory-Effekt

Neben der Absolutkalibration wird die Genauigkeit der Messung durch Memory und Blindwerte des Systems beeinflusst. Bereits im Rahmen einer Diplomarbeit am ICG-2 wurde von einem Memory-Effekt beim Airmotec berichtet [Schmitz, 1993]. Der Effekt wurde durch eine nicht vollständige Desorption der Kohlenwasserstoffe von den Adsorbentien hervorgerufen und betrug bis zu 35 %. Das heißt nach einer 2. Desorption wurden Peaks gefunden, deren Fläche bis zu 35 % der Peakflächen nach der ersten Desorption betrug [Schmitz, 1993]. Der Grund für diesen ungewöhnlich hohen Restanteil lag damals in einer zu niedrigen Desorptionstemperatur der Proberöhrchen, was in der Folge korrigiert wurde. Um den Memory-Effekt beim vorliegenden Gerät (HC1010) zu quantifizieren, wurde während BERLIOZ jedes der drei verwendeten Proberöhrchen dreimal mit einem Multikomponenten-Standard (siehe Kapitel 3.2.4) beprobt. Anschließend wurde jedes Proberöhrchen je drei mal mit Nullgas beprobt (N<sub>2</sub>, 5.0, Linde). Die Messungen wurden mit einem Meßzyklus von 30 min durchgeführt, so daß die Starttemperatur des Ofens auf 25 °C gesenkt werden konnte. Auf diese Weise konnten einige Komponenten getrennt oder angetrennt werden, die im normalen Temperaturprogramm mit einer Starttemperatur von 30 °C nicht separiert werden (z.B. Toluol von 2+4-Methylheptan).

In

Tabelle 3-7 ist für jede Komponente das Verhältnis der Peakflächen nach der ersten Nullbeprobung zur letzten Beprobung mit dem Standard angegeben. Für die meisten Kohlenwasserstoffe beträgt dieses Verhältnis zwischen 1 – 4 %. An die Meßdaten wurde zusätzlich, wie von [Schmitz, 1993] beschrieben, ein Zeitgesetz 1. Ordnung angepaßt (Gl 3-2).

$$\text{Gl 3-2} \quad A_n = A_\infty + A_0 \cdot e^{-n/\tau}$$

mit: n = Zyklus Nr. des Röhrchens (0 = letzte vollständige Anreicherung, 1 = 1. Nullbeprobung), A<sub>n</sub>, A<sub>∞</sub>, A<sub>0</sub> = Peakfläche nach n, ∞ und 0 Nullbeprobungen, τ = 1. Ordnungszeitkonstante (in Einheiten von n).

Die so ermittelten Zeitkonstanten steigen langsam von C<sub>5</sub> – C<sub>10</sub> von 0,20 – 0,30 [Cyclen] in der Elutionsreihenfolge der Kohlenwasserstoffe an, d. h. mit steigendem Siedepunkt nimmt der Memory-Effekt leicht zu. Ausnahmen hiervon bilden 2-Methylbutan (i-Pentan) und n-Pentan, die die größten Zeitkonstanten und den größten Memory aufweisen. Wahrscheinlich brechen diese beiden Komponenten durch die Carbotrap-Phase z. T. durch und werden auf der Carbosieve-Phase adsorbiert. Carbosieve weist im Vergleich zu Carbotrap ein wesentlich höheres spezifisches Retentionsvolumen auf.

In diesem Zusammenhang muß angemerkt werden, daß nach Transport oder Lagerung des Gerätes, der HC1010 ein hohes Maß an Kontaminationen für viele Kohlenwasserstoffe zeigt, die mit einer wesentlich größeren Zeitkonstante abklingen, als im normalen Meßbetrieb. Die wahrscheinlichste Erklärung für dieses Verhalten ist eine Kontamination der Carbosieve-Phase während des Transportes oder der Lagerung. Es ist daher notwendig, vor Beginn von Messungen im ppt Bereich den GC so lange mit Null-Gas zu beproben, bis die Kontamination abgeklungen ist.

Mit Hilfe der hier bestimmten Zeitkonstanten ist es theoretisch möglich, den Memory-Effekt in kontinuierlichen Messungen zu korrigieren. Allerdings ist dies nur bei großen Konzentrationssprüngen nötig, wie sie z. B. nach Kalibrationen oder Luftmassenwechseln auftreten.

### 3.2.3 Blindwerte

Der Wert von  $A_{\infty}$  gibt theoretisch den Blindwert des Systems an, den man nach einer unendlichen Anzahl von Nullbeprobungen erhält. Die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe im Standard sind verglichen mit den Blindwerten allerdings viel zu hoch, um die Blindwerte durch Extrapolieren exakt zu ermitteln. Deshalb wurden die Blindwerte bestimmt, indem der GC im normalen Meßmodus so lange mit Nullgas beprobt wurde, bis die verbleibenden Peakflächen innerhalb von 10 % konstant waren. Um nun den Einfluß des Nullgases am Blindwert zu ermitteln, wurde jedes Proberohr anschließend je dreimal mit 100, 75, 50, 25 und 0 % des normalen Probevolumens mit Nullgas beprobt. Alle Chromatogramme wurden manuell integriert und die erhaltenen Peakflächen gegen das normierte Probevolumen aufgetragen (Abbildung 3-13) und lineare Regressionen an die Daten angepaßt. Der Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden gibt den Blindwert des GC's und die Steigung den Anteil des jeweiligen Kohlenwasserstoffes im Nullgas an. Abbildung 3-13 zeigt, daß der Meßwert für die Nullbeprobung innerhalb der Meßfehler mit der Extrapolation der Ausgleichsgeraden übereinstimmt. Es sollte deshalb möglich sein, die Blindwerte in einem vereinfachten Verfahren durch mehrfaches Nullbeprobieren zu bestimmen, nachdem die Proberöhrchen zuvor so lange mit Nullgas gespült wurden, bis kein Memory-Effekt mehr zu beobachten ist.

Das komplette Verfahren zur Blindwertbestimmung wurde während BERLIOZ dreimal durchgeführt. Signifikante Blindwerte ergaben sich für Benzol, Toluol, Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol (6, 3, 2, 2 bzw. 2 ppt). Die Blindwerte wurden bei der Auswertung berücksichtigt. Die Nachweisgrenzen für diese Kohlenwasserstoffe entsprechend der dreifachen Standardabweichung betragen 8, 6, 2, 3 und 2 ppt. Für die anderen Kohlenwasserstoffe wur-

den keine signifikanten Blindwerte beobachtet. Die Nachweisgrenzen dieser Kohlenwasserstoffe wurden auf 1 ppt festgelegt, was etwa  $5 \sigma$  des Rauschens der Basislinie entspricht.

Tabelle 3-7: Memory Verhalten des Airmotec HC1010. Die Parameter wurden für jedes Röhrchen individuell bestimmt und dann über alle Röhrchen gemittelt.

<b>Kohlenwasserstoff</b>	<b>Peakfläche nach 1. Nullbeprobung [% von Standard]</b>	<b>A<sub>∞</sub> [%]</b>	<b>A<sub>0</sub> [%]</b>	<b>τ [n]</b>
i-Pentan	28,9 ± 9,0	4	96	0,76 ± 0,06
n-Pentan, 2-Me-1-buten, 1-Penten	7,4 ± 0,6	0	100	0,40 ± 0,01
Isopren + trans-2-Penten	1,0 ± 0,5	0	100	0,23 ± 0,02
Cis-2-Penten + 2-Methyl-2-buten	1,4 ± 0,6	0	100	0,20 ± 0,03
2,2-Dimethylbutan	0,3 ± 0,1	0	100	0,17 ± 0,01
Cyclopenten	0,3 ± 0,1	0	100	0,19 ± 0,01
4-Methyl-1-penten	0,4 ± 0,1	0	100	0,18 ± 0,01
2-Methylpentan	0,8 ± 0,3	0	100	0,21 ± 0,02
3-Methylpentan	0,3 ± 0,1	0	100	0,17 ± 0,01
2-Methyl-1-Penten	0,6 ± 0,5	0	100	0,19 ± 0,04
n-Hexan	0,5 ± 0,3	0	100	0,19 ± 0,02
Cis-3-Hexen + trans-2-Hexen	1,5 ± 1,6	0	100	0,22 ± 0,07
Cis-2-Hexen	0,3 ± 0,5	0	100	0,16 ± 0,06
MeCP + 2,3-DMB	0,8 ± 0,7	0	100	0,20 ± 0,04
Benzol + Cyclohexan	1,4 ± 0,7	0	100	0,22 ± 0,03
2-Methylhexan + 2,3-DMP	1,9 ± 0,8	0	100	0,26 ± 0,01
3-Methylhexan	0,4 ± 0,1	0	100	0,18 ± 0,01
2,2,4-Trimethylpentan	0,5 ± 0,2	0	100	0,19 ± 0,01
n-Heptan	0,6 ± 0,3	0	100	0,19 ± 0,02
2,3-Dimethyl-2-penten	2,0 ± 0,8	0	100	0,25 ± 0,03
Methylcyclohexan	0,4 ± 0,2	0	100	0,18 ± 0,01
2,3,4-Trimethylpentan	0,5 ± 0,2	0	100	0,19 ± 0,02
Toluol	1,7 ± 0,3	0	100	0,24 ± 0,01
2 + 4-Me-Heptan	1,6 ± 0,4	0	100	0,23 ± 0,01
3-Methylheptan	0,6 ± 0,3	0	100	0,20 ± 0,02
n-Octan	1,4 ± 0,7	0	100	0,22 ± 0,05
Ethylbenzol	2,4 ± 1,4	0	100	0,26 ± 0,06
m/p-Xylol	2,7 ± 1,6	0	100	0,28 ± 0,05
o-Xylol + Styrol	3,9 ± 2,4	0	100	0,30 ± 0,08
n-Nonan	1,7 ± 0,9	0	100	0,27 ± 0,00
i-Propylbenzol	2,3 ± 1,0	0	100	0,26 ± 0,05
α-Pinen	0,7 ± 0,0	0	100	0,20 ± 0,00
n-Propylbenzol	3,0 ± 1,6	0	100	0,28 ± 0,04
3-Ethyltoluol	10,9 ± 5,3	9	91	0,27 ± 0,01
4-Ethyltoluol	3,5 ± 2,5	0	100	0,30 ± 0,07
1,3,5-Trimethylbenzol	3,0 ± 1,9	0	100	0,28 ± 0,05
2-Ethyltoluol	2,7 ± 1,5	0	100	0,27 ± 0,04
tert-Butylbenzol	3,0 ± 1,5	0	100	0,29 ± 0,05
1,2,4-Trimethylbenzol	4,3 ± 2,5	0	100	0,32 ± 0,06
n-Decan	2,6 ± 1,7	0	100	0,27 ± 0,05

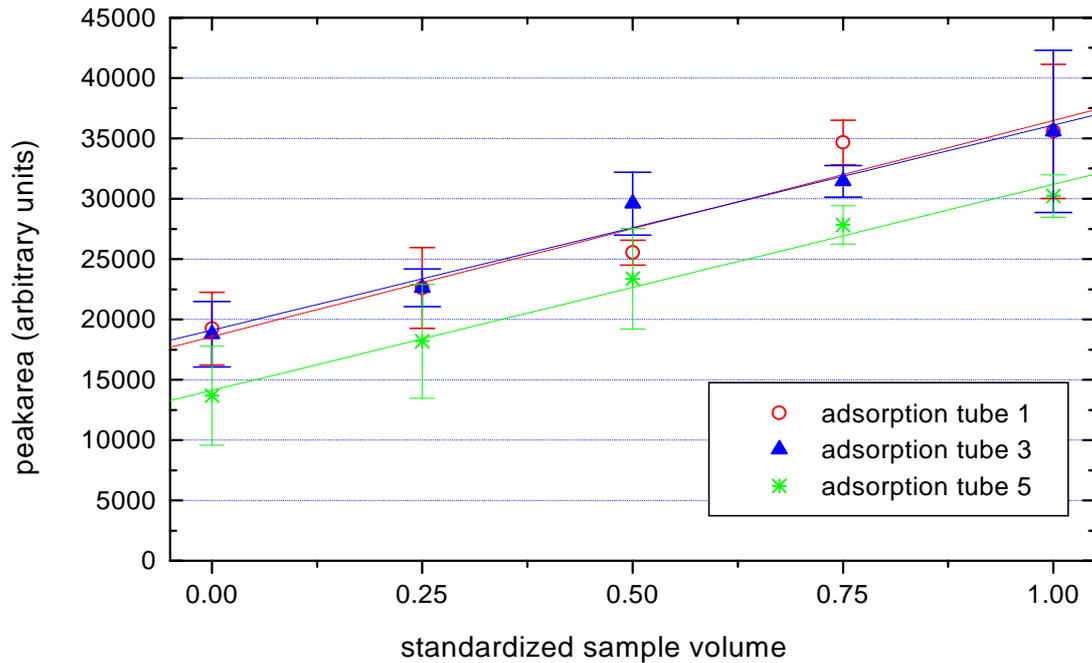


Abbildung 3-13: Blindwertbestimmung für o-Xylol auf allen drei Probenröhrchen (aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000]).

### 3.2.4 Ringversuche im Rahmen des TFS/BERLIOZ

Zur Absicherung der Datenqualität der Kohlenwasserstoffmessungen im Rahmen des TFS/BERLIOZ-Projektes wurde eine externe Qualitätssicherung durchgeführt. Dazu fanden zwei Ringversuche mit synthetischen Standards vor Kampagnenbeginn und Vergleichsmessungen während BERLIOZ statt. Die Zusammensetzung der Vergleichsstandards wurde erst nach Abgabe der Ergebnisse bekannt gegeben. Die Diffusionsquelle war zum Zeitpunkt der ersten beiden Ringversuche noch nicht vollständig charakterisiert. Daher wurde im 1. Ringversuch mit dem BOC-1-Standard und im 2. Ringversuch mit dem BOC-2-Standard kalibriert. Beide Standards wurden nachträglich durch Vergleichsmessungen auf die Absolutwerte der Diffusionsquelle korrigiert (siehe Abbildung 3-12).

Beim ersten Vergleichsstandard handelte es sich um ein n-Alkan Gemisch im unteren ppb Bereich. Der Standard wurde am NCAR hergestellt und gegen NIST Standards kalibriert. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3-14 wiedergegeben. Tendenziell liegen die Ergebnisse der eigenen Analyse unter den zertifizierten Werten. Außer beim Hexan und Nonan liegen die Abweichungen im Bereich der Fehler des Zertifikates ( $\pm 0,3$  ppb) und der eigenen Messung ( $\pm 5\%$ ,  $1\sigma$ ). Im Mittel beträgt die Abweichung  $-10 \pm 3,4\%$  ( $1\sigma$ ). Wäre die Auswertung nicht mit den an die Diffusionsquelle korrigierten Mischungsverhältnissen des BOC-1-Standards

sondern mit den zertifizierten Werten durchgeführt worden, betrage die mittlere Abweichung lediglich  $-3,5 \pm 3,5 \%$ . Der BOC-1-Standard stimmt daher mit dem Vergleichsstandard besser überein als die Diffusionsquelle.

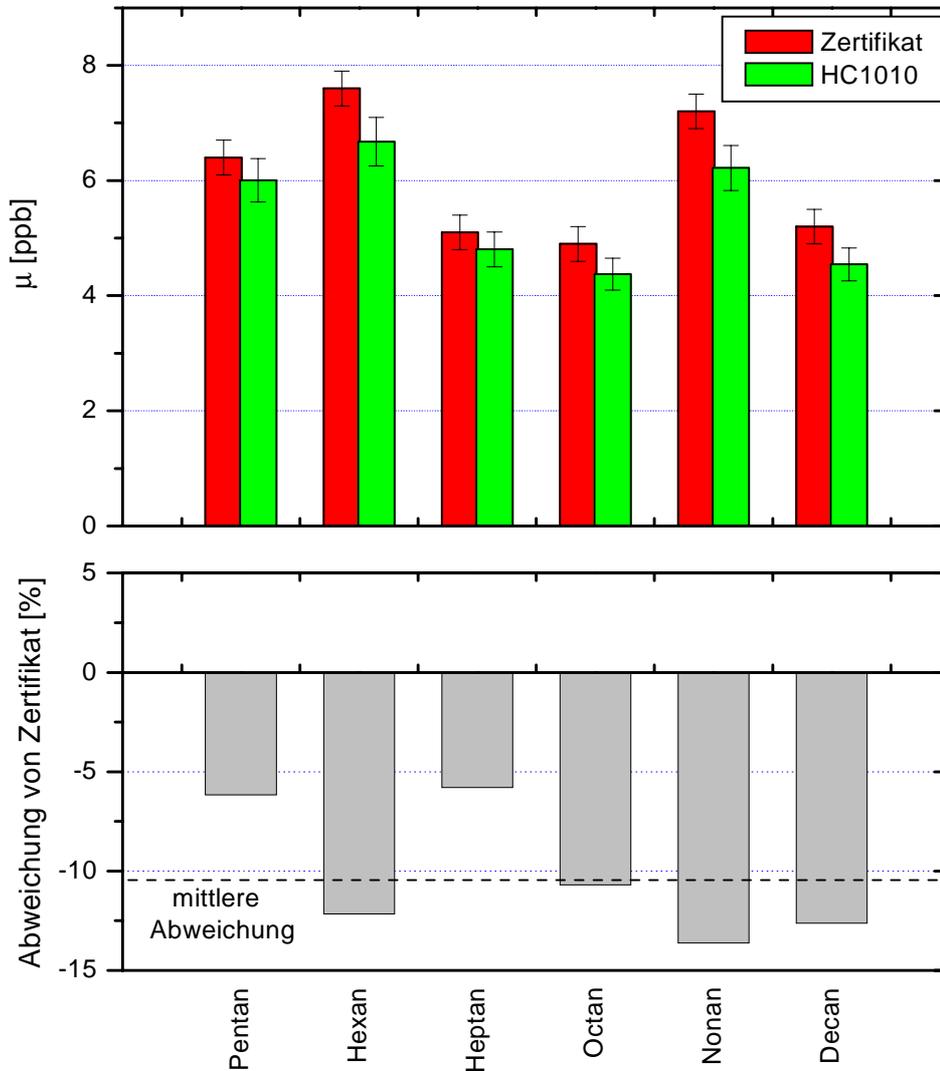


Abbildung 3-14: Ergebnisse des Aimotec HC1010 im 1. TFS-Ringversuch

Beim zweiten Ringversuch wurde ein von NPL (National Physical Laboratory, Teddington, England) zertifizierter Standard vermessen, der neben einigen Alkanen auch Alkene und Aromaten mit Mischungsverhältnissen zwischen 2 – 30 ppb enthielt. Die Ergebnisse der Analyse sind in Abbildung 3-15 gezeigt. Im Gegensatz zum 1. Ringversuch liegt das eigene Analysenergebnis im Mittel um  $2,8 \pm 2,6 \%$  ( $1 \sigma$ ) über dem Zertifikat.

Da in BERLIOZ unter anderem der Abbau der Kohlenwasserstoffe in der Berliner Abluffahne verfolgt werden sollte, war es notwendig, die verbleibenden Unterschiede zwischen den Arbeitsstandards der einzelnen Laboratorien durch Harmonisierung auszugleichen.

Aus diesem Grunde wurde jedem BERLIOZ Teilnehmer unmittelbar vor und während der Kampagne ein Multikomponenten-Standard zur Verfügung gestellt. Dieser Standard wurde am NCAR hergestellt und zertifiziert (von jetzt an als NCAR-BERLIOZ-Standard bezeichnet) und enthielt 70 Kohlenwasserstoffe zwischen 0,2 und 7 ppb. Der Standard wurde mit dem HC1010 während BERLIOZ an drei Tagen insgesamt 12 mal vermessen. Unglücklicherweise verstopfte der CO<sub>2</sub> Pfad zu Beginn der Kampagne und konnte aus Zeitgründen nicht repariert werden. Daher konnten die C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe nicht erfaßt werden und es kam während einer der drei Messungen zu signifikanten Durchbrüchen der C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe. Aus diesem Grunde ist auch die Datenqualität der C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe während BERLIOZ nicht so hoch wie bei den höher siedenden Kohlenwasserstoffen ab C<sub>6</sub>.

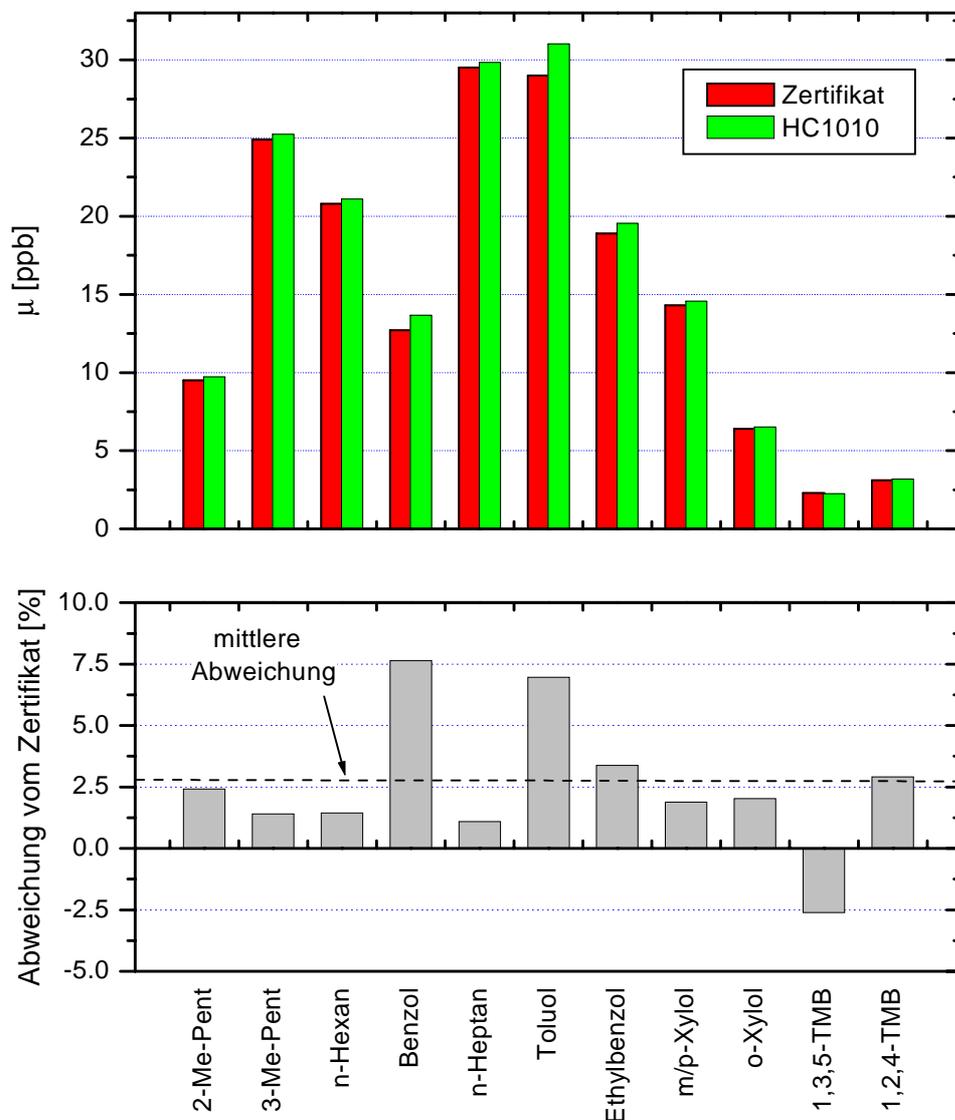


Abbildung 3-15: Ergebnisse des HC1010 im 2. Ringversuch.

In Abbildung 3-16 ist ein Vergleich zwischen der NCAR-Analyse (E. Apel persönliche Mitteilung) und der eigenen Analyse mit dem Airmotec gezeigt. Die eigenen Ergebnisse sind Mittelwerte aus 12 einzelnen Messungen, außer für die C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe (8 Messungen), wo der Tag mit dem signifikanten Durchbruch nicht berücksichtigt wurde. Die eigene Kalibrierung basierte auf dem an die Diffusionsquelle angepaßten BOC-2-Standard mit einem leicht Retentionszeit abhängigen RF<sub>m</sub>-Wert. Für die Quantifizierung koeluerender Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Benzol + Cyclohexan und Isopren + trans-2-Penten, wurden mittlere Molmassen zur Berechnung von RF<sub>m</sub> verwendet. Dies führt am NCAR-BERLIOZ-Standard nur zu kleinen Fehlern für die Summe koeluerender Kohlenwasserstoffe, da die Molmassen der koeluerenden Kohlenwasserstoffe meist sehr ähnlich sind. Bei Außenluftmessungen ist Koelution von Kohlenwasserstoffen mit oxigenierten Verbindungen ein wesentlich größeres Problem, da oxigenierte Verbindungen eine wesentlich kleinere Response als reine Kohlenwasserstoffe aufweisen [Ackman, 1964; Ackman, 1968].

Generell besteht eine gute Übereinstimmung zwischen der eigenen Analyse und dem NCAR-Zertifikat (Abweichungen überwiegend innerhalb von 10 %). Große Abweichungen werden beim 1,2,4-Trimethylbenzol (- 41 %) und beim  $\alpha$ -Pinen (- 72 %) beobachtet. Der erhebliche Minderbefund von mehr als einem Faktor 3 ist höchstwahrscheinlich auf eine Isomerisierung auf den Adsorbentien zurückzuführen [Cao und Hewitt, 1993],[Rothweiler et al., 1991]. Dafür spricht die Tatsache, daß im Chromatogramm des HC1010 neben  $\alpha$ -Pinen auch signifikante Mengen anderer Terpene (Camphen, 3-Caren, Limonen) gefunden wurden, die im Standard nicht enthalten sind. Die Summe aller nachgewiesenen Terpene entspricht ca. 80 % des zertifizierten Wertes für  $\alpha$ -Pinen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem HP-GC, der ebenso ~ 80 % der von NCAR angegebenen Konzentration von  $\alpha$ -Pinen findet. Wegen der beobachteten Isomerisierung scheint der HC1010 nicht zur Quantifizierung einzelner Terpene sondern bestenfalls für die Bestimmung der Summe von Terpenen geeignet zu sein.

Ohne 1,2,4-Trimethylbenzol und  $\alpha$ -Pinen beträgt die Abweichung der eigenen Analyse mit dem HC1010 zu NCAR über alle Komponenten gemittelt  $- 4,3 \pm 2 \%$  ( $2 \sigma$ ) mit einer Standardabweichung von 6 %. Beim HP-GC beträgt die über alle Kohlenwasserstoffe gemittelte Abweichung  $- 2,3 \pm 2 \%$  mit einer Streuung von 6 %. Die Ergebnisse beider GCs sind in Übereinstimmung mit der Absolutgenauigkeit der Diffusionsquelle. Zur Harmonisierung aller BERLIOZ-Daten, wurden die eigenen Meßdaten um die mittlere Abweichung der eigenen Kalibration zum NCAR-BERLIOZ-Standard korrigiert.

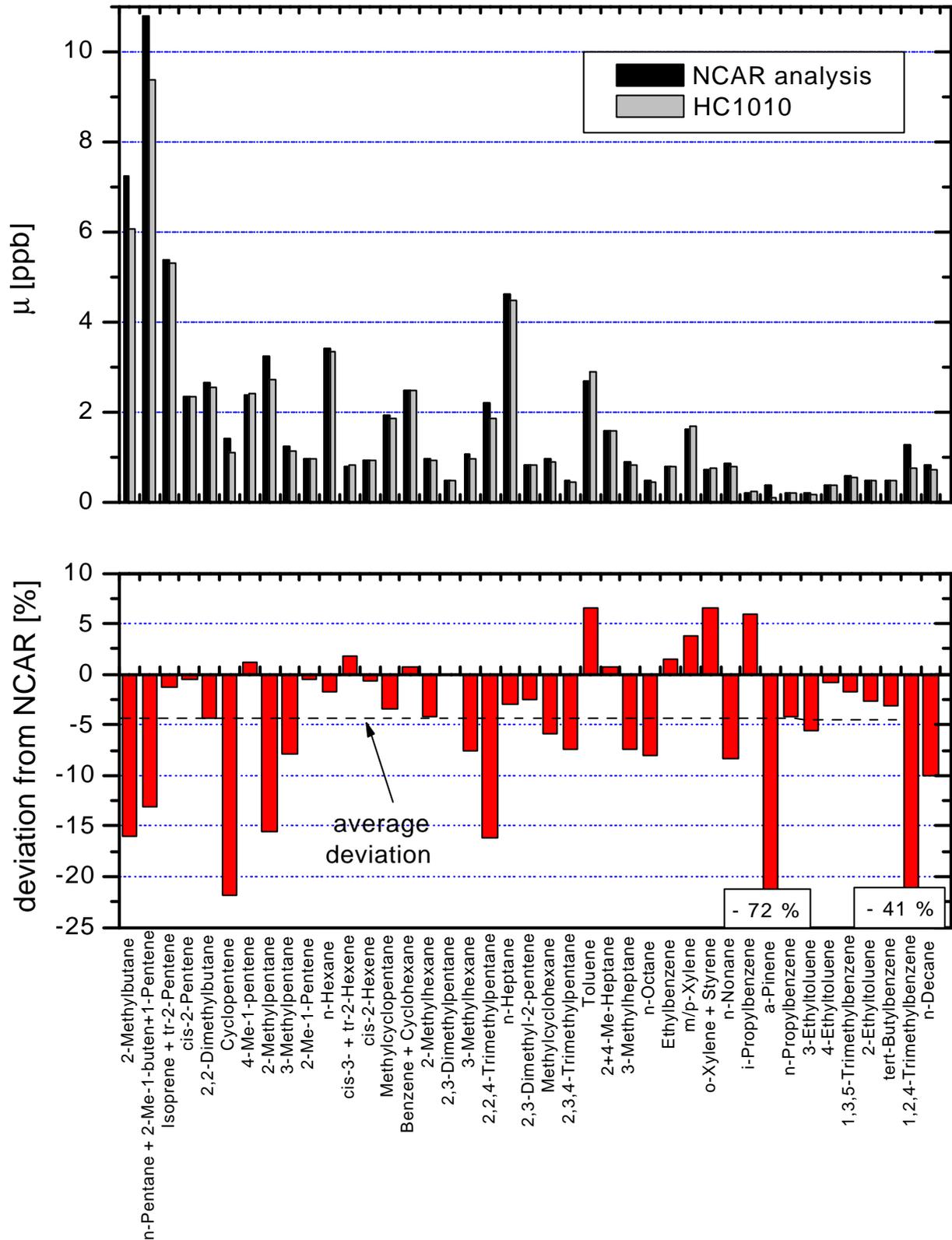


Abbildung 3-16: Vergleich der eigenen Analyse (HC1010) des NCAR-BERLIOZ-Standards mit der NCAR-Analyse. Das untere Bild zeigt die relativen Abweichungen (Abbildung aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000] übernommen).

Der Vergleich aller drei TFS-Ringversuche in Tabelle 3-8 zeigt, daß die unterschiedlichen Vergleichsstandards im Mittel zwischen  $-10$  und  $+3$  % von der hier verwendeten Diffusionsquelle abweichen. Dies zeigt, daß die Diffusionsquelle mit statischen Standards absolut betrachtet im Mittel innerhalb von  $10$  % übereinstimmt und daß zwischen den von international anerkannten Prüflabors zertifizierten Standards Unterschiede von bis zu  $15$  % auftreten können. Das ist deutlich größer als die zertifizierte Genauigkeit von  $5$  %. Allerdings muß bei den Ringversuchen berücksichtigt werden, daß die Standards durch den Transport zu den jeweiligen Laboratorien häufigen Temperaturschwankungen ausgesetzt waren, wie sie im Labor normalerweise nicht vorkommen. So war z. B. der Standard des 2. Ringversuch während des Transportes für mehrere Stunden auf unter  $0$  °C abgekühlt worden. Die anschließenden Messungen zeigten besonders für die höher siedenden Komponenten einen langsamen Anstieg der Peakflächen im Chromatogramm mit der Zeit. Erst nach Erwärmen der Druckgasflasche auf ca.  $35$  °C war die Einstellung eines Gleichgewichtes anhand konstanter Peakflächen zu beobachten. Die Flaschentemperatur kann daher einen wichtigen Einfluß auf das Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffes in der Gasphase des Zylinders haben.

Tabelle 3-8: Zusammenfassung der Ergebnisse der Vergleichsmessungen mit dem HC1010. Alle Ergebnisse sind auf die Kalibration mit der Diffusionsquelle bezogen.

<b>Standard</b>	<b>Bereich (ppb)</b>	<b>Mittlere Abweichung in % <math>\pm</math> % (2 <math>\sigma</math>)</b>	<b>1 <math>\sigma</math> Streuung [%]</b>
n-Alkan <sup>1</sup>	5 – 8	- 10 $\pm$ 2,7	$\pm$ 3,4
NPL <sup>2</sup>	2 – 30	+ 3 $\pm$ 1,5	$\pm$ 2,6
NCAR-BERLIOZ <sup>3*</sup>	0,2 – 7	- 4,3 $\pm$ 2	$\pm$ 6,0
Mittel	0,2 - 30	- 3,7 $\pm$ 3,7	$\pm$ 6,5

<sup>1,3</sup>: gegen NIST zertifiziert, \*: ohne 1,2,4-Trimethylbenzol und  $\alpha$ -Pinen

<sup>2</sup>: gegen NPL zertifiziert.

#### *Vergleich mit ähnlichen Ringversuchen in der Literatur*

In der Literatur sind mittlerweile die Ergebnisse des Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE) 3 veröffentlicht [Apel *et al.*, 1999], an dem 29 Laboratorien teilgenommen haben. Als Primärstandards wurden bei diesem Experiment zwei 60-Komponenten-Standards von Scott-Marrin Inc. mit ähnlicher Zusammensetzung wie der NCAR-BERLIOZ-Standard verwendet. Die Mischungsverhältnisse der Primärstandards wurden durch das NCAR und durch die EPA unabhängig von einander bestimmt und betragen

zwischen 1 – 30 ppb. Beide Laboratorien stimmten meist innerhalb von 10 % überein. Für den Vergleich wurden die Primärstandards durch das NCAR in Edelstahlbehälter abgefüllt, zweimal analysiert und an die jeweiligen Laboratorien verschickt. Die Edelstahlkanister wurden nach Wiedereintreffen am NCAR erneut analysiert. Die Abweichung zur ersten Messung betrug für die meisten Kohlenwasserstoffe weniger als 5 %. Die Analysen der beteiligten Laboratorien weichen zwischen einem Faktor 0,2 - 6 von NCAR ab. Im Mittel über alle Laboratorien und Kohlenwasserstoffe beträgt das Verhältnis der Analyseergebnisse zur Analyse durch das NCAR  $0,92 \pm 0,35$  ( $1 \sigma$ ).

Im Vergleich zu NOMHICE 3 sind die Ergebnisse dieser Arbeit als sehr gut zu bezeichnen. Betrachtet man lediglich die 11 besten Laboratorien in NOMHICE 3, so beträgt das Verhältnis im Mittel über alle Komponenten  $0,95 \pm 0,12$  ( $1 \sigma$ ). Die in dieser Arbeit erzielte Genauigkeit von  $0,96 \pm 0,06$  liegt innerhalb der Genauigkeit der 11 besten Laboratorien in NOMHICE 3.

### 3.3 Fehlerbetrachtung für die Messung von Kohlenwasserstoffen

Das Mischungsverhältnis  $\mu$  eines Kohlenwasserstoffes in einer Luftprobe werden nach Gl 3-3 berechnet.

$$\text{Gl 3-3} \quad \mu = \frac{FE_{\text{Probe}}}{RF_m \cdot M}, \quad \text{mit } FE_{\text{Probe}} = FE_{\text{Meßwert}} - FE_{\text{blank}}$$

Mit: FE = Peakfläche, M = Molare Masse des Kohlenwasserstoffes.

Der Fehler für das Mischungsverhältnis berechnet sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz zu:

Gl 3-4

$$(\Delta\mu)^2 = \left( \frac{\partial\mu}{\partial RF_m} \right)^2 \cdot \Delta RF_m^2 + \left( \frac{\partial\mu}{\partial FE_{\text{Meßwert}}} \right)^2 \cdot (\Delta FE_{\text{Meßwert}})^2 + \left( \frac{\partial\mu}{\partial FE_{\text{blank}}} \right)^2 \cdot \Delta FE_{\text{blank}}^2 + \left( \frac{\partial\mu}{\partial M} \right)^2 \cdot \Delta M^2$$

Nach Vereinfachungen erhält man für den relativen Fehler der Messung:

$$\text{Gl 3-5} \quad \frac{\Delta\mu}{\mu} = \sqrt{\left( \frac{\Delta RF_m}{RF_m} \right)^2 + \left( \frac{\Delta FE_{\text{Meßwert}}}{FE_{\text{Meßwert}} - FE_{\text{blank}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta FE_{\text{blank}}}{FE_{\text{Meßwert}} - FE_{\text{blank}}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta M}{M} \right)^2}$$

- $\Delta RF_m / RF_m$  entspricht dem Fehler der Kalibration,  $2 \sigma = 10 \%$  (aus Absolutgenauigkeit der Diffusionsquelle).
- $\Delta FE_{\text{Meßwert}}$  entspricht dem Fehler der manuellen Integration
- $\Delta FE_{\text{blank}}$  ist der Fehler des Blindwertes =  $NWG \cdot 2/3$
- $\Delta M$  ist der Fehler der Molmasse, spielt nur bei Koelution eine Rolle, da hier mit einem mittleren Molgewicht gerechnet wird. Beispiel: M (Benzol + Cyclohexan) =  $81 \pm 3 \text{ g/mol}$

Der aus Gl 3-5 berechnete Meßfehler setzt sich aus mehreren Anteilen zusammen. Die Fehler der Kalibration, der Blindwerte und der Molmassen wurden bereits diskutiert. Um abschätzen zu können, wie groß der Fehler bei der Integration von Außenluftchromatogrammen ist, wurde ein Integrationsvergleich von zwei Operatoren durchgeführt. Der Vergleich erfolgte in einem Blindversuch. Dabei integrierte jeder Operator mehrere Außenluftchromatogramme.

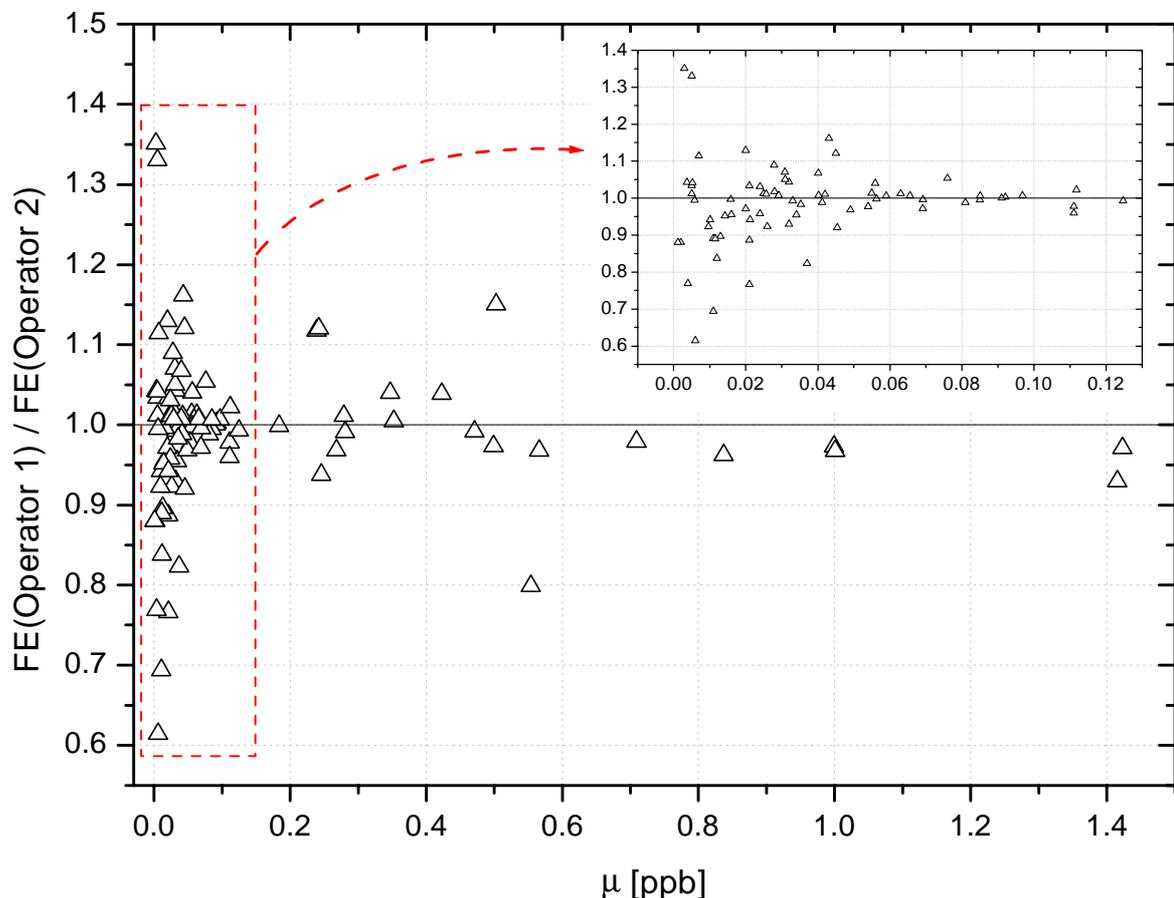


Abbildung 3-17: Integrationsvergleich von zwei Operatoren an mehreren Außenluftchromatogrammen: Peakflächenverhältnisse gegen das Mischungsverhältnis der Peaks.

In Abbildung 3-17 sind die Quotienten der Peakflächen, die von beiden Operatoren integriert wurden, als Funktion der Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe dargestellt. Für hohe Konzentrationen scheint ein systematischer Unterschied von etwa 3 % zwischen beiden Operatoren vorzuliegen. Abbildung 3-17 zeigt, daß der Fehler der Integration abhängig

von der Konzentration des Kohlenwasserstoffes ist. Oberhalb von 50 ppt beträgt der  $1\sigma$ -Fehler der Integration 5 %. Mit abnehmender Konzentration wird der Fehler erwartungsgemäß größer. Zwischen 50 und 20 ppt liegt der  $1\sigma$ -Fehler bei 9 % und zwischen 4 – 20 ppt bei 18 %. An der NWG von 4 ppt liegt der Fehler der manuellen Integration bei bis zu 40 %. Abbildung 3-18 zeigt eine Häufigkeitsverteilung aller Peakflächenverhältnisse. An die Häufigkeitsverteilung wurde eine Gauss-Kurve angepaßt. Das mittlere Peakflächenverhältnis zwischen beiden Operatoren beträgt 0,988 mit einer Standardabweichung von 0,102. Das heißt, im Mittel liegt der systematische Unterschied zwischen beiden Operatoren bei etwa 1 % und der  $1\sigma$ -Fehler der Integration bei etwa 10 %.

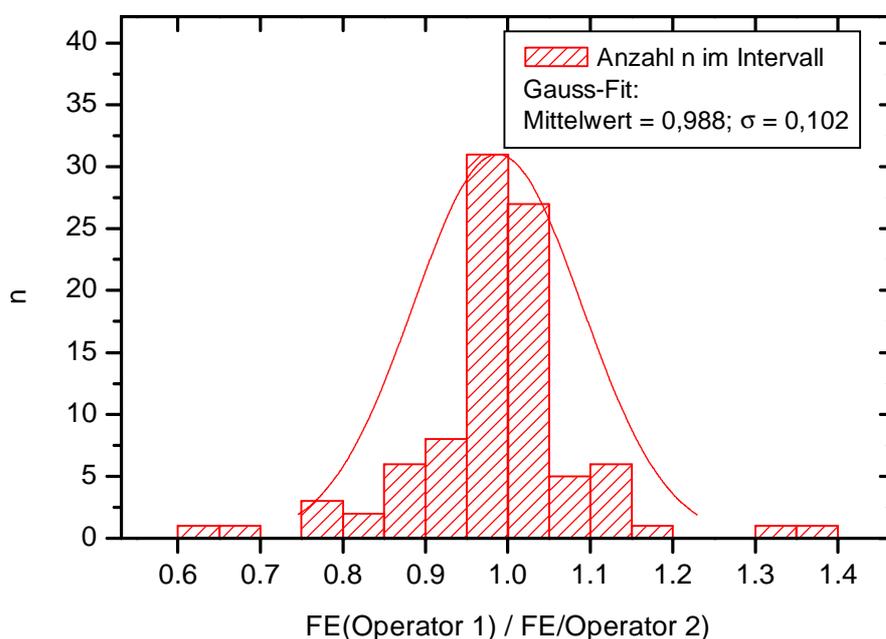


Abbildung 3-18: Häufigkeitsverteilung der Peakflächenverhältnisse beim Integrationsvergleich.  $n = 93$ .

Es kann festgehalten werden, daß die manuelle Integration insbesondere bei sehr kleinen oder nicht sauber getrennten Peaks den größten Anteil zum gesamten Meßfehler beiträgt. Automatische Integrationsprogramme, wie z. B. die AirmoVista Software, führen zu keinem besseren Ergebnis bezüglich der Integration. Das liegt daran, daß bei einer automatischen Integration Basislinie und Anfangs- und Endpunkte eines Peaks häufig falsch gesetzt werden. Die automatische Integration ist dann mit einem größeren Fehler behaftet als eine manuelle Integration. Ein weiterer Nachteil ist, daß automatische Integrationsprogramme Verschiebungen in den Retentionszeiten, wie sie in Außenluftchromatogrammen vorkommen, nicht erkennen, bzw. Peaks dann falsch zuordnen. Die Peakzuordnung wird vom Operator daher besser anhand der Retentionszeiten unter Berücksichtigung des Peakmusters vorgenommen.

Zur zukünftigen Verbesserung der Integration von Außenluftchromatogrammen wäre ein (leider nicht verfügbares) halbautomatisches Integrationsprogramm von großer Hilfe, bei dem der Operator den zu integrierenden Peak im Chromatogram auswählt und angeben kann, wieviel Komponenten an den Peak mit welcher Halbwertsbreite angefittet werden sollen (Gauß-Peaks oder andere Chromatographische Peaks). Die Halbwertsbreiten der Peaks müßten zuvor aus der Messung synthetischer Gemische bestimmt werden. Kann ein Peak nicht mit der zuvor bestimmten Halbwertsbreite angefittet werden, ist davon auszugehen, daß es sich nicht ausschließlich um die vermutete Komponente handelt. Mit einem solchen Auswerteprogramm verbliebe die Zuordnung der Peaks beim Operator und die Integration wäre vor allem für kleinere Peaks reproduzierbarer.

### 3.4 Einfluß der Ansaugleitung

Für belastbare Messungen atmosphärischer Spurenstoffe muß sichergestellt sein, daß die Spurenstoffe vollständig und ohne Verluste zum jeweiligen Meßgerät zugeführt werden. Im folgenden Kapitel werden die Untersuchungen erläutert, die für die Kohlenwasserstoffe hinsichtlich dieses Problems durchgeführt wurden.

Während BERLIOZ erfolgte die Probenahme der einzelnen Spurenstoffe im mobilen Meßlabor über einzelne Ansaugleitungen, die an einem Teleskopmast am Dach des mobilen Meßlabors in ca. 10 m Höhe befestigt waren. Für die Kohlenwasserstoffe wurde eine ca. 10 m lange 1/8" Silcosteel Leitung (Restek) verwendet, die auf ca. 50 °C temperiert war. Innerhalb des mobilen Labors wurde die Ansaugleitung über Edelstahl T-Stücke zum HP-GC und zum HC1010 verzweigt. Die Leitungen hinter der Verzweigung bis zu den GCs bestanden ebenfalls aus 1/8" Silcosteel Rohr.

Vor der Verzweigung zu beiden GCs war ein ca. 2 m langes und auf ca. 90 °C temperiertes 1/8" Edelstahlrohr als O<sub>3</sub>-Scrubber [Koppmann *et al.*, 1995] eingebaut. O<sub>3</sub> kann bei der Anreicherung und späteren Desorption zu signifikanten Verlusten der Alkene in Folge von Ozonolysereaktionen führen. Die Effizienz des O<sub>3</sub>-Scrubbers wurde vor BERLIOZ für den HP-GC und den Airmotec GC überprüft. Dazu wurde der BOC-2 Standard mit O<sub>3</sub> haltiger Luft (ca. 110 ppb) auf beide GCs aufgegeben. Bei beiden GCs zeigten alle Alkene eine Abweichung von weniger als 10 % zur Vergleichsmessung in O<sub>3</sub> freier Verdünnungsluft.

Nach dem BERLIOZ Experiment wurde ein Test der kompletten Ansaugleitung durchgeführt. Abbildung 3-19 zeigt eine Skizze des experimentellen Aufbaus. Das mobile Meßlabor wurde unterhalb des GC-Labors im ICG-2 positioniert. Im mobilen Labor befand

sich der HP5890 (HP-GC) und im stationären Labor ein HP6890. Der HP6890 wurde am ICG-2 im Rahmen des TFS als Ersatzsystem für den HP-GC mit identischem Anreicherungs- und Probenaufgabesystem aufgebaut (Th. Schmitz, persönliche Mitteilung, 1998). Der HP6890 ist mit einer automatischen Flußregelung ausgerüstet, die einen konstanten Säulenfluß unabhängig von der Temperatur der Säule gewährleistet und besitzt eine 120 m Säule an Stelle der 90 m Säule im HP5890. Die Trennleistungen beider GCs sind bis auf Einzelfälle nahezu identisch.

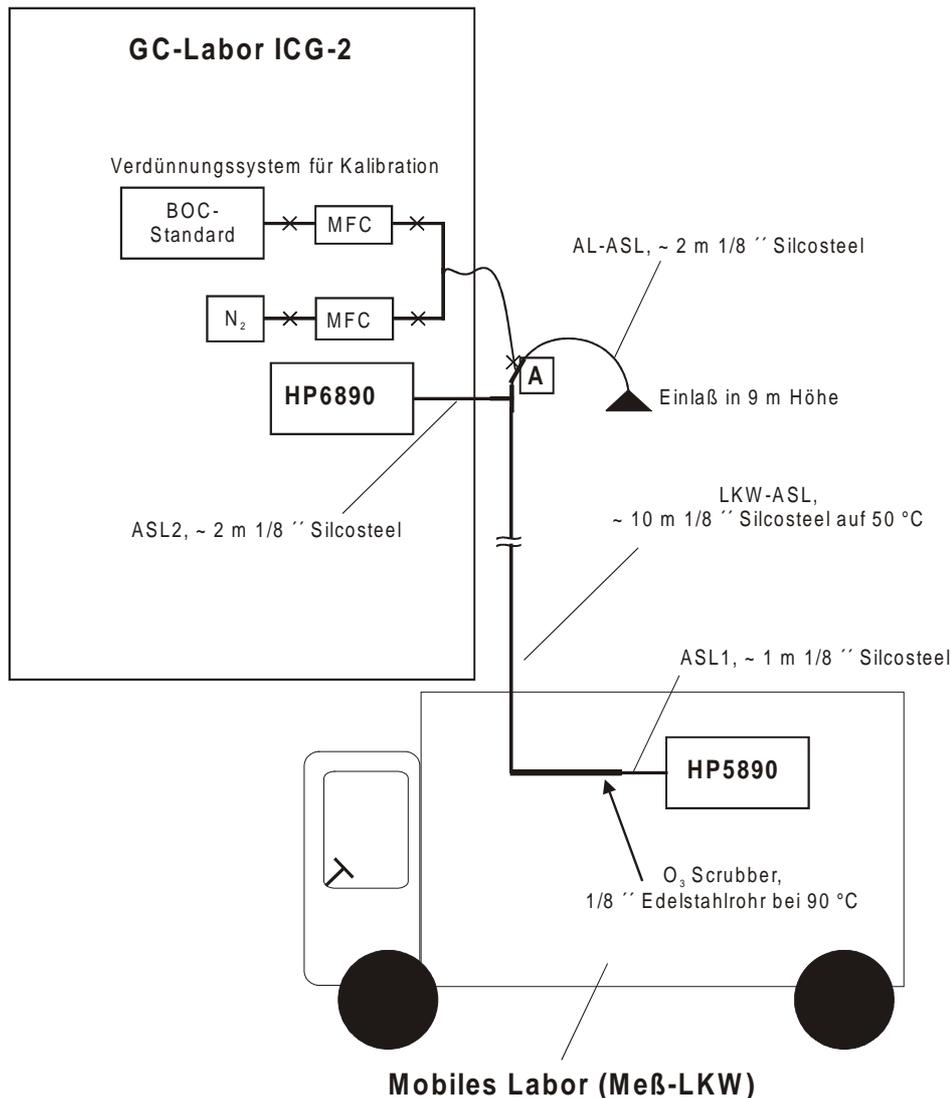


Abbildung 3-19: Experimenteller Aufbau zum Test der Ansaugleitung im mobilen Meßlabor.

Die Ansaugleitungen vom HP-GC (komplette LKW-Ansaugleitung) und die des HP6890 (2 m 1/8 ″ Silcosteel Rohr) wurden über ein T-Stück miteinander verbunden. Über den dritten Anschluß des T-Stückes wurden synthetische Gemische oder Außenluft auf beide GCs aufgegeben (Punkt A in Abbildung 3-19). Zunächst wurde mit dem HP6890 eine Abfüllung des NCAR-BERLIOZ-Standards a) über den O<sub>3</sub>-Scrubber und die LKW-Ansaugleitung,

b) über die LKW-Ansaugleitung aber ohne O<sub>3</sub>-Scrubber und c) über die 2 m lange Ansaugleitung (ASL2 in Abbildung 3-19) am HP6890 vermessen. In Abbildung 3-20 sind die Peakflächen des HP6890 der beiden Chromatogramme dargestellt, bei denen die Zugabe über die LKW-ASL mit und ohne O<sub>3</sub>-Scrubber erfolgte, jeweils normiert auf die Flächen bei der Zugabe über die kurze Ansaugleitung (ASL2). Bei der Zugabe über die lange Ansaugleitung (LKW-ASL) ohne O<sub>3</sub>-Scrubber beträgt das Verhältnis zur Zugabe über die kurze Ansaugleitung für nahezu alle Kohlenwasserstoffe 1,0 (Mittelwert =  $1,00 \pm 0,025$  ( $1 \sigma$ )). Dieses Ergebnis zeigt, daß es keine Verluste von Kohlenwasserstoffen in der langen LKW-ASL gibt.

Bemerkenswert sind die Meßergebnisse, bei denen die Zugabe über die lange Ansaugleitung inklusive O<sub>3</sub>-Scrubber erfolgte. Bei diesem Versuch traten bei einigen Alkenen, beim 4-Ethyltoluol sowie beim tert-Butylbenzol deutliche Abweichungen im Vergleich zur Messung c) auf. Bei den Alkenen handelt es sich um: 2-Methyl-1-buten (Verhältnis = 1,15), 2-Methyl-2-buten (0,85), 2-Methyl-1-penten (0,7) und 2,3-Dimethyl-2-penten (0,6) und  $\alpha$ -Pinen (0), welches bei der Zugabe über den O<sub>3</sub>-Scrubber nahezu vollständig verschwindet. Zusätzlich wurde bei der Verwendung des O<sub>3</sub>-Scrubbers direkt hinter tr-2-Hexen ein weiterer Peak im Chromatogramm entdeckt. Die Summe der Peakflächen dieses Peaks und von 2-Methyl-1-penten, sowie die Summe der Peakflächen von 2-Methyl-2-buten und 2-Methyl-1-buten sind innerhalb von 5 % bei allen drei unterschiedlichen Probenaufgaben konstant. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß im O<sub>3</sub>-Scrubber eine Isomerisierung dieser Alkene auftritt.

Für die beiden anderen problematischen Alkene, 2,3-Dimethyl-2-penten und  $\alpha$ -Pinen, wurden keine zusätzlichen Peaks im Chromatogramm des HP-6890 identifiziert. Allerdings wachsen bei der Verwendung des O<sub>3</sub>-Scrubbers die Peaks von 4-Ethyltoluol und tert-Butylbenzol an. Das Anwachsen der Peakflächen von 4-Ethyltoluol und tert-Butylbenzol entspricht ca. 80 % der Abnahme bei  $\alpha$ -Pinen. Die wahrscheinlichste Erklärung für diesen Befund ist die Koelution von 4-Ethyltoluol und tert-Butylbenzol mit Monoterpenen, welche aus der Isomerisierung von  $\alpha$ -Pinen entstehen. Mittlerweile wurde mit Hilfe einer Terpenquelle [Schuh, 1996], [Heiden *et al.*, 1999] das mit 4-Ethyltoluol koeluiierende Terpen als Camphen identifiziert.

Die Isomerisierung von 2-Methyl-1-Penten zu einem Hexen und die Isomerisierung von  $\alpha$ -Pinen wurde auch während BERLIOZ bei der letzten der drei Messungen des NCAR-BERLIOZ-Standards beobachtet, nicht aber bei den ersten beiden Messungen. Es sieht daher so aus, als hätte der O<sub>3</sub>-Scrubber während der BERLIOZ Kampagne seine Eigenschaften verändert.

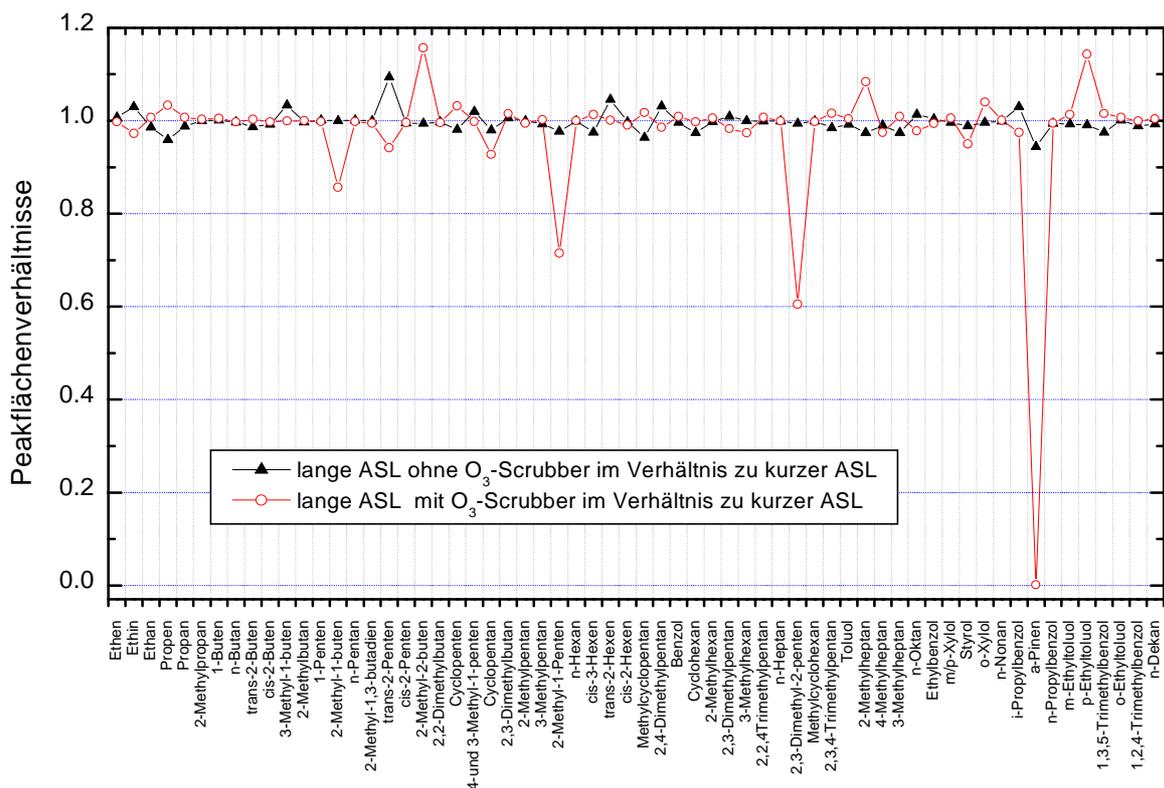


Abbildung 3-20: Test der LKW-Ansaugleitung mit dem HP6890.

Es kann festgehalten werden, daß die LKW-ASL ohne  $O_3$ -Scrubber zu keinen Verlusten bei synthetischen Kohlenwasserstoffgemischen bis  $C_{10}$  führt. Mit  $O_3$ -Scrubber wurden Isomerisierungen bzw. Verluste bei manchen Alkenen beobachtet.

Um die Ansaugleitung unter Feldbedingungen zu testen, wurde folgender Versuch durchgeführt: Außenluft wurde durch eine Silcosteel-Leitung angesaugt, deren Öffnung ca. 1,5 m von der Gebäudewand des ICG-2 entfernt war. Nach der Verzweigung der gemeinsamen Ansaugleitung an Punkt A in Abbildung 3-19 war vor dem HP-GC (HP5890) die komplette LKW-ASL inclusive  $O_3$ -Scrubber und vor dem HP6890 eine 2 m lange Silco Steel Leitung (ASL2). Die Steuerung beider GCs erfolgte über identische Methoden mit zeitgleich programmierten Anreicherungsintervallen. Zu Beginn einer Methode werden die GC-Öfen bei beiden Systemen mit flüssigem  $N_2$  gekühlt. Da die Abkühlrate von der Umgebungstemperatur, der Ofen-Isolation und dem Druck in den  $N_2$ -Tanks abhängt, ist die Abkühlrate für beide GCs nicht reproduzierbar genug, um beide GCs für eine längere Meßreihe exakt zu synchronisieren.

Für den Außenluftvergleich wurden beide Systeme abends synchron gestartet. Am nächsten Morgen betrug der Zeitunterschied zwischen den Anreicherungsintervallen beider

GCs ca. 10 min. Die Systeme wurden daraufhin manuell angehalten und erneut synchron gestartet. Die Kalibration erfolgte bei beiden GCs mit demselben Standard. Alle Chromatogramme wurden manuell mit der Software von Nelson PE Analytical durch je einen Operator pro GC integriert. In Abbildung 3-21 sind beispielhaft die Tagesgänge von Benzol für beide GCs dargestellt. Für Benzol stimmen beide GCs innerhalb weniger ppb über die ganze Nacht hinweg überein. Lediglich am Morgen des 31.8. kommt es zu einer größeren Abweichung. Dies ist darauf zurückzuführen, daß beide GCs nicht dieselbe Luftmasse gemessen haben. Der zeitliche Unterschied der Anreicherungsintervalle beträgt zu diesem Zeitpunkt ca. 11 min.

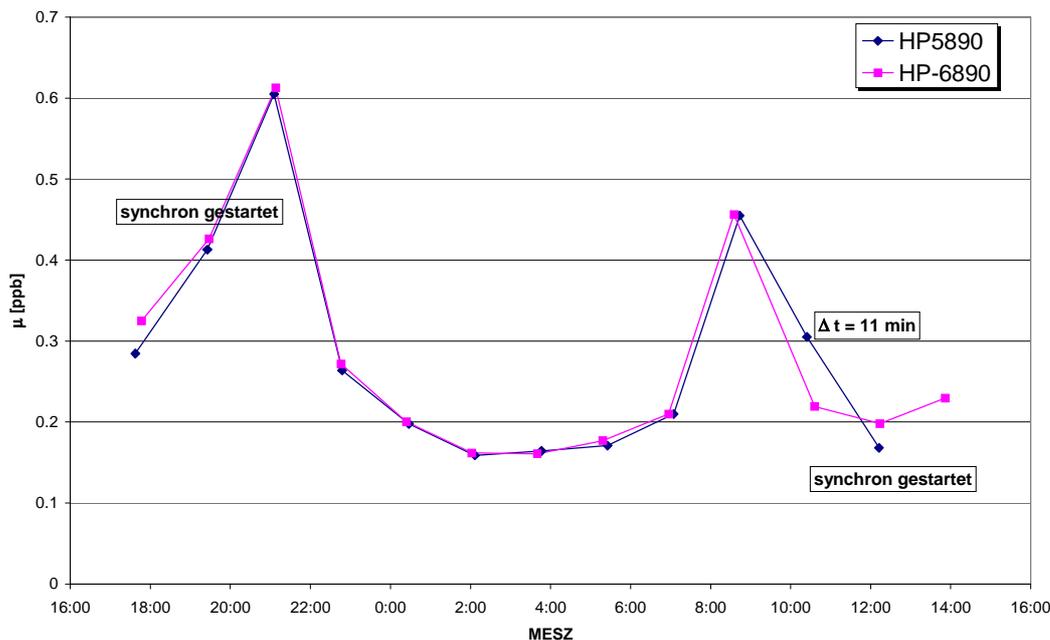


Abbildung 3-21: Außenluftvergleich zwischen HP-5890 und HP-6890 am Beispiel des Benzols.

In Abbildung 3-22 sind die Verhältnisse der Mischungsverhältnisse von HP5890 (mit langer Ansaugleitung und O<sub>3</sub>-Scrubber) zu HP6890 als Funktion der gemessenen Mischungsverhältnisse aufgetragen (vgl. mit Abbildung 3-17). Für diese Auftragung wurden bis auf die Proben um 17:30, 08:30 und 10:15 alle weiteren Proben berücksichtigt. Für die Alkane, Ethen und die Aromaten kann die Streuung am besten durch einen systematischen Unterschied von 3 %, einen relativen Fehler von 8 % und einem absoluten Fehler von 6 ppt beschrieben werden. Der relative Fehler von 8 % entspricht recht gut der Unsicherheit der Kalibration von je 5 % pro GC, der absolute Anteil von 6 ppt entspricht etwa der NWG beider GC. Der scheinbare systematische Unterschied von 3 % zwischen langer und kurzer Ansaugleitung ist sehr wahrscheinlich auf unerkannte Unterschiede bei der Kalibration zurückzuführen und nicht auf Verluste in der langen Ansaugleitung. Daher gibt der Außenluftvergleich bestenfalls einen Hinweis auf Verluste von Kohlenwasserstoffen in der langen Ansaugleitung von ~ 3 %.

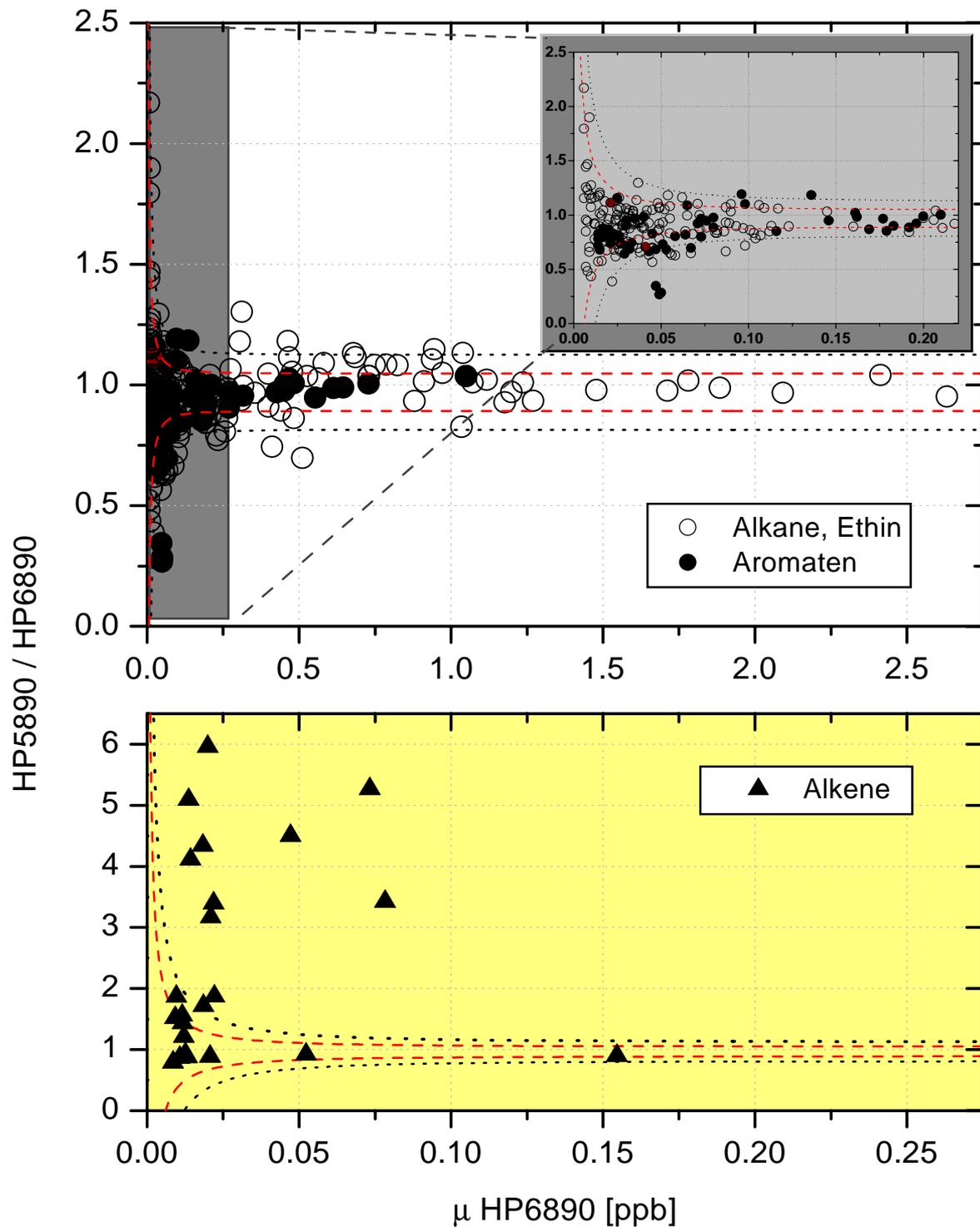


Abbildung 3-22: Peakflächenverhältnisse von HP5890 (mit langer Ansaugleitung) zu HP6890 (mit kurzer Ansaugleitung) für den Außenluftvergleich. Alkane und Ethin: Oberes Bild; Alkene: Unteres Bild. Die gestrichelte ( $1 \sigma$ ) und gepunktete ( $2 \sigma$ ) Linie, die im oberen Bild die mittleren 68 bzw. 90 % der Daten einschließen wurden mit einem systematischen Unterschied von 3 %, einem relativen Fehler von 8 % und einem absoluten Fehler von 6 ppt berechnet.

Bei den Alkenen sind die Unterschiede zum Teil wesentlich höher. Die Datenpunkte im unteren Bild von Abbildung 3-22 liegen teilweise weit außerhalb der gepunkteten Linie. Für eine genauere Betrachtung wurden die Unterschiede bei den einzelnen Substanzen untersucht.

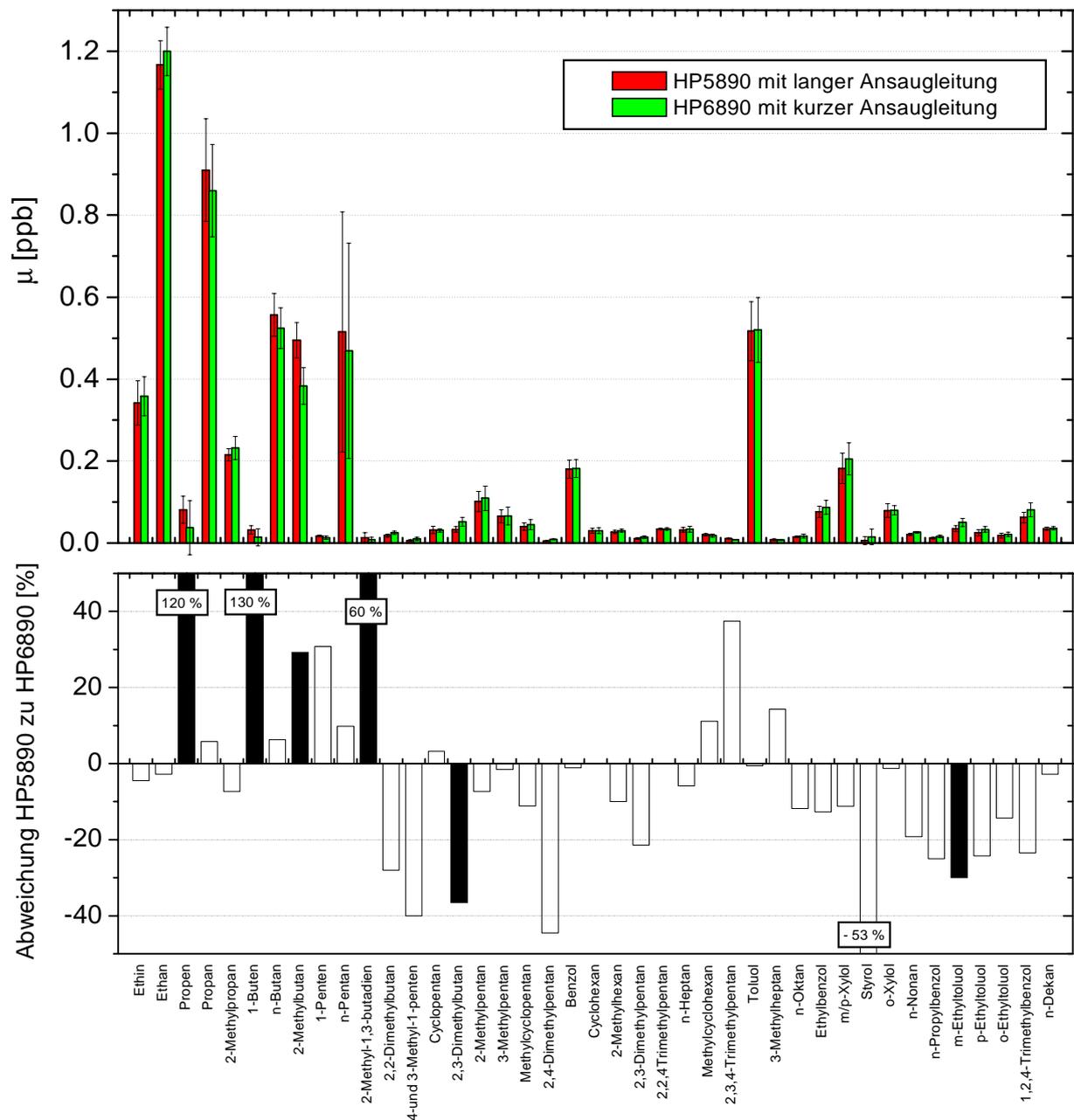


Abbildung 3-23: Außenluftvergleich zwischen HP5890 und HP6890 in Jülich. Oberes Bild: Mittlere Mischungsverhältnisse (Säulen) und Standardabweichung (Fehlerbalken an den Säulen) für die Proben ( $n = 5$ ) zwischen 00:00-07:00 Uhr. Unteres Bild: Relative Abweichung von HP5890 zu HP6890 in %. Liegen die Abweichungen außerhalb der Meßfehler ( $2 \sigma$ ), die sich aus Integration und Kalibration ergeben, sind die Balken dunkel eingefärbt.

Dazu wurden die fünf Proben gemittelt, die in der Nacht zwischen 00:00 und 07:00 MESZ genommen wurden. Abbildung 3-21 zeigt, daß die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in diesem Zeitraum relativ stabil waren und nur wenig variierten. Mittelwerte und Standardabweichungen (als Fehlerbalken an den Säulen eingezeichnet) der Mischungsverhältnisse sind für die fünf Proben im oberen Teil von Abbildung 3-23 dargestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist die relative Abweichung des HP5890 zum HP6890 als Balkendiagramm aufge-

tragen. Liegen die Abweichungen außerhalb der Meßfehler ( $2\sigma$ ), die sich aus Integration und Kalibration ergeben, sind die Balken dunkel eingefärbt.

Signifikante Abweichungen gibt es bei folgenden KW: Propen, i/1-Buten, 2-Methylbutan, Isopren (2-Methyl-1,3-Butadien), 2,3-Dimethylbutan, Styrol und m-Ethyltoluol. Die Gründe im einzelnen hierfür sind wahrscheinlich:

- 2-Methylbutan, 2,3-Dimethylbutan und m-Ethyltoluol koeluiieren mit Aceton, Methyltert.-Butylether bzw. Camphen. Die Integration dieser Peaks ist deshalb verfälscht und ungenauer als bei sauber getrennten Peaks.
- Styrol ist allgemein eine sehr schwierig zu messende Substanz. Beispielsweise änderte sich während BERLIOZ die Konzentration von Styrol im NCAR-BERLIOZ-Standard um 20 % bei einem Mischungsverhältnis von 400 ppt. Ein Unterschied von 50 % bei einem Meßwert von  $< 10$  ppt erscheint daher vertretbar.

Bei den Alkene findet der HP-6890 prinzipiell bis zu einem Faktor 3 weniger als der HP-5890 (vgl. Propen, i/1-Buten, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren)). Diese Unterschiede sind nicht auf Koelution oder Integrationsfehler zurückzuführen. Es wurde vermutet, daß der fehlende  $O_3$ -Scrubber vor dem HP-6890 zu Verlusten bei den Alkenen führte. Daher wurden erneut Außenluftmessungen durchgeführt, bei denen der  $O_3$ -Scrubber einmal vor dem HP-GC und einmal vor dem HP-6890 installiert war. Für jede Anordnung des Scrubbers wurden mit beiden GCs zwei Proben vermessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 3-24 gezeigt.

Bei den beiden ersten Messungen in Abbildung 3-24 war der  $O_3$ -Scrubber vor dem HP-GC und bei den darauf folgenden Messungen vor dem HP-6890 installiert. Gezeigt sind nur die Alkene, die bei beiden Geräten über der Nachweisgrenze lagen und zuvor deutliche Abweichungen zeigten. Als Beispiel für einen unkritischen Kohlenwasserstoff ist auch Benzol gezeigt. Es ist klar zu erkennen, daß für Propen und i/1-Buten der mit dem  $O_3$ -Scrubber ausgestattete GC jeweils die höheren Mischungsverhältnisse findet. Dieses Ergebnis bestätigt die Vermutung, daß der Minderbefund des HP-6890 bei den Alkenen durch deren Reaktion mit  $O_3$  hervorgerufen wird. Dies ist insofern erstaunlich, da das gleichzeitig gemessene  $O_3$ -Mischungsverhältnis bei diesen Versuchen nicht mehr als 25 ppb betrug. Bei früheren Untersuchungen zu Verlusten von Alkenen beim HP-GC kam es erst ab ca. 60 ppb  $O_3$  zu Verlusten [Schmitz, 1997]. Die Position des  $O_3$ -Scrubbers hat keinen Einfluß auf Isopren und Benzol. Beim Isopren findet der HP-6890 unabhängig von der Positionierung des Scrubbers zwischen

60 – 120 ppb weniger als der HP-GC. Dieses Verhalten kann nicht erklärt werden. Beim Benzol stimmen beide Geräte wie zuvor innerhalb weniger Prozent überein.

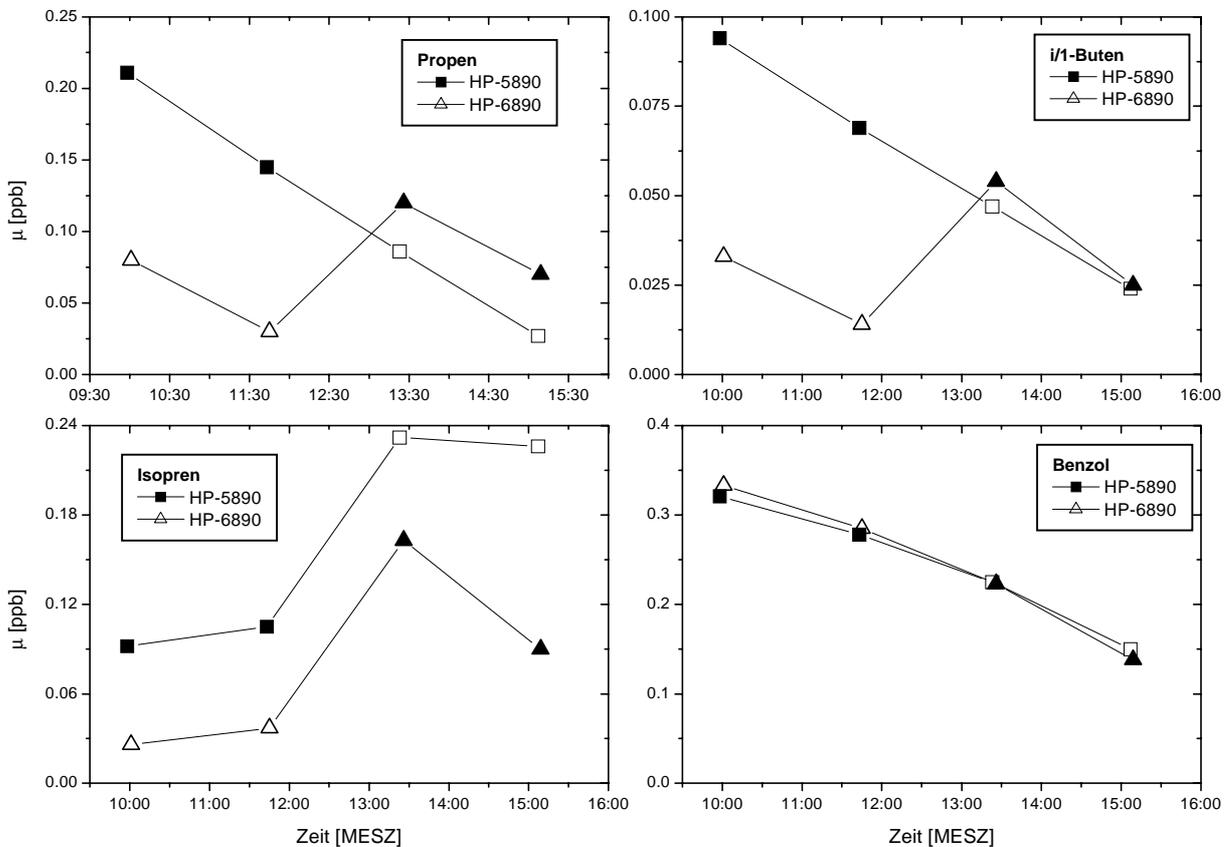


Abbildung 3-24: Vergleich von HP-5890 (Quadrate) mit HP-6890 (Dreiecke) bei unterschiedlicher Positionierung des O<sub>3</sub>-Scrubbers. Geschlossene Symbole: Mit O<sub>3</sub>-Scrubber, offene Symbole: Ohne O<sub>3</sub>-Scrubber. Gezeigt sind die zuvor genannten problematischen Alkene und Benzol.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, daß Verluste von Kohlenwasserstoffen in der Ansaugleitung nicht nachzuweisen waren. Weiterhin demonstrieren die Versuche, daß Messungen von Alkenen in Außenluft sehr schwierig sind. Ohne die Verwendung eines O<sub>3</sub>-Scrubbers kann es zu erheblichen Verlusten an Alkenen kommen. Andererseits birgt die Verwendung eines geheizten Edelstahlrohrs als Scrubber auch Probleme, da sich dessen Verhalten im Laufe der Zeit ändern kann. So zeigte der verwendete Scrubber vor Kampagnenbeginn, daß er effektiv wirkt, gegen Ende und nach der Kampagne hingegen, daß er manche Alkene isomerisiert. Ein geheiztes Edelstahlrohr scheint daher als O<sub>3</sub>-Scrubber nicht die ideale Wahl zu sein. Um auch in Außenluft belastbare Messungen von Alkenen durchführen zu können, bedarf es unbedingt weiterer Tests verschiedener O<sub>3</sub>-Scrubber. Eine Möglichkeit wäre die Zugabe von NO in die Ansaugleitung, so daß O<sub>3</sub> innerhalb kürzester Zeit zu NO<sub>2</sub> titriert wird [Konrad, 1997], [Wedel et al., 1998]. Allerdings müßte diese Methode dahingehend überprüft werden, ob NO und NO<sub>2</sub> bei der Anreicherung und Desorption nicht zu Problemen führen.



## 4 Ergebnisse der Meßkampagne BERLIOZ

Ein Ziel der eigenen Arbeiten war es, aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen die mittlere OH-Konzentration der Atmosphäre zu bestimmen. Für dieses Vorhaben standen sowohl die Meßdaten der Bodenstationen als auch die der fluggestützten Messungen zur Verfügung. Im Folgenden werden die für diesen Ansatz verwendeten Meßdaten der Bodenstationen und Flugzeugmessungen beschrieben. Daneben werden die für die Untersuchung des PSS und der lokalen Radikalchemie erforderlichen Daten aus Pabstthum gezeigt.

### 4.1 Meßdaten der Bodenmeßstation Pabstthum

In Abbildung 4-1 und Abbildung 4-2 sind die Meßdaten der vom ICG-2 durchgeführten Dauermessungen als Zeitreihen abgebildet. Soweit nicht anders erwähnt, sind alle Zeiten in UT angegeben. Für die Kohlenwasserstoffe existieren erst ab dem 20.7.98 Messungen. Exemplarisch sind für die Kohlenwasserstoffe die Daten von Ethan, Ethen, Benzol und Toluol mit dem HP-GC gezeigt. Wie schon aus den Zeitreihen zu entnehmen ist, herrschten über die gesamte Kampagne betrachtet überwiegend Süd-West bis West-Winde vor. Die eigentliche BERLIOZ-Wetterlage mit Winden aus süd-östlicher Richtung wurde nur an wenigen Tagen vorgefunden. Abbildung 4-3 zeigt eine Windrose an der Station Pabstthum für den gesamten Meßzeitraum. Lediglich für 0,7 % aller Meßdaten kam der Wind aus Richtung Berlin (135 – 145 °). Diese Windrichtung wurde in Pabstthum am 20. + 21. 7. und für eine kurze Zeit auch am 23.7.98 beobachtet. An diesen Tagen wurden auch die höchsten Konzentrationen an Stickoxiden und anthropogenen Kohlenwasserstoffen und auch die höchsten Ozonwerte beobachtet. Eine detaillierte Darstellung der wichtigsten Meßdaten vom 20. + 21. 7.98 in Pabstthum ist in Abbildung 4-4 gezeigt.

Am 20. + 21.7.98 war die großräumige Wetterlage über Mitteleuropa durch eine südwestliche Höhenströmung geprägt. Am 20.7.98 drehte der bodennahe Wind nach Sonnenaufgang auf südöstliche Richtung, so daß für einige Stunden Luft aus dem Berliner Raum nach Pabstthum transportiert wurde. Dies ist zwischen 06:00 – 09:00 Uhr UT deutlich am Anstieg der Stickoxide, von CO und der anthropogenen Kohlenwasserstoffe erkennbar (Abbildung 4-4, linke Seite). Nach einer Winddrehung auf Süd gegen 10 Uhr UT gingen die Konzentrationen deutlich zurück. Zeitgleich zum abrupten Konzentrationsabfall der Stickoxide steigen die Konzentrationen der RO<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub> und OH-Radikale an. Die maximale OH-Konzentration wurde gegen Mittag bei der höchsten Strahlungsintensität mit  $\sim 7 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> beobachtet. Das maximal beobachtete Mischungsverhältnis der Summe der HO<sub>2</sub>-

und RO<sub>2</sub>-Radikale betrug ca. 35 ppt. Im Laufe des Tages stieg die Ozonkonzentration in Pabstthum von ca. 20 ppb am Morgen auf ca. 65 ppb am Nachmittag an.

Am 21.7. herrschten vormittags ähnliche Bedingungen wie am Vortag. Gegen 11 Uhr UT nahm durch die Annäherung einer Kaltfront die Bewölkung zu und der Wind drehte auf westliche Richtungen. Die Konzentrationen der Ozonvorläufer stiegen bereits im Laufe der Nacht vom 20. auf den 21.7. an und erreichten gegen 07 Uhr UT ein Maximum, um dann auf ähnlich niedrige Werte wie am Vortag abzufallen. Der maximale O<sub>3</sub> Wert wurde gegen 12 Uhr mit ca. 83 ppb erreicht. Das liegt etwa 20 ppb über dem Vortag und ist gleichzeitig der höchste gemessene Wert während der 4 Wochen in Pabstthum.

Die Konzentrationen der Peroxiradikale waren zunächst deutlich niedriger als am 20.7.'98, was durch die höheren NO-Werte erklärbar ist. Nach Rückgang der NO-Konzentrationen auf vergleichbare Werte zum Vortag erreichen die Peroxiradikale gegen 11 Uhr UT ein Maximum von ca. 41 ppt. Die maximale OH-Konzentration lag wie am Vortag bei etwa  $7 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Nach 10:30 Uhr wurden auf Grund von Wolken niedrigere Strahlungswerte und OH-Konzentrationen beobachtet als am 20. 7..

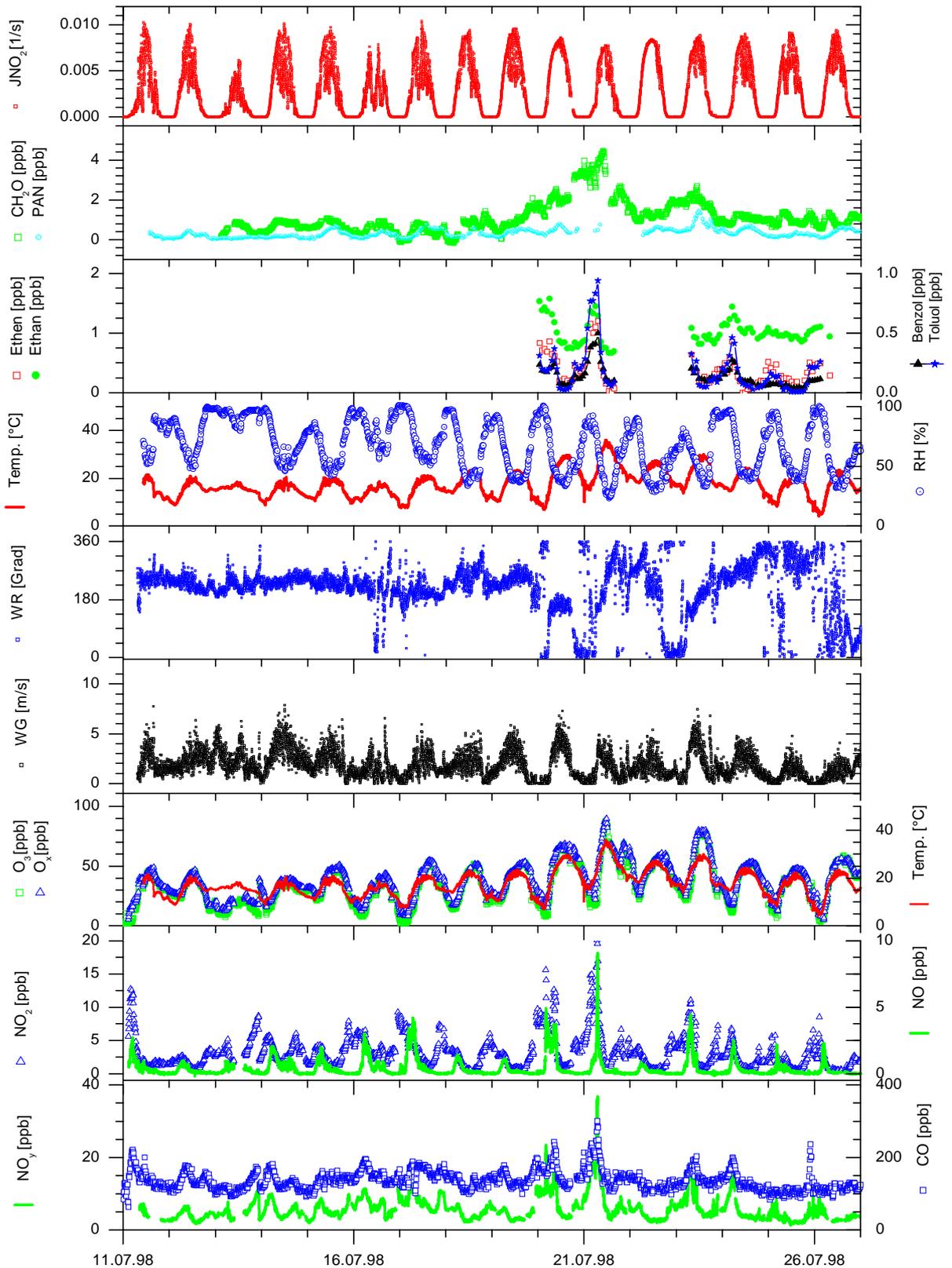


Abbildung 4-1: Meßdaten der vom ICG-2 während BERLIOZ durchgeführten Dauermessungen in Pabstthum (1. Teil).

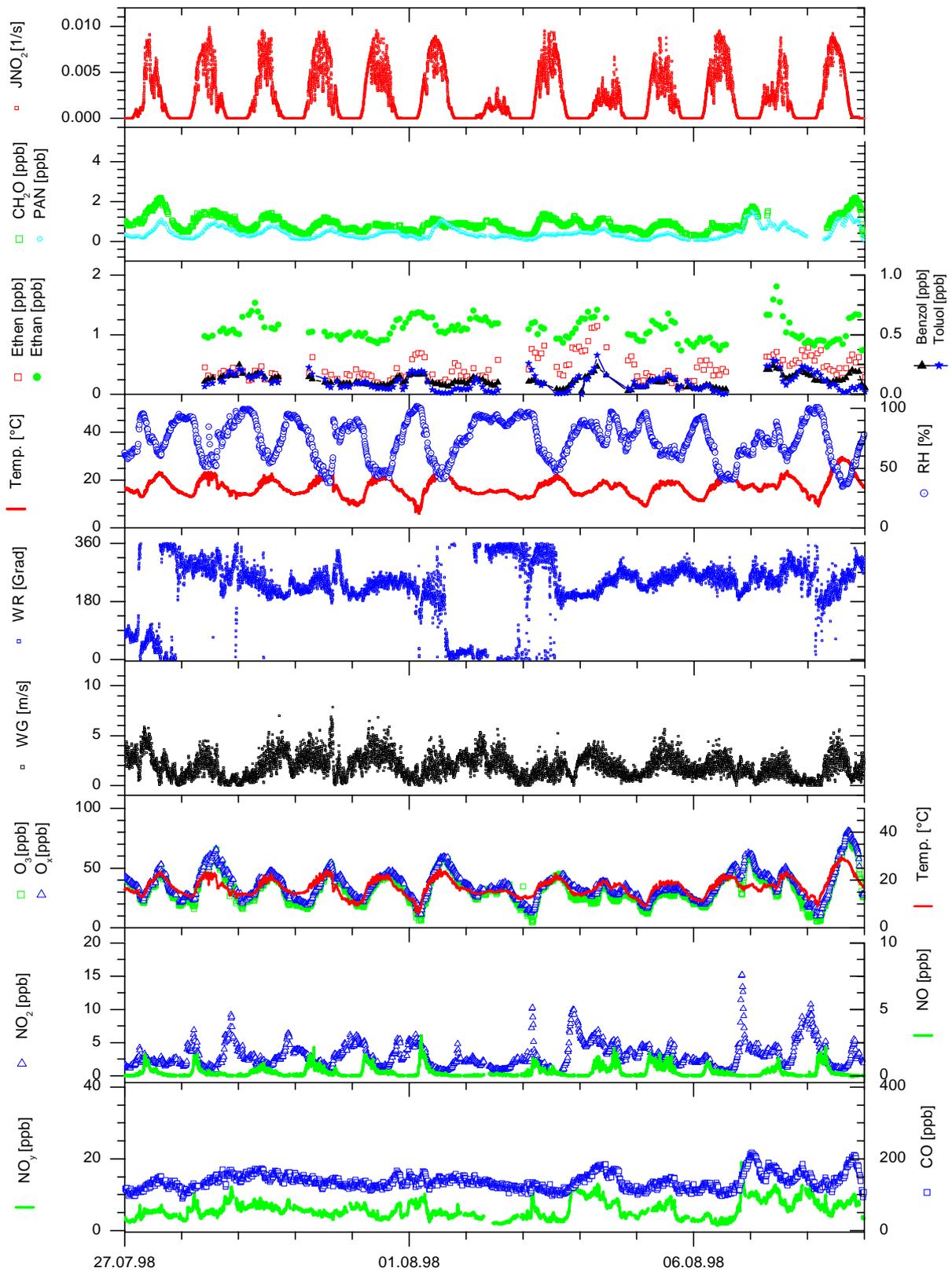


Abbildung 4-2: Meßdaten der vom ICG-2 während BERLIOZ durchgeführten Dauermessungen in Pabstthum (2. Teil).

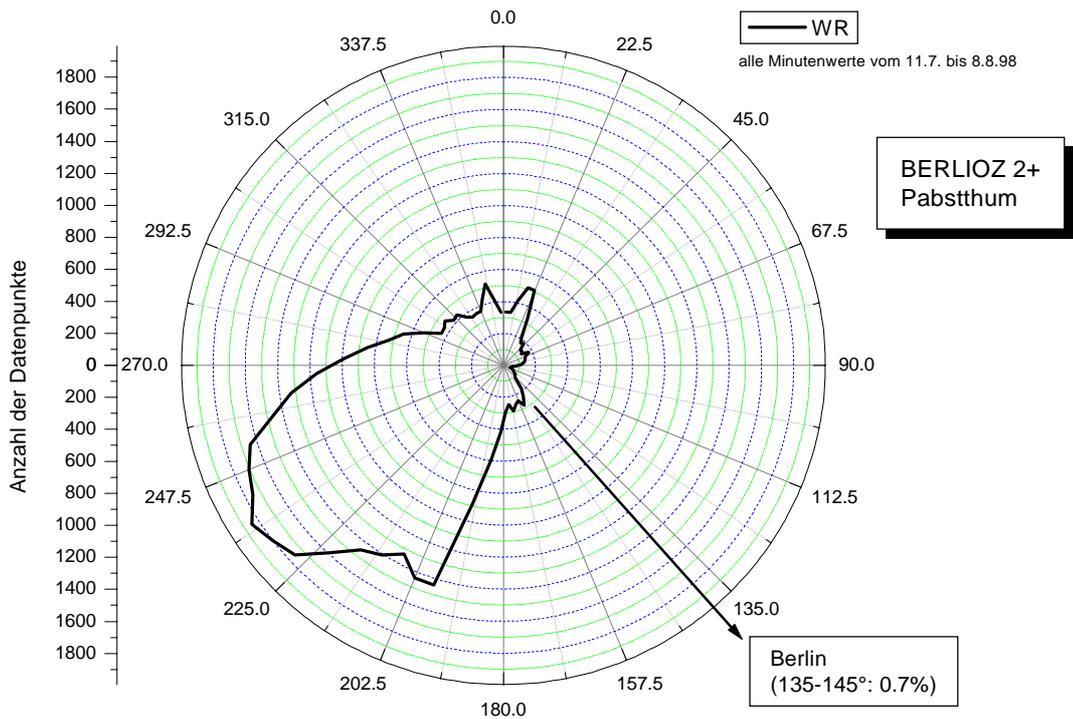


Abbildung 4-3: Windrose aller Minutendaten vom 11.7. – 8.8. '98 an der Station Pabstthum.

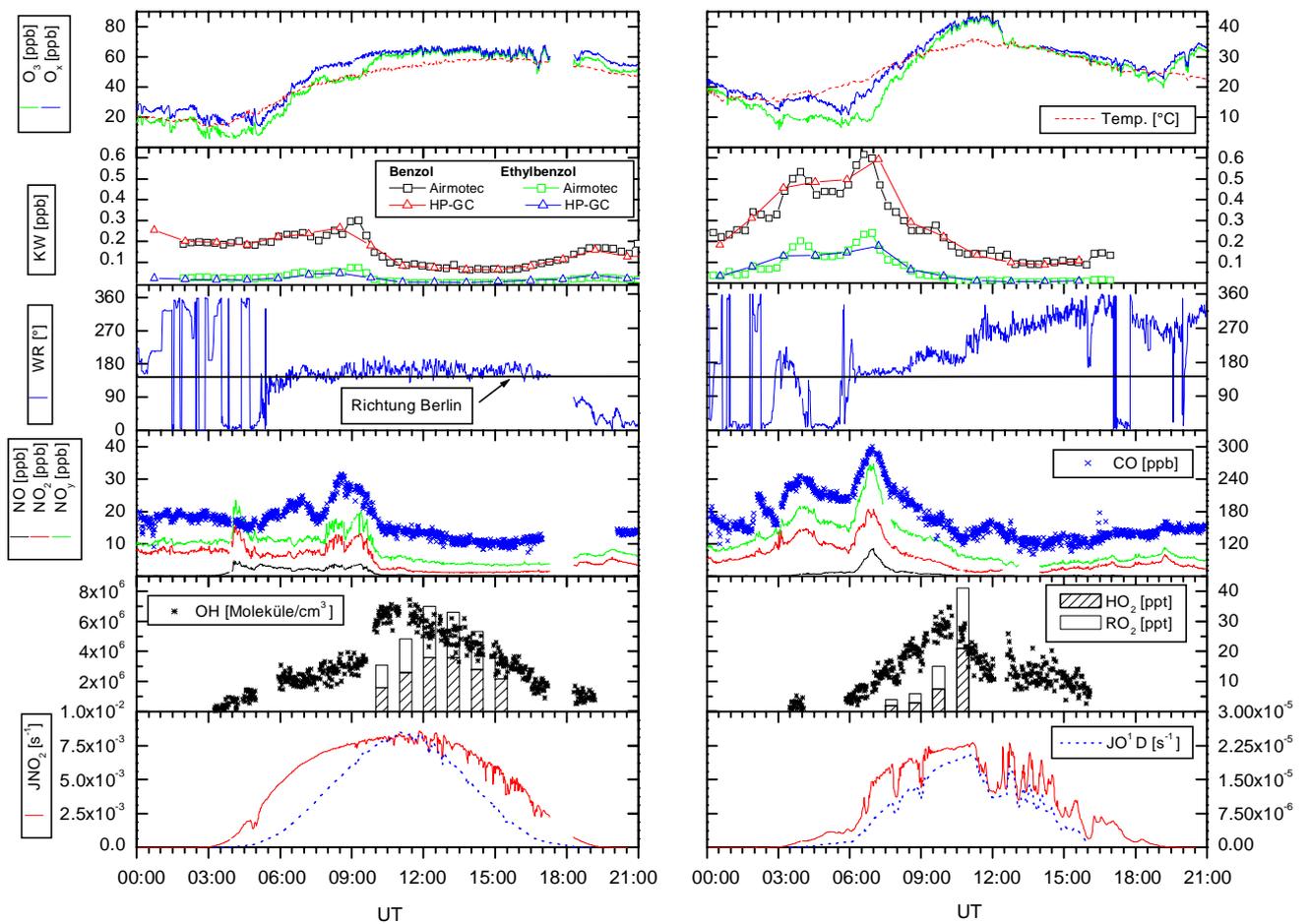


Abbildung 4-4: Ausgewählte Meßdaten aus Pabstthum vom 20. (linkes Bild) + 21. 7. '98: Tagesgänge von NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub>, ausgewählten Kohlenwasserstoffen, CO, O<sub>3</sub>, O<sub>x</sub>, Temperatur, Windrichtung, J(NO<sub>2</sub>), J(O<sup>1</sup>D)), HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub> und OH (ICG-3). Beide Tage sind gleich skaliert.

Abgeleitete Größen wurden verwendet, um den Meßstandort Pabstthum anhand der Dauer-messungen näher zu charakterisieren. In Abbildung 4-5 sind Rosen der Anzahl der Datenpunkte in einer Windrichtung, der Anzahl der KW-Proben, dem photochemischen Alter der Luft ( $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ ) [Klemp *et al.*, 1997], der Kohlenwasserstoff-Reaktivität, des VOC/ $\text{NO}_x$ - und des Toluol/Benzol-Verhältnis in Polarkoordinaten als Funktion der Windrichtung dargestellt. Für die Kohlenwasserstoffe wurden die Daten des HP-GC herangezogen. Die aus den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Größen wurden in Windsektoren von  $30^\circ$  (z.B.  $0^\circ \pm 15^\circ$ ) zusammengefaßt. Auf Grund von Abbildung 4-5 läßt sich die Station Pabstthum wie folgt beschreiben:

Die Hauptwindrichtung in Pabstthum ist Süd-West. In den Bereich von  $195 - 270^\circ$  fallen etwa 60 % aller Meßdaten. Dementsprechend liegen in diesem Bereich auch die meisten KW-Proben. Im Bereich von  $45 - 75^\circ$  liegen keine und im Bereich von  $75 - 135^\circ$  nur 4 KW-Proben vor. Die aus den Kohlenwasserstoffen abgeleiteten Größen in diesen Sektoren sind deshalb statistisch kaum belegt.

Abbildung 4-5 zeigt, daß die Luftmassen mit dem niedrigsten chemischen Alter ( $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ ) aus dem Raum Berlin/Potsdam kommen. Der Median des ( $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ ) liegt hier bei etwa 0,3. Bei Südwestlicher Windrichtung ist der Median höher bei Werten von 0,6 bis 1,0. Das chemische Alter der Luftmasse läßt sich auch aus dem Toluol/Benzol-Verhältnis ablesen. Der Median dieses Verhältnisses ist nur für die Berliner/Potsdamer Richtung größer als eins. Bei Anströmung aus westlicher Richtung liegt der Median wesentlich tiefer bei etwa 0,6. Ähnlich verhält sich auch der Median der Reaktivität der Kohlenwasserstoffe gegenüber OH. Die höchste Reaktivität wird im Mittel bei Wind aus Berlin/Potsdam beobachtet. Im Gegensatz dazu wird das höchste VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis nicht aus Richtung Berlin, sondern bei westlicher Anströmung beobachtet.

Die Charakteristik an der Station Pabstthum läßt sich qualitativ recht gut verstehen. Alle abgeleiteten Größen bestätigen, daß die chemisch betrachtet jüngste Luft aus dem Berliner Raum kommt. Bei westlicher Anströmung deuten alle Größen auf wesentlich ältere Luftmassen hin. Das liegt daran, daß im Westen von Pabstthum bis auf die Autobahn A24 nur wenig anthropogene Quellen von Stickoxiden und Kohlenwasserstoffe zu finden sind, vgl. Karte von Berlin in Abbildung 3-1. Gravierende Unterschiede zwischen den einzelnen Windsektoren im Westen sind kaum zu erkennen. Die Stadt Neuruppin im Nordwesten von Pabstthum mag am recht kleinen  $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$  von  $\sim 0,5$  bei  $320^\circ$  gerade zu erkennen sein. Auch das VOC/ $\text{NO}_x$ -Verhältnis ist in diesem Bereich etwas niedriger.

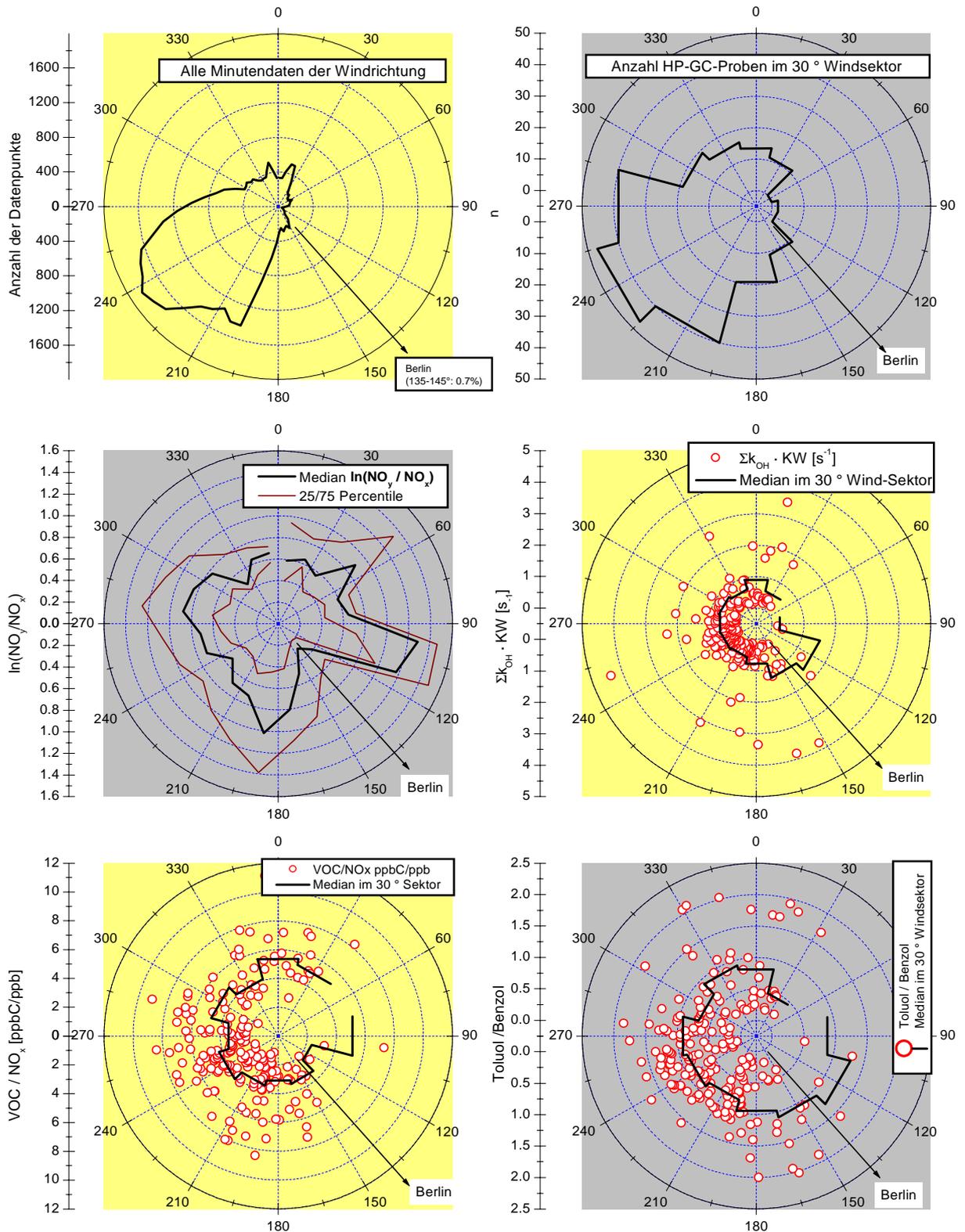


Abbildung 4-5: Aus den Dauermessungen in Pabstthum abgeleitete Größen: Anzahl der Datenpunkte in Windrichtung, Anzahl der KW-Proben (HP-GC), Alter der Luft ( $\ln(\text{NO}_y / \text{NO}_x)$ ), Kohlenwasserstoffe-Reaktivität, VOC/ $\text{NO}_x$ - und Toluol/Benzol-Verhältnis. Die abgeleiteten Größen sind als Funktion der Windrichtung in Polarkoordinaten aufgetragen. Bei den aus den KW abgeleiteten Größen sind die Datenpunkte und die Mediane im 30 ° Windsektor (z.B. 0 ± 15°) eingezeichnet.

#### **4.1.1 Datenqualität**

Vor Beginn der BERLIOZ Kampagne wurde eine externe Qualitätssicherung der Stickoxid-, Kohlenwasserstoff-, O<sub>3</sub>-, CO- und PAN-Messungen aller Teilnehmer am Flughafen Schönhagen durchgeführt. Dort wurden Vergleichsmessungen der verschiedenen Arbeitsstandards aller Teilnehmer mit von der BERLIOZ-QS-Abteilung bereitgestellten Standards vorgenommen, vgl. Kapitel 3.1.2 für die KW-Messungen.

Bei allen von der BERLIOZ-QS-Abteilung bereitgestellten Standards handelte es sich um von international akkreditierten Referenzlaboratorien zertifizierte Standards. Zusätzlich wurde zur Harmonisierung aller verwendeten Arbeitsstandards an die QS-Standards ein 24 stündiger Außenluftvergleich aller Teilnehmer durchgeführt. In Tabelle 3-2 sind die von der BERLIOZ-QS-Abteilung festgelegten DQZ der einzelnen Substanzen aufgeführt. Anhand der Vergleichsmessungen in Schönhagen wurde die Datenqualität aller Teilnehmer beurteilt und die Daten in verschiedene Qualitätslevel eingeteilt. Die erreichten QS-Level sind in der letzten Spalte von Tabelle 3-1 für die in Pabstthum durchgeführten Messungen eingetragen. Bis auf die Messungen des Formaldehyds (Level-1) wurden alle vom ICG-2 ausgeführten Messungen auf Grund der Vergleiche in Schönhagen als Level-2 Daten eingestuft. Dabei stellte das ICG-2 die Referenzmethoden für die Messungen von NO<sub>2</sub>, NO<sub>y</sub> und Kohlenwasserstoffen (HP-GC).

Die Vergleiche in Schönhagen zeigten, daß viele der Teilnehmer Probleme mit der Messung der Kohlenwasserstoffe und Stickoxide in Außenluft hatten. Bei den Kohlenwasserstoffen betrifft dies vor allem die neueren AirmoVoc HC2010 Geräte aufgrund von Memory-Effekten und hohen Blindwerten, siehe Kapitel 3.2.1 und in geringem Maße auch den HC1010. Ein Grund dafür war die kurze Vorbereitungszeit für den Außenluftvergleich. Von der Inbetriebnahme der Geräte bis zur Vergleichsmessungen standen lediglich 2 Tage zur Verfügung. Diese Zeitspanne ist zu kurz, um die hohen Blindwerte zu minimieren, wie sie nach einem Transport vorliegen. Deshalb wurden zur Qualitätssicherung des HC1010 die Vergleichsmessungen mit dem HP5890 in Pabstthum herangezogen.

#### **4.1.2 Außenluftvergleich zwischen Airmotec HC1010 und HP-GC in Pabstthum**

Für einen Außenluftvergleich der beiden GC-Systeme wurden die Daten der BERLIOZ Intensivmeßtage, der 20.+21.+23. Juli, sowie der 3.+8.+9. August verwendet. Auf Grund der unterschiedlichen Dauer der Meßzyklen beider Instrumente wurden nur Proben berücksichtigt, bei denen die Startzeitpunkte der Anreicherungen um weniger als 4 min voneinander abwichen. Für dieses Kriterium existieren an den sechs genannten Tagen insgesamt 24 Wertepaa-

re. Die Quantifizierung erfolgte beim HC1010 über den FID unter Verwendung eines Retentionszeit abhängigen  $RF_m$ -Wertes wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Multi-Kohlenwasserstoff-Peaks wurden mit der mittleren molaren Masse des Peaks quantifiziert. Der Toluol/2+4-Methylheptan-Peak wurde mit der molaren Masse von Toluol quantifiziert, da die Methylheptane beim HP5890 bis auf drei Proben unterhalb der Nachweisgrenze (NWG) lagen. In den drei Proben oberhalb der NWG betrug der Anteil der Methylheptane am Toluol beim HP5890 maximal 8 %. Peaks, bei denen Koelutionen mit oxigenierten Verbindungen vorliegen, wurden für den Vergleich mit den molaren Massen der Kohlenwasserstoffe quantifiziert. Alle Daten vom HC1010 wurden um die Blindwerte korrigiert

Abbildung 4-6 zeigt das Verhältnis zwischen HC1010 und HP-GC als Funktion des Mischungsverhältnisses des HP-GC. Für Multi-KW-Peaks, die beim HC1010 nicht getrennt werden, wurde beim HP-GC die korrespondierende Summe aus den Einzelsubstanzen gebildet, z. B. für Benzol + Cyclohexan. Der obere Teil der Abbildung enthält nur Peaks der Kategorie „+“ aus Tabelle 3-3 und der untere Teil die Kohlenwasserstoffe, die mit oxigenierten oder unbekanntem Substanzen koeludieren. Das Verhältnis der GCs zueinander konvergiert bei hohen Konzentrationen gegen Werte von  $1 \pm 0,1$ . Bei niedrigeren Konzentrationen wird die Streuung der Datenpunkte wie erwartet durch die zunehmenden Beiträge der Fehler der Integration und der Blindwerte größer.

Die  $C_5$ -Kohlenwasserstoffe und  $\alpha$ -Pinen werden vom HC1010 systematisch um mehr als 10 % unterschätzt. Bei den  $C_5$ -Kohlenwasserstoffen ist das die Folge der ungekühlten Cryosäule (siehe Kapitel 3.1.2). Der Minderbefund für  $\alpha$ -Pinen ist in Außenluft deutlich geringer als am NCAR-BERLIOZ-Standard, wo der HC1010 um etwa einen Faktor 2,5 unter dem Wert des HP-GC's lag. Eine Erklärung hierfür wäre, daß die am Standard beobachtete Isomerisierung in feuchter Luft unterdrückt wird. Eine andere Erklärungsmöglichkeit besteht darin, daß das Isomerisierungsgleichgewicht auf den Adsorbentien bei Außenluftproben in Gegenwart anderer Terpene mehr auf die Seite von  $\alpha$ -Pinen verschoben wird als beim Standard, der nur  $\alpha$ -Pinen enthält.

Die Streuung der übrigen Daten im oberen Teil von Abbildung 4-6 kann durch einen relativen  $1 \sigma$  Fehler von 7 % und einen konzentrationsunabhängigen Fehler von  $\pm 5$  ppt ( $1 \sigma$ ) beschrieben werden (gestrichelte Linien in Abbildung 4-6). 65 % der Daten liegen innerhalb der gestrichelten Linien und 90 % der Daten innerhalb des entsprechenden  $2\text{-}\sigma$ -Bereiches (gepunktete Linien). Wenn man gleiche Anteile beider GCs am Gesamtfehler annimmt, entsprechen die 5 % relativer Fehler für jeden GC der Unsicherheit der Kalibration. Der absolute Anteil von 5 ppt ist etwas höher als aus der Bestimmung der Blindwerte beim Airmotec er-

wartet wird. In diesem Sinne gibt Abbildung 4-6 eine realistische Abschätzung der Meßunsicherheiten als Funktion des Meßbereiches an, die vor allem aus der Integration von kleinen Peaks in Außenluftchromatogrammen mit unbekannter Zusammensetzung resultiert.

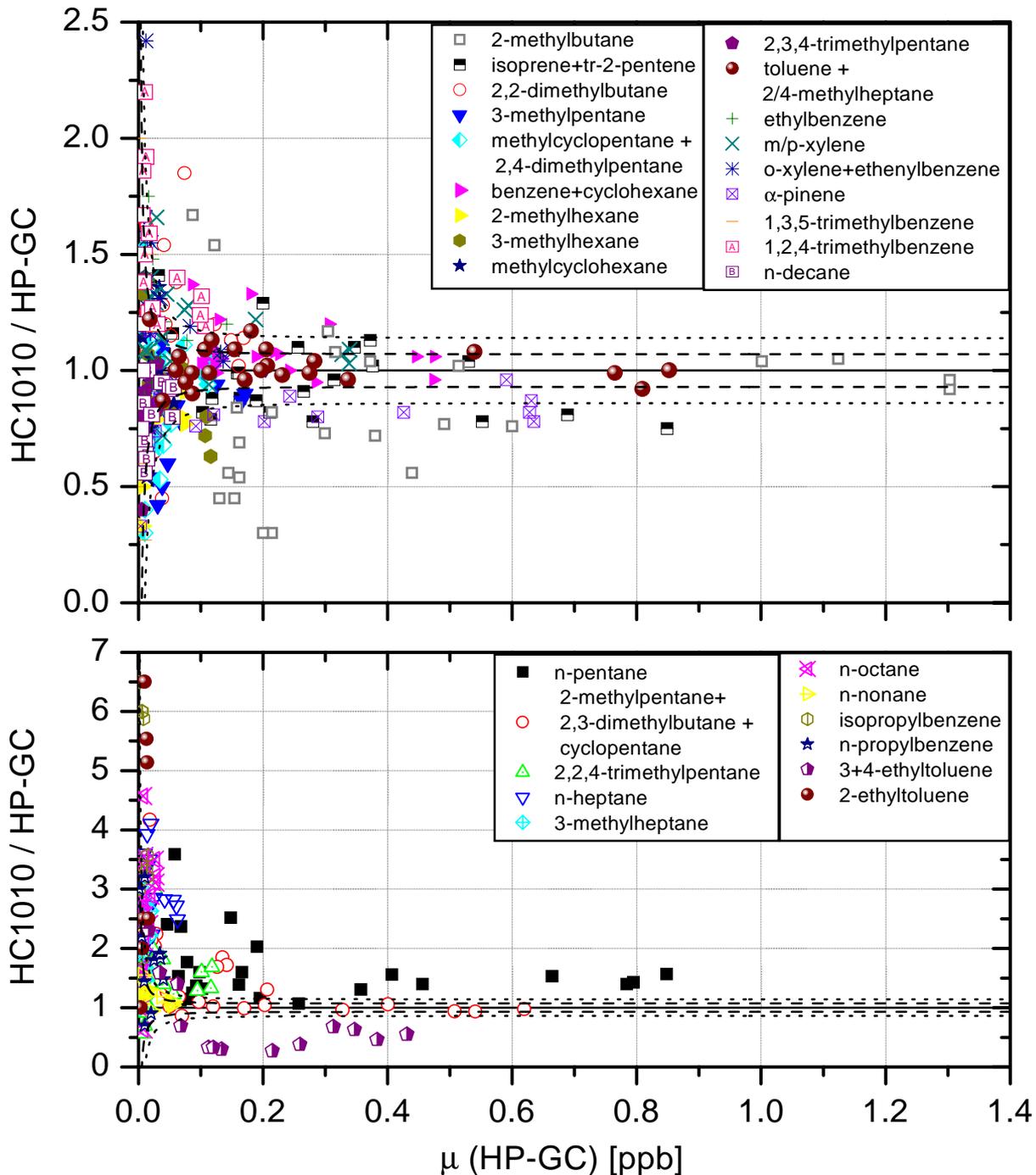


Abbildung 4-6: Vergleich des HC1010 mit dem HP-GC in Außenluft während BERLIOZ. Der obere Teil zeigt das Verhältnis der Mischungsverhältnisse als Funktion des Meßbereiches für die reinen KW-Peaks. Der untere Teil zeigt das Verhältnis für die Kohlenwasserstoffe, die mit oxigenierten oder unbekanntem VOCs überlagert sind. Die gestrichelten und gepunkteten Linien sind die aus einem relativen Fehler von 7 % und einem konstanten Fehler von 5 ppt abgeschätzten 1- $\sigma$ - und 2- $\sigma$ -Fehler. Die Ordinaten sind unterschiedlich skaliert. Abbildung übernommen aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000].

Der untere Teil von Abbildung 4-6 verdeutlicht die Fehler, die durch Koelution mit oxigenierten Verbindungen verursacht werden. Der HC1010 überschätzt den HP-GC für diese Kohlenwasserstoffe merklich, da die auf dem HC1010 entsprechenden koelutierenden oxigenierten VOCs in der Wasserfalle des HP-GC zurückgehalten und vom FID somit nicht erfaßt werden. Lediglich 3+4-Ethyltoluol zeigt ein anderes Verhalten, da diese Peaks im HP-GC sehr wahrscheinlich überlagert sind.

Für jede Komponente oder Gruppe von Komponenten wurde zusätzlich die Korrelation zwischen dem HC1010 und dem HP-GC bestimmt. Die Ergebnisse der linearen Regression für die einzelnen Peaks sind in Tabelle 4-1 zusammengestellt. Werte unterhalb der NWG wurden nicht berücksichtigt. Für die meisten der reinen KW-Peaks ist die Übereinstimmung beider GCs sehr gut. Die Steigungen liegen für diese Peaks zwischen 0,8 –1,2 (in den meisten Fällen sogar zwischen 0,9 –1,1) und das Quadrat des Korrelationskoeffizienten  $R^2$  bei  $> 0,9$  (in den meisten Fällen  $R^2 > 0,95$ ). Auch die C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffe 2-Methylbutan und Isopren/tr-2-Penten zeigen eine gute Korrelation mit dem HP-GC.

Die Überschätzung der mit oxygenierten Verbindungen koelutierenden Kohlenwasserstoffe durch den HC1010 zeigt sich auch in den Korrelationsanalysen. Die Steigungen sind meist deutlich größer als eins. Überraschend ist die zum Teil sehr hohe Korrelation ( $R^2 > 0,94$ ) zwischen beiden GCs für viele dieser Verbindungen, z. B. bei n-Octan und n-Heptan. Dies legt nahe, daß in der Atmosphäre eine hohe Korrelation zwischen den Kohlenwasserstoffen und den koelutierenden oxigenierten Verbindungen vorliegen muß.

Abbildung 4-7 zeigt einen Vergleich aller drei Detektoren (HC1010-FID, HC1010-MS und HP-GC) für ausgewählte Kohlenwasserstoffe am 21. Juli. An diesem Tag wurde der größte dynamische Bereich während der gesamten Kampagne beobachtet. Die Kalibration aller drei Detektoren erfolgte einen Tag vorher mit dem NCAR-BERLIOZ-Standard. Beim Massenspektrometer wurden alle Kohlenwasserstoffe über individuelle Kalibrationsfaktoren ausgewertet; die FIDs wurden wie oben beschrieben kalibriert. Gezeigt sind hauptsächlich die Kohlenwasserstoffe, bei denen auf Grund der Koelution mit oxigenierten Verbindungen eine schlechte Übereinstimmung zwischen beiden GC-FID-Systemen vorliegt. Zum Vergleich wurden zwei Peaks mit guter Übereinstimmung aufgenommen.

Die beim HC1010 über das MS und spezifische Targetionen bestimmten Werte stimmen mit dem HP-GC wesentlich besser überein als die über den FID quantifizierten Werte. Große Unterschiede zwischen HC1010-MS und HP-GC liegen bei 2-Ethyltoluol vor. Diese Abweichung konnte bis jetzt nicht erklärt werden. Auffällig ist aber, daß die HC1010-MS-Daten für 2-Ethyltoluol wesentlich besser mit den Tagesgängen der anderen Aromaten (To-

luol, m/p-Xylol) übereinstimmen, als die Daten des HP-GC. Ohne 2-Ethyltoluol stimmen die Werte, die über das HC1010-MS bestimmt wurden, mit dem HP-GC innerhalb von 25 % oder 10 ppt überein. Das ist etwas schlechter als die Übereinstimmung zwischen beiden FIDs bei den nicht durch Koelution überlagerten Peaks. Bei genauerem Hinsehen erkennt man, daß das Massenspektrometer den HP-GC anfangs eher überschätzt später aber eher unterschätzt.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Korrelationsanalyse zwischen HC1010 und HP-GC. Die Komponenten sind nach Abweichung der Steigung  $m$  von 1 geordnet. Peak Klassen: +: eindeutig identifizierter reiner KW Peak, #: Koelution mit oxigener Verbindung, \*: Koelution mit unbekannter Verbindung.

Kohlenwasserstoffe in Außenluft	Parameter der linearen Regression zwischen HC1010 und HP-GC					Bereich [ppt]		Peak Klasse	
	$m$	$\Delta m$	$b$ [ppb]	$\Delta b$ [ppb]	$R^2$	N	Min. (HP)		Max. (HP)
n-Nonan	0,99	0,03	0,000	0,000	0,99	14	4	35	(+)
Benzol + Cyclohexan	1,01	0,04	0,011	0,009	0,98	22	87	475	+
Methylcyclopentan + 2,4-Dimethylpentan	1,01	0,04	-0,004	0,002	0,97	24	9	116	+
2-Methylbutan	1,01	0,04	-0,053	0,024	0,96	24	9	1300	+
Methylcyclohexan	1,01	0,09	-0,001	0,002	0,90	15	6	57	+
Toluol + 2+4-Methylheptan	0,97	0,02	0,008	0,006	0,99	24	17	850	+
o-Xylol + Styrol	1,04	0,03	0,006	0,002	0,99	18	5	150	+
2,3,4-Trimethylpentan	0,96	0,07	-0,001	0,001	0,95	14	5	30	+
3-Methylpentan	0,95	0,03	-0,003	0,002	0,98	24	8	205	+
m/p-Xylol	1,06	0,02	0,005	0,003	0,99	19	10	340	+
n-Decan	0,91	0,04	-0,001	0,001	0,98	14	4	56	+
2-Methylpentan + 2,3-Dimethylbutan + Cyclopentan	0,91	0,04	0,037	0,01	0,96	24	20	620	#
Ethylbenzol	1,11	0,03	0,000	0,002	0,99	22	6	142	+
2,2-Dimethylbutan	1,13	0,06	0,002	0,004	0,94	24	10	169	+
$\alpha$ -Pinen	0,85	0,02	-0,002	0,007	0,99	17	4	630	+
2-Methylhexan	0,85	0,03	0,000	0,001	0,98	19	6	75	+
Isopren + tr-2-Penten	0,81	0,05	0,033	0,015	0,93	24	30	850	+
1,2,4-Trimethylbenzol	1,22	0,03	0,004	0,002	0,99	15	5	108	+
1,3,5-Trimethylbenzol	1,25	0,55	0,003	0,007	0,47	8	4	23	+
3-Methylhexan	0,71	0,04	0,005	0,002	0,95	21	6	116	+
n-Pentan	1,44	0,05	0,019	0,019	0,97	24	43	850	#
2,2,4-Trimethylpentan	1,5	0,08	0,000	0,004	0,94	24	7	118	#
3+4-Ethyltoluol	0,48	0,06	0,012	0,014	0,81	15	8	430	*
n-Propylbenzol	1,64	0,21	-0,001	0,005	0,87	11	4	40	#
3-Methylheptan	2,22	0,31	-0,001	0,004	0,86	10	4	21	#

n-Heptan	2,69	0,12	0,002	0,003	0,96	21	6	63	#
i-Propylbenzol	3	0,65	0,007	0,005	0,68	12	4	14	*
n-Octan	3,52	0,23	-0,008	0,003	0,94	18	5	27	#
2-Ethyltoluol	4,88	1,81	-0,008	0,02	0,59	7	4	16	*

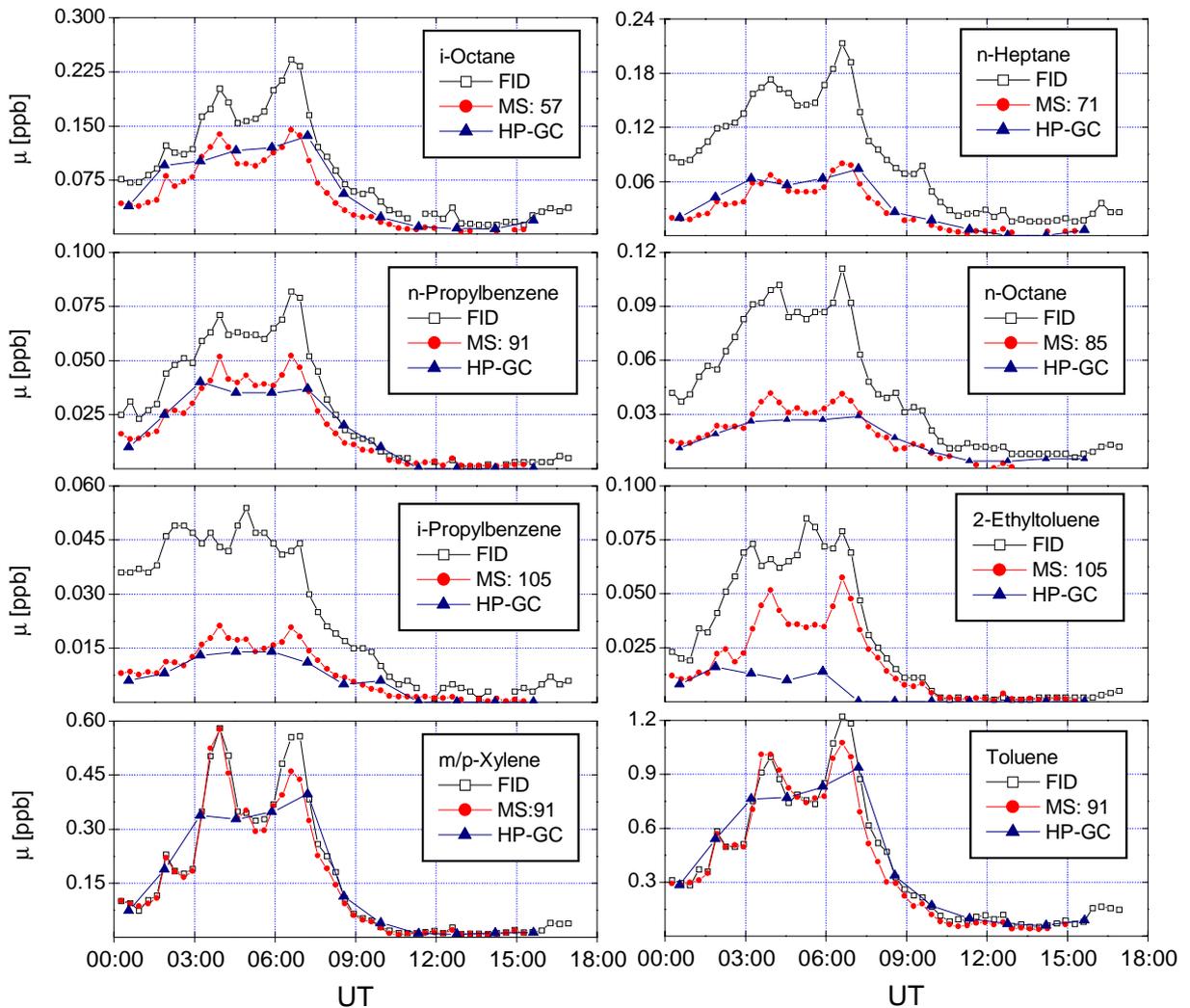


Abbildung 4-7: Vergleich zwischen HC1010-FID (offene Quadrate), HC1010-MS (Punkte mit Targetion Masse) und HP-GC (Dreiecke) am 21. 7. '98 in Pabstthum. Die Kohlenwasserstoffe zeigen zwei signifikante Maxima in den frühen Morgenstunden, die nur mit dem HC1010 erfasst werden, mit dem HP-GC auf Grund der schlechten Zeitauflösung hingegen nicht. (Abbildung übernommen aus [Konrad und Volz-Thomas, 2000]).

Für einen Vergleich sind in Abbildung 4-8 die Verhältnisse zwischen HC1010-FID und HC1010-MS für Toluol, Ethylbenzol und m/p-Xylol gegen die Zeit aufgetragen. Diese Peaks wurden gewählt, da sie nicht mit oxigenierten Verbindungen und nur zu einem geringen Anteil mit anderen Kohlenwasserstoffen überlagert sind. Abbildung 4-8 zeigt, daß das Verhältnis für die drei Substanzen zwischen 00:00 – 06:00 UT zunächst nahe bei eins liegt. Im Mittel beträgt das Verhältnis in diesem Zeitraum für Toluol  $0,96 \pm 0,07$  (jeweils  $1\sigma$ ), für Ethylbenzol

$1,11 \pm 0,16$  und für m/p-Xylol  $1,13 \pm 0,07$ . Die Streuung ist deutlich größer, als die Reproduzierbarkeit des GC-FID-Systems, die bei der Größe der Peaks in diesem Zeitraum bei  $< 3 \%$  liegt. Ab ca. 06:00 UT verschieben sich die Verhältnisse von FID zu MS zunehmend zu Werten größer eins. Für die Daten ab 06:00 UT betragen die Verhältnisse im Mittel für Toluol  $1,29 \pm 0,17$ , für Ethylbenzol  $1,41 \pm 0,23$  und für m/p-Xylol  $1,44 \pm 0,24$ .

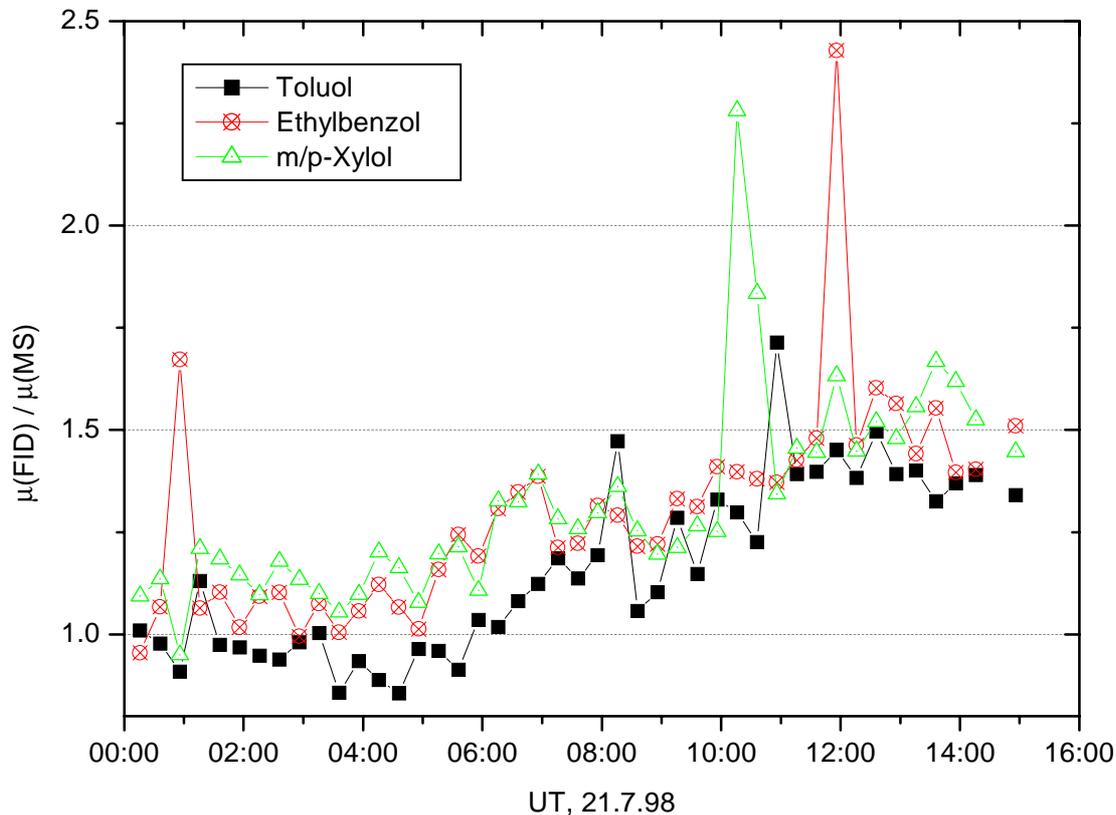


Abbildung 4-8: Verhältnis der über FID und MS bestimmten Mischungsverhältnisse gegen die Zeit.

Da die Empfindlichkeit des FID an beiden Tagen um weniger als 5 % auseinander lag, kann davon ausgegangen werden, daß die zunehmende Abweichung zwischen FID und MS durch eine Drift in der Empfindlichkeit des Massenspektrometers hervorgerufen wird. Neben der Drift in der Empfindlichkeit zeigen auch gelegentliche Ausreißer im Verhältnis von FID zu Massenspektrometer die schlechtere Präzision des MS. Es ist äußerst unwahrscheinlich, daß diese Ausreißer auf den FID zurückzuführen sind. In Laborversuchen an synthetischen Gemischen wurden solche Schwankungen in der Empfindlichkeit des FID innerhalb weniger Chromatogramme nie beobachtet. Die schlechte Präzision des Massenspektrometers wird wahrscheinlich durch Schwankungen der Temperatur im mobilen Labor, eventuell auch durch unterschiedliche Feuchtigkeitsgehalte der Luftproben hervorgerufen. Korrigiert man das Mas-

senspektrometer um die mittlere Drift unter der Annahme, daß sie für alle Substanzen ähnlich ist, ergibt sich eine Übereinstimmung von ~ 10 % zwischen HP-GC und HC1010-MS.

Obwohl das Massenspektrometer gerade für die mit oxigenierten Verbindungen überlagerten Kohlenwasserstoffe bessere Ergebnisse liefert als der FID, ist eine Nutzung des Massenspektrometers für Dauermessungen in der jetzigen Form nicht ratsam. Das Massenspektrometer müßte relativ häufig kalibriert werden, um die Drift in der Empfindlichkeit zu bestimmen. Unregelmäßig auftretende Ausreißer können aber auch so nicht berücksichtigt werden. Häufiges Kalibrieren stört die Messungen vor allem durch den dabei auftretenden Memory-Effekt auf den Adsorbentien. Für einen routinemäßigen Einsatz müßte die Reproduzierbarkeit der Messung mit dem Massenspektrometer erheblich verbessert werden.

Abschließend kann festhalten werden, daß der HC1010 und der HP-GC bei allen reinen KW-Peaks sehr gut übereinstimmen. Bis auf wenige Ausnahmen (Nonan) überschätzt der Airmotec die Konzentrationen der mit oxigenierten Verbindungen überlagerten Kohlenwasserstoffe zum Teil sehr deutlich. Für diese Kohlenwasserstoffe stimmen die Daten des HC1010-MS mit denen des HP-GC wesentlich besser überein. Wegen der schlechteren Reproduzierbarkeit des MS sind die Daten aber mit einem größeren Fehler behaftet und nur bedingt zur Interpretation nutzbar. Zur Bestimmung von  $[\overline{\text{OH}}]$  aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen können die MS-Daten deshalb nicht eingesetzt werden. Das gleiche gilt für die über den FID quantifizierten Kohlenwasserstoffe, die mit oxigenierten Verbindungen überlagert sind, da die tatsächliche Konzentration des Kohlenwasserstoffes nicht bekannt ist.

Trotz dieser Mängel können die Meßdaten des HC1010 einen wichtigen Beitrag zur Charakterisierung der Atmosphäre liefern. Die Daten in Abbildung 4-7 zeigen eindeutig die Wichtigkeit zeitlich hochaufgelösten Kohlenwasserstoff-Messungen. Auf Grund des langen Meßzyklus von 85 min geben die Daten des HP-GC den zeitlichen Verlauf der Kohlenwasserstoffe am Meßort nicht ausreichend wieder. Insbesondere wird die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der aus Berlin antransportierten Luft zum Teil deutlich unterschätzt.

In Abbildung 4-9 ist die Reaktivität der in Pabstthum gemessenen Kohlenwasserstoffe gegenüber OH als Funktion der Tageszeit für den 21. 7. '98 aufgetragen. Die Reaktivität wurde einmal für alle mit dem HP-GC erfaßten Kohlenwasserstoffe berechnet und einmal aus den mit dem HC1010 erfaßten. Beim HC1010 wurden nur die Kohlenwasserstoffe berücksichtigt, die gut meßbar sind und mit dem HP-GC gut übereinstimmen (top 19 peaks in Abbildung 4-9). Die mit dem HC1010 bestimmte Reaktivität entspricht im Mittel ca. 60 – 70 % der Reaktivität, die aus den Daten des HP-GC berechnet wurde. Abbildung 4-9 zeigt aber auch, daß die Reaktivität am Meßort durch eine schlechte Zeitauflösung unterschätzt werden kann. Das

ist z. B. an den Airmotec Daten um 09:16 und den benachbarten Datenpunkten des HP-GC's zu sehen. Die hohe Reaktivität um 09:16 beim Airmotec wird zum Großteil durch einen plötzlichen Anstieg von Isopren verursacht, der mit dem HP-GC wegen mangelnder Zeitauflösung nicht erfaßt wird. Der Vergleich macht insgesamt deutlich, daß der HC1010 trotz seines eingeschränkten Meßbereiches und den oben erläuterten Koelutionsproblemen einen großen Teil der Kohlenwasserstoffreaktivität erfaßt.

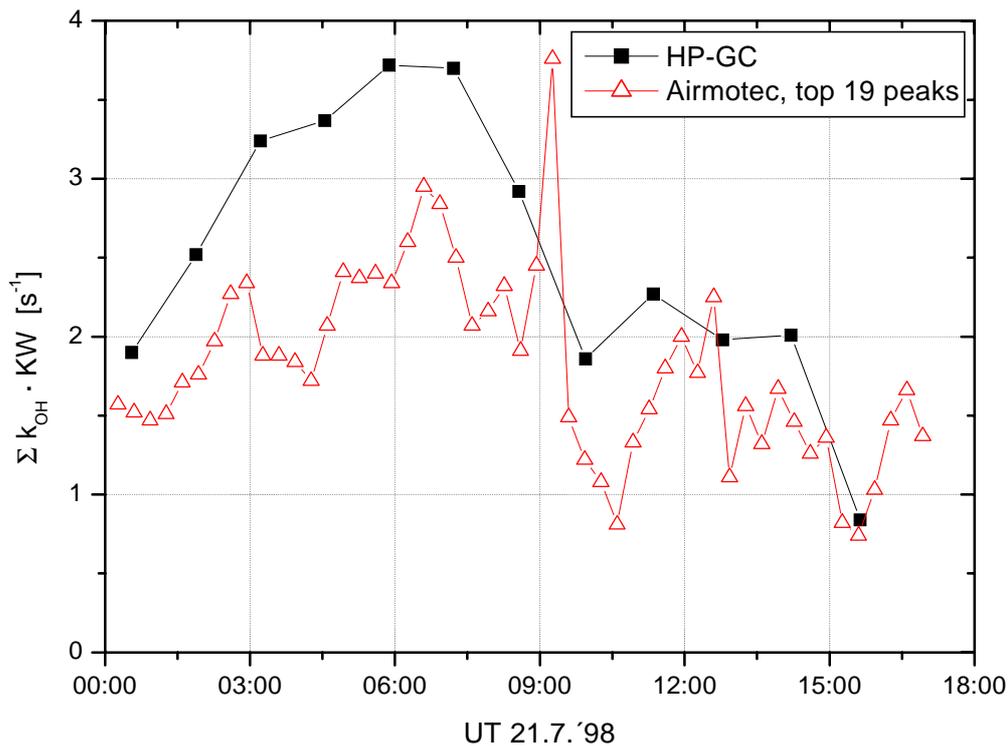


Abbildung 4-9: Reaktivität der in Pabstthum gemessenen Kohlenwasserstoffe gegenüber OH für den 21.7.'98. Geschlossene Quadrate: berechnet aus allen mit dem HP-GC gemessenen Kohlenwasserstoffem. Offene Dreiecke: berechnet für den Airmotec GC und die damit gut meßbaren Kohlenwasserstoffe (top 19 peaks). Die hohe Reaktivität um 09:16 Uhr UT beim Airmotec wird zum Großteil durch Isopren verursacht.

#### 4.1.3 Außenluftvergleich der verschiedenen NO<sub>2</sub>-Meßsysteme in Pabstthum

NO<sub>2</sub> wurde in Pabstthum kontinuierlich mit einem CLD mit Photolysekonverter (PLC) durch das ICG-2 und mit einem DOAS White System (IUP Heidelberg) gemessen. Außerdem liegen von den Intensivmeßtagen Messungen mit der Methode der MIESR (durch ICG-2) und mit einem LMA-4 über die Luminol-NO<sub>2</sub>-Reaktion (durch IVD Stuttgart) vor. Der LMA-4 war für Vertikalsondierungen am Fesselballon des IVD angebracht. Für den Vergleich werden nur die Daten in Bodennähe herangezogen. Von den vier Meßverfahren besitzt der CLD mit 1

min die höchste Zeitauflösung und die höchste Datenverfügbarkeit. Daher wurde der CLD/PLC als Referenz für die Vergleiche der verschiedenen Meßverfahren verwendet.

In Abbildung 4-10 sind die Meßdaten des DOAS, der MIESR und des LMA-4 jeweils gegen die des CLD/PLC aufgetragen. Da die Zeitauflösung des DOAS und der MIESR schlechter ist als die des CLD's, wurden die Daten des CLD's über den Meßzeitraum des DOAS bzw. der MIESR gemittelt. Der Vergleich CLD/PLC mit dem LMA-4 erfolgte auf Basis der Minutendaten. Für die Messungen aus Pabstthum liegen insgesamt 1024 Wertepaare für den Vergleich des DOAS, 18 Wertepaare für den Vergleich mit der MIESR und 44 Wertepaare für den Vergleich mit dem LMA-4 und dem CLD/PLC vor. Der Wertebereich erstreckt sich insgesamt von ca. 0,5 – 20 ppb NO<sub>2</sub>.

Die Ergebnisse der linearen Regressionen aus Abbildung 4-10 zeigen, daß alle vier Meßverfahren im Mittel um weniger als 5 % voneinander abweichen (DOAS: Steigung  $1,01 \pm 0,004$ ; Achsenabschnitt  $0,06 \pm 0,02$ ;  $R > 0,99$ ; MIESR: Steigung  $1,05 \pm 0,02$ ; Achsenabschnitt  $0,18 \pm 0,14$ ;  $R > 0,99$ ; LMA-4: Steigung  $1,0 \pm 0,04$ ; Achsenabschnitt  $0,53 \pm 0,20$ ;  $R > 0,99$ ). Daher besteht ein hohes Maß an Sicherheit bezüglich der Absolutgenauigkeit der NO<sub>2</sub>-Messungen in Pabstthum. Hervorzuheben ist, daß es sich um unterschiedliche Meßmethoden handelt. Während die Messung mit DOAS berührungsfrei erfolgt, wird beim CLD die Luftprobe durch eine ca. 11 m lange Leitung zum Gerät angesaugt. Die gute Übereinstimmung der beiden unabhängigen spektroskopischen Methoden (MIESR und DOAS) mit dem PLC/PLC zeigt erstens die Gültigkeit des für die Auswertung des CLD/PLC verwendeten photochemischen Modelles [Pätz *et al.*, 2000] und zweitens, daß die Ansaugleitung die Messung nicht beeinträchtigt.

Beim LMA-4 ist die Streuung etwas größer als bei den beiden vorhergehenden Vergleichen. Wahrscheinlich gibt es hierfür mehrere Gründe:

- a) Die Messungen mit dem LMA-4 und CLD erfolgten in ca. 50 m Entfernung voneinander.
- b) Da sich der Fesselballon im ständigen Auf- und Abstieg befand, kann der Vergleich bei einem Mittelungsintervall von 1 min durch die Höhe verfälscht sein.
- c) Die Empfindlichkeit des LMA-4 gegenüber NO<sub>2</sub> kann durch eine instabile Luminolver-sorgung beeinträchtigt werden. [Konrad, 1997] konnte zeigen, daß eine externe Schlauchpumpe für die Luminolver-sorgung zur Stabilisierung der Empfindlichkeit führt. Das IVD setzte während der Messungen in Pabstthum keine externe Schlauchpumpe ein.

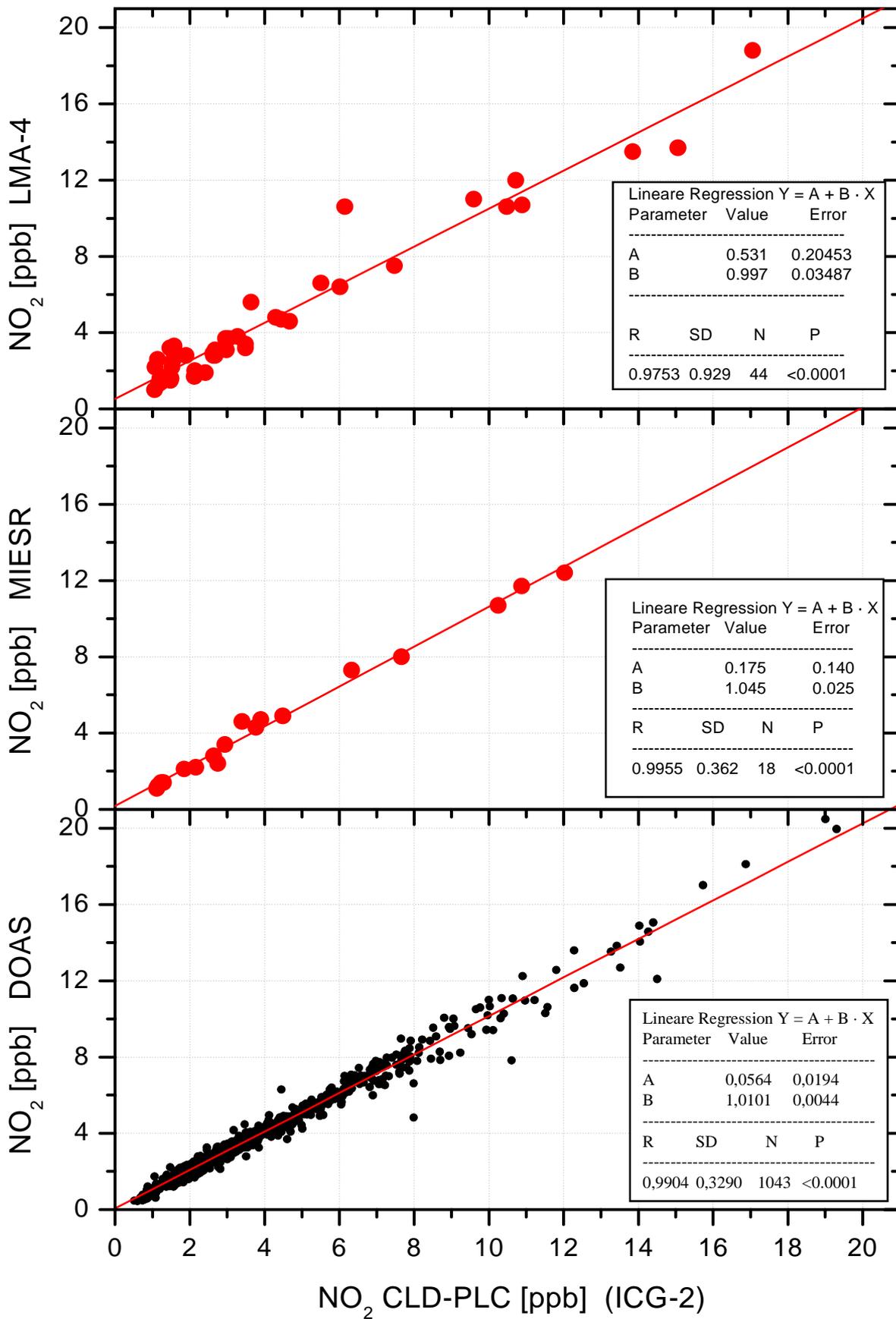


Abbildung 4-10: Vergleich der verschiedenen NO<sub>2</sub>-Meßsysteme in Pabstthum.

#### 4.1.4 Meßdaten der anderen BERLIOZ Bodenstationen

Während BERLIOZ wurden kontinuierliche Kohlenwasserstoffmessungen an den Stationen Blossin, Frohnauer Turm, Eichstädt, Menz und Pabstthum durchgeführt (siehe Abbildung 4-1). Die Daten der anderen Bodenstationen werden kurz vorgestellt, so weit sie für die Interpretation der Daten aus Pabstthum von Bedeutung sind.

An der Station Eichstädt wurden Kohlenwasserstoffmessungen von der die BTU Cottbus mit einem Airmotec HC2010 und von der LMU München mit einem P-Sichromat 2/8 durchgeführt. Die Untersuchungen im Rahmen der Qualitätssicherung zeigten, daß die Daten des HC2010 den BERLIOZ-DQZ's nicht genügten. Die Bewertung der Datenqualität basierte auf den Ergebnissen des Immissionsvergleiches in Schönhagen. Hierbei zeigten sich Abweichungen von bis zu einem Faktor 4 im Vergleich zum HP-GC. Es werden daher nur die Daten der LMU vorgestellt und für die spätere Interpretation benutzt.

Der P-Sichromat 2/8 der LMU ist zur Messung von  $(C_4 - C_{10})$ -Kohlenwasserstoffen mit einer Zeitauflösung von 30 min ausgelegt. Das Anreicherungsintervall beträgt 20 min. Beim 1. und 2. Ringversuch erfüllte das Gerät die DQZ für alle Komponenten. Die abschließende Harmonisierung der Daten erfolgte mit Hilfe des NCAR-BERLIOZ-Standards. Wegen eines Geräteausfalles liegen leider keine Meßdaten für den Vergleich mit dem HP-GC in Außenluft vor. In Menz erfolgte die Messung der Kohlenwasserstoffe durch die BUGH Wuppertal Abteilung PC mit einem AirmoVoc HC2010. Beim 2. Ringversuch wurden Abweichungen von + 9 bis + 90 % zum NPL Zertifikat festgestellt. Bei späteren Untersuchungen stellte sich heraus, daß die hohen Abweichungen zum Großteil auf falsche Kalibrationen und auf falsche bzw. fehlende Identifizierung zurückzuführen waren. Die Untersuchungen während BERLIOZ und im Anschluß der Kampagne ergaben, daß die einzelnen Kohlenwasserstoffe eine unterschiedliche Response aufweisen (siehe auch Dissertation J. Winkler, ZUF). Die Responsewerte  $RF_m$  (siehe Gleichung 3-1 in Kapitel 3.2.1) variieren besonders im Bereich der  $(C_2 - C_5)$ -Kohlenwasserstoffe sehr stark und sind deutlich kleiner als für den Bereich  $C_6 - C_8$ . Die unterschiedlichen Responsewerte für die einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden abschließend mit Hilfe des NCAR-BERLIOZ-Standards bestimmt und mit denen des ICG-2 harmonisiert.

Wegen erhöhter und nur unzureichend quantifizierter Blindwerte des HC2010 der BUGH Wuppertal stehen für den Immissionsvergleich in Schönhagen keine belastbaren Daten zur Verfügung. Am Meßort wurden die Blindwerte nach dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Verfahren bestimmt. Die Beurteilung der Datenqualität erfolgte auf Basis zweier Kugel-

proben, die am Meßort parallel zum in situ GC gezogen und später am IFU analysiert wurden. Die Übereinstimmung zwischen dem HC2010 und den Kugelproben lag für die hier gezeigten Verbindungen innerhalb der DQZ.

In Abbildung 4-11 sind beispielhaft die Tagesgänge von Benzol und Toluol, zwei Vertretern der Klasse der anthropogenen Kohlenwasserstoffe, an den Stationen Eichstädt, Pabstthum und Menz für den 20.7. '98 gezeigt. Zusätzlich sind in Abbildung 4-11 die Stationsdaten von Windrichtung (WR) und Windgeschwindigkeit (WG) eingezeichnet. Die höchsten Mischungsverhältnisse treten erwartungsgemäß in Eichstädt auf und nehmen von Pabstthum nach Menz hin ab. Die maximalen Toluol Werte liegen in Eichstädt zwischen 05 – 08 Uhr UT bei ca. 1,4 ppb, in Pabstthum um ~ 09 Uhr UT bei 450 ppt und in Menz um ~ 11 UT bei 300 ppt. Ähnlich wie die absoluten Konzentrationen nimmt auch das maximale Toluol/Benzol-Verhältnis innerhalb der Abluffahne von ~ 2 in Eichstädt über ~ 1,5 in Pabstthum zu ~ 1 nach Menz hin ab. Auffällig sind die im Vergleich zu Pabstthum (Toluol/Benzol ~ 1) relativ hohen Toluol/Benzol Verhältnisse von ~ 1,5 – 2 an den Stationen Menz und Eichstädt in den frühen Morgenstunden. Das deutet darauf hin, daß beide Stationen am frühen Morgen bzw. in der Nacht relativ stark lokal beeinflußt waren.

Bei einer Windgeschwindigkeit von ~ 3 m/s beträgt die Transportzeit für ein Luftpaket von Eichstädt nach Pabstthum bzw. von Pabstthum nach Menz etwa 2 h. Die zeitversetzten Maxima der Kohlenwasserstoffe an den Stationen Eichstädt, Pabstthum und Menz können daher recht gut aus dem Abstand der Stationen und den gemessenen Windgeschwindigkeiten erklärt werden. In Pabstthum wurde im Vergleich zu den beiden anderen Stationen die Abgasfahne für den kürzesten Zeitraum beobachtet. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Lage der Station zurückzuführen. Pabstthum ist die westlichste der drei Stationen (vgl. Abbildung 3-1). Die geringfügige Winddrehung gegen 10 Uhr UT führte zu einem rapiden Abfall der absoluten Konzentrationen und des Toluol/Benzol-Verhältnisses auf Werte deutlich kleiner als 1. Dies spricht dafür, daß Pabstthum am Rande der Berliner Abluffahne lag.

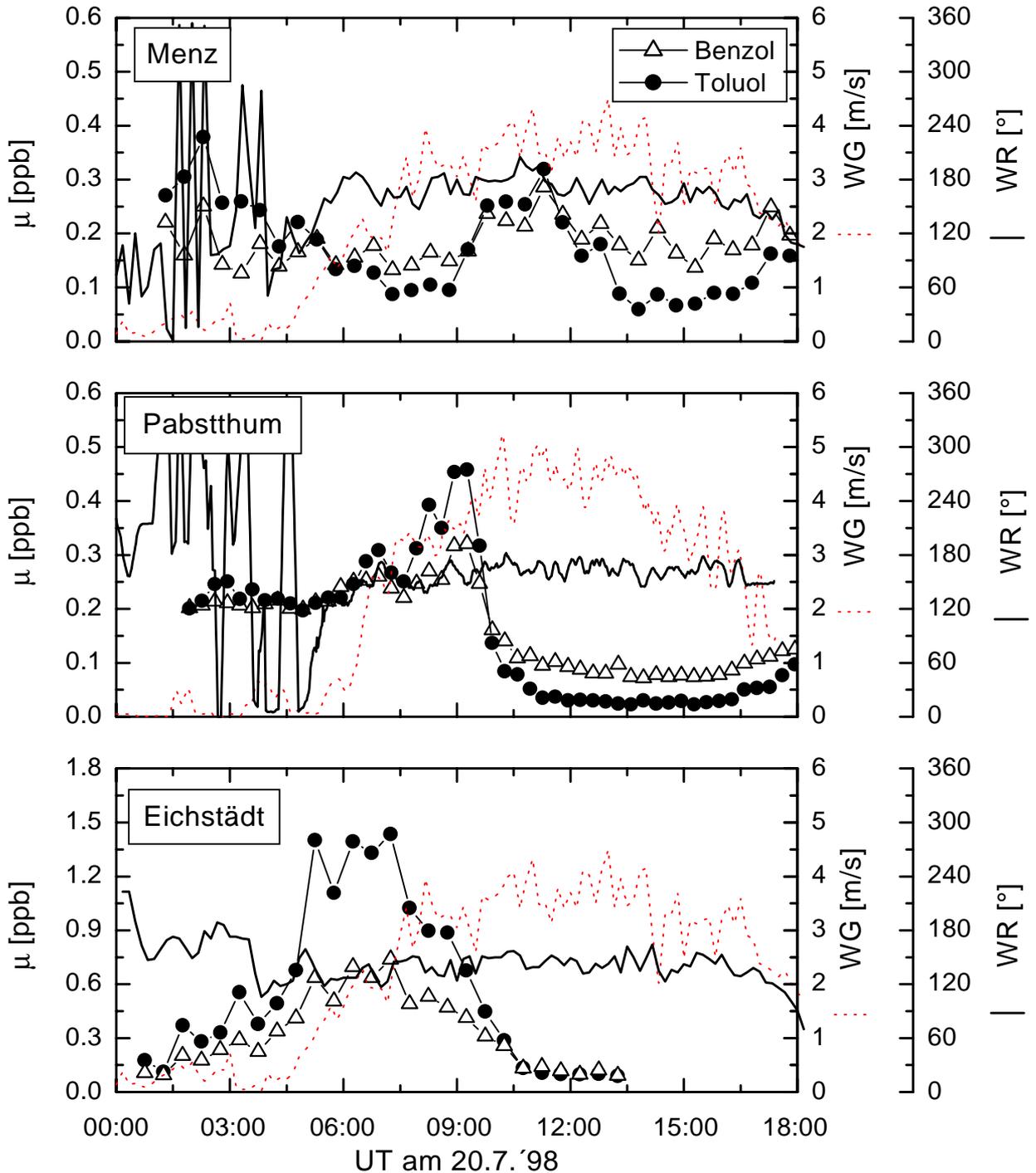


Abbildung 4-11: Tagesgänge von Benzol, Toluol sowie Windrichtung (WR, fette durchgezogene Linie) und Windgeschwindigkeit (WG, gepunktete Linie) am 20.7.'98 an den Stationen Eichstädt (unten), Pabstthum (Mitte) und Menz (oben). Die KW sind auf den linken Ordinaten dargestellt, WR und WG auf den rechten Ordinaten. Die Skalierung der linken Ordinaten im oberen und mittleren Bild ist von der Skalierung im unteren Bild verschieden. Die Abstände der KW-Datenpunkte betragen in Eichstädt und Menz 30 min, in Pabstthum 20 min.

## 4.2 Fluggestützte Messungen mit dem MetAir Motorsegler

Während BERLIOZ führte MetAir (Illnau, Schweiz) im Unterauftrag des ICG-2 fluggestützte Messung atmosphärischer Spurenstoffe durch. Die Meßergebnisse werden in diesem Abschnitt vorgestellt. Die Kohlenwasserstoffdaten werden in Kapitel 5 zur Abschätzung der OH-Konzentration in der Fahne verwendet und hier nicht näher diskutiert.

Die Messungen wurden mit einem eigenstartfähigen Motorsegler durchgeführt, an dessen Flügelunterseiten jeweils ein Behälter für verschiedene Meßinstrumente angebracht ist. In Tabelle 4-2 ist die Meßausrüstung des Motorseglers aufgelistet. Für die Messung der Stickoxide wurde ein von MetAir neu entwickeltes Meßgerät ( $\text{NO}_x\text{TO}_y$ ) auf Basis der Chemilumineszenz von Luminol mit  $\text{NO}_2$  eingesetzt. Das Gerät besitzt sechs Kanäle mit sechs Reaktionskammern zur Messung von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_x$  (über  $\text{CrO}_3$  Konverter),  $\text{NO}_y$  (über  $\text{Mo/CrO}_3$ -Konverter),  $\text{NO}_y - \text{HNO}_3$  (Nylon-Filter vor  $\text{Mo/CrO}_3$  Konverter),  $\text{O}_x$  (nach Zugabe von  $\text{NO}$  [Konrad, 1997]) und  $\text{NO}_x + \text{PAN}$  (thermischer Konverter). Die Qualitätssicherungsexperimente zeigten, daß die DQZ für die Messungen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{NO}_x$  erreicht wurden, bei den  $\text{NO}_y$ -Messungen hingegen nicht. Die gemessenen  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen lagen meistens unter den  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß  $\text{NO}_y$  im  $\text{Mo}$ -Konverter nur unvollständig konvertiert wurde.

Für die Messung von Kohlenwasserstoffen wurde ein leicht modifizierter Airmotec HC1010 eingesetzt. Der von MetAir verwendete HC1010 unterscheidet sich vom in dieser Arbeit charakterisierten Gerät im Prinzip nur durch die Trennsäule (BGB 2.5, 11 m x 0,2 mm ID x 1  $\mu\text{m}$  Film). Diese Säule wird auch in den neuen Airmotec HC2010 Geräten verwendet, allerdings mit einer Länge von 22,5 m. Um eine Zeitauflösung von 10 min zu erreichen, wurde ein steileres Temperaturprogramm angewendet und der Trägergasfluß durch eine Erhöhung des Säulenvordruckes während des Chromatogrammes geändert.

Die Trenneigenschaften des MetAir-GC sollten ähnlich wie beim HC2010 sein, da bei beiden GCs der gleiche Säulentyp verwendet wird. Die Trennleistung ist wegen der kürzeren Säule und der höheren Zeitauflösung aber schlechter als beim HC2010 und ist deshalb für die Kohlenwasserstoffe eher mit dem HC1010 zu vergleichen. Sicher mit oxigenierten Verbindungen überlagert sind beim MetAir-GC i-Butan (wahrscheinlich mit Acetaldehyd), Cyclopentan+2,3-Dimethylpentan (mit tert.-Butylmethylether) und 3-Methylpentan und 1-Hexen (wahrscheinlich mit Butanal oder Butanon). Die Kohlenwasserstoffe i-Octan, n-Heptan und n-Octan könnten wie beim HC1010 mit oxigenierten Verbindungen überlagert sein. Die Massenspektren lieferten hier keinen eindeutigen Beweis.

Der MetAir GC hat am 1. + 2. TFS-Ringversuch teilgenommen und die DQZ für die Genauigkeit größtenteils und für die Reproduzierbarkeit immer erfüllt. Die abschließende Harmonisierung erfolgte über den NCAR-BERLIOZ-Standard. Die Ergebnisse der Messungen zeigten, daß MetAir im Mittel  $12 \pm 2$  % unter der Angabe des NCAR's lag (Streuung  $\pm 5,5$  %). Zur Harmonisierung der MetAir Kohlenwasserstoff-Daten wurden alle von MetAir erzeugten Rohdaten entsprechend korrigiert. Der Außenluftvergleich im Parallelflug mit anderen Flugzeugen ist wegen unzureichender Qualität der Analysen der Kugelproben durch das ZAL Cottbus nicht aussagekräftig.

Tabelle 4-2: Instrumentierung an Bord des MetAir Motorseglers.

Meßgröße	Meßverfahren	Zeitauflösung	Betriebsregime	verantw. Gruppe	Bemerkungen	QS-Level
Position	GPS	2 s	Kont.	MA	TANS Vector	2
Lagewinkel	GPS	10 Hz	Kont.	MA	Phasenmessung 4 Ant.	2
P	Kapazitiv	10 Hz	Kont.	MA	5-Loch-Sonde	2
ZGND	Radar	1 Hz	Kont.	MA	Bis ca. 800 mGND	2
T	Thermoel.	10 Hz	Kont.	MA		2
Tp/RH	Taupunkt-Spiegel	4 s	Kont.	MA		2
3-D Wind	post-processing	10 Hz	Kont.	MA	Berechnung aus Daten 5-Loch und GPS	2
O <sub>3</sub>	UV-Abs.	4 s	Kont.	MA	Redundanz mit Ox	2
NO <sub>2</sub>	Chemilumineszenz	1 s	Kont.	MA	NO <sub>x</sub> TO <sub>y</sub> : 6 Kanal Luminol Gerät (Neuentwicklung)	2
NO <sub>x</sub>	CrO <sub>3</sub> /Chemilumineszenz	1 s	Kont.	MA	NO <sub>x</sub> TO <sub>y</sub> + CrO <sub>3</sub> Konverter	2
NO <sub>y</sub>	Mo/CrO <sub>3</sub> /Chemilumineszenz	1 s	Kont.	MA	NO <sub>x</sub> TO <sub>y</sub> + Mo+CrO <sub>3</sub> -Konverter	0
O <sub>x</sub>	Chemilumineszenz	1 s	Kont.	MA	NO <sub>x</sub> TO <sub>y</sub> + NO-Zugabe	2
PAN	Chemilumineszenz	1 s	Kont.	MA	NO <sub>x</sub> TO <sub>y</sub> + NO-Zugabe	2
O <sub>3</sub>	Eosin-Chemilum.	1 s	Kont.	MA	Entfällt, falls O <sub>x</sub> funktioniert	2
Aerosole	optisch	1 Hz	Kont.	MA	0,3 und 0,5 µm	*
CO <sub>2</sub>	IR-Abs.	10 Hz	Kont.	MA	Open path IRGA	*
H <sub>2</sub> O	IR-Absorpt.	10 Hz	Kont.	MA	Open path IRGA	2
VOC (C <sub>4</sub> ..C <sub>10</sub> )	AirmoVOC HC1010	10 min	Kont.	MA		2
HCHO	Fluoreszenz	10 s	Kont.	PSI	Noch nicht geklärt	*
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fluoreszenz	10 s	Kont.	PSI	Noch nicht geklärt	*

\*: Keine externe QS durchgeführt.

#### 4.2.1 Meßdaten

Ziel der Messungen war es, ein Quasi-Lagrange'sches Experiment durchzuführen, bei dem die zeitliche Entwicklung von Photooxidantien und O<sub>3</sub>-Vorläufern in der Abluftfahne verfolgt wird. Aus dem Abbau der Kohlenwasserstoffe sollte  $\overline{[OH]}$  nach der in Kapitel 2.3 beschriebenen Methode bestimmt werden.

Die Flugplanung für den MetAir Motorsegler wurde auf Basis eintägiger Windvorhersagen gemacht. Die Routen wurden so gewählt, daß quer zur vorherrschenden Hauptwindrichtung im Lee der Stadt zunächst stadtnah und 2-3 Stunden später in einer dem Windweg entsprechenden Entfernung Traversen geflogen wurden. Während der gesamten Kampagne wurden an fünf Tagen insgesamt sechs Flüge ausgeführt. Abbildung 4-12 zeigt die Flugrouten und Abbildung 4-13 den horizontalen Windvektor entlang der Route. Aus der Lage der Windvektoren ist zu erkennen, daß an allen Tagen Traversen quer zur vorherrschenden Hauptwindrichtung und in unterschiedlichen Entfernungen zur Stadt geflogen wurden. Um einen ersten Eindruck über die Lage der Abgasfahne und die wichtigsten atmosphärischen Spurenstoffe zu erhalten, sind die Meßdaten der Höhe, der  $\Sigma KW$ , des NO<sub>2</sub> und des O<sub>3</sub> entlang der Flugroute als dritte Größe eingefärbt. Die Abbildung 4-14 bis Abbildung 4-19 zeigen die Darstellungen der sechs Flüge. Bei der Betrachtung muß berücksichtigt werden, daß die Bilder nicht den Ist-Zustand der Atmosphäre zu einem bestimmten Zeitpunkt beschreiben. Vielmehr spiegelt jeder Datenpunkt die Zusammensetzung der Atmosphäre zu einem anderen Zeitpunkt wieder. Die Lage der Abgasfahne ist am besten am NO<sub>2</sub> zu erkennen. Der Ursprung der Fahne mit den höchsten NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen lag an allen Tagen erwartungsgemäß über Zentral-Berlin.

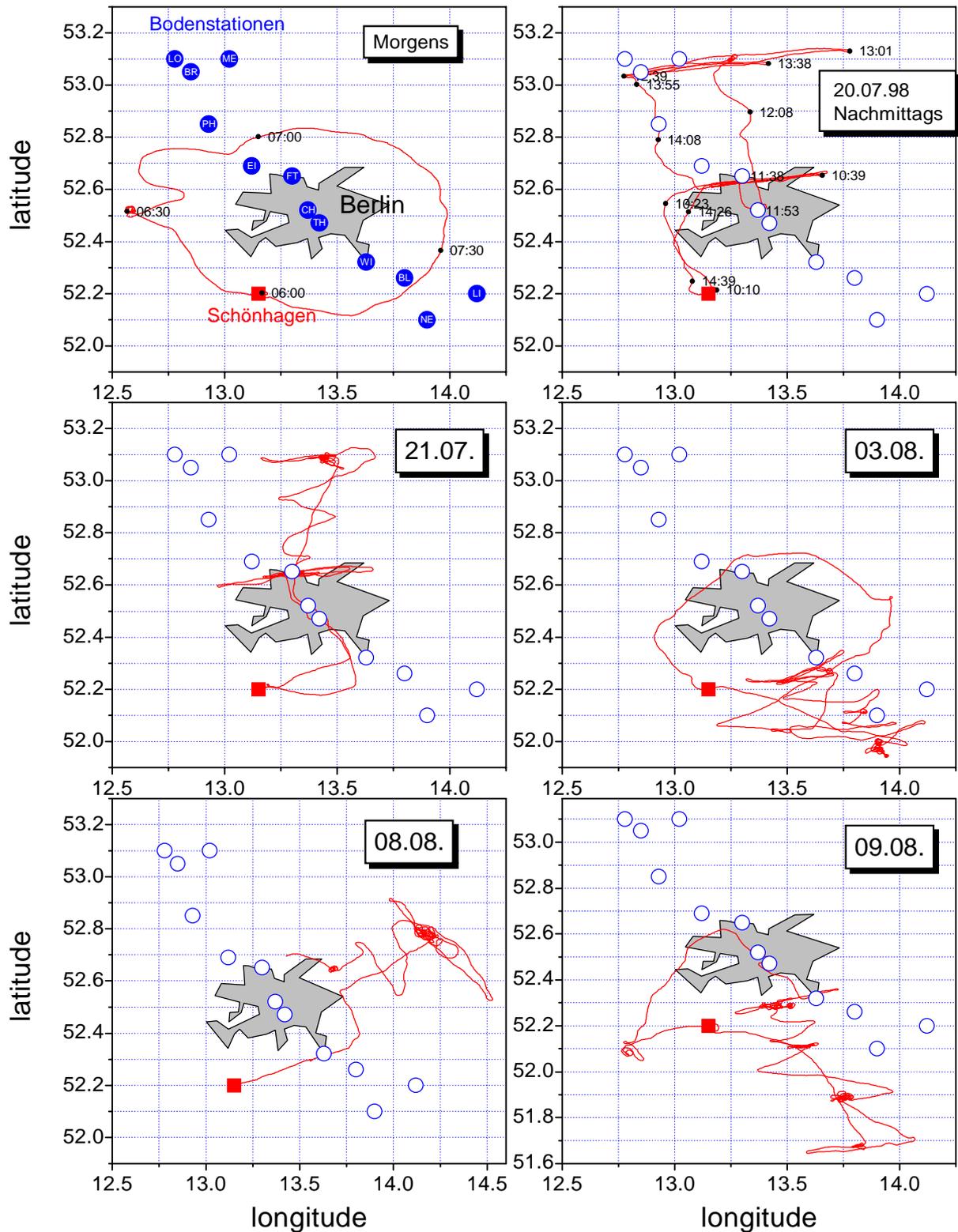


Abbildung 4-12: Flugrouten des MetAir Motorseglers während BERLIOZ. Die Bodenstationen sind als Kreise eingezeichnet (BR = Braunsberg, LO = Lotharhof, ME = Menz, PH = Pabstthum, EI = Eichstädt, FT = Frohnauer Turm, CH = Charité, TH = Tempelhof, WI = Wildau, BL = Blossin, LI = Lindenberg, NE = Neuendorf). Latitude = geographische Breite, longitude = geographische Länge.

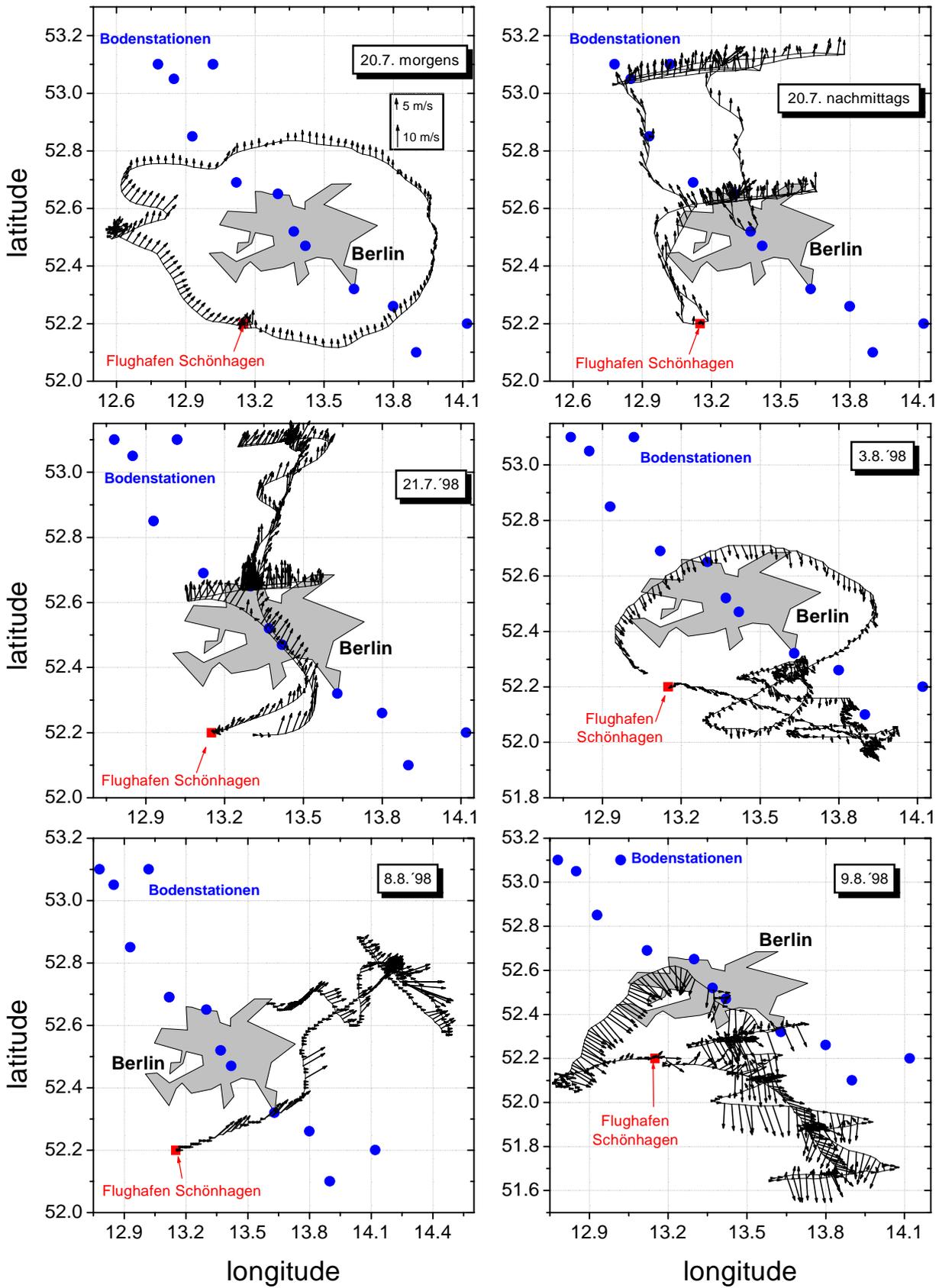


Abbildung 4-13: Horizontaler Windvektor entlang der Flugroute des Motorseglers für alle Flüge während BERLIOZ.

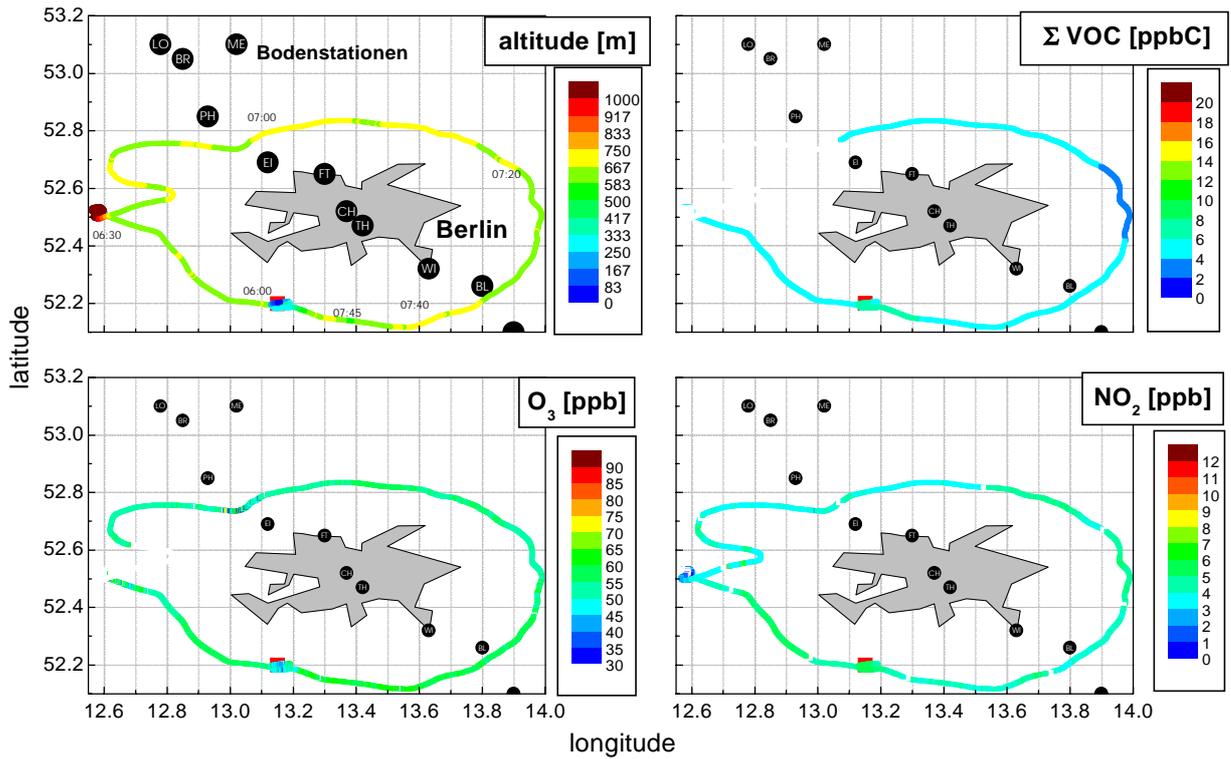


Abbildung 4-14: Höhe (Altitude),  $\Sigma$ VOC,  $O_x$  und  $NO_2$  (jeweilige Meßgröße eingefärbt) entlang des Flugweges am 20.7.98 morgens.

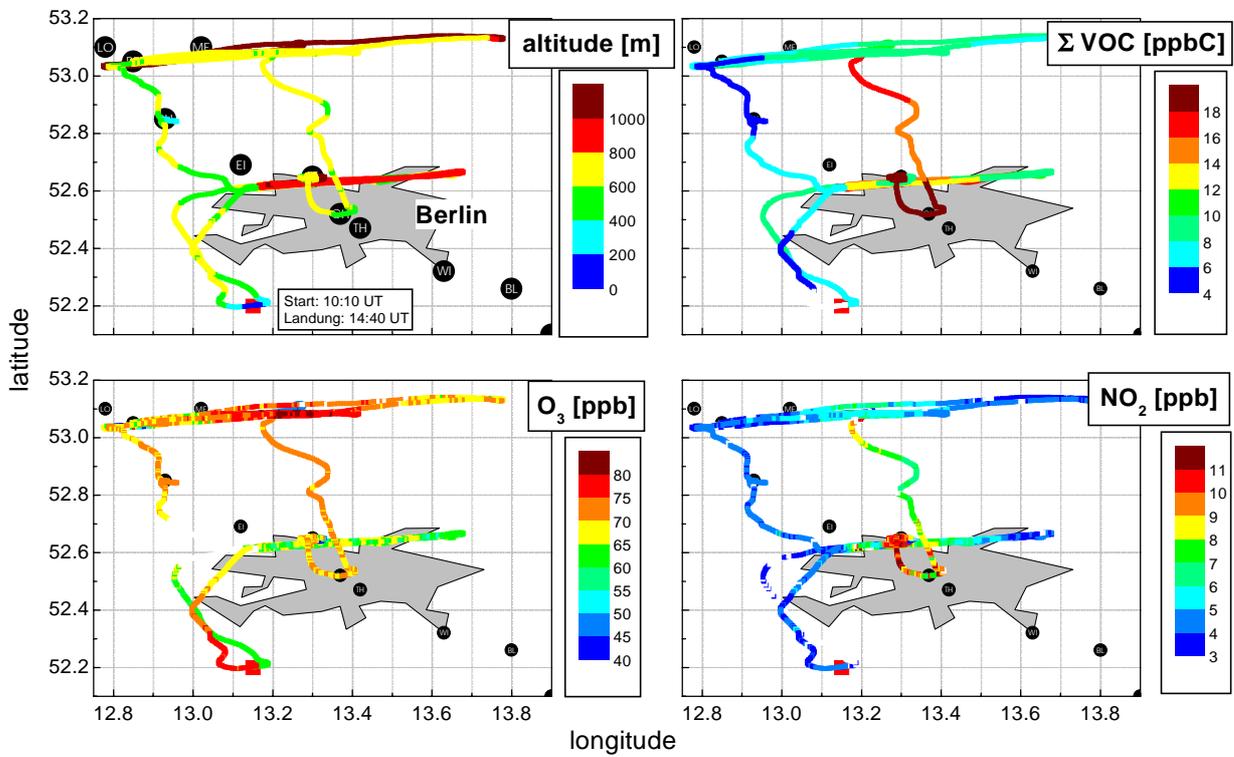


Abbildung 4-15: Wie Abbildung 4-14 für den 2. Flug am 20. 7. '98

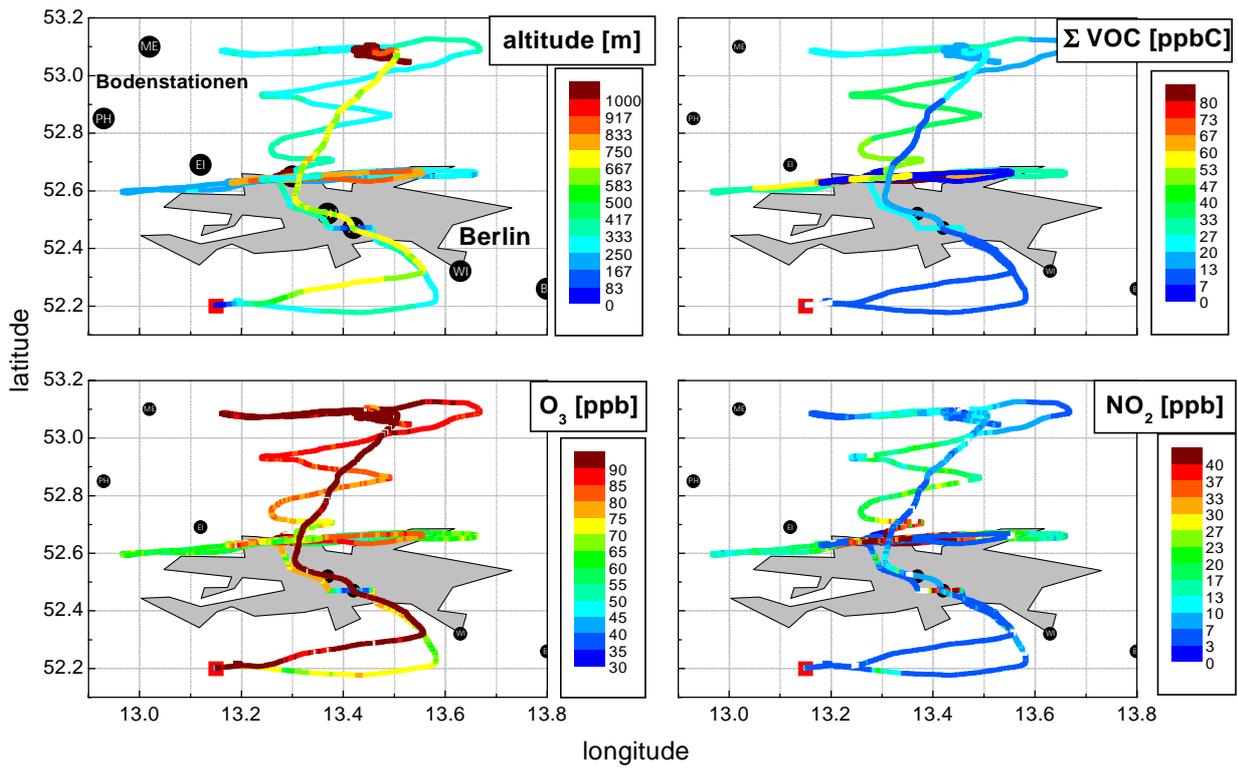


Abbildung 4-16: Wie Abbildung 4-14 für den 21. 7. '98.

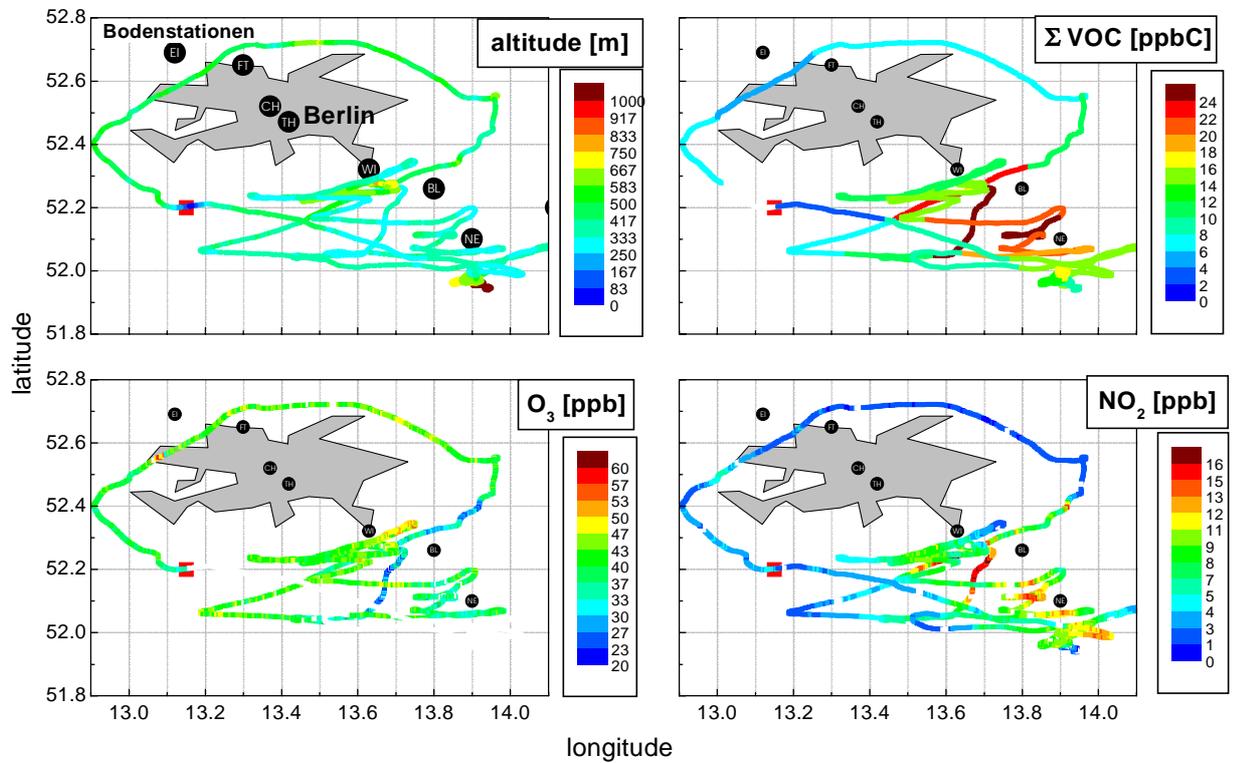


Abbildung 4-17: Wie Abbildung 4-14 für den 3. 8. '98.

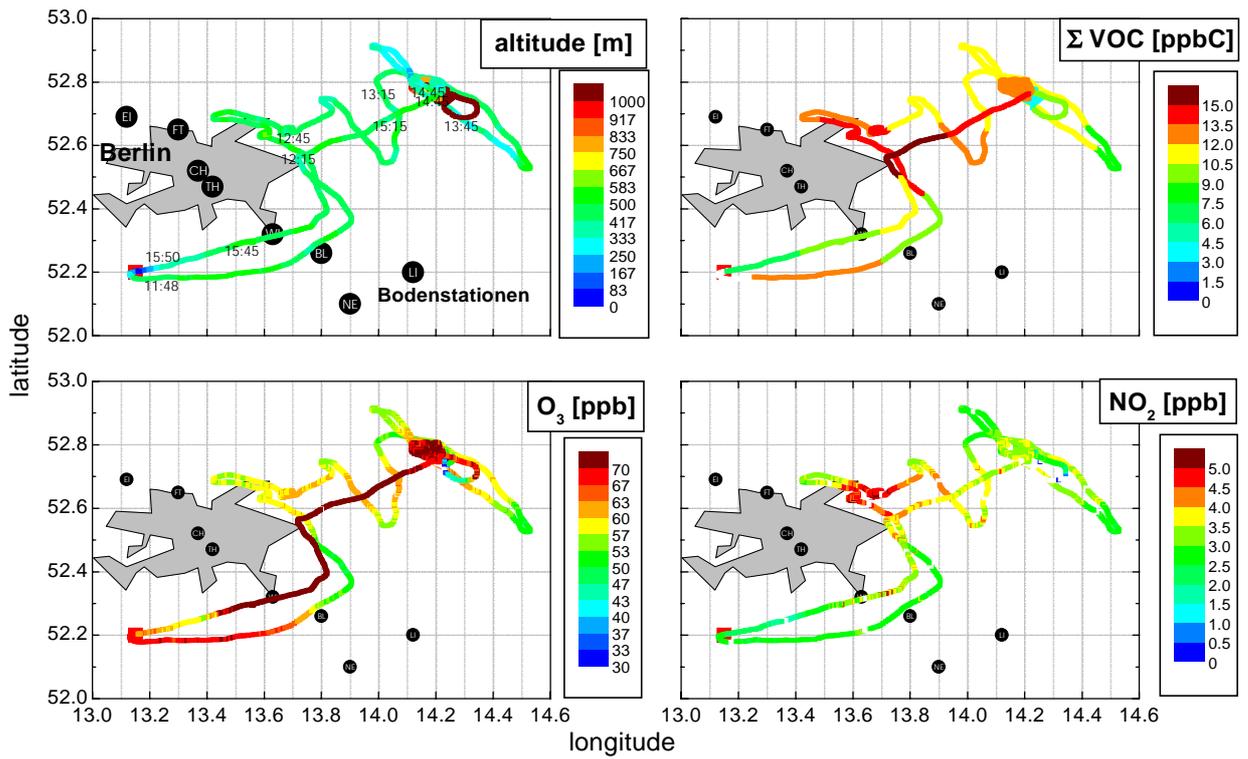


Abbildung 4-18: Wie Abbildung 4-14 für den 8. 8. '98.

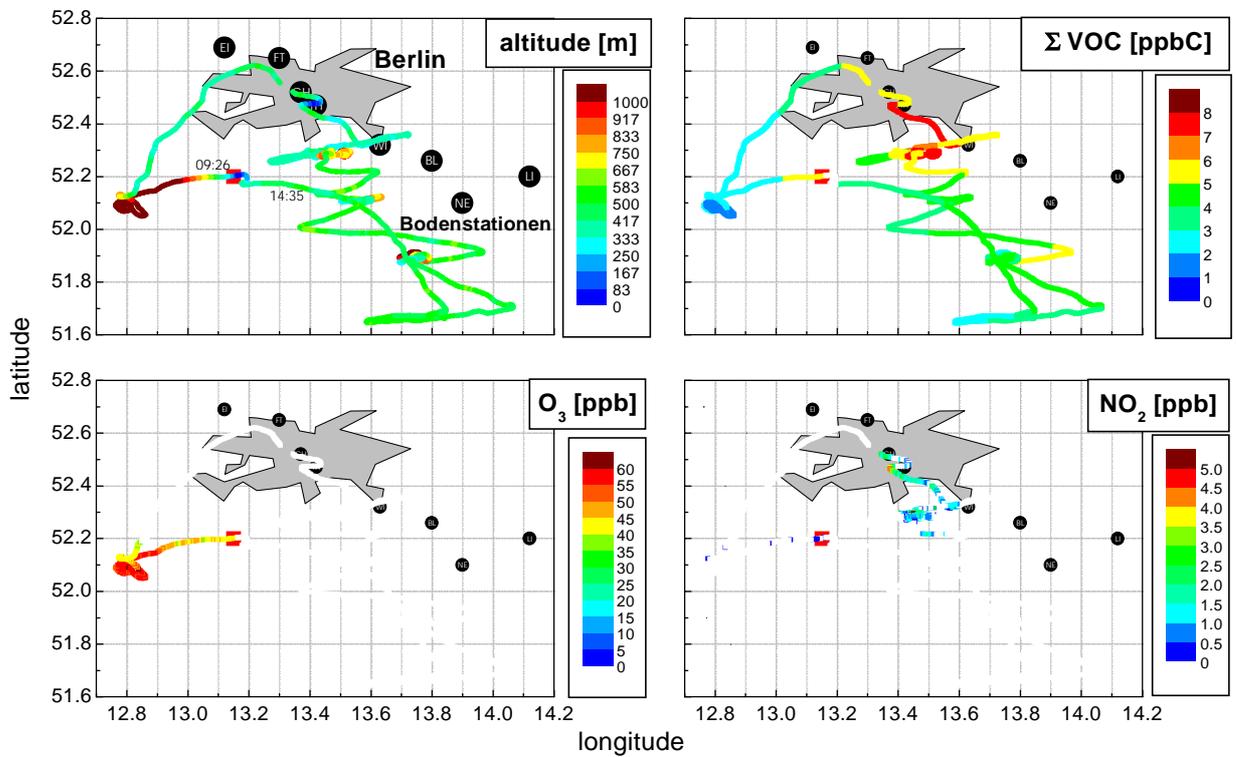


Abbildung 4-19: Wie Abbildung 4-14 für den 9. 8. '98.

Die Berliner Ablufftflamme wurde in Pabstthum nur am 20. + 21.7'98 bei Wind aus süd- bis süd-östlicher Richtung beobachtet. Daher werden hier auch nur die Flüge dieser beiden Tage vorgestellt.

### 20. 7. '98

Zur Charakterisierung des atmosphärischen Hintergrundes wurde Berlin zwischen 06 und 08 Uhr UT in einer Höhe von 500 – 700 m großräumig umflogen. Abbildung 4-14 zeigt, daß die Atmosphäre zu diesem Zeitpunkt in der Horizontalen relativ homogen durchmischt war. Die  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse lagen etwa bei 4 ppb, die  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse zwischen 60 ppb im Norden und ca. 65 ppb im Süden von Berlin. Aus Abbildung 4-13 ist zu entnehmen, daß der Wind zwischen Start (6 Uhr UT) und Landung (8 Uhr) von Süd-West auf Süd bis Süd-Ost gedreht hat.

In Abbildung 4-20 sind die  $\text{O}_3$ - und Temperaturprofile bei Start und Landung des Motorseglers dargestellt. Die Profile um 6 Uhr zeigen, daß bis in ca. 300 m Höhe eine stabile Inversionsschicht ausgebildet war. Die  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse unterhalb der Inversion lagen bei ca. 20 ppb und oberhalb der Inversion zwischen 50 – 60 ppb. Bei der Landung gegen 8 Uhr ist die Inversion bereits abgehoben und die  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse am Boden sind bis auf ~ 50 ppb  $\text{O}_3$  angestiegen.

Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit den Vertikalsondierungen des IVD [Glaser *et al.*, 2000] und den Bodenmessungen (~ 10 m Höhe) in Pabstthum. Zwischen 6 und 8 Uhr UT stieg das  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnis in 10 m Höhe von 20 auf 40 ppb an, vgl. Abbildung 4-4. Der Anstieg von ca. 10 ppb/h zu dieser frühen Tageszeit ist nicht auf photochemische Produktion von  $\text{O}_3$  zurückzuführen.

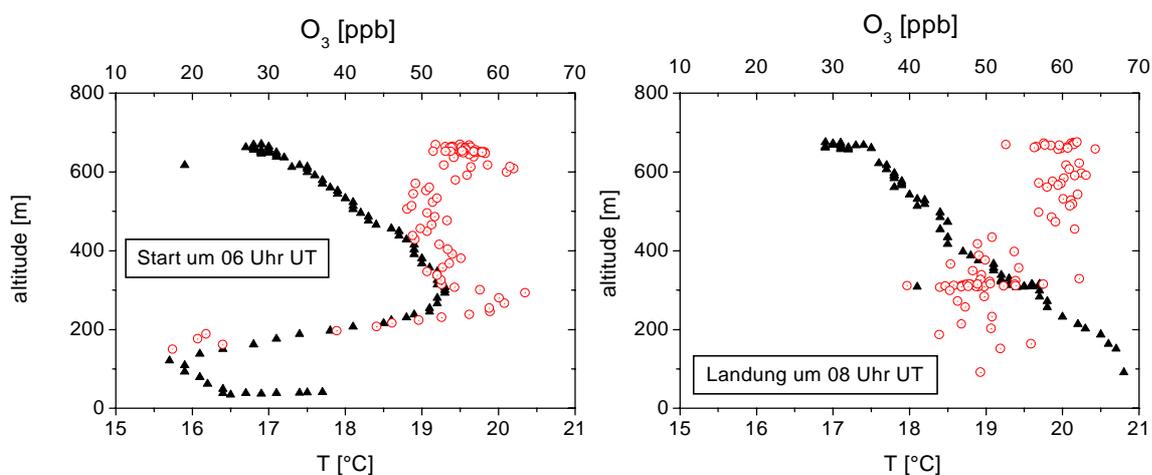


Abbildung 4-20: Temperatur (Dreiecke) - und  $\text{O}_3$ -Profile (Kreise) bei Start (links) und Landung (rechts) am 20. 7. '98 zwischen 06 – 08 Uhr UT.

Ab ca. 10 Uhr UT wurde das quasi Langrange'sche Experiment gestartet. Zunächst wurden am nördlichen Stadtrand von Berlin quer zur Hauptwindrichtung Traversen von West nach Ost in verschiedenen Höhen durchfliegen. Etwa 2-3 h später wurden Quertraversen in ca. 50 km Entfernung nördlich vom Berliner Stadtrand durchfliegen.

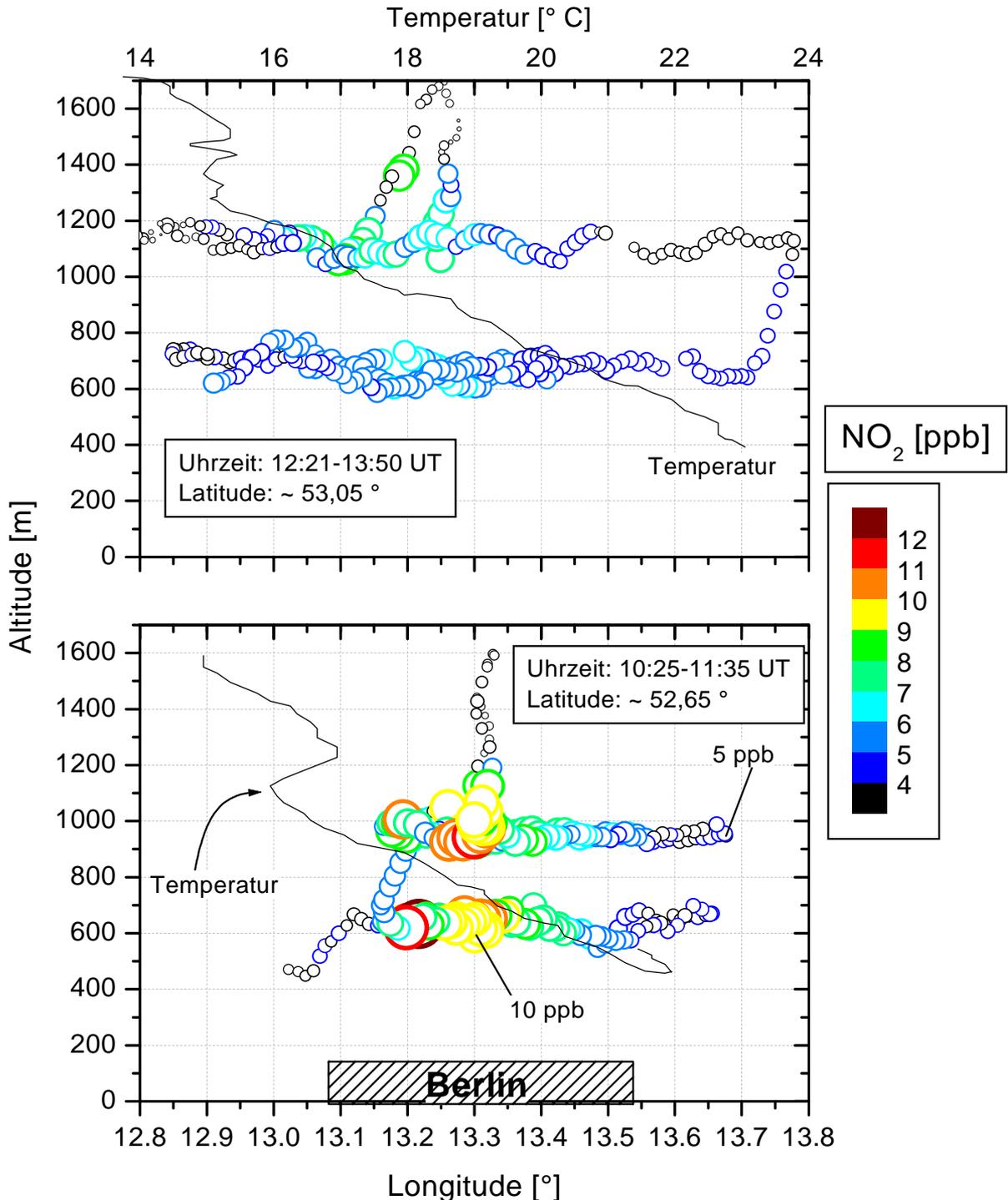


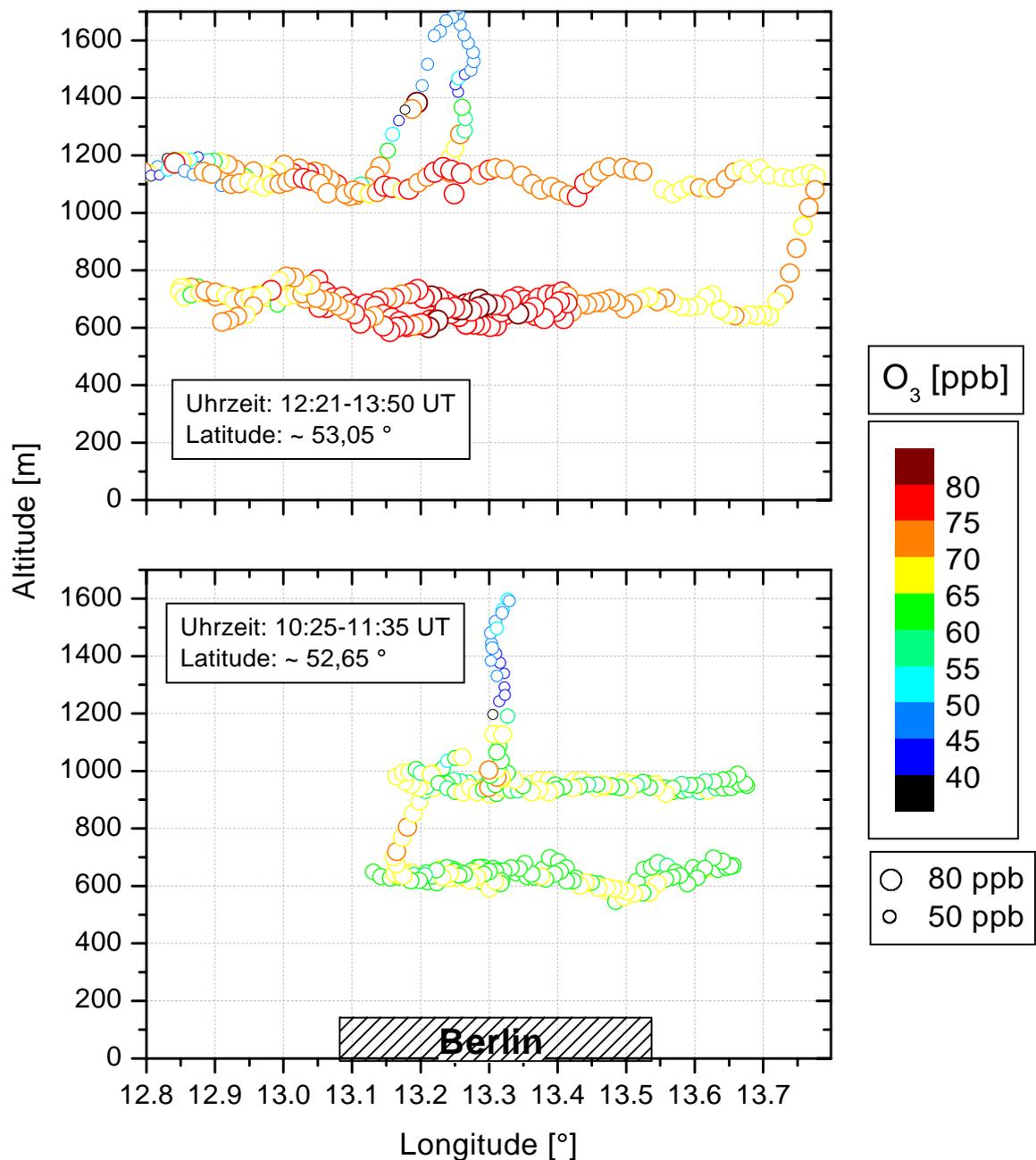
Abbildung 4-21: NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse am 20. 7. '98 entlang der Traversen durch die Fahne von Berlin. Unteres Bild: am nördlichen Rand von Berlin (auf Breite FT), oberes Bild: 50 km weiter nördlich (auf der Breite von Menz). Zusätzlich ist das Temperaturprofil (obere Abzisse) gezeigt. Die Höhe des NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses ist an der Größe der Datenpunkte und deren Farbe zu erkennen. Die Skalierungen sind in beiden Bildern gleich.

Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 zeigen jeweils zwei Querschnitte durch die Flugroute des MetAir Motorseglers bei Breitengraden von  $52,6^\circ$  (unteres Bild, Stadtrand von Berlin) und  $53,05^\circ$  (oberes Bild, 50 km nördlich). Die  $\text{NO}_2$ - und  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisse (Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22) sind als Funktion der Höhe und des Längengrades eingefärbt. Zusätzlich zur Farbe ist die Höhe der Mischungsverhältnisse an der Größe der Datenpunkte zu erkennen. Das untere Bild gibt die Meßdaten zwischen 10:25 und 11:35 wieder, das obere Bild die Daten zwischen 12:21 und 13:50. Die oberen und unteren Bilder in Abbildung 4-21 und Abbildung 4-22 sind jeweils gleich skaliert.

Der untere Teil von Abbildung 4-21 zeigt eine deutliche horizontale Struktur der  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse für die Traversen in 600 und 1000 m Höhe. Die höchsten  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnissen liegen mit  $\sim 10$  ppb erwartungsgemäß im Bereich des Stadtzentrums bei ca.  $13,2^\circ$  Ost. Von der Traverse in 1000 m Höhe ist aus dem Zentrum der Abgasfahne ein Höhenprofil geflogen worden. Der starke Gradient in den  $\text{NO}_2$ -Werten in ca. 1100 m Höhe fällt mit einer ausgeprägten Temperaturinversion zusammen. Es ist daher davon auszugehen, daß die Höhe der Mischungsschicht zu diesem Zeitpunkt bei etwa 1100 m lag.

Der obere Teil in Abbildung 4-21 läßt eine deutliche Konzentrationsabnahme von  $\text{NO}_2$  im Vergleich zu den Messungen in Stadtnähe erkennen. Nach wie vor zeigt sich aber sowohl in 600 als auch in 1000 m Höhe eine horizontale Struktur der  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse. Das Zentrum der Abgasfahne liegt bei  $\sim 13,15^\circ$  und somit etwas weiter westlicher als in Berlin. Dieser Befund deckt sich mit den Windmessungen, die eine mittlere Windrichtung von  $< 180^\circ$  ergaben. Die Höhenprofile von  $\text{NO}_2$  und der Temperatur zeigen, daß die Mischungsschichthöhe mit ca. 1400 m etwas höher lag als am Vormittag.

Der untere Teil von Abbildung 4-22 zeigt, daß  $\text{O}_3$  im Vergleich zum  $\text{NO}_2$  keine horizontale Struktur in Stadtnähe aufweist, sondern relativ homogen verteilt ist. Das obere Bild von Abbildung 4-22 läßt aber eine deutliche Zunahme und eine horizontale Struktur der  $\text{O}_3$ -Werte erkennen. Die höchsten Mischungsverhältnisse werden mit  $\sim 80$  ppb zwischen  $13,1$  und  $13,2^\circ$  in einer Flughöhe von ca. 650 m gefunden. Das entspricht einer Zunahme von  $\sim 15$  ppb. Dies spricht für die photochemische Produktion des  $\text{O}_3$ , zumal auch die morgendlichen Hintergrundwerte von  $\text{O}_3$  niedriger waren als die Werte in der Abgasfahne und die Zunahme nicht durch Transport von oben erklärt werden kann. Im Vergleich zu den  $\text{O}_3$ -Hintergrundwerten beträgt die Zunahme sogar 20 - 25 ppb. Bei der Betrachtung der Differenz im  $\text{O}_3$  muß allerdings der Unterschied der  $\text{NO}_2$ -Werte berücksichtigt werden ( $\text{O}_x$ -Prinzip, siehe Theorie). Die Zunahme der konservativeren Größe  $\text{O}_x$  beträgt in der Fahne immer noch ca. 10 - 12 ppb innerhalb von 2,5 h.

Abbildung 4-22: Analog zu Abbildung 4-21 für O<sub>3</sub>.21. 7. '98

Am 21.07.'98 wurde eine ähnliche Flugroute wie tags zuvor geplant und geflogen, da an diesem Tag zunächst ähnliche meteorologische Bedingungen vorlagen. Das Quasi-Lagrange'sche Experiment wurde allerdings früher am Tage durchgeführt (zwischen 07 – 10 Uhr UT), da die Annäherung einer Kaltfront gegen Mittag prognostiziert war. Auf eine Charakterisierung des Hintergrundes wie am 20.7.'98 mußte aus zeitlichen Gründen verzichtet werden. Die Abbildung 4-23 bis Abbildung 4-25 zeigen jeweils die Mischungsverhältnisse

von  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  und  $\text{O}_x$  entlang der Traversen am 21.7. bei Breitengraden von  $\sim 52,65^\circ$  (jeweils untere Bilder) und  $53,05^\circ$  für die stadtnahen und stadtfernen Quertraversen im Lee von Berlin. Die unteren Bilder in den Abbildungen geben jeweils die Daten zwischen 07:35 – 09:27 Uhr UT und die oberen Bilder die Daten zwischen 10:10 – 11:19 Uhr UT wieder.

Abbildung 4-23 zeigt die  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse der Traversen durch die Abluftfahne. In 250 m Höhe sieht man bei den stadtnahen Messungen ein ausgeprägtes Maximum von 50 – 60 ppb  $\text{NO}_2$  im Bereich des Zentrums von Berlin bei  $\sim 13,3^\circ$  Ost. Oberhalb von 250 m nimmt das  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis rasch auf Werte von ca. 4 ppb ab. Der starke Gradient bei etwa 400 m Höhe fällt mit einer ausgeprägten Temperaturinversion zusammen. Die Höhe der gut durchmischten Schicht ist etwa 3 mal niedriger als am Vortag. Dies erklärt auch die wesentlich höheren  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse am 21. 7. '98.

Etwa 2 h später bei der 50 km entfernten Messung (oberes Bild in Abbildung 4-23) hat das  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis im Zentrum der Abgasfahne auf Werte von  $\sim 15$  ppb abgenommen. Nach wie vor ist eine ausgeprägte Struktur im  $\text{NO}_2$  in der Horizontalen zu erkennen. Das Zentrum der Fahne liegt bei einem Längengrad von etwa  $13,45^\circ$ . Das ist etwas weiter östlich als bei den stadtnahen Traversen und deckt sich mit den Windmessungen, die eine mittlere Windrichtung von ca.  $185 \pm 20^\circ$  ergaben.

Für  $\text{O}_3$  zeigen die stadtnahen Messungen in 250 m Höhe ein Minimum im Zentrum der Abgasfahne bei  $\sim 13,2$ - $13,4^\circ$  von etwa 50 ppb (Abbildung 4-24, unterer Teil). Am Rand der Fahne beträgt das  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnis ca. 60 - 65 ppb. Der Konzentrationsverlauf von  $\text{O}_x$  (Abbildung 4-25) verhält sich komplementär zum  $\text{O}_3$ : Die höchsten Werte von  $\sim 96$  ppb  $\text{O}_x$  liegen in der Mitte der Fahne und die niedrigsten Werte am Rande mit etwa 80 ppb. Das ist anders als am 20.7., wo eine sehr homogene horizontale Verteilung von  $\text{O}_x$  bei der stadtnahen Messung festgestellt wurde. Zusätzlich werden im Laufe des Transportes ins Umland am 21.7. etwa weitere 10 ppb  $\text{O}_x$  in der Abluftfahne innerhalb von 2-3 h gebildet.

Geht man, wie am Morgen des 20. 7. '98 beobachtet, davon aus, daß zunächst eine homogene Verteilung von  $\text{O}_x$  in der Atmosphäre vorlag, kann die Differenz zwischen Mitte und Rand der Fahne nur durch direkte Quellen von  $\text{O}_x$  über dem Zentrum von Berlin erklärt werden. Unter der Annahme, daß die stadtnahe Messung nahe an den Quellen erfolgte und es sich um relativ frische Emissionen handelt und bei den sehr hohen Stickoxidkonzentrationen und der frühen Tageszeit nur eine vernachlässigbare chemische  $\text{O}_x$ -Produktion nach der Emission stattgefunden hat, kann der maximale  $\text{NO}_2$ -Anteil an den  $\text{NO}_x$ -Emissionen der Stadt abgeschätzt werden. Setzt man die Erhöhung des  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnis von  $\sim 15$  ppb im Zentrum der Fahne in Beziehung zum  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis von  $\sim 55$  ppb, so ergibt sich

eine obere Grenze von ca. 25 % für den Anteil von  $\text{NO}_2$  an den  $\text{NO}_x$ -Emissionen der Stadt Berlin. Aus den Ergebnissen des EVA Experimentes wurde der Anteil von  $\text{NO}_2$  an  $\text{NO}_x$ -Emissionen für die Stadt Augsburg ähnlich hoch auf ca.  $20 \pm 5$  % abgeschätzt (D. Klemp, persönliche Mitteilung, 2000). Dieses Verhältnis ist wesentlich höher als in derzeitigen gültigen Emissionskatastern angenommen wird.

Die Abluffahne von Berlin wurde am 20. + 21. 7. '98 durch die MetAir AG in mehreren, zeitlich zueinander passenden Abständen von der Stadt vermessen. An beiden Tagen geben vor allem die  $\text{NO}_2$ -Daten die horizontale Ausdehnung der Abluffahne sehr gut wieder. Die Mischungsverhältnisse der Stickoxide sind am 21. 7. '98 über dem nördlichen Stadtrand von Berlin ~ 5 mal höher als am 20. 7. '98. Dies ist zum größten Teil auf eine niedrigere Mischungsschichthöhe zurückzuführen, bedingt durch den früheren Meßzeitpunkt.

An beiden Tagen wurde eine Zunahme der  $\text{O}_x$ -Konzentrationen von ~ 10 ppb innerhalb von 2 – 3 h in der Abluffahne beobachtet. Da die Hintergrundkonzentrationen von  $\text{O}_x$  niedriger waren als in der Abluffahne, kann die Zunahme auf photochemische  $\text{O}_3$ -Produktion zurückgeführt werden.

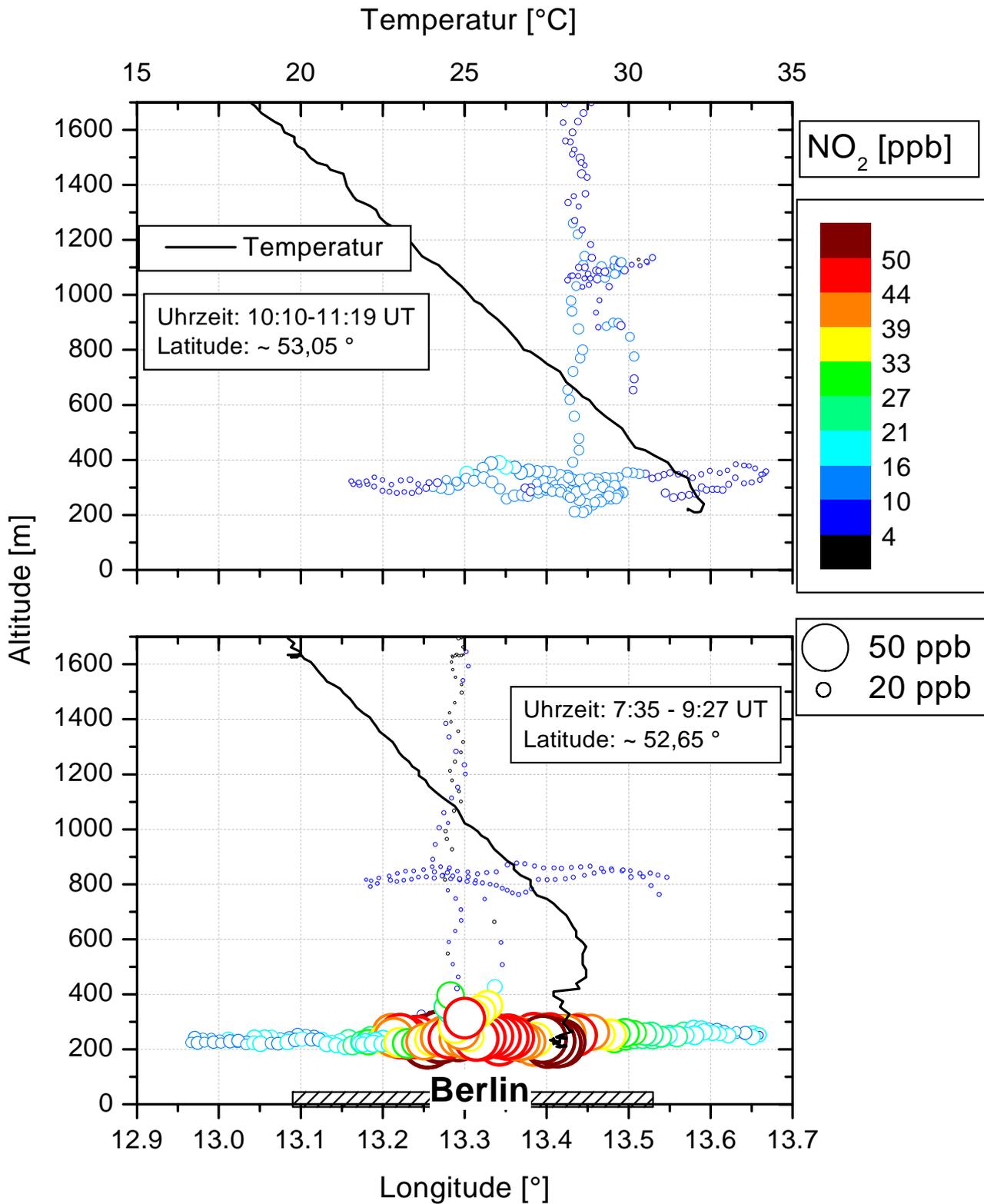


Abbildung 4-23: Wie Abbildung 4-21 für den 21.7.'98.

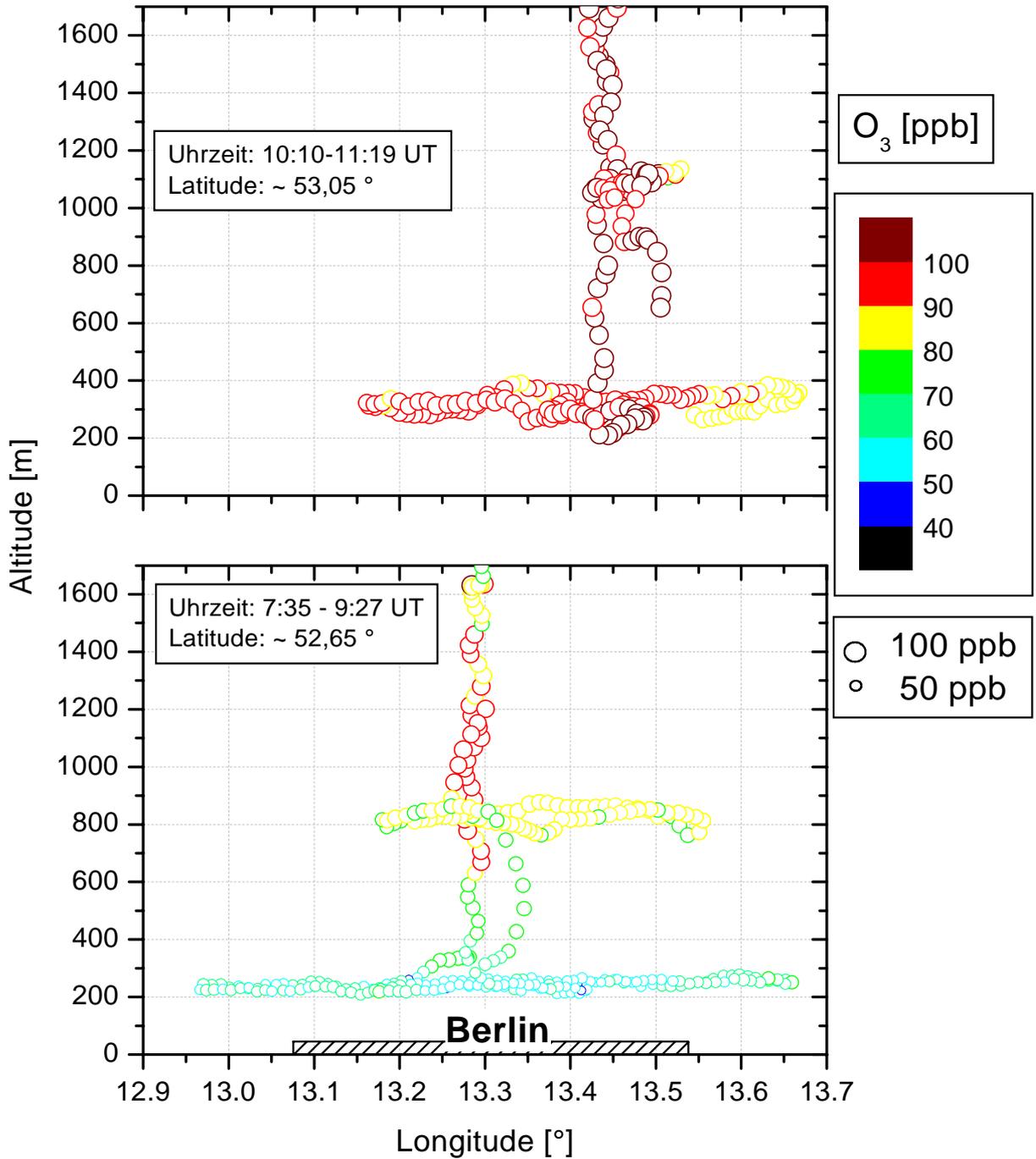


Abbildung 4-24: Wie Abbildung 4-22 für den 21.7.'98.

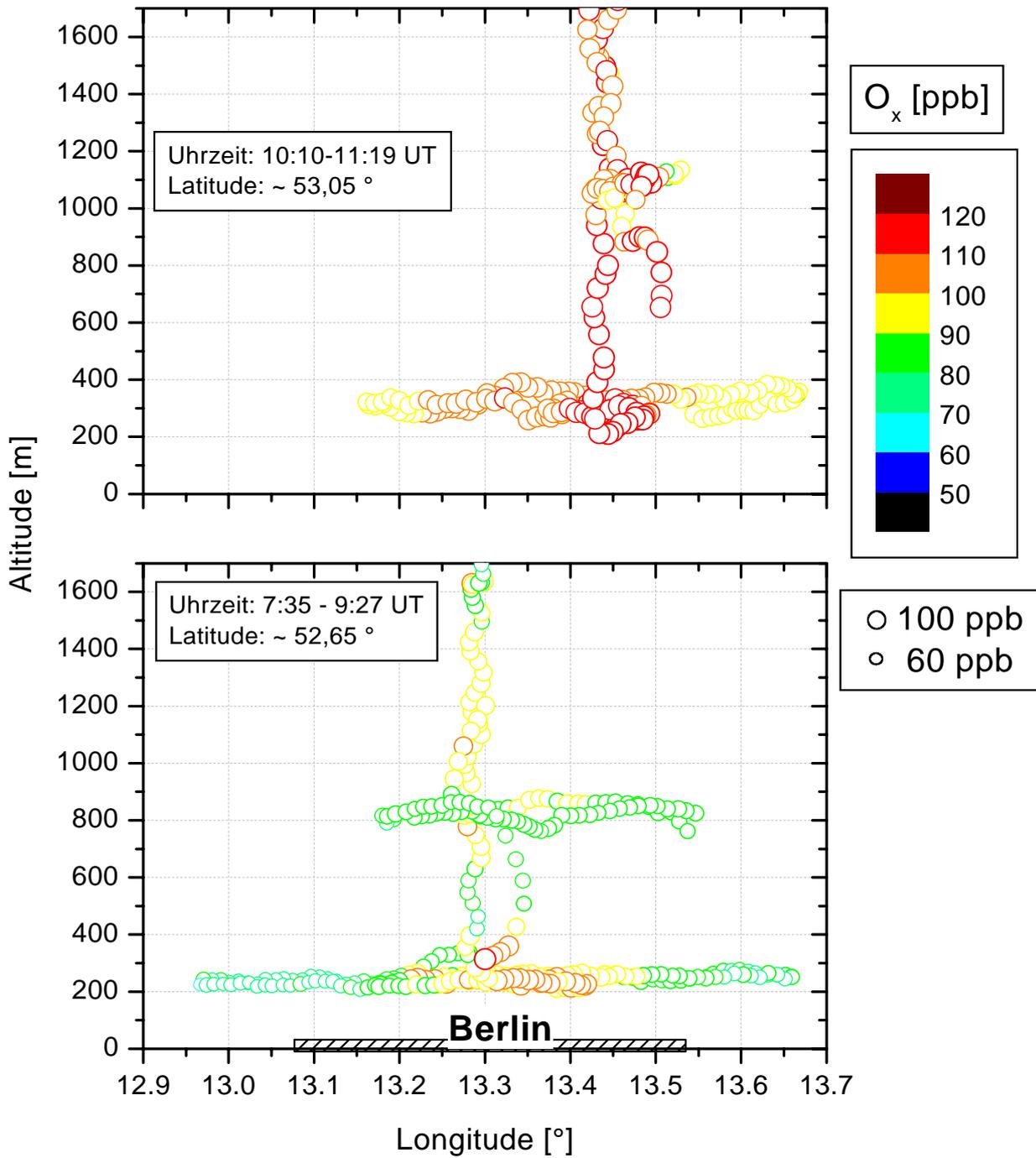


Abbildung 4-25: Wie Abbildung 4-24, aber für O<sub>x</sub>.

## 5 Diskussion

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben, läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen aus dem Abbau reaktiver Kohlenwasserstoffe die in der Abluftfahne vorliegende OH-Konzentration abschätzen. Dazu müssen die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe in einem Luftpaket mindestens zweimal erfaßt werden. Für die Transformation in ein Lagrange'sches Koordinatensystem gemäß Gl 2-10 ist es notwendig, daß die beiden KW-Proben auf dem 3-dimensionalen Transportvektor der Luftmassen liegen und im richtigen zeitlichen Abstand genommen worden sind. In SLOPE96 wurde dies durch folgende Maßnahmen erreicht [Volz-Thomas und Kolahgar, 2000], [Volz-Thomas et al., 2000]:

- Das Experiment wurde in einem Tal mit geführter Strömung durchgeführt. Das bedeutet, daß der Transportweg der Luftmassen durch Orographie und Inversion vorgegeben war.
- Die KW-Messung erfolgte kontinuierlich am Boden. Die Transportzeit wurde durch Markierung der einströmenden Luft mit SF<sub>6</sub> unabhängig bestimmt.

Aufgrund der Orographie des Meßgebietes (praktisch ebenes Gelände) muß in BERLIOZ der Transportvektor  $\vec{u}$  aus den Wind- und Spurengasmessungen selbst bestimmt werden. Die Transportzeit ergibt sich aus:

$$\text{Gl 5-1 } \Delta t_u = s/\vec{u} \quad \text{mit } s = \text{Transportweg}$$

Zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  muß die stadtnahe Probe in der Abluftfahne liegen. Da man die Konzentration aus dem logarithmischen Konzentrationsverhältnis ableitet, spielt die Güte der Kohlenwasserstoffmessung eine wichtige Rolle für die Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$ . Es können für die Analyse nur Kohlenwasserstoffe verwendet werden, die eindeutig (keine Koelution mit unbekanntem Verbindungen) und mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Bei KW-Peaks, die nicht basisliniengetrennt sind, ist der Integrationsfehler (Kapitel 3.5.3) in der Regel zu groß für die Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$ .

Im Folgenden wird die indirekte OH-Bestimmung anhand der Flugzeugmessungen der Met-Air AG und den bodengebundenen Messungen an den Stationen Eichstädt, Pabstthum und Menz durchgeführt.

## 5.1 Bestimmung von $\overline{[OH]}$ aus den Flugzeugmessungen der MetAir

In Tabelle 5-1 sind alle mit dem HC1010 der MetAir erfaßten Kohlenwasserstoffe aufgelistet. Von den insgesamt 39 erfaßten KW-Peaks erfüllen nur 17 die notwendigen Bedingungen für die OH-Abschätzung. Die übrigen KW-Peaks koeluiieren mit oxigenierten oder nicht identifizierten Substanzen, bzw. sind nicht genügend gut getrennt. Alkene sind wegen möglicher biogener Quellen [Klemp *et al.*, 1997] und des zusätzlichen Abbauweges über Ozonolyse grundsätzlich ungeeignet.

Tabelle 5-1: Von MetAir gemessene Kohlenwasserstoffe mit Geschwindigkeitskonstanten und Einschätzung der Verwendbarkeit der Kohlenwasserstoffe zur OH-Bestimmung.

Kohlenwasserstoffe	Verwendbarkeit für OH-Bestimmung	Kommentar	$K_{OH}$ (298 K) [ $10^{12} \text{ cm}^3 /$ (Moleküle · s)]
i-Butan	-	Koelution mit Acetaldehyd	2,2 *
n-Butan	+		2,4 *
tr-Buten	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
cis-Buten	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
i-Pentan	+		3,7 *
n-Pentan	+	Koelution mit 2-Me-1-Penten	4,0 *
Isopren+tr-2-Penten	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
Cis-2-Penten	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
2-Methyl-2-buten	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
2,2-Dimethylbutan	+		2,3 *
Cyclopentan+23-DMB	-	Koelution mit Methyl-tert.-butylether	5,4 *
2-Methylpentan	+		5,4 *
3-Methylpentan	-	Koelution mit Butanal/Butanon	5,4 *
n-Hexan	+		5,5 *
MeCp + 24-DMP	+		6,4 *
Benzol	+		1,2 #
Cyclohexan	-	Nur angetrennt, Integration in AL zu unsicher	7,2 *
2-MeHexan+ 23-DMP	-	Koelution mit Butanol wahrscheinlich	5,5 ⊗
3-Methylhexan	+		5,1 ⊗
i-Octan	-	Koelution möglich	3,6 *
n-Heptan	-	Koelution möglich	7,0 *
Methylcyclohexan	+		10,4 *
Toluol	+		5,96 #
2+4-Methylheptan	+		8,3 ⊗
3-Methylheptan	-	Koelution möglich	8,6 ⊗
n-Octan	-	Koelution möglich	8,7*
Ethylbenzol	+		7,1 #
m-/p-Xylol	+		23,6 / 14,3 #
o-Xylol	+		13,7 #
Nonan	+		10,5 *

i-Propylbenzol	-	Koelution mit Terpen	6,6 <sup>#</sup>
$\alpha$ -Pinen	-	Abbau über Ozon möglich, biogene Quellen	
n-Propylbenzol	-	Koelution mit Terpen (Camphen)	5,7 <sup>#</sup>
m-/p-EthToluol	-	Koelution mit unbekannter Substanz	17,1 / 11,4 <sup>#</sup>
1,3,5-Trimethylbenzol	-	Nur angetrennt, Integration in AL zu unsicher	
o-Ethyltoluol	-	Koelution mit Terpen	12,0 <sup>#</sup>
1,2,4-Trimethylbenzol	-	Nur angetrennt, Integration in AL zu unsicher	
1,2,3-Trimethylbenzol	-	Nur angetrennt, Integration in AL zu unsicher	
Decan	-	Nur angetrennt, Integration in AL zu unsicher	

\* [Atkinson, 1997], <sup>#</sup> [Atkinson, 1994], <sup>⊗</sup> abgeschätzt nach [Atkinson, 1985] und [Kwok und Atkinson, 1995]. AL = Außenluft.

### 20.7. '98

In Abbildung 5-1 ist die Lage aller horizontalen Windvektoren gezeigt, die zwischen 10:18 und 13:47 in 500 – 700 m Höhe gemessen wurden. Der mittlere Windvektor hat eine Richtung von  $169 \pm 13^\circ$  ( $1 \sigma$ ) und eine Geschwindigkeit von  $5,5 \pm 1$  m/s. Bei genauerer Betrachtung ist eine leichte Winddrehung zwischen dem Zeitintervall der ersten und zweiten Traverse zu sehen. Die mittleren Windvektoren der beiden Traversen haben die Richtung  $163 \pm 11^\circ$  und  $182 \pm 11^\circ$ . Daraus ergibt sich die in Abbildung 5-1 eingezeichnete Trajektorie.

In Abbildung 5-2 sind die KW-Proben als Funktion des Längengrades für die stadtnahen (unteres Bild) und die 50 km entfernten (oberes Bild) Quertraversen eingezeichnet. Zusätzlich ist auch das NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis als Funktion des Längengrades aufgetragen. Die horizontale Struktur der NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse ist für die stadtnahen und stadtfernen Traversen sehr ähnlich. Die höchsten NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse liegen bei der in 50 km von Berlin entfernten Traverse in guter Übereinstimmung zum aus Abbildung 5-1 abgeleiteten Transportweg etwas westlicher als in der stadtnahen Messung.

Die zeitlich und räumlich am besten zueinander passenden KW-Proben sind in Tabelle 5-2 zusammengestellt. Aufgeführt sind die Abweichung zwischen der Zeitdifferenz der Probenahme  $\Delta t_p$  und der aus dem Transportvektor abgeleiteten Zeitdifferenz  $\Delta t_u$ , der mittlere Winkel des Transportvektors ( $\alpha_u$ ) und der Winkel zwischen den Proben ( $\alpha_p$ ), sowie die Höhendifferenz  $\Delta z$  zwischen den beiden Proben. Aus Abbildung 5-2 ist zu entnehmen, daß die räumliche Übereinstimmung der Proben zwar gut, aber nicht immer ideal ist. Während Probe B aus der Mitte der Abgasfahne genommen wurde, überdeckt Probe E neben dem Zentrum auch den Rand der Fahne. Das gleiche gilt auch für die Kombinationen D  $\rightarrow$  G bzw. D  $\rightarrow$  H. Die Probenahme bei D erfolgte im Gegensatz zu G und H nicht nur im Zentrum der Fahne, sondern überdeckte auch den Rand. Räumlich passen die Kombinationen B  $\rightarrow$  H am besten

zueinander. Diese Kombination stimmt aber in der Zeit nicht mit dem Transportvektor überein ( $\Delta t_p - \Delta t_u = 28$  min).

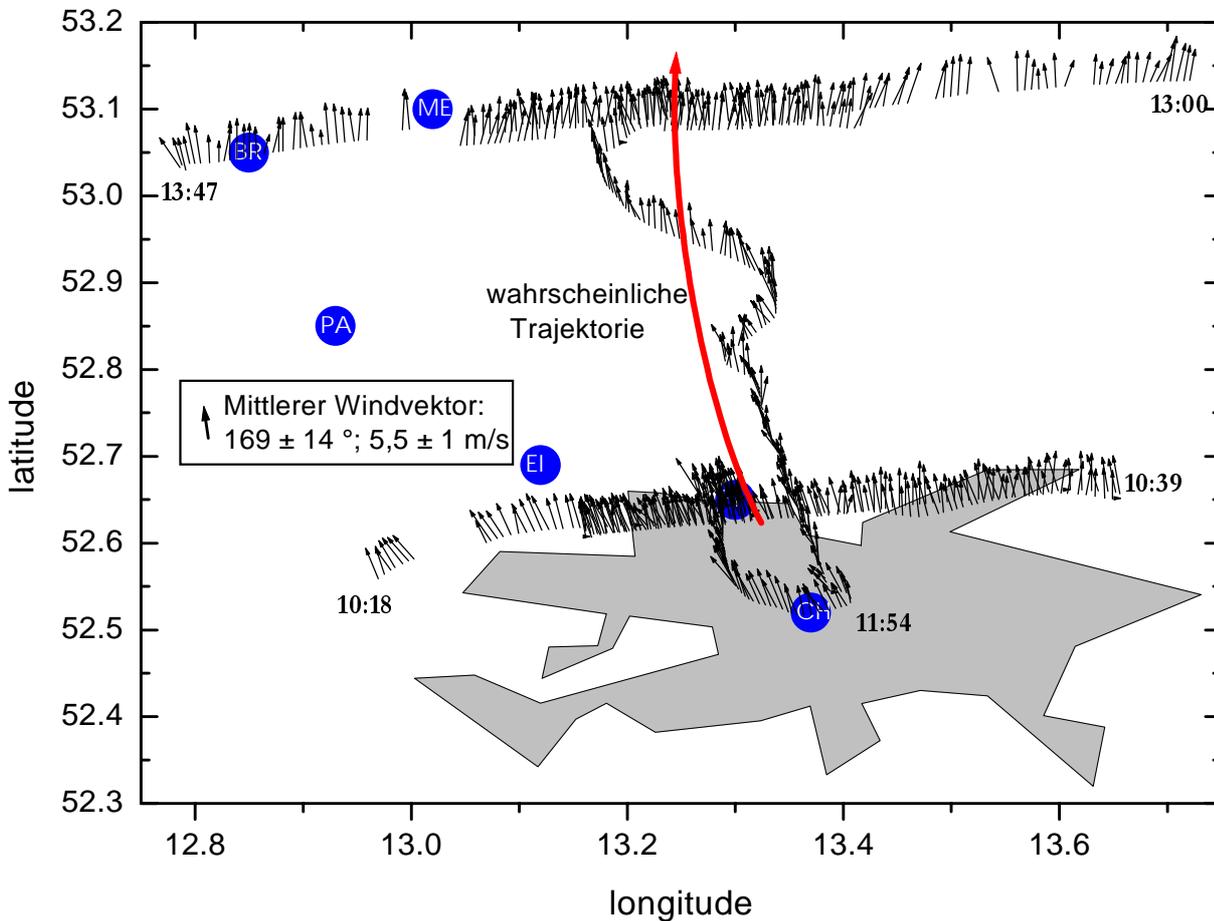


Abbildung 5-1: Lage aller an Bord des Motorseglers gemessenen horizontalen Windvektoren am 20.7.98 in 500 – 700 m Höhe zwischen 10:18 und 13:47.

Tabelle 5-2: Potentiell geeignete Kombinationen der MetAir KW-Proben zur Bestimmung von  $[OH]$  am 20.7.98.

Proben	$t_1$	$t_2$	$(\Delta t_p - \Delta t_u)$	$\alpha_p [^\circ]$	$\alpha_u [^\circ]$	$\alpha_p - \alpha_u [^\circ]$	$\Delta z [m]$
B → E	10:28	13:08	+ 8	177	$169 \pm 13$	+ 8	34
D → G	10:48	13:28	+ 8	174	$169 \pm 13$	+ 5	42
D → H	10:48	13:38	+ 13	177	$169 \pm 13$	+ 8	24
B → H	10:28	13:38	+ 28	169	$169 \pm 13$	0	24

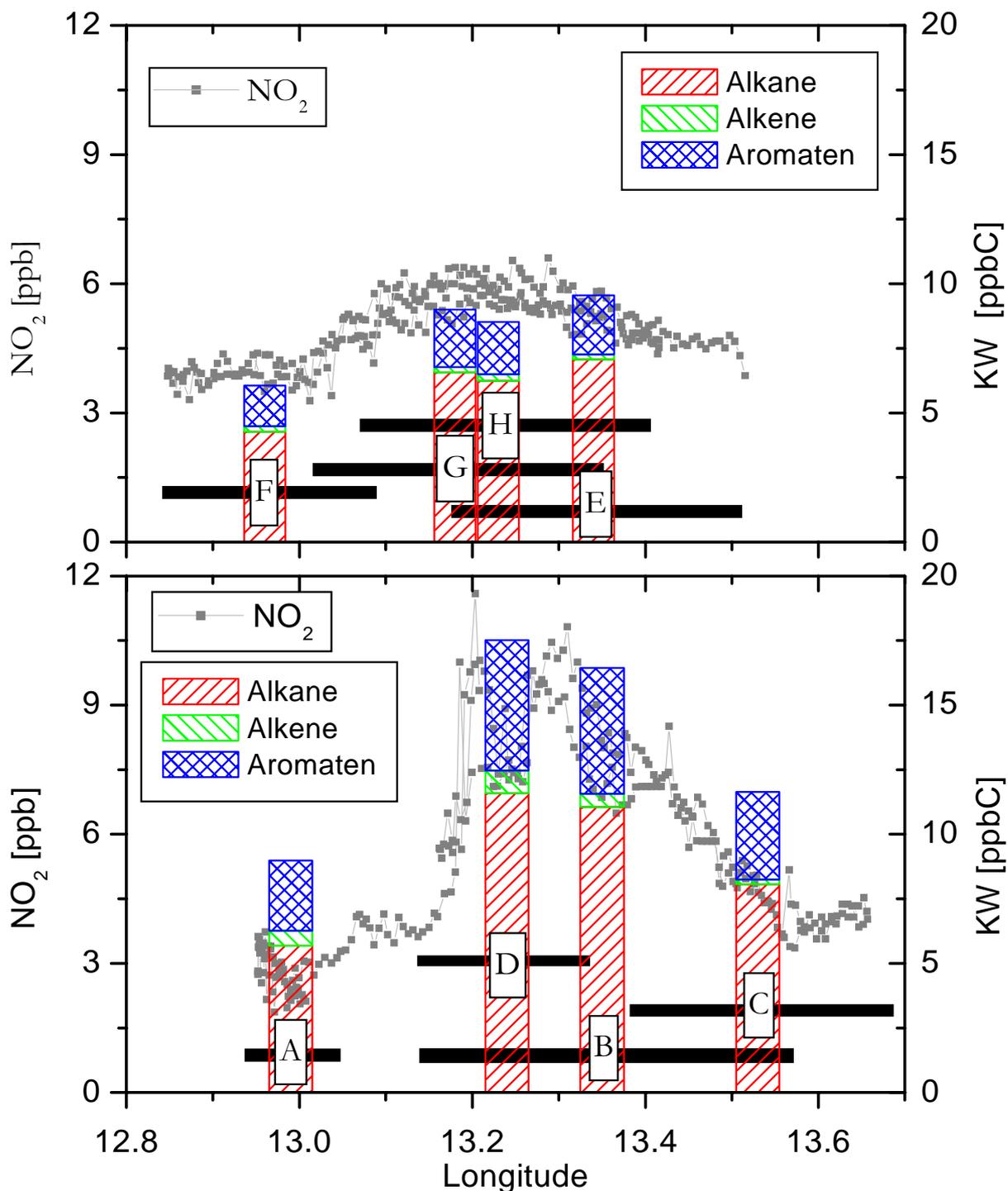


Abbildung 5-2: Quertraversen in 600 – 700 m Höhe über dem Frohnauer Turm (unteres Bild, geographische Breite  $\sim 52,6^\circ$ ; 10:18 – 10:57 Uhr UT) und auf Breite von Menz (oberes Bild, geographische Breite  $\sim 53,05^\circ$ ; 13:08 – 13:47 Uhr UT) am 20.7. '98. Die Buchstaben an den Querbalken entsprechen dem Beginn der KW-Probenahme (A = 10:18, B = 10:28, C = 10:38, D = 10:48, E = 13:08, F = 13:18, G = 13:28, H = 13:38, alle Zeiten in UT); die dunklen Querbalken an den Säulen entsprechen dem Probenahmeintervall auf dem Flugweg. Oberes und unteres Bild sind gleich skaliert.

Zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  wurde das logarithmische Verhältnis der KW-Mischungsverhältnisse zu den Zeitpunkten  $t_2$  und  $t_1$  gegen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Kohlenwasserstoffe (Tabelle 5-1) gegenüber OH nach Gl 2-17 aufgetragen. Abbildung 5-3 - Abbildung 5-5 zeigen die semilogarithmischen Auftragungen für die Probenkombinationen B→ E, D→ G und D→ H. Neben den geeigneten Kohlenwasserstoffen (ausgefüllte Kreise) sind auch die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe eingezeichnet (offene Dreiecke). Wie erwartet, ist die Streuung der ungeeigneten Kohlenwasserstoffe wesentlich größer. Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden nur die geeigneten Kohlenwasserstoffe verwendet. Als mittlere OH-Konzentration erhält man aus den Steigungen der Regressionsgeraden:

$$10:28 \text{ (B)} \rightarrow 13:08 \text{ (E)}: (5,3 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3, R^2 = 0,7928$$

$$10:48 \text{ (D)} \rightarrow 13:28 \text{ (G)}: (4,5 \pm 1,2) \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3, R^2 = 0,572$$

$$10:48 \text{ (D)} \rightarrow 13:38 \text{ (H)}: (5,4 \pm 1,4) \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3, R^2 = 0,548$$

Die Probenkombination B→ E zeigt die höchste Korrelation mit einem  $R^2$  von  $\sim 0,8$ . Für diese Kombination beträgt die OH-Konzentration  $\sim (5,3 \pm 0,8) \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$ . Der angegebene Fehler ist der Fehler der Steigung. Da m- und p-Xylol im Vergleich zu den anderen Kohlenwasserstoffen am schnellsten mit OH reagieren, hat der Ratenkoeffizient von m/p-Xylol einen großen Einfluß auf die Steigung der Regressionsgeraden. Die beiden isomeren Xylole können mit dem HC1010 nicht getrennt und nur als Summe erfaßt werden. Die Ratenkoeffizienten von m- und p-Xylol unterscheiden sich um einen Faktor 1,6 (Tabelle 5-1). Zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  wurde der Mittelwert von  $1,89 \cdot 10^{-11} [\text{cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})]$  verwendet. Der maximale Fehler der OH-Konzentration wurde durch Verwendung der individuellen Ratenkoeffizienten von m- und p-Xylol als Ober- und Untergrenze für  $k_{\text{OH}}$  (m/p-Xylol) bestimmt und beträgt  $1 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$ .

Bei den Probenpaaren D→ G und D→ H ist die Korrelation wesentlich schlechter. Dies ist überraschend, da diese Paare nach Tabelle 5-2 in Raum und Zeit genauso gut zusammenpassen wie die Proben B und E. Die aus den verschiedenen Paaren abgeleiteten OH-Konzentrationen unterscheiden sich jedoch nicht signifikant. Die mittlere OH-Konzentration aus allen drei Kombinationen beträgt  $5,1 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$ .

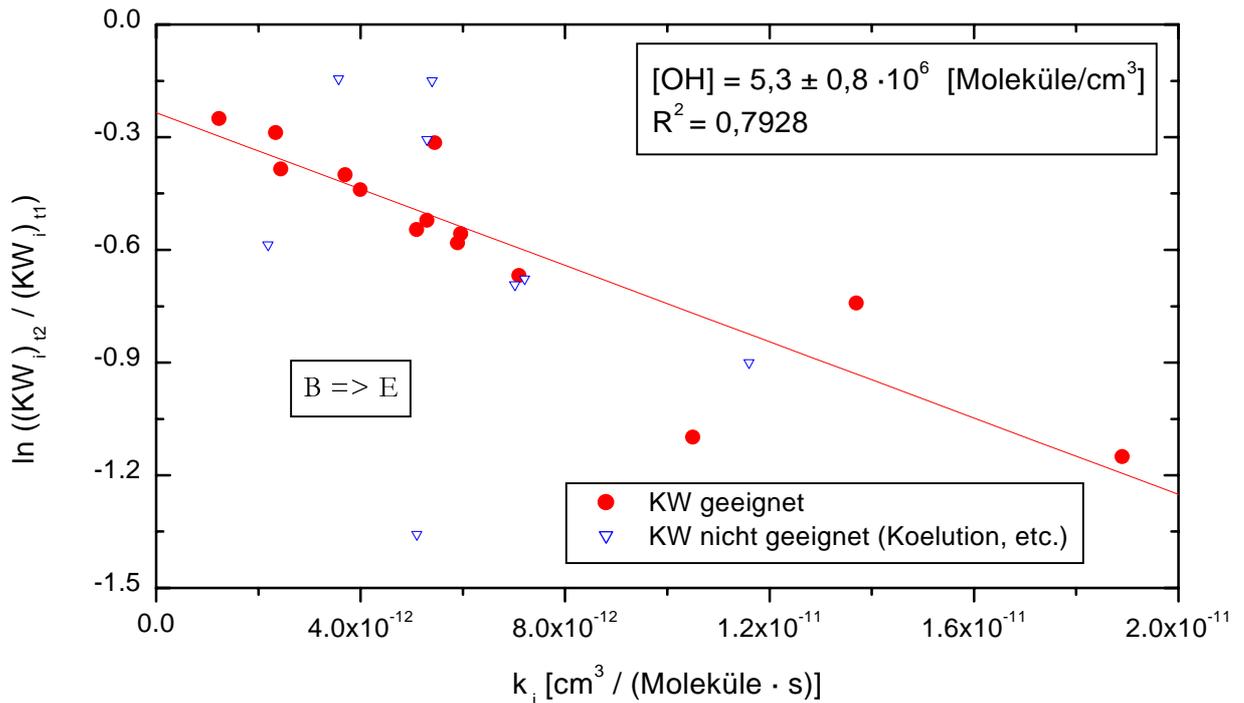


Abbildung 5-3: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse gegen die Ratenkoeffizienten am 20.7.98.  $t_2 = 13:08$  (E),  $t_1 = 10:28$  (B). Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (Dreiecke) nicht berücksichtigt.

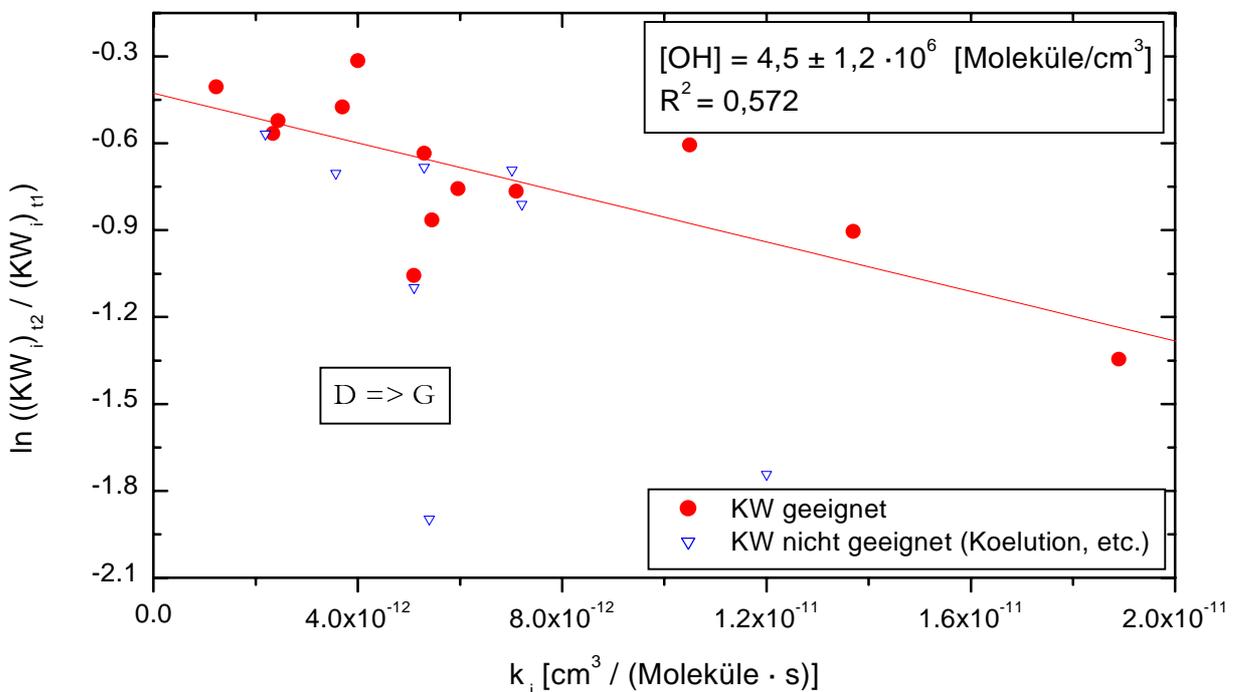


Abbildung 5-4: wie Abbildung 5-3 für die Probenkombination D (10:48) → G (13:28) am 20.7.98.

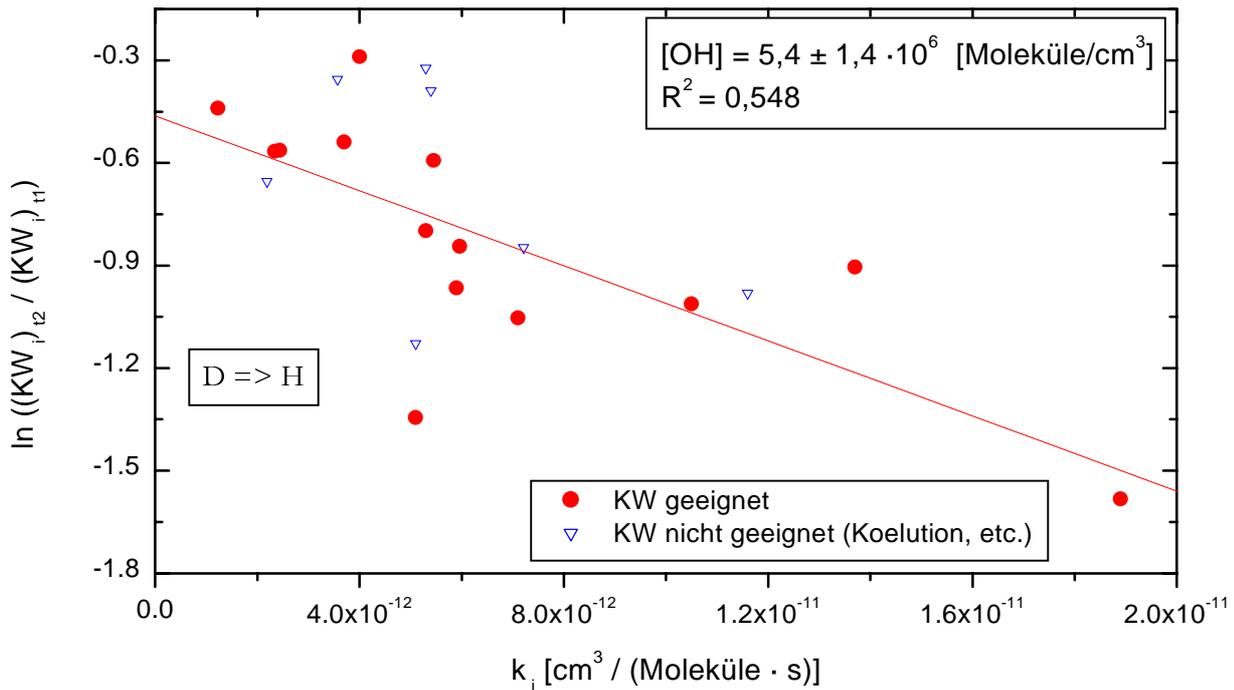


Abbildung 5-5: Wie Abbildung 5-3 für die Probenkombination D (10:48) → H (13:38).

Der kleine Achsenabschnitt von  $-0,28$  in Abbildung 5-3 deutet auf eine geringe Verdünnung der Abgasfahne mit Hintergrundluft hin. Dies läßt sich auch aus den  $\text{NO}_2$ -Daten in Abbildung 5-2 ablesen: Die Abgasfahne ist auf Höhe von Menz (Breitengrad  $\sim 53,05^\circ$ ) praktisch genauso breit wie über dem Stadtrand von Berlin. Der Einfluß des Mischens einer Abgasfahne mit Hintergrundluft wurde bereits von [Volz-Thomas und Kolahgar, 2000] und [Kolahgar, 1999] ausführlich diskutiert. Das Mischen mit Hintergrundluft kann, wie bei der Herleitung von Gl 2-17 gefordert, nur vernachlässigt werden, wenn die Konzentrationen in der Hintergrundluft im Vergleich zu den Konzentrationen in der Abgasfahne vernachlässigbar klein sind.

Der atmosphärische Hintergrund oberhalb der planetaren Grenzschicht wurde beim 1. Flug am 20.7. '98 zwischen 06 – 08 Uhr UT charakterisiert. Das Verhältnis von Toluol/Benzol lag zwischen 0,9 – 1,2, was auf relativ alte Luftmassen hindeutet. Die absoluten Werte von Benzol und Toluol lagen zwischen 60 – 90 ppt. Im Vergleich dazu betrug das Toluol/Benzol-Verhältnis in der Abgasfahne nahe Berlin etwa 1,75 mit absoluten Werten von ca. 220 ppt für Toluol und 125 ppt für Benzol. Der Vergleich der absoluten Werte zeigt, daß die Hintergrundwerte nicht vernachlässigbar sind. Für diesen Fall wurde von [Kolahgar, 1999] ein (immer noch stark vereinfachtes) Modell angewendet, bei dem sich Gl 2-17 zu Gl 5-2 erweitert, um die Mischung explizit zu berücksichtigen.

$$\text{Gl 5-2} \quad \ln \frac{\overline{[\text{KW}]_{t_2}}}{f \cdot \overline{[\text{KW}]_{t_1}} + f' \cdot \overline{[\text{KW}]_{\text{bg}}}} = -k_{\text{OH}} \cdot \overline{[\text{OH}]} \cdot \Delta t$$

Mit:

$\overline{[KW]}_{t_{1,2}}$  = Mischungsverhältnis eines Kohlenwasserstoffs zum Zeitpunkt  $t_1$  und  $t_2$

$\overline{[KW]}_{bg}$  = Mischungsverhältnis eines Kohlenwasserstoffs in Hintergrundluft

$f$  = Verdünnungsfaktor =  $V_{t1} / V_{t2}$

$f'$  = Verdünnungsfaktor =  $V_{bg} / V_{t2} = 1-f$

$k_{OH}$  = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Kohlenwasserstoffes mit OH

$\Delta t$  = Transportzeit des Luftpaketes zwischen beiden Meßorten =  $t_2 - t_1$

Um Gl 5-2 auf die Daten anwenden zu können, müssen die Größen  $\overline{[KW]}_{bg}$  und der Verdünnungsfaktor durch unabhängige Messungen bestimmt werden. In SLOPE96 wurde der Verdünnungsfaktor durch ein Tracer-Experiment mit SF<sub>6</sub> bestimmt [Kalthoff et al., 2000], [Volz-Thomas und Kolahgar, 2000]. In BERLIOZ wurde kein SF<sub>6</sub>-Experiment durchgeführt. Deshalb wurde der Verdünnungsfaktor in Gleichung 5-2 so lange variiert, bis der resultierende Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden gegen Null lief. Die beste Übereinstimmung erhält man für einen Verdünnungsfaktor von  $V_{t1}/V_{t2} = 0,69$ . Das heißt, die über dem nördlichen Stadtrand von Berlin vermessene Abgasfahne wurde auf dem Weg nach Norden um etwa 30 % mit Hintergrundluft verdünnt. Als Hintergrundkonzentrationen der Kohlenwasserstoffe  $\overline{[KW]}_{bg}$  wurden die Mittelwerte aus der Messung neben der Fahne und der morgendlichen Messung zwischen 06 – 08 Uhr UT verwendet. Abbildung 5-6 zeigt die entsprechende Auftragung der Daten gemäß Gl 5-2. Die OH-Konzentration beträgt  $(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> und ist nur ca. 10 % niedriger als die Konzentration, wie sie ohne Mischen mit Hintergrundluft bestimmt wurde. Wegen der geringen Verdünnung der Fahne ist der Einfluß der Einmischung chemisch gealterter Luft auf die berechnete OH-Konzentration wesentlich niedriger als bei SLOPE96. Dort betrug die Verdünnung 1:10 [Kolahgar, 1999].

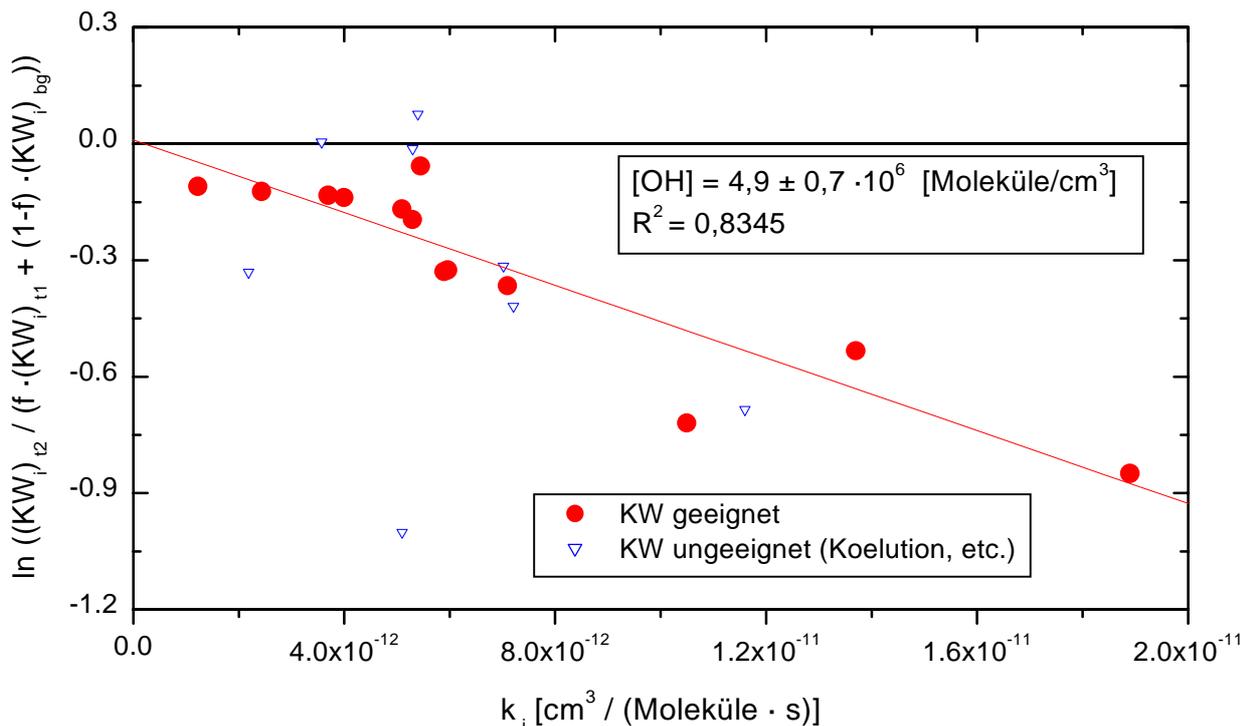


Abbildung 5-6: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse gegen die Ratenkoeffizienten unter Berücksichtigung von Mischen mit Hintergrundluft gemäß Gl 5-2.  $f = 0,69$ ,  $t_2 = 13:08$ ,  $t_1 = 10:28$ . Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (dreieckige Datenpunkte) nicht berücksichtigt.

### 21.7. '98

In Abbildung 5-7 sind die zwischen 07:47 und 10:46 in 220 – 400 m Höhe gemessenen horizontalen Windvektoren für den 21.7.'98 gezeigt. Der mittlere Windvektor hat eine Richtung von  $190 \pm 16^\circ$  ( $1 \sigma$ ) und eine Geschwindigkeit von  $5,6 \pm 1$  m/s. Bei genauerer Betrachtung ist wie am 20.7.'98 eine leichte Winddrehung zwischen dem Zeitintervall der ersten und zweiten Traverse zu sehen. Die mittleren Windvektoren der beiden Traversen haben die Richtung  $180 \pm 11^\circ$  und  $210 \pm 11^\circ$ . Daraus gibt sich die in Abbildung 5-7 eingezeichnete Trajektorie.

Abbildung 5-8 zeigt die KW-Proben als Funktion des Längengrades für die Messungen am Stadtrand von Berlin (unteres Bild) und in 50 km Entfernung hiervon (oberes Bild). Zusätzlich ist das  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnis eingezeichnet. Die Messungen erfolgten in einer Flughöhe von  $\sim 240$  m (nahe Berlin) bzw. 300 – 350 m (Traversen in 50 km Entfernung). Wie schon am 20.7. ist die horizontale Struktur der  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse für beide Traversen sehr ähnlich. Das Zentrum der Fahne liegt bei der weiter von Berlin entfernten Messung in guter Übereinstimmung mit dem in Abbildung 5-7 abgeleiteten Transportweg etwas weiter östlich als bei der Traverse über Berlin. In Tabelle 5-3 sind die unter Berücksichtigung von Raum und Zeit am besten zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  geeigneten Probenkombinationen aufgelistet. Zeitlich gut zueinander passen die Kombinationen  $B \rightarrow G$ ,  $D \rightarrow I$ ,  $D \rightarrow H$  und  $E \rightarrow$

I. Räumlich ist die Übereinstimmung bei den Kombinationen D → H und B → G aber nicht so gut: Die Proben B und H überdecken neben dem Zentrum der Fahne auch deren linken Rand, die Proben D und G überwiegen das Zentrum. Die Kombinationen D → I und E → I passen räumlich besser zusammen.

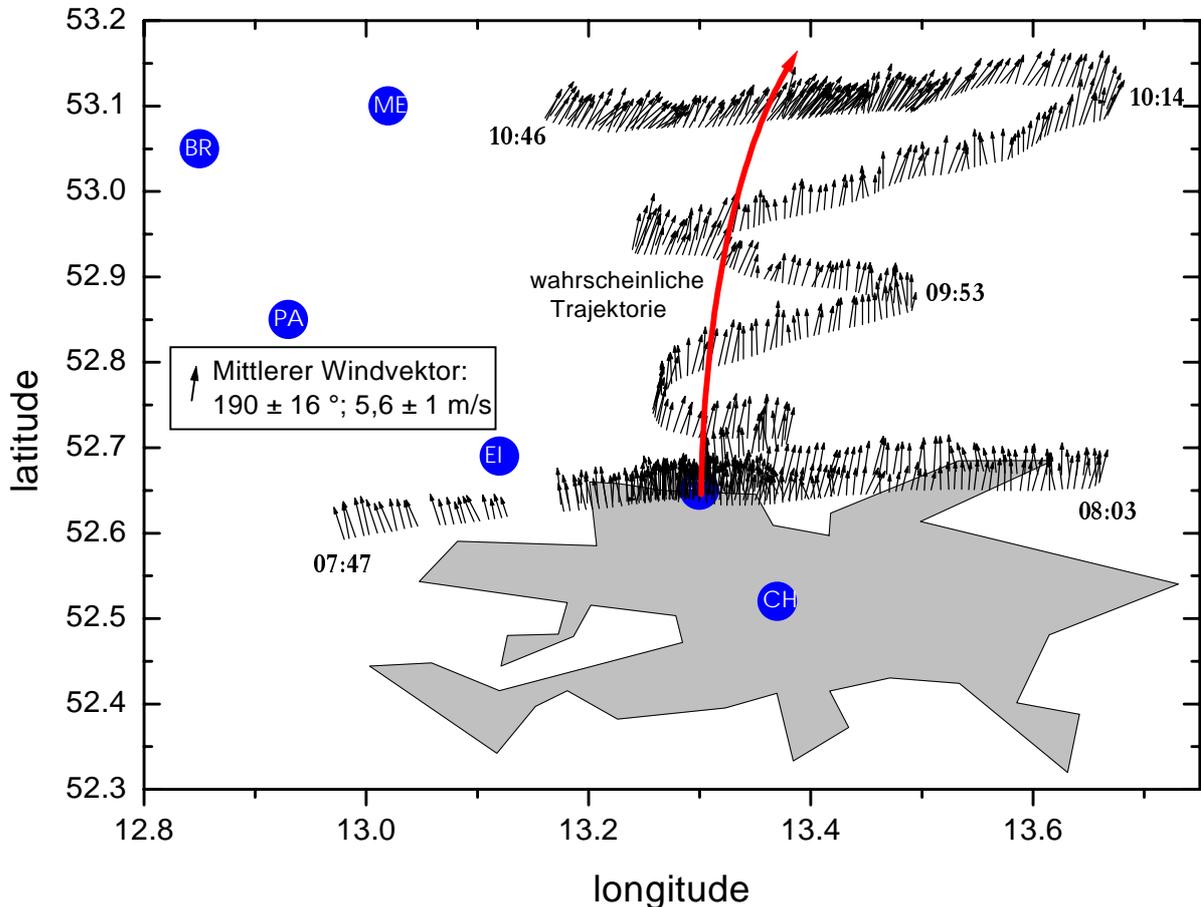


Abbildung 5-7: Lage aller an Bord des Motorseglers gemessenen horizontalen Windvektoren am 21.7.1998 in 220 – 400 m Höhe zwischen 07:37 und 10:46.

Tabelle 5-3: Potentiell geeignete KW-Proben zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  am 21.7.1998.

Proben	$t_1$	$t_2$	$(\Delta t_p - \Delta t_u)$	$\alpha_p$ [°]	$\alpha_u$ [°]	$\alpha_p - \alpha_u$ [°]	$\Delta z$ [m]	Geeignet
B → G	07:47	10:17	- 9	195	$190 \pm 16$	+ 5	100	+
B → I	07:47	10:37	+ 12	195	$190 \pm 16$	+ 5	45	-/+
D → G	08:07	10:17	- 22	187	$190 \pm 16$	- 3	95	-
D → I	08:07	10:37	- 1	186	$190 \pm 16$	- 4	95	+
D → H	08:07	10:27	- 6	173	$190 \pm 16$	- 17	60	-
E → I	08:17	10:37	- 11	187	$190 \pm 16$	- 3	45	+

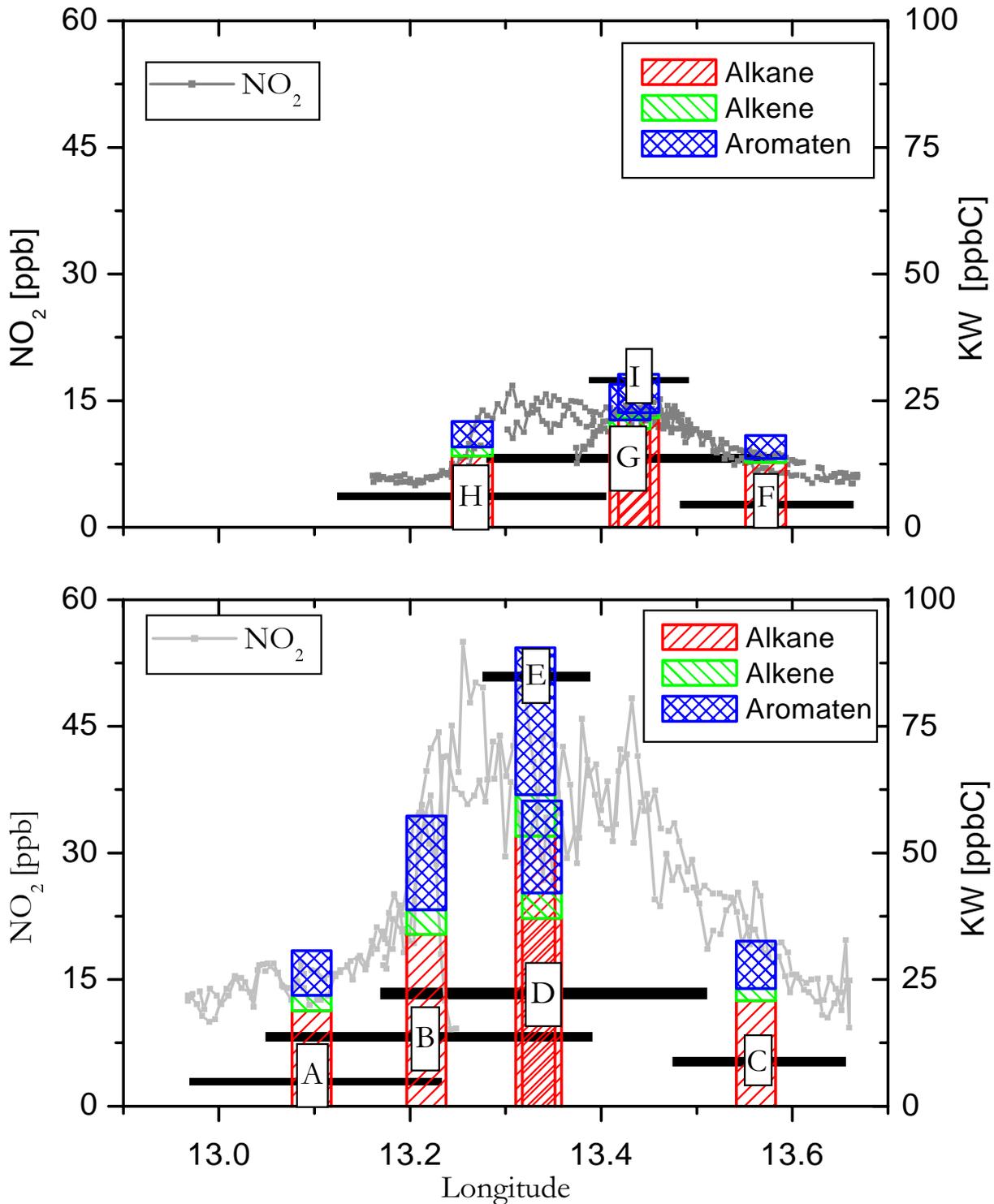


Abbildung 5-8: Quertraversen am 21.7.'98. über dem Frohnauer Turm (unteres Bild, geographische Breite  $\sim 52,6^\circ$ ; 07:37 – 08:16 Uhr UT, Flughöhe  $\sim 240$  m) und auf Breite von Menz (oberes Bild, geographische Breite  $\sim 53,05^\circ$ , 10:07 – 10:46 Uhr UT, Flughöhe  $\sim 300$  m). Die Buchstaben an den Querbalken entsprechen dem Beginn der KW-Probenahme (A = 07:37, B = 07:47, C = 07:57, D = 08:07, E = 08:17, F = 10:07, G = 10:17, H = 10:27, I = 10:37); die dunklen Querbalken an den Säulen entsprechen dem Probenahmeintervall auf dem Flugweg. Das obere und untere Bild sind gleich skaliert.

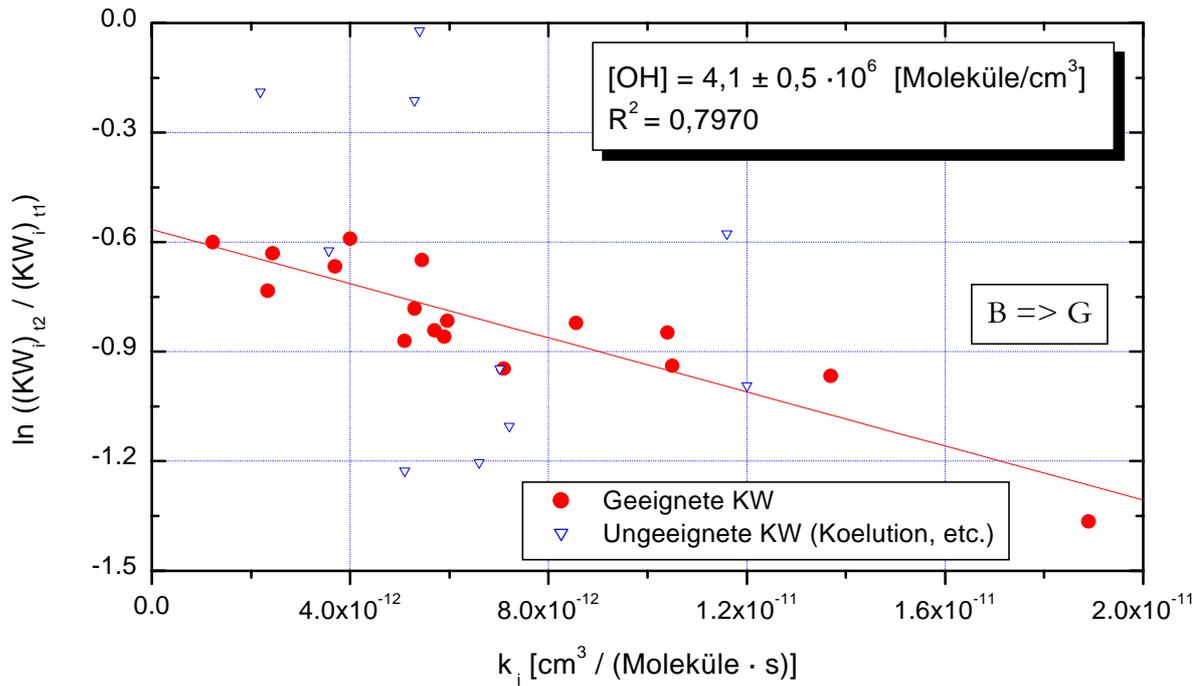


Abbildung 5-9: Wie Abbildung 5-3 für den 21.7.'98.  $t_2 = 10:17$  (G),  $t_1 = 07:47$  (B). Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (offene Dreiecke) nicht berücksichtigt.

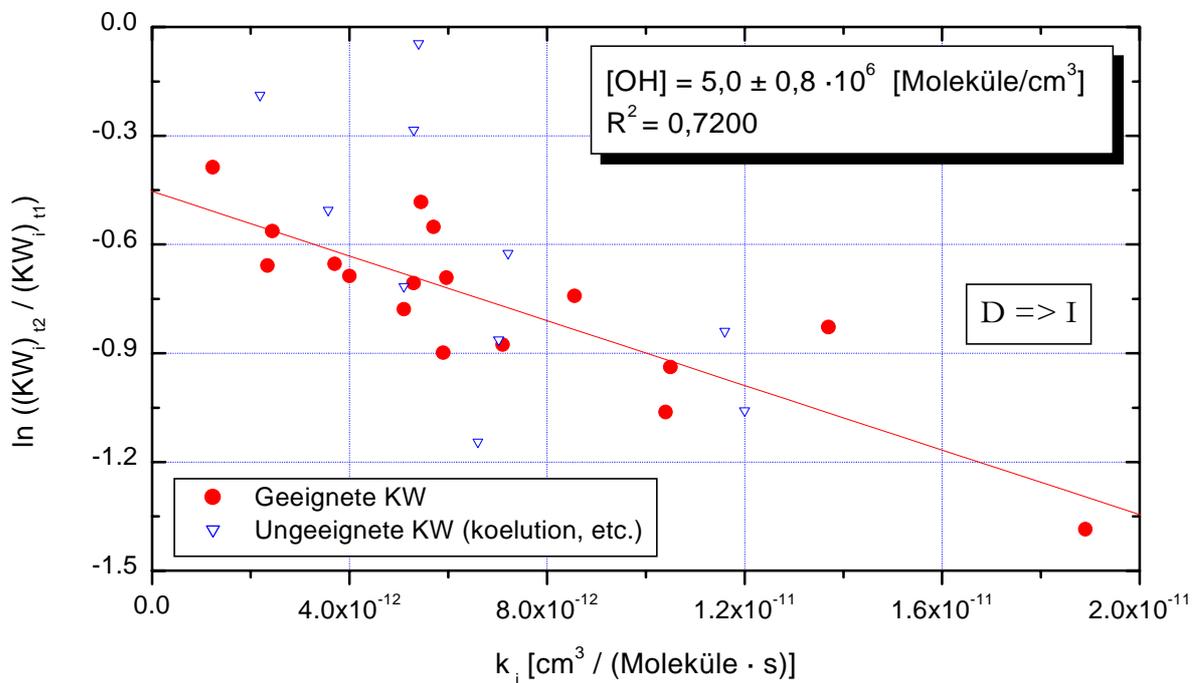


Abbildung 5-10: Wie Abbildung 5-3 für den 21.7.'98.  $t_2 = 10:37$  (I),  $t_1 = 08:07$  (D). Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (offene Dreiecke) nicht berücksichtigt.

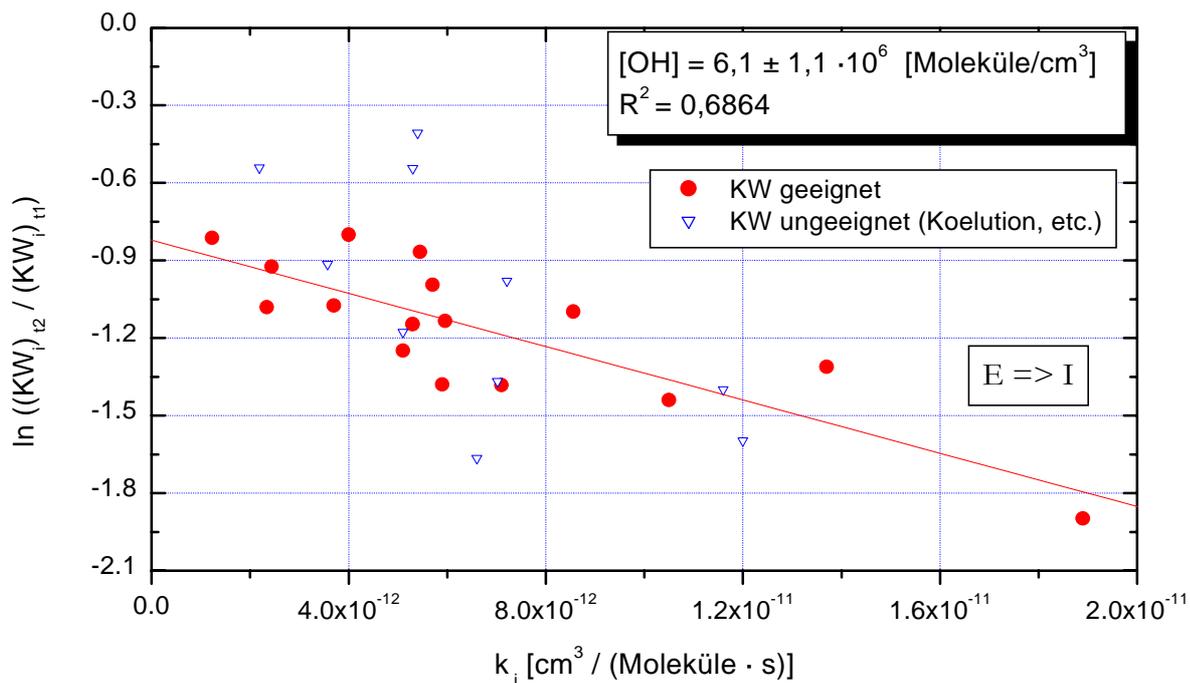


Abbildung 5-11: Wie Abbildung 5-3 für den 21.7. '98.  $t_2 = 10:37$  (I),  $t_1 = 08:17$  (E). Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (offene Dreiecke) nicht berücksichtigt.

Die Abbildung 5-9 bis Abbildung 5-11 zeigen die semilogarithmischen Auftragungen gemäß Gl 2-17 für die Kombinationen B  $\rightarrow$  G, D  $\rightarrow$  I und E  $\rightarrow$  I. Als mittlere OH-Konzentration erhält man aus den Steigungen der Regressionsgeraden:

07:47 (B)  $\rightarrow$  10:17 (G):  $(4,1 \pm 0,5) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>,  $R^2 = 0,7970$

08:07 (D)  $\rightarrow$  10:37 (I):  $(5,0 \pm 0,8) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>,  $R^2 = 0,7198$

08:17 (E)  $\rightarrow$  10:37 (I):  $(6,1 \pm 1,1) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>,  $R^2 = 0,6864$

Die angegebenen Fehler von  $\overline{[\text{OH}]}$  sind aus den Fehlern der Steigungen berechnet und sind größer oder gleich dem Fehler aus der Unsicherheit von  $k_{\text{OH}}(\text{m/p-Xylol})$ . Die Werte für  $\overline{[\text{OH}]}$  liegen zwischen  $4,1$  und  $6,1 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Die Kombination B  $\rightarrow$  G zeigt die höchste Korrelation ( $R^2 \sim 0,80$ ), obwohl die räumliche Übereinstimmung der Proben nach Tabelle 5-3 am schlechtesten ist. Bei den beiden anderen Kombinationen, mit besser zueinander passenden Probenahmeorten, streuen die Daten stärker um die Ausgleichsgerade und der Fehler der OH-Konzentration ist deutlich höher. Dieser Befund ist ähnlich wie am 20.7. '98.

Analog zum 20.7. '98 wurde mit Gl 5-2 der Einfluß des Mischens mit Hintergrundluft untersucht. Als Hintergrundwerte wurden die Daten der Messungen zwischen 09:07 – 09:26 in 800 m Höhe oberhalb der Quertraversen in 250 m Höhe benutzt. Der Verdünnungsfaktor wurde wie oben beschrieben ermittelt und beträgt etwa 0,53. Abbildung 5-12 zeigt die semilogarithmische Darstellung der Konzentrationsverhältnisse für das Probenpaar B  $\rightarrow$  G. Die

Korrelation ist mit  $R^2 = 0,85$  etwas höher als in Abbildung 5-9. Die berechnete  $\overline{[\text{OH}]}$ -Konzentration ( $(4,2 \pm 0,6) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>) ändert sich praktisch nicht. Dieser Befund erklärt sich durch die im Gegensatz zum 20.7.'98 wesentlich niedrigeren Hintergrundkonzentrationen am 21.7.'98. Für nahezu alle Kohlenwasserstoffe lag das Konzentrationsverhältnis von Hintergrundluft/Abluftfahne unter 10 %.

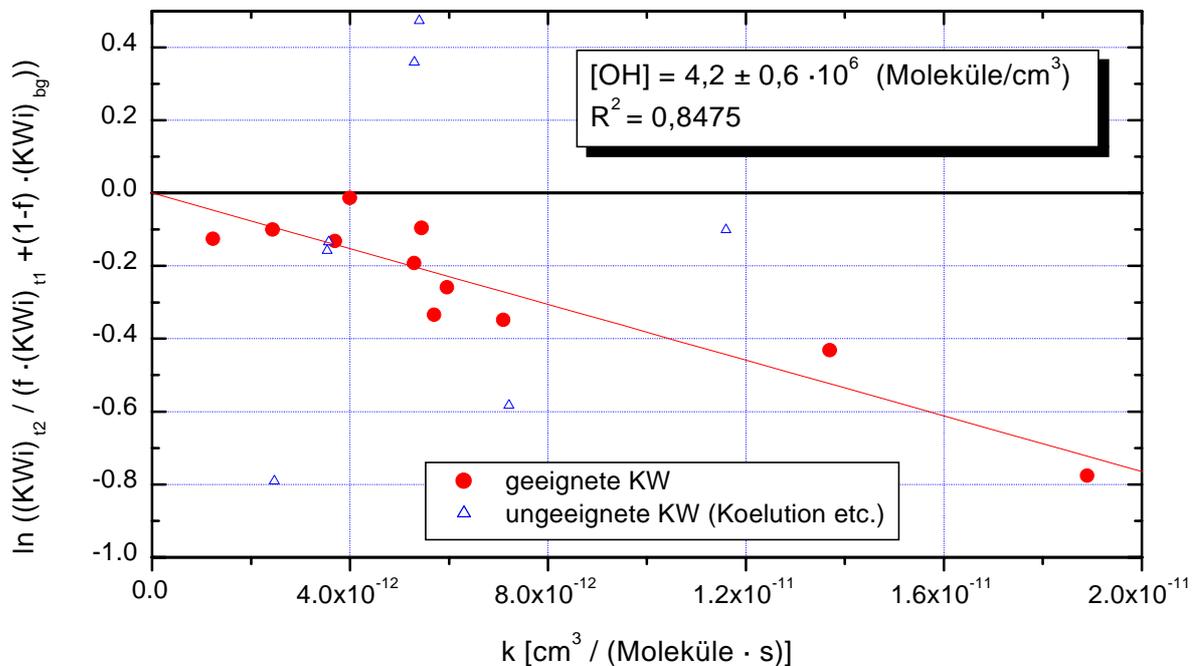


Abbildung 5-12: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse gegen die Ratenkoeffizienten unter Berücksichtigung von Mischen mit Hintergrundluft gemäß Gl 5-2 für den 21.7.'98.  $f = 0,53$ ,  $t_2 = 10:17$  (B),  $t_1 = 07:47$  (G). Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (offene Dreiecke) nicht berücksichtigt.

### 3.+ 8.+ 9. 8. '98

Auch am 3.+ 8.+ 9. 8. wurde die Abgasfahne mehrfach durchkreuzt und meßtechnisch erfaßt. Am 3.+ 8.8.'98 sind die oben genannten Kriterien zur Auswahl geeigneter Probenpaare nicht erfüllt, so daß keine sinnvollen Ergebnisse zu erwarten sind. Am 9.8.'98 sind die Kriterien für ein Probenpaar hervorragend erfüllt. Die Differenz ( $\Delta t_p - \Delta t_u$ ) der Proben um 11:02 und 13:52 beträgt nur 1 min,  $\alpha_p - \alpha_u$  liegt bei  $9^\circ$  und  $\Delta z$  beträgt 80 m. Leider liegen am 9.8.'98 wegen eines Geräteausfalles nach 10 Uhr praktisch keine NO<sub>2</sub>- und O<sub>3</sub>-Meßdaten vor (Abbildung 4-15), so daß nicht überprüft werden kann, ob die Proben tatsächlich aus der Mitte der Abgasfahne stammen. Die Daten wurden trotzdem wie zuvor ausgewertet. In Abbildung 5-13 sind die Konzentrationsverhältnisse semilogarithmisch gegen die individuellen k-Werte aufgetragen. Es liegt eine hervorragende Korrelation der Daten mit  $R^2 \sim 0,92$  vor. Die aus der Stei-

gung berechnete  $\overline{[\text{OH}]}$ -Konzentration beträgt  $(4,1 \pm 0,4) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Der Fehler aus der Unsicherheit von  $k_{\text{OH}}(\text{m/p-Xylol})$  beträgt  $0,8 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> und ist doppelt so hoch wie der Fehler aus der Steigung.

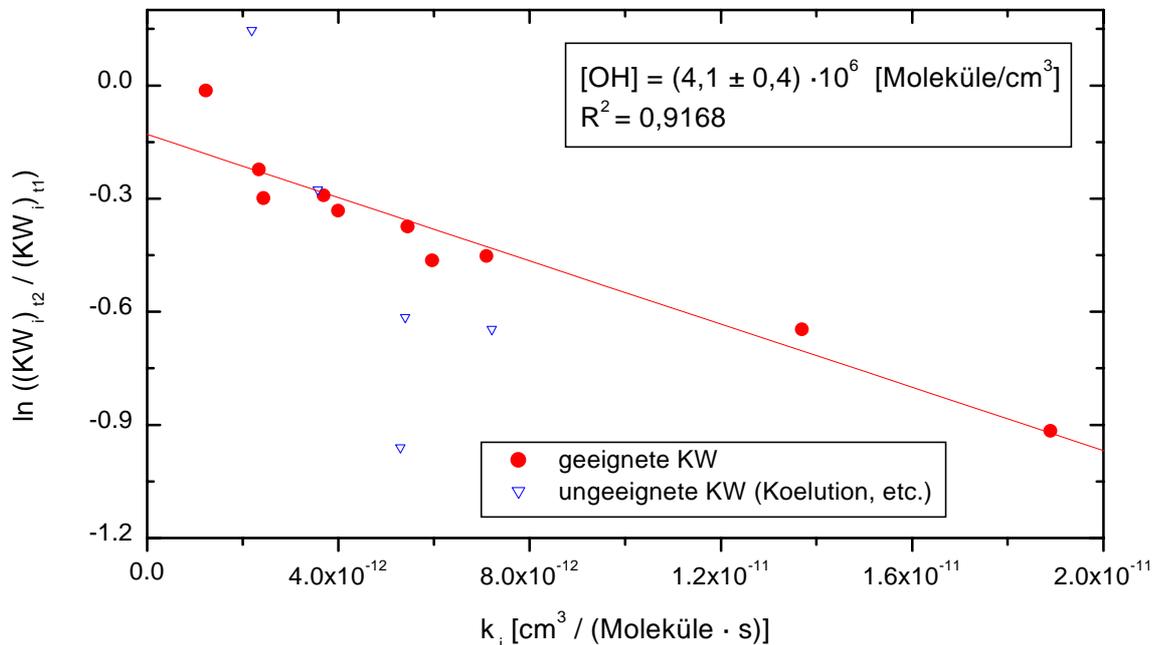


Abbildung 5-13: Wie Abbildung 5-3 für den 9.8. '98.  $t_2 = 13:52$ ,  $t_1 = 11:02$ . Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (offene Dreiecke) nicht berücksichtigt.

## 5.2 Bestimmung von $\overline{[\text{OH}]}$ aus bodengebundenen Messungen

Eine der ursprünglichen Ideen von BERLIOZ war, die Entwicklung der Abluffahne auch an den Bodenstationen zu verfolgen. Wegen des dazu benötigten Südost-Windes kommt dafür am ehesten der 20.7. '98 in Frage, an dem an den im Lee gelegenen Stationen Eichstädt, Pabstthum und Menz auch die zeitliche Entwicklung einer Abluffahne beobachtet wurde (Abbildung 4-11). Betrachtet man die vorliegenden Windrichtungen und die Lage der Stationen in Abbildung 3-1 genauer, erscheint es relativ unwahrscheinlich, daß in Menz und Pabstthum die gleichen Luftmassen beobachtet wurden. Allerdings treten die Maxima der KW an den drei Stationen in plausiblen zeitlichen Abstand auf. Problematisch ist, daß am Boden keine Meßdaten vorliegen, die die Lage der Stationen zur Abluffahne und deren räumlich-zeitliche Entwicklung belegen. Die Untersuchungen im vorherigen Abschnitt hatten bereits gezeigt, wie schwierig es selbst bei Flugzeugmessungen ist, die räumlich-zeitlich zueinander passenden Proben zu ermitteln.

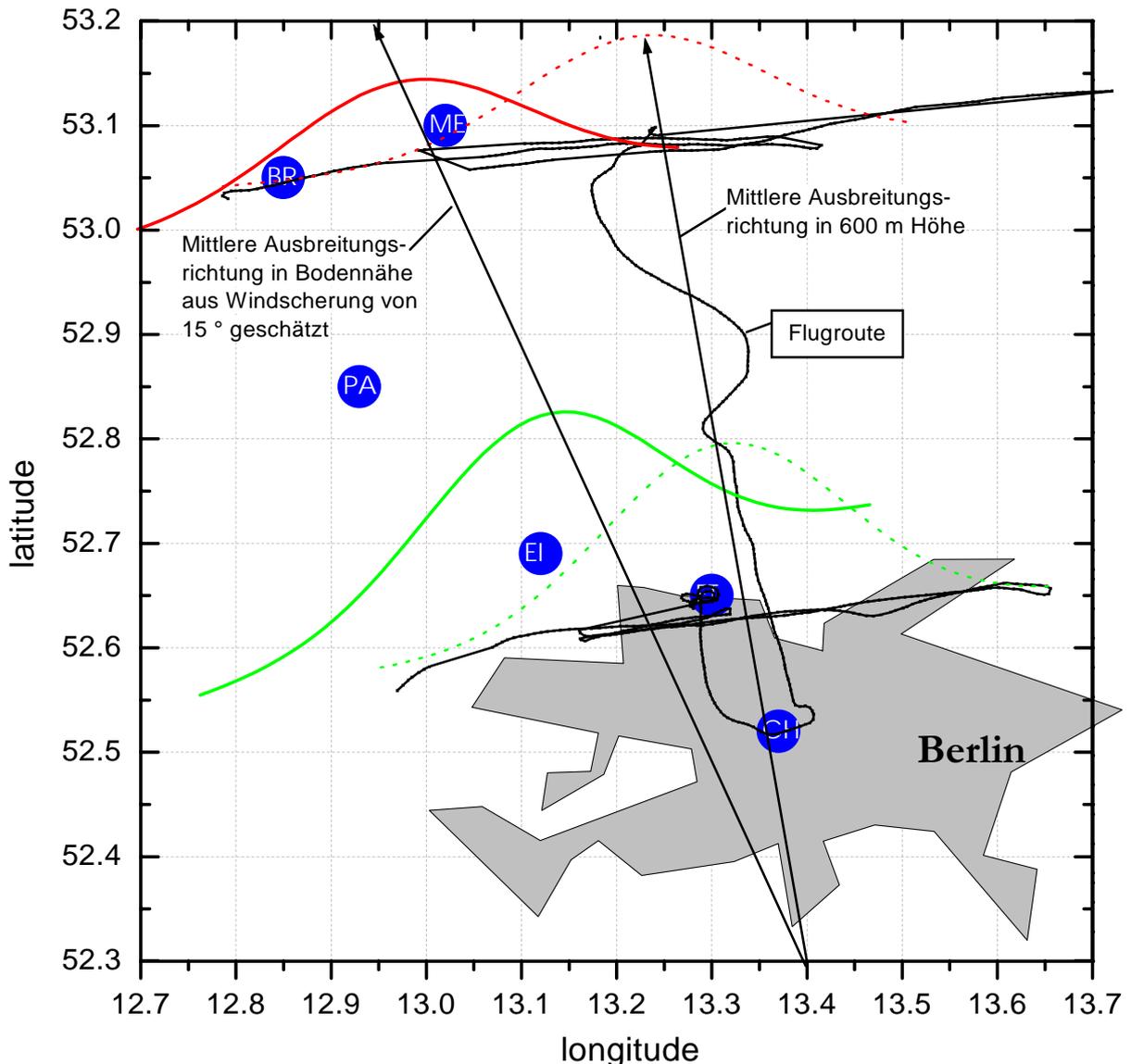


Abbildung 5-14: Vereinfachte Darstellung der Ausbreitung der Abluftfahne in 600 m Höhe und in Bodennähe. Um die Ausbreitung am Boden zu simulieren, wurde die mittlere Windrichtung in 600 m gemäß der beobachteten Windscherung um  $15^\circ$  gedreht. Die gepunkteten Gausskurven zeigen schematisch das  $\text{NO}_2$ -Konzentrationsprofil in der Horizontalen für die Messungen in 600 m Höhe auf Breite des Frohnauer Turms und von Menz. Die durchgezogenen Gausskurven zeigen die simulierten Konzentrationsprofile am Boden.

Die Ausbreitung der Abluftfahne am Boden kann mit Hilfe der fluggestützten Messungen und den Vertikalsondierungen in Pabstthum [Glaser *et al.*, 2000] abgeschätzt werden. Die Vertikalsondierungen vom 20.7.'98 zeigen eine Windscherung von  $\sim 15^\circ$  zwischen dem Wind in 600 m Höhe und am Boden (10 m Höhe). Daher sollte sich die Abluftfahne am Boden etwas mehr in westlicher Richtung ausgebreitet haben. Nimmt man für die Fahne am Boden eine ähnliche Verteilung an, wie sie in 600 m Höhe vorlag und dreht die mittlere Ausbreitungsrichtung um  $15^\circ$  nach Westen, erhält man ein stark vereinfachtes Bild über die Ausbreitung der Abluftfahne am Boden (Abbildung 5-14). Eichstädt läge dann  $\sim 5$  km westlich

vom Zentrum der Fahne, Pabstthum ~ 15 km westlich des Zentrums und Menz etwa im Zentrum. Betrachtet man die Winddaten in Abbildung 5-1 etwas genauer, ist es wahrscheinlicher, daß sich die Luft aus Berlin auf einer leicht gekrümmten Trajektorie bewegt und Pabstthum etwas zentraler in der Fahne gelegen hat als in Abbildung 5-14 angedeutet. Daher gibt es eine gewisse Wahrscheinlichkeit, daß die in Pabstthum und Menz beobachteten Luftmassen aus der gleichen Abluftfahne stammen. Unter Voraussetzung einer relativ homogenen Verteilung der KW in der Fahne kann versucht werden, die OH-Konzentration zwischen beiden Stationen zu bestimmen.

Die am besten geeigneten KW-Proben wurden wie bei den fluggestützten Messungen ermittelt (Tabelle 5-4). Der Unterschied zwischen der realen Zeitdifferenz der Proben  $\Delta t_p$  und der theoretischen Transportzeit  $\Delta t_u$  beträgt wegen der quasi-kontinuierlichen Messungen an den Stationen wie bei den Flugzeugmessungen nur wenige Minuten.

Tabelle 5-4: Potentiell geeignete Kombinationen der KW-Daten der Bodenstationen zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  am 20.7. '98.

<b>Bodenstationen</b>	<b><math>t_1</math></b>	<b><math>t_2</math></b>	<b><math>(\Delta t_p - \Delta t_u)</math></b>	<b><math>\alpha_p - \alpha_u</math> [°]</b>
Eichstädt → Pabstthum	07:00	08:56	+ 6	- 12 ± 13
Pabstthum → Menz	08:56	11:09	- 6	+ 37 ± 13

In Abbildung 5-15 sind die Konzentrationsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe von Eichstädt und Pabstthum semilogarithmisch gegen die Ratenkoeffizienten nach Gl 2-17 aufgetragen. An die geeigneten Meßdaten wurde mittels linearer Regression eine Ausgleichsgerade angepaßt. Die Streuung der Datenpunkte um die Ausgleichsgeraden ist mit  $R^2 \sim 0,55$  sehr hoch.

Die aus der Steigung berechnete  $\overline{[\text{OH}]}$ -Konzentration beträgt  $9 \pm 3 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Der angegebene Fehler resultiert aus dem Fehler der Steigung. Im Gegensatz zu den Flugzeugmessungen spielt die Unsicherheit von  $k_{\text{OH}}$  (m/p-Xylol) praktisch keine Rolle, da die beiden Xylole mit dem P-Sichromat 2/8 getrennt werden. Der Wert von  $k_{\text{OH}}$  (m/p-Xylol) wurde für die gemessene Zusammensetzung in Eichstädt berechnet.

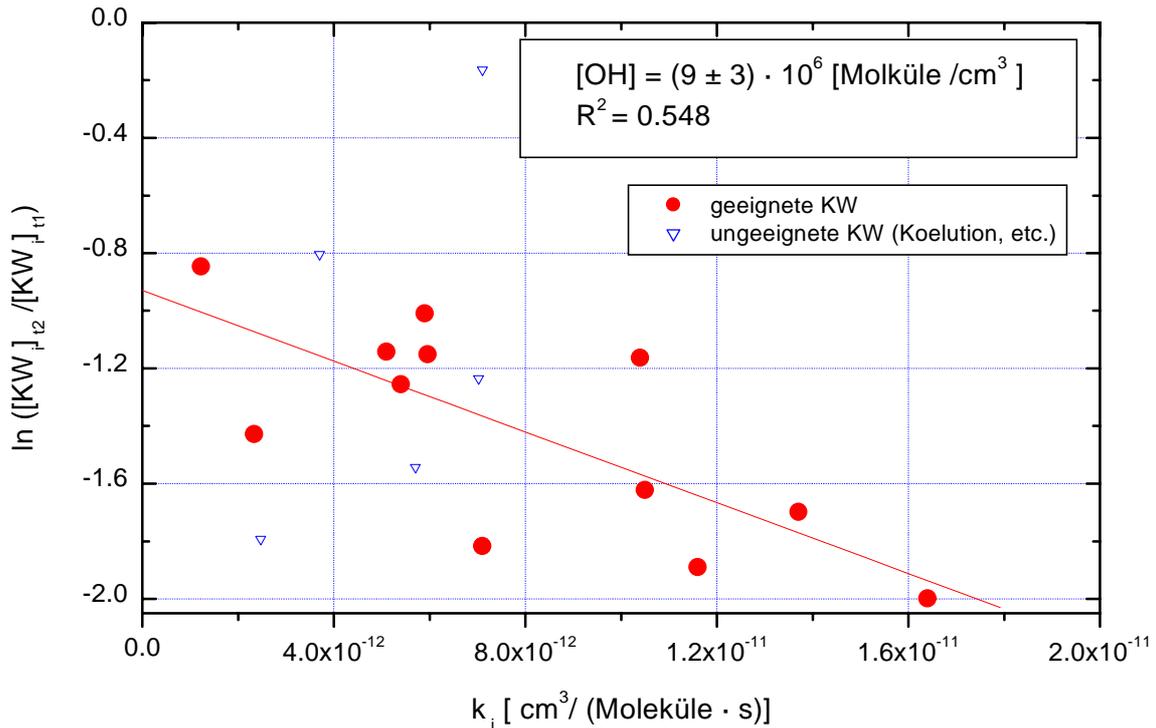


Abbildung 5-15: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse vom 20.7.'98 gegen die Ratenkoeffizienten.  $t_2 = 08:56$  (Pabstthum),  $t_1 = 07:00$  (Eichstädt). Bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (Dreiecke) nicht berücksichtigt.

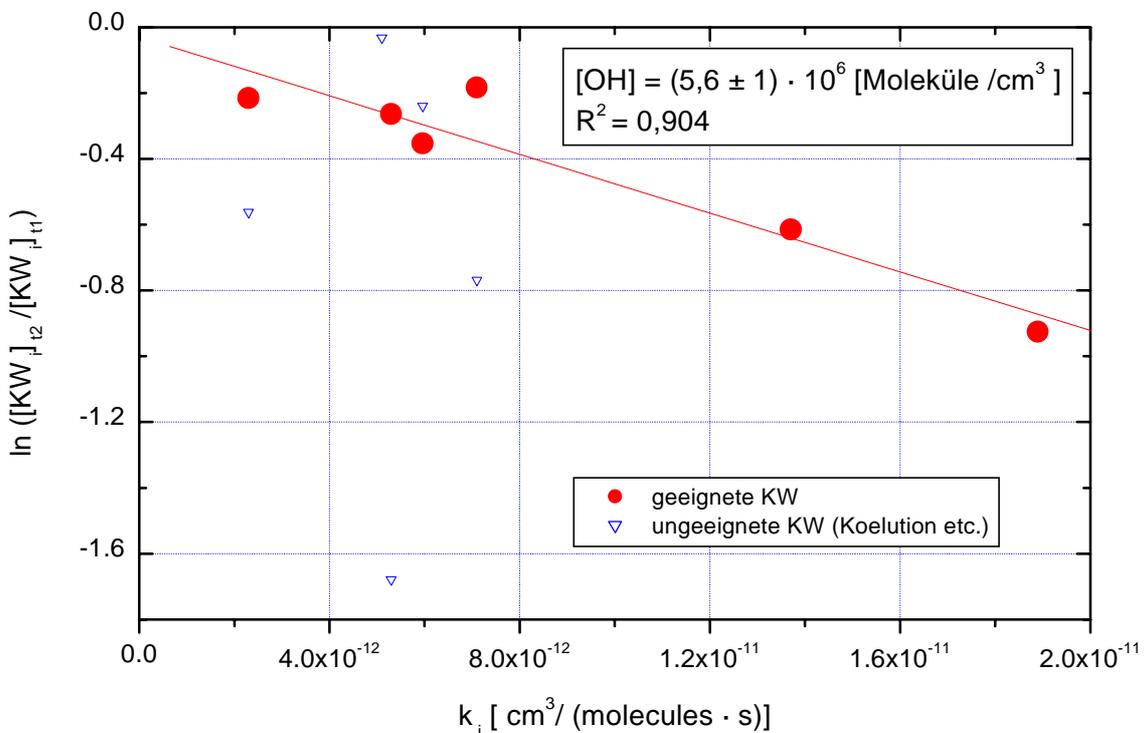


Abbildung 5-16: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse vom 20.7.'98 gegen die Ratenkoeffizienten.  $t_2 = 11:09$  (Menz),  $t_1 = 08:56$  (Pabstthum). Für die Berechnung der Ausgleichsgeraden wurden die ungeeigneten Kohlenwasserstoffe (Dreiecke) nicht berücksichtigt.

In Abbildung 5-16 sind die Konzentrationsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe von Pabstthum und Menz semilogarithmisch gegen die Ratenkoeffizienten aufgetragen. Es existieren sechs Kohlenwasserstoffe, die mit beiden GCs genau genug gemessen werden können. An diese Kohlenwasserstoffe wurde mittels linearer Regression eine Ausgleichsgerade angepaßt. Die hohe Korrelation mit einem  $R^2 \sim 0,90$  ist wegen der Lage der Stationen und der vorherrschenden Windrichtung sehr überraschend. Die aus der Steigung berechnete  $[\overline{\text{OH}}]$ -Konzentration beträgt  $(5,6 \pm 1) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Der Fehler aus der Unsicherheit von  $k_{\text{OH}}$  (m/p-Xylol) beträgt  $\pm 1,3 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>.

Bemerkenswert ist der verschwindend kleine Achsenabschnitt der Regressionsgeraden in Abbildung 5-16, was darauf schließen ließe, daß die Kohlenwasserstoffe im Luftpaket auf dem Transportweg keine Verdünnung erfahren haben. Dies kann in der Realität so gut wie ausgeschlossen werden. Eine mögliche Erklärung ergibt sich aus der Lage der Stationen zur Abluftfahne. Nach der hier entwickelten stark vereinfachten Modellvorstellung (Abbildung 5-14) liegt Menz wesentlich näher zum Zentrum der Abluftfahne als Pabstthum. Diese Einschätzung wird auch durch Untersuchungen mit einem gekoppelten Euler-Lagrange'schen Partikelmodell (LaMM5) an der BTU Cottbus [Schaller, 1999], [Becker und Schaller, 1999] gestützt. Das heißt, die scheinbar fehlende Verdünnung entlang des Transportweges zwischen Pabstthum und Menz könnte also mit der größeren Verdünnung in Pabstthum aufgrund seiner Lage am Rand der Fahne erklärt werden. Im Gegensatz zu den Flugzeugmessungen reichen die experimentellen Daten am Boden aber nicht aus, um die quasi Lagrange'sche Beziehung der Stationen schlüssig zu beweisen. Die gute Korrelation der Daten in Abbildung 5-16 kann deshalb auch zufällig sein.

Die hier diskutierten Ergebnisse zeigen, daß es sehr schwierig ist, ein Experiment durchzuführen, bei dem zwei KW-Proben zeitlich und räumlich in einer quasi Lagrange'schen Beziehung zueinander stehen. Besonders schwierig ist dies in einer Ebene mit einem Netz von ortsfesten Bodenstationen. Da am Boden keine Informationen über die horizontale Ausdehnung der Abluftfahne vorliegen, sind räumliche und zeitliche Inhomogenitäten der Abluftfahne nicht, bzw. nur schwer zu erfassen. Flugzeugmessungen sind in der Ebene besser für ein quasi Lagrange'sches Experiment geeignet. Auch hier zeigt sich aber das Problem der Inhomogenität: In der Probe E vom 21.7.'98 sind die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe um etwa 35 % höher als in Probe D, obwohl beide Proben um nur 10 min zeitversetzt aus der Mitte der Fahne genommen wurden (Abbildung 5-8). Um die räumlichen und zeitlichen In-

homogenitäten besser zu erfassen, werden zeitlich noch höher aufgelöste KW-Messungen an Bord des Flugzeugs benötigt.

Aufgrund der hier und in früheren Experimenten gewonnenen Erfahrungen müßte der ideale Aufbau für ein quasi Lagrange'sches Experiment wie folgt aussehen:

- a) Es wird eine möglichst homogene Flächenquelle benötigt.
- b) Durch Orographische Merkmale sollte eine geführte Strömung der Luftmassen vorliegen. Ideal sind Täler mit Tal- Bergwindssystemen, wie z. B. am Schauinsland [*Geiß und Volz-Thomas, 1992*]. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Abgasfahne an Bodenstationen unter den experimentellen Gegebenheiten tatsächlich meßtechnisch erfaßt wird, ist dann wesentlich größer als in der Ebene, da das 4-dimensionale Raum-Zeit-Problem auf eine Dimension reduziert wird.
- c) Zwischen den Meßorten dürfen keine Quellen anthropogener Kohlenwasserstoffe existieren. Das betrifft auch geringfügige Quellen, die in unmittelbarer Nähe der Meßstationen liegen.
- d) Um den Einfluß der Einmischung von Luft aus höheren Schichten zu untersuchen, müssen Flugzeugmessungen durchgeführt werden. Ein Tal darf deshalb nicht zu eng sein. Ansonsten können keine Flugzeugmessungen im Tal erfolgen.
- e) KW-Messungen müssen mit hoher zeitlicher Auflösung durchgeführt werden. Nur so kann die zeitliche Inhomogenität einer Luftmasse erfaßt und bei der Interpretation berücksichtigt werden.
- f) Zur Bestimmung der realen Transportzeit müssen ein Tracerexperiment durchgeführt oder Ballonsonden verwendet werden.

Die Verwendung mehrerer GCs zur Messung der Kohlenwasserstoffe bedingt eine ausreichend hohe Absolutgenauigkeit der Messungen, bzw. eine sehr hohe Vergleichbarkeit der einzelnen Systeme in Außenluft. Das kann bei einer benötigten Zeitauflösung von  $\leq 20$  min sehr schwierig sein und muß vorab durch Vergleichsmessungen sichergestellt werden. Zur Bestimmung von OH wäre es deshalb ideal, das Experiment im streng Lagrange'schen Sinn mit nur einem Meßgerät durchzuführen. Die mit einem freifliegenden Ballon während BERLIOZ durchgeführten Experimente zeigten aber, daß aufgrund der flugsicherungstechnisch bedingten Höhenänderungen während der Fahrt sich auch der Ballon nicht auf einer Lagrange'schen Trajektorie bewegen konnte.

### 5.3 Vergleich von indirekt bestimmten $\overline{[\text{OH}]}$ mit direkten Messungen

In BERLIOZ bestand erstmals die Möglichkeit, aus dem Kohlenwasserstoffabbau indirekt bestimmte OH-Konzentrationen mit direkten Messungen zu vergleichen. Im oberen Teil von Abbildung 5-17 sind die mittels LIF in Pabstthum gemessenen und die indirekt bestimmten Konzentrationen sowie die Photolyserate  $J(\text{O}^1\text{D})$  vom 20.7.'98 abgebildet. Der untere Teil zeigt die  $\text{NO}_2$ -Tagesgänge aus Pabstthum und Menz.

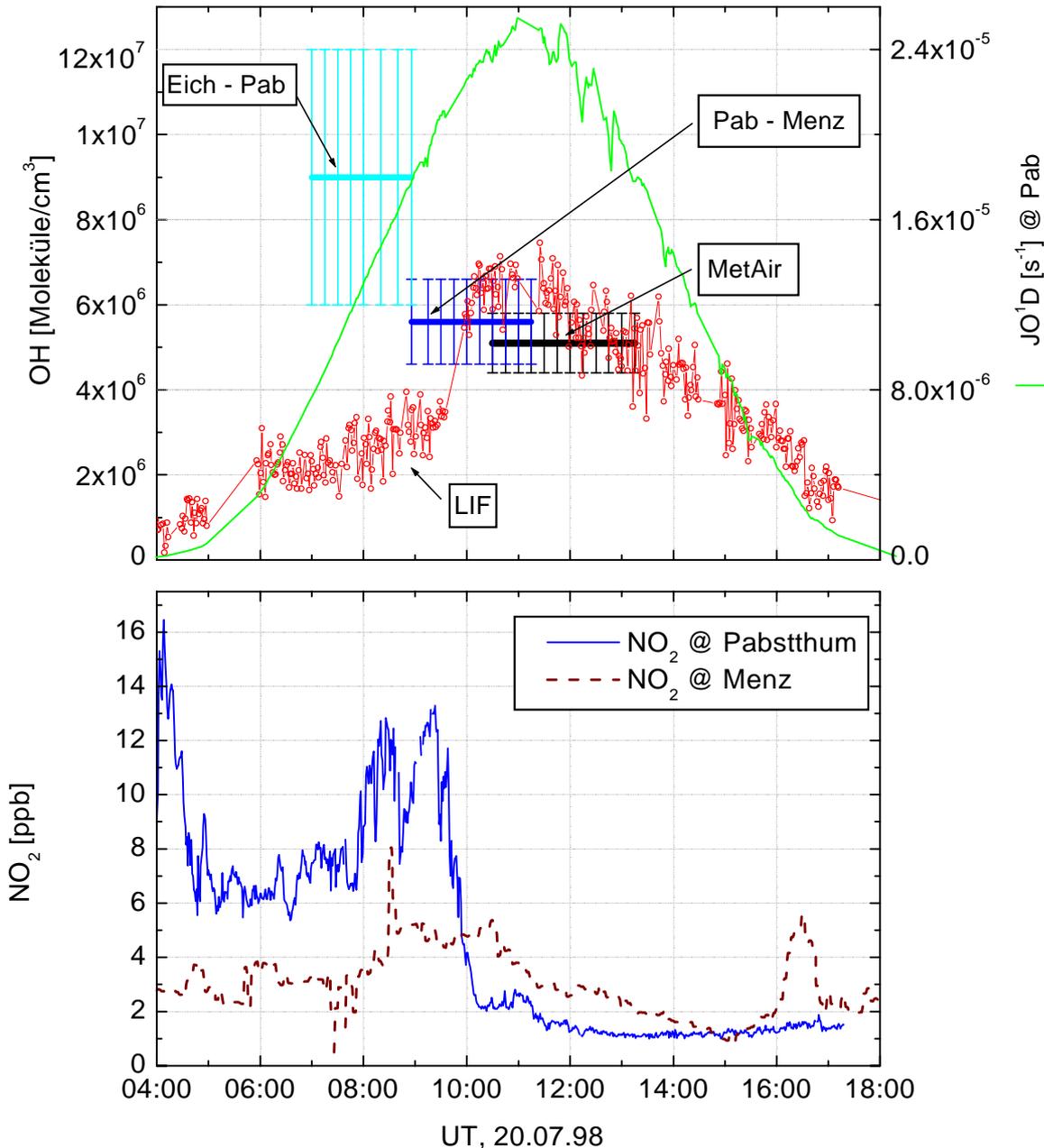


Abbildung 5-17: Oberes Bild: Gemessene OH-Konzentrationen (LIF) in Pabstthum und aus dem Abbau von Kohlenwasserstoffen abgeschätzte OH-Konzentrationen für die Boden- und Flugzeugdaten am 20.7.'98, sowie  $J(\text{O}^1\text{D})$  in Pabstthum (rechte Ordinate). Unteres Bild:  $\text{NO}_2$ -Mischungsverhältnisse in Pabstthum und Menz am 20.7.'98. Die indirekt bestimmten OH-Konzentrationen überdecken in der Darstellung das jeweilige Zeitintervall  $t_1$  bis  $t_2$  zwischen den Kohlenwasserstoff-Proben.

Die indirekt ermittelten Konzentrationen stimmen außer für Eichstätt – Pabstthum relativ gut mit den spektroskopischen Messungen überein. Die OH-Konzentration aus der Bestimmung Eichstätt - Pabstthum liegt ungefähr einen Faktor drei über dem Meßwert der LIF.

Bei dem Vergleich muß man die bekannten Abhängigkeiten der OH-Konzentration von der Strahlung ( $J(O^1D)$ ) und der  $NO_2$ -Konzentration berücksichtigen [Hameed *et al.*, 1979], [Logan *et al.*, 1981], [Ehhalt, 1998; Ehhalt, 1999; Ehhalt *et al.*, 1991; Ehhalt und Rohrer, 2000]. In Abbildung 5-18 ist die OH-Konzentration gegen  $J(O^1D)$  für die Daten des 20. + 21.7.'98 aufgetragen. An beiden Tagen ist der Verlauf der Daten praktisch gleich. Etwa 80 % der Varianz im OH kann durch Varianz im  $J(O^1D)$  erklärt werden ( $R^2 = 0,78$ ).

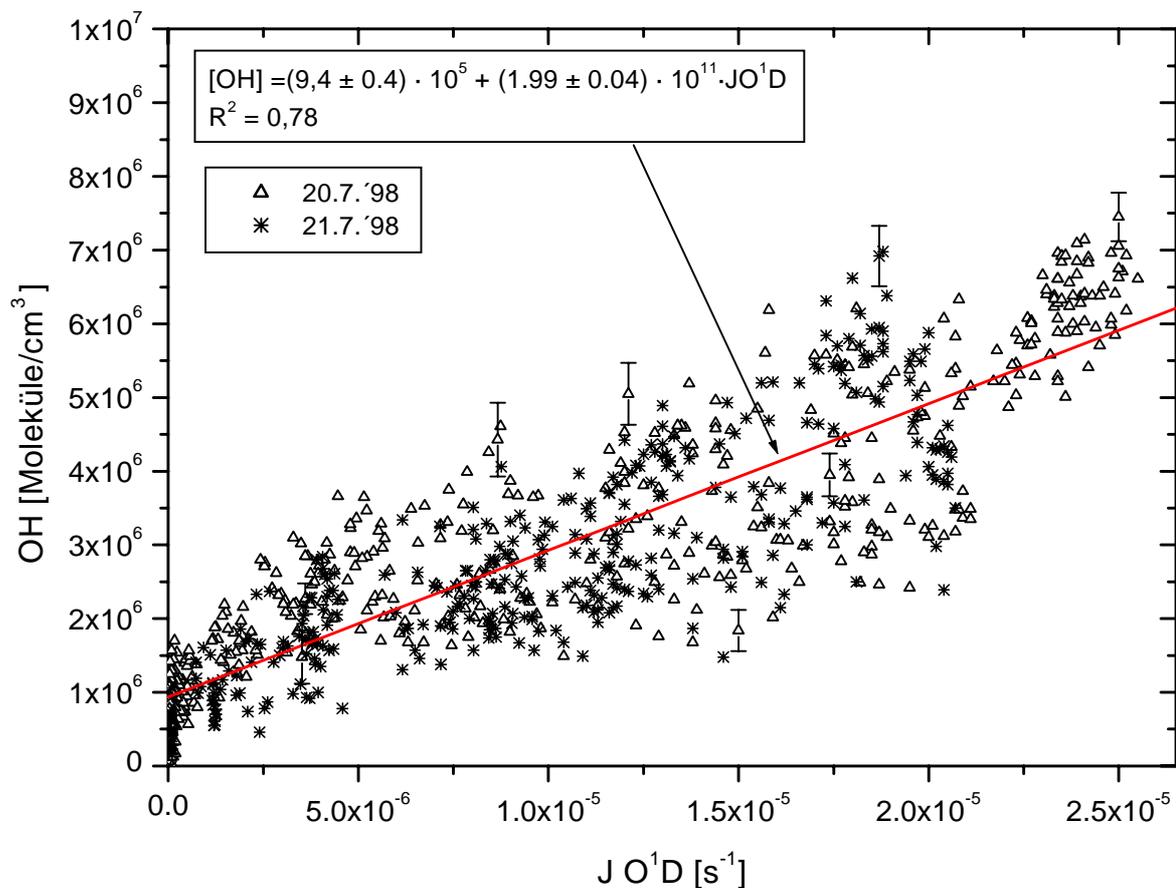


Abbildung 5-18:  $[OH]$  als Funktion von  $J(O^1D)$  für die Daten vom 20.7.'98 (Dreiecke) und 21.7.'98 (Sterne) in Pabstthum. Die durchgezogene Linie ist ein linearer Fit an die Daten.

Um die Einflüsse von  $NO_2$  und Strahlung zu separieren, wurde in Abbildung 5-19  $OH$  für  $J(O^1D) > 2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  selektiert und gegen  $NO_2$  aufgetragen. Gezeigt sind die direkten Messungen sowie die indirekten Bestimmungen. Der Verlauf der experimentellen Daten entspricht qualitativ der theoretischen Erwartungshaltung (vgl. z. B. [Hameed *et al.*, 1979], [Logan *et al.*, 1981], [Ehhalt, 1998; Ehhalt, 1999; Ehhalt *et al.*, 1991; Ehhalt und Rohrer, 2000]). Bei niedrigem  $NO_2$  ( $NO_x$ ) steigt  $OH$  zunächst mit steigendem  $NO_2$  aufgrund erhöhter Produktion

von OH aus der Reaktion von HO<sub>2</sub> mit NO an. Die maximale OH-Konzentration liegt bei etwa 2 ppb NO<sub>2</sub>. Für höhere Werte von NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>) fällt die OH-Konzentration dann wegen der Verlustreaktion von OH mit NO<sub>2</sub> ab. Das Maximum der OH-NO<sub>2</sub> Kurve liegt bei etwas höheren Werten als z.B. in Modellrechnungen von [Ehhalt *et al.*, 1991] oder [Ehhalt und Rohrer, 2000]. Der Grund hierfür mag z. T. in früher zu hoch angenommenen Ratenkoeffizienten für die Reaktion von NO<sub>2</sub> und OH liegen. Neuere Messungen [Brown *et al.*, 1999; Donahue *et al.*, 1997] finden einen ~ 25 % niedrigeren Ratenkoeffizienten als von [Atkinson *et al.*, 1997] empfohlen. Bei einer langsameren Verlustreaktion von OH mit NO<sub>2</sub> sollte sich die maximale OH-Konzentration im Modell zu höheren NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnissen verschieben.

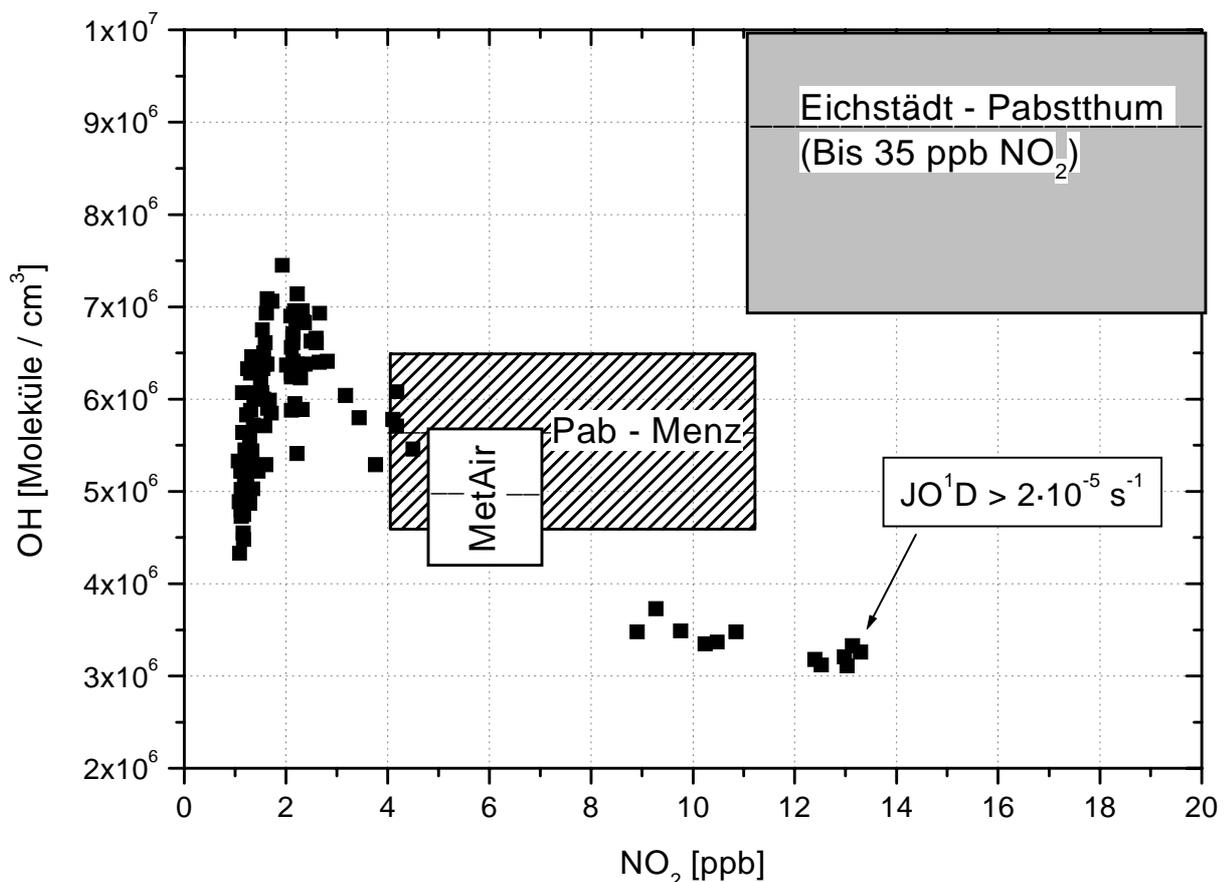


Abbildung 5-19. OH-Konzentration gegen NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis für die Messungen der LIF vom 20.7. '98 in Pabstthum und die indirekten Bestimmungen. Daten der LIF für J(O<sup>1</sup>D) > 2 · 10<sup>-5</sup> s<sup>-1</sup> selektiert.

Abbildung 5-19 zeigt, daß abgesehen von Eichstädt-Pabstthum auch unter Berücksichtigung der OH-NO<sub>2</sub>-Abhängigkeit die indirekt bestimmten OH-Konzentrationen mit den direkten Messungen recht gut übereinstimmen. Der OH-Wert aus den MetAir Daten liegt exakt auf dem interpolierten Wert der direkten Messungen bei 6 ppb NO<sub>2</sub>. Die für das mittlere NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis von 7,5 ppb aus den direkten Messungen interpolierte OH-

Konzentration zwischen Pabstthum und Menz liegt bei  $\sim 4,5 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Das ist ca. 20 % niedriger als der indirekt bestimmte Wert. Extrapoliert man die Daten der LIF auf  $\sim 25$  ppb NO<sub>2</sub>, liegt die OH-Konzentration bei  $(2 - 3) \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Das ist mindestens ein Faktor 3 unter dem indirekt zwischen Eichstädt und Pabstthum bestimmten Wert, besonders wenn man berücksichtigt, daß  $J(\text{O}^1\text{D})$  für die indirekte Bestimmung bei nur  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  lag. Für diese großen Unterschiede gibt es zwei mögliche Erklärungen:

- a) die Datenqualität der Messungen ist nicht ausreichend
- b) die Voraussetzungen/Randbedingungen zur Bestimmung von  $\overline{[\text{OH}]}$  sind nicht erfüllt.

Wie oben erwähnt, existieren zwischen den GCs des ICG-2 und dem P-Sichromat 2/8 der LMU München keine Vergleichsmessungen in Außenluft. Allerdings zeigten die Vergleichsmessungen an synthetischen Standards im Rahmen der Ringversuche, daß die Abсолютgenauigkeit der Kalibrationen des ICG-2 und der LMU um weniger als 10 % voneinander abweichen. Bei der Beurteilung der KW-Peaks auf ihre Verwendbarkeit für die OH-Bestimmung wurden alle Informationen bezüglich Koelution mit nicht identifizierten Substanzen berücksichtigt. Potentiell von unbekanntem Substanzen überlagerte Kohlenwasserstoffe wurden nicht für die OH-Bestimmung verwendet. Es ist deshalb unwahrscheinlich, daß der große Unterschied zwischen indirekt und direkt bestimmten  $[\text{OH}]$  auf unzureichende Datenqualität zurückzuführen ist.

Aufgrund ihrer Lage im Vorstadtgebiet von Berlin kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Station Eichstädt durch lokale Quellen beeinflusst war. Außerdem zeigt ein Blick auf die Karte von Berlin und Umgebung (Abbildung 3-1), daß zwischen Eichstädt und Pabstthum eine Autobahn verläuft. Allerdings sollten Quellen auf dem Transportweg eher zu einer Unterschätzung der OH-Konzentration führen. Es bleibt daher die Möglichkeit, daß beide Stationen trotz der guten Übereinstimmung der Lage mit der Windrichtung nicht die gleiche Luftmasse analysiert haben.

Abbildung 5-20 zeigt einen Vergleich indirekt bestimmter OH-Konzentrationen aus BERLIOZ und den beiden SLOPE-Kampagnen mit Ergebnissen direkter spektroskopischer Messungen. Die OH-Konzentrationen sind als Funktion des vorliegenden NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses aufgetragen. Die Daten wurden für ähnliche OH-Produktionsraten ausgewählt. Die Werte von  $J(\text{O}^1\text{D})$  liegen zwischen  $(2 - 3) \cdot 10^{-5} [\text{s}^{-1}]$ , das O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnis zwischen 50 – 70 ppb und die relative Feuchte zwischen 1 – 1,5 %. Die geringere H<sub>2</sub>O-Konzentration für die Meßorte im Gebirge wird durch die etwas höhere Pho-

tolyserate kompensiert, so daß die primären OH-Produktionsraten aus der Photolyse von  $O_3$  vergleichbar sind. Außer in BERLIOZ und LAFRE (Los Angeles Free Radical Experiment) existieren keine direkten OH-Messungen in belasteter Atmosphäre mit  $NO_2$ -Mischungsverhältnissen  $> 2$  ppb. Um einen möglichst großen  $NO_2$ -Wertebereich zu erfassen, sind auch die LIF Daten vom 21.7.'98 gezeigt (graue Quadrate). Allerdings lag  $J(O^1D)$  an diesem Tag im hohen  $NO_x$ -Bereich (06-08 UT) nur bei  $\sim 1 \cdot 10^{-5} s^{-1}$ , siehe Abbildung 4-4. Zur Skalierung auf einen Wert für  $J(O^1D) = 2,2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  wurden die Daten entsprechend dem linearen Zusammenhang von  $J(O^1D)$  und  $[OH]$  in Abbildung 5-18 angehoben.

Qualitativ entsprechen die Daten der erwarteten Abhängigkeit der OH-Konzentration vom  $NO_2$  Mischungsverhältnis, mit einem OH-Maximum zwischen 1-2 ppb  $NO_2$  und einer Abnahme zu höherem  $NO_2$ . Bemerkenswert sind allerdings die Werte vom 21.7.'98. Diese Werte liegen signifikant über denen vom 20.7. und scheinen so gut wie keine Abhängigkeit vom  $NO_2$ -Mischungsverhältnis zu zeigen. Wegen der Skalierung mit  $J(O^1D)$  sind diese OH-Konzentrationen jedoch unsicherer als die vom 20.7.'98. Die OH-Konzentration am 21.7.'98 liegt aber ähnlich hoch wie die direkten OH-Messungen in LAFRE. Es hat daher den Anschein, als wäre der Abfall der OH-Konzentration im Bereich mit hohen  $NO_2$ -Mischungsverhältnissen  $> 3$  ppb schwächer ausgeprägt, als zum Beispiel in Modellrechnungen von [Ehhalt, 1998; Ehhalt, 1999; Ehhalt et al., 1991; Ehhalt und Rohrer, 2000] prognostiziert wird.

Die Variabilität von  $[OH]$  für vergleichbare  $NO_2$ -Mischungsverhältnisse ist relativ groß. Dies zeigt, daß neben  $NO_2$  andere atmosphärische Spurenstoffe einen stärkeren Einfluß auf die OH-Konzentration haben. Entscheidend sollte das VOC/ $NO_x$ -Verhältnis sein [Trainer et al., 1987], welches festlegt, ob OH über die Reaktion mit  $NO_2$  aus dem System entfernt wird oder mit Kohlenwasserstoffen reagiert und anschließend über die Reaktion von  $HO_2$  mit NO rezykliert wird. Es ist deshalb zu vermuten, daß die unterschiedlichen OH-Konzentrationen an verschiedenen Orten bei vergleichbaren  $NO_2$  Mischungsverhältnissen vor allem durch ein unterschiedliches VOC/ $NO_x$  Verhältnis hervorgerufen werden. Eine potentiell wichtige Rolle als Radikalquelle spielen auch Carbonylverbindungen und HONO, die aber in vielen Studien meßtechnisch nicht erfaßt wurden. Über ihren Einfluß können daher keine belastbaren Aussagen getroffen werden.

Die indirekt bestimmten OH-Konzentrationen scheinen die direkten Messungen eher zu überschätzen, insbesondere in SLOPE96 und SLOPE. Allerdings liegen die Daten aus LAFRE und die auf ein  $J(O^1D)$  von  $J = \sim 2,2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  hochskalierten OH-Konzentrationen der LIF am 21.7.'98 im Bereich von 10 – 30 ppb  $NO_2$  ähnlich hoch wie die indirekte Bestimmung

aus SLOPE92 [Kramp und Volz-Thomas, 1997]. Während SLOPE96 lag das VOC/NO<sub>x</sub>-Verhältnis mit ~ 15 ppbC/ppb etwa 4 mal höher als am 20. + 21.7.'98 in Pabstthum. Die beiden Kampagnen sind auch bezüglich der VOC-Zusammensetzung nicht direkt vergleichbar. Insbesondere war der Anteil der reaktiven biogenen Kohlenwasserstoffe in SLOPE96 höher.

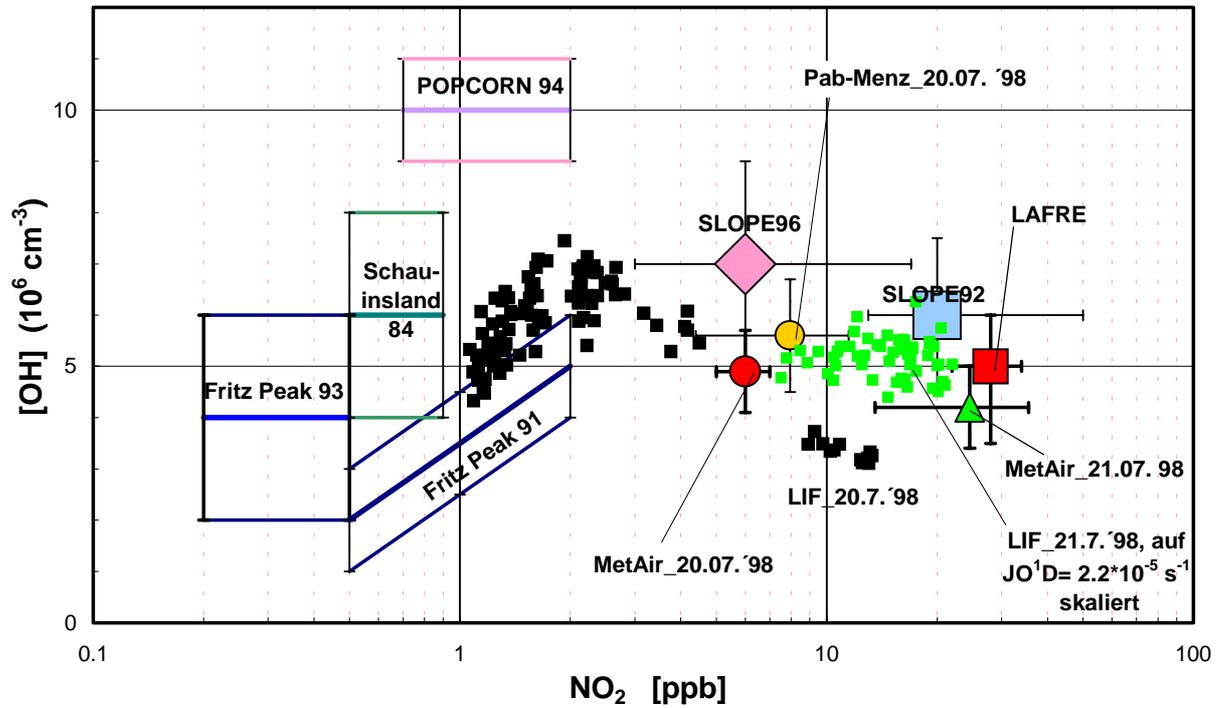


Abbildung 5-20: Vergleich indirekt bestimmter OH-Konzentration aus BERLIOZ und SLOPE mit direkten spektroskopischen Messungen an verschiedenen Orten als Funktion des vorliegenden NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses (Abbildung übernommen aus [Volz-Thomas und Kolahgar, 2000] und um die Ergebnisse aus BERLIOZ und LAFRE erweitert). SLOPE92 [Kramp und Volz-Thomas, 1997], SLOPE96 [Volz-Thomas und Kolahgar, 2000], Fritz Peak 91 [Eisele et al., 1994], Fritz Peak 93 [Mount et al., 1997], Schauinsland 84 [Platt et al., 1988], POPCORN 94 [Holland et al., 1998], [Brandenburger et al., 1998], [Rohrer et al., 1998], LAFRE [George et al., 1999] (Daten für maximales J(O<sup>1</sup>D) selektiert).

#### 5.4 Bestimmung der photochemischen O<sub>3</sub>-Produktionsrate

Wie in Kapitel 2.2. abgeleitet, läßt sich die lokale Ozonproduktionsrate P(O<sub>3</sub>) sowohl aus den gemessenen Konzentrationen der Peroxiradikale und NO bestimmen (Gl 5-3), als auch indirekt aus dem PSS von NO<sub>x</sub> über Gl 5-4, also aus der Messung von NO<sub>2</sub>, NO, JNO<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>.

$$\text{Gl 5-3} \quad P(\text{O}_3) = [\text{NO}] \cdot (\bar{k}_{\text{RO}_2} \sum_i [\text{RO}_{2,i}] + k_{\text{HO}_2} \cdot [\text{HO}_2])$$

$$\text{Gl 5-4} \quad P(\text{O}_3) = J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] - [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{2-4}$$

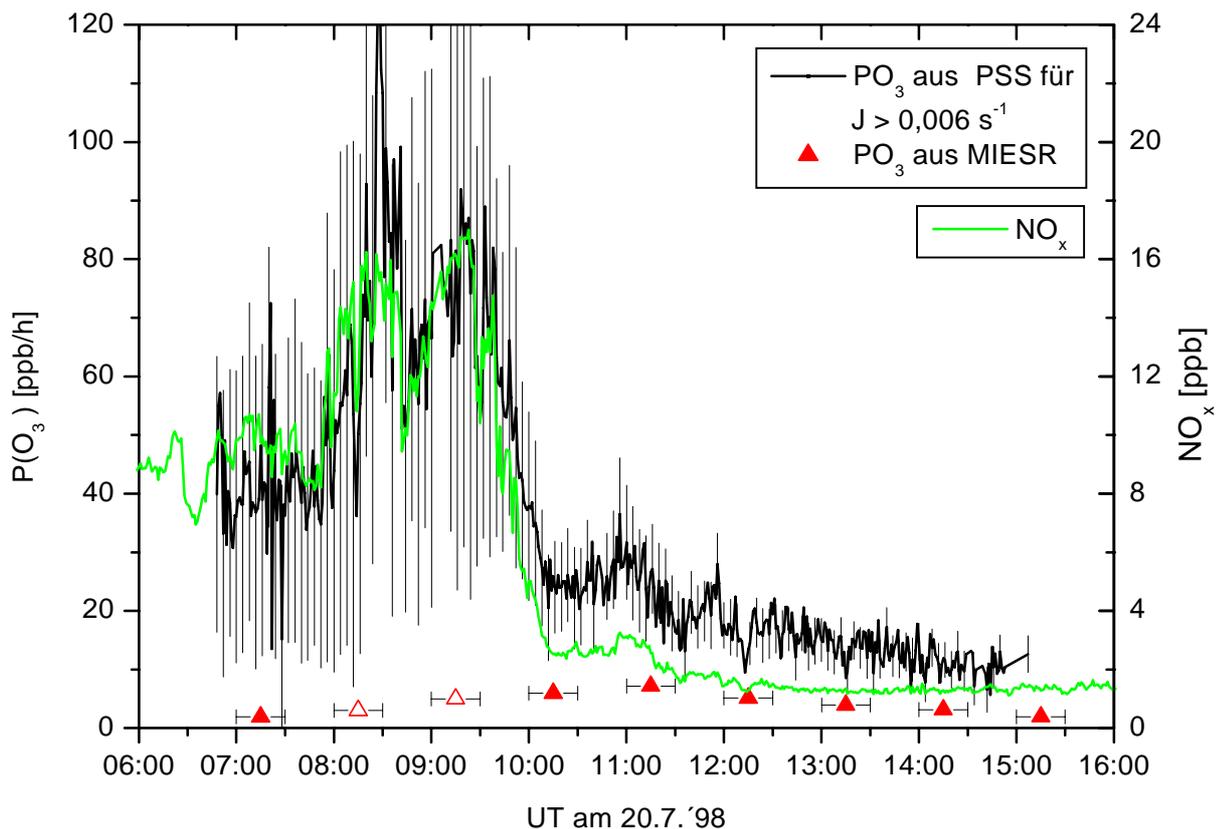


Abbildung 5-21:  $P(O_3)$  aus PSS und MIESR sowie  $NO_x$  (rechte Ordinate) gegen die Zeit für die Messungen in Pabstthum am 20.7. '98. Die Fehler wurden aus den einzelnen Meßfehlern der Eingangsgrößen berechnet. Der Fehler von  $P(O_3)$  aus den Radikalmessungen ist etwa so groß wie die Symbolgröße. In den MIESR-Proben um 08:15 und 09:15 Uhr UT lagen die Mischungsverhältnisse der  $HO_2$ - und  $RO_2$ -Radikale jeweils unterhalb der NWG von 1 ppt. Für diese Zeiten wurden obere Grenzen von  $P(O_3)$  aus der NWG abgeschätzt (offene Dreiecke).

Abbildung 5-21 zeigt den Vergleich beider Methoden zur Berechnung von  $P(O_3)$  für die Meßdaten aus Pabstthum vom 20.7. '98. Dargestellt sind nur Produktionsraten für  $J(NO_2) > 0,006 \text{ s}^{-1}$ , da der PSS für kleinere Werte von  $J(NO_2)$  möglicherweise nicht eingestellt ist. Zum Vergleich ist das  $NO_x$ -Mischungsverhältnis abgebildet. Die  $O_3$ -Produktionsraten aus dem PSS liegen zwischen 10 und 120 ppb/h. Die höchsten Produktionsraten werden zwischen 08-10 Uhr UT erreicht, wenn auch die höchsten  $NO_x$  Konzentrationen vorliegen.

Die aus den Peroxiradikalen und Gl 5-3 berechneten Produktionsraten sind wesentlich kleiner - zwischen 2 – 6,5 ppb/h - mit einem Maximum zwischen 11:00-11:30 Uhr UT, nachdem das  $NO_x$ -Mischungsverhältnis bereits auf Werte unter 6 ppb gesunken ist. In den MIESR-Proben um 08:15 und 09:15 Uhr UT (offene Dreiecke) lagen die Mischungsverhältnisse der  $HO_2$  und  $RO_2$ -Radikale unterhalb der NWG von 1 ppt. Die eingezeichneten Werte für  $P(O_3)$  wurden mit der NWG berechnet und sind daher Obergrenzen.

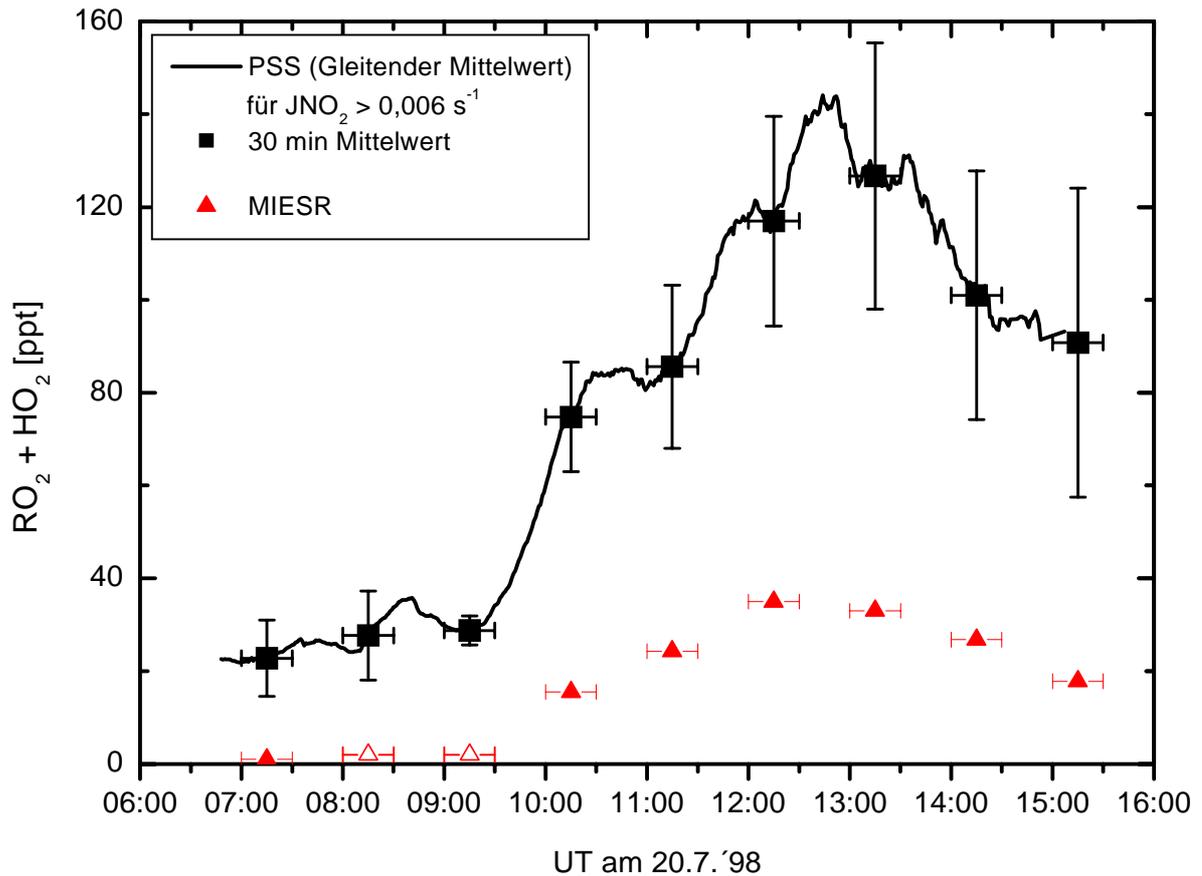


Abbildung 5-22: Mischungsverhältnisse von ( $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$ ) in Pabstthum am 20.7.98 aus den Meßdaten der MIESR (Dreiecke) und aus dem PSS nach Gl 5-5 (Linie:  $\frac{1}{2}$ -stündiger gleitender Mittelwert; Quadrate: 30 min Mittelwerte zeitgleich zum Sammelintervall der MIESR). In den MIESR Proben um 08:15 und 09:15 Uhr UT (offene Dreiecke) lagen die Mischungsverhältnisse der  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$ -Radikale jeweils unterhalb der NWG von 1 ppt. Die Fehlerbalken wurden aus den Fehlern der eingehenden Meßgrößen abgeschätzt. Die Fehler der Radikalmessungen sind etwa so groß wie die Symbolgröße.

Durch Einsetzen von Gl 5-3 in Gl 5-4 läßt sich unter der Annahme eines mittleren Ratenkoeffizienten  $\bar{k}_{\text{RO}_2, \text{HO}_2}$  für die Reaktion der  $\text{RO}_2$ - und  $\text{HO}_2$ -Radikale mit  $\text{NO}$  aus dem PSS auch die Konzentration der Peroxiradikale berechnen (Gl 5-5). Der Ratenkoeffizient  $\bar{k}_{\text{RO}_2, \text{HO}_2}$  wurde mit  $8,8 \cdot 10^{12} [\text{cm}^3 / (\text{Moleküle} \cdot \text{s})]$  abgeschätzt, da das gemessenen  $\text{RO}_2/\text{HO}_2$ -Verhältnis den ganzen Tag ungefähr bei eins lag (siehe Abbildung 4-4).

$$\text{Gl 5-5} \quad \sum_i [\text{RO}_2] + [\text{HO}_2] = \frac{J_{\text{NO}_2} \cdot [\text{NO}_2] - [\text{O}_3] \cdot [\text{NO}] \cdot k_{2-4}}{[\text{NO}] \cdot \bar{k}_{\text{RO}_2, \text{HO}_2}}$$

Die aus Gl 5-5 berechneten Mischungsverhältnisse in Abbildung 5-22 zeigen einen ähnlichen Tagesgang wie die Peroxiradikale aus der MIESR. Allerdings sind die aus dem PSS berechneten Mischungsverhältnisse (30 – 140 ppt) bis zu 20 mal höher als die direkte Messung.

Auch in anderen Arbeiten wurden ähnlich hohe O<sub>3</sub>-Produktionsraten bzw. Radikalkonzentrationen aus dem PSS bestimmt [Kelly et al., 1980], [Ridley et al., 1992], [Hauglustaine et al., 1999; Hauglustaine et al., 1996], [Volz-Thomas et al., 1998], [Baumann et al., 2000]. Zum Teil waren die Fehler der aus dem PSS abgeleiteten Produktionsraten wegen relativ großer Unsicherheiten der einzelnen Größen, wie z.B. von J(NO<sub>2</sub>), wesentlich größer als die Produktionsraten selbst [Baumann et al., 2000].

Nach Gl 5-4 ist P(O<sub>3</sub>) die Differenz zweier Terme. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Absolutgenauigkeit der einzelnen Meßgrößen. Im Mittel war die Abweichung der NO<sub>2</sub>-Messung mit dem CLD/PLC zu den spektroskopischen Methoden (DOAS und MIESR) < 5 % (siehe Kapitel 4.1.3). Die O<sub>3</sub>-Messung wurde mit einem NIST-Standard der Eidgenössischen Prüfanstalt überprüft (Abweichung < 5 %). Für J(NO<sub>2</sub>) wurden die Meßdaten des mit einem chemischen Aktinometer [Schultz et al., 1995] kalibrierten Filterradiometers des ICG-2 verwendet. Die Genauigkeit dieser Messung wurde von [Volz-Thomas et al., 1996] mit 7 % abgeschätzt. Vergleiche des Filterradiometers mit dem unabhängig kalibrierten Spektralradiometer des ICG-3 im Vorfeld der Kampagne [Kraus et al., 1998] und während BERLIOZ ergaben Abweichungen von weniger als 5 %. Lediglich für die NO-Messung gibt es keinen Vergleich mit einem unabhängigen Meßverfahren. Da die Kalibration der NO<sub>2</sub>-Messung mit dem CLD/PLC auf der Kalibration von NO basiert und eine hervorragende Übereinstimmung mit den spektroskopischen Meßverfahren vorliegt, sollte die NO-Messung eine ähnliche Absolutgenauigkeit wie die NO<sub>2</sub>-Messung aufweisen.

Für den Ratenkoeffizienten  $k_{O_3}^{NO}$  wurde die Empfehlung von [Atkinson et al., 1992] verwendet ( $1,8 \cdot 10^{-12}$  [cm<sup>3</sup>/(Moleküle·s)] bei 298 K). Zur Berechnung der Fehler von P(O<sub>3</sub>) nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz wurden als Fehler der einzelnen Größen eingesetzt:  $\Delta(\text{NO}_2, \text{O}_3, \text{NO}, \text{J}(\text{NO}_2)) = 5 \%$ ,  $\Delta k_{O_3}^{NO} = 15 \%$  [Atkinson et al., 1992]. Die hieraus resultierenden Fehler von P(O<sub>3</sub>) aus dem PSS liegen im Bereich mit NO<sub>x</sub> > 5 ppb vor 10 Uhr UT bei etwa 40 – 50 ppb/h. Nach 10 Uhr liegen die Fehler bei etwa 5 ppb/h. Den größten Beitrag zum Gesamtfehler liefert die Unsicherheit von  $k_{O_3}^{NO}$ .

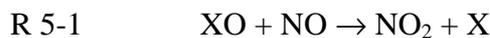
Die MIESR ist als absolute spektroskopische Methode das Referenzverfahren für die Messung von Peroxiradikalen in der Atmosphäre. Der Fehler, der mit der MIESR bestimmten RO<sub>2</sub>- und HO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisse, beträgt ± 1 ppt. Der Ratenkoeffizient der Reaktion HO<sub>2</sub> + NO wurde mit  $(9,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-12}$  [cm<sup>3</sup>/(Moleküle · s)] von [Bohn und Zetzsch, 1997] übernommen. Dieser Wert liegt ~ 15 % über der Empfehlung von [Atkinson et al., 1992] ( $(8,3 \pm 1,4) \cdot 10^{-12}$  [cm<sup>3</sup>/(Moleküle · s)]). Für die Alkylperoxiradikale wurde ein mittlerer Raten-

koeffizient  $\bar{k}_{\text{RO}_2}$  von  $(8 \pm 1,4) \cdot 10^{-12}$  [ $\text{cm}^3/(\text{Moleküle} \cdot \text{s})$ ] bei  $25^\circ \text{C}$  verwendet. Dieser Wert wurde im Rahmen der Meßfehler von [Eberhard und Howard, 1997] für mehrere Alkylperoxiradikale bestimmt. Die nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz berechneten Fehler von  $\text{P}(\text{O}_3)$  aus den Peroxiradikalen liegen bei maximal 2 ppb/h.

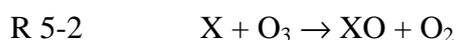
Abschließend läßt sich festhalten, daß der große Unterschied zwischen den aus dem PSS und den Peroxiradikalkonzentrationen bestimmten Ozonproduktionsraten auch unter Berücksichtigung der Meßfehler signifikant ist. Qualitativ ist dies im Einklang mit der Berechnungsweise. Bei der Bestimmung der  $\text{O}_3$ -Produktionsrate aus dem PSS werden implizit außer der Konversion über Ozon selbst alle Reaktionen berücksichtigt, die  $\text{NO}$  in  $\text{NO}_2$  konvertieren. Daher ist  $\text{P}(\text{O}_3)$  aus dem PSS per Definition eine Obergrenze für die wirkliche  $\text{O}_3$ -Produktionsrate. Die aus Gl 5-3 bestimmte Rate ist dagegen definitionsgemäß eine untere Grenze für  $\text{P}(\text{O}_3)$ , da nur die Reaktionen der von der MIESR erfaßten Peroxiradikale mit  $\text{NO}$  berücksichtigt werden. Es ist jedoch möglich, daß auch andere Substanzen  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  konvertieren.

In Abbildung 5-23 ist die rechte Seite des Leighton Gleichgewichts (Gl 2-1) gegen die linke Seite für die Daten von sechs Tagen (20.-23.7. und 3.+4.8.'98) aufgetragen. Die Datenpunkte sind bezüglich  $J(\text{NO}_2)$  eingefärbt. Nach der gängigen Theorie müßten bei Peroxiradikalkonzentrationen von Null die Daten auf der 1:1 Geraden liegen. Abbildung 5-23 zeigt aber, daß das  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis an allen Tagen praktisch immer größer ist, als dem Leighton-Gleichgewicht entspricht. Die durch den Ursprung gezwungenen linearen Regressionen liefern Steigungen zwischen 1,18 und 1,54.

Bereits von [Parrish et al., 1986] wurde vermutet, daß durch die Reaktion bisher unbekannter Spezies  $\text{XO}$  mit  $\text{NO}$  das  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis in der Atmosphäre zu Gunsten des  $\text{NO}_2$  verschoben wird.



Dabei ist es a priori nicht klar, ob es zu einer echten Produktion von  $\text{O}_x$  kommt, da möglicherweise die Bildung der unbekannt Spezies  $\text{XO}$  mit einem Verlust von  $\text{O}_3$  einhergeht.



Diese Frage läßt sich anhand des  $\text{O}_x$ -Budgets in der Abluffahne von Berlin unter Verwendung der fluggestützten Messungen untersuchen. Nach Abbildung 4-21 und 4-22 betrug die Zunahme des  $\text{O}_x$ -Mischungsverhältnisses  $\Delta\text{O}_x$  zwischen den beiden Traversen des MetAir-Motorseglers am 20.7. ca. 10 ppb (+13 ppb  $\text{O}_3$ , -3 ppb  $\text{NO}_2$ ) in einem Zeitintervall von 2h

40min. Die dafür benötigte Produktionsrate beträgt 3,7 ppb/h. In Wirklichkeit wird jedoch eine höhere Produktionsrate benötigt, um die  $O_x$ -Verluste durch Deposition, Verdünnung und chemische Reaktionen aufzuwiegen.

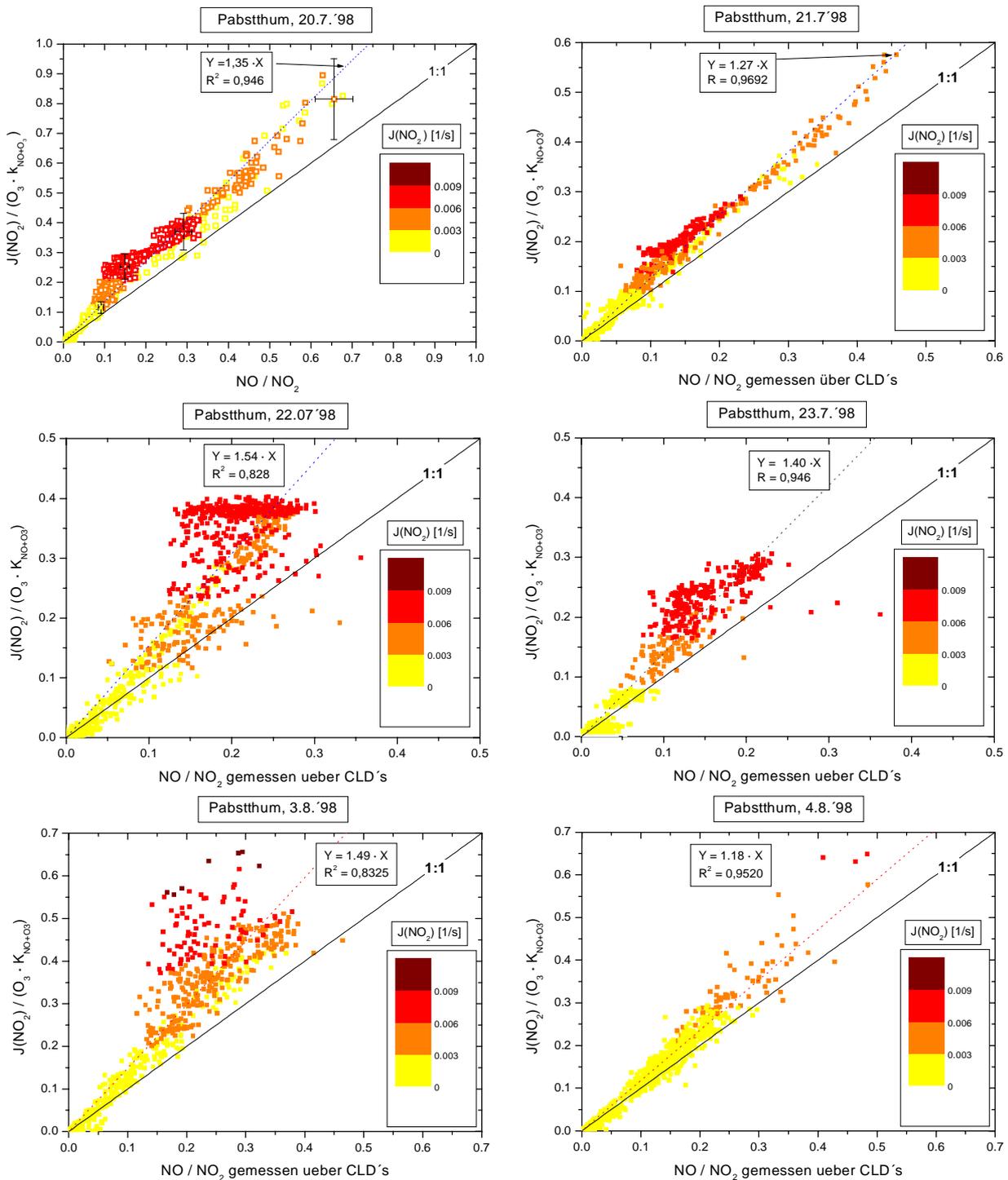


Abbildung 5-23:  $J(NO_2) / (O_3 \cdot K_{NOxO_3}^{NO})$  gegen  $NO/NO_2$  für die Meßdaten vom 20.-23.7.'98 und 3.+4.8.'98 aus Pabstthum. Typische Fehlerbalken sind für die Daten des 20.7.'98 gezeigt.

Die Integration der Kontinuitätsgleichung für  $O_x$  (vgl. Kontinuitätsgleichung Gl 2-6 in Kapitel 2.3) in Lagrange'schen Koordinaten zwischen zwei Messpunkten liefert:

$$\text{Gl 5-6} \quad \Delta O_x = \int_{\Delta t} P dt - \int_{\Delta t} L dt - \int_{\Delta t} \text{div} \phi dt$$

mit P: Produktionsrate, L: Verlustrate,  $\text{div} \phi$ : Flußdivergenz

Die Flußdivergenz beinhaltet die turbulente Verdünnung und die Deposition. Der Verdünnungsterm läßt sich in Analogie zu den Kohlenwasserstoffen (Kapitel 5.1) abschätzen. Legt man die bei den Kohlenwasserstoffen ermittelte volumetrische Verdünnung der Fahne mit 30 % Hintergrundluft zugrunde, so ergibt sich mit dem  $O_x$  Mischungsverhältnis von 66 ppb im Hintergrund gegenüber 72 ppb in der Fahnenmitte ein integraler Verlust von 2ppb.

Der Depositionsfluß  $\phi_{Dep}$  steht mit der Flußdivergenz  $\text{div} \phi_{Dep}$  über den Gauß'schen Satz im Zusammenhang. Er kann in erster Näherung durch eine Depositionsgeschwindigkeit  $v_D$  beschrieben werden:

$$\text{Gl 5-7} \quad \int_{dt} \text{div} \phi_{Dep} dt = \int_{dt} \phi_{Dep} / \zeta dt = \int_{dt} \mu_{O_x} \cdot v_D / \zeta dt \quad \text{mit } \zeta: \text{Skalenhöhe des Depositionsflusses}$$

Die Depositionsgeschwindigkeit  $v_D$  liegt für  $O_3$  am Tage zwischen 0.5 und 1 cm/s [Gao et al., 1993]. Für die Depositionsgeschwindigkeit von  $NO_2$  wird von [Derwent und Jenkin, 1991] ein etwas niedrigerer Wert von 0,2 cm/s angegeben, von [Flatoy et al., 1995] sogar nur ein Wert von 0,1 cm/s. Berücksichtigt man weiterhin, daß der Anteil von  $NO_2$  am  $O_x$  bei  $\leq 10\%$  lag, kann als Depositionsgeschwindigkeit für  $O_x$  in guter Näherung die Depositionsgeschwindigkeit von  $O_3$  übernommen werden. Setzt man für die Skalenhöhe als obere Grenze die am 20.7. bestimmte Mischungsschichthöhe von 1300 m an, so erhält man für den  $O_x$ -Verlust durch Deposition  $3,7 \pm 1,3$  ppb.

Chemische Verluste von  $O_x$  werden hauptsächlich durch die Reaktion von  $O_3$  mit Olefinen, die Reaktion von OH mit  $NO_2$  und durch die Photolyse von  $O_3$  zu  $O^1D$  verursacht.

$$\text{Gl 5-8} \quad L_{ox} = [NO_2] \cdot [OH] \cdot k + [O_3] \cdot \sum [\text{alkene}]_i \cdot k_i + [O_3] \cdot J(O^1D) \cdot F$$

Bei der Photolyse muß berücksichtigt werden, daß nur ein kleiner Anteil des gebildeten  $O(^1D)$  mit Wasser zu OH reagiert, während der überwiegende Teil durch Stöße der 2. Art mit  $N_2$  und  $O_2$  zu  $O(^3P)$  gequencht wird. Die Reaktion von  $O(^3P)$  mit  $O_2$  bildet das vorher photolytisch ge-

spaltene  $O_3$  zurück. Der Anteil  $F$  der angeregten  $O(^1D)$ -Atome, der mit  $H_2O$  reagiert und zu einem realen  $O_3$ -Verlust führt, ergibt sich aus dem Verhältnis der Umsätze der Reaktionen von  $O(^1D)$  mit  $H_2O$ ,  $O_2$  und  $N_2$ .

$$\text{Gl 5-9} \quad F = \frac{k_{O^1D, H_2O} \cdot [H_2O]}{k_{O^1D, H_2O} \cdot [H_2O] + k_{O^1D, O_2} \cdot [O_2] + k_{O^1D, N_2} \cdot [N_2]}$$

Für das am 20.7.'98 gemessene mittlere Wasserdampfmischungsverhältnis von 0,8 % ergibt sich für  $F$  ein Wert von etwa 0,06. Mit  $JO^1D = 2,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (Modellrechnungen zeigen, daß in 600 m Höhe  $J(O^1D) \sim 10\%$  höher als am Boden ist; B. Früh, persönliche Mitteilung) und 70 ppb  $O_3$  beträgt der  $O_3$ -Verlust durch Photolyse ca. 1,1 ppb. Mit  $k_{NO_2, OH} = 9 \cdot 10^{-12}$  [Moleküle/( $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ )] [Brown *et al.*, 1999],  $NO_2^0 = 7$  ppb  $NO_2$  und der in Kapitel 5.1 abgeschätzten mittleren OH-Konzentration von  $4,9 \cdot 10^6$  Moleküle/ $\text{cm}^3$  beträgt der integrale  $NO_2$ -Verlust in 2 h 40 min  $\sim 2,5$  ppb. Das Mischungsverhältnis der Alkene inklusive  $\alpha$ -Pinen lag in der Abgasfahne bei  $< 0,2$  ppb. Deshalb ist der  $O_x$ -Verlust durch die Reaktion von  $O_3$  mit Alkenen vernachlässigbar.

Die  $O_3$ -Produktionsrate  $P(O_3)$  in der Fahne kann aus Gl 5-10 berechnet werden.

$$\text{Gl 5-10} \quad P(O_3) = \frac{\Delta t}{\Delta t} = \frac{\int P dt + \int L dt + \int \text{div} \phi dt}{\Delta t}$$

Setzt man die einzelnen Terme in Gl 5-10 ein, erhält man:

$$P(O_3) = [(10 \pm 2) + (3,6 \pm 1) + (3,7 \pm 1,3) + (2 \pm 1)] / 2\text{h } 40 \text{ min} = 7,2 \pm 1,2 \text{ ppb/h.}$$

Dieser Wert ist innerhalb der Fehler identisch mit der von [Corsmeier *et al.*, 2000] unabhängig aus gemessenen turbulenten Flüssen von  $O_3$  abgeschätzten Produktionsrate von  $6,5 \pm 1$  ppb/h in der Fahne in einer Entfernung von 50 km nördlich von Berlin.

Die aus den Peroxiradikalmessungen der MIESR berechneten Produktionsraten liegen zwischen 2 und 6,5 ppb/h. Allerdings muß beim Vergleich mit der MIESR berücksichtigt werden, daß  $P(O_3)$  eine nichtlineare Funktion der Strahlung und der  $NO_x$ -Konzentration ist. Für einen Vergleich mit dem aus dem  $O_x$ -Budget erhaltenen Wert, muß  $P(O_3)$  aus der MIESR für  $JNO_2$  und  $NO_x$  adjustiert werden.

In Abbildung 5-24 ist das Verhältnis von  $\Sigma(RO_2 + HO_2)/J(NO_2)$  gegen das vorliegende  $NO_x$ -Mischungsverhältnis aufgetragen. Man erkennt, daß mit steigendem  $NO_x$  die Konzentra-

tion der auf die Strahlung normierten Peroxiradikale abnimmt. Die Abhängigkeit läßt sich relativ gut durch eine Exponentialfunktion beschreiben.

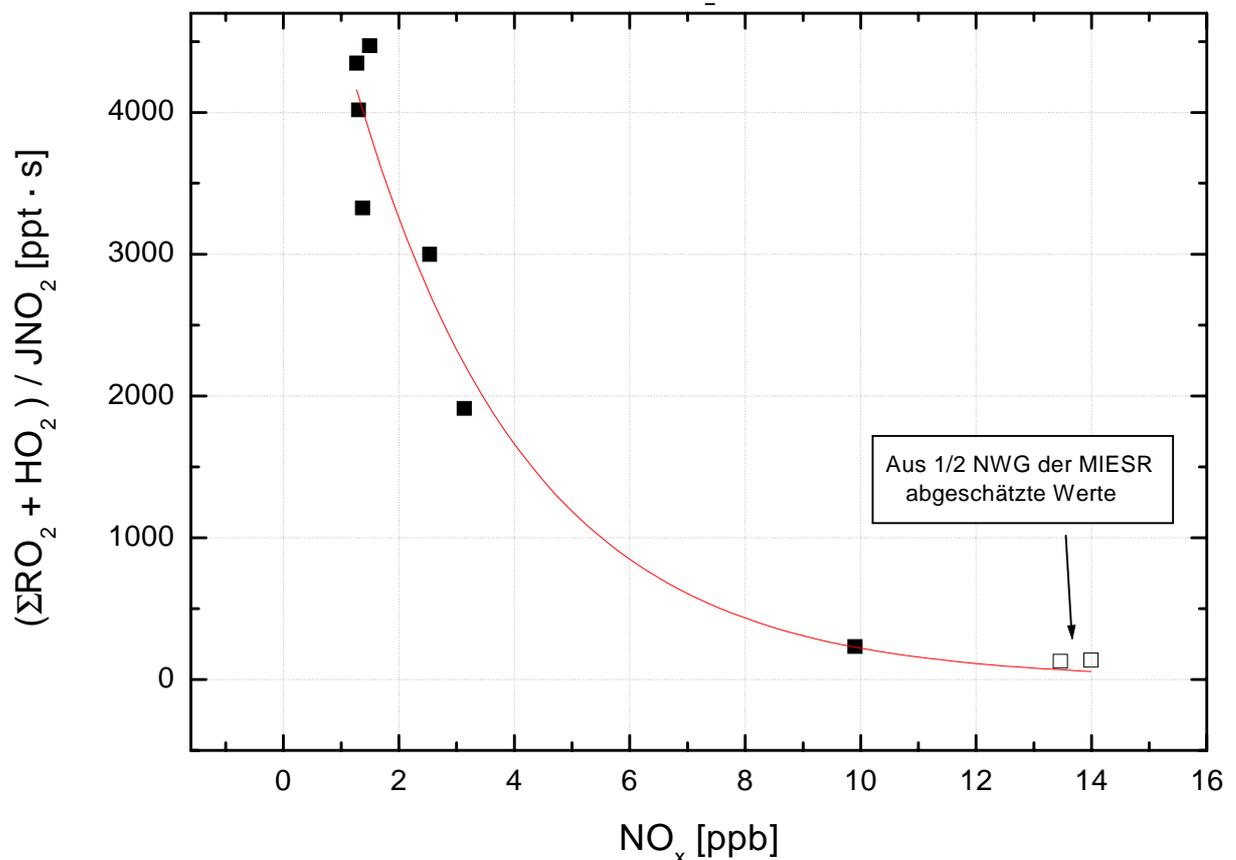


Abbildung 5-24: Verhältnis von mit MIESR gemessenen Peroxiradikalen zu  $J(\text{NO}_2)$  gegen das  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis für die Daten vom 20.7.98.

Interpoliert auf das mit dem MetAir-Motorsegler gemessene  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis von 7,8 ppb beträgt das Verhältnis von  $\Sigma(\text{RO}_2 + \text{HO}_2)/J(\text{NO}_2)$  in Abbildung 5-24  $\sim 420 \pm 100$  [ppt · s]. Bei einem  $J(\text{NO}_2)$  von  $\sim 0,009 \text{ s}^{-1}$  (in 600 m Höhe ist  $J(\text{NO}_2)$  ca. 10 % höher als am Boden [Volz-Thomas *et al.*, 1996]) entspricht das einem Mischungsverhältnis von  $4 \pm 1$  ppt für die Summe von Hydroperoxi- und Alkylperoxiradikalen ( $\Sigma(\text{RO}_2 + \text{HO}_2)$ ). Mit dem gemessenen  $\text{NO}$ -Mischungsverhältnis von 1,4 ppb in der Fahne ergibt sich daraus nach Gl 5-3 eine  $\text{O}_3$ -Produktionsrate von  $P(\text{O}_3) = 4,4 \pm 1,6$  ppb/h. Das ist etwa 3 ppb/h unter dem aus dem Budget der MetAir bestimmten Wert von  $P(\text{O}_3)$ . Innerhalb der  $1-\sigma$ -Fehler beider Abschätzungen stimmen die Werte aber überein.

Für ähnliche Bedingungen von  $\text{NO}_x$  und  $J(\text{NO}_2)$  liegt die aus dem PSS abgeschätzte Produktionsrate bei etwa 30 ppb/h. Das ist ungefähr um einen Faktor 5 höher als bei den drei anderen unabhängig voneinander bestimmten Werten, die zwischen 4,4 und 7,1 ppb/h liegen. Es kann daher geschlossen werden, daß die unbekannt Reaktion, die in der Atmosphäre eine

Erniedrigung des NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses bewirkt, nicht bzw. nur in geringem Maße zu einer Produktion von Ozon führt.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit legen nahe, daß es neben Ozon und Peroxiradikalen in der Atmosphäre tatsächlich noch andere Substanzen geben muß, die NO in NO<sub>2</sub> überführen. Aufgrund der hohen Datenqualität hat die Aussage eine hohe Signifikanz. Aus der Differenz von P(O<sub>3</sub>) aus dem PSS und der MIESR und den gemessenen NO-Konzentrationen läßt sich die Rate dieser Reaktion für BERLIOZ auf Werte zwischen 0,008 und 0,02 s<sup>-1</sup> abschätzen. Bei einer Obergrenze von  $k_{\text{NO,XO}} = 10^{-10}$  [cm<sup>3</sup>/(Moleküle · s)] für den Ratenkoeffizienten ergibt sich eine Untergrenze für die Konzentration von XO von etwa  $8 \cdot 10^7$  Moleküle/cm<sup>3</sup>, entsprechend einem Mischungsverhältnis von etwa 3 ppt. Generell ist festzuhalten, daß die aus dem PSS abgeleiteten Produktionsraten die tatsächliche Ozonproduktionsrate deutlich überschätzen und damit für die Validierung von theoretischen Vorhersagen und Modellen ungeeignet sind.

## 5.5 Modelluntersuchungen mit RACM

Der in Pabstthum gewonnene Datensatz ist aufgrund seiner Vollständigkeit, insbesondere bezüglich der Radikale und VOC's und der hohen Genauigkeit der Messungen hervorragend geeignet, um photochemische Modelle bezüglich der korrekten Beschreibung der lokalen Radikalchemie zu überprüfen. In der Literatur sind eine Reihe photochemischer Modelle beschrieben, zum Beispiel in [Jenkin *et al.*, 1997], [Stockwell *et al.*, 1997], [Stockwell *et al.*, 1990], [Stockwell and Kley, 1994]. Während die anorganische Chemie in diesen Modellen meist recht detailliert behandelt wird, gibt es große Unterschiede in der Behandlung der organischen Chemie. Diese reicht von einer einfachen CO/CH<sub>4</sub>-Chemie [Ehhalt und Rohrer, 2000] bis hin zu sehr detaillierten Mechanismen des VOC-Metabolismus, wie z.B. dem „Master Chemical Mechanism“ (MCM) [Jenkin *et al.*, 1997]. In manchen Modellen wird die Chemie der VOCs aber nicht explizit sondern in kondensierter Form beschrieben, da nicht alle Reaktionen und Abbaumechanismen bekannt sind. Bei solchen Modellen werden die VOCs aus Strukturüberlegungen und Analogiebetrachtungen in Gruppen zusammengefaßt (engl.: lumped) und vereinfacht abgebildet.

Modelle mit kondensierter Chemie sind weit verbreitet innerhalb der Atmosphärenchemie und werden vor allem in Kombination mit Transportmodellen verwendet, da explizite Chemie Module zu hohe Anforderungen an Rechenleistung und Speicherplatz stellen. Die

Modelle mit kondensierter Chemie müssen theoretisch für jeden VOC-Mix angepaßt und kalibriert werden. Da sie ursprünglich hauptsächlich für O<sub>3</sub>-Prognosen eingesetzt wurden, erfolgte die Kalibrierung anhand von O<sub>3</sub> in Smogkammerexperimenten [Stockwell *et al.*, 1997]. Ein Nachteil dieser Kalibrierung liegt in den sehr hohen NO<sub>x</sub>- und VOC-Konzentrationen der Smogkammerexperimente. Für die Radikalchemie wurden diese Modelle aber meist nicht kalibriert.

Eines der neuesten Modelle mit kondensierter Chemie ist das „Regional Atmospheric Chemistry Modell“ von [Stockwell *et al.*, 1997], kurz RACM genannt. RACM ist eine Weiterentwicklung älterer Modelle gleichen Typs und basiert auf den Modellen RADM2 [Stockwell *et al.*, 1990] und EURORADM [Stockwell und Kley, 1994]. In RACM wird die Chemie der Kohlenwasserstoffe nur für Methan, Ethan, Ethen und Isopren explizit behandelt. Die Anzahl der Reaktion in RACM beläuft sich auf 237. Anhand des vorliegenden Datensatzes aus Pabstthum wurde untersucht, inwieweit RACM ein realistisches Bild der lokalen Radikalchemie wiedergibt.

### 5.5.1 Eingangsdaten

Als Eingangsdaten wurden die in Pabstthum gemessenen Daten verwendet (Tabelle 5-5). Besonders wichtig für die Radikalchemie sind neben den Photolyseraten vor allem Konzentrationen der Stickoxide und der VOC.

Während die Messung der Stickoxide kontinuierlich und mit einer für das Modell ausreichenden Zeitauflösung von 1 min durchgeführt wurden, erfolgte die Messung der Kohlenwasserstoffe einmal quasi kontinuierlich mit einer Zeitauflösung von 20 min (HC1010) und einmal mit diskontinuierlicher Probenahme und einer Zeitauflösung von ~ 80 min (HP-GC). Der Vergleich beider Geräte in Außenluft zeigte, daß die Messungen mit dem HC1010 wegen Koelutionsproblemen nicht für alle Kohlenwasserstoffe verwendbar sind (Kapitel 4.1.2). Im Gegensatz dazu liegen beim HP-GC nur vereinzelt Probleme mit unbekanntem Koelutionen vor und es wird ein wesentlich größerer Bereich an Kohlenwasserstoffen erfaßt. Der Nachteil des HP-GC liegt in der schlechteren Zeitauflösung, verbunden mit der diskontinuierlichen Probenahme. Aus diesem Grunde liefern die Daten des HP-GC nur ein unvollständiges Bild der Atmosphäre. Kurzfristige Konzentrationsänderungen, wie sie am 20. + 21.7. '98 in Pabstthum beobachtet wurden, werden nur unzureichend wiedergegeben. Wie in Abbildung 4-9 zu entnehmen, führt eine einfache lineare Interpolation der HP-GC Daten zu einer Unterschätzung der VOC-Reaktivität in der Berliner Abluffahrt von ~ 25 %.

Tabelle 5-5: Eingangsdaten für die Modellrechnungen mit RACM. n.g. = nicht gemessen

<b>Spurenstoff</b>	<b>RACM-Kürzel</b>	<b>Meßverfahren</b>
Stickstoffmonoxid	NO	CLD
Stickstoffdioxid	NO2	CLD / PLC
Ozon	O3	UV Photometrisch
Salpetersäure	HNO3	CLD / PLC / Au-Konverter/ Denuder
Kohlenmonoxid	CO	IR Photometrisch
Methan	CH4	n. g., mit 1,7 ppm initialisiert
Ethan	ETH	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Ethen	ETE	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Interne Olefine	OLI	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Terminale Olefine	OLT	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Isopren	ISO	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
KW mit $k_{OH} < 3.4 \cdot 10^{-12}$	HC3	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
KW mit $3.4 \cdot 10^{-12} < k_{OH} < 6.8 \cdot 10^{-12}$	HC5	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
KW mit $k_{OH} > 6.8 \cdot 10^{-12}$	HC8	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Toluol und langsamer reagierende Aromaten	TOL	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Xylole und schneller reagierende Aromaten	XYL	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
$\alpha$ -Pinen + cyclische Terpene mit Doppelbindung	API	Aus HC1010 + HP-GC interpoliert
Limonen + cyclische Dien-Terpene	LIM	n.g.
Acetaldehyd + höhere Aldehyde	ALD	DNPH GC/ECD
Glyoxal	GLY	DNPH GC/ECD
Hydroxiketone	HKET	DNPH GC/ECD
Methacrolein + andere ungesättigte Monoaldehyde	MACR	DNPH GC/ECD
Methylglyoxal + andere Aldehyde mit $\alpha$ -ständigem Carbonylkohlenstoff	MGLY	DNPH GC/ECD
Ungesättigte hydroxysubstituierte Dicarbonyle	UDD	DNPH GC/ECD
Formaldehyd	HCHO	Hantzsch Monitor AL4001
Wasserstoffperoxid	H2O2	HPLC, Peroxidase
Peroxiacetylnitrat	PAN	PAN-GC mit ECD
Wasser	H2O	Psychrometer
Kohlendioxid	CO2	n. g., mit 365 ppb initialisiert
Wasserstoff	H2	n. g., mit 500 ppt initialisiert
Sauerstoff	O2	n.g., mit 20,1 % initialisiert
Stickstoff	N2	n. g., mit 78,1 % initialisiert

Durch Zusammenführen der Meßdaten von beiden GCs wurde deshalb ein KW-Datensatz erzeugt, der die hohe Zeitauflösung des HC1010 mit der Genauigkeit und dem Meßbereich des HP-GC's verbindet. Je nach Qualität der HC1010 Messung wurden für die einzelnen Kohlenwasserstoffe unterschiedliche Verfahren angewendet:

a) Reine KW-Peaks (Kategorie a) in Tabelle 5-6)

Für diese Peaks zeigte der Außenluftvergleich in Pabstthum eine sehr gute Übereinstimmung beider Geräte. Diese Airmotec-Daten wurden deshalb lediglich mit den Ergebnissen der Regressionsanalyse (Tabelle 4-1) korrigiert. Summenpeaks (z. B. Benzol + Cyclohexan, Isopren + tr-2-Penten) wurden mit dem Verhältnis der Einzelkomponenten beim HP-GC aufgesplittet.

b) Für Kohlenwasserstoffe, die vom HC1010 nicht ( $< C_5$ ) oder - aufgrund von Überlagerungen mit oxigenierten bzw. unbekanntem Verbindungen – nur mit unzureichender Genauigkeit erfaßt werden, wurde die Zeitreihe des HP-GC mit Hilfe eines Hilfskohlenwasserstoffs interpoliert, der beim HC1010 in Kategorie a) fällt und eine ähnliche Reaktivität gegenüber OH besitzt, wie der zu interpolierende KW. Die mit dem HC1010 bestimmten Konzentrationen des Hilfskohlenwasserstoffes (A) wurden nach Gl 5-9 mit einem Korrekturfaktor  $f$  auf die Zeitreihe des zu interpolierenden KW (B) aus der HP-GC Messung abgebildet.

$$\text{Gl 5-11} \quad B_{\text{Airmotec}}(t) = f(t) \cdot A_{\text{Airmotec}}(t) \text{ mit}$$

$A_{\text{Airmotec}}(t)$  = KW des HC1010 aus Kategorie a) ähnlich reaktiv wie der KW  $B_{\text{Airmotec}}$

$B_{\text{Airmotec}}(t)$  = KW des HC1010 aus Kategorie b)

$$f(t) = \text{Korrekturfaktor} = \frac{B_{\text{HP}}}{A_{\text{Airmotec}}}$$

Der Korrekturfaktor  $f$  ist das Verhältnis des Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffs B gemessen mit dem HP-GC zum Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffs A gemessen mit dem HC1010. Diese Korrektur ist unter der Annahme möglich, daß beide Kohlenwasserstoffe A und B eine ähnliche Quellverteilung besitzen.

Da der HC1010 mit einer höheren Zeitauflösung und quasi kontinuierlich mißt, wurden zur Berechnung von  $f$  zunächst aus den angrenzenden Messungen des HC1010 Mittelwerte des Kohlenwasserstoffes A für das Anreicherungsintervall des HP-GC gebildet. Der Gewichtungsfaktor entspricht der Überlappung der Probenahmeintervalle von HP-GC und HC1010. Die so für die Meßzeitpunkte des HP-GC berechneten Korrekturfaktoren wurden dann linear auf die Meßzeitpunkte des HC1010 interpoliert und in Gl5-9 eingesetzt. Die so behandelten Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 5-6 aufgeführt. In der 3. Spalte von Tabelle 5-6 sind die zur Interpolation verwendeten Kohlenwasserstoffe aus Kategorie a) gezeigt.

Tabelle 5-6: Liste der Kohlenwasserstoffe aus Kategorie b). Die 3. Spalte zeigt die Kohlenwasserstoffe aus Kategorie a), mit denen gemäß Gl 5-7 interpoliert wurde. Die Zahlen in der 4. Spalte geben  $R^2$  für die Korrelation zwischen den KW aus Kategorie a) mit denen aus Kategorie b) auf dem HP-GC an. Die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten entstammen [Atkinson, 1997] (Alkane/Alkene) und [Atkinson, 1994] (Aromaten/Alkine)

Kohlenwasserstoffe aus Kategorie b)	$K_{OH}$ bei 298 K	Kohlenwasserstoffe aus Kategorie a) zur Berechnung der Korrekturfaktoren	$R^2$ KW a) mit KW b)
Ethen	$9.00 \cdot 10^{-13}$	Benzol+Cyclohexan	0,81
Ethin	$8.52 \cdot 10^{-12}$	n-Nonan	0,73
Ethan	$2.57 \cdot 10^{-13}$	Benzol+Cyclohexan	0,44
Propen	$2.63 \cdot 10^{-11}$	m/p-Xylol	0,74
Propan	$1.12 \cdot 10^{-12}$	Benzol+Cyclohexan	0,85
2-Methylpropan	$2.19 \cdot 10^{-12}$	Benzol+Cyclohexan	0,96
1-Buten	$4.14 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,55
1,3-Butadien	$6.66 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,01
n-Butan	$2.44 \cdot 10^{-12}$	Benzol+Cyclohexan	0,93
trans-2-Buten	$6.40 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,01
cis-2-Buten	$5.64 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,16
3-Methyl-1-buten	$3.18 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,70
2-Methylbutan	$3.70 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,88
1-Penten	$3.14 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,87
2-Methyl-1-buten	$6.10 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,93
n-Pentan	$4.00 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,92
cis-2-Penten	$6.50 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,31
2-Methyl-2-buten	$8.69 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,52
Cyclopenten	$6.70 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,01
1-Hexen	$3.70 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,61
n-Hexan	$5.45 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,96
cis-3-Hexen	$5.90 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,26
trans-2-Hexen	$6.60 \cdot 10^{-11}$	Ethylbenzol	0,40
2-Methylhexan	$5.10 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,97
2,3-Dimethylpentan	$6.10 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,95
2,2,4-Trimethylpentan	$3.57 \cdot 10^{-12}$	3-Methylpentan	0,97
n-Heptan	$7.02 \cdot 10^{-12}$	n-Nonan	0,90
3-Methylheptan	$8.56 \cdot 10^{-12}$	n-Nonan	0,93
n-Oktan	$8.72 \cdot 10^{-12}$	n-Nonan	0,66
i-Propylbenzol	$6.6 \cdot 10^{-12}$	Toluol+2/4-Methylheptan	0,83
n-Propylbenzol	$5.7 \cdot 10^{-12}$	Toluol+2/4-Methylheptan	0,91

Die Werte in der 4. Spalte geben die Korrelationskoeffizienten für diese Kohlenwasserstoffpaare aus den Daten des HP-GC an. Für die meisten der gewählten Kombinationen besteht eine hohe Korrelation ( $R^2 > 0,8$ ). Für diese Kombinationen sollte das Interpolationsverfahren belastbare Ergebnisse liefern. Schlechtere Korrelationen liegen insbesondere für

einige der Alkene vor. Das liegt vor allem daran, daß die Konzentrationen dieser Alkene häufig unter der NWG lagen. Ihr Einfluß auf die Unsicherheit der gesamten VOC-Reaktivität ist daher auch relativ gering .

Als Beispiel für eine Interpolation sind in Abbildung 5-25 die Tagesgänge des HP-GC für i-Butan (2-Methylpropan) und die nach Gl 5-9 mit den Benzolwerten des HC1010 interpolierten Werte für den 20.7.'98 gezeigt.

Zur Überprüfung des Verfahrens wurden auch einige mit dem HC1010 „gut“ meßbare Kohlenwasserstoffe aus Kategorie a) (Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol+Styrol) auf die gleiche Weise berechnet und mit den Originaldaten des HC1010 verglichen. Die Korrekturfaktoren  $f$  wurden aus den HP-GC Daten von Ethylbenzol, m/p-Xylol und o-Xylol/Styrol und den Airmotec-Daten von Toluol bestimmt. In Abbildung 5-26 ist das Verhältnis der erzeugten zu den vom Airmotec gemessenen Daten als Funktion des Mischungsverhältnisses aufgetragen.

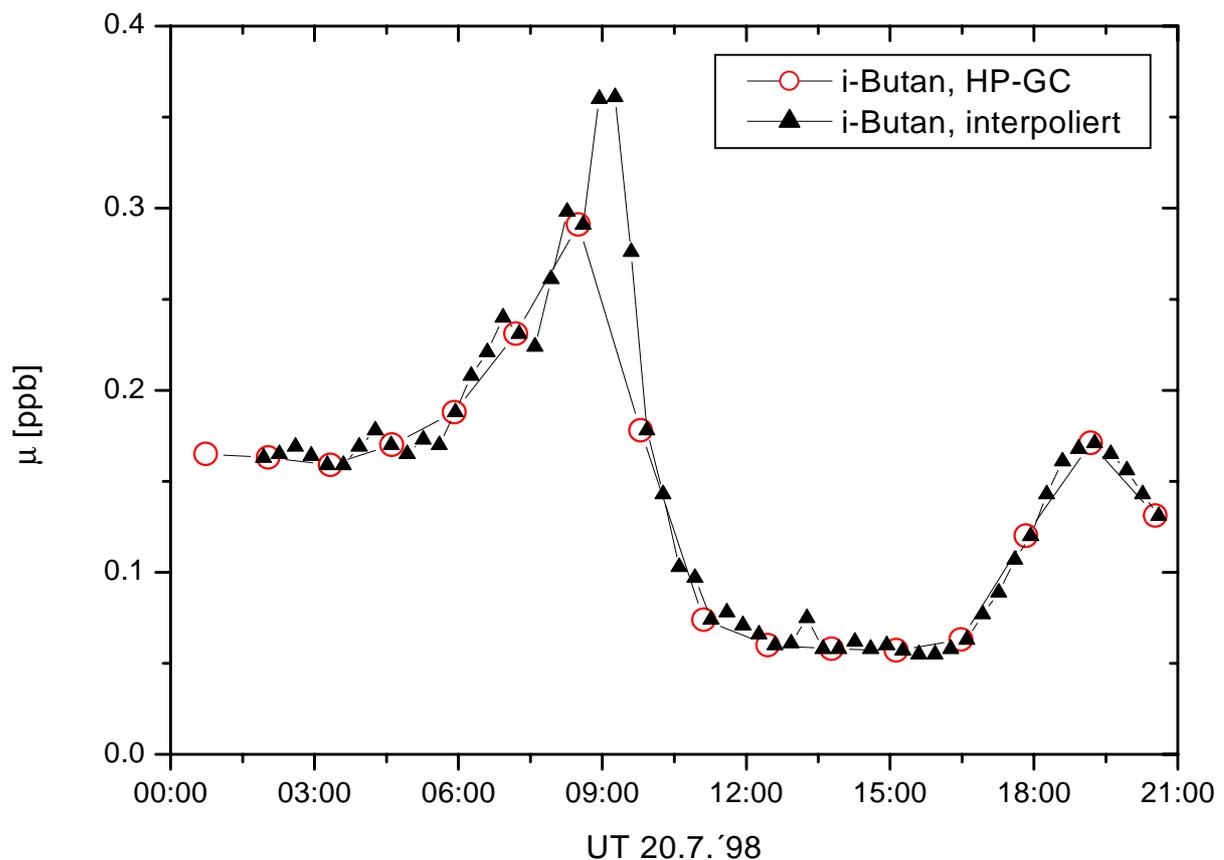


Abbildung 5-25: Tagesgang von i-Butan am 20.7.'98 in Pabstthum. Offene Kreise: Original Daten des HP-GC. Dreiecke: interpolierte Werte.

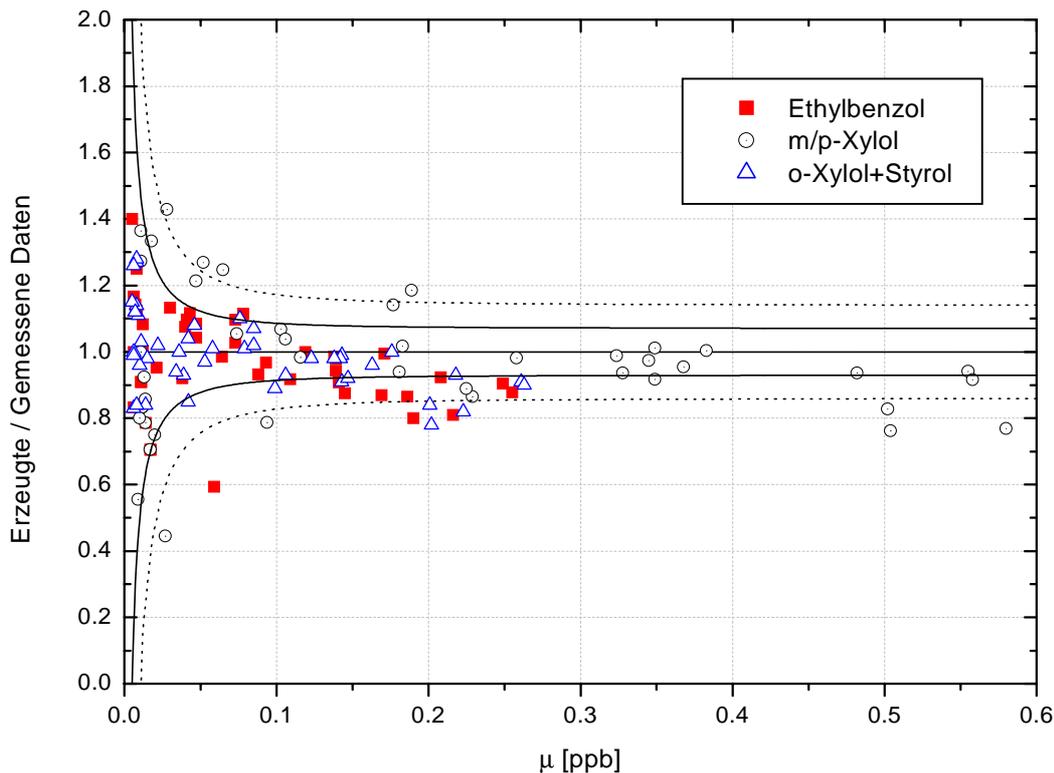


Abbildung 5-26: Verhältnis von interpolierten zu gemessenen Daten für verschiedene Kohlenwasserstoffe als Funktion der gemessenen Mischungsverhältnisse. Die durchgezogenen und gepunkteten Linien entsprechen den aus einem relativen Fehler von 7 % und einem konstanten Fehler von 5 ppt abgeschätzten 1- $\sigma$  und 2- $\sigma$ -Meßunsicherheiten wie sie beim Vergleich von HP-GC und HC1010 in Außenluft ermittelt wurden (Abbildung 4-6).

Die Streuung der Daten ist ähnlich wie beim direkten Vergleich zwischen HP-GC und HC1010 in Abbildung 4-6. Die aus dem Außenluftvergleich und Abbildung 4-6 abgeschätzte Meßunsicherheit beim Außenluftvergleich ist mit in Abbildung 5-26 eingezeichnet (durchgezogene Linien entspricht dem 1- $\sigma$ -Bereich, die gepunkteten Linien dem 2- $\sigma$ -Bereich). 72 % der Daten liegen innerhalb des 1- $\sigma$ -Bereiches und 89 % der Daten innerhalb des entsprechenden 2  $\sigma$ -Bereiches. Das ist vergleichbar mit dem Außenluftvergleich zwischen HP-GC und HC1010 (65 bzw. 90 % für 1- und 2- $\sigma$ -Bereiche). Allerdings ist die Streuung (ca. 10 %, 1  $\sigma$ ) bei Mischungsverhältnissen  $> 100$  ppt geringfügig höher als beim Außenluftvergleich. Daraus läßt sich abschätzen, daß durch die Interpolation ein zusätzlicher Fehler von 5 – 10 % entsteht. Für die Alkene  $> C_2$  ist der Interpolationsfehler wegen der schlechten Korrelation mit den Kohlenwasserstoffen aus Kategorie b) wahrscheinlich größer. Insgesamt ist die Unsicherheit der hier verwendeten Interpolation aber deutlich kleiner, als eine einfache lineare Interpolation der HP-GC-Daten. Das gilt vor allem für den Zeitraum, in dem die Abluftfahne in Pabstthum beobachtet wurde.

Aus den so erhaltenen 20-min-Daten aller Kohlenwasserstoffe wurden über die zeitliche Änderung von  $\text{NO}_x$  im Meßzeitraum 5-min-Mittelwerte der Kohlenwasserstoffe berechnet:

$$\text{Gl 5-12} \quad \text{KW}_{5\text{min}} = \frac{\text{NO}_{x,5\text{min}}}{\text{NO}_{x,20\text{min}}} \cdot \overline{\text{KW}}_{20\text{min}}$$

Ähnlich wie die Kohlenwasserstoffe sind auch die Carbonyle in RACM in Gruppen zusammengefaßt. Die Einteilung der Carbonyle in die RACM-Klassen erfolgte wie in [Stockwell *et al.*, 1997] beschrieben. Eine zeitliche Interpolation wurde nicht durchgeführt, da für die Carbonyle als Abbauprodukte der Kohlenwasserstoffe die Voraussetzung ähnlicher Quellverteilungen wie die der primären Kohlenwasserstoffe nicht erfüllt ist.

Die Reaktivitäten der gelumpten Kohlenwasserstoffe sind in RACM auf den Kohlenwasserstoffmix eines Emissionszenarios von [Middleton *et al.*, 1990] bezogen. Für die hier durchgeführten Modellrechnungen wurden die  $k$ -Werte gemäß der in Pabstthum gemessenen Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe neu berechnet, wie hier am Beispiel der Gruppe HC5 gezeigt:

$$\text{Gl 5-13} \quad k_{\text{HC5}} = \frac{\sum_i k_i \cdot \mu_i}{\sum_i \mu_i} \quad i = \text{alle unter HC5 fallende gemessene KW.}$$

Die Konzentrationen der Radikale wurden als diagnostische Variablen zunächst mit Null initialisiert. Ebenso wurden die Konzentrationen nicht gemessener Komponenten (siehe Tabelle 5-5) behandelt. Die Ratenkoeffizienten der Reaktionen  $\text{NO}_2 + \text{OH}$  und  $\text{NO} + \text{HO}_2$  wurden auf die neu vermessenen Werte von [Brown *et al.*, 1999] bzw. [Bohn und Zetzsch, 1997] geändert. Für  $J(\text{NO}_2)$  und  $J(\text{O}^1\text{D})$  wurden die gemessenen Werte eingesetzt. Die übrigen Photolyseraten wurden mit dem Modul PhotoRACM berechnet und anschließend mit dem Verhältnis von gemessenem zu berechnetem  $J(\text{NO}_2)$  skaliert.

Das Modell wurde alle 5 min mit den Meßwerten neu initialisiert. Die Ratenkoeffizienten der KW-Gruppen wurden unter Berücksichtigung der Kohlenwasserstoffverteilung und der gemessenen Temperatur jeweils neu berechnet. Danach wurde das Differentialgleichungssystem 5 min lang integriert. Die Ausgabe der berechneten Konzentrationen erfolgte minütlich, um die Einstellung des quasistationären Zustands für die Radikale zu verfolgen.

### 5.5.2 Ergebnisse der Modellrechnungen

In Abbildung 5-27 sind die mit RACM berechneten Konzentrationen von OH, HO<sub>2</sub> und der Summe der organischen Peroxiradikale ( $\Sigma\text{RO}_2$ ) zwischen 10 – 10:30 UT abgebildet. Die Dreiecke sind die berechneten Werte.

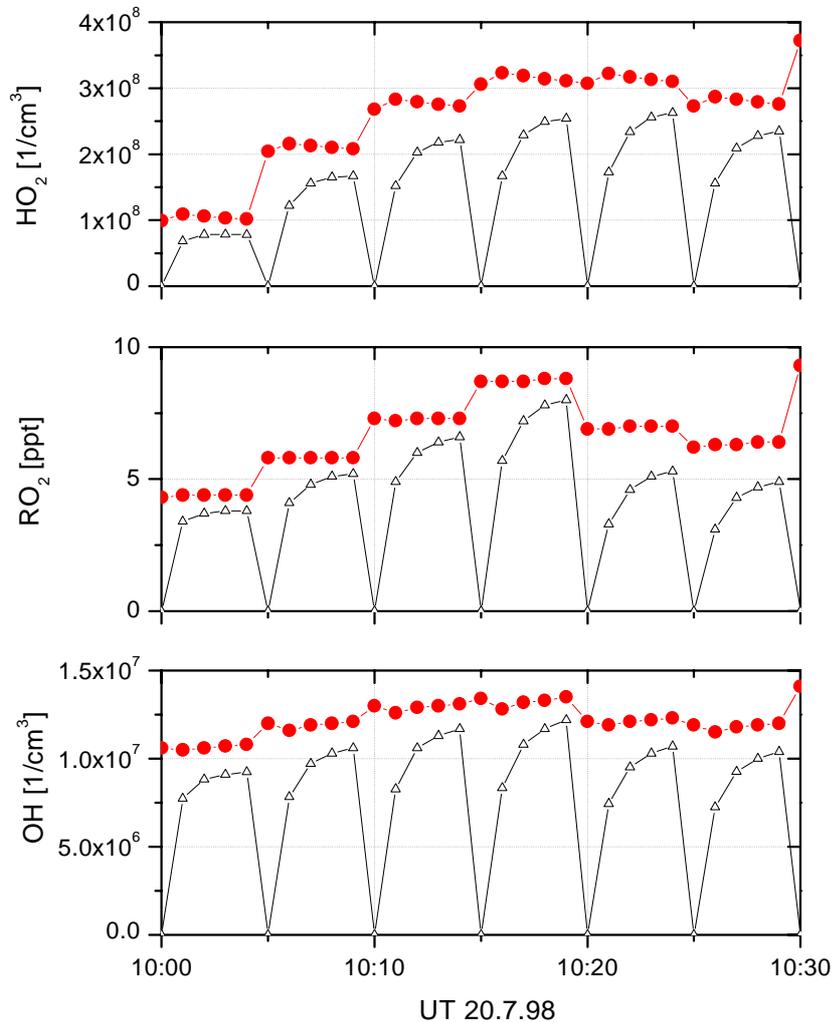


Abbildung 5-27: Mit RACM berechnete Radikale am 20.7. '98. Dreiecke: Diagnostische Variablen mit Null initialisiert. Kreise: Diagnostische Variablen mit Ergebnissen von vorheriger Modellrechnung initialisiert, insgesamt 3 Iterationen pro 5 min Intervall gerechnet (siehe Text).

Innerhalb der 5 Minuten, in denen RACM rechnet, steigen die Konzentrationen der Radikale zunächst rasch und dann merklich langsamer an. Es ist aber zu erkennen, daß innerhalb dieser Zeit sich noch kein quasi stationärer Zustand eingestellt hat. Dies könnte nur durch eine deutliche Verlängerung des Zeitfensters für die Integration des Gleichungssystems erreicht werden. Dabei würden sich allerdings die Konzentrationen von NO<sub>x</sub> und den reaktiveren VOC deutlich gegenüber den als Initialisierung verwendeten Meßwerten verringern. Es handelt sich hier um ein inhärentes Problem zeitabhängiger Modellrechnungen. Das Problem wurde iterativ gelöst, indem die Endwerte der Radikale als Startwerte für eine erneute Simulation im

gleichen Zeitintervall verwendet wurden. Die übrigen gemessenen Daten wurden wieder neu mit den Meßwerten initialisiert. Die gefüllten Kreise in Abbildung 5-27 zeigen die Ergebnisse der dritten Iteration. Die Radikalkonzentrationen liegen etwas höher als in der ersten Iteration und ändern sich während eines 5 min Intervalls nur noch geringfügig. Weitere Iterationen ergaben keine signifikanten Änderungen in den Radikalkonzentrationen. Das iterative Verfahren stellt somit die Einstellung des quasistationären Zustands für die Radikale sicher. In allen folgenden Bildern sind jeweils die Ergebnisse der dritten Iteration dargestellt.

Abbildung 5-28 vergleicht die modellierten (gestrichelte Linien) und gemessenen Tagesgänge der Radikale am 20.7.'98 zwischen 06 – 16 Uhr UT. Für OH stimmen Modell und LIF-Messung in Gegenwart hoher  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen zwischen 06 – 09:30 Uhr UT mit Werten zwischen  $2 - 3,5 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> relativ gut überein. Im gleichen Zeitraum liegen die modellierten  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnisse bei etwa 1 ppt ( $\approx 2,5 \cdot 10^7$  Moleküle/cm<sup>3</sup>), die mit LIF gemessenen Werte bei etwa 2 ppt. In den Proben der MIESR lag das  $\text{HO}_2$ -Mischungsverhältnis um 07:15, 08:15 und 09:15 an bzw. unterhalb der NWG von 1 ppt. Die simulierten Mischungsverhältnisse für die Summe der  $\text{RO}_2$ -Radikale ( $\Sigma\text{RO}_2$ ) liegen bei etwa 1 ppt; die Meßdaten der MIESR unterhalb der NWG von 1 ppt.

Die relativ gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ändert sich ab ca. 09:30 während des Übergangs von hohen  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnissen ( $> 8$  ppb) auf Werte  $< 3$  ppb. Gleichzeitig zum steilen Abfall im  $\text{NO}_x$  steigt die Konzentration von OH im Modell von ca.  $4 \cdot 10^6$  auf etwa  $13 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> an. Die Messungen zeigen dagegen lediglich einen Anstieg auf Konzentrationen von  $7 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Die maximale OH-Konzentration im Modell ( $1,6 \cdot 10^7$  Moleküle/cm<sup>3</sup>) liegt um mehr als einen Faktor 2 über der Messung.

Ähnlich wie das modellierte OH verhält sich auch das modellierte  $\text{HO}_2$ . Zeitgleich mit dem steilen Abfall des  $\text{NO}_x$  steigt  $\text{HO}_2$  im Modell um fast eine Größenordnung von  $\sim 5 \cdot 10^7$  auf  $\sim 4 \cdot 10^8$  Moleküle/cm<sup>3</sup> an. Die mit der LIF gemessenen  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen steigen auf lediglich  $2,5 \cdot 10^8$  Moleküle/cm<sup>3</sup>. Die maximale  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell ( $\sim 6 \cdot 10^8$  Moleküle/cm<sup>3</sup> um 13:39 UT) liegt um etwa 40 % über den Messungen der LIF bzw. MIESR. Insgesamt sind die relativen Abweichung beim  $\text{HO}_2$  niedriger als beim OH. Die modellierten  $\text{RO}_2$ -Radikale stimmen den ganzen Tag über gut mit den Meßdaten der MIESR überein. Der maximale Unterschied zwischen Modell und Messung beträgt  $< 3$  ppt.

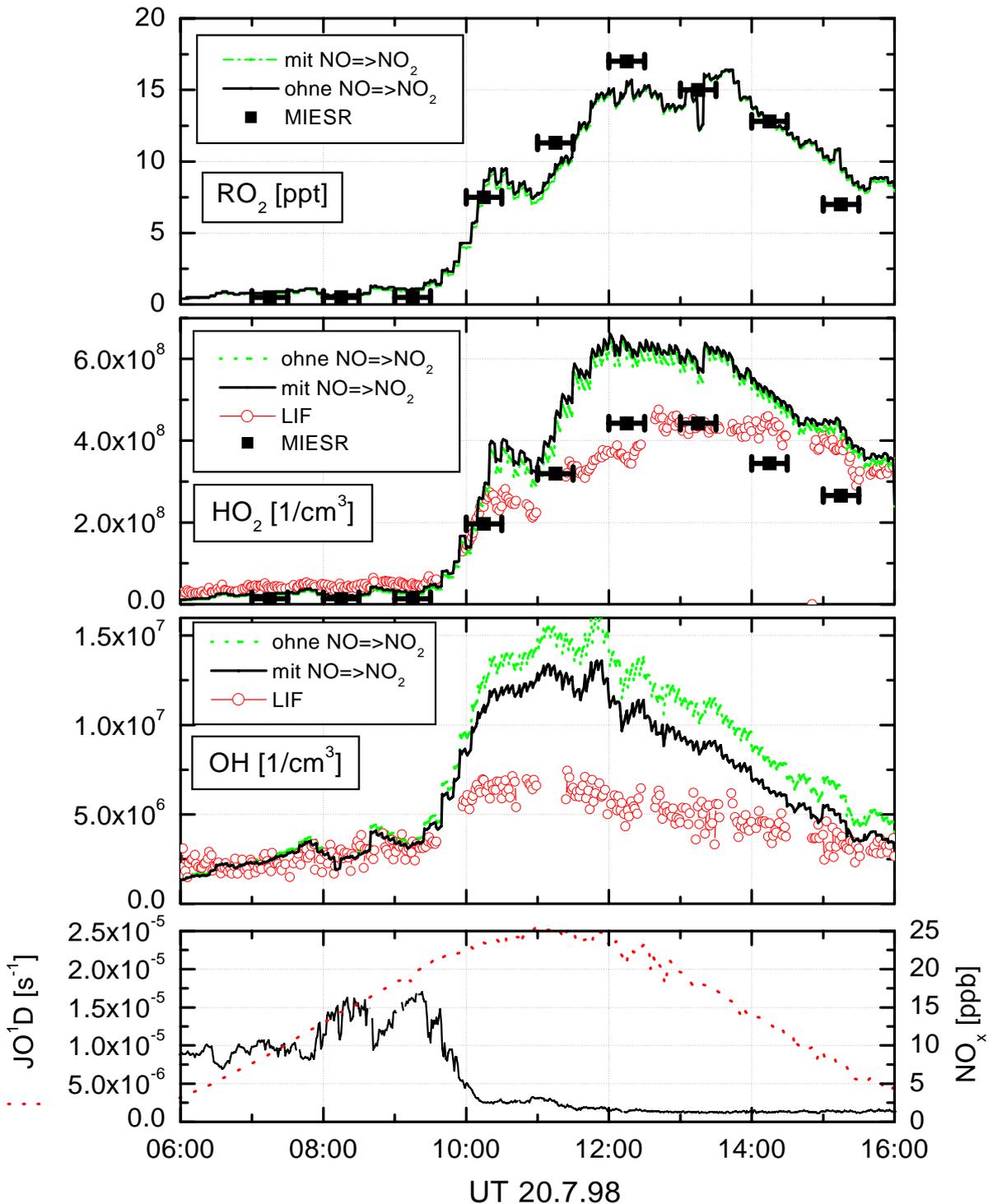


Abbildung 5-28: Vergleich zwischen RACM und Messung: Tagesgänge von OH,  $HO_2$  und  $RO_2$  für die Daten aus Pabstthum vom 20.7.'98. Gestrichelte Linie: Ergebnisse RACM ohne zusätzliche  $NO \Rightarrow NO_2$  Konversion. Durchgezogene Linien: RACM mit zusätzlicher  $NO \Rightarrow NO_2$  Konversion, um das gemessene  $NO/NO_2$ -Verhältnis zu reproduzieren. Der untere Teil zeigt Meßdaten von  $NO_x$  und  $J(O^1D)$ .

In Abbildung 5-29 ist zu sehen, daß das mit RACM berechnete  $NO/NO_2$ -Verhältnis (helle gestrichelte Linie) für nahezu alle Datenpunkte über dem gemessenen Verhältnis liegt. Der Unterschied zwischen Modell und Messung beträgt zwischen einem Faktor 1,2 und 1,5.

Dies ist ähnlich wie die in Abbildung 5-23 gezeigte Abweichung des gemessenen  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnisses vom Leighton-Gleichgewicht.

Das  $\text{NO}/\text{NO}_2$  Verhältnis hat einen großen Einfluß auf die  $\text{HO}_x$ -Bilanz ( $\text{HO}_x = \text{OH} + \text{HO}_2$ ).  $\text{HO}_x$  wird über die Reaktion von  $\text{OH}$  mit  $\text{NO}_2$  aus der Atmosphäre entfernt. Die Rezyklisierung von  $\text{OH}$  aus dem Kohlenwasserstoffabbau erfolgt vor allem über die Reaktion von  $\text{NO}$  mit  $\text{RO}_2$  und  $\text{HO}_2$ . Ein niedrigeres  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis sollte daher zu niedrigeren  $\text{OH}$ -Konzentrationen führen. Um dies quantitativ zu untersuchen, wurde in einer zweiten Simulationsreihe eine Reaktion 1. Ordnung für die Konversion von  $\text{NO}$  zu  $\text{NO}_2$  in das Modell eingeführt. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion wurde so gewählt, daß das berechnete  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis im Mittel mit den Messungen übereinstimmt (durchgezogene Linie in Abbildung 5-29). Über den ganzen Tag betrachtet läßt sich das gemessene  $\text{NO}/\text{NO}_2$ -Verhältnis am besten durch  $k(t) = 6,25 \cdot 10^{19} \cdot e^{-15000/T}$  beschreiben. Der Grund für die gefundenen Temperaturabhängigkeit ist nicht bekannt.

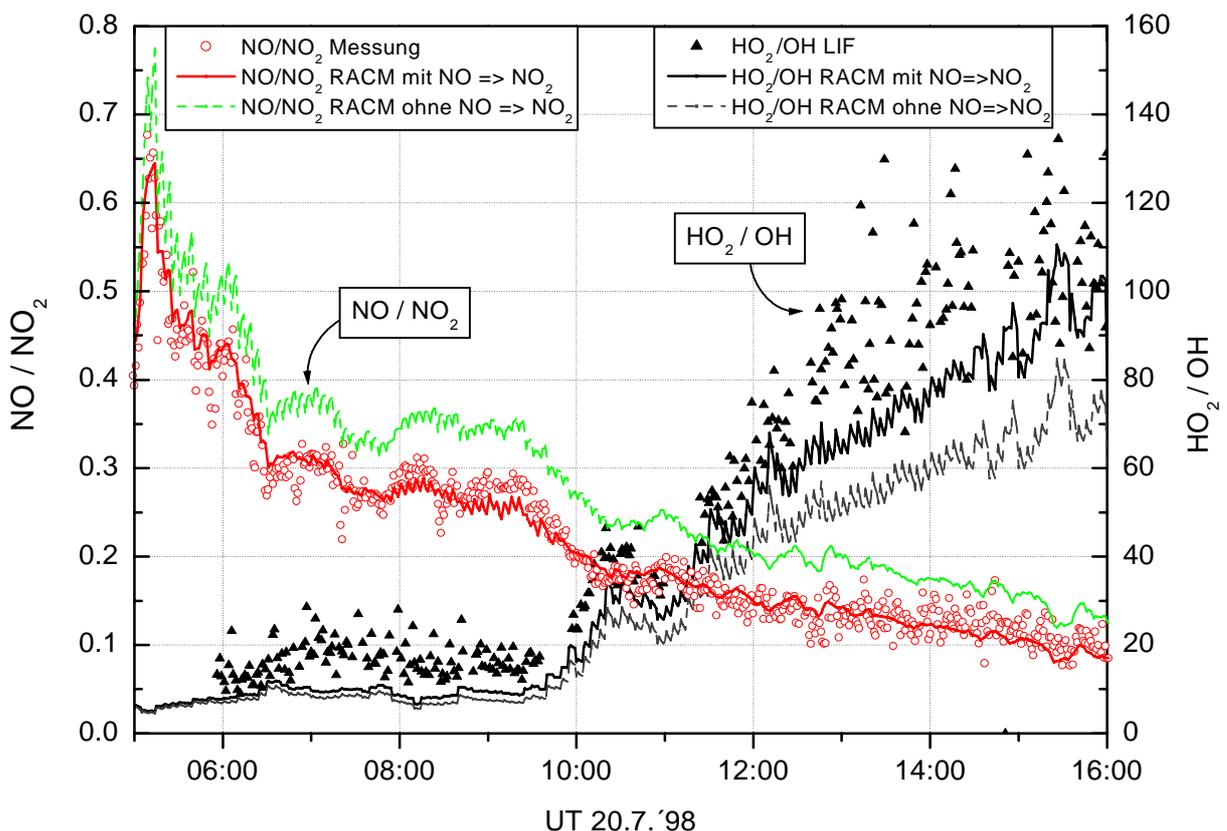


Abbildung 5-29: Vergleich zwischen RACM und Messung: Tagesgänge von  $\text{HO}_2/\text{OH}$  und  $\text{NO}/\text{NO}_2$  für die Daten aus Pabstthum vom 20.7.'98. Dreiecke und Punkte: berechnet aus Meßdaten. Durchgezogene Linien: RACM mit zusätzlicher  $\text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2$  Konversion. Gestrichelte Linien: RACM Rechnung ohne zusätzliche  $\text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2$  Konversion.

Die mit zusätzlicher  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$  Konversion berechneten Radikalkonzentrationen sind ebenfalls in Abbildung 5-28 gezeigt (fette Linien). Wie erwartet liegen die berechneten Konzen-

trationen der HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikale infolge des niedrigeren NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses den ganzen Tag über höher. Die Unterschiede zum Basisfall sind allerdings gering und betragen maximal 1 ppt für HO<sub>2</sub> und 0,3 ppt für RO<sub>2</sub>. Die mit zusätzlicher NO => NO<sub>2</sub> Konversion berechneten OH-Konzentrationen sind im niedrigen NO<sub>x</sub>-Bereich nach 10 Uhr UT um etwa 20 % niedriger als im Basisfall. Die maximale OH-Konzentration liegt aber immer noch um fast einen Faktor zwei über der gemessenen Konzentrationen. Im hohen NO<sub>x</sub>-Bereich für NO<sub>x</sub> > 5 ppb ist zwischen beiden Modellrechnungen praktisch kein Unterschied zu erkennen.

In Abbildung 5-29 sind neben dem NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis auch das HO<sub>2</sub>/OH Verhältnis als Funktion der Tageszeit für die Messungen, für die normale und die neue Modellrechnung dargestellt. Wegen des niedrigeren NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnisses bei der neuen Modellrechnung liegt nicht nur die absolute OH-Konzentration sondern auch das HO<sub>2</sub>/OH-Verhältnis den ganzen Tag näher an den Messungen.

### 5.5.3 Einfluß von PAN auf die Radikalchemie in RACM

Peroxiacetylnitrat (PAN) wird während der photochemischen Oxidation von Kohlenwasserstoffen gebildet und ist eine Speichersubstanz für NO<sub>x</sub> und für Peroxiradikale. PAN steht mit NO<sub>2</sub> und dem Peroxiacetylradikal im thermischen Gleichgewicht und hat bei 25 °C eine Lebensdauer von etwa 1 h. Einmal gebildet kann PAN deshalb eine wichtige Quelle für Peroxiradikale darstellen.



Der PAN-Datensatz vom 20.7. aus Pabstthum hat in unregelmäßigen Abständen Ausfälle. In den ersten Simulationen wurde versehentlich für diese Zeitintervalle PAN mit Null initialisiert. Die Ergebnisse dieser Rechnungen sind in Abbildung 5-30 für die Radikale Acetylperoxi, Methylperoxi, HO<sub>2</sub> und die Summe der organischen Peroxiradikale dargestellt. Ohne PAN ist die Gesamtkonzentration der organischen Peroxiradikale nur etwa halb so hoch wie bei den Simulationen mit PAN. Dies liegt an den wesentlich niedrigeren Konzentrationen von Acetylperoxi und Methylperoxi, die zusammen mehr als 50% der organischen Peroxiradikale ausmachen.

Bei den Modellläufen in denen PAN mit Null initialisiert wurde, steigt PAN innerhalb der 5 min Rechenzeit auf maximal 50 ppt an. Das ist mehr als 10 mal niedriger als die gemessenen Werte. Abbildung 5-30 zeigt, daß das Acetyl- und das Methylperoxiradikal und die Summe der organische Peroxiradikale eine hohe Korrelation mit PAN vorweisen.

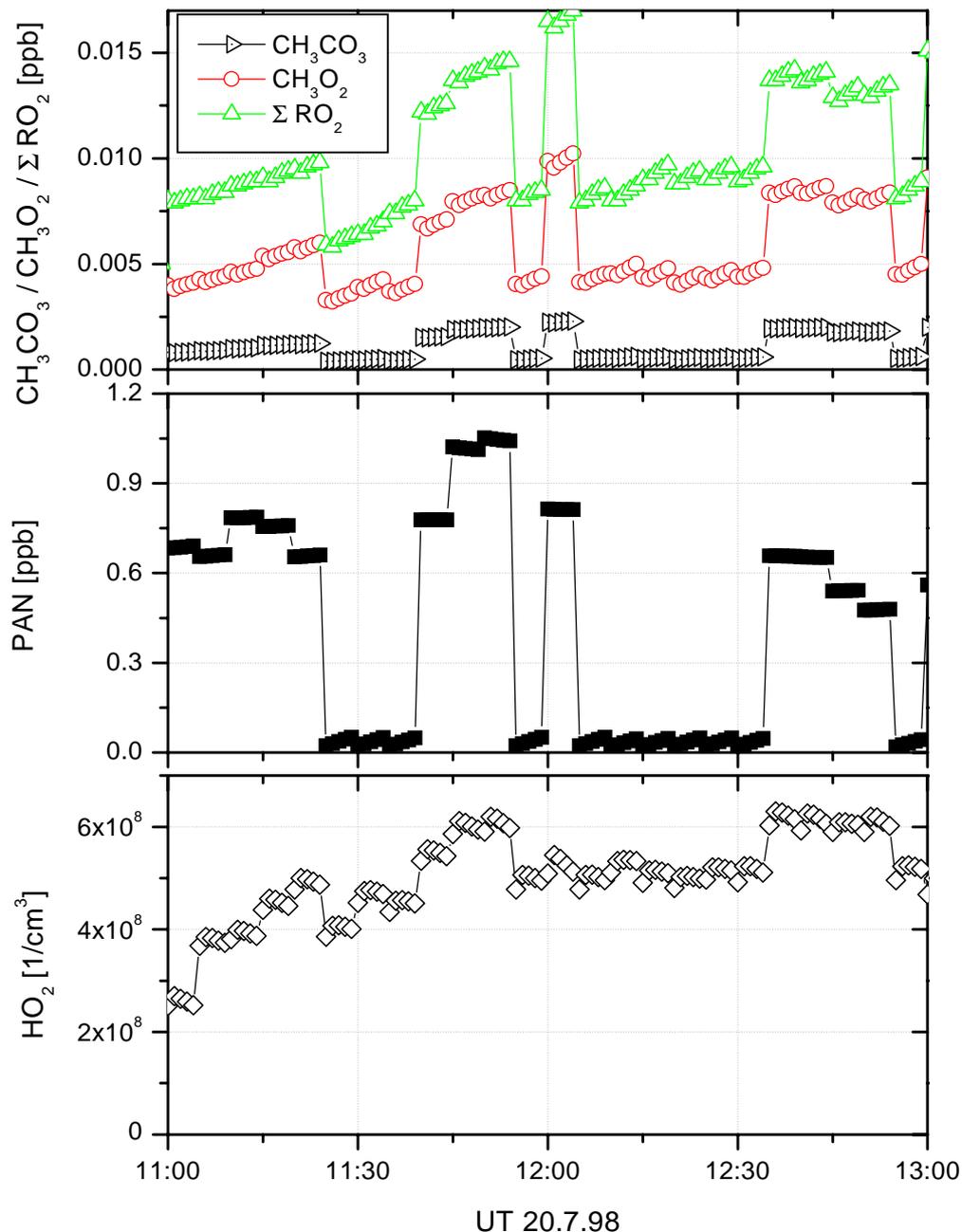
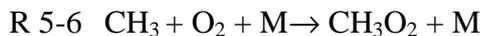
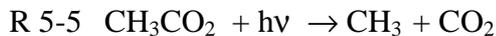


Abbildung 5-30: Mischungsverhältnisse von PAN und Peroxiradikalen für Simulationen bei denen PAN in unregelmäßigen Abständen mit Null initialisiert wurde.

Wird PAN mit Null initialisiert, liegen die berechneten Mischungsverhältnis der Radikale etwa 5 – 8 ppt unter den berechneten Werten, die erhalten werden, wenn das Modell mit den gemessenen PAN-Werten initialisiert wird. Den größten Beitrag zu diesem Unterschied liefert das Methylperoxiradikal, das aus dem Acetylperoxiradikal entsteht (R 5-4 – R 5-6). Der Einfluß von PAN auf die  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen ist schwächer ausgeprägt, da  $\text{HO}_2$  erst über eine längere Reaktionskette aus dem Acetylperoxiradikal gebildet wird (R 5-4 – R 5-8). Daher bewirkt ein kurzfristiger Anstieg von PAN, wie z.B. um 12 Uhr UT, auch kaum eine Änderung der  $\text{HO}_2$ -Konzentration im Modell. Auf einer längeren Zeitskala sind die Unter-

schiede deutlicher zu erkennen, z. B. an den HO<sub>2</sub>-Werten zwischen 12:10–12:35 (PAN mit Null initialisiert) und zwischen 12:35–12:55 (PAN ~ 0,6 ppb).



In den Modellrechnungen ohne PAN unterschätzt das Modell die Summe der Peroxiradikale und damit auch die Photochemische O<sub>3</sub>-Produktionsrate um bis zu 50 %. Daher ist es für O<sub>3</sub>-Prognosen notwendig, belastbare Eingangsdaten (Meßdaten) von PAN zu benutzen, bzw. realistische PAN-Konzentrationen zu erzeugen. Die Messung von PAN hat deshalb eine große Bedeutung zur Überprüfung von Ozonprognosemodellen und zur Überprüfung von O<sub>3</sub>-Reduktionsstrategien.

In allen in dieser Arbeit gezeigten Modellrechnungen (außer in Abbildung 5-30) wurden die fehlenden PAN-Messungen durch interpolierte Werte ersetzt.

### 5.5.4 Sensitivitätsstudien

In der Literatur wird immer wieder fehlende VOC-Reaktivität als mögliche Ursache für die Überschätzung der OH-Konzentration im niedrigen  $\text{NO}_x$ -Bereich diskutiert [Perner *et al.*, 1987],[McKeen *et al.*, 1997]. Um dies zu untersuchen, wurden in weiteren Modellsimulationen 100 bzw. 500 ppt Limonen als Surrogat für nicht erfaßte VOCs eingesetzt. 100 ppt Limonen entsprechen einer Reaktivität von etwa  $0,4 \text{ s}^{-1}$  gegenüber OH. Dadurch erhöht sich die VOC-Reaktivität (inklusive Methan, CO, oxigenierten Verbindungen und der Kohlenwasserstoffe) mittags, bei niedrigem  $\text{NO}_x$ , um etwa 25 % und morgens im hohen  $\text{NO}_x$ -Bereich um etwa 10 %.

Die Modellrechnungen erfolgten mit zusätzlicher  $\text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2$  Konversion. Die modellierten Tagesgänge der OH-,  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikale sind in Abbildung 5-31 abgebildet. Zum Vergleich sind auch die Meßergebnisse und der Fall ohne zusätzliches Limonen gezeigt. Für  $\text{NO}_x > 5 \text{ ppb}$  (vor 10 Uhr UT) erhöht sich durch die zusätzliche VOC-Reaktivität die OH-Konzentration im Modell. Der Effekt ist am deutlichsten bei der Modellrechnung mit 500 ppt Limonen zu sehen. Hier liegt die OH-Konzentration etwa um  $1 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$  über dem Basisfall. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch mehr KW-Reaktivität im Modell ein kleinerer Teil des Umsatzes von OH über die Verlustreaktion mit  $\text{NO}_2$  verläuft und ein größerer Teil des Umsatzes über den KW-Abbau. Dies hat, wie in Abbildung 5-31 im Bereich mit hohem  $\text{NO}_x$  vor 10 Uhr UT zu sehen, erhöhte  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikalkonzentrationen zur Folge. Ist genügend NO ( $\text{NO}_x$ ) vorhanden, führt dies zu erhöhter OH-Produktion aus der Reaktion von  $\text{HO}_2$  mit NO.

Im Bereich mit niedrigen  $\text{NO}_x < 5 \text{ ppb}$  (nach 10 Uhr UT) ist die Situation anders: Die Konzentrationen von OH und  $\text{HO}_2$  nehmen im Vergleich zum Basisfall ab, die der  $\text{RO}_2$ -Radikale hingegen zu. Die Zunahme der  $\text{RO}_2$ -Radikalkonzentration liegt an der erhöhten KW-Reaktivität. Im Gegensatz zum hohen  $\text{NO}_x$ -Bereich ist aber nicht mehr genügend NO vorhanden, um aus den  $\text{RO}_2$ -Radikalen  $\text{HO}_x$  zu rezyklieren. Dadurch gewinnt die Radikalverlustreaktion von  $\text{RO}_2$  mit  $\text{HO}_2$  mehr Gewicht und die Konzentrationen von OH und  $\text{HO}_2$  nehmen im Vergleich zum Basisfall ab. Die simulierten Konzentrationen von OH und  $\text{HO}_2$  bei 500 ppt Limonen stimmen daher wesentlich besser mit den gemessenen Konzentrationen überein, nicht aber die simulierten  $\text{RO}_2$ -Radikale, die bei 500 ppt Limonen um ungefähr einen Faktor 2 überschätzt werden.

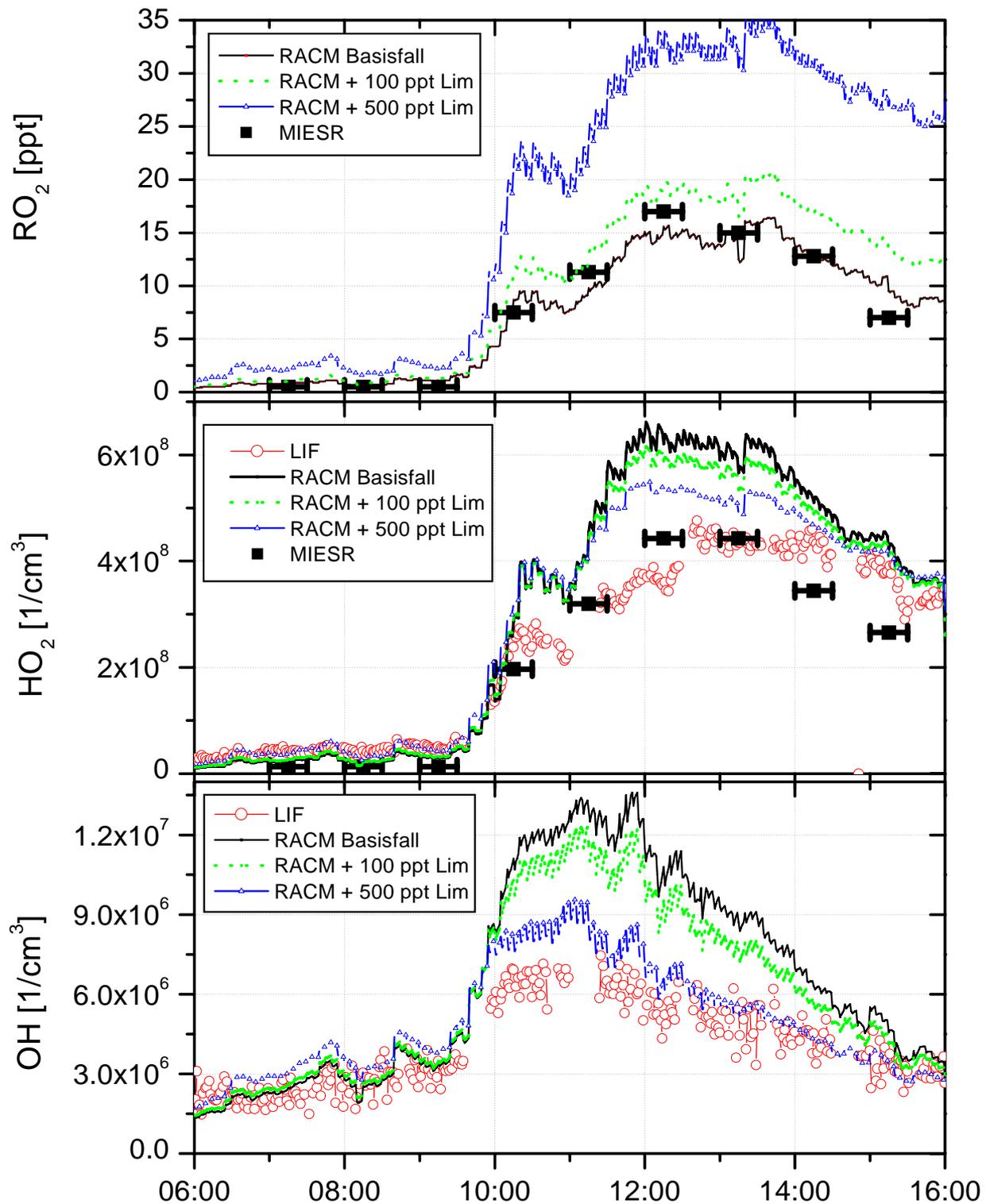


Abbildung 5-31: Vergleich zwischen RACM und Messung für HO<sub>2</sub>-, OH- und RO<sub>2</sub>-Radikale. Modellrechnungen: Basisfall mit NO=>NO<sub>2</sub> Konversion (durchgezogene Linie), plus 100 ppt Limonen (helle, unterbrochene Linie) und plus 500 ppt Limonen (Linie mit Dreiecken, nur jeder 5. Punkt gezeigt).

Dies zeigt, daß fehlende VOC-Reaktivität zumindest nicht die alleinige Ursache für die Überschätzung der OH- und HO<sub>2</sub>-Radikale im Modell ist. In der Atmosphäre muß eine Verlustreaktion für OH (oder HO<sub>2</sub>) existieren, bei der es zu keiner Bildung von RO<sub>2</sub>-Radikalen kommt. Um dies zu untersuchen, wurden Modellrechnungen mit einem zusätzlichen Verlustterm 1. Ordnung für OH durchgeführt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde auf einen konstanten Wert von 1 s<sup>-1</sup> gesetzt. Wie zuvor wurde mit zusätzlicher NO => NO<sub>2</sub> Konversion gerechnet, um das NO/NO<sub>2</sub>-Verhältnis im Modell an die Meßwerte anzugleichen. Die Modellrechnungen wurden einmal ohne und einmal mit zusätzlicher VOC-Reaktivität (100 ppt Limonen) durchgeführt. Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind in Abbildung 5-32 gezeigt.

Die Konzentrationen aller Radikale nehmen im Vergleich zur Rechnung ohne zusätzlichen OH-Verlust deutlich ab. Am stärksten ist der Effekt beim OH ausgeprägt. Die berechneten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen stimmen zwischen 09 und 14 Uhr UT sehr gut mit den gemessenen Konzentration überein. Vorher und nachher unterschätzt das Modell die HO<sub>2</sub>- und OH-Konzentrationen geringfügig. Im Gegensatz dazu werden die RO<sub>2</sub>-Radikale vom Modell wegen der deutlich niedrigeren OH-Konzentration den ganzen Tag um bis zu 7 ppt unterschätzt.

Bei zusätzlicher VOC-Reaktivität stimmen alle Radikale praktisch den ganzen Tag über sehr gut mit den Meßdaten überein, besonders im Bereich mit der höchsten Strahlung zwischen 10 – 14 Uhr UT. Vor 10 Uhr, also im Bereich mit NO<sub>x</sub> > 3 ppb, neigt das Modell dazu, die HO<sub>x</sub> Radikale zu unterschätzen. Das kann entweder durch zu hoch angenommene Verluste von OH (HO<sub>x</sub>) oder durch zu geringe Quellen von OH (HO<sub>x</sub>) in diesem Bereich erklärt werden. Zu niedrige HO<sub>x</sub> Quellen könnten in RACM z. B. in zu niedrigen Radikalausbeuten aus der Ozonolyse von Alkenen liegen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, daß die simulierten Radikalkonzentrationen nur dann mit den gemessenen Daten in Übereinstimmung gebracht werden können, wenn in RACM eine HO<sub>x</sub>-Senke und zusätzliche VOC-Reaktivität (100 ppt Limonen) eingefügt wird. Die HO<sub>x</sub>-Senke liegt in der Größenordnung für eine Verlustreaktion 1. Ordnung von OH mit  $k = 1 \text{ s}^{-1}$ . Das entspricht etwa einer Senke für HO<sub>x</sub> mit  $k = 0,02 \text{ s}^{-1}$ . Besonders bei niedrigem NO<sub>x</sub> (< 3 ppb) werden die HO<sub>x</sub>-Radikale im Modell dann gut wiedergegeben. Ohne zusätzliche VOC-Reaktivität liegen die simulierten RO<sub>2</sub>-Radikalkonzentrationen bei eingefügter OH-Senke im Modell um bis zu 7 ppt unter den Messungen der MIESR.

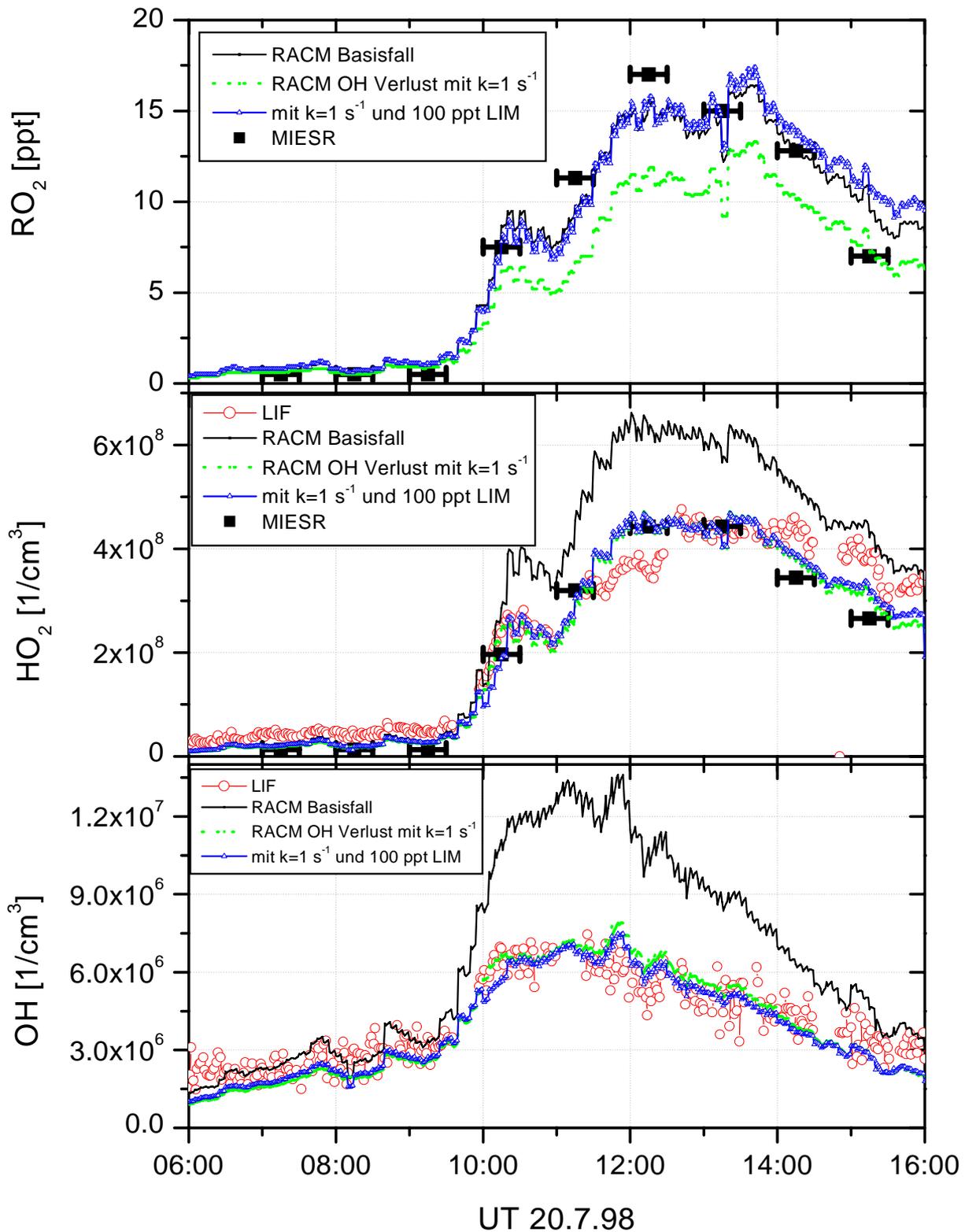


Abbildung 5-32: Vergleich zwischen RACM und Messung: Tagesgänge von OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> für die Daten aus Pabstthum vom 20.7.'98. Durchgezogene Linie: RACM ohne zusätzlichen OH-Verlust. RACM mit zusätzlichem OH-Verlust (helle, unterbrochene Linie,  $k = 1 \text{ s}^{-1}$ ), Linie mit Dreiecken: RACM mit OH-Verlust mit  $k = 1 \text{ s}^{-1}$  und 100 ppt Limonen (LIM).

Fehlende VOC-Reaktivität kann prinzipiell nicht sicher ausgeschlossen werden, da die meßtechnisch erfaßten VOC immer eine Untermenge der tatsächlich in der Atmosphäre vorhandenen VOC sein müssen. Möglicherweise kommt es, wie in Kapitel 3.4 gezeigt, in der KW-Ansaugleitung des mobilen Meßlabors zu Verlusten der Kohlenwasserstoffe von bis zu 3 %. Das sind im Bereich niedriger  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen aber weniger als 2 % der im Modell fehlenden VOC-Reaktivität. Allerdings sind beide hier verwendeten GCs auf die Messung anthropogener Kohlenwasserstoffe ausgelegt. Um in einer eher ländlich geprägten Gegend die Reaktivität der VOC's möglichst vollständig zu erfassen, bedarf es weiterer Meßsysteme, die vor allem zur Messung biogener VOC bis  $\text{C}_{15}$  geeignet sind. Eine Reihe biogener Kohlenwasserstoffe wurde z.B. in SLOPE96 und in POPCORN mit speziell darauf ausgelegten Meßsystemen erfaßt [Kolahgar, 1999], [Wedel et al., 1998]. In SLOPE96 war der Anteil biogener VOC an der Gesamtreaktivität am Schauinsland etwa 70 %.

Eine weitere Unsicherheit ergibt sich daraus, daß die für die Modellrechnungen verwendeten Formaldehyd-Daten des Hantzsich-Monitors im Mittel einen Faktor zwei unter den Daten des DOAS liegen. Trotz intensiver Diskussion zwischen den beteiligten Arbeitsgruppen konnte nicht festgestellt werden, welches der beiden Meßverfahren die wahren Werte liefert. Die Formaldehyd Daten des Hantzsich-Monitors sind daher möglicherweise um bis zu einen Faktor 2 zu niedrig. Andererseits zeigten Vergleiche mit einem TDLAS in SLOPE (Pätz et al., 2000) und während des EVA Experiments [Klemp et al., 2000], daß der Hantzsich Monitor insbesondere während Situationen mit ausgeprägter Photochemie die  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentration eher überschätzt.

Zur Überprüfung des Einflusses der Formaldehydkonzentration auf die simulierten Radikalkonzentrationen wurden Modellrechnungen mit verdoppelter Formaldehydkonzentration und einem zusätzlichem OH-Verlust mit  $k = 1,2 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt. Der etwas schnellere Verlust als zuvor wurde gewählt, um die zusätzliche  $\text{HO}_x$ -Produktion aus der Formaldehydphotolyse zu kompensieren. Die Ergebnisse dieser Simulation können im Vergleich zur Modellrechnung mit den „normalen“  $\text{CH}_2\text{O}$ -Daten des Hantzsich-Monitors und einem OH-Verlust mit  $k = 1 \text{ s}^{-1}$  wie folgt zusammengefaßt werden:

Für  $\text{NO}_x > 5 \text{ ppb}$  liegen die modellierten OH und  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen wie erwartet geringfügig höher als zuvor. Dies ist auf erhöhte  $\text{HO}_x$ -Produktion aus der Formaldehyd-Photolyse zurückzuführen. Bei den  $\text{RO}_2$ -Radikalen ist so gut wie kein Unterschied feststellbar. Im Bereich mit  $\text{NO}_x < 5 \text{ ppb}$  liegen die OH-Konzentrationen etwas höher, stimmen aber nach wie vor gut mit den gemessenen überein. Die simulierten  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen liegen

um die Mittagszeit um ~ 20 % über der Simulation mit einfacher Formaldehydkonzentration, die der RO<sub>2</sub>-Radikale etwas tiefer.

Insgesamt stimmen die simulierten Radikalkonzentrationen schlechter mit den Messungen überein, vor allem bei den RO<sub>2</sub>-Radikalen. Auch bei verdoppelter Formaldehydkonzentration können die simulierten OH-, HO<sub>2</sub>- und RO<sub>2</sub>-Radikale nur durch Erhöhung der VOC-Reaktivität mit den Meßdaten in Übereinstimmung gebracht werden. Da sowohl über tatsächliche Größe der postulierten HO<sub>x</sub>-Senke und die fehlende VOC-Reaktivität keine Informationen aus Messungen vorliegen, könnten beide Parameter so lange optimiert werden, bis alle Radikale vom Modell auch bei verdoppeltem CH<sub>2</sub>O mit den Messungen übereinstimmen. Daher kann anhand der Modellrechnungen mit RACM keine Aussage darüber getroffen werden, welches der CH<sub>2</sub>O-Meßverfahren die wahren Formaldehydkonzentrationen liefert.

### 5.5.5 Einfluß von Aerosolen

Die Sensitivitätsstudien im vorherigen Abschnitt haben gezeigt, daß die simulierten und gemessenen Radikalkonzentrationen nur in Übereinstimmung gebracht werden können, wenn eine zusätzliche Senke für OH in RACM eingefügt wird. Ein möglicher Verlustprozeß von OH in der Atmosphäre könnte die Reaktion von OH mit Aerosolen sein, die aus Oxidationsprodukten biogener Kohlenwasserstoffe entstanden sind (z. B. aus Dimeren langkettiger Carbonsäuren [*Hoffmann, 1999; Hoffmann et al., 1997*]).

Betrachtet man den RACM Basisfall mit NO => NO<sub>2</sub> Konversion in Abbildung 5-28 nochmals genauer, erkennt man, daß das Modell die gemessene OH-Konzentration bei vergleichbar niedrigem NO<sub>x</sub> nach 11 Uhr UT im Bereich der maximalen Strahlung am stärksten überschätzt. In Abbildung 5-33 ist das Verhältnis von modellierter zu gemessener OH-Konzentration gegen J(O<sup>1</sup>D) aufgetragen. Das gleichzeitig vorliegende NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnis ist an der Größe der Datenpunkte zu erkennen. Der Mehrbefund im Modell nimmt mit steigendem J(O<sup>1</sup>D) zu. Gleichzeitig erkennt man, daß die Abweichungen für hohe NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse geringer sind als bei kleinen Mischungsverhältnissen.

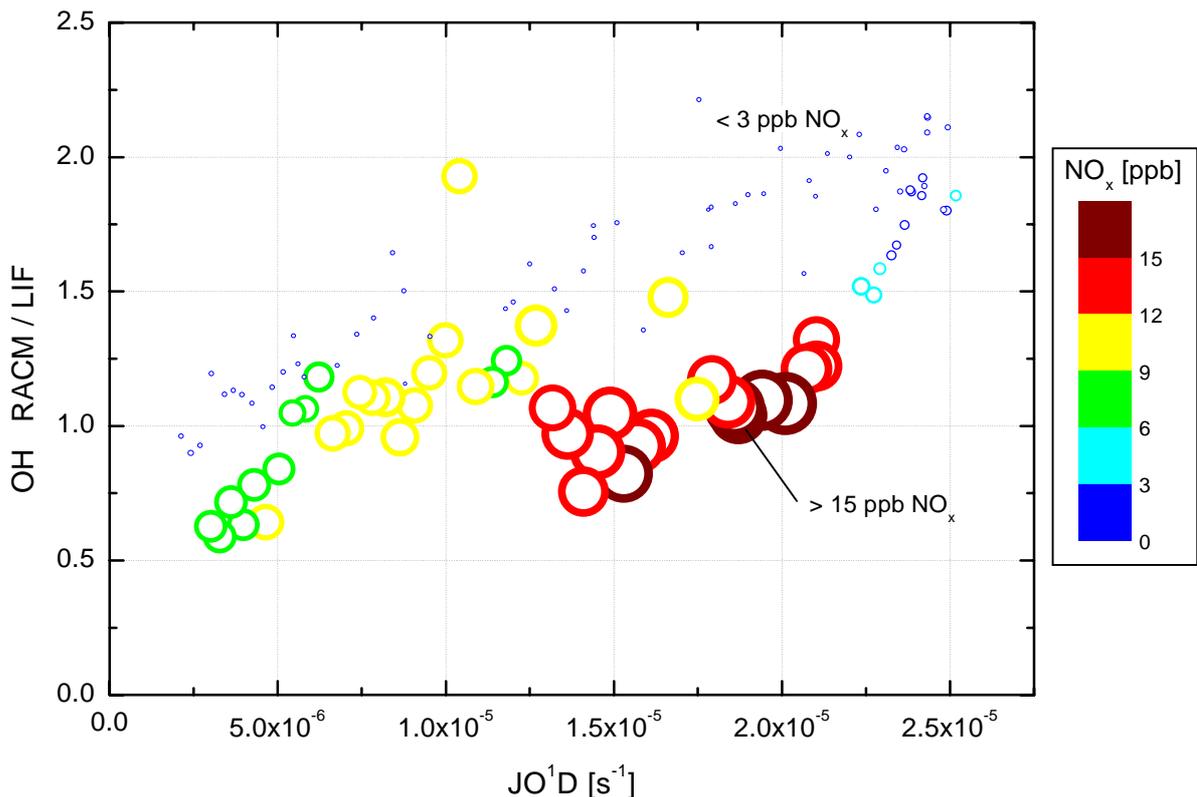


Abbildung 5-33: Verhältnis von modellierter (mit  $\text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2$  Konversion) zu gemessener OH-Konzentration gegen  $J(\text{O}^1\text{D})$  für die Daten vom 20.7. '98 aus Pabstthum. Die Höhe des  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis ist an der Größe bzw. der Farbe der Punkte zu erkennen.

Emissionen von Terpenen aus Pflanzen sind licht- und temperaturabhängig [Schuh *et al.*, 1997]. Da an Sommertagen Lichteinstrahlung und (Blatt-)Temperatur gekoppelt sind, kann angenommen werden, daß Terpenemissionen aus Pflanzen und die Bildung biogener Aerosole im Freien näherungsweise mit der Strahlung korrelieren. Sollte die postulierte OH-Senke in der Atmosphäre tatsächlich die Reaktion von OH mit biogenen Aerosolen sein, könnte die in Abbildung 5-33 gefundene Abhängigkeit qualitativ verstanden werden. Allerdings führen erhöhte Terpenemissionen auch zu einer erhöhten sekundären OH-Produktion aus der Ozonolyse der Terpene. Tagsüber ist der Anteil der Ozonolyse verglichen zum Abbau über OH aber relativ gering.

In Pabstthum wurde die Partikelkonzentration der Atmosphäre mit einem Kondensationskernzähler erfaßt. Abbildung 5-34 zeigt die Tagesgänge der Partikelkonzentration, von  $J(\text{O}^1\text{D})$  und des  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnis vom 20.7. '98. Die Partikelkonzentration weist zwei ausgeprägte Maxima gegen 10:30 und 13:30 Uhr UT auf, die beide nicht mit dem Maximum von  $\text{NO}_x$  zusammenfallen. Das spricht dafür, daß es sich hierbei um Partikel handelt, die nicht aus primären anthropogenen Quellen stammen, sondern möglicherweise in sekundären Prozessen entstanden sind, wie zum Beispiel bei der Oxidation von langkettigen biogenen VOCs.

Zwischen den beiden Maxima zeigt die Partikelkonzentration ein lokales Minimum, das im Bereich der maximalen Werte von  $J(O^1D)$  liegt.

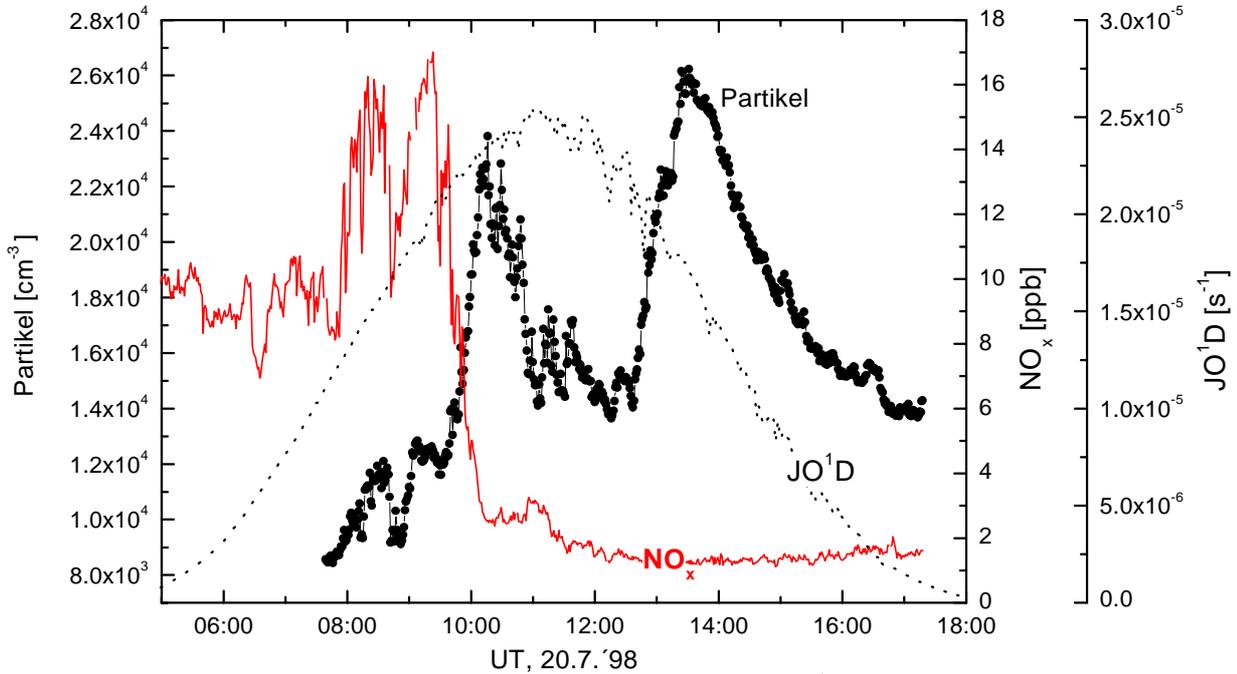


Abbildung 5-34: Tagesgang von Partikelkonzentration,  $J(O^1D)$  und  $NO_x$  am 20.7.'98 in Pabstthum.

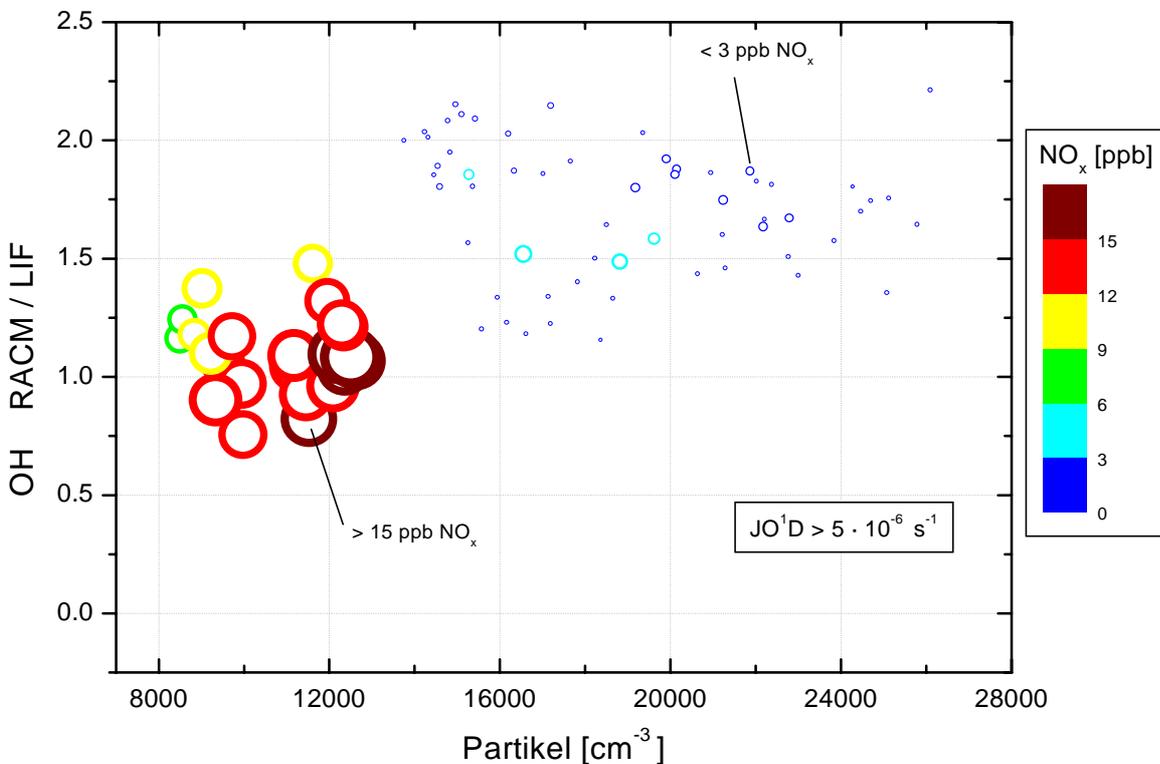


Abbildung 5-35: Verhältnis von modellierter (mit  $NO \Rightarrow NO_2$  Konversion) zu gemessener OH-Konzentration gegen die in Pabstthum gemessene Partikelkonzentration für die Daten vom 20.7.'98. Die Höhe des  $NO_x$ -Mischungsverhältnis ist an der Punktgröße zu erkennen.

In Abbildung 5-35 ist das Verhältnis von modellierter (mit  $\text{NO} \Rightarrow \text{NO}_2$  Konversion) zu gemessener OH-Konzentration gegen die in Pabstthum gemessene Partikelkonzentration aufgetragen. Obwohl die Daten relativ stark streuen ( $R \sim 0,6$ ) scheint das Modell die Messung bei hohen Partikelkonzentrationen mehr zu überschätzen als bei niedrigen Konzentrationen. Die auf den ersten Blick suggerierte Abhängigkeit wird aber hauptsächlich durch die verschiedenen  $\text{NO}_x$ -Regime hervorgerufen. Betrachtet man nur die Daten mit  $\text{NO}_x < 3$  ppb, ist keine Korrelation mehr zu erkennen.

Die experimentellen Daten reichen insgesamt nicht aus, um zu belegen, daß es in der Atmosphäre tatsächlich zu Verlusten von OH an (biogenen) Aerosolen kommt. Um den Einfluß der Aerosole näher untersuchen zu können, werden neben der Partikelkonzentration zusätzliche Informationen über deren chemische und physikalische Eigenschaften benötigt.

### 5.5.6 Vergleich RACM mit MCM

[Mihelcic *et al.*, 2000] verwendeten den gleichen Datensatz wie in dieser Arbeit für Modellrechnungen mit dem MCM von [Jenkin *et al.*, 1997]. In der expliziten Behandlung der VOC Chemie im MCM werden länger-kettige Alkane ( $> \text{C}_7$ ) nicht berücksichtigt. Der Beitrag dieser Kohlenwasserstoffe zur Gesamtreaktivität ist jedoch  $< 2\%$ , so daß dies nicht weiter ins Gewicht fällt.

In Abbildung 5-36 werden die MCM Simulationen mit den Meßdaten und mit RACM verglichen. Die mit dem MCM simulierten OH-Konzentrationen liegen zwar den ganzen Tag über etwas tiefer als in RACM, bei niedrigem  $\text{NO}_x$  überschätzt der MCM die gemessene OH-Konzentration ebenfalls um fast einen Faktor 2. Auch für  $\text{HO}_2$  liefert der MCM niedrigere Konzentrationen als RACM, die  $\text{RO}_2$ -Konzentrationen liegen hingegen über denen in RACM. Die Summe von  $\text{HO}_2$ - und  $\text{RO}_2$ -Radikalen ist in beiden Modellen etwa gleich.

In Abbildung 5-37 sind die Ergebnisse beider Modelle bei zusätzlichem OH-Verlust ( $k = 1 \text{ s}^{-1}$ ) gegenübergestellt. Bei beiden Modellen stimmen die simulierten OH-Konzentrationen gut mit den Messungen der LIF überein. Auch die  $\text{RO}_2$ - und  $\text{HO}_2$ -Radikale zeigen eine recht gute Vergleichbarkeit mit den Messungen. Das niedrigere  $\text{HO}_2/\text{RO}_2$  Verhältnis im MCM läßt auf eine langsamere Konversion von  $\text{RO}_2$  zu  $\text{HO}_2$  als in RACM schließen. Deshalb wird im MCM keine zusätzliche VOC Reaktivität benötigt, um gemessene und simulierten  $\text{RO}_2$ -Konzentrationen mit den Messungen in Einklang zu bringen. Im Gegensatz zu RACM bringt im MCM die Verwendung der höheren  $\text{CH}_2\text{O}$ -Konzentrationen aus den DOAS-Messungen die simulierten  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen in noch bessere Übereinstimmung mit den Meßdaten.

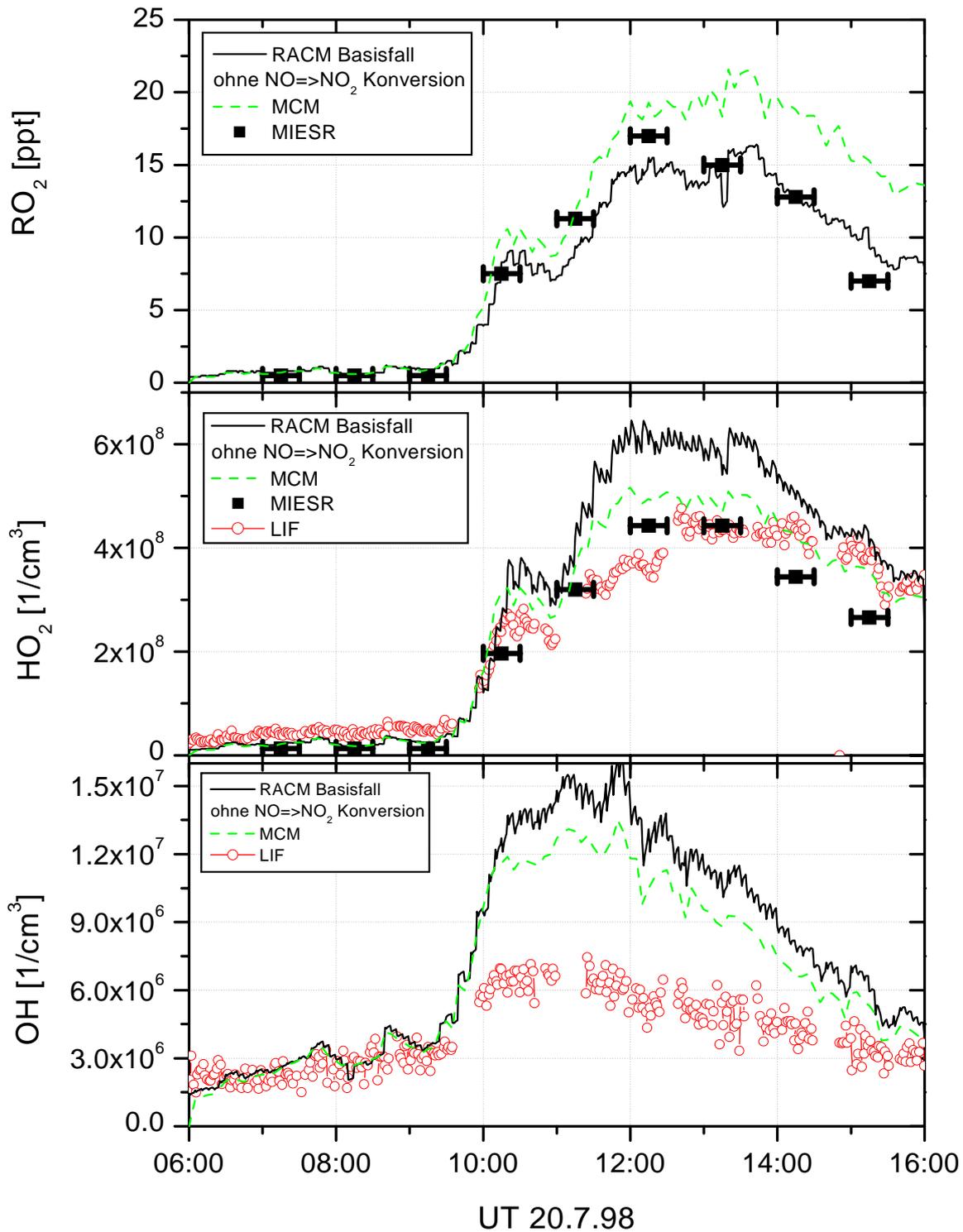


Abbildung 5-36: Vergleich von RACM mit MCM.

Die Modellsimulationen mit dem MCM bestätigen qualitativ die aus den Simulationen mit RACM erhaltene Aussage bezüglich einer  $HO_x$ -Senke in der Atmosphäre. Nur mit einer zusätzlichen Senke für  $HO_x$  lassen sich die mit RACM oder dem MCM simulierten Radikalkonzentrationen in eine befriedigende Übereinstimmung mit den gemessenen Daten bringen. Im Gegensatz zu RACM deuten die Simulationen mit dem MCM aber nicht auf fehlende VOC-Reaktivität hin und favorisieren eher die Richtigkeit der DOAS-Messung für  $CH_2O$ .

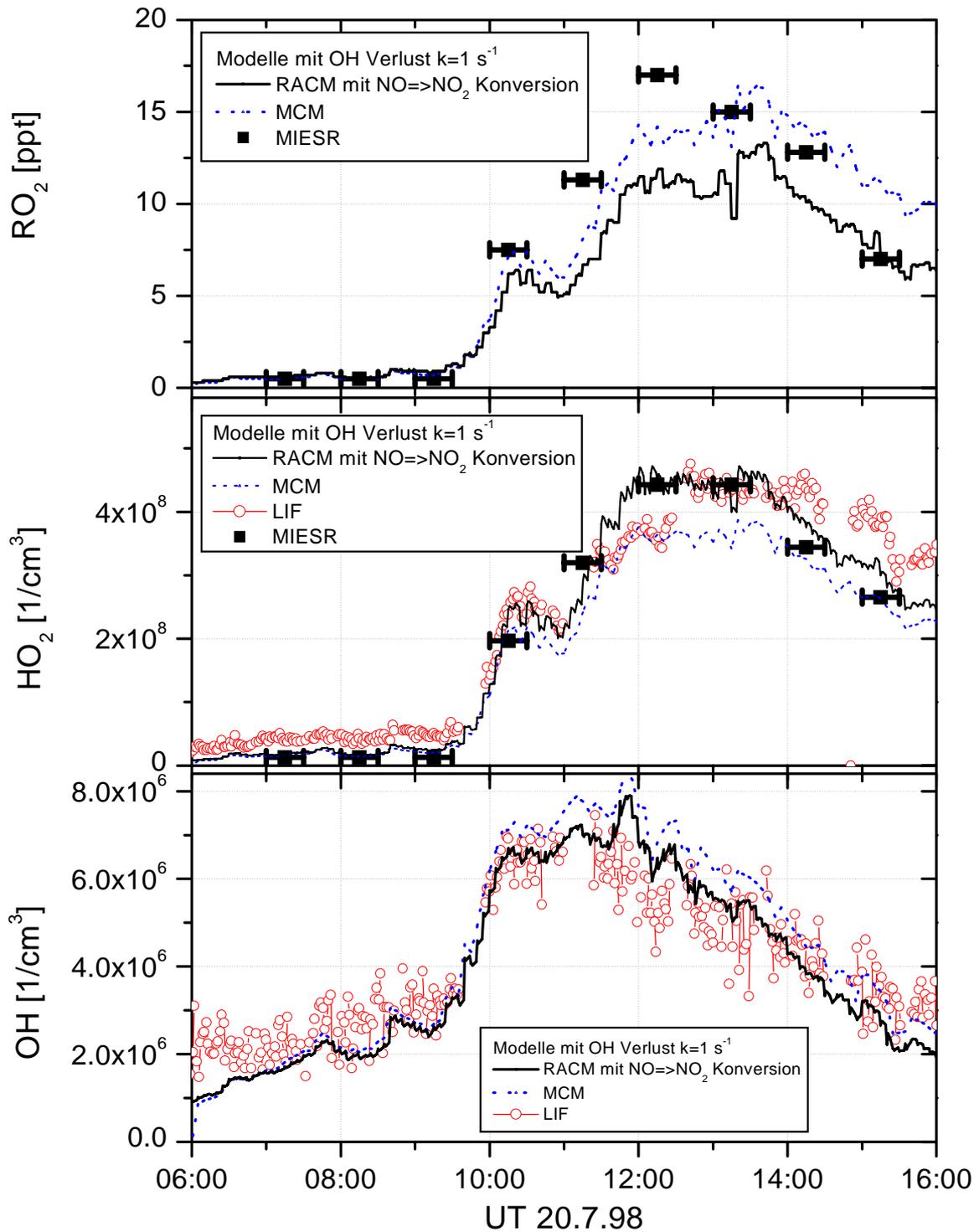


Abbildung 5-37: Vergleich von RACM und MCM, beide Modelle mit zusätzlicher OH-Verlustreaktion mit  $k_{\text{OH}} = 1 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.5.7 Vergleich mit Modellsimulationen aus der Literatur

In der Literatur werden eine Reihe von Vergleichen zwischen simulierten und gemessenen OH-Konzentrationen diskutiert. Tabelle 5-7 zeigt eine Zusammenstellung einiger Arbeiten. Nur das LAFRE Experiment [George *et al.*, 1999] wurde in stark belasteter Atmosphäre mit NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnissen zwischen 20 und 70 ppb durchgeführt. Ähnlich wie in dieser Arbeit, stimmen in LAFRE die gemessenen und simulierten OH-Konzentrationen relativ gut überein. Im Gegensatz dazu werden bei allen Experimenten in mäßig bis gering belasteter Atmosphäre bis auf die Untersuchungen in der oberen Troposphäre (STRAT; [Wennberg *et al.*, 1998]) die gemessenen OH-Konzentrationen von den Modellen um bis zu einen Faktor 2 überschätzt.

In einigen der in Tabelle 5-7 aufgeführten Kampagnen lagen nur relativ unvollständige KW-Datensätze vor, so daß fehlende Reaktivität der Kohlenwasserstoffe gegenüber OH als Ursache für die Überschätzung der berechneten OH-Konzentration vermutet wurde. Allerdings überschätzen auch die Modellrechnungen von [McKeen *et al.*, 1997], die mit einem umfangreichen VOC-Datensatz durchgeführt wurden, die gemessene OH-Konzentration im Mittel um 60 %. Der hier verwendete Datensatz ist noch etwas vollständiger als der von [McKeen *et al.*, 1997] verwendete, insbesondere bezüglich der oxigenierten VOC. Trotzdem überschätzen die Modellrechnungen auch in dieser Arbeit die gemessene OH-Konzentration im niedrigen NO<sub>x</sub>-Bereich um bis zu einen Faktor zwei. Wie die Sensitivitätsstudien in Kapitel 5.5.4 gezeigt haben, ist fehlende VOC-Reaktivität nicht die alleinige Ursache für die hohen OH-Konzentrationen im Modell.

Für den direkten Vergleich mit den Ergebnissen dieser Arbeit bietet sich insbesondere die POPCORN Kampagne an. Sie wurde ebenfalls in ländlich geprägter Umgebung im Nordosten Deutschlands durchgeführt und der mittlere NO<sub>x</sub>-Tagesgang in Pabstthum war dem in POPCORN sehr ähnlich. Die Ergebnisse von Modellsimulationen für POPCORN wurden von [Ehhalt, 1999] beschrieben. Die berechnete OH-Konzentration betrug bei einem J(O<sup>1</sup>D) von  $\sim 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und 0,9 ppb NO<sub>x</sub> etwa  $6 \cdot 10^6 \text{ Moleküle/cm}^3$  (Quadrat in Abbildung 5-38), etwa 20 % höher als die unter vergleichbaren Bedingungen während POPCORN gemessenen Konzentrationen. Die relativ gute Übereinstimmung zwischen Modell und Messung in POPCORN steht im Widerspruch zu den oben diskutierten Ergebnissen aus BERLIOZ. Das von [Ehhalt, 1999] verwendete Modell enthielt keine NMKW. Auf Grund der Untersuchungen in Kapitel 5.5.4 ist jedoch zu vermuten, daß durch Einbezug der höheren VOC's die simulierte OH-Konzentration tendenziell etwas niedriger läge und die Übereinstimmung zwischen Modell und Meßdaten noch besser wäre.

Tabelle 5-7: Vergleich von modellierten und gemessenen OH-Konzentrationen: Zusammenstellung einiger Arbeiten aus der Literatur.

Kampagne	OH-Meßtechnik	Modell	NMKW Input	OH <sub>m</sub> [10 <sup>6</sup> /cm <sup>3</sup> ]	OH <sub>c</sub> [10 <sup>6</sup> /cm <sup>3</sup> ]	J(O <sup>1</sup> D) [10 <sup>-5</sup> s <sup>-1</sup> ]	NO <sub>x</sub> [ppb]	Literatur
MLOPEX2d	IAMS [Eisele et al., 1996]	Explizit, 1600 Reaktionen [Madronich und Calvert, 1989],	8 KW im Bereich C <sub>2</sub> – C <sub>6</sub> inkl. Isopren	3 - 6	5 - 10	~ 4	0,02 - 0,1	[Hauglustaine et al., 1999]
TOHPE	IAMS [Tanner et al., 1997], DOAS [Mount et al., 1997]	Explizit/Gelumpter Mechanismus [Trainer et al., 1991; Trainer et al., 1987]	24 KW im Bereich C <sub>2</sub> – C <sub>10</sub> inkl. Isopren und α/β-Pinen	1 - 6	1 - 12	0,5 - 3	0,01 - 3	[McKeen et al., 1997]
Deuselbach & Jülich	DOAS [Platt et al., 1988]	RADM2 [Stockwell et al., 1990]	Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe bis C <sub>6</sub>	1 - 7	1 - 10	0,5 – 2,3	0,5-10 (NO <sub>2</sub> )	[Pope et al., 1994]
Deuselbach & Jülich	DOAS [Platt et al., 1988]	Einfaches Modell	Leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe bis C <sub>4</sub>	0,5 – 4	1 – 8	0,5 – 2	0,5 – 3	[Perner et al., 1987]
STRAT	LIF [Wennberg et al., 1995]	Einfaches Modell [Jacob et al., 1996]	-	1 - 2	0,5 – 1,4	*	0,05 – 0,2	[Wennberg et al., 1998]
LAFRE	FAGE [Hard et al., 1995]	Gelumpter Mechanismus [Dodge, 1989]	> 100 KW im Bereich C <sub>2</sub> – C <sub>12</sub>	1 – 6	1 - 6	#	20 – 70	[George et al., 1999]
POPCORN	LIF [Holland et al., 1998]	CO/CH <sub>4</sub> -Chemie	-	4 - 5	6	0,9	0,9	[Ehhalt, 1999]
BERLIOZ	LIF [Holland et al., 1998]	MCM [Jenkin et al., 1997]	48 Kohlenwasserstoffe im Bereich C <sub>2</sub> – C <sub>8</sub> inkl. α-Pinen und Isopren	1 - 7	1-13	0,2 – 2,5	1,5 – 16	[Mihelcic et al., 2000]
BERLIOZ	LIF [Holland et al., 1998]	RACM [Stockwell et al., 1997]	64 Kohlenwasserstoffe im Bereich C <sub>2</sub> – C <sub>10</sub> inkl. α-Pinen und Isopren	1 - 7	1-13 (16)	0,2 – 2,5	1,5 – 16	Diese Arbeit

OH<sub>m</sub> : Gemessene OH-Konzentration, OH<sub>c</sub> : Berechnete OH-Konzentration. \* Mit Modell berechnet, Abweichungen zur Messung liegt innerhalb von 30 % [Wennberg et al., 1998]. # mit Modell [Madronich, 1987] berechnet.

Der scheinbare Widerspruch zwischen POPCORN und BERLIOZ bezüglich der Übereinstimmung von Modellsimulation und Messung wird in Abbildung 5-38 genauer untersucht. Die Ergebnisse der Modellrechnungen mit RACM für Pabstthum (ohne zusätzlichen OH Verlust) sind als Funktion von  $J(O^1D)$  dargestellt. Die Symbolgröße ist proportional zur  $NO_2$ -Konzentration. Die als Quadrat eingezeichnete OH-Konzentration aus der Simulation für POPCORN ist praktisch identisch mit den Simulationen für Pabstthum bei gleichem  $J(O^1D)$  und ähnlichem  $NO_2$  (< 2ppb).

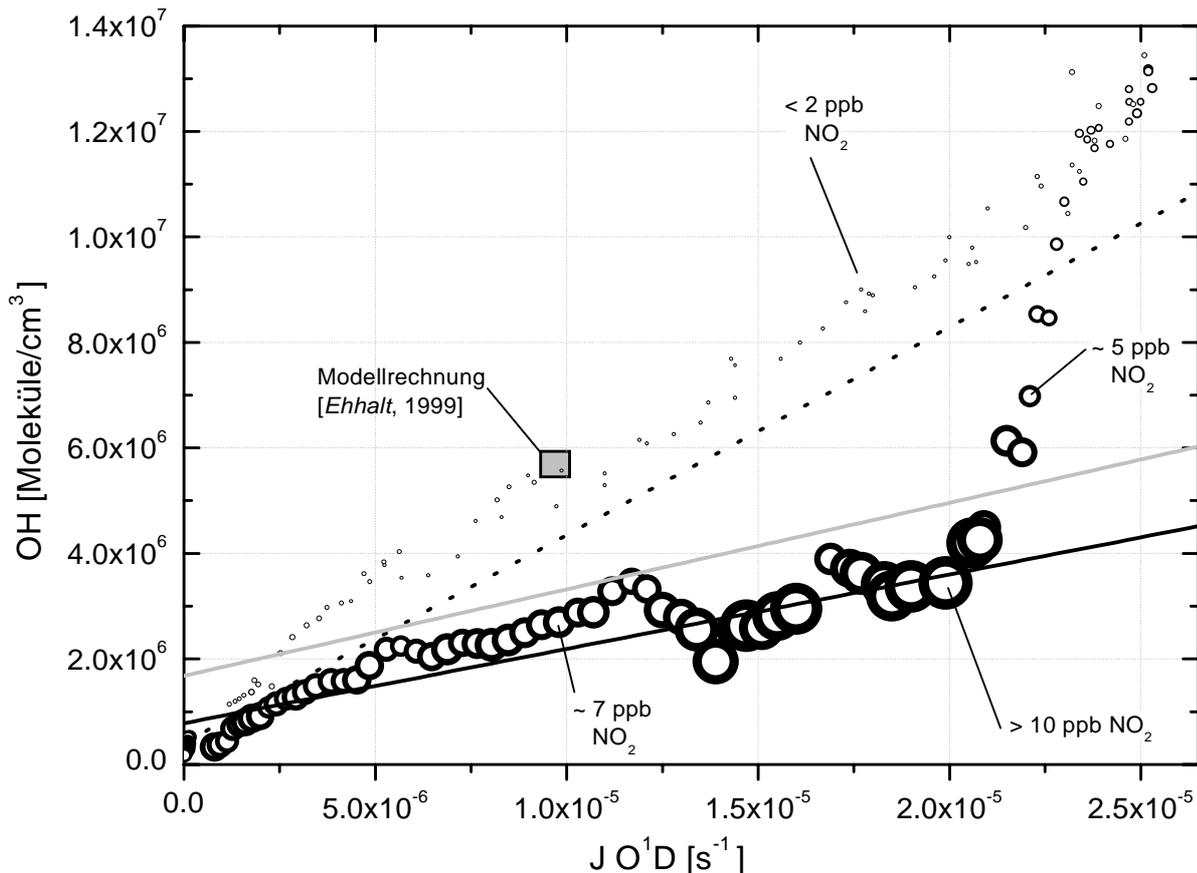


Abbildung 5-38: Vergleich von gemessenem und simuliertem  $[OH]$  als Funktion von  $J(O^1D)$ . Offene Kreise: Simulation mit RACM für Pabstthum (Abbildung 5-28: Mit  $NO \Rightarrow NO_2$  Konversion aber ohne zusätzlichen OH Verlust). Die Höhe des  $NO_2$ -Mischungsverhältnisses ist an der Größe der Datenpunkte zu erkennen. Quadrat: Modellrechnung für POPCORN ( $NO_2$  0,8 ppb; [Ehhalt, 1999]). Dunkle durchgezogene Linie: Ausgleichsgerade für die Daten vom 20.+21.7.'98 in Pabstthum für  $NO_2 > 8$  ppb. Helle durchgezogene Linie: Ausgleichsgerade für die Daten vom 20.+21.7.'98 in Pabstthum für  $NO_2 < 2$  ppb. Gestrichelte Linie: Ausgleichsgerade für die Meßdaten der POPCORN Kampagne [Holland et al., 1998], [Ehhalt und Rohrer, 2000].

In Abbildung 5-38 sind auch die Meßdaten aus POPCORN und Pabstthum eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber ist nur die mittlere Abhängigkeit der gemessenen OH-Konzentration von  $J(O^1D)$  gezeigt. Diese wurden für Pabstthum für  $NO_2 < 2$  ppb und für  $NO_2 > 8$  ppb separat ermittelt. Die Ausgleichsgerade für POPCORN wurde aus [Holland et al., 1998] bzw.

[Ehhalt und Rohrer, 2000] übernommen. Wie schon in Abbildung 5-28 festgestellt, besteht für Pabstthum eine sehr gute Übereinstimmung zwischen RACM und Messung für  $\text{NO}_2 > 8$  ppb, wohingegen die OH-Messungen in Pabstthum für  $\text{NO}_2 < 2$  ppb durch das Modell um etwa einen Faktor zwei überschätzt werden.

Interessanterweise stimmen die Ergebnisse von RACM mit den Messungen aus POPCORN über den gesamten Bereich von  $J(\text{O}^1\text{D})$  ähnlich gut überein (ca. 20 % höher), wie die Rechnung von [Ehhalt, 1999] bei  $J(\text{O}^1\text{D}) = 0,9 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  und  $\text{NO}_2$  ca. 0,8 ppb. Die scheinbar schlechtere Übereinstimmung zwischen Modell und Messung bei niedrigem  $\text{NO}_x$  in Pabstthum liegt also eher an den im Vergleich zu POPCORN wesentlich niedrigeren OH-Konzentrationen.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Modellrechnungen für POPCORN und Pabstthum bei vergleichbaren chemischen Randbedingungen ähnliche OH-Konzentrationen liefern. Im Gegensatz zu den Modellrechnungen liegen die gemessenen OH-Konzentrationen aber um bis zu  $4 \cdot 10^6$  Moleküle/cm<sup>3</sup> auseinander. Dieser Befund legt nahe, daß die natürliche Variabilität von OH auch in relativ unbelasteten Luftmassen möglicherweise größer ist, als mit unserem derzeitigen Verständnis über die Radikalchemie erklärt werden kann.

Der in Pabstthum gewonnene Datensatz ist hervorragend zur Evaluierung photochemischer Modelle geeignet. Im Vergleich zu den übrigen in Tabelle 5-7 aufgeführten Kampagnen liegen neben den spektroskopischen Messungen von OH auch spektroskopische Radikalmessungen von  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$  vor. Wie in Abbildung 5-31 zu sehen, konnte aufgrund der gemessenen  $\text{RO}_2$ -Konzentrationen ausgeschlossen werden, daß fehlende VOC-Reaktivität die Ursache für die zu hohen OH-Konzentration im Modell ist. Nur der Vergleich aller drei gemessenen Radikale (OH,  $\text{HO}_2$  und  $\text{RO}_2$ ) mit Modellsimulationen erlaubt eine kritische Evaluierung unseres Wissens über die Radikalchemie der Atmosphäre. Um mehr Sicherheit bezüglich der Variabilität von OH in der Atmosphäre zu gewinnen und unser Systemverständnis der Radikalchemie insgesamt zu verbessern, werden neben weiteren Feldmeßkampagnen insbesondere Smogkammerexperimente in gut charakterisierten Systemen benötigt.



## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Ergebnisse von der im Rahmen des TFS im Sommer 1998 durchgeführten BERLIOZ Kampagne vorgestellt und diskutiert. Neben den eigenen Messungen werden zur Interpretation auch Messungen anderer Arbeitsgruppen herangezogen.

Experimenteller Beitrag dieser Arbeit zu BERLIOZ war die Messung von Kohlenwasserstoffen an der Bodenstation Pabstthum. Dazu wurden ein kommerzieller GC (Airmotec HC1010) und ein Eigenbau GC (HP-GC) auf Basis kryogener Anreicherung eingesetzt. In Vorbereitung auf die Kampagne wurde der HC1010 bezüglich seiner Eignung für den kontinuierlichen Einsatz als Feldmeßgerät in BERLIOZ charakterisiert. Zur Charakterisierung zählten vor allem die Identifizierung der Peaks sowie die Bestimmung von Blindwerten, Memory-Effekten und der Meßgenauigkeit.

Zur Kalibrierung der GCs wurde eine Diffusionsquelle aufgebaut und charakterisiert. Vergleiche der Diffusionsquelle mit einem gegen NIST zertifizierten Multikomponentenstandard ergaben eine hervorragende Übereinstimmung innerhalb von 5 % bei einer  $1\text{-}\sigma$ -Streuung von 6 %. Vergleichsmessungen mit hausinternen Standards ergaben, daß diese um bis zu 50 % falsch zertifiziert waren.

Zur Peakidentifizierung wurde der HC1010 mit einem Massenspektrometer gekoppelt. Mit Hilfe der Massenspektren konnten eine Vielzahl neuer Verbindungen identifiziert werden. Die Trennleistung wurde optimiert, ist aber durch die sehr kurze Säule begrenzt. Viele Kohlenwasserstoffe koeluierten deshalb mit weiteren Kohlenwasserstoffen und/oder mit oxigenierten Verbindungen. Bei den reinen KW-Peaks stimmen HC1010 und HP-GC innerhalb von 14 % oder 10 ppt überein ( $2\ \sigma$ ). Die mit oxigenierten Verbindungen überlagerten Kohlenwasserstoffe werden dagegen vom HC1010 um bis zu einen Faktor 4 überschätzt. Im Mittel erfaßt man mit dem HC1010 und den eindeutig identifizierten KW-Peaks etwa 65 % der mit dem HP-GC bestimmbaren Reaktivität gegenüber OH.

Anhand des Abbaus reaktiver Kohlenwasserstoffe wurde die Entwicklung der Berliner Abluffahne verfolgt und indirekt die OH-Konzentration in der Fahne abgeschätzt. Dazu wurden die KW-Daten der Bodenstation und der fluggestützten Messungen durch die MetAir AG verwendet. Die Ergebnisse zeigen, daß im Gegensatz zu den fluggestützten Messungen die ortsfesten Bodenstationen nicht genügend Informationen über die horizontale Ausbreitung der Fahne liefern. Deshalb war die zur Interpretation notwendige quasi Lagrange'sche Beziehung zwischen den Meßorten am Boden nicht sicher nachweisbar. Auch bei den sehr sorgfältig geplanten und durchgeführten fluggestützten Messungen verbleibt eine gewisse Restunsicherheit bezüglich der räumlichen und zeitlichen Zuordnung der Proben. Theoretisch gleich gut

zueinander passende Proben zeigten bei der indirekten Bestimmung zum Teil eine sehr unterschiedliche Streuung der Daten.

In Pabstthum wurde die lokale photochemische  $O_3$ -Produktionsrate aus dem PSS von  $NO_x$  und aus den von anderen Arbeitsgruppen gemessenen Peroxiradikalkonzentrationen ermittelt. Die aus dem PSS erhaltene Produktionsrate liegt um bis zu einen Faktor 20 über der aus den spektroskopischen Messungen mittels MIESR erhaltenen Rate. Der Unterschied ist wesentlich größer als aus der Unsicherheit der Meßgrößen und der Ratenkoeffizienten erwartet wird. Um diesen Unterschied näher zu untersuchen, wurde in dieser Arbeit mit den Daten der MetAir eine Abschätzung der zur Schließung der Ozonbilanz benötigten Ozonproduktionsrate durchgeführt. Berücksichtigt man die erwartete Abhängigkeit von  $NO_x$  und UV-Strahlung, so stimmt die aus der MIESR-Messung abgeleitete Produktionsrate wesentlich besser mit der Ozonbilanz überein als der PSS.

Die in Pabstthum mittels spektroskopischer Verfahren gemessenen OH-,  $HO_2$ - und  $RO_2$ -Radikalkonzentrationen wurden verwendet, um das chemische Boxmodell RACM zu evaluieren. Das Modell wurde mit den Meßdaten von  $O_3$ , CO, PAN,  $CH_2O$ ,  $J(NO_2)$ ,  $J(O^1D)$ , Stickoxiden und der VOCs initialisiert. Dazu wurde aus den Daten des HC1010 und des HP-GC ein Kohlenwasserstoff-Datensatz erstellt, der die hohe Zeitauflösung des HC1010 und den Meßbereich des HP-GC von  $C_2 - C_{10}$  besitzt.

Aus der vorliegenden Arbeit ergeben sich folgende Schlußfolgerungen:

- Die aus dem KW-Abbau abgeschätzten OH-Konzentrationen stimmen gut mit den spektroskopischen Messungen überein, insbesondere die aus den fluggestützten Messungen ermittelten Werte. Um bei quasi Lagrange'schen Experimenten das 4-dimensionale Raum-Zeit-Problem einzugrenzen, sollte in Zukunft bei der Experimentplanung versucht werden, die Unsicherheit im Raum einzuschränken. Das ist zum Beispiel bei einer geführten Strömung in einem Tal möglich. Zusätzlich sollten Ballonsonden oder inerte Tracer ausgesetzt werden, um die Transportzeit experimentell zu bestimmen.
- Der Vergleich der photochemischen  $O_3$ -Produktionsraten  $P(O_3)$  aus dem PSS, den Radikalmessungen und dem  $O_x$ -Budget legt nahe, daß es in der Atmosphäre eine bisher unbekannte Reaktion geben muß, die das  $NO/NO_2$ -Verhältnis zu Gunsten des  $NO_2$  verschiebt,

ohne daß es dabei zu einer Ozonproduktion kommt. Der PSS ist daher zur Bilanzierung von Ozon und zur Evaluierung von Modellen ungeeignet.

- Die mit RACM simulierten Radikalkonzentrationen von OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> stimmen im hohen NO<sub>x</sub>-Bereich > 5 ppb recht gut mit den Meßdaten überein. Bei niedrigem NO<sub>x</sub> < 5 ppb liegen die simulierten OH- und HO<sub>2</sub>-Konzentrationen ähnlich wie in anderen Studien um bis zu 100 bzw. 40 % über den gemessenen. Das Modell prognostiziert eine wesentlich stärkere Abhängigkeit der OH-Konzentration von NO<sub>x</sub> als durch die Messungen in BERLIOZ belegt wird. Die Überschätzung von OH durch das Modell nimmt mit steigender Strahlung zu.
- Im niedrigen NO<sub>x</sub>-Bereich paßt die Modellrechnung besser zu den OH-Messungen der POPCORN Kampagne, bei der für vergleichbare Bedingungen fast doppelt so hohe OH-Konzentrationen gemessen wurden als während BERLIOZ in Pabstthum. Um die modellierten Radikalkonzentrationen mit den in Pabstthum gemessenen in Übereinstimmung zu bringen, muß ein Radikalverlust 1. Ordnung für OH mit  $k_{OH} \approx 1 \text{ s}^{-1}$  in RACM eingefügt werden. Dann wird allerdings eine zusätzliche VOC-Reaktivität äquivalent zu 100 ppt Limonen benötigt, um die simulierten RO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit den gemessenen in Einklang zu bringen.
- Interessanterweise liefern die Modellrechnungen mit RACM, dem MCM und einem Modell mit einfacher CH<sub>4</sub>-Chemie [Ehhalt *et al.*, 1999] für ähnliches NO<sub>x</sub> und J(O<sup>1</sup>D) praktisch identische OH-Konzentrationen. Ein signifikanter Unterschied zwischen RACM und dem MCM ergibt sich bei den Peroxiradikalen. Der MCM liefert ein höheres RO<sub>2</sub>/HO<sub>2</sub>-Verhältnis als RACM und benötigt deswegen keine zusätzliche VOC-Reaktivität, um die Messungen zu beschreiben.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, daß nur der Vergleich aller gemessenen Radikale (OH, HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub>) mit Modellsimulationen eine kritische Evaluierung unseres Wissens über die Radikalchemie der Atmosphäre erlaubt. Um unser Systemverständnis weiter zu verbessern, werden neben Feldmeßkampagnen insbesondere Smogkammerexperimente in gut charakterisierten Systemen benötigt.



## 7 Literaturverzeichnis

- Ackman, R.G., Fundamental Groups in the Response of Flame Ionization Detectors to Oxygenated Aliphatic Hydrocarbons, *J. Gas Chromatog.*, 2, 173 - 179, 1964.
- Ackman, R.G., The Flame Ionization Detector: Further Comments on Molecular Breakdown and Fundamental Group Responses, *J. Gas Chromatog.*, 6, 497 - 201, 1968.
- Apel, E.C., J.G. Calvert, T.M. Gilpin, F.C. Fehsenfeld, P.D. D. und W.A. Lonneman, The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 3, *J. Geophys. Res.*, 104 (D21), 26069-26086, 1999.
- Atkinson, R., S.M. Aschmann, W.P.L. Carter und A.M. Winer, Kinetics of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals with Alkyl Nitrates at  $299\pm 2\text{K}$ , *Int. J. Chem. Kin.*, 14, 919-926, 1982.
- Atkinson, R. und W.P.L. Carter, Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, 84, 437-470, 1984.
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, 85, 69-201, 1985.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J. Hampson, R.F., J.A. Kerr und J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 18, 881-1097, 1989.
- Atkinson, R., S.M. Aschmann und J. Arey, Formation of ring-retaining products from the OH-radical-initiated reactions of o-, m-, and p-Xylene., *Int. J. Chem. Kin.*, 23, 77-97, 1991.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson, Jr., J.A. Kerr und J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry - Supplement IV, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21 (6), 1125ff., 1992.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 2, 1994.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, R.F. Hampson Jr., J.A. Kerr, M.J. Rossi und J. Troe, Evaluated Kinetic Photochemical and Heterogenous Data for Atmospheric Chemistry: Supplement V, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 26 (3), 521, 1997.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Monograph No. 2, 1997.
- Baumann, K., E.J. Williams, W.M. Angevine, J.M. Roberts, R.B. Norton, G.J. Frost, F.C. Fehsenfeld, S.R. Springston, S.B. Bertman und B. Hartsell, Ozone production and transport near Nashville, Tennessee: Results from the 1994 study at New Hendersonville, *J. Geophys. Res.*, 105 (D7), 9137-9153, 2000.
- Becker, K.H., K.J. Brockmann und K. Bechara, Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes, *Nature*, 346, 256-258, 1990.
- Becker, K.H., K. Bechara und K.J. Brockmann, Studies on the formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the ozonolysis of alkenes, *Atmos. Env.*, 27A, 57-61, 1993.

- Becker, K.H., The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photo-oxidant chemistry – A contribution to subproject LACTOZ, in Transport and Transformation of pollutants in the troposphere, Proceedings of the EUROTRAC Symposium '94, edited by P.M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, and W. Seiler, pp. 67-74, SPB Academic Publishing, Den Haag, 1994.
- Becker, K.H., B. Donner und S. Gäb, BERLIOZ: A field experiment within the German Tropospheric Research Programme (TFS), in *Proceedings of EUROTRAC Symposium 98* Band 2, pp. 669-672, WIT Press, Southampton, 1999.
- Becker, A. und E. Schaller, 3D source contribution for the measurement sites of the BERLIOZ field campaign at the 20 th of July 1998 during daytime, in Scientific results of the BERLIOZ and PIPAPO field campaigns, Varese, 1999.
- Bierbach, A., I. Barnes, K.H. Becker und E. Wiesen, Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls: butenedial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydrid, 3H-furan-2-one and 5-methyl-3H-furan-2-one, *Environmental Science and Technology*, 28, 715-729, 1994.
- Blades, A.T., Ion formation in hydrocarbon flames, *Can. J. Chem.*, 54, 2919 - 2924, 1976.
- Blake, N.J., S.A. Penkett, K.C. Clemitshaw, P. Anwyl, P. Lightman und A.R.W. Marsh, Estimates of Atmospheric Hydroxyl Radical Concentrations From the Observed Decay of Many Reactive Hydrocarbons in Well-defined Urban Plumes, *J. Geophys. Res.*, 98, 2851 - 2864, 1993.
- Bohn, B. und C. Zetzsch, Rate Constants of HO<sub>2</sub> + NO Covering Atmospheric Conditions. 1. HO<sub>2</sub> Formed by OH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. A*, 101, 1488-1493, 1997.
- Brandenburger, U., T. Brauers, H.-P. Dorn, M. Hausmann und D.H. Ehhalt, In-situ Measurements of Tropospheric Hydroxyl Radicals by Folded Long-Path Laser Absorption During the Field Campaign POPCORN, *J. Atmos. Chem.*, 31, 181 - 204, 1998.
- Brown, S.S., R.K. Talukdar und A.R. Ravishankara, Rate constant for the reaction of OH + NO<sub>2</sub> + M → HNO<sub>3</sub> + M under atmospheric conditions, *Chem. Phys. Lett.*, 299, 277-284, 1999.
- Calvert, J.G., Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere, *Environmental Science & Technology*, 10, 256-262, 1976.
- Cantrell, C.A., R.A. Shetter, J.G. Calvert, D.D. Parrish, F.C. Fehsenfeld, P.D. Goldan, W. Kuster, E.J. Williams, H.H. Westberg, G. Allwine und R. Martin, Peroxy radicals as measured in ROSE and estimated from photostationary state deviations, *J. Geophys. Res.*, 98 (D12), 18355-18367, 1993.
- Cao, X.-L. und N. Hewitt, Thermal desorption efficiencies for different adsorbate/adsorbent systems typically used in air monitoring programmes, *Chemosphere*, 27 (5), 695 - 705, 1993.
- Ciccioli, P., A. Cecinato, E. Brancaleoni, M. Frattoni und A. Liberti, Use of carbon adsorption traps combined with high resolution gas chromatography - mass spectrometry for the analysis of polar and non-polar C<sub>4</sub>-C<sub>14</sub> hydrocarbons involved in photochemical smog formation, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 15, 75 - 84, 1992.
- Corsmeier, U. et al., *J. Atm. Chem.*, in Vorbereitung, 2000.
- Cowling, E.B., W.L. Chameides, C.S. Kiang, F.C. Fehsenfeld und J.F. Meagher, Introduction to special section Southern Oxidant Study Nashville/Middle Tennessee Ozone Study, *J. Geophys. Res.*, 103 (D17), 22209-22212, 1998.

- Criegee, R., Mechanismus der Ozonolyse, *Angew. Chem.*, 87, 765-771, 1975.
- Crutzen, P.J., The Role of NO and NO<sub>2</sub> in the Chemistry of the Troposphere and Stratosphere, *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 7, 443-472, 1979.
- Derwent, R.G. und M.E. Jenkin, Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmos. Env.*, 25A (8), 1661-1678, 1991.
- Dietz, W.A., Response Factors for Gas Chromatographic Analyses, *J. Gas Chromatog.*, 5, 68 - 71, 1967.
- Dodge, M.C., Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships, *International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control*, pp. 881-889, 1977.
- Dodge, M.C., A comparison of three photochemical oxidant mechanisms, *J. Geophys. Res.*, 94, 5121, 1989.
- Donahue, N.M., M.K. Dubey, R. Mohrschladt, K.L. Demerjian und J.G. Anderson, High-pressure flow study of the reaction OH + NO<sub>x</sub> → HONO<sub>x</sub>: Errors in the falloff region, *J. Geophys. Res.*, 102 (D5), 6159-6168, 1997.
- Donahue, N.D., J.H. Kroll, J.G. Anderson und K.L. Demerjian, Direct observation of OH production from the ozonolysis of olefins, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (1), 59-62, 1998.
- Drummond, J.W., A. Volz und D.H. Ehhalt, An Optimized Chemiluminescence Detector for Tropospheric NO Measurements, *J. Atmos. Chem.*, 2, 287-306, 1985.
- Eberhard, J. und C.J. Howard, Rate Coefficients for the Reaction of some C<sub>3</sub> to C<sub>5</sub> Hydrocarbon Peroxy Radicals with NO, *J. Phys. Chem. A*, 101, 3360-3366, 1997.
- Ehhalt, D.H., H.-P. Dorn und D. Poppe, The Chemistry of the Hydroxyl Radical in the Troposphere, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, 97 (B), 17-34, 1991.
- Ehhalt, D.H., Radical Ideas, *Science*, 279, 1002-1003, 1998.
- Ehhalt, D.H., F. Rohrer, A. Wahner, M.J. Prather und D.R. Blake, On the use of hydrocarbons for the determination of tropospheric OH concentrations, *J. Geophys. Res.*, 103 (D15), 18981 - 18997, 1998.
- Ehhalt, D.H., Photooxidation of trace gases in the troposphere, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (24), 5401-5408, 1999.
- Ehhalt, D.H. und F. Rohrer, Dependence of the OH concentration on solar UV, *J. Geophys. Res.*, 105 (D3), 3565-3571, 2000.
- Eisele, F.L., G.H. Mount, F.C. Fehsenfeld, J. Harder, E. Marovich, D.D. Parrish, J. Roberts, T. M. und D. Tanner, Intercomparison of tropospheric OH and ancillary trace gas measurements at Fritz Peak Observatory, Colorado, *J. Geophys. Res.*, 99 (D9), 18605 - 18626, 1994.
- Eisele, F.L., D. Tanner, C.A. Cantrell und J.G. Calvert, Measurements and steady state calculations of OH concentrations at Mauna Loa Observatory, *J. Geophys. Res.*, 101, 14665-14679, 1996.
- Fahey, D.W., C.S. Eubank, G. Hübler und F.C. Fehsenfeld, Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of Total Reactive Odd-Nitrogen NO<sub>y</sub> in the Atmosphere, *J. Atmos. Chem.*, 3, 435-468, 1985.
- Finlayson-Pitts, B.J. und Pitts, J.N. Jr., *Atmospheric chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, Wiley, New York, 1986.

- Finlayson-Pitts, B.J. und Pitts, J.N. Jr., Chemistry of the upper and lower atmosphere - theory, experiments, and applications, Academic Press, San Diego, 2000.
- Flatoy, F., O. Hov und H. Smit, Three-dimensional model studies of exchange processes of ozone in the troposphere over Europe, *J. Geophys. Res.*, 100 (D6), 11465-11481, 1995.
- Flocke, F., Messungen von Alkylnitrat (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) am Schauinsland im Schwarzwald. Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen Ozonproduktion, *Dissertation*, Bergische Universität-GHS Wuppertal, 1992.
- Gao, W., M.L. Wesely und P.V. Doskey, Numerical Modeling of the turbulent diffusion and chemistry of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, Isoprene, and other reactive trace gases in and above a forest canopy, *J. Geophys. Res.*, 98 (D10), 18339-18353, 1993.
- Gautrois, M. und R. Koppmann, Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements, *J. Chromatogr. (A)*, 848, 239 - 249, 1999.
- Geiß, H. und A. Volz-Thomas, Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, 1992.
- George, L.A., T. Hard und R.J. O'Brien, Measurements of free radicals OH and HO<sub>2</sub> in Los Angeles smog, *J. Geophys. Res.*, 104 (D9), 11643-11655, 1999.
- Geyer, A., B. Alicke, D. Mihelcic, J. Stutz und U. Platt, Comparison of tropospheric NO<sub>3</sub> radical measurements by differential optical absorption spectroscopy and matrix isolation electron spin resonance, *J. Geophys. Res.*, 104 (D21), 26097-26105, 1999.
- Geyer, A., B. Alicke, S. Konrad, T. Schmitz, J. Stutz und U. Platt, Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin, *J. Geophys. Res.*, submitted, 2000.
- Glaser, K., U. Vogt und G. Baumbach, Vertical Profiles of O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, VOC and meteorological Parameters during the PHOEBE-Campaign, *J. Geophys. Res.*, in Vorbereitung, 2000.
- Greenberg, J.P., P.R. Zimmerman, W.F. Pollock, R.A. Lueb und R.E. Heidt, Diurnal Variability of Atmospheric Methane, Nonmethane Hydrocarbons, and Carbon Monoxide at Mauna Loa, *J. Geophys. Res.*, 97 (D10), 10395-10413, 1992.
- Greenberg, J.P., B. Lee, D. Helmig und P.R. Zimmerman, Fully automated gas chromatograph-flame ionization detector system for the in situ determination of atmospheric nonmethane hydrocarbons at low parts per trillion concentration, *J. Chromatogr. (A)*, 676, 389 - 398, 1994.
- Greenberg, J.P., D. Helmig und P.R. Zimmerman, Seasonal measurements of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, 101 (D9), 14581 - 14598, 1996.
- Grob, K. und G. Grob, Gas-liquid chromatographic-mass spectrometric investigation of C<sub>6</sub> - C<sub>20</sub> organic compounds in an urban atmosphere, *J. Chromatogr.*, 62, 1-13, 1971.
- Großmann, D., Die Gasphasenozonolyse von Alkenen in Gegenwart von Wasserdampf als Quelle für Wasserstoffperoxid und organische Peroxide in der Atmosphäre, *Dissertation*, Johannes-Gutenberg-Universität, Mainz, 1999.
- Guicherit, R., Ozone on an urban and regional scale - with special reference to the situation in the Netherlands, in *Tropospheric Ozone*, edited by I.S.A. Isaksen, pp. 49-62, Reidel, Dordrecht, 1988.

- Haagen-Smit, A.J., Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog, *Ind. Eng. Chem.*, 44 (6), 1342-1346, 1952.
- Haagen-Smit, A.J. und M.M. Fox, Ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust, *J. Air Pollut. Control. Assoc.*, 4, 105, 1954.
- Habram, M., J. Slemr und T. Welsch, Development of a Dual Capillary Column GC Method for the Trace Determination of C2 - C9 Hydrocarbons in Ambient Air, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 21, 209 - 214, 1998.
- Hameed, S., J.P. Pinto und R.W. Stewart, Sensitivity of the predicted CO-OH-CH<sub>4</sub> Perturbation to Tropospheric NO<sub>x</sub> Concentrations, *J. Geophys. Res.*, 84 (C2), 763-768, 1979.
- Hard, T., L.A. George und R.J. O'Brien, FAGE determination of tropospheric HO and HO<sub>2</sub>, *J. Atmos. Sci.*, 52, 3354-3372, 1995.
- Harrison, R.M., J.D. Peak und G.M. Collins, Tropospheric cycle of nitrous acid, *J. Geophys. Res.*, 84, 763-768, 1996.
- Hauglustaine, D.A., S. Madronich, B.A. Ridley, J.G. Walega, C.A. Cantrell und R.E. Shetter, Observed and model-calculated photostationary state at Mauna Loa Observatory during MLOPEX 2, *J. Geophys. Res.*, 101 (D9), 14681-14696, 1996.
- Hauglustaine, D.A., S. Madronich, B.A. Ridley, S.J. Flocke, C.A. Cantrell, F.L. Eisele, R.E. Shetter, D.J. Tanner, P. Ginoux und E. Atlas, Photochemistry and budget of ozone during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment (MLOPEX 2), *J. Geophys. Res.*, 104 (D23), 30275-30307, 1999.
- Heiden, A.C., K. Kobel und J. Wildt, Einfluß verschiedener Streßfaktoren auf die Emissionen pflanzlicher flüchtiger organischer Verbindungen. Berichte des Forschungszentrums Jülich, 1999.
- Heitlinger, M., D. Kley, D. Mihelcic, P. Müsgen, M. Schultz und A. Volz-Thomas, Untersuchungen zur Messung von Peroxiradikalen mittels chemischer Verstärkung, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1998.
- Helmig, D. und J.P. Greenberg, Automated in situ gas chromatographic- mass spectrometric analysis of ppt level volatile organic trace gasses using multistage solid adsorbent trapping, *J. Chromatogr. (A)*, 677, 123 - 132, 1994.
- Hoell, J.M., D.D. Davis, S.C. Liu, R. Newell, M. Shipham, H. Akimoto, R.J. McNeal, R.J. Bendura und J.W. Drewry, Pacific Exploratory Mission-West (PEM-West) a): September-October 1991, *J. Geophys. Res.*, 101 (D1), 1641-1653, 1996.
- Hoffmann, T., J.R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R.C. Flagan und S.H. Seinfeld, Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, 26, 189-222, 1997.
- Hoffmann, T., Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: The Contribution of Vegetation to Secondary Organic Aerosols, *EUROTRAC Newsletter*, 21, 12-20, 1999.
- Holland, F., U. Aschmutat, M. Heßling, A. Hofzumahaus und D.H. Ehhalt, Highly Time Resolved Measurements of OH during POPCORN Using Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, *J. Atmos. Chem.*, 31, 205 - 225, 1998.
- Holland, F., A. Hofzumahaus, J. Schäfer, Measurements of OH and HO<sub>2</sub> Radical Concentrations during BERLIOZ by Laser Induced Fluorescence Spectroscopy, *J. Geophys. Res.*, in Vorbereitung, 2000.

- Holm, T., Aspects of the mechanism of the flame ionization detector, *J. Chromatogr. (A)*, 842, 221 - 227, 1999.
- Jacob, D.J., B.G. Heikes, S.-M. Fan, J.A. Logan, D.L. Mauzerall, J.D. Bradshaw, H.B. Singh, G.L. Gregory, R.W. Talbot, D.R. Blake und G.W. Satche, Origin of ozone and NO<sub>x</sub> in the tropical troposphere: A photochemical analysis of aircraft observations over the South Atlantic basin, *J. Geophys. Res.*, 101 (D19), 24235-24250, 1996.
- Jenkin, M.E., S.M. Saunders und M.J. Pilling, The tropospheric degradation of volatile organic compounds: a protocol for mechanism development, *Atmos. Env.*, 31, 81-104, 1997.
- Kalthoff, N., V. Horlacher, U. Corsmeier, A. Volz-Thomas, B. Kolahgar, M. Möllmann-Coers und A. Knaps, The influence of valley winds on transport and dispersion of airborne pollutants in the Freiburg-Schauinsland area, *J. Geophys. Res.*, 105, 1585-1597, 2000.
- Kelly, T.J., D.H. Stedman, J.A. Ritter und R.B. Harvey, Measurements of Oxides of Nitrogen and Nitric Acid in Clean Air, *J. Geophys. Res.*, 85, 7417-7425, 1980.
- Kessler, C. und U. Platt, Nitrous acid in polluted air masses - Source and formation pathways, paper presented at 3rd Symposium on the Physico-Chemical behaviour of Atmospheric Pollutants, Eur. Comm., Varese, Italy, 1984.
- Kibler, M., S. Schlomski und K. Bächmann, Determination of Carbonyl Compounds and Organic Acids in the Atmospheric Gas-phase and their Influence on Oxidation Capacity, *Proceedings of EUROTRAC Symposium '98*, 1, 350-355, 1999a.
- Kibler, M., S. Schlomski und K. Bächmann, Determination of Carbonyl Compounds and Organic Acids in the Atmospheric Gasphase during the BERLIOZ experiment, in Scientific results of the BERLIOZ and PIPAPO field campaigns, Varese, 1999b.
- Kleinman, L.I., Y.N. Lee, S.R. Springston, J.H. Lee, L. Nunnermacker, J. Weinstein-Lloyd, X.L. Zhou und L. Newmann, Peroxy radical concentration and ozone formation rate at a rural site in the south-eastern united states, *J. Geophys. Res.*, 100, 7263-7273, 1995.
- Klemm, R.F. und A.T. Blades, Ionization in Hydrocarbon Flames, *Nature*, 212, 920-921, 1966.
- Klemp, D., D. Kley, F. Kramp, H.J. Buers, G. Pilwat, F. Flocke, W. Pätz und A. Volz-Thomas, Long-term Measurements of Light Hydrocarbons (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) at Schauinsland (Black Forest), *J. Atmos. Chem.*, 28, 153-171, 1997.
- Klemp, D. et al., in Vorbereitung, 2000.
- Kley, D. und M. McFarland, Chemiluminescence detector for NO and NO<sub>2</sub>, *Atmospheric Technology*, 12, 63-69, 1980.
- Kley, D., H. Geiß, T. Heil und C. Holzapfel, Ozon in Deutschland: Die Belastung durch Ozon in ländlichen Gebieten im Kontext der neuartigen Waldschäden, Monographien des Forschungszentrums Jülich, 1990.
- Kley, D., H. Geiss und V.A. Mohren, Tropospheric Ozone at Elevated Sites and Precursor Emissions in the United States and Europe, *Atmospheric Environment Part A - General Topics*, 28A (1), 149-158, 1994.
- Kley, D., Tropospheric Chemistry and Transport, *Science*, 276, 1043-1045, 1997.
- Kley, D., M. Kleinman, H. Sandermann und S. Krupa, Photochemical oxidants: State of the Science, *Environmental Pollution*, 100, 19-42, 1999.

- Klotz, B., A. Bierbach, I. Barnes und K.H. Becker, Kinetic and Mechanistic Study of the Atmospheric Chemistry of Muconaldehydes, *Environmental Science and Technology*, 29, 2322-2332, 1995.
- Klotz, B., I. Barnes, K.H. Becker und B.T. Golding, Atmospheric chemistry of benzene oxide/oxepine, *J. Chem. Soc. Far. Trans.*, 93, 1507-1516, 1997.
- Klotz, B., I. Barnes und K.H. Becker, New results on the atmospheric photooxidation of simple alkylbenzenes, *Chem. Phys.*, 231, 289-301, 1998.
- Klotz, B., I. Barnes, B.T. Golding und K.-H. Becker, Atmospheric chemistry of toluene-1,2-oxide/2-methyloxepin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 227-235, 2000.
- Knobloch, T., A. Asperger und W. Engewald, Volatile organic compounds in urban atmospheres: Long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 359, 189-197, 1997.
- Kolahgar, B., On the Budget of Hydroxyl Radicals at Schauinsland: Role of Biogenic Volatile Organic Compounds, pp. 217, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1999.
- Konrad, S., Charakterisierung eines Verfahrens zur Bestimmung der Ox-Konzentrationen in der Atmosphäre, Diplomarbeit, Bergische Universität-GHS Wuppertal, 1997.
- Konrad, S. und A. Volz-Thomas, Characterization of a commercial gas chromatography-flame ionization detection system for the in situ determination of C5-C10 hydrocarbons in ambient air, *J. Chromatogr. (A)*, 878 (2), 215-234, 2000.
- Koppmann, R., F.J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel und B. Wiards, The influence of ozone on light non methane hydrocarbons during cryogenic preconcentration, *J. Geophys. Res.*, 100 (D6), 11383 - 11391, 1995.
- Kramp, F. und A. Volz-Thomas, On the Budget of OH Radicals and Ozone in an Urban Plume From the Decay of C5-C8 Hydrocarbons and NOx, *J. Atmos. Chem.*, 28, 263-282, 1997.
- Kraus, A. und A. Hofzumahaus, Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O3, NO2, HCHO, CH3CHO, H2O2 and HONO by UV spectroradiometry, *J. Atmos. Chem.*, 31, 161-180, 1998.
- Kraus, A., T. Brauers, D. Brüning, A. Hofzumahaus, F. Rohrer, N. Houben, H.-W. Pätz und A. Volz-Thomas, Ergebnisse des NO<sub>2</sub>-Photolysefrequenz Meßvergleichs JCOM97. Eine Qualitätssicherungsmaßnahme für das BERLIOZ-Experiment im Rahmen des Förderschwerpunkts Troposphärenforschung Leitthema 3 des BMBF, ICG, Jülich, 1998.
- Krupa, S.V. und W.J. Manning, Atmospheric Ozone: Formation and Effects on Vegetation, *Environ. Poll.*, 50, 101-137, 1988.
- Kwok, E.S.C. und R. Atkinson, Estimation of hydroxyl radical reaction rate constants for gas phase organic compounds using a structure reactivity relationship: an update, *Atmos. Env.*, 29, 1685-1695, 1995.
- LeBras, G., Chemical Processes in Atmospheric Oxidation, in Transport and Chemical Transformation of Pollutants in the Troposphere, edited by P. Borrell, P.M. Borrell, T. Cvitas, K. Kelly, und W. Seiler, Springer Verlag, 1997.
- Leighton, P.A., Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, San Diego, Calif., 1961.
- Lippmann, M., Health effects of ozone: a critical review, *J. Air. Pollut. Contr. Assoc.*, 39, 672-695, 1989.

- Logan, J.A., M.J. Prather, S.C. Wofsy und M.B. McElroy, Tropospheric Chemistry: A Global Perspective, *J. Geophys. Res.*, 86 (C8), 7210-7254, 1981.
- Madronich, S., Photodissociation in the Atmosphere: Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds, *J. Geophys. Res.*, 92 (D8), 9740-9752, 1987.
- Madronich, S. und J.G. Calvert, The NCAR master mechanism of the gas phase chemistry-Version 2.0, National Center for Atmospheric Research, Boulder, Colorado, 1989.
- McKeen, S.A. und S.C. Liu, Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses, *Geophys. Res. Lett.*, 20 (21), 2363-2366, 1993.
- McKeen, S.A., G. Mount, F. Eisele, E. Williams, J. Harder, P. Goldan, W.C. Kuster, S.C. Liu, K. Baumann, D. Tanner, A. Fried, S. Sewell, C. Cantrell und R. Shetter, Photochemical modeling of hydroxyl and its relationship to other species during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, *J. Geophys. Res.*, 102 (D5), 6467-6493, 1997.
- McKenna, D., C.J. Hord und J.M. Kent, Hydroxyl radical concentrations and Kuwait oil fire emission rates for March 1991, *J. Geophys. Res.*, 100 (D12), 26005 - 26025, 1995.
- Middleton, P., W.R. Stockwell und W.P.L. Carter, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling, *Atmos. Env.*, 24A, 1107-1133, 1990.
- Mihelcic, D., P. Müsgen und D.H. Ehhalt, An Improved Method of Measuring Tropospheric NO<sub>2</sub> and RO<sub>2</sub> by Matrix Isolation and Electron Spin Resonance, *J. Atmos. Chem.*, 3, 341-361, 1985.
- Mihelcic, D., A. Volz-Thomas, H.W. Pätz, D. Kley und M. Mihelcic, Numerical Analysis of ESR Spectra from Atmospheric Samples, *J. Atmos. Chem.*, 11, 271-297, 1990.
- Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müsgen, H.W. Pätz und A. Volz-Thomas, Simultaneous Measurements of Peroxy and Nitrate Radicals at Schauinsland, *J. Atmos. Chem.*, 16, 313-335, 1993.
- Mihelcic, D., M. Heitlinger, D. Kley, P. Müsgen und A. Volz-Thomas, Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of Ethen, 301, 559 - 564, 1999.
- Mihelcic, D., K. Bächmann, A. Geyer, F. Holland, A. Hofzumahaus, P. Müsgen, H.W. Pätz, U. Platt, H.-J. Schäfer, S. Schlomski, T. Schmitz, S. Konrad und A. Volz-Thomas, Comparison of measurements and model calculation of OH-, HO<sub>2</sub>-, RO<sub>2</sub>-Radicals and local ozone production during the BERLIOZ campaign, *J. Geophys. Res.*, in Vorbereitung, 2000.
- Mihele, C.M. und D.R. Hastie, The sensitivity of the radical amplifier to ambient water vapour, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (11), 1911-1913, 1998.
- Möller, D., Berlin Ozonexperiment "BERLIOZ" Operationsplan (3.15), BMBF Verbundvorhaben Troposphärenforschungsschwerpunkt, 1-105, 1998.
- Mount, G.H., F.L. Eisele, D.J. Tanner, J.W. Brault, P.V. Johnston, J.W. Harder, E.J. Williams, A. Fried und R. Shetter, An intercomparison of spectroscopic laser long-path and ion-assisted in situ measurements of hydroxyl concentrations during the Tropospheric OH Photochemistry Experiment, fall 1993, *J. Geophys. Res.*, 102, 6437-6455, 1997.
- Parrish, D.D., M. Trainer, E.J. Williams, D.W. Fahey, G. Hübler, C.S. Eubank, S.C. Liu, P.C. Murphy, D.L. Albritton und F.C. Fehsenfeld, Measurements of the NO<sub>x</sub>-O<sub>3</sub> Photostationary State at Niwot Ridge, Colorado, *J. Geophys. Res.*, 91 (D5), 5361-5370, 1986.

- Pätz, H.-W., U. Corsmeier, K. Glaser, N. Kalthoff, B. Kolahgar, D. Klemp, A. Lerner, B. Neining, T. Schmitz, M. Schultz, J. Slemr, U. Vogt und A. Volz-Thomas, Measurements of trace gases and photolysis frequencies during SLOPE96 and a coarse estimate of the local OH concentration from HNO<sub>3</sub> formation, *J. Geophys. Res.*, 105, 1563-1583, 2000.
- Paulson, S.E. und J.J. Orlando, The reactions of ozone with alkenes: An important source of HOx in the boundary layer, *Geophys. Res. Lett.*, 23 (25), 3727-3730, 1996.
- Paulson, S.E., D.S. Atish, P. Liu, J.D. Fenske und M.J. Fox, Evidence for the formation of OH radicals from the reaction of O<sub>3</sub> with alkenes in the gas phase, *Geophys. Res. Lett.*, 24 (24), 3193-3196, 1997.
- Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübler, J. Drummond, W. Junkermann, J. Rudolph, B. Schubert, A. Volz und D.H. Ehhalt, Measurements of Tropospheric OH Concentrations: A Comparison of Field Data with Model Predictions, *J. Atmos. Chem.*, 5, 185-216, 1987.
- Plass-Dülmer, C., T. Brauers und J. Rudolph, POPCORN: A Field Study of Photochemistry in North-Eastern Germany, *J. Atmos. Chem.*, 31, 5-31, 1998.
- Platt, U., D. Perner und H.W. Pätz, Simultaneous measurement of atmospheric CH<sub>2</sub>O, O<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> by differential optical absorption, *J. Geophys. Res.*, 84, 6329-6335, 1979.
- Platt, U., D. Perner, G.W. Harris, A.M. Winer und J.M. Pitts, Detection of NO<sub>3</sub> in the polluted troposphere by differential optical absorption, *Geophys. Res. Lett.*, 7, 89-92, 1980.
- Platt, U., M. Rateike, W. Junkermann, J. Rudolph und D.H. Ehhalt, New Tropospheric OH Measurements, *J. Geophys. Res.*, 93 (D5), 5159-5166, 1988.
- Platt, U., G. LeBras, G. Poule, J.P. Burrows und G. Moortgat, Peroxy Radicals from Night-Time Reaction of NO<sub>3</sub> with Organic Compounds, *Nature*, 348, 147-149, 1990.
- Poppe, D., J. Zimmermann, R. Bauer, T. Brauers, D. Brüning, J. Callies, H.-P. Dorn, A. Hof-zumaha, F.-J. Johnen, A. Khedim, H. Koch, R. Koppmann, H. London, K.-P. Müller, R. Neuroth, C. Plass-Dülmer, U. Platt, F. Rohrer, E.-P. Röth, J. Rudolph, U. Schmidt, M. Wallasch und D.H. Ehhalt, Comparison of measured OH concentrations with model calculations, *J. Geophys. Res.*, 99 (D8), 16633-16642, 1994.
- Ridley, B.A., S. Madronich, R.B. Chatfield, J.G. Walega, R.E. Shetter, M.A. Carroll und D.D. Montzka, Measurements and Model Simulations of the Photostationary State During the Mauna Loa Photochemistry Experiment: Implications for Radical Concentrations and Ozone production and Loss Rates, *J. Geophys. Res.*, 97 (D11), 10361-10374, 1992.
- Rohrer, F., D. Brüning, E.S. Grobler, M. Weber und D.H. Ehhalt, Mixing Ratios and Photo-stationary State of NO and NO<sub>2</sub> Observed During the POPCORN Field Campaign at a rural site in Germany, *J. Atmos. Chem.*, 31, 119 - 137, 1998.
- Rothweiler, H., P.A. Wäger und C. Schlatter, Comparison of Tenax TA and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air, *Atmos. Env.*, 25B (2), 231 - 235, 1991.
- Rudolph, J., F.J. Johnen und A. Khedim, Problems Connected with the Analysis of Halocarbons and Hydrocarbons in the Non-Urban Atmosphere, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 27, 97-122, 1986.
- Rudolph, J., F.J. Johnen, A. Khedim und G. Pilwat, The use of automated "on-line" gas chromatography for the monitoring of organic trace gases in the atmosphere at low levels, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 38, 143-155, 1990a.

- Rudolph, J., K.P. Müller und R. Koppmann, Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels, *Analytica Chimica Acta*, 236, 197 - 211, 1990b.
- Rudolph, J., The tropospheric distribution and budget of ethane, *J. Geophys. Res.*, 100 (D6), 11369-11381, 1995.
- Satsumabashi, H., H. Kurita, Y.-S. Chang und R. Carmichael, Diurnal variation of OH radical and hydrocarbons in a polluted air mass during long-range transport in central Japan, *Atmos. Env.*, 26A (15), 2835-2844, 1992.
- Schaller, E., Modellierung der BERLIOZ Daten: Konnte man die Abgasfahne von Berlin am 20.7. '98 in Pabstthum beobachten?, in 2. BERLIOZ-Workshop, GSF, München, 1999.
- Schmitz, T., Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmeßgerät, Diplomarbeit, Universität Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1993.
- Schmitz, T., D. Klemp und D. Kley, Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen, Forschungszentrum Jülich, Jülich, 1997.
- Schmitz, T., Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen. Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1997.
- Schmitz, T., D. Hassel und F.-J. Weber, Determination of VOC Compounds in the Exhaust of Gasoline and Diesel Passenger Cars, *Atmos. Env.*, submitted, 1999.
- Schuh, G., Bestimmung von Emissionsraten pflanzlicher Kohlenwasserstoffe bei Sonnenblumen in Abhängigkeit von Temperatur, Lichtintensität und Streß, insbesondere von der Belastung mit Ozon, *Dissertation*, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal, Wuppertal, 1996.
- Schuh, G., A.C. Heiden, T. Hoffmann, J. Kahl, P. Rockel, J. Rudolph und J. Wildt, Emissions of volatile organic compounds from sunflower and beech. Dependence on temperature and light intensity, *J. Atmos. Chem.*, 27, 297-318, 1997.
- Schultz, M., N. Houben, D. Mihelcic, H.W. Pätz und A. Volz-Thomas, Ein chemisches Aktinometer zur Kalibrierung photoelektrischer Detektoren zur Messung von jNO<sub>2</sub>, Forschungszentrum Jülich, 1995.
- Skärby, L. und G. Sellden, The effect of ozone on crops and forest, *Ambio*, 13 (2), 68-72, 1984.
- Staehelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas und W. Graber, Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland), *Atmospheric Environment Part A - General Topics*, 28 (1), 75-87, 1994.
- Staudt, M., G. Seufert, D. Kotzias und B. Frenzel, A Simple open tube diffusion technique for the production of gaseous monoterpene standards at ppb-level, *Fresenius Envir. Bull.*, 4, 743 - 750, 1995.
- Stedmann, D.H. und C.A. Cantrell, Laboratory studies of an HO<sub>2</sub>/RO<sub>2</sub> detector, 2nd Symposium Composition of the Nonurban Troposphere, Williamsburg, VA, 1982.
- Sternberg, J.C., W.S. Gallaway und D.T.L. Jones, Gas Chromatography, edited by N. Brenner, J.E. Callen, and M.D. Weiss, pp. 231, Academic Press, New York, 1962.

- Stockwell, W.R., P. Middleton, J.S. Chang und X. Tang, The Second Generation Regional Acid Deposition Model Chemical Mechanism for Regional Air Quality Modeling, *J. Geophys. Res.*, 95, 16343-16367, 1990.
- Stockwell, W.R. und D. Kley, The EURO-RADM Mechanism - A Gas-Phase Chemical Mechanism for European Air Quality Studies, Forschungszentrums Jülich, Jülich, 1994.
- Stockwell, W.R., F. Kirchner, M. Kuhn und S. Seefeld, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling, *J. Geophys. Res.*, 102 (D22), 25847-25879, 1997.
- Stutz, J. und U. Platt, Improving long path differential optical absorption spectroscopy with a quartz-fibre mode mixer, *Appl. Opt.*, 36 (6), 1105-1115, 1997.
- Tanner, D., F. Eisele und A. Jefferson, Ion-assisted OH instrument, *J. Geophys. Res.*, 102 (D5), 1997.
- Trainer, M., E.-Y. Hsie, S.A. McKeen, R. Tallamraju, D.D. Parrish, F. F.C. und S.C. Liu, Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site, *J. Geophys. Res.*, 92, 11879-11894, 1987.
- Trainer, M., M.P. Buhr, C.M. Curran, F.C. Fehsenfeld, E.Y. Hsie, S.C. Liu, R.B. Norton, D.D. Parrish und E.J. Williams, Observations and modeling of the reactive nitrogen photochemistry at a rural site, *J. Geophys. Res.*, 96 (D2), 3045-3063, 1991.
- Traitler, H. und I. Horman, GC-MS; Simultaneous Quantification and Identification by Column Effluent Splitting, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 13, 197 - 198, 1990.
- Van den Dool, H. und P.D. Kratz, A generalization of the retention index system including linear temperature programmed gas-liquid partition chromatography, *J. Chromatogr.*, 11, 463-471, 1963.
- Volz, A. und D. Kley, Ozone Measurements in the 19th Century: An Evaluation of the Montsouris Series, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- Volz, A., D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, H. Geiss und D. Kley, Ozone Production in the Black Forest: Direct Measurements of RO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and Other Relevant Parameters, in Tropospheric Ozone - Regional and Global Scale Interactions, edited by I.S.A. Isaksen, pp. 293-302, D. Reidel Publishing Comp., Dordrecht, 1988.
- Volz-Thomas, A., F. Flocke, H.J. Garthe, H. Geiß, S. Gilge, T. Heil, D. Kley, D. Klemp, F. Kramp, D. Mihelcic, H.W. Pätz, M. Schultz und Y. Su, Photooxidants and Precursors at Schauinsland, Black Forest - A contribution to subproject TOR, in Photo-Oxidants: Precursors and Products, EUROTRAC Symposium, edited by P. Borrell, Borrell, P.M., Seiler, W., pp. 98-103, SPB Academic Publishing, Garmisch-Partenkirchen, 1993.
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.W. Pätz, M. Schultz, D.S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich und E.P. Röth, Airborne Measurements of the Photolysis Frequency of NO<sub>2</sub>, *J. Geophys. Res.*, 101 (D13), 18613-18627, 1996.
- Volz-Thomas, A., T. Arnold, T. Behmann, P. Borrell, P.M. Borrell, J.P. Burrows, C.A. Cantrell, L.J. Carpenter, K.C. Clemitshaw, S. Gilge, M. Heitlinger, T. Klüpfel, F. Kramp, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.-W. Pätz, S.A. Penkett, D. Perner, M. Schultz, R. Shetter, J. Slemr und M. Weißenmayer, Peroxy Radical InterComparison Exercise - A formal comparison of methods for ambient measurements of peroxy radicals - Final Report, pp. 133, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich, 1998.
- Volz-Thomas, A. und B. Kolahgar, On the budget of hydroxyl radicals at Schauinsland during the Schauinsland Ozone Precursor Experiment (SLOPE96), *J. Geophys. Res.*, 105, 1611-1622, 2000.

- Volz-Thomas, A., H. Geiß und N. Kalthoff, The Schauinsland Ozone Precursor Experiment (SLOPE96) - Scientific Background and Main Results, *J. Geophys. Res.*, 105, 1553-1561, 2000.
- Wadt, W.R. und W.A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 3004, 1975.
- Weber, M., Entwicklung und Einsatz eines Instrumentes zur Bestimmung der Konzentration von HO<sub>2</sub>-Radikalen in der Troposphäre, *Dissertation*, Universität Köln, Köln, 1998.
- Wedel, A., K.P. Müller, M. Ratte und J. Rudolph, Measurements of Volatile Organic Compounds (VOC) During Popcorn 1994: Applying a New On-Line GC-MS-Technique, *J. Atmos. Chem.*, 31, 73 - 103, 1998.
- Wennberg, P.O., T.F. Hanisco, R.C. Cohen, R.M. Stimpfle, L.B. Lapsen und J.G. Anderson, In Situ Measurements of OH and HO<sub>2</sub> in the Upper Troposphere and Stratosphere, *J. Atmos. Sci.*, 52 (19), 3413-3420, 1995.
- Wennberg, P.O., T.F. Hanisco, L. Jaeglé, D.J. Jacob, E.J. Hintsas, E.J. Lanzendorf, J.G. Anderson, R.-S. Gao, E.R. Keim, S.G. Donnelly, L.A. Del Negro, D.W. Fahey, S.A. McKeen, R.K. Salawitch, C.R. Webster, R.D. May, R.L. Herman, M.H. Proffitt, J.J. Margitan, E.L. Atlas, S.M. Schauffler, F. Flocke, C.T. McElroy und T.P. Bui, Hydrogen Radicals, Nitrogen Radicals, and the Production of O<sub>3</sub> in the Upper Troposphere, *Science*, 279, 49-53, 1998.

## Danksagungen

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Kley danke ich für die freundliche Überlassung des Themas und die Ermöglichung der experimentellen Arbeiten am Institut für Chemie der belasteten Atmosphäre (ICG-2) des Forschungszentrum Jülich. Darüber hinaus danke ich ihm für kritische Anregungen insbesondere bei der Fertigstellung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. K.-H. Becker danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates und die Realisierung von BERLIOZ.

Herrn Dr. A. Volz-Thomas gilt mein besonderer Dank für die ausgezeichnete Betreuung der Arbeit. Seine vielfältigen Anregungen und unermüdlige Diskussionsbereitschaft trugen sehr zum Gelingen dieser Arbeit bei. Ganz besonders danke ich ihm für die überaus kritische Durchsicht des Manuskriptes.

Bei Herrn Dr. Thomas Schmitz bedanke ich mich für die Einführung in die geheimnisvolle Airmotec GC Technik. Darüber hinaus danke ich ihm für die hervorragende Zusammenarbeit im Labor und während der BERLIOZ Kampagne.

Den Herren H.-J. Buers und N. Houben gilt mein Dank für die stets gewährte Unterstützung in technischen Angelegenheiten.

Der elektronischen und mechanischen Werkstatt des ICG, insbesondere Herrn H. Beck und Herrn K. Käuter, gilt mein herzlicher Dank für die Anfertigung einiger Kleinteile und Geräte.

Herrn H.-W. Paetz danke ich für die Unterstützung im Zusammenhang mit dem mysteriösen BERLIOZ Datenformat und bei allen logistischen Problemen während der Kampagne.

Den Mitarbeitern des IVD Stuttgart danke ich für die gute Stimmung und Atmosphäre, die sie auch zu später Stunde an der Meßstation Pabstthum verbreiteten.

Herrn Dr. D. „Mike“ Mihelcic gilt mein Dank für die freundliche Überlassung der MIESR Daten aus Pabstthum für diese Arbeit und viele fruchtbare Diskussionen im Zusammenhang mit den Modellsimulationen. Ferner danke ich ihm für die Abkühlung im Niemetzer See, zu der er uns an einem der wenigen warmen Sommertage während BERLIOZ unfreiwillig verhalf.

Den Kollegen der MetAir AG, Herrn Dr. B. Neininger, Herrn M. Bäumle und Herrn W. Fuchs danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit vor, während und nach BERLIOZ. Die sehr sorgfältig geplanten und hervorragend durchgeführten Flugzeug-Experimente in der Berliner Abluffahne lieferten sehr wichtige Daten für diese Arbeit.

Den Kollegen vom ICG-3, insbesondere den Herren Dr. A. Hofzumahaus, Dr. F. Holland, Dr. F. Rohrer und Dr. J. Schäfer gilt mein Dank für gute Zusammenarbeit und die freundliche Überlassung ihrer LIF Daten aus Pabstthum für diese Arbeit.

Frau S. Schröder danke ich sehr herzlich für die Unterstützung bei der Durchführung der Modellrechnungen mit RACM und die sehr sorgfältige Durchsicht des Manuskriptes auf Fehler.

Bei Herrn T. Heil bedanke ich mich für seine Unterstützung bei der Anfertigung zahlreicher Poster.

Bei Frau S. Nawrath bedanke ich mich für die Durchsicht von Teilen des Manuskriptes.

Bei allen Kollegen/Innen des ICG-2, insbesondere bei Frau Dr. B. Kolaghar, S. Schmitgen, K. Mannschreck sowie den Herren H. Geiß, Dr. J. Wildt, Dr. D. Klemp, Dr. C. Gerbig, Dr. A. C. Heiden, Dr. M. Heitlinger, P. Müsgen, L. Hoppe, A. Folkers, H. Smit, W. Sträter und Dr. M. Helten bedanke ich mich für ihre ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.