



Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:
Chemie der Belasteten Atmosphäre

***Experimentelle Bestimmung von
städtischen Emissionen
anhand von Konzentrationsmessungen
im Lee einer Stadt***

***Untersuchungen zum Beitrag verschiedener Quelltypen
und Vergleich mit einem Emissionsberechnungsmodell***

Katja Mannschreck

***Experimentelle Bestimmung von
städtischen Emissionen
anhand von Konzentrationsmessungen
im Lee einer Stadt***

***Untersuchungen zum Beitrag verschiedener Quelltypen
und Vergleich mit einem Emissionsberechnungsmodell***

Katja Mannschreck

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3846

ISSN 0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3846

D468 (Diss., Wuppertal, BUGH, 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

☎ 0 24 61/61-52 20 · Telefax: 0 24 61/61-61 03 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Abstract

For the evaluation of an emission inventory measurements of specific trace gases downwind of the city of Augsburg were performed during two field campaigns in March and October 1998. These long-term ground based measurements were part of an integrated experiment (EVA-Experiment) which also included airborne measurements and tracer experiments on some selected days (intensive phases). From the long-term measurements the composition of the urban emissions was determined taking into account mixing with background air masses and chemical degradation during transport from the emission source to the measurement site. The data were analysed with respect to differences between the two campaigns and between weekdays and weekends. The composition of emission sources was investigated. The results were compared with the results of an emission inventory with the aim to assess the correctness and to determine the uncertainties of the inventory.

The composition of the hydrocarbon mixture varies significantly between weekdays and weekends resulting in a higher mean reactivity with respect to ozone formation on weekdays than on weekends. In October the contribution of aromatics is higher than in March whereas the contribution of C₂-C₄-alkanes is lower.

HC_i/NO_x- and HC_i/CO-ratios are lower in March than in October which is mainly due to higher CO- and NO_x-emissions in March.

The comparison of the measured hydrocarbon mixture with clearly traffic dominated measurements shows that the prevailing source of hydrocarbon emissions is traffic. In contrast the contribution of solvent emissions is small.

For the intensive phases in October calculated and measured absolute CO-emissions agree within the uncertainty ranges. For March the model tends to underestimate both parameters.

Considering only hydrocarbons, which can be specified by the emission model, calculated and measured composition of hydrocarbon mixtures as well as HC_i/NO_x-ratios agree rather well. These specified compounds are mainly due to traffic emissions. However, the differences in the composition of hydrocarbon mixtures between March and October are not found by the emission model.

The percentage of hydrocarbons specified by the emission model is only between 50 and 60 % of the hydrocarbons which are detectable by the used GC-System and included in the results. Considering these additional hydrocarbon emissions, which are exclusively due to solvent use, calculated HC_i/NO_x- and HC_i/CO-ratios (ppbC/ppb) are up to a factor of 3 higher than measured ones.

The most important result from the evaluation of the emission model by the measurements is that the model overpredicts the contribution of solvent emissions by far whereas traffic emissions are underestimated.

The effects of the discrepancies between experimentally determined and calculated emissions were investigated with a photochemical boxmodel. The ozone production in the case of modelled emissions was almost a factor of two higher than in the case of measured emissions. This shows that shortcomings in emission inventories lead to incorrect predictions of ozone concentrations. Since it was shown that Augsburg is a typical German city with respect to its emissions the results obtained within this work can be generalised.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	1
2	BEDEUTUNG DER EMISSIONSZUSAMMENSETZUNG FÜR DIE OZONBILDUNG	5
2.1	OZONBILDUNG IN URBANEN GEBIETEN	5
2.2	ABBAU DER KOHLENWASSERSTOFFE	10
3	EMISSIONEN AUS URBANEN GEBIETEN	15
3.1	ERSTELLUNG VON EMISSIONSKATASTERN.....	15
3.2	UNZULÄNGLICHKEITEN VON EMISSIONSBERECHNUNGEN – STAND DES WISSENS	17
3.3	ANTHROPOGENE QUELLEN VON OZONVORLÄUFERSUBSTANZEN	18
4	BESTIMMUNG VON EMISSIONEN AM BEISPIEL EINER STADT – DAS EVA-EXPERIMENT	25
4.1	KONZEPT DES EVA-EXPERIMENTES	25
4.2	METHODIK.....	27
4.2.1	<i>Messung der Flußdivergenz</i>	<i>27</i>
4.2.2	<i>Source-Tracer-Ratio Methode</i>	<i>28</i>
4.2.3	<i>Langzeitmessungen</i>	<i>29</i>
4.3	EMISSIONSBERECHNUNGEN	30
5	AUSSTATTUNG DES MOBILEN MEßLABORS	33
5.1	MESSUNG DER C ₂ -C ₁₀ -KOHLENWASSERSTOFFE.....	33
5.1.1	<i>Gaschromatographische Trennung.....</i>	<i>33</i>
5.1.2	<i>Identifizierung der Signale.....</i>	<i>35</i>
5.1.3	<i>Quantifizierung der Signale</i>	<i>40</i>
5.1.4	<i>Nachweisgrenzen und Fehler.....</i>	<i>41</i>
5.1.5	<i>Detektierbarkeit der vom Emissionsberechnungsmodell berechneten Lösemittlemissionen.....</i>	<i>42</i>
5.2	MESSUNG VON KOHLENMONOXID	46
5.3	MESSUNG VON STICKOXIDEN	48
5.4	MESSUNG VON OZON.....	50
5.5	MESSUNG DER METEOROLOGISCHEN PARAMETER.....	50
6	VERGLEICHSMESSUNGEN ZUR SICHERUNG DER DATENQUALITÄT	53
6.1	VERGLEICHSMESSUNGEN INNERHALB DES EVA-PROJEKTES.....	53
6.1.1	<i>Ringversuche der Kohlenwasserstoffe.....</i>	<i>54</i>
6.1.2	<i>Außenluftvergleiche</i>	<i>57</i>
6.2	UNTERSUCHUNGEN ZU VERLUSTEN DURCH ANSAUGLEITUNG UND OZONSCRUBBER.....	63

7	RÜCKSCHLUß VON MISCHUNGSVERHÄLTNISSEN AUF EMISSIONEN: VORAUSSETZUNGEN UND AUSWERTEMETHODEN	69
7.1	ABSCHÄTZUNG DER VERLUSTPROZESSE ZWISCHEN QUELLE UND MESSORT	70
7.1.1	<i>Berechnung der chemischen Umsetzung der emittierten Spurenstoffe während des Transportes</i>	<i>70</i>
7.1.2	<i>Überlegungen zur Anwendbarkeit der Methode des Chemischen Alters.....</i>	<i>73</i>
7.2	BESTIMMUNG DER HINTERGRUNDBEDINGUNGEN	78
7.2.1	<i>Hintergrund von Kohlenmonoxid.....</i>	<i>78</i>
7.2.2	<i>Hintergrund der Kohlenwasserstoffe.....</i>	<i>81</i>
7.3	AUSWERTEMETHODEN.....	83
7.3.1	<i>Methodische Vorgehensweise.....</i>	<i>83</i>
7.3.2	<i>Korrelationsanalysen</i>	<i>84</i>
7.3.3	<i>Selektion der Daten.....</i>	<i>86</i>
8	ERGEBNISSE DES EVA-EXPERIMENTES.....	87
8.1	DIE MESSDATENSÄTZE	87
8.2	CHARAKTERISTISCHE KENNGRÖßEN DER STÄDTISCHEN LUFTMASSEN	91
8.3	ZUSAMMENSETZUNG DER KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE	93
8.3.1	<i>Substanzklassen.....</i>	<i>93</i>
8.3.2	<i>Spezifizierte Kohlenwasserstoffe</i>	<i>94</i>
8.3.3	<i>Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zu Kohlenmonoxid</i>	<i>98</i>
8.4	BESTIMMUNG DES NO ₂ -ANTEILS AM NO _x	99
8.5	ABSOLUTE EMISSIONSRATEN FÜR DIE INTENSIVTAGE.....	103
8.6	BERECHNETE EMISSIONEN FÜR MÄRZ UND OKTOBER	107
9	DATENANALYSE	113
9.1	UNTERSUCHUNGEN ZUR QUELLZUSAMMENSETZUNG	113
9.1.1	<i>Bestimmung der dominierenden Quelle</i>	<i>113</i>
9.1.2	<i>Untersuchungen zur Quellzusammensetzung mittels Multiregressionsanalyse.....</i>	<i>114</i>
9.2	VERGLEICH MIT ANDEREN MESSUNGEN	122
9.2.1	<i>Repräsentativität der ausgewählten Stadt.....</i>	<i>122</i>
9.2.2	<i>Repräsentativität der Bodenmessungen.....</i>	<i>124</i>
10	VERGLEICH ZWISCHEN BERECHNUNG UND EXPERIMENT - DISKUSSION	127
10.1	ABSOLUTE EMISSIONSRATEN VON KOHLENMONOXID, STICKOXIDEN UND KOHLENWASSERSTOFFEN	127
10.2	ANTEILE DER SPEZIFIZIERBAREN KOHLENWASSERSTOFFE FÜR MÄRZ UND OKTOBER	129
10.3	EXPERIMENTELLE BEFUNDE ZUM ANTEIL DER LÖSUNGSMITTELEMISSIONEN.....	132
10.4	SCHLUßFOLGERUNGEN.....	136

11	ZUSAMMENFASSUNG.....	139
12	LITERATUR	141
13	ANHANG	151
13.1	UNSICHERHEITEN DER KOHLENWASSERSTOFFMESSUNGEN	152
13.2	STATISTISCHE ERGEBNISSE DER KOHLENWASSERSTOFFMESSUNGEN	153
13.3	HINTERGRUNDBEDINGUNGEN.....	155
13.4	ZUSAMMENSETZUNG DER KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE.....	157
13.5	BERECHNETE EMISSIONEN.....	160
13.6	ZEITLICHER VERLAUF DER GEMESSENEN GRÖßEN.....	162

1 Einleitung

Hohe Ozonkonzentrationen während sommerlicher Episoden stellen eines der Hauptprobleme der Luftverschmutzung dar. Die Auswertung historischer Meßreihen zeigt, daß die Ozonkonzentrationen in der Troposphäre der nördlichen Hemisphäre heute etwa um einen Faktor zwei höher liegen als vor 100 Jahren [*Staelin et al.*, 1994; *Volz und Kley*, 1988]. Ozon wird nicht direkt emittiert, sondern es ist ein sekundärer Luftschadstoff, der in der Atmosphäre in Gegenwart von Stickoxiden, Kohlenwasserstoffen und Sonnenlicht gebildet wird. Die Ursache für den beobachteten Anstieg der Ozonkonzentrationen liegt in der Zunahme der photochemischen Ozonbildung aus den Vorläufersubstanzen, deren Emissionen seit etwa 1850 insbesondere in den Industrieländern Europas und Nordamerikas um ein Vielfaches zugenommen haben [*Bojkov*, 1986; *Volz und Kley*, 1988].

Ozon ist ein reaktives oxidierendes Gas, dessen schädigende Wirkung auf Mensch und Tier [*Kappus*, 2000; *Miller*, 1995], sowie auf Pflanzen [*Krause und Köllner*, 2000] eingehend untersucht ist. Der Grenzwert für die menschliche Gesundheit, festgelegt auf $110 \mu\text{g}/\text{m}^3$ als 8h-Mittelwert, wurde in den Jahren 1995 und 1996 erheblich überschritten [*Friedrich und Reis*, 1999]. Schätzungen ergaben, daß 41 Millionen EU-Einwohner diesen Grenzwertüberschreitungen ausgesetzt waren, 80 % davon für mehr als 25 Tage. Da Ozon im infraroten Wellenlängenbereich absorbiert, ist es zudem ein Treibhausgas und trägt daher zur globalen Temperaturerhöhung bei [*Atherton et al.*, 1995].

Aufgrund dieser negativen Effekte ist die Reduzierung troposphärischen Ozons erklärtes Ziel europäischer Umweltpolitik. Beispiele für politische Initiativen sind die von der Europäischen Union eingeführte „Air Quality Framework Directive (96/62/EC)“ und die „Council Directive on Air Pollution by Ozone (92/72/EEC)“ sowie die von der World Health Organisation eingeführten Ozongrenzwerte (Übersicht in [*Friedrich und Reis*, 1999]).

Als Erfolg umweltpolitischer Maßnahmen ist in den letzten Jahren bereits ein deutlicher Rückgang der Ozonvorläufersubstanzen zu verzeichnen [*Umweltbundesamt*, 1998], jedoch ist hinsichtlich eines Rückgangs der troposphärischen Ozonkonzentration noch kein Durchbruch erreicht worden. Der Grund dafür liegt in der komplexen Chemie, die der Ozonbildung zugrunde liegt. Die Bildungsrate von Ozon steht in einem nicht-linearen Zusammenhang mit den Mischungsverhältnissen von Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden. Parallel zur Bildung von Ozon gibt es Prozesse, die Ozon zerstören. Während all diese Reaktionen stattfinden, werden die Spurengase transportiert sowie horizontal und vertikal vermischt. Ozon wird daher

selten dort gebildet, wo die Vorläufersubstanzen emittiert werden, sondern in einiger Entfernung im Lee der Quelle (z. B. Stadt). Obwohl der Mechanismus der photochemischen Ozonbildung in der belasteten Atmosphäre über viele Jahre untersucht und im wesentlichen aufgeklärt worden ist [Haagen-Smit und Fox, 1954; Harris et al., 1995], sind noch nicht alle Details chemischer und meteorologischer Prozesse quantitativ verstanden.

Die von amtlicher Seite vorgesehenen Maßnahmen zur Minderung der Ozonspitzenbelastung (z.B. allgemeine oder zeitlich limitierte Geschwindigkeitsbegrenzung von Fahrzeugen) sind im Hinblick auf ihre Effizienz wissenschaftlich nicht hinreichend abgesichert. Es stellt sich daher die Frage, wie die Ozonkonzentrationen von einem chemischen Standpunkt aus kontrolliert werden können. Da Emissionen in einer hochtechnisierten Gesellschaft nicht völlig vermieden werden können, müssen Maßnahmen zur Optimierung der Emissionen bezüglich der oben genannten negativen Einflüsse von Ozon ergriffen werden. Im Hinblick auf steigende Kosten, die mit weiterer Emissionsreduzierung verbunden sind, ist es darüber hinaus notwendig, Strategien zu entwerfen, die effizient und dabei so kostengünstig wie möglich sind.

Schlüsselkomponenten bei der Suche nach geeigneten Emissionsoptimierungsstrategien sind die Emissionskataster. Sie enthalten die geographische Lage der Emittenten, die emittierten Mengen sowie die zeitliche Variabilität der Emissionen für ein bestimmtes Gebiet [Passant, 1995]. Die Kataster werden von Umweltbehörden verwendet, um zu kontrollierende Quellen zu identifizieren, geeignete Kontrollmaßnahmen zu entwickeln und die durch Einführen einer bestimmten Maßnahme erreichte Verbesserung der Luftqualität vorauszusagen. Weiterhin dienen Emissionskataster als Basis für numerische Simulationen zur Untersuchung der Abhängigkeit der Ozonbildung von den Ozonvorläufersubstanzen.

Die Maßnahmen und die vorhergesagten Auswirkungen auf die Ozonbildung basieren auf der Annahme, daß die Emissionskataster, sowie auch die übrigen Eingabedaten (z. B. Meteorologie und Chemie) hinreichend vollständig und korrekt sind. Jedoch sind die Unsicherheiten für viele Eingabedaten nicht quantitativ bestimmt. Die wichtigste Quelle der Unsicherheiten stellen dabei die Emissionskataster dar [Hanna et al., 1998]. Die Angaben zu den Emissionen beruhen nicht auf systematischen Messungen der aktuellen oder „real-world“ Emissionen, sondern auf numerischen Modellen. Um die Unsicherheiten der Modelle zu bestimmen, müssen einerseits die einzelnen Schritte evaluiert werden, über welche die Emissionen berechnet werden (vergl. Kapitel 3.1). Hierzu ist es notwendig, die Emissionen der einzelnen Quellen detailliert zu untersuchen, indem sowohl die Emissionsfaktoren (vergl.

Kapitel 3.1), als auch die zeitliche Variabilität der Einzelquellen bestimmt werden. Da in der Realität eine Vielzahl verschiedener Quellen in komplexer Art und Weise zu den Immissionen beitragen, müssen andererseits zur Bewertung der Gesamtheit eines Emissionskatasters die Emissionsberechnungen für ein urbanes Gebiet betrachtet werden. Die Berechnungen müssen dabei mit den Ergebnissen einer unabhängigen experimentellen Methode verglichen werden, deren Unsicherheiten angegeben werden können.

Aus diesem Grund wurde das Verbundvorhaben EVA (*Evaluierung berechneter Emissionsdatensätze am Beispiel einer Stadt*) im Rahmen des *Troposphären-Forschungs-Schwerpunktes (TFS)*, geplant, bei dem die berechneten Emissionen eines Stadtgebietes mit experimentell aus Konzentrationsmessungen bestimmten Emissionen verglichen werden sollten. Ziel des EVA-Projektes ist es, die Richtigkeit der berechneten Emissionen zu überprüfen und Unzulänglichkeiten aufzudecken. Hierzu wurden während zweier Meßkampagnen im März und Oktober 1998 aufeinander abgestimmte Flug- und Bodenmessungen durchgeführt, um die absoluten Emissionsraten, die Zusammensetzung der Emissionen und die experimentellen Unsicherheiten zu bestimmen.

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Analyse und Diskussion der im Lee der Stadt durchgeführten Bodenmessungen. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Zusammensetzung der städtischen Emissionen, die im Hinblick auf mögliche Unterschiede zwischen Werktagen und Wochenenden sowie jahreszeitliche Variabilitäten untersucht wird. Außerdem werden Studien zur Quellzusammensetzung durchgeführt. Der Vergleich mit den Emissionsberechnungen gibt Aufschluß über systematische Abweichungen und Unsicherheiten der simulierten Emissionen sowie über nicht adäquat erfaßte Emissionsquellen.

2 Bedeutung der Emissionszusammensetzung für die Ozonbildung

2.1 Ozonbildung in urbanen Gebieten

Troposphärisches Ozon und andere Photooxidantien entstehen aus flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, Volatile *Organic Compounds*), Kohlenmonoxid und Stickoxiden. Diese stammen sowohl aus natürlichen (biogenen) als auch aus vom Menschen verursachten (anthropogenen) Quellen.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen die Emissionen von Kohlenwasserstoffen aus urbanen Gebieten. Daher wird im folgenden gezeigt, wie Kohlenwasserstoffe abgebaut werden und dabei Ozon gebildet wird.

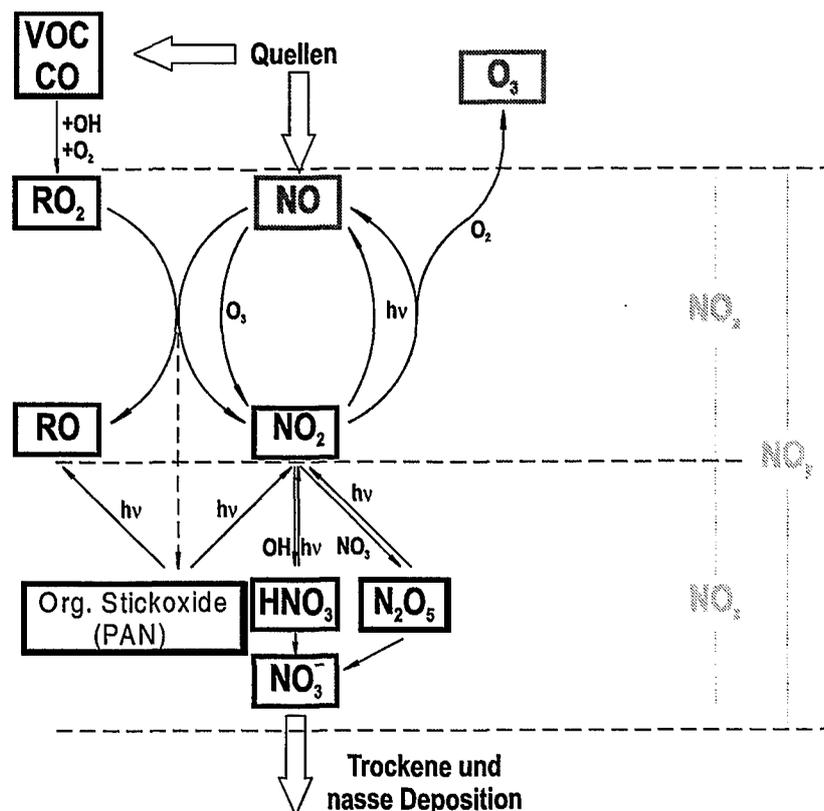


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der für die troposphärische Ozonbildung wichtigen Prozesse [Volz-Thomas *et al.*, 1992]. NO_y ist die Summe aller Stickoxidverbindungen mit einer Oxidationsstufe größer 1, NO_x ist die Summe aus NO und NO₂, NO_z ist die Differenz zwischen NO_y und NO_x.

Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Mechanismus der photochemischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe und CO in Gegenwart von Stickoxiden, wie er tagsüber in der Troposphäre abläuft.

In der Atmosphäre wird Ozon über die Reaktion von atomarem Sauerstoff $O(^3P)$ mit molekularem Sauerstoff O_2 gebildet. In der Troposphäre ist die bedeutendste Quelle von $O(^3P)$ die Photolyse von NO_2 bei Wellenlängen unter 420nm:



Die Bildung von $O(^3P)$ durch Photolyse von O_3 wird vernachlässigt, da sie weder zur Bildung noch zum Abbau von Ozon beiträgt. Die Umwandlung von NO zu NO_2 läuft über die Reaktion mit Ozon selbst ab:



Reaktion 2.3 stellt nur einen kurzzeitigen Verlust von Ozon dar, da O_3 und NO durch die Photolyse von NO_2 regeneriert werden. Die Reaktionen 2.1-2.3 beschreiben den photostationären Zustand (innerer Kreislauf in Abbildung 2.1), der auch wie folgt ausgedrückt werden kann:

$$\frac{[NO_2] \cdot J(NO_2)}{[NO] \cdot [O_3] \cdot k(NO)} = 1 \quad Gl. 2.1$$

$J(NO_2)$ ist die Photolyserate von NO_2 und $k(NO)$ ist die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von NO mit O_3 . Diese Beziehung wurde von [Leighton, 1961] aufgestellt. Durch diesen Reaktionszyklus wird jedoch kein zusätzliches Ozon produziert, da genauso viel gebildet wie zerstört wird. Eine Nettoproduktion von Ozon ist nur dann möglich, wenn das NO auf einem anderen Weg als über Reaktion 2.3 zu NO_2 oxidiert wird. Der einzige bislang bekannte Mechanismus hierfür ist die Oxidation von NO zu NO_2 über Peroxiradikale (RO_2 und HO_2):



Diese Reaktion wird durch den äußeren Kreislauf in Abbildung 2.1 veranschaulicht. Peroxiradikale entstehen aus der Reaktion von Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen (vergl. Kapitel 2.2). Das OH-Radikal ist dabei das wichtigste Oxidationsmittel in der Troposphäre und wird über die Photolyse von Ozon durch solare Strahlung bei Wellenlängen unterhalb von 320 nm gebildet:



Das dabei gebildete Sauerstoffatom $\text{O}(^1\text{D})$ reagiert mit Wasserdampf:



Diese Reaktion, deren Ausbeute ca. 10 % beträgt, steht in Konkurrenz zur Stoßdeaktivierung von $\text{O}(^1\text{D})$ (R. 2.7). Das aus dieser Reaktion gebildete $\text{O}(^3\text{P})$ reagiert mit molekularem Sauerstoff zu Ozon (R. 2.2) [Atkinson, 1997 b].



Damit hängt die Produktion von OH-Radikalen von der Ozonkonzentration, der Sonnenlichtintensität im kurzwelligeren Bereich und der Wasserdampfkonzentration ab.

Beim Mechanismus der Ozonbildung werden Kohlenwasserstoffe und CO verbraucht und stellen damit den Treibstoff für diesen Prozeß dar. Die Stickoxide hingegen wirken als Katalysator, da das verbrauchte NO_2 durch Reaktion 2.4 ständig rezykliert wird. Allerdings stellt die Reaktion mit OH unter Bildung von Salpetersäure eine Senke für NO_2 dar. Salpetersäure wird aus der Atmosphäre über trockene und nasse Deposition entfernt.



Bei geringen NO_x -Konzentrationen, wie sie in ländlichen Gebieten auftreten, gewinnen Radikal-Radikal-Reaktionen an Bedeutung:





Die Bildungsrate von Ozon hängt von dem in der Luftmasse vorherrschenden VOC/NO_x-Verhältnis [Haagen-Smit und Fox, 1954] sowie dem über die Zeit integrierten Strahlungsfluß ab, der näherungsweise als $\int J(\text{NO}_2)dt$ ausgedrückt wird [Hess et al., 1992 a; Hess et al., 1992 b; Hess et al., 1992 c; Kuhn et al., 1998]. Die Ozonproduktion steht dabei in einer nicht-linearen Abhängigkeit von der anfänglichen Konzentration von VOC und NO_x. Dieses Verhalten wird üblicherweise mit Hilfe eines Ozon-Isoplethen Diagramms dargestellt (Abbildung 2.2). Diese sogenannten EKMA-Plots (Empirical Kinetic Modeling Approach) wurden erstmals von der U.S. Environmental Protection Agency (EPA) verwendet um den Effekt von NO_x und VOC-Reduzierung auf die Ozonbildung zu untersuchen [Dodge, 1977]. Die unterschiedlichen Anfangszusammensetzungen des Gemisches, die innerhalb einer festen Zeitspanne zur selben Ozonkonzentration führen, werden durch eine Isoplethenlinie verbunden.

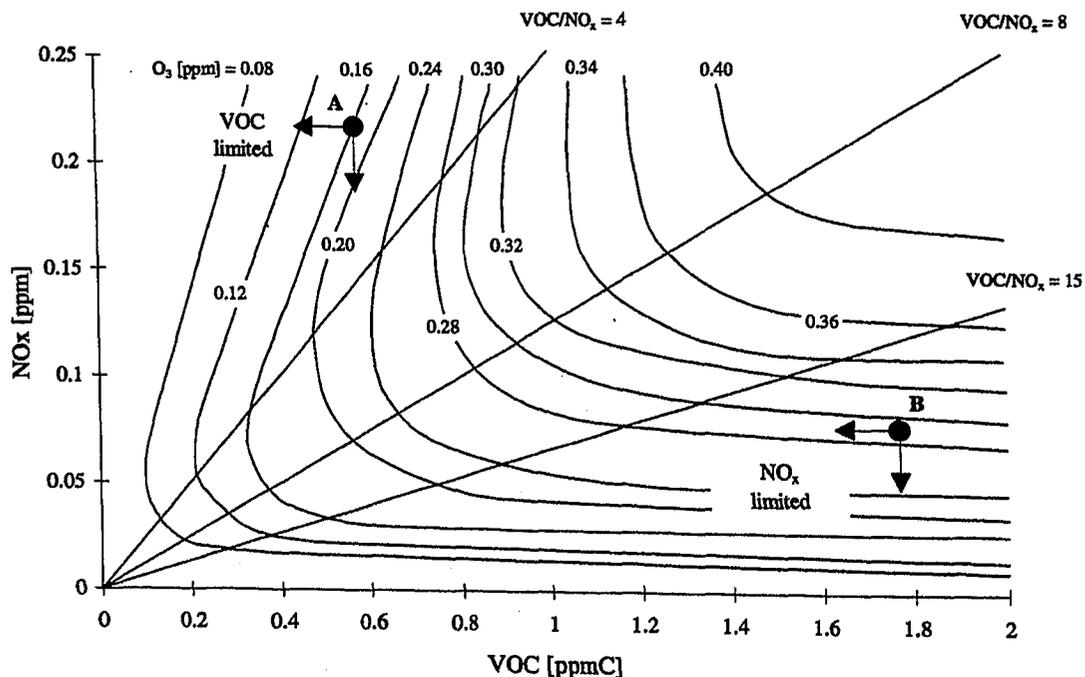


Abbildung 2.2: Beispiel eines EKMA-Plots, in dem die berechneten Maximalkonzentrationen von Ozon für verschiedene anfängliche VOC und NO_x-Konzentrationen dargestellt sind. Die eingezeichneten Geraden stellen unterschiedliche anfängliche VOC/NO_x-Verhältnisse dar [Dodge, 1977].

Der obere linke Bereich des Diagramms ist durch ein kleines VOC/NO_x-Verhältnis charakterisiert, wie es typischerweise in urbanen Gebieten vorgefunden wird. Eine Reduktion der Kohlenwasserstoffe, ausgehend von einer bestimmten Anfangskonzentration (z.B. Punkt A), führt zu einer Verringerung der Ozonkonzentration. Eine Reduktion der NO_x-Konzentration hingegen führt zur Erhöhung der berechneten Ozonkonzentration. Der Grund hierfür ist, daß bei hohen NO_x-Konzentrationen (und kleinen VOC/NO_x-Verhältnissen) die Reaktion von NO₂ mit OH (Reaktion 2.8) gegenüber dem Abbau der VOC durch OH dominiert. Die Verringerung der NO_x-Konzentration in diesem Bereich führt infolge des nunmehr vermehrten Abbaus der Kohlenwasserstoffe zu einem Anstieg der Ozonproduktion. In diesem sogenannten VOC-limitierten Bereich hängt die Ozonbildung von der OH-Konzentration und der Reaktivität des Kohlenwasserstoffgemisches ab. Da die OH-Konzentration wiederum von dem über die Zeit integrierten Strahlungsfluß abhängt, wird dieser Bereich auch als strahlungslimitiert bezeichnet [Hess *et al.*, 1992 a].

Im unteren rechten Bereich des EKMA-Plots, dem sogenannten NO_x-limitierten Bereich, liegen große VOC/NO_x-Verhältnisse vor. Dieses Szenario tritt üblicherweise in ländlichen Gebieten auf, da während des Transportes einer Luftmasse die Stickoxide im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen im Mittel schneller durch Oxidation mit OH aus der Atmosphäre entfernt wird. In diesem Bereich führt die Reduktion von NO_x zu einer Verringerung der Ozonbildung (Punkt B), wohingegen eine Variation der VOC-Konzentration nur einen geringen Einfluß hat. Die Geschwindigkeit der Ozonbildung ist hier durch die zur Verfügung stehende NO_x-Menge limitiert, da nicht genügend NO im System vorhanden ist, um aus RO₂ hinreichend schnell NO₂ zu bilden. Unter diesen Bedingungen gewinnen Radikal-Radikal-Reaktion (Reaktionen 2.10-2.14 [Madronich und Calvert, 1990]. Da diese Reaktionen in Konkurrenz zur Umwandlung des NO durch die RO₂-Radikale stehen, also zusätzlich die NO₂-Bildung (Reaktion 2.4) verlangsamt wird, führt eine Absenkung der NO_x-Konzentration im NO_x-limitierten Bereich zu einer effizienten Reduktion der Ozonproduktion.

2.2 Abbau der Kohlenwasserstoffe

Kohlenwasserstoffe werden in der Troposphäre durch Reaktionen mit Hydroxylradikalen, Ozon und Nitratradikalen abgebaut, indem diese zu im allgemeinen polareren Produkten oxidiert werden. Der Abbau durch NO_3 hat im Vergleich zum OH-Abbau eine untergeordnete Bedeutung [Atkinson, 1995] und wird daher hier nicht näher behandelt. Die Oxidation der Kohlenwasserstoffe läuft so lange, bis diese zu CO_2 und H_2O abgebaut sind oder die Produkte über trockene oder nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt werden. Durch diese Prozesse reinigt sich die Atmosphäre selbst von den emittierten Spurenstoffe. Ein Nebeneffekt dieses Selbstreinigungsprozesses ist die Bildung von Ozon. Eine detaillierte Beschreibung der in der Troposphäre ablaufenden Oxidationen von Kohlenwasserstoffen ist z.B. in [Finlayson-Pitts und Pitts, 2000; Seinfeld und Pandis, 1998] zu finden.

Alkane

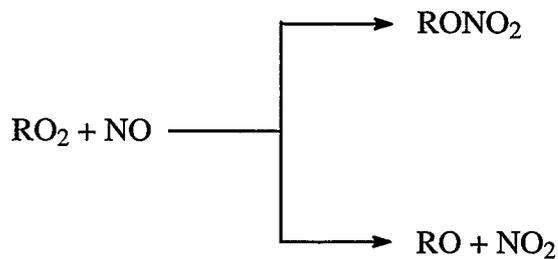
Alkane reagieren in der Troposphäre hauptsächlich mit OH. Hierbei wird zunächst ein H-Atom abstrahiert:



wobei R den Alkylrest eines Alkans (RH) darstellt. Unter allen troposphärischen Bedingungen reagieren Alkylradikale (R) schnell ($k \geq 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{Moleküle}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) mit Sauerstoff zu einem Alkylperoxyradikal (RO_2). Eine Übersicht gibt [Atkinson, 1997 a].



Unter kontinentalen Bedingungen reagieren die RO_2 hauptsächlich mit NO. Diese Reaktion führt zu einem Alkoxyradikal (RO) und NO_2 . Für RO_2 -Radikale mit 3 oder mehr C-Atomen ist auch die Bildung eines Alkylnitrates (RONO_2) möglich.

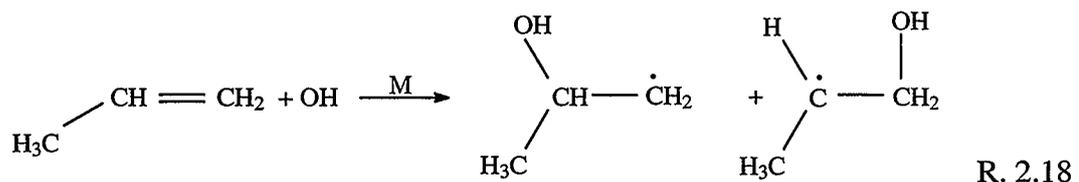


R. 2.16 und R. 2.17

Das Verzweungsverhältnis für diese Reaktion hängt von der Struktur des Alkylrestes ab [Atkinson *et al.*, 1982]. Aus NO_2 entsteht dann gemäß Reaktion 2.1 und 2.2 Ozon.

Alkene

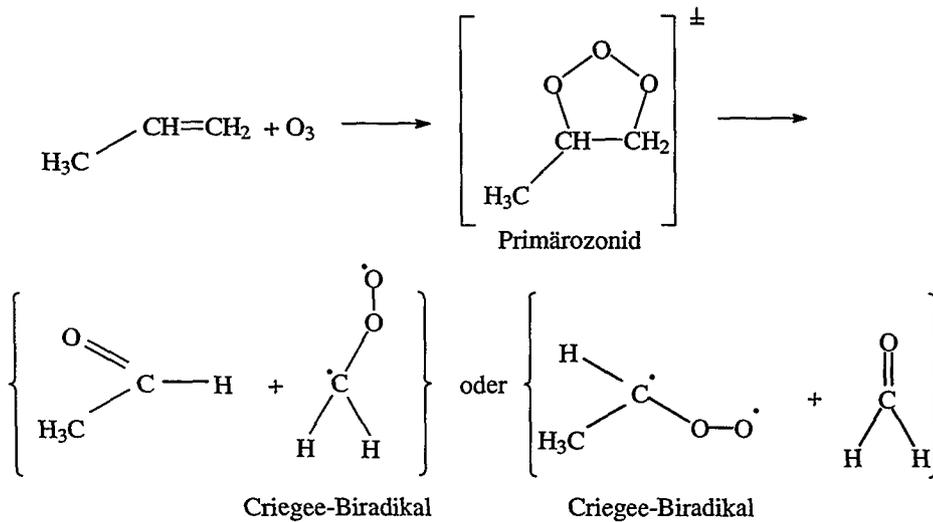
Alkene reagieren in der Troposphäre mit OH und O_3 . Der erste Schritt bei der Oxidation von Alkenen mit OH verläuft über die Addition von OH an die Doppelbindung unter Bildung eines β -Hydroxy-Alkyl-Radikals [Atkinson, 1997 a]. Die Abstraktion eines H-Atoms ist hier sehr langsam verglichen zur Addition. Am Beispiel des Propens ist dies hier gezeigt:



Die weiteren Oxidationsprozesse der Hydroxy-Alkyl-Radikale verlaufen ähnlich wie die der Alkylradikale.

Die Reaktion der Alkene mit OH steht in Konkurrenz zur Reaktion mit Ozon (Ozonolyse, Reaktion 2.19). Bei der Ozonolyse-Reaktion addiert das O_3 -Molekül an die Doppelbindung unter Bildung eines energiereichen Fünfrings (Primärozonids). Das Primärozonid zerfällt, indem die C-C-Bindung und eine der beiden O-O-Bindungen aufgebrochen wird. In beiden Fällen wird eine Carbonylverbindung und ein angeregtes „Criegee-Biradikal“ gebildet. Das Verzweungsverhältnis beim Zerfall des Primärozonids hängt von der Struktur des Alkens und daher auch von der Struktur der gebildeten Carbonylverbindung und der Biradikale ab [Atkinson, 1997 a]. Die Criegee-Zwischenstufen werden durch Kollision mit inerten Molekülen stabilisiert oder zerfallen unter Bildung verschiedener stabiler und radikalischer Produkte, wie OH und HO_2 [Atkinson, 1997 b; Mihelcic *et al.*, 1999]. Einige Untersuchungen

zeigten die Bildung von H_2O_2 und organischen Hydroperoxiden aus der Reaktion von Alkenen mit O_3 [Becker et al., 1993].



R. 2.19

Alkine

Die Oxidation der Alkine verläuft über die Addition eines OH-Radikals an die Dreifachbindung, die weniger reaktiv ist als die Doppelbindung. Wenn CH_3 - oder CH_2 -Gruppen vorhanden sind, ist auch die Abstraktion eines H-Atoms möglich. Die entstandenen Radikale reagieren mit O_2 zu Alkylperoxy-Radikalen.

Aromatische Kohlenwasserstoffe

Benzol und alkylsubstituierte Aromaten, z.B. Toluol, Ethylbenzol, Xylole und Trimethylbenzole reagieren in erster Linie mit OH [Atkinson, 1989]. In Abbildung 2.3 ist ein vereinfachtes Schema des möglichen OH-initiierten photochemischen Abbaus von Benzol dargestellt [Klotz et al., 1998]. Zunächst addiert ein Hydroxylradikal reversibel an den aromatischen Ring unter Bildung eines Benzol-OH-Addukts (Hydroxycyclohexadienyl Radikal, bzw. alkylsubstituiertes Hydroxycyclohexadienyl-Radikals bei alkylsubstituierten Aromaten) [Atkinson, 1994]. Auch die Abstraktion eines H-Atoms der C-H-Bindung des aromatischen Ringes bzw. der C-H-Bindungen der substituierten Alkylreste bei alkylsubstituierten Aromaten ist ein möglicher Reaktionsweg, wobei das Verzweungsverhältnis dieser Reaktionen bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck

$\leq 10\%$ zugunsten der OH-Addition ist [Atkinson, 1989]. Das Benzol-OH-Addukt reagiert unter atmosphärischen Bedingungen primär mit molekularem Sauerstoff. Ein Reaktionsweg hierbei ist die Abstraktion eines H-Atoms des Ringes, wobei Phenol und HO_2 gebildet werden. Wäre dies der einzige Reaktionsweg, würde genausoviel Phenol wie HO_2 entstehen. Da dies im Widerspruch zu den experimentell gefundenen Ergebnissen steht [Atkinson, 1994], wurde ein neuer Mechanismus vorgeschlagen, der diese Abweichung erklärt. Hierbei entsteht Benzoloxid, das im Gleichgewicht mit seinem monocyclischen Isomer Oxepin steht. Photolyse von Benzoloxid/Oxepin führt unter Laborbedingungen zu Phenol (50% Ausbeute), wohingegen Reaktion mit OH zur Öffnung des Ringes führt [Klotz *et al.*, 1997].

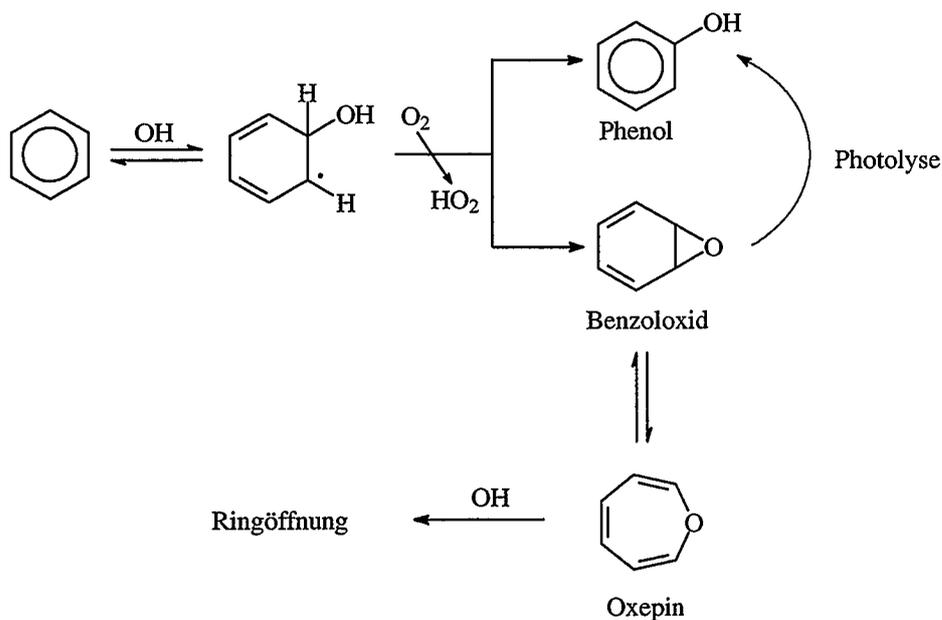


Abbildung 2.3: Möglicher Mechanismus der ersten Schritte der OH-initiierten photochemischen Oxidation von Benzol [Klotz *et al.*, 1998].

Ein weiterer möglicher Reaktionsweg des Benzol-OH-Adduktes mit O_2 ist die Bildung des Hydroxycyclohexadienal-Peroxy-Radikals. Weitere Reaktionen dieses Radikales können ebenfalls zu einer Ringöffnung führen [Atkinson, 1994].

3 Emissionen aus urbanen Gebieten

Ein Reduzierung der Ozonproduktion, insbesondere während sommerlicher Smogperioden, kann nur dann erreicht werden, wenn unter Berücksichtigung der luftchemischen Zusammenhänge die Emissionen der Ozonvorläufersubstanzen reduziert werden. Das Ziel von Maßnahmen zur Emissionsminderung kann dabei eine kurzfristige (z.B. durch zeitlich begrenzte Geschwindigkeitsbegrenzung) oder langfristige (z.B. durch Einführen eines Katalysators) Reduzierung der Ozonproduktion sein. Um Entscheidungen zu emissionsmindernden Maßnahmen treffen zu können, müssen in jedem Fall die Emissionsraten sowie die Zusammensetzung der Emissionen des betreffenden Gebietes (z.B. Stadt, Region, Land) bekannt sein.

Emissionsdaten werden darüber hinaus als Eingabedaten für Chemie-Transport-Modelle benötigt. Mit diesen Modellen kann zum einen die regionale Ozonverteilung für einen bestimmten Zeitpunkt vorhergesagt, und zum anderen der Einfluß von Kohlenwasserstoff- und NO_x-Reduzierung auf die Nettoproduktion von Ozon unter Berücksichtigung meteorologischer Prozesse (Transport/Verdünnung) quantifiziert werden.

3.1 Erstellung von Emissionskatastern

Die Aufstellung der Emissionsdaten für ein bestimmtes Gebiet wird als Emissionskataster bezeichnet. Ein Emissionskataster enthält alle in einem Gebiet vorhandenen und identifizierten Quelltypen, die Koordinaten der Quellen, quelltypische Daten wie Austrittshöhe der Abluft, ihre Temperatur und das Luftvolumen sowie die Menge der emittierten Spurenstoffe. Außerdem können zusätzliche Informationen wie beispielsweise die Prozesse, die zur Emission führen (Verbrennung, Verdampfung) und eventuelle damit verbundene Emissionsminderungsmaßnahmen (z.B. Katalysator, Filter) oder die tages- oder jahreszeitliche Variabilität der Emissionen enthalten sein [Passant, 1995]. Idealerweise würden alle für die einzelnen Quellen benötigten Emissionsdaten über Messungen bestimmt werden (vergl. Seite 2). Da dies aufgrund des zu hohen finanziellen Aufwandes nicht möglich ist, müssen die Emissionskataster mit sogenannten Emissionsberechnungsmodellen erstellt werden. Diese ermitteln die Emissionen im allgemeinen mit Hilfe von Emissionsfaktoren. Ein Emissionsfaktor setzt die emittierte Menge eines Stoffes mit der Rate der Aktivität, welche

die Emission dieses Stoffes verursacht, in Beziehung. Ein Maß für die Aktivitätsrate kann z.B. der Treibstoffverbrauch oder die Anzahl der gefahrenen Kilometer pro Fahrzeug und Zeiteinheit sein. Die Beziehung, mit der die Emissionen E berechnet werden lautet:

$$E = EF \cdot A \quad (\text{Gl. 3.1})$$

wobei EF der Emissionsfaktor und A die Aktivitätsrate ist. So kann beispielsweise die Emission eines Lösungsmittels beim Lackieren von Autos als kg emittiertes Lösemittel pro lackiertes Auto oder als Emission pro Einheit an verbrauchtem Lack ausgedrückt werden. In beiden Fällen gilt die oben genannte Beziehung. Emissionsfaktoren können über direkte Messungen bestimmt werden. Da dies jedoch in vielen Fällen sehr teuer ist, gibt es oft nur sehr grobe Angaben, wobei die Werte oft auf nur einer Messung basieren [Hutchinson, 1997].

Um die von Emissionsberechnungsmodellen erzeugten Emissionskataster für die Ozonmodellierung und die Entwicklung von Reduktionmaßnahmen verwenden zu können, müssen diese stofflich, räumlich und zeitlich aufgelöst sein. In den meisten Fällen erfolgt die Berechnung der Emissionen zunächst auf der Basis von Jahresmittelwerten [Placet et al., 2000]. Im Fall der Stickoxid- und Kohlenmonoxidemissionen werden die Jahresmittelwerte erzeugt, indem die bekannten Emissionen der einzelnen Quellen zusammengefaßt werden und daraus Flächendaten erzeugt werden. Die Jahresmittelwerte der Kohlenwasserstoffemissionen werden aus Energiebilanzen berechnet. Die so erzeugten Emissionsdaten sind stofflich nicht aufgelöst, sondern liegen vielmehr als Substanz- bzw. Partikelgruppen vor. Anschließend werden diese aggregierten Daten über verschiedene Methoden disaggregiert. Die stoffliche Disaggregation erfolgt dabei entweder, indem der Emissionsfaktor einer Substanz mit der jeweiligen Quellstärke multipliziert wird oder indem das Quellprofil einer bestimmten Quelle auf die berechneten aggregierten Emissionen angewendet wird. Ein Quellprofil gibt die relativen Anteile der Einzelstoffe an den Emissionen einer Quelle an. Die zeitliche Variabilität der Quellen wird wiedergegeben, indem der Tagesgang der Quellstärke auf die berechneten Emissionen abgebildet wird. Dieser basiert auf Annahmen über für eine bestimmte Aktivität (z.B. Autofahren) typische Aktivitätskurven oder demoskopische Untersuchungen. Die räumliche Auflösung der aggregierten Emissionsdaten erfolgt in den meisten Fällen, indem die berechneten Jahresemissionen auf ein bestimmtes Gebiet (z.B. eine Stadt oder eine Zelle eines 3D-Modells) anhand quellspezifischer Gewichtungsfaktoren heruntergerechnet werden [Placet et al., 2000].

3.2 Unzulänglichkeiten von Emissionsberechnungen – Stand des Wissens

Da Emissionskataster auf einer Vielzahl von Annahmen und Abschätzungen basieren, können deren Fehler nur in Einzelfällen angegeben werden. Die Unsicherheiten der Kataster sind daher unbekannt. Bislang gibt es nur wenige Studien, die sich mit der Abschätzung der Unsicherheiten befassen [Placet et al., 2000]. Ein Grund dafür, daß die Ozonvorhersagemodelle die Ozonkonzentrationen in vielen Fällen sehr schlecht wiedergeben und Abweichungen zwischen gemessener und prognostizierten Ozonkonzentration nicht erklärt werden können, sind Unzulänglichkeiten der Emissionskataster [Dodge, 2000]. Obwohl Schwächen des verwendeten Chemiemechanismus oder anderer Parameter (z.B. Meteorologie) ebenfalls aufgedeckt werden müssen, sind die Abweichungen oft auf fehlerhafte Emissionsdaten zurückzuführen [Placet et al., 2000].

Die Unzulänglichkeiten von hochaufgelösten Emissionsberechnungen werden durch verschiedene Faktoren verursacht [Solomon et al., 1999]. Bereits die noch aggregierten Emissionsdaten (vergl. Kapitel 3.1) enthalten Unsicherheiten wie beispielsweise die Vernachlässigung bestimmter Quelltypen und veraltete oder unzulängliche Emissionsfaktoren. Bei der Disaggregation kommen dann noch die Unsicherheiten aufgrund fehlerhafter Annahmen bezüglich der Aktivitätsrate und der zeitlichen Variabilität der Emissionen sowie unzureichende räumliche und stoffliche Auflösung der Emissionen hinzu. Letzteres spielt insbesondere bei den Emissionen der Kohlenwasserstoffe eine große Rolle [Placet et al., 2000].

Wichtige in den Berechnungsmodellen enthaltene Emissionsquellen sind mobile Quellen (Verkehr), stationäre Punktquellen (Kraftwerke, Industrieanlagen, Haushalte, Gewerbe, diffuse Quellen) und natürliche Quellen (z.B. Vegetation). Emissionen aus dem Verkehrssektor sind aufgrund der großen Anzahl von Fahrzeugen, die unter verschiedensten Betriebsbedingungen fahren, mit großen Unsicherheiten behaftet. Amerikanische Studien zeigen, daß sowohl Verkehrsemissionen [Fujita et al., 1992; Fujita et al., 1995; Pierson et al., 1990; Sawyer et al., 2000] als auch die Benzinverdampfung [Henry et al., 1992] von den Emissionsberechnungsmodellen erheblich unterschätzt werden. Die Emissionen von stationären Punktquellen gelten als sicherer, jedoch sind hier die Methoden, die zur Abschätzung der Emissionen verwendet werden (z.B. Umfragen, statistische Erhebungen), in vielen Fällen unzulänglich [Placet et al., 2000]. Dies ist deshalb von großer Bedeutung, da

diese Quellen in manchen Regionen einen großen Anteil der Gesamtemissionen ausmachen und selbst ein kleiner Fehler dann einen großen absoluten Gesamtfehler darstellt. Lösemittlemissionen werden von Emissionsberechnungsmodellen oft als die dominierende Kohlenwasserstoffquelle angegeben (vergl. Kapitel 3.3). Amerikanische Studien mit einem Chemical-Mass-Balance Modell (vergl. Kapitel 9.1.2) [Watson *et al.*, 1999] zeigen, daß diese Quellen in den USA von den Modellen erheblich überschätzt werden. Es ist zu bemerken, daß Untersuchungen zur Richtigkeit von Emissionskatastern insbesondere in den Vereinigten Staaten sehr kritisch und sorgfältig durchgeführt wurden (vergl. oben zitierte Literatur), wohingegen umfassende europäische Studien diesbezüglich in der veröffentlichten Literatur bislang nicht zu finden sind.

Wie sich die Unsicherheiten von Emissionen aus Punkt- und Flächenquellen auf die Qualität der Ergebnisse von Ozonvorhersagemodellen auswirkt, wurde in einer Studie von [Hanna *et al.*, 1998] untersucht. Basierend auf der Aussage einer Gruppe von „Experten“ wurden in dieser Studie Unsicherheiten für anthropogene Kohlenwasserstoffemissionen von $\pm 80\%$ bei Flächenquellen und $\pm 50\%$ bei Punktquellen (Signifikanzlevel 5 %) abgeschätzt. Diese Unsicherheiten wurden anhand von Monte-Carlo-Methoden neben anderen abgeschätzten Unsicherheitsfaktoren (biogene Emissionen, Meteorologie, chemische Ratenkoeffizienten) analysiert. Hanna *et al.* kamen zu dem Schluß, daß die Unsicherheit der anthropogenen Kohlenwasserstoffemissionen aus Flächenquellen den größten Einfluß auf die vom Modell prognostizierte Ozonkonzentration hat.

3.3 Anthropogene Quellen von Ozonvorläufersubstanzen

Im Folgenden wird eine Übersicht über die Quellen von anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden in Deutschland gegeben. Die Gruppe der Kohlenwasserstoffe umfaßt viele hundert Verbindungen, wie Alkane, Alkene, Aromaten, oxigenierte und halogenierte Kohlenwasserstoffe. Da Methan in der Atmosphäre erheblich langsamer abgebaut wird als die übrigen höher molekularen Kohlenwasserstoffe, wird diese Substanz üblicherweise von der Summe der Kohlenwasserstoffe ausgenommen und Methan von den Nicht-Methan Kohlen-Wasserstoffen (NMKW) unterschieden.

Die hier vorgestellten Daten des Umweltbundesamtes beruhen auf Emissionsberechnungsmodellen, deren Unzulänglichkeiten im vorhergehenden Kapitel diskutiert wurden. In Tabelle 3.1 und 3.2 ist die Emissionsentwicklung von Stickoxiden und NMKW von 1990 bis 1998 dargestellt. Die Werte für die Jahre 1990 bis 1994 stammen aus [Umweltbundesamt, 1998], die Werte für die Jahre 1995 und 1998 aus [Umweltbundesamt, 2000].

Stickoxide

Stickoxide entstehen nahezu ausschließlich bei Verbrennungsprozessen in Anlagen und Motoren durch Oxidation des in Brennstoff und Verbrennungsluft enthaltenen Stickstoffes. Sie werden überwiegend als Stickstoffmonoxid (NO) emittiert und anschließend durch in der Außenluft enthaltenes Ozon zu Stickstoffdioxid (NO₂) oxidiert (vergl. Kapitel 2.1). Die dominierenden Quellen der anthropogenen Stickoxidemissionen sind der Verkehr und die Industriefeuerungen (Tabelle 3.1). Beim Verkehr wird zwischen Straßenverkehr und „übrigem Verkehr“ unterschieden. Der Straßenverkehr beinhaltet die Emissionen aus Personenkraftwagen, Nutzfahrzeugen (Lkw und Busse) und motorisierten Zweirädern. Der übrige Verkehr setzt sich zusammen aus Land-, Forst- und Bauwirtschaft, Militär-, Schienen-, Küsten- und Binnenschiffsverkehr sowie dem nationalen Luftverkehr. Mit 60% der gesamten NO_x-Emissionen (für das Jahr 1998) stellt der Verkehr den wichtigsten Emissionsbereich dar. Hierzu tragen Pkw und Nutzfahrzeuge, insbesondere die Fahrzeuge ohne moderne Technik zur Abgasminderung, zu etwa 48 % bei, der Anteil des übrigen Verkehrs liegt bei 12%. Die Kategorie Industriefeuerungen umfaßt Emissionen aus Industriekraftwerken zur Wärmeerzeugung, verarbeitendem Gewerbe, Bergbau und Erdgasverdichterstationen. Zusammen mit den Kraft- und Fernheizwerken zur Stromerzeugung beläuft sich diese Quelle auf 31%.

Tabelle 3.1: Emissionen von NO_x nach Emittentengruppen in Deutschland für die Jahre 1990 bis 1998. Die Werte sind in Kilotonnen pro Jahr angegeben und beziehen sich auf die Berechnung der Stickoxide als NO₂. Die Daten für die Jahre 1990 bis 1994 stammen aus [Umweltbundesamt, 1998], die Daten für 1995 bis 1998 aus [Umweltbundesamt, 2000].

Emittentengruppe	1990	1991	1992	1993*	1994*	1995*	1996*	1997*	1998*
Industrieprozesse	31	24	19	15	14	15	13	13	13
Übriger Verkehr	266	244	228	233	230	219	207	214	220
Straßenverkehr	1246	1232	1170	1081	1030	1029	961	909	856
Haushalte	106	104	98	105	99	98	112	106	103
Kleinverbraucher	68	63	53	50	45	43	48	39	38
Industrie- feuerungen	385	295	272	253	215	244	234	237	221
Kraft- und Fern- heizwerke	576	568	512	488	399	342	344	329	330
gesamt	2677	2530	2352	2225	2032	1989	1919	1846	1780

*vorläufige Angaben, Basis 1998.

Kohlenwasserstoffe

Der größte Teil der NMKW-Emissionen stammt laut Angaben des Umweltbundesamtes (Tabelle 3.2) aus der Verwendung von Lösemitteln (59 % für 1998). Hierbei sind insbesondere Emissionen aus Lackier-, Druck- und Kaschieranlagen sowie aus industriellen Reinigungsprozessen von Bedeutung. Desweiteren entstehen die NMKW-Emissionen bei unvollständig ablaufenden Verbrennungsprozessen, insbesondere in Kraftfahrzeugen. Aus dem Verkehr stammen neben den Abgasemissionen noch weitere Emissionen durch Verdunstung am Fahrzeug (Tankbelüftung, Undichtigkeiten), sowie durch die Verteilung des leichtflüchtigen Ottokraftstoffes (Lagerung, Umschlag, Betankung). Insgesamt belaufen sich die NMKW-Emissionen aus dem Verkehrssektor (Abgas, Verdampfung von Kraftstoffen aus dem Tank und an Tankstellen) für das Jahr 1998 auf 27 %. Die größeren Anlagen der Kraftwerke und Industriefeuerungen verursachen demgegenüber nur geringe Emissionen.

Tabelle 3.2: Emissionen der NMKW nach Emittentengruppen in Deutschland für die Jahre 1990 bis 1998. Die Werte sind in Kilotonnen pro Jahr angegeben. Die Daten für die Jahre 1990 bis 1994 stammen aus [Umweltbundesamt, 1998], die Daten für 1995 bis 1998 aus [Umweltbundesamt, 2000].

Emittentengruppe	1990	1991	1992	1993*	1994*	1995*	1996*	1997*	1998*
Lösemittel- verwendung	1160	1134	1090	1090	1090	1050	1010	1010	1000
Industrieprozesse	153	136	130	129	132	129	126	126	126
Gewinnung u. Ver- teilung von Brennstoffen	220	198	181	121	99	43	42	42	42
Übriger Verkehr	78	67	59	58	57	54	50	52	53
Straßenverkehr	1428	1128	976	813	699	617	545	468	409
Haushalte	103	92	74	72	60	65	67	61	56
Kleinverbraucher	12	11	10	10	8	5	5	5	5
Industrie- feuerungen	14	12	11	11	11	8	8	8	8
Kraft- und Fernheizwerke	10	10	9	9	9	7	7	6	6
gesamt	3178	2787	2540	2312	2164	1980	1861	1779	1705

* vorläufige Angaben, Basis 1998.

Die Abbildungen 3.1 und 3.2 zeigen das Verhalten der Gesamtemissionen der anthropogenen NO_x - und NMKW-Emissionen für die Jahre 1970 bis 1998 für das Gebiet der heutigen Bundesrepublik. Für die Angabe der Werte von 1970 bis 1985 wurde die Summe aus den Emissionen der früheren BRD und DDR gebildet [Umweltbundesamt, 1997]. Es zeigt sich, daß die Gesamtemissionen sowohl der NMKW als auch die von NO_x (durchgezogene Linien) seit etwa 1985 rückläufig sind. Dieser Verlauf ist vor allem auf die Reduzierung der durch den Verkehr verursachten Emissionen zurückzuführen. Die im Bereich des Straßenverkehrs eingeführten gesetzlichen Abgasregelungen, der Austausch der 2-Takt-Fahrzeuge gegen Fahrzeuge mit moderner Antriebstechnik in den neuen Ländern und die Einführung der Katalysatortechnik für Fahrzeuge mit Ottomotor sind hierfür verantwortlich. Im Falle der NMKW-Emissionen wirkten sich die gesetzlichen Regelungen zur Begrenzung der

Emissionen aus der Kraftstoffverteilung ebenfalls emissionsmindernd aus. Es ist jedoch zu beachten, daß der relative Anteil des Verkehrs an den NO_x-Gesamtemissionen von 1970 bis 1992 kontinuierlich zugenommen hat und seit 1994 ein leichter Rückgang zu verzeichnen ist. Im Falle der NMKW nimmt die Bedeutung des Verkehrs seit etwa 1985 ab. Der relative Anteil der Lösemittlemissionen steigt diesen Angaben zufolge seit 1990 kontinuierlich an.

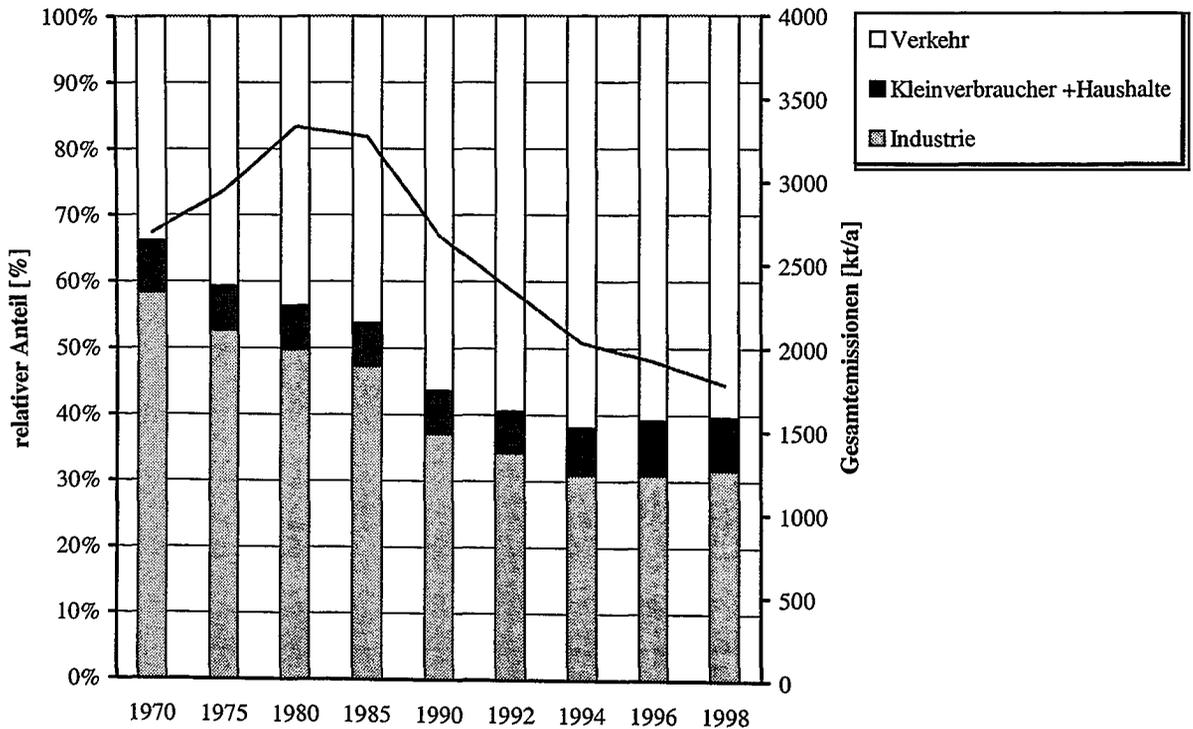


Abbildung 3.1: Relative Anteile der Emittentengruppen an den Gesamtemissionen von NO_x für das Gebiet der heutigen Bundesrepublik Deutschland. Die durchgezogene Linie stellt die Gesamtemissionen in kt/a dar. Für die Angaben von 1970 bis 1985 wurde die Summe aus den Daten für BRD und DDR gebildet [Umweltbundesamt, 1997], die Werte von 1990 bis 1994 stammen aus [Umweltbundesamt, 1998], die Werte von 1996 und 1998 aus [Umweltbundesamt, 2000].

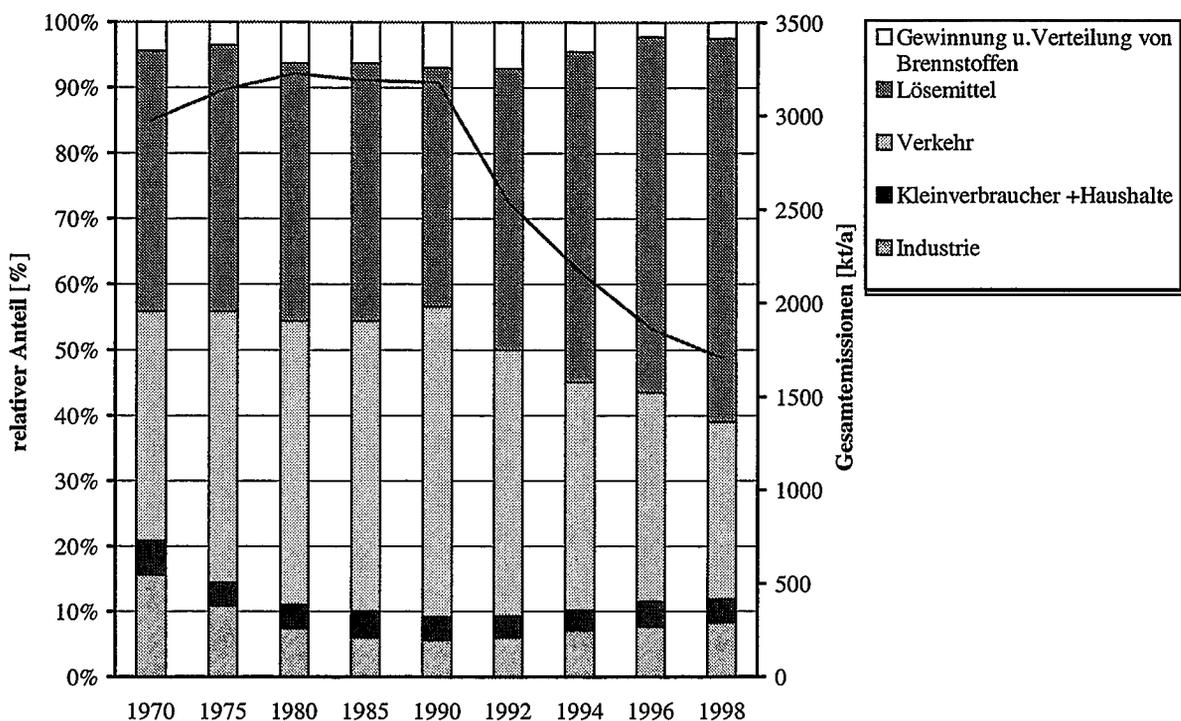


Abbildung 3.2: Relative Anteile der Emittentengruppen an den Gesamtemissionen von NMKW für das Gebiet der heutigen Bundesrepublik Deutschland. Die durchgezogene Linie stellt die Gesamtemissionen in kt/a dar. Für die Angaben von 1970 bis 1985 wurde die Summe aus den Daten für BRD und DDR gebildet [Umweltbundesamt, 1997], die Werte von 1990 bis 1994 stammen aus [Umweltbundesamt, 1998], die Werte von 1996 und 1998 aus [Umweltbundesamt, 2000].

Es ist anzumerken, daß das Umweltbundesamt zu diesen Daten keine Angaben hinsichtlich der Unsicherheiten macht und bislang keine unabhängige Evaluierung der Daten stattgefunden hat.

4 Bestimmung von Emissionen am Beispiel einer Stadt – das EVA-Experiment

4.1 Konzept des EVA-Experimentes

Das EVA-Experiment (*E*valuierung berechneter Emissionsdatensätze am Beispiel einer Stadt) bestand aus zwei Meßkampagnen, von jeweils vier Wochen Dauer. Während der beiden Kampagnen wurden die Mischungsverhältnisse anthropogener Spurenstoffe im Luv und Lee der Stadt anhand von aufeinander abgestimmten Boden- und Flugmessungen bestimmt. Über verschiedene Methoden (Langzeitmessungen, Source-Tracer-Ratio-Methode und Flugmessungen) wurden aus diesen Messungen die Emissionen der Stadt bestimmt und mit den Ergebnisse eines Emissionsberechnungsmodells verglichen.

Als zu untersuchende Stadt wurde Augsburg ausgewählt. Augsburg hat etwa 260 000 Einwohner und liegt in einem vorwiegend ländlichen Gebiet. Im Umkreis von 50 km befinden sich keine größeren Emittenten, so daß mit weitgehend homogener horizontaler und vertikaler Verteilung der zu messenden Spurenstoffe im Luv des Stadtgebietes zu rechnen ist. Die vom Umland relativ gut abgegrenzte Lage der Stadt erlaubt die Abschätzung der städtischen Emissionen, da zwischen Stadt (Quelle) und Lee (Meßort) keine weiteren Quellen vorhanden sind. Das Untersuchungsgebiet ist relativ flach, so daß keine übermäßig komplexen meteorologischen Verhältnisse zu erwarten sind.

Die meteorologisch-klimatischen Verhältnisse in und um Augsburg wurden für den Zeitraum von 1951 bis 1969 von [Jacobbeit, 1986] detailliert untersucht. Hieraus ergab sich, daß für den untersuchten Zeitraum die Windrichtungen WSW und ONO dominieren, wobei WSW etwa doppelt so wahrscheinlich ist wie ONO. Bei gradientenschwachen Südwestwetterlagen mit bodennahen Windgeschwindigkeiten unter 2 m/s stellt sich wegen des Kanalisierungseffektes des Lech- und Wertachtals eine südliche Strömung ein. Nach diesen Untersuchungen ergibt sich die Auslegung des Experiments gemäß der Windrichtung WSW. In Abbildung 4.1 ist ein Kartenausschnitt des Untersuchungsgebietes Augsburg gezeigt.

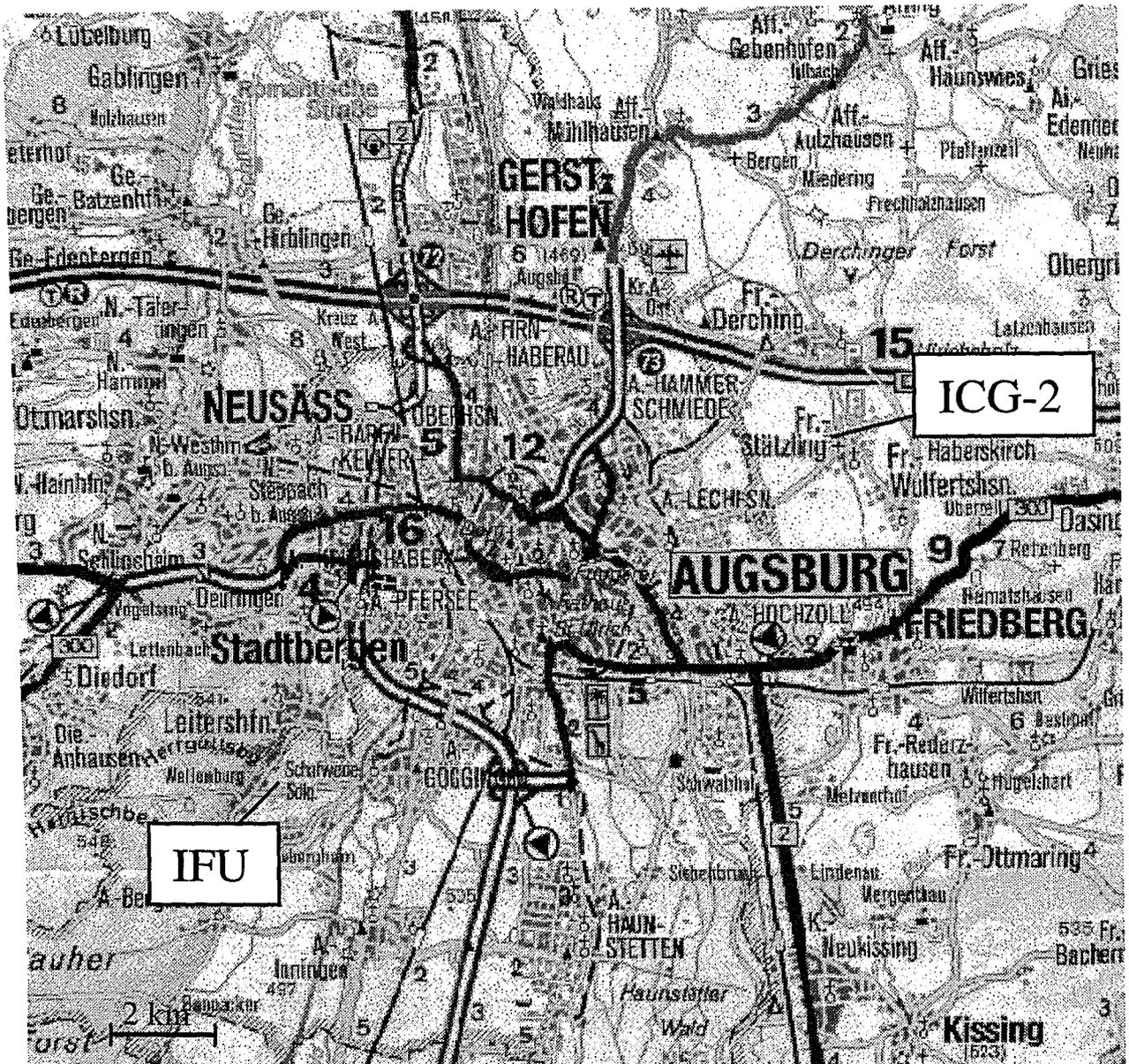


Abbildung 4.1: Kartenausschnitt des Untersuchungsgebietes Augsburg. Die beiden Hauptbodenstationen Stätzing (ICG-2) und Rade Gundis (IFU) sind eingezeichnet.

Die erste Kampagne fand vom 2.3. bis 31.3.1998 statt, die zweite vom 29.9. bis 5.11.1998. Diese Meßzeiträume wurden gewählt, da im März und Oktober die photochemische Aktivität im Vergleich zu den Sommermonaten wesentlich herabgesetzt ist und somit der photochemische Abbau der Ozonvorläufersubstanzen auf dem Transportweg von der Stadt zur Meßstation gering ist. Auch die zu erwartenden Ozonkonzentrationen sind in diesen Jahreszeiten gering, so daß die Reaktion der Alkene mit Ozon (Reaktion 2.19) relativ unbedeutend ist. Eine vernachlässigbare chemische Umwandlung der städtischen Emissionen während des Transportes war Voraussetzung für die Durchführung des Experimentes, da nur dann die quantitative Erfassung der Emissionen sichergestellt werden kann. Die gewählten Meßzeiträume haben außerdem den Vorteil, daß die Konzentrationsdifferenz zwischen Luv

und Lee verhältnismäßig groß ist, da konvektive Einflüsse vernachlässigbar sind und die vertikale Durchmischung (Mischungsschichthöhe) daher nur wenige 100 m beträgt.

Insgesamt gab es 9 Bodenstationen, an denen kontinuierliche Messungen durchgeführt wurden. Die Stationen, an denen, neben meteorologischen Parametern, CO und NO_x, auch Kohlenwasserstoffe gemessen wurden, lagen bezüglich der Hauptwindrichtung im Luv (Radegundis, IFU Meßlabor) und Lee (Stätzling, ICG Meßlabor, vergl. Abbildung 4.1) der Stadt. Während die Bodenmessungen über die gesamten Meßzeiträume stattfanden, wurden die Flugmessungen zur Bestimmung der Flußdivergenz sowie die Source-Tracer-Ratio-Experimente nur an einigen ausgesuchten Tagen (Intensivtage) durchgeführt, an denen die meteorologischen Verhältnisse hierfür optimal waren (vergl. Kapitel 4.2.1). Während der ersten März-Kampagne wurden zwei, während der Oktober-Kampagne vier Intensivphasen durchgeführt.

4.2 Methodik

Die Emissionen der Stadt wurden über verschiedene Methoden aus den gemessenen Immissionskonzentrationen bestimmt. Im folgenden werden die Methoden vorgestellt, deren Ergebnisse in dieser Arbeit verwendet werden.

4.2.1 Messung der Flußdivergenz

Mit Hilfe luftgestützter Messungen wurden die Emissionsraten der Spurenstoffe über die Divergenz der Stoffflüsse im Luv und Lee bestimmt. Hierzu wurden während der Intensivphasen mit zwei Flugzeugen (Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe (IMK) und Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen (IFU)) in etwa zehn Umrundungen der Stadt in verschiedenen Höhen die Mischungsverhältnisse der Spurenstoffe gemessen. Mit beiden Flugzeugen wurden CO- und NO_x-Messungen durchgeführt; an Bord des IFU-Flugzeuges wurden zusätzlich Kanisterproben für die Kohlenwasserstoffanalyse genommen.

Eine Voraussetzung für die Bestimmung der absoluten Emissionsraten über die Flußdivergenz sind stationäre Emissionsverhältnisse. Da solche Bedingungen näherungsweise zwischen 12 und 15 Uhr zu erwarten sind, wurden die Flugmessungen in diesem Zeitintervall durchgeführt. Weiterhin sind konstante meteorologische Bedingungen, die Kenntnis der

Vertikalkomponente des Windes und eine möglichst große Anzahl von Messungen zwischen Boden und Obergrenze der Mischungsschichthöhe erforderlich. Um letztere Bedingung zu erfüllen, wurden mit einem Luftschiff und zwei Fesselballonen die Vertikalprofile in den bodennahen Schichten gemessen, um auch die Höhen abzudecken, in denen die Flugzeuge nicht fliegen dürfen (minimale Flughöhe ist 150 m). Über die Massenbilanz der in die Stadt hinein- und aus der Stadt herausgetragenen Spurenstoffe wurden mit zwei verschiedenen Auswerteverfahren die absoluten Emissionsraten der gemessenen Spurenstoffe bestimmt. Bei einem der Verfahren (IMK) wurde über Interpolation der Flug- und Bodenmessungen der Fluß der Spurenstoffe durch jeden Punkt der Meßebe (Flughöhe) entlang des Flugweges bestimmt. Das andere Verfahren geht von der Annahme aus, daß die Messungen in einer Flugebene für ein Höhenintervall repräsentativ sind, das sich von der Mitte des Abstandes bis zur darunterliegenden Ebene bis zur Mitte des Abstandes bis zur darüberliegenden Ebene erstreckt. Die Kreisintegrale werden dann mit dem Höhenintervall multipliziert und über die Mischungsschichthöhe aufsummiert. Beide Verfahren berücksichtigen das anhand der Messungen bestimmte Absinken von Luftmassen.

4.2.2 Source-Tracer-Ratio Methode

Die Source-Tracer-Ration Methode beruht auf der Markierung der Emissionen mit einer inerten Substanz und Messung dieses Tracers zusammen mit den Emissionen im Lee der Quelle. Die Methode ist bei [Lamb et al., 1986] und [Leuning et al., 1999] beschrieben. In der Stadt Augsburg wurde hierzu während der Intensivphasen eine bekannte Menge einer Tracersubstanz (SF_6) an 9 verschiedenen Stellen gleichzeitig freigesetzt. Im Lee der Stadt wurden die Mischungsverhältnisse von CO und SF_6 bestimmt, indem entlang einer Meßlinie von 19 Stationen orthogonal zur Ausbreitungsrichtung kontinuierlich Luftproben genommen wurden. Eine der Stationen befand sich am Meßwagen des ICG-2- in Stätzing. Unter der Annahme, daß CO und SF_6 in der Atmosphäre denselben atmosphärischen Prozessen unterworfen sind, können bei guter Durchmischung und konstanten meteorologischen Bedingungen unter Berücksichtigung der Hintergrundbedingungen die absoluten CO-Emissionsraten ($[\text{CO}]_{\text{Quelle}}$) wie folgt berechnet werden:

$$[\text{CO}]_{\text{Quelle}} = \frac{[\text{SF}_6]_{\text{Quelle}} \cdot [\text{CO}]_{\text{Rezeptor}}}{[\text{SF}_6]_{\text{Rezeptor}}} \quad \text{Gl. 4.1}$$

$[\text{SF}_6]_{\text{Quelle}}$ ist dabei die bekannte Emissionsrate von SF_6 und $[\text{CO}]_{\text{Rezeptor}}/[\text{SF}_6]_{\text{Rezeptor}}$ ist das an der Meßstelle bestimmte Verhältnis von SF_6/CO .

Die Tracer-Experimente wurden von der Abteilung Sicherheit und Strahlenschutz (ASS) des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Auslegung, Durchführung und Auswertung dieser Experimente ist in [Möllmann-Coers, 1999] zu finden. CO wurde als Bezugsgröße für die Source-Tracer-Ratio-Methode ausgewählt, da es bei allen Verbrennungsprozessen freigesetzt wird und daher ein Großteil der Kohlenwasserstoffe mit CO co-emittiert wird. Die Bestimmung der absoluten NO_x -Emissionen erfolgte über die gleichzeitig im mobilen Meßlabor des ICG-2 bestimmten CO/ NO_x -Verhältnisse. Eine direkte Ermittlung der NO_x -Emissionen aus den Tracer-Experimenten ist nicht möglich, da NO_x in den Probesäcken nicht stabil ist.

4.2.3 Langzeitmessungen

Um von ortsfesten Bodenmessungen auf die Emissionen einer Stadt schließen zu können, muß die Lage des Lee-Meßplatzes so gewählt werden, daß folgende Bedingungen erfüllt sind:

- Die Abluftfahne, die sich aus den Emissionen der Einzelquellen zusammensetzt, muß am Meßort vertikal homogen durchmischt sein, da sonst die Quelle, die dem Meßort am nächsten liegt, dominiert.
- Die gemessenen Mischungsverhältnisse der emittierten Spurenstoffe müssen hinreichend hoch sein, da bei zu geringen Mischungsverhältnissen zum einen die Unsicherheit der Messungen zunimmt und zum anderen die Variabilität der gemessenen Immissionen klein wird. Letzteres ist eine Voraussetzung für die gewählte Methode zur Bestimmung der Emissionsverhältnisse (vergl. Kapitel 7.3).
- Zwischen Quelle und Meßort dürfen sich keine zusätzlichen Emittenten befinden.

Als geeigneter Ort, bei dem all diese Bedingungen erfüllt sind, kam die Ortschaft Stätzling in Frage. Der Meßwagen des ICG-2 wurde am östlichen Rand des Ortes plaziert, damit bei Anströmung aus Südwest die Emissionen der Ortschaft Stätzling nicht gemessen werden.

Die Bodenmessungen der Spurengaskonzentrationen im Lee der Stadt erfolgten kontinuierlich über den gesamten Meßzeitraum. Aus diesen Messungen werden in dieser Arbeit unter Berücksichtigung der Hintergrundbedingungen charakteristische chemische und statistische Kenngrößen (vergl. Kapitel 8.1 und 8.2) der städtischen Luftmassen sowie die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffemissionen bestimmt. Somit können Aussagen über

verschiedene Emissionsbedingungen (z.B. Werktage, Wochenende oder jahreszeitliche Variabilität) getroffen werden. Da die anderen beiden Methoden (Flußdivergenz- und Source-Tracer-Ratio-Methode) im Gegensatz dazu räumlich hochaufgelöste aber zeitlich begrenzte Informationen liefern, ergänzen sich die verwendeten Verfahren gegenseitig.

Darüber hinaus werden aus den während der Intensivphasen bestimmten KW_i/CO -Verhältnissen und bekannten absoluten CO -Emissionen die absoluten Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe berechnet:

$$[KW_i]_{Quelle} = \frac{[KW_i]_{Rezeptor}}{[CO]_{Rezeptor}} \cdot [CO]_{Quelle} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Da die Intensivphasen nur über einen Zeitraum von 3 Stunden stattfanden, lagen nur zwei KW_i -Messungen des im mobilen Meßlabor befindlichen online-GC-Systems zur Auswertung vor. Um dennoch eine größere Anzahl von Kohlenwasserstoffmessungen zur Auswertung heranziehen zu können, wurden im mobilen Meßlabor zusätzlich Kanisterproben gezogen, die vom IFU analysiert wurden.

4.3 Emissionsberechnungen

Die Emissionsberechnungen, die mit dem EVA-Experiment evaluiert werden sollten, wurden vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung (IER) der Universität Stuttgart durchgeführt. Für den Zeitraum der Meßkampagnen wurden zeitlich, räumlich und stofflich hochaufgelöste Emissionsraten von CO , NO_x und der Kohlenwasserstoffe auf drei verschiedenen Qualitätsstufen berechnet. Dabei wurde zunächst von den üblicherweise benutzten Standardmodellen ausgegangen, bei denen aus großräumigen Emissionsberechnungen und Aktivitätsstatistiken die Emissionen des Untersuchungsgebietes berechnet werden (Qualitätsstufe 1). In einem nächsten Schritt wurden detailliertere episodenspezifische und gebietsbezogene Eingangsdaten eingearbeitet (Qualitätsstufe 2). Um mögliche Abweichungen zwischen Berechnung und Messungen interpretieren zu können, wurden in einem weiteren Schritt die Emissionen der Qualitätsstufe 3 berechnet. Die Datengrundlage hierfür wurde durch gesonderte Emissionserhebungen und Verkehrszählungen in Augsburg während der Meßzeiträume geschaffen. Als Eingabedaten für Chemie-Transport-Modelle werden üblicherweise Daten der Qualitätsstufe 2 verwendet. Aus diesem Grund beschränkt

sich die Evaluierung des Emissionsmodells auf diese Daten. In Tabelle 4.1 sind die Unterschiede zwischen Qualitätsstufe 2 und 3 zusammengestellt. Die Emissionen wurden zunächst mit einer Auflösung von 500 m x 500 m berechnet. Für den Vergleich mit den Messungen wurden die berechneten Emissionen für das untersuchte Gebiet aufsummiert.

Tabelle 4.1: Vergleich der auf Qualitätsstufe 2 und 3 berechneten Emissionen.

Quelle	Qualitätsstufe 2	Qualitätsstufe 3
Verkehr	<ul style="list-style-type: none"> • Fahrzeugaktivitäten aus Energiebilanzen • Räumliche Verteilung auf Bezirke aus Bevölkerungsdichte und Landnutzungsdaten • 3 verschiedene Fahrzyklen (Autobahnfahrt, Fahrten inner- und außerorts) • typische zeitliche Verteilung 	<ul style="list-style-type: none"> • Fahrzeugaktivitäten aus einem hochaufgelösten Verkehrsflußmodells. • Verkehrszählungen • Klassifizierung von Straßenabschnitten nach ca. 20 verschiedenen Verkehrssituationen.
Lösemittel	<ul style="list-style-type: none"> • Verbrauch aus Produktions- und Exportdaten • Räumliche Verteilung nach Industriezweig gewichtet nach Zahl der Beschäftigten und Bevölkerungsdichte 	Analog Qualitätsstufe 2
Haushalte und kleine industrielle Quellen	<ul style="list-style-type: none"> • Räumliche Verteilung nach Gebäude- und Wohnungsdichte • Vergleich mit regionalen und bundesweiten Energiebilanzen 	Analog Qualitätsstufe 2
Punktquellen	<ul style="list-style-type: none"> • Extrapolation der Emissionserklärung von 1996 auf 1998 	<ul style="list-style-type: none"> • Emissionserklärungen einzelner Betriebe von 1998 • Zeitliche Verteilung aus spezifischen Zeitprofilen.

5 Ausstattung des mobilen Meßlabors

Die Bestimmung der Immissionskonzentrationen der emittierten Spurengase erfolgte mit dem mobilen Meßlabor des ICG-2, das am Meßstandort Stätzling plaziert wurde. Die Analysengeräte, sowie die Datenaufzeichnung und die zur Analytik nötigen Betriebsgase sind in einem 7.5t Lkw mit Kastenaufbau untergebracht. An der vorderen rechten Seite des Lkw ist ein pneumatisch ausfahrbarer Mast angebracht. An diesem Mast werden die Ansaugleitungen und die meteorologischen Instrumente befestigt. Während beider Kampagnen war der Mast auf 10 m Höhe ausgefahren.

Im folgenden werden die für die qualitative und quantitative Bestimmung der atmosphärischen Spurengaskonzentrationen und meteorologischen Parameter verwendeten Meßmethoden und -instrumente vorgestellt.

5.1 Messung der C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe

5.1.1 Gaschromatographische Trennung

Die Mischungsverhältnisse der C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe wurden mit einem Gaschromatographen (HP 5890 Serie II, Fa Hewlett Packard) mit Flammenionisationsdetektor (FID) und kryogener Anreicherung bestimmt. Dieses System ermöglicht die Messung von Kohlenwasserstoffen im pptV-Bereich mit einer Zeitauflösung von ca. 70 Minuten.

Die Probenluft wird über die Ansaugleitung mit einem Fluß von 50 ml/min angesogen. Im ersten Schritt der Analyse wird zunächst das in der Außenluft enthaltene Wasser (Kühlfalle bei -25°C) entfernt. Anschließend wird die Luftprobe 10 Minuten lang durch eine Anreicherungsschleife geleitet. Die Anreicherungsschleife besteht aus einem U-förmigen silanisierten Edelstahlrohr und befindet sich im Flansch eines mit flüssigen Stickstoff gefüllten Dewars im Gasraum oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Durch einen Heizwiderstand knapp über dem Boden des Dewars, den man etwa 10 Minuten vor Beginn der Anreicherungsphase einschaltet, wird die Anreicherungsschleife durch den sich entwickelnden Strom von kaltem Stickstoffgas unabhängig von dem Befüllungsgrad des Dewars auf eine

Temperatur von ca. $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Bei dieser Temperatur kondensieren selbst die sehr leicht siedenden C_2 -Kohlenwasserstoffe quantitativ. Von außen ist die Anreicherungsschleife mit einem Mantelheizleiter umwickelt, mit dem die Schleife nach Beendigung der Anreicherung gleichmäßig auf $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgeheizt wird. Die Injektion erfolgt bei einer Temperatur von $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Anschließend wird die Schleife mit Stickstoff ($\text{N}_2\text{ 5.0}$) rückgespült (Öffnen der Ventile V7 und V8 in Abbildung 5.1) und bei einer Temperatur von 100°C ausgeheizt.

Die Probe wird dann mit dem Trägergasstrom (H_2) über ein Ventilsystem auf die 60m lange Trennsäule (DB-1 Kapillarsäule, ID 0.32, Filmdicke $0.32\mu\text{m}$; Fa. J&W Fisons) injiziert. Die Starttemperatur der Säule beträgt -50°C . Hierdurch werden die höher siedenden Kohlenwasserstoffe nach der Injektion auf die Säule am Säulenkopf noch einmal ausgefroren und damit das Aufgabeprofil verkleinert. Durch diesen Fokussierungseffekt wird erreicht, daß die Peakbreiten insbesondere der Verbindungen im Bereich hoher Retention trotz des steigenden Retentionsvermögens der Säule mit zunehmendem Molekulargewicht der Substanzen nicht merklich größer werden. Die Trennung der Substanzen wird außerdem durch ein geeignetes Temperaturprogramm optimiert. Infolge der unpolaren stationären Phase der Trennsäule wird die Retentionszeit der zu trennenden Kohlenwasserstoffe im wesentlichen durch deren unterschiedliche Siedepunkte bestimmt. Die Detektion der eluierten Substanzen erfolgt mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

In Tabelle 5.1 sind die Betriebsparameter des Gaschromatographie-Systems zusammengestellt, in Abbildung 5.1 ist dessen Aufbau gezeigt. Eine genauere Beschreibung des Systems ist in [Schmitz *et al.*, 1997] zu finden.

Tabelle 5.1: Betriebsparameter des gaschromatographischen Systems.

Gasfluß	Trägergas (H_2) bei 50°C	6,3 ml/min
Zeiten	Probenanreicherung	10 min
	Rückspülzeitpunkt	51 min
Temperaturen	Anreicherungstemperatur	ca. $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Desorptionstemperatur	$80\text{ }^{\circ}\text{C}$
	Probeneinlaß, Ventile	$80\text{ }^{\circ}\text{C}$
	FID	$200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Temperaturprogramm	$-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (3 min) $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (7 min)	

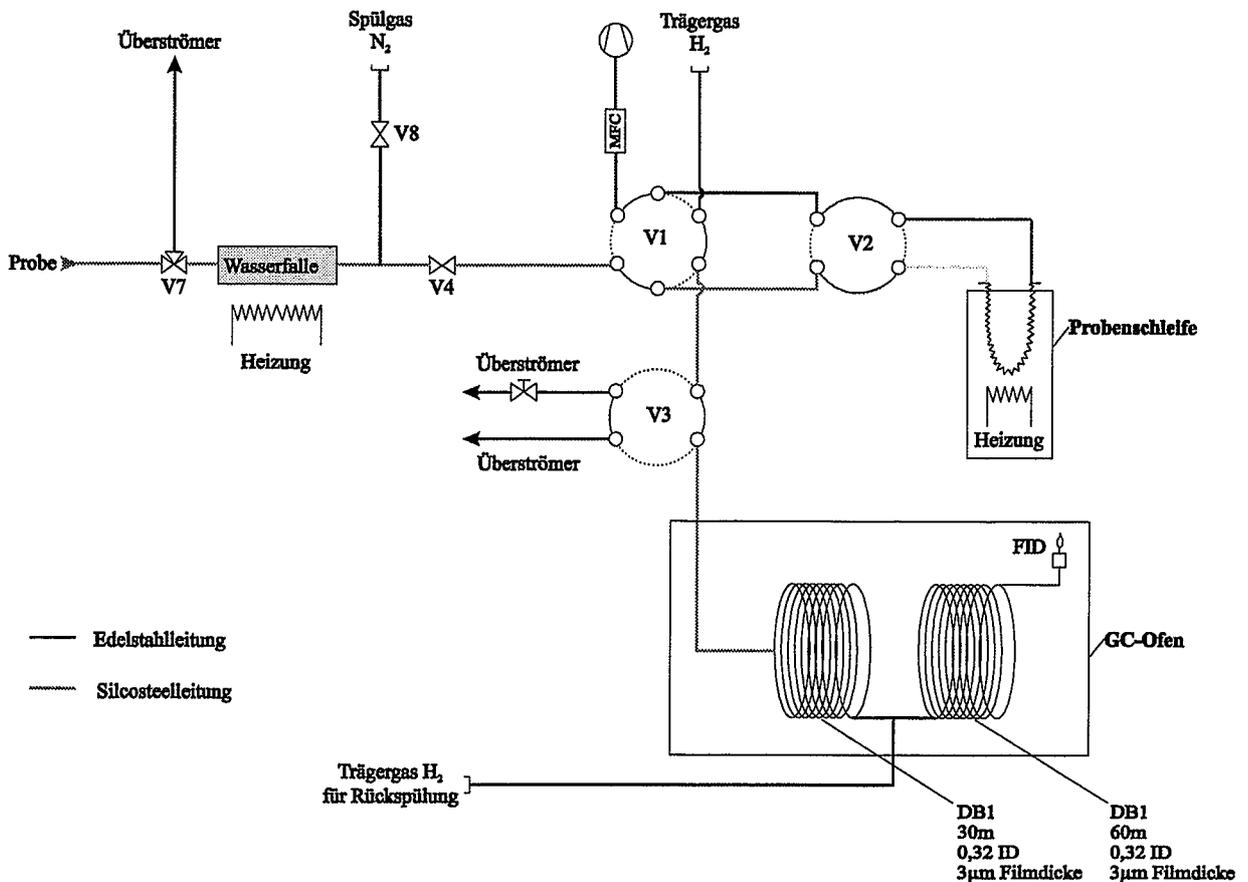


Abbildung 5.1: Schematischer Aufbau des Gaschromatographie-Systems [Schmitz et al., 1997].

Die Signale des FID werden über ein Interface (PE-Nelson 970; Fa. Nelson), das die Analogsignale des Detektors digitalisiert, aufgezeichnet und am Ende jedes Chromatogramms abgespeichert. Die Integration der Peaks erfolgte mit einer kommerziellen Chromatographie-Software. Um die Peakflächen so genau wie möglich zu bestimmen, wurde die Integration nicht automatisch, sondern per Hand durchgeführt.

5.1.2 Identifizierung der Signale

Die Identifizierung der Kohlenwasserstoffe erfolgte über deren spezifische Retentionszeiten. Diese wurden für alle ausgewerteten Substanzen durch Aufgabe der Einzelsubstanzen mit Hilfe einer Diffusionsquelle [Konrad und Volz-Thomas, 2000] oder von Prüfgasmischungen ermittelt. In Abbildung 5.2 ist ein typisches Außenluftchromatogramm dargestellt. Die identifizierten Signale sind numeriert und in Tabelle 5.2 den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zugeordnet.

Die Spalte „Bemerkung“ enthält Angaben über die Qualität der chromatographischen Trennung der einzelnen Substanzen in der Außenluft. „Getrennt“ bedeutet dabei, daß die Substanzen im Chromatogramm einzelne Peaks ergeben, also vollständig getrennt sind. Die Verfälschung der Peakflächen durch Peakschultern wird minimiert, indem dies bei der manuellen Integration in geeigneter Weise berücksichtigt wird. Koeluierten zwei Substanzen miteinander, so wird die Summe aus diesen Komponenten angegeben, falls beide Stoffe bekannt sind (m- und p-Xylol, 1- und i-Buten). Im Fall des Ethens kann der Fehler der Koelution mit CO₂ durch Bestimmung der CO₂-Empfindlichkeit und Differenzbildung zur bekannten Außenluft Konzentration korrigiert werden. In den Fällen, in denen eine Substanz mit einer unbekanntem Substanz koeluiert, können keine Aussagen über das Mischungsverhältnis dieser Komponente gemacht werden (trans-2-Hexen, 2,3,4-Trimethylpentan, 2-Methylheptan, 3-Methylheptan, Styrol). Diese Substanzen werden zur Interpretation der Ergebnisse nicht herangezogen.

Während der Oktober-Kampagne wurde ein Ozon-Scrubber eingesetzt. Dieser besteht aus einem 2 m langen 1/8“ Edelstahlrohr, das auf 80°C geheizt wurde. Tests, die im Anschluß an die Oktober-Kampagne durchgeführt wurden, zeigten, daß einige Alkene durch diesen Scrubber isomerisieren oder abgebaut werden. Auch diese Substanzen wurden zur Interpretation nicht herangezogen. In Kapitel 6 sind die Ergebnisse der Tests beschrieben. Die Peaks von 2,4-Dimethylpentan, m-, p- und o- Ethyltoluol wurden erst im Anschluß an die zweite Kampagne identifiziert. Da die Datensätze der beiden Kampagnen in dieser Arbeit verglichen werden und daher nur gemeinsame Substanzen betrachtet werden dürfen, sind diese Kohlenwasserstoffe in den Ergebnissen ebenfalls nicht enthalten, ihre Konzentrationsverläufe sind aber in Abbildung 13.2 im Anhang dargestellt.

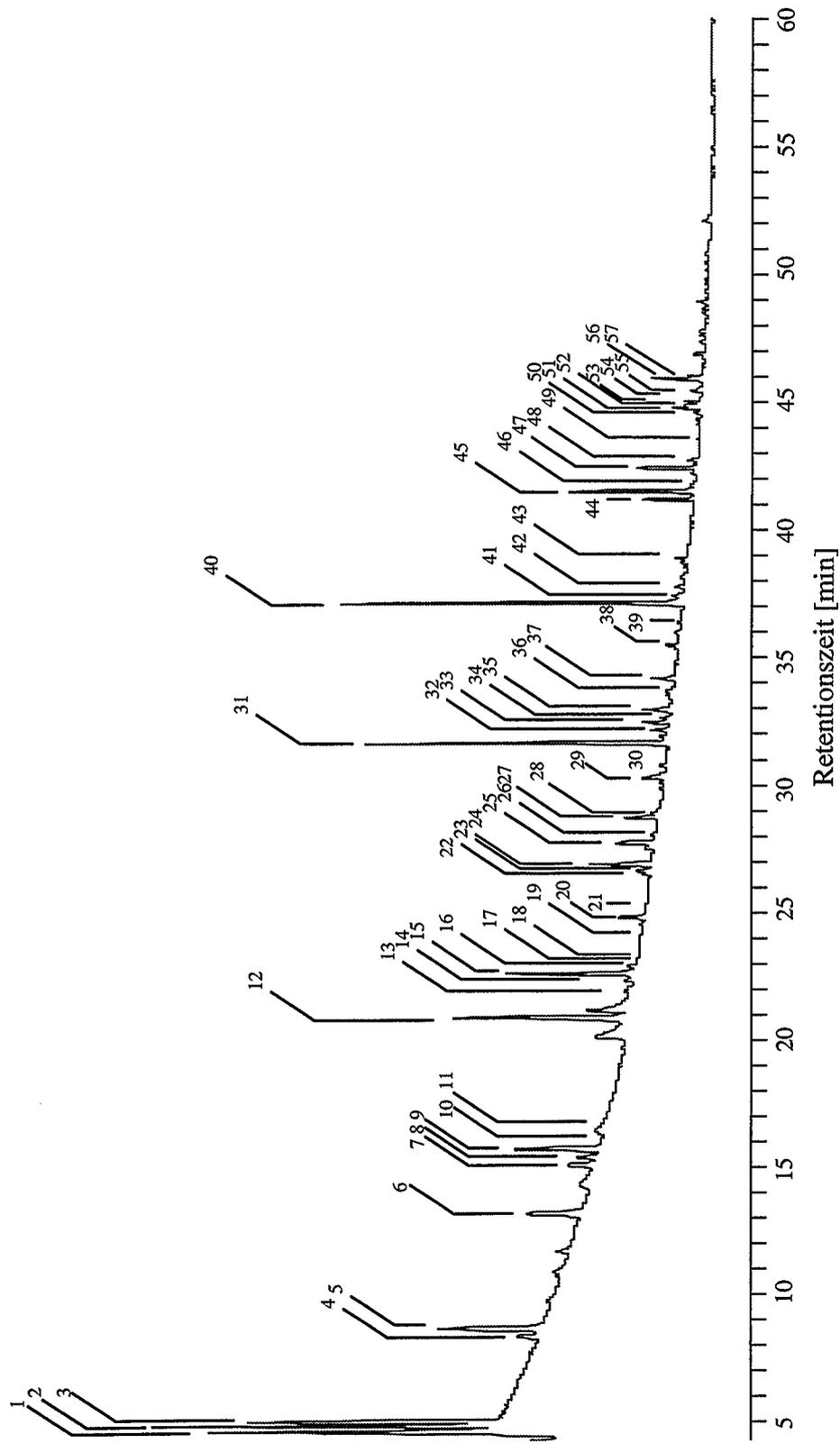


Abbildung 5.2: Chromatogramm einer typischen Außenluftmessung (Augsburg, Stadtsektor). die identifizierten Signale sind numeriert und in Tabelle 4.2 den entsprechenden Kohlenwasserstoffen zugeordnet.

Tabelle 5.2 : Zusammenstellung der mit dem GC-System gemessenen Kohlenwasserstoffe.

Peak- num- mer	Reten- tionszeit [min]	Identifizierte Substanz	Bemerkung
1	4.54	Ethen	koeluiert mit CO ₂
2	4.79	Ethin	getrennt
3	4.97	Ethan	getrennt
4	8.27	Propen	getrennt
5	8.59	n-Propan	getrennt
6	13.09	i-Butan	getrennt
7	15.02	1-Buten, i-Buten	1-Buten und i-Buten werden nicht getrennt
8	15.32	1,3-Butadien	getrennt
9	15.64	n-Butan	Schulter durch unbekannte Substanz
10	16.0	trans-Buten	koeluiert mit unbekannter Substanz
11	17.0	cis-Buten	koeluiert mit unbekannter Substanz
12	20.79	i-Pentan	getrennt
13	21.77	1-Penten	getrennt
14	22.25	2-Methyl-1-buten	isomerisiert im O ₃ -Scrubber
15	22.51	n-Pentan	getrennt
16	22.82	2-Methyl-1,3-butadien	getrennt
17	23.07	<i>trans</i> -2-Penten	getrennt
18	23.51	<i>cis</i> -2-Penten	getrennt
19	23.83	2-Methyl-2-buten	isomerisiert im O ₃ -Scrubber
20	24.71	2,2-Dimethylbutan	nicht basisliniengetreant
21	25.75	Cyclopenten	nicht eindeutig identifiziert
22	26.38	Cyclopentan	nicht basisliniengetreant
23	26.55	2,3-Dimethylbutan	nicht basisliniengetreant
24	26.78	2-Methylpentan	getrennt
25	27.61	3-Methylpentan	Schulter durch unbekannte Substanz
26	27.94	1-Hexen	isomerisiert im O ₃ -Scrubber
27	28.58	n-Hexan	getrennt
28	28.83	<i>trans</i> -2-Hexen	koeluiert mit unbekanntem Substanzen
29	30.13	Methylcyclopentan	nicht basisliniengetreant
30	30.30	2,4-Dimethylpentan	nicht basisliniengetreant
31	31.51	Benzol	getrennt
32	31.99	Cyclohexan	getrennt
33	32.29	2-Methylhexan	nicht basisliniengetreant
34	32.49	2,3-Dimethylpentan	nicht basisliniengetreant
35	32.80	3-Methylhexan	getrennt
36	33.55	i-Oktan	nicht basisliniengetreant
37	34.02	n-Heptan	getrennt
38	35.31	Methylcyclohexan	getrennt
39	36.73	2,3,4-Trimethylpentan	koeluiert mit unbekannter Substanz
40	37.07	Toluol	getrennt
41	37.33	2-Methylheptan	koeluiert mit 4-Methylheptan und unbekanntem Substanzen
42	37.72	3-Methylheptan	koeluiert mit unbekanntem Substanzen

Peaknummer	Retentionszeit [min]	Identifizierte Substanz	Bemerkung
43	38.94	n-Oktan	Schulter durch unbekannte Substanz
44	41.56	Ethylbenzol	getrennt
45	41.97	m/p-Xylol	m- und p-Xylol werden nicht getrennt
46	42.81	Styrol	koeluiert mit unbekannter Substanz
47	43.03	o-Xylol	getrennt
48	43.43	n-Nonan	getrennt
49	44.30	i-Propylbenzol	nicht eindeutig identifiziert
50	44.94	α-Pinen	isomerisiert im O ₃ -Scrubber
51	45.67	n-Propylbenzol	getrennt
52	45.88	m-Ethyltoluol	nicht basisliniengetrennt
53	46.05	p-Ethyltoluol	nicht basisliniengetrennt
54	46.21	1,3,5-Trimethylbenzol	nicht basisliniengetrennt
55	46.73	o-Ethyltoluol	getrennt
56	47.32	1,2,4-Trimethylbenzol	getrennt
57	47.53	n-Dekan	getrennt

Kohlenwasserstoffe mit einem höheren Siedepunkt als n-Dekan werden mit dem GC-System zwar detektiert, aber nicht quantitativ erfaßt, da sie aufgrund ihres hohen Siedepunktes teilweise in der Wasserfalle zurückgehalten werden. Die Verlustraten der C₁₁-C₁₃ – n-Alkane wurden anhand eines Alkanstandards bestimmt, der vom National Institute for Standards and Technology (NIST, USA) für den ersten TFS-Ringversuch (vergl. Kapitel 6.1.1) hergestellt und zertifiziert wurde. In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse dieses Ringversuches für die C₁₁-C₁₃-Kohlenwasserstoffe zusammengestellt. In Kapitel 6.1.1 werden die Ergebnisse dieses Ringversuches für die C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe diskutiert. Die Unsicherheiten wurden bestimmt, indem die Verlustraten unter Berücksichtigung der von NIST angegebenen Unsicherheitsbandbreiten des Standards berechnet wurden.

Tabelle 5.3: Mischungsverhältnis μ der C₁₁-C₁₃-Alkane des von NIST zertifizierten n-Alkanstandards und eigene Messungen. Die Verlustrate ergibt sich aus der Abweichung vom zertifizierten Wert.

Substanz	μ nach NIST [ppb]	μ eigene Messung [ppb]	Verlustrate [%]
Undekan	5.8 ± 0.3	4.2 ± 0.3	28 ± 2
Dodekan	3.6 ± 0.3	1.8 ± 0.2	49 ± 5
Tridekan	4.3 ± 0.3	0.6 ± 0.1	86 ± 18

Anhand einer repräsentativen Auswahl von Außenluftchromatogrammen wurde untersucht, welchen Anteil die identifizierten Peaks an der Gesamtpeakfläche haben. Dabei zeigte sich,

daß (87 ± 4) % der gesamten Peakfläche identifiziert ist. Im Bereich der C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe beträgt der identifizierte Anteil (90 ± 4) %. Unter Berücksichtigung der Verluste durch die Wasserfalle beläuft sich die Summe der Peaks mit einer Retentionszeit größer als die von n-Dekan auf etwa (10 ± 7) % der Peakfläche der C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe.

5.1.3 Quantifizierung der Signale

Die Konzentrationen der Substanzen werden in der atmosphärischen Chemie häufig als Mischungsverhältnisse (μ) in ppmV (parts per million, 10^{-6}), ppbV (10^{-9}) oder pptV (10^{-12}) angegeben. Das V in der Einheit bedeutet dabei, daß ein Volumen Substanz auf ein Volumen Gesamtmenge bezogen wird. Um die Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe in einer Luftprobe mit einem FID zu bestimmen, wird zunächst der Massenresponsefaktor (MRF) des Detektors ermittelt. Dieser wurde mit einer kommerziellen Prüfgasmischung (Firma BOC Gase GmbH) ermittelt, die zehn Komponenten enthält. Dabei wird das Verhältnis der gemessenen Flächeneinheiten zum bekannten Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffes (Empfindlichkeit des FID) gegen das Molekulargewicht aufgetragen. Die lineare Regression unter Einbeziehung des Nullpunktes liefert dann den Massenresponsefaktor. Da keine Abhängigkeit dieses Faktors von Substanzklassen festgestellt wurde, konnte für alle gemessenen Kohlenwasserstoffe derselbe MRF verwendet werden.

Die Mischungsverhältnisse der in der zu analysierenden Luftprobe wurden wie folgt berechnet:

$$\mu_{KWi} = \frac{FE}{MRF \cdot MG_{KWi}} \quad (\text{Gl. 5.1})$$

μ_{KWi}	Mischungsverhältnis des Kohlenwasserstoffes in der Probe
FE	Flächeneinheiten des Peaks
MRF	Massenresponsefaktor $\left[\frac{FE}{\text{ppb} \cdot \text{g/mol}} \right]$
MG_{KWi}	Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes [g/mol]

Anhand unabhängiger Messungen mit einer Diffusionsquelle konnte gezeigt werden, daß die vom Hersteller des Standards angegebenen Konzentrationen der C₃-C₈-Kohlenwasserstoffe zu hoch lagen. Aus diesem Grund wurden die Werte korrigiert [Konrad und Volz-Thomas, 2000]. Die enthaltenen Komponenten und deren Mischungsverhältnisse sind: Ethen = 498.5 ppb;

Ethin = 613.4 ppb; Propen = 472.2; 1-Buten = 472.2 ppb; n-Butan = 451.0 ppb; 1-Hexen = 402.6 ppb; n-Hexan = 399.3 ppb; Benzol = 506.4 ppb; Toluol = 827.0 ppb; n-Oktan = 728.6 ppb. Die Unsicherheit dieser Angaben beträgt 10 %. Da die im Standard enthaltenen Konzentrationen nicht im interessierenden Bereich für Außenluftmessung liegen, wurde der Standard mit synthetischer Luft im Verhältnis 1:100 mit Hilfe von Massendurchflußreglern verdünnt. Die Verwendung eines Standards mit hohen Konzentrationen ist dennoch sinnvoll, da dieser im Allgemeinen über einen längeren Zeitraum stabil bleibt.

5.1.4 Nachweisgrenzen und Fehler

Die Nachweisgrenze einer Komponente ist definiert als die Konzentration, die der dreifachen Streuung des Basislinienrauschens entspricht. Die Unsicherheit der Mischungsverhältnisse ($d\mu$) wird nach der Gaußschen Fehlerfortpflanzung nach folgender Formel berechnet:

$$d\mu_{kwi} = \frac{1}{MG_{kwi}} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{MRF}\right)^2 \cdot (\Delta FE)^2 + \left(-\frac{FE}{(MRF)^2}\right)^2 \cdot (\Delta MRF)^2} \quad (\text{Gl. 5.2})$$

$d\mu_{kwi}$	Unsicherheit des Mischungsverhältnisses
MG_{kwi}	Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffes
FE	Flächeneinheiten des Peaks
ΔFE	Unsicherheit der Flächeneinheiten
MRF	Massenresponsefaktor $\left[\frac{FE}{\text{ppb} \cdot \text{g/mol}}\right]$
ΔMRF	Unsicherheit des Massenresponsefaktors

Die Unsicherheit des Massenresponsefaktors (ΔMRF), die sich aus dem Fehler der Geradenberechnung bei der Bestimmung des MRF ergibt, ist 6 %. Die Unsicherheit der Flächeneinheiten resultiert zum einen aus der Reproduzierbarkeit (1σ) der Messungen, die im Mittel bei 4% liegt. Zum anderen geht hier die Unsicherheit der manuellen Integration der Peaks ein, die abhängig ist von der Größe der Peaks und der Qualität der Trennung. Sie wurde durch mehrmalige Integration von Peaks verschiedener Größen und Bestimmung der Reproduzierbarkeit (1σ) ermittelt. Durch Auftragen der Reproduzierbarkeit gegen die Peakfläche konnte gezeigt werden, daß sich die Unsicherheiten gut durch die Summe von zwei Exponentialfunktionen über den gesamten Konzentrationsbereich approximieren lassen

(Gleichung 5.3). x_0 entspricht dabei der Nachweisgrenze (ca. 70 Flächeneinheiten). Für große Peakflächen ($x \rightarrow \infty$) geht die Unsicherheit gegen 0.04. Für Peakflächen an der Nachweisgrenze wird die Unsicherheit wegen $x \rightarrow x_0$ gleich 100 %.

$$y = y_0 + A_1 e^{-\frac{(x-x_0)}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{(x-x_0)}{t_2}} \quad (\text{Gl. 5.3})$$

$$y_0=0.04$$

$$A_1=0.973$$

$$A_2=0.02105$$

$$x_0=69.92$$

$$t_1=52.7$$

$$t_2=5074.5$$

Tabelle 13.1 im Anhang enthält eine Übersicht der Nachweisgrenzen und mittlerer prozentualer Unsicherheiten der einzelnen Kohlenwasserstoffe. Zusätzlich zu diesen statistischen Unsicherheiten muß ein systematischer Fehler berücksichtigt werden. Dieser setzt sich aus der Unsicherheit, mit der die Konzentrationen im Standard angegeben werden können (10 %) und der Unsicherheit beim Verdünnen des Standards (ca. 3 %) zusammen.

5.1.5 Detektierbarkeit der vom Emissionsberechnungsmodell berechneten Lösemittlemissionen

In Kapitel 10 werden die Ergebnisse der Emissionsberechnung des IER mit den Meßergebnissen des hier eingesetzten GC-Systems verglichen und diskutiert. Wie gezeigt wird, stammen 39 % der vom Emissionsberechnungsmodell berechneten Kohlenwasserstoffemissionen aus Lösemittelgemischen reiner Kohlenwasserstoffe (Kapitel 8.6). Da die Zusammensetzung dieser Gemische nicht bekannt ist, können die Emissionen der einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht spezifiziert angegeben und daher auch nicht direkt mit den Meßergebnissen verglichen werden. Um dennoch einen Vergleich zwischen Modell und Messung durchführen zu können, muß deshalb der mit dem hier eingesetzten GC-System detektierbare Anteil dieser Gemische abgeschätzt werden.

Die Lösemittelgemische Spezial- und Testbenzine, Solvent Naphta sowie Hochsieder sind raffinierte Benzinfraktionen, die gemäß ihrer Siedegrenzen definiert sind. In Tabelle 5.4 sind die Definitionen und Anwendungsbereiche dieser Gemische gemäß ihrer DIN-Vorschriften zusammengestellt. In der Spalte "Vertreter" sind beispielhaft Substanzen bzw.

Substanzgruppen aufgeführt, deren Siedepunkte innerhalb der entsprechenden Grenzen liegen.

Tabelle 5.4: Definition und Anwendungsgebiete der Kohlenwasserstoffgemische, die als Lösungsmittel Verwendung finden. In der Spalte "Vertreter" sind beispielhaft einige Substanzgruppen aufgeführt, deren Siedepunkte innerhalb der Siedegrenzen liegen.

Lösungsmittel	Siedeverlauf [°C]	Anwendung	Vertreter
Spezialbenzine ^a	60-140	Lösemittel, Extraktions- und Reinigungsmittel, verschiedene industrielle Anwendungen	C ₆ -C ₈ -n-Alkane, verzweigte C ₆ -C ₉ -Alkane, C ₆ -C ₈ -Alkene, Benzol, Toluol, m/p-Xylol, Ethylbenzol
Testbenzine ^b	130-220	Löse- und Verdünnungsmittel (z.B. als Terpentinölersatz) hauptsächlich im Baugewerbe (Malerlacke) und als Vorprodukt zur Herstellung von Farben und Lacken	C ₉ -C ₁₂ -n-Alkane, verzweigte C ₉ -C ₁₃ -Alkane, C ₂ -C ₄ -alkylsubstituierte Aromaten, Xylole, Trimethylbenzole
Solvent Naphta ^c	150-195	Rohstoffe für die chemische Industrie, Löse- und Reinigungsmittel	C ₉ -C ₁₁ -n-Alkane, verzweigte C ₁₀ -C ₁₁ -Alkane, C ₂ -C ₄ -alkylsubstituierte Aromaten, Trimethylbenzole
Hochsieder ^d	200-270	Rohstoffe für die chemische Industrie, Löse- und Reinigungsmittel	C ₁₂ -C ₁₅ n-Alkane, verzweigte C ₁₂ -C ₁₆ Alkane

^a DIN 51 631; ^b DIN 51 632; ^c DIN 51 633; ^d DIN 51636.

Da die Elutionsreihenfolge der Kohlenwasserstoffe im Chromatogramm (siehe Abbildung 5.2) ihren Siedepunkten entspricht, ist die ungefähre Retentionszeit auch einer nicht identifizierten Substanz bekannt. Daher kann abgeschätzt werden, welcher Anteil der in den Lösemittelgemischen enthaltenen Kohlenwasserstoffe mit dem verwendeten GC-System erfaßt wurde.

Hinsichtlich der Frage, ob und inwieweit eine Komponente mit dem eingesetzten GC-System gemessen wurde, können die Inhaltsstoffe dieser Gemische in vier Kategorien eingeteilt werden:

Kategorie 1:

Die Kohlenwasserstoffe sind gemessen, identifiziert und in den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen der Messungen enthalten. Hierbei handelt es sich um alle Kohlenwasserstoffe, die eine Retentionszeit von mehr als 26 min besitzen, da deren Siedepunkte über 60°C (untere Siedegrenze der Lösemittelgemische) liegen.

Kategorie 2:

Die Kohlenwasserstoffe sind vom Meßsystem quantitativ erfaßt, jedoch nicht identifiziert und daher auch in den Meßergebnissen nicht enthalten. Hierbei handelt es sich insbesondere um

Isomere der C₆-C₁₀-Alkane und Alkene. Gemäß ihrer Siedepunkte wären diese Verbindungen im Außenluftchromatogramm (Abbildung 5.2) bei einer Retentionszeit von ca. 25 bis 46 min zu erwarten. In diesem Bereich sind 90 % der Gesamtpeakfläche identifiziert.¹

Kategorie 3:

Die Kohlenwasserstoffe sind vom Meßsystem nicht quantitativ erfaßt und daher in den Ergebnissen nicht enthalten. Hierbei handelt es sich um Substanzen, die aufgrund ihres großen Molekulargewichtes teilweise in der dem Gaschromatographen vorgeschalteten Wasserfalle zurückgehalten werden (vergl. Kapitel 5.1.2). Im Außenluftchromatogramm sind diese Verbindungen im Bereich zwischen 47 und 50 min zu erwarten. Die Integration der Peakflächen in diesem Bereich ergibt unter Berücksichtigung der Verluste ein Mischungsverhältnis für die Summe der C₁₁-C₁₃-Verbindungen, das etwa dem von m/p-Xylol und somit etwa 2 –3 % der identifizierten C₂-C₁₀-Kohlenwasserstoffe entspricht.

Kategorie 4:

Die Kohlenwasserstoffe werden aufgrund ihres hohen Molekulargewichtes vom Meßsystem nicht erfaßt. Hierbei handelt es sich insbesondere um Verbindungen, deren Siedepunkt höher als 240°C ist, und die damit in die Gruppe der Hochsieder fallen. Laut Emissionsberechnungsmodell belaufen sich die Hochsieder jedoch lediglich auf weniger als 1 % der Gesamtlösemittelemissionen.

Die oben angestellten Überlegungen machen deutlich, daß ein großer Teil der prognostizierten Lösemittelemissionen experimentell erfaßt werden kann. Um eine untere Grenze für diesen Anteil zu bestimmen, wurden zwei Chromatogramme von Testbenzinen mit vergleichsweise hohen Siedeschnitten (130-220°C) ausgewertet (Tabelle 5.5). Gemäß den Informationen des IER handelt es sich bei diesen Gemischen um häufig verwendete Lösungsmittel. Es wird deutlich, daß selbst ohne Berücksichtigung der Verluste durch die Wasserfalle von diesen Testbenzinen etwa 60 % der Peakflächen detektiert werden können.

¹ Das GC-System besitzt eine nicht quantifizierte Empfindlichkeit auch für oxigenierte Substanzen. Alle Angaben erfaßter, aber nicht identifizierter, reiner Kohlenwasserstoffe stellen somit obere Grenzen dar.

Es ist jedoch zu beachten, daß es sich bei diesen Beispielen um Testbenzine mit vergleichsweise hohen Siedeschnitten handelt. Da ein großer Teil der Inhaltsstoffe unter Kategorie 3 fällt und somit nicht quantitativ erfaßt wird, stellen diese Beispiele einen Extremfall dar. Bei Lösemittelgemischen niedrigerer Siedegrenzen ist der erfaßte Anteil daher größer und wird auf mindestens 80 % der Lösemittelgemische geschätzt (Kategorie 1,2,3). Der Anteil der Lösemittelgemische, der auch tatsächlich in den Meßergebnissen enthalten ist (Kategorie 1), wird auf 50 –70 % (untere und obere Grenze) abgeschätzt.

Tabelle 5.5: Zusammensetzung zweier Testbenzine, nach Anzahl der C-Atome der Inhaltsstoffe geordnet. Die Spalte "experimentell erfaßter Anteil" gibt an, welcher Anteil jeder Substanzgruppe, trotz Verlusten durch die Wasserfalle, vom Meßsystem erfaßt wird (vergl. Kapitel 5.1.2).

C-Zahl (C _x) der Inhaltsstoffe	Experimentell erfaßter Anteil	Proz. Anteil der Inhaltsstoffe	
		Testbenzin I (aromatenhaltig)	Testbenzin II (entaromatisiert)
$x \leq 10$	100 %	17 %	12 %
$10 < x \leq 11$	75 %	30 %	32 %
$11 < x \leq 12$	50 %	38 %	42 %
$12 < x \leq 13$	15 %	15 %	14 %

Die bisherigen Überlegungen zur experimentellen Erfassung der nichtspezifizierten Lösemittelgemische sind in Abbildung 5.3 graphisch zusammengestellt. Die erste Skala stellt den für die Lösemittel relevanten Siedebereich dar, sowie die Siedepunkte der n-Alkane. Die zweite Skala zeigt die Siedebereiche der vom Emissionsberechnungsmodell angegebenen Lösemittelgemische (Tabelle 5.4). Welcher Anteil der Substanzen eines Siedebereiches vom GC-System jeweils detektiert wird, ist auf der dritten Linie eingezeichnet, wobei den verschiedenen Bereichen die oben definierten vier Kategorien zugeordnet wurden. Auf der untersten Skala ist die Lage der beiden untersuchten Testbenzine (Tabelle 5.5) eingezeichnet.

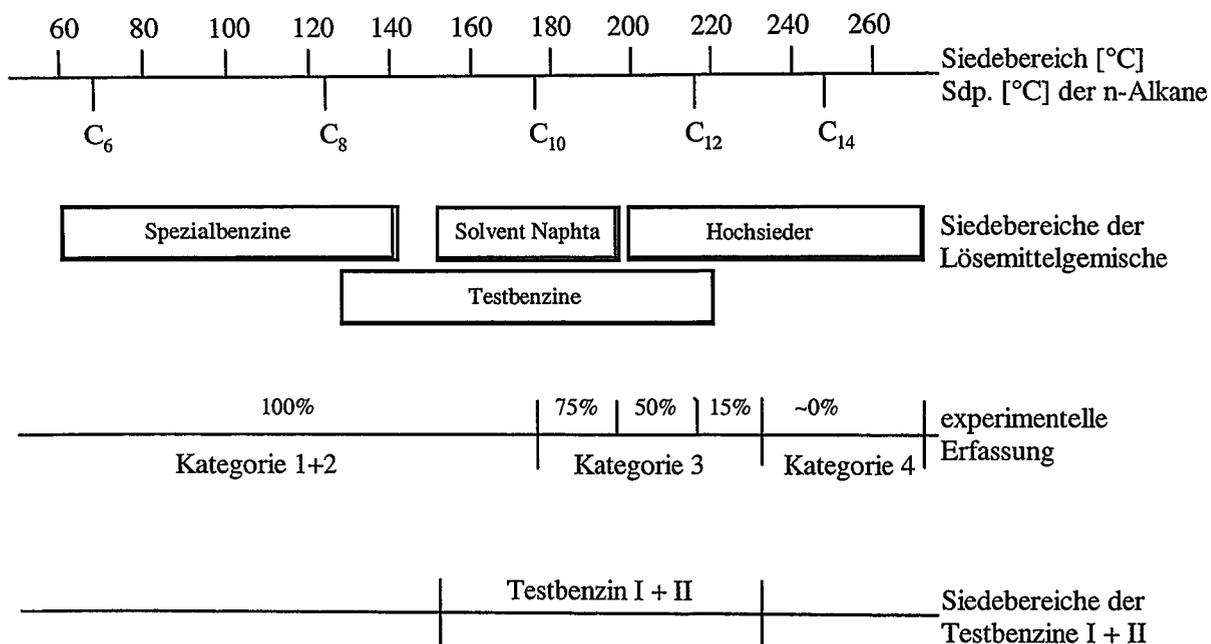


Abbildung 5.3: Graphische Darstellung der Überlegungen zur Einordnung der nichtspezifizierbaren Lösungsmittel in die oben definierten Kategorien 1-4 (Näheres siehe Text).

5.2 Messung von Kohlenmonoxid

Zur Bestimmung der Kohlenmonoxidkonzentrationen wird ein kommerziell erhältlicher CO-Monitor der Firma Thermo Instruments (Modell TE 48S) verwendet. Das Meßprinzip beruht auf der Absorption von CO im infraroten Spektralbereich ($\lambda=4670$ nm). Hierbei wird die zu analysierende Luftprobe durch eine White-Zelle gesogen, in der eine optische Weglänge von ca. 30 m erreicht wird. Da in dem betrachteten Spektralbereich auch CO₂ und vor allem Wasserdampf absorbieren, treten bei der Messung von CO erhebliche Querempfindlichkeiten gegenüber diesen beiden Substanzen auf. Aus diesem Grund wird die Gasfilter-Korrelationstechnik (GFS) angewendet, bei der wechselweise das Meßgas analysiert und ein Referenzsignal mit reinem CO aufgenommen wird. Dieses CO befindet sich in einer der beiden Kammern einer kreisförmigen, symmetrisch unterteilten Küvette, deren andere Kammer Stickstoff enthält. Die Küvette ist im Strahlengang zwischen der IR-Quelle und der White-Zelle angebracht und rotiert mit einer Frequenz von 50 Hz. Wird der Lichtstrahl durch die mit CO gefüllte Kammer abgedeckt, erhält man das Referenzsignal. Befindet sich die mit Stickstoff gefüllte Kammer vor der Lichtquelle, erhält man das Probensignal. In beiden Fällen führt die Absorption von CO₂ und Wasserdampf zu einer zusätzlichen Abschwächung des Lichtstrahles. Das in der zu analysierenden Luft enthaltene CO verändert jedoch nur die

Intensität des Probensignals, nicht die des Referenzsignals, da hier die Absorption des in der Küvette enthaltenen CO überwiegt. Durch Korrelation der beiden Signale und Kenntnis des Nullsignals kann so zwischen CO und anderen in diesem Bereich absorbierenden Molekülen differenziert werden.

Trotz der GFS-Technik hat das Gerät noch merkliche negative Restinterferenzen mit Wasserdampf, die im Bereich von 200 ppbV liegen können [Dickerson und Delany, 1988]. Aus diesem Grund wurde die Luft vor Eintritt in die White-Zelle zur Trocknung über eine Nafion-Patrone geleitet. Das CO-Meßgerät wurde mit einem im FZJ entwickelten Resonanz-Fluoreszenz-Detektor [Gerbig et al., 1996] interkalibriert. Im Rahmen der Fehlergrenzen ergaben beide Verfahren die gleichen Konzentrationen und wiesen ein lineares Verhalten über mehr als zwei Größenordnungen auf [Schmitz et al., 1997]. Desweiteren wurde zwischen diesen beiden Geräten ein Außenluftvergleich durchgeführt, der innerhalb der Meßunsicherheiten eine sehr Übereinstimmung ergab (vergl. Kapitel 6.1.2).

Das Analysegerät wurde während der Kampagnen jeden Abend um 22 Uhr kalibriert. Hierbei wurde durch Messen eines Prüfgases die Empfindlichkeit bestimmt sowie eine Nullpunktmessung durchgeführt. Bei der Prüfgasmischung handelt es sich um ein selbst erstelltes Gemisch mit einem CO-Mischungsverhältnis von 666 ppbV. Dieses Gemisch wurde vor und nach jeder Kampagne mit einem Resonanzfluoreszenzdetektor mit den im ICG-2 vorhandenen Standards verglichen [priv. Mitteilung, Schmitgen, FZJ, 1998]; die Unsicherheit war hierbei < 1%.

Der Nullpunkt des Gerätes unterliegt einer ständigen Drift. Durch häufige Bestimmung des Nullpunktes kann dieser jedoch korrigiert werden. Aus diesem Grund wurde einmal pro Stunde eine Nullpunktsbestimmung durchgeführt. Hierzu wurde Außenluft gemessen, die über die im mobilen Meßlabor vorhandene Außenluftreinigungsanlage aufbereitet und zusätzlich mit Hopcalit (Mischoxid aus MnO_2 und CuO) nachgereinigt wurde. Vergleichende Messungen mit synthetischer Luft zeigten keinen Unterschied zu der so aufbereiteten Luft.

Die statistische Unsicherheit setzt sich zusammen aus der Reproduzierbarkeit der Kalibrationsmessungen, der Unsicherheit des Kalibrationsfaktors, dem Rauschen des Nullpunktes sowie dessen „Restdrift“ und beläuft sich auf etwa 10 ppb. Aus der Unsicherheit der Konzentrationsbestimmung des Standards ergibt sich zusätzlich ein systematischer Fehler von 1%. Die Nachweisgrenze des Gerätes ist für 10 min-Mittelwerte laut Herstellerangabe 40 ppb. Aufgrund der zusätzlichen Korrektur der Nullpunktsdrift lag die Nachweisgrenze im Mittel bei 15 ppb.

5.3 Messung von Stickoxiden

NO-Analytik

Die Analysenmethode zur Bestimmung der Stickoxidkonzentrationen beruht auf der bei der Reaktion von O₃ mit NO auftretenden Chemilumineszenz von gebildeten angeregten NO₂ Molekülen.



Das emittierte Licht wird mit Chemilumineszenzdetektoren (CLD, ECO-Physics CLD 770 Al ppt) gemessen, die mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich arbeiten. Die Luftprobe wird über eine Kapillare in die Reaktionskammer geleitet und mit Ozon versetzt, das in einem separaten Generator erzeugt wurde. Das in der Probe enthaltene NO reagiert dann gemäß Gleichung 5.1 und 5.2. Die Intensität des von NO₂* emittierten Lichtes ist dabei proportional zum Mischungsverhältnis des mit O₃ umgesetzten NO [Kley und McFarland, 1980]. Das emittierte Licht wird mit Hilfe eines Photomultipliers in elektrische Impulse umgewandelt, die gezählt und unter Verwendung von Kalibrationsfaktoren in Konzentrationen umgerechnet werden. Bei [Drummond et al., 1985] und [Volz und Drummond, 1985] ist die Chemilumineszenzmethode zur Bestimmung von Stickoxiden näher beschrieben.

NO_x-Analytik

Zur Messung von NO_x, d.h. von NO + NO₂, wird die Probeluft, bevor sie in die Reaktionskammer gelangt, über ein Dreiwegeventil in einen Photolysekonverter (PLC, ECO-Physics 760) geleitet, in dem das enthaltene NO₂ photolysiert wird:



Das dabei gebildete NO wird dann wie oben beschrieben detektiert und entspricht in diesem Fall dem in der Probe enthaltenen NO_x. Aus der Differenz der gemessenen NO_x und NO-Konzentrationen wird die Konzentration des NO₂ berechnet.

NO_y-Analytik

Die Messung von NO_y, d.h. der Summe aller oxidierten Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe > 1, wird analog der Messung von NO₂ durchgeführt, nur daß die Probeluft anstatt durch einen Photolysekonverter über eine 300°C heiße Goldoberfläche geleitet wird [Fahey *et al.*, 1985]. Der Goldkonverter befindet sich direkt am Ansaugpunkt der Ansaugleitung in 10 m Höhe. Das in der Probeluft enthaltene NO_y wird durch diesen Konverter katalytisch zu NO reduziert und als solches detektiert. Zur Reduktion muß zusätzlich H₂ vorhanden sein.

Die Kalibration der Stickoxidanalytik wurde ebenso wie die der CO- und O₃-Analytik automatisch über eine am FZJ entwickelte Steuersoftware durchgeführt [Pätz, priv. Mitteilung, FZJ, 1998]. Sie erfolgte jeden Abend um 22 Uhr und besteht aus drei Schritten:

- Bestimmung der Nullpunkte der Geräte
- Ermittlung der Kalibrationsfaktoren mit einem Standard
- Überprüfung der Konversionseffizienz der beiden Goldkonverter und des Photolysekonverters.

Die Nullpunkte werden mit Außenluft bestimmt, die mit der im mobilen Meßlabor installierten Aufbereitungsanlage gereinigt wurde.

Die Überprüfung der Geräteempfindlichkeit erfolgt durch Zugabe eines NO-Standards, der mit Hilfe von thermischen Massenflußreglern auf eine bekannte Konzentration verdünnt wurde. Der verdünnte Standard wurde am Ansaugpunkt zugegeben, um auch eventuelle Verluste in der Ansaugleitung zu identifizieren.

Die Konversionseffizienzen des Photolysekonverters und der Goldkonverter wurden mit NO₂ bestimmt, das über Gasphasentitration mit dem NO-Standard erzeugt wurde. Hierzu wurde das NO-Kalibriergas mit O₃ gemischt, das mit Hilfe einer HG-Lampe ($\lambda=185\text{nm}$) aus O₂ erzeugt wurde. Die Konversionseffizienz des Photolysekonverters hängt von der in der Außenluft herrschenden O₃ und NO₂-Konzentration ab. Dies wurde mit Hilfe eines Modells berücksichtigt. Eine detaillierte Beschreibung der eingesetzten Stickoxidanalytik ist in [Pätz *et al.*, 2000] zu finden.

In Tabelle 5.6 sind die mittleren Unsicherheiten und die Nachweisgrenzen der einzelnen Geräte zusammengestellt. Die Angabe der Unsicherheit setzt sich zusammen aus der

Reproduzierbarkeit (1σ) der Kalibrationsmessung und der Unsicherheit, die sich aus dem NO-Kalibriergas ergibt (5 %). Die Nachweisgrenze (2σ) bezieht sich auf ein Intervall von 10 min.

Tabelle 5.6: Mittlere statistische Unsicherheiten und Nachweisgrenzen der Stickoxidmessungen.

Komponente	Unsicherheit	Nachweisgrenze 2σ [ppt]
NO	7%	20
NO ₂	9%	40
NO _x	10 %	35
NO _y	8%	200

5.4 Messung von Ozon

Die Mischungsverhältnisse von Ozon werden mit einem Gerät der Firma Thermo Instruments (Modell TE 49) bestimmt, das eine Zeitauflösung im Sekunden- bis Minutenbereich besitzt. Die Analysenmethode beruht auf einem absorptionspektroskopischen Nachweis der Ozonmoleküle im Ultraviolett-Bereich bei einer Wellenlänge von 253.7 nm.

Der Ozonanalysator wurde vor und nach beiden Kampagnen im Labor mit einer Prüfgasmischung kalibriert. Da man das Langzeitverhalten des Gerätes sehr gut kennt, ist es nicht nötig, die Empfindlichkeit des Gerätes während der Kampagnen zu überprüfen. Die Nachweisgrenze des Gerätes liegt bei 2 ppb, die Meßunsicherheit bei 10 %.

5.5 Meteorologische Parameter

Windrichtung und Windgeschwindigkeit

Die Windgeschwindigkeit wurde mit einem Schalenkreuzanemometer bestimmt. Dieses besteht aus vier kreuzförmig angeordneten waagrechten Armen, die am Ende Halbkugelschalen mit vertikaler Öffnungsfläche tragen. Die Schalen werden mit der konkaven Seite vom Wind weg bewegt. Die Messung der Umdrehungsgeschwindigkeit gibt ein Maß für die Windgeschwindigkeit. Die Messung der Windrichtung erfolgte mit einer

Windfahne. Die Ansprechschwelle beider Geräte liegt bei einer Windgeschwindigkeit von 0.3 m/s.

Photolysefrequenz von NO₂

Die Photolysefrequenz von NO₂ (J_{NO_2}) ist ein Maß für die in einer Sekunde aufgrund der Sonneneinstrahlung photodissoziativ zerfallenden NO₂-Moleküle und ist damit auch ein Maß für die vorhandene solare Strahlung. Zur Interpretation luftchemischer Zusammenhänge ist J_{NO_2} eine wichtige Größe, da sie die Berechnung der NO₂-Konzentration unter Voraussetzung des photostationären Gleichgewichtes von NO, NO₂ und O₃ am Tage [Leighton, 1961] erlaubt.

Zur Messung werden zwei 2π -Radiometer (Meteorologie Consult, Glashütten) benutzt, die das gesamte über alle Raumwinkel einfallende Licht (aktinischer Fluß) bestimmen. Dabei wird sowohl das direkt von oben einfallende, als auch das von unten reflektierte Licht gemessen. Eine ausführlicher Beschreibung findet sich in [Volz-Thomas et al., 1996].

Die Photolysefrequenz von NO₂ wird dann gemäß folgender Gleichung berechnet:

$$J_{\text{NO}_2} = \int_{\lambda} q(\lambda) \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (\text{Gl. 5.4})$$

J_{NO_2}	Photolysefrequenz in s ⁻¹
$q(\lambda)$	Quantenausbeute
$\sigma(\lambda)$	Absorptionsquerschnitt von NO ₂
$F(\lambda)$	aktinischer Fluß

Die Kalibration erfolgte jeweils vor Beginn der Meßphasen mit einem chemischen Aktinometer, das die quantitative Photodissoziation des NO₂ unter Sonneneinstrahlung absolut mißt.

Temperatur und relative Feuchte

Die Außentemperatur sowie die relative Feuchte werden mit einem Psychrometer (Typ Psychrogeber, Fa Thies Klima, Göttingen) gemessen. Dieses besteht aus zwei Widerstandsdrahten aus Platin (Pt100), die bei gleichbleibender elektrischer Spannung in Abhängigkeit von der Temperatur ihren elektrischen Widerstand ändern. Einer der Widerstände wird über einen Docht ständig mit destilliertem Wasser befeuchtet. Da beim Verdunsten des Wassers der Umgebung Wärme entzogen wird, ist die so bestimmte Temperatur (Feuchtetemperatur) niedriger als die gleichzeitig mit dem nicht befeuchteten Meßfühler gemessene Umgebungstemperatur (Trockentemperatur). Aus der Differenz kann die Luftfeuchte berechnet werden [Möller, 1973].

In Tabelle 5.7 findet sich eine Übersicht über die Genauigkeiten der meteorologischen Meßgrößen.

Tabelle 5.7: Unsicherheit der meteorologischen Parameter.

Parameter	Unsicherheit
Windrichtung	2°
Windgeschwindigkeit	0.3 m/s
Photolysefrequenz	5 %
Temperatur	3 %
Luftfeuchte	0.2 %

6 Vergleichsmessungen zur Sicherung der Datenqualität

6.1 Vergleichsmessungen innerhalb des EVA-Projektes

Für einige Untersuchungen war es notwendig, neben den eigenen Messungen auch die Ergebnisse anderer Meßstationen heranzuziehen. Für diese Diskussion ist es erforderlich, die Präzision und die Richtigkeit der verwendeten Analysemethoden zu kennen und die Vergleichbarkeit der Systeme zu gewährleisten. Da von den einzelnen Gruppen zum Teil unterschiedliche Methoden verwendet wurden, deren Kalibrationen in den einzelnen Laboratorien auf unterschiedliche Standards zurückgehen, kann dies nur durch Vergleichsmessungen derselben Probe mit den verschiedenen Meßsystemen erfolgen (Ringversuche). Im Vergleich zu Labormessungen bringen Messungen von Außenluft zusätzliche Fehlerquellen (z. B. Querempfindlichkeit durch Überlagerung mit unbekanntem Substanzen, Anstieg der Unsicherheiten durch Konzentrationen in der Nähe der Nachweisgrenze, Verluste durch die Ansaugleitung) mit sich. Daher müssen diese Vergleiche auch mit Außenluft durchgeführt werden (Immissionsvergleichsmessungen).

Im Rahmen des EVA-Experimentes wurden vor und nach den Kampagnen Immissionsvergleichsmessungen durchgeführt, die vom IFU (Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen) organisiert und ausgewertet wurden. Für die Kohlenwasserstoffe wurden zusätzlich im Vorfeld der ersten Kampagne drei Ringversuche durchgeführt. Im folgenden werden die Ergebnisse dieser Vergleichsmessungen vorgestellt. Hierbei werden neben den eigenen Messungen nur jene gezeigt, die für die Interpretation der in der vorliegenden Arbeit erzielten Ergebnisse verwendet werden. Im Fall der Kohlenwasserstoffe wurden die Ergebnisse der online-Messungen der Station Radegundis (IFU) herangezogen, sowie diejenigen der Kanisterproben, die im Flugzeug des IFU und an der Station Stätzling während der Intensivintervalle gezogen wurden. Außerdem wurden die Stickoxid- und Ozonmessungen der Station Radegundis, sowie die CO-Messungen der Flugzeuge verwendet.

Die Datenqualitätsziele (DQZ), die von den Teilnehmern erfüllt werden mußten, wurden von der Qualitätssicherungsabteilung festgelegt. In Tabelle 6.1 sind diese für Kohlenmonoxid und Stickoxide und in Tabelle 6.2 für die Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Datenqualitätsziele der Interkalibrationsmaßnahmen für Kohlenmonoxid, Ozon und Stickoxide.

Substanz	Genauigkeit	Vergleichbarkeit
CO	10 % oder 30 ppb	5 % oder 20 ppb
O ₃	10 % oder 2 ppb	5 % oder 2 ppb
NO	10 % oder 1 ppb	5 % oder 1 ppb
NO ₂	15 % oder 1.5 ppb	10 % oder 2 ppb
NO _x	15 % oder 1.5 ppb	20 % oder 2 ppb
NO _y	25 % oder 2.5 ppb	20 % oder 2 ppb

Tabelle 6.2: Datenqualitätsziele der Interkalibrationsmaßnahmen für die Kohlenwasserstoffe.

Substanzklasse	Genauigkeit	Vergleichbarkeit
	Mischungsverhältnis ≥ 0.1 ppb	
Alkane	10%	5%
Alkene	20%	20%
Alkine	20%	5%
Aromaten	15%	10%
	Mischungsverhältnis < 0.1 ppb	
Alle Substanzen	50%	
	Mischungsverhältnis < 0.01 ppb	
Alle Substanzen	100%	

6.1.1 Ringversuche der Kohlenwasserstoffe

Ziel der Ringversuche ist es, die Qualität der von den Teilnehmern verwendeten Meßsysteme und Kalibrationsmaßnahmen zu überprüfen. Hierzu wurden im Vorfeld der Kampagnen Prüfgasflaschen verschickt, die von den Teilnehmern unter Verwendung der eigenen Standards analysiert werden sollten. Die ersten zwei Ringversuche wurden vor der ersten Kampagne durchgeführt, wobei Kohlenwasserstoffgemische, die durch gravimetrische Einwaage der Komponenten in synthetischer Luft hergestellt wurden, an alle Teilnehmer verschickt wurden. Der erste Ringversuch bestand in der Messung einer vom National

Institute for Standards and Technology (NIST, USA) hergestellten und zertifizierten Gasmischung, die C₂-C₁₆-Alkane im Konzentrationsbereich 4-11 ppb enthielt. Im zweiten Ringversuch wurde ein Gemisch von C₂-C₉-Kohlenwasserstoffen im Konzentrationsbereich von 3-48 ppb, das vom National Physical Laboratory (NPL, England) hergestellt wurde, analysiert. Der dritte Ringversuch wurde während der ersten Kampagne durchgeführt und bestand aus der Analyse von komprimierter Außenluft (hergestellt vom IFU) mit Konzentrationen unter 1 ppb. Bei dem letzten Vergleich ergab sich das Problem, daß die zu analysierende Luft mit halogenierten, vermutlich aus dem Kompressor stammenden Kohlenwasserstoffen kontaminiert, war. Da dies bei einigen Gaschromatographie-Systemen die Messung beeinträchtigte, wurde dieser Ringversuch zur Bewertung der Ergebnisse nicht herangezogen. Das online-GC-System des IFU (Station Radegundis) nahm am ersten Ringversuch nicht teil.

In Abbildung 6.1 sind die Ergebnisse des ersten Ringversuches als prozentuale Abweichungen der beiden GC-Systeme (IFU-Kanister und ICG-2) von den zertifizierten Werten gezeigt. Die Darstellung beschränkt sich auf die C₂-C₁₀-Alkane, da die höhermolekularen Verbindungen nicht quantitativ gemessen werden können. .

Es fällt auf, daß die Messungen des ICG-2 systematisch etwa 10 % höher liegen. Der Grund hierfür ist ein zu niedriger Responsefaktor. Eine unabhängige Überprüfung des verwendeten Standards mit einer Diffusionsquelle [Konrad und Volz-Thomas, 2000] zeigte, daß die Konzentrationsangaben des Herstellers zu hoch lagen. Wie in Kapitel 5.1.3 bereits beschrieben, wurde der Standard daher nachkalibriert. Dies führte zu einer Erhöhung des Responsefaktors des verwendeten GC-Systems um 12 %. Unter Berücksichtigung dessen wurden im ersten Ringversuch für alle Substanzen die Datenqualitätsziele erreicht. Für die Auswertung der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden die korrigierten Werte verwendet.

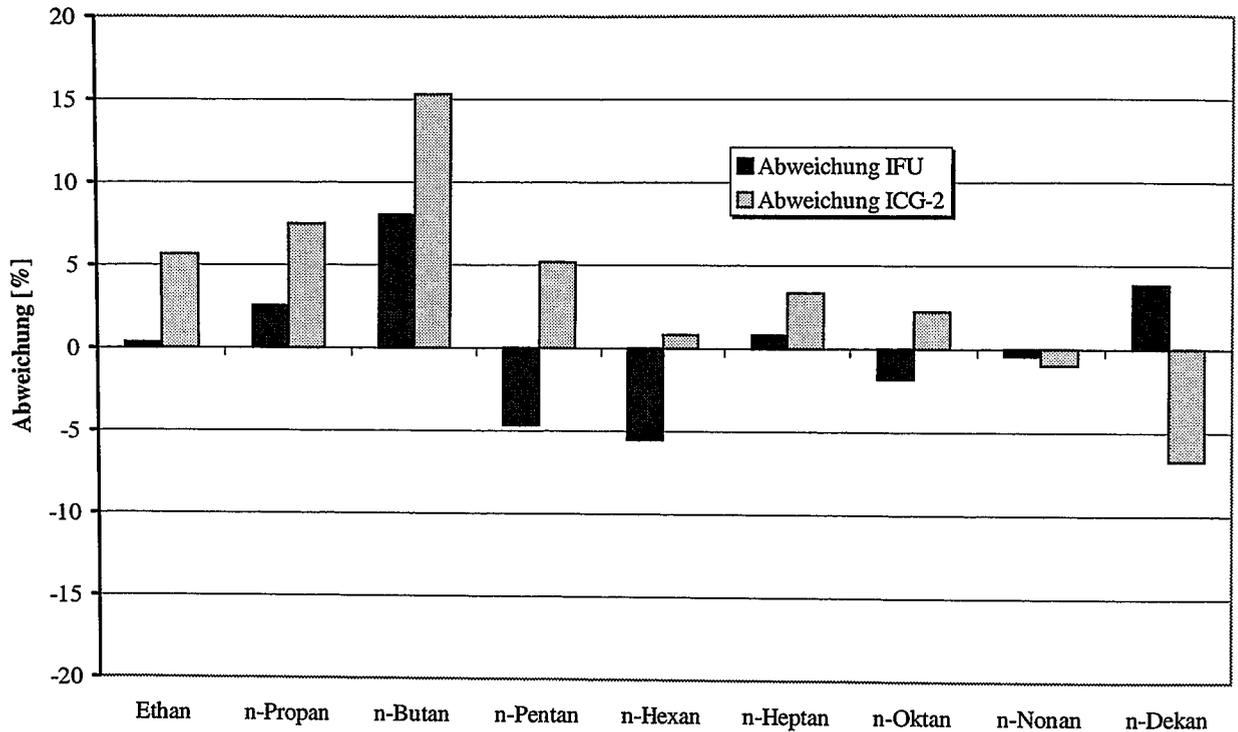


Abbildung 6.1: Ergebnisse des ersten Kohlenwasserstoff-Ringversuches. Dargestellt sind die prozentualen Abweichungen von den zertifizierten Werten. Eine negative Abweichung bedeutet, daß der Wert vom Teilnehmer unterschätzt wurde.

In Abbildung 6.2 sind die Ergebnisse des zweiten Ringversuches dargestellt. Die mit „*“ gekennzeichneten Kohlenwasserstoffe sind laut Angaben von NPL teilweise instabil, so daß Minderbefunde möglich sind. Die Datenqualitätsziele hinsichtlich der Vergleichbarkeit (nicht dargestellt) wurden von allen teilnehmenden Gruppen erreicht. Hinsichtlich der Genauigkeit erreichte für Ethin keiner der Teilnehmer das Datenqualitätsziel (20 %). Der Grund hierfür ist in einem im Unterschied zu den anderen Kohlenwasserstoffen unterschiedlichen Ansprechverhalten (Responsefaktor) einiger FID zu sehen. Zur Lösung dieses Problems vergab die Qualitätssicherungsabteilung Korrekturfaktoren an die Teilnehmer, mit denen die Ethinmeßwerte versehen wurden².

Der Grund für die systematische Überschätzung aller Substanzen bei den Messungen des ICG-2 wurde bereits beim ersten Ringversuch erläutert. Unter Berücksichtigung dessen wird vom ICG-2 nur für 1,3,5-Trimethylbenzol das Datenqualitätsziel nicht erreicht. Die Abweichung von 26 % (DQZ= 15 %) kann zumindest teilweise durch die von NIST

² Von der Qualitätssicherungsabteilung wurde beschlossen, daß nur die Ethinmessungen des IFU korrigiert werden mußten.

gefundene Instabilität dieser Substanz in der Gasflasche erklärt werden. Die Substanzen Ethen, 1,3-Butadien, Isopren, trans-Penten sowie o-Xylol werden vom online-GC-System des IFU unterschätzt. Ein möglicher Grund für die Unterschätzung dieser reaktiven Verbindungen ist, daß diese durch das verwendete Trockenmittel (NaOH und $Mg(ClO_4)_2$ bei 30 °C) teilweise zerstört werden.

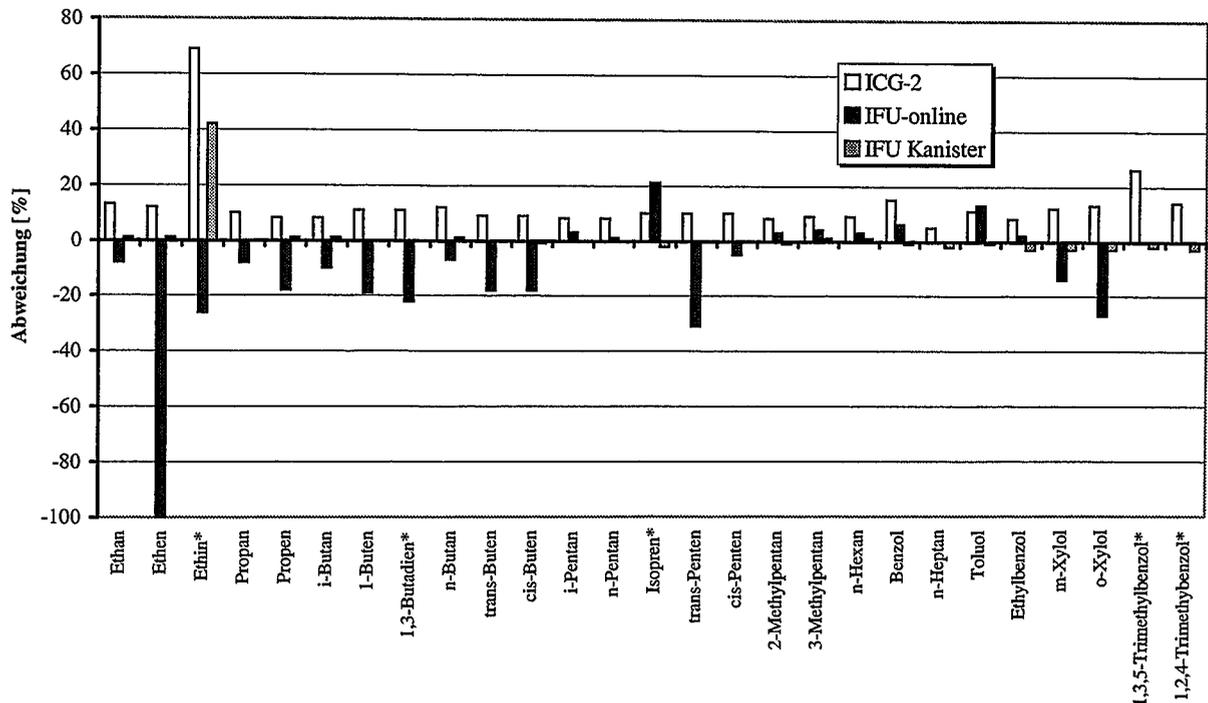


Abbildung 6.2: Ergebnisse des zweiten Kohlenwasserstoff-Ringversuches. Dargestellt sind die prozentualen Abweichungen von den zertifizierten Werten. Eine negative Abweichung bedeutet, daß der Wert vom Teilnehmer unterschätzt wurde.

6.1.2 Außenluftvergleiche

Im Rahmen des EVA-Experimentes fanden insgesamt drei Außenluftvergleiche statt. Der erste wurde im Anschluß an die erste Meßkampagne (31.3.98) durchgeführt, der zweite vor der zweiten Meßkampagne (30.9.-1.10.98) und der dritte im Anschluß an die zweite Meßkampagne (3.11.-4.11.98) Diese Messungen fanden an der Meßstation des ICG-2 in Stätzing statt. Die Meßwagen der teilnehmenden Gruppen befanden sich in einem Umkreis von weniger als 50 m. Der Meßort wird bei Südwestwind von der etwa 3 km weit entfernten Stadt frei angeströmt. Die Genauigkeit sowie die Vergleichbarkeit dieser Messungen läßt sich nicht ermitteln, da genaue Bezugspunkte für die einzelnen Messungen nicht bekannt sind bzw. eine Außenluftmessung nicht wiederholbar ist. Die Qualitätssicherungsabteilung hat zur

Bestimmung der Vergleichbarkeit der Außenluftvergleiche ein Verfahren gewählt, bei dem Mittelwert für geeignete Zeitabschnitte gebildet werden. Die Differenz der Einzelanalysen zum Mittelwert ist ein Maß für die Abweichung.

Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffmessungen besitzen eine Zeitauflösung von 60 (IFU) bzw. 70 min (ICG-2). Die Anreicherung der Systeme ist damit nicht synchron. Bei der Bildung der Mittelwerte wurden Unterschiede der Anreicherungsintervalle von 20 min toleriert. Da bei Luftmassen, die nicht aus dem Stadtsektor stammen und bei geringen Windgeschwindigkeiten wegen der Emissionen des nahen Siedlungsgebietes mit räumlichen und zeitlichen Inhomogenitäten der Luftzusammensetzung zu rechnen ist, sind allein aus diesem Grund Unterschiede in den Meßergebnissen zu erwarten. Weiterhin muß berücksichtigt werden, daß die verschiedenen GC-Systeme unterschiedliche Anreicherungsintervalle haben. Während die online-GC-Systeme eine Anreicherungszeit von 10 min (ICG-2) und 20 min (IFU) besitzen, dauert das Sammeln einer Luftprobe für die Kanistermessungen lediglich etwa 2 min. Je kürzer die Anreicherungszeit ist, desto ausgeprägter äußern sich Variabilitäten der Außenluftkonzentrationen auf kleiner Zeitskala in den Meßergebnissen. Aus diesen Gründen wird hier eine Abweichung von weniger als 2 mal DQZ als Übereinstimmung gewertet.

In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der drei Außenluftvergleiche zusammengestellt. Es wurde jeweils die Abweichung vom Mittelwert über alle Einzelanalysen (Vergleichbarkeit) berechnet. Die grau unterlegten Zellen zeigen Abweichungen von mehr als 2 mal DQZ an.

Tabelle 6.3: Ergebnisse der drei Außenluftvergleiche für Kohlenwasserstoffmessungen. Es ist jeweils der Mittelwert (MW) von Messungen eines geeigneten Zeitintervalls der drei Meßsysteme (ICG-2 online-GC, IFU-Kanistermessungen, und IFU online-GC) angegeben, sowie die relative Abweichung jedes Meßsystems vom Mittelwert (Vergleichbarkeit) angegeben. Die grau unterlegten Zellen zeigen Abweichungen von mehr als 2 mal DQZ an.

Substanz	31.3.1998				30.9.-1.10.1998				3.11.-4.11.1998			
	MW [ppb]	ICG-2 [%]	IFU Kanis. [%]	IFU online [%]	MW [ppb]	ICG-2 [%]	IFU Kanis. [%]	IFU online [%]	MW [ppb]	ICG-2 [%]	IFU Kanis. [%]	IFU online [%]
Ethin	2.83	5	-14	9	1.37	5	14	-19	0.99	-7	7	-5
Ethen	1.80	-2	9	-7	1.49	11	3	-14	0.83	7	7	-8
Ethan	2.37	-6	-4	11	1.64	-5	4	1	1.98	-6	-2	3
Propen	0.37	39	25	-63	0.34	-1	16	-15	0.12	21	27	-48
Propan	1.3	-6	1	5	1.63	-15	18	-3	0.79	2	-8	7
1,3-Butadien	0.05	46	-21	-5	0.04	-3	-8	-14	0.03	-4	34	-33
Butene	--	--	--	--	0.19	2	24	-25	0.23	-7	27	-26
2-Methylpropan	0.96	4	-7	3	0.33	-10	16	-6	0.26	0	-2	2
n-Butan	1.22	1	-7	6	0.54	-6	11	-5	0.46	1	-2	2
Isopren	0.02	56	-1	-36	0.03	26	-77	-24	0.01	13	0	-13
1-Penten	0.02	-9	-43	50	0.02	-30	39	-9	0.02	-41	14	-26
trans-2-Penten	0.27	33	23	-42	0.02	24	-7	-42	0.01	-7	49	-42
cis-2-Penten	0.16	28	27	-48	0.01	-5	-57	-4	0.01	1	0	-1
2-Methylbutan	1.47	-2	1	1	0.80	-6	20	-14	0.39	1	-4	3
n-Pentan	0.78	-18	-1	19	0.46	2	22	-24	0.19	0	0	0
Benzol	0.73	<1	-4	3	0.43	9	-1	-8	0.28	-3	6	-6
Methylcyclopentan	--	--	--	--	--	--	--	--	0.04	-13	-9	12
Cyclohexan	0.11	1	--	-1	0.06	1	27	-28	0.04	-7	7	-5
2,2-Dimethylbutan	0.16	-15	--	15	0.12	-9	10	-1	0.05	-1	-2	2
2,3-Dimethylbutan	--	--	--	--	0.06	-21	-5	26	0.03	-9	-26	27
2-Methylpentan	0.35	-5	7	-2	0.20	-13	25	-12	0.11	-6	-1	2
3-Methylpentan	0.22	-23	-9	18	0.12	2	14	-16	0.07	7	-2	0
n-Hexan	0.16	-6	6	-1	0.10	-13	20	-8	0.07	-7	3	-1
Toluol	1.20	12	2	-14	0.63	-4	18	-14	0.48	-20	15	1
Methylcyclohexan	0.07	-24	--	24	0.03	16	-14	-28	0.03	0	6	-6
2,3-Dimethylpentan	--	--	--	--	0.02	-11	-8	-6	0.01	-5	19	-7
n-Heptan	0.13	5	-1	-2	0.07	-21	52	-31	0.05	-24	11	-6
2/3-Methylhexan	0.30	<1	<1	--	0.12	-15	22	-7	0.10	-14	9	-6
Ethylbenzol	0.20	8	8	-8	0.1	-8	--	8	0.08	-31	--	31
o-Xylol	0.20	4	--	-4	0.11	-1	--	1	0.08	-17	--	17
m/p-Xylol	0.55	11	--	-11	0.30	-7	--	7	0.22	-26	--	26
n-Oktan	0.04	-25	25	--	0.03	-6	30	-25	0.03	9	--	-9
n-Nonan	--	--	--	--	0.03	-18	--	18	0.02	-9	--	9

Die Häufigkeitsverteilung der gefundenen Abweichungen der drei GC-Systeme vom Mittelwert zeigt, daß 75 % aller Meßwerte weniger als 20 % und 90 % aller Werte weniger als 30 % vom Mittelwert abweichen (Abbildung 6.3). Höhere Abweichungen sind durch die nicht synchrone und nicht gleich lange Anreicherung der Luftproben erklärbar. In Anbetracht der oben erwähnten Probleme hinsichtlich der Vergleichbarkeit der Außenluftmessungen ist das Gesamtergebnis dieser Vergleiche gut.

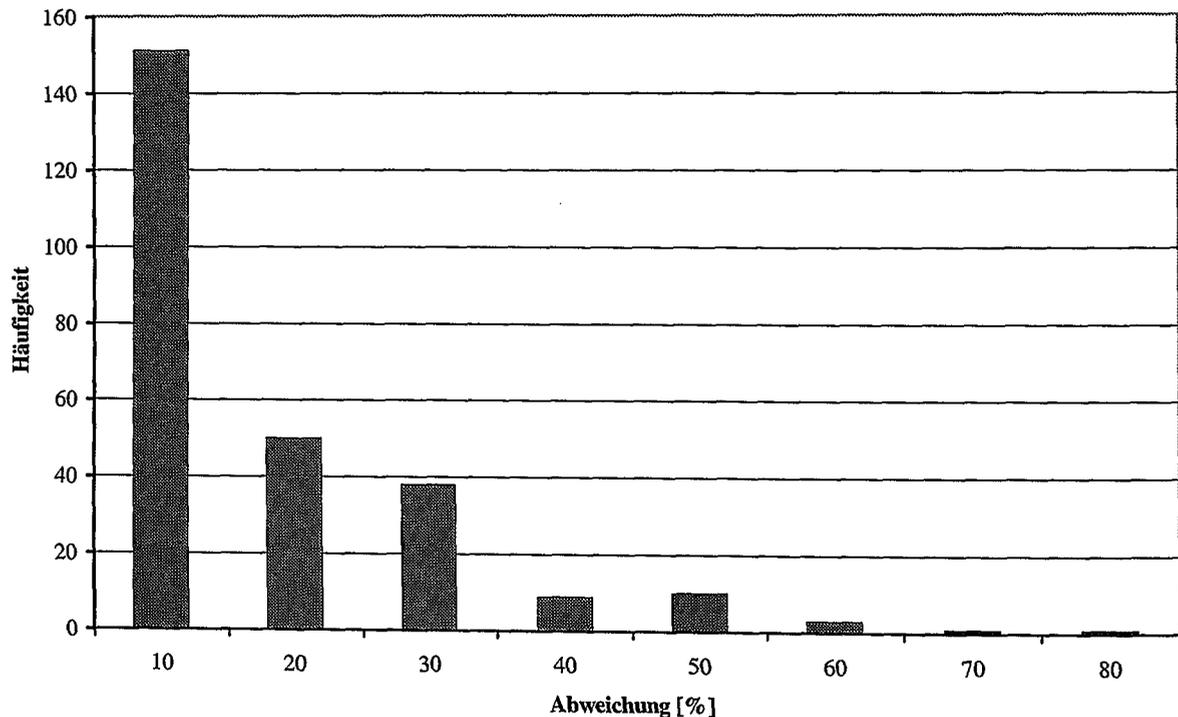


Abbildung 6.3: Häufigkeitsverteilung der bei den Außenluftvergleichen gefundenen Abweichungen der einzelnen GC-Systeme vom Mittelwert (vergl. Tabelle 6.3).

Die Ergebnisse der Vergleichsmessungen zeigen, daß die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen die vorgegebene Datenqualität besitzen. Dies ist eine notwendige Voraussetzung für die Bewertung der gefundenen Ergebnisse, da nur bei hinreichend geringen Unsicherheiten der Messungen die Signifikanz der Aussagen sichergestellt werden kann. Die Vergleichbarkeit der Messungen von ICG und IFU konnte anhand der Außenluftvergleiche gezeigt werden. Die Meßdaten des IFU können daher für die Auswertung und Interpretation der eigenen Daten herangezogen werden.

Kohlenmonoxid, Stickoxide und Ozon

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der drei Außenluftvergleiche von ICG-2 und IFU für O₃, NO, NO₂, NO_x und NO_y zusammengestellt. Alle dargestellten Größen liegen als 10 min-Mittelwerte vor. Beim zweiten und dritten Außenluftvergleich nahm das mobile Kalibrierlabor des IFU teil. Zur Auswertung dieser Meßreihen wird die Abweichung des Meßwertes der Teilnehmer zu demjenigen des Kalibrierlabors berechnet (Genauigkeit, vergl. Tabelle 6.1). Für den ersten Außenluftvergleich stand das Kalibrierlabor nicht zur Verfügung. Daher wurde hier analog zur Auswertung der Kohlenwasserstoffvergleichsmessungen jeweils die Abweichung einer Messungen vom Mittelwert über alle Messungen (insgesamt 6 Teilnehmer³) berechnet und der Mittelwert dieser Abweichungen angegeben (Vergleichbarkeit).

Tabelle 6.4: Ergebnisse der drei Außenluftvergleiche für Kohlenmonoxid, Stickoxid und Ozon. Vor dem Schrägstrich ist die mittlere Abweichung der Meßreihe vom Mittelwert in ppb angegeben, nach dem Schrägstrich ist die mittlere relative Abweichung in % angegeben. Die grau unterlegten Werte weisen Abweichungen von mehr als 1 mal DQZ auf.

	1. Außenluftvergleich		2. Außenluftvergleich		3. Außenluftvergleich	
	ICG-2 ppb ^a / %	IFU ppb ^a / %	ICG-2 ppb ^a / %	IFU ppb ^a / %	ICG-2 ppb ^a / %	IFU ppb ^a / %
O ₃	0.69/-4.0	0.01/6.9	-3.11/-29.9	0.50/0.41	-3.93/-25.71	-4.08/-14.74
NO	-0.07/-5.9	-0.22/-11.7	-0.12/-1.64	--	-0.03/--	--
NO ₂	-0.75/-10.4	--	-0.88/2.23	--	--	--
NO _x	-1.79/-4.6	-1.87/-13.5	0.57/5.59	--	0.40/6.54	--
NO _y	-- ^b	-- ^b	--/2.42	--/2.42	0.25/0.225	0.60/4.87

^a Die Angabe der absoluten Abweichung bezieht sich auf alle Meßwerte bei denen folgende Mischungsverhältnisse unterschritten wurden: Ozon < 20 ppb, NO < 20 ppb, NO₂ < 20 ppb, NO_y < 10 ppb.

^b NO_y wurde nur vom ICG-2 gemessen, daher konnte kein Vergleich durchgeführt werden.

Bei den in Tabelle 6.4 angegebenen Werten sind zwei Fälle zu unterscheiden. Die Angabe der absoluten Abweichung in ppb bezieht sich auf alle Werte unterhalb eines bestimmten Mischungsverhältnisses (vergl. Anmerkung zu Tabelle 6.4). Die Angabe der relativen Abweichung bezieht sich auf alle Werte oberhalb dieser Grenze. Da die Zeitauflösung für alle

³ Neben den Gruppen, deren Ergebnisse hier gezeigt sind, waren das Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe (2 Geräte) und das Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen der Universität Stuttgart (2 Geräte) beteiligt.

Messungen gleich ist, wurde hier 1 mal DQZ als Übereinstimmung gewertet. Aufgrund eines Defektes des NO_x-Gerätes des IFU während der Oktober-Kampagne liegen für den zweiten und dritten Außenluftvergleich keine Werte vor.

Die für Ozon gefundenen Abweichungen konnten in allen Fällen durch einen fehlerhaften Kalibrationsfaktor erklärt werden. Dies wurde bei der Auswertung der Ozonmessungen berücksichtigt. Somit erfüllen alle Meßergebnisse die vorgegebene Datenqualität.

Die CO-Messungen der Flugzeuge wurden getrennt von den Bodenmessungen während eines Formationsfluges verglichen. In beiden Flugzeugen wurde ein UV-Resonanz-Fluoreszenz Detektor verwendet [Gerbig *et al.*, 1996]. Die Messungen stimmten innerhalb von 10 % überein. Ein direkter Vergleich der Bodenmessungen mit den Flugmessungen wurde nicht durchgeführt. Jedoch wurde im Vorfeld der zweiten Kampagne in Jülich ein Außenluftvergleich des vom ICG-2 eingesetzten Gerätes mit einem UV-Resonanz-Fluoreszenzdetektor durchgeführt, mit dem auch die Beutelproben der Source-Tracer-Ratio-Experimente auf CO analysiert wurden. Wie in Abbildung 6.4 zu sehen lag die Übereinstimmung dieser Messungen bei besser als 10 %.

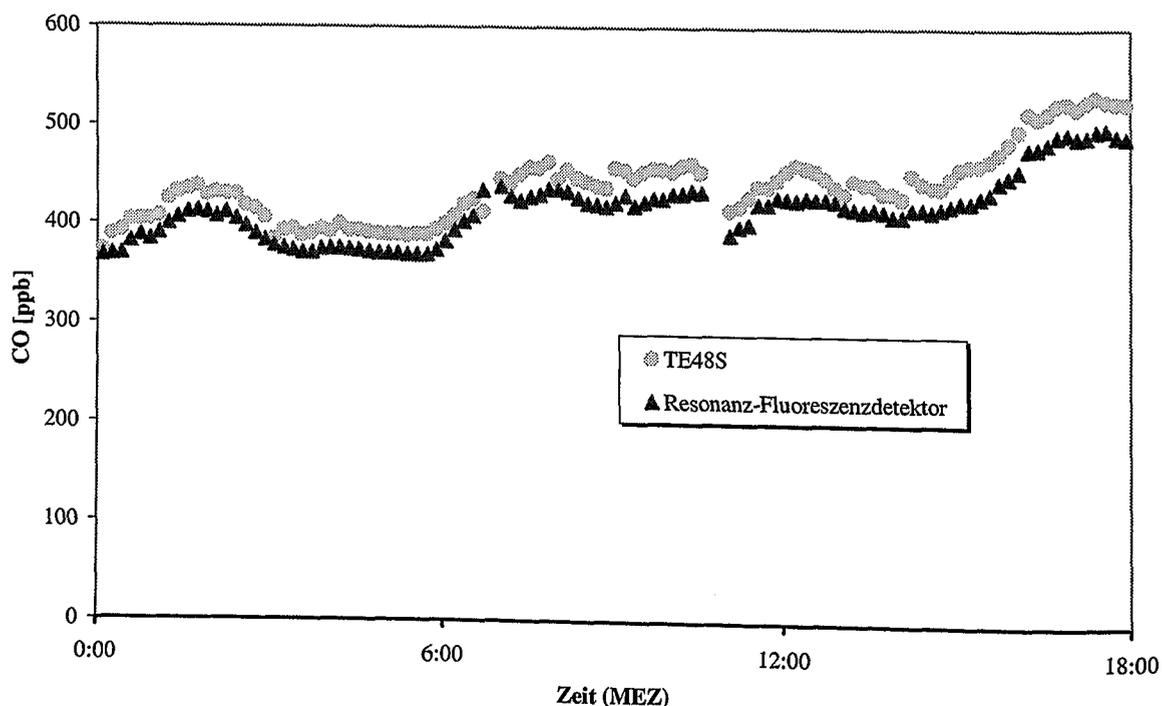


Abbildung 6.4: Außenluftvergleich zwischen dem vom ICG-2 eingesetzten CO-Meßgerät (TE48S) und dem Resonanzfluoreszenzdetektor (10 min-Mittelwerte) [priv. Mitteilung, Schmitgen, FZJ, 1998].

6.2 Untersuchungen zu Verlusten durch Ansaugleitung und Ozonscrubber

Die zu analysierende Außenluft wurde über zwei Ansaugleitungen, die an einem pneumatischen Mast befestigt sind, in etwa 10 m Höhe angesaugt und im Inneren des Lkw auf die verschiedenen Analyseninstrumente verteilt. Eine der beiden Leitungen liefert dabei die Außenluft für das GC-System, die andere die Analysenluft für alle anderen Komponenten (Formaldehyd, Stickoxide, CO und O₃). Die Kalibration der Stickoxide, des CO und des Ozons erfolgte jeden Abend um 22 Uhr. Hierbei wurde das Kalibrationsgas über den Einlaß der Ansaugleitung zugegeben, so daß eventuelle Verluste, die in der Ansaugleitung auftreten, detektiert werden konnten. Im Fall der Kohlenwasserstoffe wurde der Standard jedoch direkt vor dem GC-System zugegeben. Verluste oder chemische Veränderungen der zu analysierenden Außenluft innerhalb der Ansaugleitung konnten somit nicht erkannt werden. Zwischen Ansaugleitung und GC-System befand sich während der Oktober-Kampagne ein Ozon-Scrubber. Auch dieser mußte hinsichtlich eventueller Verluste untersucht werden.

Ansaugleitung

Die Ansaugleitung des GC-Systems besteht aus einem etwa 11 m langen silanisierten Edelstahlrohr (1/8“ Silcosteel, Fa. Restek), das auf 50°C geheizt wurde. Um zu untersuchen, ob durch diese Leitung Verluste oder chemische Umsetzungen von Kohlenwasserstoffen auftreten, wurde ein von NCAR (National Center for Atmospheric Research, Boulder, CO, USA) hergestellter Standard vermessen, wobei dieser einmal über die Ansaugleitung und einmal direkt vor der Wasserfalle (ohne Ansaugleitung) zugegeben wurde. Der Standard enthält 70 Komponenten im unteren ppb und ppt-Bereich, wobei hier nur die 62 Substanzen ausgewertet werden, die aufgrund ihres Siedepunktes quantitativ gemessen werden können. In Abbildung 6.5 ist das Verhältnis der Mischungsverhältnisse mit Ansaugleitung zu den Mischungsverhältnissen ohne Ansaugleitung dargestellt. Innerhalb der Reproduzierbarkeit des Gerätes sind die Peakflächen bei den meisten Substanzen konstant. Im Mittel beträgt das Verhältnis der beiden Messungen 1.01 ± 0.02 . Aus diesem Experiment läßt sich schließen, daß bei der Messung eines synthetischen Standards in der Ansaugleitung keine Verluste oder chemischen Umsetzungen stattfinden.

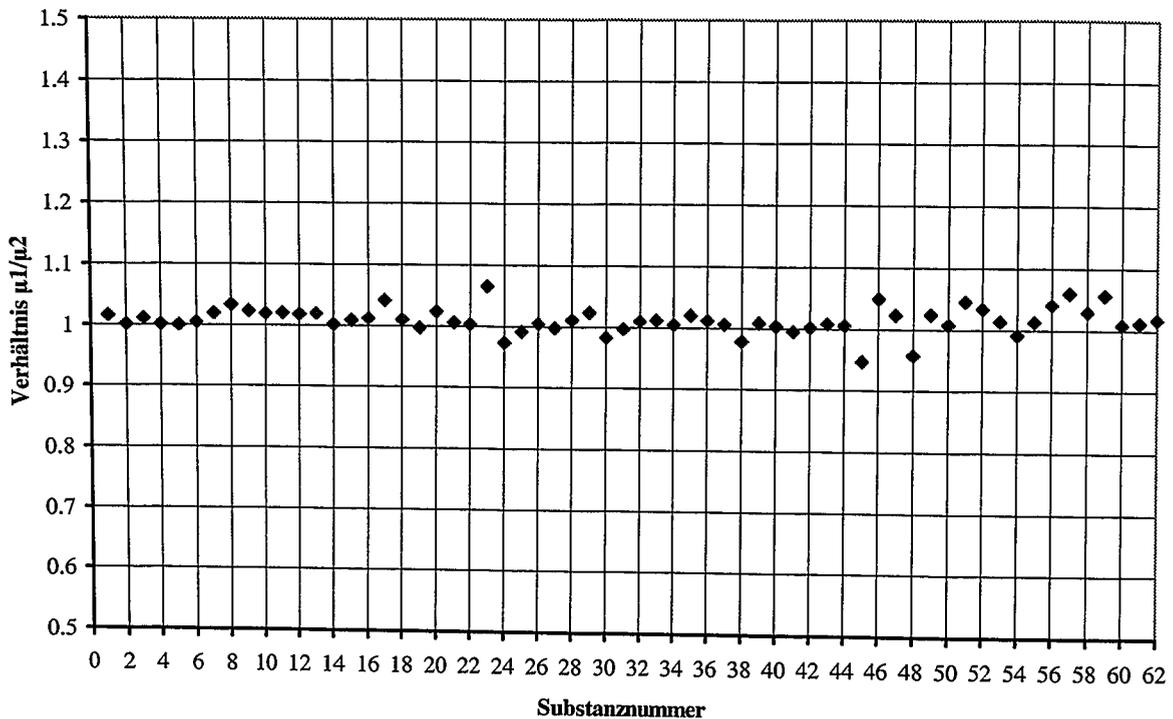


Abbildung 6.5: Messung des NCAR-Standards mit Ansaugleitung (μ_1) und ohne Ansaugleitung (μ_2). Aufgetragen ist der Quotient der Mischungsverhältnisse μ_1/μ_2 .

1=Ethen; 2=Ethin; 3=Ethan; 4=Propen; 5=Propan; 6=2-Methylpropan; 7=i/1-Buten; 8=n-Butan; 9=trans-2-Buten; 10=cis-2-Buten; 11=3-Methyl-1-buten; 12=2-Methylbutan; 13=1-Penten; 14=2-Methyl-1-buten; 15=n-Pentan; 16=2-Methyl-1,3-butadien; 17=trans-2-Penten; 18=cis-2-Penten; 19=2-Methyl-2-buten; 20=2,2-Dimethylbutan; 21=Cyclopenten; 22=4- und 3-Methyl-1-penten; 23=Cyclopentan; 24=2,3-Dimethylbutan; 25=2-Methylpentan; 26=3-Methylpentan; 27=2-Methyl-1-penten; 28=n-Hexan; 29=cis-3-Hexen; 30=trans-2-Hexen; 31=cis-2-Hexen; 32=Methylcyclopentan; 33=2,4-Dimethylpentan; 34=Benzol; 35=Cyclohexan; 36=2-Methylhexan; 37=2,3-Dimethylpentan; 38=3-Methylhexan; 39=2,2,4-Trimethylpentan; 40=n-Heptan; 41=2,3-Dimethyl-2-penten; 42=Methylcyclohexan; 43=2,3,4-Trimethylpentan; 44=Toluol; 45=2-Methylheptan; 46=4-Methylheptan; 47=3-Methylheptan; 48=n-Oktan; 49=Ethylbenzol; 50=m/p-Xylol; 51=Styrol; 52=o-Xylol; 53=n-Nonan; 54=i-Propylbenzol; 55=a-Pinen; 56=n-Propylbenzol; 57=m-Ethyltoluol; 58=p-Ethyltoluol; 59=1,3,5-Trimethylbenzol; 60=o-Ethyltoluol; 61=1,2,4-Trimethylbenzol; 62=n-Dekan.

In einem zweiten Schritt wurde untersucht, inwieweit sich dieser Schluß auf Außenluftmessungen übertragen läßt. Hierzu wurden mit einem nahezu identischen GC-System Vergleichsmessungen durchgeführt. Im folgenden wird der im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte GC als GC1 und der für die Vergleichsmessung herangezogene baugleiche GC als GC2 gezeichnet. Die Ansaugleitung wurde über zwei T-Stücke an jedem Ende zwischen beide Ansaugpunkte der GC-Systeme gesetzt. Über die T-Stücke konnte dann die Außenluftprobe so zugegeben werden, daß beide Systeme dieselbe Probe vermessen konnten. Zunächst wurden beide GC-Systeme mit dem NCAR-Standard kalibriert. Dann wurde über einen Zeitraum von 22 Stunden Außenluft gemessen, wobei die Ansaugleitung vor den GC1

geschaltet war. Die beiden Geräte wurden zeitgleich gestartet, so daß in beiden Fällen gleichzeitig angereichert wurde.

Zur Auswertung dieses Vergleiches wurden für ein Zeitintervall, in dem die Konzentrationen konstant waren, die Mittelwerte gebildet (Abbildung 6.6). Die Bewertung erfolgte analog der für die EVA-Ringversuche festgelegten Datenqualitätsziele (Tabelle 6.2), wobei in diesem Fall aufgrund synchroner Anreicherungszeiten nur eine Abweichung 1 mal DQZ toleriert wurde (anstatt 2 mal DQZ wie Kapitel 6.1.2, siehe dort).

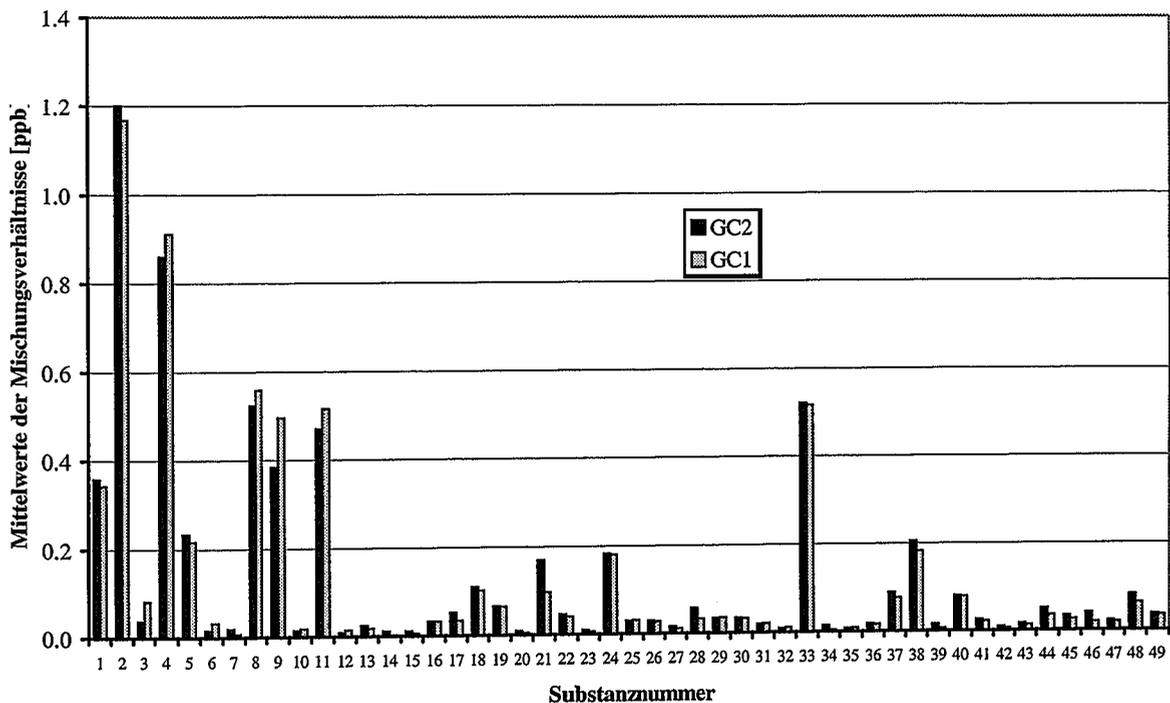


Abbildung 6.6: Außenluftvergleich zwischen GC1 und GC2. Die Ansaugleitung war dem GC1 vorgeschaltet.

1=Ethin, 2=Ethan, 3=Propen, 4=Propan, 5=i-Butan, 6=1-Buten, 7=1,3-Butadien, 8=n-Butan, 9=i-Pentan, 10=1-Penten, 11=n-Pentan, 12=Isopren, 13=2,2-Dimethylbutan, 14=Cyclopenten, 15=4- und 3-Methyl-1-penten, 16=Cyclopentan, 17=2,3-Dimethylbutan, 18=2-Methylpentan, 19=3-Methylpentan, 20=1-Hexen, 21=n-Hexan, 22=Methylcyclopentan, 23=2,4-Dimethylpentan, 24=Benzol, 25=Cyclohexan, 26=2-Methylhexan, 27=2,3-Dimethylpentan, 28=3-Methylhexan, 29=2,2,4-Trimethylpentan, 30=n-Heptan, 31=Methylcyclohexan, 32=i-Oktan, 33=Toluol, 34=2-Methylheptan, 35=3-Methylheptan, 36=n-Oktan, 37=Ethylbenzol, 38=m/p-Xylol, 39=Styrol, 40=o-Xylol, 41=n-Nonan, 42=a-Pinen, 43=n-Propylbenzol, 44=m-Ethyltoluol, 45=p-Ethyltoluol, 46=1,3,5-Trimethylbenzol, 47=o-Ethyltoluol, 48=1,2,4-Trimethylbenzol, 49=n-Dekan.

Für die Mehrzahl der Substanzen ist die Übereinstimmung gut. Jedoch sind in einigen Fällen Abweichungen (> DQZ) zu verzeichnen: bei 2,3-Dimethylbutan, i-Pentan, 2-Methylheptan und 1,3,5-Trimethylbenzol treten beim GC2 Trennungsprobleme auf (Überlagerung durch andere Substanzen), die zu verstärkten Unsicherheiten in der Integration führen. Beim GC-1 treten bei 2-Methylheptan und 3-Methylheptan Integrationsprobleme auf, da diese Peaks von 4-Methylhexan und anderen unbekanntem Substanzen überlagert sind. α -Pinen und

Cyclopenten sind in den Chromatogrammen des GC1 nicht eindeutig identifiziert. Das 2,3,4-Trimethylpentan wird vom GC1 systematisch überschätzt. Da im Chromatogramm des GC2 ein in etwa gleich großer nicht identifizierter Peak daneben liegt, der beim GC1 nicht zu sehen ist, wird vermutet, daß der Peak von 2,3,4-Trimethylpentan beim GC1 überlagert ist.

Es fällt auf, daß der GC2 die Alkene systematisch unterschätzt. Eine mögliche Erklärung ist, daß diese Abweichung eine Folge der Reaktion der Alkene mit Ozon im Anreicherungssystem des GC2 ist. Bei dem hier verwendeten System der kryogenen Anreicherung wurde beobachtet, daß Alkenverluste durch erhöhte Ozonkonzentrationen in der Anreicherungsschleife auftreten [Koppmann *et al.*, 1995]. Für den in dieser Arbeit eingesetzten GC1 wurde jedoch gezeigt, daß Alkenverluste erst ab einem Ozonmischungsverhältnis in der Außenluft von 50 ppb auftreten [Schmitz *et al.*, 1997]. Für den GC2 wurden solche Untersuchungen bislang noch nicht durchgeführt. In zwei Punkten unterscheiden sich die beiden GC-Systeme wesentlich. Zum einen wurde der GC2 mit einem 1.7 mal höheren Ansaugfluß⁴ betrieben als der GC1, zum anderem wurden die Verschraubungen zwischen Ansaugleitung und Anreicherungsschleife beim GC2, im Gegensatz zum GC1, nicht geheizt. Letzteres führt dazu, daß das Ozon auf dem Weg zur Anreicherungsschleife nicht vollständig zerstört wird. Die Aufkonzentration der Spurengase hat dann zur Folge, daß durch die erhöhten Ozonkonzentrationen in der Anreicherungsschleife ein Alkenabbau möglich ist. Um eindeutige Aussagen hinsichtlich der Alkenverluste des GC2 zu treffen, müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Für GC1 können jedoch diese Verlustprozesse ausgeschlossen werden. Weiterhin konnten anhand der Vergleichsmessungen im Rahmen des EVA-Experimentes keine systematischen Abweichungen bei den Alkenen festgestellt werden.

Die Versuche zum Test der Ansaugleitung zeigen, daß die Übereinstimmung der beiden GC-Systeme im allgemeinen gut ist. Die Abweichungen können erklärt werden, systematische Verluste durch die Ansaugleitung können nicht festgestellt werden.

⁴ Das mittlere Ozonmischungsverhältnis in der Außenluft während der Messungen war 25 ppb.

Ozonscrubber

Der Ozonscrubber besteht aus einem 2 m langen 1/8“ Edelstahlrohr, das auf ca. 80°C geheizt wird. Er befindet sich zwischen Ansaugleitung und Wasserfalle des GC-Systems. Um zu untersuchen, ob es durch den Ozon-Scrubber zu Verlusten oder chemischen Veränderungen kommt, wurde zunächst der NCAR-Standard mit und ohne Ozonscrubber gemessen. In Abbildung 6.7 ist das Verhältnis der Messung mit Ozonscrubber zur Messung ohne Ozonscrubber aufgetragen.

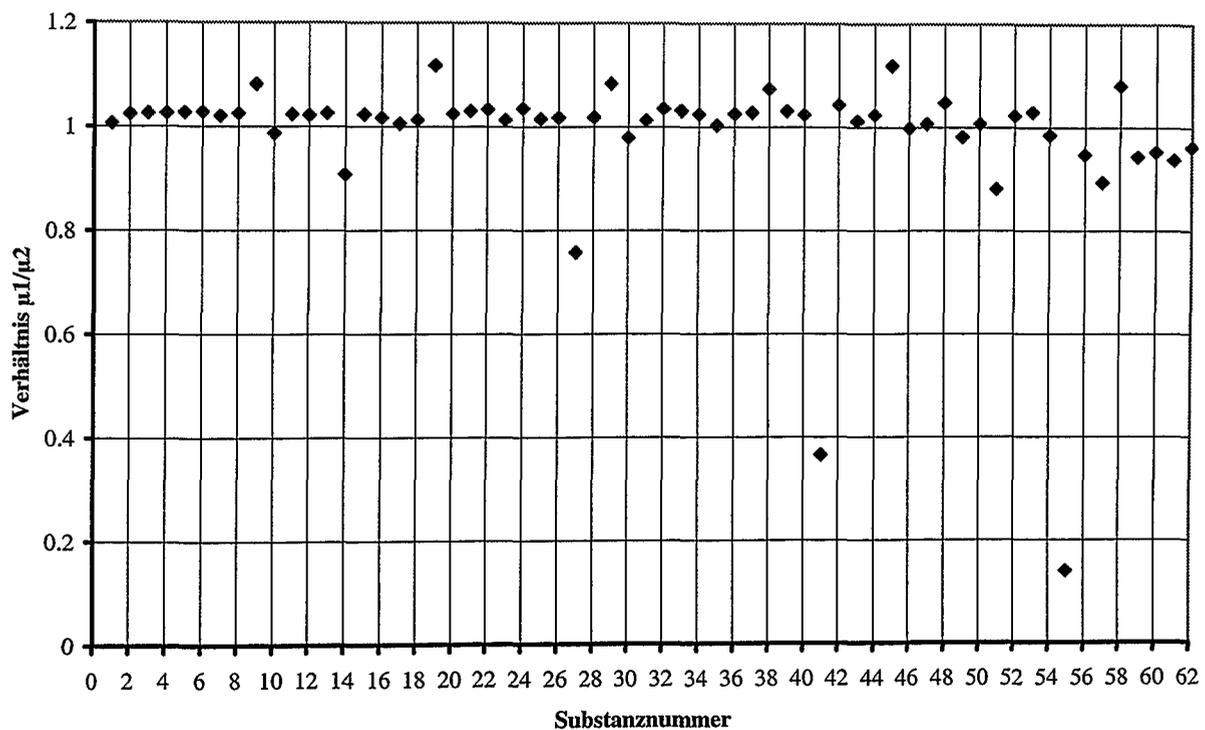


Abbildung 6.7: Messung des NCAR-Standards mit (μ_1) und ohne (μ_2) Ozonscrubber. Aufgetragen ist der Quotient der Mischungsverhältnisse μ_1 und μ_2 .

1=Ethen; 2=Ethin; 3=Ethan; 4=Propen; 5=Propan; 6=2-Methylpropan; 7=i/1-Buten; 8=n-Butan; 9=trans-2-Buten; 10=cis-2-Buten; 11=3-Methyl-1-buten; 12=2-Methylbutan; 13=1-Penten; 14=2-Methyl-1-buten; 15=n-Pentan; 16=2-Methyl-1,3-butadien; 17=trans-2-Penten; 18=cis-2-Penten; 19=2-Methyl-2-buten; 20=2,2-Dimethylbutan; 21=Cyclopenten; 22=4- und 3-Methyl-1-penten; 23=Cyclopentan; 24=2,3-Dimethylbutan; 25=2-Methylpentan; 26=3-Methylpentan; 27=2-Methyl-1-penten; 28=n-Hexan; 29=cis-3-Hexen; 30=trans-2-Hexen; 31=cis-2-Hexen; 32=Methylcyclopentan; 33=2,4-Dimethylpentan; 34=Benzol; 35=Cyclohexan; 36=2-Methylhexan; 37=2,3-Dimethylpentan; 38=3-Methylhexan; 39=2,2,4-Trimethylpentan; 40=n-Heptan; 41=2,3-Dimethyl-2-penten; 42=Methylcyclohexan; 43=2,3,4-Trimethylpentan; 44=Toluol; 45=2-Methylheptan; 46=4-Methylheptan; 47=3-Methylheptan; 48=n-Oktan; 49=Ethylbenzol; 50=m/p-Xylol; 51=Styrol; 52=o-Xylol; 53=n-Nonan; 54=i-Propylbenzol; 55=a-Pinen; 56=n-Propylbenzol; 57=m-Ethyltoluol; 58=p-Ethyltoluol; 59=1,3,5-Trimethylbenzol; 60=o-Ethyltoluol; 61=1,2,4-Trimethylbenzol; 62=n-Dekan

Die Übereinstimmung der beiden Messungen ist bei fast allen Substanzen sehr gut. Bei einigen Substanzen fällt auf, daß die Messung mit Ozonscrubber ein kleineres

Mischungsverhältnis ergibt. Es handelt sich dabei ausschließlich um Alkene, die wahrscheinlich im Ozon-Scrubber isomerisieren. Bei der Messung mit Ozon-Scrubber ist dabei ein Zuwachs an 2-Methyl-2-buten und ein Verlust von 2-Methyl-1-buten um den gleichen Betrag zu verzeichnen. Das gleiche gilt für 2-Methyl-1-penten und einem unbekanntem Hexen. Für 2,3-Dimethyl-2-penten und α -Pinen konnten keine zusätzlichen aus der Isomerisierung resultierenden Peaks gefunden werden. Allerdings ist ein Zuwachs des p-Ethyltoluols zu verzeichnen, was den Schluß zuläßt, daß sich das Isomerisierungsprodukt von α -Pinen unter dem p-Ethyltoluol-Peak befindet.

Zusammenfassend läßt sich schließen, daß durch die bei den Meßkampagnen verwendete Kohlenwasserstoffansaugleitung keine Verluste oder chemische Umwandlungen der Spurenstoffe auftreten. Durch die Außenluftvergleiche mit einem systemgleichen GC-System konnte jedoch gezeigt werden, daß in den Chromatogrammen des in dieser Arbeit eingesetzten GC-Systems Überlagerungen bei einigen Peaks auftreten, die zu deutlichen Verfälschungen der Peakflächen führen. Dies sind die Substanzen 2- und 3- Methylheptan, Styrol sowie 2,3,4-Trimethylpentan. Diese Substanzen sowie die nicht eindeutig identifizierten Kohlenwasserstoffe α -Pinen und Cyclopenten werden daher zur Interpretation der Ergebnisse nicht herangezogen.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, daß durch den Ozon-Scrubber einige Alkene zerstört bzw. isomerisiert werden. Im einzelnen sind das die Substanzen 2-Methyl-2-buten, 2-Methyl-1-buten, 2-Methyl-1-Penten, 2,3-Dimethyl-2-penten und α -Pinen. Auch diese Substanzen werden zur Interpretation nicht herangezogen. In Tabelle 5.2 wurden die Resultate der Untersuchungen bereits vorgestellt.

7 Rückschluß von Mischungsverhältnissen auf Emissionen: Voraussetzungen und Auswertemethoden

Während des Transportes der Emissionen von der Stadt zum Meßort werden die Mischungsverhältnisse der Spurenstoffe durch zwei Prozesse verändert (vergl. Kapitel 4). Erstens findet je nach meteorologischen Bedingungen eine mehr oder weniger starke chemische Umsetzung statt. Im Fall erheblicher Verluste durch chemischen Abbau würde seine Vernachlässigung zur Unterschätzung der Emissionen führen. Zweitens hängt die Höhe der gemessenen Mischungsverhältnisse vom Ausmaß der Vermischung der Emissionen mit Hintergrundluft ab. Abhängig von der Hintergrundkonzentration eines Spurenstoffes führt die Nichtberücksichtigung der Verdünnung zur Überschätzung der Emission. Beim Rückschluß von Mischungsverhältnissen auf Emissionen müssen daher beide Einflußgrößen berücksichtigt werden.

Der Einfluß der Photochemie kann über verschiedene Methoden bestimmt werden:

- Durch direkte Messung der OH-Konzentration kann der photochemische Abbau der Kohlenwasserstoffe unmittelbar ausgerechnet werden.
- Zur Berechnung des Abbaus kann der für diese Jahreszeit aus Modellrechnungen ermittelte typische Wert für OH herangezogen werden.
- Durch Messung von NO_y und NO_x kann auf indirektem Wege das Maß des photochemischen Abbaus abgeschätzt werden.

Da OH-Messungen während der Kampagnen nicht durchgeführt wurden, wird der Einfluß der Photochemie auf die in Stätzling gemessenen Spurenstoffe über die beiden anderen Methoden ermittelt. Zunächst wird anhand einer abgeschätzten OH-Konzentration und der gemessenen Ozonkonzentration der Abbau der Kohlenwasserstoffe berechnet. In einem zweiten Schritt wird untersucht, inwieweit es möglich ist, über die Methode des Chemischen Alters eine obere Grenze des photochemischen Einflusses festzulegen.

Anhand der Untersuchungen zum Chemischen Alter der Luftmassen wird zudem deutlich, welchen Einfluß die Verdünnung auf die gemessenen Spurenstoffverhältnisse hat. Messungen am Schauinsland zeigen, daß in den hier relevanten Jahreszeiten Frühjahr und Herbst Schwankungen des CO-Hintergrundes von bis zu 100 ppb auftreten können [Geiß *et al.*, 1997]. Dabei zeigte sich, daß die Höhe des Hintergrundwertes von der Herkunft der

Luftmasse abhängig ist. Luftmassenwechsel und damit verbundene Änderungen des CO-Hintergrundes können durchaus auch innerhalb eines Tages auftreten. Zur Interpretation der Meßergebnisse ist es daher wichtig zu wissen, wann Luftmassenwechsel stattgefunden haben. Für die Auswertung der Tracerversuche ist darüber hinaus eine möglichst genaue Kenntnis des absoluten CO-Hintergrundwertes nötig, da hier der aus dem CO-Meßwert und dem CO-Hintergrundwert bestimmte CO-Hub der Stadt direkt die absoluten Emissionsraten von CO skaliert. Aus diesen Gründen wurde eine Methode entwickelt, mit der der CO-Hintergrundwert individuell für jeden auszuwertenden Tag ermittelt werden kann.

Zur Auswertung der Meßdaten wurde eine Methode gewählt, die es ermöglicht, den Einfluß der Hintergrundkonzentrationen auf die Mischungsverhältnisse zu berücksichtigen. Diese Methode wird in Kapitel 7.3 vorgestellt. Außerdem wird erläutert, nach welchen Kriterien die zur Auswertung herangezogenen Daten gefiltert wurden.

7.1 Abschätzung der Verlustprozesse zwischen Quelle und Meßort

Neben dem chemischen Abbau von Spurenstoffe können auch Verluste durch trockene und nasse Deposition auftreten. Da auf dem kurzen Weg zwischen Stadt und Meßort die Deposition der betrachteten Substanzen keine Rolle spielt, beschränken sich die folgenden Überlegungen auf die chemischen Verlustprozesse.

7.1.1 Berechnung der chemischen Umsetzung der emittierten Spurenstoffe während des Transportes

Um die Unsicherheiten durch die chemische Umsetzung der emittierten Spurenstoffe zu bestimmen und entsprechende Korrekturen vornehmen zu können, wurde der Anteil der Kohlenwasserstoffemissionen berechnet, der bei einer mittäglichen Spitzenkonzentration von $[\text{OH}] = 2 \cdot 10^6 \text{ Moleküle} \cdot \text{cm}^{-3}$ [Poppe, FZJ, private Mitteilung, 2000] und nach einer Transportzeit von 30 min (entsprechend 3 m/s, vergl. Kapitel 7.3.3) photochemisch abgebaut ist. Sowohl die angenommene OH-Konzentration als auch die Transportzeit stellen obere Grenzen für die in Augsburg herrschenden Bedingungen dar. Da bei den Alkenen die Ozonolyse (Reaktion 2.20) eine wichtige Abbaureaktion darstellt, wurde der prozentuale Anteil der durch O_3 abgebauten Substanzen für eine Ozonkonzentration von 40 ppb

berechnet. Dieser Wert wurde gewählt, da die 95er-Perzentilen der O₃- Mischungsverhältnisse im März und Oktober bei 40 ppb bzw. 34 ppb lagen.

In Tabelle 7.1 sind für alle gemessenen Spurenstoffe die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit OH und O₃, die Lebensdauer sowie der abgebaute Anteil unter den oben beschriebenen Bedingungen zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten sind der Datenbank „VOC-Database“ [Mannscheck *et al.*, 2000] entnommen. Die den angegebenen Werten zugrundeliegende Originalliteratur ist nach der Tabelle angegeben.

Hinsichtlich der Reaktion mit OH liegt der abgebaute Anteil bei 1,3-Butadien, Isopren, trans-2-Penten, cis-2-Penten und 1,3,5-Trimethylbenzol bei über 15 %. Der bedeutendste Abbau liegt für Isopren vor, einer Substanz die jedoch nur in geringem Maße aus anthropogenen Quellen stammt. Da die angenommene OH-Konzentration allenfalls um die Mittagszeit erreicht wird, führt der Abbau bei höchstens zwei Messungen pro Tag zur Unterschätzung der betroffenen Substanzen. Diese Meßpunkte führen in erster Linie zu einer höheren Streuung der Punkte um die Ausgleichsgerade und gehen damit in die Unsicherheiten der Geradenbestimmung (siehe Kapitel 7.3) ein. Der Abbau durch OH wird daher in den Meßergebnissen nicht korrigiert.

Der Abbau durch Ozon ist für trans-2-Penten und cis-2-Penten bedeutender als der OH-Abbau. So liegt der abgebaute Anteil nach 30 Minuten bei diesen beiden Alkenen bei über 30 %. Die gemessene Ozonkonzentration von im Mittel 30 ppb resultiert aus der Hintergrundluft und ist somit auch nachts vorhanden. Dies führt dazu, daß der Abbau durch Ozon über 24 Stunden abläuft und diese Substanzen daher systematisch unterschätzt werden. Wie in Kapitel 8.3 gezeigt wird, liegt ihr Anteil an der Summe der Kohlenwasserstoffe bei weniger als 0.3 %. Für die mittlere Reaktivität (siehe 8.2) ergibt sich durch den Abbau lediglich eine Verringerung um 0.24%. Chemische Verlustprozesse können daher hinsichtlich die Interpretation der Ergebnisse vernachlässigt werden.

Tabelle 7.1: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, Lebensdauer und abgebauter Anteil der gemessenen Spurenstoffe hinsichtlich der Reaktion mit OH und O₃. Die Lebensdauer τ_{OH} wurde für eine OH-Konzentration von [OH] = 2×10⁶ Molekülen·cm⁻³, τ_{O₃} für eine Ozonkonzentration von [O₃] = 40 ppb berechnet. "--" bedeutet, daß für diese Substanzen keine Werte für Geschwindigkeitskonstanten vorliegen.

Substanz	k _{OH} [cm ³ ·s ⁻¹]	Lebensdauer [d]	abgebauter Anteil nach 0.5h [%]	k _{O₃} [cm ³ ·s ⁻¹]	Lebensdauer [d]	abgebauter Anteil nach 0.5h [%]
Ethen	8.52E-12 ¹	0.68	3.0	1.59E-18 ²	7.43	0.3
Ethin	9.00E-13 ²	6.43	0.3	1.00E-20 ⁶	1.12E+3	0.0
Ethan	2.57E-13 ²	22.52	0.1	--	--	--
Propen	2.63E-11 ²	0.22	9.0	1.01E-17 ²	1.17	1.8
n-Propan	1.12E-12 ²	5.17	0.4	--	--	--
i-Butan	2.19E-12 ²	2.64	0.8	--	--	--
1-Buten	3.14E-11 ²	0.18	10.7	9.64E-18 ²	1.23	1.7
i-Buten	5.44E-11 ²	0.11	17.8	1.13E-17 ²	1.05	2.0
1,3-Butadien	6.66E-11 ²	0.09	21.3	6.30E-18 ²	1.87	1.1
n-Butan	2.44E-12 ²	2.37	0.9	--	--	--
i-Pentan	3.70E-12 ²	1.56	1.3	--	--	--
1-Penten	3.14E-11 ²	0.18	10.7	1.00E-17 ²	1.18	1.7
n-Pentan	4.00E-12 ²	1.45	1.4	--	--	--
Isopren	1.01E-10 ²	0.06	30.5	1.28E-17 ²	0.92	2.2
trans-2-Penten	6.70E-11 ²	0.09	21.4	3.15E-16 ⁷	0.04	42.6
cis-2-Penten	6.50E-11 ²	0.09	20.9	2.09E-16 ⁷	0.06	30.8
2,2-Dimethylbutan	2.34E-12 ²	2.47	0.8	--	--	--
Cyclopentan	5.02E-12 ²	1.15	1.8	--	--	--
2,3-Dimethylbutan	5.78E-12 ²	1.00	2.1	--	--	--
2-Methylpentan	5.30E-12 ²	1.09	1.9	--	--	--
3-Methylpentan	5.40E-12 ²	1.07	1.9	--	--	--
n-Hexan	5.45E-12 ²	1.06	1.9	--	--	--
Methylcyclopentan	6.80E-12 ³	0.85	2.4	--	--	--
2,4-Dimethylpentan	5.00E-12 ²	1.16	1.8	--	--	--
Benzol	1.23E-12 ¹	4.70	0.4	1.00E-23 ⁸	1.18E+6	0.0
Cyclohexan	7.21E-12 ²	0.80	2.6	--	--	--
2-Methylhexan	5.10E-12 ³	1.13	1.8	--	--	--
2,3-Dimethylpentan	6.10E-12 ³	0.95	2.2	--	--	--
3-Methylhexan	5.10E-12 ³	1.13	1.8	--	--	--
i-Oktan	3.57E-12 ²	1.62	1.3	--	--	--
n-Heptan	7.02E-12 ²	0.82	2.5	--	--	--
Methylcyclohexan	1.04E-11 ¹	0.56	3.7	--	--	--
Toluol	5.96E-12 ¹	0.97	2.1	2.30E-22 ⁸	5.13E+4	0.0
n-Oktan	8.72E-12 ¹	0.66	3.1	--	--	--
Ethylbenzol	7.10E-12 ¹	0.82	2.5	8.70E-23 ⁸	1.36E+5	0.0
p-Xylol	1.43E-11 ¹	0.40	5.0	1.00E-20 ¹	1.18E+3	0.0
m-Xylol	2.36E-11 ¹	0.25	8.1	1.00E-20 ¹	1.18E+3	0.0
o-Xylol	1.37E-11 ¹	0.42	4.8	2.30E-22 ⁸	5.13E+4	0.0
n-Nonan	1.05E-11 ¹	0.55	3.7	--	--	--
n-Propylbenzol	5.70E-12 ¹	1.02	2.0	1.00E-20 ¹	1.18E+3	0.0
1,3,5-Trimethylbenzol	5.75E-11 ¹	0.10	18.7	1.00E-20 ¹	1.18E+3	0.0
1,2,4-Trimethylbenzol	3.25E-11 ¹	0.18	11.0	1.00E-20 ¹	1.18E+3	0.0
Dekan	1.16E-11 ¹	0.50	4.1	--	--	--
NO _x	8.20E-12 ⁵	0.71	2.9	3.50E-17 ⁵	0.34	5.9
CO	2.40E-13 ⁴	24.11	0.1	1.00E-21 ⁹	1.18E+4	0.0

¹ [Atkinson, 1992]; ² [Atkinson, 1997 a]; ³ [Kwok und Atkinson, 1995]; ⁴ [Atkinson et al., 1992]; ⁵ [Atkinson et al., 1997 c]; ⁶ [DeMore et al., 1997]; ⁷ [Atkinson, 1984]; ⁸ [Borrell et al., 1996]; ⁹ [Stedman und Niki, 1973].

7.1.2 Überlegungen zur Anwendbarkeit der Methode des Chemischen Alters

Tagsüber stellt sich ein photochemisches Gleichgewicht zwischen NO, NO₂ und O₃ ein (Gl. 2.1-2.3). Am Tage wird das NO₂ durch OH in Abhängigkeit von der herrschenden OH-Konzentration auf einer Zeitskala von mindestens einem Tag aus der Atmosphäre entfernt ($k_{\text{NO}_2} = 10 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, [Atkinson, 2000]).



Die Summe aller oxidierten Stickoxid-Spezies wird als NO_y bezeichnet, wobei HNO₃ die häufigste Komponente ist. Für den Fall, daß heterogene Prozesse, wie nasse Deposition der sehr wasserlöslichen HNO₃ vernachlässigbar sind, stellt NO_y eine quasi-konservative Größe dar. Das ist im Sommer unter länger anhaltenden Schönwetterbedingungen oder aber für geringe Transportzeiten der Fall.

$$[\text{NO}_y] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2] + \dots + [\text{HNO}_3] \quad (\text{Gl. 7.1})$$

Die Geschwindigkeit, mit der die Konzentration von NO_x abnimmt, ist gegeben durch

$$-\frac{d[\text{NO}_x]}{dt} = k_{\text{NO}_x} \cdot [\text{NO}_x] \quad (\text{Gl. 7.2})$$

Die Integration von Gl. 7.2 liefert:

$$\ln \frac{[\text{NO}_y]}{[\text{NO}_x]} = k_{\text{NO}_x} \int_0^t [\text{OH}] dt \quad (\text{Gl. 7.3})$$

Der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k_{NO_x} hängt von der Lage des photochemischen Gleichgewichtes ab und ergibt sich aus

$$k_{\text{NO}_x} = \alpha \cdot k_{\text{NO}_2} \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]} \quad (\text{Gl. 7.4})$$

Aus den Messungen wurde für tagsüber ein Wert von $\alpha = 0.82$ ermittelt; somit ergibt sich für 298 K und 1 bar $k_{\text{NO}_x} = 8.2 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Die mittlere OH-Konzentration ist $\langle [\text{OH}] \rangle = \int_0^t [\text{OH}] dt / \int_0^t dt$. Das photochemische Alter einer

Luftmasse ist definiert durch:

$$\text{PA} = \frac{\ln \frac{[\text{NO}_y]}{[\text{NO}_x]}}{k_{\text{NO}_x} \langle [\text{OH}] \rangle} \quad (\text{Gl. 7.5})$$

Die gleichzeitige Messung von NO_x und NO_y gibt das Verhältnis von photochemisch produzierten zu emittierten Stickoxiden an. Somit stellt $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ ein Maß für den Einfluß der Photochemie dar. Ist das NO_y/NO_x -Verhältnis in der Hintergrundluft zu vernachlässigen, wird das photochemische Alter an der Quelle wegen $\text{NO}_y = \text{NO}_x$ gleich Null. Dies ist in Quellnähe immer erfüllt. So zeigen Messungen in der Stadtmitte von München eine mittlere NO_x -Konzentration von 42 ppb und ein mittleres NO_y/NO_x -Verhältnis von weniger als 1.05 [Kern, 1997].

Hinsichtlich der photochemischen Aktivität sind nur die Ereignisse zwischen Stadt und Meßort von Belang. Das NO_y/NO_x -Verhältnisse eignet sich nur dann zur Beurteilung der Photochemie, wenn zwischen Quelle und Rezeptor kein Auswaschen von NO_y stattgefunden hat. Für die gewählten Versuchsbedingungen ist das aber von geringer Bedeutung, da die Transportzeit zwischen Quelle und Meßort mit 30 Minuten (Windgeschwindigkeit > 3 m/s, vergl. Kapitel 7.4) sehr kurz ist. Das bedeutet, daß sich die Wetterlage während dieser Zeit grundlegend verändert haben müßte. In der gleichen Luftmasse müßten dann zunächst photochemische Umwandlungen durch intensive Sonneneinstrahlung stattfinden und die dabei gebildete HNO_3 auf dem letzten Teil des Transportweges durch Regen ausgewaschen werden. Dies ist aus meteorologischer Sicht sehr unwahrscheinlich. Die damit verbundene Unterschätzung der Photochemie wird deshalb nur bei einem vernachlässigbaren Prozentsatz der Daten auftreten, so daß dieser Effekt unberücksichtigt bleiben kann.

In Abbildung 7.1 ist für die Oktober-Kampagne für alle Messungen, bei denen der Wind direkt aus Augsburg kam, eine Häufigkeitsverteilung für $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ dargestellt. Auf der unteren Skala ist das photochemische Alter nach Gl. 7.5 für einen Tagesmittelwert der OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6$ Moleküle·s⁻¹ berechnet, was für diese Jahreszeit eine obere Grenze darstellt [Pope, FZJ, priv. Mitteilung, 2000]. Der Mittelwert von $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ liegt bei 0.18, der Median bei 0.15 und das Maximum bei 0.74. Diese Werte sind erwartungsgemäß niedrig.

Für mitteleuropäische Hintergrundbedingungen wurden Werte von bis zu 3 gefunden [Klemp *et al.*, 1997].

Um aus frischen Emissionen in einem Zeitintervall von 30 Minuten Transportzeit einen Wert für $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ von 0.15 (Median) zu erhalten, wäre eine mittlere OH-Konzentration von $1 \cdot 10^7$ Molekülen·cm⁻³ nötig. Dieser Wert wird jedoch in dieser Jahreszeit selbst mittags nicht erreicht (siehe oben). Aus dieser Diskrepanz ist daher zu schließen, daß die Veränderung des photochemischen Alters der Luftmasse überwiegend nicht aus dem photochemischen Abbau resultiert, sondern in erster Linie aus der Vermischung der städtischen Luftmassen mit Hintergrundluft. Dies hat zur Folge, daß die NO_y/NO_x -Verhältnisse in den gemessenen Luftmassen ansteigen und damit das photochemische Alter scheinbar erhöht ist. Die Bestimmung des photochemischen Abbaus aus dem Verhältnis von NO_y zu NO_x stellt somit in diesem Fall nur eine obere Grenze dar, die unter Umständen mehr durch die Mischungsprozesse als durch den photochemischen Abbau selbst beeinflusst wird.

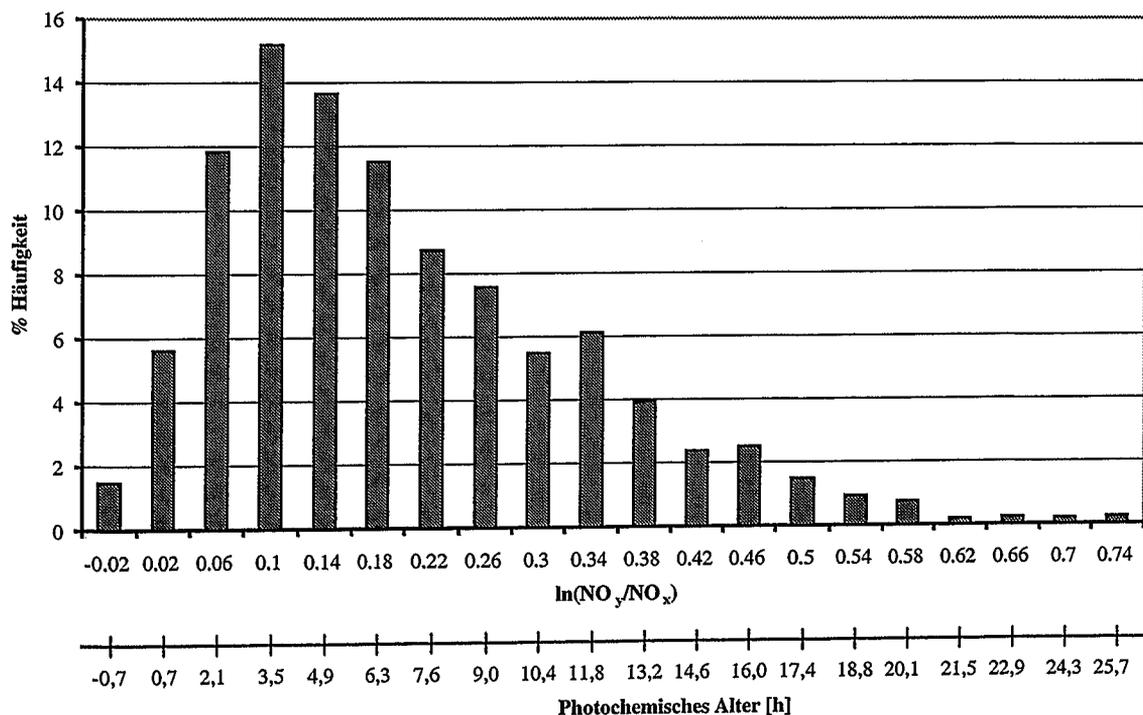


Abbildung 7.1: Häufigkeitsverteilung von $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ für alle Stadtmessungen der Oktober-Kampagne (10 min-Mittelwerte). Die untere Skala gibt das photochemische Alter an, das anhand Gleichung 7.5 für eine mittlere OH-Konzentration von $1 \cdot 10^6$ Molekülen·cm⁻³ berechnet wurde.

In Abbildung 7.2 ist dies noch einmal verdeutlicht. Hier ist der Logarithmus des Verhältnisses der im Oktober gemessenen KW_i/NO_x -Werte gegen $\ln(\text{NO}_y/\text{NO}_x)$ aufgetragen (nur

Wochentage). Wie in Kapitel 8.2 gezeigt wird, ist die mittlere Reaktivität der Kohlenwasserstoffe von frischen Emissionen an Wochentagen im Oktober $7.4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, also um 10 % kleiner als die von NO_x . Unter der Annahme daß die Änderung des $\Sigma \text{KW}_i/\text{NO}_x$ -Verhältnisses nur durch photochemischen Abbau gesteuert wird, kann die Steigung der Geraden wie folgt berechnet werden:

Für die KW_i - bzw. NO_x -Konzentrationen, die nach der Zeit t vorliegen, gilt:

$$[\Sigma \text{KW}_i]_t = [\Sigma \text{KW}_i]_0 \cdot e^{-k_{\text{KW}} \cdot t \cdot [\text{OH}]} \quad (\text{Gl. 7.8})$$

$$[\text{NO}_x]_t = [\text{NO}_x]_0 \cdot e^{-k_{\text{NO}_x} \cdot t \cdot [\text{OH}]} \quad (\text{Gl. 7.9})$$

Das KW_i/NO_x -Verhältnis ist dann:

$$\frac{[\text{KW}_i]_t}{[\text{NO}_x]_t} = \frac{[\text{KW}_i]_0}{[\text{NO}_x]_0} \cdot \frac{e^{-k_{\text{KW}} \cdot t \cdot [\text{OH}]}}{e^{-k_{\text{NO}_x} \cdot t \cdot [\text{OH}]}} \quad (\text{Gl. 7.10})$$

Durch Umformen und Ersetzen von t durch Gleichung 7.5 erhält man:

$$\ln \frac{[\text{KW}_i]_t}{[\text{NO}_x]_t} = -\frac{k_{\text{NO}_x} - k_{\text{KW}}}{k_{\text{NO}_x}} \cdot \ln \frac{[\text{NO}_y]}{[\text{NO}_x]} + \ln \frac{[\text{KW}_i]_0}{[\text{NO}_x]_0} \quad (\text{Gl. 7.11})$$

Für die Steigung $(k_{\text{NO}_x} - k_{\text{KW}})/k_{\text{NO}_x}$ ergibt sich dann ein Wert von $m = 0.098$, gefunden wird aber ein um den Faktor 17 höherer Wert von 1.72. Auch hier läßt sich der viel steilere Verlauf der Kurve nur durch Einmischen von Hintergrundluft erklären, deren KW_i/NO_x -Verhältnis größer ist als das der Stadtluft.

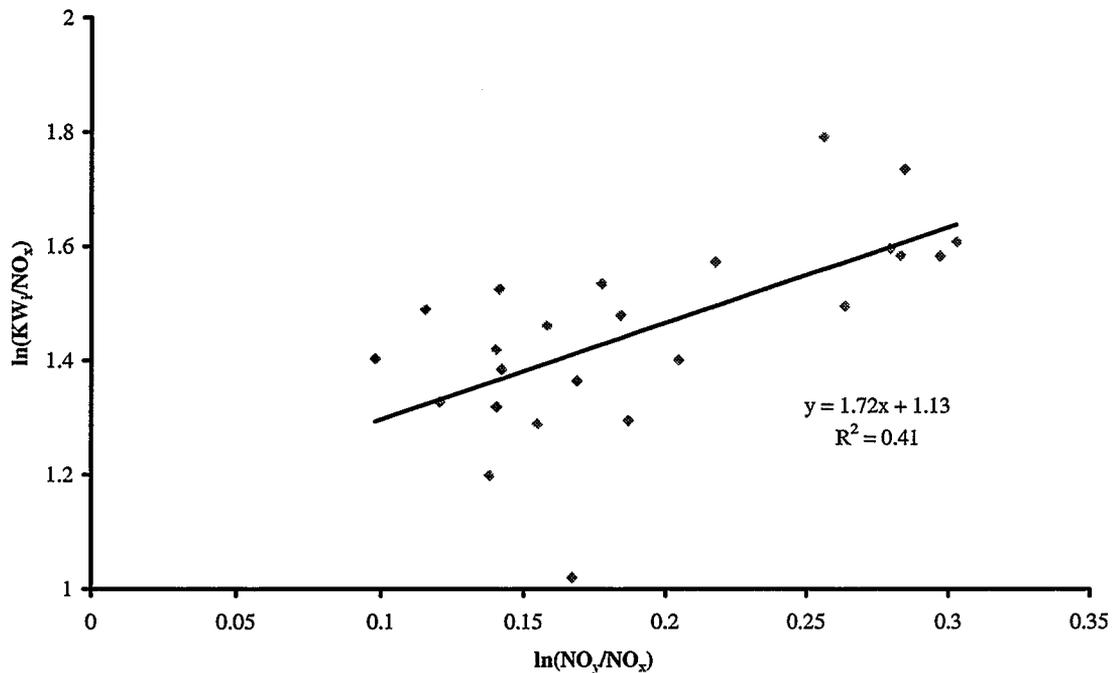


Abbildung 7.2: Korrelation von $\ln(KW_i/NO_x)$ gegen $\ln(NO_y/NO_x)$ für alle Stadtmessungen der Oktober-Kampagne.

Allgemein läßt sich aus diesen Überlegungen schließen, daß die Methode des chemischen Alters anhand einer Einzelmessung nur dann angewendet werden kann, wenn die Mischungsverhältnisse der Spurenstoffe in der Hintergrundluft vernachlässigt werden können. Ist dies nicht der Fall, muß die Messung der Abluftfahne an zwei Punkten stattfinden. Dabei muß sichergestellt werden, daß an beiden Meßpunkten die Abluftfahne weitgehend vertikal durchmischt ist, so daß nur noch die im Vergleich zur vertikalen wesentlich langsamere horizontale Verdünnung zwischen den Messungen stattfindet.

Für die Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen läßt sich aus diesen Überlegungen ableiten, daß der Rückschluß von den in Stätzling gemessenen Konzentrationen auf die städtischen Emissionen unter Berücksichtigung der Spurengaskonzentrationen im Luv-Bereich der Stadt erfolgen muß.

7.2 Bestimmung der Hintergrundbedingungen

Ursprünglich war geplant, durch Messungen im Luv der Stadt den regionalen Hintergrund zu bestimmen. Aufgrund der ungünstigen Lage des Luv-Meßorts (Radegundis) im Abwindbereich einer dicht befahrenen Straße kam es zeitweise zu Kontaminationen der Spurenstoffmessungen. Eine zuverlässige Bestimmung der Hintergrundbedingungen war aus diesen Messungen somit nicht möglich. Aus diesem Grund wurde der variable Hintergrund von Kohlenmonoxid und der Kohlenwasserstoffe aus den Lee-Messungen ermittelt.

7.2.1 Hintergrund von Kohlenmonoxid

Grundlage für die Bestimmung des variablen CO-Hintergrundes ist die hohe Korrelation in den Messungen von CO und NO_x , die am Beispiel des 31.10.98 in Abbildung 7.3 dargestellt ist. Die Extrapolation der Ausgleichsgeraden auf den bekannten Hintergrundwert von NO_x liefert den gesuchten CO-Hintergrundwert für das betrachtete Zeitintervall.

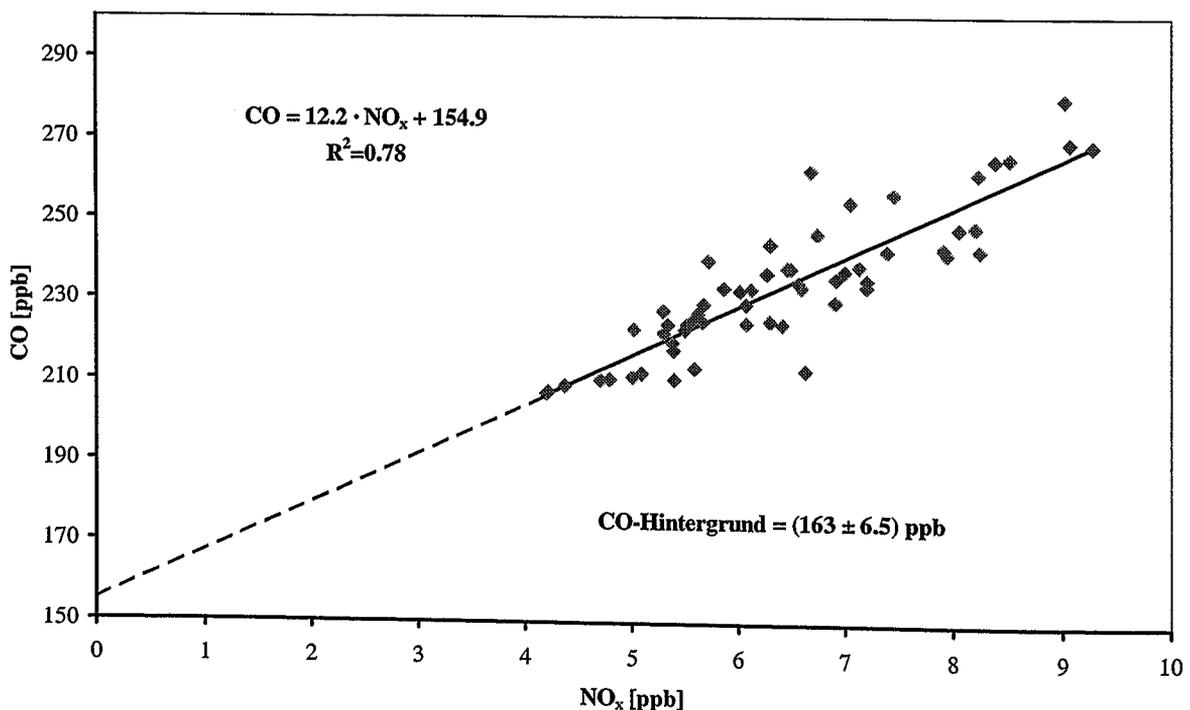


Abbildung 7.3: Bestimmung des CO-Hintergrundwertes am Beispiel des 31.10.98. Die durchgezogene Linie ist die berechnete Ausgleichsgerade, die gestrichelte Linie ist die extrapolierte Gerade.

Der Hintergrund einer kurzlebigen Substanz wie NO_x ist näherungsweise konstant. So zeigen ganzjährige Messungen am Schauinsland NO_x -Hintergrundkonzentrationen zwischen 0.5 und 1.5 ppb [Geiß *et al.*, 1997]. Der regionale Hintergrundwert während der Meßphasen in Augsburg wurde bestimmt, indem der Mittelwert der niedrigsten 10 Prozent aller NO_x -Messungen ermittelt wurde. Auf diesem Weg wurde ein Wert von 0.7 ppb bestimmt, auf den die Ausgleichsgerade der CO zu NO_x -Korrelation extrapoliert wird. Für das Beispiel in Abbildung 7.3 ergibt sich somit ein CO-Hintergrundwert von 163 ppb.

Detaillierte meteorologische Untersuchungen mit Trajektorien-Analysen, den Daten der Radiosondenstation in München sowie Wetterkarten wurden durchgeführt, um Informationen über die aufgetretenen Luftmassenwechsel zu erhalten [Möllmann-Coers, 1999]. Anhand dieser Daten wurden die Tage mit südwestlicher Anströmung in Abschnitte ohne Luftmassenwechsel unterteilt und für jeden Abschnitt der jeweilige CO-Hintergrund bestimmt.

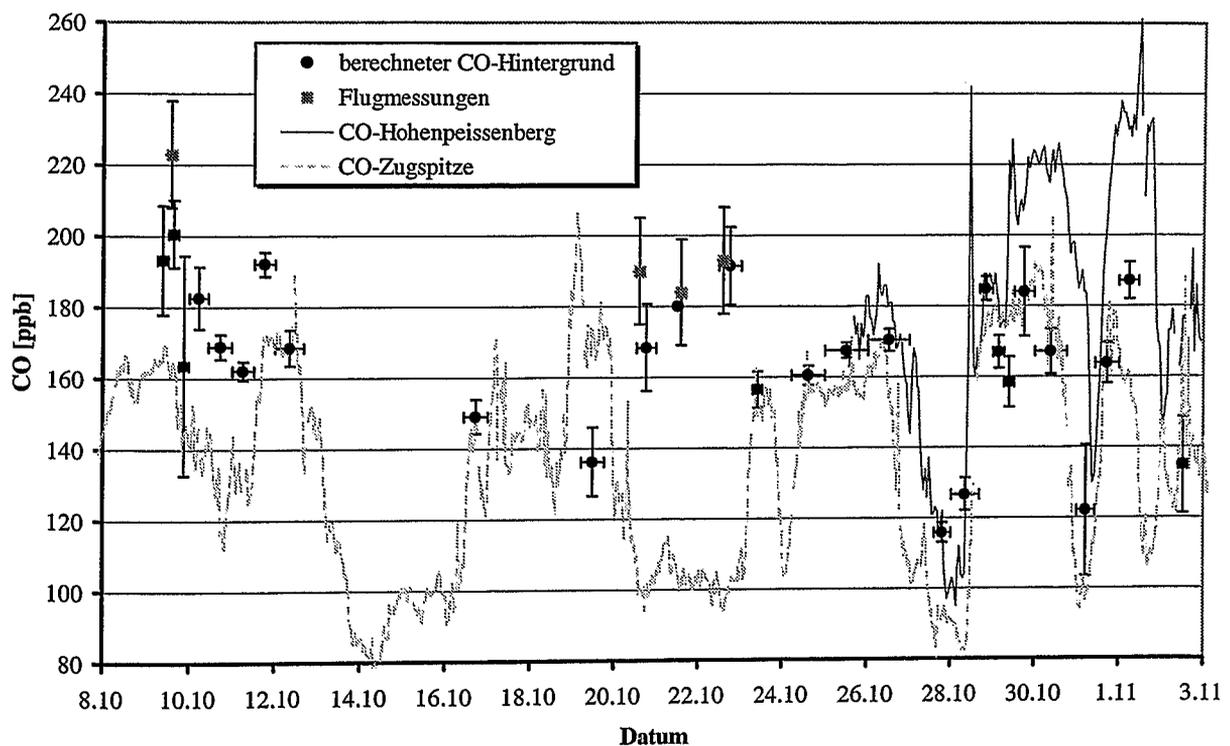


Abbildung 7.4: Vergleich der über die Extrapolationsmethode bestimmten CO-Hintergrundwerte mit den an den Intensivtagen durchgeführten Flugmessungen (graue Quadrate) und den Messungen der Stationen Zugspitze (dunkle Linie) und Hohenpeissenberg (helle Linie).

In Abbildung 7.4 ist der über diese Methode berechnete Hintergrund (dunkle Punkte) für die Oktober-Kampagne dargestellt. Die Balken in x-Richtung geben das Zeitintervall an, für das der jeweilige CO-Hintergrundwert gültig ist. Die Balken in y-Richtung geben die Unsicherheit an, die sich aus der Bestimmung der Geradengleichung ergibt (vergl. die in Kapitel 7.3.2 dargestellte Vorgehensweise zur Bestimmung der Unsicherheiten). In Tabelle 13.4 im Anhang sind die über die Extrapolationsmethode ermittelten Hintergrundwerte tabellarisch dargestellt.

Um die Zuverlässigkeit der Extrapolationsmethode zu überprüfen, wurden die berechneten CO-Werte mit verschiedenen anderen Messungen, die zur gleichen Zeit stattgefunden haben, verglichen. Dies sind zum einen die Flugmessungen, die an den vier Intensivtagen im Oktober durchgeführt wurden. Die angegebenen Werte (graue Quadrate) repräsentieren jeweils den niedrigsten Meßpunkt in der untersten Flughöhe (ca. 150 m), der bei den etwa zehn Umrundungen der Stadt innerhalb der planetaren Grenzschicht (PBL) gemessen wurde. Es zeigt sich, daß diese Werte innerhalb der Meßungenauigkeiten (ca. 15 ppb) mit den extrapolierten Werten übereinstimmen.

Außerdem standen zur Überprüfung der extrapolierten Werte CO-Messungen der Meßstationen Zugspitze [Slemr, IFU, Garmisch-Partenkirchen, priv. Mitteilung 1999] und Hohenpeissenberg [Gilge, DWD, Hohenpeissenberg, priv. Mitteilung 1999] zur Verfügung. Durch diesen Vergleich konnte die Zuverlässigkeit der Methode auch für die Tage überprüft werden, an denen keine Flugmessungen stattfanden.

Die Station Zugspitze ragt über die planetare Grenzschicht hinaus. Hier ist zu erwarten, daß für die freie Troposphäre repräsentative CO-Werte gemessen werden. Die Station Hohenpeissenberg des Deutschen Wetterdienstes liegt südöstlich von Augsburg auf einem isoliert stehenden Berg, der sich etwa 200 m über das Umland erhebt. Tagsüber befindet sich die Meßstation innerhalb der PBL. Abgesehen von einer kleinen Ortschaft südwestlich des Hohenpeissenbergs am Fuß der Erhebung befindet sich in weiterer Umgebung kein Ort, der eine bedeutende CO-Quelle darstellt. Daher werden dort überwiegend für die PBL repräsentative Hintergrundwerte gemessen. Aufgrund eines Defekts des CO-Meßgerätes standen die Messungen der Station Hohenpeissenberg leider nur für das Ende der Meßkampagne zur Verfügung.

Für den Vergleich dieser Messungen mit den über die Extrapolationsmethode ermittelten CO-Hintergrundwerten standen im Rahmen des EVA-Projektes für den Zeitraum der Herbstmeßkampagne die Bodenanalysen 0:00 UTC des Deutschen Wetterdienstes (DMD), die Trajektorien-Analyse des DWD für die Termine 0:00 UTC und 12:00 UTC zur

Verfügung. Weiterhin wurden synoptische Daten der Station Hohenpeissenberg und die Daten der Radiosondenstation in München (0:00 UTC und 12:00 UTC) aufbereitet und für den Vergleich herangezogen.

Die Analyse dieser Daten ergab, daß die Luftmassen innerhalb der Grenzschicht in der Regel eine andere Vorgeschichte haben als die an der Station Zugspitze gemessenen und daher auch chemisch anders charakterisiert sind (z.B. 20.10.-23.10.) Wenn jedoch die Luftmassen eine vergleichbare Herkunft besitzen, stimmen die extrapolierten Werte mit den Messungen an der Zugspitze gut überein (z.B. 23.10. bis 26.10).

Der Vergleich mit den Messungen am Hohenpeissenberg zeigt, daß die Werte im Rahmen der Unsicherheiten in den meisten Fällen übereinstimmen. An wenigen Tagen liegen die Werte des Hohenpeissenberg jedoch erheblich über den extrapolierten Werten (z.B. 30.10, 1.11., 2.11.). Da man an diesen Tagen stets Südwestwind beobachtete, wird vermutet, daß die erhöhten CO-Werte auf lokale Quellen der Ortschaften südwestlich des Hohenpeissenberges zurückzuführen sind.

Gute Übereinstimmungen der extrapolierten Werte mit den Messungen beider Stationen wurden zum Beispiel am 29.10. gefunden. Diese konnten darauf zurückgeführt werden, daß aus der freien Troposphäre absinkende Luftmassen für alle drei Meßorte zu besonders niedrigen CO-Hintergrundkonzentrationen führten.

Anhand dieser Untersuchungen ist der Verlauf der extrapolierten CO-Hintergrundwerte bestätigt, beziehungsweise Abweichungen von den Meßwerten über die unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen sind erklärt. Es ist somit unabhängig gezeigt, daß sich die hier verwendete Methode eignet, um die CO-Hintergrundbedingungen zu ermitteln. Eine detaillierte Beschreibung dieser Untersuchungen für alle Einzelepisoden findet sich in [Möllmann-Coers, 1999].

7.2.2 Hintergrund der Kohlenwasserstoffe

Eine prinzipiell ähnliche Variabilität des Hintergrundes wie bei CO muß auch für die Kohlenwasserstoffe erwartet werden. Dabei sind in den Hintergrundwerten die Schwankungen auf kleiner Zeitskala bei langlebigen Kohlenwasserstoffen bedeutender als bei kurzlebigen. Die chemische Lebensdauer der Mehrzahl der gemessenen Kohlenwasserstoffe hinsichtlich der Reaktion mit OH liegt bei einigen Stunden (vergl. Tabelle 7.1) so daß Luftmassenwechsel die Konzentrationen dieser Substanzen im kontinentalen Hintergrund nicht wesentlich beeinflussen. Somit ist es ausreichend, nur für die langlebigsten

Kohlenwasserstoffe (Ethin, Ethan, Propan, Benzol) die Schwankungen in den Hintergrundanteilen zu berücksichtigen.

Grundlage für die Bestimmung des Hintergrundes der genannten vier Kohlenwasserstoffe war die Korrelation mit CO. Die Analysen wurden analog zur Vorgehensweise zur Bestimmung des CO-Hintergrundes für die gleichen Zeitintervalle durchgeführt (vergleiche Kapitel 7.2.1) und das Mischungsverhältnis der Kohlenwasserstoffe für den jeweils berechneten CO-Hintergrundwert bestimmt. Die Hintergrundwerte dieser vier Kohlenwasserstoffe sind zusammen mit den CO-Hintergrundwerten in Tabelle 13.4 im Anhang zusammengestellt.

Der Hintergrund aller anderen gemessenen Kohlenwasserstoffe wurde ähnlich bestimmt wie der von NO_x . Hierzu wurden die niedrigsten 10 Prozent aller NO_x -Werte ermittelt und der zugehörige Mittelwert über die gleichzeitig gemessenen Kohlenwasserstoffwerte gebildet. Zur Überprüfung der Ergebnisse wurde dieselbe Methode auf den Kohlenwasserstoffdatensatz der Luv-Station (Radegundis) angewendet. In Abbildung 7.5 ist der Vergleich der Resultate nur für die an beiden Stationen gemessenen Kohlenwasserstoffe dargestellt.

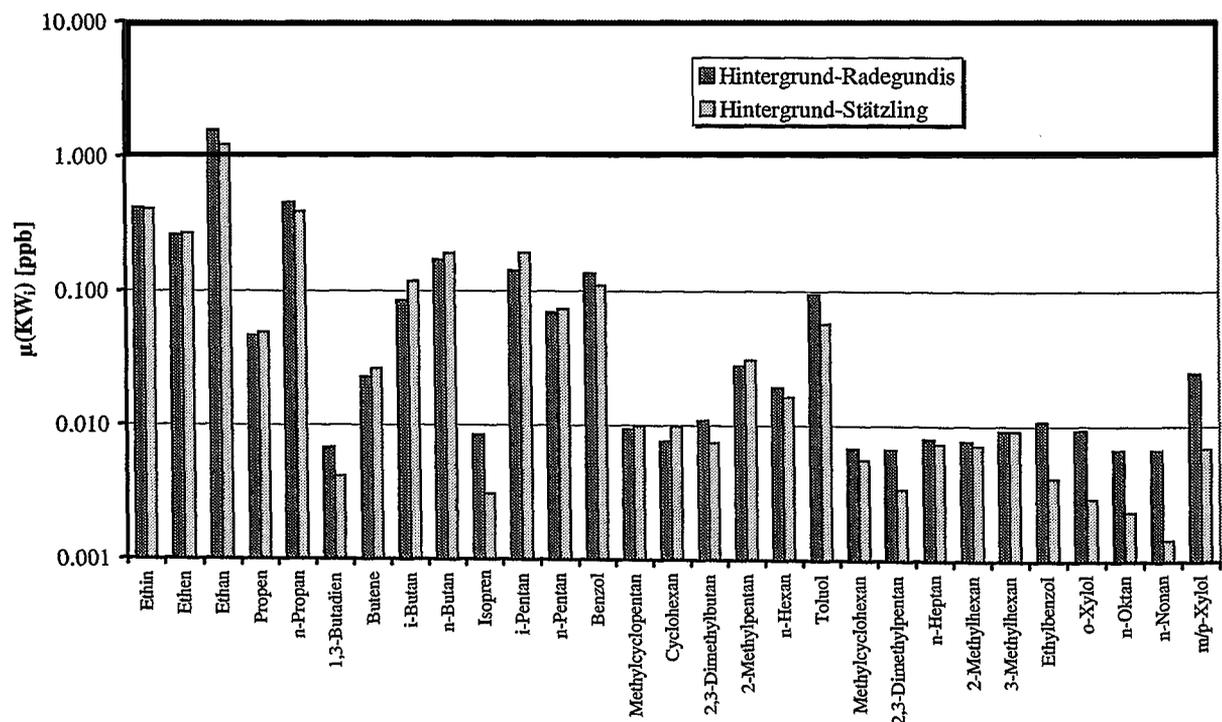


Abbildung 7.5: Mittelwert der niedrigsten 10 % aller Südwestdaten bezüglich NO_x gemessen in Radegundis und Stätzing. Die y-Achse ist logarithmisch skaliert.

Für die meisten Komponenten zeigt sich hierbei eine sehr gute Übereinstimmung. Lediglich die Werte von Toluol, 2,3-Dimethylpentan, Ethyltoluol, n-Oktan, n-Nonan und die der Xylole sind höher als die entsprechenden Stätzingmessungen. Das deutet darauf hin, daß der Meßort

Radegundis im Vergleich zu Stätzling auch bei den so ermittelten Hintergrundwerten durch zusätzliche lokale anthropogene Quellen beeinflusst ist.

Da mit Ausnahme der genannten Substanzen die Übereinstimmung gut ist, kann der Stätzlingdatensatz zur Bestimmung des Hintergrundes verwendet werden. Dieser bietet darüber hinaus den Vorteil, daß für alle gemessenen Substanzen Hintergrundwerte vorliegen, da in Stätzling eine höhere Anzahl von Kohlenwasserstoffen gemessen wurde.

In Tabelle 13.5 im Anhang ist der über die hier beschriebene Methode bestimmte Hintergrundwert der Kohlenwasserstoffe tabellarisch zusammengestellt. Für den variablen Hintergrund der vier am wenigsten reaktiven Komponenten wurde der Mittelwert eingetragen.

7.3 Auswertemethoden

7.3.1 Methodische Vorgehensweise

Bei ortsfesten Bodenmessungen ist es möglich, daß die Messung, abhängig von der Windrichtung, nicht in der Mitte sondern am Rand der Abluffahne stattfindet. Trotz guter horizontaler Durchmischung innerhalb der Abluffahne würden bei einer solchen Messung die Emissionen bestimmter Stadtteile dominieren. Für den Fall, daß die verschiedenen Stadtteile unterschiedliche Quellzusammensetzungen haben, wäre diese Messung nicht repräsentativ für die Emissionen der gesamten Stadt. Wird jedoch ein längerer Zeitraum (z.B. 4 Wochen) betrachtet, so sollten alle Stadtteile mit der gleichen Häufigkeit von den zu messenden Luftmassen überstrichen worden sein. Aus der zeitlichen Mittelung über den Meßzeitraum ergibt sich dann auch eine räumliche Mittelung über den gesamten Stadtsektor.

Zur Interpretation der in dieser Arbeit gewonnenen Langzeitdatensätze wurde daher eine solche Vorgehensweise gewählt. Hierfür wurden die Daten nach Frühjahr- und Herbstmessungen selektiert sowie nach Wochentagen, Samstagen und Sonntagen. Prinzipielle Unterschiede und Gemeinsamkeiten können so deutlich gemacht werden.

In Kapitel 7.1.2 wurde gezeigt, daß die Höhe der im Abluftbereich gemessenen Mischungsverhältnisse stark von der Vermischung der städtischen Luftmassen mit Hintergrundluft beeinflusst wird. Das Ausmaß der Verdünnung hängt dabei von sich

ändernden meteorologischen Bedingungen wie der Mischungsschichthöhe und der Windgeschwindigkeit ab.

Um die Messungen dennoch untereinander vergleichen zu können, müssen normierte Größen, also Verhältnisse von Spurengasen, betrachtet werden, da diese von variablen meteorologischen Verhältnissen nicht beeinflusst werden. Die Verhältnisse wurden über Korrelationsanalysen ermittelt. Hierbei werden jeweils die zu einem Zeitpunkt gemessenen Werte zweier Größen (z. B. $KW_i(t)/NO_x(t)$) gegeneinander aufgetragen. Die Steigung der Ausgleichsgeraden liefert das gesuchte Emissionsverhältnis der beiden Größen. Diese Methode bietet den Vorteil, daß ein konstanter Hintergrundwert, der in allen Meßwerten enthalten ist, nicht in die Geradensteigung eingeht, sondern sich im Achsenabschnitt widerspiegelt.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Methode ist, daß die Hintergrundkonzentrationen der betrachteten Größen konstant sind. Da jedoch der CO-Hintergrund stark variiert, wurden die KW_i/CO -Verhältnisse für Zeitintervalle mit konstantem Hintergrund (vergl. Kapitel 7.2.1) bestimmt; anschließend wurde der Mittelwert gebildet.

7.3.2 Korrelationsanalysen

Voraussetzung für die Bestimmung der Emissionsverhältnisse zweier Spurenstoffe über eine Korrelationsanalyse ist, daß die beiden zu korrelierenden Größen in einer linearen Beziehung zueinander stehen. Korrelationen sind dann gegeben, wenn zwei Komponenten co-emittiert werden und wenn zeitliche Variabilitäten auftreten, durch die sich die absoluten Konzentrationen der beiden Meßgrößen zwar ändern, aber deren Verhältnisse gleich bleiben. Diese Variabilitäten können bedingt sein durch Änderung der Quellstärke, durch meteorologische Effekte wie Änderung der Mischungsschichthöhe und Windgeschwindigkeit und dadurch, ob die Messung in der Mitte der Abluftfahne stattfindet oder am Rand. Die Qualität der Korrelation wird erheblich von der Homogenität der Luftmassen und vom Emissionsverhalten der Spurenstoffe beeinflusst. Überstreichen die Luftmassen im betrachteten Zeitintervall aufgrund wechselnder Windrichtungen verschiedene Stadtsektoren mit unterschiedlichen Quellzusammensetzungen (z.B. Industriegebiet und Innenstadtbereich), so ist eine größere Streuung zu erwarten als bei einer Korrelation von Meßpunkten, die auf homogene Luftmassen zurückgehen. Auch eine tageszeitlich variable Quellzusammensetzung führt zu einer größeren Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichsgerade.

Bei der Berechnung der Ausgleichsgerade zweier korrelierter Meßgrößen ist es wichtig, ein Verfahren zu verwenden, das die Unsicherheiten sowohl in x- als auch in y-Richtung bei der Geradenbestimmung berücksichtigt. Die Meßunsicherheiten schwanken insbesondere bei den Kohlenwasserstoffen sehr stark in Abhängigkeit davon, wie nahe der Meßpunkt an der Nachweisgrenze liegt. Auch dieser Tatsache muß bei der Korrelationsanalyse Rechnung getragen werden.

In dieser Arbeit wurden die Spurengasverhältnisse mit einem Programm berechnet, in dem die SAS-Procedur Nlin (SAS software, Version 6, Cary NC) Verwendung findet [Meyer, 1999 #3]. Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine Gerade mit den Parametern a und b an die Datenpunkte anzupassen, wobei berücksichtigt wird, daß beide Größen, deren Verhältnis bestimmt werden soll, mit individuellen Unsicherheiten behaftet sind. Dem Verfahren liegt die Maximum-Likelihood-Methode zugrunde, bei der durch Minimierung des Ausdrucks

$$\chi^2(a,b) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{\sigma_{yi}^2 + b^2 \sigma_{xi}^2} \quad (\text{Gl. 7.12})$$

die wahrscheinlichsten, also optimalen, Werte für die Parameter a und b gesucht werden. σ_{xi} und σ_{yi} sind dabei die Standardabweichungen (Meßunsicherheiten) des *i*-ten Datenpunktes in x- beziehungsweise y-Richtung. Der Unterschied zu einer linearen Regression ist, daß im Nenner dieser Gleichung die gewichteten Summen der Standardabweichungen stehen. Hierdurch wird zur Berechnung der Ausgleichsgeraden jeder einzelne Datenpunkt gemäß seiner individuellen Meßfehler gewichtet.

Die zu den Spurengasverhältnissen angegebenen Unsicherheiten beziehen sich auf die Bestimmung der Geradensteigung. In diese Unsicherheit gehen statistische Meßunsicherheiten sowie die Güte der Korrelation ein, die durch den Korrelationskoeffizienten beschrieben wird. Dieser hängt zum einen von der Streuung der Meßpunkte um die Ausgleichsgerade ab und zum anderen davon, wie groß der Konzentrationsbereich ist, in dem die Punkte liegen.

Um objektiv beurteilen zu können, ob eine Korrelation signifikant ist, wurde der Student'sche T-Test, ausgehend von einer Signifikanzzahl von 5% durchgeführt. Korrelationen, die dem entsprechende Kriterium nicht genügen, werden als nicht signifikant erachtet und für eine weitere Auswertung der Ergebnisse nicht herangezogen.

Zur Ermittlung der Spurengasverhältnisse wurden die Mischungsverhältnisse (ppb) der Spurengase und nicht die Konzentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) verwendet, da die Mischungsverhältnisse unabhängig von der molaren Masse sind. Bei der Bestimmung des KW_i/NO_x - Verhältnisses wird die Summe der Kohlenwasserstoffe in ppbC verwendet, da dies in der Literatur üblich ist.

7.3.3 Selektion der Daten

Da in dieser Arbeit ausschließlich die urbanen Emissionen betrachtet werden sollten, mußte sichergestellt werden, daß nur Messungen von Luftmassen aus dem Windsektor Augsburg zur Datenanalyse herangezogen werden. Während der Märzkampagne wurden am Meßort Stätzing Windprofilmessungen⁵ im Bereich von 75 – 600 m über Grund durchgeführt. Vergleiche dieser Messungen mit dem am Meßlabor des ICG-2 bestimmten Bodenwind zeigten, daß bei einer Windgeschwindigkeit unter 3 m/s eine eindeutige Windrichtung im Untersuchungsgebiet nicht identifizierbar ist [Möllmann-Coers, 1999]. Die Herkunft der Luftmassen am Meßort ist damit nicht eindeutig bestimmt. Bei Windgeschwindigkeiten über 3 m/s liegt jedoch eine eindeutige Beziehung zwischen Bodenwind und Grenzschicht-Wind vor. Zur Auswertung der Langzeitmessungen wurden daher nur Messungen mit einer Windrichtung zwischen 220° - 280° (Stadtsektor) und einer Windgeschwindigkeit größer 3 m/s verwendet.

⁵ Die Windprofilmessungen wurden mit einem SODAR (*sonic detection and ranging*) durchgeführt, das vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung des Forschungszentrums Karlsruhe (IMK) betrieben wurde.

8 Ergebnisse des EVA-Experimentes

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse des EVA-Experimentes vorgestellt. Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf den Ergebnissen der Langzeitmessungen. Alle dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf den Stadtsektor (Selektionskriterien siehe Kapitel 7.4), da zur Datenanalyse und Diskussion der Ergebnisse nur die Messung der städtischen Luftmassen von Interesse ist. Die zeitlichen Verläufe der meteorologischen Parameter sowie der gemessenen Spurengase für die gesamten Meßzeiträume der beiden Kampagnen sind in den Tabellen 13.10 und 13.11 im Anhang dargestellt.

8.1 Die Meßdatensätze

Statistik

Die Verteilung der Windrichtung ist in Abbildung 8.1 für beide Kampagnen dargestellt. Es zeigt sich, daß die Hauptwindrichtung während beider Kampagnen Südwest war. Während der März-Kampagne herrschten zu 45% der Zeit Südwestwind-Bedingungen, während der Oktober-Kampagne zu 50 %.

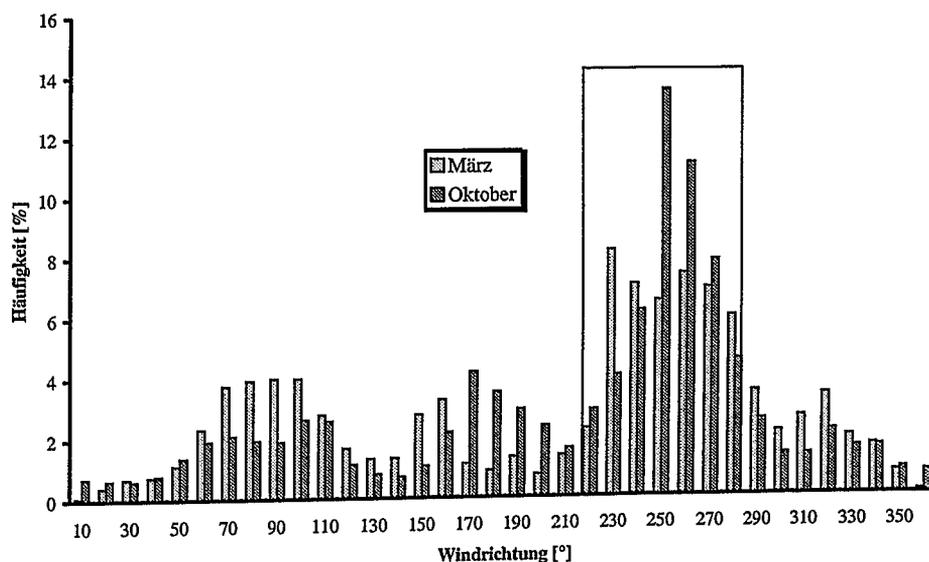


Abbildung 8.1: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung während der beiden Meßkampagnen. Es sind nur Datenpunkte mit einer Windgeschwindigkeit > 3m/s berücksichtigt.

Die Tabellen 8.1 und 8.2 geben einen Überblick über die statistischen Ergebnisse der beiden Meßkampagnen. Aufgelistet sind Mittelwert, Standardabweichung (Stdabw.), Minimum, Maximum, Median und Anzahl der Meßpunkte für Kohlenmonoxid, Stickoxide, Summe der Kohlenwasserstoffe (ΣKW_i), Temperatur und Windgeschwindigkeit. In den Tabelle 13.2 und 13.3 im Anhang sind die statistischen Ergebnisse der Kohlenwasserstoffmessungen zusammengestellt.

Tabelle 8.1: Zusammenstellung der statistischen Ergebnisse der März-Kampagne (Stadtsektor).

Komponente	Mittelwert	Stdabw.	Minimum	Maximum	Median	Meßpunkte
CO [ppb]	262.6	45.29	175.11	509.95	260.59	1119
NO [ppb]	0.63	1.02	0.020	8.89	0.23	885
NO ₂ [ppb]	5.56	3.49	0.91	21.68	5.09	827
NO _x [ppb]	6.15	4.11	0.94	27.69	5.51	827
NO _y [ppb]	8.36	5.11	1.51	31.77	7.31	881
ΣKW_i [ppb]	9.30	2.72	3.05	18.95	9.13	105
Temperatur [°C]	6.7	4.7	-2.3	22.9	5.56	1205
Windgeschw. [m/s]	6.2	2.2	3.0	14.4	5.85	1205

Tabelle 8.2: Zusammenstellung der statistischen Ergebnisse der Oktober-Kampagne (Stadtsektor).

Komponente	Mittelwert	Stdabw.	Minimum	Maximum	Median	Meßpunkte
CO [ppb]	200.78	30.02	118.29	478.87	200.62	1618
NO [ppb]	0.56	0.89	0.020	6.96	0.154	1577
NO ₂ [ppb]	5.42	3.10	1.17	22.2	4.85	1560
NO _x [ppb]	5.97	3.59	1.17	26.39	5.27	1560
NO _y [ppb]	6.77	3.69	1.48	26.31	6.08	1585
ΣKW_i [ppb]	6.28	2.60	2.97	21.95	5.84	157
Temperatur [°C]	9.5	4.1	0.04	21.5	9.3	1721
Windgeschw. [m/s]	5.7	2.3	3.0	15.6	5.2	1721

Es zeigt sich, daß die Belegungsdichte der Kohlenwasserstoffmessungen um etwa einen Faktor 10 kleiner ist als die der CO-Messungen. Da während der Nachtstunden die Windgeschwindigkeit häufig sehr klein wird und die Messungen dann dem

Selektionskriterium (Windgeschwindigkeit > 3 m/s, Kapitel 7.3.3) nicht genügen, ist die Anzahl der Meßpunkte nachts bei allen gemessenen Größen geringer. Im Falle der Kohlenwasserstoffe kommt hinzu, daß etwa alle zwei bis drei Tage nachts geeicht wurde und somit zu diesen Zeiten keine Außenluftmessungen vorliegen. Aus Abbildung 8.2 geht jedoch hervor, daß die Messungen über 24 Stunden verteilt sind und jedes 1-h-Intervall durch mindestens eine Messung abgedeckt ist.

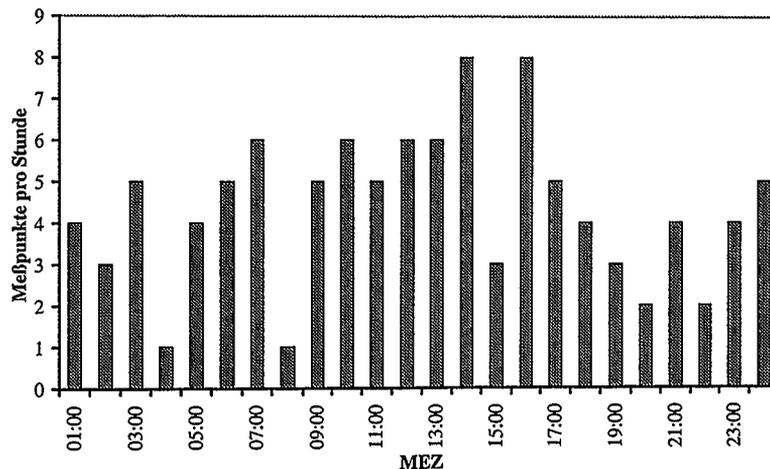


Abbildung 8.2: Anzahl der Kohlenwasserstoffmessungen, die pro 1h-Intervall für die Oktoberkampagne (nur Werkzeuge) vorliegen. Die Lage der Punkte auf der x-Achse zeigt jeweils die Mitte des 1h-Intervalls an.

Tagesgänge

Die mittleren Tagesgänge von Kohlenmonoxid, Stickoxiden und der Summe der Kohlenwasserstoffe stimmen innerhalb einer Meßkampagne jeweils gut überein (Abbildung 8.3). Morgens und abends ist in allen Kurven ein Anstieg der Konzentrationen zu erkennen, wobei der morgendliche Anstieg im März ausgeprägter und schärfer ist als der abendliche. Dieser Verlauf ist korreliert mit der tageszeitlichen Variabilität des Verkehrsaufkommens in Kombination mit den meteorologischen Gegebenheiten (z. B. Bodeninversion). Der Anstieg in den Nachtstunden ist bedingt durch den Aufbau einer Bodeninversion und damit schwächer werdendem Vertikaltransport.

Im März gab es im Zeitintervall von 23 bis 1 Uhr lediglich eine Kohlenwasserstoffmessung. Aus diesem Grund kann der Wert im März und somit der Anstieg der Kohlenwasserstoffkonzentration in den Nachtstunden nicht als repräsentativ betrachtet werden.

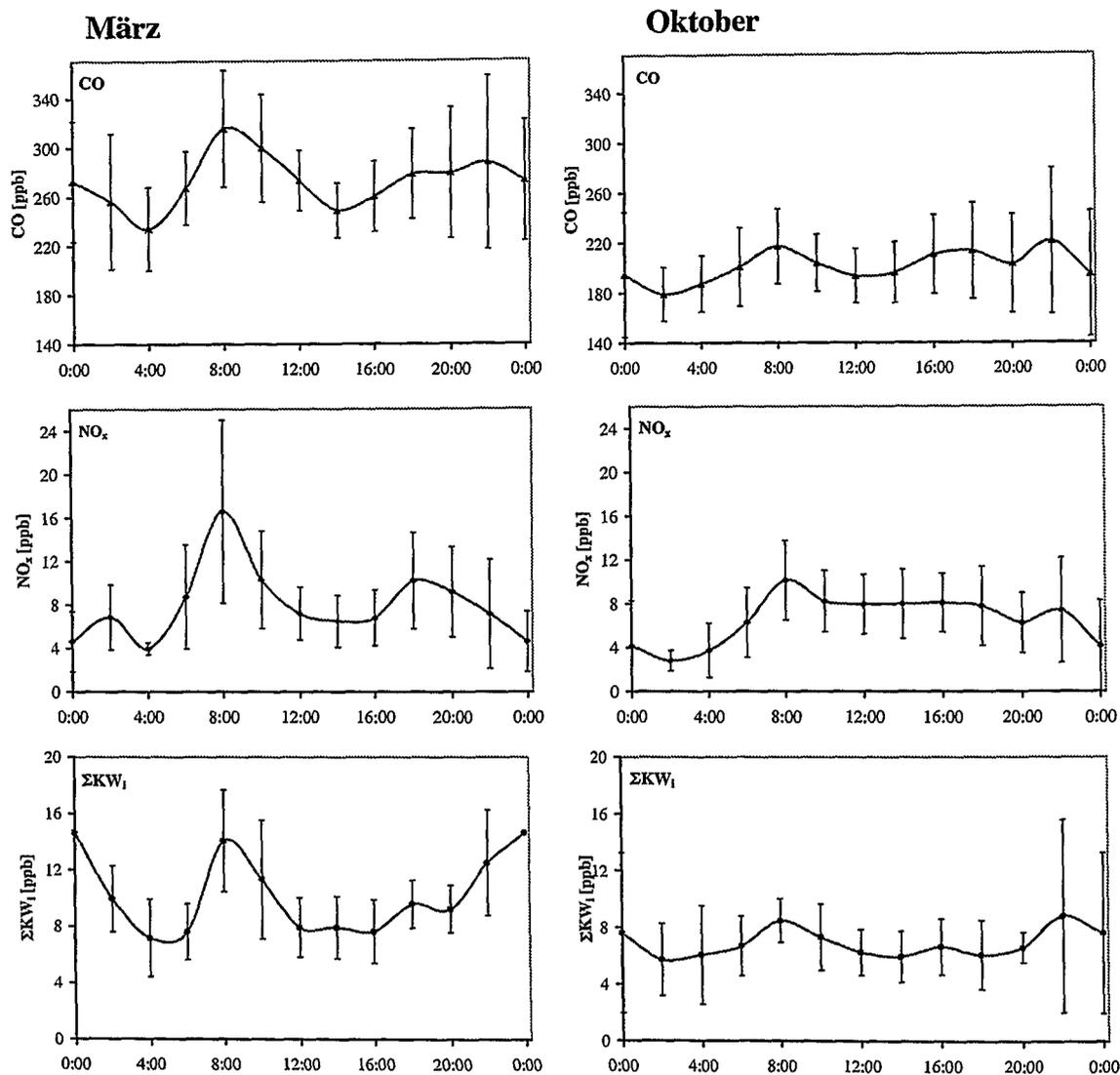


Abbildung 8.3: Mittlere Tagesgänge von CO, NO_x und ΣKW₁ für Werktage im März und Oktober (2h-Mittelwerte). Die eingezeichneten Punkte geben die Mitte des Zeitintervalls an, für das der Mittelwert berechnet wurde. Die Zeitskala bezieht sich auf MEZ. Die Fehlerbalken stellen die 1σ-Standardabweichung dar (Stadtsektor).

Die Tabellen 8.1 und 8.2 sowie Abbildung 8.3 zeigen, daß die mittleren Immissionskonzentrationen der dargestellten Größen im März höher lagen als im Oktober. Im Fall von CO liegt zudem das Minimum der CO-Konzentrationen im März um etwa 60 ppb höher als im Oktober. Die höheren CO-Konzentrationen im März sind auf den im Frühjahr im Vergleich zum Jahresmittel erhöhten CO-Hintergrundwert zurückzuführen. Die Ursache hierfür ist, daß das sehr reaktionsträge CO wie auch andere langlebige Spurengase aufgrund des geringen photochemischen Abbaus und erhöhter Emissionen sich im Winter in der Atmosphäre anreichern und die Konzentrationen erst im Frühjahr bei hinreichend hoher solarer Strahlung wieder abnehmen. So zeigten Messungen am Schäuinsland, daß der

Jahresgang des CO-Hintergrundes im März sein Maximum erreicht [Geiß *et al.*, 1997]. Bei den Kohlenwasserstoffen und Stickoxiden ist dieser Trend nicht erkennbar.

8.2 Charakteristische Kenngrößen der städtischen Luftmassen

Um den Einfluß verschiedener Kohlenwasserstoffgemische auf die Ozonbildung gegenüberstellen und den Vergleich mit den Ergebnissen des Emissionsberechnungsmodells vornehmen zu können, ist es sinnvoll, hierfür geeignete Parameter zu betrachten. Charakteristische Merkmale einer Luftmasse hinsichtlich der Fähigkeit zu Ozonbildung sind hierbei das in der Atmosphäre vorherrschende Verhältnis von Kohlenwasserstoffen zu Stickoxiden (vergl. EKMA-Plot, Abbildung 2.3), sowie die mittlere Reaktivität $\langle k_{OH} \rangle$ eines Kohlenwasserstoffgemisches (Gl. 8.1). Letztere stellt die nach den Mischungsverhältnissen der Einzelsubstanzen gewichtete mittlere Geschwindigkeitskonstante des gesamten Kohlenwasserstoffgemisches dar und ist ein Maß für die potentielle Fähigkeit eines Kohlenwasserstoffgemisches zur Ozonbildung.

$$\langle k_{OH} \rangle = \frac{\sum k_{OH}^i \cdot [KW_i]}{\sum [KW_i]} \quad (\text{Gl. 8.1})$$

Weitere charakteristische Größen, an denen Vergleiche der Quellzusammensetzung angestellt werden können, ist das CO/NO_x-Verhältnis und die mittlere Zahl der C-Atome.

Die für die gemessenen Luftmassen berechneten Kenngrößen sind in Tabelle 8.3 für März und Tabelle 8.4 für Oktober, unterteilt nach Werktagen, Samstagen und Sonntagen, zusammengestellt. Die Anzahl der Meßpunkte gibt an, wieviele CO- bzw. KW-Messungen für die Berechnung der Parameter zur Verfügung standen. Die Anzahl der Tage gibt an, über wieviele Tage die Meßpunkte verteilt sind. Hierbei wurden nur die Tage gezählt, an denen mehr als drei Meßpunkte zur Berechnung zur Verfügung standen. Da sich die Angaben für Sonntage im März nur auf einen Tag beziehen, können diese Werte nicht als repräsentativ angesehen werden. Auch für Samstag im März liegen 16 der 19 Meßpunkte im gleichen Tag, die restlichen drei Punkte verteilen sich auf zwei weitere Samstage.

Tabelle 8.3: Kenngrößen der städtischen Luftmassen und deren Unsicherheit (1σ) für die März-Kampagne.

Kenngröße	Werktage	Samstage	Sonntage
$\Sigma KW_i/NO_x$ [ppbC/ppb]	2.0 ± 0.2	nicht signifikant	3.0 ± 0.8
$\langle k_{OH} \rangle$ [$cm^3 s^{-1} 10^{-12}$]	7.0 ± 0.4	5.7 ± 0.6	5.9 ± 0.2
Anzahl der C-Atome	3.9 ± 0.1	3.9 ± 0.2	3.6 ± 0.2
Anzahl der KW-Meßpunkte	74	19	3
CO/NO _x [ppb/ppb]	6.3 ± 0.3	21.0 ± 0.6	11.2 ± 0.6
Anzahl der CO-Meßpunkte	334	262	126
Anzahl der Tage	8	1*	1*

* nicht repräsentativ.

Tabelle 8.4: Kenngrößen der städtischen Luftmassen und deren Unsicherheit (1σ) für die Oktober-Kampagne.

Kenngröße	Werktage	Samstage	Sonntage
$\Sigma KW_i/NO_x$ [ppbC/ppb]	2.9 ± 0.2	2.7 ± 0.5	3.8 ± 0.5
$\langle k_{OH} \rangle$ [$cm^3 s^{-1} 10^{-12}$]	7.4 ± 0.1	4.4 ± 0.5	5.8 ± 0.4
Anzahl der C-Atome	4.2 ± 0.04	3.5 ± 0.1	3.6 ± 0.1
Anzahl der KW-Meßpunkte	105	23	29
CO/NO _x [ppb/ppb]	6.8 ± 0.2	17.5 ± 1.0	14.2 ± 0.8
Anzahl der CO-Meßpunkte	1066	158	245
Anzahl der Tage	9	3	3

Die $\Sigma KW_i/NO_x$ -Verhältnisse unterscheiden sich im Oktober zwischen Werktagen und Samstagen innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten nicht, an Sonntagen liegt der Wert im Vergleich zu Werktagen im Oktober um 30 % im März um 50 % höher. Generell liegen die $\Sigma KW_i/NO_x$ -Verhältnisse im Oktober höher als im März.

Die CO/NO_x-Verhältnisse sind an Samstagen im März fast dreimal und im Oktober um einen Faktor 2.5 höher als an Werktagen. Die Werte für die Sonntage liegen in beiden Fällen niedriger als für die Samstage (um 47 % bzw. 19 % für März und Oktober). Zwischen März und Oktober läßt sich für die Werktage kein Unterschied feststellen, an den Wochenenden liegen die Werte jedoch im Oktober höher als im März.

Die mittlere Reaktivität ist an Samstagen im März und Oktober um 19 % beziehungsweise 40 % kleiner als an Werktagen. Für die Sonntage im Oktober liegt der Wert um 32 % höher als an Samstagen. Der Sonntag im März unterscheidet sich unter Berücksichtigung der Unsicherheiten nicht von den Samstagen. Die mittlere Reaktivität an Werktagen und Sonntagen ist im März und Oktober nahezu gleich, samstags ist sie im März höher als im Oktober.

Die Zahl der C-Atome der Kohlenwasserstoffe ist im März für alle Tage nahezu gleich, wohingegen sie im Oktober am Wochenende kleiner ist.

8.3 Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische

8.3.1 Substanzklassen

Die Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe bezogen auf Substanzklassen ist in den Tabellen 8.5 und 8.6 zusammengestellt. Es wird deutlich, daß die Alkane in allen betrachteten Fällen den größten Anteil darstellen. Ein Vergleich zwischen Samstagen und Werktagen zeigt, daß an Samstagen der Alkenanteil um 27 % (März) bzw. 43 % (Oktober) niedriger als an Werktagen ist. Der Aromatenanteil ist im März zwischen Werktagen und Samstagen nicht signifikant unterschiedlich, im Oktober ist er an Samstagen um 33 % niedriger. Die Sonntage im Oktober liefern im Vergleich zu den Samstagen einen um etwa 70 % höheren Alkenanteil und einen um 25 % niedrigeren Anteil von Ethin. Unterschiede zwischen beiden Kampagnen bestehen vor allem im Anteil der Aromaten, der im Oktober um 26 % (Werktag) höher ist als im März.

Tabelle 8.5: Prozentuale Anteile der Substanzklassen an den Kohlenwasserstoffgemischen und deren Unsicherheiten (1σ) für März.

Substanzklasse	Werktage	Samstage	Sonntage
Alkane	49.8±2.5	53.4±5.4	52.1±3.3
Alkene	23.5±2.2	17.1±4.2	25.1±0.7
Alkin	12.6±0.6	13.8±2.0	13.0±0.8
Aromaten	14.1±0.9	15.7±2.8	10.0±3.3
Meßpunkte	74	17	3

Tabelle 8.6: Prozentuale Anteile der Substanzklassen an den Kohlenwasserstoffgemischen und deren Unsicherheiten (1σ) für Oktober.

Substanzklasse	Werktage	Samstage	Sonntage
Alkane	48.5±1.3	61.0±1.8	56.5±2.5
Alkene	22.8±0.6	12.9±1.9	22.0±1.1
Alkin	11.0±0.4	14.0±1.6	10.5±1.0
Aromaten	17.8±0.7	12.0±1.4	11.1±1.6
Meßpunkte	105	23	29

8.3.2 Spezifizierte Kohlenwasserstoffe

Nachdem im vorhergehenden Abschnitt die Anteile der Substanzklassen an den städtischen Emissionen betrachtet wurden, sollen hier die Emissionen der einzelnen Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Der relative Anteil einer Einzelsubstanz wird dabei in Bezug auf die Summe der Kohlenwasserstoffe ($KW_i/\Sigma KW_i$) bestimmt. Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen steht die Frage, welche der Substanzen für die Unterschiede der Emissionen an Werktagen und Wochenenden sowie März und Oktober verantwortlich sind.

Die Anteile der Einzelsubstanzen an der Summe der Kohlenwasserstoffe und deren Unsicherheit sind für Werktage, Samstage und Sonntage im März und Oktober in den Tabellen 13.6 und 13.7 im Anhang zusammengestellt. Es sind nur dann Werte angegeben,

wenn die Korrelationen der Einzelkomponenten gegen die Summe der Kohlenwasserstoffe signifikant sind (vergl. Kapitel 7.3.2).

Um einen Vergleich der Kohlenwasserstoffmuster anstellen zu können, wurden die Muster von Samstagen und Sonntagen jeweils mit dem Muster an Werktagen verglichen. Hierzu wurde die prozentuale Abweichung für jede Substanz berechnet. Eine negative Abweichung bedeutet dabei, daß der relative Anteil geringer ist als an Werktagen, eine positive Abweichung bedeutet, daß der Anteil höher ist. In den Abbildungen 8.4 und 8.5 sind diese Berechnungen als Säulenplots dargestellt. Die Unsicherheiten der relativen Anteile liegen im Mittel bei 10-15 %.

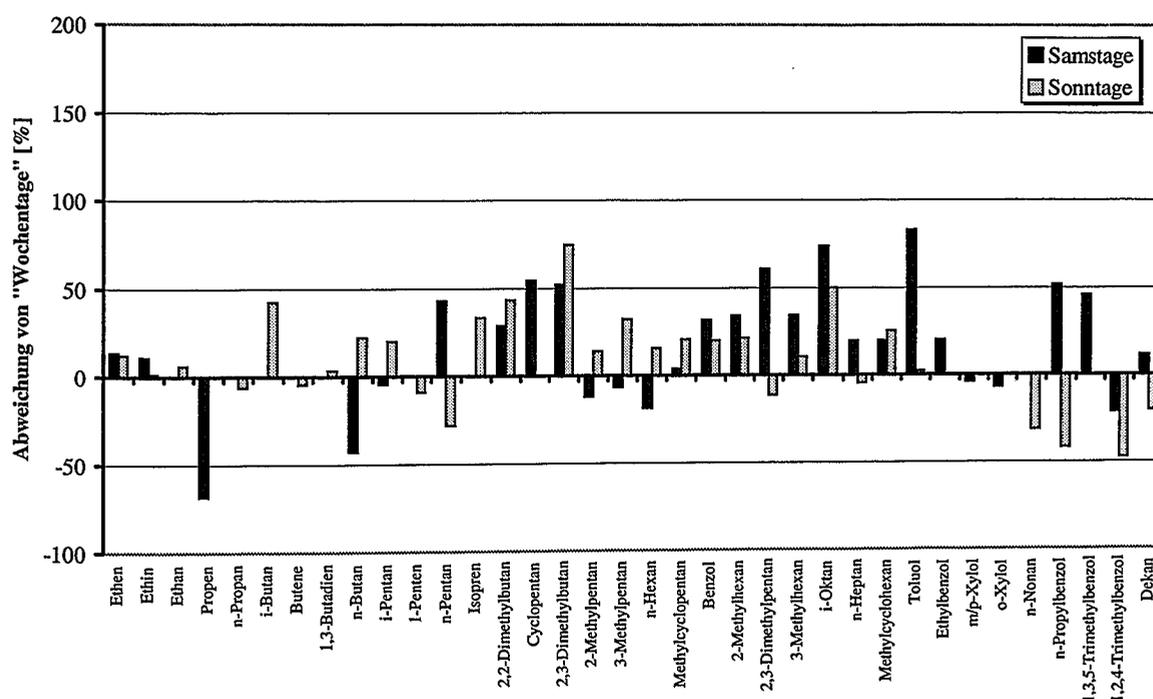


Abbildung 8.4: Vergleich der Kohlenwasserstoffmuster für Werktage, Samstage und Sonntage im März. Dargestellt ist die prozentuale Abweichung bezogen auf die Verteilung an Werktagen (siehe Text). In Fällen, in denen keine Balken eingezeichnet sind, wurde keine signifikante Korrelation gefunden. Wurde bei beiden Fällen keine signifikante Korrelation gefunden, wurde die Substanz nicht eingezeichnet. Die Unsicherheiten der relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe liegen im Mittel zwischen 10 und 15 % und sind in Tabelle 13.6 im Anhang für die Einzelsubstanzen aufgeführt.

In Abbildung 8.4 fällt auf, daß an Samstagen für die meisten kurzkettigen Kohlenwasserstoffe keine Korrelationen zu ermitteln waren. Um dennoch eine Aussage über deren Anteil treffen zu können, wurde ein mittlerer Hintergrund vom Meßwert abgezogen und der Anteil über Verhältnisbildung bestimmt. Obwohl die Unsicherheit bei diesem Verfahren sehr groß ist, zeigte sich dabei, daß die Anteile der kurzkettigen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zu den

Werktagen deutlich niedriger liegen. Ein Grund für die schlechten Korrelationen könnte eine tageszeitlich variabelere Quellzusammensetzung als an anderen Tagen sein, da vormittags der Verkehr stark dominiert, wohingegen dies nachmittags nicht der Fall ist.

Die Anteile der höhermolekularen Verbindungen liegen an Samstagen höher als an Werktagen. Dies drückt sich allerdings in der mittleren Kettenlänge der Kohlenwasserstoffe (vergl. Tabelle 8.3 und 8.4) kaum aus, da sich der höhere Anteil der langkettigen, jedoch in kleinen Mischungsverhältnissen vorkommenden, Substanzen und der geringere Anteil der in großen Mischungsverhältnissen vorliegenden kurzkettigen Kohlenwasserstoffe kompensieren. Dagegen wird die mittlere Reaktivität an Samstagen durch die Verschiebung der relativen Anteile kleiner.

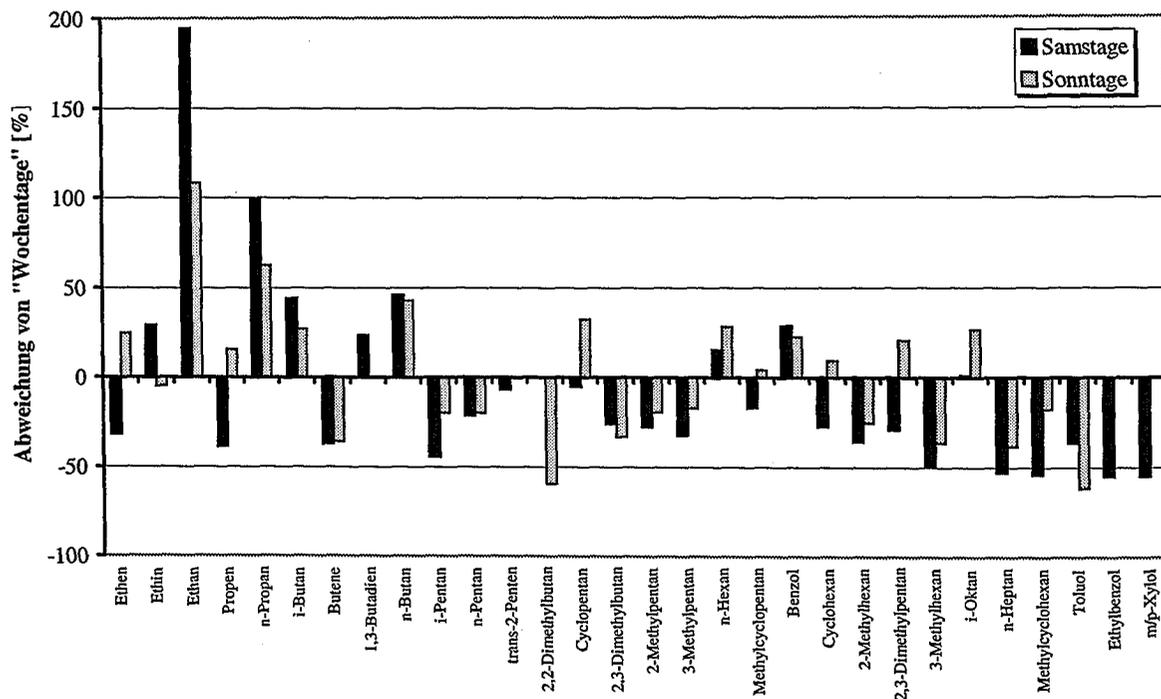


Abbildung 8.5: Vergleich der Kohlenwasserstoffmuster für Werktage, Samstage und Sonntage im Oktober. Dargestellt ist die prozentuale Abweichung bezogen auf die Verteilung an Werktagen (siehe Text). In Fällen, in denen keine Balken eingezeichnet sind, wurde keine signifikante Korrelation gefunden. Wurde bei beiden Fällen keine signifikante Korrelation gefunden, wurde die Substanz nicht eingezeichnet. Die Unsicherheiten der relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe liegen im Mittel zwischen 10 und 15 % und sind in Tabelle 13.7 im Anhang für die Einzelsubstanzen aufgeführt.

Für Oktober ist sowohl an Samstagen als auch an Sonntagen der Anteil der höhermolekularen Kohlenwasserstoffe geringer als an Werktagen, der Anteil der C_2 - C_4 -Alkane erheblich höher. Dies führt zu einer niedrigeren mittleren C-Zahl am Wochenende. Auch auf die mittlere

Reaktivität des Kohlenwasserstoffgemisches wirkt sich ein Absinken der unreaktiven kurzkettigen Verbindungen stärker aus als eine Erhöhung der reaktiven langkettigen Alkane und Aromaten, so daß die Reaktivität am Wochenende niedriger wird.

Um die Unterschiede im Emissionsverhalten zwischen März und Oktober deutlich zu machen, sind in Abbildung 8.6 die relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe an Werktagen für März und Oktober gegeneinander aufgetragen. Die einzelnen Substanzen sind dabei zu Klassen zusammengefaßt. Zur besseren Übersicht sind die Achsen logarithmisch skaliert. Die Fehlerbalken in beide Richtungen stellen die Unsicherheiten der Verhältnisbestimmung dar. Eingezeichnet ist außerdem eine Gerade mit der Steigung $m=1$, auf der die Punkte liegen müßten, wenn die relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe im März und Oktober gleich wären.

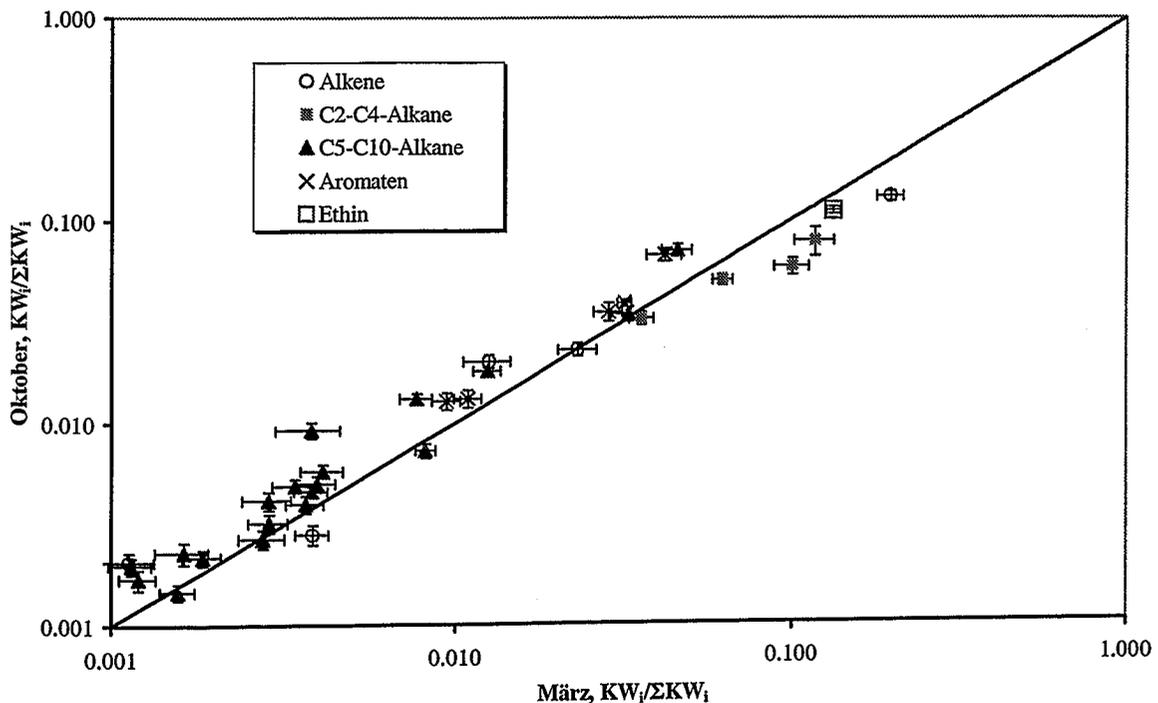


Abbildung 8.6: Vergleich der relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe an Werktagen im März und Oktober. Die Achsen sind logarithmisch skaliert. Eingezeichnet ist eine Gerade mit der Steigung $m=1$, auf der die Punkte liegen müßten, wenn die relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe im März und Oktober gleich wären.

Im März sind die relativen Anteile der C_2 - und C_4 -Kohlenwasserstoffe deutlich erhöht. Eine Quelle dieser Substanzen ist der Hausbrand und das Gewerbe. Aufgrund niedrigerer Temperaturen im März (vergl. Tabelle 8.1) dürfte der Hausbrand eine größere Rolle gespielt haben.

Die Mehrzahl der C₅-C₁₀-Alkane sowie die Aromaten haben im Oktober einen höheren Anteil an den Kohlenwasserstoffemissionen. Die quantitative Erklärung für die Unterschiede erfordert die genaue Kenntnis der Emissionszusammensetzung der einzelnen Quellen. In Kapitel 9.2.1 wird eine solche Erklärung anhand der mit dem Emissionsberechnungsmodell ermittelten Quellprofile versucht.

8.3.3 Verhältnis der Kohlenwasserstoffe zu Kohlenmonoxid

Die KW_i/CO-Verhältnisse wurden wegen des von Tag zu Tag variierenden CO-Hintergrundes für jeden Tag gesondert berechnet und die Ergebnisse dann gemittelt (vergl. Kapitel 7.3.1). Für März stehen fünf Werktage und ein Samstag, für Oktober acht Werktage, ein Samstag und ein Sonntag zur Verfügung. Für weitere Untersuchungen werden ausschließlich die Ergebnisse der Werktage herangezogen, da diese als repräsentativ betrachtet werden können. In Tabelle 13.8 im Anhang sind die KW_i/CO-Verhältnisse für März und Oktober zusammengestellt. Es fällt auf daß die Werte für Oktober höher liegen als für März. Die Summe aller KW_i/CO-Verhältnisse liegt für März bei 62 ppt/ppb und im Oktober bei 91 ppt/ppb. In Abbildung 8.7 sind die KW_i/CO-Verhältnisse der beiden Kampagnen gegeneinander aufgetragen.

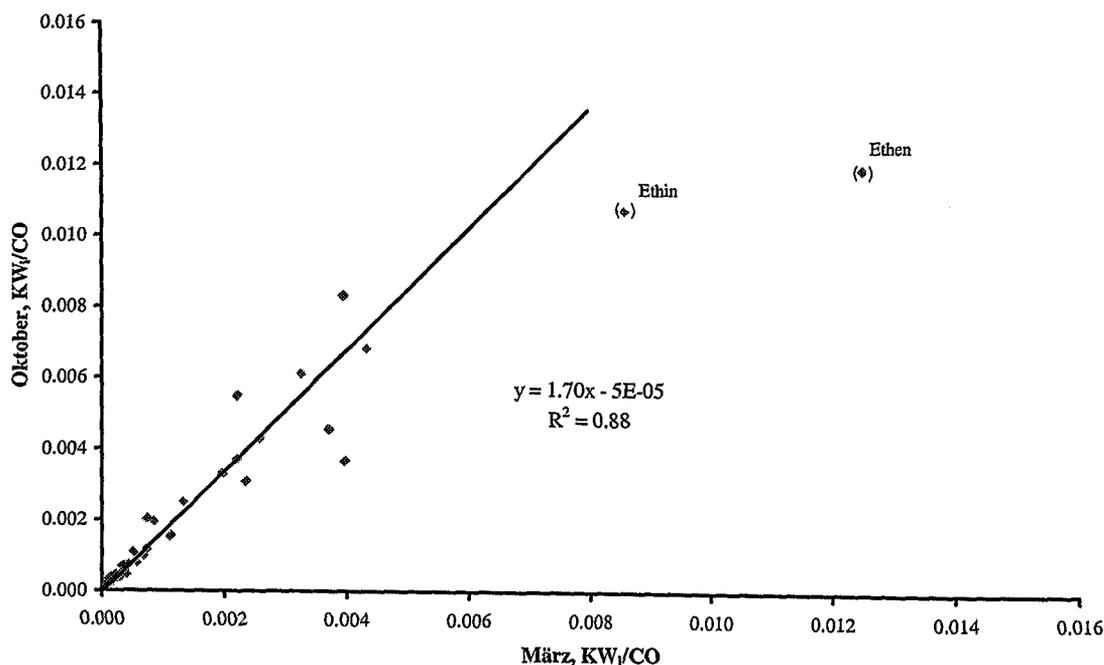


Abbildung 8.7: Korrelation der KW_i/CO-Verhältnisse für Oktober und März auf ppb bezogen. Die Ausgleichsgerade wurde ohne die Punkte für Ethen und Ethin berechnet.

Ethen und Ethin kommen nahezu ausschließlich aus Verbrennungsprozessen, insbesondere jedoch aus den Abgasemissionen des Straßenverkehrs (vergl. Tabelle 8.10). Beide Kohlenwasserstoffe werden sehr effizient durch einen funktionierenden Katalysator aus dem Abgas entfernt [Sjödin *et al.*, 2000; Volkswagen, 1988]. Da im März die Kaltstartphasen aufgrund niedriger Temperaturen länger sind, ist ein möglicher Grund für die Erhöhung dieser Substanzen im März in einem erhöhten Kaltstartanteil an den Gesamtemissionen zu sehen. Die eingezeichnete Ausgleichsgerade wurde ohne Ethin und Ethen berechnet und liefert eine Steigung von $m = 1.7$.

Für die um ca. 70 % höheren KW_i/CO -Verhältnisse im Oktober gibt es zwei denkbare Gründe: Entweder die KW_i -Emissionen sind im Oktober im Vergleich zu März höher oder die CO-Emissionen niedriger. In Kapitel 8.2 wurde gezeigt, daß an Werktagen das CO/NO_x -Verhältnis zwischen März und Oktober keine Unterschiede aufweist, wohingegen das $\Sigma KW_i/NO_x$ -Verhältnis im Oktober um 50 % höher lag als im März. Höhere CO-Emissionen im März würden daher auch entsprechend höhere NO_x -Emissionen zur Folge haben. Um eine Aussage hinsichtlich der Frage zu treffen, ob KW_i , CO bzw. NO_x für die Unterschiede in den $\Sigma KW_i/CO$ - und $\Sigma KW_i/NO_x$ -Verhältnissen verantwortlich sind, müssen die absoluten Emissionen betrachtet werden (vergl. Kapitel 8.5).

8.4 Bestimmung des NO_2 -Anteils am NO_x

Konzentrationen von Stickoxiden werden üblicherweise als Summe von NO und NO_2 angegeben, wobei der überwiegende Anteil der Stickoxidemissionen aus NO besteht. Chemiemodelle zur Vorhersage von Ozon benötigen die Anteile von NO zu NO_2 am NO_x quantitativ, die für komplexe Quellen, wie beispielsweise eine Stadt, im allgemeinen nicht bekannt sind. Aus diesem Grund müssen Annahmen getroffen werden. In der Literatur wird üblicherweise ein NO_2 -Anteil am NO_x von 5 % bis 10 % angegeben [z.B. Jiang *et al.*, 1997]. Da die Zusammensetzung der städtischen Emissionen Gegenstand dieser Arbeit ist, soll hier anhand der Messungen im Luv und Lee der Stadt der NO_2 -Anteil des NO_x in der Stadtluft bestimmt werden. Hierzu ist es sinnvoll, die Größe O_x zu betrachten, die die Summe der Konzentrationen von Ozon und NO_2 darstellt:

$$[O_x] = [NO_2] + [O_3]$$

Gl. 8.2

O_3 und NO_2 stehen in einem sich schnell einstellenden photochemischen Gleichgewicht (Reaktion 2.1-2.3). Wenn der NO_2 -Anteil der städtischen Emissionen klein ist und die Ozonproduktion vernachlässigt werden kann, sollten die O_x -Konzentrationen im Lee kleiner oder gleich der im Luv sein. O_x nimmt während des Transportes über die Stadt wegen Deposition oder Reaktion von Ozon mit Alkenen ab.

Die Ozonproduktion kann dann vernachlässigt werden, wenn die Zeitskala gering und die photochemische Aktivität niedrig ist, so daß wenig O_3 gebildet wird. Wie in Kapitel 7.1 gezeigt wurde, ist letzteres der Fall. Wenn der Großteil der Stickoxide als NO emittiert wird, ist weiterhin zu erwarten, daß die Differenz der O_x -Konzentration zwischen Lee und Luv ($\Delta_{O_x(Lee-Luv)}$) unabhängig von der Höhe des aus der Stadt emittierten NO_x ist, da das O_x unter diesen Bedingungen eine chemisch „quasikonservative“ Größe darstellt. In Abbildung 8.8 ist $\Delta_{O_x(Lee-Luv)}$ für die März-Kampagne dargestellt. Da die Differenz zwischen Lee und Luv gebildet werden mußte, wurden Meßfenster ausgewählt, an denen an mehreren zusammenhängenden Tagen Südwestwindbedingungen herrschten. Dies war im März die Zeit vom 4.3. bis 9.3. und vom 14.3. bis 20.3. Für die Oktober-Kampagne ist eine solche Auftragung nicht möglich, da für diese Zeit aufgrund eines Defektes an der Stickoxidanalytik keine NO_2 -Daten der Luv-Station vorliegen.

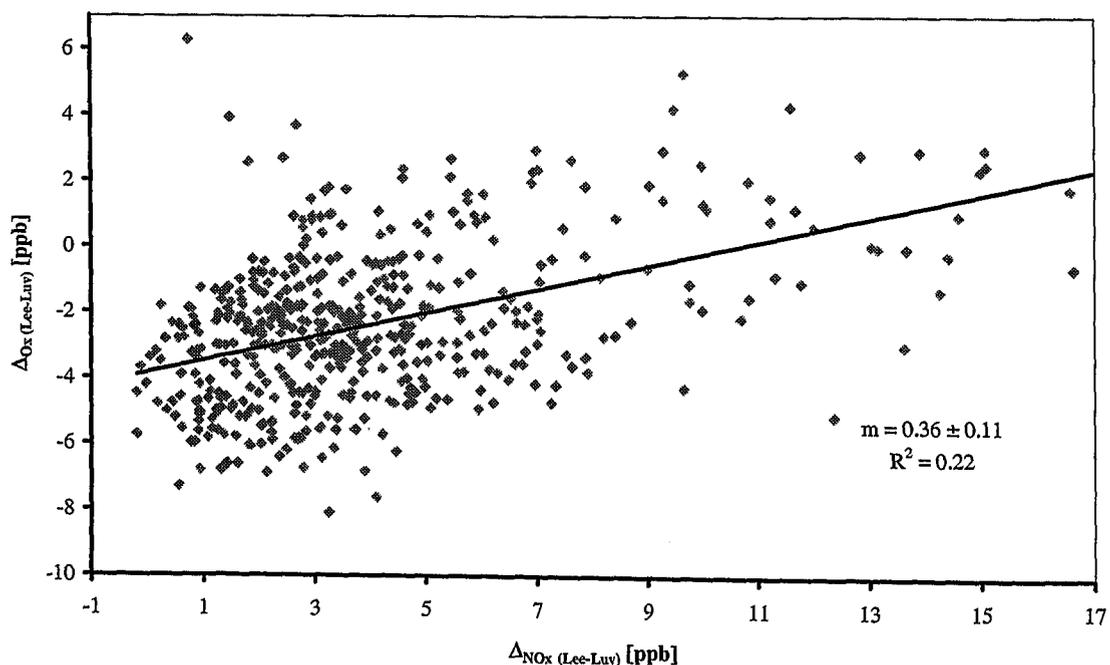


Abbildung 8.8 : Korrelation von $\Delta_{O_x(Lee-Luv)}$ gegen $\Delta_{NO_x(Lee-Luv)}$ für die Zeit vom 4.3. bis 9.3. und 13.3. bis 21.3. Die Unsicherheit der Steigung wurde über eine Variationsanalyse ermittelt. (Näheres siehe Text)

Die Korrelation zwischen $\Delta_{\text{O}_x(\text{Lee-Luv})}$ und $\Delta_{\text{NO}_x(\text{Lee-Luv})}$ ist mit einem R^2 von 0.22 schlecht. Dennoch ist deutlich erkennbar, daß mit steigendem NO_x das O_x zunimmt. Dies kann nur dann erklärt werden, wenn ein Teil der NO_x-Emissionen aus NO₂ besteht. Der hier gefundene Anteil beträgt $(36 \pm 12) \%$ ⁶.

Die Voraussetzung für diese Überlegungen ist, daß die photochemische Ozonproduktion zwischen Luv und Lee vernachlässigbar ist. Für den Fall, daß dennoch einige ppb zwischen Luv und Lee produziert worden wären, hätte diese wegen der bekannten Abhängigkeit der Ozonproduktion von der NO_x-Konzentration eine Erhöhung der Δ_{O_x} -Werte bei kleinen NO_x-Konzentrationen zur Folge gehabt. Die Steigung der Geraden in Abbildung 8.8 würde in diesem Fall den Anteil des NO₂ am NO_x eher unterschätzen.

Ein nicht zu vernachlässigender Anteil des NO₂ am NO_x wurde bereits bei Messungen von NO und NO₂ im Abgas verschiedener Pkw-Typen gefunden [Klemp, FZJ, priv. Mitteilung, 1999]. Diese Untersuchungen ergaben bei Fahrzeugen mit 3-Wege-Katalysator einen NO₂-Anteil von kleiner 0.5 %, bei Dieselfahrzeugen einen Anteil von ca. 30 % und bei Fahrzeugen mit Turbodieselmotoren einen Anteil von 60-80 %. Lenner führte Messungen an Fahrzeugen mit Diesel- und Ottomotor unter verschiedenen Fahrbedingungen durch [Lenner, 1987]. Hierbei wurde bei einem Pkw mit Ottomotor und 3-Wege-Katalysator je nach Geschwindigkeit und Belastungszustand ein NO₂-Anteil von 0-5 % gemessen, bei einem Dieselfahrzeug ein Anteil von 14-34 % und bei einem Dieselfahrzeug mit Rußfilter ein Anteil von 0.4-19 %.

Ein erhöhter NO₂-Anteil am NO_x ist aus photochemischer Sicht von Bedeutung. Jiang et al. führten Sensitivitätsanalysen zum Einfluß spezifizierter Stickoxidemissionen auf die Nettoozonproduktion durch. Die Ozonkonzentrationen stiegen danach mit steigenden NO₂/NO_x-Verhältnissen an. Eine Variation des NO₂-Anteils von 0-30 % ergab hierbei eine entsprechende Variation der Ozonkonzentration zwischen 63 und 69 ppb [Jiang et al., 1997].

⁶ Die Unsicherheit der Geradensteigung wurde über eine Variationsanalyse ermittelt. Hierbei wurde zunächst die Unsicherheit von $\Delta_{\text{O}_x(\text{Lee-Luv})}$ (2 ppb) jeweils zur ersten Hälfte der Meßwerte einer Phase addiert und von den Meßwerten der zweiten Hälfte subtrahiert. Die Steigung der berechneten Ausgleichsgeraden betrug 0.25. Anschließend wurde die Unsicherheit von der ersten Hälfte der Meßwerte subtrahiert und zur zweiten Hälfte addiert. Die hieraus resultierende Geradensteigung betrug $m = 0.47$. Aus dieser Analyse ergibt sich eine Unsicherheit des NO₂/NO_x-Verhältnisses von 30 %.

Auch Untersuchungen von *Klemp* (FZJ, priv. Mitteilung, 1999) mit einem photochemischen Boxmodell ergaben eine erhöhte Ozonproduktion für steigende NO_2 -Anteile bezogen auf die Differenz zwischen Ozonminimum und -maximum eines Tages. Hierbei zeigte sich, daß sich bei einer Variation des NO_2 -Anteils zwischen 5 und 50 % für die in Augsburg gefundenen KW_i/NO_x -Verhältnisse eine um 25 % höhere Ozonproduktion (=Maximum minus Minimum der Ozonwerte) ergibt.

Der Einfluß eines erhöhten NO_2 -Anteils auf die Ozonproduktion hat zwei Ursachen. Zum einen sind NO_2 -Emissionen direkten O_3 -Emissionen gleichzusetzen, da NO_2 und O_3 in einem Gleichgewicht (Leighton-Gleichgewicht) stehen. Es ist daher unerheblich, ob NO_2 oder O_3 in das System eingebracht wird, da die resultierende Ozonkonzentration von der vorhandenen Strahlung abhängt. Da Ozon eine bedeutende OH-Quelle darstellt, werden zudem aufgrund der resultierenden erhöhten Ozonkonzentration mehr OH-Radikale gebildet. Dies führt in Quellnähe zu einem schnelleren Abbau von NO_x . Bei Verhältnissen, wie sie im Abluftbereich von Städten üblicherweise vorgefunden werden (VOC-Limitierung, vergl. EKMA-Plot), führt die dadurch induzierte Reduzierung der NO_x -Konzentration somit zu Bedingungen, unter denen schon in zeitlich geringerem Abstand von der Quelle die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit OH gegenüber der Reaktion von NO_2 mit OH zunehmend dominiert. Da nur die Reaktion der Kohlenwasserstoffe mit OH zu Ozon führt, wird Ozon quellnäher gebildet.

Zur Eichung von Ozonvorhersagemodellen werden Messungen mit Modellergebnissen verglichen. Wird hierbei der NO_2 -Anteil am NO_x von den Modellen unterschätzt, führt dies aus folgendem Grund zu fehlerhaften Aussagen. In der Realität wird aufgrund der erhöhten NO_2 -Emissionen und sich daraus ergebender geringerer Titration und schnellerem Ablauf der photochemischen Vorgänge zu einem bestimmten Zeitpunkt eine höhere O_3 -Konzentration gemessen, als dies vom Modell berechnet würde, angenommen die Photochemie und alle übrigen Parameter bis auf den NO_2 -Anteil wären vom Modell richtig wiedergegeben. Um dennoch auf die gleiche Ozonkonzentration zu kommen, muß das Modell so geeicht werden, daß die größere photochemische O_3 -Produktion durch das Modell nachvollzogen werden kann. Dies führt zur Überschätzung der photochemischen Vorgänge in den Ozonvorhersagemodellen, weil die durch den erhöhten NO_2 -Anteil verminderte Ozontitration fälschlicherweise einer erhöhten Ozonproduktion zugemessen wird. Aus diesem Grund ist es wichtig, das tatsächliche Emissionsverhältnis von NO und NO_2 zu kennen. Hierfür ist die Bestimmung von NO- und NO_2 -Emissionen verschiedener Quelltypen notwendig. Der Verkehr spielt hier sicherlich eine sehr große Rolle. Da die oben erwähnten Studien zeigten,

daß insbesondere Dieselfahrzeuge NO₂ in hohem Ausmaß emittieren, ist diesbezüglich die genaue Kenntnis der Lkw-Abgasemissionen von besonderem Interesse.

8.5 Absolute Emissionsraten für die Intensivtage

In diesem Kapitel werden die für die Intensivtage ermittelten absoluten Emissionsraten für CO, NO_x und KW_i vorgestellt. Die zur Bestimmung der Emissionen herangezogenen Methoden wurden bereits in Kapitel 3 erläutert.

Kohlenmonoxid und Stickoxide

Die Flugmessungen fanden nur im Oktober statt, so daß für den Intensivtag im März lediglich die Ergebnisse der Source-Tracer-Ratio-Methode herangezogen werden können. Da am 21.10.1998 während der Intensivphase der Wind von Südwest auf Süd drehte, konnten die Messungen der Source-Tracer-Ratio-Methode nicht ausgewertet werden, auf die Auswertbarkeit der Flußdivergenzmessungen (1 für IFU und 2 für IMK) hat eine Winddrehung keinen Einfluß.

Am 22.10. lagen die Flugebenen aufgrund geringer Mischungsschichthöhe sehr dicht. Eine für die Berechnung der Emissionen über die Flußdivergenzmethode ausreichende Anzahl von Meßpunkten war daher schon nach der Hälfte der Intensivphase vorhanden. Aus diesem Grund konnten für diesen Tag die Emissionen für zwei 1.5-stündige Abschnitte berechnet werden (22.10. a und b in Tabelle 8.7).

Bei den Tagen 21.-23.10 und 27.3 handelt es sich um Werktage, beim 10.10 um einen Samstag. Die experimentell bestimmten absoluten Emissionsraten von CO und NO_x sind in Tabelle 8.7 zusammengestellt.

Zur Ermittlung der Unsicherheiten (1σ-Standardabweichung) der experimentell bestimmten Emissionsraten wurden die Unsicherheiten der gemessenen Größen herangezogen. Die experimentell bestimmten CO-Emissionen stimmen innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten überein. Beim NO_x sind die Abweichungen für die verschiedenen Messungen größer. So liegt der Wert der Source-Tracer-Ratio-Methode am 10.10. um etwa 55 % bzw. 125 % höher als die der Flußdivergenzmethode 1 und 2, am 23.10. liegt der Wert der Flußdivergenzmethode 1 um 90 % bzw. 45 % höher als die der beiden anderen Werte. Die Ursachen dieser Diskrepanzen konnten bislang nicht ermittelt werden.

Zum Vergleich mit den Emissionsberechnungen wurde der Mittelwert aller drei Meßmethoden gebildet. Dieser ist in der letzten Spalte von Tabelle 8.7 zusammen mit dessen Unsicherheit eingetragen⁷.

Tabelle 8.7: Vergleich der über verschiedene Methoden experimentell bestimmten absoluten Emissionsraten von CO und NO_x in kg/h und deren Unsicherheiten (1 σ -Standardabweichung).

	Intensivtag	Source-Tracer-Ratio Methode	Flußdivergenz- methode 1	Flußdivergenz- methode 2	Mittelwert
CO [kg/h]	10.10.	1800 \pm 400	2120 \pm 278	1976 \pm 474	1965 \pm 227
	21.10.	--	2370 \pm 269	1843 \pm 608	2107 \pm 332
	22.10. a	980 \pm 300	1540 \pm 215	1600 \pm 304	1373 \pm 159
	22.10. b	--	1010 \pm 172	1223 \pm 220	1117 \pm 140
	23.10.	900 \pm 200	1220 \pm 530	2210 \pm 500	1443 \pm 252
	27.3.	3000 \pm 1000	--	--	3000 \pm 1000
NO _x [kg/h]	10.10.	250 \pm 56	160 \pm 33	110 \pm 46	173 \pm 27
	21.10.	--	530 \pm 112	434 \pm 213	482 \pm 120
	22.10. a	240 \pm 72	380 \pm 80	301 \pm 117	307 \pm 53
	22.10. b	--	240 \pm 69	231 \pm 99	236 \pm 60
	23.10.	220 \pm 49	420 \pm 102	290 \pm 100	310 \pm 50
	27.3.	1000 \pm 300	--	--	1000 \pm 300

In Tabelle 8.8 sind die vom Emissionsberechnungsmodell für die Intensivtage berechneten Emissionen den Mittelwerten der experimentellen Bestimmung gegenübergestellt. Die Berechnungen wurden für die in Kapitel 4.3 beschriebenen Qualitätsstufen 2 und 3 durchgeführt. Für den Vergleich mit den Messungen werden nur die Ergebnisse der Qualitätsstufe 2 herangezogen; die Daten der Qualitätsstufe 3 dienen zur Interpretation der Abweichungen und werden daher erst zur Diskussion der Ergebnisse in Kapitel 10 besprochen. Es zeigt sich, daß insbesondere für die Intensivtage im Oktober die berechneten mit den experimentell bestimmten Emissionen unter Berücksichtigung der Unsicherheiten übereinstimmen. Für den Tag im März zeichnet sich eine Unterschätzung beider Größen ab, wobei im Fall von CO aufgrund der sehr hohen experimentellen Unsicherheit (30 %) der berechnete Wert dennoch innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten liegt, im Fall von NO_x jedoch außerhalb.

⁷ Obwohl die Ergebnisse der Flußdivergenzmethoden 1 und 2 teilweise auf der gleichen Datenbasis beruhen, wurden die Ergebnisse als statistisch unabhängig betrachtet, da unterschiedliche Auswerteverfahren verwendet wurden.

Tabelle 8.8: Vergleich der Ergebnisse des Emissionsberechnungsmodells mit den experimentell bestimmten Emissionsraten für CO und NO_x in kg/h. Bei den experimentell bestimmten Werten wurde der Mittelwert über alle Messungen gebildet.

	Intensivtag	Emissionsberechnungsmodell		Messung
		Qualitätsstufe 2	Qualitätsstufe 3	
CO [kg/h]	10.10.	1196 ± 568	1483 ± 549	1965 ± 227
	21.10.	1284 ± 610	1592 ± 589	2107 ± 332
	22.10. a	1102 ± 523	1366 ± 505	1373 ± 159
	22.10. b	1114 ± 529	1382 ± 511	1117 ± 140
	23.10.	1174 ± 558	1455 ± 538	1443 ± 252
	27.3.	1567 ± 744	1943 ± 719	3000 ± 1000
NO _x [kg/h]	10.10.	281 ± 121	296 ± 102	173 ± 27
	21.10.	440 ± 189	463 ± 160	482 ± 120
	22.10. a	423 ± 182	445 ± 154	307 ± 53
	22.10. b	424 ± 182	446 ± 154	236 ± 60
	23.10.	434 ± 187	457 ± 158	310 ± 50
	27.3.	400 ± 172	420 ± 145	1000 ± 300

Kohlenwasserstoffe

Die experimentell bestimmten und berechneten absoluten Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle 8.9 für die Intensivtage im Oktober zusammengestellt⁸. Es sind alle Substanzen dargestellt, deren Unsicherheiten bei den Berechnungen unter 100 % liegen und die auch gemessen wurden. Die Unsicherheiten der berechneten Kohlenwasserstoffemissionen werden im nächsten Kapitel behandelt (Tabelle 8.11). Die Unsicherheiten der experimentell bestimmten Emissionen ergeben sich aus der Unsicherheit in der Bestimmung der KW_i/CO-Verhältnisse und der Unsicherheit der absoluten CO-Emissionsraten.

Da für den 27.3. keine signifikanten KW_i/CO-Korrelationen vorliegen, konnten die absoluten Emissionsraten für diesen Tag nicht berechnet werden.

⁸ Die vom Emissionsmodell berechneten KW_i-Emissionen beziehen sich auf einzeln spezifizierbare Kohlenwasserstoffe. In Kapitel 8.6 wird gezeigt, daß diese nur einen Teil der Gesamtemissionen ausmachen. Da in den Messungen ein Teil der nichtspezifizierbaren Kohlenwasserstoffe enthalten ist, stellen die modellierten Werte eine untere Grenze dar. In Kapitel 10.3 wird auf diese Problem eingegangen.

Tabelle 8.9: Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten absoluten Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe (kg/h) für die Intensivtage im Oktober. Bei den experimentell bestimmten Emissionsraten sind nur dann Werte eingetragen, wenn signifikante Korrelationen zwischen Kohlenwasserstoffen und CO vorhanden sind.⁹

KW _i	10.10.		22.10		23.10.	
	Berechnung [kg/h]	Messung [kg/h]	Berechnung [kg/h]	Messung [kg/h]	Berechnung [kg/h]	Messung [kg/h]
Ethin	7.2	18.7 ± 4.9	7.4	12.5 ± 4.1	7.7	9.3 ± 2.2
Ethen	15.7	13.5 ± 3.9	19.4	15.5 ± 5.6	18.7	9.2 ± 2.6
Ethan	5.7	9.7 ± 2.9	11.3	--	6.2	--
Propen	6.1	12.9 ± 4.4	6.7	5.0 ± 1.7	6.9	3.0 ± 1.0
Propan	4.2	13.5 ± 4.3	5.8	5.8 ± 2.1	4.8	--
Butene	6.6	7.6 ± 2.5	6.7	7.7 ± 2.7	8.7	--
i-Butan	9.6	7.8 ± 2.0	9.0	12.6 ± 4.7	13.6	6.7 ± 1.7
n-Butan	22.8	13.9 ± 3.5	21.4	14.0 ± 5.3	32.5	7.1 ± 1.8
i-Pentan	42.8	19.7 ± 5.1	40.3	--	59.3	15.1 ± 4.3
n-Pentan	13.0	9.6 ± 2.6	12.1	19.5 ± 7.6	17.6	5.7 ± 1.7
Benzol	10.1	16.4 ± 4.3	10.5	11.5 ± 3.7	10.8	7.7 ± 1.9
Toluol	30.2	30.3 ± 7.4	35.6	34.2 ± 11.1	34.7	--

Die Abweichungen der Berechnungen von den Messungen sind in Abbildung 8.9 graphisch dargestellt. Eine negative Abweichung bedeutet dabei, daß die berechneten Werte niedriger liegen als die gemessenen.

Generell zeigt sich, daß die absoluten Emissionen der betrachteten Kohlenwasserstoffe vom Modell eher überschätzt werden. Die berechneten Emissionen von Ethin sind allerdings an allen betrachteten Tagen niedriger als die experimentell bestimmten.

⁹ Angaben zu den Unsicherheiten liegen nicht vor. Eine untere Grenze ergibt sich aus den angegebenen Unsicherheiten der CO-Emissionen (vergl. Tabelle 8.8).

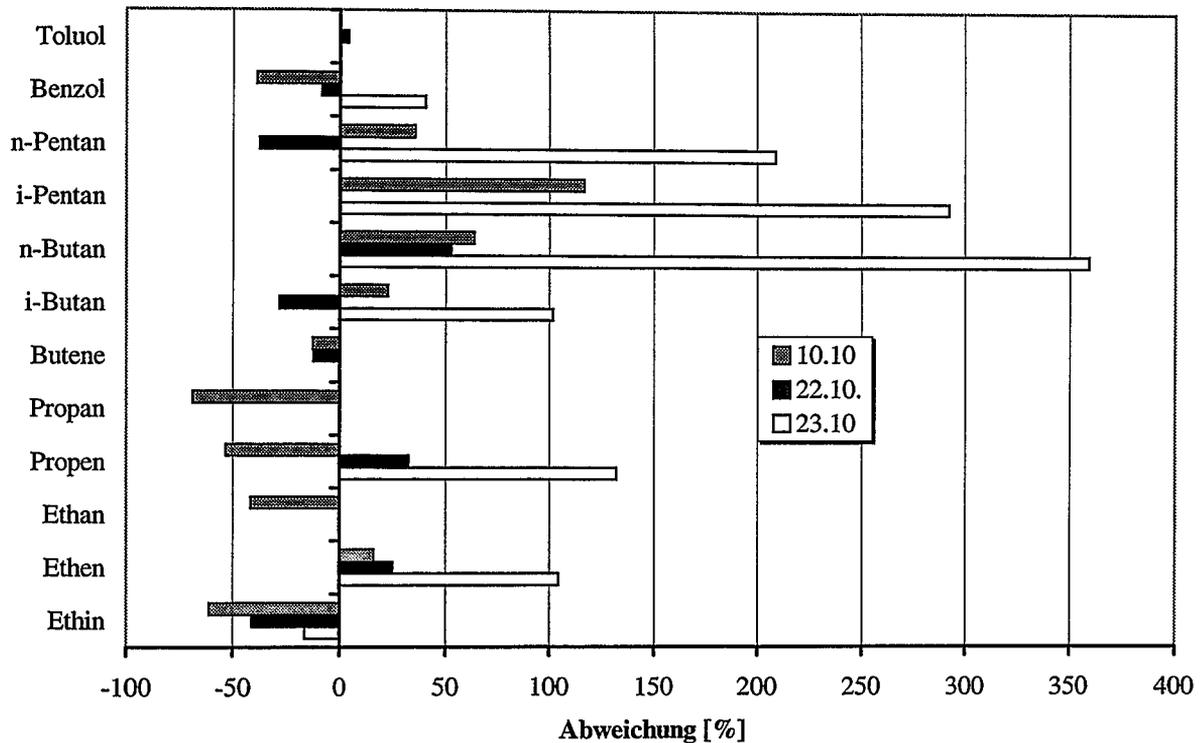


Abbildung 8.9: Abweichung der berechneten absoluten Emissionsraten der Kohlenwasserstoffe von den experimentell bestimmten. Eine negative Abweichung bedeutet dabei, daß die berechneten Werte niedriger liegen als die gemessenen.

8.6 Berechnete Emissionen für März und Oktober

Im folgenden werden die Ergebnisse der Emissionsberechnungen vorgestellt. Betrachtet man die Monatsmittelwerte für März und Oktober 1998 sowie die Jahresmittelwerte 1998, zeigen sich kaum Unterschiede in den Mustern der spezifizierbaren Kohlenwasserstoffe (Abbildung 8.10). Die Darstellung der Ergebnisse beschränkt sich daher im folgenden auf die Resultate für Oktober; in Tabelle 13.9 im Anhang sind die Ergebnisse für März zusammengestellt.

Die berechneten Emissionen sind unterteilt in die Gruppen Verkehr (Abgas), Kraftstoffverdampfung, Hausbrand, Gewerbe (Feuerungen, Prozesse) und Lösemittel. Soweit vom IER angegeben, sind die einzeln spezifizierbaren Kohlenwasserstoffe namentlich aufgeführt (Tabelle 8.10). Im Fall der Angabe einer Substanzklasse (z.B. sonstige und unspezifizierte Aromaten, Spezial- und Testbenzine) ist die Zusammensetzung nicht bekannt. Im Folgenden wird anhand dieser Tabelle die Emissionszusammensetzung und Quellzusammensetzung der berechneten Kohlenwasserstoffemissionen vorgestellt. Die Art

der Darstellung erfolgt im Hinblick auf den Vergleich zwischen Berechnung und Experiment, der in Kapitel 10 durchgeführt und diskutiert wird.

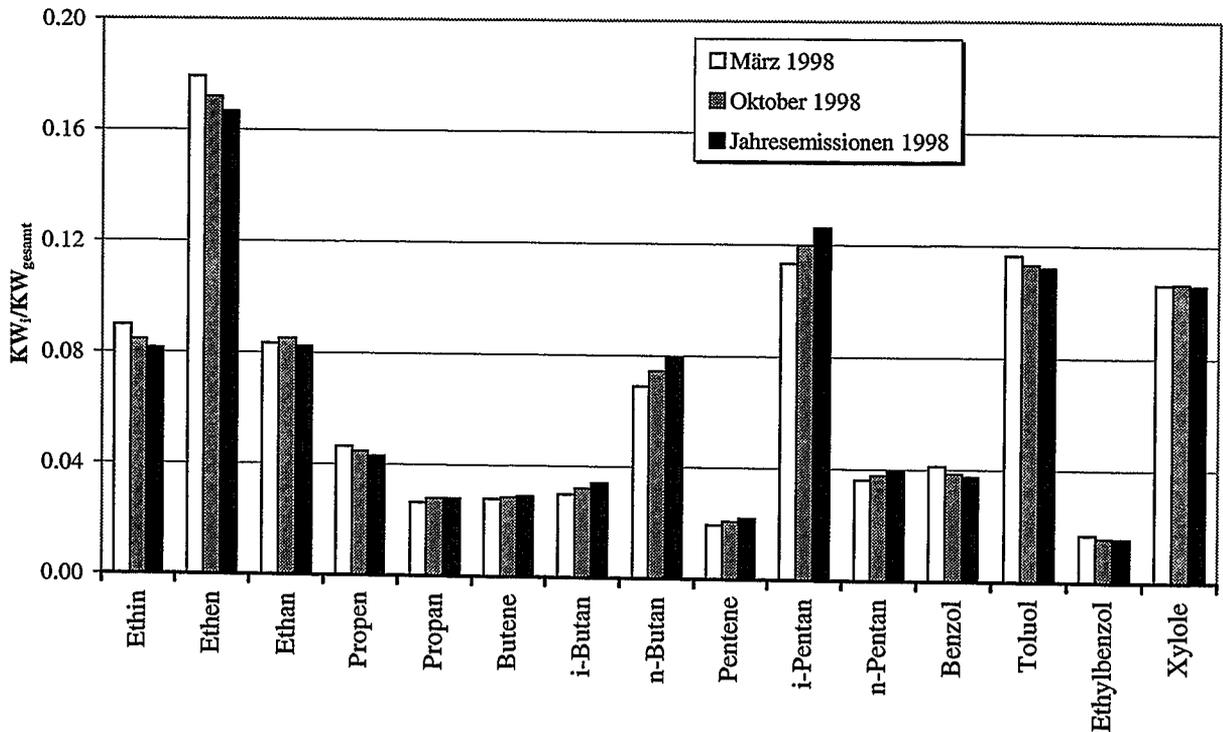


Abbildung 8.10: Relativen Anteile der berechneten Kohlenwasserstoffemissionen in t/Monat für Oktober, März und den Jahresmittelwert 1998 [Quelle: TFS-Datenbank].

Tabelle 8.10: Für das Untersuchungsgebiet Augsburg berechnete Emissionen in t/Monat für Oktober 1998. Die Daten wurden vom IER erstellt [Quelle: TFS-Datenbank].

Spurenstoff (-klasse)	Gesamt	Verkehr	Kraftstoff- verdampfung	Hausbrand	Gewerbe – Feuerungen Prozesse	Lösemittel
NO _x	137.2	54.7	0.0	23.0	59.4	0.0
CO	487.3	406.6	0.0	51.7	29.0	0.0
NMVOG	403.1	54.0	28.9	2.7	21.4	296.1
Ethan	3.5	0.7	0.0	0.3	2.4	0.0
Propan	1.7	0.1	0.3	0.1	0.8	0.4
Butan(Summe)	12.4	1.4	6.9	0.0	0.8	3.3
Pentan(Summe)	16.6	5.0	10.4	0.0	0.1	1.1
Hexan(Summe)	12.1	3.7	5.8	0.0	0.0	2.6
Ethen	6.7	4.9	0.0	0.7	1.0	0.1
Propen	2.5	2.2	0.0	0.1	0.2	0.0
Buten(Summe)	2.2	1.2	0.9	0.0	0.1	0.0
Penten(Summe)	2.0	0.5	1.4	0.0	0.0	0.0
Ethin	3.0	2.6	0.0	0.2	0.2	0.0
Propin	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

Spurenstoff (-klasse)	Gesamt	Verkehr	Kraftstoff- verdampfung	Hausbrand	Gewerbe- Feuerungen Prozesse	Lösemittel
Benzol	4.1	3.1	0.3	0.3	0.4	0.0
Toluol	14.2	8.0	0.4	0.1	0.6	5.0
Xylol(Summe)	15.4	5.7	0.1	0.0	0.4	9.1
1,2,4-Trimethylbenzol	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ethylbenzol	2.3	1.7	0.0	0.0	0.1	0.5
Propylbenzol	1.4	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0
Styrol	4.7	0.4	0.0	0.0	0.0	4.3
sonst. und un spez. Alkane	6.3	3.2	1.4	0.2	1.2	0.2
un spez. Cycloalkane	0.2	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
sonst. und un spez. Alkene	1.6	0.5	0.9	0.0	0.2	0.0
sonst. und un spez. Aromaten	2.4	1.3	0.0	0.0	0.2	0.9
Terpene, un spezifiziert	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9
Solvent Naphta	13.8	0.0	0.0	0.0	0.1	13.7
Hochsieder	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3
Spezial- und Testbenzine	75.3	0.0	0.0	0.0	1.7	73.7
sonst. und un spez. VOC	48.5	0.0	0.0	0.1	2.0	46.5
Formaldehyd	3.0	2.3	0.0	0.1	0.7	0.0
sonst. und un spez. Aldehyde	2.3	1.7	0.0	0.1	0.4	0.0
Methanol	5.6	0.0	0.0	0.0	0.2	5.4
Ethanol	12.5	0.0	0.0	0.0	4.0	8.5
i-Propanol	13.4	0.0	0.0	0.0	1.1	12.3
Butanol(Summe)	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0	12.3
Propylenglykol	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
sonst. und un spez. Alkohole	1.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.9
Dimethylether	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0
Ethylenglycoether-Derivate	16.7	0.0	0.0	0.0	0.0	16.7
Propylenglycoether-Derivate	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1
sonst. und un spez. Ether	0.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
Aceton	5.2	0.2	0.0	0.0	0.4	4.7
Methyl-Ethyl-Keton (MEK)	6.4	0.0	0.0	0.0	0.6	5.8
Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK)	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
Cyclohexanon	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
sonst. und un spez. Ketone	5.3	0.0	0.0	0.0	0.1	5.2
Essigsaeure-Methylester	2.4	0.0	0.0	0.0	0.2	2.2
Essigsaeure-Ethylester	10.3	0.0	0.0	0.0	0.8	9.5
Essigsäure-Butylester(Summe)	10.7	0.0	0.0	0.0	0.1	10.6
sonst. und un spez. Ester	0.7	0.0	0.0	0.0	0.1	0.6
Dichlormethan	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
Trichlorethen	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7
Tetrachlorethen	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7
sonst. u. un spez. halogenierte KW	4.6	0.0	0.0	0.0	0.1	4.4

In Abbildung 8.11 ist der Anteil der verschiedenen Quelltypen an der Gesamtmenge der Kohlenwasserstoffemissionen dargestellt. Die Lösemittlemissionen liefern danach mit 74 % den größten Anteil. An zweiter Stelle steht der Verkehr mit 13 %.¹⁰

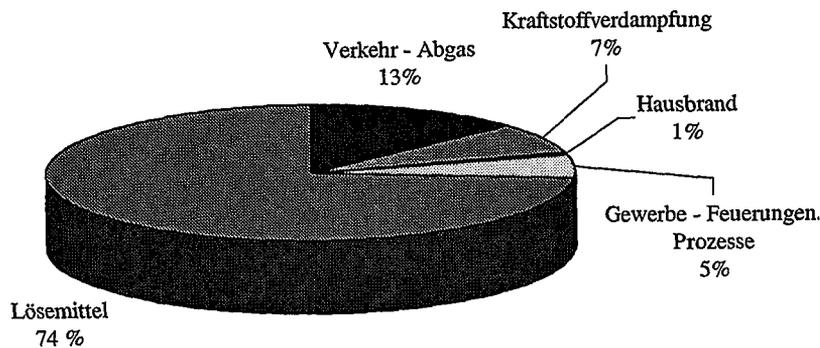


Abbildung 8.11: Anteile der Quellen an den für Augsburg berechneten Kohlenwasserstoffemissionen (Monatsmittelwert für Oktober 1998, auf Masseneinheiten bezogen).

Die Zusammensetzung der berechneten Kohlenwasserstoffemissionen ist in Abbildung 8.12 gezeigt. Diese wurden dabei in drei Gruppen unterteilt. Bei Gruppe I und II handelt es sich ausschließlich, bei Gruppe III teilweise um nicht-oxigenierte Kohlenwasserstoffe. Gruppe I enthält ausschließlich Kohlenwasserstoffe, die von Modell einzeln spezifizierbar sind, eine Unsicherheit von weniger als 100 % besitzen (vergl. Tabelle 8.11) sowie experimentell eindeutig identifiziert und vollständig detektierbar sind.

Darüber hinaus gibt es Emissionsgruppen, deren Einzelkomponenten vom IER nicht spezifiziert werden können, da über die exakte Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffgemische keine Angaben vorliegen, oder die nicht quantitativ gemessen werden können (im Fall der oxigenierten KW_i). Dies ist zum einen die Gruppe der Solvent Naphta, Hochsieder, Spezial- und Testbenzine sowie der unspezifizierten Kohlenwasserstoffe, die sich auf 44 % beläuft (Gruppe II) und zum anderen die Gruppe der oxigenierten Kohlenwasserstoffe, Terpene und Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe (FCKW), die insgesamt 35 % der gesamten Emissionen ausmacht (Gruppe III).

¹⁰ Auch das Umweltbundesamt gibt für das Gebiet der Bundesrepublik Deutschland für die Lösemittlemissionen mit einem Anteil von 59 % deutlich höhere Werte als für den Straßenverkehr mit 24 % an (Vergl. Tabelle 3.2).

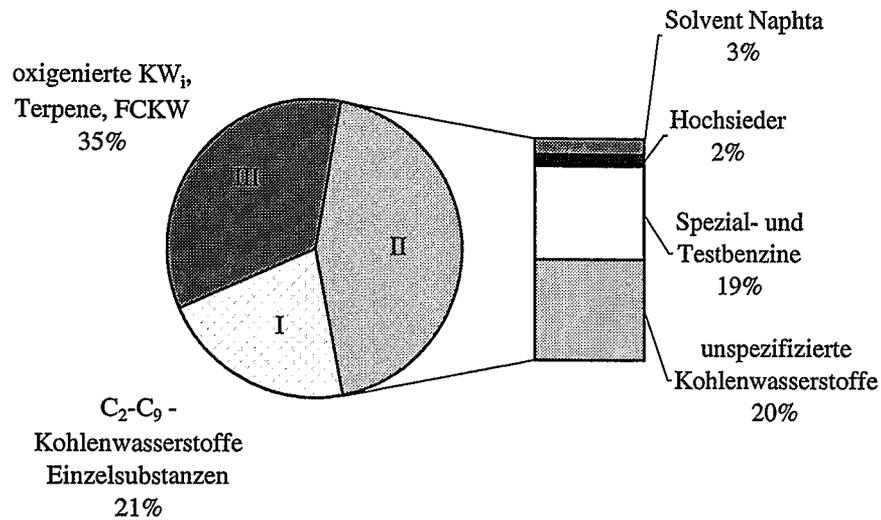


Abbildung 8.12: Zusammensetzung der für Augsburg berechneten Kohlenwasserstoffemissionen (Monatsmittelwert für Oktober 1998, auf Masseneinheiten bezogen).

Da bis auf Formaldehyd keine weiteren oxigenierten Kohlenwasserstoffe, Terpene und FCKW gemessen wurden, muß sich der direkte Vergleich zwischen Modell und Messung auf Gruppe I beschränken. Laut Emissionsberechnungsmodell besitzen die verschiedenen Quelltypen dieser Gruppe die in Abbildung 8.13 dargestellte Verteilung.

Der größte Teil stammt demnach aus dem Verkehr, 12 % sind Lösemittlemissionen. Diese einzeln spezifizierbaren Emissionen machen 3 % der Gesamtemissionen aus und resultieren aus der Lösemittelanwendung der reinen Substanzen (z.B. in Farben und Lacken). Sie enthalten hauptsächlich Xylole und Toluol. Der weitaus überwiegende Teil der vermuteten Lösemittlemissionen findet sich jedoch in Gruppe II wieder.

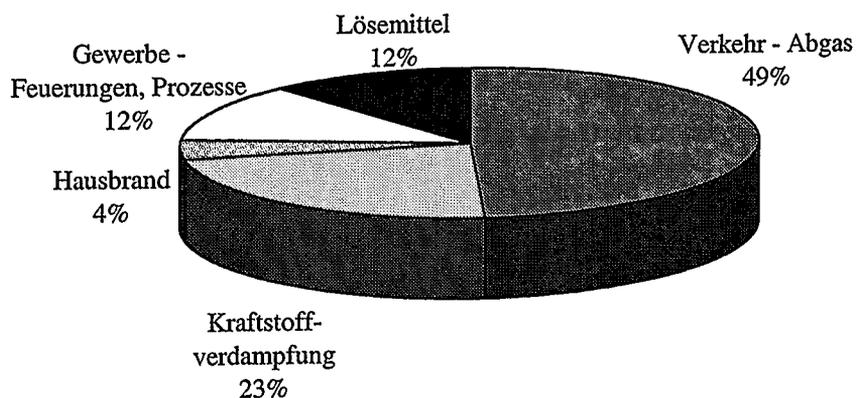


Abbildung 8.13: Anteile der Quellen an der Gruppe der einzeln spezifizierten Kohlenwasserstoffe (Gruppe I, Abbildung 8.12) für Oktober 1998. Die Angaben sind auf ppb bezogen.

Laut den Informationen, die dem IER vorliegenden, bestehen die Emissionen der Kohlenwasserstoffe zu etwa 50 % aus solchen unbekannter Zusammensetzung (z.B. unspezifizierte Aromaten), die in den Gruppen II und III (Abbildung 8.12) enthalten sind. Die Unsicherheiten der spezifizierbaren Kohlenwasserstoffe (Gruppe I) ergeben sich daraus, daß in vielen Fällen nicht genau bekannt ist, ob nicht ein Teil der Emissionen einer Einzelsubstanz in einem Kohlenwasserstoffgemisch bereits enthalten ist. Die für die spezifizierten Einzelsubstanzen angegebenen Unsicherheiten stellen also „mittlere Minderbefunde“ dar. Diese sind in Tabelle 8.11 für alle vom Modell spezifizierten Kohlenwasserstoffe, die auch gemessen wurden, zusammengestellt.

Tabelle 8.11: Durch Summenparameter unbekannter Zusammensetzung verursachte Unsicherheiten (Minderbefunde) der berechneten Emissionen [Quelle: TFS-Datenbank].

Unsicherheit (Minderbefund)	Kohlenwasserstoff
<30 %	Ethan, Propan, Ethen, Propen, Butene, Pentene, Ethin, Benzol, Toluol, Xylol
30-100 %	n-Butan, n-Pentan, i-Butan, i-Pentan, Ethylbenzol
>100 %	Hexane, Propylbenzol, 1,2,4-Trimethylbenzol

9 Datenanalyse

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Charakterisierung von städtischen Emissionen. Ein wichtiger Punkt bei der Untersuchung der Emissionszusammensetzung ist die Frage, welche Beiträge die einzelnen Quelltypen zu den Emissionen liefern. Hierzu werden die gefundenen Kohlenwasserstoffverteilungen zunächst mit einem Emissionsgemisch eines gut charakterisierten Quelltyps (Verkehr) verglichen, um dessen Beitrag zu bestimmen. In einem weiteren Schritt wird anhand eines Modells die Verteilung von fünf Quelltypen bestimmt. Um Aussagen zur Repräsentativität der Ergebnisse treffen zu können, werden die Messungen mit anderen in Augsburg durchgeführten Messungen und mit Literaturdatensätzen typischer Stadtmessungen verglichen.

9.1 Untersuchungen zur Quellzusammensetzung

9.1.1 Bestimmung der dominierenden Quelle

Die Zusammensetzungen der Emissionen von Verdampfungs- und Verbrennungsprozessen unterscheiden sich deutlich [Thijssse et al., 1999]. Durch Vergleich des Kohlenwasserstoffmusters einer dieser Quelltypen mit den experimentell bestimmten Emissionen in Augsburg kann daher eine Aussage hinsichtlich des Betrages dieses Quelltyps getroffen werden.

Eine im Vergleich zur Lösemittelanwendung gut charakterisierte Quelle aus dem Sektor der Verbrennungsprozesse ist der Straßenverkehr. Um seinen Beitrag zu den städtischen Emissionen zu untersuchen, wird die Emissionszusammensetzung mit als eindeutig verkehrsdominiert identifizierten Luftmassen verglichen. Zu diesem Zweck werden in München an einer dicht befahrenen Straße durchgeführte Messungen [Kern, 1997] herangezogen, bei denen sicher ist, daß es sich nahezu ausschließlich um Emissionen aus dem Straßenverkehr handelt. Außerdem wurden die Messungen mit demselben GC-System durchgeführt, wie die im Rahmen der vorliegenden Arbeit und besitzen daher eine bekannte Datenqualität.

Die Augsburger Messungen zeigen durchaus ein ähnliches Muster wie die ebenfalls im März durchgeführten Messungen aus München (Abbildung 9.1). Allerdings sind insbesondere die

Aromaten und einige Alkane in den Verkehrsmessungen etwas höher im Anteil. Kern identifizierte eine Lösemittelquelle (metallverarbeitender Betrieb) in der Nähe der Meßstation. Obwohl versucht wurde, die Messungen mit erhöhten Aromatenkonzentrationen auszusortieren, ist es möglich, daß hierdurch nicht alle kontaminierten Messungen eliminiert wurden. Es ist daher naheliegend, daß die im Vergleich zu den Augsburgmessungen erhöhten Anteile der Aromaten und einiger Alkane auf diese Quelle zurückzuführen sind. Aus diesen Untersuchungen läßt sich schließen, daß die in Augsburg gefundenen Emissionen der Kohlenwasserstoffe hauptsächlich aus Verbrennungsprozessen stammen.

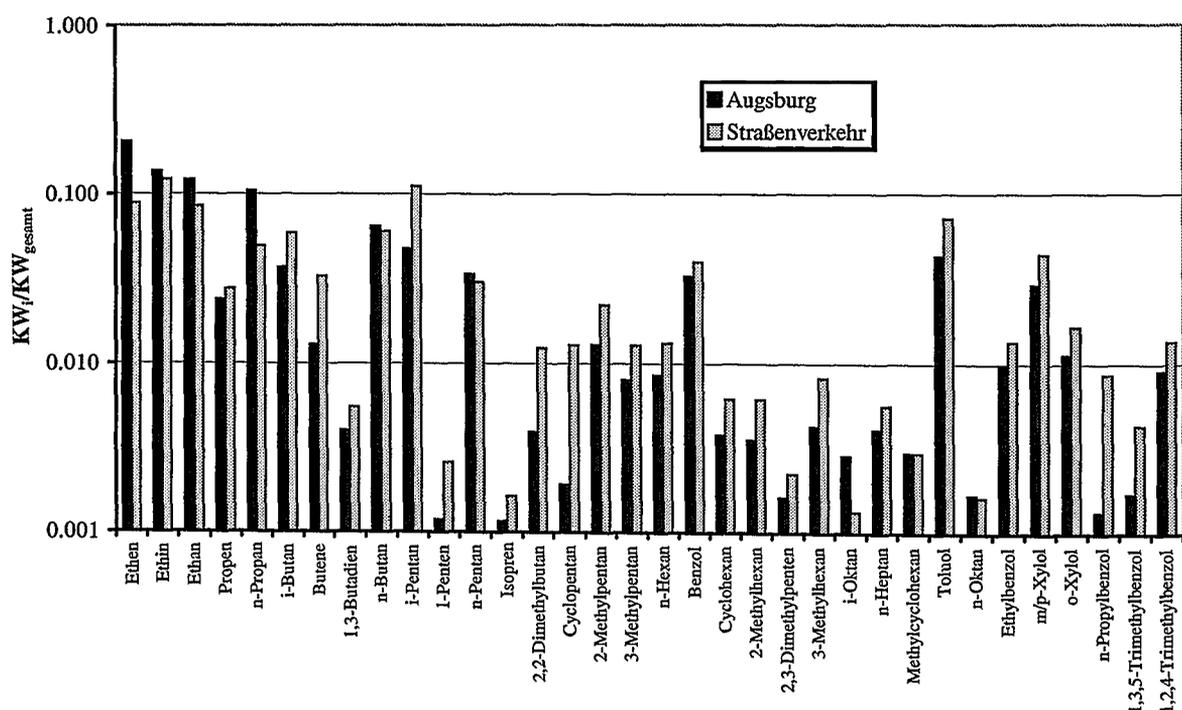


Abbildung 9.1: In Augsburg gemessene KW_i/KW_{gesamt} -Verhältnisse (März, Wochentage) und typische Verkehrsmessungen, die in München an einer dichtbefahrenen Straße durchgeführt wurden [Kern, 1997].

9.1.2 Untersuchungen zur Quellzusammensetzung mittels Multiregressionsanalyse

Prinzipielle Vorgehensweise

Die Analysen wurden mit dem U.S./DRI Version 8 CMB-Modell [Watson et al., 1997] durchgeführt. Dieses Chemical Mass Ballance (CMB)-Modell liefert die Lösung eines linearen Gleichungssystems, das die Rezeptorkonzentration (Meßwerte) jedes

Kohlenwasserstoffes als lineare Summe der Produkte von Quellprofilkomponenten und Quellanteilen darstellt. Eine Quellprofilkomponente gibt die relativen Anteile (Quellanteil) einer Komponente i an den Kohlenwasserstoffemissionen eines Quelltyps j an und stellt somit die Kohlenwasserstoffverteilung eines bestimmten Quelltyps dar.

Die Quellprofilkomponenten a_{ij} , die Rezeptorkonzentrationen c_i sowie Abschätzungen über deren Unsicherheiten dienen als Eingabedaten für das Modell. Für n gemessene Substanzen, und m verschiedene Quelltypen, welche die Emissionen verursachen, gilt dann [Seinfeld und Pandis, 1998]:

$$c_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} \cdot s_j \quad (\text{Gl. 9.1})$$

c_i	gemessene Konzentration
a_{ij}	relativer Anteil der Komponente i am Profil des Quelltyps j
s_j	Anteil des Quelltyps an der Emissionszusammensetzung

Für eine anfängliche Schätzung der Quellverteilung (s'_j) ergeben sich die berechneten Konzentrationen p_i für alle Komponenten aus:

$$p_i = \sum_{j=1}^m a_{ij} s'_j \quad (\text{Gl. 9.2})$$

Die Multiregressionsanalyse sucht das Minimum für die Summe:

$$\sum_{i=1}^n (c_i - p_i)^2 \quad (\text{Gl. 9.3})$$

Die Werte für den Anteil jedes Quelltyps am Kohlenwasserstoffgemisch werden über Gleichung 9.2 berechnet. Die Unsicherheiten der Eingabedaten werden zum einen verwendet, um die relative Bedeutung der Eingabedaten zu wichten, und zum anderen, um die Unsicherheit der Quellanteile abzuschätzen.

Die Voraussetzungen, die für die Anwendung des CMB-Modells erfüllt sein müssen, sind [Watson *et al.*, 1997]:

- die Quellprofile sind charakteristisch für die zu untersuchende Emissionszusammensetzung (z.B. Berücksichtigung länderspezifischer Eigenheiten),
- es findet keine chemische Umwandlung der Kohlenwasserstoffe zwischen Quelle und Rezeptor statt,
- alle Quellen, die potentiell zur gemessenen Emissionszusammensetzung beitragen, müssen identifiziert und charakterisiert sein,
- die Zahl der Quelltypen ist kleiner oder gleich der Zahl der anzupassenden Spezies,
- die Quellprofile sind voneinander linear unabhängig,
- die Meßgenauigkeiten sind statistisch verteilt.

In der Praxis sind diese sechs Voraussetzungen nie vollständig erfüllt, geringe Abweichungen führen jedoch trotzdem zu plausiblen Ergebnissen. Die Güte einer CMB-Analyse wird durch verschiedene Größen ausgedrückt, anhand derer die Qualität der Ergebnisse evaluiert werden kann:

- Korrelationskoeffizient (R^2) als ein Maß für die Varianz der Rezeptorwerte, die durch die berechneten Komponenten erklärt wird.
- χ^2 als die gewichtete Summe der quadrierten Differenzen von berechneten und gemessenen Komponenten geteilt durch die effektive Varianz und die Summe der Freiheitsgrade.
- Anteil der Masse als Verhältnis der Summe der Quellanteile zur gemessenen Masse.
- Kollinearität als Maß für die lineare Abhängigkeit der Quellanteile.

Für diese Untersuchungen wurden die Quellprofile der fünf Quelltypen Abgas, Kraftstoffverdampfung, Gewerbe, Hausbrand und Lösemittel herangezogen (vergl. Tabelle 8.10). Da vom IER nur für 18 Einzelsubstanzen Aussagen zu den relativen Anteilen der einzelnen Kohlenwasserstoffe gemacht werden können, mußten die Untersuchungen auf diese Substanzen beschränkt werden, obwohl eine größere Anzahl davon gemessen wurde. Da CO und NO_x im Vergleich zu den Einzelkohlenwasserstoffen einen viel höheren Anteil an den Quellprofilen haben und das Modell diesen Substanzen daher eine höhere Bedeutung zumessen würde, verwendete man diese Substanzen für die Analysen nicht. In Tabelle 9.1 sind die Profile der fünf Quellen für die 18 Kohlenwasserstoffe zusammengestellt.

Tabelle 9.1: Quellprofile der fünf betrachteten Quelltypen (auf Masseneinheiten bezogen).

Substanz	Verkehr- Abgas	Benzinver- dampfung	Hausbrand	Gewerbe- Feuerungen, Prozesse	Lösemittel
Ethen	0.110	--	0.351	0.160	0.003
Ethin	0.058	--	0.105	0.028	0.002
Ethan	0.017	--	0.169	0.382	--
Propen	0.049	--	0.069	0.035	0.001
Propan	0.002	0.011	0.049	0.131	0.022
i-Butan	0.011	0.076	0.001	--	--
n-Butan	0.020	0.185	0.004	0.010	--
Buten (Summe)	0.027	0.033	0.007	0.017	--
i-Pentan	0.083	0.304	--	0.002	--
Penten (Summe)	0.010	0.054	0.019	0.003	--
n-Pentan	0.031	0.087	--	--	--
Hexan (Summe)	0.085	0.217	--	0.003	0.147
Benzol	0.070	0.011	0.152	0.058	--
Toluol	0.183	0.016	0.049	0.096	0.284
Ethylbenzol	0.039	--	0.005	0.010	0.027
Xylol (Summe)	0.130	0.005	0.021	0.064	0.513
Propylbenzol	0.032	--	--	--	--
1,2,4-Trimethylbenzol	0.045	--	--	--	--

Voruntersuchungen ergaben, daß hinsichtlich der Eingabedaten zwei wichtige Punkte zu beachten sind:

Zum einen wurde gefunden, daß das Modell sensitiv auf den Wert der Unsicherheiten in den Quellprofilen reagiert. Eine Variation dieser Unsicherheiten ergab, daß bei einer Unsicherheit von mehr als 35 % stabile Quellverteilungen resultieren¹¹. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist für Oktober (Wochentage) in Abbildung 9.2 dargestellt. Für die CMB-Analysen in dieser Arbeit wurde deshalb für alle Quellprofile eine Unsicherheit von 35 % angenommen.

¹¹ Dies ist ein durchaus plausibler Wert, denn die Zumessung einer solchen Flexibilität dieser Größenordnung für die Anpassung der Quellprofile liefert einen konstanten Verlauf. Bei zu kleinen Unsicherheiten wird dagegen ein erratisches Verhalten beobachtet.

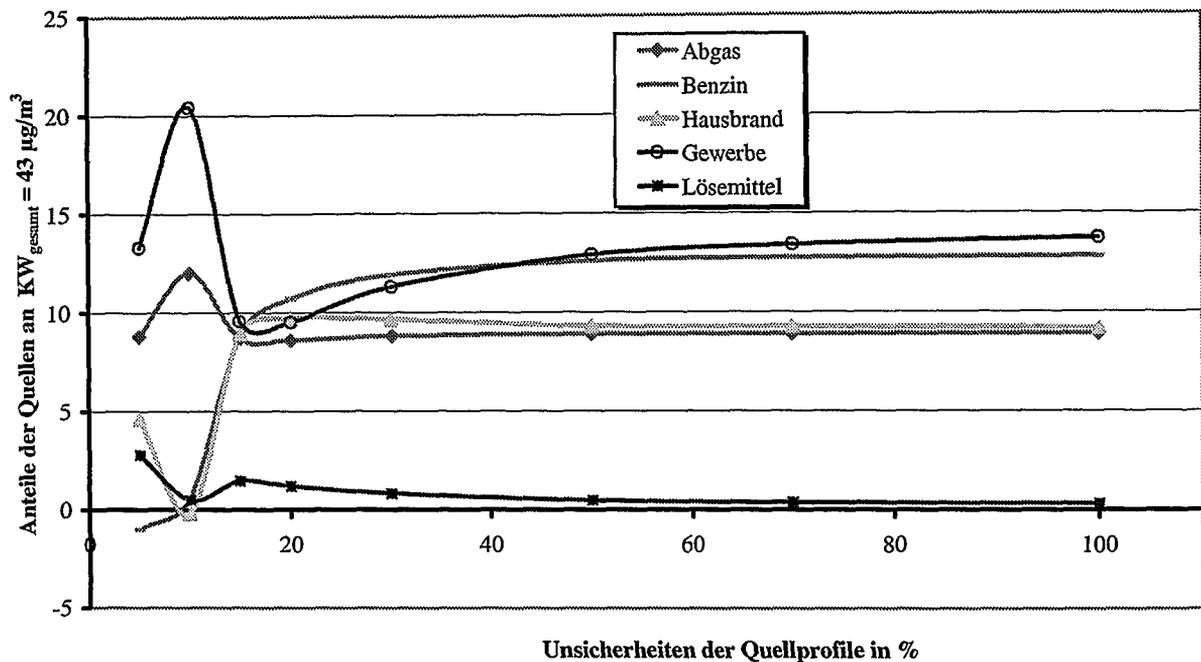


Abbildung 9.2: Ergebnisse der CMB-Analysen für Oktober (Werktage) in prozentualen Quellanteilen bei variierenden Unsicherheiten in den Quellprofilen.

Zum anderen erwiesen sich die gemessenen Mischungsverhältnisse als Eingabedaten zur Beschreibung des Rezeptors als nicht geeignet. Die Ursache hierfür ist, daß die Quellprofile hintergrundfrei sind, wohingegen dies die gemessenen Mischungsverhältnisse nicht sind. Da der Anteil insbesondere der langlebigen Substanzen in der Hintergrundluft sehr hoch ist (siehe Kapitel 7.2), würden diese überschätzt, was zu Verfälschungen des Ergebnisses führen würde. Aus diesem Grund verwendete man die relativen Anteile der Kohlenwasserstoffe an der Summe der Kohlenwasserstoffe. Da erstere über Korrelationen ermittelt wurden, stellen sie die Anteile an den städtischen Kohlenwasserstoffemissionen dar. Die absoluten Kohlenwasserstoffmengen sind bei einer CMB-Analyse nicht von Belang.

Bei CMB-Analysen amerikanischer Studien wurden die KW_i -Zusammensetzungen von Einzelmessungen in das Modell eingegeben und die Ergebnisse anschließend gemittelt [Fujita et al., 1995]. Diese Messungen fanden jedoch in Quellnähe statt, so daß der Hintergrund keine große Rolle spielt. In der vorliegenden Arbeit wurden hingegen die bereits gemittelten Einzelmessungen in das Modell eingegeben und somit erfolgte nur ein Modellauf. Um zu untersuchen, ob diese verschiedenen Vorgehensweisen zu unterschiedlichen Ergebnissen führen, wurden analog der amerikanischen Studien die individuellen Messungen in das Modell eingegeben, wobei von jedem Meßwert ein mittlerer Hintergrundwert abgezogen wurde. Im Rahmen von 15 % stimmten die Ergebnisse der beiden Vorgehensweisen überein.

Die Konzentrationshöbe der Substanzen sind jedoch in vielen Fällen sehr gering. Das führt zu dem Problem, daß das Abziehen des Hintergrundwertes, der selbst mit einer Unsicherheit behaftet ist, zu wachsenden Unsicherheiten der KW_i -Muster führt, wenn die Differenz zwischen Luv und Lee gering ist. Daher wurden alle Messungen verworfen, deren ΣKW_i -Konzentration kleiner als $12 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ ist, und die Analysen mit den restlichen Messungen (40 anstatt 70 bzw. 105 im Fall der Korrelationsanalysen für März und Oktober) durchgeführt. Aufgrund der größeren Datenbasis, die den über Korrelationsanalysen ermittelten Ergebnissen zugrunde liegt, führt der hier gewählte Ansatz in diesem Fall zu statistisch besser abgesicherten Ergebnissen.

Nicht für alle betrachteten Fälle (Werktage, Samstage, Sonntage jeweils im März und Oktober) liegen signifikante Korrelationen für alle Kohlenwasserstoffe vor. Es ist aber notwendig, für alle Fälle den gleichen Satz an Komponenten zu verwenden, da Studien von *Fujita* zeigten, daß das Ergebnis der CMB-Analysen sensitiv darauf reagiert, welche Komponenten für die Anpassung zur Verfügung stehen [*Fujita et al.*, 1995]. Die fehlenden Werte wurden auf folgendem Wege erhalten. Für die reaktiven Substanzen wurde der Mittelwert der Verhältnisse aus den Einzelmessungen ermittelt, für die langlebigen wurde zuvor der mittlere Hintergrund (Kapitel 7.2) abgezogen. Für diese so berechneten Werte wurde eine Unsicherheit von 100 % angenommen.

Ergebnisse der CMB-Analysen

In Abbildung 9.3 sind die Ergebnisse der CMB-Analysen dargestellt. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Bestimmung der Quellanteile an. An den Werktagen sowohl im März als auch im Oktober liegt der Anteil des Verkehrs zwischen 20 und 30%, der Anteil der Benzinverdampfung höher. An den Sonntagen liegt der Verkehrsanteil unter 10 %, der Anteil der Benzinverdampfung bei über 30 %. Eine präzise Diskriminierung zwischen diesen beiden Quelltypen ist jedoch nicht möglich, da insbesondere die Alkene, die für Abgase im Gegensatz zur Benzinverdampfung charakteristisch sind, in den Quellprofilen unterrepräsentiert sind. Dies ist deshalb ein Problem, weil im Bereich zwischen den C_6 - und C_{10} -Kohlenwasserstoffen die Profile von Abgas und Benzinverdampfung sehr ähnlich sind¹².

¹² So ergaben Untersuchungen mit US-amerikanischen Quellprofilen, die 40 Komponenten enthalten (*Fujita et al.*, 1995) mit den in Augsburg gemessenen Emissionsverteilungen einen relativ zur Benzinverdampfung erheblich höheren Verkehrsanteil bei ähnlich niedrigen Lösemittelanteilen.

Es wurde gefunden, daß durch Weglassen einer der beiden Quelltypen Hausbrand und Gewerbe nahezu der gesamte Anteil des Quelltyps sich in dem anderen wiederfindet. Auch hier wäre nur durch eine höhere Zahl von Quellprofilkomponenten eine Differenzierung der Quellen möglich. In Anbetracht der Tatsache, daß die Unsicherheiten der Quellanteile groß sind, kann nur gefolgert werden, daß die Emissionen von Hausbrand und Gewerbe von vergleichbarer Größenordnung wie Verkehrsemissionen sind.

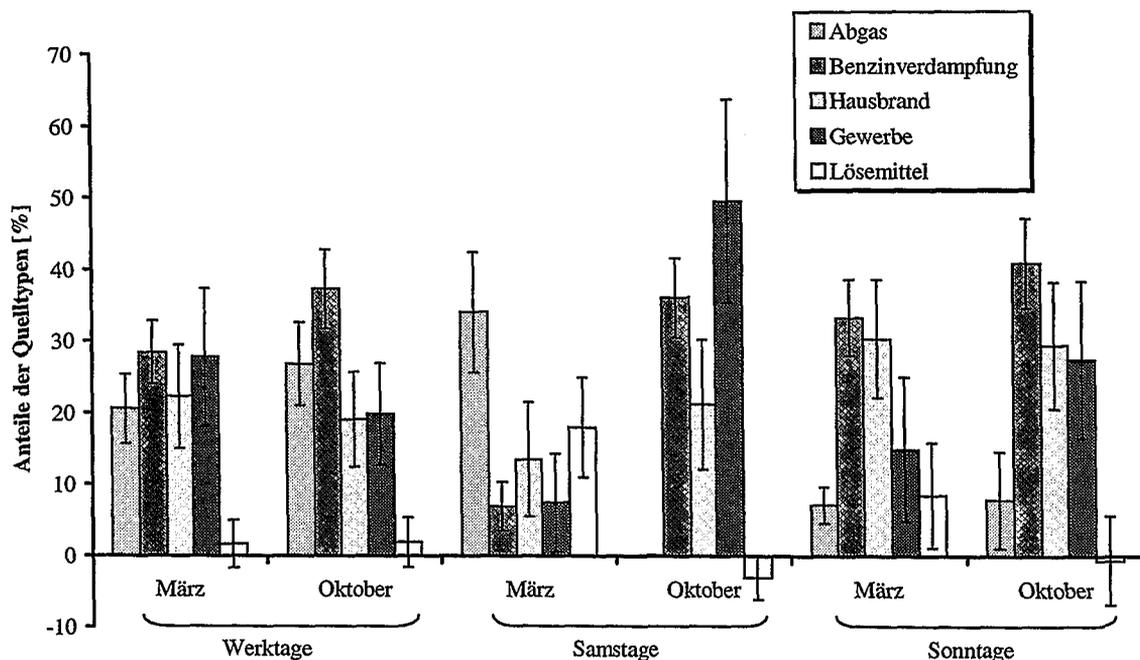


Abbildung 9.3: Ergebnisse der CMB-Analysen für die Stadtmessungen von März und Oktober getrennt nach Werktagen, Samstagen und Sonntagen.

Für die Samstage ergibt sich ein im Vergleich zu den anderen Fällen sehr uneinheitliches Bild. Im März dominiert der Abgasanteil mit über 30 %, wohingegen im Oktober dieser nahe Null ist. Die Lösemittlemissionen haben im März einen vergleichsweise hohen Anteil von 20 %, im Oktober ist der Anteil Null. Ein Grund für dieses abweichende Verhalten kann sein, daß die Quellzusammensetzung samstags erheblich inhomogener ist als an den anderen Tagen, da der Vormittag stark verkehrsdominiert ist, wohingegen dies nachmittags nicht der Fall ist. Dies deutete sich auch schon dadurch an, daß die Korrelationen der KW_i gegen die Summe der KW_i bei vielen Substanzen keine signifikante Korrelationen ergeben (vergl. Kapitel 8.3.2). Ein weiterer möglicher Grund ist, daß ein nicht berücksichtigter Quelltyp, der an Samstagen einen erheblichen Anteil besitzt, zu den Emissionen beiträgt.

In Tabelle 9.2 sind die Werte für χ^2 , R^2 und die bei der Berechnung wiedergefunden Masse (in % der Anfangsmasse) für jeden Fall zusammengestellt. Es zeigt sich, daß mit Ausnahme des Samstages im März die gemessenen Kohlenwasserstoffverteilungen mit den vorliegenden Quellprofilen für Verkehr, Benzinverdampfung, Hausbrand und Gewerbe gut abgebildet werden können. Daraus ist zu schließen, daß es keine bedeutenden Quelltypen gibt, die hier nicht enthalten sind. Die Lösemittel spielen bei allen betrachteten Fällen eine geringe Rolle. Daraus lassen sich zwei Schlußfolgerungen ziehen. Erstens stehen die Ergebnisse in Übereinstimmung mit dem Emissionskataster für die spezifizierten Kohlenwasserstoffe (vergl. Abbildung 8.14). Zweitens kann es aus der Gruppe II (Abbildung 8.13) keine Beiträge zu den Emissionen geben, da ein Großteil der Kohlenwasserstoffgemische aus Gruppe II in den Meßergebnissen enthalten, wenn sie in den vom Emissionsmodell vorhergesagten Anteilen emittiert worden wären.

Tabelle 9.2: Zusammenstellung der Größen, welche die Güte der CMB-Analysen beschreiben. (siehe Text)

Fall	R^2	χ^2	% Masse
März, Wochentage	0.8	4.63	100
Oktober, Wochentage	0.86	3.21	104
März, Samstage	0.68	4.71	80
Oktober, Samstage	0.72	4.16	103
März, Sonntage	0.72	3.89	93
Oktober, Sonntage	0.87	1.75	104

Für detailliertere Analysen sind Quellprofile notwendig, die zum einen alle Quellen im Detail (z.B. verschiedene Lösemittelquellen, Einbeziehung differenzierter Verkehrsszenarien) berücksichtigen und zum anderen stofflich höher aufgelöst sind. Für die in dieser Arbeit zur Verfügung stehenden Quellprofile ist die Grenze der Methode an dieser Stelle erreicht.

9.2 Vergleich mit anderen Messungen

Um die im Rahmen dieser Untersuchungen gefundenen Ergebnisse verallgemeinern zu können, muß gezeigt werden, daß die untersuchte Stadt eine Emissionssituation widerspiegelt, wie sie typisch für Deutschland ist. Hierzu werden Vergleiche mit Messungen in anderen Städten durchgeführt. Weiterhin wird gezeigt, daß die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Bodenmessungen (Punktmessungen) repräsentativ für die ganze Stadt Augsburg sind und nicht nur die Emissionen eines Teils der Stadt erfassen. Hierzu werden die Flugmessungen herangezogen, die an den Intensivtagen während der Oktober-Kampagne stattfanden.

9.2.1 Repräsentativität der ausgewählten Stadt

Zur Bestimmung der Repräsentativität wurde mit Hilfe der VOC-Datenbank [*Mannschreck et al.*, 2000] aus allen Messungen in deutschen Städten ein mittleres Kohlenwasserstoffmuster erstellt. Die Messungen stammen aus den Jahren 1982 bis 1996 und setzten sich aus 124 Datensätzen zusammen, wobei nicht jedesmal die gleichen Substanzen gemessen wurden. Bei einem derartigen Vergleich muß zusätzlich beachtet werden, daß bei Datensätzen aus der Literatur die Datenqualität häufig unbekannt ist. Trotzdem kann das gemittelte Kohlenwasserstoffmuster als repräsentativ für urbane Bedingungen in Deutschland angesehen werden, da über viele Meßwerte gemittelt wird. In Abbildung 9.4 ist dieses im Vergleich mit den in Augsburg durchgeführten Bodenmessungen (Mittelwert über alle Daten) dargestellt. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung bei der Mehrzahl der Kohlenwasserstoffe gut ist.

Im Rahmen der BERLIOZ-Kampagne 1998 wurden Flugmessungen über Berlin mit dem gleichen Probennahme- und GC-System durchgeführt wie in Augsburg [*Slemr et al.*, 2000]. Diese Messungen bieten sich zur Überprüfung der Repräsentativität ebenfalls an. Sie haben zudem den Vorteil, daß sich das Problem unbekannter Datenqualität nicht stellt. Abbildung 9.5 zeigt die Ergebnisse. Unter Berücksichtigung der Unsicherheitsbandbreiten unterscheiden sich die beiden Muster nur bei Ethen und Ethan.

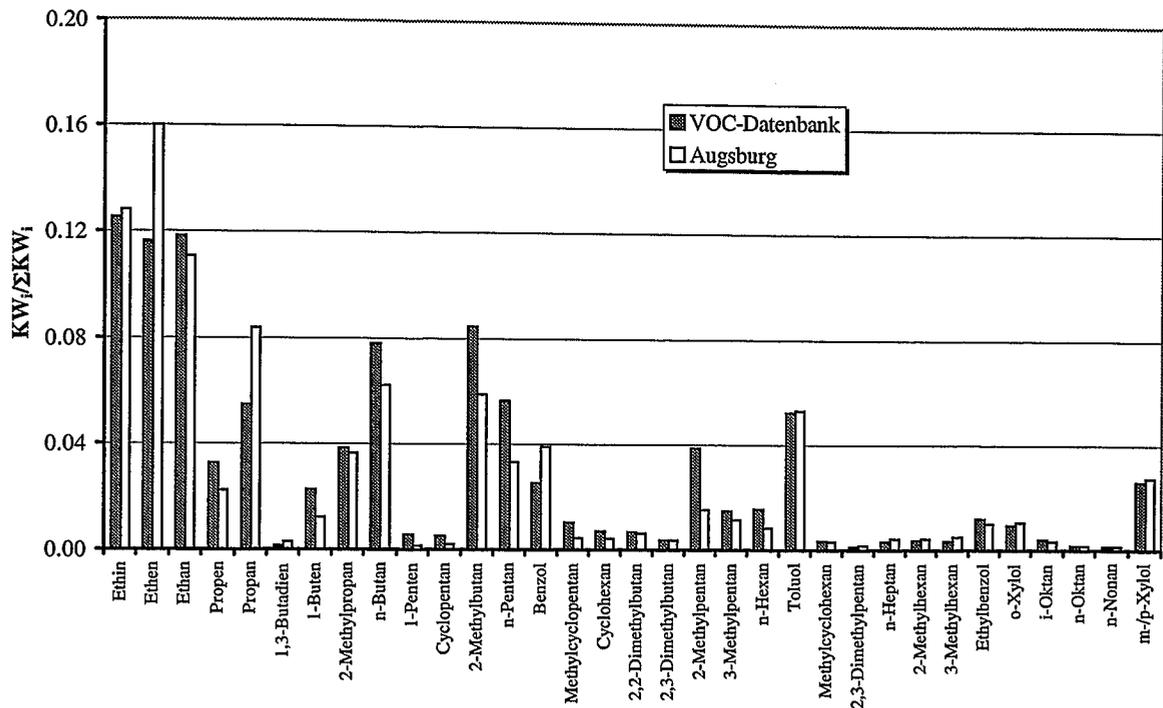


Abbildung 9.4: Vergleich der in Augsburg durchgeführten Bodenmessungen (Mittelwert über alle Tage von März und Oktober) mit dem Mittelwert mehrerer Datensätze deutscher Stadtmessungen [Manschreck et al., 2000], Originalliteratur: [Abraham et al., 1994; Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 1994; Bruckmann et al., 1988; Bruckmann et al., 1983; Ellermann et al., 1995; Schmitz et al., 1997; Thijssse und van Oss, 1997].

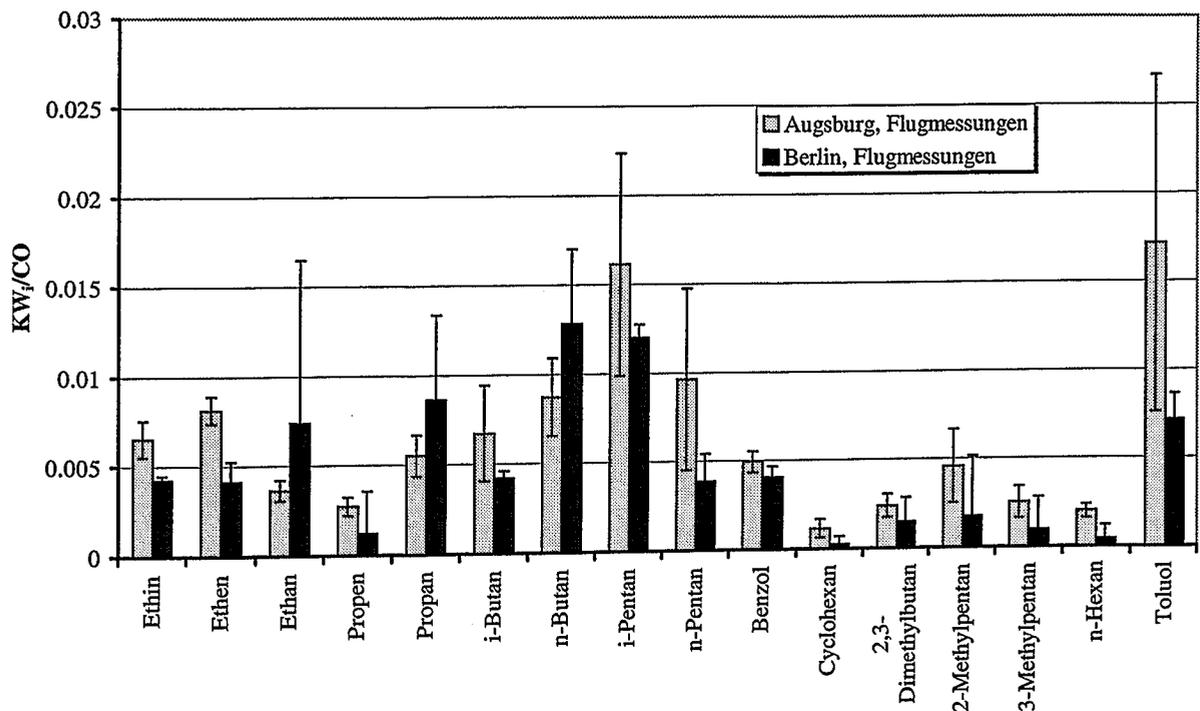


Abbildung 9.5: KW_i/CO-Verhältnisse der in Berlin und in Augsburg durchgeführten Flugmessungen [Slemr et al., 2000]. Die Werte sind auf Masseneinheiten bezogen.

Auch das Emissionsberechnungsmodell zeigt, daß es sich bei Augsburg um eine typische Stadt handelt. Das für die BERLIOZ-Kampagne für den Raum Berlin erstellte Kohlenwasserstoffmuster [Quelle: TFS-Datenbank] ist dem für Augsburg sehr ähnlich (Abbildung 9.6).

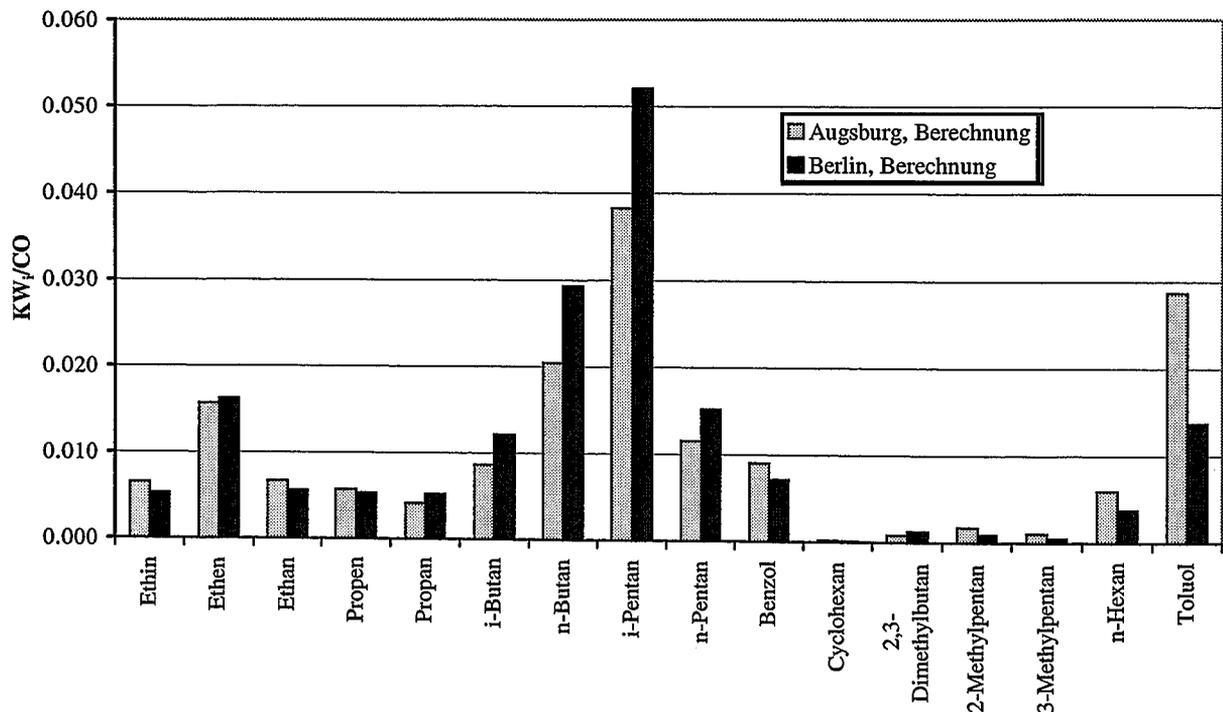


Abbildung 9.6: KW_i/CO -Verhältnisse der für Augsburg und Berlin durchgeführten Emissionsberechnungen [Quelle: TFS-Datenbank]. Die Werte sind auf Masseneinheiten bezogen.

9.2.2 Repräsentativität der Bodenmessungen

Wenn die verschiedenen Stadtsektoren eine unterschiedliche Quellzusammensetzung besitzen, dann ist nicht ohne weiteres garantiert, daß bei einer geringen Anzahl von Meßwerten von diesen auf die Emissionen der gesamten Stadt rückgeschlossen werden kann. Ein 10-min-Mittelwert an einer festen Meßstation stellt vielmehr nur eine Momentaufnahme der Emissionssituation, abhängig von den meteorologischen Verhältnissen, dar. Die aus solchen Messungen bestimmte Zusammensetzung der Emissionen ist nicht unbedingt repräsentativ für die ganze Stadt. Es muß gezeigt werden, daß sich bei Messungen über einen langen Zeitraum, wie sie im Rahmen dieser Arbeit stattfanden, wegen der zeitlichen auch eine räumliche Mittelung ergibt.

Bei den Flugzeugmessungen hingegen stellt sich die Situation anders dar. Durch mehrmaliges Umfliegen der Stadt werden alle Emissionen erfaßt, unabhängig von der herrschenden Windrichtung. Durch Vergleich der über die Langzeitmessungen erhaltenen Emissionszusammensetzung mit den Ergebnissen der Flugmessungen soll im Folgenden gezeigt werden, daß die räumliche Mittelung der Flugmessungen die zeitliche Mittelung der Langzeitmessungen zu gleichen Ergebnissen führen.

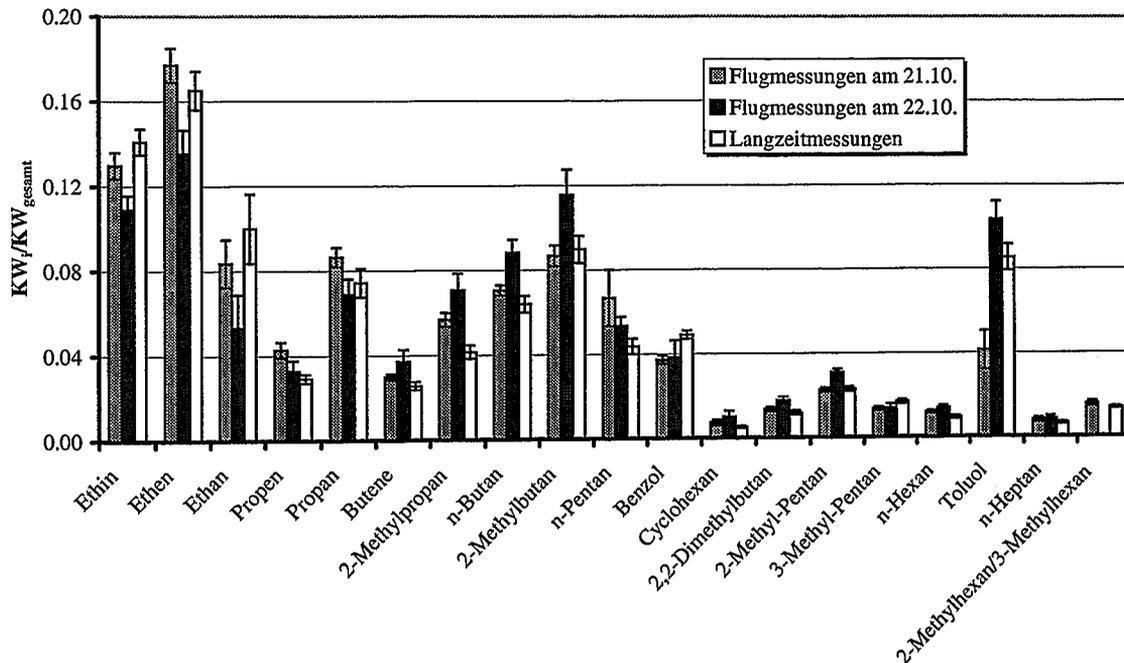


Abbildung 9.7: Vergleich der über Langzeitmessungen ermittelten Kohlenwasserstoffzusammensetzung (Oktober, Wochentage) mit den Ergebnissen der Flugmessungen am 21.10. und 22.10. Die Angaben sind auf Mischungsverhältnisse bezogen.

In Abbildung 9.7 ist die mittlere Kohlenwasserstoffzusammensetzung an Wochentagen im Oktober den Ergebnissen der Flugmessungen am 21.10. und 22.10.1998 gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist für die meisten Substanzen sehr gut. Lediglich für Toluol ist zwischen Langzeitmessung und der Flugmessung am 21.10 eine sehr große Abweichung zu verzeichnen, jedoch unterscheiden sich hier auch die Flugmessungen um einen Faktor 2.5.

Da auch die mittleren KW_i/CO -Verhältnisse zur Diskussion der Ergebnisse herangezogen werden, diese aber über eine andere Methode bestimmt werden, ist es notwendig die Repräsentativität dieser Verhältnisse unabhängig zu prüfen. Die KW_i/CO -Verhältnisse

können nicht wie die KW_i/KW_{gesamt} -Verhältnisse über eine Mittelung der Bodenmessungen über den gesamten Meßzeitraum bestimmt werden, da hier die zeitabhängigen Unterschiede im Hintergrund nicht vernachlässigt werden können. Diese Analysen werden daher nur für Zeitintervalle, in denen der CO-Hintergrund konstant war, durchgeführt und die Ergebnisse anschließend gemittelt. Aufgrund der Selektionskriterien (Kapitel 7.3.2) und der Untersuchungen zur Variabilität des CO-Hintergrundes (Kapitel 7.2) waren für die Märzkampagne fünf Werktage und für die Herbstkampagne elf Werktage geeignet. Der Vergleich der auf diese Weise bestimmten KW_i/CO -Verhältnissen mit den Flugmessungen (21.10. und 22.10.) ist in Abbildung 9.8 für die Oktober-Kampagne dargestellt.

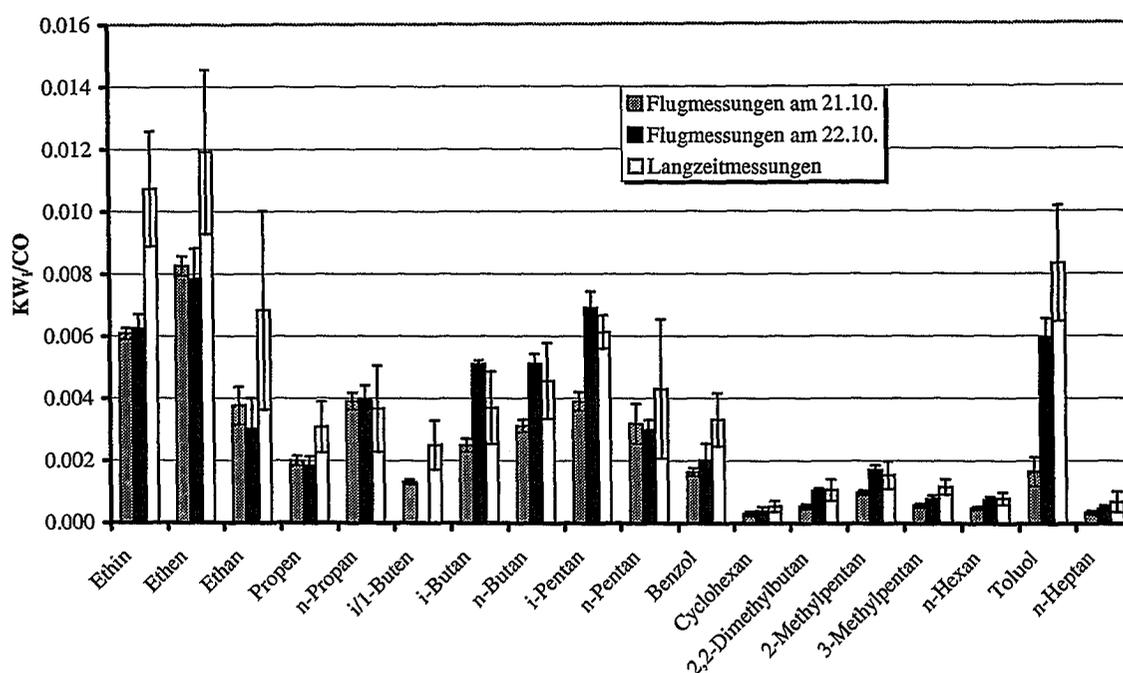


Abbildung 9.8: KW_i/CO -Verhältnisse der Langzeitmessungen im Oktober und Flugmessungen am 21.10. und 22.10.. Die Angaben sind auf ppb bezogen.

Innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten stimmen diese Muster für die meisten Substanzen überein. Lediglich das Ethin/CO-Verhältnis stimmt unter Berücksichtigung der Unsicherheitsbandbreiten nicht überein. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die Langzeitmessungen die morgendlichen Verkehrsspitzen einbeziehen und daher auch ein erheblicher Kaltstartanteil in den Emissionen enthalten ist.

Die Vergleiche der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit anderen Datensätzen zeigen, daß die Stadt Augsburg hinsichtlich ihrer Emissionszusammensetzung dem Durchschnitt einer deutschen Stadt entspricht. Somit können die getroffenen Ergebnisse für städtische Bedingungen in Deutschland verallgemeinert werden.

10 Vergleich zwischen Berechnung und Experiment - Diskussion

In diesem Kapitel werden die experimentell bestimmten Emissionen mit den Ergebnissen des Emissionsberechnungsmodells verglichen und die Unterschiede bzw. Abweichungen diskutiert. Ziel ist es, die Richtigkeit des Modells zu überprüfen und eventuelle Unzulänglichkeiten aufzudecken.

10.1 Absolute Emissionsraten von Kohlenmonoxid, Stickoxiden und Kohlenwasserstoffen

Der Vergleich der absoluten Emissionsraten für die Intensivtage im Oktober (Tabelle 8.8) zeigt, daß die auf Qualitätsstufe 2 berechneten CO- und NO_x-Emissionen innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Betrachtet man allerdings die absoluten Werte, so stellt man fest, daß die CO-Emissionen vom Modell tendenziell unterschätzt und die NO_x-Emissionen tendenziell überschätzt werden. Wird die Fahrzeugaktivität vom Modell durch die Einbeziehung von Verkehrsflußmodellen detaillierter berücksichtigt (Qualitätsstufe 3), liegen die berechneten CO-Emissionen mit Ausnahme eines Tages näher an den experimentell ermittelten Werten. Im Gegensatz dazu sind die Abweichungen beim NO_x nahezu unabhängig von der Qualitätsstufe. An dem Samstag (10.10.) liegen die berechneten NO_x-Emissionen etwa 60 % über den experimentell bestimmten Werten. Eine denkbare Ursache ist, daß das Modell den Anteil des Lastkraftverkehrs oder der industriellen NO_x-Quellen an Samstagen überschätzt.

Der Vergleich der absoluten Kohlenwasserstoffemissionen an den Intensivtagen zeigt, daß die modellierten Werte bei den meisten Kohlenwasserstoffen höher liegen als die gemessenen. Insbesondere für den 23.10. werden Abweichungen von bis zu einem Faktor 3.5 gefunden. Die Ethinmissionen werden jedoch unterschätzt. Eine detaillierte Diskussion der Abweichung einzelner Kohlenwasserstoffe anhand der für die Intensivtage bestimmten Emissionen ist nicht sinnvoll, da die Datenbasis sehr gering ist (3 Intensivtage, jeweils nur 3 Stunden). Ein ausführlicher Vergleich der Kohlenwasserstoffzusammensetzung wird im nächsten Kapitel anhand der Monatsmittelwerte durchgeführt.

Zum Vergleich der auf Basis der Monatsmittelwerte berechneten Emissionsraten von CO, NO_x und der Summe der Kohlenwasserstoffe (Tabellen 8.10 und 13.9) werden die Verhältnisse dieser Größen betrachtet und den Ergebnissen der Langzeitmessungen gegenübergestellt. In Tabelle 10.1 sind die CO/NO_x-, Σ KW_i/NO_x- und KW_i/CO-Verhältnisse der Messungen (alle Tage) sowie der Berechnung zusammengestellt. Die Kohlenwasserstoffwerte beziehen sich auf die 14 Einzelsubstanzen, für welche die Unsicherheit der berechneten Emissionen kleiner 100 % ist. (vergl. Tabelle 8.11)¹³.

Tabelle 10.1: Vergleich der charakteristischen Kenngrößen der gemessenen und berechneten Emissionen. Die Ergebnisse beziehen sich auf die jeweiligen Monatsmittelwerte, denen 14 Einzelsubstanzen zugrundeliegen.

Kenngröße	März		Oktober	
	Messung	Berechnung	Messung	Berechnung
CO/NO _x [ppb/ppb]	6.3 ± 0.3	6.6	6.5 ± 0.1	5.8
Σ (KW _i /CO) [ppbC/ppb]	0.19 ± 0.05	0.31	0.30 ± 0.08	0.33
Σ KW _i /NO _x [ppbC/ppb]	1.5 ± 0.2	2.0	2.0 ± 0.1	1.9

Die experimentell bestimmten CO-Emissionsraten an den Intensivtagen liegen im März deutlich höher als im Oktober (Tabelle 8.8). Da das aus den Langzeitmessungen ermittelte Verhältnis dieser beiden Größen konstant ist (Tabelle 10.1), müssen auch die NO_x-Emissionen im März höher sein. Das Modell findet jedoch nur höhere CO-Emissionen für März, die berechneten Emissionen von NO_x sind im März und Oktober gleich.

Die berechneten und gemessenen KW_i/CO- und KW_i/NO_x-Verhältnisse stimmen für Oktober innerhalb von 10 % überein, für März liegen die berechneten Werte um 30 % höher als die gemessenen. Beim Vergleich der absoluten CO- und NO_x-Emissionsraten zeigte sich, daß das Modell für die Intensivtage im Oktober Werte berechnet, die im Rahmen der Unsicherheiten mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmen. Aus der guten Übereinstimmung der KW_i/CO- und KW_i/NO_x-Verhältnisse läßt sich daher schließen, daß diese keine Kompensation zweier Fehler ist (z. B. zu niedrige CO- und zu hohe KW_i- Emissionen), sondern vielmehr die berechneten Monatsmittelwerte der betrachteten absoluten KW_i-Emissionen in guter Übereinstimmung mit den Messungen sind.

¹³ Die Pentene wurden hierbei nicht berücksichtigt, da festgestellt wurde, daß diese unter Umständen zu einem erheblichen Anteil während des Transportes von der Quelle zum Meßort chemisch abgebaut werden (Kapitel 7.1.1).

Für den Intensivtag im März zeigt sich aus dem Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten absoluten CO- und NO_x-Emissionsraten, daß sowohl CO als auch NO_x unterschätzt wird. Die im Vergleich zu den Messungen um 30 bzw. 50 % höhere Werte bei den KW_i/NO_x- bzw. KW_i/CO-Verhältnissen können daher zumindest teilweise auf fehlerhafte CO und NO_x-Emissionen zurückgeführt werden. Eine eindeutige Aussage hinsichtlich der Frage, welcher Parameter – KW_i oder NO_x bzw. CO – für die Abweichung verantwortlich ist, kann daher für den März nicht getroffen werden.

10.2 Anteile der spezifizierbaren Kohlenwasserstoffe für März und Oktober

Wie aus Tabelle 8.9 hervorgeht, variieren die gemessenen Emissionsprofile von Tag zu Tag erheblich. Dies ist zumindest teilweise auf die Abhängigkeit der KW_i-Zusammensetzung von der Windrichtung zurückzuführen (Kapitel 9.2.2). Ein direkter Vergleich zwischen Experiment und Modell kann daher nur durchgeführt werden, wenn dieser Sachverhalt vom Modell berücksichtigt wird. Da sich bei der Betrachtung der Monatsmittelwerte das Problem der Abhängigkeit der KW_i-Zusammensetzung von der Windrichtung nicht stellt, werden diese zur Diskussion der Einzelkohlenwasserstoffe herangezogen.

Die vom Emissionsberechnungsmodell erhaltenen Monatsmittelwerte der Anteile der Kohlenwasserstoffe an den Gesamtemissionen für März und Oktober sind in Abbildung 10.1 a und b zusammen mit den Ergebnissen der Messungen dargestellt. Es sind nur die Kohlenwasserstoffe aufgeführt, deren Unsicherheit in den Berechnungen weniger als 100 % beträgt (vergl. Tabelle 8.11), wobei die Pentene für diesen Vergleich nicht berücksichtigt wurden (vergl. Fußzeile Seite 128). Die Fehlerbalken der berechneten Emissionen ergeben sich aus den Angaben von Tabelle 8.11 (obere Grenze), wobei im Fall einer Unsicherheit von 100 % auf die Einzeichnung des Fehlerbalkens verzichtet wurde.

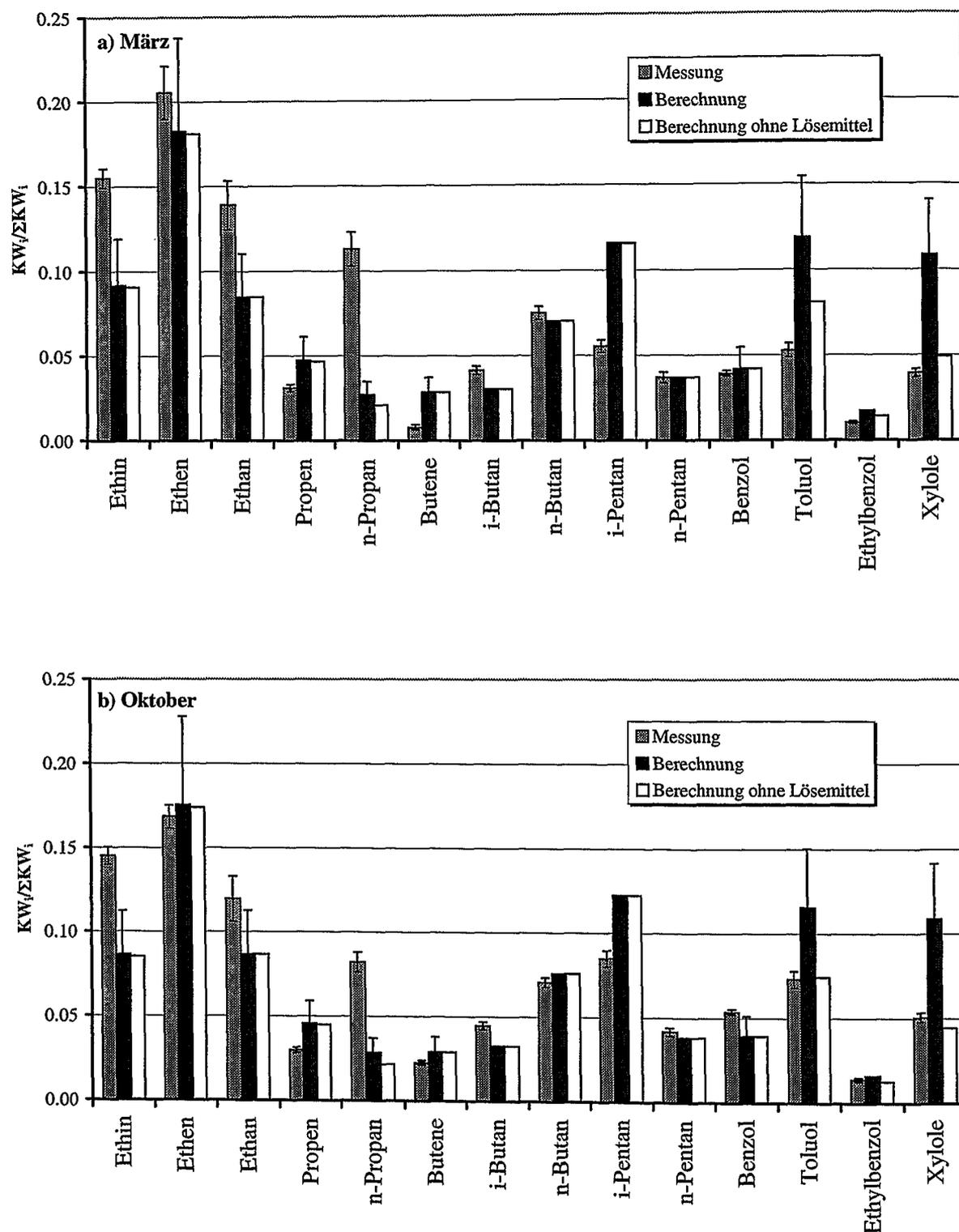


Abbildung 10.1: Berechnete und gemessene Emissionszusammensetzung der Kohlenwasserstoffe. Dargestellt sind die Monatsmittelwerte für a) März und b) Oktober (auf ppb bezogen). Die dritte Datenreihe zeigt die berechneten Emissionen unter Abzug des Lösemittelanteils (siehe Text). Die Fehlerbalken der berechneten Emissionen beziehen sich auf die Angaben von Tabelle 8.11, wobei der Fehlerbalken im Fall einer Unsicherheit von 100 % nicht eingezeichnet wurde.

Der Vergleich zwischen Berechnung und Messung zeigt eine Unterschätzung der C₂-C₃-Kohlenwasserstoffe um bis zu einem Faktor vier bei n-Propan. Toluol, i-Pentan und die Xylole werden deutlich überschätzt. Die mittlere Abweichung zwischen Berechnung und Experiment beträgt für diesen Vergleich im März 28 % und im Oktober 13 %.

In Kapitel 9.1 wurde anhand eindeutig verkehrsdominierter Messungen nur ein geringer Anteil von Lösemittlemissionen an den in Augsburg gemessenen Kohlenwasserstoffen festgestellt. Aus diesem Grund wird untersucht, ob die Übereinstimmung zwischen Modell und Messung durch Abziehen des Lösemittelanteils von den berechneten Werten besser wird (dritte Datenreihe in Abbildung 10.1). Die mittlere Abweichung zwischen Berechnung und Messung beträgt hier nur 23 % für März und 8 % für Oktober. Daher ist es naheliegend, daß die Abweichung der relativen Anteile von Toluol und der Xylole auf eine Überschätzung ihres Lösemittelanteils zurückzuführen ist.

Der Anteil von Ethin, dessen dominierende Quelle der Verkehr ist, wird vom Modell um fast einen Faktor zwei unterschätzt. Auch der Vergleich der absoluten Emissionsraten deutete bereits auf diese Unterschätzung hin. Da Ethin von einem funktionierenden 3-Wege-Katalysator besonders effektiv konvertiert wird, stellen Fahrzeuge ohne, mit defektem oder aufgrund zu niedriger Temperaturen nicht effektiv arbeitendem Katalysator (Kaltstartemissionen) die Hauptquelle dieser Substanz dar [Sjödín et al., 2000]. Mögliche Ursachen für diese Abweichung sind daher in einer fehlerhaften Annahme über die Zusammensetzung der Fahrzeugflotte, in unzulänglichen Emissionsfaktoren für Kaltstartemissionen oder in der Nichtberücksichtigung des Anteils defekter Katalysatoren zu sehen.

Der Propananteil wird vom Modell um bis zu einen Faktor vier zu niedrig angegeben. Da neben industriellen Feuerungen (vergl. Tabelle 8.10) Punktquellen (z.B. Erdgaslecks) wichtige Propanquellen sind, kommen als mögliche Ursache für die Überschätzung unkorrekte Annahmen hinsichtlich der Anteile dieser Quelltypen in Betracht.

Vom Emissionsberechnungsmodell wird die in den Messungen gefundene jahreszeitliche Variabilität der Emissionen nicht abgebildet. In Kapitel 8.3 wurde gezeigt, daß die C₂-C₄-Kohlenwasserstoffe im März gegenüber Oktober deutlich erhöht sind, wohingegen die Mehrzahl der C₅-C₁₀-Kohlenwasserstoffe im Oktober einen erhöhten Anteil besitzen. Das Emissionsberechnungsmodell ermittelt jedoch eine jahreszeitlich nahezu unabhängige Zusammensetzung der Emissionen. Das bedeutet, daß der Jahresgang der Quellzusammensetzung nicht richtig ist oder die verwendeten Quellprofile nicht stimmen.

In Tabelle 10.2 ist die mittlere Reaktivität und die mittlere Kettenlänge der berechneten und gemessenen Kohlenwasserstoffgemische zusammengestellt. Die mittlere Reaktivität des vom Modell berechneten Kohlenwasserstoffgemisches liegt um 25 % (März) bzw. 15 % (Oktober) höher. Der Grund hierfür ist der höhere Anteil der reaktiven Aromaten in den berechneten Emissionen (vergl. Abbildung 10.1). Die Überschätzung des Aromatenanteils durch das Modell hat auch zur Folge, daß die mittlere Kettenlänge zu hoch liegt.

Tabelle 10.2: Vergleich der charakteristischen Kenngrößen der gemessenen und berechneten Emissionen. Die Ergebnisse beziehen sich auf die jeweiligen Monatsmittelwerte, denen 14 Einzelsubstanzen zugrundeliegen.

Kenngröße	März		Oktober	
	Messung	Berechnung	Messung	Berechnung
$\langle k_{OH} \rangle [\text{cm}^3 \text{s}^{-1} 10^{-12}]$	6.0 ± 0.3	7.5	6.5 ± 0.1	7.5
Zahl der C-Atome	3.5 ± 0.1	4.3	3.8 ± 0.1	4.3

10.3 Experimentelle Befunde zum Anteil der Lösungsmittlemissionen

Der im vorhergehenden Kapitel zum Vergleich herangezogene Anteil der Kohlenwasserstoffe stellt lediglich etwa ein Fünftel der prognostizierten Gesamtemissionen dar (vergl. Gruppe I, Abbildung 8.12). Die oxigenierten VOC, Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffe und Terpene wurden mit dem in beiden Kampagnen eingesetzten Gaschromatographie-System nicht quantitativ gemessen und sollen deshalb hier auch nicht näher diskutiert werden. Wie in Kapitel 5.1.5 gezeigt wurde, ist jedoch ein Anteil von 50 bzw. 70 % (untere und obere Grenze) der in Gruppe II (44 % der Gesamtemissionen, Abbildung 8.12) enthaltenen Emissionen vom Meßsystem detektierbar und daher auch in den Meßergebnissen enthalten. Dieser Anteil beläuft sich auf 22 bzw. 30 % der Gesamtkohlenwasserstoffemissionen.

Die Ergebnisse aus dem Vergleich der spezifizierten Kohlenwasserstoffe müssen daher neu bewertet werden. Da die genaue Zusammensetzung der Lösemittelgemische nicht bekannt ist, wird die Auswirkung der zusätzlichen Emissionen anhand der charakteristischen Kenngrößen $\Sigma \text{KW}_i / \text{NO}_x$ und $\Sigma (\text{KW}_i / \text{CO})$ untersucht (Tabelle 10.3).

Tabelle 10.3: Berechnete und experimentell ermittelte charakteristische Kenngrößen der städtischen Luftmassen für März und Oktober (Monatsmittelwerte). Die Ergebnisse beziehen sich auf alle detektierbaren Kohlenwasserstoffe. Bei den berechneten Werten wurde sowohl die untere als auch die obere Grenze angegeben (siehe Text).

Kenngröße	März		Oktober	
	Messung	Berechnung	Messung	Berechnung
$\Sigma KW_i/NO_x$ [ppbC/ppb]	2.0 ± 0.2	4.2/5.0	2.9 ± 0.2	4.0/4.8
$\Sigma(KW_i/CO)$ [ppbC/ppb]	0.24 ± 0.01	0.66/0.78	0.38 ± 0.01	0.70/0.83

Die Ergebnisse aus Tabelle 10.3 machen deutlich, daß aufgrund dieser Korrektur die berechneten Kenngrößen bis um einen Faktor 3 für März und 2 für Oktober höher liegen als die experimentell ermittelten. Auch die Abweichungen in der KW_i -Zusammensetzung (Abbildung 10.1) vergrößern sich, wenn die Lösemittel berücksichtigt werden. Diese können jedoch aufgrund der unbekanntens Zusammensetzung der Lösemittelgemische nur sehr ungenau abgeschätzt werden. Daher wird auf den Vergleich der Kohlenwasserstoffverteilungen an dieser Stelle verzichtet. Im Folgenden werden die Ergebnisse aus Tabelle 10.3 für Oktober diskutiert, da in diesem Fall bekannt ist, daß die berechneten absoluten CO- und NO_x -Emissionsraten mit den experimentell bestimmten übereinstimmen. Abweichungen können daher eindeutig auf eine Überschätzung der Gruppe II- Emissionen zurückgeführt werden. Abweichungen in den KW_i/CO - und KW_i/NO_x -Verhältnissen für März können zumindest teilweise auch aus fehlerhaften CO- und NO_x -Berechnungen resultieren.

Für die Kohlenwasserstoffe aus Gruppe I stimmen die experimentell ermittelten und berechneten Werte gut überein (Tabelle 10.1). Der Vergleich von Tabelle 10.1 mit Tabelle 10.3 zeigt, daß der Unterschied zwischen den 14 Einzelsubstanzen und allen detektierbaren Kohlenwasserstoffen bei den Messungen 45 % und beiden Berechnungen 110 bzw 150 % (untere und obere Grenze) ist. Betrachtet man die Ergebnisse von Verkehrsmessungen (vergl. Kapitel 9.1.1) dann beträgt der Unterschied im KW_i/NO_x -Verhältnis zwischen den 14 KW_i und allen gemessenen 25 %. Somit wäre ein KW_i/NO_x -Verhältnis von 2.5 ppbC/ppb für alle KW_i allein mit reinen Verkehrsemissionen erklärbar. Die Differenz von 0.4 könnte somit auf andere Quellen zurückgeführt werden, z.B. Lösemittlemissionen. Bei den berechneten Werten ist die Abweichung von über 100 % allein auf die Lösemittlemissionen der Gruppe II zurückzuführen. Daraus ist zu folgern, daß diese Emissionen vom Modell erheblich überschätzt werden.

Aufgrund der vorhergehenden Aussagen hinsichtlich der Detektierbarkeit der Lösemittlemissionen verschiebt sich das prognostizierte Verhältnis zwischen Lösemittlemissionen und anderen Emissionsquellen bei der Betrachtung der experimentellen Ergebnisse. Wie in Kapitel 8.6 bereits vorgestellt, belaufen sich die modellierten Kohlenwasserstoffemissionen aus Lösemittelanwendungen auf 74 %, aus Kraftstoffverdampfung auf 7 % und aus Verbrennungsprozessen (Verkehr, Hausbrand, Gewerbe) auf insgesamt 19 % (vergl. Abbildung 8.11). Das Verhältnis von Verbrennungs- zu Verdampfungsprozessen beträgt dabei 19/81. Um nun das Verhältnis dieser Prozesse zu bestimmen, wie es sich laut Emissionsberechnungsmodell in den Messungen widerspiegeln müßte, muß berücksichtigt werden, daß die Emissionen oxigenerter Lösemittel (Gruppe III) gar nicht und die der nicht-oxigeneren Lösemittel nur zu 50 bzw. 70 % (untere und obere Grenze) in den Messungen enthalten sind. Die Emissionen aus Gruppe I (21 % der Gesamtemissionen) stammen zu 65 % aus Verbrennungs- und zu 35 % aus Verdampfungsprozessen (14 und 7 % der gesamten KW_i -Emissionen, vergl. Abbildung 8.13). Gruppe II (44 % der Gesamtemissionen) besteht zu 10 % aus Verbrennungs- und 90 % aus Verdampfungsprozessen (vergl. Tabelle 8.10). Diese Substanzen werden lediglich zu 50 % (untere Grenze) quantitativ gemessen, also 22 % der Gesamtemissionen). Aus dieser Gruppe müssen daher, bezogen auf die Gesamtemissionen, 2,2 % aus Verbrennungs- und 20 % aus Verdampfungsprozessen in den Messungen auch tatsächlich erfaßt sein. Von den prognostizierten Gesamtemissionen müssen somit insgesamt (Gruppe I + II) 16 % aus Verbrennungsprozessen und 27 % aus Verdampfungsprozessen vollständig in den Messungen enthalten sein. Das Verhältnis von Verbrennungs- zu Verdampfungsprozessen ist dann 37/63. Setzt man voraus, daß 70 % der Emissionen aus Gruppe II (obere Grenze) quantitativ gemessen werden können, verschiebt sich das Verhältnis auf 33/67. Diese Überlegungen sind in Tabelle 10.4 zusammengestellt.

In Kapitel 9.1.1 wurde gezeigt, daß die experimentell bestimmten KW_i -Verhältnisse die Quelle Verkehr sehr gut wiedergeben, die dominierende Quelle der Kohlenwasserstoffe also Verbrennungsprozesse sind. Es ist daher nicht möglich, daß der Anteil der Verdampfungsprozesse nahezu doppelt so hoch ist wie der der Verbrennungsprozesse, wie dies aus den Ergebnissen des Emissionsmodells hervorgeht.

Weiterhin ist zu beachten, daß selbst wenn das Verhältnis nur einer Komponente, z.B. n-Dekan, signifikant von Lösemittlemissionen bestimmt wäre, das gesamte Muster verändert würde. Die Übereinstimmung der ermittelten KW_i -Muster mit verkehrsdominierten

Messungen wäre somit auch im Bereich der kurzketigen Kohlenwasserstoffe deutlich schlechter.

Mit hier angestellten Untersuchungen ist eindeutig gezeigt, daß das Emissionsberechnungsmodell die Emissionen aus der Lösemittelanwendung erheblich überschätzt und die Verkehrsemissionen unterschätzt.

Tabelle 10.4: Verhältnis der KW_i - Emissionen aus Verbrennungs- zu Verdampfungsprozessen, wie es sich laut Emissionsmodell für die Meßergebnisse ergibt, wenn berücksichtigt wird, daß auch ein Teil der nicht-spezifizierten Lösemittlemissionen (Gruppe II) experimentell erfaßt ist. Alle Werte stellen prozentuale Anteile an den prognostizierten Gesamtemissionen dar. Die Benennung der Gruppen bezieht sich auf Abbildung 8.12, die untere bzw. obere Grenze Gruppe II Emissionen bezieht sich auf die experimentelle Erfassung (50 bzw. 70 %).

Gruppe	Experimentell erfaßter Anteil	Verbrennungsprozesse [%]	Verdampfungsprozesse [%]	Verhältnis Verbrennung/ Verdampfung (auf 100 normiert)
I	100 %	14	7	65/35
II untere Grenze	50 %	2.2	20	10/90
II obere Grenze	70 %	3	27	10/90
III	Wird nicht betrachtet	--	--	--
Bilanz				
I + II (untere Grenze)		16	27	37/63
I + II (obere Grenze)		17	34	33/67
Prognostizierte Gesamtemissionen				
I + II + III		19	81	19/81

Unabhängig von den in dieser Arbeit gemachten Untersuchungen wurde gezeigt, daß bei einem Quellverhältnis 35/65 von Verbrennungsprozessen zu Lösemittelanwendung es nicht möglich ist, daß die einzelnen Kohlenwasserstoffe sowohl mit CO als auch mit ΣKW_i signifikante Korrelationen ergeben [Möllmann-Coers et al., 2000]. Hierzu wurden mit Hilfe eines Gaußmodells Simulationen der Bodenmessungen am Meßort Stätzing durchgeführt, bei denen die verschiedenen meteorologischen Situationen sowie tageszeitlichen Variabilitäten der Quellstärken berücksichtigt wurden. Basis war der experimentell ermittelte CO-Tagesgang sowie ein aus der Temperaturabhängigkeit abgeleiteter Tagesgang der Lösemittlemissionen. Die unterschiedlichen Tagesgänge der Quelltypen wurde dabei verwendet, um den jeweiligen Beitrag zu identifizieren. Für die Simulationen wurden zwei Quellszenarien angenommen: eine Quellkonfiguration von 35/65 (35 % Quellen, die CO und Kohlenwasserstoffe co-

emittieren, und 65 % reine Kohlenwasserstoffquellen) und eine Konfiguration von 100 % mit CO co-emittierender Quellen. Ein Vergleich der Korrelationskoeffizienten zwischen Kohlenwasserstoffen und CO ergab, daß sich die beiden Szenarios anhand der Qualität der Korrelationen eindeutig voneinander unterscheiden lassen. So waren nur die Korrelationen des zweiten Szenarios signifikant. Da die Güte der Korrelationen bei den experimentell ermittelten KW_i/CO - und $KW_i/\Sigma KW_i$ -Verhältnissen gleich war, ist aus diesen Untersuchungen zu schließen, daß die Tagesgänge der jeweils dominierenden Quellen von KW_i und CO gleich sein müssen. Da CO-Emissionen ausschließlich aus Verbrennungsprozessen stammen, muß dieser Quelltyp auch für die Kohlenwasserstoffemissionen dominierend sein.

10.4 Schlußfolgerungen

Die Resultate aus der experimentellen Evaluierung des Emissionsberechnungsmodells zeigen, daß der Beitrag der Kohlenwasserstoffemissionen aus Lösemitteln zur Gesamtemission der Kohlenwasserstoffe vom Modell erheblich überschätzt und der Beitrag des Verkehrs unterschätzt ist. Weiterhin wurde gezeigt, daß es sich bei Augsburg um eine typische deutsche Stadt handelt. Da die Ergebnisse des hier evaluierten Modells mit den Emissionsberechnungen für Deutschland des Umweltbundesamtes bezüglich der Quellverteilung der Kohlenwasserstoffe in guter Übereinstimmung stehen, läßt sich schließen, daß auch die Emissionsangaben des Umweltbundesamtes einen zu hohen Lösemittelanteil beinhalten.

Darüber hinaus fällt auf, daß das Umweltbundesamt ein um einen Faktor drei niedrigeres Verhältnis der Gesamtemissionen der Kohlenwasserstoffe zu Stickoxiden angibt als das IER. Da beide Emissionsangaben auf der gleichen Datenbasis beruhen, ist diese Abweichung verwunderlich und kann bislang nicht erklärt werden.

Detaillierte Untersuchungen zur Bedeutung, die die Abweichungen der Emissionszusammensetzung auf die Prognose der regionalen Ozonverteilung haben, würden den Rahmen dieser Arbeit sprengen und sind daher Gegenstand nachfolgender Studien. Dennoch soll an dieser Stelle gezeigt werden, wie sich die gefundenen Abweichungen grundsätzlich auf die Nettoozonproduktion auswirken. Hierzu wurde mit einem

photochemischen Boxmodell „Master Chemical Mechanism“ [Derwent *et al.*, 1998] ein EKMA-Plot berechnet (vergl. Kapitel 2.1.1). Die Werte für die Startmischungsverhältnisse wurden für Stickoxide im Bereich von 1 bis 1000 ppb und für Kohlenwasserstoffe von 1 bis 1000 ppbC variiert. Die KW_i -Zusammensetzung entspricht der für Oktober (Werktage) ermittelten. In Abbildung 10.2 sind die maximalen Ozonmischungsverhältnisse eines Modelltages in Form von Isolinien aufgetragen.

Grundsätzlich werden zur Untersuchung der Ozonproduktion die absoluten Emissionsraten betrachtet. Im vorliegenden Beispiel liegen aber nur die an der Lee-Station gemessenen Konzentrationen vor, die jedoch wegen der Verdünnungsprozesse niedriger sind als die in der Stadt vorliegenden. Da es schwierig ist, diese entsprechend auf die unmittelbar in der Stadt vorherrschenden Konzentrationen zurückzurechnen, wird die bei den bereits vorgestellten Messungen in München gemessene mittlere NO_x -Konzentration von 40 ppb [Kern, 1997] als quellnahes Konzentrationsniveau betrachtet. Im folgenden wird daher der Bereich bei einem KW_i/NO_x -Verhältnis von 2.9 (Abbildung 10.2, eingezeichnete Gerade) und einer Konzentration von 40 ppb NO_x (Punkt A) betrachtet.

In diesem Bereich ist die Ozonproduktion VOC-limitiert. Typisch hierbei ist, daß die Ozonproduktion entscheidend vom Emissionsverhältnis KW_i/NO_x abhängt, wohingegen die absoluten Emissionen nur von geringer Bedeutung sind.

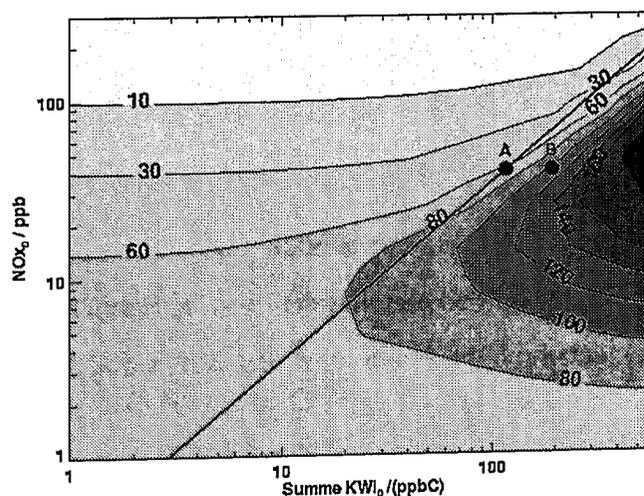


Abbildung 10.2: Isoplethen der maximalen Ozonkonzentrationen als Funktion der Kohlenwasserstoff- und Stickoxidemissionen, dargestellt für den relevanten Bereich von 1-600 ppbC KW_i und 1-300 ppb NO_x . Die Linie stellt das experimentell bestimmte $\Sigma KW_i/NO_x$ -Verhältnis dar. Das für Städte typische Konzentrationsniveau ist durch den Punkt A gekennzeichnet, Punkt B gibt das vom Emissionsberechnungsmodell bestimmte KW_i/NO_x -Verhältnis (4.8 ppbC/ppb) an.

Die berechneten Emissionen ergeben aufgrund der überschätzten KW_i -Emissionen ein KW_i/NO_x -Verhältnis von 4.8 (Punkt B). Die aus diesen beiden Beispielen berechneten maximalen Ozonkonzentrationen liegen um fast einen Faktor zwei auseinander. Hierbei wird die Bedeutung der Qualität der Emissionskataster für eine zuverlässige Ozonvorhersage deutlich.

Die im Rahmen dieser Arbeit erzielten Ergebnisse zeigen, daß sich die Methode der experimentellen Bestimmung von Emissionen prinzipiell eignet, um ein Emissionsberechnungsmodell zu evaluieren. Um Unzulänglichkeiten in der Quellzusammensetzung quantifizieren zu können, müssen jedoch weitere detaillierte Untersuchungen durchgeführt werden. Ein hierfür geeignetes Instrument stellt die in Kapitel 9.1.2 vorgestellte Multiregressionsanalyse dar. Um belastbare Aussagen treffen zu können, ist es jedoch erforderlich, die Quellprofile der einzelnen Quelltypen in einer hinreichend hohen stofflichen Auflösung zu kennen. Die Charakterisierung einzelner Quelltypen hinsichtlich ihrer Emissionszusammensetzung sollte daher ein Ziel zukünftiger Untersuchungen sein.

11 Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, aus gemessenen Spurengaskonzentrationen die Emissionen einer Stadt zu bestimmen. Dazu wurden während zweier Feldexperimente im Abwindbereich der Stadt Augsburg Bodenmessungen von Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Stickoxiden durchgeführt. Die Meßdaten wurden hinsichtlich der Emissionszusammensetzung analysiert und Unterschiede zwischen den Kampagnen sowie zwischen Wochenend- und Werktagen deutlich gemacht. Anhand der Ergebnisse wurde die Quellzusammensetzung untersucht und ein Beitrag zur Evaluierung eines Emissionsberechnungsmodells geleistet.

Ergebnisse der Langzeitmessungen:

Sowohl die KW_i/CO - als auch die KW_i/NO_x -Verhältnisse liegen im Oktober an Werktagen um 50 % höher als im März. Dies ist auf höhere NO_x - und CO-Emissionen im März zurückzuführen. Die KW_i/NO_x -Verhältnisse unterscheiden sich zwischen Werk- und Samstagen kaum, an Sonntagen liegen sie im März und Oktober um 50 bzw. 30 % höher als an Werktagen.

Die Unterschiede in der mittleren Reaktivität zwischen März und Oktober sind gering. An Wochenenden ist die mittlere Reaktivität sowohl im März als auch im Oktober deutlich niedriger als an Werktagen. Der Grund hierfür ist der im Vergleich zu Werktagen geringere Anteil der reaktiven Alkene bzw. Aromaten.

Hinsichtlich der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische liegen die Unterschiede zwischen März und Oktober vor allem in einem im Oktober erhöhten Anteil der Aromaten und einem geringeren Anteil der C_2 - C_4 -Alkane.

Der NO_2 -Anteil an den städtischen NO_x -Emissionen beträgt (36 ± 12) %. Dieser Wert ist um einen Faktor 5 bis 10 höher als der von den Ozonvorhersagemodellen üblicherweise angenommene.

Der Vergleich der gemessenen Kohlenwasserstoffzusammensetzung mit eindeutig verkehrsdominierten Messungen zeigt, daß die wichtigste Quelle der Kohlenwasserstoffemissionen der Verkehr ist. Emissionen aus der Lösemittelanwendung haben hingegen nur einen geringen Anteil.

Ergebnisse aus dem Vergleich mit dem Emissionsberechnungsmodell:

Die für die Intensivtage im Oktober experimentell bestimmten und berechneten absoluten CO- und NO_x- Emissionen stimmen innerhalb der Unsicherheitsbandbreiten überein. Für den einen Intensivtag im März zeichnet sich eine Unterschätzung beider Größen durch das Modell ab.

Die experimentell bestimmten Unterschiede in der jeweiligen Emissionszusammensetzung der Monate März und Oktober werden vom Emissionsberechnungsmodell nicht abgebildet.

Die modellierten Emissionen stimmen bezüglich der einzeln spezifizierbaren Kohlenwasserstoffe, die im wesentlichen aus dem Verkehr stammen, mit der experimentell bestimmten Emissionszusammensetzung gut überein. Vom Emissionsmodell wird jedoch ein erheblicher Teil der Lösemittlemissionen, die vom eingesetzten GC-System detektiert werden und somit auch in den Meßergebnissen enthalten sind, nicht spezifiziert, sondern als Summe der KW_i angegeben. Werden die Ergebnisse des Vergleiches zwischen experimentell bestimmten und berechneten Emissionen unter Berücksichtigung dieses Anteils korrigiert, ergeben sich für die berechneten KW_i/NO_x- und KW_i/CO- Verhältnisse um bis zu einem Faktor 3 höhere Werte.

Fazit:

Ein wesentliches Ergebnis dieser Arbeit ist die Feststellung, daß das Emissionsberechnungsmodell den Beitrag der Emissionen aus der Lösemittelanwendung erheblich überschätzt und den Beitrag der Verkehrsemissionen unterschätzt.

Die Auswirkung dieser Diskrepanzen zwischen experimentell bestimmten und modellierten Emissionen auf die Ozonbildung wurde beispielhaft mit einem photochemischen Boxmodell untersucht. Aufgrund der Überschätzung der Lösemittlemissionen liegt die Ozonproduktion für die berechneten Emissionswerte um fast einen Faktor zwei höher als für die gemessenen. Hierbei zeigt sich, daß die Unzulänglichkeiten in den Emissionsberechnungen zu fehlerhaften Aussagen hinsichtlich der photochemischen Ozonproduktion führen.

Der Vergleich der Augsburger Messungen mit denen in anderen deutschen Städten durchgeführten Messungen zeigt, daß es sich bei Augsburg hinsichtlich der Emissionszusammensetzung um eine typische Stadt handelt. Die erzielten Ergebnisse können daher verallgemeinert werden.

12 Literatur

- Abraham, H.-J., P. Lenzchow, M. Lutz, W. Reichenbacher, E. Reimer, B. Scherer, and B. Stark, Flugzeug- und Bodenmessungen von Ozon und Vorläuferstoffen zur Abschätzung der Wirksamkeit von emissionsmindernden Maßnahmen im Großraum Berlin-Brandenburg, Abschlußbericht zum FluMOB-Projekt, 1994.
- Atherton, C.S., J.E. Penner, C. Price, and J.J. Walton, Climate Change and its Effects on Tropospheric Ozone, in *Atmospheric Ozone as a Climate Gas*, edited by W.-C. Wang, and I.S.A. Isaksen, pp. 65-85, Springer, Berlin, 1995.
- Atkinson, R., W.P.L. Carter, Kinetics and Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Ozone with Organic Compounds under Atmospheric Conditions, *Chemical Reviews*, 84, 437-470, 1984.
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No.1*, 1989.
- Atkinson, R., Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 2*, 1992.
- Atkinson, R., Gas-Phase Reactions of Organic Compounds, *Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 2*, 1994.
- Atkinson, R., Gas Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, edited by R.E. Hester, and R.M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- Atkinson, R., Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26 (Monograph No. 2), 1997 a.
- Atkinson, R., Atmospheric reactions of alkoxy and β -hydroxyalkoxy radicals, *International Journal of Chemical Kinetics*, 29, 99-111, 1997 b.

- Atkinson, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Chemistry*, 34, 2063-2101, 2000.
- Atkinson, R., S.M. Aschmann, W.P.L. Carter, A.M. Winer, and J.N. Pitts Jr, Alkyl nitrate formation from the NO_x-air photooxidations of C₂-C₈ n-alkanes, *Journal of Physical Chemistry*, 86, 4536-4569, 1982.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.R.F. Hampson, J.A. Kerr, M.J. Rossi, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement VI, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 26 (6), 1329-1499, 1997 c.
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R.A. Cox, J.R.F. Hampson, J.A. Kerr, and J. Troe, Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement IV, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 21 (6), 1125-1591, 1992.
- Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, Abschlußbericht zum Forschungsvorhaben "Bestimmung von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen in Stadtluft (BOSS)", Bayerisches Landesamt für Umweltschutz, 1994.
- Becker, K.H., J. Bechara, and K.J. Brockmann, Studies on the formation of H₂O₂ in the ozonolysis of alkanes, *Atmospheric Environment*, 27A (1), 57-61, 1993.
- Bojkov, R.D., Surface Ozone During the Second Half of the Nineteenth Century, *Journal of Applied Meteorology*, 25, 343-352, 1986.
- Borrell, P.M., P. Borrell, K. Kelly, and T. Cvitaš, Transport and Transformation of Pollutants in the Troposphere, *Proc. EUROTRAC Symposium*, Vol. 2, 1996.
- Bruckmann, P., R. Beier, and S. Krautscheid, Immissionsmessungen von Kohlenwasserstoffen in den Belastungsgebieten Rhein-Ruhr, *Staub-Reinhaltung der Luft*, 43, 404-410, 1983.
- Bruckmann, P., W. Kersten, W. Funcke, E. Balfanz, J. König, J. Theisen, M. Ball, and O. Pöpke, The Occurrence of Chlorinated and Other Organic Trace Compounds in Urban Air, *Chemosphere*, 17 (12), 2363-2380, 1988.

- DeMore, W.B., S.P. Sander, D.M. Golden, R.F. Hampson, M.J. Kurylo, C.J. Howard, A.R. Ravishankara, and C.E.M. Kolb, M. J., Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling, Evaluation Number 12, *JPL-Publication 97-4*, 1997.
- Derwent, R.G., M.E. Jenkin, S.M. Saunders, and M.J. Pilling, Photochemical Ozone Creation Potential for organic compounds in northwest Europe calculated with a Master Chemical Mechanism, *Atmospheric Environment*, 32 (14/15), 2429-2441, 1998.
- Dickerson, R.R., and A.C. Delany, Modification of a commercial gas filter correlation CO detector for enhanced sensitivity, *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 5, 424-431, 1988.
- Dodge, M.C., Combined Use of Modeling Techniques and Smog Chamber Data to Derive Ozone-Precursor Relationship, in *International Conference on Photochemical Oxidant Pollution and its Control*, edited by B. Dimitriades, pp. 881-889, 1977.
- Dodge, M.C., Chemical oxidant mechanisms for air quality modeling: critical review, *Atmospheric Environment*, 34, 2103-2130, 2000.
- Drummond, J.W., A. Volz, and D.H. Ehhalt, An optimized chemiluminescence detector for tropospheric NO measurements, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2, 287-306, 1985.
- Ellermann, K., S. Herkelmann, D. Gladtko, and H.U. Pfeffer, LIMES-Jahresbericht, Landesumweltamt NRW, 1995.
- Fahey, D.W., C.S. Eubank, G. Hübler, and F.C. Fehsenfeld, Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere, *Journal of Atmospheric Chemistry*, 3, 435-468, 1985.
- Finlayson-Pitts, B.J., and J.N. Pitts, *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere*, Academic Press, San Diego, 2000.
- Friedrich, R., and S. Reis, *Tropospheric Ozone Abatement - Developing Efficient Strategies for the Reduction of Ozone Precursor Emissions in Europe*, Springer Verlag, Berlin, 1999.
- Fujita, E.M., B.E. Croes, C.L. Bennett, D.R. Lawson, F.W. Lurmann, and H.H. Main, Comparison of Emission Inventories and Ambient Concentrations of CO, NMOC and

- NO_x in California's South Coast Air Basin, *Journal of Air and Waste Management Association*, 42 (3), 264-276, 1992.
- Fujita, E.M., J.G. Watson, J.C. Chow, and K. Magliano, L., Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay Area, *Atmospheric Environment*, 29 (21), 3019-3035, 1995.
- Geiß, H., M. Heitlinger, M. Helten, S. Jansen, D. Klemp, D. Kley, B. Kolaghar, D. Mihelcic, H.W. Pätz, T. Schmitz, M. Schulz, H.G.J. Smit, and A. Volz-Thomas, Abschlußbericht zum Vorhaben 07 EU 723 5A: Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport, ICG-2, Forschungszentrum Jülich, 1997.
- Gerbig, C., D. Kley, A. Volz-Thomas, J. Kent, K. Dewey, and D. McKenna, Fast response fluorescence CO measurements aboard the C-130: Instrument characterization and measurements made during the North Atlantic Regional Experiment 1993, *Journal of Geophysical Research*, 101, 29229-29238, 1996.
- Haagen-Smit, A.J., and M.M. Fox, Ozone Formation with Hydrocarbons and Automobile Exhaust, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 4, 105, 1954.
- Hanna, S.R., J.C. Chang, and M.E. Fernau, Monte Carlo Estimates of Uncertainties in Predictions by a Photochemical Grid Model (UAM-IV) due to Uncertainties in Input Variables, *Atmospheric Environment*, 32 (21), 3619-3628, 1998.
- Harris, N.R.P., G. Ancellet, L. Bishop, D.J. Hofmann, J.B. Kerr, R.D. McPeters, M. Prendez, W. Randel, J. Staehelin, B.H. Subbaraya, A. Volz-Thomas, J.M. Zawodny, and C.S. Zerefos, Ozone Measurements, in *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1994*, edited by D.L. Albritton, R.T. Watson, and P.J. Aucamp, pp. 1.1-1.48, World Meteorological Organization, 1995.
- Henry, R.A., M.P. Hannigan, Cass, and R. Glen, Respeciation of Organic Gas Emissions and the Detection of Excess Unburned Gasoline in the Atmosphere, *Environmental Science and Technology*, 26 (12), 2395-2408, 1992.

- Hess, G.D.F., F. Carnovale, M.E. Cooper, and G.M. Johnson, The Evaluation of Some Photochemical Smog Reaction Mechanisms - I. Temperature and Initial Composition Effects, *Atmospheric Environment*, 26, 625-641, 1992 a.
- Hess, G.D.F., F. Carnovale, M.E. Cooper, and G.M. Johnson, The Evaluation of Some Photochemical Smog Reaction Mechanisms - II. Initial Addition of Alkanes and Alkenes, *Atmospheric Environment*, 26, 643-651, 1992 b.
- Hess, G.D.F., F. Carnovale, M.E. Cooper, and G.M. Johnson, The Evaluation of Some Photochemical Smog Reaction Mechanisms - III. Dilution and Emissions Effects, *Atmospheric Environment*, 26, 653-659, 1992 c.
- Hutchinson, D., Emission Inventories, in *Air Quality Management*, edited by R.E. Hester, and R.M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.
- Jacobeit, J., Stadtklimatologie von Augsburg unter besonderer Berücksichtigung der lufthygienischen Situation sowie des Lärms, Lehrstuhl für Physische Geographie der Universität Augsburg, 1986.
- Jiang, W., D.L. Singleton, M. Hedley, and R. McLaren, Sensitivity of ozone concentrations to VOC and NO_x emissions in the Canadian Lower Fraser Valley, *Atmospheric Environment*, 31 (4), 627-638, 1997.
- Kappus, H., Toxikologie von Ozon auf der Grundlage tier- und klinisch-experimenteller Untersuchungen, in *Symposium: Troposphärisches Ozon - eine kritische Bestandsaufnahme über Ursache, Wirkung und Abhilfemaßnahmen*, edited by Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN-Normenausschuß, pp. 175-184, Braunschweig, 2000.
- Kern, T., Untersuchungen von Verkehrsabgasemissionen insbesondere im Hinblick auf die Ozonbildung, Abschlußbericht des Gemeinschaftsprojektes der BMW AG und des FZJ, 1997.
- Klemp, D., D. Kley, F. Kramp, H.J. Buers, G. Pilwat, F. Flocke, H.W. Pätz, and A. Volz-Thomas, Long-Term Measurements of Light Hydrocarbons (C₂-C₅) at Schauinsland (Black Forest), *Journal of Atmospheric Chemistry*, 28, 135-171, 1997.

- Kley, D., and M. McFarland, Chemiluminescence detector for NO and NO₂, *Atmospheric Technology*, 12, 63-69, 1980.
- Klotz, B., I. Barnes, and K.H. Becker, New results on the atmospheric photooxidation of simple alkybenzenes, *Chemical Physics*, 231, 289-301, 1998.
- Klotz, B., I. Barnes, K.H. Becker, and B.T. Golding, Atmospheric Chemistry of Benzene Oxide/Oxepin, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transaction*, 93, 1507-1516, 1997.
- Konrad, S., and 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, *Journal of Chromatography*, 878, 215-234, 2000.
- Koppmann, R., F.J. Johnen, A. Khedim, J. Rudolph, A. Wedel, and B. Wiards, The influence of ozone on light hydrocarbons during cryogenic preconcentration, *Journal of Geophysical Research*, 100, 11383-11391, 1995.
- Krause, G.H.M., and B. Köllner, Wirkungen auf Bäume und Waldökosysteme, in *Symposium: Troposphärisches Ozon - eine kritische Bestandsaufnahme über Ursache, Wirkung und Abhilfemaßnahmen*, edited by Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN-Normenausschuß, pp. 93-113, Braunschweig, 2000.
- Kuhn, M., P.J.H. Builtjes, D. Poppe, D. Simpson, W.R. Stockwell, Y. Andersson-Sköld, A. Baart, M. Das, F. Fiedler, O. Hov, F. Kirchner, P.A. Makar, J.B. Milford, M.G.M. Roemer, R. Ruhnke, A. Strand, B. Vogel, and H. Vogel, Intercomparison of the Gas-Phase Chemistry of Several Chemistry and Transport Models, *Atmospheric Chemistry*, 32, 696-709, 1998.
- Kwok, E.S.C., and R. Atkinson, Estimation of Hydroxyl Radical Reaction Rate Constants for Gas-Phase Organic Compounds using a Structure-Reactivity Relationship: an Update, *Atmospheric Environment*, 29 (14), 1685-1695, 1995.
- Lamb, B., H. Westberg, and G. Allwine, Isoprene emission fluxes determined by an atmospheric tracer technique, *Atmospheric Environment*, 20 (1), 1-8, 1986.
- Leighton, P.A., *Photochemistry of air pollution*, Academic Press, San Diego, 1961.

- Lenner, M., Nitrogen dioxide in exhaust emissions from motor vehicles, *Atmospheric Environment*, 21 (1), 37-43, 1987.
- Leuning, R., S.K. Baker, I.M. Jamie, C.H. Hsu, L. Klein, O.T. Denmead, and D.W.T. Griffith, Methane emissions from free-ranging sheep: a comparison of two measuring methods, *Atmospheric Environment*, 33, 1357-1365, 1999.
- Madronich, S., and J.G. Calvert, Permutation Reactions of Organic Peroxy Radicals in the Troposphere, *Journal of Geophysical Research*, 95, 5697-5715, 1990.
- Mannschreck, K., K. Bächmann, I. Barnes, K.H. Becker, T. Heil, R. Kurtenbach, M. Memmesheimer, V. Mohnen, T. Schmitz, R. Steinbrecher, A. Obermeier, D. Poppe, A. Volz-Thomas, and F. Zabel, A Database for Volatile Organic Compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, submitted, 2000.
- Mihelcic, D., M. Heitlinger, D. Kley, P. Müsgen, and A. Volz-Thomas, Formation of hydroxyl and hydroperoxy radicals in the gas-phase ozonolysis of ethene, *Chemical Physics Letters*, 301, 559-564, 1999.
- Miller, F.J., Uptake and fate of ozone in the respiratory tract, *Toxicology Letters*, 82, 277-285, 1995.
- Möller, F., *Einführung in die Meteorologie*, Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1973.
- Möllmann-Coers, M., TFS-Jahresbericht, ASS, Forschungszentrum Jülich, 1999.
- Möllmann-Coers, M., K. Mannschreck, and D. Klemp, Determination of Anthropogenic Emissions - Investigation of the Consequences of Predicted HC-Source Contributions, (Posterbeitrag), in *Abschlußsymposium: Förderschwerpunkt Troposphärenforschung 1996-2000*, Wissenschaftszentrum Bonn, 2000.
- Passant, N.R., Source Inventories and Control Strategies for VOCs, in *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*, edited by R.E. Hester, and R.M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- Pätz, H.W., U. Corsmeier, K. Glaser, U. Vogt, N. Kalthoff, D. Klemp, B. Kolahgar, A. Lerner, B. Neininger, T. Schmitz, M.G. Schultz, J. Slemr, and A. Volz-Thomas, Measurements of trace gases and photolysis frequencies during SLOPE 96 and a

- coarse estimate of the local OH concentration from HNO₃ formation, *Journal of Geophysical Research*, 105 (D1), 1563-1583, 2000.
- Pierson, W.R., A.W. Gertler, and R.L. Bradow, Comparison of the SCAQS tunnel study with other on-road vehicle emission data, *Journal of Air and Waste Management Association*, 40, 1495-1504, 1990.
- Placet, M., C.O. Mann, R.O. Gilbert, and M.J. Niefer, Emissions of ozone precursors from stationary sources: a critical review, *Atmospheric Environment*, 34, 2183-2204, 2000.
- Sawyer, R.F., R.A. Harley, S.H. Cadle, J.M. Norbeck, R. Slott, and H.A. Bravo, Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment, *Atmospheric Environment*, 34, 2161-2181, 2000.
- Schmitz, T., D. Klemp, and D. Kley, Messungen der Immissionskonzentrationen verschiedener Ozonvorläufersubstanzen in Ballungsgebieten und an Autobahnen-Charakterisierung der Emissionsverhältnisse des Straßenverkehrs unter verschiedenen Verkehrssituationen durch Messungen in Quellnähe, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Jül-3457, 1997.
- Seinfeld, H.J., and S. Pandis, N., *Atmospheric Chemistry and Physics - from Air Pollution to Climate Change*, 1245-1258 pp., John Wiley & Sons, New York, 1998.
- Sjödin, A., K. Andreasson, J. Mowrer, A. Potter, K. Pleijel, and J. Almen, Influence of Maintenance and Driving Behaviour on Ozone Formation Potential of Real-World Vehicle Emissions, 2000.
- Slemr, F., M. Habram, P. Matuska, J. Slemr, H. Giehl, and R. Meier, Experimental evaluation of the calculated, highly resolved emission inventories (EVA), (Posterbeitrag), in *Abschlusssymposium: Förderschwerpunkt Troposphärenforschung 1996-2000*, Wissenschaftszentrum Bonn, 2000.
- Solomon, P.A., E.B. Cowling, G.M. Hidy, and C.S. Furiness, Comprehensive Overview of Scientific Findings from Major Ozone Field Studies in North America and Europe, EPRI, Palo Alto, CA and Southern Company Services, Inc., Birmingham, Alabama, 1999.

- Staehelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas, and W. Graber, Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland), *Atmospheric Environment*, 28, 75-87, 1994.
- Stedman, D.H., and H. Niki, Ozonolysis Rates of Some Atmospheric Gases, *Environmental Letters*, 4, 303-308, 1973.
- Thijsse, T.R., and R.F. van Oss, TNO-Bericht, 1997.
- Thijsse, T.R., R.F. van Oss, and P. Lanschow, Determination of Source Contributions to Ambient Volatile Organic Compound Concentrations in Berlin, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 49, 1394-1404, 1999.
- Umweltbundesamt, *Daten zur Umwelt - Der Zustand der Umwelt in Deutschland*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1997.
- Umweltbundesamt, *Umweltdaten Deutschland 1998*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1998.
- Umweltbundesamt, Hintergrundinformation: Sommersmog, <http://www.umweltbundesamt.de>, 2000.
- Volkswagen, A., Nicht-limitierte Automobil-Abgaskomponenten, Studie der Volkswagen AG, 1988.
- Volz, A., and J.W. Drummond, Messung von Stickoxiden im ppt-Bereich durch Chemolumineszenz mit O₃, *Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie*, 317, 355-358, 1985.
- Volz, A., and D. Kley, Ozone Measurements in the 19th Century: An Evaluation of the Montsouris Series, *Nature*, 332, 240-242, 1988.
- Volz-Thomas, A., A. Lerner, H.W. Pätz, M. Schulz, D.S. McKenna, R. Schmitt, S. Madronich, and E.P. Röth, Airborne measurements of photolysis frequency of NO₂, *Journal of Geophysical Research*, 101, 18613-18627, 1996.
- Volz-Thomas, A., H.G.J. Smit, D. Kley, U. Aschmutat, H.J. Buers, F. Flocke, H.J. Garthe, H. Geiß, S. Gilge, T. Heil, N. Houben, D. Klemp, H. Loup, D. Mihelcic, P. Müsgen, H.W. Pätz, G. Pilwat, W. Sträter, and Y. Su, Local and regional ozone production:

Chemistry and transport, EUROTRAC Annual Report 1991, International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen, 1992.

Watson, J.G., J. Chow, and E. Fujita, Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, NARSTO Critical Review (<http://cgenv.com/Narsto>), 1999.

Watson, J.G., N. Robinson, F., C. Lewis, T. Coulter, J. Chow, C., E. Fujita, M., D. Lownethal, H., T. Conner, L., R. Henry, C., and R. Willis, D., Chemical mass balance model, Version 8 (CMB8), Desert Research Institut, 1997.

ANHANG

13 Anhang

13.1 Unsicherheiten der Kohlenwasserstoffmessungen

Tabelle 13.1: Meßunsicherheiten und Nachweisgrenzen der Kohlenwasserstoffe.

Substanz	Meßunsicherheit [%]	Nachweisgrenze [ppb]
Ethen	19.42	0.070
Ethin	7.05	0.012
Ethan	6.75	0.011
Propen	7.53	0.008
n-Propan	6.94	0.007
i-Butan	7.21	0.006
Butene	8.31	0.006
1,3-Butadien	29.54	0.006
n-Butan	7.03	0.006
i-Pentan	6.94	0.004
1-Penten	21.30	0.005
n-Pentan	7.21	0.004
Isopren	31.15	0.005
trans-2-Penten	23.10	0.005
cis-2-Penten	38.75	0.005
2,2-Dimethylbutan	7.60	0.004
Cyclopentan	13.84	0.005
2,3-Dimethylbutan	11.91	0.004
2-Methylpentan	7.44	0.004
3-Methylpentan	7.51	0.004
n-Hexan	7.69	0.004
Methylcyclopentan	8.88	0.004
Benzol	7.08	0.004
Cyclohexan	8.82	0.004
2-Methylhexan	10.56	0.003
2,3-Dimethylpentan	17.34	0.003
3-Methylhexan	9.17	0.003
i-Oktan	9.40	0.003
n-Heptan	9.34	0.003
Methylcyclohexan	10.92	0.003
Toluol	7.08	0.003
n-Oktan	17.91	0.003
Ethylbenzol	7.73	0.003
m/p-Xylol	7.46	0.003
o-Xylol	7.95	0.003
n-Nonan	18.20	0.002
n-Propylbenzol	12.57	0.003
1,3,5-Trimethylbenzol	16.44	0.003
1,2,4-Trimethylbenzol	14.29	0.003
Dekan	12.76	0.002

13.2 Statistische Ergebnisse der Kohlenwasserstoffmessungen

Tabelle 13.2: März-Kampagne

Substanz	Mittelwert [ppb]	Stdabw. [ppb]	Minimum [ppb]	Maximum [ppb]	Median [ppb]
Ethen	1.047	0.559	0.047	2.999	1.075
Ethin	1.277	0.378	0.698	2.440	1.221
Ethan	2.519	0.441	1.508	3.569	2.527
Propen	0.100	0.092	0.005	0.508	0.080
n-Propan	1.080	0.331	0.032	2.284	1.109
i-Butan	0.343	0.112	0.136	0.704	0.324
Butene	0.092	0.050	0.019	0.275	0.078
1,3-Butadien	0.022	0.014	0.004	0.094	0.019
n-Butan	0.584	0.202	0.242	1.331	0.533
i-Pentan	0.433	0.148	0.176	0.921	0.408
1-Penten	0.012	0.004	0.003	0.030	0.012
n-Pentan	0.273	0.134	0.092	0.744	0.250
Isopren	0.009	0.005	0.003	0.033	0.008
trans-2-Penten	0.007	0.006	0.003	0.030	0.006
cis-2-Penten	0.005	0.003	0.003	0.017	0.003
2,2-Dimethylbutan	0.045	0.017	0.013	0.105	0.046
Cyclopentan	0.020	0.008	0.007	0.058	0.018
2,3-Dimethylbutan	0.026	0.013	0.008	0.078	0.025
2-Methylpentan	0.097	0.040	0.033	0.228	0.092
3-Methylpentan	0.079	0.027	0.031	0.154	0.073
n-Hexan	0.058	0.025	0.018	0.151	0.054
Methylcyclopentan	0.033	0.014	0.012	0.086	0.030
Benzol	0.353	0.096	0.191	0.618	0.331
Cyclohexan	0.037	0.017	0.014	0.096	0.034
2-Methylhexan	0.032	0.014	0.009	0.084	0.031
2,3-Dimethylpentan	0.013	0.006	0.002	0.036	0.013
3-Methylhexan	0.037	0.017	0.011	0.097	0.034
i-Oktan	0.031	0.013	0.010	0.069	0.027
n-Heptan	0.034	0.016	0.013	0.095	0.033
Methylcyclohexan	0.027	0.012	0.010	0.068	0.026
Toluol	0.351	0.157	0.119	1.010	0.314
n-Oktan	0.016	0.009	0.002	0.052	0.014
Ethylbenzol	0.055	0.029	0.015	0.186	0.049
m/p-Xylol	0.154	0.083	0.048	0.525	0.135
o-Xylol	0.060	0.031	0.003	0.187	0.052
n-Nonan	0.010	0.005	0.003	0.032	0.009
n-Propylbenzol	0.009	0.004	0.002	0.032	0.008
1,3,5-Trimethylbenzol	0.013	0.008	0.002	0.043	0.011
1,2,4-Trimethylbenzol	0.037	0.027	0.002	0.149	0.034
Dekan	0.012	0.008	0.001	0.043	0.012

Tabelle 13.3: Oktober-Kampagne

Substanz	Mittelwert [ppb]	Stdabw. [ppb]	Minimum [ppb]	Maximum [ppb]	Median [ppb]
Ethen	0.684	0.433	0.151	3.695	0.615
Ethin	0.778	0.358	0.332	3.121	0.719
Ethan	1.668	0.322	0.936	2.982	1.684
Propen	0.129	0.089	0.021	0.862	0.110
n-Propan	0.613	0.199	0.254	1.627	0.585
i-Butan	0.234	0.144	0.087	1.459	0.209
Butene	0.083	0.062	0.003	0.378	0.075
1,3-Butadien	0.011	0.010	0.003	0.090	0.009
n-Butan	0.368	0.193	0.140	1.684	0.334
i-Pentan	0.389	0.225	0.113	1.533	0.344
1-Penten	0.010	0.006	0.003	0.037	0.009
n-Pentan	0.193	0.147	0.056	1.117	0.156
Isopren	0.006	0.009	0.003	0.097	0.003
trans-2-Penten	0.008	0.009	0.003	0.065	0.006
cis-2-Penten	0.005	0.004	0.003	0.028	0.003
2,2-Dimethylbutan	0.048	0.029	0.002	0.181	0.040
Cyclopentan	0.016	0.010	0.003	0.095	0.014
2,3-Dimethylbutan	0.022	0.015	0.002	0.091	0.020
2-Methylpentan	0.078	0.047	0.002	0.331	0.072
3-Methylpentan	0.065	0.034	0.013	0.224	0.058
n-Hexan	0.043	0.030	0.002	0.217	0.038
Methylcyclopentan	0.025	0.015	0.002	0.114	0.023
Benzol	0.240	0.116	0.064	0.962	0.225
Cyclohexan	0.028	0.018	0.004	0.153	0.023
2-Methylhexan	0.025	0.017	0.002	0.118	0.021
2,3-Dimethylpentan	0.010	0.006	0.002	0.046	0.009
3-Methylhexan	0.030	0.020	0.004	0.146	0.025
i-Oktan	0.021	0.014	0.002	0.115	0.019
n-Heptan	0.027	0.021	0.002	0.159	0.021
Methylcyclohexan	0.019	0.014	0.002	0.096	0.015
Toluol	0.252	0.202	0.002	1.161	0.216
n-Oktan	0.008	0.009	0.002	0.048	0.006
Ethylbenzol	0.027	0.035	0.002	0.190	0.015
m/p-Xylol	0.065	0.100	0.002	0.543	0.019
o-Xylol	0.025	0.038	0.002	0.217	0.002
n-Nonan	0.005	0.006	0.001	0.040	0.001
n-Propylbenzol	0.004	0.005	0.002	0.030	0.002
1,3,5-Trimethylbenzol	0.005	0.008	0.002	0.055	0.002
1,2,4-Trimethylbenzol	0.009	0.023	0.002	0.167	0.002
Dekan	0.004	0.007	0.001	0.047	0.001

13.3 Hintergrundbedingungen

Tabelle 13.4: Variable Hintergrundwerte für CO und die vier am wenigsten reaktiven Kohlenwasserstoffe. Die Unsicherheiten ergeben sich aus der Bestimmung der Steigung der Ausgleichsgeraden.

Zeitintervall	CO [ppb]	Ethin [ppb]	Ethan [ppb]	n-Propan [ppb]	Benzol [ppb]
10.10.98 6:30 - 12:00	193 ± 15	0.403 ± 0.040	1.523 ± 0.152	0.473 ± 0.057	0.118 ± 0.033
10.10.98 12:10 - 18:00	201 ± 9	0.403 ± 0.040	1.523 ± 0.152	0.473 ± 0.057	0.118 ± 0.033
10.10.98 18:00 - 12:00	164 ± 31	0.403 ± 0.040	1.523 ± 0.152	0.473 ± 0.057	0.118 ± 0.033
11.10.98 0:00 - 11:00	183 ± 9	0.408 ± 0.041	1.542 ± 0.154	0.479 ± 0.058	0.119 ± 0.033
11.10.98 11:00 - 0:00	169 ± 3	0.377 ± 0.038	1.426 ± 0.143	0.443 ± 0.053	0.110 ± 0.031
12.10.98 0:00 - 12:20	162 ± 3	0.377 ± 0.038	1.427 ± 0.143	0.444 ± 0.053	0.110 ± 0.031
12.10.98 12:20 - 23:50	192 ± 3	0.377 ± 0.038	1.427 ± 0.143	0.444 ± 0.053	0.110 ± 0.031
13.10.98 0:00 - 16:20	169 ± 5	0.377 ± 0.038	1.424 ± 0.142	0.443 ± 0.053	0.110 ± 0.031
17.10.98 10:00 - 23:50	149 ± 5	0.333 ± 0.033	1.259 ± 0.126	0.391 ± 0.047	0.097 ± 0.027
20.10.98 4:50 - 18:00	136 ± 10	0.304 ± 0.030	1.150 ± 0.115	0.358 ± 0.043	0.089 ± 0.025
21.10.98 12:00 - 23:50	168 ± 12	0.424 ± 0.042	1.602 ± 0.160	0.498 ± 0.060	0.124 ± 0.035
22.10.98 12:00 - 12:00	180 ± 18	0.394 ± 0.039	1.490 ± 0.149	0.463 ± 0.056	0.115 ± 0.032
23.10.98 11:00 - 23:50	191 ± 11	0.365 ± 0.036	1.379 ± 0.138	0.429 ± 0.051	0.107 ± 0.030
24.10.98 6:20 - 12:00	156 ± 5	0.349 ± 0.035	1.321 ± 0.132	0.411 ± 0.049	0.102 ± 0.029
25.10.98 5:00 - 23:50	160 ± 3	0.358 ± 0.036	1.355 ± 0.135	0.421 ± 0.051	0.105 ± 0.029
26.10.98 0:00 - 23:50	168 ± 2	0.374 ± 0.037	1.415 ± 0.141	0.440 ± 0.053	0.109 ± 0.031
27.10.98 0:00 - 23:50	170 ± 3	0.381 ± 0.038	1.439 ± 0.144	0.447 ± 0.054	0.111 ± 0.031
28.10.98 14:10 - 23:50	116 ± 3	0.259 ± 0.026	0.978 ± 0.098	0.304 ± 0.036	0.076 ± 0.021
29.10.98 0:00 - 16:20	127 ± 5	0.283 ± 0.028	1.069 ± 0.107	0.332 ± 0.040	0.083 ± 0.023
29.10.98 16:20 - 23:50	185 ± 3	0.413 ± 0.041	1.562 ± 0.156	0.485 ± 0.058	0.121 ± 0.034
30.10.98 0:00 - 6:30	167 ± 5	0.376 ± 0.038	1.421 ± 0.142	0.442 ± 0.053	0.110 ± 0.031
30.10.98 6:30 - 12:00	159 ± 7	0.376 ± 0.038	1.421 ± 0.142	0.442 ± 0.053	0.110 ± 0.031
30.10.98 12:10 - 23:50	184 ± 13	0.376 ± 0.038	1.421 ± 0.142	0.442 ± 0.053	0.110 ± 0.031
31.10.98 0:00 - 18:00	167 ± 6	0.373 ± 0.037	1.411 ± 0.141	0.439 ± 0.053	0.109 ± 0.031
1.11.98 0:00 - 10:20	122 ± 19	0.302 ± 0.030	1.142 ± 0.114	0.355 ± 0.043	0.088 ± 0.025
1.11.98 10:20 - 23:50	164 ± 6	0.302 ± 0.030	1.142 ± 0.114	0.355 ± 0.043	0.088 ± 0.025
2.11.98 0:00 - 11:30	187 ± 5	0.418 ± 0.042	1.580 ± 0.158	0.491 ± 0.059	0.122 ± 0.034
3.11.98 10:19 - 15:20	135 ± 14	0.301 ± 0.030	1.139 ± 0.114	0.354 ± 0.042	0.088 ± 0.025
2.3.98 08:00 - 19:30	242 ± 13	0.034 ± 0.003	0.066 ± 0.007	0.018 ± 0.002	0.003 ± 0.001
4.3.98 00:00 - 0:00	178 ± 11	0.030 ± 0.003	0.056 ± 0.006	0.011 ± 0.001	0.003 ± 0.001
10.3.98 09:00 - 18:00	182 ± 19	0.030 ± 0.003	0.091 ± 0.009	0.032 ± 0.004	0.004 ± 0.001
13.3.98 13:20 - 0:00	212 ± 19	0.016 ± 0.002	0.076 ± 0.008	0.022 ± 0.003	0.001 ± 0.000
14.3.98 00:00 - 0:00	187 ± 10	–	–	–	–
20.3.98 04:50 - 19:10	216 ± 6	0.014 ± 0.001	0.064 ± 0.006	0.013 ± 0.002	0.002 ± 0.001
27.3.98 10:00 - 16:30	225 ± 5	–	–	–	–

Tabelle 13.5: Hintergrundmischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe. Die Unsicherheiten ergeben sich aus der halben Differenz der 20 und 80 Perzentilen.

Substanz	Hintergrund [ppt]
Ethen	267.6 ± 1.9
Ethin	381.3 ± 4.0
Ethan	1441.5 ± 6.7
Propen	48.8 ± 48.9
n-Propan	448.1 ± 1.1
i-Butan	116.8 ± 1.4
Butene	26.0 ± 26.0
1,3-Butadien	4.1 ± 4.1
n-Butan	190.3 ± 2.2
i-Pentan	190.3 ± 4.0
1-Penten	4.7 ± 4.7
n-Pentan	72.9 ± 1.2
Isopren	3.1 ± 3.1
trans-2-Penten	3.1 ± 3.1
cis-2-Penten	2.6 ± 2.6
2,2-Dimethylbutan	22.0 ± 22.0
Cyclopentan	7.5 ± 7.5
2,3-Dimethylbutan	7.4 ± 7.4
2-Methylpentan	30.3 ± 30.3
3-Methylpentan	26.2 ± 0.0
n-Hexan	16.2 ± 16.2
Methylcyclopentan	9.9 ± 9.9
Benzol	111.5 ± 2.1
Cyclohexan	9.8 ± 9.8
2-Methylhexan	7.1 ± 7.1
2,3-Dimethylpentan	3.4 ± 3.4
3-Methylhexan	9.1 ± 9.1
i-Oktan	8.3 ± 8.3
n-Heptan	7.4 ± 7.4
Methylcyclohexan	5.6 ± 5.6
Toluol	57.0 ± 2.6
n-Oktan	2.3 ± 2.3
Ethylbenzol	4.1 ± 4.1
m/p-Xylol	6.8 ± 6.8
o-Xylol	2.9 ± 2.9
n-Nonan	1.4 ± 1.4
n-Propylbenzol	1.4 ± 1.4
1,3,5-Trimethylbenzol	1.4 ± 1.4
1,2,4-Trimethylbenzol	1.7 ± 1.7
Dekan	1.2 ± 1.2

13.4 Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische

Tabelle 13.6: März-Kampagne: Relative Anteile der einzelnen Kohlenwasserstoffe an der Summe der Kohlenwasserstoffe ($KW_i/\Sigma KW_i$ -Verhältnisse) und deren Unsicherheiten. Angaben in ppt/ppb.

Substanz	Wochentage	Samstage	Sonntage
Ethen	196.3 ± 17.8	222.5 ± 44.7	220.0 ± 27.7
Ethin	132.1 ± 6.2	146.4 ± 20.3	133.9 ± 8.2
Ethan	117.0 ± 15.5	-	124.1 ± 36.5
Propen	23.1 ± 3.0	7.4 ± 1.9	-
n-Propan	100.3 ± 11.7	-	94.1 ± 23.3
i-Butan	35.6 ± 3.0	-	50.6 ± 5.4
Butene	12.5 ± 2.0	-	11.9 ± 2.7
1,3-Butadien	3.8 ± 0.4	-	4.0 ± 1.0
n-Butan	62.2 ± 4.4	35.7 ± 9.9	75.9 ± 6.4
i-Pentan	45.5 ± 4.7	43.6 ± 5.9	54.5 ± 5.1
1-Penten	1.1 ± 0.2	-	1.0 ± 0.2
n-Pentan	32.4 ± 3.6	46.3 ± 19.9	23.3 ± 6.8
Isopren	1.1 ± 0.2	-	1.5 ± 0.3
trans-2-Penten	-	-	-
cis-2-Penten	-	-	-
2,2-Dimethylbutan	3.8 ± 0.8	4.9 ± 1.2	5.4 ± 1.0
Cyclopentan	1.8 ± 0.2	2.8 ± 0.6	-
2,3-Dimethylbutan	2.9 ± 0.5	4.3 ± 0.7	5.0 ± 0.8
2-Methylpentan	12.4 ± 1.1	10.9 ± 1.7	14.1 ± 1.8
3-Methylpentan	7.7 ± 0.8	7.2 ± 1.3	10.2 ± 2.1
n-Hexan	8.2 ± 0.5	6.6 ± 1.0	9.4 ± 2.6
Methylcyclopentan	3.8 ± 0.4	3.9 ± 0.7	4.6 ± 1.3
Benzol	31.6 ± 1.6	41.5 ± 6.3	37.8 ± 4.9
Cyclohexan	3.7 ± 0.5	-	-
2-Methylhexan	3.4 ± 0.5	4.5 ± 0.7	4.1 ± 0.4
2,3-Dimethylpentan	1.6 ± 0.2	2.5 ± 0.5	1.4 ± 0.2
3-Methylhexan	4.1 ± 0.6	5.5 ± 1.2	4.5 ± 1.1
i-Oktan	2.8 ± 0.4	4.8 ± 0.9	4.1 ± 1.4
n-Heptan	3.9 ± 0.5	4.7 ± 1.2	3.8 ± 1.2
Methylcyclohexan	2.9 ± 0.4	3.4 ± 0.8	3.6 ± 0.8
Toluol	41.7 ± 4.9	76.2 ± 10.4	42.6 ± 16.4
n-Oktan	1.6 ± 0.3	-	-
Ethylbenzol	9.4 ± 0.9	11.3 ± 2.5	-
m/p-Xylol	28.3 ± 2.7	27.2 ± 6.4	-
o-Xylol	10.8 ± 1.0	10.1 ± 2.5	-
n-Nonan	1.2 ± 0.1	-	0.8 ± 0.3
n-Propylbenzol	1.3 ± 0.1	1.9 ± 0.4	0.7 ± 0.1
1,3,5-Trimethylbenzol	1.6 ± 0.3	2.4 ± 0.6	-
1,2,4-Trimethylbenzol	8.8 ± 0.7	6.9 ± 2.0	4.6 ± 2.2
Dekan	2.1 ± 0.3	2.3 ± 0.6	1.7 ± 0.4

Tabelle 13.7: Oktober-Kampagne: Relative Anteile der einzelnen Kohlenwasserstoffe an der Summe der Kohlenwasserstoffe ($KW_i/\Sigma KW_i$ -Verhältnisse) und deren Unsicherheiten. Angaben in ppt/ppb.

Substanz	Wochentage	Samstage	Sonntage
Ethen	129.5 ± 7.2	88.1 ± 17.6	161.1 ± 8.2
Ethin	110.6 ± 4.7	142.6 ± 16.4	105.1 ± 9.1
Ethan	78.5 ± 12.8	230.9 ± 27.4	163.4 ± 24.9
Propen	22.9 ± 1.7	14.0 ± 4.5	26.4 ± 3.1
n-Propan	58.3 ± 5.3	116.5 ± 11.4	94.7 ± 14.6
i-Butan	32.6 ± 2.5	46.9 ± 5.6	41.2 ± 2.8
Butene	20.1 ± 1.5	12.6 ± 2.4	12.9 ± 2.9
1,3-Butadien	2.8 ± 0.3	3.5 ± 0.6	–
n-Butan	50.2 ± 3.1	73.2 ± 5.1	71.7 ± 4.8
i-Pentan	70.5 ± 5.0	39.1 ± 12.4	56.4 ± 7.8
1-Penten	2.0 ± 0.2	–	–
n-Pentan	34.3 ± 2.9	26.9 ± 3.9	27.4 ± 2.1
Isopren	2.1 ± 0.2	–	–
trans-2-Penten	2.7 ± 0.3	2.5 ± 0.4	–
cis-2-Penten	1.8 ± 0.1	–	–
2,2-Dimethylbutan	9.3 ± 0.8	–	3.8 ± 1.1
Cyclopentan	2.2 ± 0.2	2.1 ± 0.4	2.9 ± 0.2
2,3-Dimethylbutan	4.2 ± 0.4	3.1 ± 0.6	2.8 ± 0.4
2-Methylpentan	18.0 ± 0.8	13.0 ± 1.5	14.5 ± 1.2
3-Methylpentan	13.2 ± 0.8	8.9 ± 2.3	10.9 ± 1.2
n-Hexan	7.3 ± 0.6	8.4 ± 0.7	9.3 ± 0.6
Methylcyclopentan	4.6 ± 0.3	3.8 ± 0.5	4.8 ± 0.4
Benzol	38.5 ± 1.5	49.6 ± 5.3	47.2 ± 2.6
Cyclohexan	4.0 ± 0.4	2.9 ± 0.6	4.3 ± 0.5
2-Methylhexan	4.9 ± 0.3	3.1 ± 0.5	3.7 ± 0.4
2,3-Dimethylpentan	1.5 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.8 ± 0.1
3-Methylhexan	5.8 ± 0.4	2.9 ± 0.4	3.7 ± 0.5
i-Oktan	2.7 ± 0.3	2.7 ± 0.6	3.4 ± 0.3
n-Heptan	5.0 ± 0.5	2.4 ± 0.5	3.1 ± 0.6
Methylcyclohexan	3.2 ± 0.3	1.5 ± 0.4	2.6 ± 0.5
Toluol	66.9 ± 4.9	42.5 ± 7.6	25.7 ± 7.0
n-Oktan	2.3 ± 0.3	–	–
Ethylbenzol	12.8 ± 1.2	5.7 ± 1.2	–
m/p-Xylol	35.1 ± 3.6	15.7 ± 3.5	–
o-Xylol	13.2 ± 1.3	–	–
n-Nonan	1.7 ± 0.2	–	–
n-Propylbenzol	–	–	–
1,3,5-Trimethylbenzol	–	–	–
1,2,4-Trimethylbenzol	–	–	–
Dekan	–	–	–

Tabelle 13.8: Relative Anteile der einzelnen Kohlenwasserstoffe an CO (KW_i/CO-Verhältnisse). Mittelwert über alle Wochentage, Standardabweichung und mittlerer Fehler. Angaben in ppt/ppb.

Substanz	März			Oktober		
	KW _i /CO	Stdabw.	mittlerer Fehler	KW _i /CO	Stdabw.	mittlerer Fehler
Ethen	12.50	4.60	2.67	11.91	2.64	2.35
Ethin	8.60	1.49	1.42	10.73	1.84	1.78
Ethan	4.33	1.77	0.77	6.83	3.19	1.26
Propen	2.34	0.80	0.51	3.08	0.82	0.67
n-Propan	3.98	2.14	0.69	3.67	1.38	0.80
i-Butan	2.20	0.53	0.31	3.70	1.17	0.96
Butene	1.32	0.43	0.25	2.50	0.79	0.50
1,3-Butadien	0.31	0.06	0.10	0.39	0.07	0.09
n-Butan	3.72	1.32	0.58	4.56	1.22	1.05
i-Pentan	3.27	0.67	0.53	6.13	0.53	0.87
1-Penten	0.12	0.04	0.07	0.15	0.07	0.05
n-Pentan	2.58	0.88	0.39	4.30	2.23	1.16
Isopren	0.06	0.03	0.05	0.12	0.03	0.04
trans-2-Penten	--	--	--	0.26	0.09	0.07
cis-2-Penten	--	--	--	0.11	0.01	0.04
2,2-Dimethylbutan	0.51	0.25	0.14	1.07	0.34	0.25
Cyclopentan	0.19	0.13	0.07	0.30	0.14	0.10
2,3-Dimethylbutan	0.32	0.10	0.09	0.50	0.08	0.12
2-Methylpentan	1.11	0.30	0.20	1.55	0.44	0.29
3-Methylpentan	0.73	0.22	0.14	1.16	0.25	0.15
n-Hexan	0.57	0.13	0.11	0.79	0.20	0.14
Methylcyclopentan	0.39	0.11	0.09	0.45	0.15	0.09
Benzol	1.98	0.35	0.34	3.32	0.85	0.51
Cyclohexan	0.36	0.11	0.08	0.54	0.18	0.17
2-Methylhexan	0.37	0.07	0.09	0.57	0.14	0.12
2,3-Dimethylpentan	0.11	0.04	0.05	0.23	0.14	0.06
3-Methylhexan	0.42	0.06	0.10	0.72	0.19	0.18
i-Oktan	0.20	0.05	0.05	0.29	0.07	0.09
n-Heptan	0.34	0.09	0.08	0.69	0.33	0.16
Methylcyclohexan	0.23	0.06	0.06	0.45	0.18	0.12
Toluol	3.96	1.31	0.77	8.33	1.85	1.49
n-Oktan	0.20	0.06	0.06	0.34	0.14	0.08
Ethylbenzol	0.74	0.19	0.13	2.03	0.31	0.67
m/p-Xylol	2.21	0.74	0.42	5.50	0.59	1.69
o-Xylol	0.84	0.27	0.17	1.95	0.12	0.49
n-Nonan	0.12	0.03	0.04	0.32	0.04	0.09
n-Propylbenzol	0.10	0.01	0.04	0.23	0.09	0.07
1,3,5-Trimethylbenzol	0.25	0.05	0.06	0.37	0.25	0.11
1,2,4-Trimethylbenzol	0.67	0.18	0.15	1.00	0.00	0.18
Dekan	0.15	0.03	0.04	0.37	0.00	0.10

13.5 Berechnete Emissionen

Tabelle 13.9: Für das Untersuchungsgebiet Augsburg berechnete Emissionen in t/Monat für März 1998. Die Daten wurden vom IER erstellt [Quelle: TFS-Datenbank].

Spurenstoff (-klasse)	Gesamt	Verkehr	Kraftstoff- verdampfung	Hausbrand	Gewerbe- Feuerungen Prozesse	Lösemittel
NO _x	140.7	51.1	0.0	27.9	61.7	0.0
CO	566.4	473.4	0.0	62.3	30.7	0.0
NMVOG	411.5	61.9	28.2	3.3	21.8	296.3
Ethan	3.7	0.8	0.0	0.4	2.4	0.0
Propan	1.7	0.1	0.3	0.1	0.8	0.4
Butan(Summe)	12.4	1.5	6.8	0.0	0.8	3.3
Pentan(Summe)	17.0	5.7	10.2	0.0	0.1	1.1
Hexan(Summe)	12.6	4.4	5.6	0.0	0.0	2.6
Ethen	7.4	5.4	0.0	0.9	1.1	0.1
Propen	2.9	2.4	0.0	0.2	0.2	0.0
Buten(Summe)	2.3	1.3	0.8	0.0	0.1	0.0
Penten(Summe)	2.0	0.5	1.4	0.0	0.0	0.0
Ethin	3.4	2.9	0.0	0.3	0.2	0.0
Propin	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Benzol	4.7	3.6	0.3	0.4	0.4	0.0
Toluol	15.7	9.6	0.4	0.1	0.6	5.0
Xylol(Summe)	16.5	6.8	0.1	0.0	0.4	9.1
1,2,4-Trimethylbenzol	2.3	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0
Ethylbenzol	2.6	2.1	0.0	0.0	0.1	0.5
Propylbenzol	1.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0
Styrol	4.8	0.5	0.0	0.0	0.0	4.3
sonst. und un spez. Alkane	7.0	3.8	1.4	0.3	1.3	0.2
un spez. Cycloalkane	0.3	0.3	0.0	0.0	0.0	0.0
sonst. und un spez. Alkene	1.7	0.6	0.8	0.1	0.2	0.0
sonst. und un spez. Aromaten	2.5	1.4	0.0	0.0	0.2	0.9
Terpene, un spezifiziert	1.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9
Solvent Naphta	13.8	0.0	0.0	0.0	0.1	13.7
Hochsieder	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3
Spezial- und Testbenzine	75.3	0.0	0.0	0.0	1.7	73.7
sonst. und un spez. VOC	48.6	0.0	0.0	0.1	2.0	46.5
Formaldehyd	3.0	2.2	0.0	0.1	0.7	0.0
sonst. und un spez. Aldehyde	2.3	1.8	0.0	0.2	0.4	0.0
Methanol	5.6	0.0	0.0	0.0	0.2	5.4
Ethanol	12.5	0.0	0.0	0.0	4.0	8.5
i-Propanol	13.4	0.0	0.0	0.0	1.1	12.3
Butanol(Summe)	12.3	0.0	0.0	0.0	0.0	12.3
Propylenglykol	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
sonst. und un spez. Alkohole	1.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.9
Dimethylether	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0

Spurenstoff (-klasse)	Gesamt	Verkehr	Kraftstoff- verdampfung	Hausbrand	Gewerbe -- Feuerungen Prozesse	Lösemittel
Ethylenglycoether-Derivate	16.7	0.0	0.0	0.0	0.0	16.7
Propylenglycoether-Derivate	4.1	0.0	0.0	0.0	0.0	4.1
sonst. und unspez. Ether	0.3	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1
Aceton	5.2	0.2	0.0	0.0	0.4	4.7
Methyl-Ethyl-Keton (MEK)	6.4	0.0	0.0	0.0	0.6	5.8
Methyl-Isobutyl-Keton (MIBK)	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
Cyclohexanon	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9
sonst. und unspez. Ketone	5.3	0.0	0.0	0.0	0.1	5.2
Essigsaeure-Methylester	2.4	0.0	0.0	0.0	0.2	2.2
Essigsaeure-Ethylester	10.3	0.0	0.0	0.0	0.8	9.5
Essigsäure-Butylester(Summe)	10.7	0.0	0.0	0.0	0.1	10.6
sonst. und unspez. Ester	0.7	0.0	0.0	0.0	0.1	0.6
Dichlormethan	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0
Trichlorethen	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	4.7
Tetrachlorethen	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7
sonst. u. unspez. halogenierte KW	4.6	0.0	0.0	0.0	0.1	4.4

13.6 Zeitlicher Verlauf der gemessenen Größen

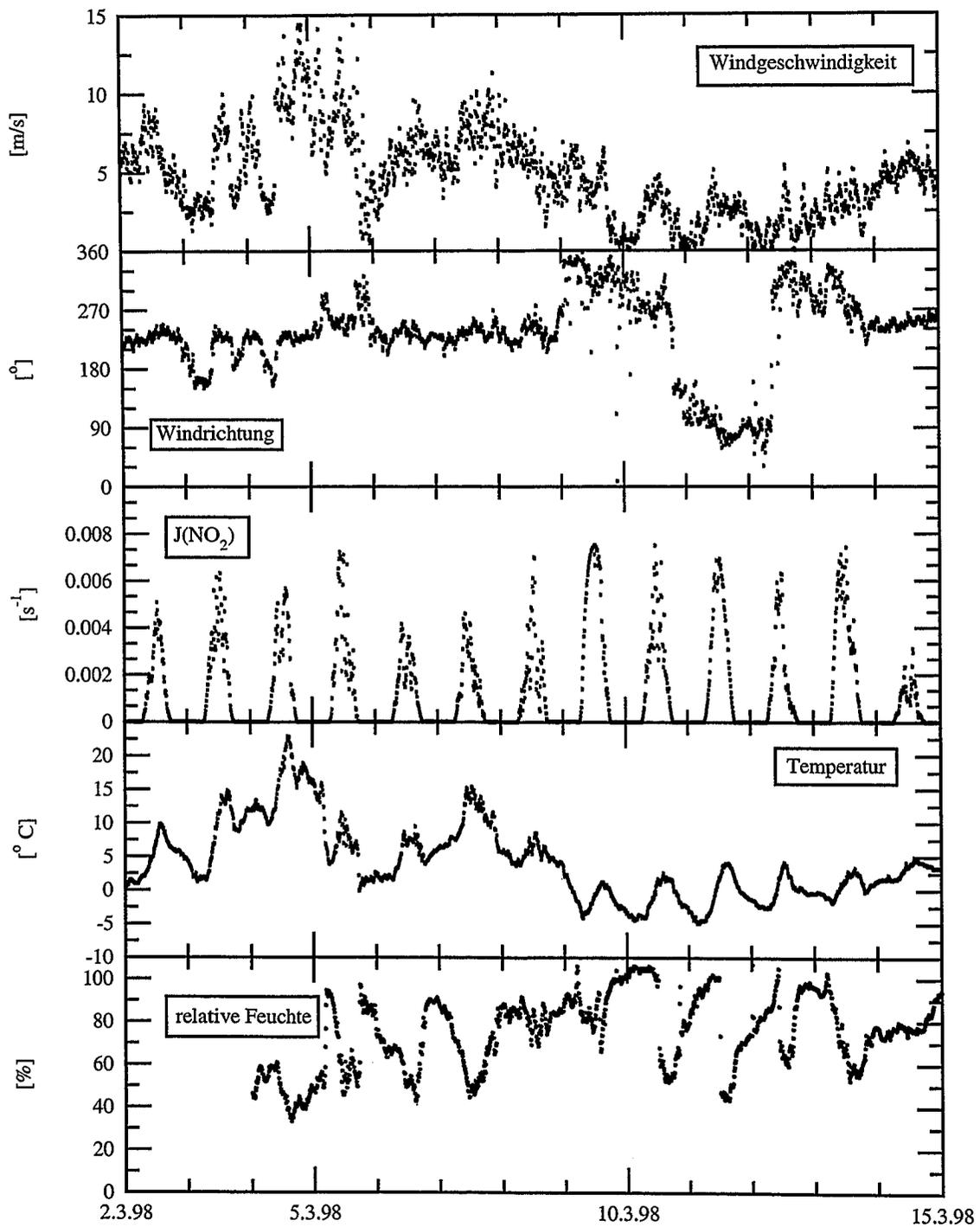
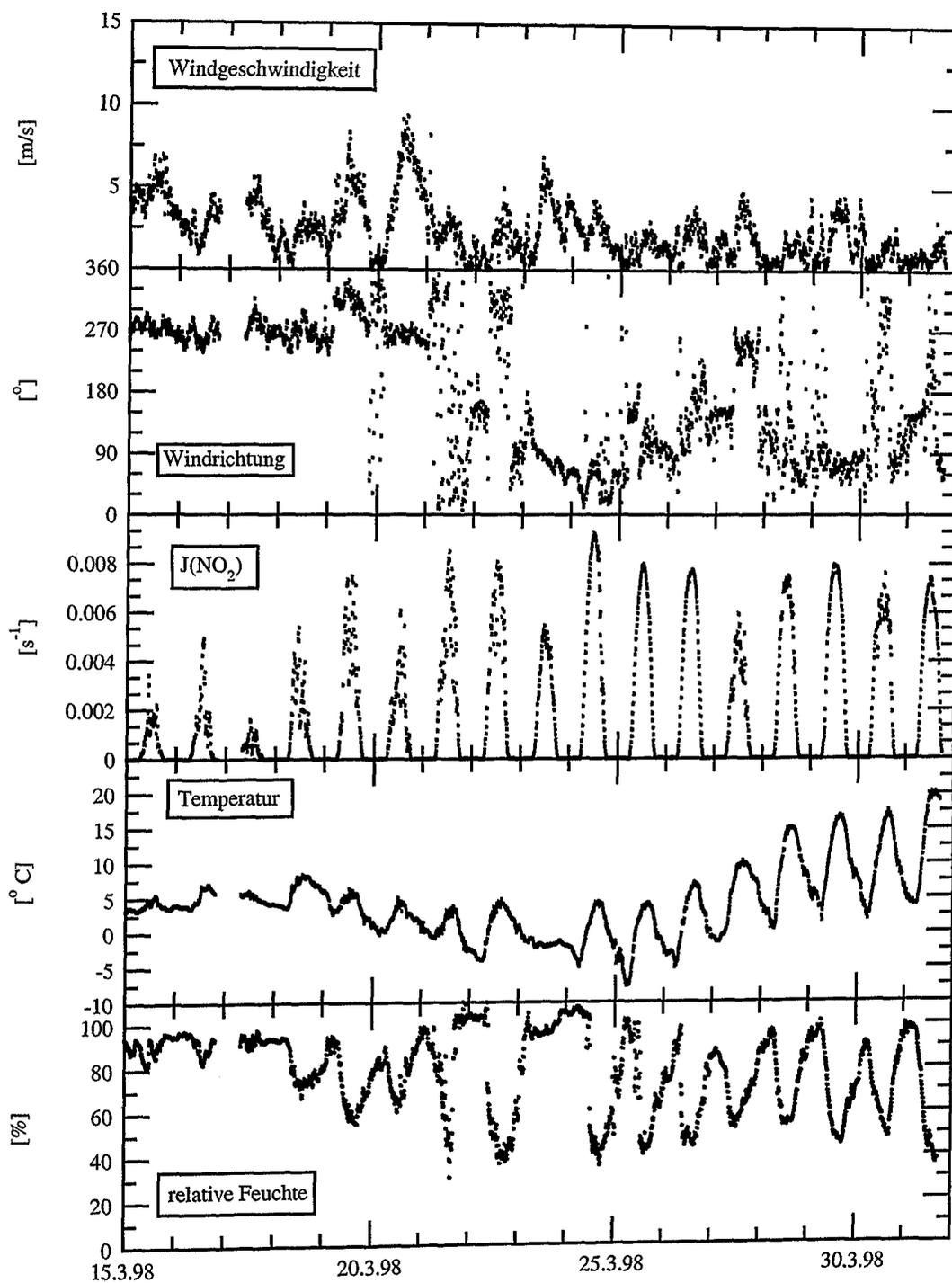


Abbildung 13.1: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Größen für die März-Kampagne.



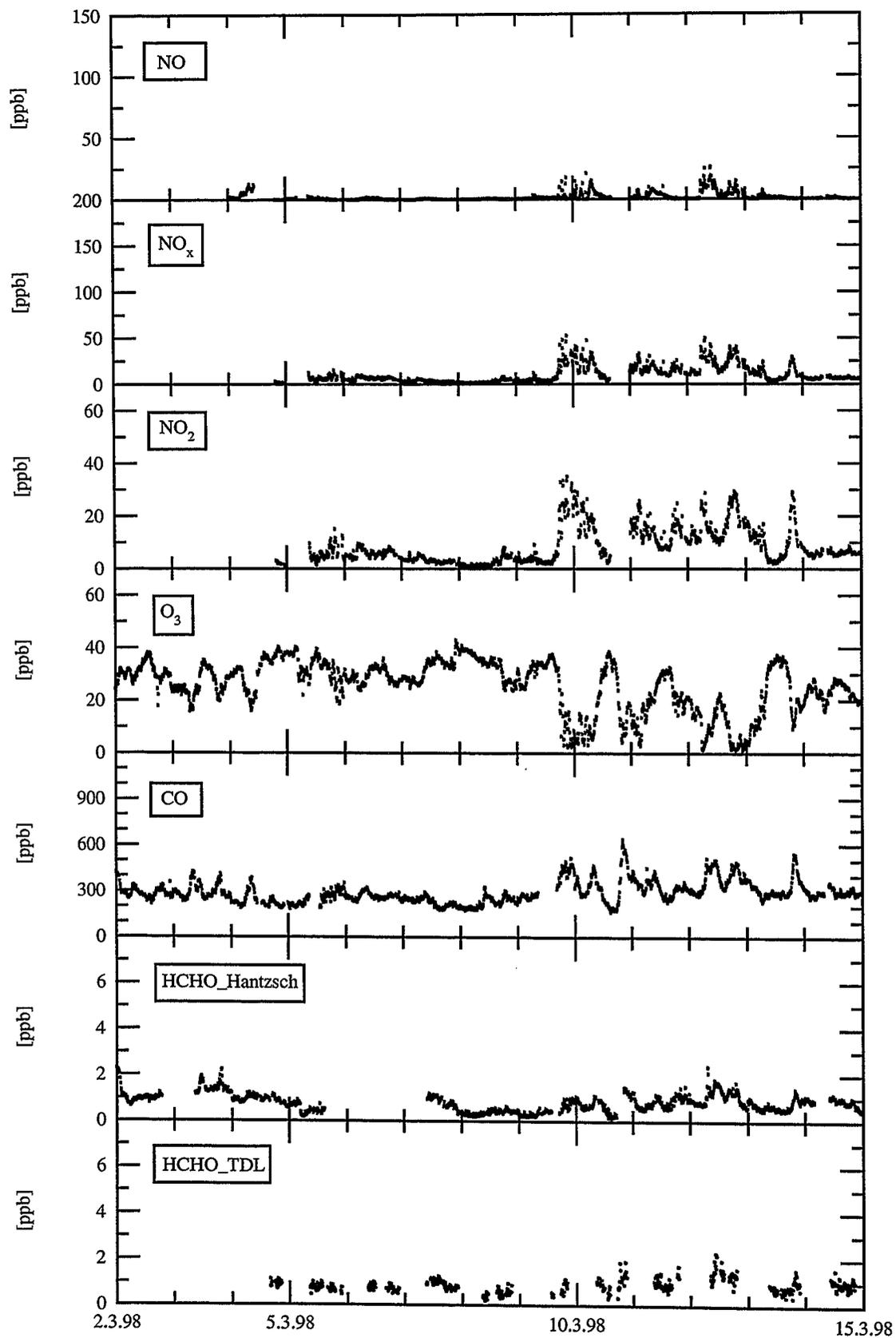
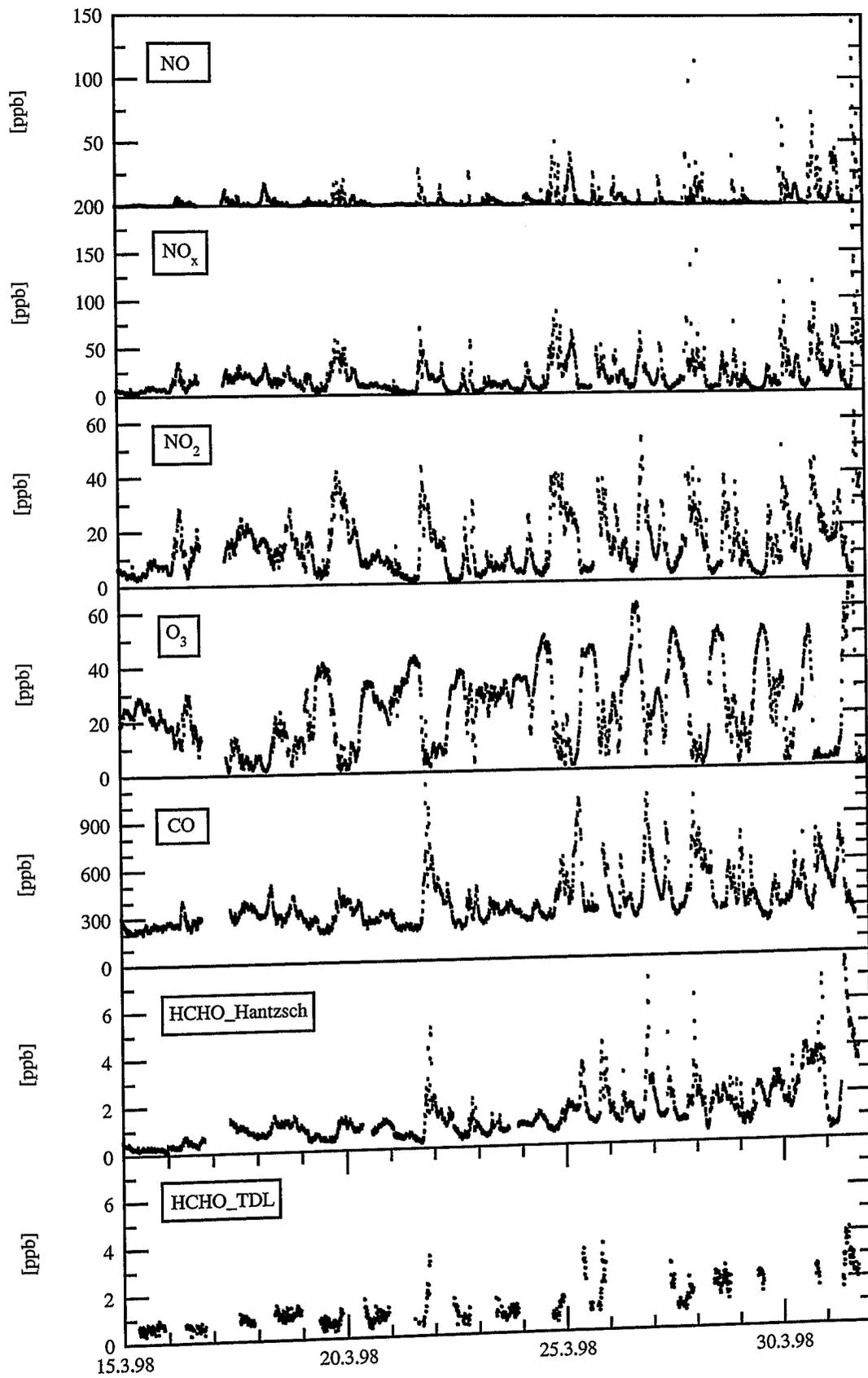


Abbildung 13.1: cont.



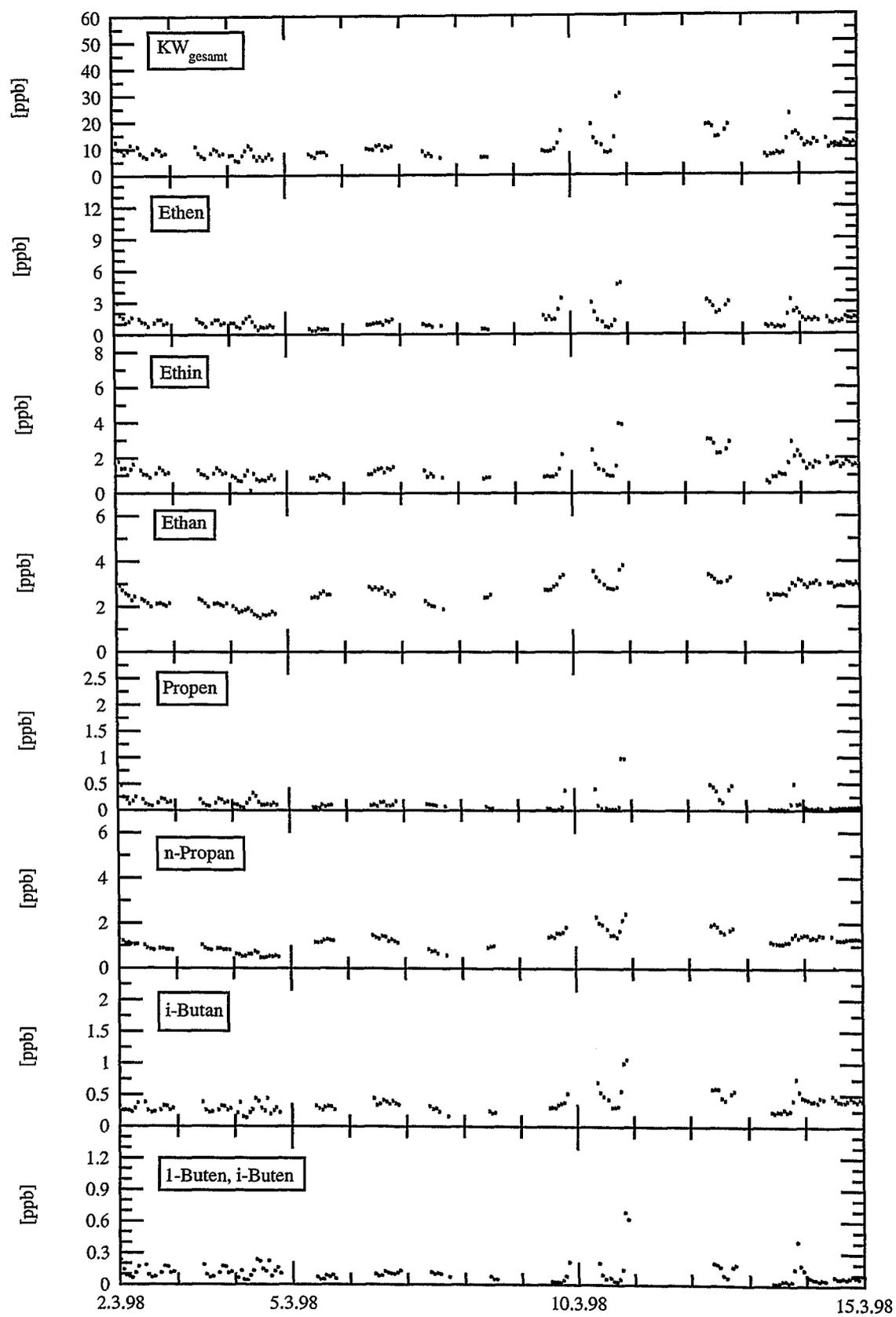
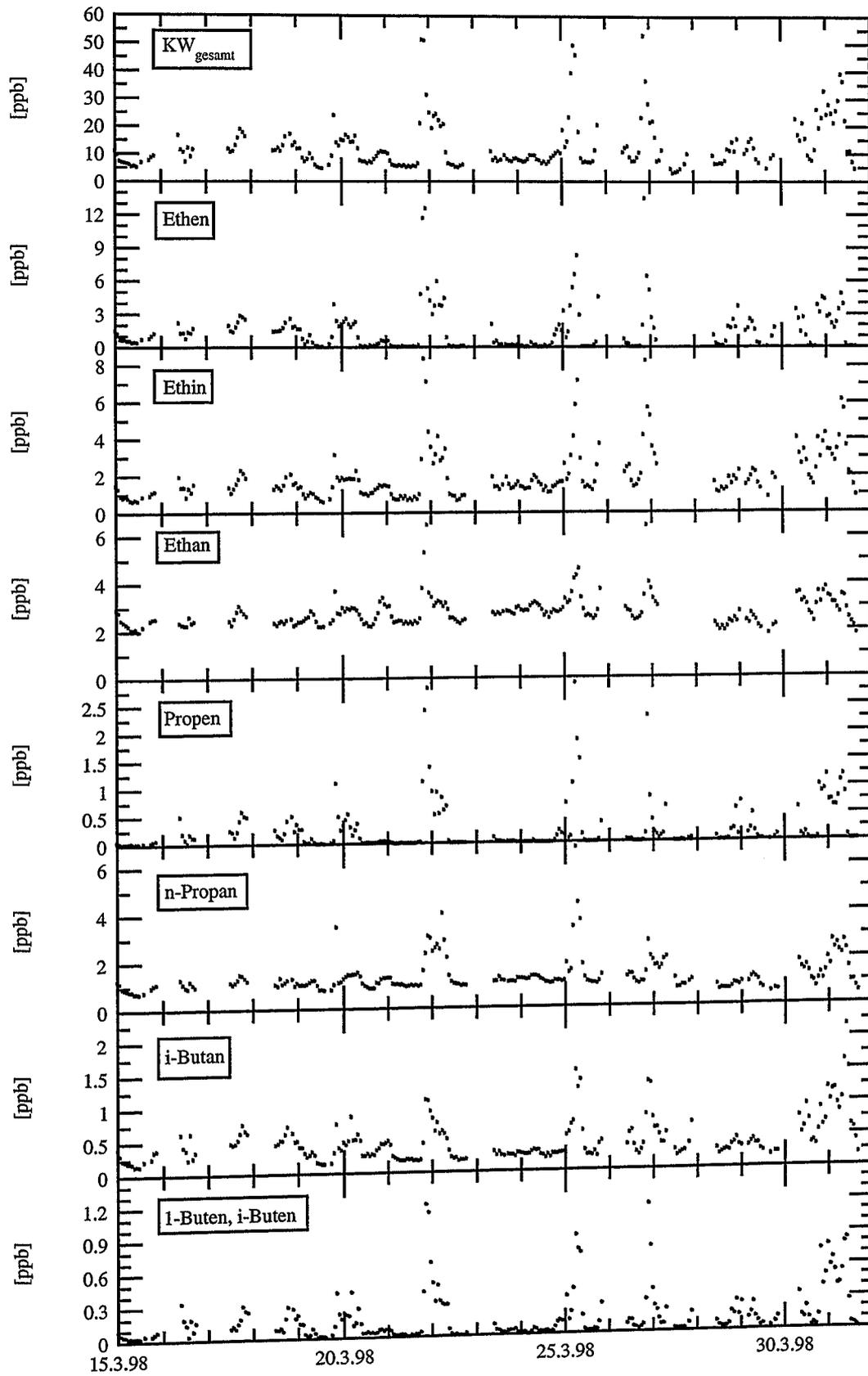


Abbildung 13.1: cont.



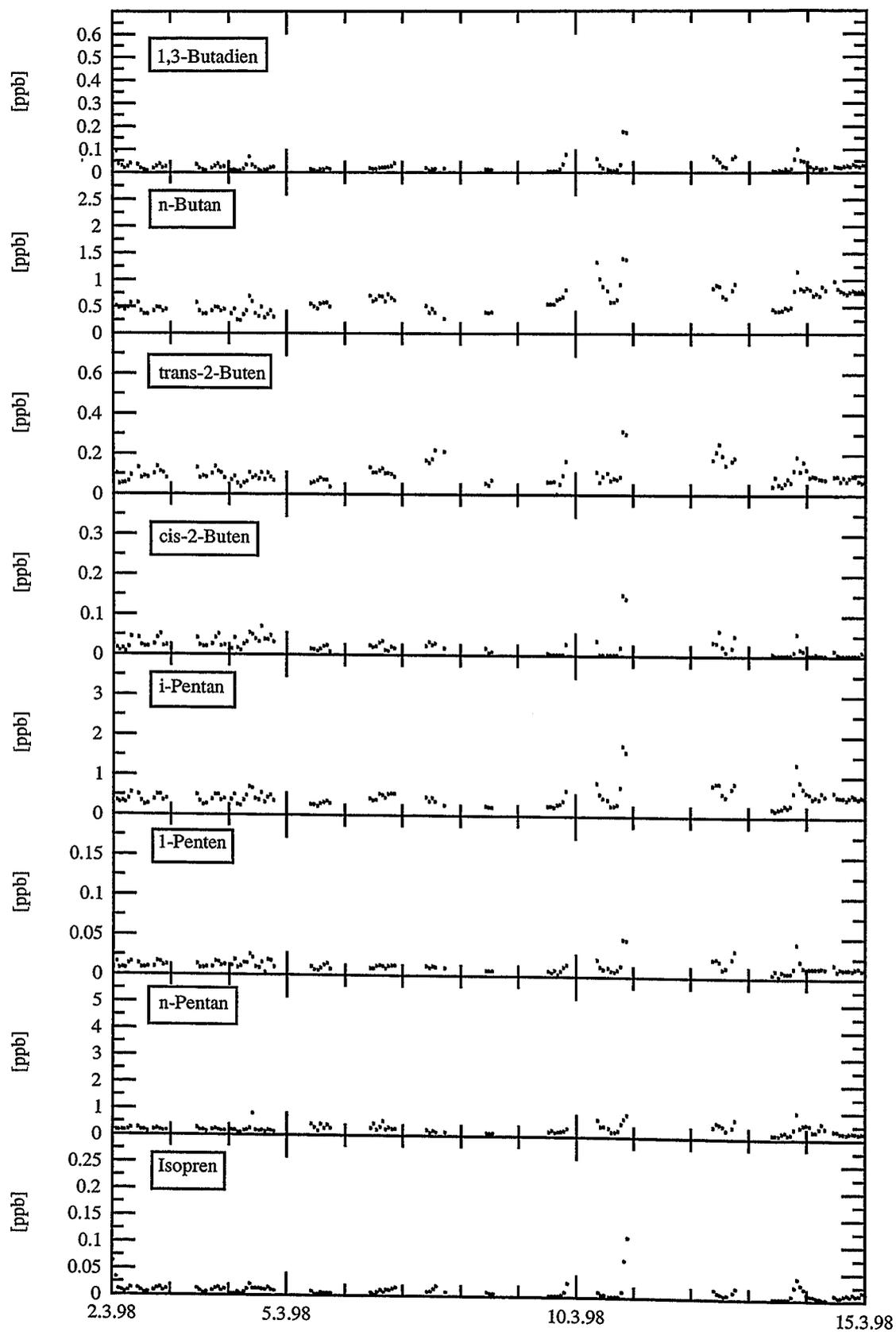
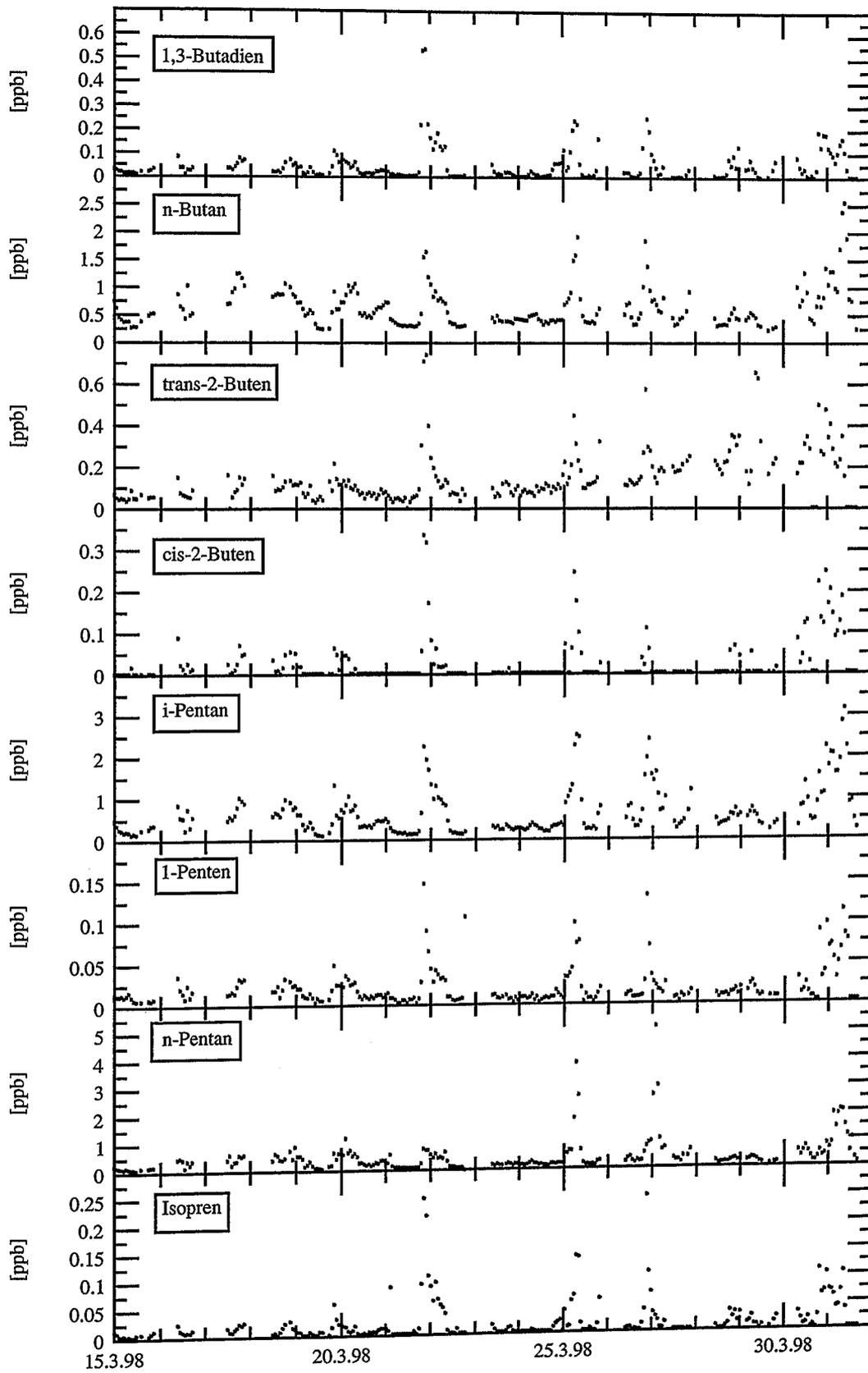


Abbildung 13.1: cont.



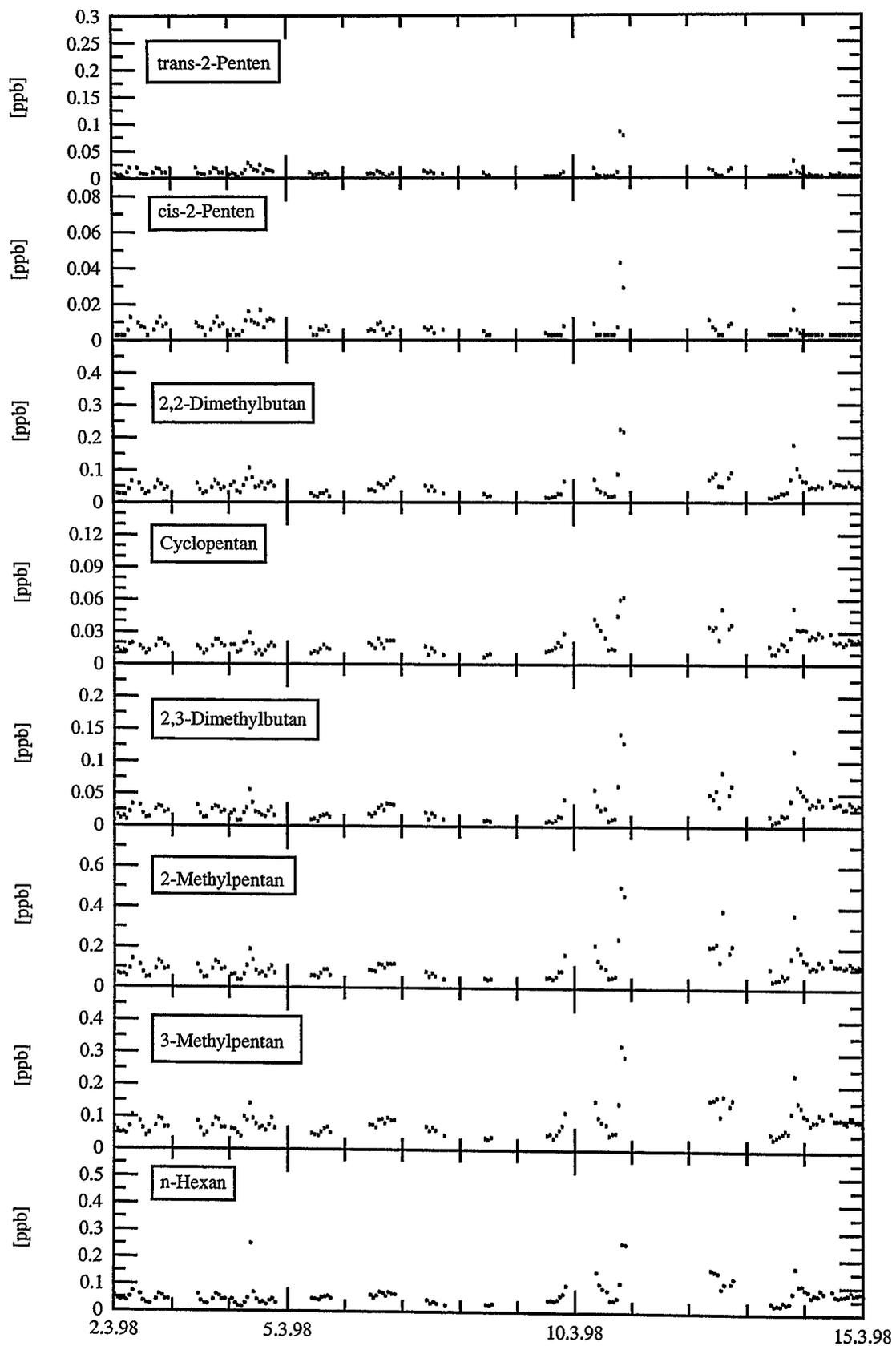
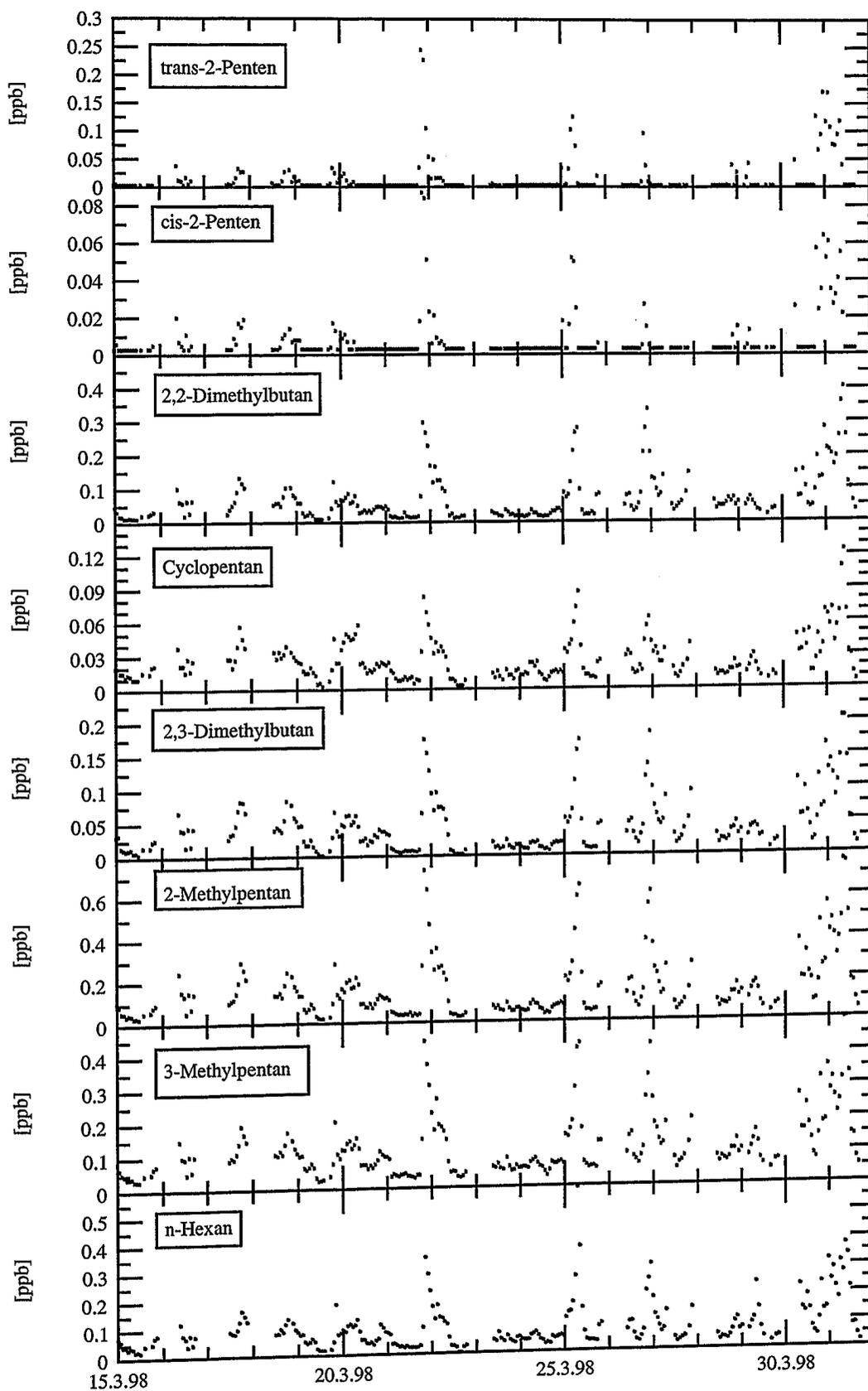


Abbildung 13.1: cont.



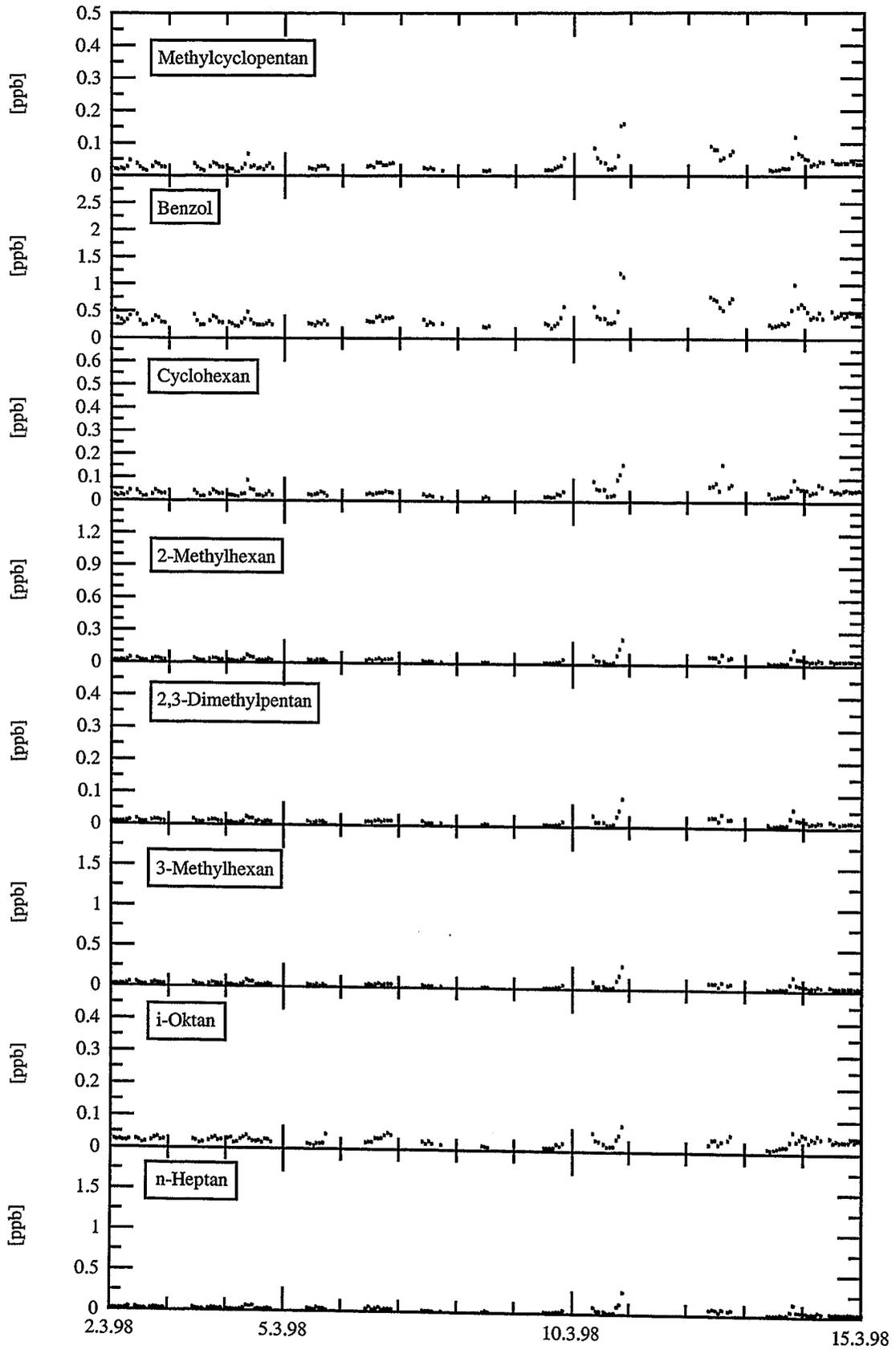
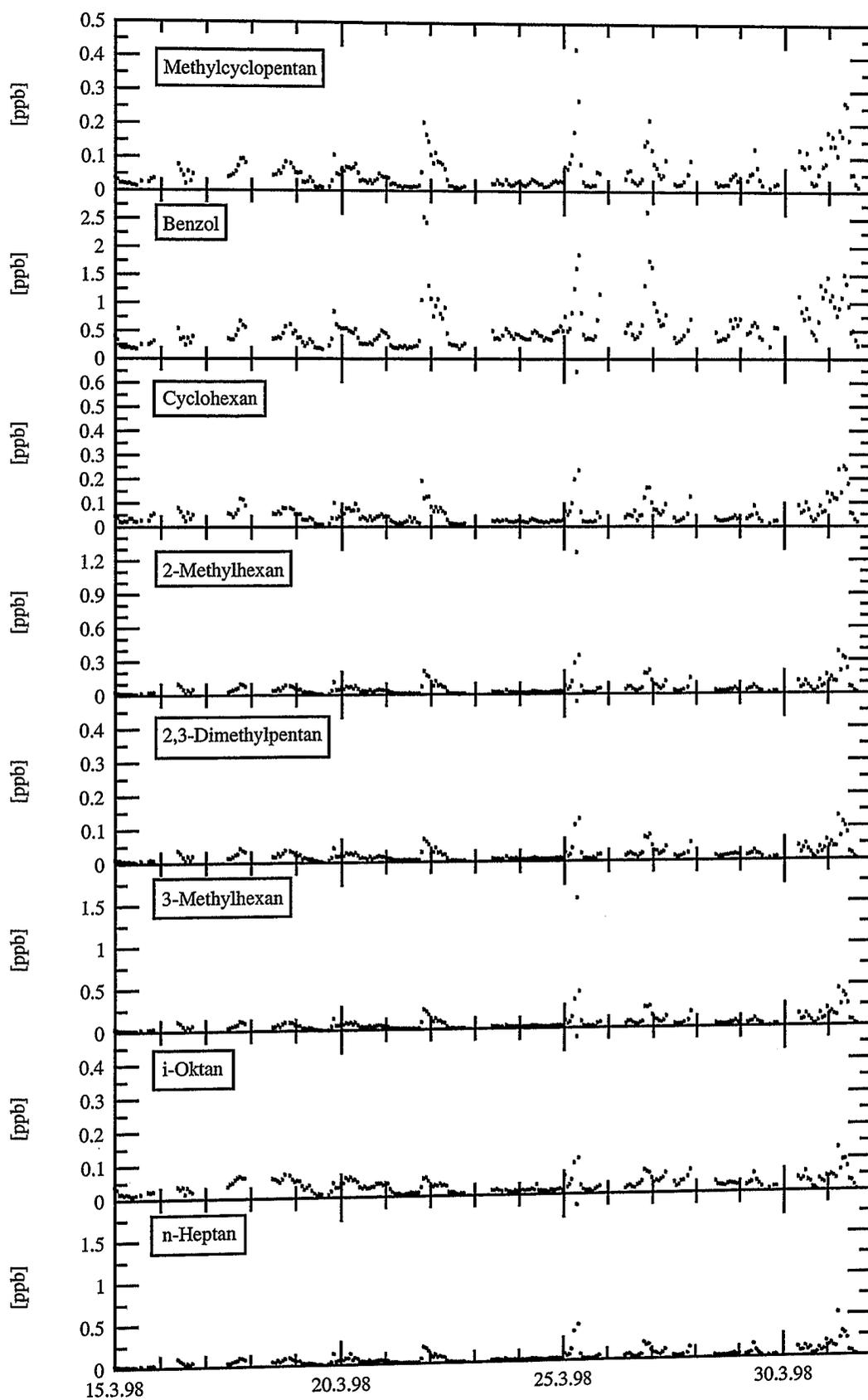


Abbildung 13.1: cont.



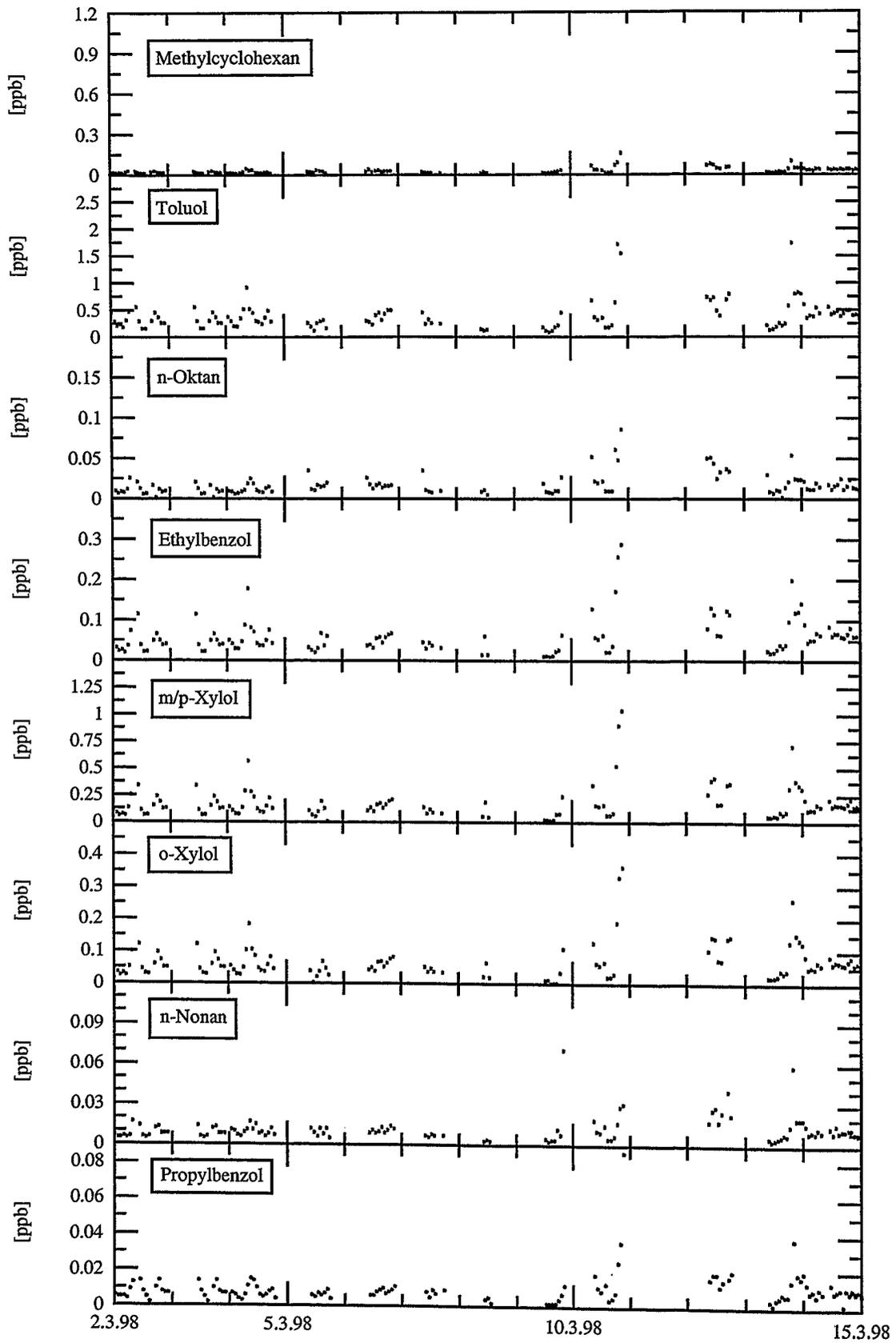
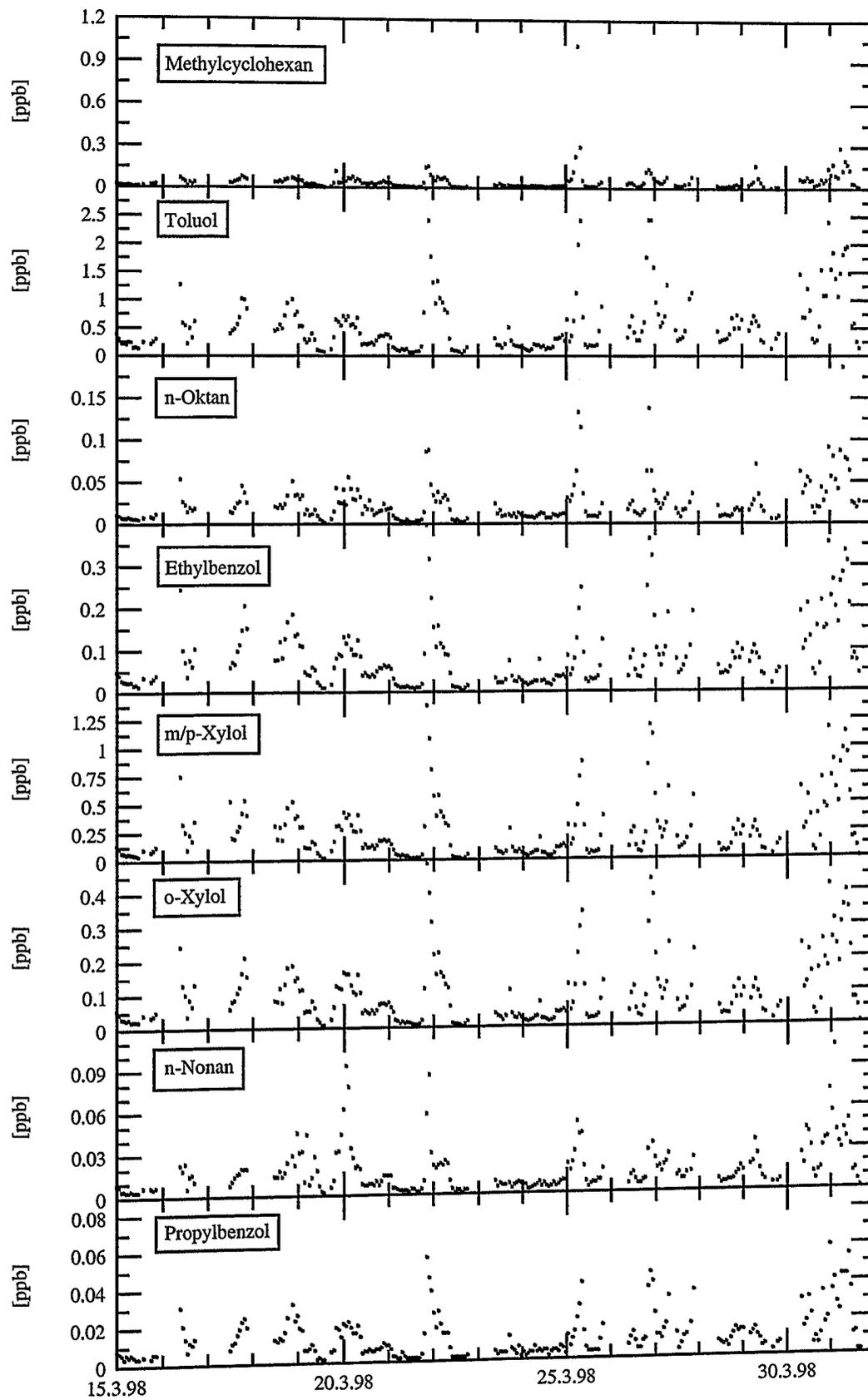


Abbildung 13.1: cont.



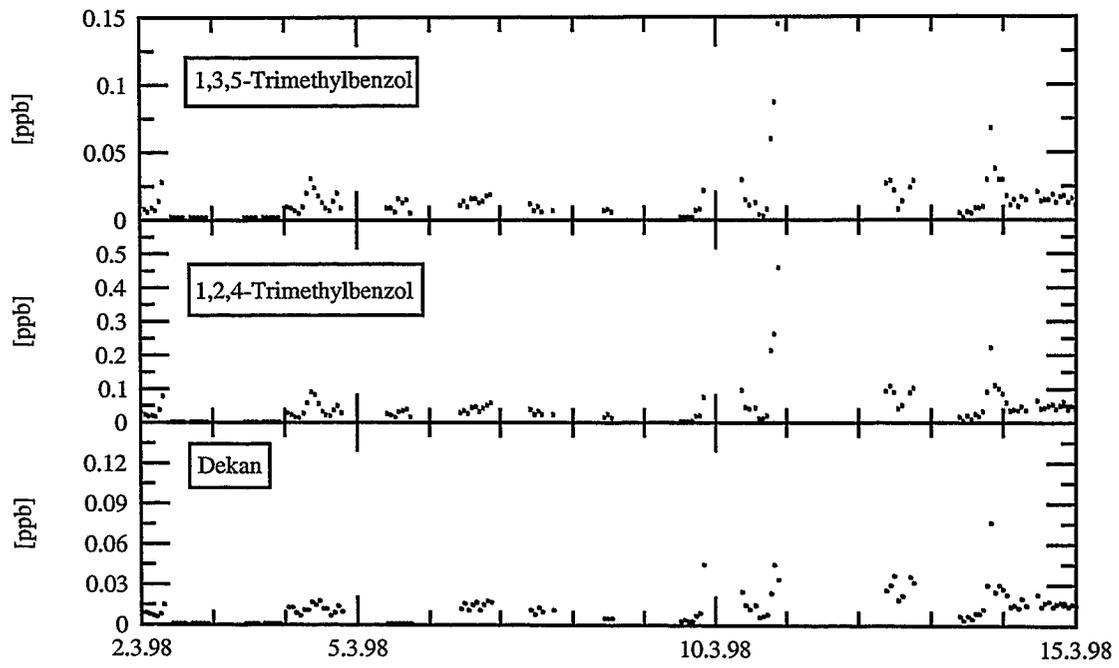
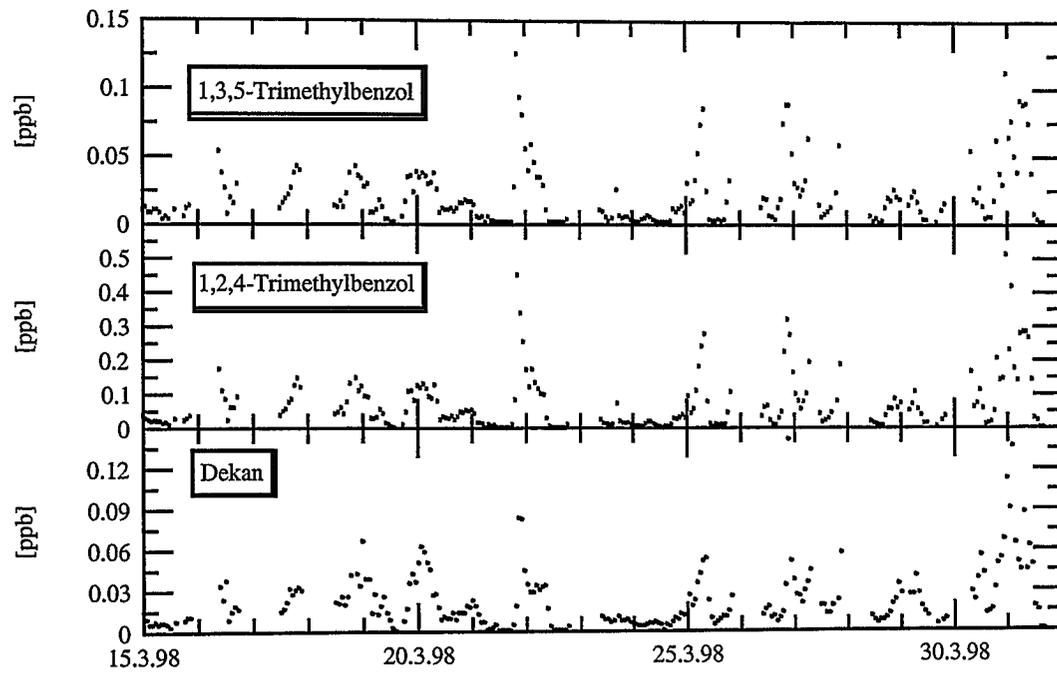


Abbildung 13.1: cont.



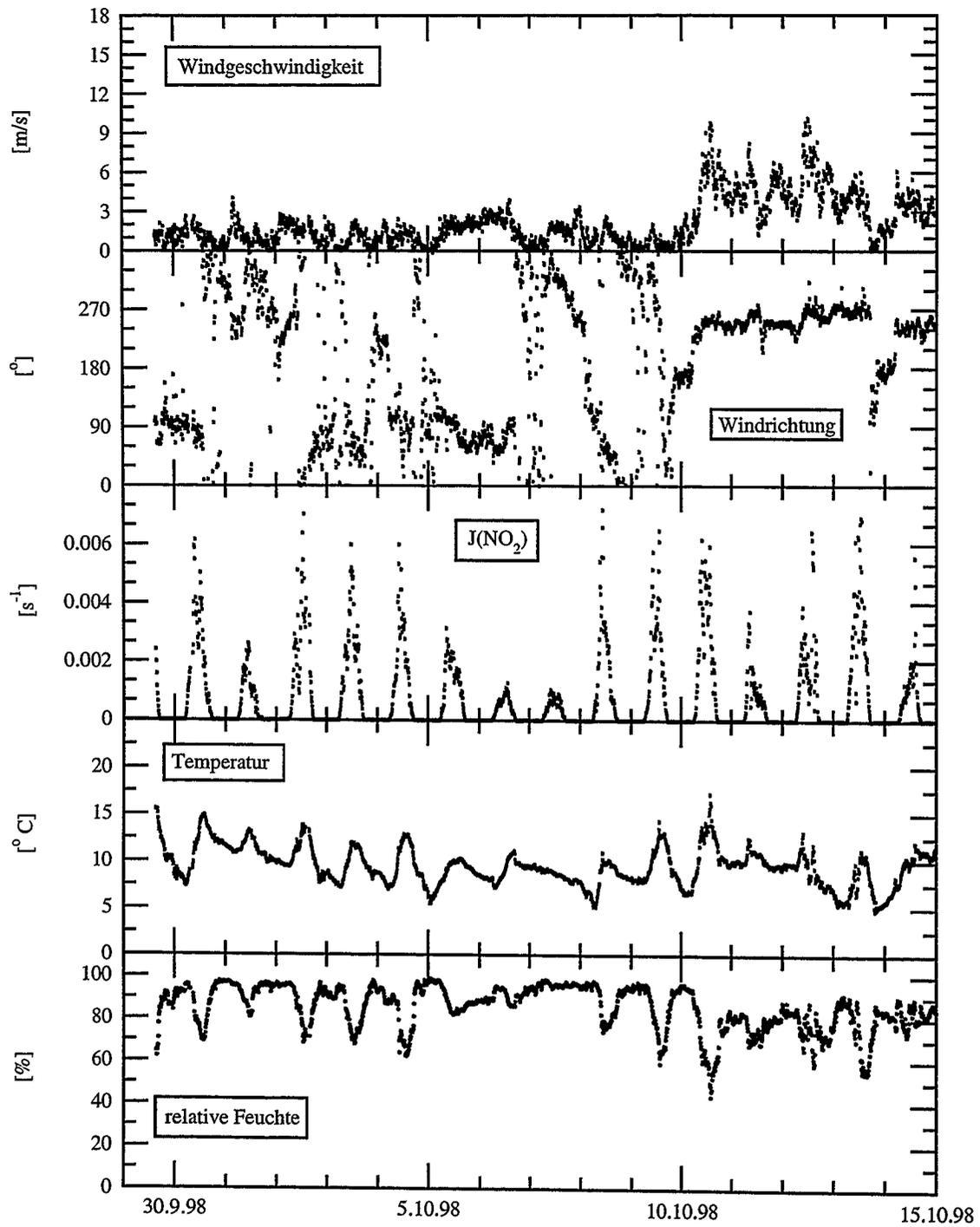
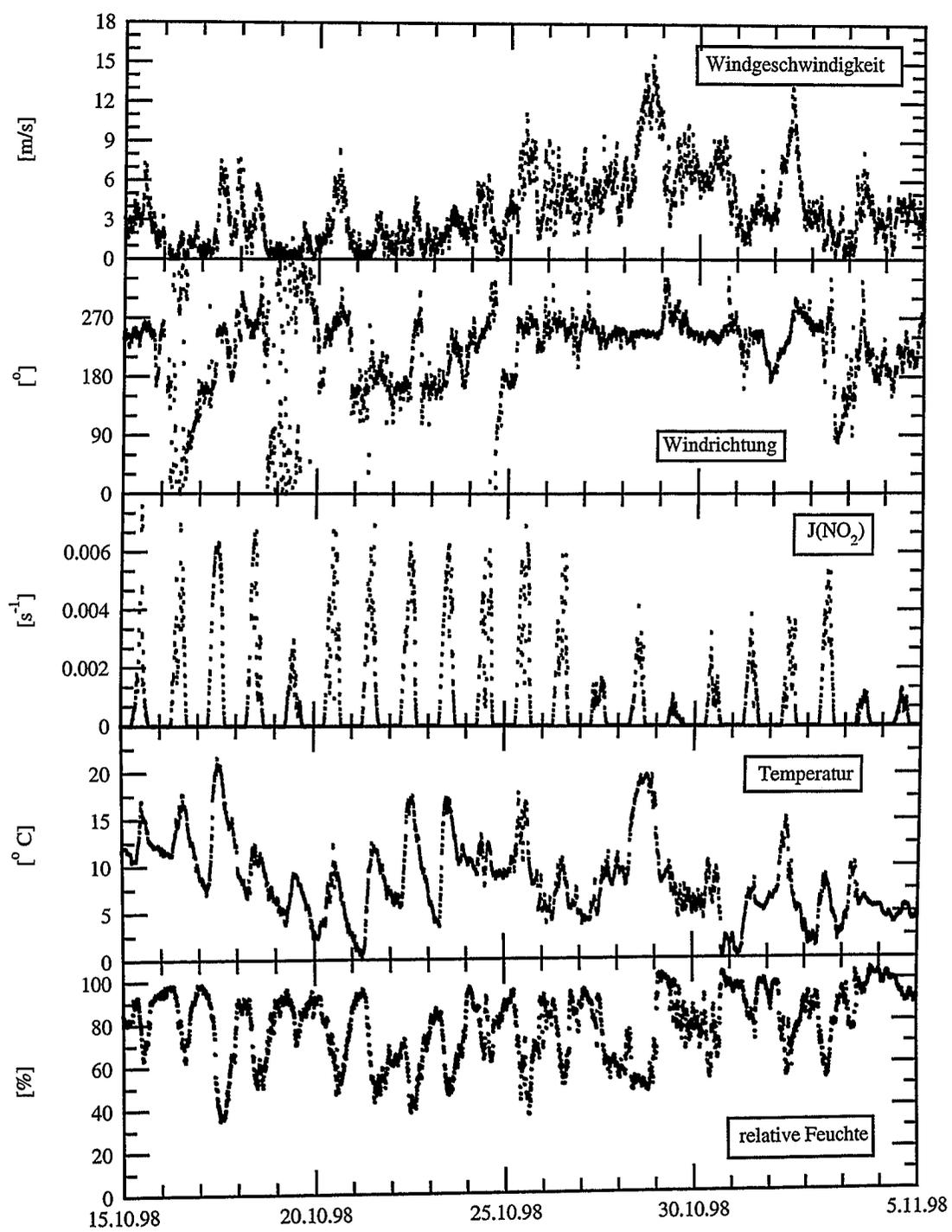


Abbildung 13.2: Zeitlicher Verlauf der gemessenen Größen für die Oktober-Kampagne.



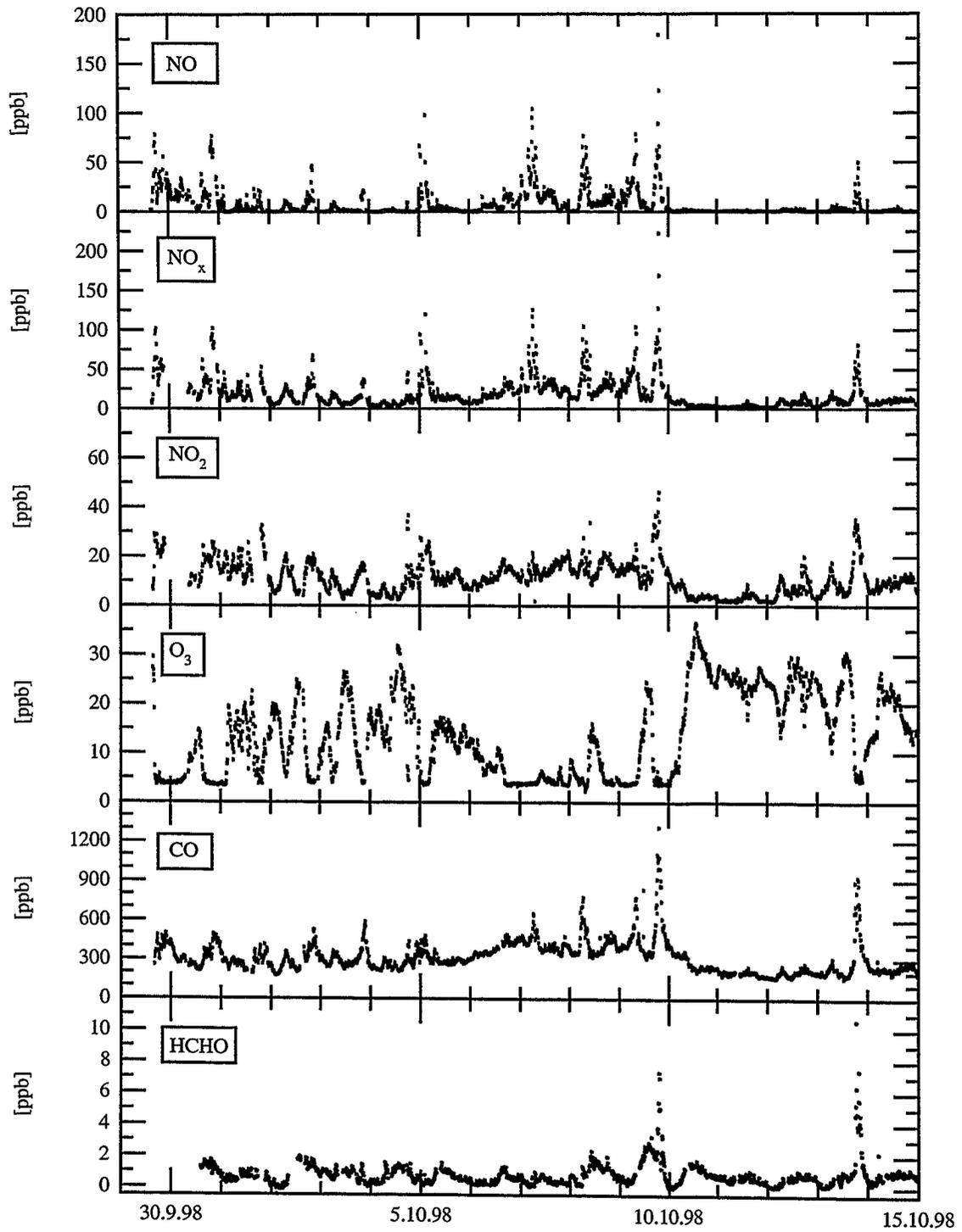
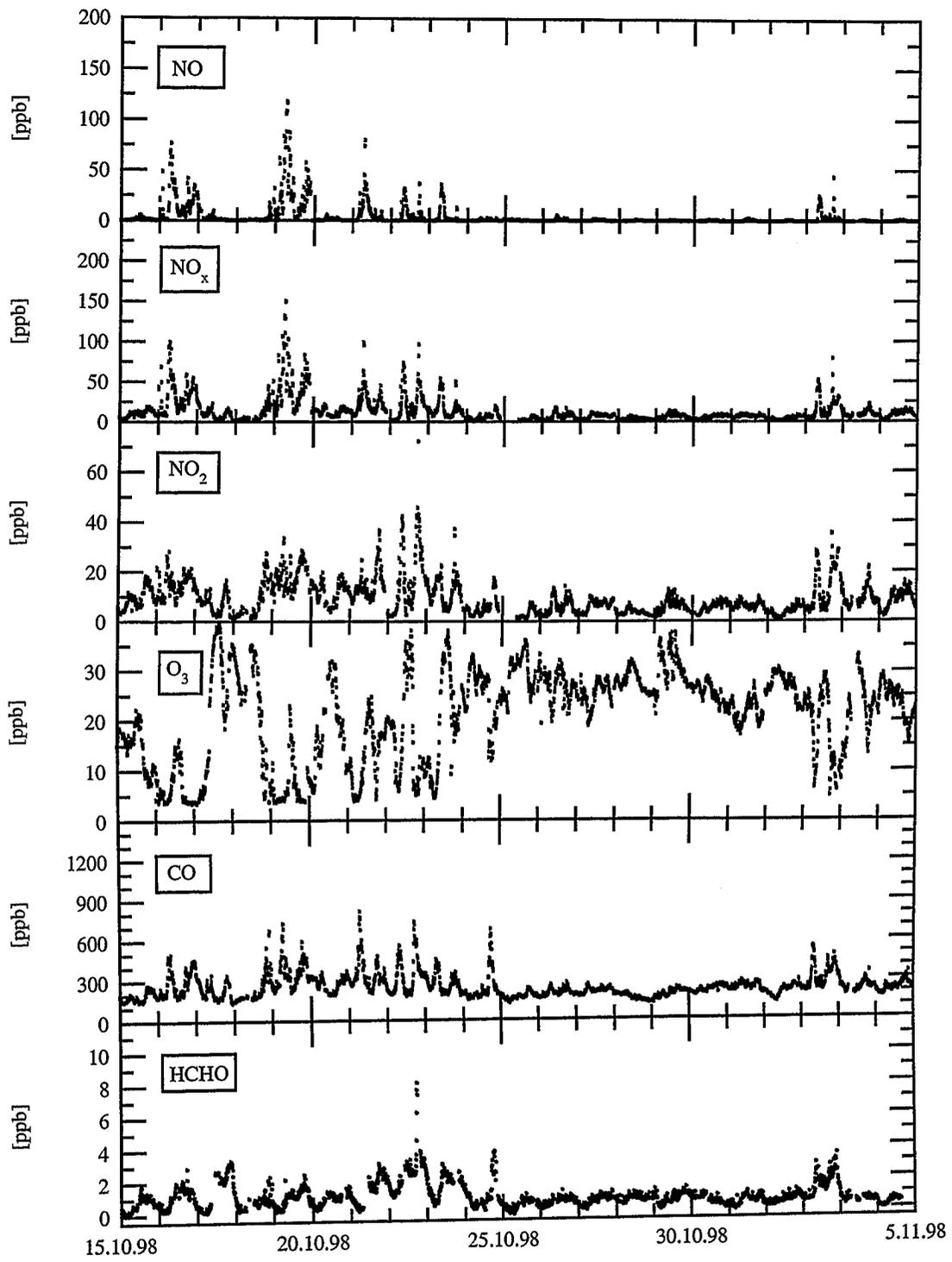


Abbildung 13.2: cont.



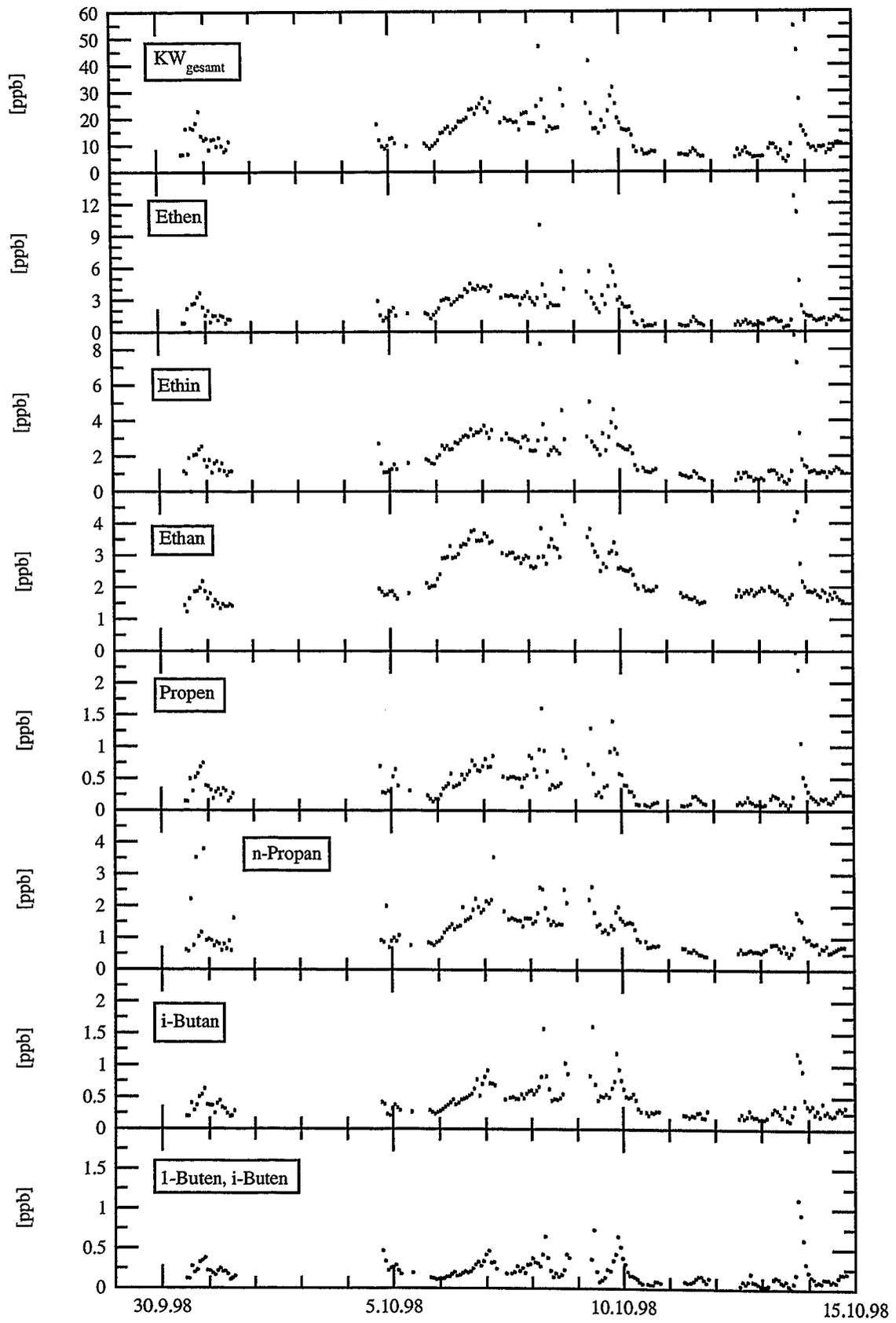
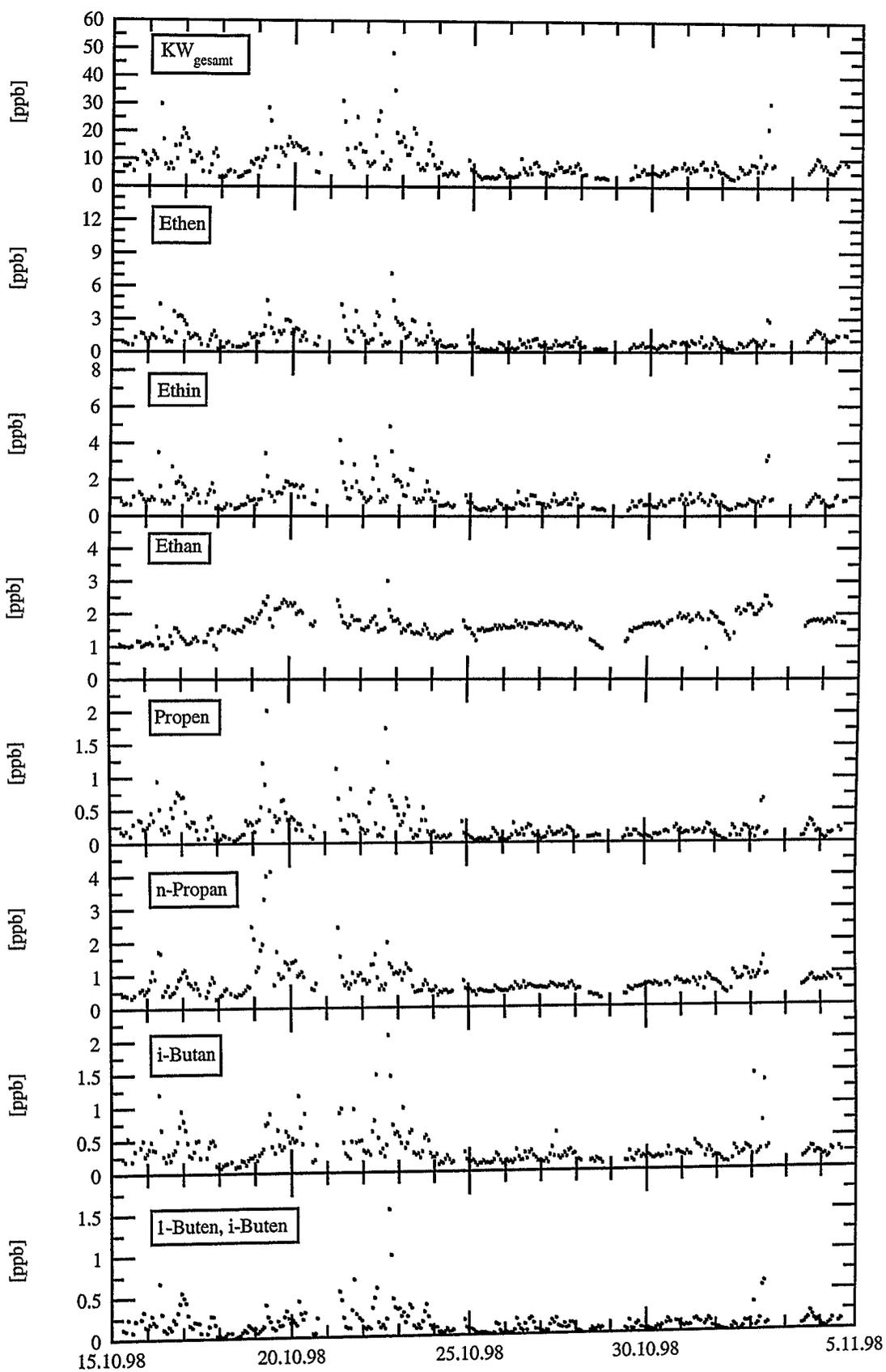


Abbildung 13.2: cont.



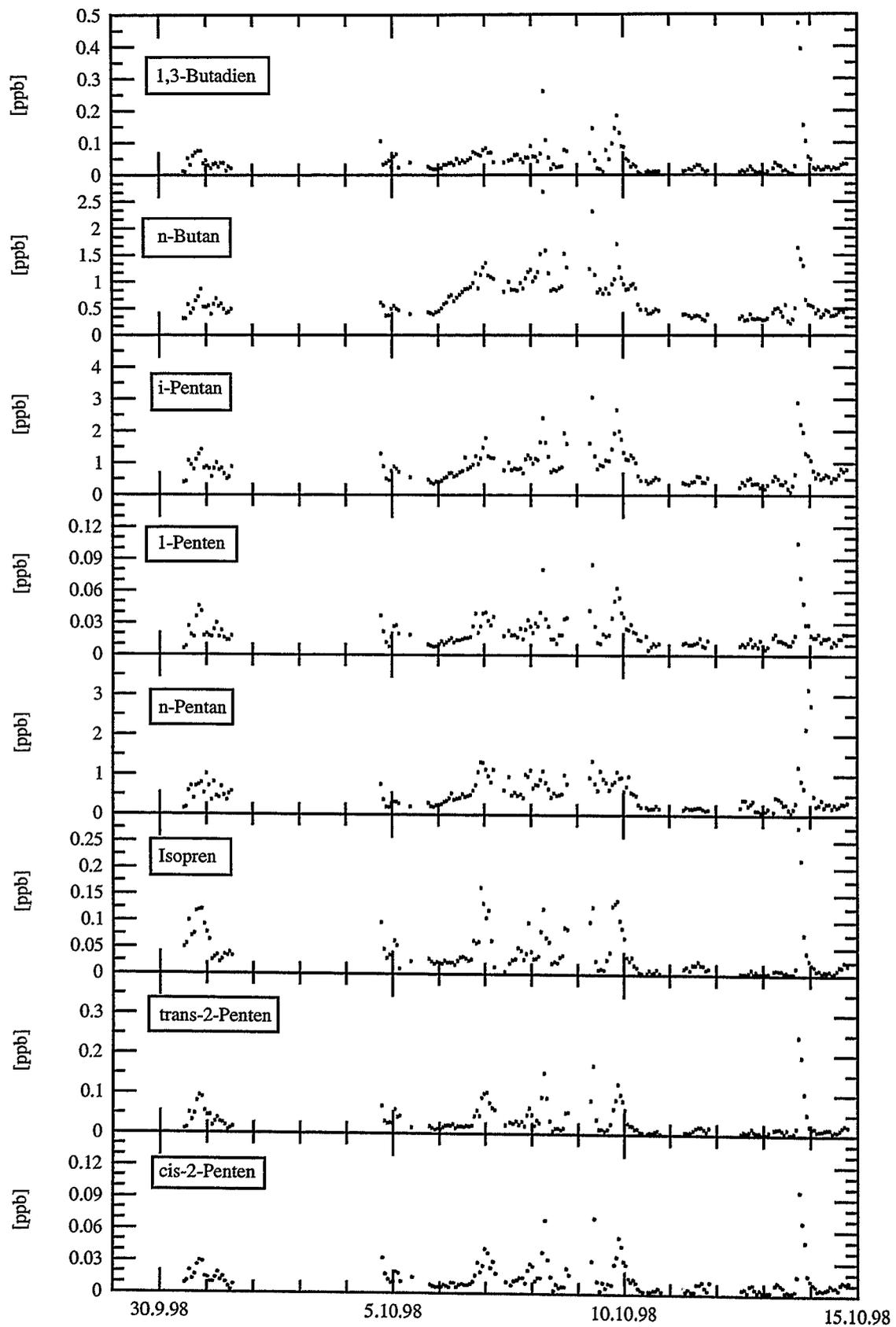
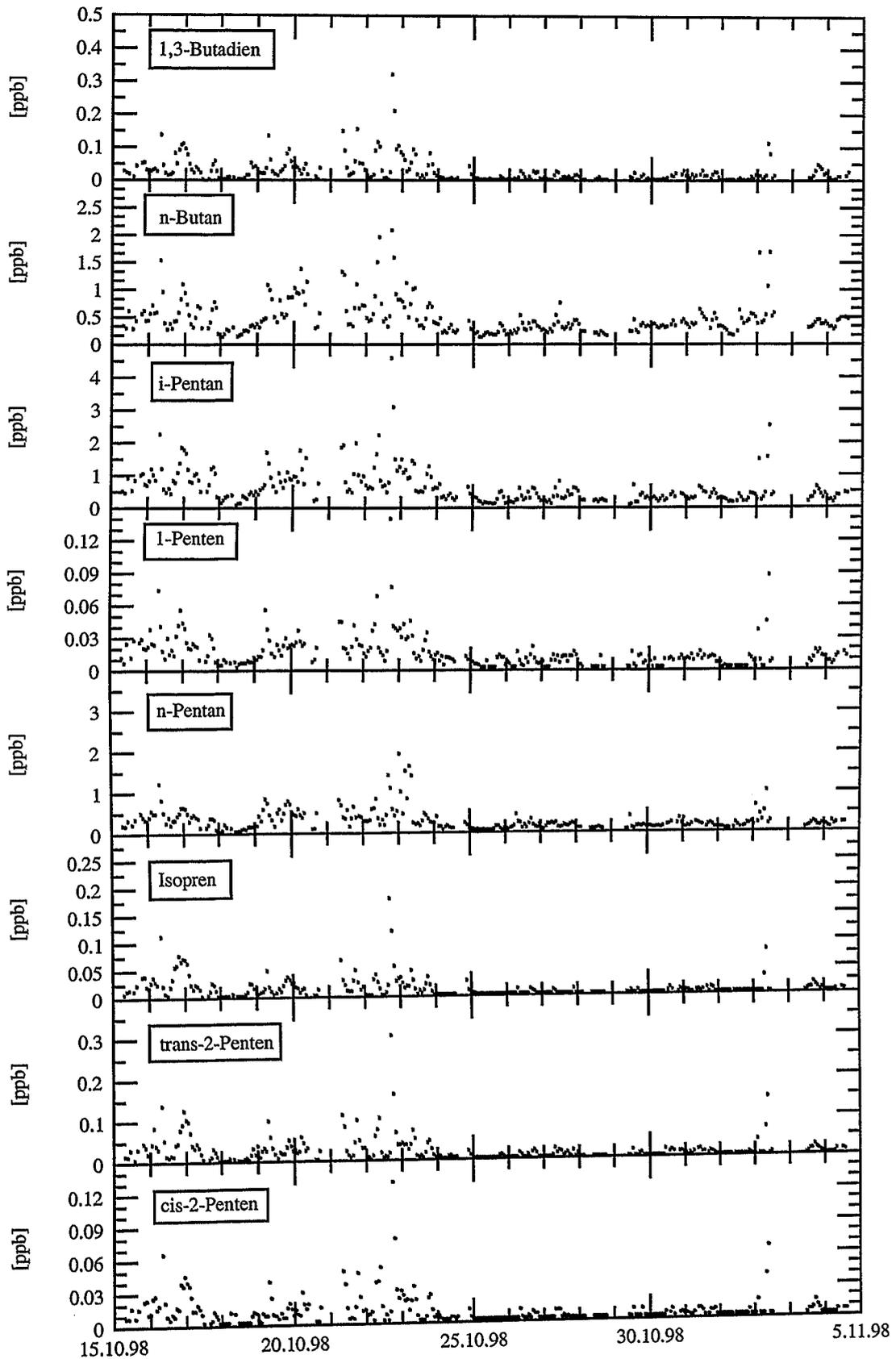


Abbildung 13.2: cont



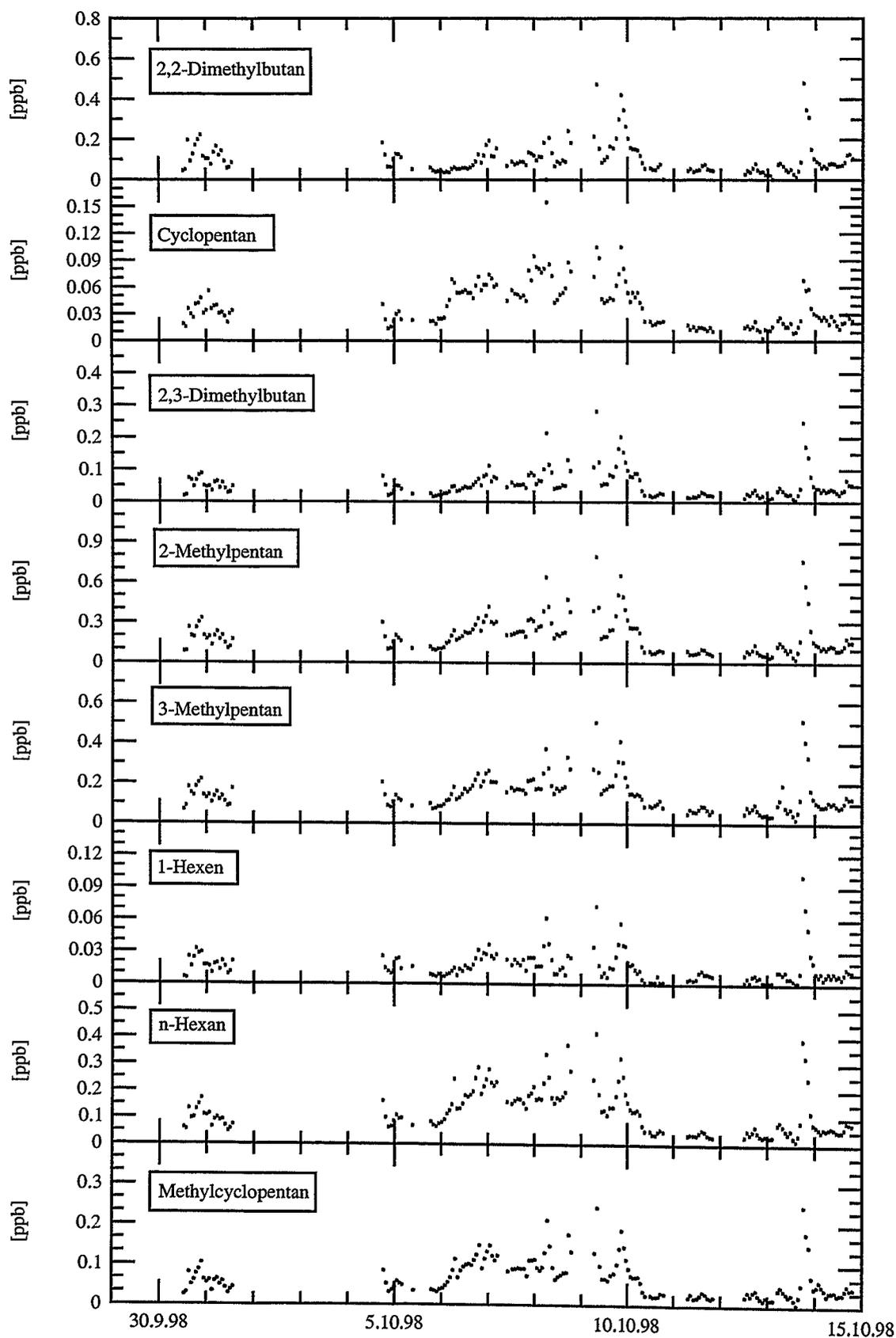
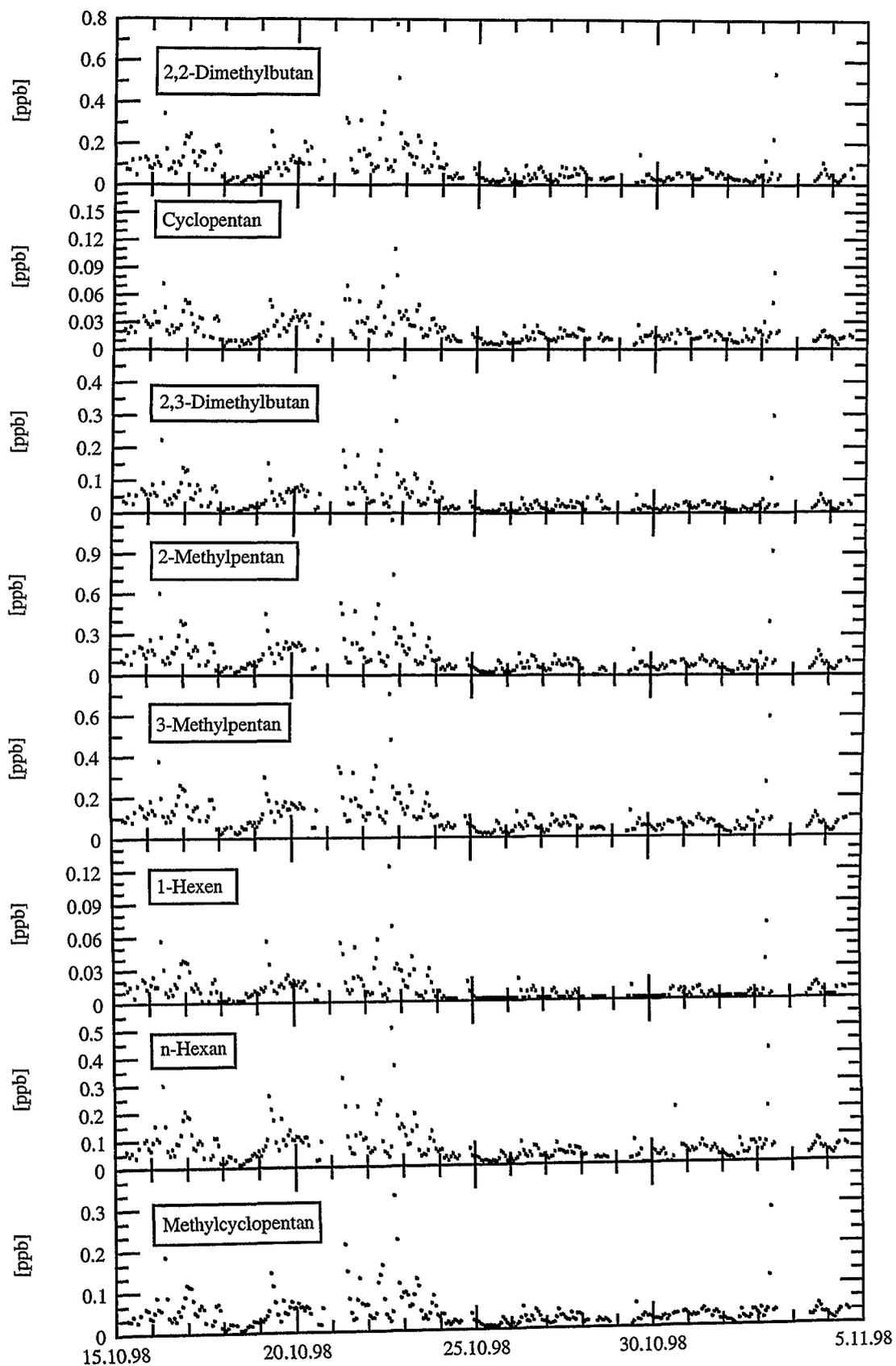


Abbildung 13.2: cont



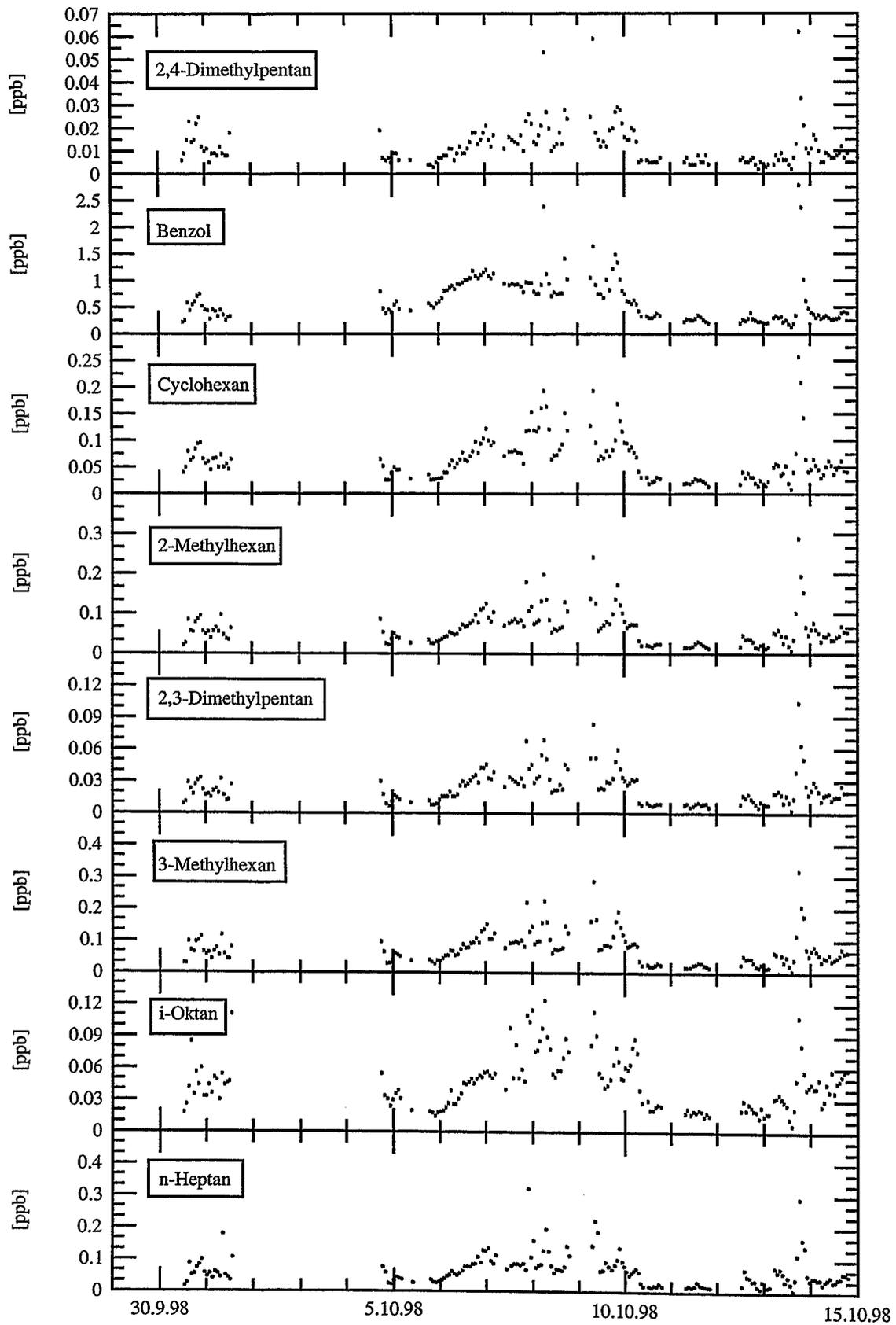
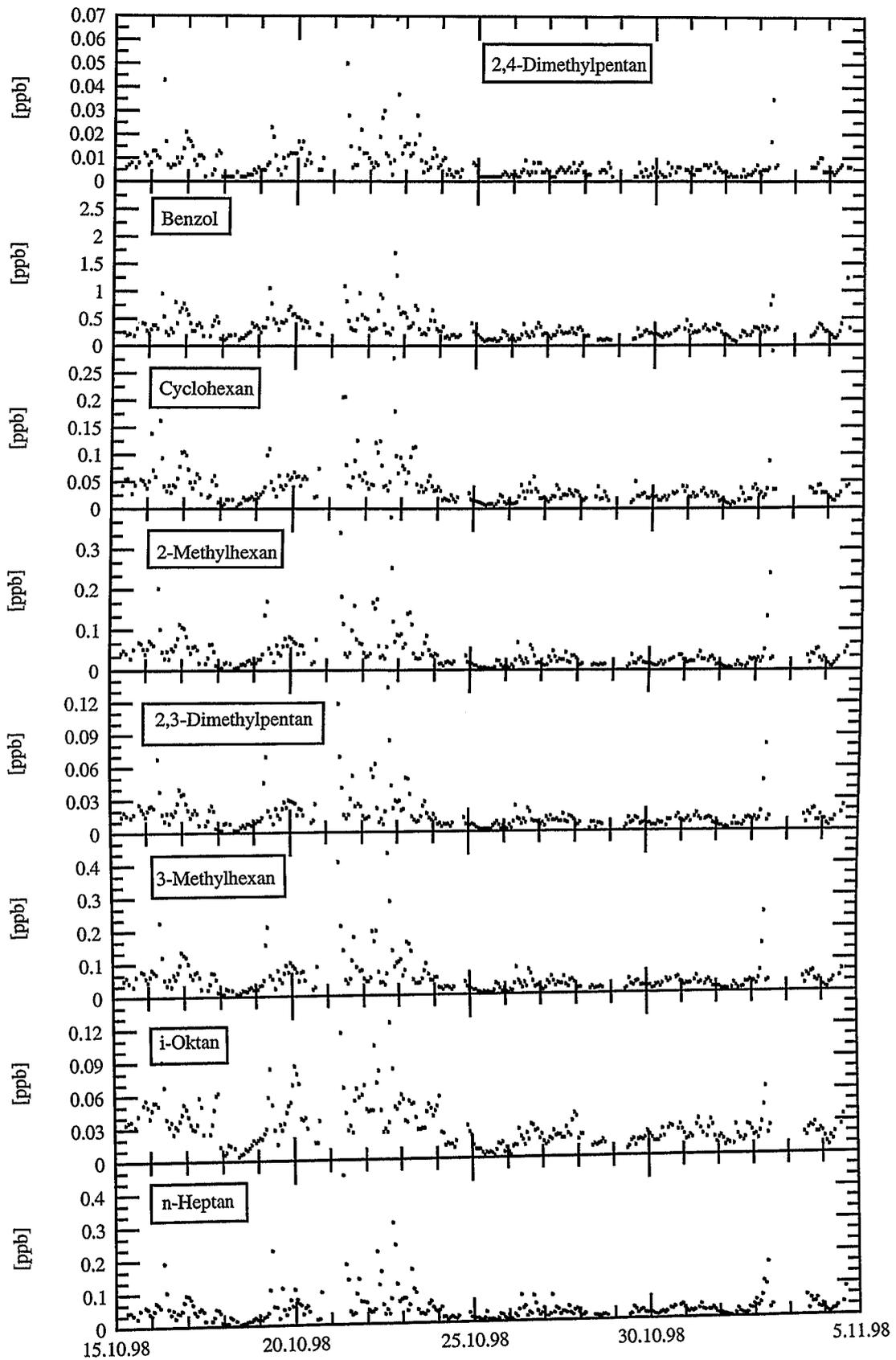


Abbildung 13.2: cont



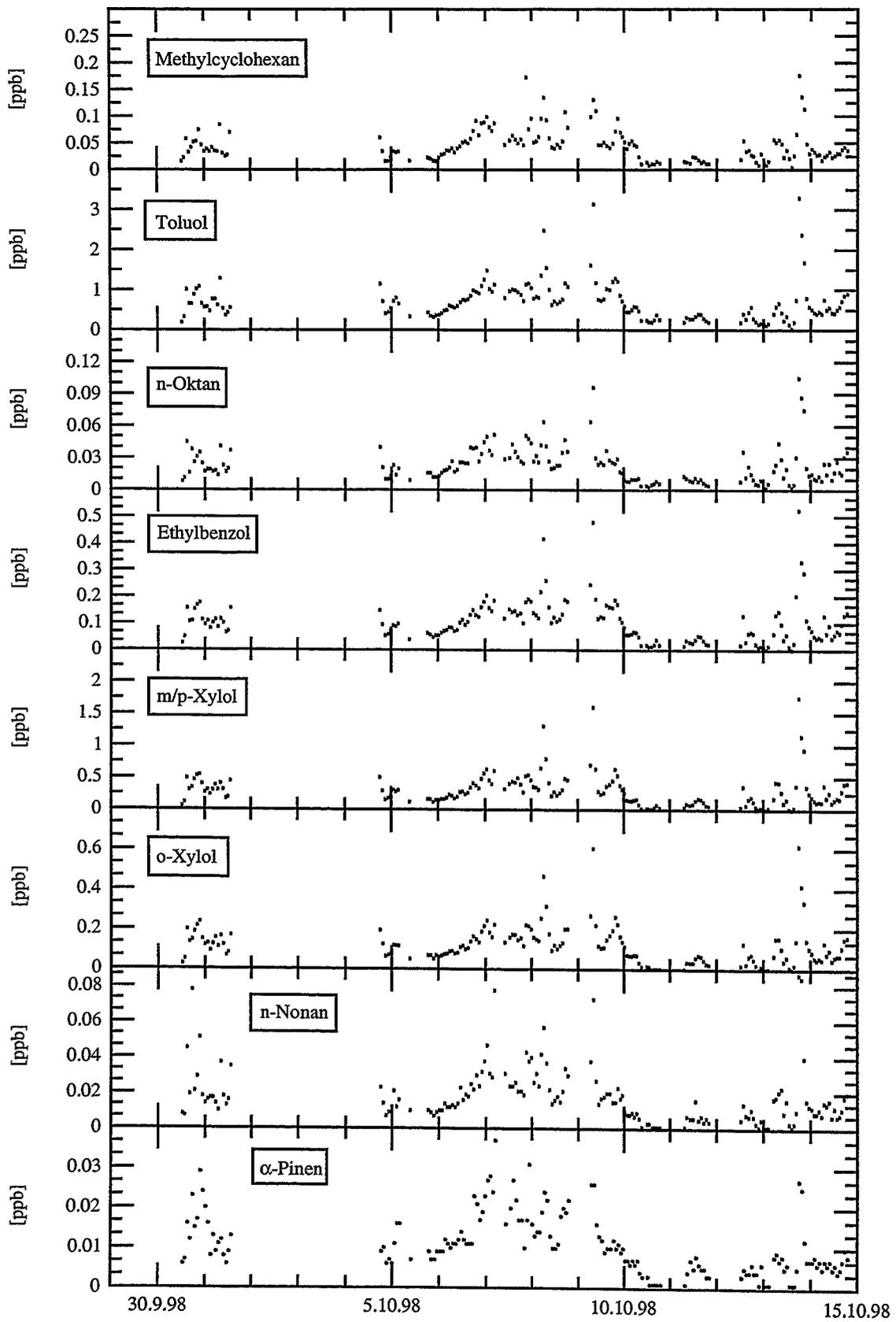
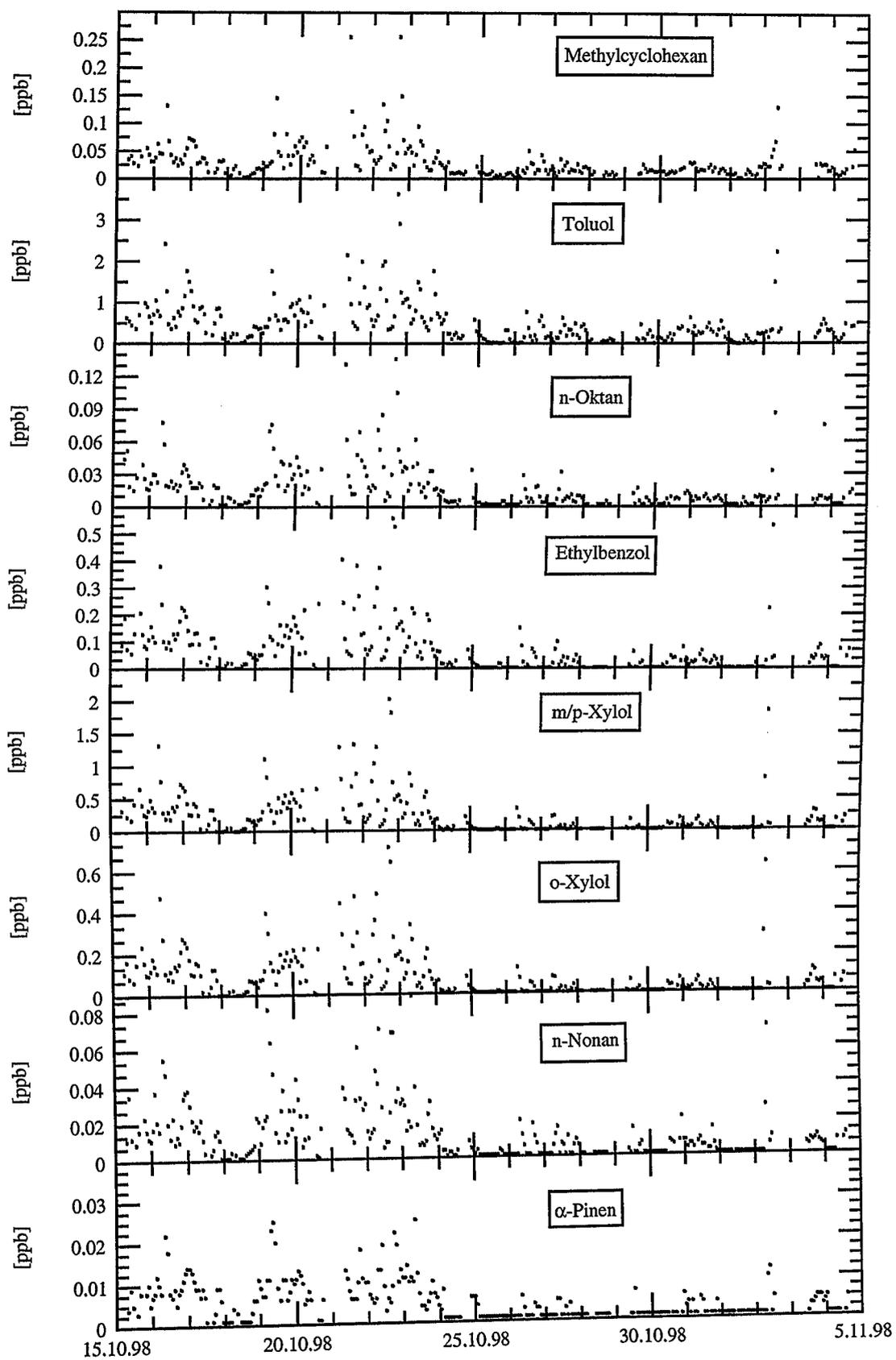


Abbildung 13.2: cont



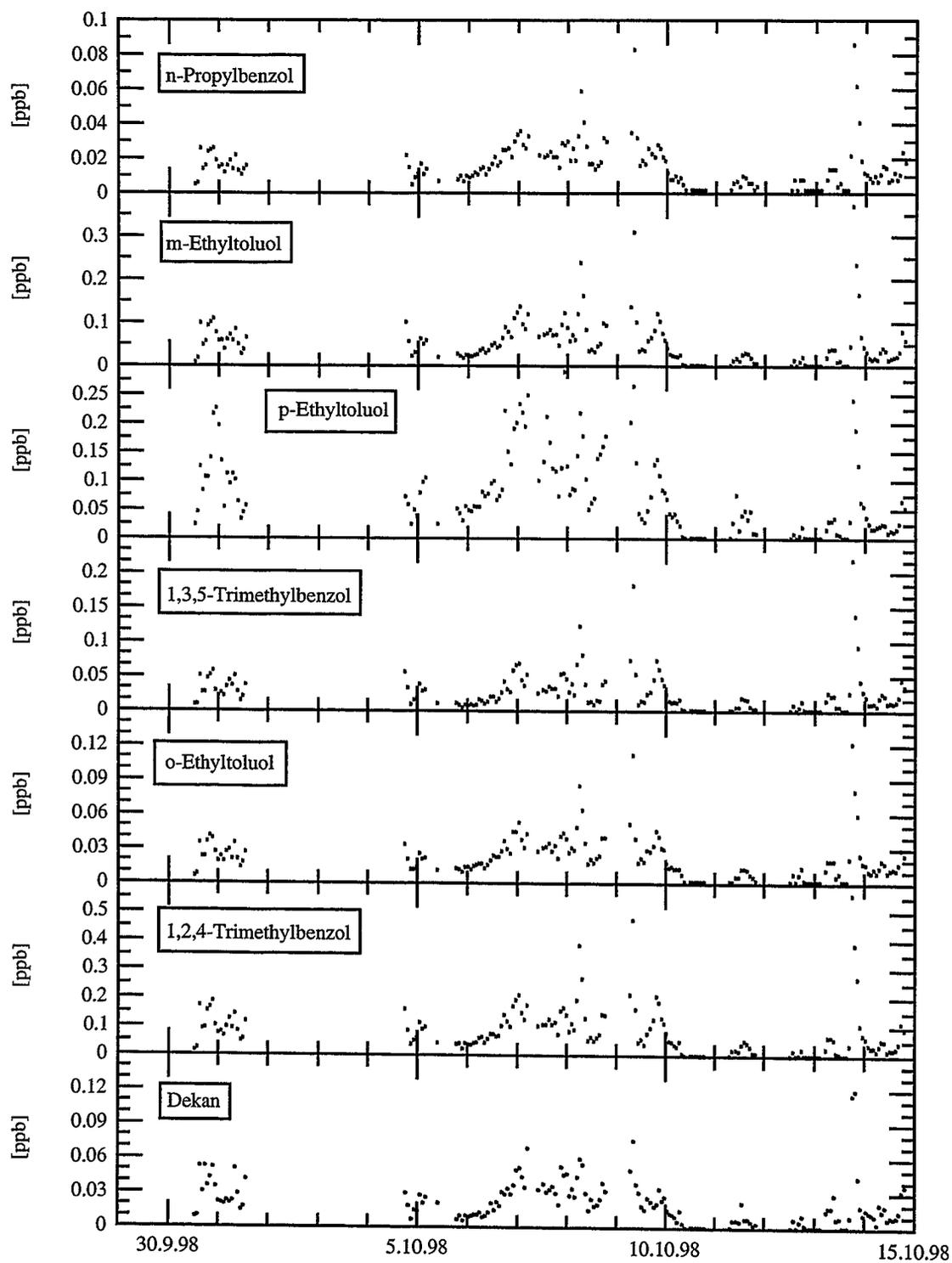
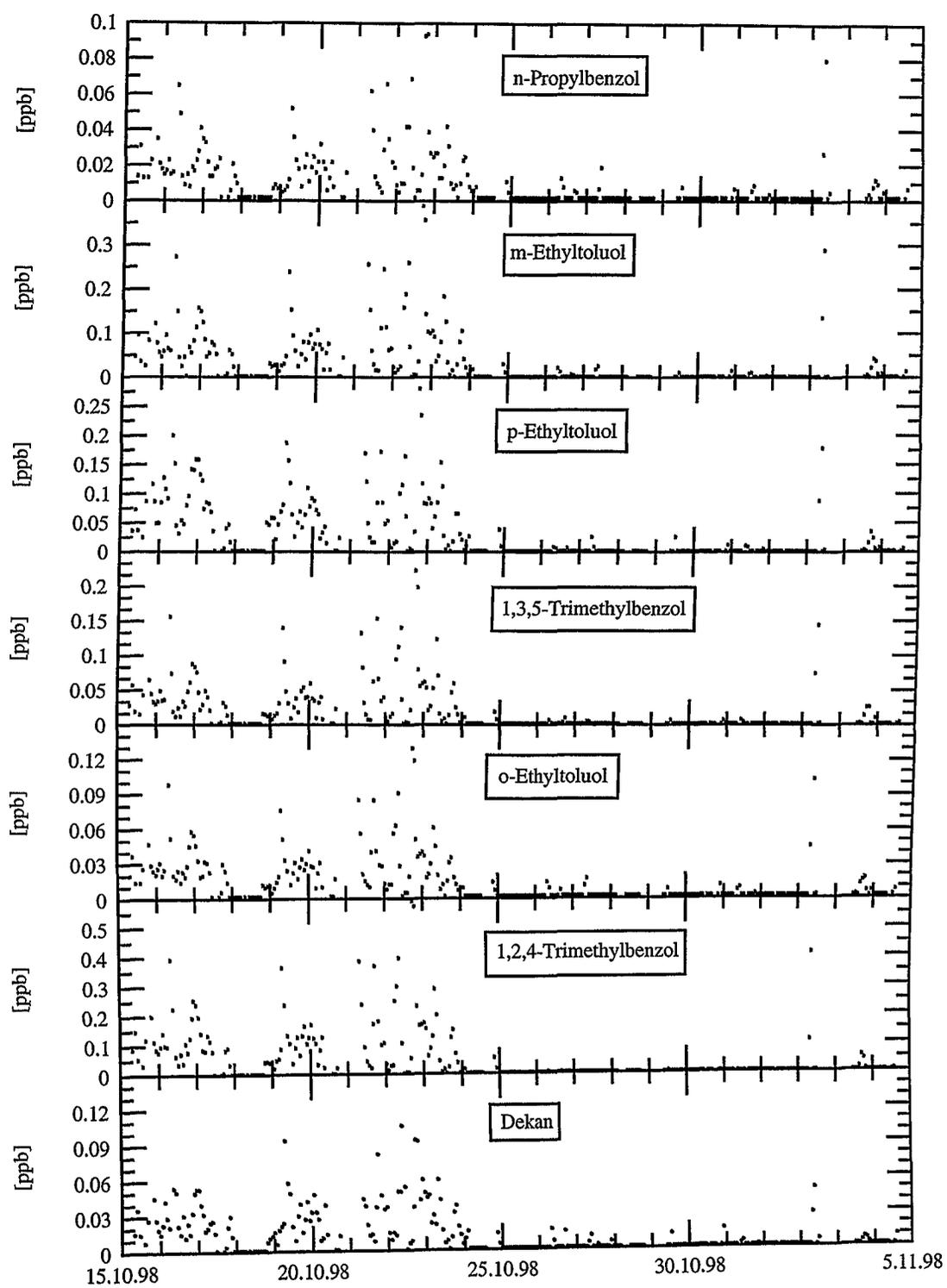


Abbildung 13.2: cont



Danksagung

Herrn Professor Dr. D. Kley danke ich für die freundliche Überlassung des Themas, die stets gewährte Unterstützung und Förderung dieser Arbeit sowie die interessanten Anregungen und Diskussionen.

Bei Herrn Professor Dr. K. H. Becker bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats.

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Dr. D. Klemp für die wertvollen und vielfältigen Anregungen und Tips sowie für die zahlreichen Diskussionen. Seine stete Unterstützung und die freundschaftliche Zusammenarbeit waren für meine Arbeit und auch für meine Motivation sehr wertvoll.

Besonders herzlich möchte ich mich bei Herrn M. Möllmann-Coers für die enge Zusammenarbeit, seine ständige Diskussionsbereitschaft und tatkräftige Unterstützung bei meteorologischen Fragestellungen bedanken. Seine geduldige Einführung in die Welt der Meteorologie war sehr interessant und aufschlußreich.

Danken möchte ich auch allen Teilnehmern des EVA-Projektes, insbesondere Herrn Dr. F. Slemr, die mit viel Engagement bei der Durchführung der Meßkampagnen und der Interpretation der Ergebnisse beteiligt waren. Die gute Zusammenarbeit innerhalb des EVA-Projektes war für den Fortgang dieser Arbeit sehr hilfreich.

Herrn Dr. Th. Schmitz danke ich, daß er mich in die Kunst der Kohlenwasserstoffanalytik eingeführt hat und mir insbesondere bei GC-technischen Problemen stets mit Rat und Tat beiseite stand. Außerdem danke ich ihm für hilfreiche Diskussionen und Ratschläge während meiner Promotion.

Herrn H. Geiß danke ich für die Durchsicht des Manuskriptes und die zahlreichen und ausführlichen Diskussionen, von denen diese Arbeit sehr profitiert hat.

Herrn Dr. W. Meyer (ZAM) danke ich für die Unterstützung bei der Lösung statistischer Probleme und seine freundliche Diskussionsbereitschaft.

Herrn Dr. S. Gilge (Meteorologisches Observatorium Hohenpeißenberg) danke ich für die freundliche Überlassung der CO- Daten.

Darüber hinaus möchte ich mich auch bei all jenen bedanken, die auf vielfältige Weise Anteil an dieser Arbeit hatten: Herrn H. Beck, Herrn H. J. Buers, Herrn N. Houben sowie Herrn H. W. Pätz für die technische Unterstützung und tatkräftige Hilfestellung bei der Vorbereitung bzw. Durchführung der Meßkampagnen; Herrn Th. Heil und Frau S. Schröder für die Hilfe bei Rechnerproblemen.

Schließlich möchte ich mich bei allen weiteren Mitarbeitern des Instituts bedanken, denn ohne die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima hätte mir meine Arbeit nur halb so viel Spaß gemacht.

Forschungszentrum Jülich



Jül-3846
Februar 2001
ISSN 0944-2952