

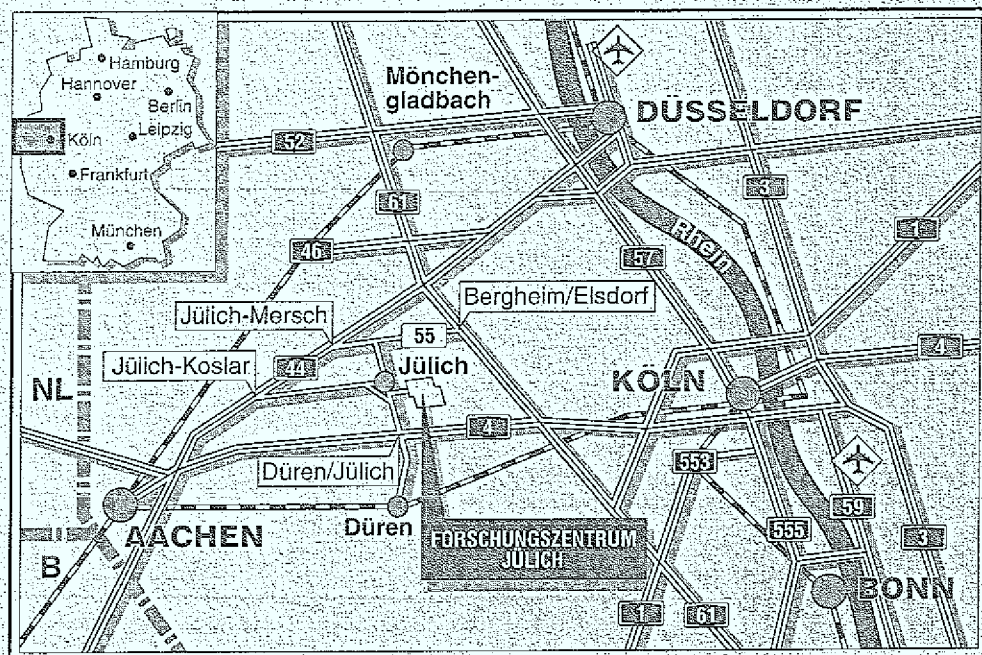
*Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:  
Chemie der Belasteten Atmosphäre*

**Die Rolle reaktiver Kohlenwasserstoffe  
bei der Photooxidantienbildung  
in ländlichen Gebieten**

**Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen  
Ozonproduktion**

F. Kramp    D. Kley    A. Volz-Thomas





**Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3050**

ISSN-0944-2952

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2:

Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-3050

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch : Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon : 02461/61-6102 · Telefax : 02461/61-6103 · Telex : 833556-70 kfa d

Handwritten text, mostly illegible due to extreme fading and bleed-through from the reverse side of the page. The text appears to be organized into several paragraphs, with some lines being more distinct than others. The handwriting is cursive and somewhat slanted.

Vertical text on the right margin, likely a page number or a reference code, written in a small, uniform font.

# **Die Rolle reaktiver Kohlenwasserstoffe bei der Photooxidantienbildung in ländlichen Gebieten**

**Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen  
Ozonproduktion**

F. Kramp<sup>1)</sup>    D. Kley    A. Voiz-Thomas

<sup>1)</sup> Dissertation



## Abstract

During a field campaign in September 1992 hydrocarbons (VOC) and other trace gases were measured simultaneously at two sites: At Kappel, a suburb of Freiburg (Black Forest) and at the TOR station Schauinsland. The VOC measurements were conducted using in situ gaschromatography. At both sites, eighteen hydrocarbons ( $C_5$ - $C_8$ ) were measured using two identical instruments with a time resolution of 0.5 h. In addition,  $C_2$  -  $C_6$  hydrocarbons were measured at the TOR station with a time resolution of 3h. From our long-term measurements made at Schauinsland it was found that during weak synoptic conditions a thermal up-slope wind system usually establishes in the morning after the break-up of the nocturnal inversion. This up-slope brings polluted air from the nearby city of Freiburg through Kappel to the station. Hence, the measurements at Kappel and at Schauinsland allow to determine the decay of hydrocarbons during transport.

Most hydrocarbons are oxidized in the troposphere by reaction with hydroxyl radicals (OH). Therefore the concentration of OH can be determined from the decay of individual hydrocarbons in an air mass that travels from a location A to another location B by the slope of a semilogarithmic plot against the respective rate coefficients. Provided that the traveling time between A and B ( $t_B - t_A$ ) is known and the dilution can be described as a flux out of the volume considered, the dilution factor is then obtained from the intercept with the y-axis. The required traveling time of the air masses was determined from the wind speed at the two sites and, in addition, by variation of the time lag and minimization of the residual errors.

Both, the OH-concentrations and the dilution coefficients, show a diurnal variation. The OH-concentrations varied from  $5.5 \cdot 10^6$  to  $8.5 \cdot 10^6$  molecule  $cm^{-3}$  with a maximum around noon. The dilution coefficient decreases between 11.00 and 12.00 o'clock from  $12 \cdot 10^{-5}$  to  $5.5 \cdot 10^{-5} s^{-1}$  and remained thereafter.

Comparison of production processes and losses of hydroxyl radicals reveals that the primary sources, e.g. photolysis of ozone, formaldehyde and nitrous acid cannot compensate the OH losses in the presence of an average concentration of 35 ppb  $\text{NO}_x$  and about 130 ppbC NMHC. The likely explanation is, that most of the hydroxyl radicals must be produced by radical amplification during the oxidation of hydrocarbons, as was inferred earlier from measurements of alkyl nitrates made at Schauinsland.

During transport from Kappel to Schauinsland about 4 peroxy radicals are, on the average, produced for each hydrocarbon molecule oxidized. Because of the high  $\text{NO}_x$  concentrations the formed peroxy radicals react immediately with NO to produce  $\text{O}_x$  molecules ( $\text{O}_x \equiv \text{NO}_2 + \text{O}_3$ ). On the average  $2.0 \cdot 10^8 \text{ molecule cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (about 30 ppb/h) of  $\text{O}_x$  are produced during transport from Kappel to Schauinsland. Since there is no significant increase in the  $\text{O}_x$  concentrations, the losses must compensate the amount of production. The main sinks for  $\text{O}_x$ , e.g. the reaction of  $\text{NO}_2$  with OH-radicals and dilution provide a loss rate of about  $1.5 \cdot 10^8 \text{ molecules cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Hence, 75% of the required losses are explained by measured quantities. The local ozone budget can be closed on the basis of our measurements by including surface deposition using data from the literature.

# Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                          |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre</b>                                                  | <b>3</b>  |
| 2.1      | Quellen von Kohlenwasserstoffen                                                                          | 3         |
| 2.2      | Photochemischer Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre                                         | 8         |
| 2.2.1    | Relevante Photooxidantien beim Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre                          | 8         |
| 2.2.2    | Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und mittlere Lebenszeiten von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre | 11        |
| 2.2.3    | Abbau von Kohlenwasserstoffen in Reinluftgebieten                                                        | 14        |
| 2.2.4    | Abbau von Kohlenwasserstoffen in belasteter Luft                                                         | 17        |
| 2.2.5    | Die Bedeutung der Kohlenwasserstoffe für die Bildung des troposphärischen Ozons                          | 25        |
| <b>3</b> | <b>Experiment</b>                                                                                        | <b>28</b> |
| 3.1      | Meßverfahren                                                                                             | 28        |
| 3.2      | Experimenteller Aufbau der Meßapparatur für C <sub>2</sub> bis C <sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe         | 28        |
| 3.2.1    | Kryogene Probenanreicherung und -injektion                                                               | 29        |
| 3.2.2    | Chromatographische Trennung und Detektion                                                                | 30        |
| 3.2.3    | Datenaufzeichnung und -auswertung                                                                        | 32        |
| 3.3      | Experimenteller Aufbau der Meßapparatur für C <sub>5</sub> bis C <sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe         | 32        |
| 3.4      | Signalidentifizierung                                                                                    | 35        |
| 3.5      | Kalibration und Quantifizierung                                                                          | 40        |
| 3.5.1    | Kalibration über Massenresponse der Flammenionisationsdetektoren                                         | 40        |
| 3.5.2    | Betriebsüberwachung und verwendete Arbeitsstandards                                                      | 42        |
| 3.5.3    | Interkalibrationen                                                                                       | 45        |
| 3.6      | Fehlerabschätzung                                                                                        | 47        |
| 3.6.1    | Fehlerabschätzung bei der Kalibration über Massenresponse                                                | 47        |
| 3.6.2    | Systembedingte Meßfehler                                                                                 | 48        |
| 3.6.3    | Abschätzung der Nachweisgrenze und Integrationsfehler                                                    | 51        |
| 3.6.4    | Abschätzung des Meßfehlers bezüglich der Konzentrationsangaben in Luftproben                             | 52        |

|       |                                                                                                                           |     |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.7   | Meßstation Schauinsland (TOR Station 11)                                                                                  | 55  |
| 3.7.1 | Geographische Lage und lokale Topographie                                                                                 | 55  |
| 3.7.2 | Instrumentierung der Meßstation                                                                                           | 57  |
| 3.7.3 | Charakterisierung des Meßortes Schauinsland                                                                               | 57  |
| 3.8   | Meßkampagnen                                                                                                              | 59  |
| 4     | <b>Ergebnisse</b>                                                                                                         | 62  |
| 4.1   | Meßdaten in Freiburg-Kappel                                                                                               | 66  |
| 4.2   | Meßdaten Schauinsland                                                                                                     | 73  |
| 4.3   | Tageszeitliches Verhalten der Windrichtung und<br>der Spurengaskonzentrationen in Kappel                                  | 83  |
| 4.4   | Transport belasteter Luftmassen von Freiburg zum<br>Schauinsland                                                          | 87  |
| 5     | <b>Diskussion</b>                                                                                                         | 91  |
| 5.1   | Bestimmung von Hydroxylradikalkonzentrationen                                                                             | 91  |
| 5.2   | Interpretation des Tagesganges der<br>Hydroxylradikalkonzentration                                                        | 112 |
| 5.3   | Vergleich mit anderen Abschätzungen von<br>Hydroxylradikalkonzentrationen auf der Basis<br>von Kohlenwasserstoffmessungen | 123 |
| 5.4   | Wechselwirkungen zwischen photochemischen- und<br>Transportprozessen                                                      | 127 |
| 5.5   | Die lokale Stickoxidbilanz                                                                                                | 134 |
| 5.6   | Die lokale Ozonbilanz                                                                                                     | 137 |
| 6     | <b>Zusammenfassung</b>                                                                                                    | 140 |
| 7     | <b>Anhang</b>                                                                                                             | 143 |
| 8     | <b>Literatur</b>                                                                                                          | 157 |
| 9     | <b>Abbildungsverzeichnis</b>                                                                                              | 172 |
| 10    | <b>Tabellenverzeichnis</b>                                                                                                | 176 |

## 1 Einleitung

Neben den Hauptkomponenten Stickstoff, Sauerstoff und Argon existiert in der Erdatmosphäre noch eine große Anzahl verschiedener Spurengase, wie z. B. Kohlenwasserstoffe, Stickoxide, Kohlenmonoxid und Ozon. Obwohl deren Konzentration im globalen Maßstab vernachlässigbar gering erscheint, bestimmen sie die chemischen Abläufe in der Troposphäre. Aufgrund der durch die Industrialisierung enorm angestiegenen anthropogenen Emissionen beeinflusst der Mensch inzwischen nachhaltig die regionalen, zum Teil aber auch globalen Konzentrationen dieser Spurengase. Auswirkungen hat dies auch auf die photochemischen Reaktionsabläufe in der Troposphäre, wodurch sich die Bedeutung einzelner Prozesse verändert (*Crutzen und Zimmermann, 1991; Kley et al., 1994*). Die Folgen sind inzwischen spürbar geworden, so daß zur Lösung der ökologischen Probleme ökonomisch vertretbare Reduktionsstrategien gefunden werden müssen.

Ein Problem ist die seit der Industrialisierung ansteigende Konzentration des troposphärischen Ozons (*Volz und Kley, 1988; Staehelin et al., 1994*). Erstmals Anfang der 50er Jahre identifizierte man Kohlenwasserstoffe und Stickoxide als Vorläufersubstanzen für die, während Photosmogperioden gebildeten, hohen Konzentrationen von Ozon und anderen Photooxidantien (*Haagen-Smit, 1952*).

Ozon ist ein sehr reaktives und damit toxisches Gas. Es beeinträchtigt schon in Konzentrationen von einigen 10 ppbV das Pflanzenwachstum. Neben den gesundheitlichen Bedenken steht es auch im Verdacht, bedeutende agrar- und forstwirtschaftliche Schäden zu verursachen (*Heck et al., 1984; Kley et al., 1990*). Das Verständnis der ozonbildenden Prozesse in der Troposphäre ist zur Zeit allerdings noch unzureichend. Die Entwicklung von Strategien zur Vermeidung des Sommersmogs auf der Grundlage von Modellrechnungen in den USA führte aus diesem Grunde nicht zum gewünschten Ergebnis (*Seinfeld et al., 1991*). Insofern kann nur eine durch Messungen in der Atmosphäre abgesicherte Strategie überhaupt eine Aussicht auf Erfolg haben.

Im Rahmen des EUROTRAC Subprojektes TOR (Tropospheric Ozone Research) wird daher eine zweifache Strategie angestrebt:

- Untersuchung der an der Ozonbilanz beteiligten chemischen Prozesse direkt in der Atmosphäre
- Schaffung einer belastbaren Datenbasis für Modellrechnungen.

Beides erfordert die gleichzeitige Messung einer ganzen Palette von chemischen und meteorologischen Komponenten. Das Institut für Chemie der Belasteten Atmosphäre (ICG-2) im Forschungszentrum Jülich (KFA) betreibt innerhalb von TOR eine Feldmeßstation auf dem Schauinsland im Schwarzwald. Anhand der kontinuierlichen Messungen atmosphärischer Spurengase am Schauinsland konnte eine Verbindung zwischen Windrichtung und chemischem Alter der antransportierten Luftmassen festgestellt werden. Aufgrund dieser günstigen Konstellation gelang es mit Hilfe der Meßdaten, Aussagen über die Bedeutung von Stickoxiden für die lokale Ozonproduktion zu machen (*Volz-Thomas und Mihelcic, 1990; Geiß und Volz-Thomas, 1993*). Stickoxide können innerhalb ozonbildender Prozesse in der Rolle eines Katalysators gesehen werden, während Kohlenwasserstoffe dabei abgebaut, also verbraucht werden. Kohlenwasserstoffe stellen zudem ein breites Spektrum unterschiedlich reaktiver Verbindungen dar. Eine Abschätzung der Bedeutung einzelner Kohlenwasserstoffe für die lokale Ozonproduktion erfordert deswegen Kenntnisse über Konzentrationen und Zusammensetzung der Luftmassen am Emissionsort, um in Verbindung mit den Messungen auf der Station die Menge abgebauter Verbindungen zwischen Quelle und Station bestimmen zu können.

Zielsetzung dieser Arbeit war, die Abbauraten einzelner Kohlenwasserstoffe während des Transportes zu ermitteln und hierüber die Bedeutung der verschiedenen Kohlenwasserstoffgruppen (Alkane, Alkene, Alkine, Aromate etc.) für die lokale Ozonproduktion am Schauinsland abzuschätzen. Im Rahmen einer Meßkampagne wurde dafür ein mobiles Meßlabor ausgerüstet und an einem geeigneten Meßort stationiert. Damit wurde es möglich, Kohlenwasserstoffkonzentrationen gleicher Luftmassen an zwei verschiedenen Orten und Zeiten zu messen und so einen genaueren Einblick in den Kohlenwasserstoffabbau während des Transportes zu gewinnen.

## 2 Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre

### 2.1 Quellen von Kohlenwasserstoffen

Allgemein wird bei den Quellen von Kohlenwasserstoffen zwischen anthropogenen (Automobilverkehr, industrielle Prozesse, Erdöl- und Erdgasgewinnung, Verbrennungsprozesse), natürlichen (Erdgaslagerstätten, Vulkanausbrüche) und biogenen (Stoffwechsel von Pflanzen, Tieren und Mikroorganismen) unterschieden. Eine eindeutige Zuordnung von Emittenten in einen dieser Bereiche ist allerdings in vielen Fällen problematisch, da eine klare Abgrenzung zwischen ihnen nicht immer möglich ist. Insbesondere beim Versuch der Abgrenzung anthropogener von biogenen und natürlichen Einflüssen müssen vermehrt auch Rückkopplungseffekte aufgrund menschlicher Aktivitäten berücksichtigt werden. Zum Beispiel können pflanzliche Emissionen teilweise auf vom Menschen verursachte Umweltveränderungen zurückgeführt werden. In der weiteren Betrachtung sollen deswegen unter dem Begriff anthropogen nur unmittelbar auf den Menschen rückführbare Emissionen, welche sich aus technischen Prozessen und den dabei produzierten Abfallprodukten ergeben, zusammengefaßt werden.

Bedeutung und Auswirkungen der drei Emissionsbereiche für Kohlenwasserstoffe können regional sehr unterschiedlich sein. Anthropogene Quellen sind in erster Linie auf menschliche Ansiedlungen, Industrie und Fernstraßen beschränkt. Insbesondere in Ballungszentren werden Kohlenwasserstoffe sehr konzentriert freigesetzt (Punktquellen). Natürliche Quellen können großflächig in Erscheinung treten (Ozeane, Böden), aber auch punktuell große Mengen von Kohlenwasserstoffen freisetzen (Vulkanausbrüche). Biogene Emissionen sind mit jeder Form organischen Lebens verbunden. Durch Stoffwechselprozesse werden große Mengen Kohlenwasserstoffe an die Umwelt abgegeben. In der Atmosphäre werden diese dann in einem natürlichen Kohlenstoffkreislauf schließlich bis zum Kohlendioxid abgebaut, welches Pflanzen für den Aufbau höhermolekularer Verbindungen bei der Photosynthese wiederum aus der Atmosphäre aufnehmen. Da sich Mikroorganismen, Tiere und Pflanzen mit Ausnahme einiger Extremzonen nahezu jeden Lebensraum auf der Erde erschlossen haben, besitzen biogene Quellen die flächenmäßig größte Ausbreitung.

Eine Unterscheidung der Quellen anhand des emittierten Kohlenwasserstoffspektrums ist nur in Einzelfällen möglich. Alkine, höhere Alkane (Kettenlänge  $\geq C_5$ ) und Aromaten wer-

den nahezu ausschließlich durch Verbrennung, Verarbeitung und Verbrauch von fossilen und regenerativen Rohstoffen freigesetzt, weswegen diese Kohlenwasserstoffe vorwiegend anthropogenen Quellen zugeordnet werden können (Sexton und Westberg, 1984; Lonnemann et al., 1986; Bruckmann et al., 1988; Gregori et al., 1989).

Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) und Terpene<sup>1</sup> werden zum größten Teil durch Pflanzen, aber auch durch Tiere, an die Atmosphäre abgegeben. Im Wesentlichen sind diese Verbindungen deswegen biogenen Ursprungs. Inzwischen werden Terpene aber auch industriell genutzt, weshalb Anteile auch anthropogen emittiert werden. Noch bedeutender ist der anthropogene Anteil beim Isopren, welches auch heute noch ein bedeutendes Edukt in der Industrie zur Herstellung von cis-1,4-Polyisopren (Naturkautschuk) ist. Auch konnte Isopren in Autoabgasen nachgewiesen werden (Blake et al., 1993). Trotzdem überwiegt bei dieser Verbindung die biologisch freigesetzte Menge bei weitem den anthropogenen Anteil (Tab. 2.2 und 2.3).

Als schwieriger erweist sich die Zuordnung der leichten Alkane und Alkene ( $C_1$ - $C_4$ ). Sie gelangen unter anderem bei der Verbrennung von organischem Material in die Umwelt und können somit anthropogenen und natürlichen Ursprung haben. Die leichten Alkane sind Hauptbestandteile des Erdgases, dessen Förderung und technische Nutzung anthropogene Emissionen verursacht. Leichte Olefine werden dagegen in bedeutender Menge von Landpflanzen (Isidorov et al., 1985; Klemp et al., 1993) emittiert, und auch die Ozeane konnten als Quelle nachgewiesen werden (Plass et al., 1992; Bonsang et al., 1988).

Dem einfachsten Kohlenwasserstoff Methan wird in diesem Zusammenhang eine Sonderrolle zuteil, weil die Verbindung zu bedeutenden Anteilen aus allen drei Bereichen in die Atmosphäre freigesetzt wird. Als biologische Quellen sind dabei in erster Linie anaerobe Fäulnisprozesse insbesondere in Reisfeldern (Cicerone et al., 1992) und Sümpfen zu nennen. Desweiteren werden beträchtliche Mengen aus Fermentationsprozessen im Magen von Wiederkäuern freigesetzt, wovon bedeutende Anteile auf die Nutztierhaltung zurückfallen und somit auch als anthropogen eingeordnet werden können. Anthropogen wird Methan vorzugsweise bei der Förderung fossiler Rohstoffe und durch Verbrennung von organischem Material emittiert. Bei der Biomassenverbrennung muß aber auch wiederum zwischen anthropogen (Rodung) und natürlich (z. B. Savannenbrände) verursachten Emissionen unterschieden werden.

Methan ist quantitativ der bedeutendste Kohlenwasserstoff in der Atmosphäre. Aufgrund der relativ konstanten globalen Methankonzentration und der gut bekannten Senke für Methan (Kap. 2.2.3) lassen sich die globalen Emissionen relativ genau abschätzen. In Tabelle 2.1 sind Schätzwerte für Anteile einzelner Quellen an den globalen Emissionen aufgelistet.

<sup>1</sup>Aus mindestens zwei Isopreneinheiten aufgebaute Kohlenwasserstoffe

| Quellen                       | Emissionsraten von Methan in Tg/Jahr |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| Wiederkäuer (Rinder)          | 80                                   |
| Reisfelder                    | 110                                  |
| Sümpfe und Marschlandschaften | 115                                  |
| Ozeane und Seen               | 15                                   |
| Müllkippen                    | 40                                   |
| Biomassenverbrennung          | 55                                   |
| Kohleförderung                | 35                                   |
| Lecks in Erdgaslagerstätten   | 45                                   |
| Sonstiges                     | 40                                   |
| Gesamt                        | 535                                  |

Tab. 2.1: Zusammenfassung globaler Emissionsraten von Methan  
(Cicerone und Oremland, 1988).

Müller (1992) schätzt die Emissionen aus technischen Prozessen auf 132 Tg/Jahr, Biomassenverbrennung auf 54 Tg/Jahr, Ozeanen auf 10 Tg/Jahr und biologischen Prozessen auf 310 Tg/Jahr. Die resultierende globale Gesamtemissionsmenge von 506 Tg Methan pro Jahr entspricht aber im Rahmen der Fehler dem Ergebnis von Cicerone und Oremland (1988).

Problematischer erweist sich dagegen die Abschätzung der jährlichen Gesamtemissionsmengen höherer Kohlenwasserstoffe oder Nichtmethankohlenwasserstoffe (NMHC - Non Methane Hydrocarbons). Die meisten dieser Verbindungen werden im Vergleich zum Methan erheblich schneller abgebaut. Demzufolge ist ihre Verteilung in der Troposphäre wesentlich inhomogener, weswegen die Abschätzung globaler Emissionen für NMHC über Konzentration und Lebensdauer nicht möglich ist.

Aus biogenen Quellen werden weltweit die meisten Kohlenwasserstoffe emittiert. Besonders die leichten Olefine (z. B. Isopren) und Terpene werden in großen Mengen von Pflanzen freigesetzt. Die Terpene bilden dabei die Substanzklasse mit den meisten isomeren Verbindungen, so daß die Konzentrationen der Einzelsubstanzen trotz der großen emittierten Gesamtmenge sehr klein sein können. Auch zum jetzigen Zeitpunkt sind noch nicht alle biogen emittierten Substanzen identifiziert, woraus sich Unsicherheiten in der Abschätzung globaler biogener Emissionsmengen ergeben. Photosyntheseprozesse von Pflanzen sind abhängig von der Lichtintensität und der Temperatur. Daraus ergeben sich auch saisonale und tageszeitliche Abhängigkeiten der Emissionsraten aus biogenen Quellen.

| Quellen                                    | Emissionsraten<br>ΣNMHC in Tg/Jahr |
|--------------------------------------------|------------------------------------|
| <b>a) Anthropogene Quellen</b>             |                                    |
| Abgase von Verbrennungsmotoren:            |                                    |
| Ottomotoren                                | 16                                 |
| Dieselmotoren                              | 3                                  |
| Verdampfungsverluste von Autos             | 4                                  |
| Verdampfung bei Verteilung und             |                                    |
| Raffinierung von Kraftstoffen              | 6                                  |
| Lecks in Erdgaslagerstätten                | 5                                  |
| Öl- und Kohleverbrennung                   | 4                                  |
| Chemische Industrie                        | 3                                  |
| Lösungsmittel                              | 15                                 |
| <b>Summe (anthropogene Quellen)</b>        | <b>56</b>                          |
| <b>b) Biogene und natürliche Quellen</b>   |                                    |
| Biomassenverbrennung                       | 14                                 |
| Pflanzenemissionen:                        |                                    |
| Isopren                                    | 350                                |
| Terpene                                    | 480                                |
| Sonstige NMHC                              | 1,5                                |
| Mikrobielle Emissionen                     | 5,7                                |
| Ozeane                                     | 21                                 |
| <b>Summe (biogene, natürliche Quellen)</b> | <b>858</b>                         |
| <b>Gesamt</b>                              | <b>914</b>                         |

Tab. 2.2: Zusammenfassung globaler Emissionsraten von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (Ehhalt und Rudolph, 1984).

| Quellen                   | Emissionsraten<br>ΣNMHC in Tg/Jahr          |
|---------------------------|---------------------------------------------|
| Technische Prozesse       | 98 <sup>a</sup>                             |
| Biomassenverbrennung      | 51 <sup>a</sup>                             |
| Biogene Prozesse (gesamt) | 500 <sup>a</sup>                            |
|                           | 827 <sup>b</sup>                            |
|                           | 450 <sup>c</sup>                            |
| (nur Isopren)             |                                             |
| Ozeane                    | 52 <sup>d</sup>                             |
| <b>Gesamt</b>             | <b>649<sup>a</sup>-1028<sup>a,b,d</sup></b> |

Tab. 2.3: Geschätzte Emissionsraten von Nichtmethankohlenwasserstoffen

a) Müller, 1992; b) Fehsenfeld et al., 1992 und die darin zitierte Literaturstelle Allwine et al., 1992; c) Rasmussen und Khalil, 1988; d) Bonsang et al., 1988.

Gleichermaßen zeigt sich eine geographische Abhängigkeit der Quellstärke, wobei die größten Mengen in den warmen tropischen Gebieten emittiert werden (*Altshuller, 1983; Guenther et al., 1991; Fehsenfeld et al., 1992*).

Die Tabellen 2.2 und 2.3 geben eine Übersicht neuerer und älterer Abschätzungen der globalen Emissionen von Nichtmethankohlenwasserstoffen. Die Angabe für die jährliche Gesamtmenge biogener Kohlenwasserstoffe von *Ehhalt und Rudolph (1984)* stimmt gut mit der von *Allwine et al. (1992)* überein. Ebenso ist der Isoprenanteil vergleichbar mit dem Wert von *Rasmussen und Khalil (1988)* für jährliche Isoprenemissionen. Zu einem abweichenden Ergebnis kommt dagegen *Müller (1992)*, dessen Angaben etwa um einen Faktor 2 niedriger liegen, womit auch die Größenordnung der Unsicherheit in den Abschätzungen wiedergegeben wird (*Fehsenfeld et al., 1992*).

Unstimmigkeiten zeigen sich auch in den Angaben für anthropogene Quellen, wobei *Müller (1992)* einen beinahe zweimal höheren Wert angibt als *Ehhalt und Rudolph (1984)*. Der Grund hierfür ist allerdings weniger die real gestiegene Emissionsmenge, als die Präzisierung der Schätzwerte globaler anthropogener Emissionen aufgrund einer verbesserten Informationspolitik zwischen den westlichen Ländern und neuerdings verfügbaren Informationen über den Ostblock und die dritte Welt. Insbesondere in den großen Industrieländern stehen neben Emissionsmessungen auch detaillierte Informationen über den laufenden Verbrauch fossiler Rohstoffe zur Verfügung, so daß auf dieser Grundlage recht genaue Abschätzungen möglich sind. Eine Übersicht der Anteile verschiedener anthropogener Quellen an den Gesamtemissionen für die Europäische Gemeinschaft ist in Tabelle 2.4 zusammengefaßt.

Mit 9 Tg/Jahr hat die Europäische Gemeinschaft einen Anteil von etwa 10% an den globalen anthropogenen Emissionen (Bundesrepublik Deutschland: 1,9 Tg/Jahr). Zu einem vergleichbaren Ergebnis (10,5 Tg/Jahr) kommt eine Abschätzung der OECD (Organization of Economic Cooperation and Development) für das Jahr 1980. Im gleichen Jahr ergeben sich für die Vereinigten Staaten von Amerika 22,7 Tg/Jahr, für Kanada 2,1 Tg/Jahr und für Japan 3,1 Tg/Jahr, womit die USA weit an der Spitze anthropogener Kohlenwasserstoffemissionen liegt (*Müller, 1992*).

Eine Studie der Europäischen Gemeinschaft ergibt, daß 80% der Emissionen innerhalb der EG aus den Industrieländern Frankreich, Deutschland, England und Italien stammen (*Bouscaren et al., 1987*). Bemerkenswert ist auch, daß hier der Straßenverkehr mit mehr als einem Drittel zum Budget der anthropogenen Kohlenwasserstoffe beiträgt. Entsprechend werden in den Städten häufig Spitzenkonzentrationen von Kohlenwasserstoffen während des Berufsverkehrs gemessen (*Baumbach, 1993*).

| Quelle                                          | $\Sigma$ VOC in<br>Tg/Jahr | %          |
|-------------------------------------------------|----------------------------|------------|
| <b>a) Industrielle Quellen</b>                  |                            |            |
| Ölraffinerien                                   | 0,2                        | 2          |
| Stahlindustrie                                  | 0,09                       | 1          |
| Chemische Industrie                             | 0,26                       | 3          |
| Lösungsmittelgebrauch                           | 1,9                        | 21         |
| Gärungsprozesse                                 | 0,3                        | 3,5        |
| Abfallbeseitigung                               | 0,04                       | 0,5        |
| stationäre Verbrennung (Energiegewinnung)       | 0,1                        | 1          |
| <b>Summe</b>                                    | <b>2,9</b>                 | <b>32</b>  |
| <b>b) Andere Quellen</b>                        |                            |            |
| stationäre Verbrennung (Heizung)                | 0,18                       | 2          |
| Lösungsmittelgebrauch                           | 1,9                        | 21         |
| Straßenverkehr                                  | 3,2                        | 36         |
| andere Transportmittel                          | 0,12                       | 1          |
| Transport u. Verteilung von Raffinerieprodukten | 0,4                        | 4,5        |
| Ackerbau                                        | 0,3                        | 3,5        |
| <b>Summe</b>                                    | <b>6,1</b>                 | <b>68</b>  |
| <b>Summe aller anthropogenen Quellen</b>        | <b>9,0</b>                 | <b>100</b> |

Tab. 2.4: Aufteilung der Summe anthropogener Emissionen flüchtiger Kohlenwasserstoffe innerhalb der Europäischen Gemeinschaft nach einzelnen Quellen (Bouscaren *et al.*, 1987).

Aufgrund der hohen Quellendichte übersteigt die in Ballungszentren freigesetzte Schadstoffmenge häufig die Konzentrationen in den umliegenden ländlichen Gebieten um Größenordnungen. Global und regional gesehen können sie deswegen als Punktquellen für anthropogene Spurengase betrachtet werden. Trotz des hauptsächlichen Anteils biogener Emissionen am globalen Kohlenwasserstoffkontingent können auf regionaler Ebene, insbesondere im Einzugsbereich städtischer Abgasfahnen, anthropogene Kohlenwasserstoffe eine dominierende Rolle spielen.

## 2.2 Photochemischer Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre

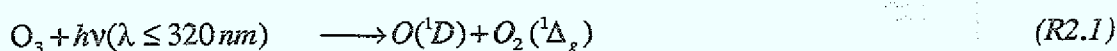
### 2.2.1 Relevante Photooxidantien beim Abbau von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre

Die Rolle des Hydroxylradikals für den Abbau des bedeutenden atmosphärischen Spurengases Kohlenmonoxid wurde bereits von Weinstock (1969) diskutiert. Die dominierende Rolle

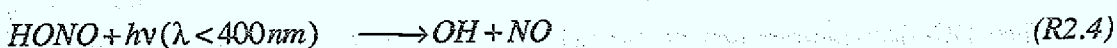
dieses Radikals bei photochemischen Reaktionen in der Troposphäre wurde aber erst durch Modellrechnungen von *Levy (1971)* offenbar. Für die meisten Kohlenwasserstoffe, aber auch für andere troposphärische Spurengase wie Stickoxide und Kohlenmonoxid, ist es das wichtigste troposphärische Oxidanz (*Crutzen, 1974; Warneck, 1974; Logan et al., 1981*). Desweiteren stellen troposphärische Hydroxylradikale auch eine Senke für einige Halogenkohlenwasserstoffe dar (*Prinn, 1988*). Außerdem wirken sie initiiierend in der Gasphasenoxidation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (*Fishman und Kowalczyk, 1980*).

Abschätzungen globaler Hydroxylradikalkonzentrationen können anhand des Budgets langlebiger Spurengase in der Troposphäre durchgeführt werden. Der erste Versuch wurde von *Weinstock und Niki (1972)* gemacht, wobei man sich auf das  $^{14}\text{CO}$  Aufkommen in der Troposphäre bezog. Die globale Quellstärke für  $^{14}\text{CO}$  konnte dafür aus der schon damals gut bekannten  $^{14}\text{C}$ -Produktionsrate berechnet werden. Nach dem gleichen Verfahren schätzten *Volz et al. (1981)* die mittlere OH-Konzentration auf  $(6.5 \pm 2.5) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . Anhand der Konzentrationen von Halogenverbindungen in der Troposphäre kam *Singh (1977)* auf  $(2-6) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ . In Abschätzungen dieser Art muß allerdings auch die Jahreszeit- und Breitengradabhängigkeit der Hydroxylradikalkonzentration berücksichtigt werden. Neuere Abschätzungen kommen aus diesem Grunde auf etwas höhere Werte von  $(8,1 \pm 0,9) \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  für die globale Konzentration (*Prinn et al., 1992*) bzw.  $8,7 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  für die Nordhemisphäre und  $8,4 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$  für die Südhemisphäre (*Brenninkmeijer et al., 1992*).

Hauptquelle für das OH-Radikal in der Troposphäre ist die Ozonphotolyse durch UV-Licht mit einer Wellenlänge unter 320 nm. Dabei wird Ozon in ein angeregtes Sauerstoffatom und ein Sauerstoffmolekül gespalten (R2.1). Sauerstoffatome in diesem Anregungszustand können dann mit einem Wassermolekül zu zwei OH-Radikalen reagieren (R2.2a). Wichtigste Konkurrenzreaktion ist dabei die Desaktivierung des  $\text{O}(^1\text{D})$ -Radikals durch ein Inertmolekül (R2.2b).



Zusätzlich zur Ozonphotolyse ergeben sich aus der Photolyse von salpetriger Säure (R2.4) und Wasserstoffperoxid (R2.5) auch direkte Quellen für OH-Radikale.  $\text{H}_2\text{O}_2$  stellt dabei allerdings nur eine Reservoirsubstanz für OH-Radikale dar, da es aus zwei  $\text{HO}_2$ -Radikalen gebildet wird.



Eine indirekte Quelle für Hydroxylradikale ergibt sich aus der Formaldehydphotolyse (R2.6). Dabei werden  $\text{HO}_2$ -Radikale gebildet, welche in der Reaktion mit Stickstoffmonoxid (R2.7) zu OH weiterreagieren können. Die Bedeutung des Formaldehyds für das OH-Budget ist somit abhängig von der NO-Konzentration. Zudem besteht ein alternativer Photolyseweg (siehe Abb. 2.1 Reaktionsweg b), über den keine Radikale gebildet werden (Verzweigungsverhältnis  $a/b \approx 0,5$ ; Moortgat *et al.*, 1980). Desweiteren wird Formaldehyd auch durch Hydroxylradikale abgebaut, so daß es damit eine Senke für OH-Radikale darstellen kann. Bei genügend hoher NO-Konzentration wird allerdings in der Folgereaktion des gebildeten  $\text{HO}_2$ -Radikales mit NO ein OH-Radikal zurückgebildet (R2.7). Der Reaktionszweig stellt dann keinen Verlustprozeß dar.

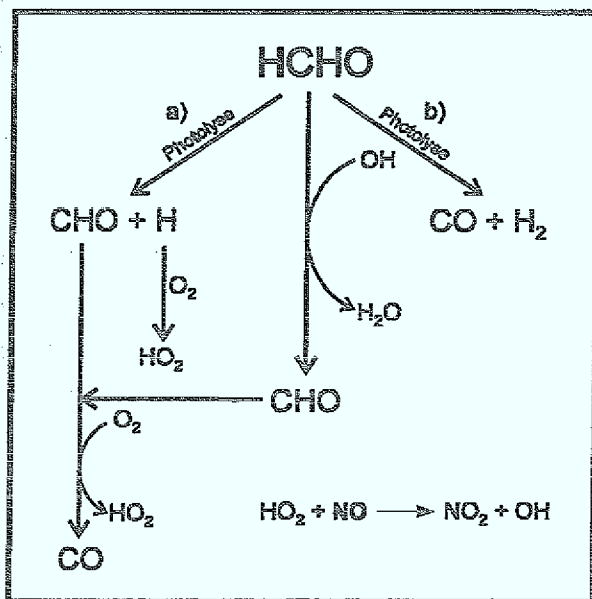
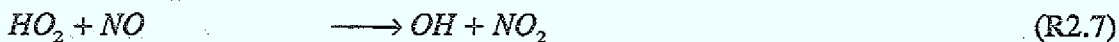
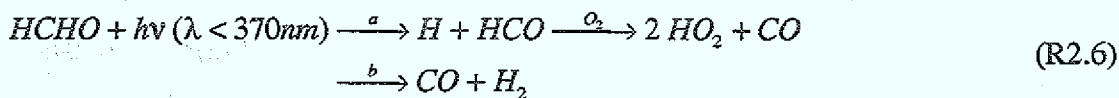


Abb. 2.1: Abbauwege von Formaldehyd und deren Bedeutung als OH-Quelle in belasteten Luftmassen.

Aufgrund der hauptsächlich photochemischen Produktion der Radikale laufen OH initiierte Abbauprozesse atmosphärischer Spurengase im wesentlichen am Tage und bevorzugt im Sommer ab. Dies bestätigen Messungen leichter Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe über dem Nordatlantik (Rudolph und Ehhalt, 1981; Prinn *et al.*, 1983; Ehhalt *et al.*, 1983), bei denen im Winter signifikant höhere Konzentrationen als im Sommer gefunden wurden. Nachtmessungen von Peroxiradikalen am Schauinsland (Mihelcic *et al.*, 1993) ergaben  $\text{HO}_2$ -Konzentrationen im Bereich von 0-10ppt, woraus sich durch Boxmodellrechnungen nächtliche OH-Konzentrationen bis  $10^5 \text{ cm}^{-3}$  ableiten lassen. Eine Quelle für diese Peroxiradikale ergibt sich aus dem nächtlichen Abbau von Kohlenwasserstoffen durch

Nitratradikale (Platt *et al.*, 1990). Diese photodissoziieren bereits im Bereich des sichtbaren Lichtes. Aus diesem Grunde sind sie tagsüber als Oxidanz ohne Bedeutung (R2.8).



Die bedeutendste Quelle für  $\text{NO}_3$  ist dabei die Reaktion von Stickstoffdioxid mit Ozon (R2.9).



In der Nacht oder bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}_5$  (R2.10) zum Stickstoffpentoxid. Durch thermischen Zerfall können hieraus dann  $\text{NO}_3$  Radikale wieder freigesetzt werden, weshalb  $\text{N}_2\text{O}_5$  als eine Art Puffer-substanz fungiert.



Ein sowohl am Tage als auch in der Nacht wirkendes Photooxidanz ist Ozon. Neben seiner Funktion als Quelle für OH-Radikale ist Ozon auch ein Produkt des photochemischen Abbaus von Kohlenwasserstoffen, was in den folgenden Kapiteln noch gezeigt wird. Man erkennt aber bereits die starke Vernetzung des photochemischen Systems, worin Ozon eine zentrale Rolle einnimmt.

### 2.2.2 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten und mittlere Lebenszeiten von Kohlenwasserstoffen in der Troposphäre

Abgesehen von wenigen Ausnahmen sinkt die Lebensdauer eines Kohlenwasserstoffes in der Troposphäre mit zunehmendem Molekulargewicht. Größere Unterschiede bestehen dabei zwischen den verschiedenen Substanzklassen. In Tabelle 2.5 sind die Lebensdauern verschiedener Kohlenwasserstoffgruppen gegenüber den Oxidantien OH,  $\text{NO}_3$  und Ozon in der Troposphäre aufgeführt. Die Konzentrationen der Oxidantien sind Schätzwerte, bewegen sich aber innerhalb des realen Konzentrationsbereiches der einzelnen Radikale.

| Substanz                                             | Lebensdauer gegenüber der Reaktion mit       |                                                |                                                  |
|------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
|                                                      | $[\text{OH}] = 1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ | $[\text{NO}_3] = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ | $[\text{O}_3] = 1 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ |
| Methan                                               | 4 Jahre                                      | >100 Jahre                                     | > 500 Jahre                                      |
| Ethan                                                | 1,5 Monate                                   | >10 Jahre                                      | > 500 Jahre                                      |
| Acetylen, Propan                                     | 2 Wochen                                     | >1 Jahr                                        | > 100 Tage, > 500 Jahre                          |
| $\text{C}_4$ und $\text{C}_5$ - Alkane               | 3 bis 5 Tage                                 | 0,5 bis 1 Jahr                                 | > 500 Jahre                                      |
| $\text{C}_6$ bis $\text{C}_8$ -Alkane                | 1 bis 3 Tage                                 | 2 bis 5 Monate                                 | -                                                |
| Ethen                                                | 1,5 Tage                                     | 3 Monate                                       | > 2 Monate                                       |
| $\text{C}_3$ bis $\text{C}_6$ - Alkene <sup>*1</sup> | 7 bis 11 Stunden                             | bis 2,5 Tage                                   | etwa 1 Tag                                       |
| Isopren                                              | < 3 Stunden                                  | < 1 Stunde                                     | 20 Stunden                                       |
| Benzol                                               | 10 Tage                                      | 2 Jahre                                        | > 3 Jahre                                        |
| Ethylbenzol und Toluol                               | 1,5 und 2 Tage                               | 1,5 und 10 Monate                              | > 3 Jahre                                        |
| Xylole                                               | 12 bis 20 Stunden                            | etwa 2 Monate                                  | > 3 Jahre                                        |
| Terpene <sup>*2</sup>                                | <1 bis 5 Stunden                             | 11 Sek. bis 1 Stunden                          | 20 Min. bis 3,5 Stunden                          |

Tab. 2.5: Lebensdauern verschiedener Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre bezogen auf mittlere Konzentrationen der Oxidantien OH (am Tage),  $\text{NO}_3$  (in der Nacht) und Ozon. Berücksichtigt man die im Tag-Nacht Zyklus schwankenden Konzentrationen von OH und  $\text{NO}_3$ , so werden die Lebensdauern entsprechend länger.

\*1 : Nur n-Alkene; \*2 : bezogen auf die drei ausgewählten Terpene  $\alpha$ -Pinen, Sabinen und  $\alpha$ -Terpinen.

In Tabelle 2.6 sind Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Reaktion eines Kohlenwasserstoffes mit dem jeweiligen Radikal aufgelistet. Ausgehend vom Methan steigt die Reaktivität der n-Alkane mit zunehmender Kettenlänge kontinuierlich an. Für verzweigte Alkane kann dagegen eine Strukturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt werden. Je nach Verzweigungsgrad und Anordnung kann es zur Aktivierung (2,3-Dimethylbutan), aber auch zur Deaktivierung (2,2,4-Trimethylpentan oder i-Octan) im Vergleich zum geradkettigen Homologen kommen.

Alkane, Alkine und Aromaten werden nahezu ausschließlich durch OH-Radikale abgebaut. Auch nachts sind Ozon und  $\text{NO}_3$ -Radikale bezüglich dieser Verbindungen bedeutungslos. Anders verhält es sich bei Olefinen und Terpenen. Die Abbauraten dieser Substanzen durch Reaktion mit OH und Ozon unterscheiden sich zum Teil nur noch um einen Faktor zwei bis vier, so daß der Abbau durch Ozon hierbei berücksichtigt werden muß. Auch das Nitratrikalkal reagiert schneller mit Olefinen. Im Gegensatz zu den vorwiegend anthropogen emittierten Alkanen, Aromaten und Alkinen werden Olefine, insbesondere aber Isopren und Terpene, nachts durch Ozon und Nitratrikalkale abgebaut. Aus diesem Sachverhalt ergibt sich ein bedeutender Unterschied beim Abbau biogener und anthropogener Kohlenwasserstoffe.

| Substanz                    | $k_{OH}$<br>[cm <sup>3</sup> /s] | $k_{NO_3}$<br>[cm <sup>3</sup> /s] | $k_{O_3}$<br>[cm <sup>3</sup> /s]    |
|-----------------------------|----------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <b>a) Alkane und Alkine</b> |                                  |                                    |                                      |
| Methan                      | $8,36 \cdot 10^{-15}$            | $\leq 4 \cdot 10^{-19}$ #3         | $1,4 \cdot 10^{-24}$                 |
| Ethan                       | $2,68 \cdot 10^{-13}$            | $\leq 4 \cdot 10^{-18}$            | $9,6 \cdot 10^{-24}$                 |
| Acetylen                    | $0,90 \cdot 10^{-12}$            | $5,1 \cdot 10^{-17}$ #3            | $(8,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-20}$       |
| Propan                      | $1,15 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | $6,8 \cdot 10^{-24}$                 |
| Methylpropan                | $2,34 \cdot 10^{-12}$            | $(9,8 \pm 2,1) \cdot 10^{-17}$     | $2,0 \cdot 10^{-23}$                 |
| n-Butan                     | $2,54 \cdot 10^{-12}$            | $(6,6 \pm 1,7) \cdot 10^{-17}$     | $9,8 \cdot 10^{-24}$                 |
| Methylbutan                 | $3,90 \cdot 10^{-12}$            | $1,6 \cdot 10^{-16}$ #3            | -                                    |
| n-Pentan                    | $3,94 \cdot 10^{-12}$            | $(8,1 \pm 1,7) \cdot 10^{-17}$     | -                                    |
| n-Hexan                     | $5,61 \cdot 10^{-12}$            | $(1,05 \pm 0,20) \cdot 10^{-16}$   | -                                    |
| 2-Methylpentan              | $5,60 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | -                                    |
| 3-Methylpentan              | $5,70 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | -                                    |
| 2,3-Dimethylbutan           | $6,30 \cdot 10^{-12}$            | $(4,04 \pm 0,18) \cdot 10^{-16}$   | -                                    |
| n-Heptan                    | $7,15 \cdot 10^{-12}$            | $(1,34 \pm 0,37) \cdot 10^{-16}$   | -                                    |
| 2,4-Dimethylpentan          | $5,10 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | -                                    |
| n-Octan                     | $8,68 \cdot 10^{-12}$            | $(1,82 \pm 0,22) \cdot 10^{-16}$   | -                                    |
| 2,2,4-Trimethylpentan       | $3,68 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | -                                    |
| Cyclohexan                  | $7,49 \cdot 10^{-12}$            | $(1,35 \pm 0,25) \cdot 10^{-16}$   | -                                    |
| Methylcyclohexan            | $1,04 \cdot 10^{-11}$            | -                                  | -                                    |
| <b>b) Aromate</b>           |                                  |                                    |                                      |
| Benzol                      | $1,23 \cdot 10^{-12}$            | $\leq 4,5 \cdot 10^{-17}$          | $(7 \pm 4) \cdot 10^{-23}$           |
| Toluol                      | $5,96 \cdot 10^{-12}$            | $(7,81 \pm 0,83) \cdot 10^{-17}$   | $(1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-22}$       |
| Ethylbenzol                 | $7,1 \cdot 10^{-12}$             | $\leq 5,7 \cdot 10^{-16}$          | -                                    |
| o-Xylol                     | $13,7 \cdot 10^{-12}$            | $(3,77 \pm 0,53) \cdot 10^{-16}$   | $(7 \pm 2) \cdot 10^{-22}$           |
| m-Xylol                     | $23,6 \cdot 10^{-12}$            | $(2,36 \pm 0,43) \cdot 10^{-16}$   | $(6 \pm 2) \cdot 10^{-22}$           |
| p-Xylol                     | $14,3 \cdot 10^{-12}$            | $(4,53 \pm 0,33) \cdot 10^{-16}$   | $(4 \pm 2) \cdot 10^{-22}$           |
| 1,3,5-Trimethylbenzol       | $57,5 \cdot 10^{-12}$            | $(8,00 \pm 0,62) \cdot 10^{-16}$   | $(2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-21}$       |
| <b>c) Alkene</b>            |                                  |                                    |                                      |
| Ethen                       | $8,52 \cdot 10^{-12}$            | $(2,04 \pm 0,20) \cdot 10^{-16}$   | $1,7 \cdot 10^{-18}$                 |
| Propen                      | $26,3 \cdot 10^{-12}$            | $(9,45 \pm 0,47) \cdot 10^{-15}$   | $1,01 \cdot 10^{-17}$ #4             |
| 1-Buten                     | $31,4 \cdot 10^{-12}$            | $(1,24 \pm 0,07) \cdot 10^{-14}$   | $(0,985 \pm 0,03) \cdot 10^{-17}$ #4 |
| 1-Penten                    | $31,4 \cdot 10^{-12}$            | -                                  | $1,07 \cdot 10^{-17}$                |
| 1-Hexen                     | $37 \cdot 10^{-12}$              | -                                  | $1,17 \cdot 10^{-17}$                |
| Isopren                     | $101 \cdot 10^{-12}$             | $(5,94 \pm 0,16) \cdot 10^{-13}$   | $(1,22 \pm 0,03) \cdot 10^{-17}$ #4  |
| <b>d) Terpene</b>           |                                  |                                    |                                      |
| $\alpha$ -Pinen             | $53,7 \cdot 10^{-12}$            | $(5,82 \pm 0,16) \cdot 10^{-12}$   | $(9,71 \pm 1,06) \cdot 10^{-17}$ #1  |
| Sabinen                     | $117 \cdot 10^{-12}$ #2          | $(1,01 \pm 0,03) \cdot 10^{-11}$   | $(8,07 \pm 0,83) \cdot 10^{-17}$ #1  |
| $\alpha$ -Terpinen          | $363 \cdot 10^{-12}$             | $(1,82 \pm 0,08) \cdot 10^{-10}$   | $(8,66 \pm 2,33) \cdot 10^{-15}$ #1  |

Tab. 2.6: Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Kohlenwasserstoffen mit dem Hydroxylradikal, Nitratriadikal und Ozon. (Atkinson, 1984b, 1985; 1989b; 1990; 1991a; #1 Atkinson et al., 1990a; #2 1990b; #3 Wayne, 1990; #4 Greene und Atkinson, 1992). Alle Angaben beziehen sich auf eine Temperatur von  $298 \pm 2$  K bei 1013 mbar.

### 2.2.3 Abbau von Kohlenwasserstoffen in Reinluftgebieten

Aufgrund der flächenhaften Emissionen und der langen Lebensdauer sind Methan und Kohlenmonoxid überall in der Troposphäre nachzuweisen. Das Mischungsverhältnis von Methan ist mit 1,7 ppm drei bis vier Größenordnungen höher als das von allen anderen Kohlenwasserstoffen. Abgesehen von einer geringfügigen Differenz zwischen Nord- und Südhemisphäre von 0,11 ppm ist die Konzentration räumlich nahezu konstant, wobei sich auch saisonale Schwankungen in den Emissions- und Abbauraten nur geringfügig auswirken (Steele et al., 1987).

Kohlenmonoxid ist ein bedeutendes Zwischenprodukt beim Abbau von Kohlenwasserstoffen, wird aber auch in erheblicher Menge aus anthropogenen und biogenen Quellen in die Troposphäre freigesetzt (Tab. 2.7). Kohlenmonoxid wird durch Hydroxylradikale schneller abgebaut als Methan, dadurch sind die globalen Konzentrationen deutlich niedriger und weniger gleich verteilt. Mit einer Hintergrundkonzentration von 30-60 ppbV in mittleren Breiten auf der Südhemisphäre und 100-200 ppbV in mittleren Breiten auf der Nordhemisphäre zählt es dennoch zu den bedeutendsten Spurengasen (Fraser et al., 1986). Nach Khalil und Rasmussen (1988) steigen die globalen CO-Konzentrationen zudem jährlich um 0,8-1,4%.

| Quellen              | Emissionsraten<br>CO in Tg/Jahr |
|----------------------|---------------------------------|
| Technische Quellen   | 383                             |
| Biomassenverbrennung | 730                             |
| Biogene Quellen:     |                                 |
| Kontinente           | 165                             |
| Ozeane               | 165                             |
| Gesamt               | 1440                            |

Tab. 2.7: Geschätzte globale Emissionsraten von Kohlenmonoxid (Müller, 1992).

In maritimen Reinluftgebieten, fern von anthropogenen Quellen, kommen reaktive Kohlenwasserstoffe nur in vernachlässigbar geringen Konzentrationen vor. Demzufolge sind hier Methan und Kohlenmonoxid die überwiegenden Reaktionspartner für Hydroxylradikale. Aufgrund der höheren Reaktivität reagieren etwa 75% der OH-Radikale mit CO, der Rest mit Methan (Crutzen und Zimmermann, 1991). Kohlenmonoxid wird dabei gemäß Reaktion R2.11 zu Kohlendioxid oxidiert, wobei es zur Bildung eines HO<sub>2</sub>-Radikals kommt. Im folgenden können dann zwei verschiedene Reaktionsketten durchlaufen werden.

a)



Die Reaktionsfolge (a) führt zur Bildung von troposphärischem Ozon und Kohlendioxid. Die primären Reaktanden OH und NO werden hierbei recycled und können somit in der Rolle eines Katalysators gesehen werden (Crutzen, 1973). In Konkurrenz hierzu besteht auch die Möglichkeit der Reaktion eines HO<sub>2</sub>-Radikals mit Ozon nach R2.13.

b)



Dabei wird OH ebenfalls zurückgewonnen. Im Gegensatz zur Reaktion mit NO kommt es hierbei jedoch zu einem Nettoverlust von troposphärischem Ozon. Welche der beiden Reaktionsketten vorwiegend abläuft, ist durch das Verhältnis von Stickstoffmonoxid zu Ozon bestimmt. Die Ozonzerstörung ist bedeutender bei einem Verhältnis  $[NO]/[O_3] < 2 \cdot 10^{-4}$  (Crutzen und Zimmermann, 1991), bei höheren NO-Konzentrationen erfolgt eine Nettobil- dung von Ozon. Hieraus ergeben sich sehr niedrige Grenzwerte für NO (unter 10pptv), un- terhalb derer es zur Ozonzerstörung kommt. Über die Reaktionsfolge R2.14 und R2.15 werden Stickoxide allerdings während der Tageszeit schnell zu Salpetersäure und während der Nacht über R2.9 und R2.10a zum Anhydrid der Säure oxidiert. Durch trockene Deposi- tion und Ausregnung (R2.16) werden sie in dieser Form dann aus der Troposphäre entfernt, weswegen die Grenzkonzentrationen abseits von anthropogenen Quellen im Normalfall un- terschritten werden (Kley et al., 1981; Davis et al., 1987; Drummond et al., 1988).



Auch bei der photochemischen Oxidation von Methan muß, abhängig von der Betrachtung NO-armer oder -reicher Gebiete, zwischen zwei alternativen Reaktionswegen unterschieden werden (Abb. 2.2).

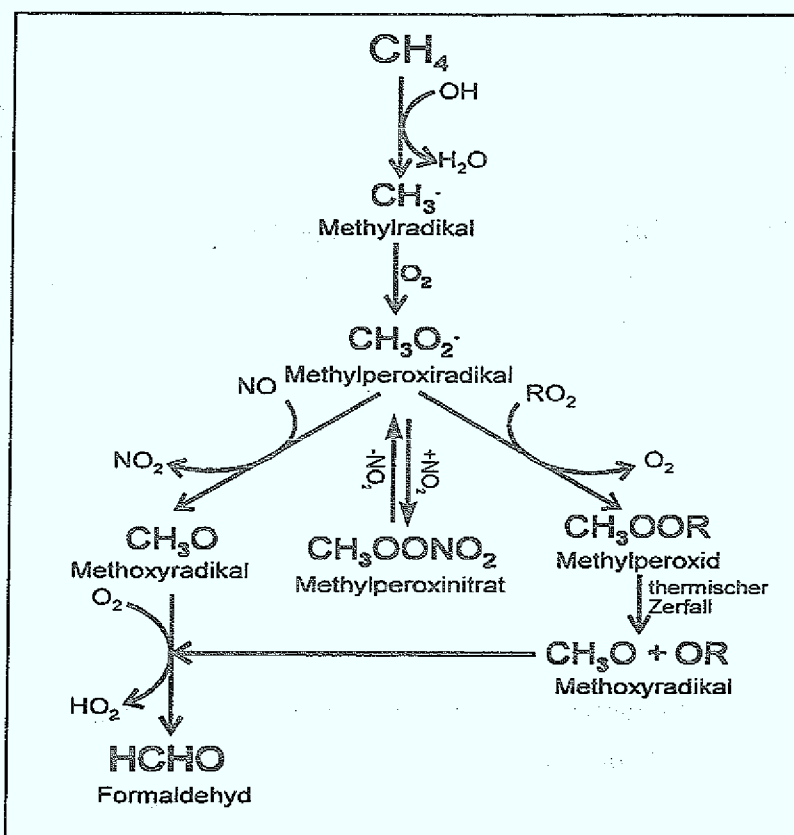


Abb. 2.2: Abbauwege von Methan initiiert durch das Hydroxylradikal.

Im ersten Reaktionsschritt zwischen Methan und OH kommt es zur Abstraktion eines Wasserstoffatoms, wobei Wasser und intermediär ein Methylradikal gebildet werden. Alkylradikale, wie das Methylradikal, verbinden sich mit Luftsauerstoff unmittelbar zu Alkylperoxiradikalen ( $\text{RO}_2$ -Radikalen) (Atkinson, 1990), deren einfachste Form das  $\text{HO}_2$ -Radikal darstellt.

$\text{RO}_2$ -Radikale wiederum reagieren bei genügend hohen NO-Konzentrationen bevorzugt nach R2.7 mit NO. Das dabei gebildete  $\text{NO}_2$  reagiert dann entsprechend der Reaktionsfolge R2.12 und R2.3, wobei ein Ozonmolekül produziert wird. Das entstandene Methoxyradikal reagiert mit Luftsauerstoff zum stabilen Zwischenprodukt Formaldehyd unter Bildung eines  $\text{HO}_2$ -Radikals. In NO-reichen Gebieten reagiert dieses entsprechend, wobei ein OH-Radikal wiedergewonnen wird. In NO-armen Gebieten dominieren dagegen die Radikal-Radikal-Reaktionen zu thermisch instabilen Peroxiden (Abb. 2.2).  $\text{CH}_3\text{OOH}$  als Produkt aus der Reaktion eines  $\text{RO}_2$  mit einem  $\text{HO}_2$  Radikal kann sowohl thermisch zerfallen, als auch aus der Atmosphäre ausregnen. Als dritte Alternative ist in Abb. 2.2 noch die Gleichgewichtsreaktion mit  $\text{NO}_2$  aufgeführt. Wegen der thermischen Instabilität von Peroxinitraten

liegt das Gleichgewicht jedoch stark auf der Seite der Edukte, weshalb die Reaktion nur in Ausnahmefällen Relevanz besitzt (Atkinson und Lloyd, 1984a).

#### 2.2.4 Abbau von Kohlenwasserstoffen in belasteter Luft

Reaktive Kohlenwasserstoffe werden weitgehend bereits im regionalen Umfeld einer Quelle photochemisch abgebaut. Aufgrund der häufigen Koemission von Kohlenwasserstoffen mit großen Mengen Stickoxiden sind im Umfeld von Ballungszentren immer genügend NO Moleküle verfügbar, so daß im Gegensatz zu Reinluftgebieten die NO<sub>x</sub><sup>2</sup>-verbundenen Reaktionszweige dominieren.

Mit der Anzahl unterschiedlicher Verbindungen und Verbindungsklassen steigt auch die Zahl der möglichen Reaktionen und Verzweigungen. Im Gegensatz zu Methan oder CO bieten länger-kettige Kohlenwasserstoffe mehrere Angriffszentren für Photooxidantien. Deshalb sind die Reaktionsmechanismen in belasteten Luftmassen wesentlich komplexer als die in Reinluftgebieten. Die Anzahl möglicher Produkte erhöht sich mit steigender Kettenlänge erheblich. Trotzdem weisen die Reaktionsabläufe gewisse Grundmuster und wiederkehrende Zwischenstufen auf, wie in Abb 2.3 an einem Beispiel für den Abbau eines Alkans gezeigt wird.

Wie beim Methan wird auch hier der oxidative Abbau durch die radikalische Abstraktion eines H-Atoms eingeleitet (R2.17). Die Position im Molekül, an der ein radikalischer Angriff erfolgt, wird dabei beeinflusst durch die Bindungsenergie der C-H Bindung und der Stabilität des resultierenden Alkylradikals. Allgemein kann man sagen, daß die Geschwindigkeit der H-Abstraktion von primären über sekundäre zu tertiären Kohlenstoffatomen einer Substanz zunimmt ( $k(\text{H}_3\text{C}\cdot) < k(-\text{CH}_2\cdot) < k(-\text{CH}\cdot)$ ; (Atkinson, 1987a)).



Die jeweils gebildeten primären, sekundären und tertiären Alkylradikale reagieren unmittelbar mit dem Luftsauerstoff zu Alkylperoxiradikalen (R2.18). Diese können sowohl mit NO als auch mit NO<sub>2</sub> weiterreagieren. Allerdings unterliegen die in einer Gleichgewichtsreaktion gebildeten Peroxinitrate einem raschen thermischen Zerfall.

<sup>2</sup>Unter NO<sub>x</sub> versteht man die Summe der beiden Stickoxide NO (Stickstoffmonoxid) und NO<sub>2</sub> (Stickstoffdioxid)

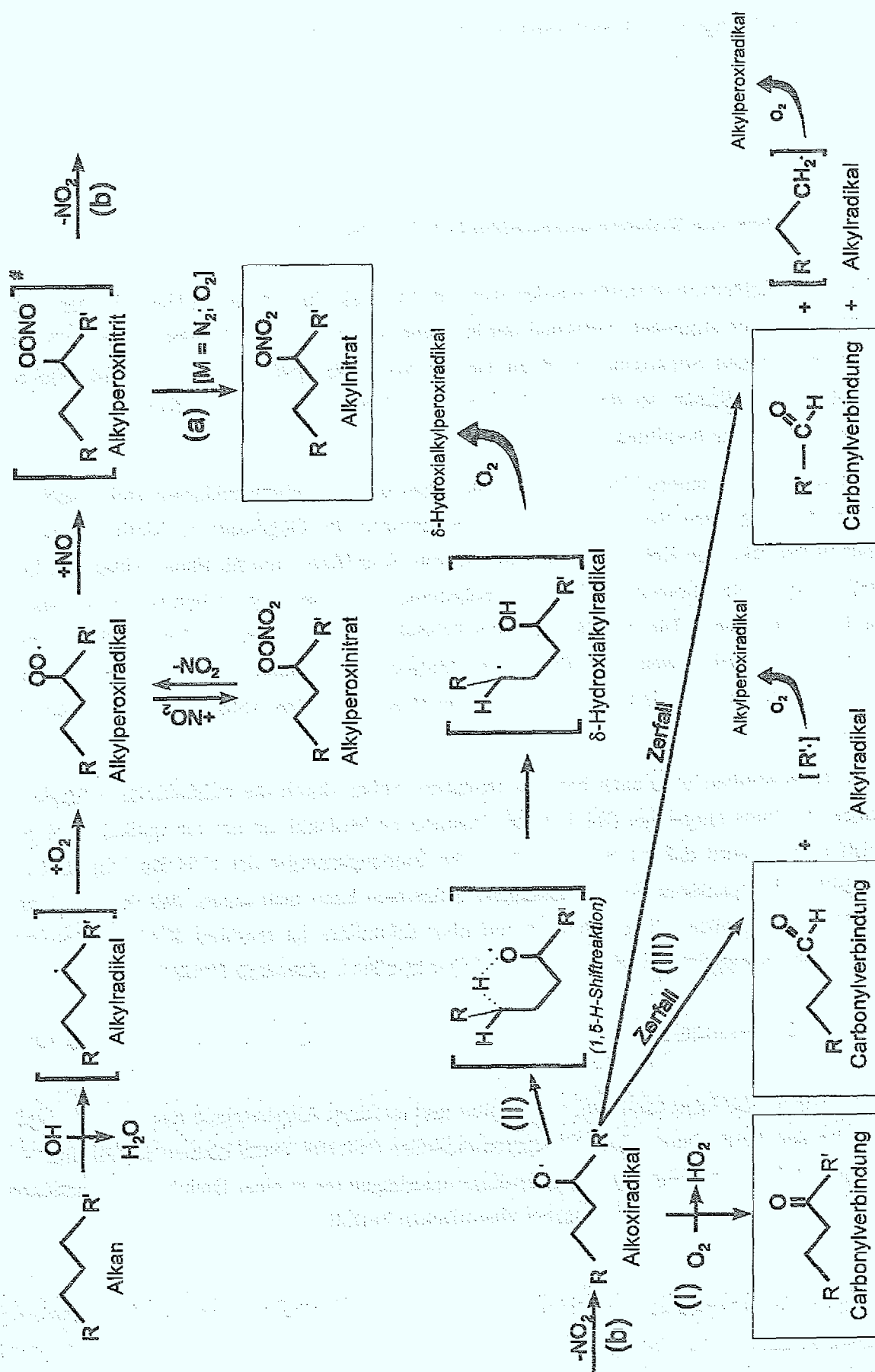
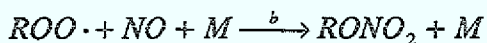
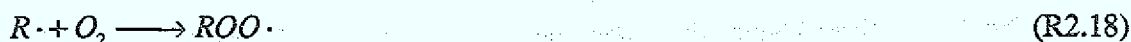


Abb. 2.3: OH-initiiertes, oxidatives Abbau von höheren Alkanen in der Atmosphäre.

Deshalb ist die Reaktion mit NO (R2.19) die einzig signifikante Senke für Peroxiradikale (Atkinson und Lloyd, 1984a)



Die Reaktionsgeschwindigkeiten von Methyl- und Ethylperoxiradikalen mit Stickstoffmonoxid konnten als vergleichbar mit der Reaktionsgeschwindigkeit von  $HO_2$  mit NO bestimmt werden ( $k_{2,7} = (8,3 \pm 1,7) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K; Atkinson und Lloyd, 1984a; 1990). Neuere Ergebnisse von Peeters *et al.* (1992) zeigen allerdings deutliche Abweichungen bei den höheren, homologen i-Propylperoxiradikalen ( $k_{NO} = (5,0 \pm 1,2) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 290 K) und t-Butylperoxiradikalen ( $k_{NO} = (4,0 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 290 K), wodurch die bisherige Annahme einer allgemeingültigen Reaktionsgeschwindigkeit von organischen  $RO_2$ -Radikalen mit NO ( $k_{NO} = (7,6 \pm 1,1) \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  bei 298 K, Atkinson, 1990) in Frage gestellt werden muß. Vielmehr scheint es eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von sterischen Faktoren und Elektronegativität der Substituenten am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom zu geben (Peeters *et al.*, 1992).

Nach Atkinson *et al.* (1982) zerfallen die meisten der in der Reaktion mit NO intermediär gebildeten Alkylperoxinitrite in ein Alkoxiradikal und  $NO_2$  (R2.19a). Der kleinere Anteil stabilisiert sich durch Stoß mit einem Luftmolekül ( $M = N_2$  oder  $O_2$ ) und Umlagerung zum Alkylnitrat (R2.19b). Dabei ist das Verzweungsverhältnis  $K_{ab}$  der beiden Reaktionswege definiert als:

$$K_{ab} = \frac{k_b}{k_a + k_b} \quad (2.1)$$

Labormessungen haben gezeigt, daß  $K_{ab}$  abhängig von der C-Kettenlänge, vom Substitutionsgrad des jeweiligen Alkylperoxiradikals und von der Temperatur ist (Atkinson *et al.*, 1983; 1987b; Atkinson und Lloyd, 1984a; Carter und Atkinson, 1989). Allgemein gilt dabei:

- Mit wenigen Ausnahmen ist  $K_{ab}$  bei gleicher C-Kettenlänge für sekundäre Alkylperoxiradikale am größten.
- Für primäre und sekundäre Alkylperoxiradikale nehmen die Werte für  $K_{ab}$  mit steigender C-Kettenlänge zu. Die Werte schwanken zwischen nahezu Null für Methylperoxiradikale bis etwa 0,3 für  $C_8$ -Alkylperoxiradikale.

- Die Verzweigungsverhältnisse nehmen allgemein mit steigender Temperatur und sinkendem Druck ab.

Die Bildung von Alkylnitrat entzieht dem photochemischen System sowohl  $\text{NO}_x$  als auch Radikale. Durch Photolyse können diese dann an anderer Stelle wieder freigesetzt werden. Alkylnitrate fungieren deshalb auch als Puffersubstanz. Ein anderer bedeutender Abbauweg für Alkylnitrate in der Atmosphäre ist die Reaktion mit einem OH-Radikal, wobei es zur Abstraktion eines weiteren Wasserstoffatoms kommt (Roberts, 1990).

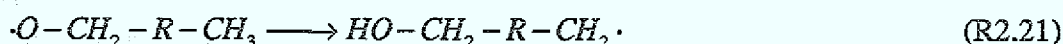
Für die in R2.19a gebildeten Alkoxiradikale gibt es mehrere Alternativen zur Weiterreaktion:

#### I. Reaktion mit Luftsauerstoff.



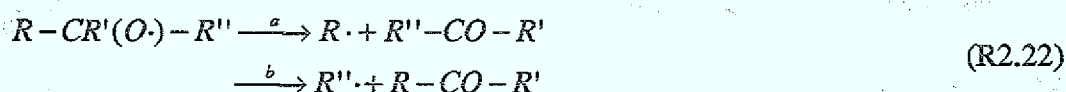
Wenn ein Alkoxiradikal ein  $\alpha$ -ständiges Wasserstoffatom besitzt, kann es mit atmosphärischem Sauerstoff unter Bildung eines  $\text{HO}_2$ -Radikals und einer Carbonylverbindung weiterreagieren.

#### II. Isomerisierung.



Bei längerkettigen Alkoxiradikalen kann unter Ausbildung eines zyklischen Übergangszustandes ein H-Atom intramolekular abstrahiert werden. Diese Reaktion läuft bevorzugt ab, wenn dabei ein Sechsring gebildet werden kann (1,5-H-Shift; Abb 2.3 II). Deutlich langsamer verläuft dagegen die entsprechende 1,4-H-Shiftreaktion.

#### III. Monomolekularer Zerfall in ein Alkylradikal und eine Carbonylverbindung.



Handelt es sich um ein tertiäres Alkoxiradikal, ist der Zerfall, falls eine Isomerisierung nicht möglich ist, die einzige Weiterreaktion. Im Falle von  $\text{R}'=\text{H}$  würde allerdings die Reaktion mit Sauerstoff R2.20 bevorzugt ablaufen. Der Anteil der Zerfallsreaktion wird dann wesentlich durch die Stabilität der abspaltbaren Alkylradikale  $\text{R}\cdot$  und  $\text{R}''\cdot$  bestimmt (Atkinson, 1990).

Wenn die Möglichkeit einer 1,5-H-Shiftreaktion besteht, so wird dieser Reaktionsweg gegenüber allen anderen bevorzugt. Im Übrigen läuft die Reaktion mit Sauerstoff meistens bevorzugt vor der Zerfallsreaktion ab.

Spätestens bei den Alkoxiradikalreaktionen wird die umfangreiche Produktpalette des atmosphärischen Kohlenwasserstoffabbaus deutlich. Aus dem Primärabbau von Kohlenwasserstoffen entstehen überwiegend Carbonylverbindungen und Alkylradikale, welche in Folgereaktionen wiederum  $\text{RO}_2$ -Radikale bilden und so ebenfalls zur Ozonproduktion beitragen. Durch Betrachtung der lokalen Ozon- und Alkylnitratproduktion am Schauinsland konnte abgeschätzt werden, daß pro abgebautem Kohlenwasserstoff im Mittel 3-4  $\text{RO}_2$ -Radikale ( $\text{HO}_2$ - und Alkylperoxiradikale) gebildet werden (Flocke, 1992).

Im Vergleich zu den Alkylradikalen sind aliphatische Aldehyde und Ketone stabile Zwischenprodukte, deren weiterführender Abbau auf verschiedenen Wegen erfolgen kann. Im Gegensatz zu den unpolaren Kohlenwasserstoffen muß hierbei, abhängig von der Polarität, auch die nasse und trockene Deposition als bedeutender Verlustprozeß mit einkalkuliert werden. Wichtige Abbaureaktionen von Carbonylverbindungen sind Photolyse und Reaktion mit OH-Radikalen, wobei der Reaktionsmechanismus insbesondere für höhere Homologe nicht vollständig bekannt ist. Abbildung 2.4 zeigt eine Übersicht über die möglichen Abbauewege von Acetaldehyd, welche zum Teil auch auf dessen höhere Homologe übertragbar sind.

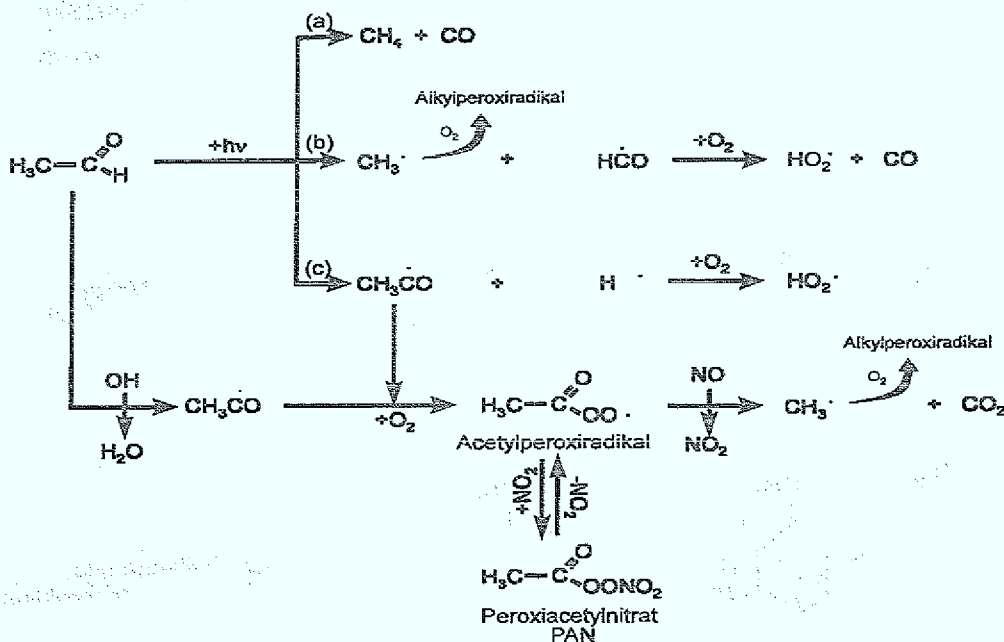


Abb. 2.4: Abbaureaktionen von Acetaldehyd in der Atmosphäre und die Bildung von Peroxiacetylnitrat (PAN) als bedeutendes Zwischenprodukt.

Von den in Abb. 2.4 dargestellten Photolysewegen sind nach Produktstudien von *Atkinson und Lloyd (1984a)* und *Atkinson et al. (1989a)* nur die Wege (a) und (b) von Bedeutung. Aldehyde reagieren außerdem mit OH, wobei es zur Abstraktion des H-Atoms an der Carbonylgruppe kommt. Das intermediär entstehende Acylradikal reagiert mit atmosphärischem Sauerstoff zu einem Peroxiacylradikal, welches wiederum in einer Gleichgewichtsreaktion mit  $\text{NO}_2$  weiterreagieren kann. Im Vergleich zu den Alkylperoxinitraten sind Peroxiacylnitrate thermisch wesentlich stabiler. In größerer Höhe können sie deswegen auch über längere Distanzen transportiert werden. Wie die Nitrate wirken sie somit als eine Reservoirspezies für  $\text{NO}_x$ , durch deren Transport Stickoxide auch in Reinluftgebiete gelangen können. In Konkurrenz zur Gleichgewichtsreaktion mit  $\text{NO}_2$  führt die Reaktion mit NO zum Zerfall in Kohlenmonoxid und einem Alkylradikal, welches wiederum mit Luftsauerstoff weiterreagiert (*Atkinson und Lloyd, 1984a*).

Mit ungesättigten Verbindungen wie Alkenen, Alkinen und Aromaten reagieren Hydroxylradikale, neben der ebenfalls möglichen H-Abstraktion, bevorzugt durch eine radikalische Addition an eine Doppelbindung. Ebenso wie Alkane werden auch Aromate hauptsächlich OH-initiiert abgebaut. Existieren Seitenketten am aromatischen Kern, so bestehen grundsätzlich zwei Angriffsmechanismen für ein OH-Radikal (Abb. 2.5).

Reaktionsweg (a) in Abb. 2.5 entspricht der Abstraktionsreaktion bei Alkanen. Das OH-Radikal reagiert dabei mit einem Wasserstoffatom einer Seitenkette, wonach wieder eine Alkylperoxispezies entsteht. Da innerhalb dieser Reaktionsfolge zunächst die Seitenkette unter Erhaltung des aromatischen Rings oxidiert wird, spricht man hier von einer ringerhaltenden Reaktion. Als Produkte entstehen nach der Reaktion mit NO vorwiegend aromatische Aldehyde und Nitrate (*Atkinson et al., 1989c; Atkinson et al. 1991*).

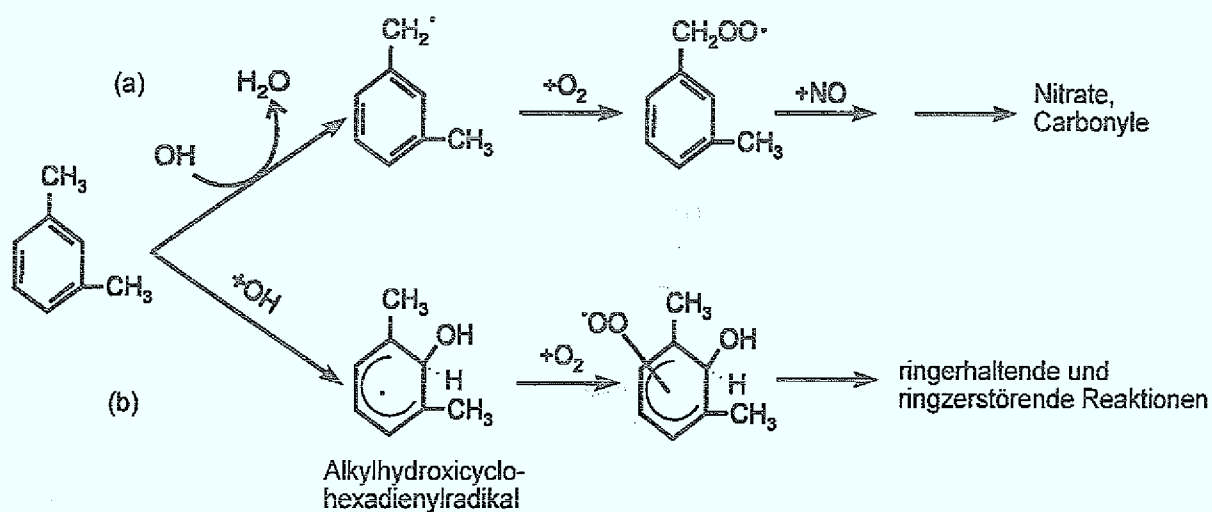


Abb 2.5: Initialreaktionen beim photochemischen Abbau von Aromaten durch Hydroxylradikale.

Reaktionsweg (b) beschreibt die Addition von OH-Radikalen am aromatischen Ring, wobei ein Hydroxiarylradikal gebildet wird. Die folgende Reaktion mit Luftsauerstoff kann nun durch Abstraktion des H-Atoms an der Hydroxylgruppe oder durch Bildung eines Peroxiradikals erfolgen. Im ersten Fall würde ein Phenolderivat entstehen, wobei ebenfalls das aromatische System erhalten bliebe. Dem Peroxiradikal bieten sich dagegen verschiedene intramolekulare Reaktionsmöglichkeiten, welche letztendlich zum Zerfall des aromatischen Rings führen. Die wichtigsten Produkte sind hierbei  $\alpha$ -Dicarbonyl, Nitroverbindungen, Glyoxale, Formaldehyd und Maleinsäureanhydride. Produktstudien ergeben, daß beim OH-initiierten Aromatenabbau die ringzerstörenden Reaktionen dominieren und nur etwa 10-30% über ringerhaltende Reaktionen ablaufen (Shepson *et al.*, 1984; Bandow *et al.*, 1985a; Bandow und Washida, 1985b; Bandow und Washida, 1985c; Tuazon *et al.*, 1986; Gery *et al.*, 1987; Becker, 1994).

Anders als bei den Alkanen und Aromaten kann bei Olefinen nicht von einem ausschließlich durch Hydroxylradikale initiierten Abbau ausgegangen werden. Auch während des Tages stellt die Ozonolyse eine nicht mehr zu vernachlässigende Konkurrenzreaktion dar. Im Vergleich zur H-Abstraktion ist die Aktivierungsenergie bei der radikalischen Addition an eine isolierte Doppelbindung geringer (Atkinson, 1990). Aus diesem Grunde reagieren Olefine bedeutend schneller mit OH,  $O_3$  und  $NO_3$  als Alkane. Noch schneller verläuft die Addition an konjugierten Doppelbindungen (Isopren), während bei mesomeren Systemen (Aromate) die Aktivierungsenergie wieder ansteigt (vgl. Tab. 2.6).

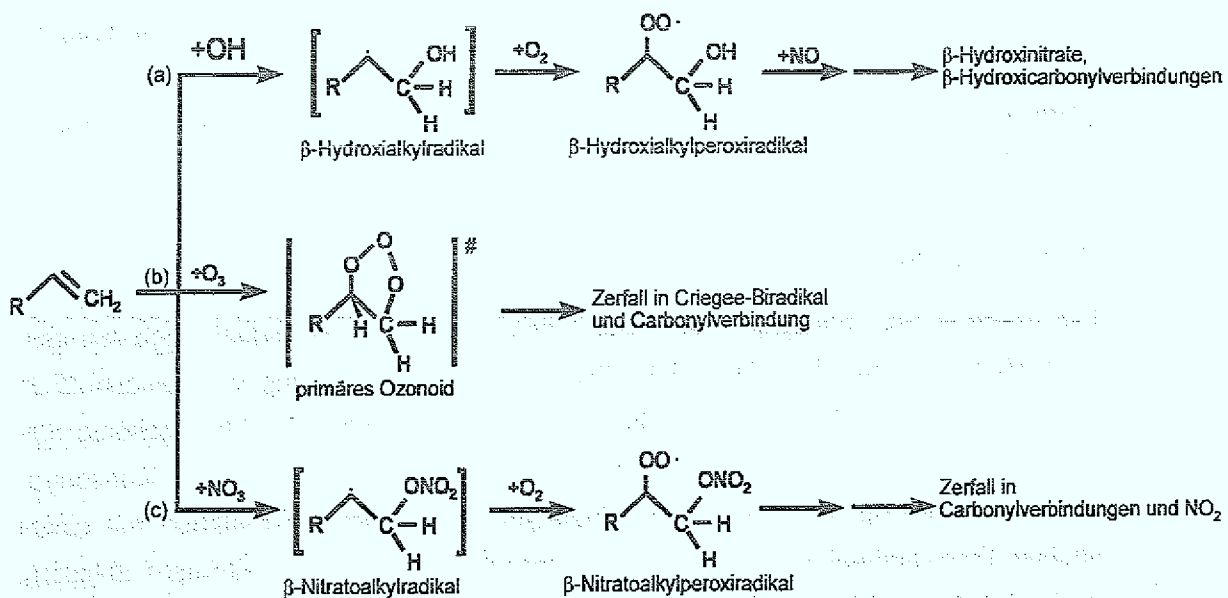


Abb. 2.6: Reaktion von Olefinen mit troposphärischen Oxidantien.

In Abb. 2.6 ist eine Übersicht über die Initialreaktionen der wichtigsten troposphärischen Oxidantien am Beispiel eines Alkens mit endständiger Doppelbindung dargestellt:

a) Reaktion mit OH:

Die Addition eines Radikals an eine unsymmetrisch substituierte Doppelbindung führt in bevorzugter Weise zur Ausbildung des stabilsten Alkylradikals, wobei die Stabilität in der Reihenfolge primär<sekundär<tertiär ansteigt. Nach der Anlagerung von Sauerstoff verlaufen die Folgereaktionen vergleichbar zum Alkanabbau, wobei hier OH-substituierte Produkte entstehen (Abb 2.3).

Alternativ zur Addition an die Doppelbindung ist auch bei Olefinen die Abstraktion eines H-Atoms denkbar. Aufgrund der wesentlich schneller verlaufenden Additionsreaktion kommt diesem Reaktionszweig nur bei länger-kettigen Molekülen Bedeutung zu.

(Atkinson, 1985; Atkinson, 1990; Tuazon und Atkinson, 1990; Becker et al., 1991)

b) Reaktion mit Ozon:

In der Gasphase addiert sich ein Ozonmolekül als Biradikal an eine Doppelbindung, wobei es intermediär zur Ausbildung eines Ozonoidmoleküls kommt. Dieses zerfällt wieder in ein Criegee Biradikal und eine Carbonylverbindung, wobei im Falle einer unsymmetrisch substituierten Doppelbindung vier verschiedene Zerfallsprodukte entstehen können. Die Criegee-Biradikale können sich durch Stoß mit einem Inertmolekül zum Teil stabilisieren. Der größere Anteil zerfällt aber unmittelbar in ein komplexes Produktgemisch.

(Atkinson und Carter, 1984b; Atkinson, 1990; Horie und Moortgat, 1991; Paulson et al., 1992)

c) Reaktion mit NO<sub>3</sub>:

Die Addition eines Nitratradikals an die Alken-Doppelbindung verläuft nach den gleichen Mechanismen wie beim OH-Radikal. Nach der Anlagerung von Sauerstoff an das Nitratoalkylradikal weichen die Folgereaktionen vom Reaktionsschema der Tagesreaktionen ab. Da nachts kein NO<sub>2</sub> photolysiert wird, sind die NO-Konzentrationen sehr niedrig. Unter diesen Bedingungen kann daher die Reaktion mit einem anderen Peroxiradikal, wie bereits beim Methanabbau beschrieben, alternativ ablaufen. Aufgrund der niedrigeren nächtlichen Temperaturen kann auch der Gleichgewichtsreaktion mit NO<sub>2</sub> eine größere Bedeutung zukommen.

(Barnes et al., 1990; Hjorth et al., 1990; Wayne et al., 1990; Atkinson, 1990)

Als letzte Substanzklasse wären noch die Alkine zu erwähnen. In ihrer Reaktivität sind sie mit den entsprechenden Alkanen vergleichbar, weswegen hier ebenfalls der OH-initiierte Abbau überwiegt. Ähnlich wie bei Olefinen findet dabei bevorzugt eine radikalische Addition von OH an die Dreifachbindung statt (Atkinson, 1990). In Abb 2.7 ist der oxidative Abbau am Beispiel des Acetylens dargestellt.

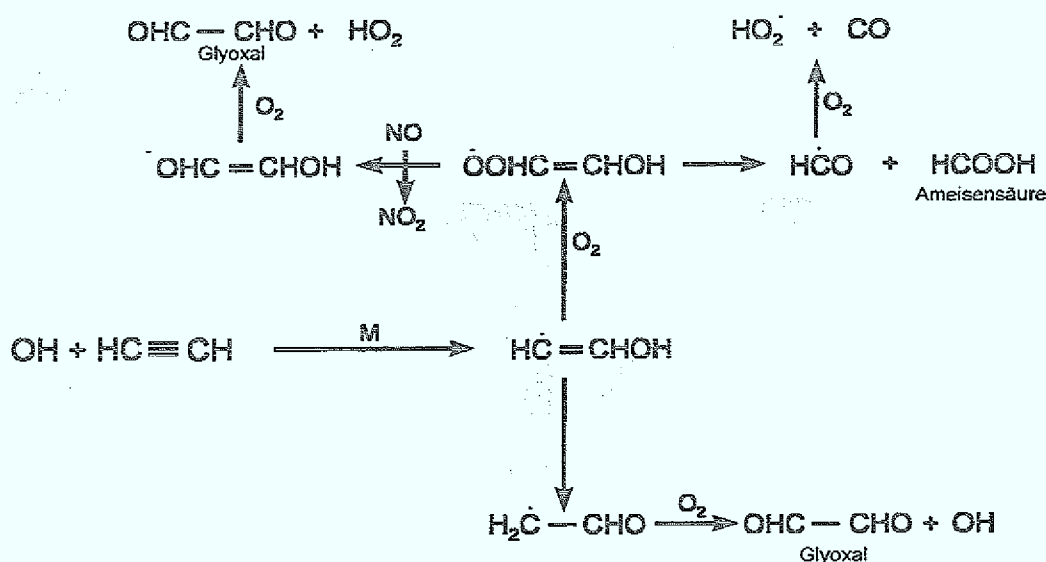


Abb. 2.7: Photochemischer Abbau von Acetylen durch Hydroxylradikale.

Zusammenfassend kann man sagen, daß der Abbau über OH-Radikale die bedeutendste Senke für anthropogene Kohlenwasserstoffe darstellt. Biogene Kohlenwasserstoffe (Terpene) werden auch durch Ozon relativ schnell abgebaut (Atkinson und Carter, 1984b; Atkinson et al., 1990a). Der Abbau über Nitratreidradikale (Nachtchemie) ist im wesentlichen nur für Olefine bedeutend. In Regionen mit genügend hohen Stickoxidkonzentrationen ergibt sich auch hierrüber eine bedeutende Senke für biogene Kohlenwasserstoffe (Noxon et al., 1980; Noxon, 1983; Platt et al., 1980, 1981, 1984; Mihelcic et al., 1993; Penkett et al., 1993).

### 2.2.5 Die Bedeutung der Kohlenwasserstoffe für die Bildung des troposphärischen Ozons

Beim Abbau von Kohlenwasserstoffen (VOC) und Kohlenmonoxid (CO) werden  $\text{HO}_2$ - und Alkylperoxiradikale gebildet (Abb 2.8). Diese reagieren mit Stickstoffmonoxid (NO) zu OH (R2.7) oder Alkoxiradikalen (R2.19a), bei deren Folgereaktionen sich wiederum neue Alkylperoxiradikale bilden können. Die Photolyse des gleichzeitig gebildeten  $\text{NO}_2$  liefert dann die zur Produktion von Ozon notwendigen Sauerstoffatome (R2.12), wobei das verbrauchte NO zurückgewonnen wird. Vereinfacht kann man somit die Kohlenwasserstoffe als Brennstoff und die Stickoxide als Katalysator für die Ozonproduktion bezeichnen.

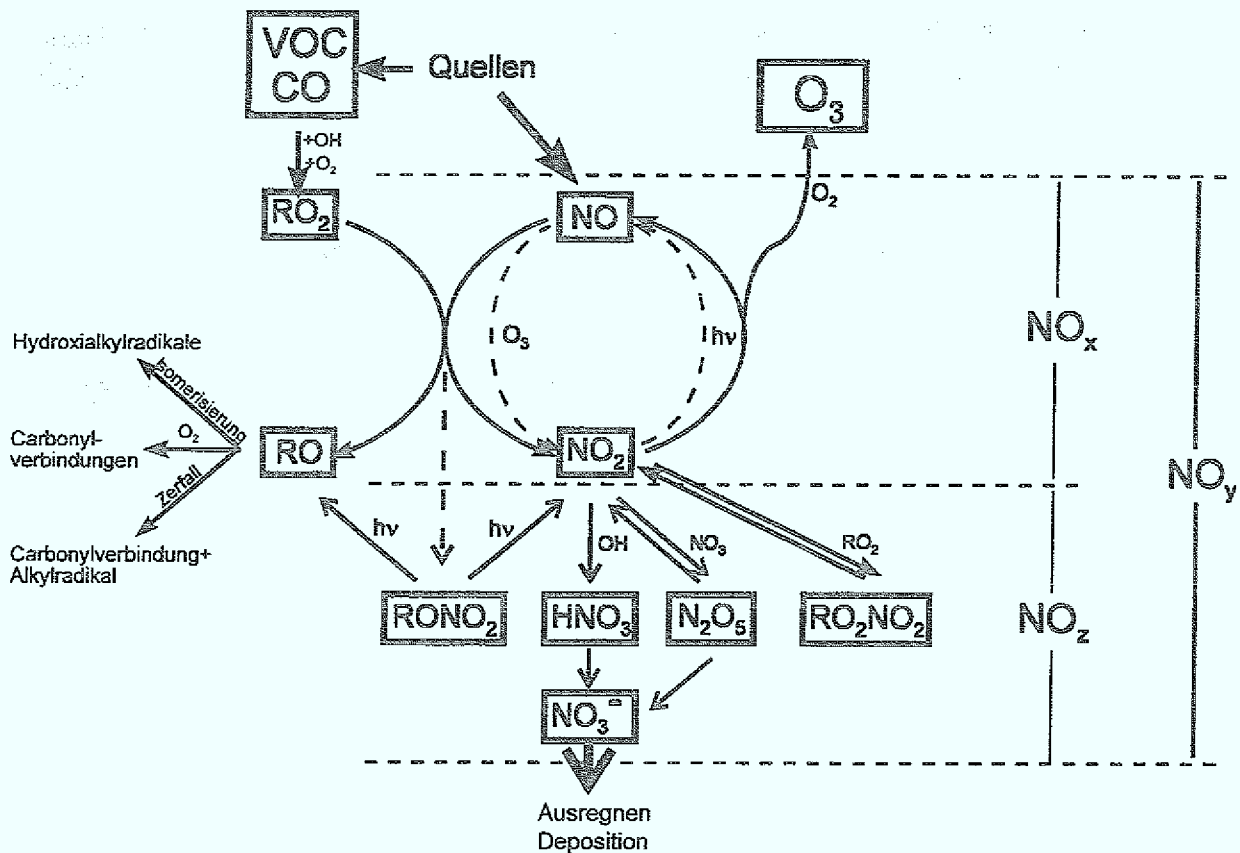


Abb. 2.8: Einfluß von Kohlenwasserstoffen auf den Stickstoffkreislauf<sup>3</sup> bezüglich der Bildung von troposphärischem Ozon.

Die aus der photochemischen Oxidation der Kohlenwasserstoffe entstehende Ozonmenge hängt entscheidend von der Verfügbarkeit von  $NO_x$  ab (Chameides und Walker, 1973; Crutzen 1973). In industrialisierten Regionen ist die  $NO$ -Konzentration immer genügend hoch, weshalb die Ozonproduktionsrate hier durch die Oxidationsrate der Kohlenwasserstoffe limitiert ist. In diesem Fall bestimmt die Konzentration des  $OH$ -Radikals nicht nur die Oxidation der Kohlenwasserstoffe, sondern hat indirekt auch einen großen Einfluß auf die Ozonbilanz. Die starke Vernetzung des photochemischen Systems wird deutlich, wenn man bedenkt, daß die primäre Quelle für Hydroxylradikale zum überwiegenden Teil die Photolyse von Ozon selbst ist (R2.1-2.3).

Stickoxide wiederum sind nicht nur an der Bildung von Ozon, sondern auch an seiner Zerstörung beteiligt. Dabei muß man zwischen reversiblen Prozessen, die nur eine zeitweilige Umwandlung von  $O_3$  verursachen (z.B. R2.14; R2.12), und irreversiblen Prozessen, die zur

<sup>3</sup>Unter  $NO_y$  versteht man die Summe aller Stickstoffverbindungen mit einer Oxidationsstufe  $\geq +1$ .  $NO_z$  ist definiert als Differenz zwischen  $NO_y$  und  $NO_x$ .

tatsächlichen Zerstörung von  $O_3$  führen (z. B. R2.14; R2.15), unterscheiden. Die Effizienz von  $NO_x$  als Katalysator für die Ozonbildung hängt davon ab, wie schnell der ozonbildende Kreislauf zwischen  $NO$  und  $NO_2$  abläuft (Abb. 2.8), d. h. wieviele  $RO_2$ -Radikale aus der Oxidation von  $VOC$  und  $CO$  zur Verfügung stehen und wie schnell das "aktive"  $NO_x$  in für die Ozonbildung nicht mehr aktive Spezies (als  $NO_x$  zusammengefaßt) umgewandelt wird. Für die Wirkung des Katalysators  $NO_x$  auf die Ozonbilanz ergibt sich somit eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Luftmasse, wie z.B. der Verfügbarkeit reaktiver Kohlenwasserstoffe, den Konzentrationen von  $O_3$  und  $NO_x$ , aber auch von den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen, insbesondere dem UV-Strahlungsfluß.

... (faint text) ...

### 3. Experiment

#### 3.1 Meßverfahren

Für die Analytik von Kohlenwasserstoffen in Luftproben hat sich die Gaschromatographie allgemein durchgesetzt. Aufgrund ihrer hohen Empfindlichkeit gegenüber den meisten organischen Verbindungen werden insbesondere Flammenionisationsdetektoren (FID) für den Substanznachweis verwendet. Durch Kombination mit einem Elektroneneinfangdetektor (ECD) ist auch die Detektion von halogenierten und nitrierten Verbindungen möglich. Die hohe Selektivität des ECD bezüglich halogener Verbindungen ist zudem hilfreich bei der Signalidentifizierung.

Der qualitative Nachweis eines Kohlenwasserstoffes durch diese Detektoren ist allerdings nur über die Retentionszeit möglich, welche zuvor mit Hilfe einer Referenzsubstanz bestimmt werden muß. Bei der Erfassung höherer Kohlenwasserstoffe, die eine größere Anzahl von Isomeren besitzen, wie z. B. Terpene, wird deshalb vermehrt die Kombination von Gaschromatographen und Massenspektrometern (GC-MS) eingesetzt. Die Verbindung gaschromatographischer Trennverfahren mit einem analytischen Verfahren, welches Aussagen über die Struktur der nachgewiesenen Stoffe erlaubt, bringt erhebliche Erleichterungen für die Substanzidentifizierung und beim Auffinden verdeckter Trennprobleme.

#### 3.2 Experimenteller Aufbau der Meßapparatur für C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe

Das vom ICG2 betriebene Gerät basiert auf einer Entwicklung von *Rudolph et al.* (1986;1990). Die Grundlage stellt dabei ein kommerzieller Siemens Sichromat 2 Laborgaschromatograph dar, welcher für den automatisierten Meßbetrieb mit einer eigenentwickelten Anreicherungsmethode ausgerüstet wurde (*Pilwat und Rudolph, 1990*).

Das Gerät und die Methodik sind bereits ausführlich beschrieben (*Geiß und Volz-Thomas, 1993*), so daß hier nur kurz darauf eingegangen wird.

### 3.2.1 Kryogene Probenanreicherung und -injektion

Abgesehen von Methan sind die Konzentrationen organischer Spurengase in der Troposphäre zu niedrig, um mit einem FID Detektor direkt nachgewiesen werden zu können. Um höhere Konzentrationen in möglichst kleinen Probevolumina zu erhalten, können Kohlenwasserstoffe kryogen aufkonzentriert werden. Bei der Probennahme wird die Luft dafür mit einem Anreicherungsfluß von 50ml/min durch ein mit flüssigem Stickstoff (77K) gekühltes, U-förmig gebogenes 1/8" Edelstahlrohr gesogen. Zur Vergrößerung der Oberfläche ist dieses auf einer Länge von 10-12cm mit Glasperlen gefüllt.

Die gesamte Probenahme erfolgt im Unterdruck, damit weder Sauerstoff noch Stickstoff in der Schleife auskondensieren. Gewährleistet wird dieses durch ein evakuiertes Referenzvolumen (10 l), in welches die Probenluft nach Passieren der Schleife gesaugt wird. Eine Kontrolle der angereicherten Probemenge ist somit sehr einfach über den Druck innerhalb des Referenzvolumens möglich. Weil die gesamte Probenahme unterhalb von 220mbar erfolgt, kondensieren nur einige nicht-organische Spurengase, wie Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Ozon, in der Anreicherungsschleife aus. Um das aggressive Ozon neben Spuren von einkondensiertem Sauerstoff aus der angereicherten Probe zu entfernen, wird die gekühlte Schleife nochmals über mehrere Minuten evakuiert (<20 mbar).

Für die Injektion muß der als Kühlmedium dienende flüssige Stickstoff entfernt werden. Die Anreicherungsschleife befindet sich dafür innerhalb einer Glocke, aus welcher, durch Schließen eines Entlüftungsventiles, der flüssige Stickstoff aufgrund der Eigenverdampfung verdrängt werden kann. Danach wird die Probenschleife elektrisch auf 130 °C geheizt und auf diese Temperatur geregelt. Bei etwa 50W Heizleistung werden für die Aufheizphase weniger als 90 Sekunden benötigt.

Die gasförmige Probe kann nun mit dem Trägergas aus der Schleife ausgetrieben und auf die Trennsäule injiziert werden. Das nach dem Injektionsvorgang zurückbleibende Wasser wird durch Ausheizen, bei gleichzeitigem Spülen mit Stickstoff, entfernt und die Schleife so für eine neue Probe konditioniert.

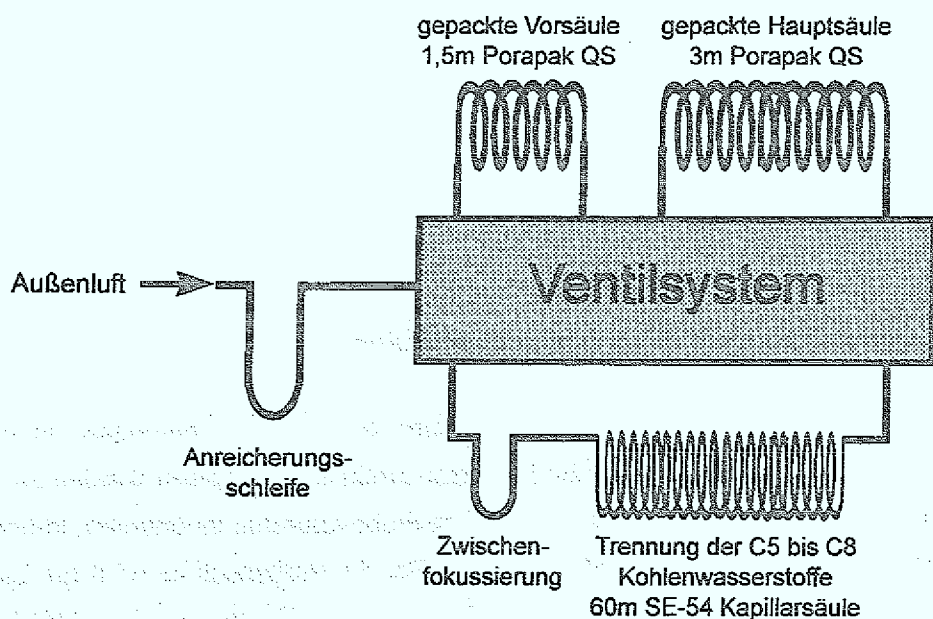


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des automatisierten GC-Systems

(Rudolph et al., 1990).

### 3.2.2 Chromatographische Trennung und Detektion

Bei der kryogenen Anreicherung wird neben den Kohlenwasserstoffen eine größere Menge Wasser mit angereichert. Insbesondere für die Chromatographie auf Kapillarsäulen ist Wasser problematisch, weil bei Temperaturen unter  $0^{\circ}\text{C}$  die Gefahr besteht, daß die Säulen aufgrund des kleinen Querschnitts zufrieren. Desweiteren erfolgt durch die große Wassermenge eine zeitweilige Überbelegung der Säulenkapazität, während der sich die Trenneigenschaften merklich verschlechtern.

Um das Wasser abzutrennen, wird deswegen die Probe auf eine gepackte Vorsäule injiziert. Die leichteren Kohlenwasserstoffe ( $\text{C}_2 - \text{C}_4$ ) passieren zusammen mit dem Wasser die Vorsäule und werden auf einer nachgeschalteten gepackten Hauptsäule weiter chromatographiert. Nachdem alle  $\leq \text{C}_4$  Verbindungen die Vorsäule passiert haben, werden die nachfolgenden restlichen Probestandteile ( $\geq \text{C}_5$ ) rückgespült und in einer Zwischenfokussierung bei  $77\text{K}$  erneut gesammelt. Hierbei handelt es sich um eine zweite Metallschleife (1/16" Edelstahlrohr), welche ebenso wie die Anreicherungsschleife gekühlt und geheizt werden kann. Nach der chromatographischen Trennung der leichten Kohlenwasserstoffe auf gepackten Säulen wird die Fraktion der höhermolekularen Verbindungen aus der Zwischenfokussierung auf eine Kapillarsäule injiziert. Der gesamte Meßzyklus inklusive Kapillarsäulentrennung und nachfolgender Ausheizphase dauert 180 Minuten für eine Probe. Innerhalb dieser Zeit wird bereits eine weitere Luftprobe angereichert, welche nach Einstellung der Anfangsparameter erneut aufgegeben wird.

Chromatographieparameter (siehe auch Abb. 3.1):

Gepackte Säulen (Trennung der C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> Kohlenwasserstoffe):

|                     |                                                                                                            |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Vorsäule:           | 1/8" Edelstahlrohr, 1m Länge, stationäre Phase<br>Porapak QS 100/120 mesh                                  |
| Hauptsäule:         | 1/8" Edelstahlrohr, 3m Länge, stationäre Phase<br>Porapak QS 100/120 mesh                                  |
| Trärgas:            | nachgereinigter Stickstoff 5.0; 28 ml/min                                                                  |
| Rückspülung:        | nachgereinigtes Helium 5.0; 7-8 ml/min                                                                     |
| Temperaturprogramm: | 15 Minuten 0°C<br>1. Rampe 2 °C/min auf 20°C<br>2. Rampe 5 °C/min auf 120°C<br>3. Rampe 2 °C/min auf 165°C |

Kapillarsäule (Trennung der C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe):

Permabond SE-54 Kapillarsäule, 60m Länge,  
Innendurchmesser 0,33 mm, fused silica  
Filmdicke 1 µm

|                     |                                                                                  |
|---------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| Trärgas:            | nachgereinigtes Helium 5.0; 5ml/min                                              |
| Temperaturprogramm: | 20 Minuten 0 °C<br>1. Rampe 0,5 °C/min auf 20 °C<br>2. Rampe 6 °C/min auf 200 °C |

Detektoren: Flammenionisations- (FID) und  
Elektroneneinfangdetektor (ECD);  
zeitweise auch Photoionisationsdetektor (PID).

Ventilsystem: Auf 90°C thermostatisierter Ventilraum  
5 Edelstahl Mehrwegeventile (Valco)  
6 2/2 Wege Magnetventile (Nupro)

Die Nachreinigung der Trärgase Stickstoff und Helium erfolgt über eine auf -50°C gekühlte Patrone, welche mit Molekularsieb (Porengröße von 0,5 und 1,0 nm) gefüllt ist.

### 3.2.3 Datenaufzeichnung und -auswertung

Die Aufzeichnung der Detektorsignale erfolgt mittels eines Chromatographie-Interfaces (PE-Nelson 970). Dieses Interface verfügt über zwei ADC-Kanäle mit je 20 Bit Auflösung sowie zeitsteuerbare Relais. Die Aufzeichnungsfrequenz der Detektorsignale beträgt 1 Hz. Nach Beendigung einer Analyse wird das Chromatogramm zusammen mit allen für die Analyse wichtigen Zeitdaten auf einem Personalcomputer gespeichert.

Eine mit der von PE-Nelson bezogenen Steuer- und Integrationssoftware für das Interface prinzipiell mögliche On-Line-Auswertung der Chromatogramme erwies sich als zu ungenau, so daß eine Rohdatenaufzeichnung notwendig ist. Aufgrund des in Reinflutchromatogrammen häufig sehr geringen Signal zu Rauschverhältnisses wurden die Rohchromatogramme vor der Auswertung einer zusätzlichen Spline Interpolation und Tiefpaßfilterung durch Fourier-Transformation unterzogen. Bei den so aufgearbeiteten Chromatogrammen gelang mit befriedigendem Ergebnis dann eine automatische Auswertung durch die Integrationssoftware.

## 3.3 Experimenteller Aufbau der Meßapparatur für C<sub>5</sub> bis C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe

Ab September 1992 wurde neben dem Siemens-Gerät ein neues, speziell für zeitlich hochaufgelöste Messungen von Kohlenwasserstoffen mit einer Kettenlänge  $\geq C_5$  konzipiertes, gaschromatographisches System eingesetzt (Airmotec HC1010; Airmotec AG; Illnau, Schweiz). Es handelt sich dabei um einen Kapillargaschromatographen, welcher sich aufgrund seiner kompakten Maße besonders für den mobilen Einsatz eignet. Desweiteren zeichnet sich das Gerät durch eine kurze Meßzyklendauer von 30 Minuten aus, in welcher Probenanreicherung, Injektion und chromatographische Trennung automatisch erfolgen. Für die Meßkampagne standen zwei baugleiche Geräte zur Verfügung, von denen eines im mobilen Meßlabor und das andere auf der Meßstation installiert wurden.

Die Probennahme findet beim HC1010 auf festen Adsorptionsmitteln bei Raumtemperatur statt. Dafür werden die Adsorbentien Carbotrap und Carbosieve S III verwendet, welche im Verhältnis 3:1 nacheinander in Glasröhrchen (100 µl Volumen) gepackt sind. Sechs dieser Adsorptionsröhrchen sind innerhalb des HC1010 auf einer drehbaren Trommel angeordnet. Durch einfache Drehung der Trommel kann jedes der Röhrchen wahlweise in eine Probenanreicherungs-, Desorptions- oder Spülposition gebracht werden.

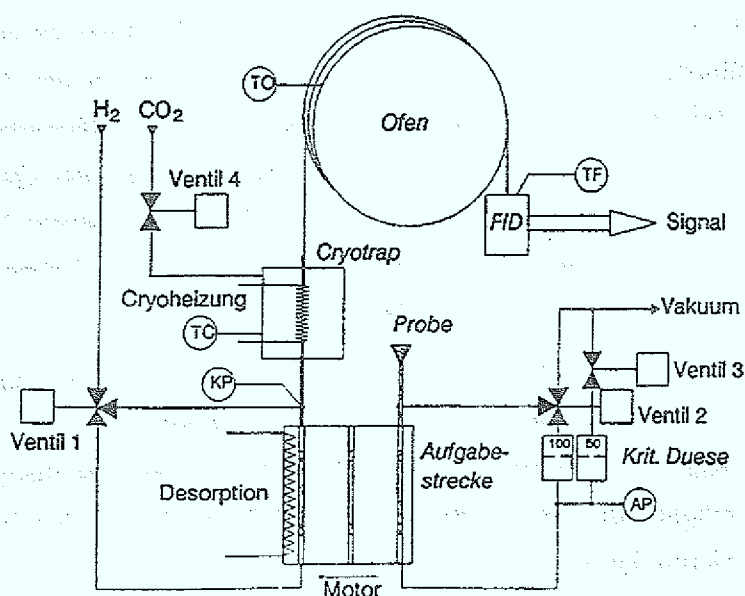


Abb. 3.2: Flußschema des Airmotec HC1010 (Airmotec, 1993)

Beim Probenanreicherungsverfahren wird Außenluft durch die Adsorptionsröhrchen und zwei nachgeschaltete Düsen mit einer Membranpumpe angesaugt. Aufgrund des Druckabfalls über den Düsen werden diese im kritischen Bereich betrieben, so daß der Anreicherungsfluß nur vom Düsenvordruck abhängig ist. Zur Bestimmung der angereicherten Probenmenge wird der Düsenvordruck mit Hilfe der Steuerungssoftware kontinuierlich erfaßt und über die Anreicherungszeit integriert (Abb 3.2). Bei den verwendeten Geräten lagen die Anreicherungsflüsse zwischen 90 und 100ml/min, womit sich bei 30 Minuten Anreicherungszeit ein Probevolumen von ca. 3000ml ergibt.

Die Kombination der beiden Adsorbentien Carbotrap und Carbosieve ist geeignet für die Anreicherung von Kohlenwasserstoffen mit einer Kohlenstoffzahl von  $C_4$  bis  $C_{10}$  (Supelco, 1986). Carbotrap besteht aus besonders reinem, graphitiertem Ruß. Carbosieve S III gehört zur Gruppe der Kohlenstoff-Molekularsieve und hat im Vergleich zu Carbotrap ein größeres Retentionsvolumen für leichte Kohlenwasserstoffe. In den Adsorptionsröhrchen wird eine kleinere Menge Carbosieve S III der Carbotrapphase nachgeschaltet, um ein Durchbrechen leichter Kohlenwasserstoffe während des Anreicherungsverganges zu verhindern. Aufgrund der geringen Polarität der beiden Materialien wird Wasser von ihnen kaum adsorbiert, so daß die chromatographische Trennung auf Kapillarsäulen hiervon nicht beeinflusst wird.

Für die Desorption werden die Adsorberröhrchen drei Minuten lang auf etwa 350°C geheizt. Wegen der relativ langen Desorptionszeit werden die Kohlenwasserstoffe dabei auf einer mit Carbopack gefüllten Kapillare (0,5 mm ID) zwischenfokussiert (siehe Abb 3.2 Cryo-Trap). Carbopack besitzt vergleichbare Eigenschaften wie Carbotrap (Figge *et al.*, 1987). Zum Fokussieren wird die Kapillare auf -20 bis -60°C gekühlt. Als Kühlmedium wird

CO<sub>2</sub> in Druckgasflaschen verwendet, welches über eine Düse auf die Kapillare expandiert wird. Bei maximaler Kühlung (-60 °C) der Zwischenfokussierung erlaubt das Airmotec-Gerät die quantitative Erfassung von C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen. C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffe können unter diesen Bedingungen ebenfalls nachgewiesen werden. Eine sichere Quantifizierung ist hierbei allerdings nicht mehr gewährleistet. Die für einen quantitativen Nachweis der Butane notwendige Kühlleistung erfordert allerdings einen hohen CO<sub>2</sub>-Verbrauch, welcher über längere Zeiträume bei Feldmessungen nicht tragbar ist.

Aufgrund ihrer geringen Wärmekapazität kann die Zwischenfokussierung innerhalb von einer Sekunde auf 350 °C aufgeheizt werden. Daraus ergibt sich ein sehr schmales Aufgabenprofil der Probe auf die Kapillarsäule, wodurch eine effiziente Nutzung der theoretischen Trennleistung der Säule möglich ist. Deshalb kann die Trennung auf kurzen Kapillarsäulen erfolgen, woraus sich wiederum kurze Chromatographierzeiten ergeben. Über einen speziell entwickelten Flammenionisationsdetektor (FID) mit sehr geringem Totvolumen erfolgt schließlich der Nachweis der getrennten Kohlenwasserstoffe.

Chromatographieparameter (Trennung C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe):

|                     |                                                                                   |
|---------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| Kapillarsäule:      | 9m lange DB5 Kapillarsäule, Innendurchmesser<br>0,25mm, Filmdicke 1 µm            |
| Trärgas:            | nachgereinigter Wasserstoff 5.0; 2ml/min                                          |
| Temperaturprogramm: | 70 Sekunden 40 °C<br>Rampe 20 °C/min auf 140 °C<br>Chromatogrammdauer 8,5 Minuten |

Die Steuerung des HC1010 erfolgt über einen Personalcomputer. Die mitgelieferte Steuerungssoftware übernimmt die Übermittlung der eingegebenen Chromatographieparameter an den Gaschromatographen. Eine Temperatur- und Zeitprogrammsteuerung ist über frei programmierbare Algorithmen möglich. Die Detektorsignale werden unmittelbar über eine serielle Schnittstelle mit einer Abtastrate von 50 Hz an den Computer geleitet und dort gespeichert. Für die Chromatogrammauswertung bietet die Airmotec-Software ebenfalls die Möglichkeiten der On-Line-Integration während des automatischen Betriebs. Im Sinne der Datensicherheit wurden aber auch hier zunächst die Rohdaten aufgezeichnet und später ausgewertet. Dabei ergaben sich Probleme mit der ersten Version der Integrationssoftware<sup>1</sup>, weswegen auf die Software der Firma PE Nelson Analytical zurückgegriffen wurde. Die Airmotec Dateien für die einzelnen Chromatogramme wurden dafür mit eigenen Programmen in das Nelsonformat konvertiert. Aufgrund des sehr guten Signal/Rausch-Verhältnisses bei den Chromatogrammen konnte die weitere Auswertung dann ohne zusätzliche Nachbearbeitung erfolgen.

<sup>1</sup> Inzwischen wurde eine verbesserte Version des gesamten Softwarepakets angeboten.

### 3.4 Signalidentifizierung

In der Gaschromatographie erfolgt der qualitative Nachweis einer Substanz durch ihre Retentionszeit. Luftproben, insbesondere in der Nähe von Quellen, enthalten ein komplexes Gemisch verschiedenster Kohlenwasserstoffe in unterschiedlichen Konzentrationen. Entsprechend hoch ist auch die Zahl der resultierenden Signale im Chromatogramm, wobei einige Kohlenwasserstoffe nicht ausreichend gut getrennt werden, um sie einzelnen Signalen zuordnen zu können.

Erfolgt die Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen auf Säulen mit relativ unpolaren Phasen, so korrelieren die Retentionszeiten homologer Verbindungen mit deren Siedepunkten. Mit Hilfe bekannter Kohlenwasserstoffe kann somit eine Elutionsfolge bestimmt werden, welche bei isothermer Chromatographie die Berechnung der Retentionszeiten nicht identifizierter Verbindungen ermöglicht. Bei Verwendung eines Temperaturprogramms ist eine Berechnung der Retentionszeiten häufig zu ungenau für die exakte Signalzuordnung in Luftchromatogrammen. Die Retentionszeiten der gemessenen Kohlenwasserstoffe wurden deshalb alle durch direkte Signalidentifizierung auf allen eingesetzten gaschromatographischen Systemen bestimmt.

Hierfür wurden Gasmische aus einzelnen Kohlenwasserstoffen in synthetischer Luft angereichert. Die notwendige Verdünnung der Komponenten erfolgte dabei über ein Mischsystem, dessen Aufbau bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben wurde (Schmitz, 1993). Es ermöglicht, sehr kleine, definierte Gasvolumina von Kohlenwasserstoffen mit synthetischer Luft in Druckbehältern zu mischen. Die Gasmischung erfolgt dabei in einem regelbaren Ofen, so daß auch bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe eingebracht werden können.

Tabelle 3.1 zeigt eine Übersicht der so bestimmten Retentionszeiten im Vergleich zu den Siedetemperaturen der Kohlenwasserstoffe. In Abb 3.3 und 3.4 ist jeweils ein Beispielchromatogramm für die Kohlenwasserstoffe  $C_2$  bis  $C_4$  (gepackte Säule) und  $\geq C_5$  (Kapillarsäule; Siemens Gerät) dargestellt. Abb. 3.5 zeigt exemplarisch ein Chromatogramm  $C_5$  bis  $C_8$  für die beiden Airmotec-Systeme.

| Kohlenwasserstoff               | Retentionszeit<br>( $t_r$ [min])<br>(Siemens Gerät) | Retentionszeit<br>( $t_r$ [min])<br>(Airmotec System) | Siedepunkt<br>[°C]<br>(bei Normaldruck) |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ethen                           | 24,5                                                |                                                       | -103,9                                  |
| Ethin (Acetylen)                | 26,1                                                |                                                       | -83,6                                   |
| Ethan                           | 28,4                                                |                                                       | -88,5                                   |
| Propen                          | 42,1                                                |                                                       | -47,7                                   |
| Propan                          | 43,1                                                |                                                       | -44,5                                   |
| Acetaldehyd                     | 48,7                                                |                                                       | 20,2                                    |
| Methylpropan (i-Butan)          | 53,0                                                | 0,99                                                  | -10,2                                   |
| 1-Buten (+isomere Butene)       | 54,1                                                | 0,99                                                  | -6,1                                    |
| n-Butan                         | 55,7                                                | 0,99                                                  | -0,5                                    |
| Methylbutan (i-Pentan)          | 6,2                                                 | 1,25                                                  | 28,0                                    |
| n-Pentan                        | 7,6                                                 | 1,38                                                  | 36,2                                    |
| Isopren (2-Methyl-1,3-butadien) | 8,4                                                 | 1,46                                                  | 34,3                                    |
| 2,3-Dimethylbutan               | 13,7                                                | 1,97                                                  | 58,1                                    |
| 2-Methylpentan (i-Hexan)        | 14,6                                                | 1,97                                                  | 60,2                                    |
| 3-Methylpentan                  | 16,8                                                | 2,13                                                  | 63,2                                    |
| 1-Hexen                         | 18,6                                                | 2,22                                                  | 63,4                                    |
| n-Hexan                         | 20,3                                                | 2,32                                                  | 68,8                                    |
| 2,4-Dimethylpentan              | 27,1                                                | 2,65                                                  | 80                                      |
| Cyclohexan                      | 35,1                                                | 3,04                                                  | 80,8                                    |
| Benzol                          | 35,1                                                | 3,04                                                  | 80,2                                    |
| 2-Methylhexan                   | 38,4                                                | 3,04                                                  | 90,0                                    |
| 3-Methylhexan                   | 41,0                                                | 3,17                                                  | 91,8                                    |
| 2,2,4-Trimethylpentan (i-Octan) | 49,5                                                | 3,31                                                  | 99,3                                    |
| n-Heptan                        | 44,2                                                | 3,43                                                  | 98,3                                    |
| Methylcyclohexan                |                                                     | 3,71                                                  | 101                                     |
| Toluol                          |                                                     | 4,16                                                  | 110,8                                   |
| n-Octan                         |                                                     | 4,45                                                  | 125,8                                   |
| Ethylbenzol                     |                                                     | 5,13                                                  | 136,1                                   |
| m-Xylol                         |                                                     | 5,21                                                  | 139                                     |
| p-Xylol                         |                                                     | 5,21                                                  | 138,4                                   |
| o-Xylol                         |                                                     | 5,47                                                  | 143,6                                   |

Tab. 3.1: Retentionszeiten gemessener Kohlenwasserstoffe auf beiden gaschromatographischen Systemen (Betriebsbedingungen siehe Text). Unterhalb der doppelten Linie beginnt beim Siemens-Gerät die Trennung auf der Kapillarsäule.

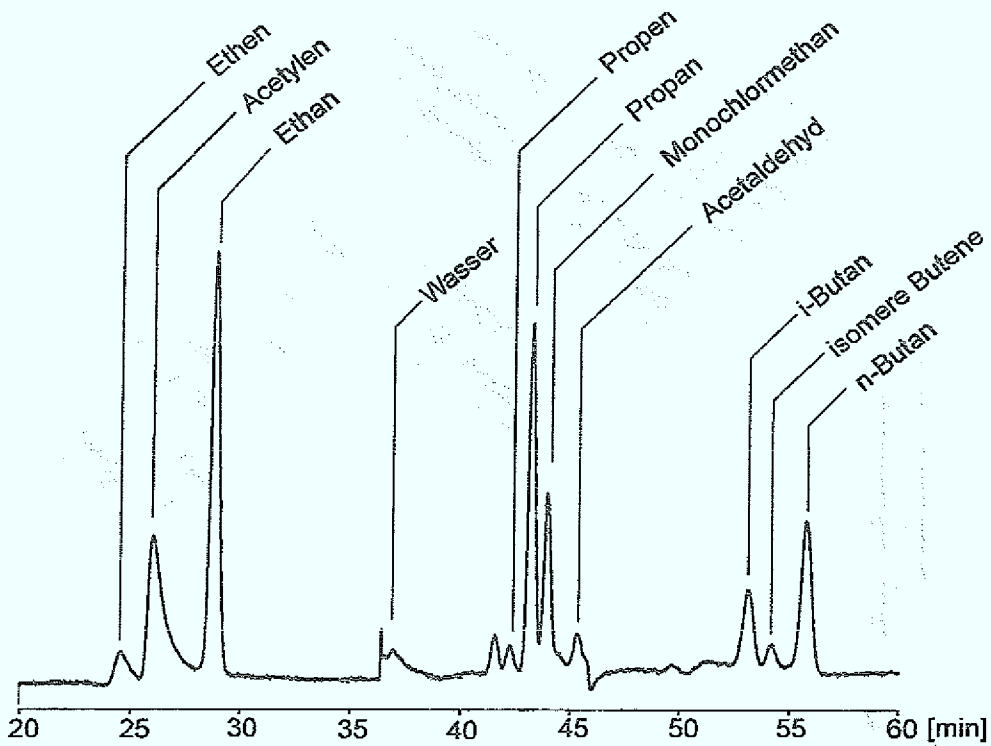


Abb. 3.3: FID-Chromatogramm der gepackten Säule (Siemens-Gerät) aufgezeichnet am Schauinsland.

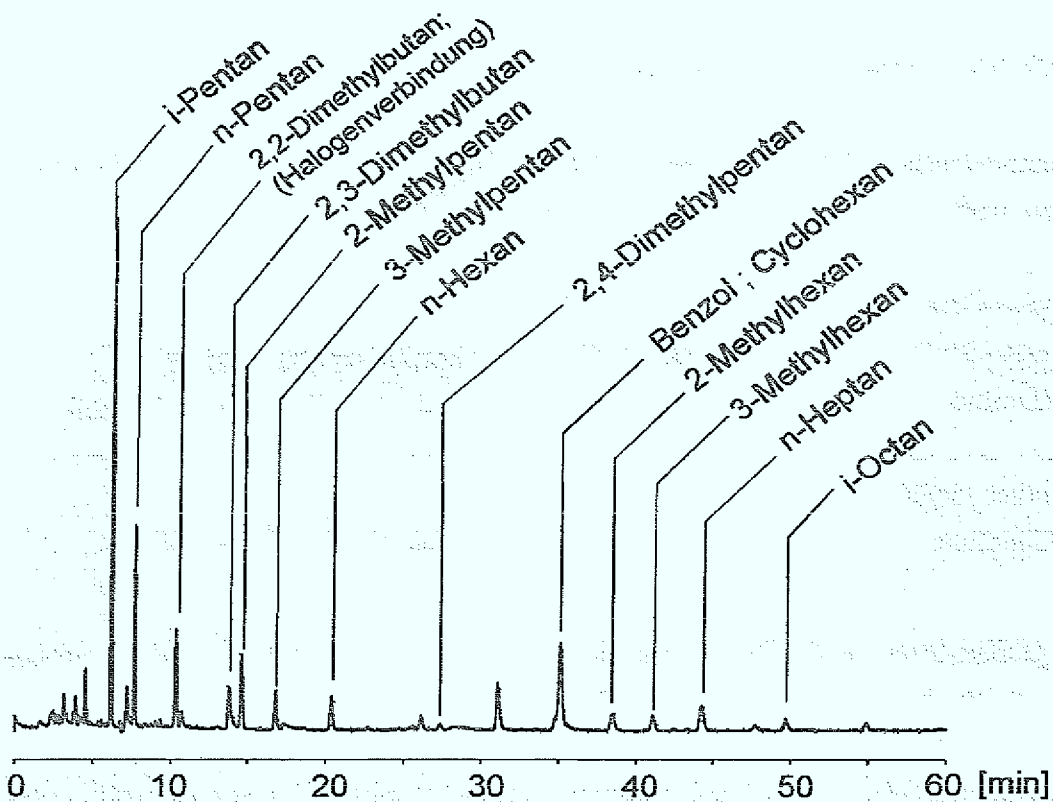


Abb. 3.4: FID-Chromatogramm der Kapillarsäule (Siemens-Gerät) aufgezeichnet am Schauinsland. Die überlagernde Substanz beim 2,2-Dimethylbutan wurde nicht näher bestimmt.

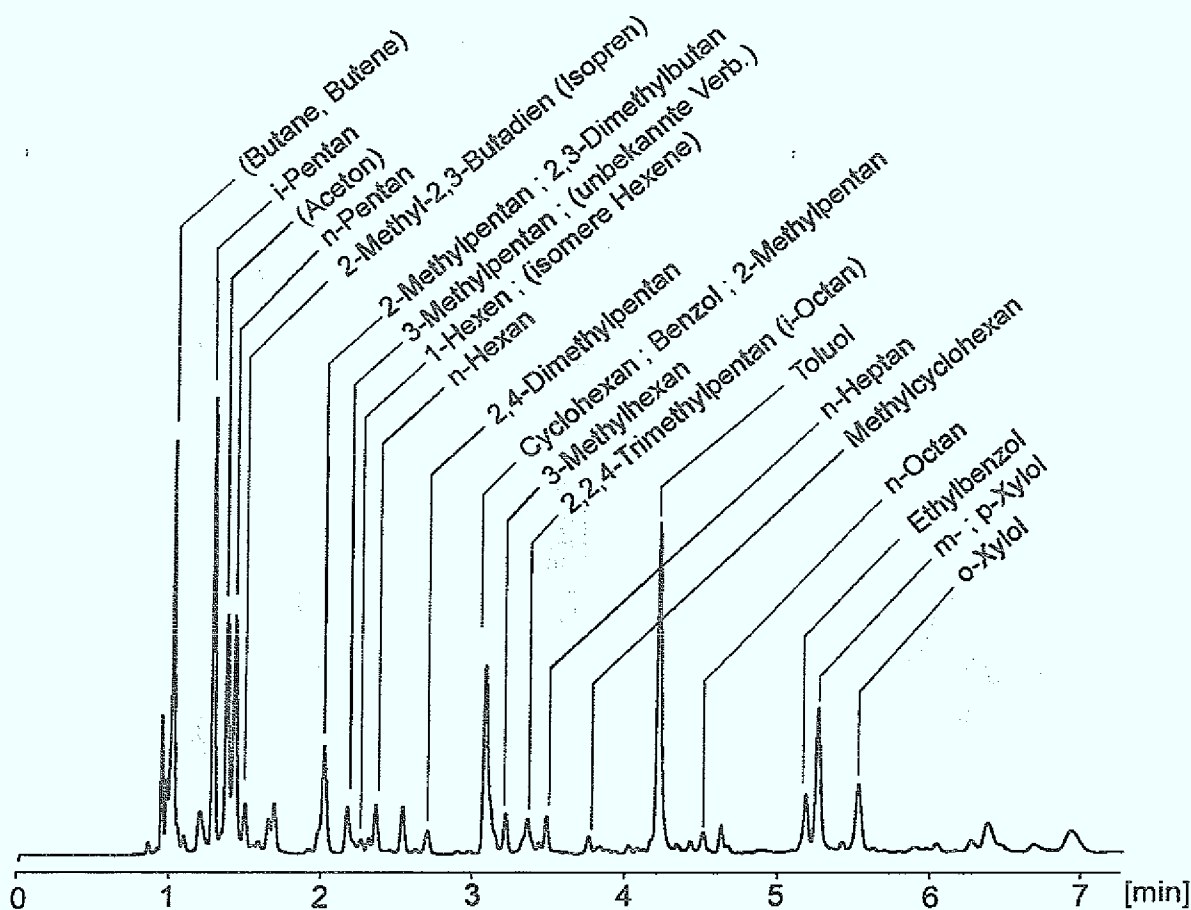


Abb. 3.5: FID-Chromatogramm Airmotec2 aufgezeichnet in Freiburg-Kappel.

Im automatischen Meßbetrieb ergaben sich geringfügige Abweichungen der Retentionszeiten, wofür folgende Bereiche angegeben werden können:

Siemens-Gerät:

gepackte Säule: etwa  $\pm 2\%$  von der jeweiligen Retentionszeit.

Kapillarsäule: weniger als  $\pm 1\%$  von der jeweiligen Retentionszeit.

Airmotec-Gerät:

Kapillarsäule: etwa  $\pm 1\%$  von der jeweiligen Retentionszeit.

Die größere Streuung der Retentionszeiten bei den gepackten Säulen ist auf die größere Halbwertsbreite der Signale zurückzuführen.

In Tabelle 3.1 wurde verschiedenen Substanzen dieselbe Retentionszeit zugeordnet. In diesen Fällen folgen die Detektorsignale oder Peaks für die jeweiligen Kohlenwasserstoffe in-

nerhalb des Chromatogramms so dicht aufeinander, daß eine separate Integration nicht möglich ist.

Im Rahmen der Substanzidentifizierungen konnten beim Sichromat Trennprobleme zwischen folgenden Verbindungen festgestellt werden:

- isomere Butene (cis- und trans-2-Buten; Methylbuten; 1-Buten)
- Isopren mit einer zur Zeit noch nicht identifizierten Verbindung
- Cyclohexan und Benzol

Bei den Butenen erfolgte eine direkte Signalidentifizierung nur für 1-Buten. Im Rahmen von Interkalibrationen (siehe Kap 3.5.4) und Vergleichsmessungen mit anderen Säulen konnte gezeigt werden, daß die isomeren Butene auf der gepackten Säule nicht getrennt werden. In Luftchromatogrammen konnte beim Isoprenpeak eine deutliche Schulter festgestellt werden, weswegen keine Auswertung des Isoprens in den Chromatogrammen erfolgte. Die Überlagerung von Cyclohexan und Benzol wurde im Rahmen der Einzelsubstanzidentifizierungen festgestellt.

Bei der chromatographischen Trennung des Airmotec Gerätes ist eine Unterscheidung zwischen den einzelnen C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen nicht möglich. Bei den höheren Kohlenwasserstoffen konnten folgende Überlagerungen festgestellt werden (siehe auch Tab. 3.1):

- 2,3- Dimethylbutan und 2-Methylpentan
- 3-Methylpentan mit einer zur Zeit noch nicht identifizierten Verbindung
- Benzol mit Cyclohexan und 2-Methylhexan
- m- und p-Xylol

Abgesehen vom 3-Methylpentan wurden alle Überlagerungen im Rahmen der Einzelsubstanzidentifizierungen nachgewiesen. Beim 3-Methylpentan konnte die Überlagerung als deutliche Schulter am Signal ausgemacht werden. Die Substanz konnte bisher noch nicht anhand einer Referenzsubstanz identifiziert werden.

Einen Grenzfall stellt die Trennung des n-Octan von einer nicht identifizierten Verbindung dar. Beide Substanzen werden dabei ausreichend gut getrennt, so daß die Einzelsignale von der Integrationssoftware sicher erkannt werden. Bei sehr kleinen n-Octan Konzentrationen sind Fehler bezüglich der Integration der Einzelsignale nicht immer auszuschließen. Wegen der Überlagerung und der möglichen Unsicherheiten bei der Quantifizierung erfolgte keine Auswertung der Butane und Butene bei den Airmotec Geräten.

### 3.5 Kalibration und Quantifizierung

#### 3.5.1 Kalibration über Massenresponse der Flammenionisationsdetektoren

In einem Flammenionisationsdetektor werden Substanzen in einer Wasserstoffflamme unter Sauerstoffüberschuß verbrannt. Dabei entstehen Ionen, auf deren elektrische Leitfähigkeit das eigentliche Nachweisverfahren beruht (Sternberg *et al.*, 1962; Bruderreck *et al.*, 1964; Guichon und Guillemin, 1988). Über Elektroden im Bereich der Flamme wird ein Strom gemessen, welcher linear abhängig von der Ionenzahl ist. Die Ionenzahl wiederum ergibt sich aus der pro Zeiteinheit verbrannten Substanzmasse (3.1). Die Höhe des Detektorstromes ist damit abhängig von Volumenfluß, Konzentration und Molekulargewicht des jeweiligen Kohlenwasserstoffes durch den Detektor (3.2).

$$I_{\text{FID}} \approx \frac{dM}{dt} \quad (3.1)$$

$$\frac{dM}{dt} = \frac{dV}{dt} \cdot C \cdot MG \quad (3.2)$$

Durch das Integral über ein Detektorsignal besteht gemäß 3.3 ein Bezug zur Konzentration der detektierten Substanz.

$$\int I_{\text{FID}} dt \approx M = C \cdot V \cdot MG \quad (3.3)$$

$I_{\text{FID}}$  : Detektorstrom [A]

$M$  : Masse verbrennbarer Substanz [g]

$MG$  : Molekulargewicht [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]

$V$  : Volumen [ $\text{cm}^3$ ]

$C$  : Konzentration oder Mischungsverhältnis [ppt]

Durch Verstärker kann der Detektorstrom in eine Spannung umgewandelt werden, die dann von einem Integrator erfaßt und integriert wird. Die Beziehung zwischen Signalfäche und Konzentration ist über größere Konzentrationsbereiche linear, wodurch sich ein großer dynamischer Bereich für Flammenionisationsdetektoren ergibt. Dieser beträgt in der Regel etwa das  $10^7$ -fache der Nachweisgrenze. Um Substanzen mit einem FID quantitativ zu bestimmen, muß also zuvor in einer Kalibration die Massenresponse des Detektors bestimmt werden (3.4)

$$R = \frac{\left(\frac{F}{C}\right)}{MG} = \text{konst.} \quad (3.4)$$

F : Signalfläche [cts]

R : Massenresponsefaktor [Skt·mol·ppt<sup>-1</sup>·g<sup>-1</sup>]

Strenggenommen stellt der Massenresponsefaktor (R) nur für homologe Kohlenwasserstoffe eine Konstante dar. Entsprechend müssen gegebenenfalls für verschiedene Kohlenwasserstoffgruppen (Alkane, Alkene, Alkine, Aromate) spezifische Responsefaktoren bestimmt werden.

Seit Anfang 1992 wird ein käuflicher Standard vom National Institute for Standards and Technology (NIST; Boulder, Colorado) als Absolutstandard zur Kalibration der institutseigenen Gaschromatographen verwendet. Das Eichgas enthält 10,34 ppbV n-Butan und 10,22 ppbV Benzol in Stickstoff und wurde im Rahmen einer Interkalibration für die Kohlenwasserstoffmessungen innerhalb von TOR eingeführt.

Bis zu diesem Zeitpunkt wurde ein Preßluftstandard, für welchen die Mischungsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe C<sub>2</sub> bis C<sub>5</sub> bekannt sind, als Bezugsstandard verwendet. In einer Vergleichsmessung des NIST-Standards mit diesem ergab sich eine Übereinstimmung der Massenresponsefaktoren im Rahmen von  $\leq \pm 10\%$  für die Alkane und  $\leq \pm 15\%$  für Alkene. In zusätzlichen Kalibrationsversuchen mit leichten Alkenen (Ethen, Propen und 1-Buten) konnten diese Ergebnisse bestätigt werden, so daß für Alkene und Alkane der gleiche Responsefaktor verwendet wurde.

Für die beiden Airmotec Geräte ergaben sich in Kalibrationsmessungen gleiche Massenresponsewerte für Alkane und Aromaten. Beim Sichromat dagegen lag der Massenresponsefaktor für Aromate im Vergleich zu den Alkanen um 15% höher, weshalb hier die Konzentrationen von Aromaten und Alkanen in Luftproben mit verschiedenen Faktoren berechnet wurden. Größere Abweichung zeigte der Massenresponsefaktor des Acetylen. Aus diesem Grunde wurde für diese Verbindung der Massenresponsefaktor nicht auf den NIST Standard, sondern auf einen Arbeitsstandard mit bekanntem Acetylenmischungsverhältnis bezogen.

In einer Interkalibration der institutseigenen Gaschromatographen wurden auch alle verfügbaren Arbeitsstandards auf den NIST Standard kalibriert. Zur Überprüfung des Massenresponseverhaltens der einzelnen Geräte wurden diese Messungen mit jedem Gaschromatographen einzeln durchgeführt (s. auch Abb. 3.7 und 3.8)

Weitere Vergleichsmessungen mit einem neu erworbenen, von der Firma BOC Gase GmbH hergestellten und kalibrierten Standard (810 ppbV n-Butan, 439 ppbV Benzol, 416 ppbV Toluol und 270 ppbV o-Xylol) ergaben ebenfalls eine Übereinstimmung mit den ermittelten Massenresponsefaktoren im Bereich von 5-10% (Schmitz, 1993). Für eine direkte Anreicherung sind die Konzentrationen in diesem Mischgas zu hoch, weswegen mit nachgereinigter synthetischer Luft verdünnt wurde. Die Verdünnung erfolgte dabei über ein Gasmischsystem, welches im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

### 3.5.2 Betriebsüberwachung und verwendete Arbeitsstandards

Die Empfindlichkeit und damit auch der Massenresponsefaktor von Flammenionisationsdetektoren unterliegt über längere Zeitbereiche kleineren Schwankungen. Verursacht werden diese durch leichte Änderungen in den Betriebsparametern wie Detektortemperatur, Trägergas- und Brenngasflüsse. Aus diesem Grunde ist eine tägliche Betriebsüberwachung mit einem Arbeitsstandard ratsam. Arbeitsstandards sind Gasmische von Kohlenwasserstoffen in nachgereinigter synthetischer Luft. Zur Betriebsüberwachung wird in regelmäßigen Zeitabständen zwischen den Luftproben ein Arbeitsstandard aus einer Druckgasflasche angereichert.

Für die Erstellung der Arbeitsstandards ergeben sich verschiedene Möglichkeiten. In Preßluft z. B. sind die meisten in der Troposphäre vorkommenden Kohlenwasserstoffe enthalten. Einige allerdings in zu hoher Konzentration, so daß eine Verdünnung notwendig ist. Eine geeignete Standardgasmischung ist daher leicht durch Verdünnung der Preßluft mit synthetischer Luft in einer Druckgasflasche herzustellen. In diesem Gasmisch müssen die Mischungsverhältnisse einzelner Kohlenwasserstoffe dann nur noch durch Kalibrationsmessungen gegen einen bekannten Standard ermittelt werden. Ein nach diesem Verfahren erstelltes Gasmisch wurde auf einen Arbeitsstandard des Instituts für Atmosphärische Chemie (ICG-3) (Rudolph priv. Mitteil.) bezüglich der Kohlenwasserstoffe Ethen, Acetylen, Ethan, Propen, Propan, i-Butan, n-Butan, i-Pentan und n-Pentan kalibriert. Eingesetzt wird es vorwiegend für die Betriebsüberwachung des Siemens Gaschromatographen.

Eine andere Möglichkeit ist die Erstellung eigener Kohlenwasserstoffgemische in synthetischer Luft. Über das bereits erwähnte Gasmischsystem wurden unterschiedliche Volumina von Kohlenwasserstoffen ( $C_2$  bis  $C_{10}$ ) in Aluminiumdruckgasflaschen (30 l) mit synthetischer Luft verdünnt. Die Konzentrationen der einzelnen Kohlenwasserstoffe wurden dabei innerhalb eines Bereiches zwischen 50 und 250 ppb variiert. Auf diese Weise ist eine einfachere Signal-Substanzzuordnung in den Chromatogrammen möglich. Die hohen Konzentrationen in diesen Standards erfordern allerdings vor der Anreicherung eine erneute Verdünnung. Um eine definierte Verdünnung zu erhalten, werden die Flüsse des Standardgases und der synthetischen Luft über elektronische Massenflußregler eingestellt. Durch Wahl unter-

schiedlicher Gasflüsse ist es damit möglich, Kalibrationsgase in unterschiedlichen Konzentrationen zu erstellen. Durch Befeuchtung der synthetischen Luft können auch Einflüsse des Wassergehaltes normaler Luftproben mit in die Betriebsüberwachung einbezogen werden.

Ein störender Einfluß der Massenflußregler auf die Zusammensetzung der Standardgase konnte auch innerhalb umfangreicher Testreihen nicht nachgewiesen werden. Vielmehr zeigte diese Lösung im Vergleich zu Gasflußregulierungen über Kapillaren, Düsen oder Nadelventile die konstantesten Resultate. Der mittlere Fehler bei der Verdünnung nach dieser Methode liegt unterhalb von  $\pm 5\%$ .

Preßluftstandards und synthetisch erstellte Gasgemische haben jeweils Vor- und Nachteile. Aus diesem Grunde wurden sie für unterschiedliche Zwecke eingesetzt. In der folgenden Gegenüberstellung wird deswegen kurz auf die Vor- und Nachteile der einzelnen Standards eingegangen.

#### Vorteile von Preßluftstandards:

- Einfache Herstellung.
- Sie entsprechen in Konzentration und Zusammensetzung weitestgehend den Außenluftproben.

#### Nachteile:

- Überlagerungen von mehreren Substanzen können ebenso wenig wie in den Luftproben erkannt werden, da die genaue Zusammensetzung der Mischung nicht bekannt ist.
- Die Mischungsverhältnisse einzelner Kohlenwasserstoffe in Preßluft sind sehr unterschiedlich. Die Verdünnung führt dann dazu, daß die Konzentrationen einiger Substanzen in den Bereich der Nachweisgrenze gelangen.

#### Vorteile von synthetisch ertellten Standardgasen:

- Die genaue Zusammensetzung des Standardgases ist bekannt. Trennprobleme bezüglich der einzelnen Substanzen sind sofort erkennbar.
- Stehen mehrere dieser Standardgase mit verschiedenen Komponenten zur Verfügung, kann sehr schnell eine Substanzidentifizierung auf neuen Trennsäulen erfolgen.
- Durch die zweite Verdünnungsstufe kann das Verfahren als halbdynamisch bezeichnet werden. Zwar können nicht die Konzentrationen einzelner Kohlenwasserstoffe, aber die Gesamtkohlenwasserstoffkonzentration des Standardgases variiert werden.

- Bei der zweiten Verdünnungsstufe kann die synthetische Luft vor der Zusammenführung mit dem Eichgas befeuchtet werden, wodurch auch Einflüsse des atmosphärischen Wassers mit in die Kalibration einbezogen werden können.

#### Nachteile:

- Aufgrund der begrenzten Zahl der enthaltenen Verbindungen sind sie nur eingeschränkt mit Luftproben vergleichbar.

Die Möglichkeit einer dynamischen Eichung höhersiedender Kohlenwasserstoffe (ab  $C_7$ ) bietet ein in das Airmotec Gerät integrierter Referenzeinschub (Abb 3.6). Hierbei werden Kohlenwasserstoffe in Probengläschen verdampft. Aus der Dampfphase wird bei konstanten Druck- und Temperaturbedingungen über eine Kapillare stetig ein bestimmter Volumenfluß entnommen, welcher mit synthetischer Luft weiter verdünnt wird. Aus dieser Primärverdünnung wird ein kleiner Volumenstrom von etwa  $50 \mu\text{l}/\text{min}$  abgezweigt, welcher wahlweise auch zusammen mit einer Luftprobe angereichert werden kann.

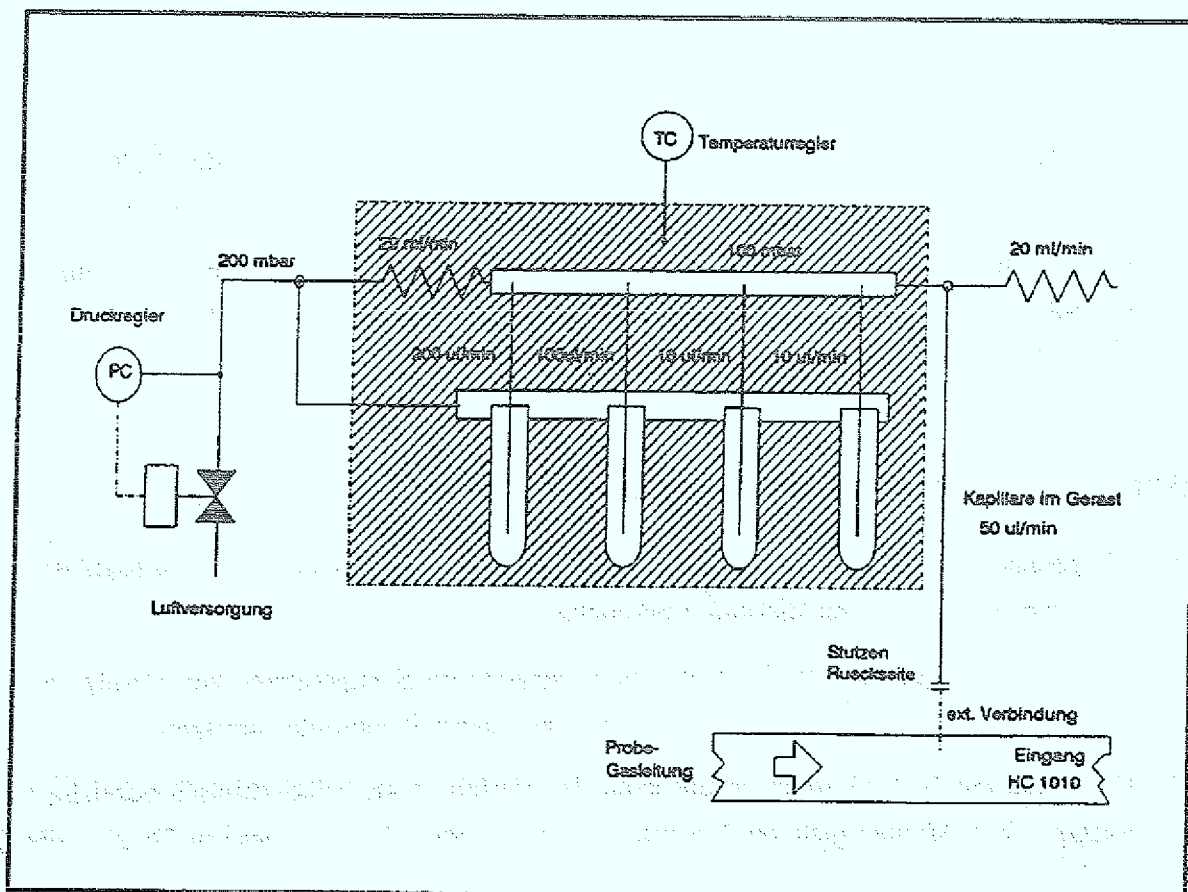


Abb. 3.6: Schematische Darstellung des Referenzeinschubes (Airmotec AG, 1993)

Der Referenzeinschub des Airmotec erlaubt dabei die gleichzeitige Zudosierung von vier verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Die Verdünnung der Dampfphase kann innerhalb des Referenzeinschubes über die Durchflußrate der Kapillaren gewählt werden. Eine weitere Einflußnahme besteht durch Temperaturwahl des Heizblockes (30-60 °C), in welchem die Probegläschen eingeschraubt sind. Die Konzentration eines Kohlenwasserstoffes im so erzeugten Eichgas kann abhängig von Dampfdruck der Verbindung, Volumenfluß der Kapillaren, Temperatur und Außendruck berechnet werden.

#### Vorteile des Referenzeinschubes:

- Durch Zudosierung konstanter Mengen einer Substanz aus dem Referenzeinschub, welche in der Atmosphäre in vernachlässigbaren Mengen vorkommt (z. B. Valeriansäureethylester), kann eine Betriebskontrolle in jeder Luftprobe erfolgen.
- Leicht handhabbar, auch für Signalidentifizierung verwendbar.
- Gute Methode zur Kalibrierung höhermolekularer Kohlenwasserstoffe wie Terpene.

#### Nachteile des Referenzeinschubes:

- Begrenzung auf maximal vier Kohlenwasserstoffe pro Chromatogramm.
- Nur Kohlenwasserstoffe mit einem nicht zu hohen Dampfdruck bei 30°C können verwendet werden (<180 torr), da sonst die Konzentrationen zu hoch werden.

### **3.5.3 Interkalibrationen**

Neben den regelmäßigen Vergleichsmessungen mit den institutseigenen Geräten wurden auch mehrere Interkalibrationen mit dem Institut für Atmosphärische Chemie ICG-3 im Forschungszentrum Jülich und eine mit dem Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU) in Garmisch-Partenkirchen durchgeführt. Die Ergebnisse der TOR-Interkalibration, welche 1992 in zwei separaten Meßrunden durchgeführt wurde, lagen zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor.

Vom ICG-3 wurden zwei der im ICG-2 synthetisch erstellten Eichgase gemessen. Die Verdünnung des Eichgases wurde dabei mit einem eigenen Mischsystem durchgeführt. In Abb. 3.7 ist eine Übersicht der Ergebnisse von den drei an der Meßkampagne beteiligten Gaschromatographen des ICG-2 und des Gaschromatographen im ICG-3 dargestellt.

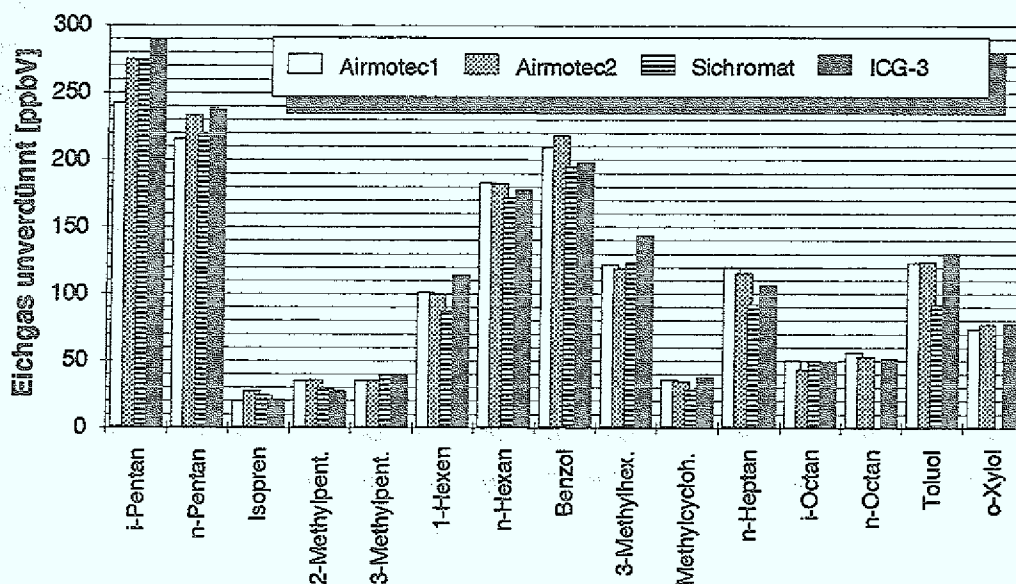


Abb. 3.7: Übersicht der Meßergebnisse von vier Gaschromatographen bezüglich zwei synthetisch zusammengestellten Standards.

Beim Sichromat ergeben sich, bedingt durch die kryogene Anreicherungstechnik, für höhere Kohlenwasserstoffe größere Abweichungen im Vergleich zu den anderen Geräten. Aus diesem Grunde erfolgte in Luftproben nur eine Auswertung bis zu den  $C_6$  Kohlenwasserstoffen. Eine Auswertung von n-Octan und o-Xylol ist in den Chromatogrammen nicht möglich, weshalb hier die Angaben fehlen. Ansonsten ergibt sich eine gute Übereinstimmung der Werte innerhalb eines Bereiches von  $\pm 15\%$ . Eine größere Abweichung bei den Pentankonzentrationen zeigt sich bei den Airmotec Geräten. Zurückzuführen ist diese auf einen systembedingten Memoryeffekt, welcher im Rahmen der Meßfehler (siehe Kap. 3.8) noch näher behandelt wird. Für die leichteren Kohlenwasserstoffe ( $C_2$  bis  $C_4$ ) wurden mehrere Interkalibrationen mit dem ICG-3 auf der Basis von Luftproben in Probebehältern durchgeführt. In Abb. 3.8 sind die Ergebnisse einer Interkalibration zwischen ICG-2, ICG-3 und dem IFU aufgeführt. Gemessen wurde hierbei ein Preßluftstandard des ICG-2. Auch hier zeigt sich eine Übereinstimmung im Rahmen von  $\pm 15\%$ .

Bis auf Acetylen sind alle Konzentrationsangaben der ICG2-Geräte durch Massenresponse, bezogen auf den NIST Standard, berechnet. Die Angaben des ICG-3 beziehen sich zum Teil auf Massenresponse, aber auch auf einen Arbeitsstandard des Institutes (*Rudolph priv. Mitteil.*).

Bei der Interkalibration wurden vom IFU Konzentrationsangaben für 1-Buten, i-Buten, trans- und cis-2-Buten angegeben, wobei i-Buten und 1-Buten den Hauptteil darstellen (ca. 85% der Gesamtkonzentration isomerer Butene im gemessenen Standard). Da mit den gas-

chromatographischen Systemen des ICG-2 und ICG-3 nur die Summe der Konzentrationen isomerer Butene bestimmt werden kann, wurde in Abb 3.8 die Summe der vom IFU angegebenen Einzelkonzentrationen aufgetragen. Die Übereinstimmung dieser Summenwerte liegt ebenfalls im Bereich von  $\pm 15\%$ .

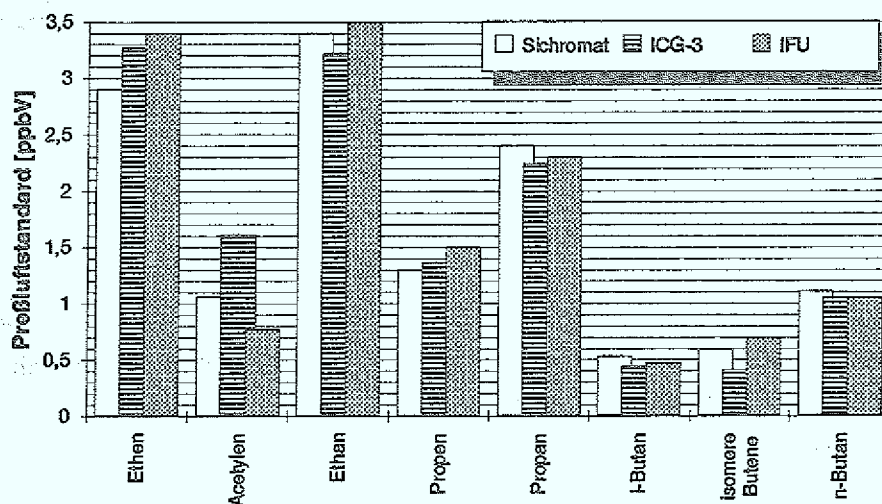


Abb. 3.8: Interkalibration der leichten Kohlenwasserstoffe C<sub>2</sub> bis C<sub>4</sub>

### 3.6 Fehlerabschätzung

#### 3.6.1 Fehlerabschätzung bei der Kalibration über Massenresponse

Zur Bestimmung der Massenresponsefaktoren wurde der NIST Standard auf allen verwendeten Gaschromatographen fünfmal gemessen. Anhand der Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen können folgende Fehler für die Massenresponsefaktoren (Gl. 3.4) der Geräte berechnet werden.

|                  |           |                              |
|------------------|-----------|------------------------------|
| Airmotec Geräte: |           | $\Delta R/R \approx \pm 3\%$ |
| Siemens Gerät:   | (n-Butan) | $\Delta R/R \approx \pm 2\%$ |
|                  | (Benzol)  | $\Delta R/R \approx \pm 4\%$ |

Anders als bei den Airmotec Geräten ergab sich beim Siemens Gerät für Benzol ein anderer Massenresponsefaktor als für n-Butan. Das Benzolsignal ist zudem verbreitert, wodurch die schlechtere Reproduzierbarkeit begründet ist.

Im Rahmen der Betriebsüberwachung der Gaschromatographen wurde in regelmäßigen Zeitabständen ein Arbeitsstandard zwischen den Luftproben angereichert. Dabei konnte eine

Reproduzierbarkeit der Signalflächen im Bereich von  $\pm(3-6)\%$  festgestellt werden. In erster Näherung kann somit auch ein Fehler von  $<\pm 6\%$  für die Messung der Luftproben angesetzt werden. Bei Anwendung der Massenresponse ergibt sich dann unter Berücksichtigung der Fehlerfortpflanzung ein Fehler von  $<\pm 7\%$  für die Berechnung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in Luftproben.

Für die Kalibrierung des Acetylsignals mußte ein anderer Standard herangezogen werden. Aus entsprechenden Reproduzierbarkeitsmessungen ergab sich für die Acetylenkonzentrationen in Luftproben ein Fehler von  $<\pm 14\%$ .

### 3.6.2 Systembedingte Meßfehler

Durch systembedingte Fehler bei Anreicherung, Injizierung und Trennung ergeben sich substanzabhängig zusätzliche Meßfehler, welche individuell abgeschätzt werden müssen. Eine Übersicht der Meßfehler einzelner Substanzen ist in den Tabellen 3.2-3.4 für die einzelnen Gaschromatographen wiedergegeben.

Beim Siemens Gerät überlagern die Signale von Cyclohexan und Benzol (siehe Kap. 3.4). Nach dem Einbau neuer Trennsäulen gelang allerdings zeitweilig eine ausreichende Trennung der beiden Verbindungen. In belasteten Luftmassen betrug die Cyclohexankonzentration am Schauinsland stets weniger als 10% der Benzolkonzentration. Cyclohexan wird deutlich schneller abgebaut als Benzol, weshalb sein Anteil in chemisch gealterten Luftmassen durchweg geringer ist. Aus diesem Grunde wurde das Summensignal als Benzol ausgewertet. Der daraus resultierende, größere Meßfehler konnte anhand des Konzentrationsverhältnisses zwischen beiden Substanzen in belasteten Luftmassen abgeschätzt werden. Für die isomeren Butene ist eine entsprechende Verfahrensweise nicht möglich. Insofern kann nur die Summenkonzentration dieser Verbindungen angegeben werden. Da es sich um Isomere mit gleichem Molgewicht handelt, ergibt sich durch die Massenresponse kein zusätzlicher Kalibrationsfehler.

Bei den Airmotec Geräten ist Benzol von Cyclohexan und 2-Methylhexan überlagert. Vergleichsmessungen mit dem Siemens Gerät ergaben, daß in belasteten Luftmassen am Schauinsland 80% des Signals auf Benzol zurückgeführt werden können. Ansonsten wurde entsprechend verfahren wie beim Siemens Gerät. Für die Messungen in Kappel erübrigt sich die Abschätzung der Konzentrationsverhältnisse, da hier für Benzol ein größerer Meßfehler zum Tragen kommt, auf den später noch genauer eingegangen wird.

Problematischer erweist sich die Überlagerung von 3-Methylpentan mit einer nicht identifizierten Verbindung. Am Schauinsland gelang es durch Vergleichsmessungen mit dem Siemens-Gerät abzuschätzen, daß 3-Methylpentan mindestens 70% des Signals ausmacht. Eine vergleichbare Abschätzung für die Situation in Kappel ist allerdings nicht möglich. Die Trennung von m- und p-Xylol stellt ein häufiges Problem bei der Analytik von Luftproben

dar, weswegen nur wenig Informationen über das Konzentrationsverhältnis beider Substanzen in der Troposphäre vorliegen. Im folgenden wird deswegen immer nur die Summe aus beiden Verbindungen betrachtet. Im Falle von 2,3-Dimethylbutan und 2-Methylpentan ist letzteres die bedeutendere Verbindung in der Atmosphäre. Beide Substanzen reagieren chemisch sehr ähnlich, weshalb sich aus der Überlagerung keine größeren Probleme für die weiterführende Interpretation ergeben. Aus diesem Grunde wurde das Überlagerungssignal als 2-Methylpentan ausgewertet.

Für niedersiedende Verbindungen wie Butane, Pentane, Isopren und Benzol ergibt sich bei den Airmotec Geräten ein zusätzlicher Meßfehler durch einen Memoryeffekt der Adsorptionsröhrchen. Festgestellt werden konnte dieser bei den Reihenmessungen der verschiedenen Standards. Während sich bei den meisten Substanzen konstante Signalfächen mit Beginn der Messung einstellten, strebten die Peakflächen dieser Substanzen erst im Laufe mehrerer Anreicherungsverfahren einem konstanten Grenzwert entgegen. Nachdem der Grenzwert erreicht war, stellte sich ein Gleichgewicht ein und es ergab sich die gewohnte Konstanz der Meßwerte im Rahmen einer Standardabweichung von  $\pm 5\%$ . Beim nachfolgenden Anreichern von Nullgas konnte ein gegenläufiger Effekt festgestellt werden. Auch nach der dritten Desorption eines Röhrchens wurden noch nennenswerte Mengen der Butane, Pentane und Benzol nachgewiesen.

Im Rahmen einer Diplomarbeit am ICG-2 (Schmitz, 1993) wurden die Memoryeffekte bei den Airmotec Geräten systematisch untersucht und quantifiziert. In Abbildung 3.9 ist das Ergebnis einer Meßreihe festgehalten, bei der die verbliebene Substanzmenge auf dem Adsorbentmaterial über mehrere Desorptionsschritte bestimmt wurde.

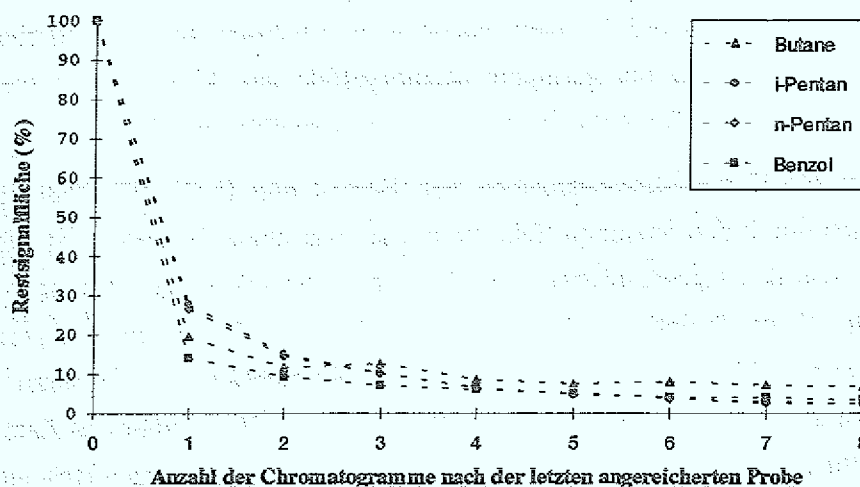


Abb. 3.9: Konzentrationsverlauf von Kohlenwasserstoffen bestimmt über mehrere Chromatogramme (1-8) nach dem Anreichern eines Kalibrationsgases. Angegeben sind die prozentualen Anteile an der Signalfäche der Standardmessung (Chromatogramm 0).

Weitere Untersuchungen ergaben, daß der Memoryeffekt der Adsorberröhrchen unabhängig von den angereicherten Konzentrationen ist. In Abb. 3.10 ist zu sehen, daß die auf den Röhrchen verbleibende Substanzmenge, unabhängig von der Konzentration des Eichgases, prozentual nahezu gleich bleibt.

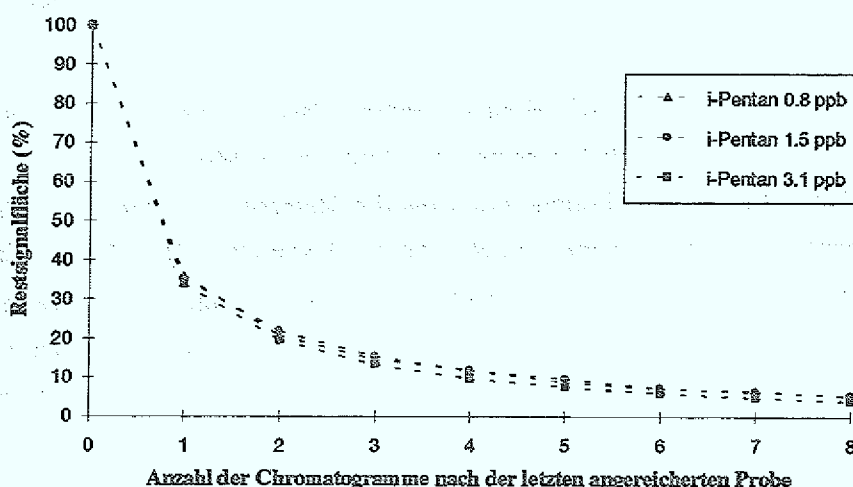


Abb. 3.10: Konzentrationsverläufe vom i-Pentan über mehrere Chromatogramme nach dem Anreichern von Eichgasen unterschiedlicher Konzentration.

Abbildung 3.9 und 3.10 beziehen sich auf Meßreihen mit dem Airmotec 1 (Kappel). Entsprechende Versuche mit dem Airmotec 2 (Meßstation Schauinsland) ergaben deutlich geringere Meßfehler durch Memoryeffekte. Es blieben hierbei nur noch 10-15% der angereicherten Menge n-Butan, Pentan und Benzol nach der Desorption des Eichgases (Chromatogramm 0) auf den Röhrchen zurück. Für Isopren konnte bei diesem Gerät kein nennenswerter Memoryeffekt (<5%) mehr nachgewiesen werden. Im Rahmen einer Überprüfung beider Geräte konnte der geringere Memoryeffekt des Airmotec 2 auf eine vom Hersteller höher eingestellte Desorptionstemperatur zurückgeführt werden.

Insbesondere für die Konzentrationsangaben von Benzol und C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen in Kappel ergibt sich durch den Memoryeffekt ein nur schwer abzuschätzender Meßfehler, da dieser abhängig von den tageszeitlichen Konzentrationsschwankungen mehr oder weniger ins Gewicht fällt. Für die Situation in Kappel können die in den Laborversuchen ermittelten Werte als maximale Fehler angenommen werden. Bei Betrachtung der mittleren Konzentrationsschwankungen kann der mittlere Fehler durch Memoryeffekte über den Zeitraum der Meßkampagne für die Pentane und Benzol mit  $\pm 25\%$  und für Isopren mit  $\pm 10\%$  angegeben werden. Für die Konzentrationen auf dem Schauinsland kann entsprechend ein maximaler Fehler von  $\pm 10-15\%$  und ein mittlerer Fehler von  $< \pm 10\%$  für Pentane und Benzol abgeschätzt werden.

Zur Vermeidung von Fehlern durch Memoryeffekte wurde bei den Kalibrationsmessungen mehrmals pro Adsorberröhrchen angereichert. Innerhalb der Röhrchen konnte sich somit ein Gleichgewicht einstellen, welches sicherstellte, daß die adsorbierte Substanzmenge auch wieder desorbiert wurde.

Um eine quantitative Erfassung des n-Butans bei Messungen des NIST-Standards zu gewährleisten, wurde bei den Airmotec Geräten unter maximaler Kühlleistung (ca -55 °C) zwischenfokussiert (siehe Kap. 3.3). Bei der Auswertung dieser Messungen ergab sich eine sehr gute Übereinstimmung der Massenresponsewerte von n-Butan und Benzol im Rahmen von  $\pm 3\%$ .

### 3.6.3 Abschätzung der Nachweisgrenze und Integrationsfehler

Die Nachweisgrenze und der Meßfehler eines Gaschromatographen sind abhängig von Detektorempfindlichkeit, Signal/Rauschverhalten, mittlerer Signalbreite und von der Kettenlänge des jeweiligen Kohlenwasserstoffes. Im Rahmen der Chromatogrammauswertung ergab sich eine untere Grenze, unterhalb derer ein Signal von der Nelson Software nicht mehr integriert werden konnte. Setzt man diese gleich der Nachweisgrenze, so liegt die kleinste mit den Airmotec Geräten nachweisbare Konzentration im Bereich von 3-4 ppt. Aufgrund einer höheren Detektorempfindlichkeit konnte beim Siemens Gerät trotz breiterer Signale und stärkerem Rauschen ebenfalls eine Nachweisgrenze von 3-4 ppt abgeschätzt werden. Dies gilt allerdings nur für die Kapillarsäule. Auf den gepackten Säulen ist die Nachweisgrenze aufgrund der breiteren Signale höher anzusetzen. Bei den  $C_2$ -Kohlenwasserstoffen, insbesondere aber beim Acetylen, sind die Signale wegen der höheren Säulenbelastung durch Wasser zusätzlich verbreitert (siehe Abb. 3.3). Anhand der Langzeitmessungen kann die Nachweisgrenze für  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe auf 20-30 ppt und die der  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe auf 10 ppt abgeschätzt werden.

Im Bereich der Nachweisgrenze ist der relative Fehler bei der Integration maximal. Mit wachsender Signalfäche strebt er einem unteren Grenzwert entgegen. Der Integrationsfehler setzt sich somit zusammen aus einem absoluten Fehler, gegeben durch die individuelle Nachweisgrenze des jeweiligen Kohlenwasserstoffes, und einem relativen Fehler, welcher allgemein auf  $\leq \pm 2\%$  abgeschätzt werden kann.

### 3.6.4 Abschätzung des Meßfehlers bezüglich der Konzentrationsangaben in Luftproben

Wie oben geschildert, setzt sich der Fehler der Signalfäche einzelner Kohlenwasserstoffe in Luftproben aus mehreren substanzabhängigen Fehlern zusammen, die als Funktion einzelner Fehler aus Integration, Überlagerung und Memory beschrieben werden können. Für die Berechnung der Konzentrationen kommt zusätzlich noch der Fehler für den Responsefaktor hinzu. Die Nachweisgrenze geht als Absolutfehler in die Berechnung ein. Sie bestimmt den Gesamtfehler bei kleinen Konzentrationen  $[KW_i]$ , während dem Kalibrations- und Meßfehler bei höheren Konzentrationen eine größere Bedeutung zukommt.

Die Umrechnung der Signalfäche eines Kohlenwasserstoffes (i) in eine Konzentration erfolgt bei Anwendung der Massenresponse entsprechend:

$$[KW_i] = \frac{F_i}{R \cdot MG_i} \quad (3.5)$$

$[KW_i]$  : Mischungsverhältnis [ppt]

$MG_i$  : Molekulargewicht  $[g \cdot mol^{-1}]$

$F_i$  : Signalfäche [cts]

$R$  : Massenresponsefaktor  $[Skt \cdot mol \cdot ppt^{-1} \cdot g^{-1}]$

Für den Fehler bezüglich der Konzentrationsangaben in Luftproben läßt sich demnach folgende Beziehung (3.6) ableiten:

$$\Delta[KW_i] = \frac{1}{MG_i} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 \cdot \Delta F_i^2 + \left(\frac{F_i}{R^2}\right)^2 \cdot \Delta R^2} + \frac{[NWG_i]}{2} \quad (3.6)$$

In den folgenden Tabellen 3.2 bis 3.4 sind die Nachweisgrenze  $[NWG_i]$  als Konzentration und ein Fehler A, welcher prozentual auf die jeweilige Konzentration  $[KW_i]$  bezogen ist, angegeben.

$$A = \frac{\frac{1}{MG_i} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 \cdot \Delta F_i^2 + \left(\frac{F_i}{R^2}\right)^2 \cdot \Delta R^2}}{[KW_i]} \cdot 100 \quad (3.7)$$

Die Fehlerbetrachtung wurde für jeden Gaschromatographen separat durchgeführt, da unterschiedliche Ursachen für den resultierenden Meßfehler A verantwortlich und auch die Nachweisgrenzen zum Teil verschieden sind. In der Spalte Bemerkung sind die Hauptursachen, aus denen sich der Meßfehler A zusammensetzt, vermerkt.

| Kohlenwasserstoff                         | [NWG]<br>(ppt) | A               | Bemerkung                                     |
|-------------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------------------------------------|
| Ethen                                     | 20             | $\leq \pm 10\%$ |                                               |
| Acetylen                                  | 30             | $\leq \pm 15\%$ | Kalibration über Massenresponse nicht möglich |
| Ethan                                     | 20             | $\leq \pm 8\%$  |                                               |
| Propen                                    | 10             | $\leq \pm 10\%$ |                                               |
| Propan                                    | 10             | $\leq \pm 8\%$  |                                               |
| i- und n-Butan                            | 10             | $\leq \pm 8\%$  |                                               |
| isomere Butene                            | 10             | $\leq \pm 10\%$ |                                               |
| Benzol                                    | 4              | $\leq 14\%$     | Überlagerung mit Cyclohexan                   |
| C <sub>5</sub> und C <sub>6</sub> -Alkane | 4              | $\leq \pm 8\%$  |                                               |

Tab. 3.2: Nachweisgrenzen und Meßfehler bezüglich der Konzentrationsangaben gemessener Kohlenwasserstoffe. Siemens Gerät, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe am Schauinsland. Die Trennung C<sub>5</sub> und C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe erfolgt auf der Kapillarsäule, wobei die Nachweisgrenzen besser sind.

| Kohlenwasserstoff                                      | [NWG]<br>(ppt) | A               | Bemerkung                                                                                                                                |
|--------------------------------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| i- und n-Pentan                                        | 4              | $\leq \pm 20\%$ | Memoryeffekt                                                                                                                             |
| Isopren                                                | 4              | $\leq \pm 15\%$ | Memoryeffekt                                                                                                                             |
| 2-Methylpentan                                         | 4              | $\leq \pm 8\%$  | Überlagert mit 2,3 Dimethylbutan, der daraus resultierende Fehler kann für die weiterführende Dateninterpretation vernachlässigt werden. |
| 3-Methylpentan                                         | 4              | -               | Für Kappel konnte der relative Fehler aufgrund der Überlagerung nicht abgeschätzt werden.                                                |
| 1-Hexen                                                | 4              | $\leq \pm 10\%$ |                                                                                                                                          |
| Benzol                                                 | 4              | $\leq \pm 35\%$ | Memoryeffekt, Trennprobleme                                                                                                              |
| n-Octan                                                | 4              | $\leq \pm 15\%$ | Trennproblem                                                                                                                             |
| restliche C <sub>6</sub> - bis C <sub>8</sub> - Alkane | 3              | $\leq \pm 8\%$  |                                                                                                                                          |
| C <sub>7</sub> - und C <sub>8</sub> -Aromate           | 3              | $\leq \pm 8\%$  | m- /p-Xylol als Summe betrachtet                                                                                                         |

Tab. 3.3: Nachweisgrenzen und Meßfehler bezüglich der Konzentrationsangaben gemessener Kohlenwasserstoffe. Airmotec 1, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe in Freiburg-Kappel.

| Kohlenwasserstoff                                      | [NWG]<br>(ppt) | A               | Bemerkung                                                                                                                                    |
|--------------------------------------------------------|----------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| i- und n-Pentan                                        | 4              | $\leq \pm 15\%$ | Memoryeffekt                                                                                                                                 |
| Isopren                                                | 4              | $\leq \pm 10\%$ |                                                                                                                                              |
| 2-Methylpentan                                         | 4              | $\leq \pm 8\%$  | Überlagert mit 2,3 Dimethylbutan, der daraus resultierende Fehler kann für die weiterführende Dateninterpretation vernachlässigt werden.     |
| 3-Methylpentan                                         | 4              | $\leq \pm 30\%$ | Überlagerung mit einer nicht identifizierten Substanz; Fehler konnte anhand von Vergleichsmessungen mit dem Siemens Gerät abgeschätzt werden |
| 1-Hexen                                                | 4              | $\leq \pm 10\%$ |                                                                                                                                              |
| Benzol                                                 | 4              | $\leq \pm 20\%$ | Memoryeffekt, Trennprobleme                                                                                                                  |
| n-Octan                                                | 4              | $\leq \pm 15\%$ | Trennproblem                                                                                                                                 |
| restliche C <sub>6</sub> - bis C <sub>8</sub> - Alkane | 3              | $\leq \pm 8\%$  |                                                                                                                                              |
| C <sub>7</sub> - und C <sub>8</sub> - Aromate          | 3              | $\leq \pm 8\%$  | m- /p-Xylol als Summe betrachtet                                                                                                             |

Tab. 3.4: Nachweisgrenzen und Meßfehler bezüglich der Konzentrationsangaben gemessener Kohlenwasserstoffe. Airmotec 2, C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe am Schauinsland.

### 3.7 Meßstation Schauinsland (TOR Station 11)

#### 3.7.1 Geographische Lage und lokale Topographie

Die Station liegt auf dem Schauinsland im Südschwarzwald ( $47^{\circ} 54'$  nördliche Breite und  $7^{\circ} 48'$  östliche Länge) in einer Höhe von 1220 m über NN (Abb. 3.11). Der Meßturm befindet sich auf einem von West-Süd-West nach Ost-Nord-Ost verlaufenden Sattel zwischen dem Schauinslandgipfel (1284 m über NN) und dem Hundskopf (1232 m über NN). Die unmittelbare Umgebung nach Nordwesten zum "Großen Tal" und nach Südosten in Richtung Hofgrund ist durch steil abfallendes Gelände gekennzeichnet. Die Hangneigung beträgt in diesen Richtungen zum Teil mehr als  $20^{\circ}$ .

Der Talboden des sich vom Turm nach Nordwesten erstreckenden "Großen Tals" liegt etwa 300 m tiefer als die Station. Es wird durch zwei schmale, bis 1230 m hohe Bergrücken nach Westen (Pflugfelsen) bzw. nach Osten (Hundsrücken) abgeschrmt. In seinem weiteren Verlauf fällt das Tal über eine Strecke von ca 8,5 km auf eine Höhe von 350 bis 300 m über NN bis nach Kappel, einem Vorort von Freiburg, ab. Der Ort liegt am Südostrand der Stadt, etwa 4-5km von deren Zentrum entfernt. Zwischen Kappel und der Station ist das Tal, mit Ausnahme der kleinen Molzhof-Siedlung (weniger als 30 Häuser), nur von wenigen, einzeln gelegenen Gehöften besiedelt.

Im Südosten befindet sich Hofgrund, der nächstgelegene Ort zur Station. Auch in dieser Richtung fällt das Gelände um 300 m innerhalb von einem Kilometer über Hofgrund nach Steinwasen ab. Weiter südöstlich in etwa 10 km Entfernung liegt das Feldbergmassiv (1483m über NN).

Die Berghänge und Täler im Westen und Nordwesten sind vorwiegend mit Laubgehölzen bewaldet, die östlich bzw. südöstlich liegenden Täler werden auch landwirtschaftlich genutzt. Etwa 1 km westlich der Station befindet sich die nächstgelegene öffentliche Straße, die jedoch durch den Schauinslandgipfel von der Station abgeschrmt wird.

Während die Gebiete nordwestlich der Station von relativ nahe gelegenen, größeren Quellen anthropogener Spurengase geprägt sind (Freiburg und Rheintal), befinden sich in den anderen Richtungen keine größeren Quellen innerhalb der unmittelbaren Umgebung. In südlicher bzw. süd-südöstlicher Richtung liegen die Großstädte Basel (Entfernung ca. 70km) und Zürich (ca 120km). Südöstlich befindet sich in ca 100km Entfernung das dicht besiedelte Bodenseegebiet, im Nordosten ist Stuttgart (Entfernung ca. 150km) die nächste bedeutende Großstadt. In südwestlicher Richtung liegen, abgesehen von der Stadt Mülhausen (Entfernung ca 100km), keine bedeutenden anthropogenen Quellen. Die in dieser Richtung liegende Verbindung des Rheintals mit dem Saône-Rhone-Tal (Burgundische Pforte, Frankreich) wird überwiegend landwirtschaftlich genutzt.

Abb. 3.1.1: Direkte Umgebung der Meßstation. Eingezeichnet ist die Talachse als Verbindungslinie zwischen dem Meßpunkt Kappel und der Station.



### 3.7.2 Instrumentierung der Meßstation

Im Rahmen des TOR-Meßprogrammes werden am Schauinsland seit 1989 kontinuierlich Stickoxide ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ),  $\text{NO}_y$ , Ozon, Kohlenmonoxid und  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_5$  Kohlenwasserstoffe gemessen. Seit September 1992 wurden die Kohlenwasserstoffmessungen auf den Bereich  $\text{C}_2$  bis  $\text{C}_8$  erweitert. Bis Ende 1992 wurden zudem Wasserstoffperoxid und organische Peroxide, von Juni 1990 bis Mai 1991 auch Alkylnitrate gemessen. Außerdem werden Globalstrahlung, die  $\text{NO}_2$ -Photolysefrequenz, Aerosole und meteorologische Parameter (Temperatur, Druck, relative Feuchte, Windrichtung und -geschwindigkeit) kontinuierlich erfaßt.

Das Meßlabor befindet sich in der oberen Etage eines 12 m hohen Holzturms. Die Probenahme für alle Spurengase erfolgt über mehrere, 2 m oberhalb der Dachspitze fixierte, Ansaugleitungen. Die Windmeßgeräte sind auf einem Teflonsockel oberhalb des Ansaugpunktes angebracht. Eine ausführliche Beschreibung aller Meßeinrichtungen wurde bereits veröffentlicht (*Geiß und Volz-Thomas, 1993*).

### 3.7.3 Charakterisierung des Meßortes Schauinsland

Eine ausführliche Beschreibung der meteorologischen Daten und Klimatologie am Schauinsland wurde ebenfalls veröffentlicht (*Flocke, 1992; Geiß und Volz-Thomas, 1993*). An dieser Stelle soll deswegen nur eine kurze Beschreibung der für die Interpretation der Meßkampagnenergebnisse relevanten Sachverhalte gegeben werden.

Die mittlere Windrichtungsverteilung am Schauinsland über die Jahre 1989-91 (Abb. 3.12) weist neben einem sehr deutlich ausgeprägten Südwestmaximum ( $200^\circ$  bis  $240^\circ$ ) ein zweites nahezu gleich großes Maximum im Nordwesten ( $290^\circ$  bis  $330^\circ$ ) auf. Zwei weniger ausgeprägte Nebenmaxima liegen im Südosten ( $90^\circ$  bis  $130^\circ$  und  $150^\circ$  bis  $180^\circ$ ). Winde aus Norden und Nordosten treten dagegen kaum auf.

Die niedrigsten mittleren Windgeschwindigkeiten treten im Bereich des nordwestlichen Häufigkeitsmaximums auf (1,9 m/s). Aus Südosten liegen die mittleren Windgeschwindigkeiten mit 3-4 m/s deutlich höher.

Windrose auf dem Schauinsland

Windgeschwindigkeitsrose auf dem Schauinsland

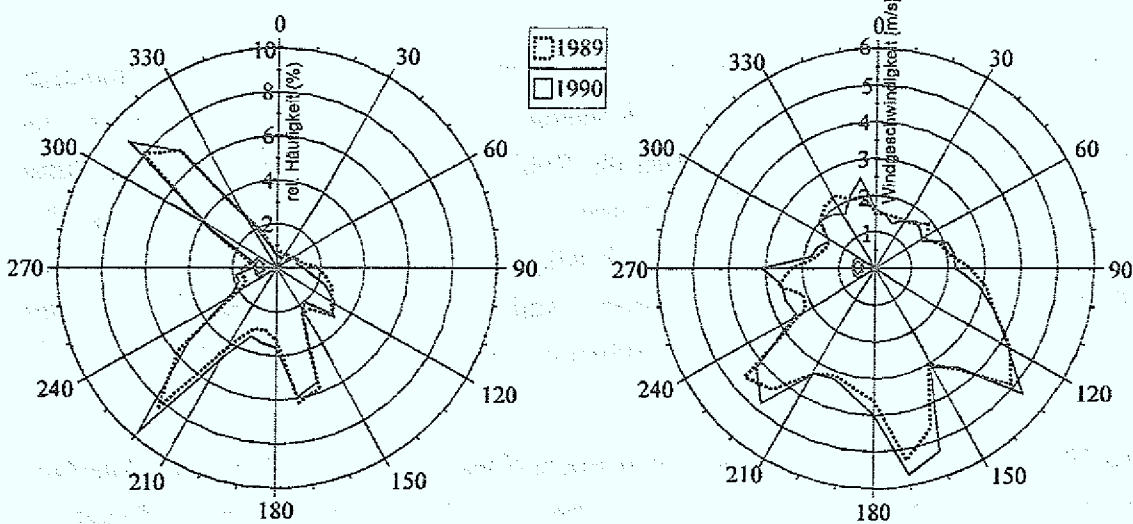


Abb. 312: Mittlere Windrichtungs- und Windgeschwindigkeitsverteilung auf dem Schauinsland für die Jahre 1989 und 1990.

Jahreszeitlich betrachtet konnten Nordwestwinde häufiger im Sommer festgestellt werden, während Südwest- und Süd-Südostwinde im Winter dominieren. Die Unterschiede in der Windrichtung zwischen Tag und Nacht sind im Sommer stärker ausgeprägt als im Winter, wobei tagsüber im Sommer Nordwestwind vorherrscht, nachts dagegen nahezu eine Gleichverteilung zwischen den Häufigkeiten der Hauptwindrichtungen festgestellt werden kann.

Das am Schauinsland beobachtete Maximum der Windrichtungshäufigkeit aus Nordwest ist insbesondere in der lokalen Topographie begründet. Nach Abb. 3.11 zeigt die Topographie im Bereich der Schauinslandstation eine ausgeprägte Nordwest-Südost-Orientierung. Während auf dem Feldberg nord-nordöstliche Windrichtungen ( $330^\circ - 30^\circ$ ) beobachtet werden, wird die Anströmung der Station aus dieser Richtung durch den Hundskopf behindert. Desweiteren bewirkt das im Nordwesten gelegene "Große Tal" eine zusätzliche Kanalisierung, so daß unter diesen Bedingungen auf dem Schauinsland häufig Nordwestwinde ( $300^\circ - 340^\circ$ ) beobachtet werden. Nordostwinde auf dem Feldberg ( $50^\circ - 100^\circ$ ) werden dagegen auf dem Schauinsland überwiegend als Südostwind ( $100^\circ - 150^\circ$ ) registriert (Geiß und Volz-Thomas, 1993).

Die beobachtete Tag/Nacht-Verteilung der Windrichtungen ist unter anderem auch auf thermische Effekte zurückzuführen. An strahlungsreichen Tagen werden nach Sonnenaufgang durch Aufheizung des westlichen Teils des "Großen Tals" bodennahe Luftschichten rasch erwärmt. Besonders bei schwachem Wind innerhalb der planetaren Grenzschicht (PBL) kann dadurch am Vormittag, nach Aufbrechen der bodennahen Inversionsschicht, eine konvektive Luftströmung aus der Richtung des Rheintals erzeugt werden.

In Abhängigkeit von der Windrichtung können auf dem Schauinsland sehr unterschiedliche Konzentrationen primärer Spurengase in den herantransportierten Luftmassen beobachtet werden. Aufgrund der nahegelegenen anthropogenen Quellen im Nordwestsektor der Station (Rheintal und Freiburg) werden von hier relativ stark verschmutzte Luftmassen zum Meßort transportiert. Im Südwestsektor, in Richtung Burgundische Pforte, befinden sich im regionalen Umfeld der Station nur wenig industrialisierte Gebiete. Die von hier antransportierten Luftmassen zeichnen sich durch sehr niedrige Konzentrationen primärer Spurengase aus und stellen Hintergrundwerte für den Meßort Schauinsland dar (*Flocke, 1992; Kley et al. 1993; Volz-Thomas et al., 1993, Geiß und Volz-Thomas, 1993*).

### 3.8 Meßkampagnen

Durch die Langzeitmessungen am Schauinsland konnte festgestellt werden, daß bei Nordwestwind belastete Luftmassen aus Freiburg und dem Rheintal zur Meßstation transportiert werden. Während einer Intensivmeßkampagne vom 12.- 24. September 1992 wurden deshalb Spurengasmessungen in der Nähe von Freiburg durchgeführt. Ziel der Kampagne war, mehr über die Zusammensetzung der Luftmassen im unmittelbaren Umfeld anthropogener Quellen zu erfahren. Als Meßort wurde Kappel, ein Vorort südöstlich von Freiburg gewählt. Von der Meßstation aus gesehen liegt der Ort am entgegengesetzten Ende des "Großen Tales". Bei Kappel mündet das Tal vom Süden in das "Zartener Becken", welches im Westen an Freiburg grenzt. Als Standort für das mobile Meßlabor wurde ein Parkplatz am Ortsrand gewählt, welcher durch seine relativ freie Lage und aufgrund der vorhandenen Stromversorgung besonders geeignet war. Der Platz liegt unmittelbar an zwei Sportplätzen; das nächstgelegene Gebäude ist ein Wirtschaftsbetrieb, welcher auch als Vereinsheim fungiert. Allerdings wurde die Wirtschaft wochentags erst nach 18.00 Uhr geöffnet, so daß erst ab den frühen Abendstunden einfahrende Fahrzeuge auf dem Parkplatz registriert wurden. Größere Beeinträchtigungen der Messungen konnten dabei nur am Sonntag, den 20.9., beobachtet werden, als am Nachmittag wegen eines Fußballturniers erheblicher Verkehr unmittelbar am Meßort herrschte (Abb. 4.5).

Der Abstand zu stark befahrenen Straßen war ein wesentliches Kriterium für die Wahl des Meßortes. Bei der Auswertung einer früheren Kampagne (21.-23. August 1990) hatten sich Probleme aus der Nähe des Meßortes zu einer stärker befahrenen Straße ergeben. Die Messungen wurden damals in Günterstal, einem Vorort südwestlich von Freiburg durchgeführt. Der Meßort lag dabei nahe zur Schauinslandstraße, so daß eine Beeinflussung der Messungen durch den Straßenverkehr nicht immer ausgeschlossen werden konnte.

Bezüglich der Einflüsse durch Straßenverkehr waren die lokalen Gegebenheiten in Kappel wesentlich günstiger. Die durch das Tal führende Straße, welche in etwa 100m Entfernung vom Meßort verläuft, dient nur als Verbindung der einzelnen Gehöfte innerhalb des Tales und geht bereits einige Kilometer vor dem Talende in unbefestigte Wirtschaftswege über. Während des Tages konnte deswegen nur geringfügiges Verkehrsaufkommen festgestellt werden. Die nächstgelegene Straße mit höherer Verkehrsdichte ist die Landstraße zwischen Freiburg und Kirchzarten, welche etwa 1,5 km nördlich vom Meßplatz verläuft. Südlich vom Meßort, also zwischen diesem und der Station, befinden sich keine bedeutenden anthropogenen Quellen mehr.

Zum Zeitpunkt der Messungen in Günterstal stand nur der Siemens Gaschromatograph auf der Meßstation zur Verfügung. Aus diesem Grunde konnten in Günterstal damals nur 13 Behälterproben für die Bestimmung der  $C_2$ - $C_5$  Kohlenwasserstoffe und der  $C_1$ - $C_8$  Alkyl-nitrate gezogen werden (*Flocke priv. Mitteil.*), welche nachträglich auf der Station gemessen wurden. Für konkrete Aussagen über den Abbau von Kohlenwasserstoffen über die kurze Distanz von Freiburg zur Station erwiesen sich die  $C_2$ - $C_5$  Alkane wegen ihrer geringen Reaktivität als ungeeignet und die Probenzahl insgesamt als zu gering. In Kappel wurden deswegen die reaktiveren  $C_5$ - $C_8$  Kohlenwasserstoffe mit dem Airmotec 1 in erheblich höherer Zeitauflösung gemessen.

Ebenfalls aufbauend auf den Erfahrungen der Günterstal-Kampagne wurde das mobile Meßlabor mit einer umfangreicheren Meßanalytik und mit Geräten für die Bestimmung der wichtigsten meteorologischen Parameter ausgestattet. Tabelle 3.5 stellt eine Zusammenfassung der Instrumentierung des mobilen Meßlabors und der Station während der Meßkampagne dar.

Die Meßkampagne war zudem angeschlossen an eine gleichzeitig durchgeführte Intensivmeßkampagne im Rahmen des EUROTRAC Subprojektes TRACT. Vom Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK) des Kernforschungszentrums Karlsruhe wurden darin Flugzeugmessungen im Rheintal durchgeführt. Desweiteren flog ein Motorsegler der MetAir (Schweiz) mehrmals vom Schauinsland hinunter durch das "Große Tal" über Kappel nach Freiburg. Bei diesen Flügen wurden  $NO_2$ - und Ozonkonzentration, Temperatur, Höhe und Geschwindigkeit aufgezeichnet.

| Substanz bzw.<br>meteorologische Größe                                                                            | Meßstation<br>Schauinsland                                                                                | Mobiles Meßlabor in<br>Kappel (Freiburg)                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> Kohlenwasserstoffe                                                                 | Siemens-Gaschromatograph<br>mit kryogener Anreicherung<br>zeitl. Auflösung 3 Stunden                      | wurden nicht gemessen                                     |
| C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> Kohlenwasserstoffe                                                                 | Airmotec 1<br>Gaschromatograph mit<br>Anreicherung über<br>Adsorptionsröhrchen<br>zeitl. Auflösung 30 min | Airmotec 2<br>Baugleiches Gerät wie auf<br>der Meßstation |
| Stickoxide<br>NO, NO <sub>2</sub> und NO <sub>x</sub>                                                             | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                     |
| Ozon                                                                                                              | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                     |
| Kohlenmonoxid                                                                                                     | zeitl. Auflösung 10min                                                                                    | wurde nicht gemessen                                      |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                     |
| PAN (Peroxiacetylnitrat)                                                                                          | zeitl. Auflösung 6min                                                                                     | wurde nicht gemessen                                      |
| Formaldehyd                                                                                                       | zeitl. Auflösung 1min <sup>1</sup>                                                                        | wurde nicht gemessen                                      |
| Globalstrahlung                                                                                                   | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | wurde nicht gemessen                                      |
| JNO <sub>2</sub><br>(Photolysefrequenz NO <sub>2</sub> )                                                          | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                     |
| Aerosole                                                                                                          | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | wurden nicht gemessen                                     |
| Meteorologie:<br>Windrichtung und -<br>geschwindigkeit<br>Naß- und<br>Trockentemperatur<br>Rel. Feuchte und Druck | zeitl. Auflösung 1min                                                                                     | zeitl. Auflösung 1min                                     |

Tab. 3.5: Meßtechnische Ausrüstung der Meßstation Schauinsland und des mobilen Meßlabors in Kappel während der Meßkampagne im September 1992.

<sup>1</sup> Die Messungen wurden von J. Slemr und W. Junkermann, Fraunhofer Institut für Atmosphärische Umweltforschung (IFU) Garmisch Partenkirchen durchgeführt (Slemr et al.; in Vorbereitung zur Veröffentlichung).

## 4. Ergebnisse

Vom Dienstag den 15.09. bis Mittwoch den 23.09.92 wurden in Kappel 257 Luftproben mit dem Airmotec1, auf dem Schauinsland 321 Proben mit dem Airmotec2 und 65 Luftproben mit dem Sichromat gemessen. Die Konzentrationen der  $C_5$  -  $C_8$  Kohlenwasserstoffe in Kappel lagen während des Zeitraumes immer oberhalb der Nachweisgrenze, am Schauinsland lag 2,4-Dimethylpentan in 2%, 3-Methylhexan in 2%, 2,2,4 Trimethylpentan (i-Octan) in 11%, n-Heptan in 11%, Methylcyclohexan in 19%, n-Octan in 2% und 1-Buten in 6% der Messungen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Abb. 4.1 bis 4.3 geben dazu eine Zusammenfassung der mittleren Konzentrationen und Konzentrationsbereiche einzelner Kohlenwasserstoffe, wobei sich Abb. 4.1 auf Meßwerte in Freiburg-Kappel, Abb 4.2 auf die  $C_2$  -  $C_6$ - und Abb. 4.3 auf die  $C_5$  -  $C_8$  Kohlenwasserstoffmessungen am Schauinsland bezieht. In den Tabellen 4.1 und 4.2 sind die entsprechenden Daten für  $NO_x$ ,  $NO_y$  und  $O_x$  von Kappel und Schauinsland aufgelistet.

Bei den eingeklammerten Verbindungsnamen ist zu berücksichtigen, daß die Konzentrationen aus Überlagerungssignalen ermittelt wurden und deswegen mit einem größeren Fehler behaftet sind (siehe Tab. 3.2-3.4). Die Größe  $O_x$  steht für die Summe der Konzentrationen von Ozon und  $NO_2$ , welche ein konservatives Maß für die in einer Luftmasse produzierte Ozonmenge darstellt, da in ihr die Titration von Ozon mit NO (R2.13) berücksichtigt ist (Guicherit, 1988).

Sowohl in der Diskussion als auch im Ergebnisteil stellen Tageszeiten immer mitteleuropäische Zeit (MEZ) dar. Die Konzentrationsangaben der verschiedenen Spurengase sind entweder als Mischungsverhältnisse oder als  $Moleküle \cdot cm^{-3}$  angegeben. Mischungsverhältnisse für Kohlenwasserstoffe sind dabei in ppt ( $\cdot 10^{-12}$ ), Ozon und Stickoxide in ppb ( $\cdot 10^{-9}$ ) angegeben.

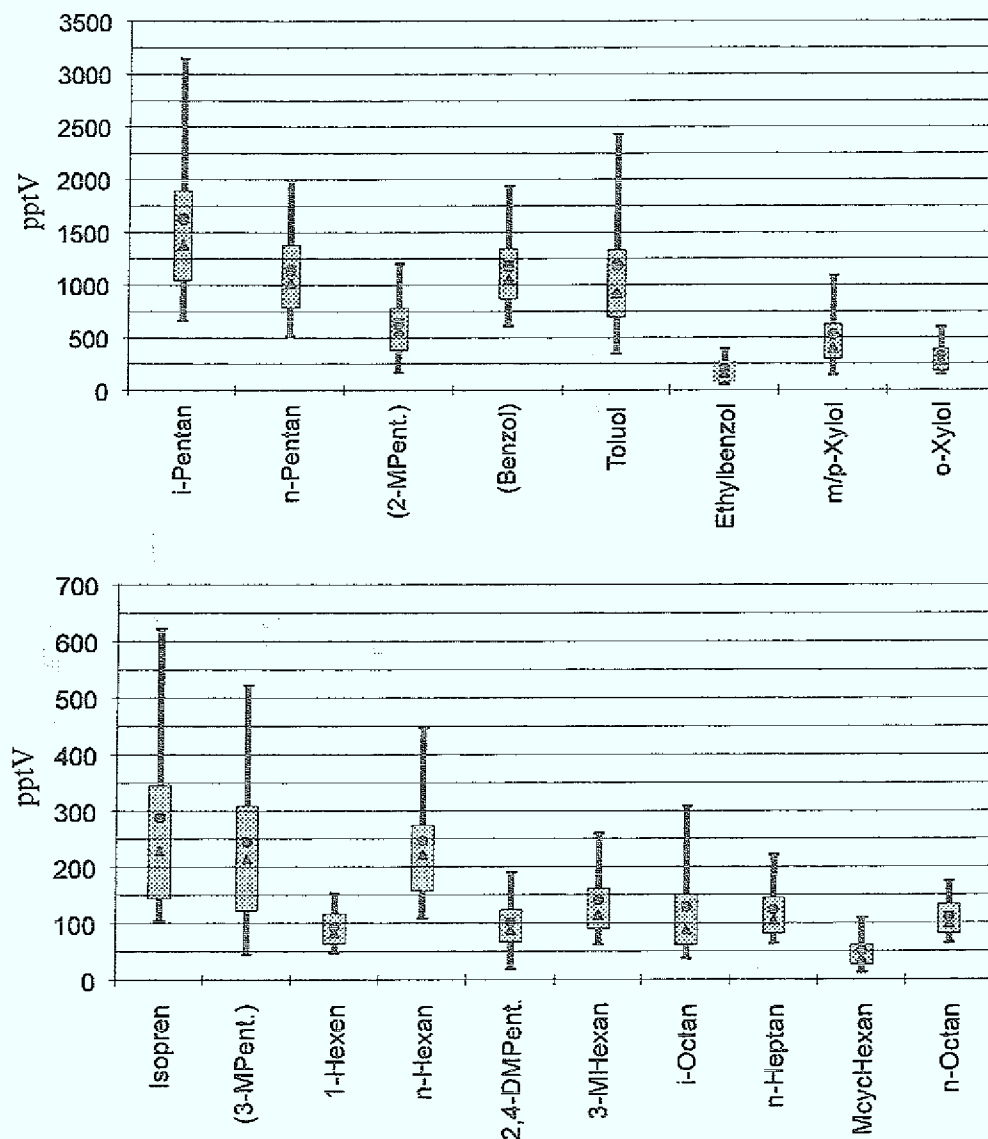


Abb. 4.1: Mittlere Konzentrationen und Konzentrationsbereiche von C<sub>5</sub> bis C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffen (Airmotec 1) in Freiburg-Kappel während der Meßkampagne im September 1992. Die Punkte stellen dabei Mittelwerte, die Dreiecke den Median, die Kästchen den 25/75% Werteanteil und die Linien den 5/95% Werteanteil dar.

|            | NO <sub>x</sub> | NO <sub>y</sub> | O <sub>x</sub> |
|------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 5%         | 2,1             | 3,1             | 20,8           |
| 25%        | 3,6             | 4,5             | 28,0           |
| Median     | 6,1             | 7,4             | 36,3           |
| 75%        | 12,1            | 14,0            | 50,5           |
| 95%        | 29,0            | 33,6            | 71,3           |
| Mittelwert | 9,7             | 11,6            | 39,6           |

Tab. 4.1: Mittlere Konzentrationen und Konzentrationsbereiche von Stickoxiden und O<sub>x</sub> in Freiburg-Kappel während der Meßkampagne im September 1992. Alle Angaben in ppbV.

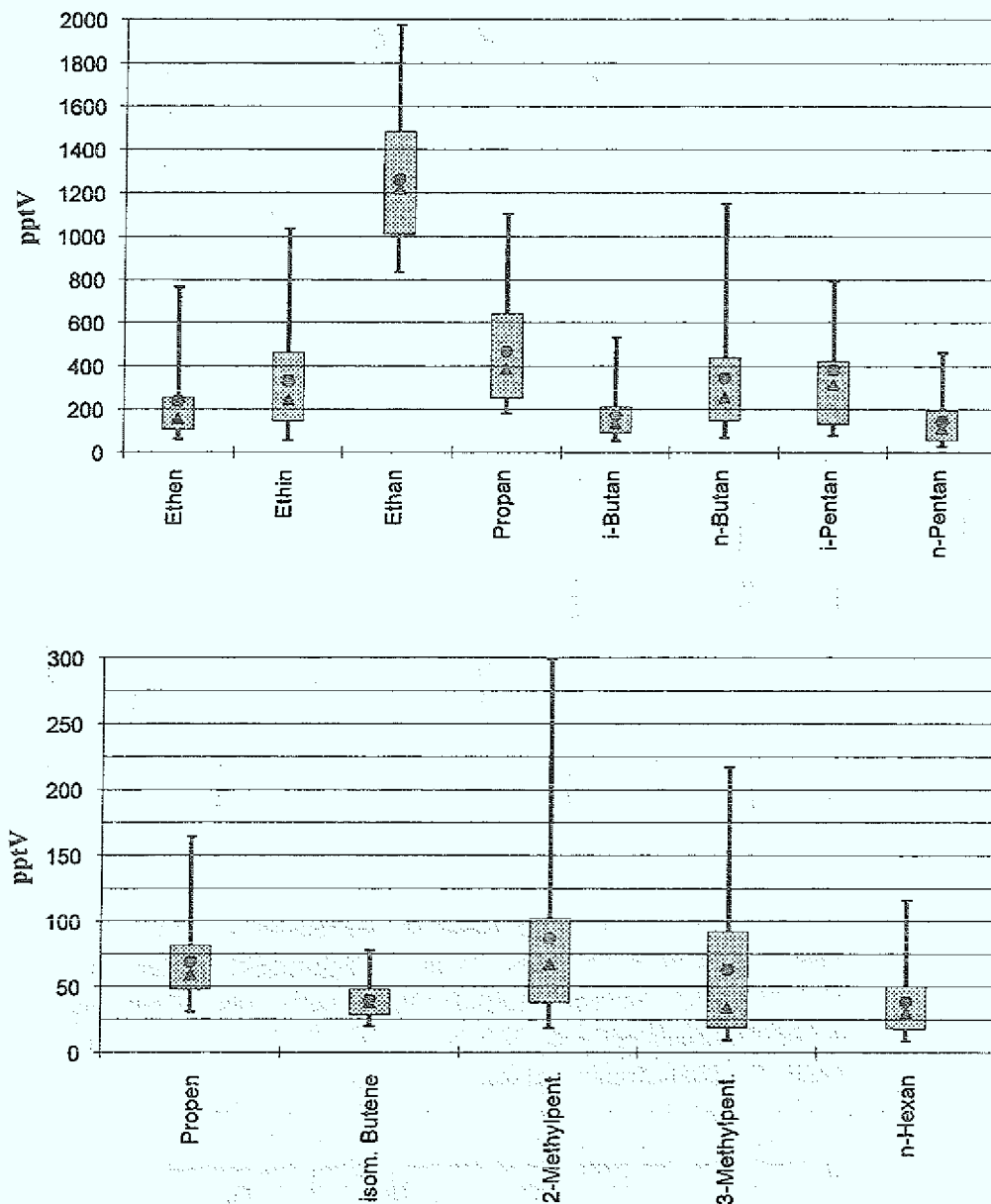


Abb. 4.2: Mittlere Konzentrationen und Konzentrationsbereiche von C<sub>2</sub> bis C<sub>6</sub> Kohlenwasserstoffen (Sichromat) am Schauinsland während der Meßkampagne im September 1992. Die Punkte stellen dabei Mittelwerte, die Dreiecke den Median, die Kästchen den 25/75% Werteanteil und die Linien den 5/95% Werteanteil dar.

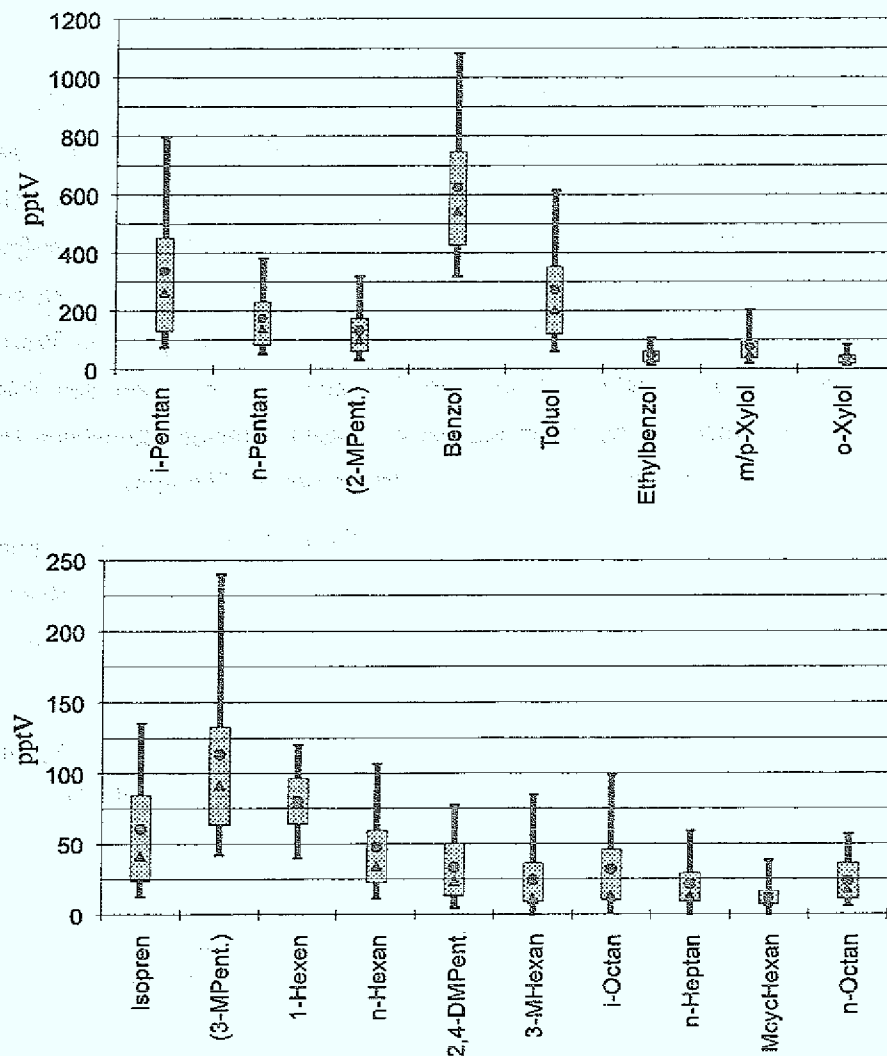


Abb. 4.3: Mittlere Konzentrationen und Konzentrationsbereiche von C<sub>5</sub> bis C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffen (Airmotec 2) am Schauinsland während der Meßkampagne im September 1992. Die Punkte stellen dabei Mittelwerte, die Dreiecke den Median, die Kästchen den 25/75% Werteanteil und die Linien den 5/95% Werteanteil dar.

|            | NO <sub>x</sub> | NO <sub>y</sub> | O <sub>x</sub> |
|------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 5%         | 0,3             | 1,4             | 34,2           |
| 25%        | 0,6             | 2,3             | 39,9           |
| Median     | 1,0             | 3,0             | 43,8           |
| 75%        | 1,9             | 5,1             | 49,7           |
| 95%        | 5,4             | 9,2             | 57,6           |
| Mittelwert | 1,7             | 3,9             | 44,8           |

Tab. 4.2: Mittelwerte und Konzentrationsbereiche von Stickoxiden und O<sub>x</sub> am Schauinsland während der Meßkampagne im September 1992. Alle Angaben in ppbV.

#### 4.1 Meßdaten in Freiburg-Kappel

Mit dem Airmotec1 wurden in Kappel die Kohlenwasserstoffkonzentrationen  $C_5 - C_8$  als Halbstundenmittelwerte gemessen. Die Probenahmezeiten beziehen sich auf das zeitliche Mittel der Anreicherungsintervalle. Andere Meßdaten wie Stickoxide, Ozon, Windrichtung und -geschwindigkeit wurden mit höherer Zeitauflösung (Minutenmittelwerte) aufgezeichnet. Es wurden daraus Mittelwerte über die Kohlenwasserstoffprobenahmezeiten gebildet, worüber ein zeitlicher Vergleich von Stickoxid-, Ozon- und meteorologischen Werten mit den Kohlenwasserstoffwerten möglich ist. Die Abbildungen 4.4 - 4.16 auf den folgenden Seiten zeigen eine Zusammenfassung der in Kappel gemessenen meteorologischen Parameter sowie der Spurengaskonzentrationen über den Zeitraum der Meßkampagne.

Unterbrechungen der kontinuierlichen Messungen sind durch einen Stromausfall und einen Defekt der Aufzeichnungsgeräte im mobilen Meßlabor bedingt. Bei jedem siebten Chromatogramm wurde ein Standard angereichert. Diese Messungen wurden in den Diagrammen ausgespart.

Größere Probleme gab es in Kappel mit der Windmessung. Aufgrund eines Ausfalls des Gerätes unmittelbar zu Beginn der Kampagne, mußte ein Ersatzgerät beschafft und installiert werden, so daß erst ab dem 17.9. kontinuierliche Daten für Windrichtung und -geschwindigkeit vorliegen.

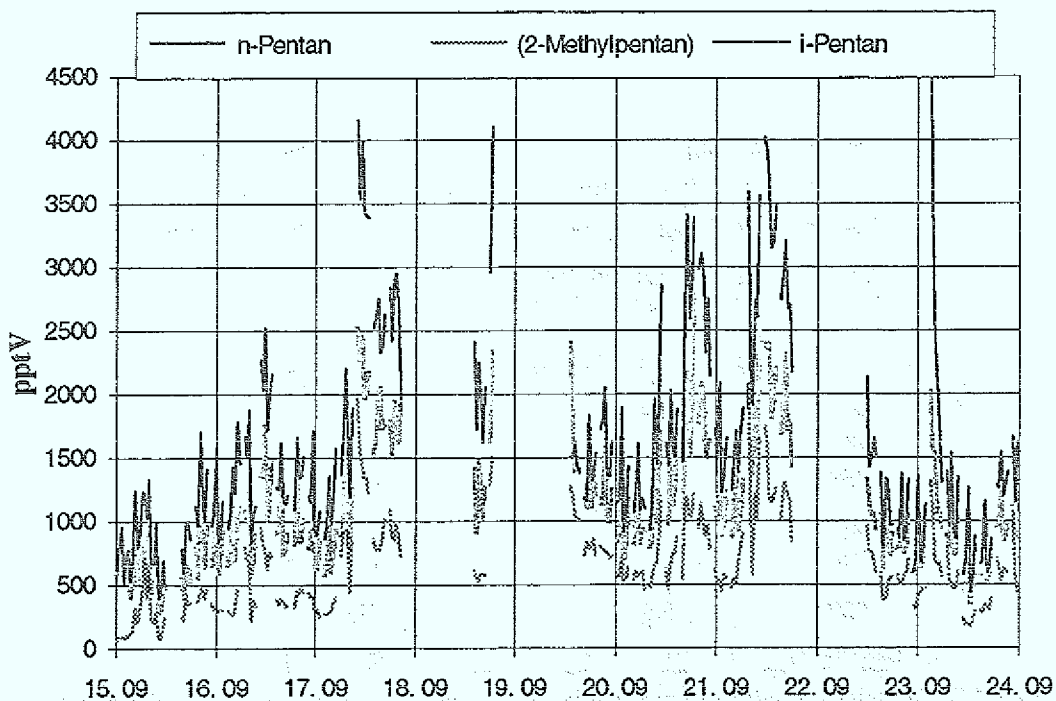


Abb. 4.4: Konzentrationsverlauf von n-Pentan, 2-Methylpentan und i-Pentan über den Zeitbereich vom 15.09 - 23.09 in Freiburg-Kappel (gemessen mit dem Airmotec Gerät).

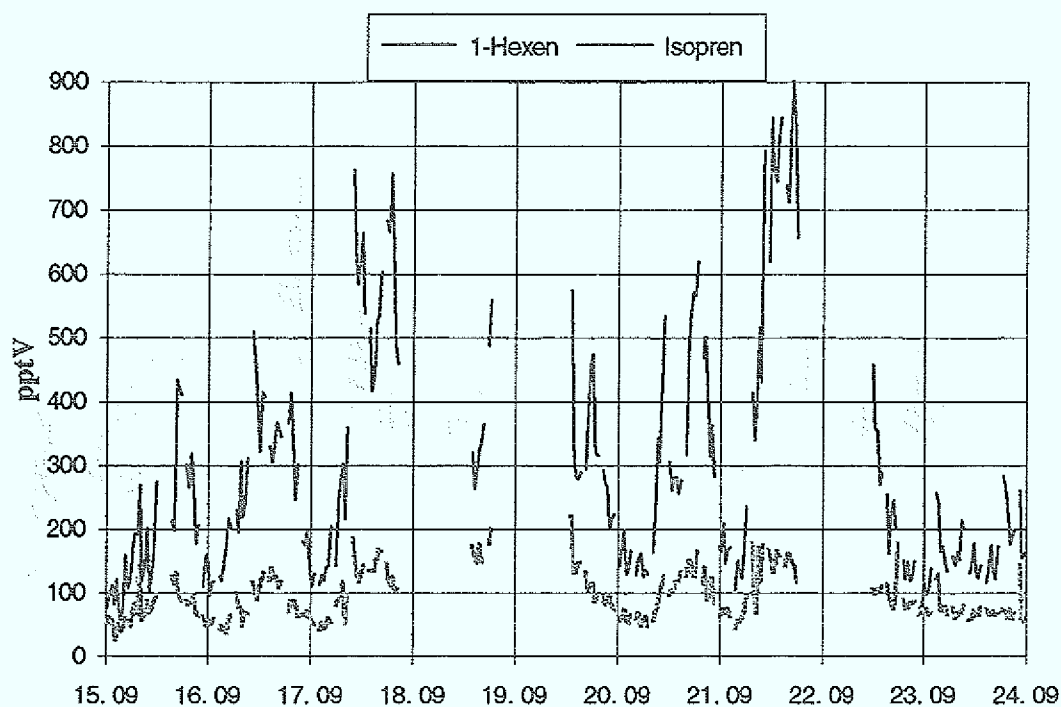


Abb. 4.5: Wie 4.4, jedoch für 1-Hexen und Isopren.

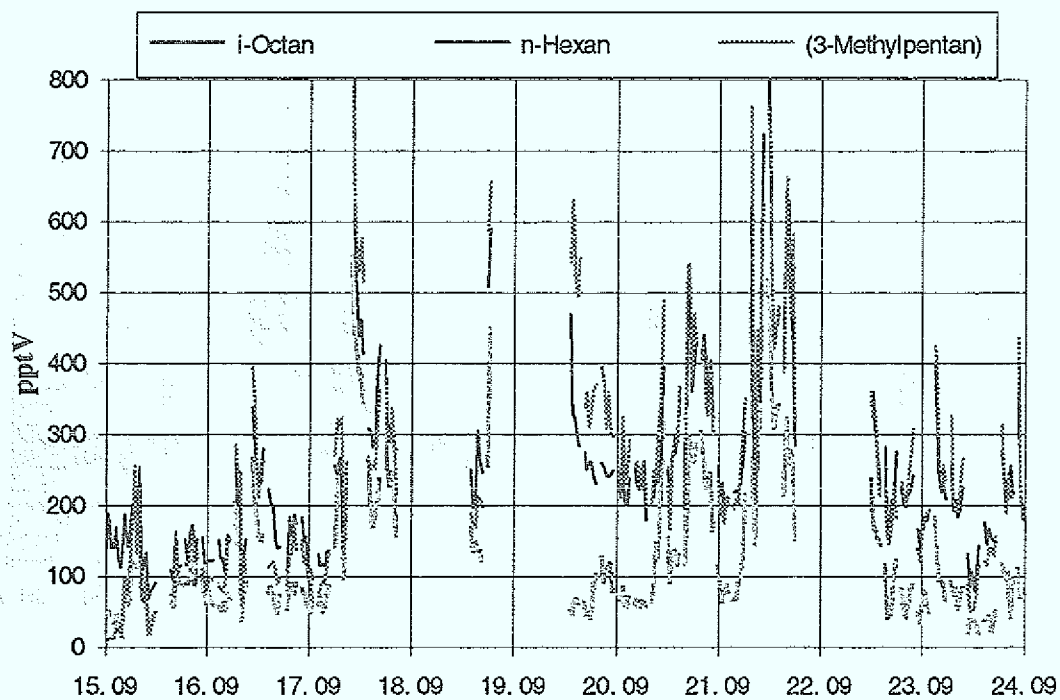


Abb. 4.6: Wie 4.4 jedoch für i-Octan, n-Hexan und 3-Methylpentan.

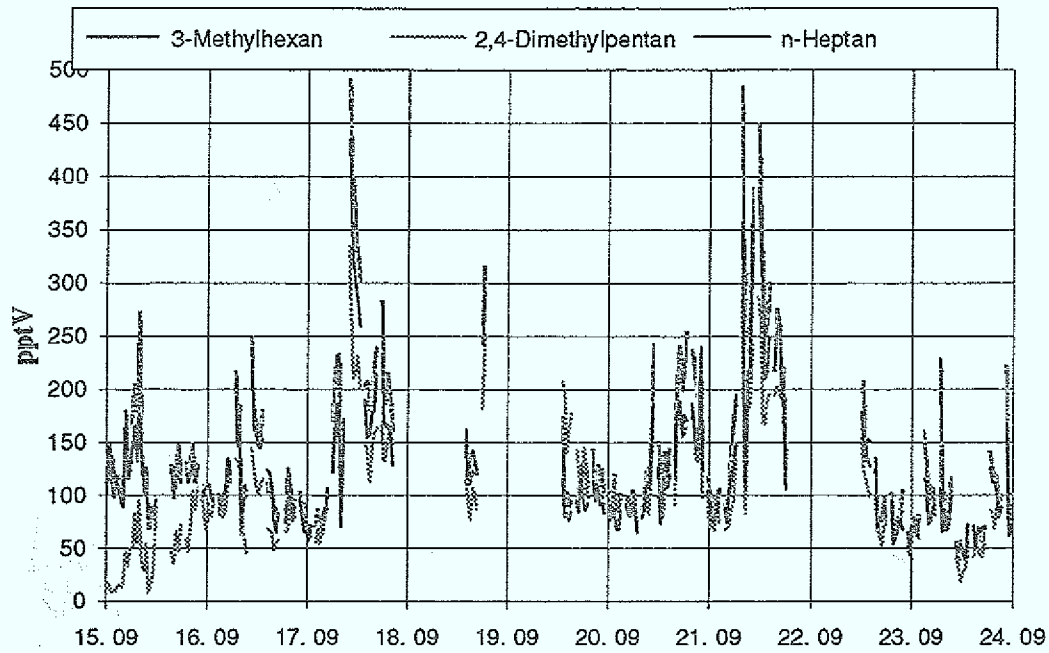


Abb. 4.7: Wie 4.1, jedoch für 3-Methylhexan, 2,4 Dimethylpentan und n-Heptan.

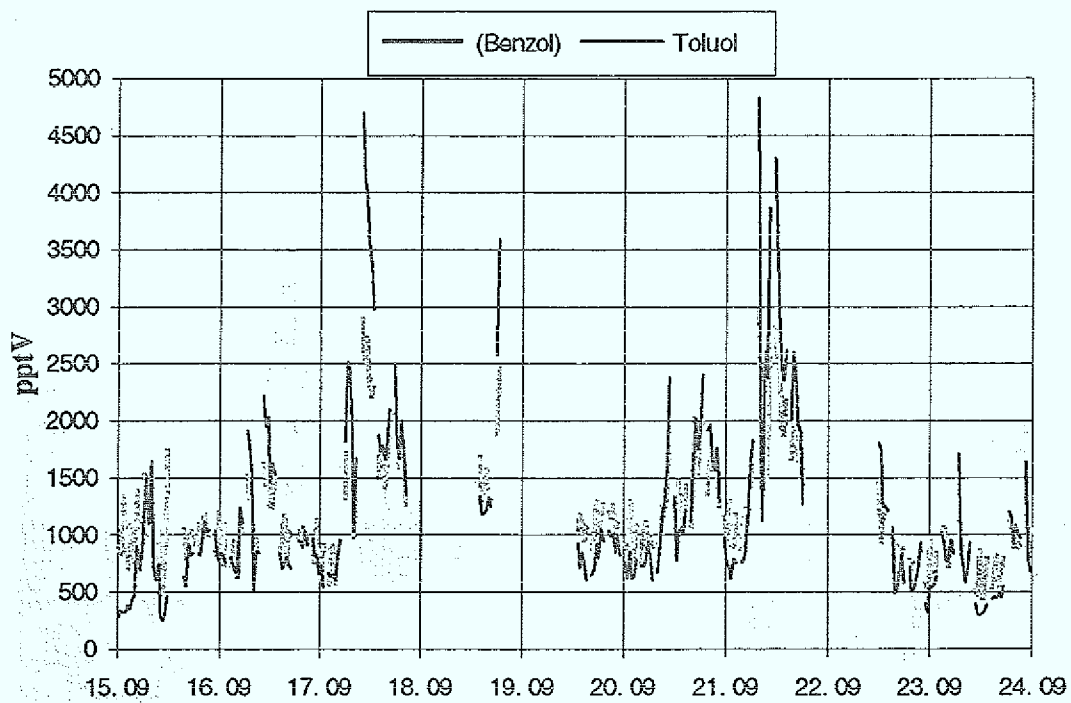


Abb. 4.8: Wie 4.4, jedoch für Benzol und Toluol.

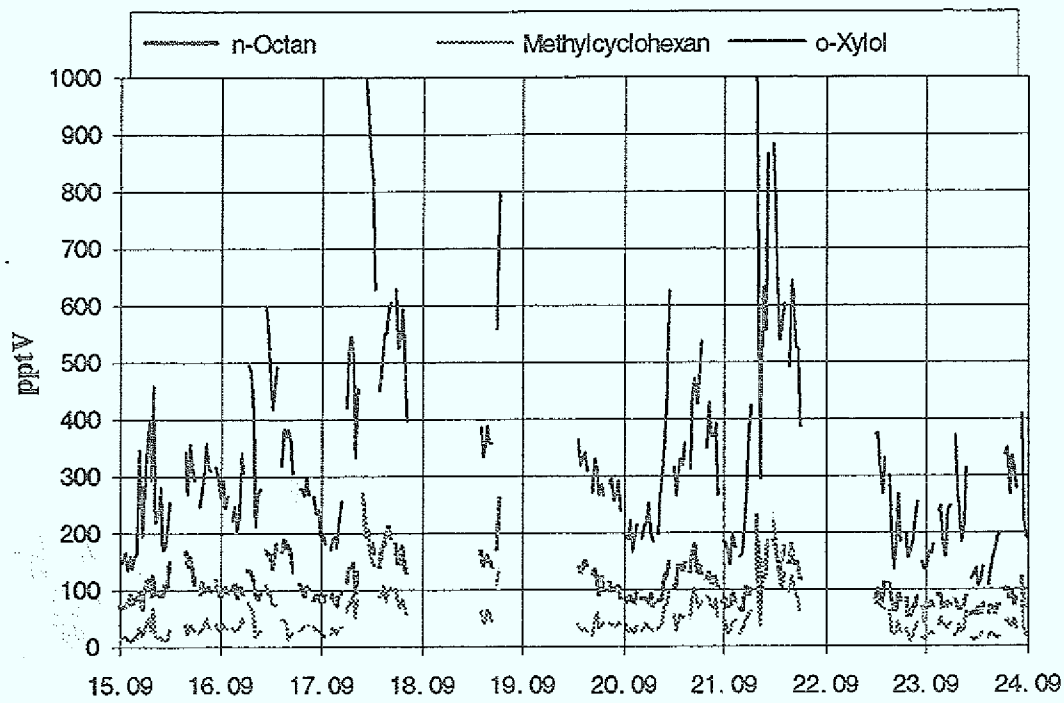


Abb. 4.9: Wie 4.4, jedoch für n-Octan, Methylcyclohexan und o-Xylol.

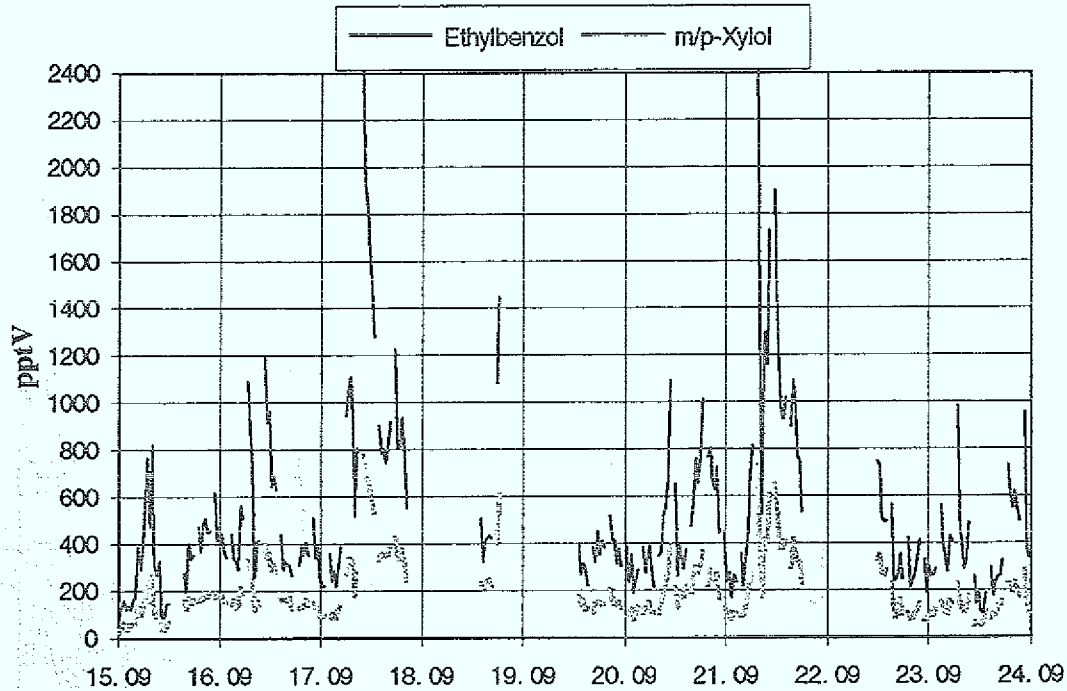


Abb. 4.10: Wie 4.4, jedoch für Ethylbenzol und m/p-Xylol.

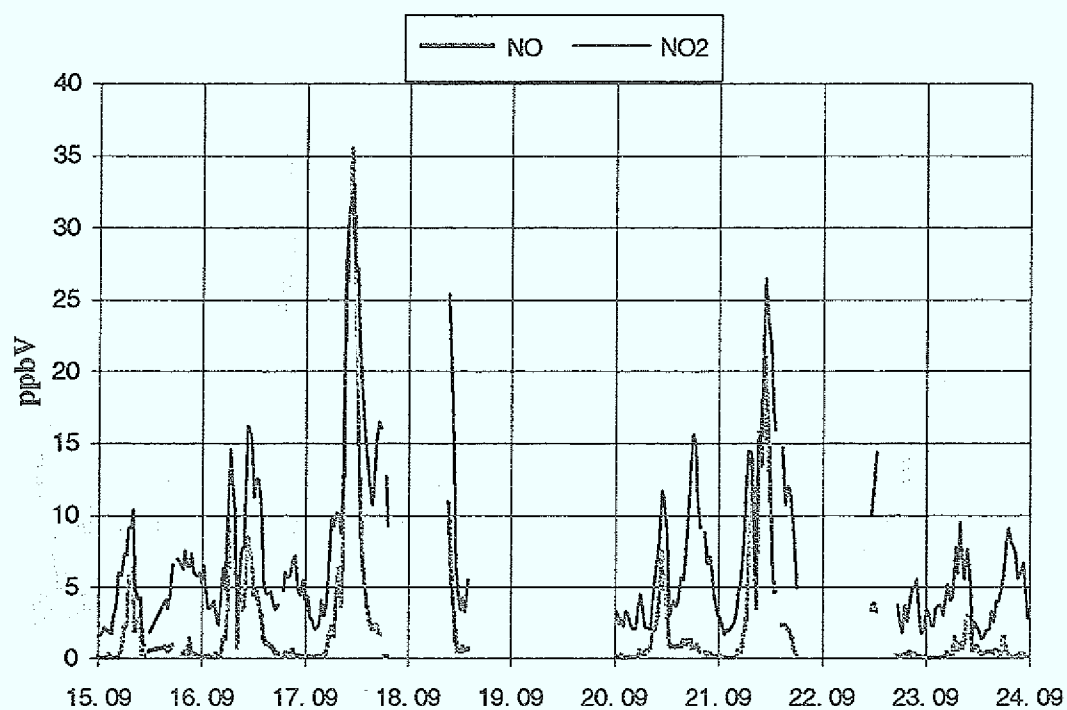


Abb. 4.11: Konzentrationsverlauf von NO und NO<sub>2</sub> über den Zeitbereich vom 15.09  
- 23.09 in Freiburg-Kappel.

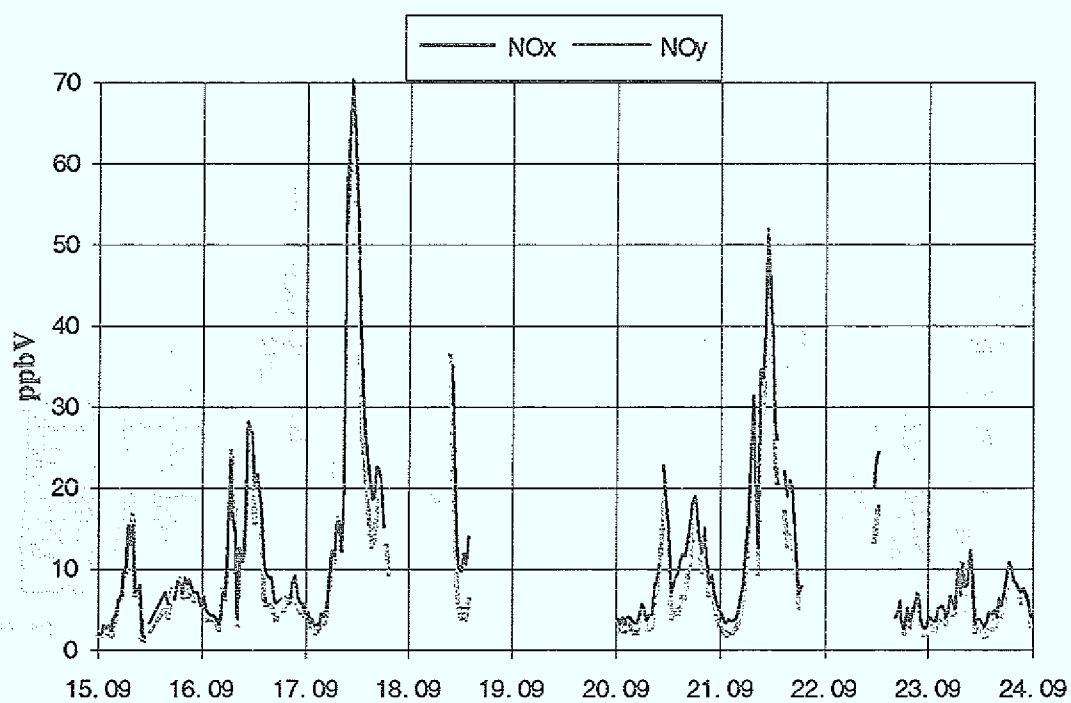


Abb. 4.12: Wie 4.11, nur für NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub>.

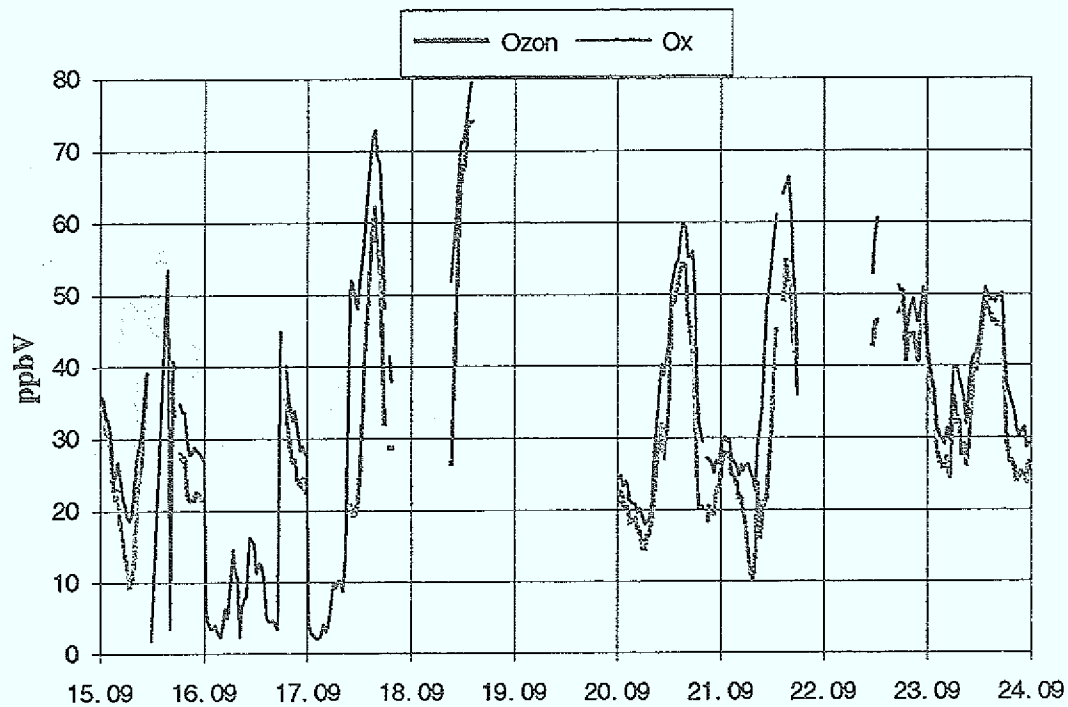


Abb. 4.13: Wie 4.11, jedoch für Ozon und  $O_x$ .

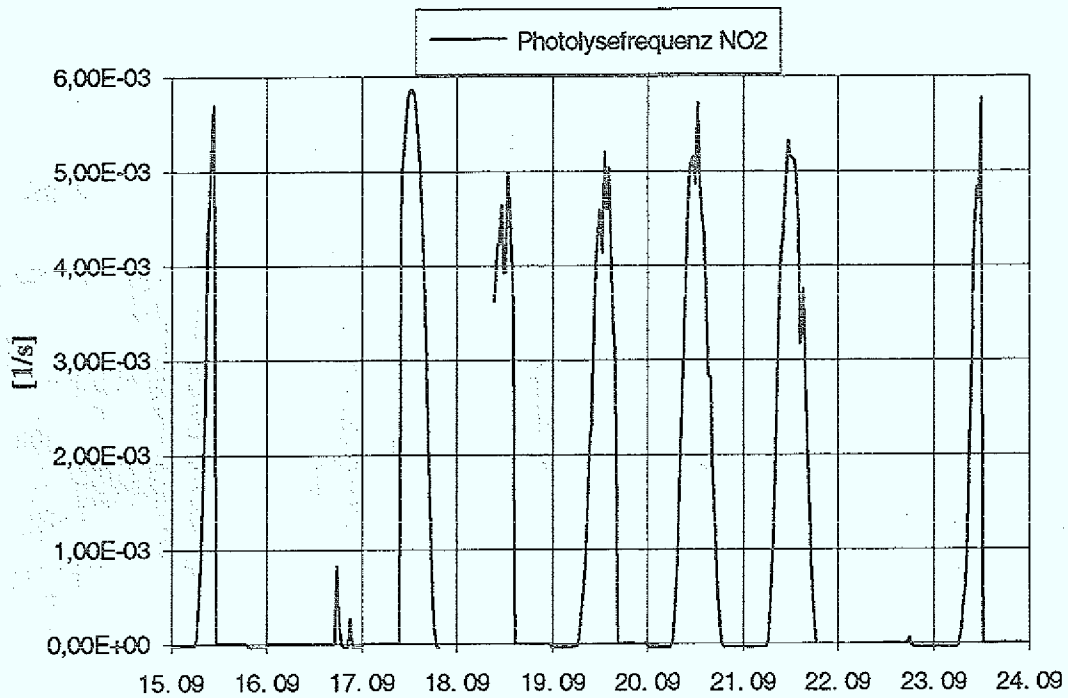


Abb. 4.14: Verlauf der Photolysefrequenz über den Zeitbereich vom 15.09 - 23.09 in Freiburg-Kappel.

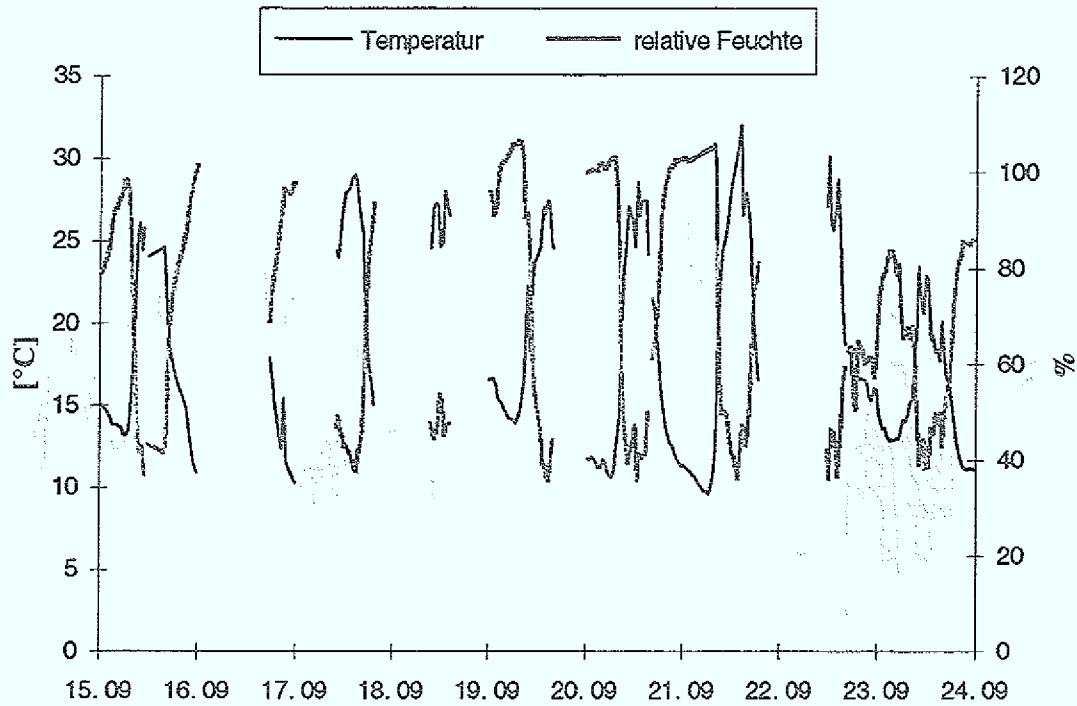


Abb. 4.15: Wie 4.14, jedoch für Temperatur und relative Feuchte.

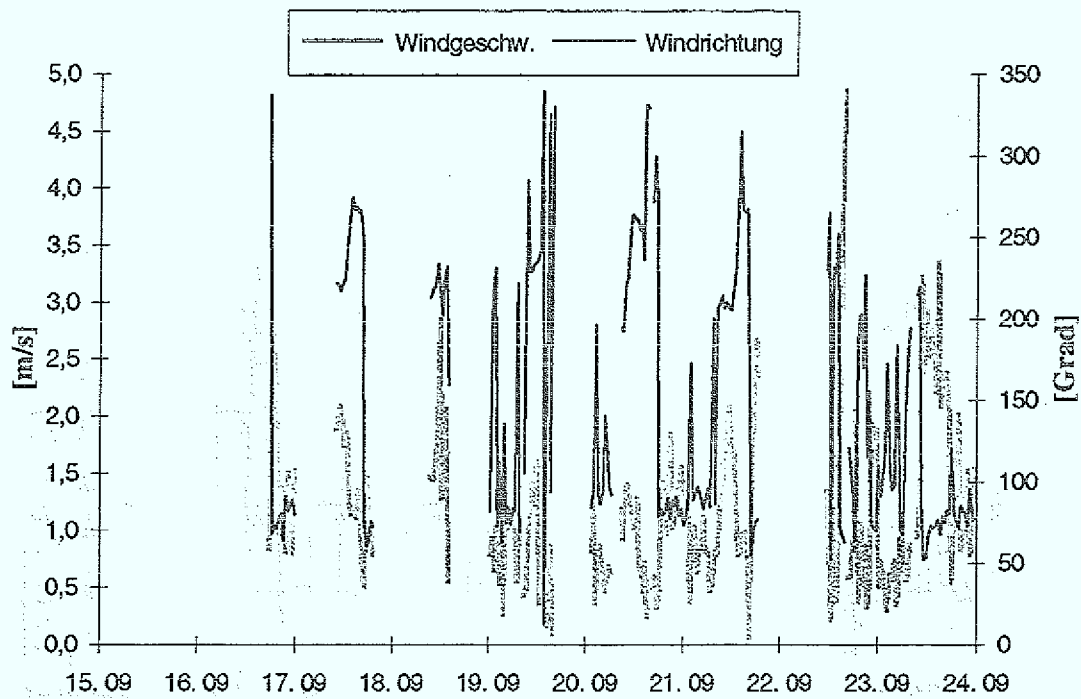


Abb. 4.16: Wie 4.14, jedoch für Windgeschwindigkeit und Windrichtung.

## 4.2 Meßdaten Schauinsland

Auf dem Schauinsland wurden der Sichromat ( $C_2$ - $C_6$  Kohlenwasserstoffe) und ein Airmotec-Gerät ( $C_5$ - $C_8$  Kohlenwasserstoffe) parallel betrieben. Damit sind hier die leichten Kohlenwasserstoffe, allerdings nur in einer Zeitauflösung von 3 Stunden verfügbar (Abb. 4.17 - 4.21). Beim Sichromat wurde automatisch in jeder zehnten Analyse ein Standard angereichert. Das Airmotec Gerät wurde mehrmals zu geeigneten Zeitpunkten kalibriert.

Beginnend am 18.9. und während des 19.9. wurden mit dem Airmotec und dem Sichromat mehrere Kalibrations- und Vergleichsmessungen durchgeführt, welche in den Diagrammen ausgespart wurden. Ein Vergleich der in den Luftproben überschneidend mit beiden Geräten gemessenen  $C_5$ - und  $C_6$ -Alkankonzentrationen ergab eine Übereinstimmung im Bereich von  $\pm 10$ -15%. Berücksichtigt man die unterschiedlichen Probenahme- und Anreicherungszeiten, so ist dies ein sehr gutes Ergebnis. In der weiterführenden Dateninterpretation wurden für  $\geq C_5$  Kohlenwasserstoffe, wegen der höheren Zeitauflösung, stets die Airmotec Daten verwendet (Abb. 4.22 - 4.34).

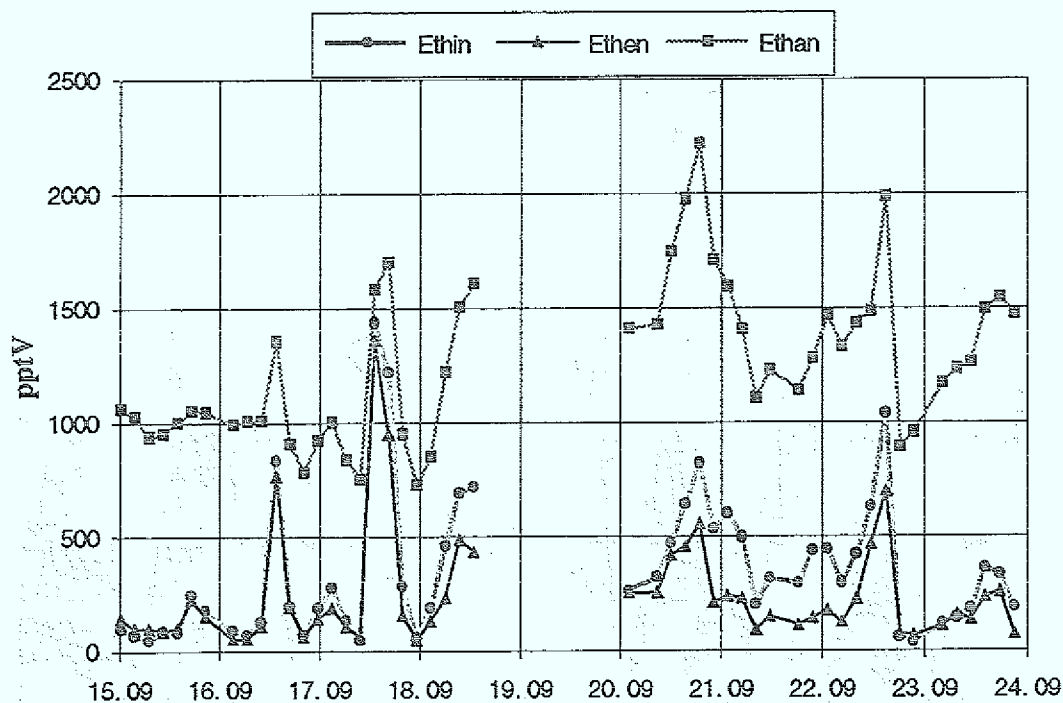


Abb. 4.17: Konzentrationsverlauf von Ethen, Ethin und Ethan über den Zeitbereich vom 15.09 - 23.09 am Schauinsland (gemessen mit dem Sichromat; Zeitauflösung 3 Stunden).

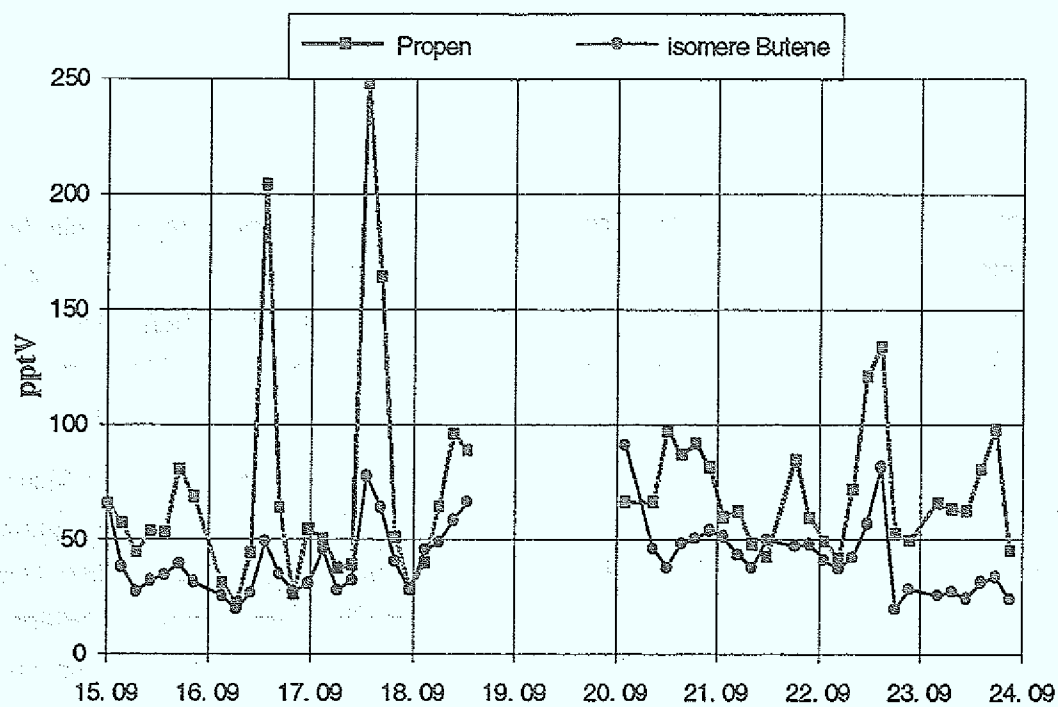


Abb. 4.18: Wie 4.17, jedoch für Propen und isomere Butene.

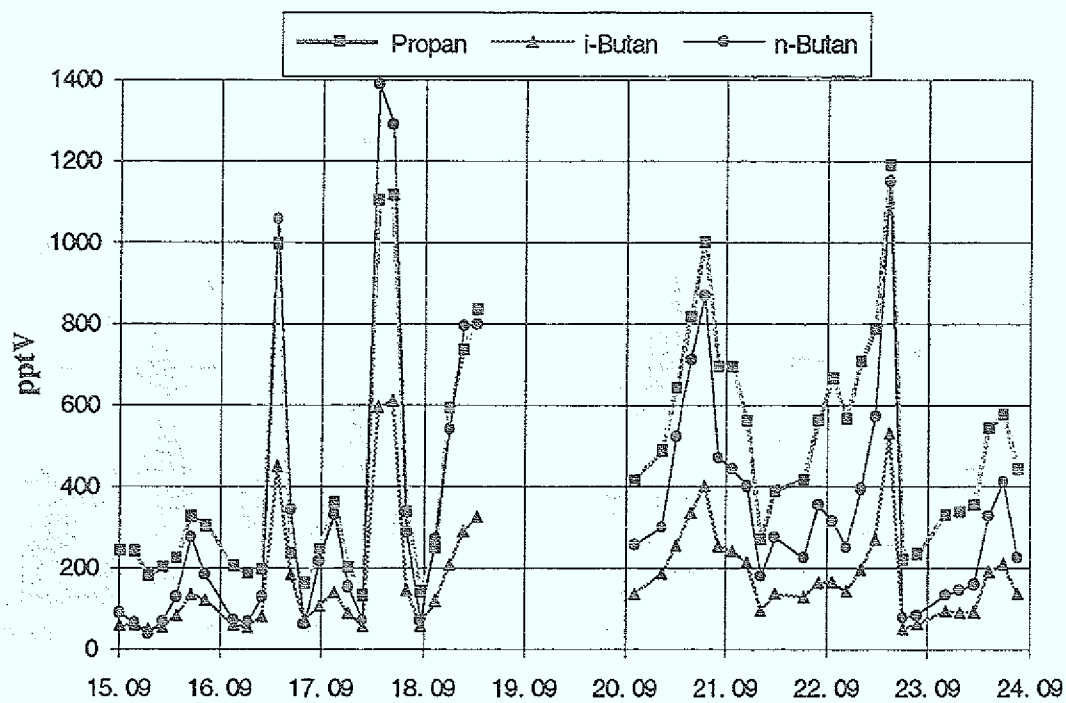


Abb. 4.19: Wie 4.17, jedoch für Propan, i-Butan und n-Butan.

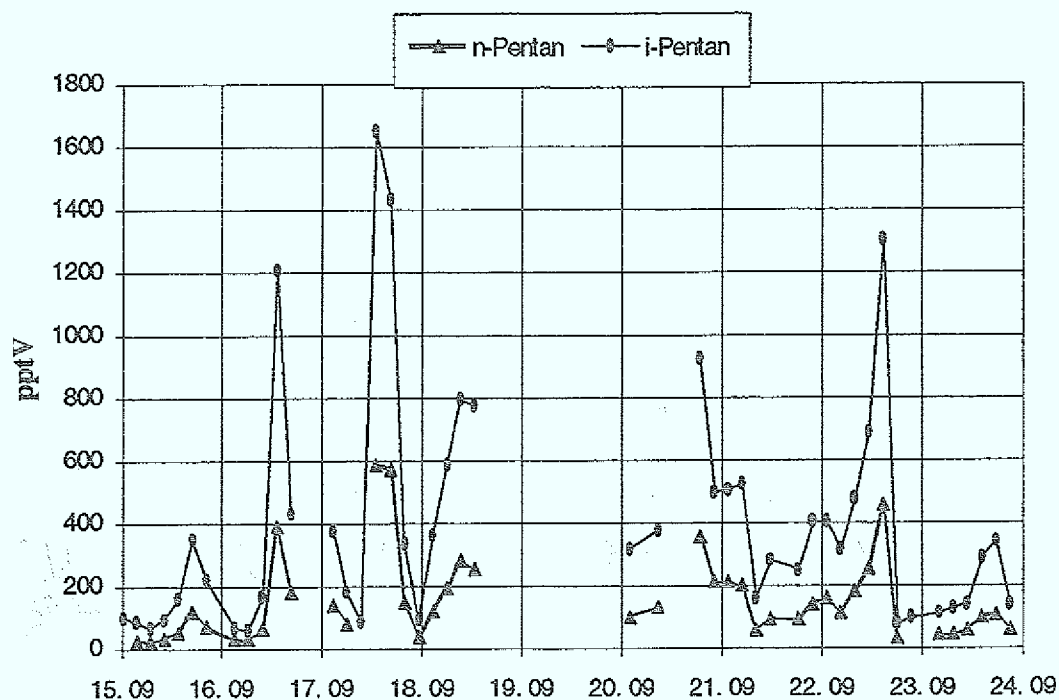


Abb. 4.20: Wie 4.17, jedoch für n-Pentan und i-Pentan.

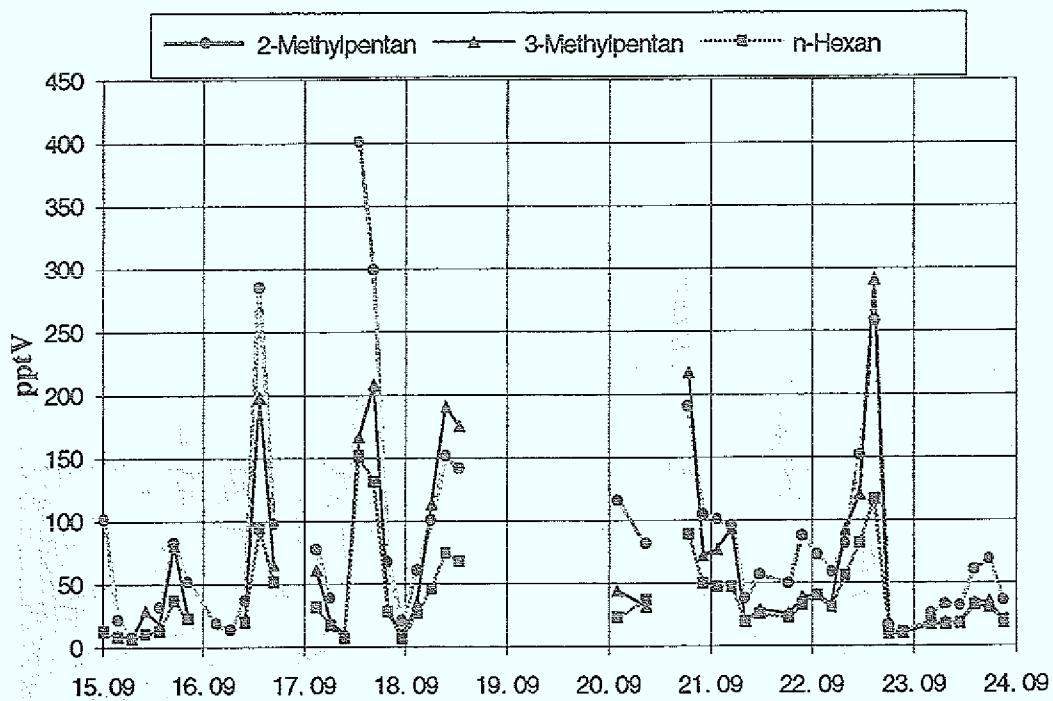


Abb. 4.21: Wie 4.17, jedoch 2-Methylpentan, 3-Methylpentan und n-Hexan.

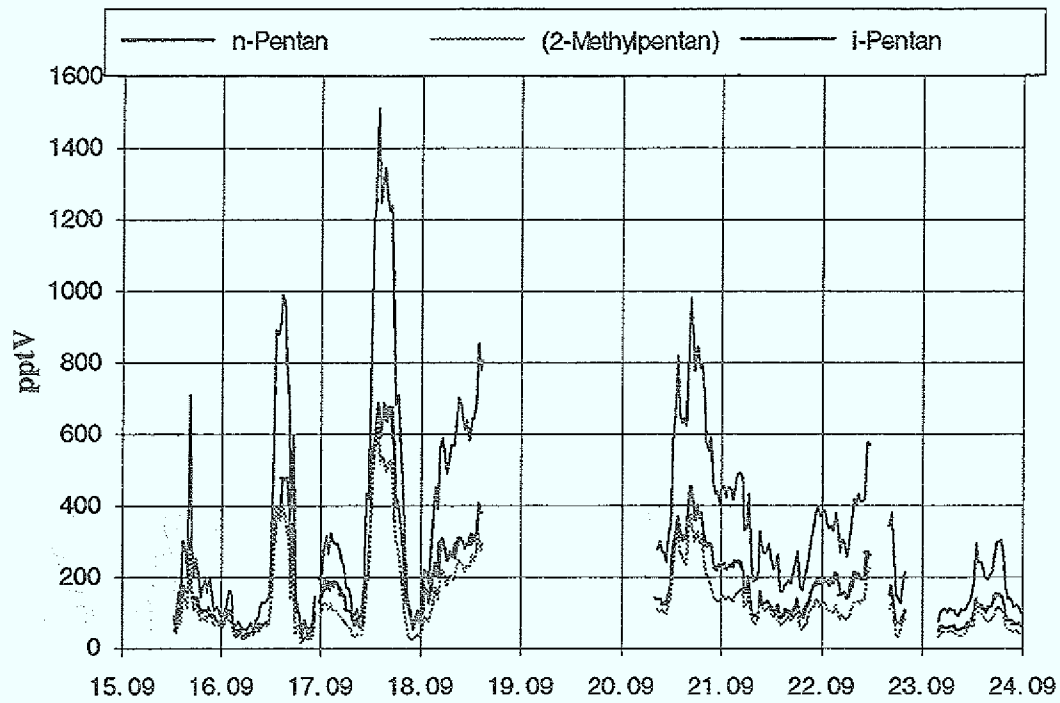


Abb. 4.22: Konzentrationsverlauf von n-Pentan, 2-Methylpentan und i-Pentan über den Zeitbereich vom 15.09. - 23.09. am Schauinsland (gemessen mit dem Airmotec Gerät).

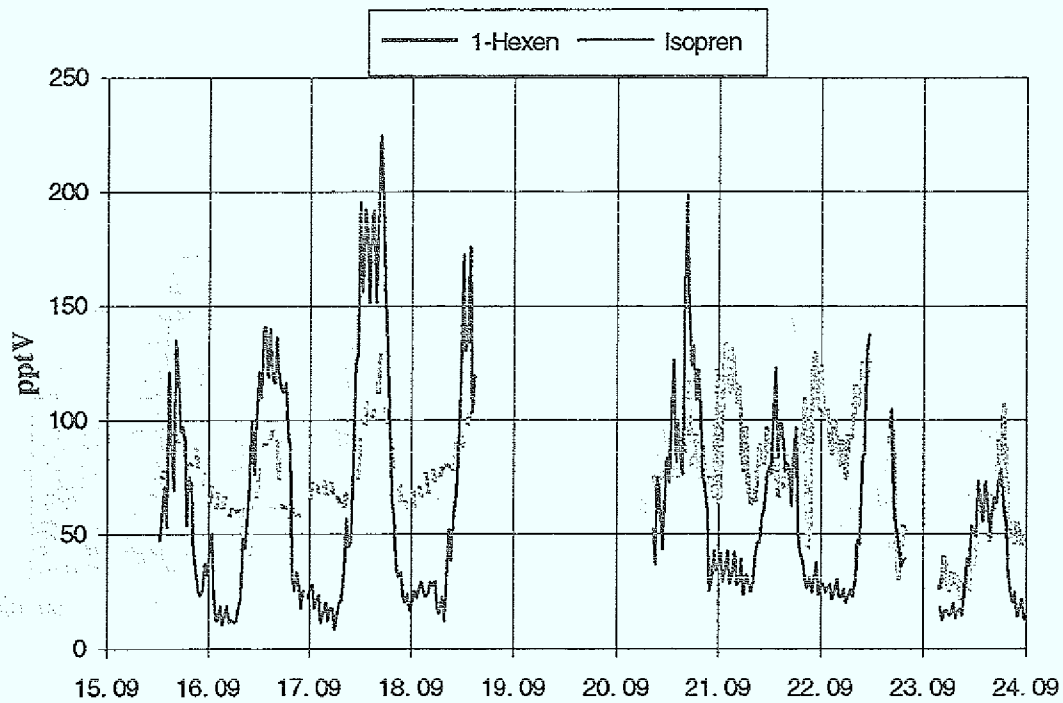


Abb. 4.23: Wie 4.22, jedoch für 1-Hexen und Isopren.

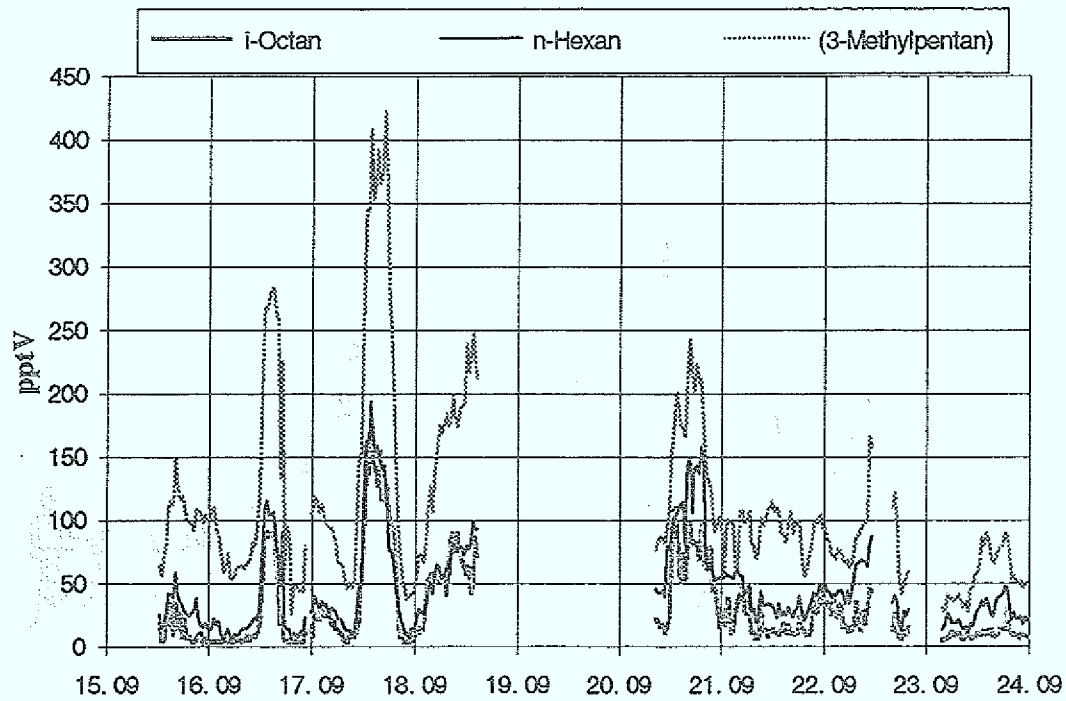


Abb. 4.24: Wie 4.22 jedoch für i-Octan, n-Hexan und 3-Methylpentan.

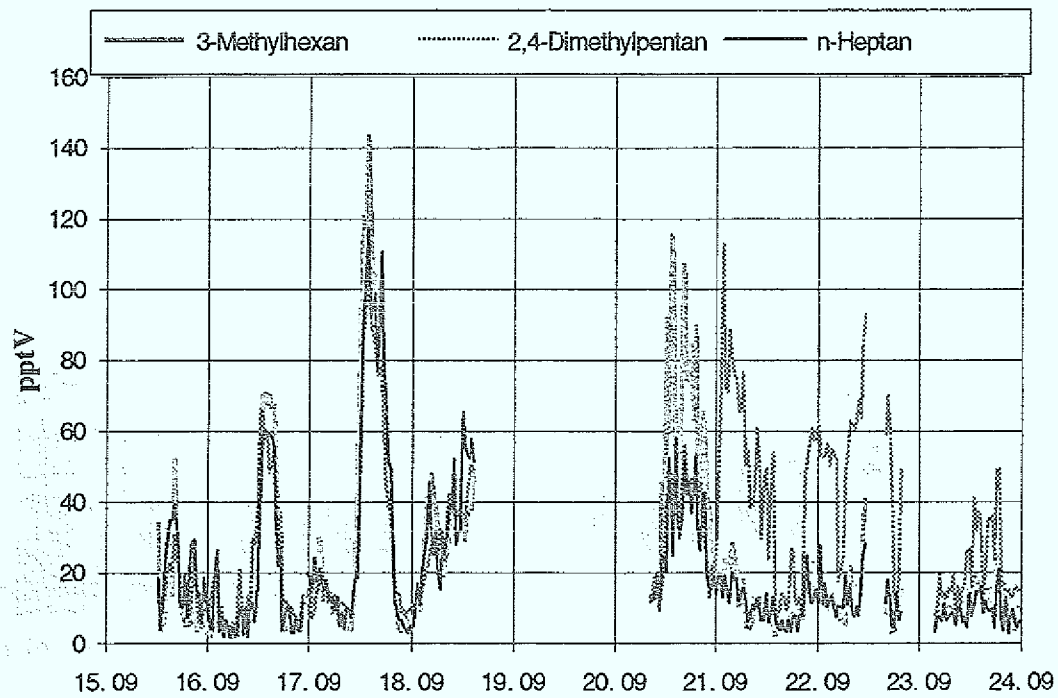


Abb. 4.25: Wie 4.22 jedoch für 3-Methylhexan, 2,4 Dimethylpentan und n-Heptan.

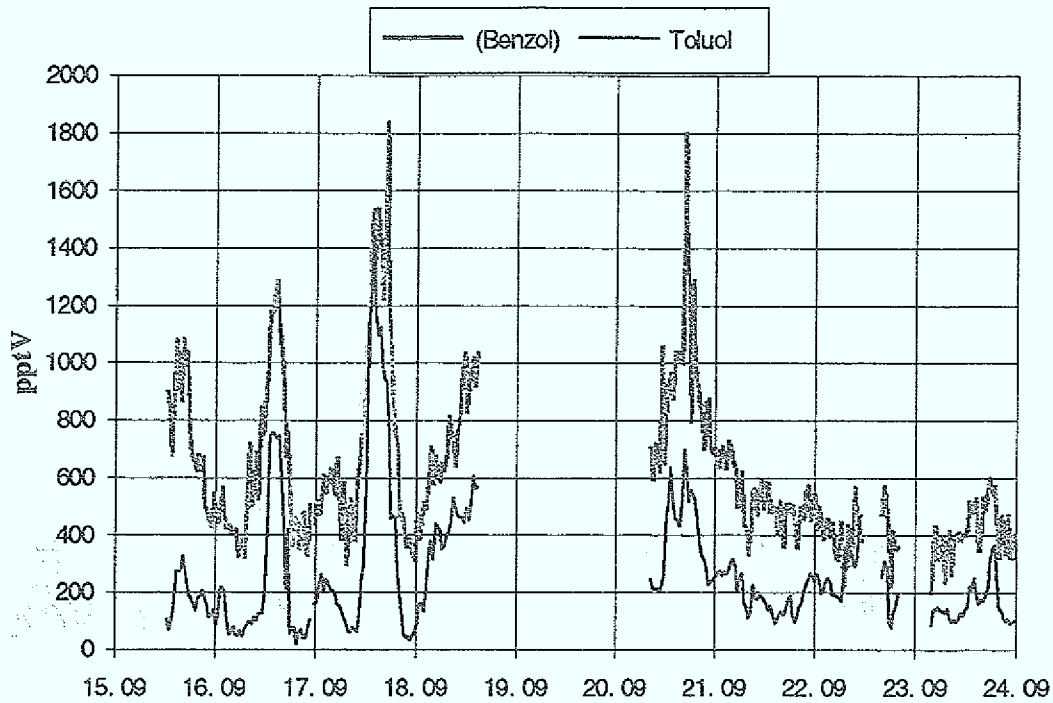


Abb. 4.26: Wie 4.22, jedoch für Benzol und Toluol.

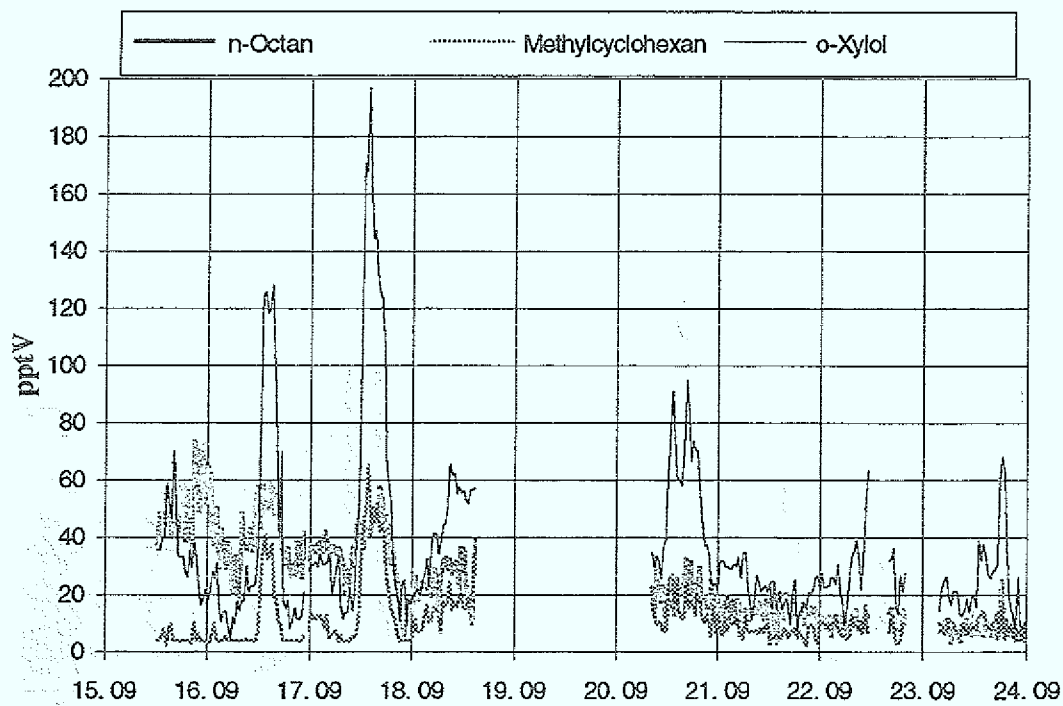


Abb. 4.27: Wie 4.22, jedoch für n-Octan, Methylcyclohexan und o-Xylol.

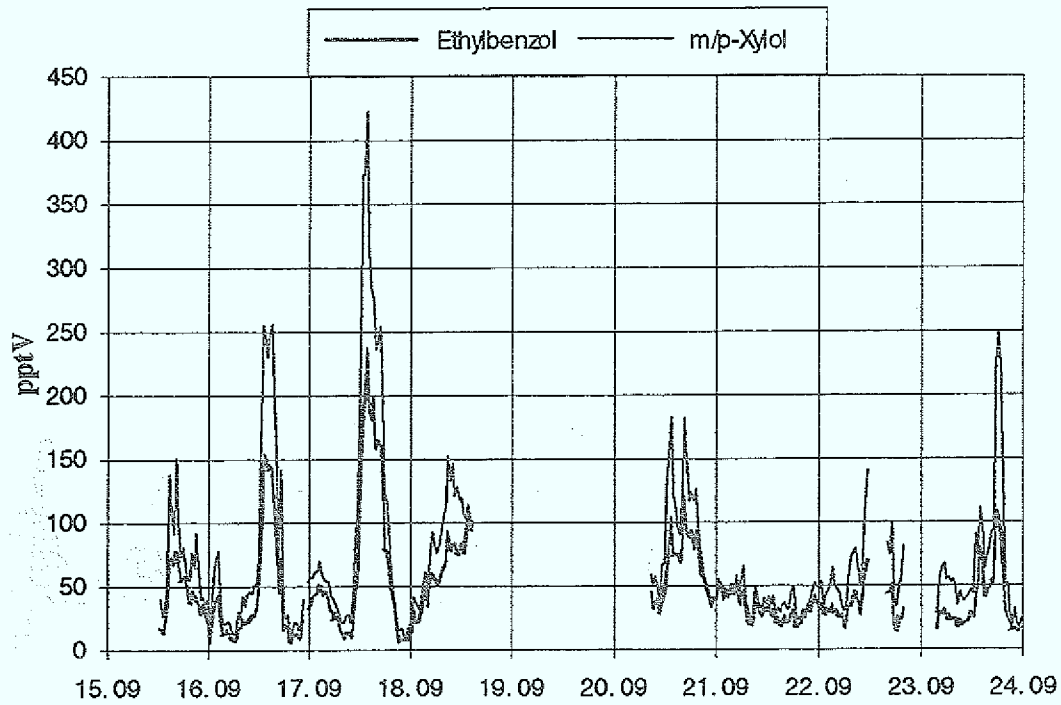


Abb. 4.28: Wie 4.22 jedoch für Ethylbenzol und m/p-Xylol.

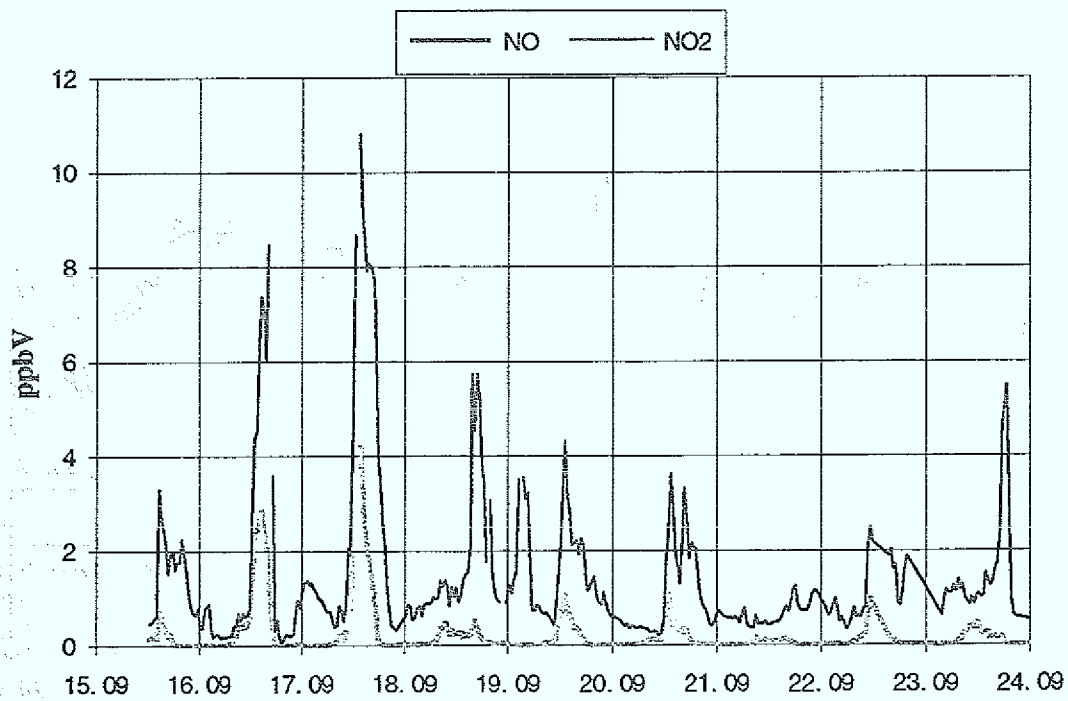


Abb. 4.29: Konzentrationsverlauf von NO und NO<sub>2</sub> über den Zeitbereich vom 15.09.

- 23.09. am Schauinsland.

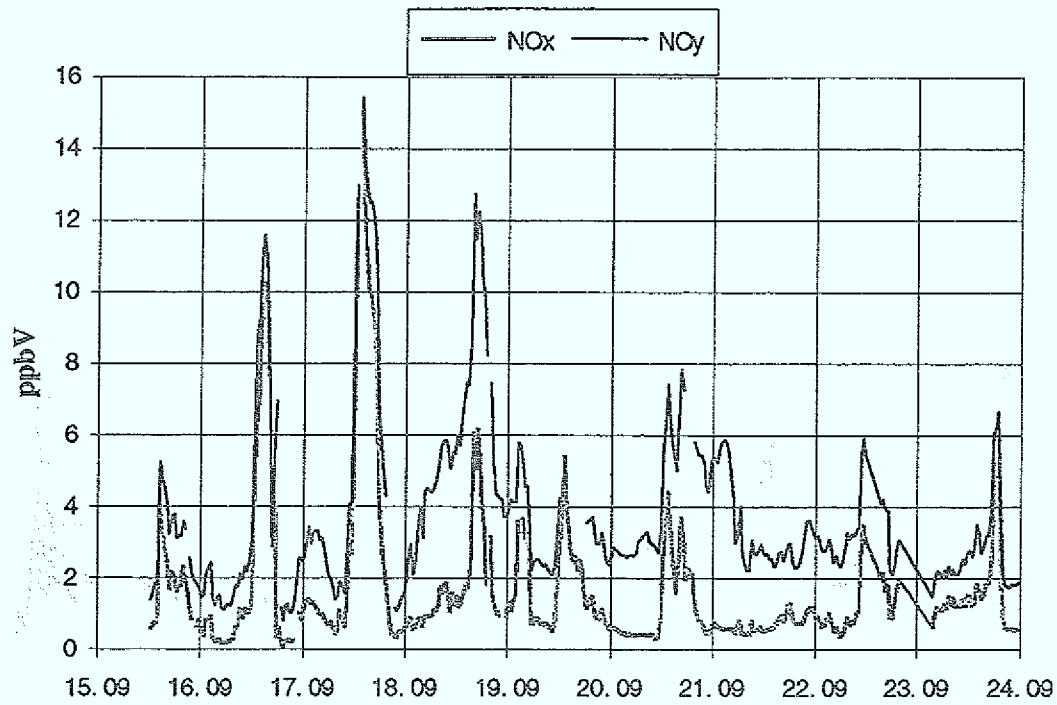


Abb. 4.30: Wie 4.29, jedoch für NO<sub>x</sub> und NO<sub>y</sub>.

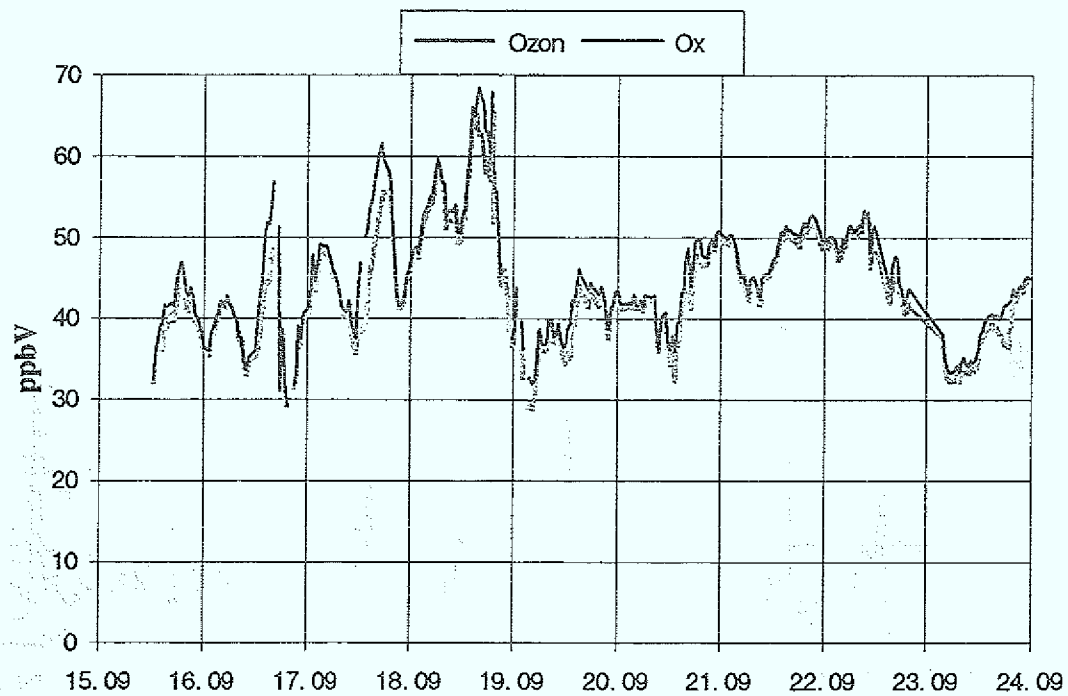


Abb. 4.31: Wie 4.29, jedoch für Ozon und O<sub>x</sub>.

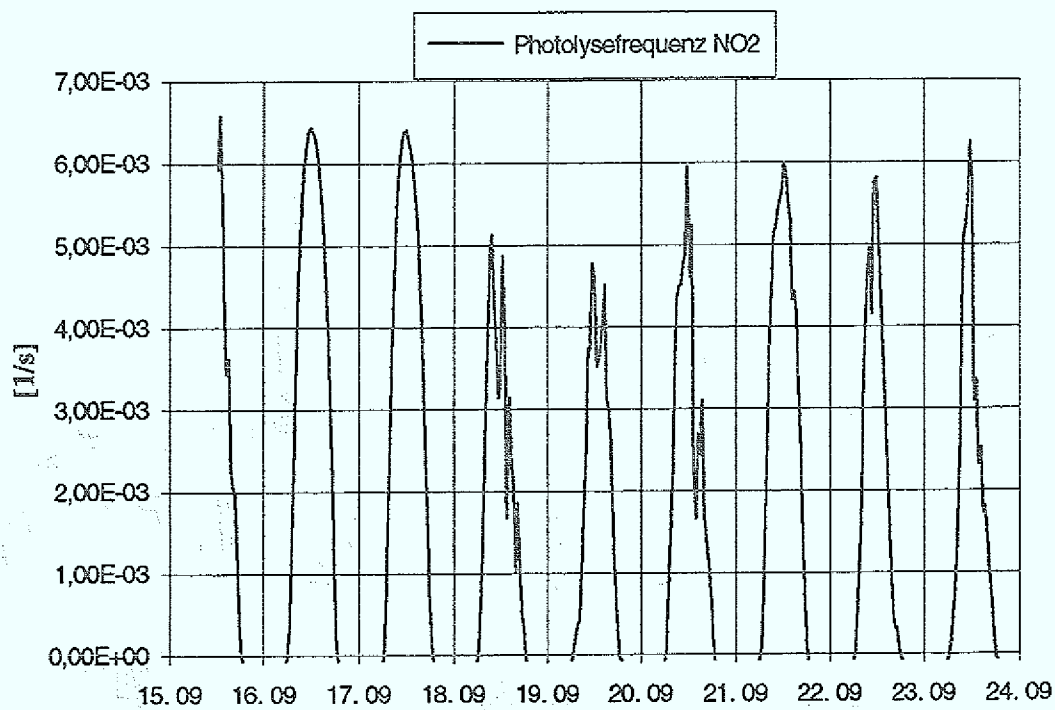


Abb. 4.32: Verlauf der Photolysefrequenz über den Zeitbereich vom 15.09. - 23.09. am Schauinsland.

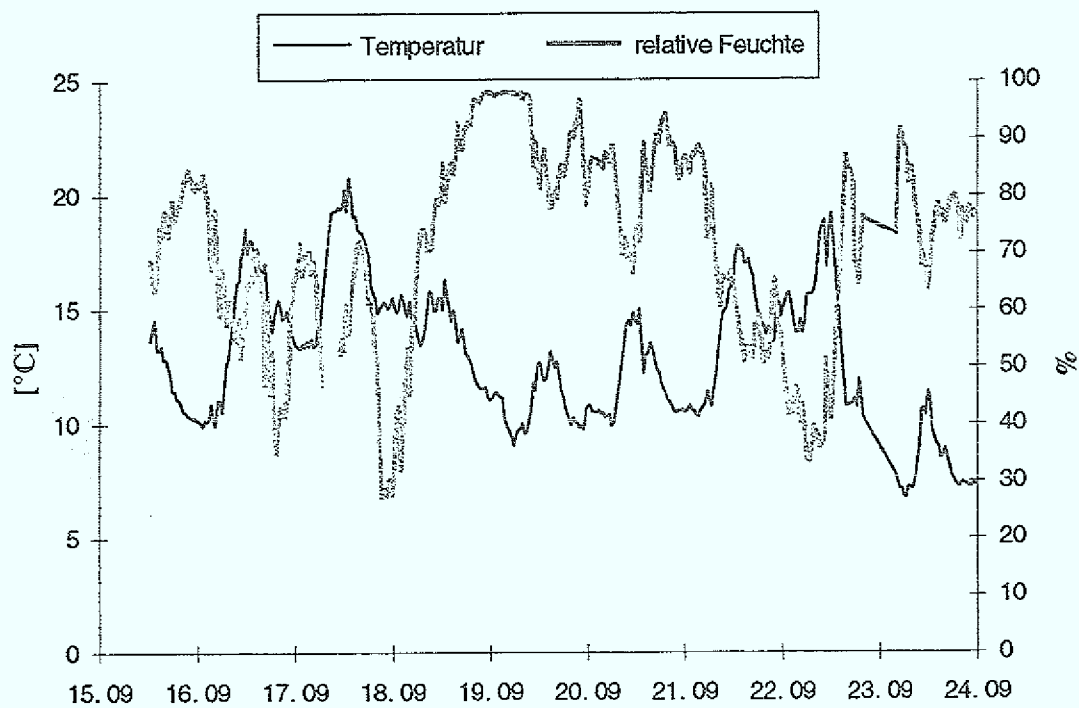


Abb. 4.33: Wie 4.32, jedoch für Temperatur und relative Feuchte.

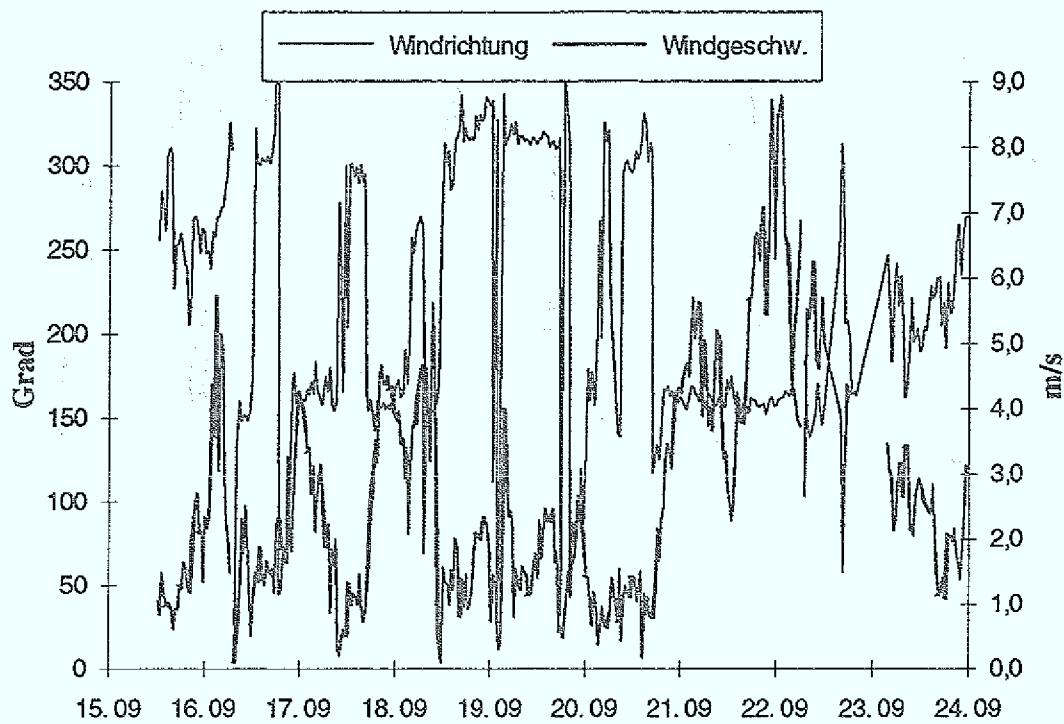


Abb. 4.34: Wie 4.32, jedoch für Windgeschwindigkeit und Windrichtung.

### 4.3 Tageszeitliches Verhalten der Windrichtung und der Spurengaskonzentrationen in Kappel

Exemplarisch für die Meßkampagne sind in Abb. 4.35 - 4.37 Tagesgänge der  $\text{NO}_x$ -, Toluolkonzentration und der Windrichtung in Kappel wiedergegeben. Nachts konnte in Kappel meist Nordostwind ( $60^\circ - 90^\circ$ ) beobachtet werden. Der Meßort stand dann unter dem Einfluß sauberer Luftmassen aus dem Schwarzwald, was in Einklang mit den niedrigen Schadstoffkonzentrationen steht. Offensichtlich handelt es sich dabei um Luftmassen, welche aus dem "Höllental", durch das "Zartener Becken" Richtung Freiburg transportiert werden, oder um Hangabwinde, welche vom Schauinsland durch das "Große Tal" nach Kappel abfließen. Morgens, etwa zwischen 6.30 und 7.30 Uhr, konnte häufig ein leichter Anstieg anthropogener Spurengaskonzentrationen beobachtet werden (Abb. 4.35). An den meisten Tagen erfolgte zwischen 7.00 und 9.00 Uhr eine Winddrehung nach Südwest ( $210^\circ - 270^\circ$ ), wonach die Konzentrationen primärer Spurengase stark anstiegen. Nach dem Erreichen eines Maximums zwischen 10.00 und 11.30 Uhr fallen diese wieder kontinuierlich, bis am späten Nachmittag der Wind zurück nach Ost dreht, worauf die Konzentrationen sich wieder auf das nächtliche Niveau einstellen.

Abweichungen von diesem Verhalten ergaben sich am Sonntag, den 20.9., (Abb. 4.36) und Mittwoch, den 23.9., (Abb. 4.37). Im Gegensatz zu den Wochentagen blieb am Sonntag der frühmorgendliche Konzentrationsanstieg (6.30 - 7.30 Uhr) aus, was darauf schließen läßt, daß es sich um Auswirkungen des Berufsverkehrs auf der Landstraße zwischen Freiburg und Kirchzarten handelt (ca. 1,5 km Entfernung zum Meßort). Ansonsten ist der morgendliche Konzentrationsverlauf vergleichbar mit dem der Wochentage. Auch hier kommt es nach der Winddrehung von Nordost nach Südwest zur Ausbildung eines Konzentrationsmaximums in Kappel. Die Spitzenkonzentrationen (ca. 18 ppb  $\text{NO}_x$  und 2,5 ppb Toluol) liegen am Sonntag allerdings deutlich niedriger als an den Wochentagen (Abb. 4.35), was sich ebenfalls auf den fehlenden Berufsverkehr zurückführen läßt.

Bei dem Konzentrationsmaximum am späten Nachmittag (17.00 - 19.00 Uhr) handelt es sich um Verkehrsemissionen in unmittelbarer Nähe des Meßlabors. Zu diesem Zeitpunkt war wegen eines Fußballspieles starker Verkehr auf dem Parkplatz. In der darauffolgenden Nacht konnten zudem erhöhte Konzentrationen leichtflüchtiger  $\text{C}_5$  und  $\text{C}_6$  Kohlenwasserstoffe festgestellt werden (relativ zu Toluol siehe Abb. 7.2b und 7.3b). Offensichtlich handelt es sich dabei um Benzindämpfe aus den Tanks und Vergasern stehengelassener Fahrzeuge.

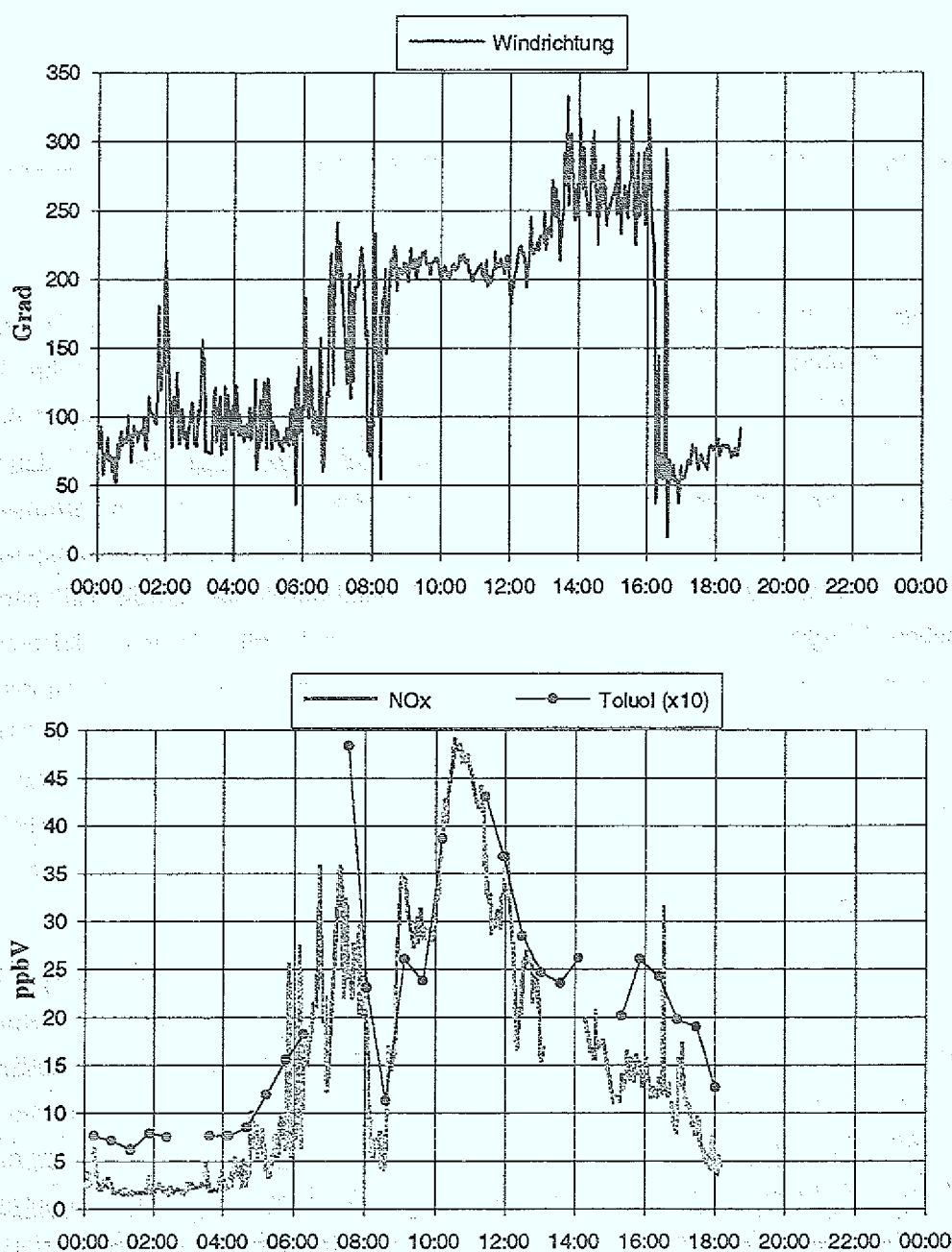


Abb. 4.35: Windrichtungsabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen in Kappel am Montag, den 21.9. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen und Windrichtungsangaben sind Minutenmittelwerte. Die Toluolkonzentrationen (Halbstundenmittelwerte) wurden mit 10 multipliziert. Die angegebenen Tageszeiten sind mitteleuropäische Zeiten (MEZ).

Abweichend von den anderen Meßtagen erfolgte am 23.9. (Abb. 4.37) im Verlauf des Vormittages nur eine kurzzeitige Winddrehung auf Südwest, wonach die Windrichtung schon um 11.00 Uhr nach Ost zurückdreht. Infolgedessen bleiben die Konzentrationen primärer Spurengase auch tagsüber vergleichsweise niedrig. Neben dem üblichen Konzentrationsanstieg zwischen 6.30 und 7.30 Uhr bildet sich das Mittagsmaximum an diesem Tag nicht aus.

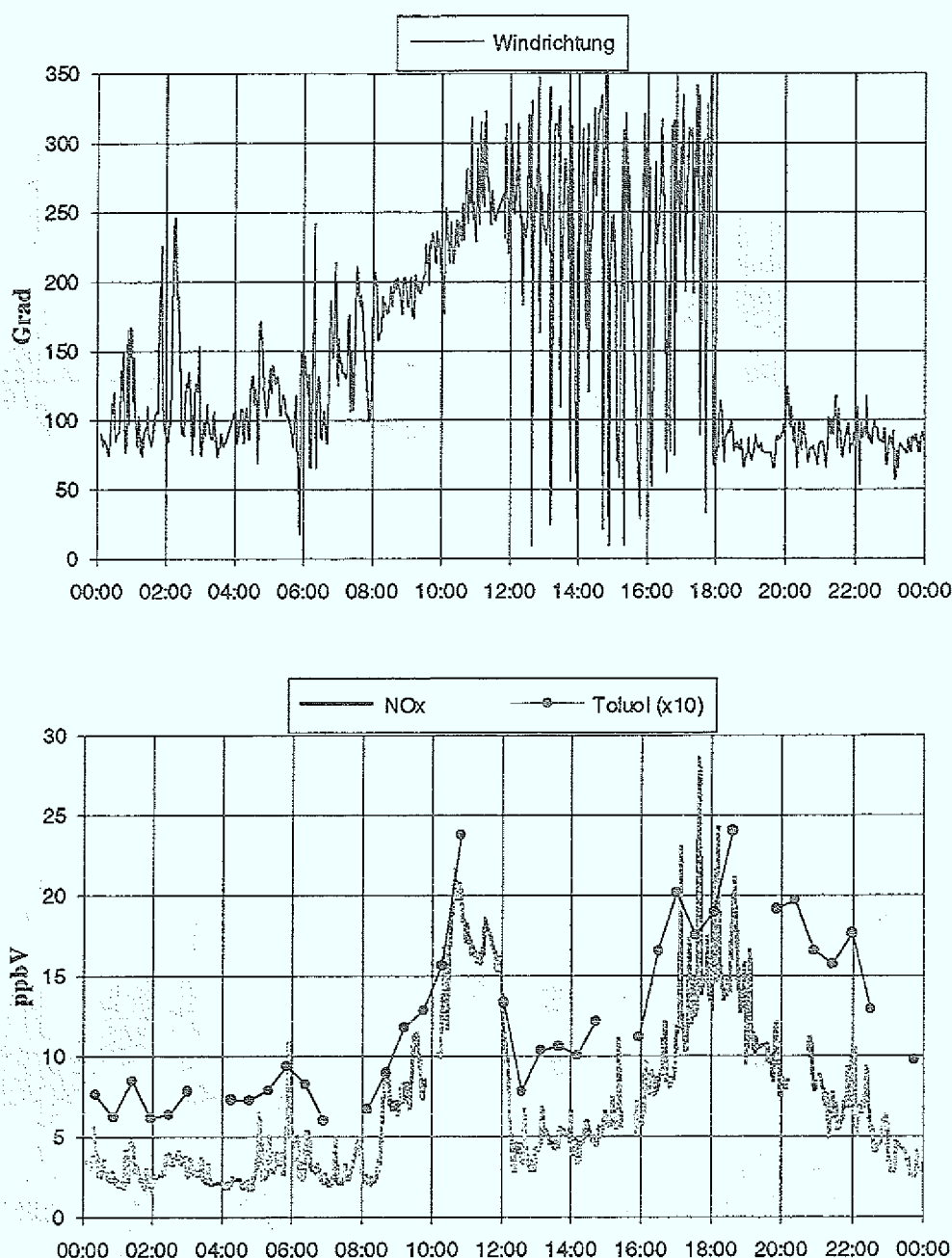


Abb. 4.36: Windrichtungsabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen in Kappel am Sonntag, den 20.9. Die NO<sub>x</sub>-Konzentrationen und Windrichtungsangaben sind Minutenmittelwerte. Die Toluolkonzentrationen (Halbstundenmittelwerte) wurden mit 10 multipliziert.

Über den frühen Nachmittag (12.00 - 15.00 Uhr) fallen die Konzentrationen sogar unterhalb des nächtlichen Mittelwertes, wobei abends ein geringfügiger Konzentrationsanstieg erfolgt. Insgesamt steht dieser Sachverhalt in Einklang mit der Annahme, daß bei Ostwind saubere Luftmassen aus dem Schwarzwald (Höllental) an den Meßort herangetragen werden.

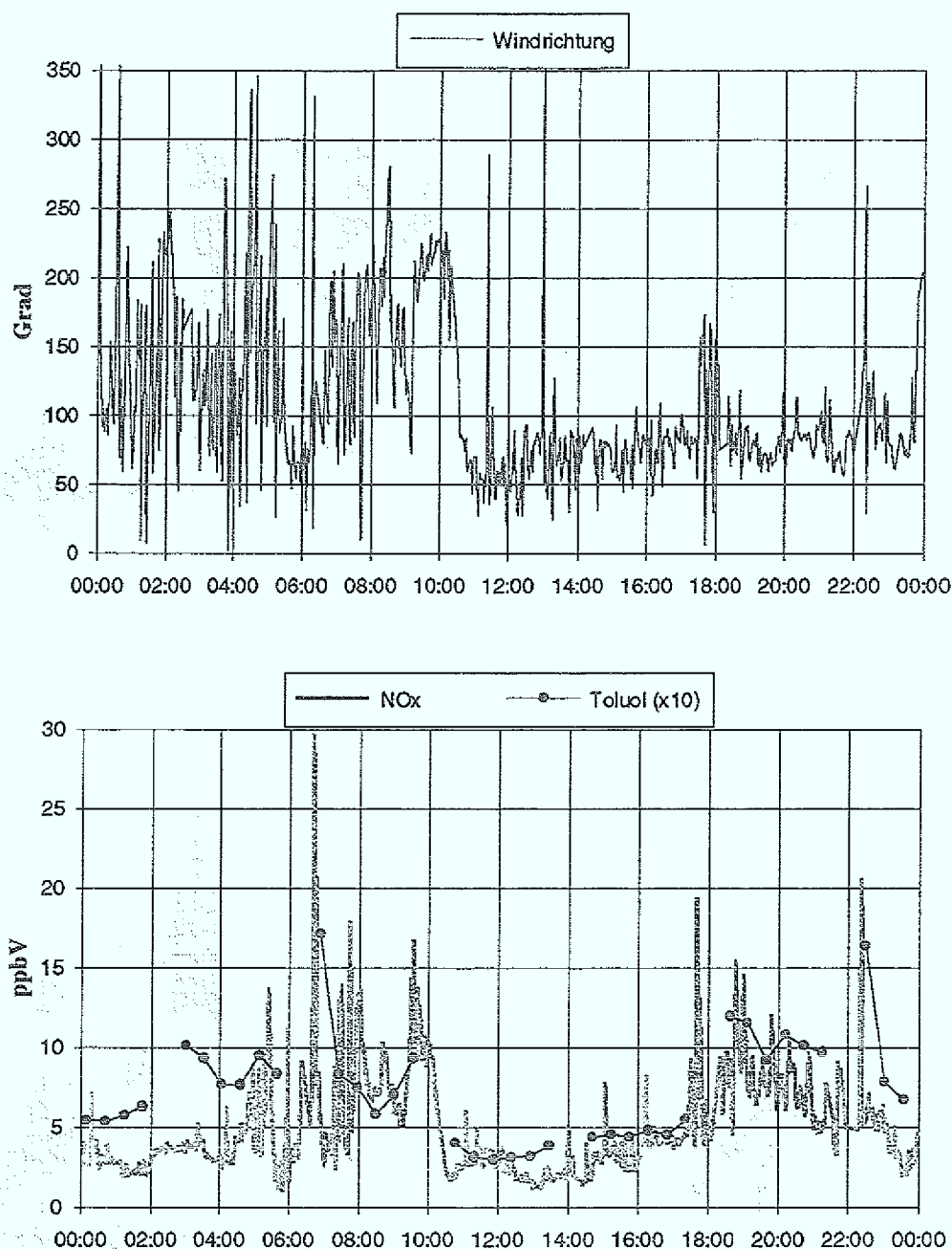


Abb. 4.37: Windrichtungsabhängigkeit der Schadstoffkonzentrationen in Kappel am Mittwoch, den 23.9. Die  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen und Windrichtungsangaben sind Minutenmittelwerte. Die Toluolkonzentration (Halbstundenmittelwerte) wurde mit 10 multipliziert.

Höhere Schadstoffbelastungen am Meßort ergeben sich folglich in Verbindung mit Südwestwind (Abb. 4.35 und 4.36). Aufgrund der hohen Konzentrationen primärer Spurengase in den antransportierten Luftmassen kann es sich hierbei nur um Immissionen aus Freiburg und dem "Zartener Becken" handeln, da sich im lokalen Umfeld ansonsten keine entsprechenden anthropogenen Quellen befinden.

Ähnliche Tagesgänge in den Spurengaskonzentrationen wie am 21.9. wurden auch am 16. und 17.9. beobachtet, wobei die Konzentrationen am 16.9. jedoch durchweg um einen Fak-

tor 2 niedriger waren. Die für den Antransport belasteter Luftmassen aus Freiburg unerwartete Windrichtung Südwest ist höchstwahrscheinlich durch topographische Einflüsse unmittelbar am Meßort begründet. (*Geiß, priv. Mitteil.*)

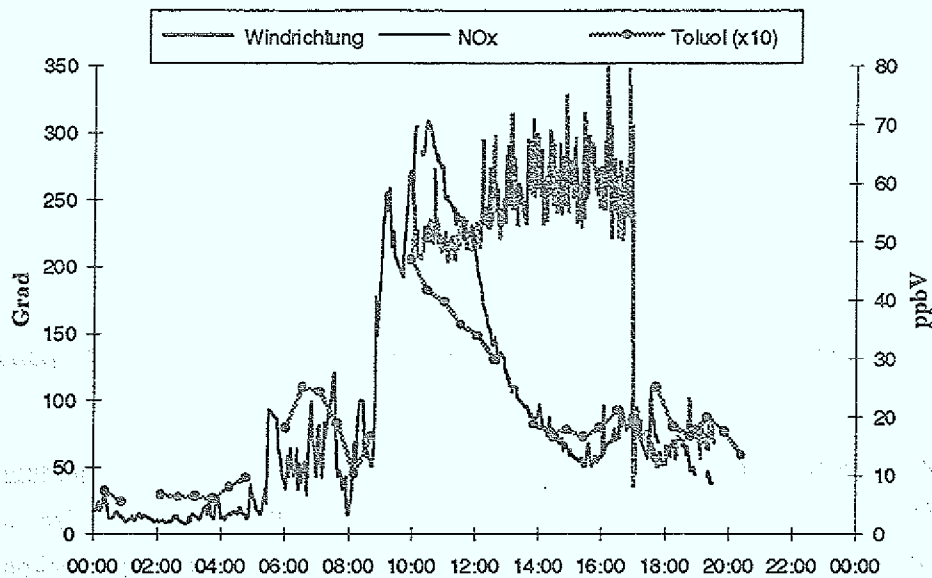
#### 4.4 Transport belasteter Luftmassen von Freiburg zum Schauinsland

Aus den Langzeitmessungen am Schauinsland ist bekannt, daß in Verbindung mit Nordwestwind belastete Luftmassen aus Freiburg zum Schauinsland transportiert werden. Der Transportweg verläuft dabei von Freiburg nach Osten in das "Zartener Becken" und dann nach Süden durch das "Große Tal" zum Schauinsland (*Geiß und Volz-Thomas, 1993*).

Während der Meßkampagne ergab sich nur am Donnerstag den 17.9. eine meteorologische Situation, bei der hohe Spurengaskonzentrationen sowohl in Kappel als auch am Schauinsland ermittelt werden konnten (Abb. 4.38). In Kappel sind die Tagesgänge von  $\text{NO}_x$  und Toluol an diesem Tag vergleichbar zum 21.9. (Abb. 4.35). Mit 70 ppb  $\text{NO}_x$  und knapp 5 ppb Toluol sind die Spitzenkonzentrationen am 17.9. sogar etwas höher (Abb. 4.38a).

Auf dem Schauinsland sind die Schadstoffkonzentrationen bis 10.00 Uhr sehr niedrig (Abb. 4.38b). Offensichtlich steht die Station während der Nacht- und Morgenstunden unter dem Einfluß von Luftmassen aus der freien Troposphäre. Danach ist ein Luftmassenwechsel zu beobachten, worauf die Konzentrationen primärer Spurengase stark ansteigen und zwischen 13.00 und 14.00 Uhr ihr Maximum erreichen. Hierbei ist deutlich eine Verbindung zwischen Konzentrationsanstieg und dem Einpendeln der Windrichtung auf Nordwest zu erkennen (Abb. 4.38b). Der Windrichtungswechsel auf dem Schauinsland beginnt um 9.00 Uhr, etwa zur gleichen Zeit, wenn in Kappel die Konzentrationen primärer Spurengase ansteigen. In Kappel wurde zu diesem Zeitpunkt ein neues Windmeßgerät eingebaut, weswegen Winddaten erst ab 10.00 Uhr zur Verfügung stehen. Zwischen 16.00 und 17.00 Uhr stellt sich an beiden Meßorten die lokale Zirkulation wieder um, wobei die Windrichtung auf dem Schauinsland zurück auf Südost, in Kappel auf Nordost dreht. Durch den Anstieg der Grenzschicht (siehe Kap 5.1) gehen die Konzentrationen in Kappel ab 11.00 Uhr langsam zurück, weshalb vor dem Zeitpunkt der Winddrehung bereits eine niedrige Konzentration erreicht wird. Zwischen 16.00 und 17.00 Uhr ist hier eher ein kleiner Konzentrationsanstieg zu beobachten. Dagegen sinken die Schadstoffkonzentrationen auf dem Schauinsland zunächst langsamer und es kommt mit der Winddrehung zu einem steilen Abfall.

a)



b)

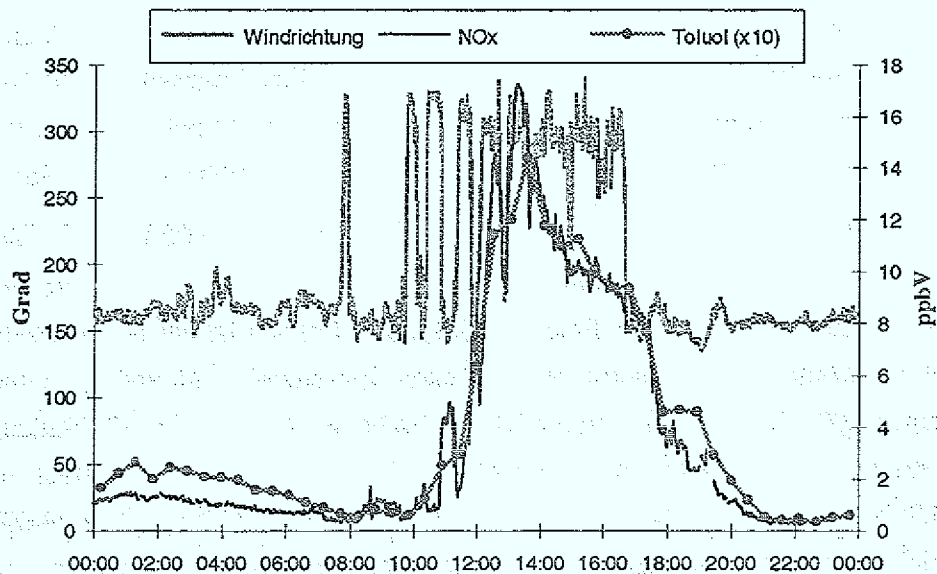


Abb. 4.38: Tagesgänge der  $\text{NO}_x$ - (Minutenmittelwerte), Toluolkonzentrationen (Halbstundenmittelwerte) und der Windrichtung (Minutenmittelwerte) in Kappel (a) und am Schauinsland (b) für Donnerstag, den 17.9. Die Toluolkonzentration wurde mit 10 multipliziert; die Tageszeit ist als mitteleuropäische Zeit (MEZ) angegeben.

Die Verbindung zwischen dem Antransport belasteter Luftmassen aus Freiburg und der Einstellung einer stabilen Nordwestwindphase am Schauinsland wird am Beispiel des 21.9. deutlich (Abb. 4.35). Auf dem Schauinsland ist die Windrichtung an diesem Tag nahezu konstant bei Südost (Abb. 4.39), wodurch die Konzentrationen primärer Spurengase auch tagsüber sehr niedrig bleiben. Im Laufe des Nachmittags sinken die Konzentrationen reaktiver Substanzen wie  $\text{NO}_x$  und Toluol sogar unterhalb des Niveaus der Nachtwerte. Eine

mögliche Erklärung ist, daß an diesem Tag die Sonneneinstrahlung nicht ausreichte, um ein stabiles Hangaufwindsystem auszubilden.

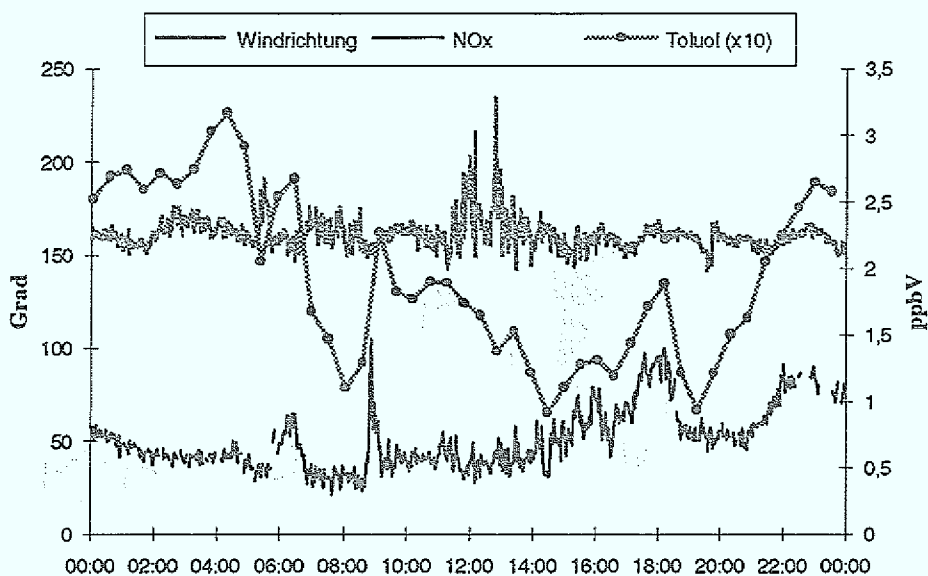


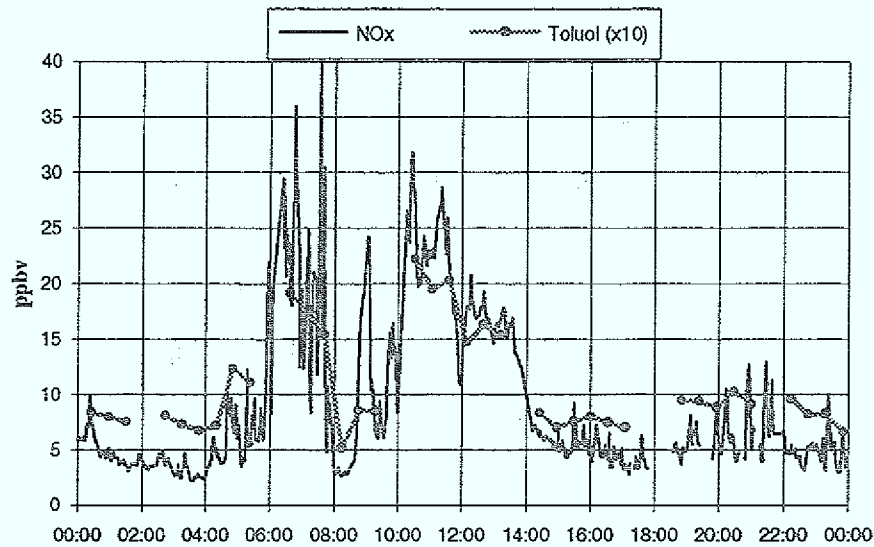
Abb. 4.39: Tagesgänge der  $\text{NO}_x$  (Minutenmittelwerte), Toluolkonzentrationen (Halbstundenmittelwerte) und der Windrichtung (Minutenmittelwerte) auf dem Schauinsland am Montag, den 21.9. Die Konzentration von Toluol wurde mit 10 multipliziert (entsprechender Tagesgang in Kappel siehe Abb. 4.35).

Ein anderes Verhalten zeigt sich am 16.9. (Abb. 4.40). Am Schauinsland erfolgt die Winddrehung nach Nordwest an diesem Tag sehr kurzfristig um 12.00 Uhr (Abb. 4.40b). Das morgendliche Einpendeln der Windrichtung bleibt dabei aus. Aus diesem Grunde steigen die  $\text{NO}_x$ - und Toluolkonzentration erst am Nachmittag und erreichen nach 14.00 Uhr ein Maximum. Anders als am 17.9. (Abb. 4.38b) dreht der Wind am Nachmittag (16.00 - 17.00 Uhr) über Nordost sehr langsam nach Südost. Die Spurengaskonzentrationen fallen allerdings schon vorher stark ab und bewegen sich zum Zeitpunkt der Winddrehung im Bereich der Nachtwerte. In Kappel (Abb. 4.40a) kommt es zwischen 6.30 - 7.30 Uhr zwar zum üblichen Konzentrationsanstieg, die Ausbildung eines ausgeprägten Maximums (10.30 und 11.30 Uhr) bleibt dagegen aus. Vielmehr bleiben die Konzentrationen einen Faktor 2 - 3 unterhalb derer des 17.9. (Abb. 4.38b) und 21.9. (Abb. 4.35). Aufgrund der fehlenden Winddaten an diesem Tag kann über die Ursache hierfür nur spekuliert werden. Der tageszeitliche Konzentrationsverlauf primärer Spurengase läßt jedoch vermuten, daß sich nicht die gleichen Windverhältnisse einstellten wie am 17. und 21.9.

Offensichtlich ergibt sich folglich nur am 17.9. sowohl in Kappel als auch am Schauinsland eine meteorologische Situation, welche einen ungestörten Luftmassentransport zwischen beiden Meßpunkten ermöglicht. In Anbetracht der sehr ähnlichen Tagesgänge anthropogener Spurengase in Kappel und, zeitlich verschoben, auf dem Schauinsland bietet dieser Tag

jedoch eine gute Ausgangsbasis für die weiterführende Untersuchung des Luftmassentransportes von Freiburg-Kappel zum Schauinsland.

a)



b)

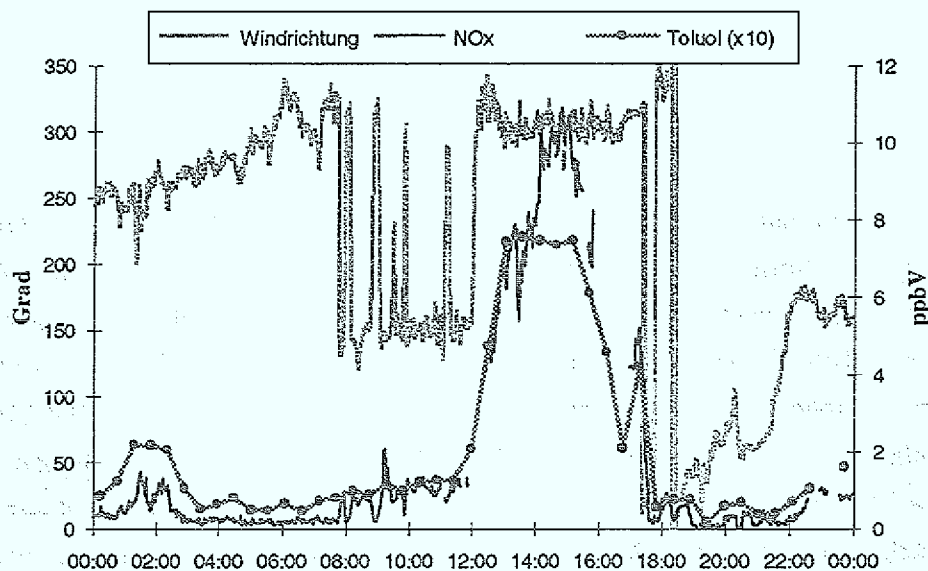
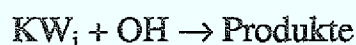


Abb. 4.40: Tagesgänge von NO<sub>x</sub>- (Minutenmittelwerte), Toluolkonzentrationen (Halbstundenmittelwerte) und der Windrichtung (Minutenmittelwerte) in Kappel (a) und am Schauinsland (b) für Mittwoch, den 16.9. Die Toluolkonzentration wurde mit 10 multipliziert.

## 5. Diskussion

### 5.1 Bestimmung von Hydroxylradikalkonzentrationen

Wie in Kap. 2.2.2 gezeigt, werden die hier betrachteten Kohlenwasserstoffe tagsüber praktisch ausschließlich durch die Reaktion mit Hydroxylradikalen abgebaut.



Aus der beobachteten Konzentrationsänderung der Kohlenwasserstoffe zwischen zwei Meßpunkten läßt sich daher auf die Konzentration der OH Radikale schließen.

$$-\frac{d[KW_i]}{dt} = [KW_i] \cdot [OH] \cdot k_i \quad (5.1)$$

$$-\int_{t_1}^{t_2} \frac{d[KW_i]}{[KW_i]} = k_i \cdot \int_{t_1}^{t_2} [OH] \cdot dt \quad (5.2)$$

Nach Integration ergibt sich:

$$\ln \left( \frac{[KW_i]_{t_2}}{[KW_i]_{t_1}} \right) = -k_i [\overline{OH}] \Delta t \quad (5.3)$$

Bei der Bestimmung photochemischer Abbauraten in einem Strömungsrohr ist die mittlere OH Konzentration nach Gl. 5.3 bereits durch die Konzentrationsänderung eines Kohlenwasserstoffes über die Aufenthaltszeit im Strömungsrohr  $t_2 - t_1 = \Delta t$  zu ermitteln. In der Atmosphäre müssen jedoch noch andere Prozesse berücksichtigt werden, welche die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffe zwischen zwei Meßorten beeinflussen können. Dies sind zum

einen Emissionen der betrachteten Kohlenwasserstoffe zwischen den beiden Meßpunkten und zum anderen zusätzliche Verluste durch Deposition und Verdünnung.

Ganz allgemein gilt für jeden Kohlenwasserstoff die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial [KW_i]}{\partial t} = P_{KW_i} + E_{KW_i} - L_{KW_i} - D_{KW_i} - \text{div}\Phi_{KW_i}. \quad (5.4)$$

Die einzelnen Terme stehen für folgende Prozesse:

|                         |                                           |
|-------------------------|-------------------------------------------|
| $P_{KW_i}$              | : Chemische Produktion                    |
| $E_{KW_i}$              | : Emissionen                              |
| $L_{KW_i}$              | : Chemischer Abbau                        |
| $D_{KW_i}$              | : Deposition auf Böden, Blattflächen usw. |
| $\text{div}\Phi_{KW_i}$ | : Flußdivergenz am Ort                    |

Die lokale Änderung der Konzentration setzt sich zusammen aus den lokalen Quell- ( $P_{KW_i}$ ,  $E_{KW_i}$ ) und Verlusttermen ( $L_{KW_i}$ ,  $D_{KW_i}$ ) sowie der lokalen Flußdivergenz  $\text{div}\Phi_{KW_i}$ . Da die Messungen in Bodennähe erfolgten, sind auch Depositionsprozesse ( $D_{KW_i}$ ) zu berücksichtigen. Die einzelnen Terme in Gleichung 5.4 werden im Folgenden kurz diskutiert und zwar unter Berücksichtigung der Meßanordnung während der Kampagne (siehe Kap. 3.7). In Abb. 5.1 sind dazu die wesentlichen Punkte nochmals skizziert.

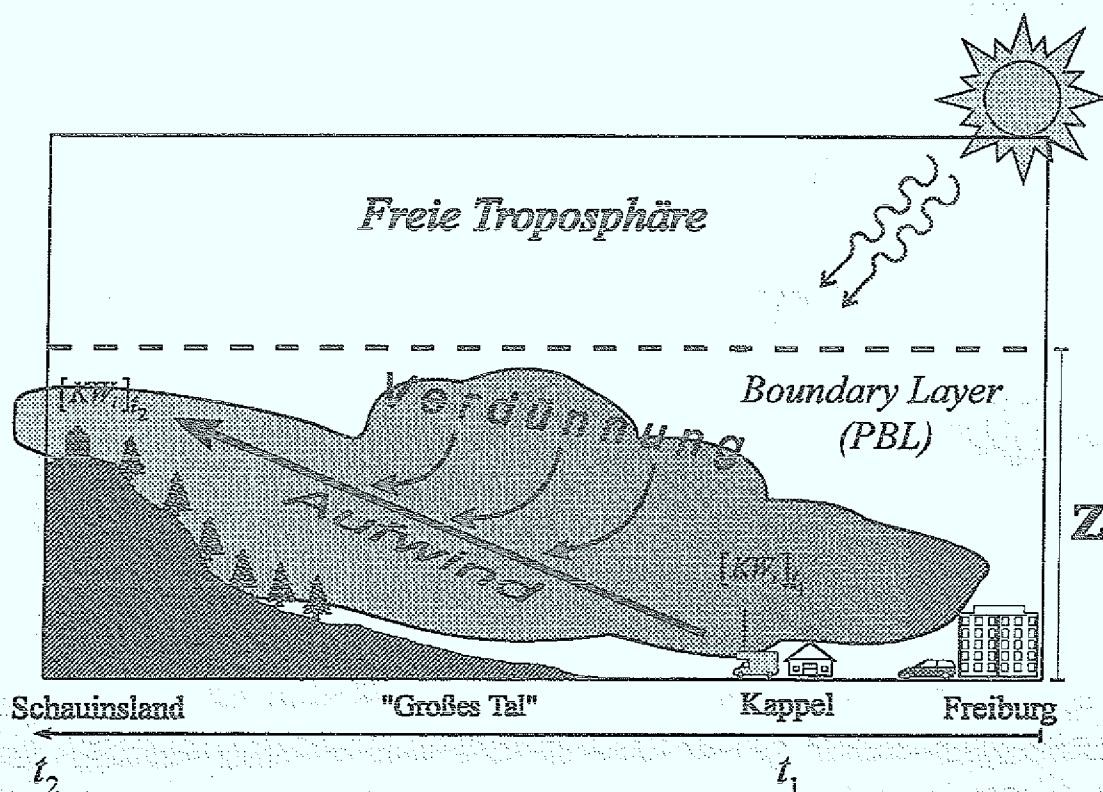


Abb. 5.1: Schematische Darstellung des Transportes belasteter Luftmassen aus Freiburg über Kappel und das "Große Tal" zum Schauinsland. Die Größe  $z$  steht dabei für die Höhe der planetaren Grenzschicht (PBL).

Wie bereits in Kap. 3.7.3 erläutert, stellt sich folgende meteorologische Situation ein: Durch thermischen Auftrieb gelangen Luftmassen von Freiburg in das Zartener Becken und von dort durch das Große Tal zum Schauinsland. Diese Strömung stellt sich bei schwachgradientigen Wetterlagen am Morgen ein, erreicht etwa um 11 Uhr den Schauinsland und bleibt bis zum Nachmittag bestehen. Während dieser Zeitspanne besteht also eine zeitlich/räumliche Verknüpfung zwischen den beiden Meßorten.

Da nur an zwei Orten Messungen gemacht wurden, ist eine Aussage über die differentiellen Änderungen auf dem Transportweg nicht möglich, sondern nur über die integrale Änderung über den gesamten Weg von Kappel zum Schauinsland. Dies gilt insbesondere für die OH Konzentration: Es kann nur eine mittlere oder "effektive" Konzentration für die gesamte Transportstrecke berechnet werden, nicht aber deren Abhängigkeit von Ort und Zeit.

Die lokale Flußdivergenz  $\text{div} \Phi_{KW_i}$  besteht aus einem advektiven Term  $A_{KW_i} = u \nabla [KW_i]$ , der den Transport eines hypothetischen Volumenelementes von Kappel zum Schauinsland beschreibt, und einem Mischungsterm ( $M_{KW_i}$ ), der den Austausch mit umgebenden Volumenelementen beschreibt. Der advektive ( $A_{KW_i}$ ) Term verschwindet beim Übergang in ein bewegtes Koordinatensystem (Lagrange'sche Betrachtungsweise), da für die Koordinatentransformation die Bedingung  $u=0$  gilt. Die hypothetische Trajektorie beschreibt die Ort/Zeit Beziehung der Luftpakete zwischen Kappel und Schauinsland. Das Integral der Flußdivergenz über den Transportweg beschreibt dann nur noch die Mischung mit Luftmassen anderer Herkunft ( $M_{KW_i}$ ). Da nach dem Übergang ins Lagrange'sche System keine örtlichen Abhängigkeiten mehr bestehen, sondern nur noch eine Zeitabhängigkeit vorhanden ist, kann für die Kontinuitätsgleichung 5.4 geschrieben werden:

$$\int d[KW_i] = \int_{\Delta t} P_{KW_i} dt + \int_{\Delta t} E_{KW_i} dt - \int_{\Delta t} L_{KW_i} dt - \int_{\Delta t} D_{KW_i} dt - \int_{\Delta t} M_{KW_i} dt \quad (5.5)$$

Die Integration der Kontinuitätsgleichung über den Transportweg von Kappel zum Schauinsland und Lösung für OH ist streng nur möglich, wenn  $P_{KW_i}$ ,  $E_{KW_i}$ ,  $D_{KW_i}$  und  $M_{KW_i}$  gleich Null sind, oder für jeden Kohlenwasserstoff als Funktion von Zeit und Ort genau bekannt sind. An jedem Ort und zu jeder Zeit muß gelten:

$$P_{KW_i}; E_{KW_i}; D_{KW_i}; M_{KW_i} = 0 \quad (5.6a)$$

oder

$$P_{KW_i}; E_{KW_i}; D_{KW_i}; M_{KW_i} \propto [KW_i] \quad (5.6b)$$

Für die Berechnung von OH werden nur Alkane und Aromaten betrachtet, die praktisch ausschließlich aus anthropogenen Quellen stammen. Biogene Emissionen spielen allerdings

für einige, hier nicht berücksichtigte Kohlenwasserstoffe eine Rolle, was an gesonderter Stelle diskutiert wird (Kap. 5.4). Die Lage des Meßortes in Kappel wurde so gewählt, daß zwischen dort und dem Schauinsland praktisch keine anthropogenen Emissionen mehr stattfinden. Im Großen Tal befinden sich nur noch einzelne Gehöfte und die durchführende Straße endet im Tal (Kap. 3.71). Im Prinzip kann die Nachlieferung von Kohlenwasserstoffen auch aus dem photochemischen Abbau anderer Kohlenwasserstoffe erfolgen. Dies ist z. B. für Carbonylverbindungen von Bedeutung, nicht aber für die hier betrachteten Verbindungen. Bei geeigneter Auswahl der  $KW_i$  können somit chemische Produktion und Emissionen in Gleichung 5.5 vernachlässigt werden.

Der Term  $L_{KW_i}$  beschreibt den Verlust der  $KW_i$  durch Reaktion mit OH, entsprechend Gl. 5.1. Wie in Kap. 2.2 gezeigt, sind Verluste durch Reaktionen mit anderen Oxidantien ( $O_3$ ,  $NO_3$ ) tagsüber vernachlässigbar.

$$L_{KW_i} = k_i [OH] [KW_i]. \quad (5.7)$$

Die Deposition auf den Boden ist für die hier betrachteten Kohlenwasserstoffe sehr langsam und gegenüber dem photochemischen Abbau zu vernachlässigen (Roberts et al., 1984).

$$\int_{\Delta t} D_{KW_i} dt \ll \int_{\Delta t} L_{KW_i} dt \quad (5.8)$$

Bleibt noch der Mischungsterm ( $M_{KW_i}$ ): Dieser läßt sich, analog zur Ableitung des 2. Fick'schen Gesetzes aus der Brown'schen Molekularbewegung, anhand einer Wahrscheinlichkeitsbetrachtung beschreiben. Wie in Abb. 3.11 gezeigt, finden die Emissionen der  $KW_i$  hauptsächlich im Raum Freiburg/Zartener Becken, d.h. im Luv der beiden Meßorte statt. Diese Luft wird mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit ( $W$ ) bei der Probenahme erfaßt. Daneben wird mit einer Wahrscheinlichkeit ( $1-W$ ) Luft gesammelt, die nicht durch die Emissionen von Freiburg beeinflusst ist. Wenn  $[KW_i]_E$  die Kohlenwasserstoffkonzentration in den emittierten Luftmassen aus Freiburg und  $[KW_i]_U$  die jeweilige Konzentration in den Umgebungsluftmassen ist, setzt sich die Probe wie folgt zusammen:

$$[KW_i] = W \cdot [KW_i]_E + (1 - W) \cdot [KW_i]_U \quad (5.9)$$

- $[KW_i]$  : Vom gaschromatographischen System gemessene Kohlenwasserstoffkonzentration.
- $W$  : Wahrscheinlichkeit, emittierte Luftmassen aus Freiburg anzureichern.
- $(1-W)$  : Wahrscheinlichkeit, nicht aus Freiburg stammende Umgebungsluft anzureichern.
- $[KW_i]_E$  : Kohlenwasserstoffkonzentration in den emittierten Luftmassen aus Freiburg.
- $[KW_i]_U$  : Kohlenwasserstoffkonzentration in den Umgebungsluftmassen.

Dabei ist es zunächst gleichgültig, ob die Mischung erst bei der Probenahme stattfindet oder bereits vorher in der Atmosphäre eine Homogenisierung der Luftmassen stattgefunden hat.

Unter der Voraussetzung

$$[KW_i]_E \gg [KW_i]_U \quad (5.10)$$

vereinfacht sich Gleichung 5.9 zu:

$$[KW_i] = W \cdot [KW_i]_E \quad (5.11)$$

Gilt die Annahme 5.10 sowohl in Kappel als auch am Schauinsland, so ergibt sich für die beiden Meßorte:

$$[KW_i]_{t_1} = W_K \cdot [KW_i]_E \quad (5.12a)$$

$$[KW_i]_{t_2} = W_S \cdot [KW_i]_E \quad (5.12b)$$

$[KW_i]_{t_1}$  : Gemessene Konzentration zu einem Zeitpunkt  $t_1$  in Kappel (siehe auch Abb. 5.1).

$W_K$  : Wahrscheinlichkeit in Kappel emittierte Luftmassen aus Freiburg anzureichern.

$[KW_i]_{t_2}$  : Gemessene Konzentration zu einem Zeitpunkt  $t_2$  am Schauinsland.

$W_S$  : Wahrscheinlichkeit am Schauinsland emittierte Luft aus Freiburg anzureichern.

Ohne photochemischen Abbau, also bei ausschließlicher Berücksichtigung von Mischungsprozessen gilt somit:

$$\frac{[KW_i]_{t_2}}{[KW_i]_{t_1}} = \frac{W_S}{W_K} \quad (5.13)$$

Damit ist der Mischungsterm ( $M_{KW_i}$ ) bei integraler Betrachtung über die gesamte Transportzeit proportional zur Konzentration.

$$\int_{\Delta t} M_{KW_i} dt = k \cdot \frac{W_S}{W_K} \cdot \int_{\Delta t} [KW_i] dt \quad (5.14)$$

$$k_v \equiv \frac{W_S}{W_K} \cdot k \quad (5.15)$$

$$\int_{\Delta t} M_{KW_i} dt = k_v \cdot \int_{\Delta t} [KW_i] dt \quad (5.16)$$

Die in 5.15 definierte Proportionalitätskonstante  $k_v$  entspricht einem Geschwindigkeitskoeffizienten 1. Ordnung und ist unter Voraussetzung von 5.10 für alle Kohlenwasserstoffe konstant.

Nach Einsetzen der photochemischen (5.8) und transportbedingten Verlustterme (5.16) in Gleichung 5.5 kann diese nun gelöst werden. Die Integrationsgrenzen ergeben sich aus der Zeitspanne  $t_2 - t_1 = \Delta t$ , welche die Luftmassen im Mittel benötigen, um die Wegstrecke zwischen 1. Meßort Kappel und 2. Meßort Schauinsland zurückzulegen.

$$\int_{[KW_i]_{t_1}}^{[KW_i]_{t_2}} \frac{d[KW_i]}{[KW_i]} = - \int_{t_1}^{t_2} k_i \cdot [\overline{OH}] \cdot dt - k_v \cdot \int_{t_1}^{t_2} dt \quad (5.17)$$

Integration ergibt dann:

$$[KW_i]_{t_2} = [KW_i]_{t_1} \cdot e^{-([\overline{OH}] \cdot k_i \cdot \Delta t + k_v \cdot \Delta t)} \quad (5.18)$$

Nach Logarithmierung resultiert, vergleichbar zu Gl. 5.3, wiederum ein linearer Zusammenhang zwischen dem Konzentrationsverhältnis Schauinsland zu Kappel und den Verlusten durch photochemischen Abbau und Verdünnung. Der zusätzliche Einfluß von turbulenter Durchmischung auf die Kohlenwasserstoffkonzentrationen wird durch den Achsenabschnitt  $k_v \cdot \Delta t$  beschrieben und ist unabhängig von der Reaktivität  $k_i$  der betrachteten Kohlenwasserstoffe.

$$\ln \left( \frac{[KW_i]_{t_2}}{[KW_i]_{t_1}} \right) = -[\overline{OH}] \Delta t \cdot k_i - k_v \cdot \Delta t \quad (5.19)$$

$[KW_i]_{t_1}$  : Mischungsverhältnis innerhalb der betrachteten Luftmasse in Kappel [ppt].

$[KW_i]_{t_2}$  : Mischungsverhältnis in der gleichen Luftmasse nach einer Transportzeit  $\Delta t = t_2 - t_1$  am Schauinsland [ppt].

$k_i$  : Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des jeweiligen Kohlenwasserstoffes mit OH [ $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ ].

$k_v$  : Ratenkoeffizient für die Verluste durch Mischungsprozesse [ $\text{s}^{-1}$ ].

Um die Annahme 5.10 für den gesamten Transportweg machen zu dürfen, müssen die gemessenen Kohlenwasserstoffkonzentrationen auch am entfernteren Meßpunkt deutlich über den Hintergrundkonzentrationen liegen. Trifft dies, zum Beispiel für langlebige Kohlenwasserstoffe, nicht zu, so läßt sich die Gl. 5.4 für die jeweiligen Verbindungen nicht in entsprechender Weise vereinfachen.

In den meisten Studien dieser Art wird die Annahme  $[KW_i]_E \gg [KW_i]_U$  implizit gemacht, jedoch nicht durch experimentelle Daten belegt. Am Schauinsland konnten dagegen die

Konzentrationen  $[KW]_U$  in den Umgebungsluftmassen während der Morgenstunden gemessen werden. Die Station befand sich zu dieser Zeit oberhalb der Mischungsschicht. Aufgrund der Ausdehnung der Mischungsschicht im Laufe des Vormittages taucht die Station in diese ein und die aus Kappel antransportierten Luftmassen werden mit sauberen Umgebungsluftmassen vermischt. Aus dem Tagesgang von Toluol und  $NO_x$  am Schauinsland (Abb. 4.38b) ist ersichtlich, daß die Konzentrationen während der Morgenstunden (3.00 bis 9.00 Uhr) um eine Größenordnung niedriger als nach Einsetzen des Aufwindes (12.30 bis 16.30 Uhr) sind. Durchweg gilt dies auch für die Konzentrationen der anderen Kohlenwasserstoffe, wie in Tabelle 5.1 zu sehen ist. Am Schauinsland ist damit für Kohlenwasserstoffe der Beitrag angereicherter Umgebungsluftmassen zur gemessenen Konzentration vernachlässigbar gegenüber dem Eintrag aus belasteten Luftmassen von Freiburg.

| Kohlenwasserstoffe sortiert nach<br>Reaktionsgeschwindigkeits-<br>konstanten $k_f$ | Mittlere Konzentrationen<br>einzelner Kohlenwasserstoffe<br>in der freien Troposphäre<br>$[KW]_U$<br>Zeitbereich<br>3.00 - 9.00 Uhr<br>pptV | Tagesmittelwerte der<br>Kohlenwasserstoffkonzentrationen $[KW]_Z$ am<br>Schauinsland während des<br>Luftmassentransportes<br>(12.30-16.30 Uhr)<br>pptV |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2,2,4 Trimethylpentan (i-Octan)                                                    | 11                                                                                                                                          | 141                                                                                                                                                    |
| 2,4 Dimethylpentan                                                                 | 11                                                                                                                                          | 88                                                                                                                                                     |
| 2-Methylpentan                                                                     | 56                                                                                                                                          | 539                                                                                                                                                    |
| n-Hexan                                                                            | 19                                                                                                                                          | 161                                                                                                                                                    |
| Toluol                                                                             | 107                                                                                                                                         | 1140                                                                                                                                                   |
| Ethylbenzol                                                                        | 20                                                                                                                                          | 188                                                                                                                                                    |
| n-Heptan                                                                           | 10                                                                                                                                          | 95                                                                                                                                                     |
| 3-Methylhexan                                                                      | 8                                                                                                                                           | 109                                                                                                                                                    |
| n-Octan                                                                            | 28                                                                                                                                          | 45                                                                                                                                                     |
| Methylcyclohexan                                                                   | 5                                                                                                                                           | 49                                                                                                                                                     |
| o-Xylol                                                                            | 21                                                                                                                                          | 155                                                                                                                                                    |
| <i>m/p-Xylol</i>                                                                   | <i>32</i>                                                                                                                                   | <i>316</i>                                                                                                                                             |
| <i>1-Hexen</i>                                                                     | <i>66</i>                                                                                                                                   | <i>105</i>                                                                                                                                             |
| <i>Isopren</i>                                                                     | <i>27</i>                                                                                                                                   | <i>176</i>                                                                                                                                             |

Tab.5.1: Mittlere Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen am Schauinsland. Gemessen am Morgen des 17.09.95 in der freien Troposphäre und am Tag während des Antransportes belasteter Luftmassen aus Freiburg-Kappel. Die kursiv dargestellten Verbindungen wurden im Rahmen der folgenden OH-Abschätzungen nicht berücksichtigt.

Sind die Konzentrationen von Kohlenwasserstoffen in einer Luftmasse sowohl in Kappel  $[KW_i]_{t1}$ , als auch auf dem Schauinsland  $[KW_i]_{t2}$  bekannt, so können die Konzentrationsverhältnisse  $[KW_i]_{t2}/[KW_i]_{t1}$  semilogarithmisch gegen die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_i$  aufgetragen werden. Bei Kenntnis der Transportzeit  $\Delta t$  kann nun die mittlere Hydroxylradikalkonzentration zwischen Kappel und dem Schauinsland aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet werden. Gleichermäßen ergibt sich aus dem Achsenabschnitt die Verdünnungsrate  $k_v$ .

Eine Auftragung gemäß 5.19 wird nur durch die Kenntnis der Ort-Zeit Verknüpfung des Luftmassentransportes zwischen beiden Meßorten ermöglicht. Für die Bestimmung von  $\Delta \ln([KW_i])$  muß jeweils an beiden Orten zu unterschiedlichen Zeiten  $t_1$  und  $t_2$  die gleiche Luftmasse gemessen werden. Eine zum Zeitpunkt  $t_1$  in Kappel gemessene Luftmasse erreicht dabei zum Zeitpunkt  $t_2 = t_1 + \Delta t$  den Schauinsland. Die Zuordnung der korrekten Probe auf dem Schauinsland zu einer Messung in Kappel erfordert somit die Kenntnis der Transportzeit  $\Delta t$ . Hierbei muß erwähnt werden, daß in Kappel und auf dem Schauinsland die Kohlenwasserstoffkonzentrationen als Halbstundenmittelwerte gemessen wurden. Die tatsächliche Transportzeit kann aufgrund der Meßfrequenz demzufolge nur mit einer Unsicherheit von  $\pm 15$  Minuten nachvollzogen werden.

Abgesehen von der Bedeutung für die korrekte Zuordnung der Proben geht ein Fehler bezüglich  $\Delta t$  zudem systematisch in die Berechnung der mittleren OH-Konzentration (aus der Geradensteigung  $m = [OH] \cdot \Delta t$ ) und der Verdünnungsrate  $k_v$  (aus dem Achsenabschnitt  $b = k_v \cdot \Delta t$ ) ein. Vor allem anderen muß deswegen zunächst die Transportzeit zwischen Kappel und dem Schauinsland bestimmt werden. Mit Hilfe der vorliegenden Meßergebnisse ergeben sich dazu mehrere Möglichkeiten.

Anhand der Zeitverschiebung der Konzentrationsmaxima primärer Spurengase in Kappel und auf dem Schauinsland (Abb. 4.38 a und b) ergibt sich für  $\Delta t$  ein Zeitbereich von 2-3 Stunden. Genauer ist allerdings eine Abschätzung der Transportzeit auf der Basis von Wegstrecke und Windgeschwindigkeit. Bezieht man sich auf die Talmitte des "Großen Tales" (gestrichelte Linie in Abb. 3.11), so beträgt die Entfernung zwischen beiden Meßorten etwa 8,5 km.

Auf dem Schauinsland ist am 17.9. kein systematisches Verhalten der Windgeschwindigkeit feststellbar, so daß über den Zeitraum des Luftmassentransportes nur eine mittlere Windgeschwindigkeit von  $(1,1 \pm 0,3)$  m/s angegeben werden kann (Abb 5.2). In Kappel fällt die Windgeschwindigkeit zwischen 10.00 und 13.00 Uhr leicht ab, pendelt sich dann aber ebenfalls im Bereich von  $(1,2 \pm 0,3)$  m/s ein. Damit kann, anhand der an beiden Meßorten ermittelten Windgeschwindigkeiten, eine mittlere Transportzeit von  $\Delta t = (130 \pm 30)$  Minuten, über den Zeitraum 12.00 bis 16.00 Uhr, abgeschätzt werden.

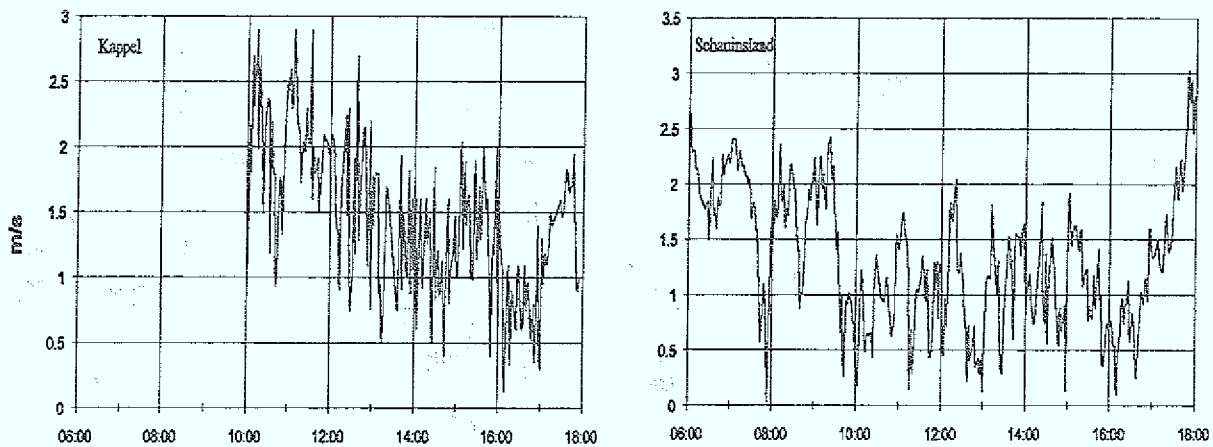


Abb. 5.2: Variation der Windgeschwindigkeit in Kappel und auf dem Schauinsland am 17.9. Während des Luftmassentransportes von Kappel zum Schauinsland (etwa 12.30 - 16.30 Uhr; Abb. 4.38a) ergibt sich in Kappel eine mittlere Windgeschwindigkeit von  $(1,2 \pm 0,3)$  m/s, auf dem Schauinsland  $(1,1 \pm 0,3)$  m/s.

Zu beachten ist hierbei, daß der Luftmassentransport durch das "Große Tal" zum Schauinsland neben der Windgeschwindigkeit auch durch die thermisch bedingten Hangaufwinde beeinflusst wird. Die Wegstrecke bezogen auf die Talmitte stellt zudem die kürzeste Entfernung zwischen beiden Meßpunkten dar, weshalb die geschätzte Transportzeit insgesamt als untere Grenze betrachtet werden kann.

Eine alternative Möglichkeit für die Bestimmung von  $\Delta t$  ergibt sich aus den Kohlenwasserstoffmessungen selbst. Durch semilogarithmische Auftragung der Verhältnisse  $[KW]_2/[KW]_1$  bietet sich anhand der Korrelationsgüte ein Kriterium, ob die Messungen an beiden Orten in der gleichen Luftmasse erfolgten. Innerhalb des Zeitraums mit konstantem Nordwestwind (12.30-16.30 Uhr) am Schauinsland wurden 8 Proben genommen (Abb. 5.3). Ist  $\Delta t$  bekannt, so kann jeder dieser Proben über  $t_1 = t_2 - \Delta t$  genau eine Probe in Kappel zugeordnet werden und umgekehrt. In Abb. 5.3 sind dazu als Beispiel die Kombination einer Probe auf dem Schauinsland zum Zeitpunkt  $t_2$  mit Proben in Kappel für  $\Delta t \approx 150$  Minuten (a) und  $\Delta t \approx 210$  Minuten (b) wiedergegeben. Für jedes  $\Delta t$  können nun die sich ergebenden Konzentrationsverhältnisse  $[KW]_2/[KW]_1$  semilogarithmisch aufgetragen werden. Entsprechend der Theorie sollte sich dabei mit zunehmender Näherung von  $\Delta t$  an die tatsächliche Transportzeit eine bessere lineare Korrelation ergeben.

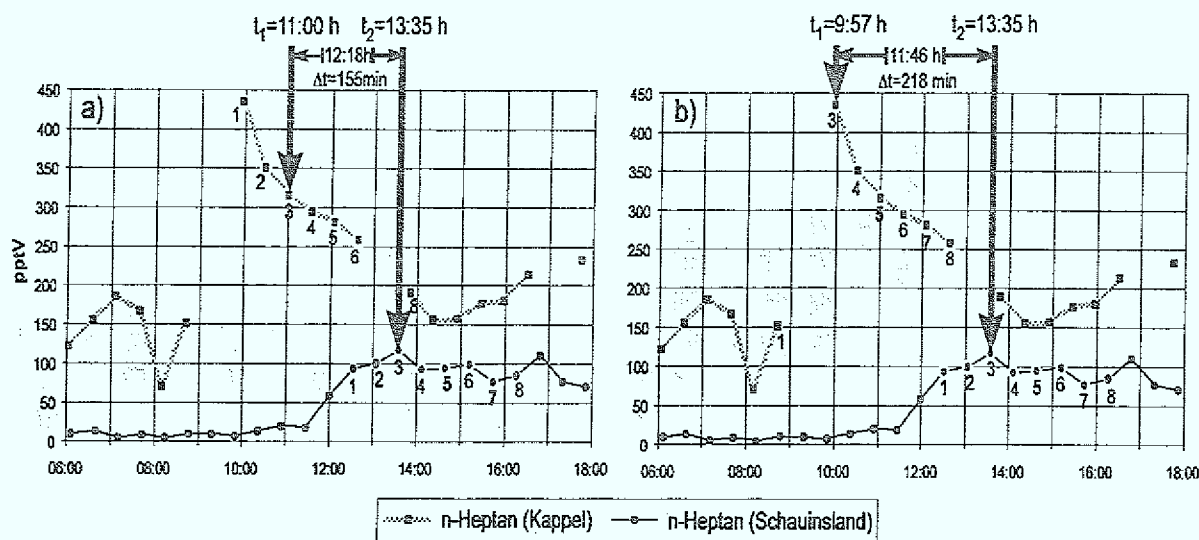


Abb. 5.3: Tagesgang der n-Heptan Konzentration in Kappel und auf dem Schauinsland am 17.9. Durch Kombination einer Schauinslandmessung  $[n\text{-Heptan}]_2$  mit zeitlich verschobenen Messungen  $[n\text{-Heptan}]_1$  in Kappel können unterschiedliche Transportzeiten  $\Delta t = t_2 - t_1$  gerechnet werden. Als Beispiel sind  $\Delta t \approx 150$  min (a) und  $\Delta t \approx 210$  min (b) dargestellt.

Das beschriebene Verfahren wurde für alle 8 Proben auf dem Schauinsland durchgeführt. Aufgetragen wurden jeweils die Konzentrationsverhältnisse für  $\Delta t = (90, 120, 150, 180, \dots, 300)$  Minuten. Die untere Grenze ergab sich dabei aus dem Zeitbereich  $(130 \pm 30)$  Minuten, welcher über Entfernung und Windgeschwindigkeit abgeschätzt werden konnte. Für  $\Delta t > 270$  Minuten wird die Korrelation der Verhältnisse erheblich schlechter, weshalb bei 300 Minuten die obere Grenze gesetzt wurde.

Insgesamt ergeben sich somit zu jeder Probe auf dem Schauinsland 8 semilogarithmische Auftragungen, welche sich jeweils auf eine andere Probennahmezeit in Kappel beziehen. Ein Beispiel für eine solche Auftragung ist in Abb 5.4 für  $\Delta t \approx 150$  Minuten wiedergegeben. Die Ausgleichsgeraden wurden mittels linearer Regression berechnet.

In der linearen Regression wurden dabei nur die Konzentrationsverhältnisse derjenigen Alkane und Aromaten berücksichtigt, bei deren Abbau der Anteil anderer Oxidantien im Vergleich zu OH vernachlässigbar ist. Aufgrund des größeren Memoryeffektes für Pentan und Benzol sowie der Überlagerung des Signals von 3-Methylpentan (siehe Kap. 3.6.4) wurden diese Substanzen für die OH-Abschätzungen nicht verwendet. Die Alkene,  $\text{NO}_x$  und m/p-Xylol (Symbole in Klammern) sind zum Vergleich eingezeichnet, in der linearen Regression aber nicht berücksichtigt (siehe Kap 5.4). Als Reaktionsgeschwindigkeit für m/p-Xylol + OH wurde die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit beider Substanzen angenommen ( $k_f = 19 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  siehe Tab. 2.6).

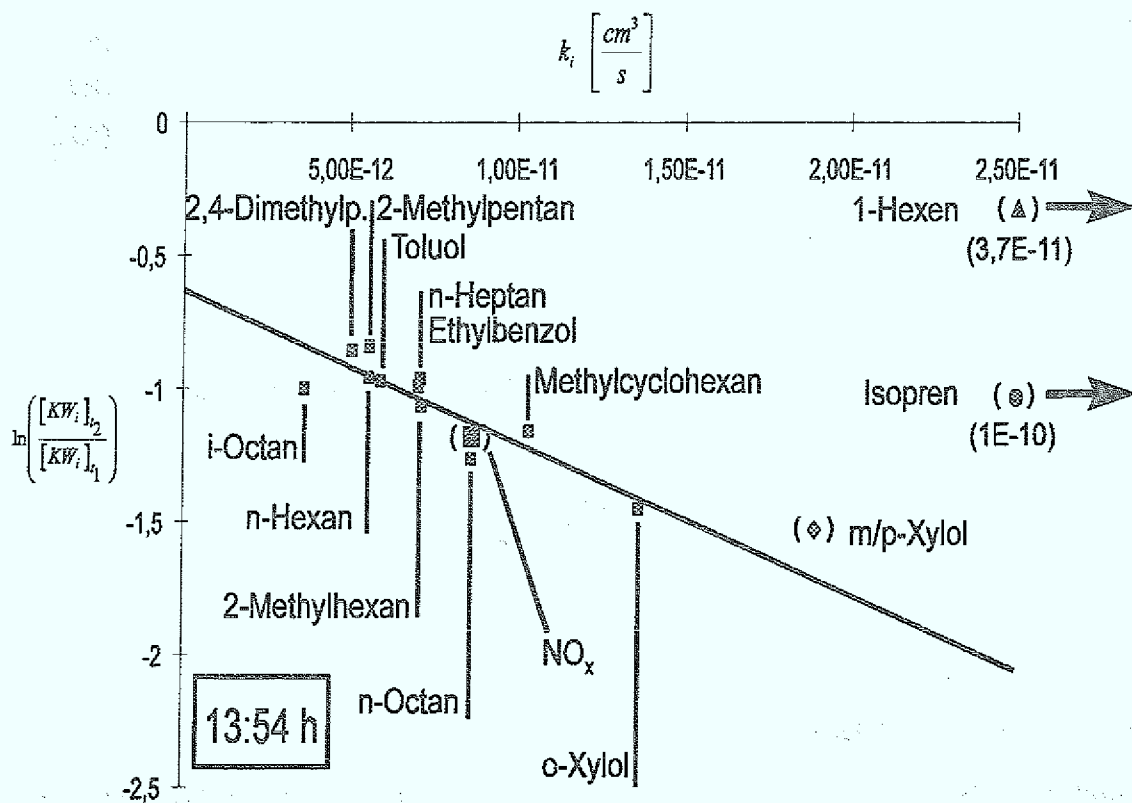


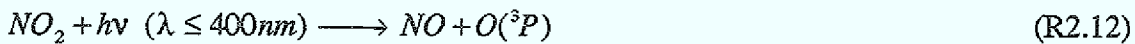
Abb. 5.4: Semilogarithmische Auftragung der Konzentrationsverhältnisse für eine Transportzeit  $\Delta t = 155$  Minuten. Eingezeichnet wurde eine durch lineare Regression berechnete Ausgleichsgerade. Die Symbole in Klammern wurden nicht in die Geradenberechnung mit einbezogen. Isopren und 1-Hexen wurden nicht dem korrektem  $k_i$  zugeordnet, um die Abbildung übersichtlich zu halten. Als Zeit ist die mittlere Intervallzeit  $(t_1 + 1/2 \Delta t)$  zugeordnet.

Die Verluste der Stickoxide ergeben sich dabei durch R2.15 ( $k_{2.15} \approx 13 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ; 298K und 1 bar; Atkinson et al., 1992) entsprechend:

$$\frac{d[NO_x]}{dt} = \frac{d([NO_2] + [NO])}{dt} = -[\overline{OH}] \cdot [NO_2] \cdot k_{2.15} \quad (5.20)$$

$$k' = k_{2.15} \cdot \frac{[NO_2]}{[NO_x]} \quad (5.21)$$

Aufgrund der der Reaktionsfolge R2.14; R2.12; R2.3 kann zur Berechnung nicht die  $NO_2$ -Konzentration eingesetzt werden. Weil das  $[NO_2]/[NO_x]$  Verhältnis sowohl in Kappel als auch auf dem Schauinsland ungefähr gleich ist, kann man anstatt der  $NO_2$ -Konzentration allerdings die  $NO_x$  Konzentration verwenden, wobei die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante entsprechend 5.21 mit dem Konzentrationsverhältnis gewichtet werden muß.



Für die Situation zwischen Kappel und dem Schauinsland kann  $k'$  näherungsweise bestimmt werden durch:

$$k' \approx k_{2.15} \cdot \left( \frac{\left( \frac{[NO_2]}{[NO_x]} \right)_{t_2} + \left( \frac{[NO_2]}{[NO_x]} \right)_{t_1}}{2} \right) \quad (5.22)$$

Im einzelnen wurde folgendermaßen vorgegangen:

Durch Vorgabe eines  $\Delta t$  kann jeder Probe auf dem Schauinsland eine Probe in Kappel zugeordnet werden. Entsprechend Abb. 5.4 wurden die Konzentrationsverhältnisse  $[KW_i]_2/[KW_i]_1$  semilogarithmisch aufgetragen und mittels linearer Regression die Ausgleichsgerade berechnet. Dabei ergibt sich aus der Geradensteigung die mittlere OH-Konzentration, aus dem Achsenabschnitt die Verdünnungsrate  $k_v$  über das jeweilige  $\Delta t$ . Gleichermaßen kann auch der Fehler der OH-Konzentration sowie von  $k_v$  aus dem Fehler der Geradensteigung und des Achsenabschnittes ermittelt werden. Als Kriterium für die Güte der linearen Korrelation der Konzentrationsverhältnisse wurde die Fehlerquadratsumme und der Korrelationskoeffizient  $r^2$  herangezogen. Die berechneten OH-Konzentrationen stellen den Mittelwert über das jeweilige Zeitintervall  $\Delta t$  dar, weswegen ihnen als Tageszeit die mittlere Intervallzeit  $(t_1 - t_2)/2$  zugeordnet werden kann.

Konstanter Nordwestwind konnte am 17.9 über den Zeitraum von 12.00 bis 16.30 Uhr beobachtet werden. Demzufolge kann nur während der Probennahme 1-8 (Abb. 5.3) ein ungestörter Luftmassentransport von Kappel zum Schauinsland angenommen werden. Aus Vergleichsgründen wurden allerdings auch Probenahmezeiten  $t_2$  außerhalb dieses Zeitbereiches betrachtet. Auf den folgenden Seiten sind exemplarisch einige Beispiele für die Transportzeiten  $\Delta t \approx (120, 180 \text{ und } 240)$  Minuten dargestellt (Abb. 5.5-5.7). Bei den grau unterlegten Plots erfolgte die Probenahme auf dem Schauinsland entweder vor oder nach dem Zeitbereich mit konstantem Nordwestwind. Die Ergebnisse der linearen Regression sind dazu in den Tabellen 5.2-5.5 zusammengefaßt. Für die tageszeitliche Einordnung der berechneten OH-Konzentrationen sind zudem die Probenahmezeiten  $t_1$  und  $t_2$  sowie die mittlere Intervallzeit  $(t_1 + t_2)/2$  angegeben, welche auch den einzelnen semilogarithmischen Auftragungen zugeordnet wurde.

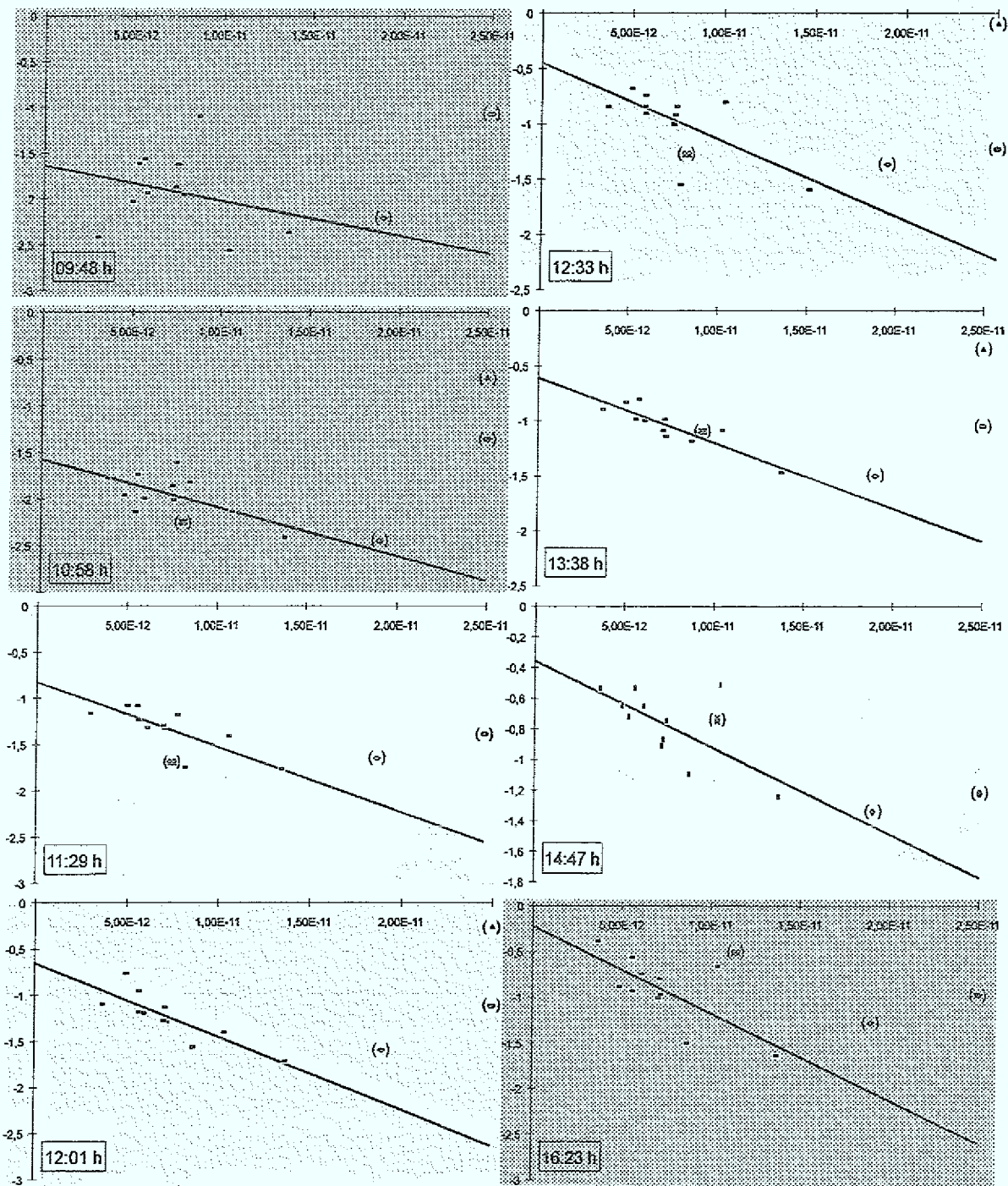


Abb. 5.5: Semilogarithmische Auftragungen für  $\Delta t \approx 120$  Minuten. (Achsenbeschriftung und eingeklammerte Symbole entsprechend wie in Abb. 5.4). Bei den grau unterlegten Bildern liegt die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schauinsland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

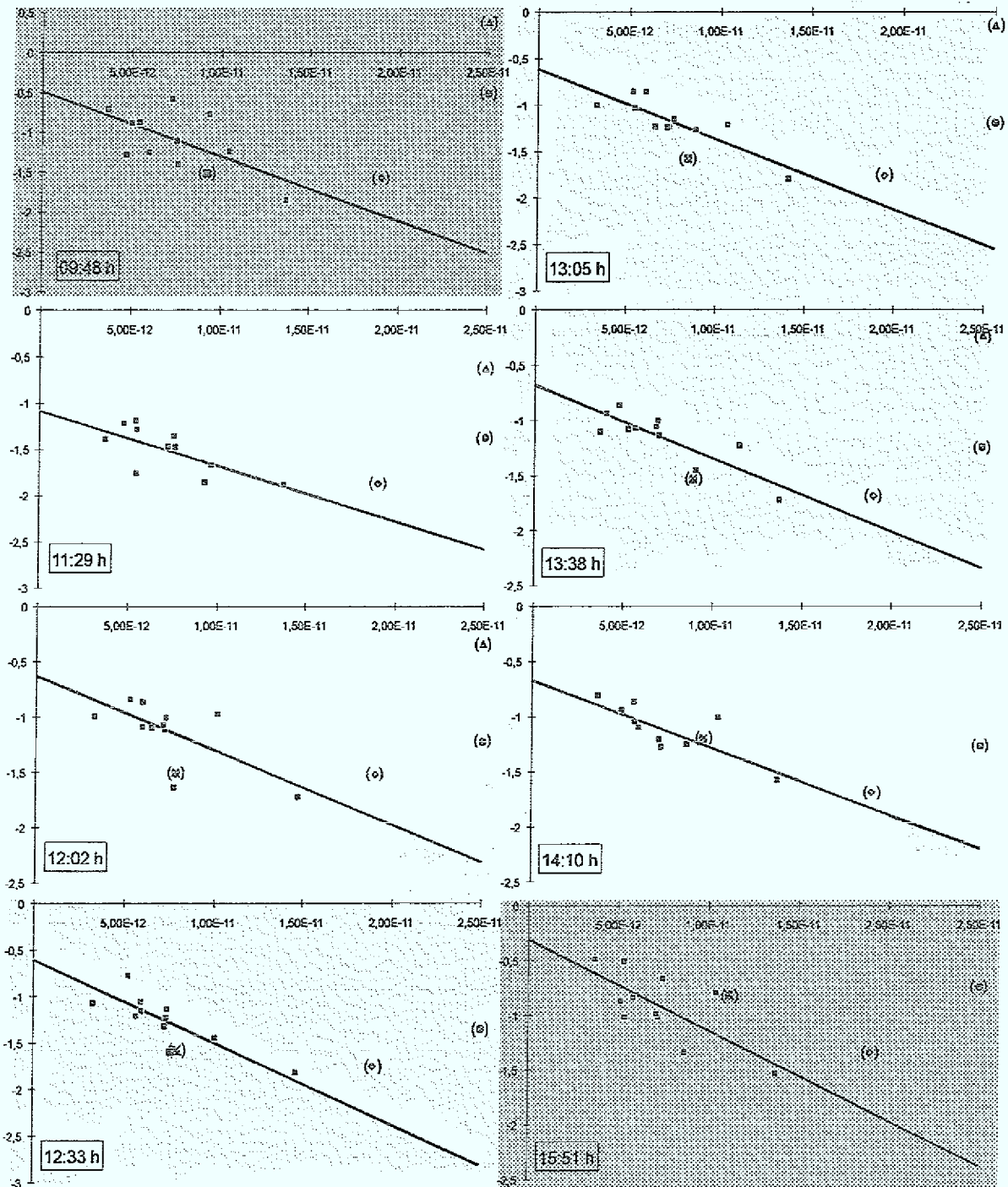


Abb. 5.6: Semilogarithmische Auftragungen für  $\Delta t \approx 180$  Minuten. (Achsenbeschriftung und eingeklammerte Symbole entsprechend wie in Abb. 5.4). Bei den grau unterlegten Bildern liegt die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schauinsland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

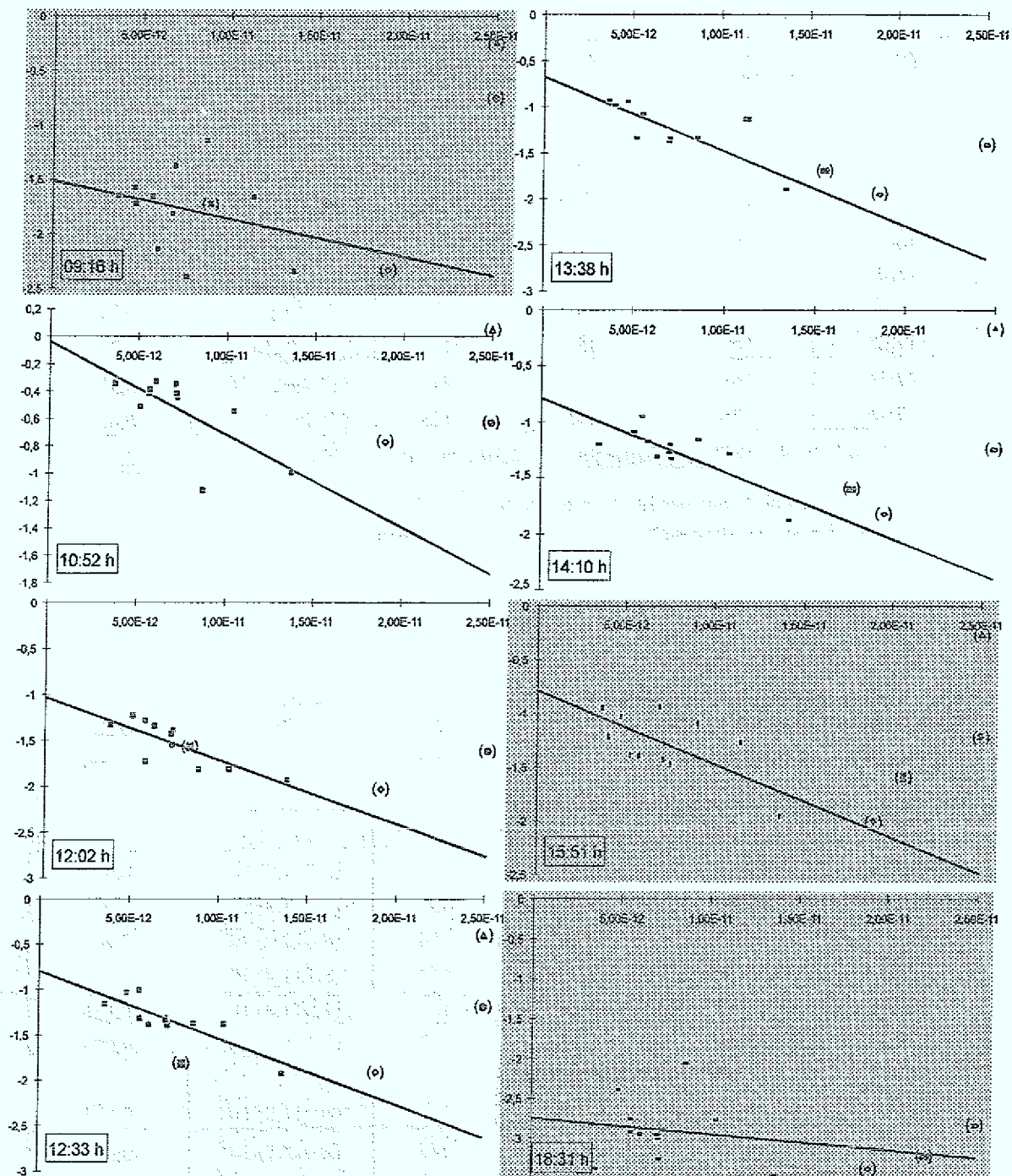


Abb. 5.7: Semilogarithmische Auftragungen für  $\Delta t \approx 240$  Minuten. (Achsenbeschriftung und eingeklammerte Symbole entsprechend wie in Abb. 5.4). Bei den grau unterlegten Bildern liegt die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schauinsland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

| Probenahmezeit<br>Kappel<br>$t_1$                                        | Probenahmezeit<br>Schausland<br>$t_2$ | $\frac{t_1 + t_2}{2}$ | $\Delta t$<br>min | $[\overline{OH}]_{\Delta t}$<br>$\text{cm}^{-3}$ | Fehlerquadrat-<br>summe |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 09:57                                                                    | 11:59                                 | 10:58                 | 122               | $(7,1 \pm 2,4) \cdot 10^6$                       | 0,217                   |
| 10:29                                                                    | 12:30                                 | 11:29                 | 122               | $(9,4 \pm 1,9) \cdot 10^6$                       | 0,141                   |
| 11:00                                                                    | 13:02                                 | 12:01                 | 122               | $(10,8 \pm 2,1) \cdot 10^6$                      | 0,164                   |
| 11:32                                                                    | 13:35                                 | 12:33                 | 122               | $(9,7 \pm 2,7) \cdot 10^6$                       | 0,277                   |
| 12:04                                                                    | 14:07                                 | 13:05                 | 122               | $(9,8 \pm 1,8) \cdot 10^6$                       | 0,127                   |
| 12:37                                                                    | 14:38                                 | 13:38                 | 122               | $(8,1 \pm 1,4) \cdot 10^6$                       | 0,068                   |
| 13:08                                                                    | 15:11                                 | Kalibrierung          |                   |                                                  |                         |
| 13:51                                                                    | 15:43                                 | 14:47                 | 113               | $(8,4 \pm 3,1) \cdot 10^6$                       | 0,317                   |
| 14:23                                                                    | 16:16                                 | 15:19                 | 113               | $(11,7 \pm 2,6) \cdot 10^6$                      | 0,230                   |
| 14:54                                                                    | 16:48                                 | 15:51                 | 113               | $(17,4 \pm 3,4) \cdot 10^6$                      | 0,370                   |
| 15:26                                                                    | 17:19                                 | 16:23                 | 113               | $(14,1 \pm 4,6) \cdot 10^6$                      | 0,660                   |
| Mittelwert der Fehlerquadratsummen (12:30 Uhr $\leq t_2 \leq$ 16:30 Uhr) |                                       |                       |                   |                                                  | 0,189                   |

Tab. 5.2: Ergebnisse aus der linearen Regression für die Auftragungen zu  $\Delta t \approx 120$  Minuten. Bei den kursiv dargestellten Werten lag die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schausland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

| Probenahmezeit<br>in Kappel<br>$t_1$                                     | Probenahmezeit<br>Schausland<br>$t_2$ | $\frac{t_1 + t_2}{2}$ | $\Delta t$<br>min | $[\overline{OH}]_{\Delta t}$<br>$\text{cm}^{-3}$ | Fehlerquadrat-<br>summe |
|--------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 09:14                                                                    | 11:59                                 | Kalibrierung          |                   |                                                  |                         |
| 09:57                                                                    | 12:30                                 | 11:14                 | 154               | $(6,7 \pm 1,9) \cdot 10^6$                       | 0,215                   |
| 10:29                                                                    | 13:02                                 | 11:45                 | 154               | $(7,3 \pm 1,3) \cdot 10^6$                       | 0,096                   |
| 11:00                                                                    | 13:35                                 | 12:18                 | 154               | $(8,6 \pm 2,2) \cdot 10^6$                       | 0,294                   |
| 11:32                                                                    | 14:07                                 | 12:49                 | 154               | $(8,7 \pm 1,4) \cdot 10^6$                       | 0,112                   |
| 12:04                                                                    | 14:38                                 | 13:21                 | 154               | $(7,5 \pm 1,4) \cdot 10^6$                       | 0,116                   |
| 12:37                                                                    | 15:11                                 | 13:54                 | 154               | $(6,2 \pm 1,1) \cdot 10^6$                       | 0,074                   |
| 13:08                                                                    | 15:43                                 | Kalibrierung          |                   |                                                  |                         |
| 13:51                                                                    | 16:16                                 | 15:03                 | 145               | $(5,9 \pm 1,8) \cdot 10^6$                       | 0,175                   |
| 14:23                                                                    | 16:48                                 | 15:35                 | 145               | $(9,8 \pm 2,9) \cdot 10^6$                       | 0,441                   |
| 14:54                                                                    | 17:19                                 | 16:07                 | 145               | $(13,3 \pm 2,4) \cdot 10^6$                      | 0,322                   |
| Mittelwert der Fehlerquadratsummen (12:30 Uhr $\leq t_2 \leq$ 16:30 Uhr) |                                       |                       |                   |                                                  | 0,155                   |

Tab. 5.3: Ergebnisse aus der linearen Regression für die Auftragungen zu  $\Delta t \approx 150$  Minuten. Bei den kursiv dargestellten Werten lag die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schausland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

| Probenahmezeit<br>Kappel<br>$t_1$                                                          | Probenahmezeit<br>Schausland<br>$t_2$ | $\frac{t_1+t_2}{2}$ | $\Delta t$<br>min | $[\overline{OH}]_{\Delta t}$<br>$\text{cm}^{-3}$ | Fehlerquadrat-<br>summe |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 08:42                                                                                      | 11:59                                 | 10:20               | 197               | $(5,1 \pm 1,9) \cdot 10^6$                       |                         |
| 09:14                                                                                      | 12:30                                 | Kalibrierung        |                   |                                                  |                         |
| 09:57                                                                                      | 13:02                                 | 11:29               | 186               | $(5,4 \pm 1,3) \cdot 10^6$                       | 0,155                   |
| 10:29                                                                                      | 13:35                                 | 12:02               | 186               | $(6,1 \pm 1,6) \cdot 10^6$                       | 0,228                   |
| 11:00                                                                                      | 14:07                                 | 12:33               | 186               | $(7,9 \pm 1,3) \cdot 10^6$                       | 0,143                   |
| 11:32                                                                                      | 14:38                                 | 13:05               | 186               | $(7,0 \pm 1,2) \cdot 10^6$                       | 0,120                   |
| 12:04                                                                                      | 15:11                                 | 13:38               | 187               | $(5,9 \pm 1,2) \cdot 10^6$                       | 0,117                   |
| 12:37                                                                                      | 15:43                                 | 14:10               | 187               | $(5,5 \pm 1,4) \cdot 10^6$                       | 0,173                   |
| 13:08                                                                                      | 16:16                                 | Kalibrierung        |                   |                                                  |                         |
| 13:51                                                                                      | 16:48                                 | 15:19               | 177               | $(5,3 \pm 1,8) \cdot 10^6$                       | 0,255                   |
| 14:23                                                                                      | 17:19                                 | 15:51               | 177               | $(7,8 \pm 2,3) \cdot 10^6$                       | 0,413                   |
| Mittelwert der Fehlerquadratsummen ( $12:30 \text{ Uhr} \leq t_2 \leq 16:30 \text{ Uhr}$ ) |                                       |                     |                   |                                                  | 0,156                   |

Tab. 5.4 Ergebnisse aus der linearen Regression für die Auftragungen zu  $\Delta t \approx 180$  Minuten. Bei den kursiv dargestellten Werten lag die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schausland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

| Probenahmezeit<br>Kappel<br>$t_1$                                                          | Probenahmezeit<br>Schausland<br>$t_2$ | $\frac{t_1+t_2}{2}$ | $\Delta t$<br>min | $[\overline{OH}]_{\Delta t}$<br>$\text{cm}^{-3}$ | Fehlerquadrat-<br>summe |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------------------------|-------------------------|
| 07:38                                                                                      | 11:59                                 | 09:48               | 261               | $(3,5 \pm 1,2) \cdot 10^6$                       | 0,267                   |
| 08:10                                                                                      | 12:30                                 | 10:20               | 261               | $(6,7 \pm 2,2) \cdot 10^6$                       | 0,853                   |
| 08:42                                                                                      | 13:02                                 | 10:52               | 261               | $(4,3 \pm 1,5) \cdot 10^6$                       | 0,367                   |
| 09:14                                                                                      | 13:35                                 | Kalibrierung        |                   |                                                  |                         |
| 09:57                                                                                      | 14:07                                 | 12:02               | 250               | $(4,6 \pm 1,0) \cdot 10^6$                       | 0,145                   |
| 10:29                                                                                      | 14:38                                 | 12:33               | 250               | $(4,9 \pm 0,8) \cdot 10^6$                       | 0,109                   |
| 11:00                                                                                      | 15:11                                 | 13:06               | 251               | $(5,5 \pm 0,9) \cdot 10^6$                       | 0,125                   |
| 11:32                                                                                      | 15:43                                 | 13:38               | 251               | $(5,3 \pm 1,2) \cdot 10^6$                       | 0,242                   |
| 12:04                                                                                      | 16:16                                 | 14:10               | 251               | $(4,3 \pm 1,1) \cdot 10^6$                       | 0,201                   |
| 12:37                                                                                      | 16:48                                 | 14:42               | 251               | $(4,0 \pm 1,1) \cdot 10^6$                       | 0,184                   |
| 13:08                                                                                      | 17:19                                 | Kalibrierung        |                   |                                                  |                         |
| Mittelwert der Fehlerquadratsummen ( $12:30 \text{ Uhr} \leq t_2 \leq 16:30 \text{ Uhr}$ ) |                                       |                     |                   |                                                  | 0,292                   |

Tab. 5.5 Ergebnisse aus der linearen Regression für die Auftragungen zu  $\Delta t \approx 240$  Minuten. Bei den kursiv dargestellten Werten lag die Probenahmezeit  $t_2$  auf dem Schausland außerhalb des Zeitbereiches mit konstantem Nordwestwind.

Auf den ersten Blick zeigen sich in den Abb 5.5-5.7 durchweg gute lineare Korrelationen der Verhältnisse  $[KW]_2/[KW]_1$  für  $\Delta t$  Vorgaben im Bereich von 2-4 Stunden. Durch Normierung auf Toluol konnte gezeigt werden, daß Luftmassen aus Freiburg in Bezug auf Kohlenwasserstoffe ein charakteristisches Muster aufweisen (siehe Kap.7 und Abb. 7.1). Obwohl die Absolutkonzentration  $\Sigma[NMHC]$  tageszeitlich stark variiert, ändern sich die Konzentrationen der einzelnen Kohlenwasserstoffe relativ zueinander nur wenig. Die Steigung der Ausgleichsgeraden ( $m=[OH]\cdot\Delta t$ ) in den semilogarithmischen Auftragungen ist gegeben durch die relative Abnahme der Kohlenwasserstoffkonzentrationen über den Transportweg von Kappel zum Schauinsland. Ist der Ursprungsmix der Kohlenwasserstoffe in Kappel über den betrachteten Zeitraum sehr ähnlich, so kann eine Probe auf dem Schauinsland in Verbindung mit einer Probe in Kappel auch dann eine befriedigende lineare Korrelation ergeben, wenn die Differenz der Probenahmezeiten  $t_2-t_1$  nicht der Transportzeit  $\Delta t$  entspricht. Die Folge ist allerdings, je nachdem ob die Differenz  $t_2-t_1$  größer oder kleiner als  $\Delta t$  ist, daß aus der Geradensteigung zu hohe oder zu niedrige OH-Konzentration abgeschätzt werden. Entsprechend ergeben sich in den Tabellen 5.2-5.5 auch mit wachsendem  $\Delta t$  geringere Hydroxylradikalkonzentrationen.

Deutlich schlechter werden die Korrelationen nur, wenn die Probenahme auf dem Schauinsland vor der Einstellung des konstanten Nordwestwindes erfolgte ( $t_2 < 12.00$  Uhr). Bis zu diesem Zeitpunkt ist die Herkunft der Luftmassen am Schauinsland eine andere als Freiburg-Kappel, was sich dann auch in den Auftragungen widerspiegelt. Anders verhält es sich dagegen nach Beendigung der Nordwestwindphase durch erneute Winddrehung zwischen 16.00 und 17.00 Uhr (Abb. 4.38). Auch einige Zeit über diesem Abbruch hinaus sind die Korrelationen der Konzentrationsverhältnisse noch recht gut. Ein möglicher Grund hierfür ist, daß durch die stetige Durchmischung mit den transportierten Luftmassen, im Laufe des Tages sich die Hintergrundluftmassen am Schauinsland den Verhältnissen in Kappel angleichen. Durch die Winddrehung um nahezu  $180^\circ$  können folglich wiederum Luftmassen zur Meßstation gelangen, welche den Ursprungsmix in Kappel repräsentieren. Allerdings sind diese schon länger unterwegs, weswegen nach der Winddrehung ein größeres  $\Delta t$  vorgegeben werden muß. Am Beispiel der Probenahme  $t_2=16.48$  Uhr kann dies auch in den Tabellen 5.2-5.5 nachvollzogen werden. Kurze Transportzeiten ( $\Delta t \approx 120, 150$  Minuten) ergeben hierbei einen starken Anstieg der Hydroxylradikalkonzentrationen am Nachmittag, während sie für  $\Delta t \approx 240$  Minuten erwartungsgemäß sinken. Anhand der Fehlerquadratsumme kann zudem für längere Transportzeiten eine bessere Korrelation festgestellt werden.

Benutzt man die Fehlerquadratsummen als Kriterium für die Güte einer linearen Korrelation, so besteht hierüber eine Verfahrensmöglichkeit, zwischen den vorgegebenen  $\Delta t$  Werten zu differenzieren. Auf diesem Wege gelingt es dann auch, anhand der Korrelationsgüte die

beste Näherung für die tatsächliche Transportzeit zu ermitteln. Für jede Transportzeit wurde dabei über den Zeitbereich  $12.30 \leq t_2 \leq 16.30$  Uhr (siehe auch Tab. 5.2-5.5) die mittlere Fehlerquadratsumme (oder mittlere Standardabweichung) bestimmt. In Abb. 5.8 sind die jeweiligen Mittelwerte zu dem jeweiligen  $\Delta t$  aufgetragen.

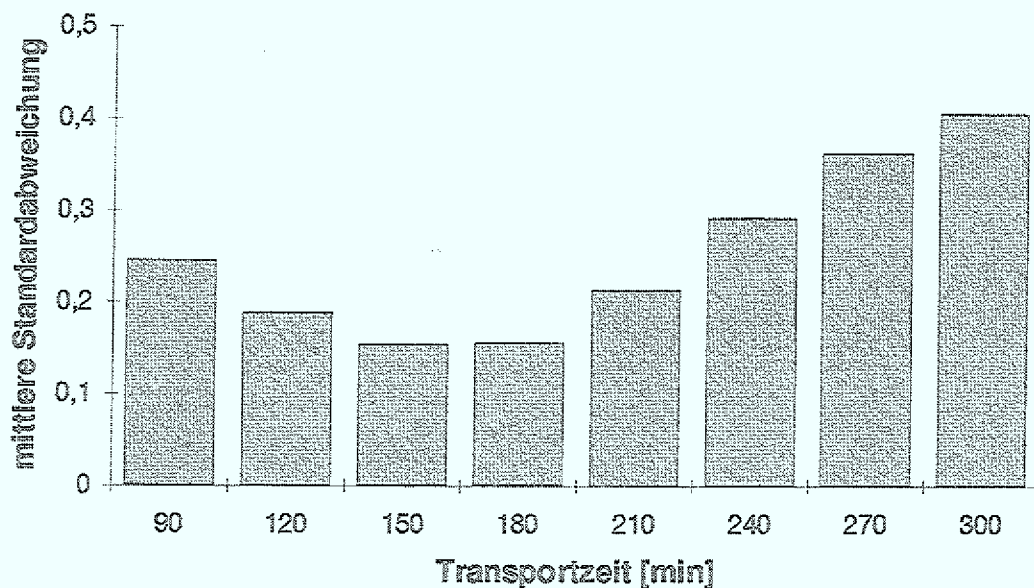


Abb. 5.8: Mittelwerte der Fehlerquadratsummen über Auftragungen innerhalb des Zeitbereiches  $12:30 \text{ Uhr} \leq t_2 \leq 16:30 \text{ Uhr}$  zu der jeweiligen Transportzeiten  $\Delta t$  (Tab.5.2-5.5).

Über den Zeitraum mit konstanten Nordwestwind betrachtet ergeben sich für  $\Delta t \approx 150$  und 180 Minuten die besten Korrelationen der Konzentrationsverhältnisse. Zwischen den beiden Zeiten kann als Näherung für die tatsächliche Transportzeit allerdings nicht mehr unterschieden werden. Die Korrelationskoeffizienten  $r^2$  führen in einer entsprechenden Auftragung zum gleichen Ergebnis.

Realistisch betrachtet kann man nicht von einer tageszeitlich konstanten Transportzeit ausgehen. Vergleichbar zu den Windgeschwindigkeiten (Abb. 5.2) ist es wahrscheinlicher, daß sich der Wert um einen Mittelwert bewegt. Da kein systematischer Tagesgang nachzuweisen ist, können die Zeiten  $\Delta t \approx 150 \pm 15$  und  $180 \pm 15$  Minuten als Grenzwerte betrachtet werden, zwischen denen die tatsächliche Transportzeit schwankt.

Zusätzlich zu den mittleren OH-Konzentrationen können jetzt die Verdünnungsraten  $k_v$  aus dem Achsenabschnitt der Ausgleichsgeraden berechnet werden. Tabelle 5.6 zeigt die entsprechenden Ergebnisse für  $\Delta t \approx 150$  und 180 Minuten. In den Abb. 5.9 und 5.10 sind vergleichsweise die tageszeitlichen Verläufe der mittleren OH-Konzentration und der Verdünnungsraten aufgetragen. In den Diagrammen sind dafür jeweils die Ergebnisse für  $\Delta t \approx 150$  (Punkte) und 180 (Dreiecke) Minuten über der Tageszeit aufgetragen. Beim OH-Tagesgang

(Abb. 5.9) wurden zusätzlich die Tagesgänge der Photolyseraten  $\text{JNO}_2$  und  $\text{JO}^\bullet\text{D}$  eingezeichnet. Die tageszeitliche Variation der Ozonphotolyse  $\text{JO}^\bullet\text{D}$  am Schauinsland wurde dafür anhand der Ergebnisse von früheren Messungen beider Photolyseraten auf dem Schauinsland abgeschätzt (Junkermann et al., 1989).

| $\Delta t \approx 150$ Minuten |                                        | $\Delta t \approx 180$ Minuten |                                        |
|--------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------------|
| $\frac{t_1 + t_2}{2}$          | $k_v \cdot 10^5$<br>[s <sup>-1</sup> ] | $\frac{t_1 + t_2}{2}$          | $k_v \cdot 10^5$<br>[s <sup>-1</sup> ] |
| Kalibrierung                   |                                        | 10:20                          | 4,5±1,4                                |
| 11:14                          | 12,0±1,5                               | Kalibrierung                   |                                        |
| 11:45                          | 8,7±1,0                                | 11:29                          | 9,7±1,0                                |
| 12:18                          | 5,2±1,7                                | 12:02                          | 5,6±1,3                                |
| 12:49                          | 6,2±1,1                                | 12:33                          | 5,4±1,0                                |
| 13:21                          | 7,1±1,1                                | 13:05                          | 5,5±0,9                                |
| 13:54                          | 6,8±0,9                                | 13:38                          | 6,0±0,9                                |
| Kalibrierung                   |                                        | 14:10                          | 6,0±1,1                                |
| 15:03                          | 4,9±1,4                                | Kalibrierung                   |                                        |
| 15:35                          | 1,3±2,2                                | 15:19                          | 3,2±1,4                                |

Tab. 5.6: Aus den Achsenabschnitten der Ausgleichsgeraden berechnete Verdünnungsraten  $k_v$ .

Der tageszeitliche Verlauf der OH-Konzentration folgt dabei dem Tagesgang der Ozonphotolyse. Auffallend ist allerdings, daß die Hydroxylradikalkonzentrationen relativ zur Photolyserate morgens niedriger liegen als Nachmittags. Auch das [OH]-Maximum fällt zeitlich nicht mit dem von  $\text{JO}^\bullet\text{D}$  zusammen. Ein Grund hierfür ist, daß die Mittelungsintervalle für die OH-Konzentrationen nicht symmetrisch um die Mittagszeit angeordnet sind. Während des Vormittags werden aber auch deutlich höhere Stickoxidmengen zum Schauinsland transportiert, so daß die OH-Verluste durch den Abbau von  $\text{NO}_x$  (R2.15) morgens höher sind als am Nachmittag.

Die Verdünnungsraten der transportierten Luftmassen (Abb. 5.10) werden stark beeinflusst vom tageszeitlichen Anstieg der planetaren Grenzschicht (PBL, Abb. 5.1). Der schnelle Anstieg im Laufe des Vormittags bewirkt dabei eine intensive Durchmischung der PBL mit "reinen" Luftmassen aus der freien Troposphäre. Entsprechend höher sind auch die morgens ermittelten Verdünnungsraten im Vergleich zum Nachmittag. Nach 12.00 Uhr ist die PBL nahezu ausgebildet und steigt von da ab nur noch langsam an. Nachmittags sind die Verdünnungsraten nahezu konstant und liegen einen Faktor 2 niedriger als am Vormittag.

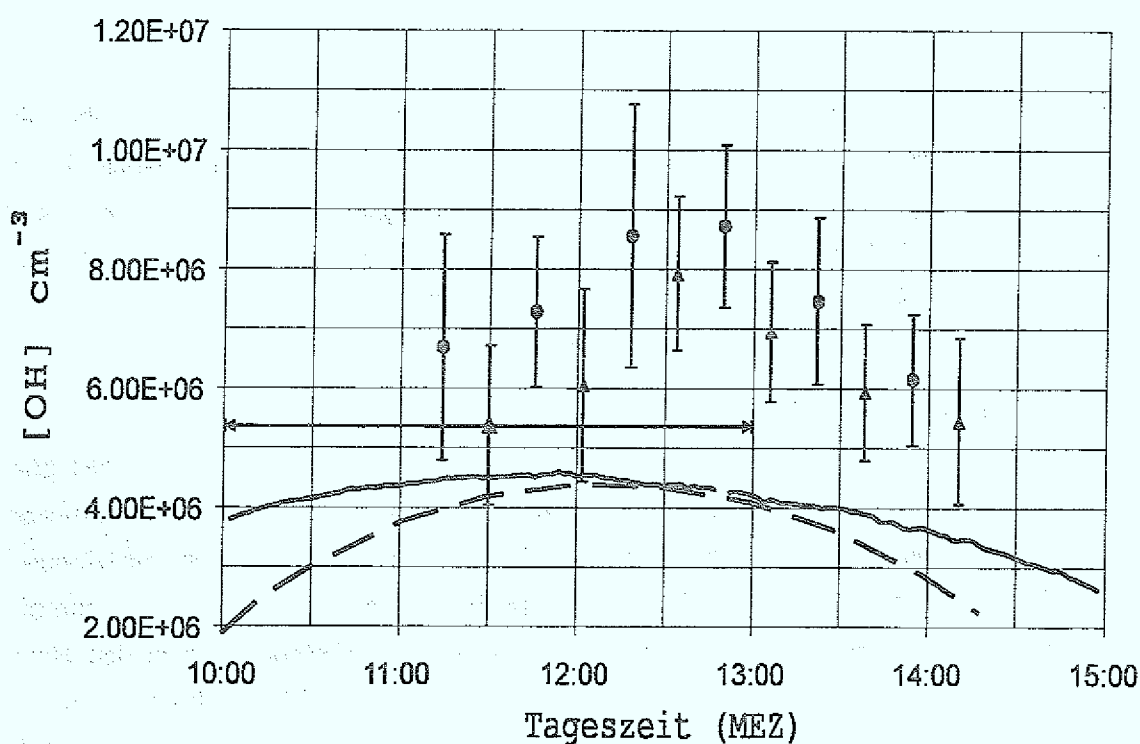


Abb. 5.9: Tageszeitliche Variation der abgeschätzten Hydroxylradikalkonzentrationen für die Transportzeiten  $\Delta t \approx 150$  (Punkte) und 180 (Dreiecke) Minuten. Die durchgezogene Linie gibt den am 17.9 gemessenen Tagesgang von  $JNO_2$  ( $\times 5 \cdot 10^{-9}$ ) und die gestrichelte Linie einen daraus abgeschätzten Tagesgang von  $JOD$  ( $\times 6 \cdot 10^{-12}$ ) wieder. Zur besseren Übersicht wurde nur ein Mittelungsintervall (Meßwert 11.30 Uhr;  $\Delta t \approx 180$  Minuten) eingezeichnet. Die genauen Zeitbereiche, über welche jeweils gemittelt wurde, können den Tabellen 5.2-5.5 entnommen werden.

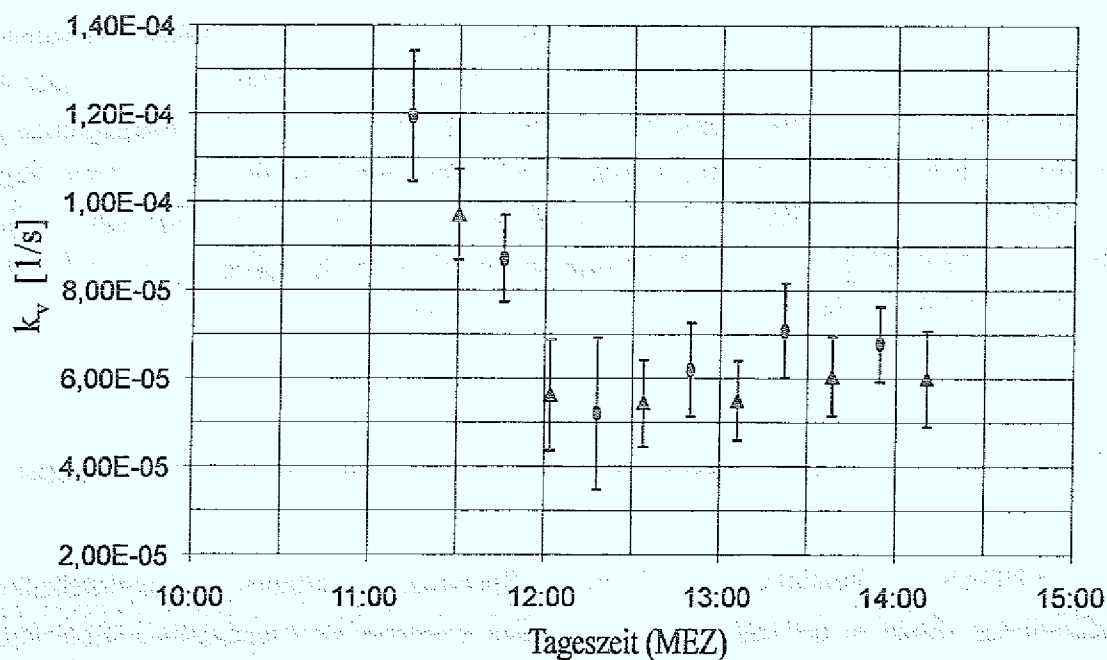


Abb. 5.10: Aus den Achsenabschnitten der Ausgleichsgeraden abgeschätzte Verdünnungswerte für  $\Delta t \approx 150$  (Punkte) und 180 Minuten (Dreiecke). Die eingezeichneten Fehler ergeben sich aus den Fehler des Achsenabschnittes.

Die nachlassende Zufuhr "reiner" Luftmassen aus der freien Troposphäre kann aber auch Konsequenzen für die Abschätzung der Hydroxylradikalkonzentrationen haben. Da am Nachmittag weniger "Reinluft" zum Verdünnen zur Verfügung steht, steigen die Konzentrationen in den Umgebungsluftmassen, gegen welche die transportierten Luftmassen verdünnt werden. Möglicherweise ergibt sich daraus eine Einschränkung bezüglich der Annahme gleich schneller Verdünnung für alle Kohlenwasserstoffe.

Über den Tagesverlauf ist dabei folgendes vorstellbar:

Zu Beginn der Nordwestwindphase verdünnen sich die transportierten Luftmassen gegen Umgebungsluftmassen aus der freien Troposphäre. In diesem Fall kann die Annahme  $[KW]_U \approx 0$  in erster Näherung gemacht werden. Steigen die Hintergrundkonzentrationen im Laufe des Nachmittages an, so ist die Annahme  $[KW]_E \gg [KW]_U$  (5.10) irgendwann nicht mehr für alle Kohlenwasserstoffe gültig, da sich langlebige Verbindungen in den Hintergrundluftmassen anreichern. Statt mit "Reinluft" würde dann mit "chemisch gealterter" Luft verdünnt, was in den  $[OH]$ -Berechnungen nach 5.19 zu einer Überschätzung der tatsächlichen Hydroxylradikalkonzentration führt. Der Grund hierfür ist, daß am Nachmittag das Alter der antransportierten Luftmassen durch die mittlere Transportzeit, welche über den gesamten Zeitbereich bestimmt wurde, unterschätzt wird. Daraus ergibt sich ebenfalls eine mögliche Erklärung für die nachmittags höheren OH-Konzentrationen (Abb. 5.9). Da sich hier aber auch die unsymmetrische Verteilung der Mittelungsintervalle zur Mittagszeit auswirkt, kann der resultierende Fehler nicht sehr groß sein.

Wenn 150 und 180 Minuten die untere und obere Grenze der Transportzeiten zwischen Kappel und dem Schauinsland darstellen, so können die jeweils berechneten OH-Konzentrationen ebenfalls als Grenzwerte der realen Konzentrationen angesehen werden. Der Abstand zwischen oberer Fehlergrenze der für  $\Delta t \approx 150$  Minuten und unterer Fehlergrenze der für  $\Delta t \approx 180$  Minuten berechneten  $[OH]$ -Werte gibt dann ein Maß für den mittleren Fehler der abgeschätzten Hydroxylradikalkonzentrationen. Auf diese Weise kann ein mittlerer Fehler von  $\pm 2,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (etwa  $\pm 30\%$ ) ermittelt werden. Nach analogen Verfahren ergibt sich für die Verdünnungsraten  $k_v$  ein mittlerer Fehler von  $\pm 1,6 \text{ s}^{-1}$  (etwa  $\pm 25\%$ ).

## 5.2 Interpretation des Tagesganges der Hydroxylradikalkonzentration

Mittels DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy) können Hydroxylradikalkonzentrationen direkt in der Atmosphäre gemessen werden. Als Lichtquelle wird bei dem Verfahren ein UV-Laser benutzt, der Lichtweg liegt in der Größenordnung von 10 km. Im Juni 1984 wurden OH-Messungen über DOAS am Schauinsland durchgeführt (Platt *et al.*, 1988). Am 25. Juni konnte über den Zeitbereich von 10.00 bis 16.30 Uhr ein Tagesgang der

OH-Konzentrationen gemessen werden. Es ergaben sich dabei Werte zwischen  $(2,9 \pm 1,5) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (10.00 Uhr) und  $(6,3 \pm 2,0) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (12.30 und 14.00 Uhr). Einzelmessungen am 19. und 20. Juni ergaben [OH] Spitzenwerte von  $(8,0 \pm 6,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (12.30-14.30 Uhr) und  $(8,7 \pm 6,9) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (9.30-11.30 Uhr).

Nahezu alle Messungen wurden bei  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen unterhalb von 2 ppb durchgeführt, am 25.6. lagen diese sogar unter 1 ppb. Durch Reaktion R2.15 stellt  $\text{NO}_x$  innerhalb belasteter Luftmassen in der Regel die bedeutendste Senke für OH-Radikale dar. Der Einfluß hoher  $\text{NO}_2$  Konzentrationen auf die tageszeitliche Hydroxylradikalkonzentration konnte durch DOAS Messungen am 14. Juli 1987 in Jülich gezeigt werden (*Dorn et al., 1988*). Während der Messungen sank die  $\text{NO}_2$ -Konzentration im Laufe des Vormittages von über 10ppb auf unter 5ppb (12.00 Uhr). Über den Tag konnten erst am Nachmittag OH-Konzentration oberhalb der Nachweisgrenze ( $2,4 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ) beobachtet werden. Der höchste Tageswert von  $6,8 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  wurde um 15.00 Uhr bei einer  $\text{NO}_2$  Konzentration von 2,5 ppb gemessen. Auch OH-Messungen von *Perner et al. (1987)* in Jülich ergaben an wolkenfreien Tagen während hoher Stickoxidkonzentrationen OH-Konzentrationen unterhalb von  $1,7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . In Deuselbach konnten bei Stickoxidkonzentrationen unterhalb von 3ppb OH-Konzentrationen bis zu  $3,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  nachgewiesen werden (*Perner et al., 1987*).

*Logan et al. (1981)* führten Modellrechnungen bezüglich der tageszeitlichen Abhängigkeit der OH-Konzentration von der  $\text{NO}_x$  Konzentration durch. Mit wachsender Stickoxidkonzentration ergibt sich dabei zunächst ein Anstieg der Hydroxylradikalkonzentration, ab  $\text{NO}_x > 1 \text{ ppb}$  fällt diese dann aber sehr schnell unterhalb von  $2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Das verhältnismäßig einfache Modell berücksichtigt allerdings von den Kohlenwasserstoffreaktionen nur den Abbau des Methans. Aber auch Modellrechnungen von *Perner et al. (1987)*, bei denen leichte Kohlenwasserstoffe bis  $\text{C}_4$  berücksichtigt werden, ergeben in belasteten Luftmassen niedrige OH-Konzentrationen. Gleichfalls berechnen auch neuere Modelle, welche mit einem detaillierteren Reaktionsschema ausgestattet sind, für entsprechend hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen deutlich geringere OH-Konzentrationen, als sie bei den Abschätzungen in dieser Arbeit gefunden wurden.

Nimmt man die OH-Produktionsrate aus der Ozonphotolyse als konstant an, so bestimmen die Verluste durch Reaktion mit  $\text{NO}_2$  (R2.15) im wesentlichen die Hydroxylradikalkonzentration. Im Zeitbereich hoher Schadstoffkonzentrationen (etwa 10.30 Uhr) konnten in Kappel mittlere Konzentrationen von  $[\text{NO}] \approx 35 \text{ ppb}$ ,  $[\text{NO}_2] \approx 33 \text{ ppb}$ , am Schauinsland (etwa 13.00-13.30 Uhr)  $[\text{NO}] \approx 4,5 \text{ ppb}$ ,  $[\text{NO}_2] \approx 9,3 \text{ ppb}$  ermittelt werden. Die  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen am Schauinsland sind damit 5 mal höher als zum Zeitpunkt der Messungen von *Platt et al. (1988)*. Als mittlere  $\text{NO}_x$  Konzentration über den Transportweg ergibt sich somit  $1,0 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$  und für  $k_{\text{OH}}(\text{NO}_2) = 7,5 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (berechnet nach 5.22). Über das Zeitintervall von

10.30 - 13.00 Uhr ergab sich aus den semilogarithmischen Auftragungen eine mittlere OH-Konzentration von  $(7,3 \pm 1,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Tab. 5.3). Betrachtet man nur die bedeutendste Senke  $\text{NO}_2$  (R2.15) für Hydroxylradikale, so kann die mittlere Verlustrate von OH in den transportierten Luftmassen auf  $(5,5 \pm 1,0) \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Damit ist auch die benötigte Mindestproduktionsrate von OH-Radikalen gegeben, welche aus den verschiedenen Quellen hervorgehen muß.

Anhand des gemessenen  $\text{JNO}_2$  kann für die Ozonphotolyse  $\text{J}_{\text{O}_3}$  ein Wert von  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden (Abb. 5.9). Über den Transportweg ergibt sich eine mittlere Ozonkonzentration von  $7,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Die Produktionsrate von  $\text{O}(^1\text{D})$ -Radikalen kann damit auf  $1,7 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Abhängig von der Wasserkonzentration in der Atmosphäre reagieren allerdings nur 10-15% der gebildeten  $\text{O}(^1\text{D})$ -Radikale nach R2.2a zu OH, während der überwiegende Teil durch Stoß mit einem Inertmolekül (R2.2b) deaktiviert wird. Durch Photolyse von Ozon können folglich maximal  $5,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  Hydroxylradikale gebildet werden, was 10% der geforderten Produktionsrate erklärt. Demzufolge muß sich aus anderen OH-Quellen eine entsprechende Produktionsrate ergeben, um die hohe Verlustrate zu kompensieren.

Die Photolyse von Formaldehyd nach R2.6a führt zur Bildung von zwei  $\text{HO}_2$ -Radikalen. Bei NO Konzentrationen über 5 ppb beträgt die Lebensdauer von  $\text{HO}_2$ -Radikalen weniger als eine Sekunde, da diese durch R2.7 sofort zu OH-Radikalen weiterreagieren. Während der Meßkampagne wurde von *Slemr et al.* (in Vorbereitung zur Publikation) am Schauinsland kontinuierlich Formaldehyd parallel zu den Kohlenwasserstoffanalysen gemessen. Zwischen 13.00 und 13.30 ergaben sich 2,5 ppb  $\text{CH}_2\text{O}$ . Die tageszeitliche Variation der Formaldehydkonzentration konnte dabei näherungsweise durch folgendes Budget näherungsweise beschrieben werden:

$$[\text{CH}_2\text{O}] = [\text{CH}_2\text{O}]_0 + a \cdot [\text{PAN}] + b \cdot [\text{NO}_x] \quad (5.23)$$

$[\text{CH}_2\text{O}]$  : Formaldehydkonzentration

$[\text{CH}_2\text{O}]_0$  : Hintergrundkonzentration von Formaldehyd

$[\text{PAN}]$  : Gemessene Konzentration von Peroxiacetylnitrat

(am Schauinsland zwischen 13.00 und 13.30 Uhr etwa 1 ppb)

$[\text{NO}_x]$  : Konzentration der Stickoxide

(am Schauinsland zwischen 13.00 und 13.30 Uhr etwa 13,8 ppb)

Für den 17.9 konnten am Schauinsland  $[\text{CH}_2\text{O}]_0 = 0,45 \text{ ppb}$ , die Verhältnisse  $a = 1,47$  und  $b = 0,056$  bestimmt werden (*Slemr et al.*). Berechnet man nach 5.23 die Formaldehydkonzentration in Kappel unter Beibehaltung der Schauinslandwerte von a, b,  $[\text{CH}_2\text{O}]_0$  und

[PAN]<sup>1</sup> bezogen auf die dort gemessene NO<sub>x</sub>-Konzentration von 65,5 ppb, so erhält man [CH<sub>2</sub>O] = 5,5 ppb. Die Hintergrundkonzentration [CH<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> ist in Kappel sicherlich höher als am Schauinsland, weswegen die tatsächliche Formaldehydkonzentration auf diese Weise unterschätzt wird. Über den Transportweg kann damit eine mittlere CH<sub>2</sub>O-Konzentration von  $1,0 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Nimmt man für  $J_{\text{aCH}_2\text{O}} \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ( $J_{\text{bCH}_2\text{O}} \approx 5,6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ; *Trainer et al., 1987*), so ergibt sich eine HO<sub>2</sub>- und damit OH-Produktionsrate aus Formaldehyd von etwa  $6,0 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Obwohl die Reaktion von Formaldehyd mit OH vernachlässigt wurde (Abb. 2.1), kann der Wert als untere Grenze betrachtet werden. Aber selbst für den Fall einer Verdoppelung der abgeschätzten Formaldehydkonzentration in Kappel würden maximal  $1,0 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  OH-Radikale produziert. Über Formaldehyd läßt sich folglich nur 10-20% der benötigten OH-Produktionsrate erklären.

Eine direkte Quelle für Hydroxylradikale ist die Photolyse von HONO (R2.4). Nach einer Abschätzung von *Kessler und Platt (1984)* ist die Verbindung zu 5% der emittierten NO<sub>x</sub> Menge in Autoabgasen enthalten. Angenommen, NO<sub>x</sub> wird in Freiburg überwiegend durch Kraftverkehr freigesetzt, so ergibt sich entsprechend der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen in Kappel eine HONO-Konzentration von  $8,0 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Allerdings wird die reale Konzentration damit erheblich überschätzt, weil aufgrund der hohen Photolyserate von  $1,86 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  (*Trainer et al., 1987*) die Verbindung bereits überwiegend zwischen dem Emissionsort in Freiburg und Kappel abgebaut wird. Der Beitrag von HONO zur OH-Produktion zwischen Kappel und dem Schauinsland ist damit nicht sehr groß. HONO kann aber als Initiator des Kohlenwasserstoffabbaus in den belasteten Luftmassen betrachtet werden.

In Modellrechnungen untersuchten *Lin et al. (1988)* die photochemische Ozonproduktion gegenüber den photochemischen Verlusten der Vorläufer NO<sub>x</sub> und NMHC. Schwerpunkt-mäßig wurde die Nichtlinearität des Systems in Abhängigkeit von der NO<sub>x</sub>-Konzentration und der Zusammensetzung bezüglich der Kohlenwasserstoffe betrachtet. Eingesetzt wurden drei Kohlenwasserstoffgemische unterschiedlicher Reaktivität (<sup>2</sup>K =  $3,75 \cdot 10^{-12}$ ,  $5,33 \cdot 10^{-12}$ ,  $8,93 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ). Mit steigender NO<sub>x</sub> Konzentration (0,1- 100 ppb) berechnet das Modell dabei steigende Peroxiradikalkonzentrationen. Hierbei zeigt sich auch eine Abhängigkeit von der Reaktivität der eingesetzten Kohlenwasserstoffe, wobei die Peroxiradikalkonzentration bei reaktiveren Kohlenwasserstoffen mit der NO<sub>x</sub> Konzentration schneller ansteigt. Für eine NO<sub>x</sub> Konzentration von 30 ppb und einem Kohlenwasserstoffgemisch der Reaktivität  $5,33 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ , was der Situation zwischen Kappel und dem Schauinsland am nächsten

<sup>1</sup>In Kappel wurde PAN nicht gemessen.

<sup>2</sup>K: Mittelwert der auf den Anteil ppbC gewichteten Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einzelner Kohlenwasserstoffe

kommt, berechnet das Modell eine Peroxiradikalkonzentration von  $3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . Ein anderes Verhalten zeigt sich bei den berechneten OH-Konzentrationen. Diese steigt zunächst mit der  $\text{NO}_x$  Konzentration an, erreicht bei etwa 3 ppb  $\text{NO}_x$  ein Maximum und fällt dann langsam wieder ab. Auch hier wirkt sich die Reaktivität der eingesetzten Kohlenwasserstoffe aus, wobei mit zunehmender Reaktivität der Kohlenwasserstoffe das [OH]-Maximum immer mehr abflacht. Für  $K = 3,75 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ergibt sich dabei eine Gleichgewichtskonzentration für OH von  $(10-11) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und für  $K = 8,93 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  ergeben sich  $(6-7) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (jeweils bei 3 ppb  $\text{NO}_x$ ). Nimmt man wiederum für die Situation zwischen Kappel und dem Schauinsland 30 ppb  $\text{NO}_x$  und eine Kohlenwasserstoffreaktivität  $K = 5,33 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  an, so berechnet das Modell eine OH-Gleichgewichtskonzentration von  $(6-7) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Nach den Modellrechnungen ergibt sich somit mit wachsender  $\text{NO}_x$  Konzentration eine Radikalverstärkung der Peroxiradikale durch den Abbau höherer Kohlenwasserstoffe. Die dabei gebildeten  $\text{HO}_2$  Radikale reagieren mit NO gemäß R2.7 zu OH-Radikalen. Infolge der damit verbundenen Nettoproduktion von OH-Radikalen trägt der Abbau höherer Kohlenwasserstoffe somit auch zur Kompensierung der hohen OH-Verluste bei.

Im Rahmen der Langzeitmessungen am Schauinsland wurden auch Alkylnitratmessungen durchgeführt. Durch Auftragung der Alkylnitrate gegen  $\text{O}_x$  konnte *Flocke (1992)* nachweisen, daß im Mittel pro oxidiertem Kohlenwasserstoffmolekül etwa 4 Peroxiradikale auf dem Transportweg zum Schauinsland gebildet werden. Peroxiradikalmessungen (*Mihelcic und Volz-Thomas, 1994*) am Schauinsland zeigen zudem, daß bei  $\text{NO}$ -Konzentrationen über 0,5 ppb das Peroxiradikalverhältnis  $[\text{RO}_2]/[\text{HO}_2] = 1$  ist. Die Lebensdauer der  $\text{HO}_2$ -Radikale beträgt bei  $\text{NO}$ -Konzentrationen über 5 ppb weniger als eine Sekunde (R2.7), so daß in belasteten Luftmassen die Produktionsrate der  $\text{HO}_2$ -Radikale gleich der OH-Produktionsrate gesetzt werden kann. Für das im Primärschritt beim Abbau eines Kohlenwasserstoffes verbrauchte OH-Radikal werden im Mittel über alle abgebauten Kohlenwasserstoffe demzufolge 2 OH-Radikale in den Sekundärreaktionen gebildet. In Übereinstimmung mit den Modellrechnungen von *Lin et al. (1988)* führt der Abbau höherer Kohlenwasserstoffe folglich zu einer Radikalverstärkung.

Für die Abschätzung der OH-Produktionsrate aus den Verlustaten der Kohlenwasserstoffe während des Transportes von Kappel zum Schauinsland muß zunächst betrachtet werden, inwieweit die gemessenen  $\text{C}_5$ - $\text{C}_8$  Verbindungen das Gesamtaufkommen der emittierten, anthropogenen Kohlenwasserstoffe in Kappel repräsentieren. Durch Betrachtung der Luftzusammensetzung am Meßort Kappel unter dem Einfluß belasteter Luftmassen aus Freiburg, konnte durch Normierung der Einzelkonzentrationen auf die Toluolkonzentration ein Emissionsmuster der Kohlenwasserstoffe für das lokale Umfeld erstellt werden (siehe Anhang; Kap. 7.). Gleichmaßen wurden Emissionsmuster auf der Grundlage von Koh-

lenwasserstoffmessungen in anderen Städten, an befahrenen Straßen und von Automobilabgasen erstellt. Der Vergleich mit den normierten Konzentrationen in Kappel ergab eine gute Übereinstimmung mit dem Muster aus Straßenverkehrsemissionen. Umfangreiche Messungen bezüglich der qualitativen- und quantitativen Zusammensetzung der Emissionen von Kraftfahrzeugen wurden bei den Messungen im Tauerntunnel durchgeführt (*Gregori et al.*, 1989). Verteilt auf 56 Einzelverbindungen ( $C_1 - C_{12}$ ) konnten dabei 90% des insgesamt freigesetzten Kohlenstoffes (pptC) quantitativ wiedergefunden werden. Bezieht man sich auf diese Ergebnisse, so stellen die in Kappel gemessenen  $C_5 - C_8$  Kohlenwasserstoffe 45% pptC des durch Kraftverkehr freigesetzten Kohlenstoffes dar. Unter Hinzuziehung der auf dem Schauinsland zusätzlich gemessenen  $C_2 - C_4$  Kohlenwasserstoffe würde der Anteil 75% pptC betragen.

Im Zeitbereich des Luftmassentransportes aus Kappel (um 13.00 Uhr) wurde zeitgleich auf dem Schauinsland eine Probe mit dem Siemensgerät und dem Airmotec angereichert. Ein Vergleich der mit beiden Geräten ermittelten  $C_5 - C_6$  Kohlenwasserstoffkonzentrationen ergab eine Übereinstimmung im Bereich von 10%. Über Gleichung 5.24 besteht nun die Möglichkeit, mit Hilfe der am Schauinsland gemessenen Konzentrationen, unter Verwendung der berechneten mittleren OH-Konzentrationen und Verdünnungsraten, die Konzentrationen der  $C_2 - C_4$  Kohlenwasserstoffe in Kappel abzuschätzen.

$$\frac{[KW_i]_{t_1}}{[KW_i]_{t_2}} = e^{-k_i \cdot [\overline{OH}] \cdot \Delta t - k_v \cdot \Delta t} \quad (5.24)$$

Bei einer Transportzeit  $\Delta t = 150$  Minuten ergab sich über das Zeitintervall von 10.30 bis 13.00 Uhr eine mittlere Hydroxylradikalkonzentration von  $(7,3 \pm 1,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Tab 5.3) und eine Verdünnungsrate von  $(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (Tab 5.6). Ebenso wie bei der Abschätzung der mittleren Hydroxylradikalkonzentrationen muß bei der Rückrechnung der Konzentrationen in Kappel (5.24) überprüft werden, ob auch für die langlebigen Alkane ein genügend großer Konzentrationsgradient gegenüber den Hintergrundluftmassen besteht. Entsprechend wie Tab. 5.1 für die höheren Kohlenwasserstoffe zeigt Tab 5.7 die mittleren Konzentrationen der  $C_2 - C_4$  Kohlenwasserstoffe in den Hintergrundluftmassen im Vergleich zu denen in den transportierten Luftmassen am Schauinsland. Die angegebenen Hintergrundkonzentrationen stellen Mittelwerte am Schauinsland vor Beginn des Luftmassentransportes aus Kappel dar. Neben den Kohlenwasserstoffen sind auch  $\text{NO}_x$ - und CO-Werte angegeben. Abgesehen von den sehr langlebigen Spurengasen Ethan und Kohlenmonoxid liegen die Konzentrationen in den transportierten Luftmassen deutlich über den Hintergrundkonzentrationen. Auf die ver-

hältnismäßig hohen Hintergrundwerte der leichten Alkene, welche auch beim Isopren und 1-Hexen beobachtet werden konnten (Tab 5.1), wird in Kap 5.4 näher eingegangen.

| Kohlenwasserstoffe und<br>andere Spurengase sortiert<br>nach<br>Reaktionsgeschwindigkeits-<br>konstanten $k_i$ | Mittelwert der<br>Hintergrundkonzentrationen<br>$[KW]_0$ am Schauinsland<br>(3.00 - 9.00 Uhr)<br>pptV | Tageswerte am Schauinsland<br>während des Luftmas-<br>sentransportes<br>(13:00 Uhr)<br>pptV |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ethan                                                                                                          | 794                                                                                                   | 1581                                                                                        |
| Acetylen                                                                                                       | 92                                                                                                    | 1436                                                                                        |
| Propan                                                                                                         | 167                                                                                                   | 1105                                                                                        |
| i-Butan                                                                                                        | 72                                                                                                    | 595                                                                                         |
| n-Butan                                                                                                        | 112                                                                                                   | 1387                                                                                        |
| Ethen                                                                                                          | 85                                                                                                    | 1360                                                                                        |
| Propen                                                                                                         | 38                                                                                                    | 248                                                                                         |
| isomere Butene                                                                                                 | 28                                                                                                    | 78                                                                                          |
| Kohlenmonoxid                                                                                                  | 145000                                                                                                | 483000                                                                                      |
| $NO_x$                                                                                                         | 800                                                                                                   | 15000                                                                                       |

Tab. 5.7: Mittlere Schadstoffkonzentrationen am Schauinsland. Im Zeitbereich des Antransportes belasteter Luftmassen aus Freiburg-Kappel ergab sich nur eine Messung der leichten Kohlenwasserstoffe.

Für Ethan und CO ist dagegen die Annahme  $[KW]_0 \approx 0$  in Frage zu stellen. Aus diesem Grunde wurde bei der Abschätzung der Konzentrationen beider Verbindungen in Kappel (5.24) eine geringere Verdünnungsrate von  $k_v = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (70 % der berechneten Verdünnungsrate) angenommen. Für die isomeren Butene wurde die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des langlebigsten Isomeren 1-Buten in der Berechnung verwendet.

Durch Normierung auf die in Kappel gemessene Toluolkonzentration kann nun auch für die  $C_2$  -  $C_4$  Kohlenwasserstoffe ein Vergleich des Emissionsmusters in Kappel mit dem in anderen Städten durchgeführt werden. Abb. 5.11 zeigt dazu die Konzentrationsverhältnisse in Kappel im Vergleich zu Messungen im Tauernunnel (Gregori et al., 1989); Hamburg (Bruckman et al., 1988) und London (Blake et al., 1993). Die Auftragung zeigt die prozentualen Abweichungen der normierten Konzentrationen am jeweiligen Meßort bezogen auf Kappel (siehe Kap. 7 Gleichung 7.1).

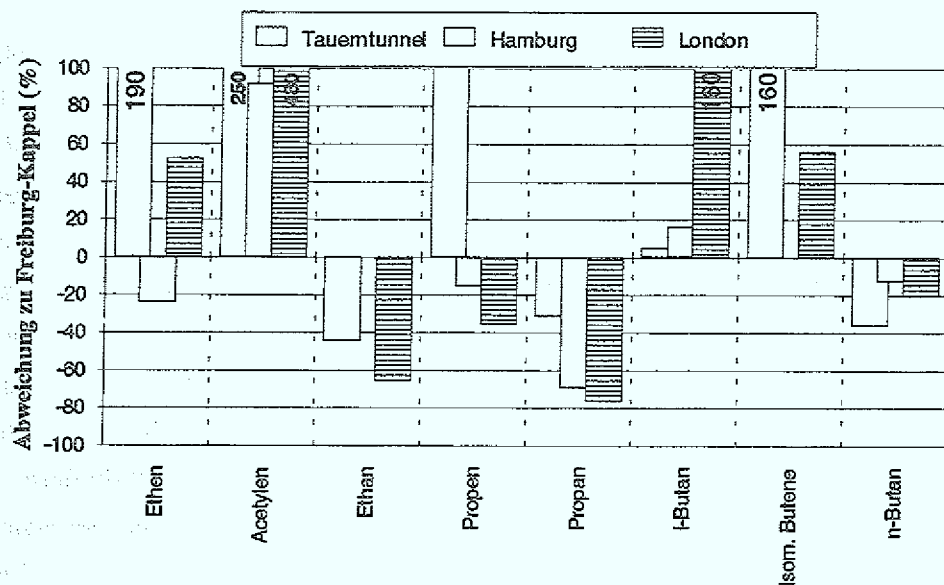


Abb. 5.11: Abweichungen der Konzentrationsverhältnisse leichter Kohlenwasserstoffe zu Toluol in Kappel in Bezug auf die Konzentrationsverhältnisse an verkehrsreichen Straßen in Hamburg und London (Bruckman et al., 1988; Blake et al., 1993) und Tauerntunnel (Gregori et al., 1989).

Im Tauerntunnel wurden die  $C_2$  und  $C_3$  Kohlenwasserstoffe jeweils als Summe gemessen, so daß für Abb. 5.11 die Anteile der Einzelsubstanzen geschätzt werden mußten. Eine Grundlage hierfür bieten die Meßdaten der Automobilabgase. In Tabelle 5.8 sind die prozentualen Anteile der  $C_2$  und  $C_3$ -Kohlen an der Summe der Einzelkonzentrationen für verschiedene Messungen von Kraftfahrzeugabgasen aufgelistet. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung, so daß Einzelkonzentrationen von Ethen, Acetylen, Ethan und Propen, Propan im Tauerntunnel anhand der Meßergebnisse von Blake et al. (1993) geschätzt wurden.

| Prozentualer Anteil an der Summe der $C_2$ -Kohlenwasserstoffe |       |          |       |
|----------------------------------------------------------------|-------|----------|-------|
| Autoren                                                        | Ethen | Acetylen | Ethan |
| Bailey et al., 1990                                            | 66,5  | 26,0     | 7,5   |
| Blake et al, 1993                                              | 53,2  | 41,0     | 5,8   |
| Lonneman et al, 1986                                           | 55,0  | 40,0     | 5,0   |
| Nelson et al, 1983                                             | 52,6  | 40,8     | 6,6   |

| Prozentualer Anteil an der Summe der $C_3$ -Kohlenwasserstoffe |        |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|--------|
| Autoren                                                        | Propen | Propan |
| Bailey et al., 1990                                            | 90,5   | 9,5    |
| Blake et al, 1993                                              | 93     | 7      |
| Lonneman et al, 1986                                           | 81     | 19     |
| Nelson et al, 1983                                             | 98     | 2      |

Tab. 5.8: Prozentuale Anteile der Alkene an der Summe der  $C_2$  und  $C_3$  Kohlenwasserstoffe in Automobilabgasen.

Wie in Abb. 5.11 zu erkennen ist, ergeben sich im Gegensatz zu den höheren Kohlenwasserstoffen für die  $C_2$  -  $C_3$  Verbindungen erhebliche Unterschiede im Vergleich der Konzentrationsverhältnisse in Kappel und denen in anderen Städten. Ebenso wie  $NO_x$  (siehe Kap 7.) werden die leichten Kohlenwasserstoffe ausschließlich mit dem Abgas freigesetzt. Normiert man diese auf einen Kohlenwasserstoff, welcher zusätzlich zum Abgas auch durch Verdampfung aus dem Kraftstoffsystem freigesetzt wird, so zeigt das Verhältnis abhängig vom Verkehrsaufkommen (hohe Verkehrsdichte und Verkehrsruhephasen) einen Tagesgang. Aus diesem Grunde ergibt diese Art der Normierung kein vergleichbares Emissionsmuster. Bedeutender als eine Übereinstimmung ist jedoch, daß abgesehen von Ethan und Propan die Konzentrationsverhältnisse in Kappel zum Teil deutlich unterhalb derer in anderen Städten liegen. Die abgeschätzten Konzentrationen für  $C_2$  -  $C_4$  Kohlenwasserstoffe sind also relativ zu den gemessenen Toluolkonzentrationen in Kappel eher zu niedrig abgeschätzt, wenn man sich auf Straßenverkehrsemissionen bezieht. Dies ist ein wesentlicher Punkt für die Bewertung der folgenden Abschätzungen.

Für den Luftmassentransport im Zeitbereich 10.30-13.00 Uhr sind durch Abschätzung und Messung damit die Start- und Endkonzentrationen von 26 anthropogenen Kohlenwasserstoffen verfügbar, welche 75% pptC der im Straßenverkehr emittierten Gesamtkohlenstoffmenge wiedergeben. Abb. 5.12 stellt dazu eine Übersicht der in Kappel und auf dem Schauinsland gemessenen und abgeschätzten Konzentrationen dar.

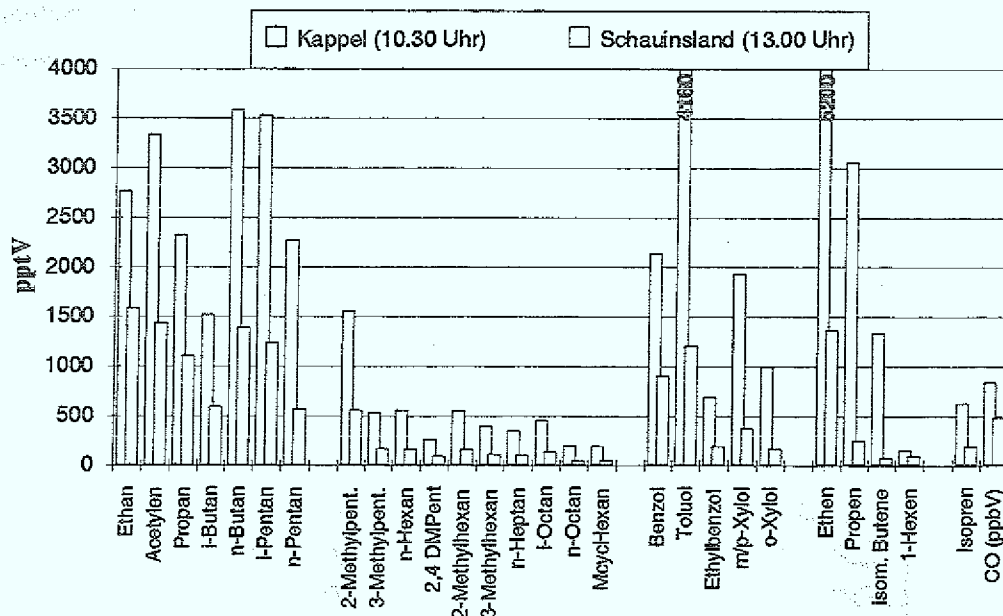


Abb. 5.12: Veränderung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen während des Transportes von Kappel zum Schauinsland ( $\Delta t=150$  Minuten). Bei den  $C_2$ - $C_4$  Kohlenwasserstoffen, 3-Methylpentan, Benzol, 2-Methylhexan und Kohlenmonoxid in Kappel handelt es sich um abgeschätzte Werte. Die Konzentration von Kohlenmonoxid ist in ppbV angegeben. Die Konzentration der isomeren Butene in Kappel wurde mit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des 1-Buten berechnet.

Über die mittlere Konzentration eines Kohlenwasserstoffes (i) zwischen Kappel und dem Schauinsland (5.25) können nun dessen Verluste  $L_i$  durch photochemischen Abbau näherungsweise gemäß 5.26 bestimmt werden. Bei einer mittleren OH-Konzentration von  $(7,3 \pm 1,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  kann der Abbau durch Ozonolyse auch für die betrachteten Alkene dabei vernachlässigt werden (<5%). Als Summe betrachtet ergeben sich für verschiedene Kohlenwasserstoffgruppen während des Transportes von Kappel zum Schauinsland dann folgende Verlustraten (Tab. 5.9).

$$[\overline{KW_i}]_{\Delta t} = \frac{[KW_i]_{t_1} + [KW_i]_{t_2}}{2} \quad (5.25)$$

$$L_i = \underbrace{\frac{d[KW_i]}{dt}}_{\text{Photochemische Verluste}} \approx k_i \cdot [\overline{KW_i}] \cdot [\overline{OH}] \quad (5.26)$$

| Kohlenwasserstoffgruppe                                  | Min<br>[OH]=6,0·10 <sup>6</sup><br>L <sub>i</sub> [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ] | Mittel<br>[OH]=7,3·10 <sup>6</sup><br>L <sub>i</sub> [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ] | Max<br>[OH]=8,6·10 <sup>6</sup><br>L <sub>i</sub> [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Alkane C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> ; Acetylen         | 3,9·10 <sup>6</sup>                                                                   | 5,0·10 <sup>6</sup>                                                                      | 6,1·10 <sup>6</sup>                                                                   |
| Alkane C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>                    | 2,8·10 <sup>6</sup>                                                                   | 3,5·10 <sup>6</sup>                                                                      | 4,3·10 <sup>6</sup>                                                                   |
| Aromate C <sub>6</sub> -C <sub>8</sub>                   | 7,3·10 <sup>6</sup>                                                                   | 9,0·10 <sup>6</sup>                                                                      | 10,6·10 <sup>6</sup>                                                                  |
| Alkene C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> und C <sub>6</sub> | 10,6·10 <sup>6</sup>                                                                  | 17,3·10 <sup>6</sup>                                                                     | 28,0·10 <sup>6</sup>                                                                  |
| Isopren                                                  | 5,9·10 <sup>6</sup>                                                                   | 7,2·10 <sup>6</sup>                                                                      | 8,42·10 <sup>6</sup>                                                                  |
| Summe (ΣL <sub>i</sub> )                                 | 30,5·10 <sup>6</sup>                                                                  | 42,0·10 <sup>6</sup>                                                                     | 57,4·10 <sup>6</sup>                                                                  |
| Kohlenmonoxid                                            | 2,3·10 <sup>7</sup>                                                                   | 2,8·10 <sup>7</sup>                                                                      | 3,3·10 <sup>7</sup>                                                                   |
| Stickoxide                                               | 4,5·10 <sup>7</sup>                                                                   | 5,5·10 <sup>7</sup>                                                                      | 6,5·10 <sup>7</sup>                                                                   |

Tab. 5.9: Verlustraten der Kohlenwasserstoffe betrachtet in einzelnen Gruppen und als Summe über alle Kohlenwasserstoffe während des Transportes von Kappel zum Schauinsland. Zusätzlich sind die Verlustraten von Kohlenmonoxid und Stickoxiden angegeben. Die mittlere Spalte bezieht sich auf die mittlere OH-Konzentration, linke und rechte Spalte auf deren untere bzw. obere Fehlergrenze. Im Rahmen der in Kappel abgeschätzten Kohlenwasserstoffkonzentration anhand der Schauinslandmessungen wurde auch der Fehler der Verdünnungsrate  $k_i$  berücksichtigt.

Nach den Ergebnissen von *Flocke (1992)* werden im Mittel über alle Kohlenwasserstoffe pro oxidiertem Molekül 4 Peroxiradikale in Sekundärreaktionen gebildet (5.27), wobei nach den Ergebnissen von *Mihelcic und Volz-Thomas, (1994)* unter den gegebenen Bedingungen das Verhältnis  $[RO_2]/[HO_2]=1$  ist. Bei einer mittleren NO-Konzentration oberhalb von 10 ppb während des betrachteten Zeitbereiches (10.30-13.00 Uhr) ist die Lebensdauer der

gebildeten  $\text{HO}_2$ -Radikale kleiner als eine Sekunde. Die gebildeten  $\text{HO}_2$ -Radikale werden somit umgehend durch Reaktion mit  $\text{NO}$  zu  $\text{OH}$  konvertiert. Innerhalb der  $\text{OH}$ -Bilanz kann daher die Produktionsrate für  $\text{HO}_2$  mit der Produktionsrate für  $\text{OH}$  gleichgesetzt werden (5.28). Beim Abbau des Kohlenmonoxids wird nur ein  $\text{HO}_2$ - und damit  $\text{OH}$ -Radikal gebildet. Die Verluste von  $\text{OH}$  ergeben sich entsprechend (5.29) aus dem Primärabbau der Kohlenwasserstoffe, des Kohlenmonoxids und der Stickoxide. Bei der Bestimmung der Verluste von  $\text{OH}$  durch Reaktion mit  $\text{NO}_3$  wird dabei vorausgesetzt, daß sich  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  über den Transportweg im photostationärem Gleichgewicht befinden. In Tabelle 5.10 sind dazu die Verlust- und Produktionsraten von  $\text{OH}$  für den abgeschätzten Konzentrationsbereich der Hydroxylradikalkonzentration über den Zeitraum dargestellt.

$$P_{\text{RO}_2} + P_{\text{HO}_2} = 4 \cdot \sum_i L_i - \frac{d[\text{CO}]}{dt} \quad (5.27)$$

$$P_{\text{OH}} = P_{\text{HO}_2} = 2 \cdot \sum_i L_i - \frac{d[\text{CO}]}{dt} \quad (5.28)$$

$$L_{\text{OH}} = \left( -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \right) + \sum_i L_i - \frac{d[\text{CO}]}{dt} \quad (5.29)$$

|                                                                  | Min<br>[OH]= $6,0 \cdot 10^6$ | Mittel<br>[OH]= $7,3 \cdot 10^6$ | Max<br>[OH]= $8,6 \cdot 10^6$ |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| $P_{\text{RO}_2+\text{HO}_2}$ [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ] | $1,5 \cdot 10^8$              | $2,0 \cdot 10^8$                 | $2,6 \cdot 10^8$              |
| $P_{\text{OH}}$ [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]               | $0,8 \cdot 10^8$              | $1,1 \cdot 10^8$                 | $1,4 \cdot 10^8$              |
| $L_{\text{OH}}$ [ $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ]               | $1,0 \cdot 10^8$              | $1,3 \cdot 10^8$                 | $1,6 \cdot 10^8$              |

Tab. 5.10: Produktionsraten von  $\text{RO}_2 + \text{HO}_2$  Radikalen (5.27) und  $\text{OH}$ -Radikalen (5.28) in Gegenüberstellung zu den Verlustraten von  $\text{OH}$ -Radikalen (5.29).

Mehr als 80% der zum Ausgleich der Verluste erforderlichen Produktionsrate von Hydroxylradikalen kann demnach anhand des Kohlenwasserstoffabbaues erklärt werden. Dieser stellt also aufgrund der Radikalverstärkung, infolge von sekundären Abbaureaktionen, die bedeutendste Quelle für  $\text{OH}$ -Radikale zwischen Kappel und dem Schauinsland dar. Die in Tab. 5.10 wiedergegebenen Werte stellen zudem eine untere Grenze für die Radikalverstärkung dar, weil:

- Die Konzentrationen der isomeren Butene in Kappel sowie deren Verlustraten wurden bezogen auf 1-Buten berechnet. Da dieses das langlebigste Isomere darstellt, stellen die Abbauraten der C<sub>4</sub>-Alkene eine untere Grenze dar.
- Unter der Voraussetzung, daß Automobilabgase in Freiburg die wichtigste Quelle für Kohlenwasserstoffe darstellen, sind in Bezug auf die Tauertunnelergebnisse (*Gregori et al.*, 1989) schätzungsweise 75% der emittierten Kohlenstoffmenge erfaßt. Der fehlende Anteil setzt sich allerdings überwiegend aus sehr reaktiven Substanzen wie Pentenen, >C<sub>8</sub> Alkanen und Aromaten zusammen. Weil diese in  $\Sigma L_i$  fehlen, werden die Produktionsraten  $P_{OH}$  (5.28) gegenüber den Verlustraten  $L_{OH}$  (5.29) unterschätzt.
- Die Konzentrationen von Terpenen wurden nicht bestimmt. Auch bei hohen OH-Konzentrationen ist die Ozonolyse für einige Terpene ein bedeutender Abbauweg. Neben dem OH-Abbau ergibt sich hierüber eine nicht berücksichtigte Quelle für HO<sub>x</sub><sup>3</sup> Radikale. (*Hatakeyama et al.*, 1989; *Simonaitis et al.*, 1991; *Becker et al.*, 1990; 1993)

### 5.3 Vergleich mit anderen Abschätzungen von Hydroxylradikalkonzentrationen auf der Basis von Kohlenwasserstoffmessungen

Abschätzungen mittlerer Hydroxylradikalkonzentrationen in der Troposphäre über den relativen Abbau der Kohlenwasserstoffe wurden bereits von *Calvert* (1976) und von *Singh et al.* (1981) durchgeführt. Grundlage waren hierbei Messungen in der Abwindfahne eines Ballungsgebietes mit Hilfe von Flugzeugen und mobilen Meßlabors. Durchgeführt wurden diese im Rahmen des "Los Angeles Reactive Pollutant Program (LARPP)" im November 1973. Aus dem Abbau leichter Alkane und Alkene in Relation zu Acetylen konnte *Calvert* (1976) morgendliche OH-Konzentrationen von  $(2,5 \pm 2,0) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  abschätzen. Die gleiche Methode verwandten auch *Singh et al.* (1981) im Rahmen einer ausgedehnteren Analyse des LARPP Datensatzes, wobei sich OH-Konzentrationen im Bereich von  $(0,5-10) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  ergaben und eine mittlere Tageskonzentration von  $(2,9 \pm 1,9) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden konnte. Es handelt sich hierbei allerdings um Winterwerte, welche, abhängig von der jahreszeitlichen Variation photochemischer Quellen von OH, niedriger als die Hydroxylradikalkonzentrationen während der Meßkampagne liegen sollten.

*Roberts et al.* (1984) berechneten mittlere OH-Konzentrationen aus dem relativen Abbau höherer Aromate zu Benzol über den Langstreckentransport belasteter Luftmassen von Städten an der Westküste (Nord California; Bucht von San Francisco) nach Niwot Ridge

<sup>3</sup>HO<sub>x</sub> ≡ OH + HO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(Colorado). Transportweg und Zeit wurden dabei durch Tajektorienberechnung abgeschätzt. Allerdings wurden nur Messungen in Niwot Ridge durchgeführt, weswegen die relative Zusammensetzung [Aromat<sub>i</sub>]/[Benzol] an der Quelle ebenfalls geschätzt werden mußte. Unter der Voraussetzung, daß die Emissionsverhältnisse von Aromaten zu Benzol in Ballungszentren immer gleich sind, wurden hierfür gemessene Verhältnisse in westlichen US-Städten übernommen. Grundlage der OH-Abschätzungen sind ausgewählte Messungen, innerhalb des Zeitraumes Juli - September 1981, wenn Luftmassen aus Denver an den Meßort Niwot Ridge antransportiert wurden. Über die gesamte Distanz zwischen Quelle und Meßort konnte eine mittlere OH-Konzentration im Bereich von  $(1,5 \pm 0,9) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  ermittelt werden. Dazu muß allerdings bemerkt werden, daß die Transportzeit auf  $\Delta t = (4,0 \pm 0,5)$  Tage geschätzt wurde. Die Mittelungsintervalle schließen somit auch die Nächte mit ein, während derer die OH-Konzentration aufgrund der fehlenden photochemischen Quellen niedriger sind (*Mihelcic et al.*, 1993). Abgesehen von der Unsicherheit für die OH-Konzentration, welche die Schätzung der Luftmassenzusammensetzung an der Quelle mit sich bringt, müssen in Anbetracht des langen Transportweges zusätzliche Fehlermöglichkeiten berücksichtigt werden. Zu nennen wäre in diesem Zusammenhang insbesondere der Einfluß möglicher Emissionen zwischen Quelle und Meßort, welche zu einer Unterschätzung der tatsächlichen OH-Konzentration führen würden (*Roberts et al.*, 1984; 1985).

Auf der Grundlage von Konzentrationsänderungen primärer Spurengase während des Langstreckentransportes von Tokyo ins Landesinnere schätzten *Satsumabayashi et al.* (1992) mittlere OH Konzentrationen ab. Transportweg und -zeit wurden hierbei ebenfalls anhand von Trajektorien abgeschätzt. Die Messungen erfolgten an ausgewählten Stationen, welche möglichst nahe am Transportweg lagen. Für den 23. Juli 1983 konnten zwischen den einzelnen Stationen mittlere OH-Konzentrationen von  $4,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bis zu einem Spitzenwert von  $20 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  berechnet werden. Die Werte liegen damit über den am Schauinsland ermittelten Hydroxylradikalkonzentrationen und erheblich über denen von *Roberts et al.* (1984), zumal *Satsumabayashi et al.* (1992) die Einflüsse durch anthropogene Emissionen zwischen den Meßpunkten nicht berücksichtigten.

In Rahmen des "London Photochemical Plume Experiment" wurden von *Blake et al.* (1993) an zwei Tagen jeweils zwei Flüge in der Abwindfahne von London durchgeführt. Durchflogen wurden die Luftmassen unmittelbar bei London und nach Ablauf einer gewissen Zeit in einer, durch die mittlere Windgeschwindigkeit gegebenen Entfernung von der Stadt. Für den 12. Juli 1988 konnte über eine Transportzeit von  $\Delta t = 270$  Minuten (130 km Entfernung zwischen beiden Meßorten, durchschnittliche Flughöhe ca 600m), aus dem relativen Abbau [Aromat<sub>i</sub>]/[Acetylen] eine mittlere OH-Konzentration von  $(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  und aus dem relativen Abbau [Alken<sub>i</sub>]/[Acetylen] eine mittlere OH-Konzentration von  $(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  abgeschätzt werden. Auch am zweiten Meßtag, den 19. Mai 1989 konnte die gleiche Diskrepanz festgestellt werden. Hier ergab der relative Abbau [Aromat<sub>i</sub>]/[Acetylen]  $(9,4 \pm 1,4) \cdot$

$10^6 \text{ cm}^{-3}$  und  $[\text{Alken}_i]/[\text{Acetylen}]$  eine mittlere OH-Konzentration von  $(4,1 \pm 1,0) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Die niedrigeren Konzentrationen im Juli sind auf einen höheren Bewölkungsgrad zurückzuführen.

Den bisher aufgeführten [OH]-Abschätzungen liegt ein anderes Berechnungsverfahren zu Grunde, als es in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Hydroxylradikalkonzentrationen werden dabei direkt aus dem relativen Abbau eines reaktiveren (i) zu einem eher inerten (j) Kohlenwasserstoff ermittelt.

$$\ln \left( \frac{\left( \frac{[\text{KW}_i]}{[\text{KW}_j]} \right)_{t_2}}{\left( \frac{[\text{KW}_i]}{[\text{KW}_j]} \right)_{t_1}} \right) = -(k_i - k_j) \cdot [\text{OH}] \Delta t \quad (5.30)$$

Gleichung 5.30 entspricht dabei 5.19, mit dem Unterschied, daß anstelle der Konzentrationen  $[\text{KW}_i]$  Konzentrationsverhältnisse der verschiedenen  $[\text{KW}_i]$  zu einem Kohlenwasserstoff  $[\text{KW}_j]$  eingesetzt werden. Unter der Voraussetzung, daß beide Kohlenwasserstoffe (i) und (j) gleich schnell verdünnt werden, kürzt sich der Term  $\text{div}\Phi_{\text{KW}_i}$  heraus und man betrachtet allein die photochemischen Verluste. Der Nachteil des Verfahrens ist, daß die Information über die Verdünnungsprozesse verloren geht.

Mit zunehmendem Mittelungsintervall  $\Delta t$  wird die Annahme, gleiche Luftmassen an beiden Meßorten zu erfassen, immer unrealistischer. Es ist dann günstiger, sowohl an der Quelle als auch am entfernten Meßpunkt, Mittelwerte der Kohlenwasserstoffkonzentrationen über einen größeren Zeitbereich zu bestimmen. Tageszeitlich unterliegen die Absolutkonzentrationen  $[\text{KW}_i]$  größeren Schwankungen, sowohl an der Quelle als auch am entfernten Meßort. Die Verhältnisse  $[\text{KW}_i]/[\text{KW}_j]$  sind im Vergleich dazu konstanter, weil die tageszeitliche Variation der Emissionsraten und der Verdünnungsraten herausgerechnet wird. Durch Mittelung der Verhältnisse erhält man das Kohlenwasserstoffmuster an der Quelle und am entfernten Meßort. Bei einer [OH]-Abschätzung auf der Basis von Konzentrationsmittelwerten an Quelle und entferntem Meßort ist es günstiger, Mittelwerte normierter Konzentrationen einzusetzen, da hierbei geringere Fehler auftreten.

Allerdings entbindet auch eine korrekt durchgeführte Normierung nicht der möglichst genauen Kenntnis von  $\Delta t$ . Die Mittelung über mehrere Proben erlaubt zwar eine größere Toleranz bei der Ort-Zeit-Verknüpfung der Messungen, die systematische Übertragung eines Fehlers bezüglich  $\Delta t$  auf die abgeschätzten OH-Konzentrationen besteht aber weiterhin. Sowohl Calvert (1976); Singh et al. (1981); Roberts et al. (1984); Satsumabayashi et al. (1992) und Blake et al. (1993) berechnen die Transportzeit ausschließlich aus der mittleren Windgeschwindigkeit. Roberts et al. (1984) und Satsumabayashi et al. (1992) ermitteln

diese aus einer Trajektorienrechnung. Dabei geben nur *Roberts et al. (1984)* einen Fehler für  $\Delta t$  an. Da Trajektorien aber meist in einer anderen Höhe berechnet werden als die, in welcher die Messungen erfolgen, ist die Abschätzung der Transportzeit allein aus der Meteorologie mit einer erheblichen Unsicherheit behaftet. Überhaupt ist die Abschätzung über Wegstrecke und mittlere Windgeschwindigkeit nicht unproblematisch, wie anhand der eigenen Ergebnisse gezeigt werden konnte (siehe Kap. 5.1). Nur bezüglich der Messungen von *Blake et al. (1993)* in 600m Höhe kann der Einfluß von Geländegegebenheiten auf den Luftmassentransport vernachlässigt werden, so daß hier die Bestimmung der Transportzeit anhand der mittleren Windgeschwindigkeit am besten gerechtfertigt ist.

Bedacht werden muß auch, daß sich durch die Normierung zusätzliche Unsicherheiten ergeben. Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen (i) wirkt sich ein Meßfehler bezüglich des Kohlenwasserstoffes (j), auf welchen die anderen normiert werden, systematisch auf alle Berechnungen aus. Auch ansonsten sind Abschätzungen von Hydroxylradikalkonzentrationen über längere Transportwege nicht unproblematisch. Besonders unter europäischen Bedingungen können anthropogene Emissionen zwischen Quelle und einem entfernteren Meßort nicht ausgeschlossen werden. Weil die Konzentrationen, insbesondere der kurzlebigen Kohlenwasserstoffe, mit zunehmender Entfernung von der Quelle stark abnehmen, ist auch der Einfluß geringerer anthropogener Emissionen für diese Verbindungen nicht mehr vernachlässigbar. Eine signifikante Erhöhung der Konzentrationen in den transportierten Luftmassen durch anthropogene Emissionen zwischen den beiden Meßorten führt dann zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Hydroxylradikalkonzentration.

Aus diesen Gründen wurde für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit eine verhältnismäßig kurze Distanz zwischen den beiden Meßorten gewählt. Zwischen Kappel und dem Schauinsland kann der Einfluß anthropogener Emissionen vernachlässigt werden. Aufgrund der kurzen Transportzeiten wurde aber auch der Vergleich einzelner Proben miteinander möglich, so daß auf eine Normierung mit nachfolgender Mittelung mehrerer Proben verzichtet werden konnte.

## 5.4 Wechselwirkungen zwischen photochemischen- und Transportprozessen

Bei allen semilogarithmischen Auftragungen (Abb 5.4-5.7) konnte festgestellt werden, daß die kurzlebigen Alkene Isopren und 1-Hexen immer deutlich oberhalb der Ausgleichsgeraden liegen. Im Vergleich zu Alkanen und Aromaten ergeben sich für beide Substanzen scheinbar geringere Abbauraten. Bezüglich der eigenen Meßdaten von Isopren und 1-Hexen muß eingeräumt werden, daß die Ursache gegebenenfalls auch in einem Meßfehler begründet sein kann. Die Überlagerung zweier Kohlenwasserstoffe unterschiedlicher Reaktivität, kann genau zu diesem Ergebnis führen. Da beim Airmotec neben dem Flammenionisationsdetektor kein anderer Detektor zur Verfügung steht, kann dieser Fall nicht völlig ausgeschlossen werden. Handelt es sich bei der unbekannten Verbindung z. B. um einen Fluorchlorkohlenwasserstoff, so ist die Abweichung auf den geringeren Abbau der Verbindung zurückzuführen. Bei einer Carbonylverbindung kann die photochemische Produktion sogar zu einer Erhöhung Konzentration am entfernten Meßort führen.

Auf der Grundlage der Langzeitmessungen am Schauinsland schätzten *Klemp et al. (1993)* ebenfalls mittlere Hydroxylradikalkonzentrationen ab (Abb. 5.13). Da hierfür nur die Messungen auf der Station zur Verfügung standen, mußten die Konzentrationen an der Quelle abgeschätzt werden. Die Transportzeit wurde anhand der mittleren Windgeschwindigkeit bestimmt.

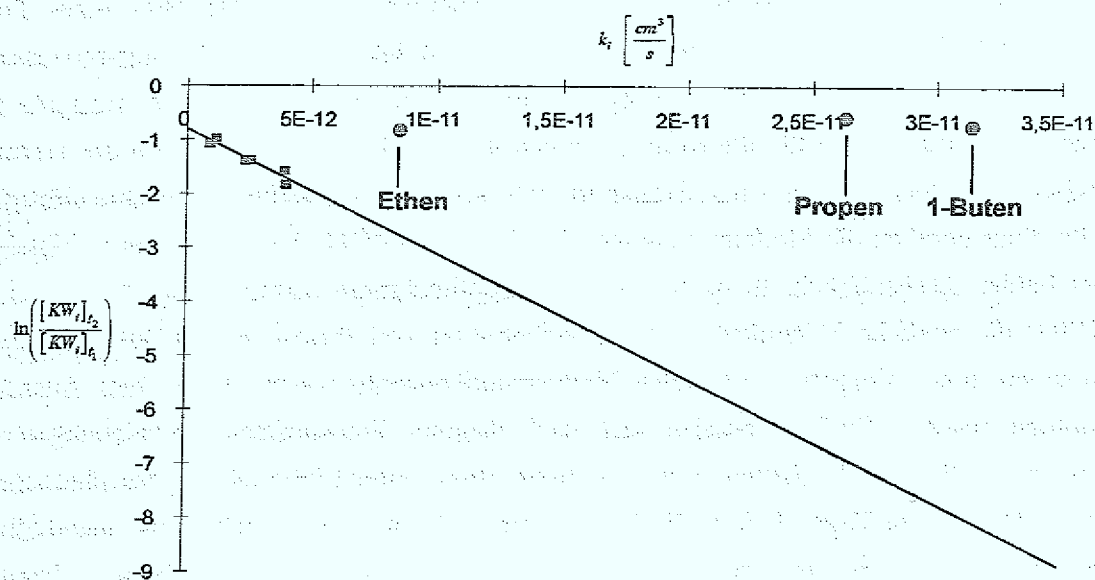


Abb. 5.13: [OH]-Abschätzung über den Langstreckentransport von Lyon zum Schauinsland. Die Ausgleichsgerade bezieht sich auf die Verhältnisse der C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> Alkane und Acetylen, wozu die Alkene nur eingezeichnet wurden. Transportzeit  $\Delta t \approx 28$  Stunden, [OH]  $\approx 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  (*Klemp et al., 1993*).

Auch bei der Betrachtung des relativen Abbaus der leichten Alkane und Alkene ergeben sich erhebliche Abweichungen der kurzlebigen Alkene von der Ausgleichsgeraden, welche anhand der  $C_3$ - $C_5$  Alkane und Acetylen berechnet wurde. Auch unter Berücksichtigung der größeren Unsicherheit in dieser Abschätzung ist die Abweichung nicht zu erklären. Mit Hilfe der gleichzeitig aufgezeichneten ECD-Chromatogramme kann für die Signale der  $C_2$ - $C_4$  Kohlenwasserstoffe die Überlagerung mit einem FCKW ausgeschlossen werden. Aufgrund der Elutionsfolge auf den verwendeten Säulen (Tab. 3.1) ist die Überlagerung eines Esters, Ethers, Alkoholes oder einer Carbonylverbindung ebenfalls unwahrscheinlich, da bereits Acetaldehyd nach Propen eluiert und schon Aceton durch die Vorsäulentrennung in die Fraktion der  $>C_4$  Kohlenwasserstoffe gelangt (siehe Kap. 3.2.2). Ein Meßfehler kann somit als alleinige Ursache ausgeschlossen werden.

Zu einem entsprechenden Ergebnis kommen auch *Calvert (1976)*; *Singh et al. (1981)* und *Blake et al. (1993)* bezüglich der Abbauraten leichter Alkene relativ zu Acetylen. Zieht man die Abschätzungen von *Roberts et al. (1984)* mit in die Betrachtung ein, so ergibt sich allgemein die Diskrepanz, daß abhängig von der Lebensdauer der eingesetzten Kohlenwasserstoffe unterschiedliche Hydroxylradikalkonzentrationen abgeschätzt werden. Die Alkene werden neben OH zudem auch durch Ozon abgebaut (Abb. 2.6), weswegen sie im Vergleich zu den Alkanen, Alkinen und Aromaten schneller abgebaut werden müßten. Erwarten sollte man deswegen eine Überschätzung der tatsächlichen Hydroxylradikalkonzentration, wenn der Abbau von Alkenen relativ zu Acetylen betrachtet wird.

In Anlehnung an die allgemeinen Ergebnisse hinterfragten *McKeen et al. (1991)* die übliche Annahme gleicher Verdünnungsraten für alle Kohlenwasserstoffe. Mit Hilfe eines Transportmodells führten sie die Diskrepanz auf eine Abhängigkeit der Verdünnungsprozesse  $\Phi_{KW}$  von der Lebensdauer des jeweiligen Kohlenwasserstoffes zurück. Die Annahme gleicher Verdünnungsraten für alle Kohlenwasserstoffe, welche die Grundlage für die Trennung zwischen photochemischen- und Transportprozessen darstellt, verliert damit ihre Gültigkeit. Allerdings ergaben die Modellrechnungen für den Fall  $k_1 \cdot [OH] \cdot \Delta t < 1$  einen vernachlässigbaren Fehler diesbezüglich. In einer neueren Modellrechnung betrachten *McKeen und Liu (1993)* die zeitliche Veränderung der Konzentration von Propan und n-Butan relativ zu Acetylen, unter Vorgabe gemessener Hintergrundkonzentrationen. Auch unter Ausschluß photochemischer Einflüsse ergeben sich nach längerer Transportzeit Abweichungen vom erwarteten, linearen Verhalten. Verstärkt treten diese unter Einbeziehung des photochemischen Abbaues zu Tage, da jetzt die Konzentration des reaktiveren n-Butans innerhalb der transportierten Luftmasse noch schneller abnimmt, wodurch die Verdünnung frühzeitiger vom linearen Verhalten abweicht. Die Berechnung von OH-Konzentrationen durch Normierung reaktiver auf vergleichsweise inerte Kohlenwasserstoffe (5.30) ist mit wachsender Transportzeit und zunehmender Differenzen der Reaktivitäten folglich mit einem größerem Fehler verbunden. Da dieser jedoch höchstens zu einer Überschätzung der tatsächlichen

OH-Konzentrationen führt, ist hierdurch keine Erklärung für das beobachtete Phänomen gegeben.

Blake *et al.* (1993) schätzen aus ihren Aromatenmessungen 2 mal höhere OH-Konzentrationen ab, als aus den entsprechenden Alkenkonzentrationen. Unter anderem vermuten die Autoren in diesem Zusammenhang einen zur Zeit noch unbekannten Abbauprozess für Aromate, welcher nicht über Hydroxylradikale verläuft. Betrachtet man jedoch die Aromaten zusammen mit den ebenfalls gemessenen Alkanen, so ist dies nur wenig wahrscheinlich, da die Aromaten hierbei nicht signifikant abweichen (Abb. 5.14)

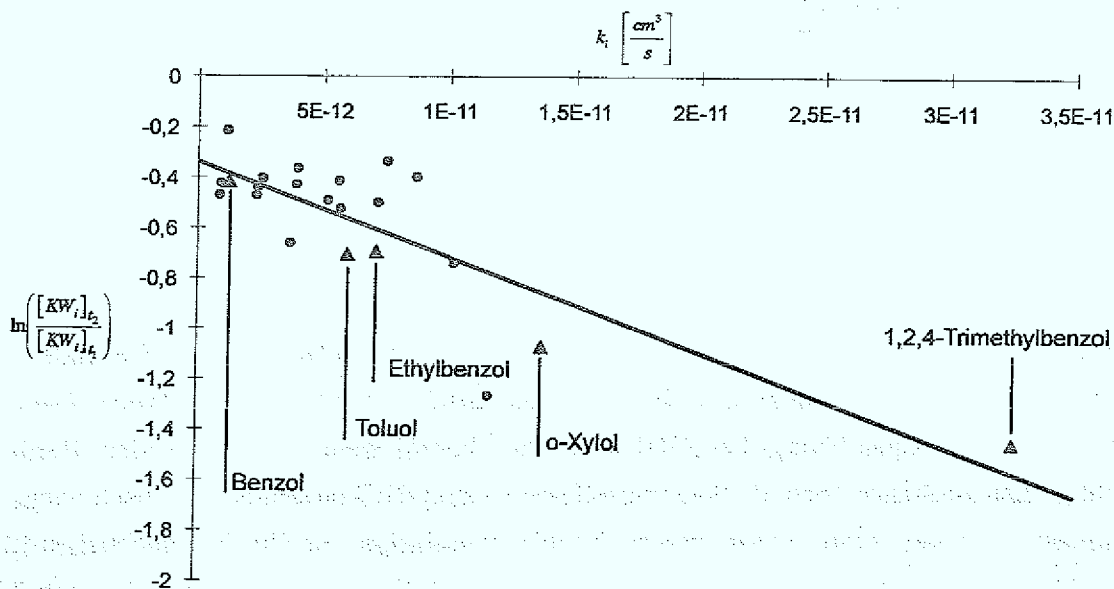


Abb. 5.14: Meßergebnisse "London Photochemical Plume Experiment, 12. Juli 1988 (Blake *et al.*, 1993)". Semilogarithmische Auftragung der Alkan- und Aromatenkonzentrationsverhältnisse aus beiden Flügen.

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden berechnet sich für  $\Delta t = 270$  Minuten eine OH-Konzentration von  $(2,3 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Dieser auf Alkane und Aromate berechnete Wert liegt somit genau zwischen den von Blake *et al.* (1993) berechneten OH-Konzentrationen auf der Grundlage ausgewählter Aromate  $((3,0 \pm 0,3) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3})$  und Alkene  $((1,7 \pm 0,4) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3})$ . Es handelt sich dabei um mittlere Konzentrationen über den Nachmittag (12.00-16.30 Uhr). Trägt man die gemessenen Alkenverhältnisse mit zur Ausgleichsgeraden ein (Abb. 5.15), so sind die Abweichungen deutlich geringer als in Abb. 5.13.

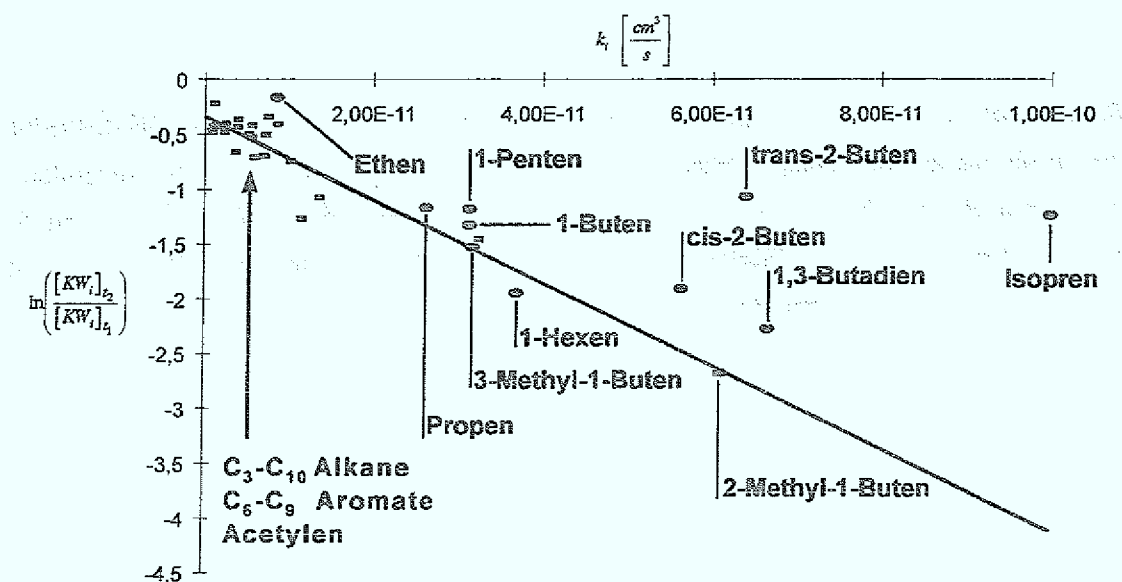


Abb. 5.15: Entsprechende Auftragung wie in Abb. 5.14. Zum Vergleich sind die Alkene zu der Ausgleichsgeraden eingezeichnet, wurden aber bei deren Berechnung nicht berücksichtigt (Blake et al., 1993).

Bei den Abschätzungen von Klemp et al. (1993) ist die Transportzeit mit ca. 28 Stunden erheblich länger als bei Blake et al. (1993) und den Abschätzungen in dieser Arbeit. Die Lebensdauer von Propen beträgt bei  $[\text{OH}] = 2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bereits weniger als 6 Stunden. Berücksichtigt man zusätzlich noch Verdünnungseffekte so sind die Konzentrationen nach wenigen Stunden Transport derart niedrig, daß auch kleinere anthropogene Quellen erheblichen Einfluß haben. Bei Blake et al. (1993) liegen die Konzentrationen aller  $>\text{C}_2$  Alkene nach 270 Minuten unterhalb von 20 pptV. Die Konzentrationen kurzlebiger Spezies bewegen sich folglich schon nach kurzer Transportzeit wieder auf sehr niedrigem Niveau, so daß auch geringfügige anthropogene Emissionen eine nicht mehr vernachlässigbare Erhöhung der Konzentrationen am entfernten Meßort bewirken. Als Folge ergeben sich dadurch scheinbar niedrigere Abbauraten für kurzlebige Kohlenwasserstoffe.

Isopren wird überwiegend aus biogenen Quellen emittiert. Der Einfluß biogener Quellen im "Großen Tal" und am Schauinsland ist auch im Tagesgang des Isoprens im Vergleich zu einem anthropogenen Kohlenwasserstoff (o-Xylol) deutlich erkennbar (Abb. 5.16).

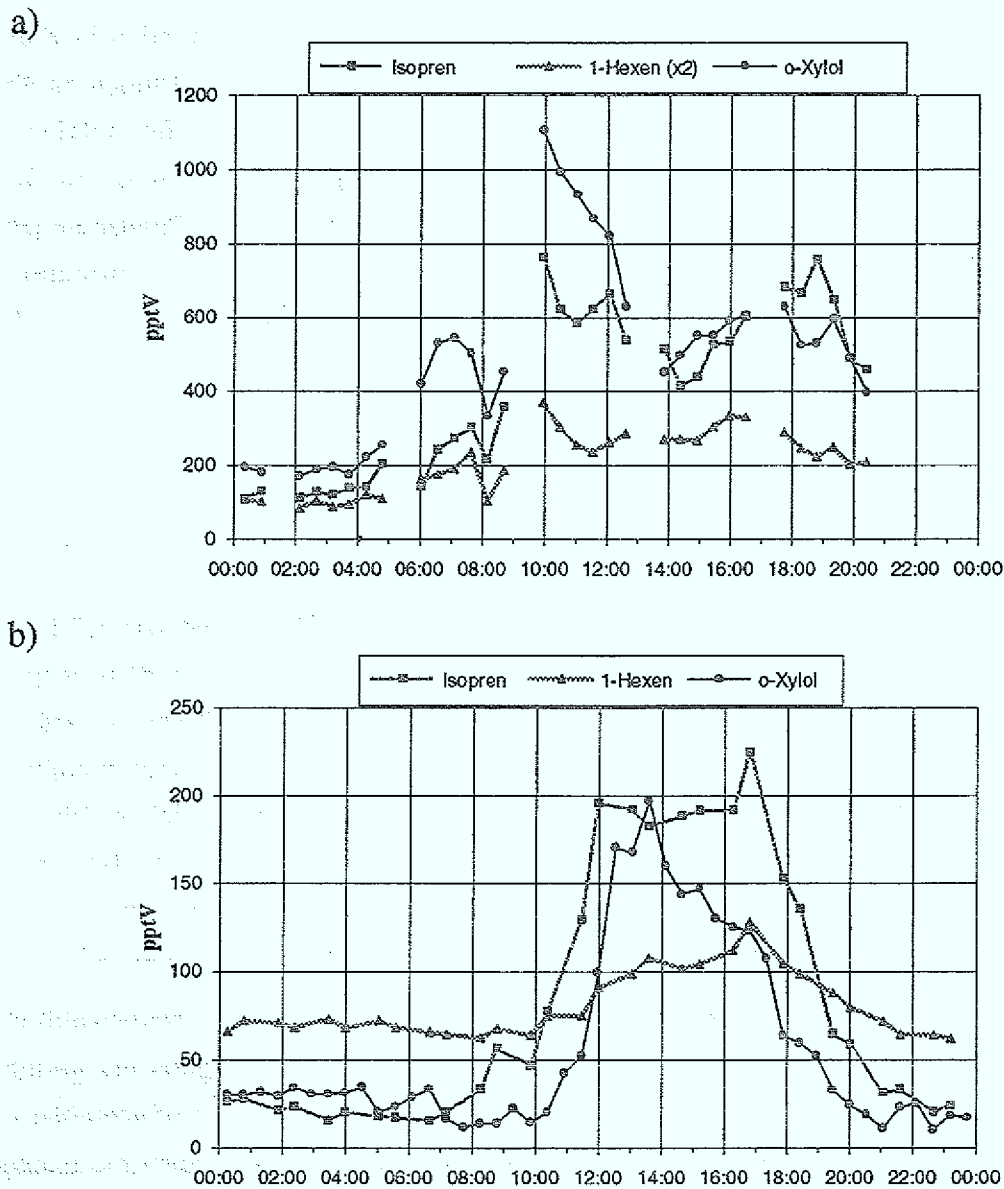


Abb. 5.16: Tagesgänge von Isopren, 1-Hexen und o-Xylol am 17.9 in Kappel (a) und am Schauinsland (b). Im Diagramm für Kappel wurde die 1-Hexenkonzentration mit 2 multipliziert.

Am Schauinsland (b) ist die Abhängigkeit des Konzentrationsanstieges anthropogenen Kohlenwasserstoffe, wie zum Beispiel o-Xylol, vom Transport belasteter Luftmassen aus Freiburg-Kappel und damit von der Windrichtung deutlich zu erkennen. Die Konzentration von Isopren steigt dagegen bereits vor der Winddrehung auf Nordwest an und fällt erst später wieder auf das Niveau der Nachtwerte, was auf Quellen im lokalem Umfeld der Meßstation hindeutet. In Kappel (b) ist auf den ersten Blick dagegen kaum ein Unterschied zwischen den Tagesgängen des Isopren und des o-Xylol feststellbar. Relativ zu den anthropogenen Kohlenwasserstoffen steigt die Isoprenkonzentration jedoch auch hier zum Nachmittag hin an, was auf den Einfluß biogener Quellen schließen läßt (Abb. 7.2a). Während des Luft-

massentransportes von Kappel zum Schauinsland liegt die Isoprenkonzentration in Kappel zudem unterhalb der o-Xylolkonzentration, auf dem Schauinsland jedoch deutlich darüber. Berücksichtigt man die kurze Lebensdauer von Isopren ( $\tau < 30$  Minuten für  $[\text{OH}] > 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ ), so kann nur ein geringer Teil der auf dem Schauinsland gemessenen Menge aus Kappel stammen. Das am Schauinsland gemessene Isopren kann somit nur aus Quellen im näheren Umfeld freigesetzt worden sein. Näherungsweise kann die mittlere Isoprenkonzentration zwischen Kappel und dem Schauinsland (5.36) als Gleichgewichtskonzentration betrachtet werden. Anhand der Verlustraten für Isopren nach 5.31 können dann die Emissionsraten aus biogenen Quellen entlang des Transportweges abgeschätzt werden.

$$-\frac{d[\text{Isopren}]}{dt} = \underbrace{k_i [\text{OH}] [\text{Isopren}]}_{\text{Photochemischer Abbau}} + \underbrace{k_v \cdot [\text{Isopren}]}_{\text{Verdünnung}} \quad (5.31)$$

Im Verlauf des Tages lassen sich nach Gl. 5.31 Emissionsraten für Isopren von  $5,7 \cdot 10^6$  bis  $9,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  abschätzen. Im Zeitraum von 10.30 bis 13.00 Uhr liegt die mittlere Isoprenkonzentration bei  $9,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$  woraus sich eine Emissionsrate von  $8,1 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  abschätzen läßt. Über die Transportzeit  $\Delta t = 150$  Minuten werden dann etwa 3ppb Isopren emittiert. Bezogen auf eine Mischungsschichthöhe von 400m (siehe Kap 5.4) ergibt sich ein Fluß von  $3,3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Günther et al. (1991) bestimmten die Emissionsraten von Isopren bei Eucalyptusbäumen. Bei 301K Blattemperatur, einer Strahlung von  $6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , 40% relative Feuchte und  $[\text{CO}_2] = 330 \text{ ppm}$  bestimmten sie einen Fluß von  $4,3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Damit sind die geschätzten Emissionsraten am Schauinsland (Eichen und Nadelwald) eine Größenordnung niedriger als bei Eucalyptusbäumen. Unter Berücksichtigung der geringen Lebensdauer von Isopren  $\tau < 30$  Minuten, ist die Annahme einer Mischungsschichthöhe von 400m jedoch unrealistisch. Nach Ergebnissen von Trainer et al. (1987) nimmt die Isoprenkonzentration mit der Höhe stark ab. Festgestellt werden konnte dabei eine Abhängigkeit von der  $\text{NO}_x$  Konzentration. Mit zunehmender Stickoxidmenge nimmt die Isoprenkonzentration schneller mit der Höhe ab. Unter den gegebenen Bedingungen am Schauinsland kann auf der Grundlage dieser Ergebnisse abgeschätzt werden, daß die Konzentration bereits in 200m um eine Größenordnung abgenommen hat. In diesem Fall können Verdünnungsprozesse bezüglich der Isoprenverluste vernachlässigt werden. Für eine Mischungsschichthöhe von 200m kann dann eine Emissionsrate von  $7,2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  und ein Fluß von  $1,4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden. Für die Vegetation am Schauinsland kann demzufolge eine 30 mal niedrigere Isoprenemissionsrate als bei Eukalyptusbäumen abgeschätzt werden.

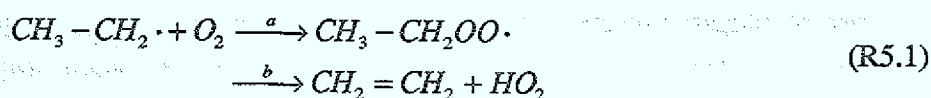
Die Auswertung der Langzeitdaten vom Schauinsland ergab Hinweise, daß auch für die leichten Alkene ( $\text{C}_2\text{-C}_4$ ) biogene Quellen existieren müssen (Klemp et al., 1993). Es konnte gezeigt werden, daß die Konzentrationsverhältnisse Alken/i-Butan im Sommer höher lagen, als im Winter. Aufgrund der intensiveren Photochemie im Sommer erwartet man jedoch ein umgekehrtes Verhalten. Die Alkene müssen demnach zusätzliche Quellen besitzen, welche

die höheren photochemischen Verluste im Sommer, relativ zu den Alkanen, überkompensieren. Da auch von anderer Stelle über biogene Emissionen leichter Olefine berichtet werden kann (*Isidorov et al., 1985; Sawada und Totsuka, 1986*), ergibt sich hieraus eine mögliche Erklärung für die scheinbar zu niedrigen Abbauraten der Alkene.

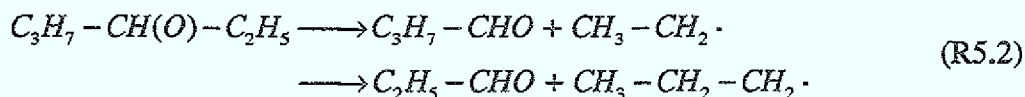
In diesem Sinne könnten auch die Abweichungen des 1-Hexens in den semilogarithmischen Auftragungen auf Einflüsse biogener Quellen zurückgeführt werden. Wie bei den leichten Alkenen würde sich eine Überlagerung anthropogener und biogener Emissionen ergeben, welche das Verhalten entsprechend den leichten Alkenen erklären könnten. Anhand des Tagesganges am Schauinsland (Abb. 5.16b) kann auch ein vergleichbares Verhalten zum Isopren beobachtet werden. Die hohen nächtlichen Konzentrationen des 1-Hexens, welche auch an anderen Tagen gemessen wurden, stimmen aber weder mit dem Verhalten anthropogener (o-Xylol) noch biogener (Isopren) Kohlenwasserstoffe überein. Insofern können auch andere Ursachen nicht ausgeschlossen werden. Eine genauere Untersuchung des Phänomens bedarf deswegen weiterer Messungen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten.

Durch Vergleich der Kohlenwasserstoffkonzentrationen in Günterstal (Meßkampagne August 1990; siehe Kap. 3.8) während einer Nordwestwindphase konnte eine Obergrenze des Etheneintrages über den Transportweg von etwa 200 ppt abgeschätzt werden (*Klemp und Flocke, priv. Mitteil.*). Im Vergleich zu der anthropogen emittierten Ethenkonzentration, welche von Kappel zum Schauinsland transportiert wird, wäre der biogene Eintrag entlang des Transportweges damit vernachlässigbar. Bezogen auf das niedrige Konzentrationsniveau der Alkene in den Hintergrundluftmassen können die biogenen Emissionsanteile der Alkene allerdings einen bedeutenden Einfluß ausüben. Dies wäre eine mögliche Erklärung für die verhältnismäßig hohen Hintergrundkonzentrationen der kurzlebigen Alkene und insbesondere des Isoprens an der Station (Tab 5.1 und 5.7).

Für die leichten Alkene ( $C_2 - C_4$ ) sind auch photochemische Quellen denkbar. Die beim Abbau der Alkane intermediär entstehenden Alkylradikale können auf zwei Wegen mit dem atmosphärischen Sauerstoff reagieren.



Für  $C_2H_5 + O_2$  konnten *Plumb und Ryan (1981)* unter Normalbedingungen ein Verzweungsverhältnis  $a/b \sim 20$  feststellen. Beim Abbau höherer Alkane durch OH-Radikale können sich über Reaktionspfad R5.1b auch länger-kettige Alkene bilden. Aufgrund der Zerfallsreaktion der Alkoxiradikale (R5.2) sind jedoch mehr kurz-kettige Alkylradikale verfügbar als länger-kettige, welche sich nur aus dem Primärabbau ergeben.



In den meisten Fällen reagieren Alkoxiradikale jedoch mit Sauerstoff oder isomerisieren (siehe Kap. 2.2.4), so daß Zerfallsreaktionen nur in Ausnahmefällen bedeutend sind. Insgesamt ist die Bildung leichter Alkene aus den Zerfallsprodukten von Alkoxiradikalen eher vernachlässigbar. Bei Untersuchungen der Druckabhängigkeit von Reaktion 5.1 fanden *Kaiser et al.* (1990) unter Normalbedingungen (760 torr; 298K) mit  $a/b \sim 1000$  zudem ein erheblich größeres Verzweigungsverhältnis als *Plumb und Ryan* (1981). Erst bei Drücken unterhalb von 10 torr konnten sie Ausbeuten von Ethen im Bereich von 1-10% feststellen. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen auch *Slagle et al.* (1984), welche die Temperaturabhängigkeit von R5.1 bei vermindertem Druck untersucht haben ( $1,4 \cdot 10^{16}$ - $2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Dabei konnte erst oberhalb von 600K eine größere Bedeutung für Reaktionspfad (b) festgestellt werden ( $a/b \sim 2$ ). Demzufolge sind photochemische Prozesse als Ursache für die erhöhten Alkenkonzentrationen auszuschließen.

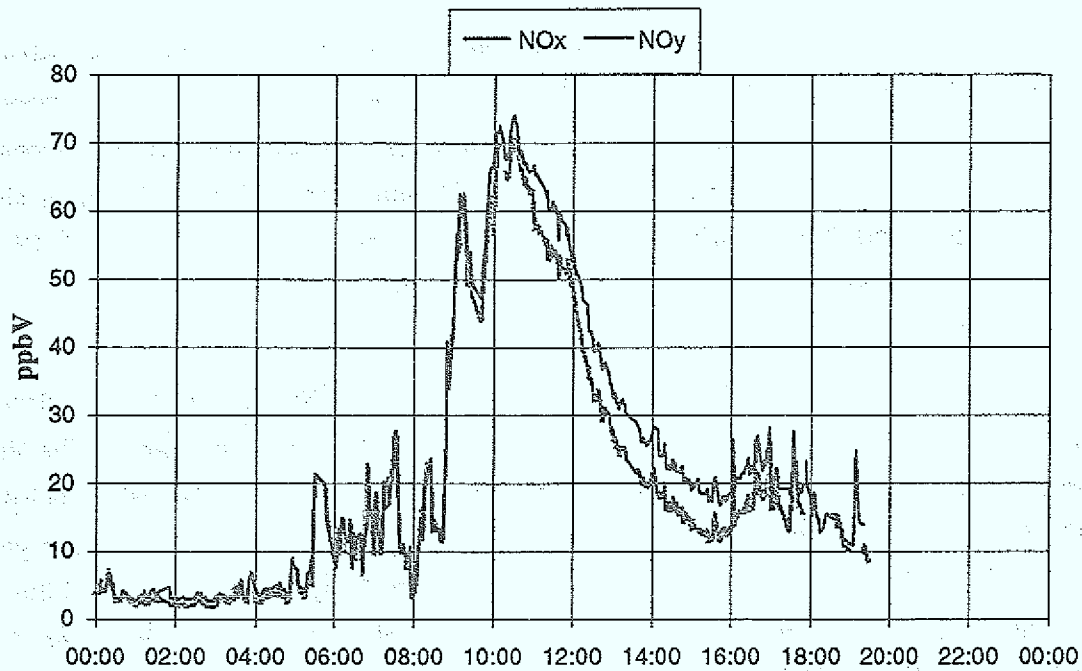
## 5.5 Die lokale Stickoxidbilanz

Wie in Abb. 5.17a zu erkennen ist, liegt in Kappel nahezu das gesamte  $NO_y$  als  $NO_x$  vor. Während des Transportes zum Schauinsland reagiert  $NO_x$  nach R2.15 zu  $HNO_3$ , weswegen auf dem Schauinsland eine Differenz zwischen den Konzentrationen von  $NO_x$  und  $NO_y$  erkennbar sein sollte. In Abb 5.17b zeigt sich allerdings, daß auch hier über den Zeitbereich von 12.00-15.00 Uhr nahezu das gesamte  $NO_y$  ebenfalls in Form von  $NO_x$  vorliegt. Gegenüber photochemischen Prozessen stellt  $NO_y$  eine konservative Größe dar, weswegen Konzentrationsverluste aus den transportierten Luftmassen allein auf Verdünnungs- und Depositionsprozesse zurückzuführen sind.

Nach Gleichung 5.32 kann zusätzlich durch Verwendung der  $NO_x$ -Konzentration in Kappel, der aus den semilogarithmischen Auftragungen für das jeweilige Zeitintervall abgeschätzten mittleren OH-Konzentration sowie der Verdünnungsrate  $k_v$ , die tageszeitliche  $NO_x$  Konzentration am Schauinsland während des Luftmassentransportes berechnet werden ( $k'$  wurde gemäß 5.33 berechnet).

$$[NO_x]_{t_2} = [NO_x]_{t_1} \cdot e^{-k' \cdot [\overline{OH}] \cdot \Delta t - k_v \cdot \Delta t}
 \tag{5.32}$$

a)



b)

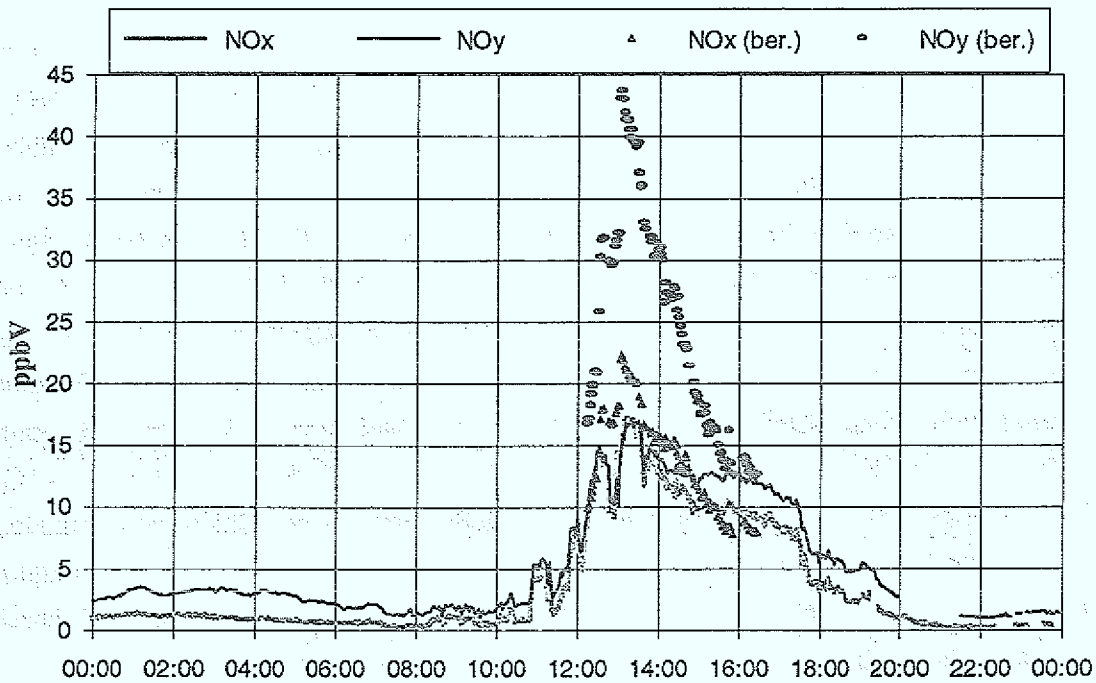


Abb. 5.17: a) Gemessene Tagesgänge von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}_y$  in Kappel.

b) Gemessene Tagesgänge von  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}_y$  am Schauinsland (Linien). Dazu die aus der  $\text{NO}_x$  Konzentration in Kappel berechneten Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  (Dreiecke) und  $\text{NO}_y$  (Punkte) auf dem Schauinsland ( $\Delta t = 150$  Minuten). Für  $[\text{OH}]$  und  $k_v$  wurden die für das entsprechende Zeitintervall berechneten Mittelwerte genommen.

Der Vergleich zwischen gemessener und berechneter  $\text{NO}_x$ -Konzentration zeigt dabei unter Berücksichtigung der Fehler eine gute Übereinstimmung (Abb. 5.17b). Entsprechend können auch die  $\text{NO}_y$ -Konzentrationen, auf dem Schauinsland berechnet werden, indem man ausgehend von Kappel die Verluste durch Verdünnung berücksichtigt. Es zeigt sich ein erheblicher Unterschied zwischen berechneter und gemessener Konzentration. Die Differenz muß also die Menge  $\text{HNO}_3$  wiedergeben, welche durch trockene Deposition während des Transportes von Kappel zum Schauinsland entfernt worden sein muß.

Um 13.00 Uhr beträgt die Differenz zwischen  $[\text{NO}_y]_{\text{ber.}}$  und  $[\text{NO}_y]_{\text{gem.}}$  am Schauinsland etwa  $25 \text{ ppb} \approx 5,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Bei einer Transportzeit von  $\Delta t = 9000 \text{ s}$  resultiert daraus eine Verlustrate von  $6,2 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Modellrechnungen von *Gao et al. (1993)* ergeben in bewaldeten Gebieten für  $\text{HNO}_3$  eine Depositionsgeschwindigkeit von  $v_D \approx 4\text{--}5 \text{ cm s}^{-1}$ . Um die gesamte innerhalb der Mischungsschicht verbleibende Menge an Salpetersäure über das Zeitintervall  $\Delta t$  deponieren zu können, ergibt sich demnach eine obere Grenze für die Höhe der Mischungsschicht von 360–450m über den Baumkronen. Der Depositionsfluß im Zeitbereich von 10.30 - 13.00 Uhr würde dann bei einer mittleren Mischungsschichthöhe von 400m etwa  $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  betragen.

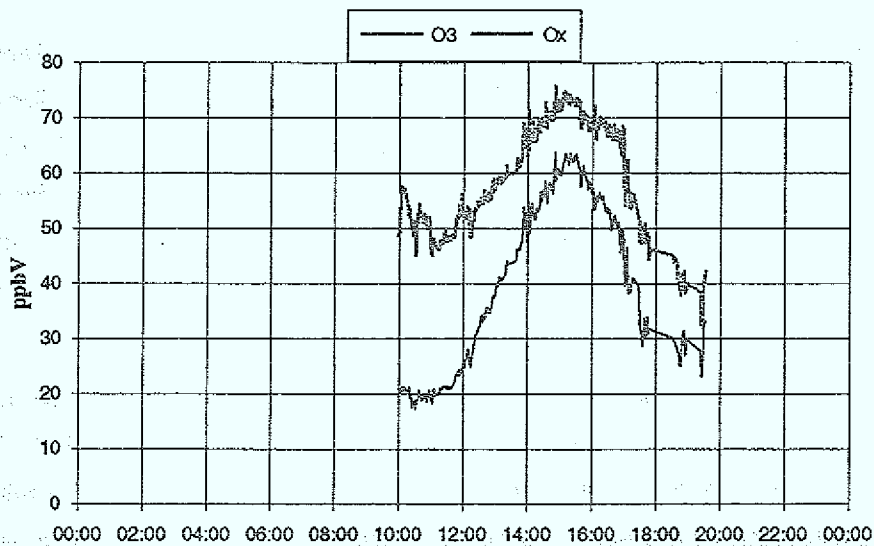
Am 17.9 wurde zwischen 15.00 und 15.30 Uhr ein Motorgleiterflug (Met Air, Schweiz) durchgeführt. Ausgerüstet war der Motorsegler mit Meßgeräten zur Ozon- und  $\text{NO}_2$ -Messung. Ausgehend von der Meßstation führte der Flug hinunter in das "Große Tal" über Kappel hinweg nach Freiburg, wo zusätzlich ein Höhenprofil gemessen wurde. Beim Aufstieg über Freiburg konnte ein starker Abfall der  $\text{NO}_2$ -Konzentrationen etwa bei 1100m (über NN) beobachtet werden. Bei einem Aufstieg über dem Schauinsland ergaben die Gleitermessungen in 1500m Höhe (über NN) 5ppb  $\text{NO}_2$ . Da zeitgleich auf der Station 8ppb gemessen wurden, befand sich der Gleiter offensichtlich noch innerhalb der PBL. Die planetare Grenzschicht steigt demnach zwischen den beiden Meßpunkten von ca. 1100 auf über 1500m an (über NN). Ausgehend von Kappel steigt das Gelände bis zum Ende des "Großen Tals" von ca 400m auf 900m und dann zur Meßstation auf ca. 1200m an (über NN). Bei einer mittleren Höhe der Mischungsschicht von 400m oberhalb der Baumkronen kann demnach in erster Näherung von einer homogenen Durchmischung der planetaren Grenzschicht ausgegangen werden.

Bisher konnte die OH-Bilanz und die Stickoxidbilanz auf der Grundlage der Spurengasmessungen in Kappel und auf dem Schauinsland geschlossen werden. Unter Verwendung dieser Ergebnisse sollte abschließend versucht werden, auch die lokale Ozonbilanz zwischen beiden Meßorten zu schließen.

## 5.6 Die lokale Ozonbilanz

In Abb. 5.18 sind die gemessenen Tagesgänge von  $[O_x]$  und  $[O_3]$  in Kappel (a) und auf dem Schauinsland (b) gezeigt. Am Schauinsland ist deutlich der Luftmassenwechsel ab 12.00 Uhr am plötzlichen Anstieg des  $NO_2$ -Anteils von  $[O_x]$  zu erkennen. Bis zu diesem Zeitpunkt wird  $[O_x]$  im wesentlichen durch die Ozonkonzentration wiedergegeben. Der Meßort Kappel stand im Zeitraum von 10.00-12.00 unter dem Einfluß frischer Emissionen aus Freiburg (siehe Kap. 7.1). Aufgrund der Reaktion des emittierten NO mit Ozon nach R2.14 wird Ozon zerstört und  $NO_2$  gebildet. Entsprechend hoch sind deswegen die  $NO_2$  Anteile am  $O_x$  in Kappel während des Vormittages (Abb. 5.18a).

a)



b)

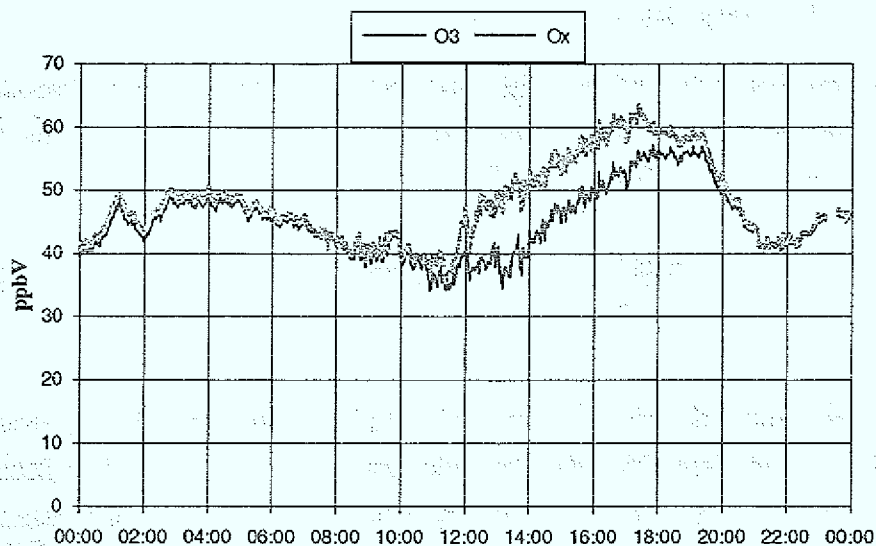


Abb. 5.18: Tagesgang der Konzentrationen von  $O_x$  und Ozon in Kappel (a) und auf dem Schauinsland (b).

In Kap 5.2 wurde bereits die Produktionsrate von  $\text{RO}_2$ -Radikalen durch Kohlenwasserstoff- und Kohlenmonoxidabbau zu  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt (Tab. 5.10). Bei den hohen Stickoxidkonzentrationen während des Luftmassentransportes von Kappel zum Schauinsland ist die Ozonproduktion im wesentlichen limitiert durch die Verfügbarkeit von  $\text{RO}_2$ -Radikalen (*Chameides und Walker, 1973; Crutzen, 1973*). Jedes im Primär- und Sekundärabbau der Kohlenwasserstoffe entstandene Peroxiradikal führt demnach durch Reaktion mit NO gemäß R2.7 und R2.18 in erster Näherung zur Bildung eines  $\text{O}_x$ -Moleküls.

$$P_{\text{O}_x} = P_{\text{RO}_2} + P_{\text{HO}_2} = 4 \cdot \sum_i L_i - \frac{d[\text{CO}]}{dt} \quad (5.33)$$

In Kappel wurde um 10.30 Uhr für  $\text{O}_x$  eine Konzentration von etwa 50 ppb gemessen. Die gleiche Konzentration von etwa 50 ppb  $\text{O}_x$  konnte um 13.00 Uhr auf dem Schauinsland ermittelt werden. Infolge der über das Zeitintervall gebildeten Peroxiradikale (Tab 5.10) werden nach (5.33) etwa  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  ( $\approx 30 \text{ ppb/h}$ )  $\text{O}_x$ -Moleküle während des Luftmassentransportes gebildet. Da die  $\text{O}_x$ -Konzentration von Kappel zum Schauinsland nicht entsprechend ansteigt, müssen sich Verlust- und Produktionsraten über den Transportweg kompensieren.

Abschätzungen der Ozonproduktionsraten auf der Basis der Langzeitmessungen am Schauinsland führen zu einem ähnlichen Ergebnis (*Volz-Thomas und Mihelcic, 1990*). Für hohe  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen ergaben sich Produktionsraten von 20ppb/h  $\text{O}_x$ , welche mit steigendem  $\text{NO}_x$  auf bis zu 100ppb/h ansteigen können. Vergleiche mit Messungen von der Station Freiburg Mitte des Umweltlandesamtes an Tagen mit hoher Ozonproduktion zeigten dort ebenfalls vergleichbare Meßwerte wie auf dem Schauinsland.

Verluste von  $\text{O}_x$  ergeben sich durch chemischen Abbau, Photolyse, trockene Deposition und Verdünnungsprozesse. Eine bedeutende chemische Verlustreaktion von  $\text{O}_x$  ist die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit OH, welche zur Bildung von  $\text{HNO}_3$  führt (Kap 5.5).

$$L_{\text{O}_x} = \frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = k' \cdot [\text{NO}_x] \cdot [\text{OH}] \quad (5.34)$$

Unter der Voraussetzung, daß sich NO und  $\text{NO}_2$  im photostationären Gleichgewicht befinden, kann anhand der mittleren  $\text{NO}_x$ -Konzentration zwischen Kappel und dem Schauinsland eine Verlustrate von  $5,5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  durch die Bildung von  $\text{HNO}_3$  abgeschätzt werden (5.34).

Nach *Gao et al. (1993)* ist die Depositionsgeschwindigkeit von Ozon in bewaldeten Gebieten  $v_D \approx 1 \text{ cm/s}$ . Da sowohl am Schauinsland als auch in Kappel gleiche Konzentrationen für

$O_x$  gemessen wurden, kann diese auch als mittlere Konzentration entlang des Transportweges angenommen werden. Bezogen auf diese mittlere  $O_x$ -Konzentration und einer Mischungsschichthöhe von 360-450 m (Kap. 5.5) beträgt die Verlustrate durch trockene Deposition etwa  $(2,7-3,5) \cdot 10^7 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die Depositionsgeschwindigkeit des Ozons stellt für  $O_x$  allerdings eine obere Grenze dar, weil  $v_D(\text{NO}_2)$  geringer ist.

Der bedeutendste Anteil an den  $O_x$ -Verlusten aus den betrachteten Luftmassen ist auf Verdünnung zurückzuführen. Die Verdünnungsrate  $k_v$  für Kohlenwasserstoffe ist über den betrachteten Zeitraum  $(8,7 \pm 1,0) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , womit die Verlustrate für  $O_x$  aufgrund von Verdünnung auf  $1,1 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  abgeschätzt werden kann. Allerdings stellt die Verdünnungsrate  $k_v$  der Kohlenwasserstoffe für Ozon eine obere Grenze dar, weil die Ozonkonzentration in den Hintergrundluftmassen nicht vernachlässigt werden kann (vgl. Kap 5.1).

Aus der Ozonphotolyse ergeben sich Verluste von  $O_x$  in der Größenordnung von  $10^6 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (Kap 5.2), womit diese vernachlässigbar sind. Chemische Verluste von Ozon ergeben sich hauptsächlich durch Ozonolyse von Alkenen. Insbesondere durch sehr schnell reagierende Terpene besteht eine mögliche Senke für Ozon. Da Terpene im Rahmen der Kohlenwasserstoffmessungen nicht erfaßt wurden, können allerdings keine Angaben über deren Bedeutung gemacht werden.

Insgesamt ergibt sich für die Verluste von  $O_x$  eine obere Grenze von  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ . Die abgeschätzte Produktionsrate von ebenfalls  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  stellt dagegen eine untere Grenze dar, weil für die Bestimmung der Peroxiradikalbildung nicht alle Kohlenwasserstoffe berücksichtigt wurden. Dennoch kann die Ozonbilanz durch Betrachtung der wichtigsten Verlustprozesse und der Verwendung eigener Meßdaten in einem befriedigendem Umfang geschlossen werden.

## 6. Zusammenfassung

Im September 1992 wurde eine Meßkampagne durchgeführt mit dem Ziel, den photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen und anderen Spurenstoffen auf dem Transportweg zwischen Freiburg und der TOR-Meßstation Schauinsland zu untersuchen.

Die auf dem Schauinsland vom ICG-2 seit 1989 durchgeführten Langzeitmessungen haben gezeigt, daß es vorwiegend im Sommer und während Hochdruckwetterlagen häufig zur Ausbildung eines nordwestlichen Hangaufwindes kommt, der mit frischen anthropogenen Emissionen aus dem Rheintal und der Stadt Freiburg belastete Luftmassen zum Schauinsland transportiert.

Um dieses Szenario näher zu untersuchen, wurden parallel Messungen von Kohlenwasserstoffen in Freiburg-Kappel und auf der TOR Meßstation am Schauinsland durchgeführt. In Kappel wurden  $C_5$  -  $C_8$ - und auf dem Schauinsland  $C_2$  -  $C_8$  Kohlenwasserstoffe mit einer hohen Zeitauflösung gemessen. Aus den Messungen von Kohlenwasserstoffen an zwei Punkten entlang des Transportweges konnten die Anteile von photochemischen sowie transportbedingten Prozessen an den Verlusten primärer Spurengase während des Transportes quantifiziert werden.

Die Konzentrationsverhältnisse der in Kappel gemessenen  $C_5$  -  $C_8$  Kohlenwasserstoffe zeigten ein näherungsweise konstantes Emissionsmuster. Vergleiche mit Emissionsmustern anderer Ballungszentren sowie Emissionsmessungen an Kraftfahrzeugen lassen den Schluß zu, daß der Straßenverkehr in Freiburg die dominierende Quelle für in Kappel gemessene anthropogene Kohlenwasserstoffe darstellt.

Am 17.9.1992 wurde über einen mehrstündigen Zeitraum ein kontinuierlicher Luftmassen-transport aus Freiburg über Kappel zum Schauinsland beobachtet. Die aus Einzelmessungen in Kappel und am Schauinsland gebildeten Konzentrationsverhältnisse wurden semilogarithmisch gegen die entsprechenden Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der gemessenen Kohlenwasserstoffe für die Reaktion mit OH-Radikalen aufgetragen. Aus diesen Auftragungen wurden die mittlere Transportzeit sowie die mittleren Verdünnungsraten und Hydroxylradikalkonzentrationen entlang des Transportweges zwischen den beiden Meßorten bestimmt. Sowohl die Hydroxylradikalkonzentration als auch die Verdünnungsraten zeigten

über den betrachteten Zeitbereich einen Tagesgang. Von 11.00 bis 15.00 Uhr wurden OH-Konzentrationen im Bereich von  $(5,5-8,5) \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$  bestimmt, wobei das Maximum zwischen 12.00 und 13.00 Uhr lag. Die Verdünnungsraten nahmen zwischen 11:00 und 12:00 von  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  auf  $5,5 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ab und blieben danach konstant, was in Übereinstimmung mit dem Verständnis einer bis zum Mittag ansteigenden Grenzschichthöhe ist.

Eine Bilanzierung der wichtigsten Quellen und Senken für die Hydroxylradikale ergab, daß die hier bestimmten, hohen Konzentrationen von OH in Gegenwart von 35 ppb  $\text{NO}_x$  und 130 ppbC Kohlenwasserstoffen nur zu einem geringen Teil durch die primären Quellen, die Photolyse von Ozon und von Formaldehyd, erklärt werden können. Aus diesem Ergebnis wurde geschlossen, daß der größte Teil der Hydroxylradikale aus dem Kohlenwasserstoffabbau selbst durch Radikalverstärkung gebildet werden muß. Dies ist im Einklang mit Ergebnissen aus früheren Messungen von Alkylnitrat und in-situ Messungen von Peroxiradikalen am Schauinsland im Rahmen von TOR.

Aus den in Kappel und am Schauinsland gemessenen Verhältnissen zwischen  $\text{NO}_x$  und  $\text{NO}_y$  wurde, unter Berücksichtigung der Verluste durch Verdünnung, aus der bekannten Depositionsgeschwindigkeit für die Hauptkomponente von  $\text{NO}_y$ ,  $\text{HNO}_3$  ( $v_D \approx 4-5 \text{ cm s}^{-1}$ ), eine obere Grenze der Mischungsschichthöhe von etwa 400m abgeschätzt. Unter diesen Bedingungen ergibt sich damit eine obere Grenze für den  $\text{HNO}_3$ -Depositionsfluß von  $2,5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Über den Transportweg zwischen Kappel und Schauinsland wurde kein signifikanter Anstieg der Konzentration von  $\text{O}_x$  beobachtet, so daß Produktions- und Verlustrate gleich sein müssen. Für  $\text{O}_x$  wurde eine untere Grenze der Produktionsrate von  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  (entspricht ca. 30 ppb/h) abgeschätzt. Die Verlustrate setzt sich zusammen aus den Beiträgen aus Verdünnung, trockener Deposition und der Bildung von  $\text{HNO}_3$  aus dem  $\text{NO}_2$ -Anteil. Die Abschätzung der Einzelbeiträge ergab eine obere Grenze für die Verlustrate von  $\text{O}_x$  von ebenfalls  $2,0 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ .



## 7. Anhang

### Charakterisierung der Quelle Freiburg

Aus Tabelle 2.4 kann man entnehmen, daß der Kraftverkehr in allen Ländern der Europäischen Gemeinschaft einen bedeutenden Anteil am Aufkommen anthropogener Kohlenwasserstoffe hat (ca. 40%). Innerhalb der Berufsverkehrszeiten werden in Städten deswegen häufig Spitzenkonzentrationen von Kohlenwasserstoffen gemessen (*Baumbach, 1993*). Aufgrund der tageszeitlichen Wechsel zwischen hohem Verkehrsaufkommen und Verkehrsruhephasen schwanken entsprechend auch die Konzentrationen abgasrelevanter Kohlenwasserstoffe. Da sich nur die Emissionsraten nicht aber die Quelle ändert, sollten sich dabei die relativen Konzentrationen der jeweiligen Kohlenwasserstoffe zueinander nicht ändern. Unabhängig von der Absolutkonzentration sollte eine gleichbleibendes Emissionsmuster beobachtbar sein.

Dividiert man die Konzentrationen aller Kohlenwasserstoffe einer Messung durch die Konzentration eines frei gewählten Kohlenwasserstoffes - z. B. Toluol - der gleichen Messung, so erhält man dimensionslose Verhältnisse, welche unabhängig von der Absolutkonzentration eine Aussage über die Zusammensetzung einer Luftmasse erlauben. Durch Normierung auf einen Kohlenwasserstoff rechnen sich die tageszeitlichen Änderungen der Emissionsraten heraus. Im Falle eines konstanten Emissionsmusters müßte sich für jeden Kohlenwasserstoff ein charakteristisches Verhältnis  $[KW_i]/[Toluol]$  ergeben. Beschränkt man sich auf Zeitbereiche, in denen der Meßort unter dem Einfluß von Luftmassen aus Freiburg und dem "Zartener Becken" stand, so sollte die Bestimmung des Emissionsmusters der dominanten Quelle Freiburg möglich sein. In Abbildung 7.1 und Tabelle 7.1 sind Mittelwerte, Mediane und Wertebereiche der einzelnen Konzentrationsverhältnisse  $[KW_i]/[Toluol]$  dargestellt. Die Betrachtung bezieht sich dabei nur auf Zeitbereiche (6.00 bis 12.00 Uhr), in denen der Meßort Kappel unter dem Einfluß belasteter Luftmassen aus Freiburg stand.

Für die  $>C_6$ -Kohlenwasserstoffe ergeben sich dabei innerhalb des 50% Wertebereiches (Kästchen) nur geringfügige Streuungen der Verhältnisse. Die resultierenden Mittelwerte geben somit die Zusammensetzung der gemessenen Proben wieder, welche unabhängig vom

Spurengasaufkommen gleich bleibt. Aufgrund der Quellennähe am Meßort können die Mittelwerte gleichermassen auch als charakteristisches Emissionsmuster der lokalen Quellen angenommen werden.

Es gab bereits verschiedene Hinweise darauf, daß Straßenverkehr die hauptsächliche Quelle in Freiburg für höhere Kohlenwasserstoffe ist, weswegen auch die Normierung auf Toluol gewählt wurde (siehe Kap 4.4). Die Substanz stellt eine bedeutende Komponente in Automobilabgasen dar (Bailey *et al.*, 1990). In Städten sind hohe Aromatenkonzentrationen, außer in der Nähe von chemischen Industriebetrieben, im wesentlichen auf den Straßenverkehr zurückzuführen (Bruckmann *et al.*, 1988).

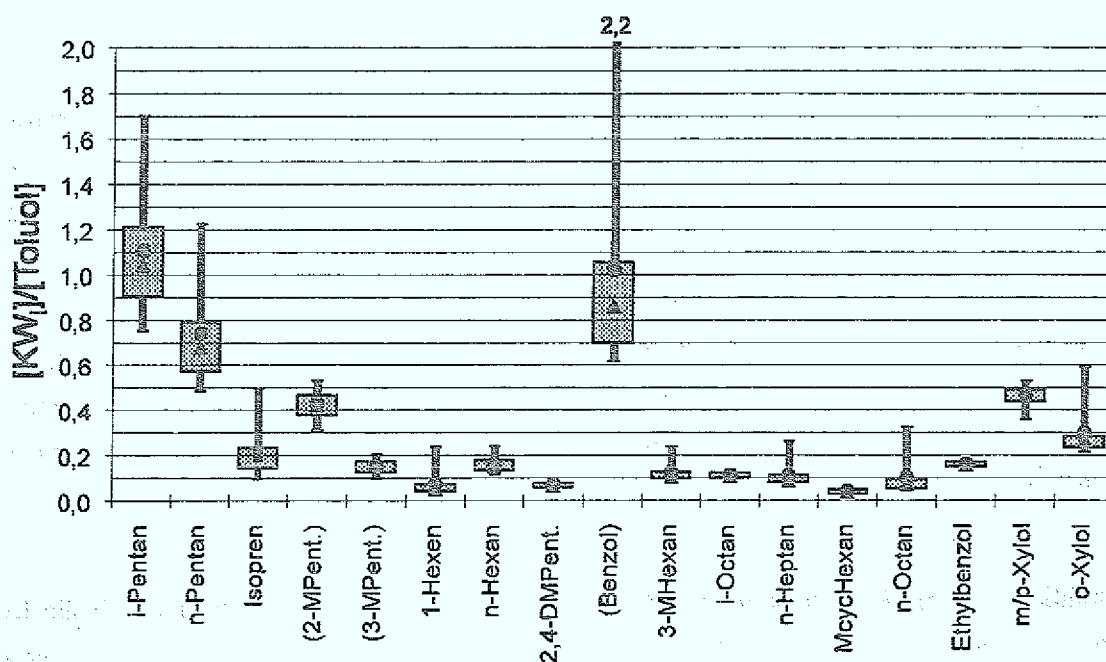


Abb. 7.1: Mittelwerte (Kreise), Mediane (Dreiecke), 25/75% (Kästchen) und 5/95% (Linien) Wertebereich der Verhältnisse einzelner Kohlenwasserstoffe zu Toluol in Kappel. Betrachtet wurden nur Meßwerte aus Zeitbereichen des Antransportes belasteter Luftmassen aus Freiburg (Anzahl der Messungen  $n=45$ ). Die eingeklammerten Verbindungsnamen stehen repräsentativ für mehrere Kohlenwasserstoffe, welche nicht voneinander getrennt wurden (siehe Kapitel 3.4 und 3.6.2).

Von Kraftfahrzeugen werden Kohlenwasserstoffe sowohl mit den Verbrennungsabgasen als auch aus den Benzintanks und Vergasern freigesetzt. Anteilmäßig werden mehr Kohlenwasserstoffe mit den Abgasen emittiert (Nelson *et al.*, 1983), wobei beachtet werden muß, daß Benzinverdampfung auch während der Verkehrsruhephasen stattfindet. In Automobilabgasen konnten Kohlenwasserstoffe von  $C_1$ - $C_{12}$  nachgewiesen werden (Nelson *et al.*, 1983; Gregori *et al.*, 1989), wovon über 50 Gew.-% Alkene, Acetylen und Aromaten sind. Im Benzindampf sind dagegen mit über 60 Gew.-% hauptsächlich  $C_4$ - und  $C_5$ -Alkane enthalten (Nelson *et al.*, 1983).

Innerhalb des betrachteten Zeitraumes (6.00-12.00 Uhr) kann zwischen den Anteilen aus Verdampfung und Abgas nicht unterschieden werden. Die Bedeutung beider Quellen ist allerdings abhängig vom Anteil fahrender zu parkender Fahrzeuge. In Zeiten des Berufsverkehrs überwiegen die Abgasemissionen, wohingegen in den Verkehrsruhezeiten der Anteil aus den Benzintanks an Bedeutung gewinnt. Nicht zu vernachlässigen ist hierbei allerdings die Temperaturabhängigkeit der Benzinverdampfung.

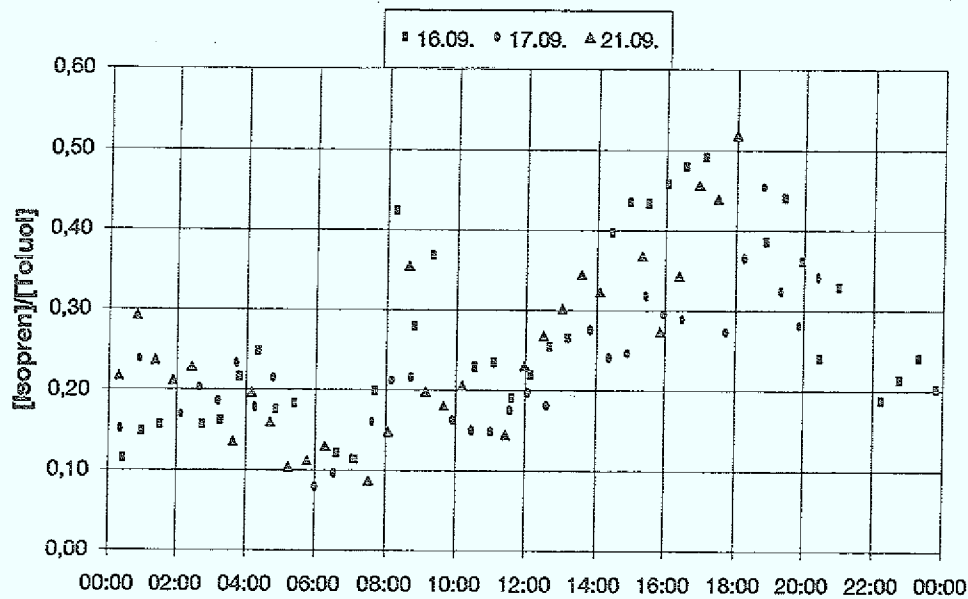
| Kohlenwasserstoff | Mittelwert<br>$\frac{[KW_i]}{[Toluol]}$ | Median<br>$\frac{[KW_i]}{[Toluol]}$ | Schwankungsbereich<br>50%<br>$\frac{[KW_i]}{[Toluol]}$ | Schwankungsbereich<br>90%<br>$\frac{[KW_i]}{[Toluol]}$ |
|-------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| i-Pentan          | 1,11                                    | 1,05                                | 0,91 - 1,21                                            | 0,75 - 1,70                                            |
| n-Pentan          | 0,74                                    | 0,68                                | 0,57 - 0,79                                            | 0,48 - 1,23                                            |
| Isopren           | 0,22                                    | 0,20                                | 0,15 - 0,24                                            | 0,10 - 0,50                                            |
| (2-Methylpentan)  | 0,43                                    | 0,42                                | 0,38 - 0,47                                            | 0,31 - 0,53                                            |
| (3-Methylpentan)  | 0,15                                    | 0,15                                | 0,13 - 0,17                                            | 0,10 - 0,21                                            |
| 1-Hexen           | 0,07                                    | 0,05                                | 0,04 - 0,08                                            | 0,03 - 0,24                                            |
| n-Hexan           | 0,16                                    | 0,15                                | 0,14 - 0,18                                            | 0,12 - 0,24                                            |
| 2,4-Dimethylpent. | 0,07                                    | 0,07                                | 0,06 - 0,08                                            | 0,05 - 0,09                                            |
| 3-Methylhexan     | 0,13                                    | 0,11                                | 0,10 - 0,13                                            | 0,09 - 0,24                                            |
| n-Heptan          | 0,11                                    | 0,09                                | 0,08 - 0,11                                            | 0,07 - 0,26                                            |
| Methylcyclohexan  | 0,04                                    | 0,04                                | 0,03 - 0,05                                            | 0,03 - 0,06                                            |
| i-Octan           | 0,11                                    | 0,11                                | 0,10 - 0,12                                            | 0,08 - 0,13                                            |
| n-Octan           | 0,10                                    | 0,08                                | 0,06 - 0,09                                            | 0,05 - 0,32                                            |
| (Benzol)          | 1,02                                    | 0,86                                | 0,70 - 1,06                                            | 0,62 - 2,19                                            |
| Ethylbenzol       | 0,16                                    | 0,16                                | 0,15 - 0,17                                            | 0,14 - 0,18                                            |
| m/p-Xylol         | 0,46                                    | 0,47                                | 0,44 - 0,49                                            | 0,36 - 0,53                                            |
| o-Xylol           | 0,30                                    | 0,26                                | 0,24 - 0,29                                            | 0,22 - 0,59                                            |
| $[NO_x]/[Toluol]$ | 9,7                                     | 9,5                                 | 7,5 - 12,0                                             | 4,7 - 14,9                                             |

Tab. 7.1: Mittelwerte, Mediane und Wertebereiche der Konzentrationsverhältnisse zwischen Kohlenwasserstoffen und  $NO_x$  und Toluol. (Meßwerte aus Zeitbereichen des Antransportes belasteter Luftmassen aus Freiburg 6.00.12.00 Uhr ; n=45; siehe auch Abb. 7.1)

Nach *Nelson et al.* (1983) wird Toluol überwiegend über den Auspuff (10,2 Gew-% im Abgas, 1 Gew-% im Benzindampf), Pentan dagegen aus den Tanks (7,8 Gew-% im Abgas, 36,1 Gew-% im Benzindampf) freigesetzt, so ergeben sich die die größeren Schwankungen des [Pentan]/[Toluol] Verhältnisses (Abb 7.1) aufgrund tageszeitabhängiger Unterschiede beim Verkehrsaufkommen. Benzol gelangt allerdings ebenso wie Toluol überwiegend über die Abgase in die Umwelt (5,0 Gew-% im Abgas, 0,9 Gew-% im Benzindampf; *Nelson et al.*, 1983). Die größere Varianz des Benzolverhältnisses kann somit nur auf den großen Meßfehler für Benzol in Kappel zurückgeführt werden (siehe Kap. 3.6.2).

Isopren wird überwiegend aus biogenen Quellen freigesetzt, weswegen man eine größere Streuung des Verhältnisses zum anthropogenen Toluol erwartet. Die Emissionsraten von Isopren werden unter anderem stark beeinflusst durch Lichtintensität und Temperatur (*Guenther et al.*, 1991). Wie bei Kraftfahrzeugemissionen sind die freigesetzten Mengen demnach tagsüber größer als nachts. Insofern ist der Tagesgang der Isoprenemissionen nicht gänzlich verschieden von dem des Toluols. Im tageszeitlichen Verlauf des [Isopren]/[Toluol] Verhältnisses ist allerdings eine Systematik erkennbar, welche auf die unterschiedlichen Quellen zurückzuführen ist (Abb. 7.2a). Nachts zeigt sich eine gewisse Konstanz des Verhältnisses, da in diesem Zeitbereich sowohl Krafverkehrs- als auch biogene Emissionen unbedeutend sind. Zwischen 6.30 und 7.30 Uhr ist dann ein kurzer Abfall erkennbar. In diesem Zeitbereich findet der erste Anstieg anthropogener Spurengaskonzentrationen statt (Abb. 4.35), während biogene Quellen zu diesem Zeitpunkt offensichtlich nur wenig emittieren. Ab 12.00 Uhr, wenn das Maximum der anthropogenen Spurengaskonzentrationen in Kappel überschritten ist, werden die Isoprenkonzentrationen relativ zu Toluol bedeutender, wobei abends um 18.00 Uhr ein Maximum erreicht wird. Begründet ist dieser Tagesverlauf im schnellen Isoprenabbau durch Hydroxylradikale (etwa 17 mal schneller als Toluol). Über die Mittagszeit sind sowohl Isoprenemissionsraten als auch die photochemische Produktion von Hydroxylradikalen hoch. Erst am späten Nachmittag, bei nachlassenden OH-Konzentrationen, ist deswegen ein Anstieg der Isoprenkonzentration relativ zu Toluol zu vermerken. Da über diesen Zeitbereich die Konzentrationen aller anthropogenen Kohlenwasserstoffe in Kappel zurückgehen, zeigt sich hier der Einfluß naher biogener Quellen. Im Vergleich dazu ist bei dem Konzentrationsverhältnis des vorwiegend anthropogen emittierten n-Hexans keine tageszeitliche Systematik, sondern nur eine unspezifische Streuung erkennbar (Abb 7.2b). Die größeren Abweichungen in der Nacht zum 21.9. (0.00-5.00 Uhr) sind vermutlich durch parkende Fahrzeuge am Meßort verursacht (siehe Kap. 4.35). Im gleichen Zeitraum sind stark erhöhte Verhältnisse aller leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe festzustellen (Pentane und 2-Methylpentan), was auf Benzindämpfe zurückgeführt werden kann.

a)



b)

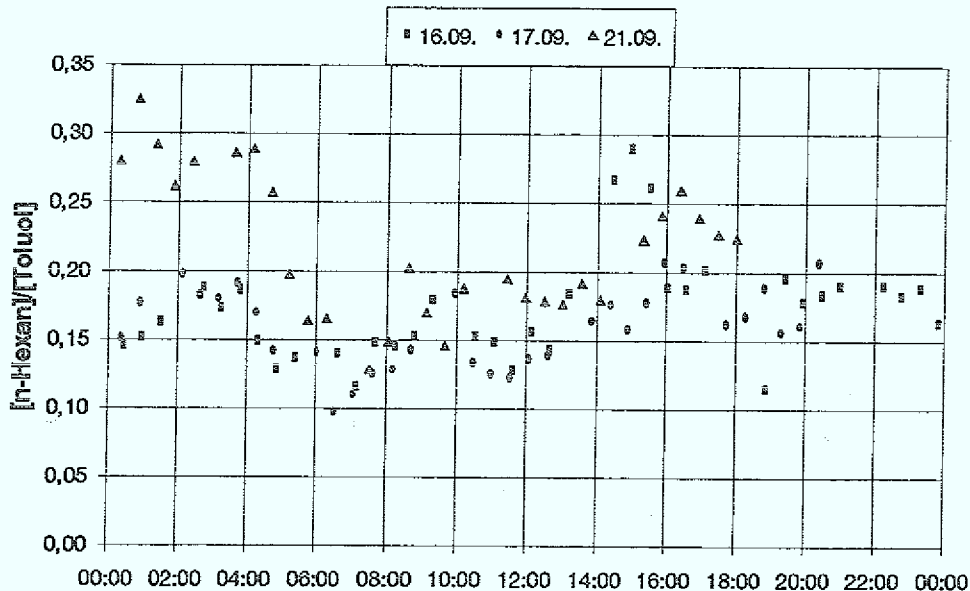
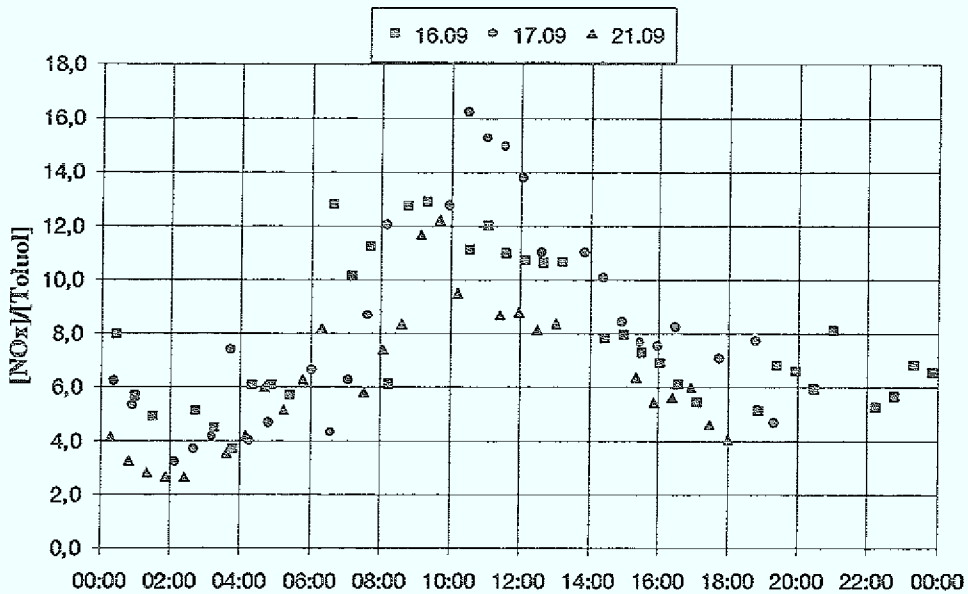


Abb.7.2: Tagesgänge der Verhältnisse Isopren und n-Hexan zu Toluol in Freiburg-Kappel für exemplarisch ausgewählte Tage während der Meßkampagne.

Neben Kohlenwasserstoffen wird auch  $\text{NO}_x$  in großen Mengen von Kraftfahrzeugen emittiert. Obwohl Stickoxide dabei ausschließlich über die Abgase freigesetzt werden, zeigt sich eine unerwartet große Varianz des  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisses (Tab. 7.1). Der Grund hierfür ist in einem ausgeprägtem Tagesgang des Verhältnisses (Abb. 7.3a) wiederzufinden. Die höchsten  $\text{NO}_x$  Konzentrationen relativ zu Toluol sind dabei zeitgleich zu den Spitzenkonzentrationen anthropogener Spurengase an den jeweiligen Tagen. Photochemischer Ab-

bau scheidet als Ursache für den Tagesgang aus, weil  $\text{NO}_x$  schneller als Toluol durch Hydroxylradikale abgebaut wird, wodurch sich ein inverser Tagesgang ergeben müßte. Der Verlauf kann folglich nur auf eine tageszeitliche Änderung der  $\text{NO}_x$  Emissionsraten relativ zu Toluol zurückgeführt werden.

a)



b)

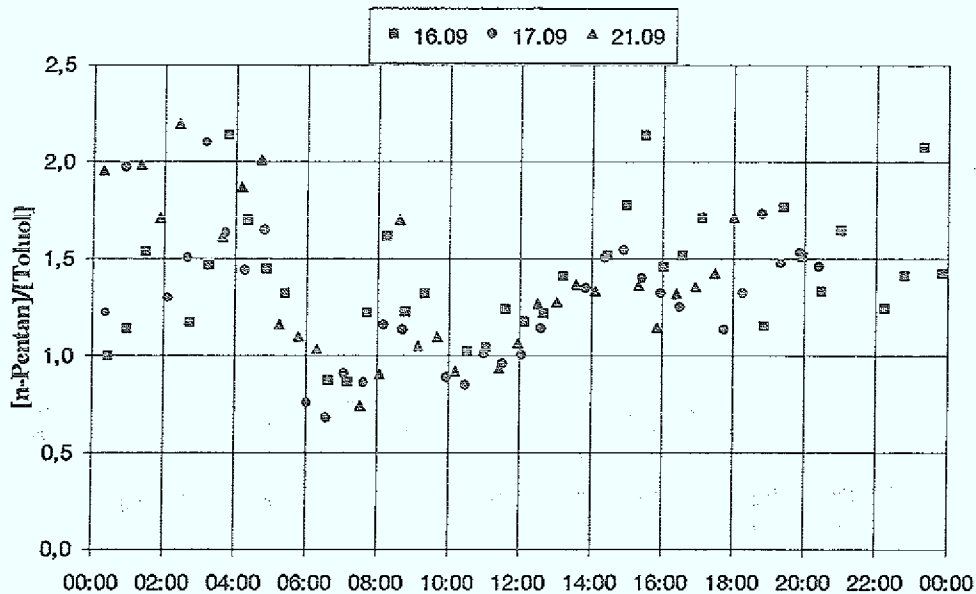


Abb.7.3: Tagesgänge der Verhältnisse  $\text{NO}_x$  und i-Pentan zu Toluol in Freiburg-Kappel für exemplarisch ausgewählte Tage während der Meßkampagne.

In Automobilabgasen konnte *Black (1988)* eine Abhängigkeit des emittierten  $\text{NO}_x/\text{NMHC}$  Verhältnisses von der Durchschnittsgeschwindigkeit feststellen. Die Messungen ergaben einen kontinuierlichen Anstieg des Verhältnisses mit der Geschwindigkeit, wobei die  $\text{NO}_x$ -

Emissionsraten nahezu konstant über dem gewählten Geschwindigkeitsbereich von 8-88km/h (5-55 miles/h) blieben, die Kohlenwasserstoffemissionsraten dagegen kontinuierlich abnahmen.

Eine Abhängigkeit des  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisses von der Verkehrsdichte und Zusammensetzung konnte im Rahmen der Luftschadstoffuntersuchungen im Tauern Tunnel beobachtet werden (Gregori et al., 1989). An zwei Tagen, Freitag dem 16.9.1988 und Sonntag dem 18.9.1988 wurden innerhalb der umfangreichen Verkehrsemissionsmessungen auch Stickoxide und Kohlenwasserstoffe gemessen. Dabei ergab sich am Freitag ein Verhältnis  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}] \approx 28$  und am Sonntag mit geringerem Gesamtverkehrsaufkommen und einem kleineren LKW-Anteil  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}] \approx 18$ . In diesem Fall lagen allerdings die  $\text{NO}_x$  Konzentrationen im Tunnel am Freitag um einen Faktor 2 höher, während die Gesamt-NMHC-Konzentration nur 35% höher lag.

Eine Erklärung ergibt sich aus den  $\text{NO}_x$  zu Toluol Emissionsverhältnissen für verschiedene Fahrzeugtypen, welche im Rahmen einer Studie der Volkswagen AG (Lies et al., 1988) gemessen wurden. Die Messungen wurden an Fahrzeugen mit und ohne Katalysator und mit Dieselmotor unter realistischen Fahrsituationen durchgeführt. In Tabelle 7.2 ist dazu eine Übersicht der Mittelwerte des  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisses für die verschiedenen Fahrzeugtypen aufgeführt.

|                            | Mittelwertwert $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$<br>für verschiedene Modelle und<br>Fahrsituationen |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ottomotor ohne Katalysator | 44                                                                                                |
| Ottomotor mit Katalysator  | 53                                                                                                |
| Dieselmotor                | 1360                                                                                              |

Tab. 7.2: Emissionsverhältnisse Stickoxide zu Toluol bei verschiedenen Fahrzeugtypen (Lies et al., 1988)

Bei diesen Werten ist zu beachten, daß die Stickoxidemissionsraten von Fahrzeugen ohne Katalysator 17 mal höher als bei Katalysatorfahrzeugen und knapp 4 mal höher als bei Dieselfahrzeugen liegen. Bedeutend sind jedoch die relativ zu Toluol sehr hohen  $\text{NO}_x$  Emissionsraten der Dieselfahrzeuge, weswegen die Unterschiede zwischen Freitags und Sonntags im Tauern Tunnel durch fehlenden Schwerlastverkehr erklärt werden können. Bemerkenswert ist, daß der geringere Anteil Dieselfahrzeuge sich nur wenig auf die  $[\text{KW}_i]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisse auswirkt, wie in Abbildung 7.4 zu sehen ist.

In Bezug auf Straßenverkehrsemissionen ergeben sich beim Verhältnis Stickoxide zu Toluol somit starke Abhängigkeiten von Verkehrsdichte, Durchschnittsgeschwindigkeit und Fahrzeugtyp (PKW, LKW, etc.), während die  $[\text{KW}_i]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisse relativ konstant blei-

ben. Insofern ist auch der in Kappel ermittelte Tagesgang des  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisses in Verbindung mit dem Verkehrsaufkommen im lokalen Umfeld des Meßortes zu sehen.

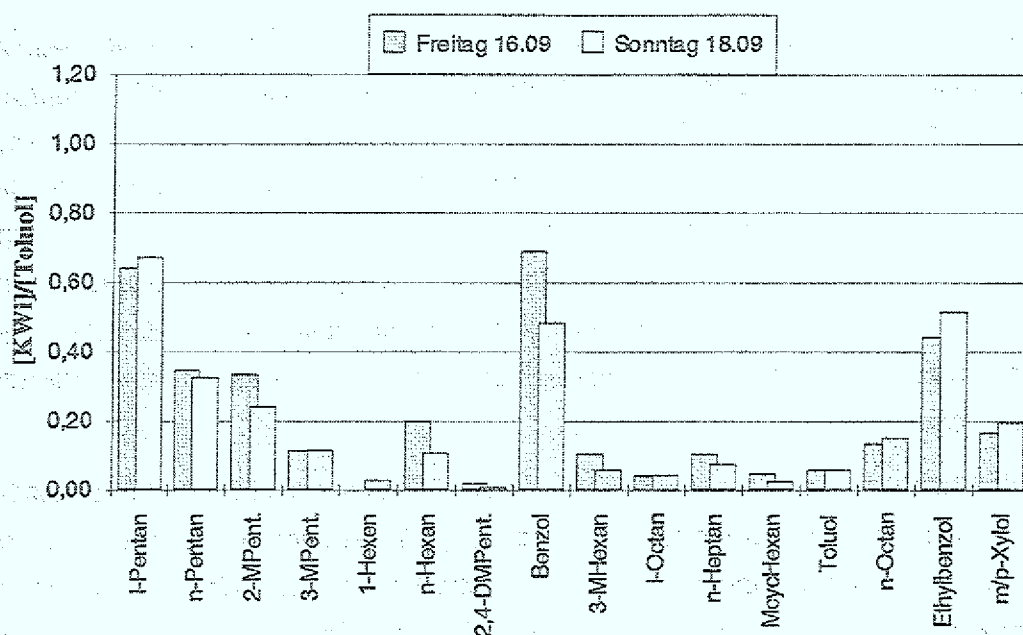


Abb. 7.4: Kohlenwasserstoff zu Toluolverhältnisse im Tauerntunnel (Gregori et al., 1989) bei unterschiedlichen Verkehrsbedingungen.

Im Gegensatz zu den Kohlenwasserstoffen werden Stickoxide aus anthropogenen Quellen ausschließlich über die Verbrennungsabgase emittiert. Für die Situation in Kappel können hohe Stickoxidanteile in antransportierten Luftmassen folglich auch als Hinweis für hohes Verkehrsaufkommen gewertet werden.

Im Vergleich zu den Pentanen wird dieser Unterschied besonders deutlich. Im Verhältnis zu Toluol steigen die Pentanemissionen in Zeiten ruhenden Verkehrs, während Stickoxide zu den Hauptverkehrszeiten ansteigen. Es zeigt sich, welchen bedeutenden Anteil die Benzinverdampfung an den Kohlenwasserstoffemissionen, insbesondere für leichtflüchtige Komponenten hat (Nelson et al., 1983). Im Gegensatz zu den Stickoxiden werden Kohlenwasserstoffe (inkl. Toluol) aus dieser Quelle somit auch während der Verkehrsruhephasen emittiert, was ebenfalls zum Tagesgang des  $[\text{NO}_x]/[\text{Toluol}]$  Verhältnisses beiträgt.

Kraftfahrzeuge haben in allen Ballungszentren einen erheblichen Anteil an den anthropogenen Schadstoffemissionen (Umweltbundesamt; 1989). In den Emissionsmustern anderer Städte sollten sich deshalb bezüglich relevanter Abgaskomponenten wie z. B. Aromate vergleichbare Konzentrationsverhältnisse zu Toluol wie in Freiburg ergeben. Eine Gegenüberstellung gemessener Verhältnisse  $[\text{KW}]/[\text{Toluol}]_x$  an verschiedenen Orten (x) zu denen in Freiburg Kappel ist in den folgenden Abb. 7.5-7.9 wiedergegeben. Die prozentuale

Abweichung wurde dabei entsprechend (7.1) berechnet. Sofern verfügbar, ist auch jeweils die Anzahl der Messungen (n) am jeweiligen Ort angegeben.

$$\text{Abweichung (\%)} = \frac{\left( \frac{[KW_i]}{[Toluol]} \right)_x - \left( \frac{[KW_i]}{[Toluol]} \right)_{\text{Freiburg}}}{\left( \frac{[KW_i]}{[Toluol]} \right)_{\text{Freiburg}}} \cdot 100\% \quad (7.1)$$

Abb. 7.5 stellt einen Vergleich zu den Konzentrationsverhältnissen in Autoabgasen dar (Bailey et al., 1990; Blake et al., 1993). Relativ zu Toluol sind in den Emissionen von Freiburg mehr leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> zu finden. Dies ist verständlich, wenn man bedenkt, daß in den Abgasuntersuchungen die Benzinverdampfung nicht berücksichtigt ist. Die Verhältnisse höhersiedender Komponenten (i-Octan, Xylole), welche hauptsächlich mit dem Abgas emittiert werden, liegen dagegen über denen von Kappel.

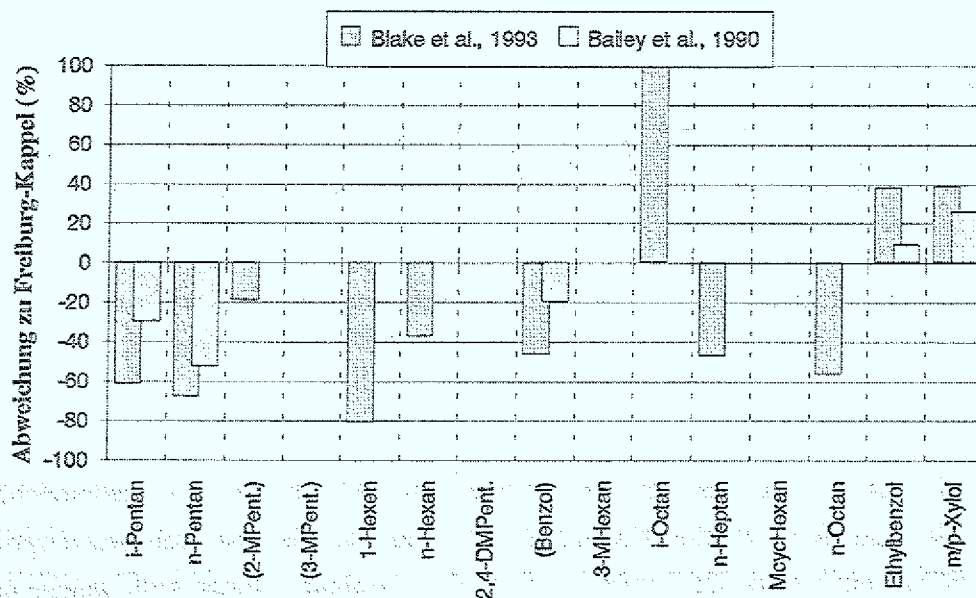


Abb. 7.5.: Prozentuale Abweichungen (7.1) der Konzentrationsverhältnisse in Automobilabgasen (Blake et al., 1993; n=6 und Bailey et al., 1990; n=4) gegenüber Freiburg Kappel. Die eingeklammerten Substanznamen stehen repräsentativ für Kohlenwasserstoffe welche in den eigenen Messungen nicht getrennt wurden (siehe Kapitel 3.4 und 3.6.2).

Eine bessere Übereinstimmung ergibt sich mit den im Tauerntunnel gemessenen  $[KW_i]/[Toluol]$  Verhältnissen (Abb. 7.6; Gregori et al., 1989). Die Werte repräsentieren sicherlich einen realistischeren Querschnitt der verschiedenen Fahrzeugtypen im Straßenverkehr als die Abgasuntersuchungen an Einzelfahrzeugen. Aufgrund des lediglich fahrenden Verkehrs im Tauerntunnel ist die Benzinverdampfung als Quelle für die gemessenen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zum Abgas hier von geringer Bedeutung.

Die Verhältnisse von Kohlenwasserstoffen mit vergleichsweise hohen Dampfdrücken sind deswegen in Kappel höher. Nach *Bailey et al. (1990)* verändern sich die Konzentrationsverhältnisse der Kohlenwasserstoffe in Abgasen abhängig von der Fahrgeschwindigkeit. Weil die Durchschnittsgeschwindigkeit im Tauerntunnel höher ist als im Stadtverkehr, ergibt sich damit eine zusätzliche Einschränkung für die Vergleichbarkeit beider Emissionsmuster.

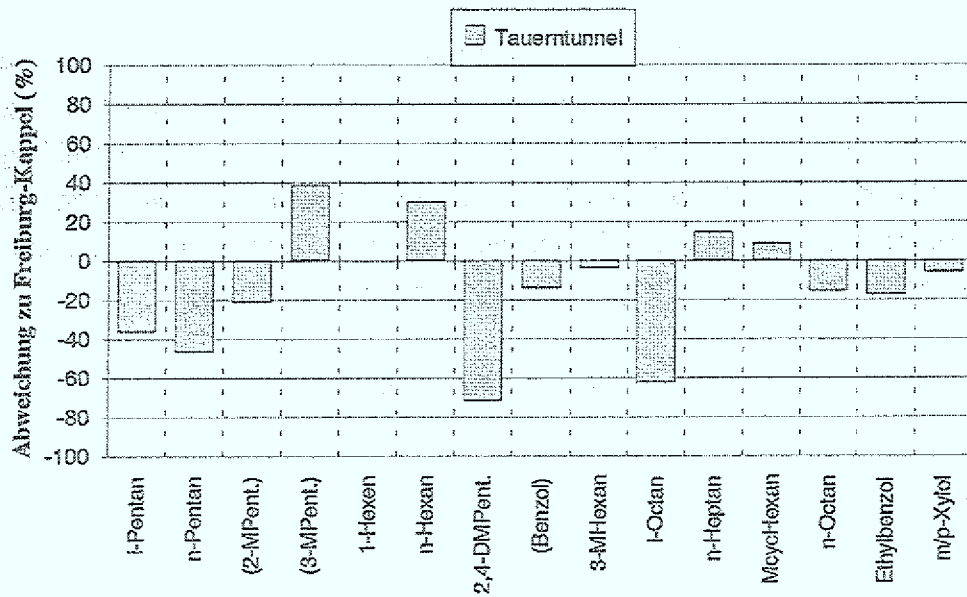


Abb. 7.6: Prozentuale Abweichung der Kohlenwasserstoffverhältnisse (bezogen auf Toluol) im Tauerntunnel (*Gregori et al., 1989; n=2*) im Vergleich zu Freiburg-Kappel.

Abbildung 7.7 zeigt einen Vergleich mit gemessenen Verhältnissen an verkehrsreichen Straßen innerhalb größerer Städte. Dabei handelt es sich um Jahresmittelwerte (April 1986-April 1987) an einer stark befahrenen Straße in der Hamburger Innenstadt, welche im Laufe des Tages gemessen wurden (*Bruckmann et al., 1988*). Ebenso wurden in London (*Blake et al., 1993*) und in Wien (Okt. 1986 - Feb. 1987; *Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990*) Messungen an Straßen mit hohem Verkehrsaufkommen durchgeführt.

Für Kohlenwasserstoffe, welche überwiegend mit den Verbrennungsabgasen emittiert werden (z. B.  $C_8$ -Aromate; *Bailey et al., 1990*) sind die Konzentrationsverhältnisse dabei nahezu gleich mit Freiburg-Kappel. Berücksichtigt man, daß die Benzolkonzentration in Kappel aufgrund einer Signalüberlagerung überschätzt wird, so ist auch hier eine gute Übereinstimmung gegeben. Auch bei den flüchtigen Kohlenwasserstoffen, abgesehen von n-Hexan, stimmen die Konzentrationen relativ zu Toluol besser mit den Meßwerten aus Freiburg überein, als mit den Automobilabgas- (Abb 7.5) und Tauerntunnelmessungen (Abb. 7.6). Insgesamt ist das Emissionsmuster in Freiburg am besten mit dem an verkehrsreichen

innerstädtischen Straßen vergleichbar, was die Annahme des Kraftverkehrs als dominante Quelle weiter stützt.

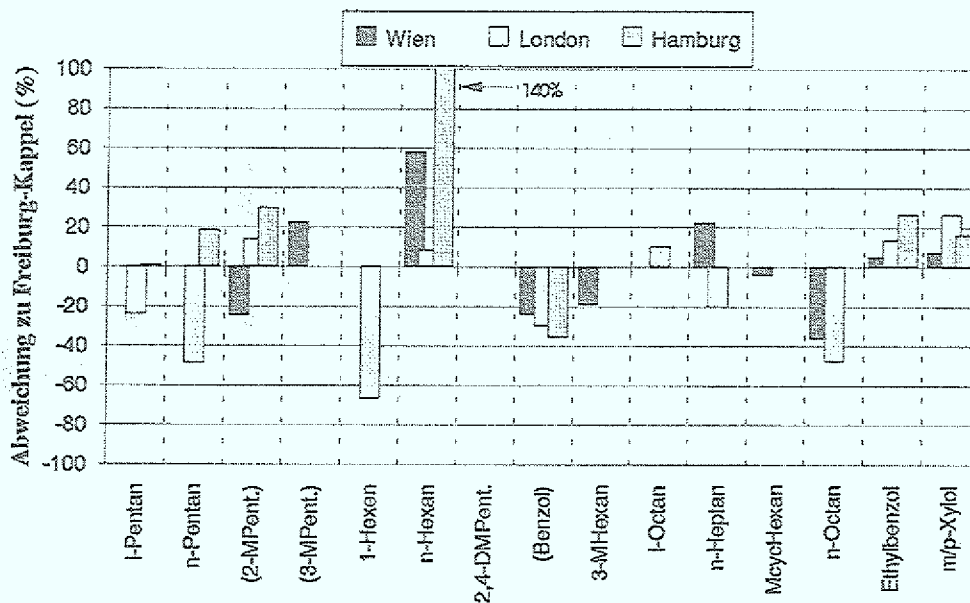


Abb. 7.7: Vergleich der Konzentrationsverhältnisse (bezogen auf Toluol) in Freiburg-Kappel (n=45) mit denen an verkehrsreichen Straßen europäischer Städte. Hamburg (*Bruckman et al., 1988*; n=25), London (*Blake et al., 1993*), Wien (*Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990*; n=12).

Ein Vergleich der Ergebnisse in Kappel mit denen in Vororten größerer Städte ist in Abb. 7.8 wiedergegeben. Die Messungen beziehen sich dabei auf:

- die Randbezirke Kaiserebersdorf und Oberlaa von Wien (Okt. 1986 - Feb. 1987; *Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990*)
- einem Randgebiet 10 km nordöstlich von der Hamburger Innenstadt (Jahresmittelwerte April 1986 - April 1987; *Bruckmann et al., 1988*)
- ein Randgebiet von Köln (Jahresmittelwerte Apr. 1981 - März 1982 TEMES-Station Nr. 27 der Landesanstalt für Immissionsschutz; *Bruckmann et al., 1983*)

Auffallend ist, daß hier die Konzentrationsverhältnisse der flüchtigen Kohlenwasserstoffe vergleichbar zu denen in Freiburg Kappel sind, wohingegen sich bei den C<sub>7</sub> und C<sub>8</sub> Kohlenwasserstoffen größere Differenzen ergeben. Zurückgeführt werden könnte dies auf eine größere Bedeutung der Benzinverdampfung an den Gesamtemissionen im Vergleich zu befahrenen Straßen in den Innenstädten, wo überwiegend Verbrennungsabgase freigesetzt werden. Bei den Emissionsmustern aus den Vororten von Wien, Hamburg und Köln muß allerdings einschränkend bemerkt werden, daß keinerlei Informationen verfügbar waren, inwieweit der Meßort zur Zeit der Probennahme unter dem Einfluß von Luftmassen aus der jeweiligen Großstadt stand. Desweiteren können Emissionen nahegelegener Industriebe-

triebe neben dem Straßenverkehr bedeutenden Einfluß ausüben, wodurch sich individuelle Muster der Kohlenwasserstoffe am jeweiligen Meßort ergeben.

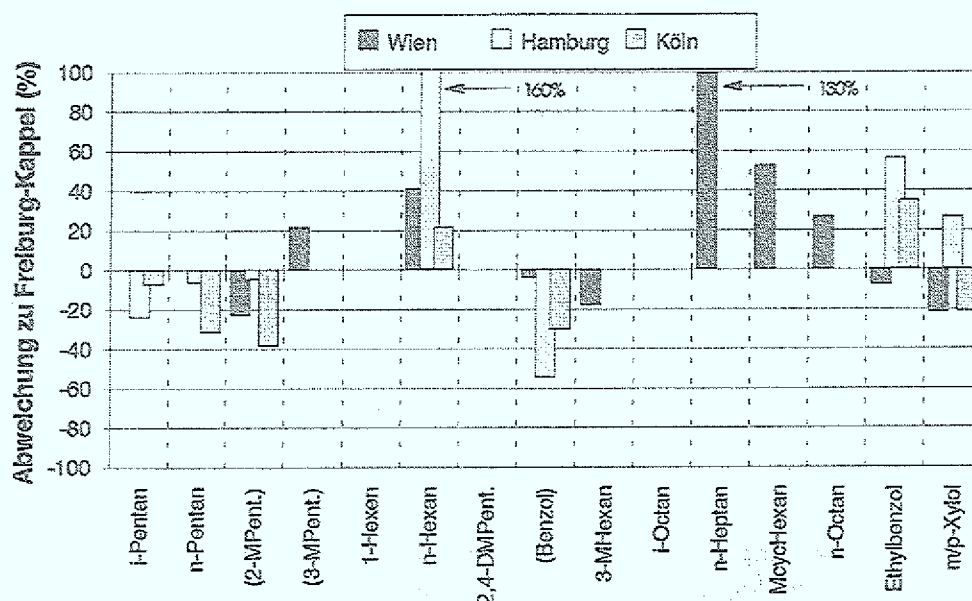
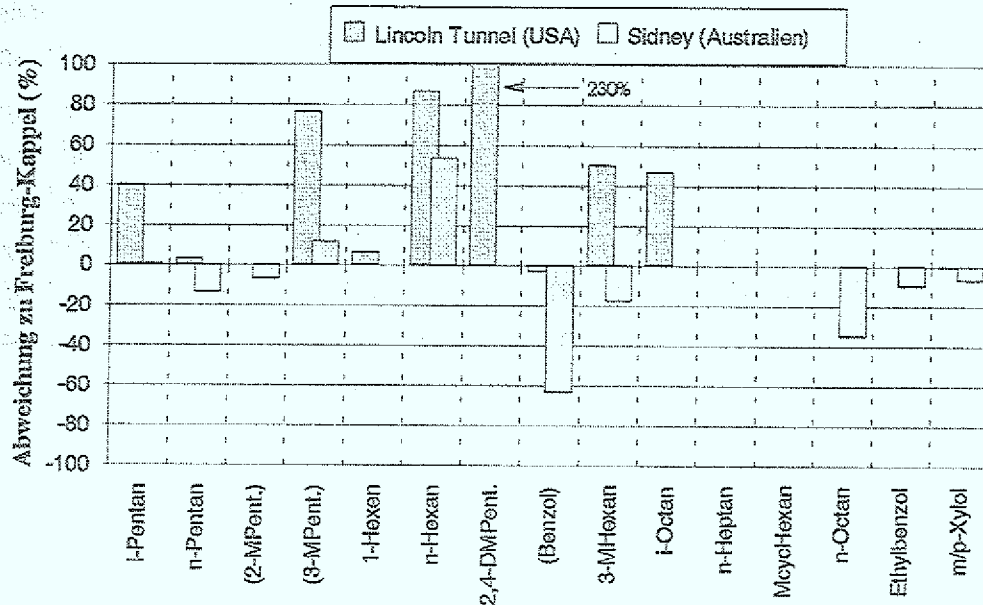


Abb. 7.8: Verhältnisse in immisionsbelasteten Randebieten europäischer Ballungszentren im Vergleich zu Freiburg-Kappel. Wien (Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990; n=16), Hamburg (Bruckman et al., 1988; n=25), Köln (Bruckmann et al., 1983; n=20).

In Abb. 7.9 ist abschließend noch ein Vergleich zwischen den  $[KW_i]/[Toluol]$  Verhältnissen in Kappel und Städten in den USA dargestellt. Von Interesse ist dabei, ob sich Unterschiede aufgrund des Katalysators ergeben, welcher in den USA bereits 1975 für Personenkraftwagen eingeführt wurde. Zusätzlich hierzu wurden noch das Muster aus den Emissionsmessungen von Nelson et al. (1983) in Sidney beigelegt.

In den US-Städten (Abb. 7.9b) und im Lincoln Tunnel (Abb. 7.9a) werden relativ zur Toluolkonzentration deutlich mehr Alkane, als in Europa gemessen. Bei den Aromaten findet sich dagegen eine gute Übereinstimmung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, daß die abgasrelevanten Aromate (also auch Toluol) durch den Katalysator insgesamt reduziert werden. Entsprechend höher liegen die Anteile flüchtiger Kohlenwasserstoffe, welche zusätzlich auch aus den Benzintanks emittiert werden. Aufgrund einer höheren mittleren Außentemperatur (z. B. Atlanta) kann die Benzinverdampfung in den USA allerdings auch einen höheren Anteil haben. Möglicherweise spielt auch eine andere Benzinzusammensetzung in den USA als in Europa eine Rolle. Jedenfalls stimmen die Verhältnisse in Sidney, wo zum Zeitpunkt der Messungen (vor 1980) kein Katalysator eingeführt war, besser mit denen in Europa überein.

a)



b)

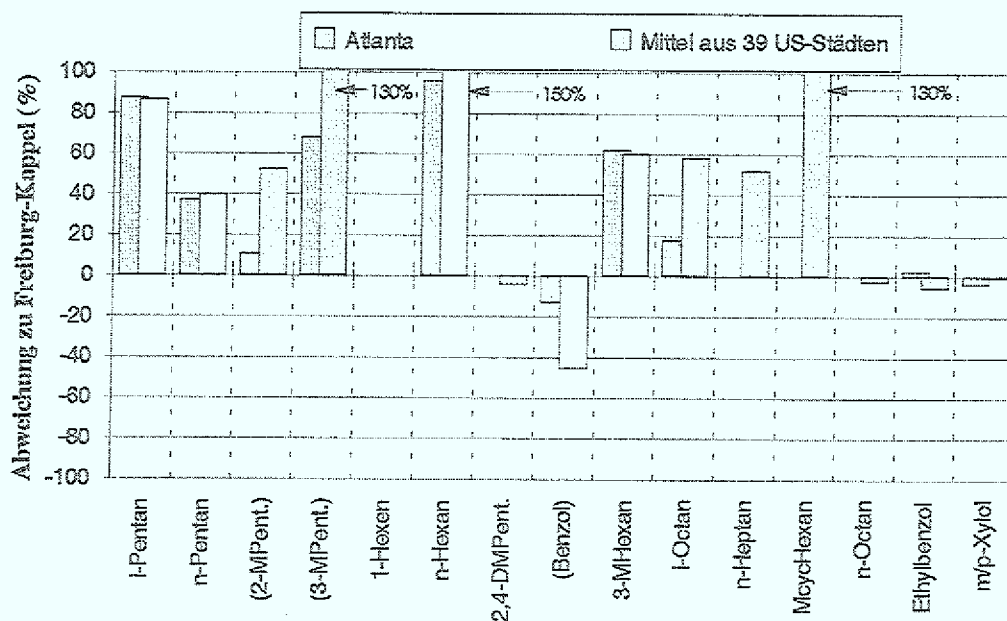


Abb. 7.9: Vergleich der Konzentrationsverhältnisse in US-Städten und in Sidney (Australien) gegenüber denen in Freiburg-Kappel. Die Konzentrationsangaben stammen von

a) Lincoln Tunnel Messungen (3. - 9. Sept. 1982; *Lonneman et al., 1986*) und Sidney (*Nelson et al., 1983*).

b) Atlanta (Stadtmitte 13. Juli - 3. August; *Chameides et al., 1992*), Mittel aus Messungen in 39 US-Städten (*Altshuller, 1991*)

Für Schlußfolgerungen über die Auswirkungen des Katalysators bei Kraftfahrzeugen auf die Zusammensetzung städtischer Abluftfahnen liegen zur Zeit noch zu wenig Meßdaten vor. Sicherlich ist Automobilverkehr in den Städten eine der bedeutenderen Quellen für anthro-

pogene Kohlenwasserstoffe. Allerdings ergeben sich hierbei, abhängig von der jeweiligen Fahr situation am Meßort Unterschiede im Emissionsmuster. Auch stationäre Quellen (z. B. Industrie, Kraftwerke) in der Nähe des Meßortes üben einen individuellen Einfluß auf die Verhältnisse primärer Spurengase in den Luftproben aus. Jedenfalls konnte kein universelles Emissionsmuster für Kohlenwasserstoffe in den verschiedenen Ballungszentren gefunden werden, obwohl Ähnlichkeiten unbestreitbar vorhanden sind. Wesentlich bedeutender in diesem Sinne ist das für ozonbildende Prozesse überaus relevante Emissionsverhältnis  $\text{NO}_x/\Sigma\text{NMHC}$ , über dessen tageszeitlichen Verlauf in Ballungszentren zur Zeit nur wenig bekannt ist. Für eine detaillierte Betrachtung des Einflusses von großstädtischen Abluftfahnen bei ozonbildenden Prozessen in der Troposphäre sind deswegen weitere Emissionsmessungen relevanter Spurengase erforderlich.

## Literaturverzeichnis

- Allwine, E. et al., 1992,  
An initial global inventory of biogenic VOC emissions from terrestrial sources,  
in Vorbereitung zur Publikation
- Altshuller, A. P., 1983,  
Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the  
United States,  
Atmos. Environ., **17**, 2131-2165
- Airmotec AG, 1993,  
Betriebsanleitung VOC-Monitor HC1010,  
Version 220
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, W. P. L. Carter, A. M. Winer und J. N. Pitts,  
Jr., 1982,  
Alkyl nitrate formation from the  $\text{NO}_x$ -air photooxidations of  $\text{C}_2$ - $\text{C}_8$  n-Alkanes,  
J. Phys. Chem., **86**, 4563-4569
- Atkinson, R., W. P. L. Carter, A. M. Winer, 1983,  
Effects of temperature and pressure on alkyl nitrate yields in the  $\text{NO}_x$  photooxidation  
of n-Pentane and n-Heptane,  
J. Phys. Chem., **87**, 2012-2018
- Atkinson, R. und A. C. Lloyd, 1984a,  
Evaluation of kinetics and mechanistic data for modeling of photochemical smog,  
J. Phys. Chem. Ref. Data, **13**, 315-444
- Atkinson, R. und W. P. L. Carter, 1984b,  
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds  
under atmospheric conditions,  
Chem. Rev., **84**, 437-470
- Atkinson, R., 1985,  
Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl-radical with  
organic compounds under atmospheric conditions,  
Chem. Rev., **85**, 69-201

- Atkinson, R., 1987a,  
A structure-activity relationship for the estimation of rate constants for the gas-phase reactions of OH-radicals with organic compounds,  
Int. J. Chem. Kin., 19, 799-828
- Atkinson, R., S. M. Aschmann und A. M. Winer, 1987b,  
Alkyl nitrate formation from the reaction of branched RO<sub>2</sub> radicals with NO as a function of temperature and pressure,  
J. Atmos. Chem., 5, 91-102
- Atkinson, R., D.L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr., J. A. Kerr und J. Troe, 1989a,  
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry. Supplement III,  
J. Phys. Chem. Ref. Data 18, 881-1097
- Atkinson, R., 1989b,  
Kinetics and mechanism of the gas-phase reactions of the hydroxyl-radical with organic compounds,  
J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph No. 1
- Atkinson, R., S. M. Aschmann, J. Arey und W. P. L. Carter, 1989c,  
The OH radical-initiated reactions of benzene and toluene,  
Int. J. Chem. Kin., 21, 801-827
- Atkinson, R., 1990,  
Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review,  
Atmos. Environ., 24A, 1-41
- Atkinson, R., D. Hasegawa, S. M. Aschmann, 1990a,  
Rate constants for the gas-phase reactions of O<sub>3</sub> with a series of monoterpenes and related compounds at 296±2 K,  
Int. J. Chem. Kin., 22, 871-887
- Atkinson, R., S. M. Aschmann und J. Arey, 1990b,  
Rate constants for the gas-phase reactions of OH and NO<sub>3</sub> radicals and O<sub>3</sub> with sabinene and camphene at 296±2K,  
Atmos. Environ., 24, 2647-2654
- Atkinson, R., 1991a,  
Kinetics and mechanisms of gas-phase reactions of the NO<sub>3</sub> radical with organic compounds,  
J. Phys. Chem. Ref. Data, 20, 459-597
- Atkinson, R., S. M. Aschmann und J. Arey, 1991,  
Formation of ring-retaining products from the OH radical-initiated reactions of o-, m-, and p-xylene,  
Int. J. Chem. Kin., 23, 77-97

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. Hampson, Jr, J. A. Kerr und J. Troe, 1992,  
Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement IV,  
Atmos. Environ., 26, 1187-1230
- Bailey, J. C., B. Schmidl und M.L. Williams, 1990,  
Speciated hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range  
on the road,  
Atmos. Environ., 24A, 43-45
- Bandow, H., N. Washida und H. Akimoto, 1985a,  
Ring-cleavage reactions of aromatic hydrocarbons studied by FT-IR spectroscopy. I.  
Photooxidation of toluene and benzene in the  $\text{NO}_x$ -air system,  
Bull. Chem. Jpn., 58, 2531-2540
- Bandow, H. und N. Washida, 1985b,  
Ring-cleavage reactions of aromatic hydrocarbons studied by FT-IR spectroscopy. II.  
Photooxidation of o-, m-, and p-xylenes in the  $\text{NO}_x$ -air system,  
Bull. Chem. Jpn., 58, 2541-2548
- Bandow, H. und N. Washida, 1985c,  
Ring-cleavage reactions of aromatic hydrocarbons studied by FT-IR spectroscopy. III.  
Photooxidation of 1,2,3-, 1,2,4-, and 1,3,5-Trimethylbenzenes in the  $\text{NO}_x$ -air system,  
Bull. Chem. Jpn., 58, 2549-2555
- Barnes, I.; V. Bastian; K. H. Becker und Z. Tong, 1990,  
Kinetics and products of the reactions of  $\text{NO}_3$  with monoalkenes, dialkenes, and  
monoterpenes,  
J. Phys. Chem., 94, 2413-2419
- Baumbach, G., 1993,  
Verkehrsbedingte Schadstoffimmissionsbelastung in Städten und an Autobahnen,  
Staub-Reinhalt. Luft, 53, 267-274
- Becker, K.H., K. J. Brockmann und J. Bechara, 1990,  
Production of hydrogen peroxide in forest air by reaction of ozone with terpenes,  
Nature, 346, 256-258
- Becker, K. H., H. Geiger und P. Wiesen, 1991,  
Kinetic study of the OH radical chain in the reaction system  $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 + \text{NO} + \text{air}$ ,  
Chem. Phys. Lett., 184, 256-261
- Becker, K. H., J. Bechara und K. J. Brockmann, 1993,  
Studies on the formation of  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the ozonolysis of Alkenes,  
Atmos. Environ., 27, 57-61

Becker, K. H., 1994,

The atmospheric oxidation of aromatic hydrocarbons and its impact on photo-oxidant chemistry,

The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94, im Druck

Black, F. M., 1988,

Motor vehicles as sources of compounds important to tropospheric and stratospheric Ozone,

EPA rep., 600/ D-88/ 067 25, Atmos. Sci. Res. Lab., Research Triangle Park, NC 27711

Blake, N. J., S. A. Penkett, K.C. Clemitshaw, P. Anwyl, P. Lightman, A. R. W. Marsh und G. Butcher, 1993,

Estimate of atmospheric hydroxyl radical concentrations from the observed decay of many reactive hydrocarbons in well-defined urban plumes,

J. Geophys. Res., 98, 2851-2864

Brenninkmeijer, C. A. M., M. R. Manning, D. C. Lowe, G. Wallace, R. J. Sparks und A. Volz-Thomas, 1992,

The application of atmospheric  $^{14}\text{CO}$  measurements in assessing OH-Levels, Nature, 356, 50-52

Bruckmann, P. R., R. Baier und S. Krautscheid, 1983,

Immissionen von Kohlenwasserstoffen in den Belastungsgebieten Rhein-Ruhr, Staub-Reinhalt. Luft, 43, 404-410

Bruckmann, P., W. Funke, E. Balfanz, J. König, J. Theisen, M. Ball und O. Pöpke, 1988,

The occurrence of chlorinated and other organic trace compounds in urban air Chemosphere, 17, 2363-2380

Brudderreck, H., W. Schneider und I. Halász, 1964,

Quantitative gas chromatographic analysis of hydrocarbons with capillary columns and flame ionization detector,

Anal. Chem., 36, 461-475

Bonsang, B., M. Kanakidou, G. Lambert und P. Moffray, 1988,

The marine source of  $\text{C}_2$ - $\text{C}_6$  aliphatic hydrocarbons, J. Atmos. Chem., 6, 3-30

Bouscaren, R., R. Frank und C. Veldt, 1987,

Hydrocarbons: Identification of air quality problems in member states of the European Community,

Environment and quality of life; Final Report; Luxemburg: Office for Official Publications of the European Community.

- Calvert, J.G., 1976,  
Hydrocarbon involvement in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere,  
Environ. Sci. Technol., 10, 256-262
- Carter, W. P. L., and R. Atkinson, 1989,  
Alkyl nitrate formation from the atmospheric photooxidation of alkanes: A revised estimation method,  
J. Atmos. Chem., 8, 165-173
- Chameides, W. L. und J. C. G. Walker, 1973,  
A photochemical theory of tropospheric ozone,  
J. Geophys. Res., 78, 8751-8760
- Chameides, W. L., F. Fehsenfeld, M. O. Rodgers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonnemann, D. R. Lawson, R. A. Rasmussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton und T. Wang, 1992,  
Ozone precursors relationships in ambient atmosphere,  
J. Geophys. Res., 97, 6037-6055
- Cicerone, R. J. und R. S. Oremland, 1988,  
Biochemical aspects of atmospheric methane,  
Global Biogeochem. Cycles, 2, 299-327
- Cicerone, R. J., C. C. Delwiche, S. C. Tyler und P. R. Zimmerman, 1992,  
Methane emissions from California rice paddies with varied treatments,  
Global Biogeochem. Cycles, 6, 233-248
- Crutzen, P. J., 1973,  
A discussion of the chemistry of some minor constituents in the stratosphere and troposphere,  
Pure Appl. Geophys., 106-108, 1385-1399
- Crutzen, P. J., 1974,  
Photochemical reactions initiated by and influencing ozone in unpolluted tropospheric air,  
Tellus, 26, 47-57
- Crutzen, P. J. und P. H. Zimmermann, 1991,  
The changing photochemistry of the troposphere,  
Tellus, 43AB, 136-151
- Davis, D. D., J. D. Bradshaw, M. O. Rodgers, S. T. Sandholm und S. Ke Sheng, 1987,  
Free tropospheric and boundary layer measurements of NO over the central and eastern north Pacific Ocean,  
J. Geophys. Res., 92, 2049-2070

- Dorn, H. P., J. Callies, U. Platt und D. H. Ehhalt, 1988,  
Measurement of tropospheric OH concentrations by laser long-path absorption spectroscopy,  
Tellus, 40B, 437-445
- Drummond, J. D., D. H. Ehhalt und A. Volz, 1988,  
Measurements of nitric oxide between 67°N and 60°S latitude obtained during STRATOS III,  
J. Geophys. Res., 93, 15831-15849
- Ehhalt, D. H. und J. Rudolph, 1984,  
On the importance of light hydrocarbons in multiphase atmospheric systems,  
Berichte der KFA Jülich: JÜL-1942, 1-43
- Ehhalt, D. H., R. J. Zander und R. A. Lamontagne, 1983,  
On the temporal increase of tropospheric CH<sub>4</sub>,  
J. Geophys. Res., 88, 8842-8446
- Fehsenfeld, F., J. Calvert, R. Fall, P. Goldan, A. B. Guenther, C. N. Hewitt, B. Lamb, S. Liu, M. Trainer, H. Westberg und P. Zimmermann, 1992,  
Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry,  
Global Biogeochem. Cycles, 6, 389-430
- Figge, K., W. Rabel und A. Wieck, 1987,  
Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen,  
Fresenius Z. Anal. Chem., 327, 261-278
- Finlayson-Pitts, B. J., und J. N. Pitts, Jr., 1993,  
Atmospheric chemistry of ozone formation: Scientific and regulatory implications,  
Air & Waste, 43, 1091-1100
- Fishmann J. und M. Kowalczyk, 1980,  
A brief overview of tropospheric chemistry in the CHON photochemistry of the troposphere,  
Colloquium. NCAR, Boulder, Colorado.
- Flocke, F., 1992,  
Messungen von Alkylnitrat (C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>) am Schauinsland im Schwarzwald. Ein Beitrag zur Bilanzierung der photochemischen Ozonproduktion,  
Dissertation, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal.
- Fraser, P. J., P. Hyson, R. A. Rasmussen, A. J. Crawford und M. A. K. Khalil, 1986,  
Methane, carbon monoxide and methylchloroform in the southern hemisphere,  
J. Atmos. Chem., 4, 3-42

- Gao, W., L. Wesely und P. V. Doskey, 1993,  
Numerical modeling of the turbulent diffusion and chemistry of  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , Isoprene,  
and other reactive trace Gases in and above a forest canopy, *J. Geophys. Res.*, **98**, 18339-18353
- Geiß, H. und A. Volz-Thomas, 1993,  
Lokale und regionale Ozonproduktion: Chemie und Transport,  
Berichte der KFA Jülich: JÜL-2764
- Gery W. M., D. L. Fox, R. M. Kamens und L. Stockburger, 1987,  
Investigation of hydroxyl radical reactions with o-xylene and m-xylene in a continuous  
stirred tank reactor,  
*Environ. Sci. Technol.*, **21**, 339-348
- Greene, C. R. und R. Atkinson, 1992,  
Rate constants for the Gas-phase reactions of  $\text{O}_3$  with a series of alkenes at  $296 \pm 2\text{K}$ ,  
*Int. J. Chem. Kin.*, **24**, 803-811
- Gregori, M., Ch. Lanzerstorfer, H. Oberlinninger, H. Puxbaum, P. Biebl, O. Gläser, J.  
Villinger, 1989,  
Tauertunnel Schadstoffuntersuchung 1988,  
Abteilung für Umweltanalytik. Institut für Analytische Chemie. Technische Universität  
Wien. Bericht 4/89
- Guenther, A. B., R. K. Monson und R. Fall, 1991,  
Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and  
emission rate algorithm development,  
*J. Geophys. Res.*, **96**, 10799-10808
- Guicherit, R., 1988,  
Ozone on an urban and regional scale - With special reference to the situation in the  
Netherlands,  
Tropospheric Ozone, edited by I.S.A. Isaksen,  
D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, pp. 49-62
- Guiochon, G. und C. L. Guillemin, 1988,  
Quantitative Gaschromatography,  
*J. of Chromatography Library*, **42**, 435-445, Elsevier Science Publishers B. V.
- Haagen-Smit, A. J., 1952,  
Chemistry and physiology of Los Angeles smog,  
*Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1342-1346
- Hatakeyama, S., K. Izumi, T. Fukuyama und H. Akimoto, 1989,  
Reactions of ozone with  $\alpha$ -pinene und  $\beta$ -pinene in air: Yields of gaseous and  
particulate products,  
*J. Geophys. Res.*, **94**, 13013-13024

- Heck, W. W., W. W. Cure, J. O. Rawlings, L. J. Zaragoza, A. S. Heagle, H. E. Heggstad, R. J. Kohut, L. W. Kress und P. J. Temple, 1984,  
Assessing impacts of ozone on agricultural crops, II, crop yield functions and alternative exposure statistics,  
J. Air. Pollut. Control Assoc., 34, 810-817
- Hjorth, J., C. Lohse, C. J. Nielsen, H. Skov und G. Restelli, 1990,  
Products and mechanisms of the gas-phase reactions between  $\text{NO}_3$  and a series of alkenes,  
J. Phys. Chem., 94, 7494-7500
- Horie, O., G. K. Moortgat, 1991,  
Decomposition pathways of the excited criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes,  
Atmos. Environ., 25, 1881-1896
- Isidorov, V. A., I. G. Zenkevich und B. V. Ioffe, 1985,  
Volatile organic compounds in the atmosphere of forests,  
Atmos. Environ., 19, 1-8
- Junkermann, W., U. Platt, A. Volz-Thomas, 1989,  
A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules,  
J. Atmos. Chem., 8, 203-227
- Kaiser, E. W., I. M. Lorkovic und T. J. Wallington, 1990,  
Pressure dependence of the  $\text{C}_2\text{H}_4$  yield from the reaction  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ ,  
J. Am. Chem. Soc., 94, 3352-3354
- Khalil, M. A. K. und R. A. Rasmussen, 1988,  
Carbon monoxide in the Earth's atmosphere: indications of a global increase,  
Nature 332, 242-245
- Klemp, D., F. Flocke, F. Kramp, H. W. Pätz, A. Volz-Thomas und D. Kley, 1993,  
Indications for biogenic sources in the vicinity of Schauinsland/Black Forest (TOR-station No. 11),  
Air Pollution Research Report 47 Editors: J. Slalina, G. Angeletti und S. Beilke.  
Brüssel 1993, 271-280
- Kley, D., J. W. Drummond, M. McFarland, S. C. Liu, 1981,  
Tropospheric profiles of  $\text{NO}_x$ ,  
J. Geophys. Res., 86, 3153-3161
- Kley, D., H. Geiß, T. Heil, und Ch. Holzapfel, 1990,  
Ozon in Deutschland: Die Belastung durch Ozon in ländlichen Gebieten im Kontext der neuartigen Waldschäden,  
Monographien des Forschungszentrums Jülich Band 2

- Kley, D., H. Geiß, D. Klemp, F. Kramp, Y. Su, und A. Volz-Thomas, 1993,  
The importance of hydrocarbon measurements,  
The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, editiert von P. M. Borell et al.,  
Seiten 80-79, The Hague, NL; 1993
- Kley, D., H. Geiß und V. A. Mohnen, 1994,  
Tropospheric ozone at elevated sites and precursor emissions in the United States and  
Europe,  
Atmos. Environ., 28, 149-158
- Levy, H.I., 1971,  
Normal atmosphere: Large radical and formaldehyde concentrations predicted,  
Science, 173, 141-143
- Lies, K.-H., J. Schulze, H. Winneke, M. Kuhler, J. Kraft, A. Hartung, A. Postulka, H.  
Gring, D. Schröter, 1988,  
Nicht limitierte Automobil-Abgaskomponenten,  
Volkswagen AG, Forschung und Entwicklung, Wolfsburg, Seiten 29-55
- Lin, X., M. Trainer, und S. C. Liu, 1988,  
On the nonlinearity of the tropospheric ozone production,  
J. Geophys. Res., 93, 15879-15888
- Liu, S. C., M. Trainer, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish, E. J. Williams, D. W. Fahey,  
G. Huebler und P. C. Murphy, 1987,  
Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global  
ozone distributions,  
J. Geophys. Res., 92, 4191-4207
- Logan, J. A., M. J. Prather, S. C. Wofsy und M. B. McElroy, 1981,  
Tropospheric chemistry: A global perspective,  
J. Geophys. Res., 86, 7210-7254
- Lonnemann, A.L., R.L. Seila und S.A. Meeks, 1986,  
Non-methane organic composition in the Lincoln Tunnel,  
Environ. Sci. Technol., 20, 790-796
- McKeen, S. A., M. Trainer, E. Y. Hsie, R. K. Tallamraju und S. C. Liu, 1990,  
On the indirect determination of atmospheric OH-radical concentrations from reactive  
hydrocarbon measurements,  
J. Geophys. Res., 95, 7493-7500
- McKeen, S. A. und S. C. Liu, 1993,  
Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses,  
Geophys. Res. Lett., 20, 2363-2385

Mihelcic, D., D. Klemp, P. Müssgen, H. W. Pätz und A. Volz-Thomas, 1993,  
Simultaneous measurements of peroxy and nitrate radicals at Schauinsland,  
J. Atmos. Chem., 16, 313-335

Mihelcic, D. und A. Volz-Thomas, 1994,  
The ratio of organic peroxy to hydroperoxy radicals: Direct measurements by Matrix  
Isolation/ESR-Spectroscopy;  
The Proceedings of EUROTRAC Symposium '94; im Druck

Moortgat, G. K., W. Seiler und P. Warneck, 1980,  
Laboratory measurements of photolytic parameters for formaldehyde,  
FAA-EE-80-47, U.S. Department of Transportation, Office of Environment and  
Energy, Washington, DC, November 1980

Müller, J. F., 1992,  
Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition  
velocities of atmospheric trace gases,  
J. Geophys. Res., 97D, 3787-3804

Nelson, P. F., S. M. Quigley und M. Y. Smith, 1983,  
Sources of atmospheric hydrocarbons in Sidney: A quantitative determination using a  
source reconciliation technique,  
Atmos. Environ., 17, 439-449

Noxon, J. F., R. B. Norton und E. Markovich, 1980,  
NO<sub>3</sub> in the troposphere,  
Geophys. Res. Lett., 7, 125-128

Noxon, J. F., 1983,  
NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> in the Mid-Pacific troposphere,  
J. Geophys. Res., 88, 11017-11021

Paulson, S. E., R. C. Flagan und J. H. Seinfeld, 1992,  
Atmospheric photooxidation of isoprene, Part II: The ozone-isoprene reaction,  
Int. J. Chem. Kin., 24, 103-125

Peeters, J., J. Vertommen und I. Langhans, 1992,  
Rate constants of the reactions of CF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub> and t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub> with NO,  
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 96, 431-436

Penkett, S. A., N. J. Blake, P. Lightman, A. R. W. Marsh, P. Anwyl und G. Butcher,  
1993,  
The seasonal variation of nonmethane hydrocarbons in the free troposphere over the  
North Atlantic ocean: Possible evidence for the extensive reaction of hydrocarbons  
with the nitrate radical,  
J. Geophys. Res., 98, 2865-2885

## Patent:

Pilwat, G. und J. Rudolph, 1990,

Vorrichtung und Einrichtung zur kryogenen Anreicherung von in Gasen enthaltenen  
Spurenstoffen,

US: 4,887,434 (191289)

Patent-Nr.: 35701; 35410

Plass, C., R. Koppmann und J. Rudolph, 1992,

Light hydrocarbons in the surface water of the Mid-Atlantic,

J. Atm. Chem., 15, 235-251

Platt, U., D. Perner, A. M. Winer, G. W. Harris und J. N. Pitts Jr., 1980,

NO<sub>3</sub> in the polluted troposphere by differential optical adsorption,

Geophys. Res. Lett., 7, 89-92

Platt, U., D. Perner, J. Schröder, C. Kessler und A. Toenissen, 1981,

The diurnal variation of NO<sub>3</sub>,

J. Geophys. Res., 86, 11965-11970

Platt, U., A. M. Winer, H. W. Biermann, R. Atkinson und J. N. Pitts, Jr., 1984,

Measurement of nitrate radical concentrations in continental air,

Environ. Sci. Technol., 18, 365-369

Platt U., M. Rateike, W. Junkermann, J. Rudolph und D.H. Ehhalt, 1988,

New tropospheric OH measurements,

J. Geophys. Res., 93, 5159-5166

Platt U., G. LeBras, G. Poulet, J. P. Burrows und G. K. Moortgat, 1990,

Peroxy radicals from nighttime reactions of NO<sub>3</sub> with organic compounds,

Nature, 348, 147-149

Plumb, I. C. und K. R. Ryan, 1981,

Kinetic studies of the reaction of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> with O<sub>2</sub> at 295K,

Int. J. Chem. Kin., 13, 1011-1028

Perner, D., U. Platt, M. Trainer, G. Hübner, J. Drummond, W. Junkermann, J.

Rudolph, B. Schubert, A. Volz, D.H. Ehhalt, K.J. Rumpel und G. Helas, 1987,

Measurements of tropospheric OH concentrations: a comparison of field data with  
model predictions,

J. Atmos. Chem., 5, 185-216

Prinn R., P. G. Simmonds, R. A. Ramussen, R. D. Rosen, F. N. Aleyea, C. A.

Cardeling, A. J. Crawford, D. M. Cunnold, F. N. Fraser und J. E. Lovelock, 1983,

The atmospheric lifetime experiment - 1 Introduction, instrumentation and overview,

J. Geophys. Res., 88, 8353-8367

- Prinn, R. G., 1988,  
How have the atmospheric concentrations of the halocarbons changed?  
in "The Changing Atmosphere" edited by F. S. Rowland and I. S. A. Isaksen,  
Seiten 33-48, John Wiley, New York, 1988
- Prinn, R. G., D. Cunnold, P. Simmonds, F. Alyea, R. Boldi, A. Crawford, P. Fraser,  
D. Gutzler, D. Hartley, R. Rosen und R. Rasmussen, 1992,  
Global average concentration and trend of hydroxyl radicals deduced from  
ALE/GAGE trichloroethane (methyl chloroform) data for 1978-1990  
J. Geophys. Res., **97**, 2445-2461
- Rasmussen, R. A. und M. A. K. Khalil, 1988,  
Isoprene over the Amazon basin,  
J. Geophys. Res., **93D**, 1417-1421
- Roberts, J. M., F. C. Fehsenfeld, S. C. Liu, M. J. Bollinger, C. Hahn,  
D. L. Albritton und R. E. Sievers, 1984,  
Measurements of aromatic hydrocarbon ratios and NO<sub>x</sub> concentrations in the rural  
troposphere: Observation of air mass photochemical aging and NO<sub>x</sub> removal,  
Atmos. Environ., **18**, 2421-2432
- Roberts, J. M., R. S. Hutte, F. C. Fehsenfeld, D. L. Albritton und  
R. E. Sievers, 1985,  
Measurements of anthropogenic hydrocarbon concentration ratios in the rural  
troposphere: Discrimination between background and urban sources,  
Atmos. Environ., **19**, 1945-1950
- Roberts, J. M., 1990,  
The atmospheric chemistry of organic nitrates,  
Atmos. Environ., **24A**, 243-287
- Rudolph, J., und D.H. Ehhalt, 1981,  
Measurements of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons over the North Atlantic,  
J. Geophys. Res., **86**, 11959-11964
- Rudolph, J., F. J. Johnen und A. Khedim, 1990,  
Problems connected with the analysis of halocarbons and hydrocarbons in the non-  
urban atmosphere,  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., **27**, 97-122
- Rudolph, J., F. J. Johnen, A. Khedim und G. Pilwat, 1986,  
The use of automated "on line" gaschromatography for the monitoring of organic  
trace gases in the atmosphere at low levels,  
Intern. J. Environ. Anal. Chem., **38**, 143-155

- Satsumabayashi, H., H. Kurita, Y. Chang, G. R. Carmichael und H. Ueda, 1992,  
Diurnal variation of OH radical and hydrocarbons in a polluted air mass during long-  
range transport in central Japan,  
Atmos. Environ., 26, 2835-2844
- Sawada S. und T. Totsuka, 1986,  
Natural and anthropogenic sources and fate of atmospheric ethylene,  
Atmos. Environ., 20, 821-832
- Schmitz, T., 1993,  
Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der  
Eignung als Feldmeßgerät,  
Diplomarbeit, Bergische Universität-Gesamthochschule Wuppertal.
- Seinfeld, J. H. et al., 1991,  
Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution,  
National Research Council,  
National Academy Press, Washington, D. C., ISBN 0-309-04631-9
- Sexton, K., H. Westberg, 1984,  
Nonmethane hydrocarbon composition of urban and rural atmospheres,  
Atmos. Environ., 18, 1125-1132
- Shepson, P. B., E. O. Edney und E. W. Corse, 1984,  
Ring fragmentation reactions on the photooxidations of toluene and o-xylene,  
J. Phys. Chem., 88, 4122-4126
- Simonaitis, R., K. J. Olszyna und J. F. Meagher, 1991,  
Production of hydrogen peroxide and organic peroxides in the gas phase reactions of  
ozone with natural alkenes,  
Geophys. Res. Lett., 18, 9-12
- Singh, H. B., 1977,  
Atmospheric halocarbons: Evidence in favor of reduced average hydroxyl radical  
concentration in the troposphere,  
Geophys. Res. Lett., 4, 101-104
- Singh, H. B., J. R. Martinez, D. R. Hendry, R. J. Jaffe und  
W. B. Johnson, 1981,  
Assessment of the oxidant forming potential of light saturated hydrocarbons in the  
atmosphere,  
Environ. Sci. Technol., 15, 113-119
- Slagle, I. R., Q. Feng und D. Gutman, 1984,  
Kinetics of the reaction of ethyl radicals with molecular oxygen from 294 to 1002 K,  
J. Phys. Chem., 88, 3648-3653

Slemr, J., W. Junkermann und A. Volz-Thomas,  
Temporal variations of tropospheric  $\text{CH}_2\text{O}$  at rural site in Southern Germany,  
In Vorbereitung zur Publikation.

Staehelin, J., J. Thudium, R. Buehler, A. Volz-Thomas und W. Graber, 1994,  
Trends in surface ozone concentrations at Arosa (Switzerland),  
Atmos. Environ., 28, 75-87

Steele, L.P., P. J. Fraser, R. A. Rasmussen, M. A. K. Khalil, T. J. Conway, A. J.  
Crawford, R. H. Gammon, K. A. Masarie und K. W. Thoning, 1987,  
The global distribution of methane in the troposphere,  
J. Atmos. Chem., 5, 125-171

Sternberg, J. C., W. S. Gallaway und D. T. L. Jones, 1962,  
The mechanism of response of flame ionization detectors,  
International Symposium of Gas-Chromatography 1961,  
Academic Press, New York, Seiten 231-267

Supelco, Inc, Bellefonte, USA, 1986,  
Carbotrap - an excellent adsorbens for sampling many airborne contaminants,  
Supelco GC Bull. 846A.

Trainer, M., E. Y. Hsie, S. A. McKeen, R. Tallamraju, D. D. Parrish, F. C. Fehsenfeld  
und S. C. Liu, 1987,  
Impact of natural hydrocarbons on hydroxyl and peroxy radicals at a remote site,  
J. Geophys. Res., 92, 11879-11894

Tuazon, E. C., H. Mac Lead, R. Atkinson und W. P. L. Carter, 1986,  
 $\alpha$ -Dicarbonyl yields from the  $\text{NO}_x$ -air photooxidation of a series of aromatic  
hydrocarbons in air,  
Environ. Sci. Technol., 20, 383-387

Tuazon, E. C. und R. Atkinson, 1990,  
A product study of the gas-phase reaction of isoprene with the OH radical in presence  
of  $\text{NO}_x$ ,  
Int. J. Chem. Kin., 22, 1221-1236

Umweltbundesamt, 1989,  
Luft - Entwicklung der Emissionen,  
In *Daten zur Umwelt*, Erich Schmidt Verlag, Berlin.

Volz, A., Ehhalt D. H. und Derwent R. G., 1981,  
Variations of  $^{14}\text{CO}$  and the tropospheric concentration of OH radicals,  
J. Geophys. Res., 86, 5163-5171

- Volz, A. und D. Kley, 1988,  
Evaluation of the Montsouris series of ozone measurements made in the nineteenth century,  
Nature, 332, 240-242
- Volz-Thomas, A. und D. Mihelcic, 1990,  
Ozonproduktion in Reinluftgebieten: Einfluß von Schadstoffkonzentrationen, GÖCH-Symposium '90, Bodennahes Ozon, Schriftenreihe "Umweltschutz", Band 11, Seiten 60-72
- Volz-Thomas, A., F. Flocke, H. J. Garthe, H. Geiss, S. Gilge, T. Heil, D. Kley, D. Klemp, F. Kramp, D. Mihelcic, H. W. Pätz, M. Schultz, Y. Su, 1993,  
Photo-oxidants and precursors at Schauinsland, Black Forest: A contribution to subproject TOR, The Proceedings of EUROTRAC Symposium '92, editiert von P. M. Borell et al., Seiten 98-103, The Hague, NL.
- Warneck, P., 1974,  
On the role of OH and HO<sub>2</sub> radicals in the troposphere,  
Tellus, 26, 39-46
- Weinstock, B., 1969,  
Carbon monoxide: Residence time in the atmosphere,  
Science, 166, 224-225
- Weinstock, B. und H. Niki, 1972,  
Carbon monoxide balance in nature,  
Science, 176, 290-292
- Wayne, R. P., I. Barnes, P. Biggs, J. P. Burrows, C. E. Canosa-Mas, G. LeBras, G. K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli und H. Sidebottom, 1990,  
The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere 1990, Air Pollution Research Report 31, Seiten 97ff.

## 9. Abbildungsverzeichnis

|      |                                                                                                              |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1  | Abbauwege von Formaldehyd und deren Bedeutung als OH-Quelle in belasteten Luftmassen                         | 10 |
| 2.2  | Abbauwege von Methan initiiert durch das Hydroxylradikal                                                     | 16 |
| 2.3  | OH-initiiert, oxidativer Abbau von höheren Alkanen in der Atmosphäre                                         | 18 |
| 2.4  | Abbaureaktionen von Acetaldehyd in der Atmosphäre und Bildung von PAN                                        | 21 |
| 2.5  | Initialreaktionen beim photochemischen Abbau von Aromaten durch Hydroxylradikale                             | 22 |
| 2.6  | Reaktion von Olefinen mit troposphärischen Oxidantien                                                        | 23 |
| 2.7  | Photochemischer Abbau von Acetylen durch Hydroxylradikale                                                    | 25 |
| 2.8  | Einfluß von Kohlenwasserstoffen auf den Stickstoffkreislauf                                                  | 26 |
| 3.1  | Schematische Darstellung des automatisierten GC-Systems                                                      | 30 |
| 3.2  | Flußschema des Airmotec HC1010                                                                               | 33 |
| 3.3  | FID-Chromatogramm der gepackten Säule (Sichromat)                                                            | 37 |
| 3.4  | FID-Chromatogramm der Kapillarsäule (Sichromat)                                                              | 37 |
| 3.5  | FID-Chromatogramm (Airmotec)                                                                                 | 38 |
| 3.6  | Schematische Darstellung des Referenzeinschubes (Airmotec)                                                   | 44 |
| 3.7  | Meßergebnisse verschiedener Gaschromatographen bzgl. synthetischer Standards                                 | 46 |
| 3.8  | Interkalibration der leichten Kohlenwasserstoffe C <sub>2</sub> bis C <sub>4</sub>                           | 47 |
| 3.9  | Konzentrationsverlauf von Kohlenwasserstoff über mehrere Desorptionsschritte                                 | 49 |
| 3.10 | Konzentrationsverlauf von i-Pentan über mehrere Desorptionsschritte                                          | 50 |
| 3.11 | Topographische Karte der Region Freiburg-Schauinsland                                                        | 56 |
| 3.12 | Mittlere Windrichtung und -geschwindigkeit am Schauinsland (1989/90)                                         | 58 |
| 4.1  | Konzentrationsbereiche von C <sub>5</sub> bis C <sub>8</sub> Kohlenwasserstoffen in Kappel (Airmotec)        | 63 |
| 4.2  | Konzentrationsbereiche von C <sub>2</sub> bis C <sub>6</sub> Kohlenwasserstoffen am Schauinsland (Sichromat) | 64 |
| 4.3  | Konzentrationsbereiche von C <sub>5</sub> bis C <sub>8</sub> Kohlenwasserstoffen am Schauinsland (Airmotec)  | 65 |

**4.4 bis 4.16 Konzentrationsverläufe verschiedener Spurengase und meteorologische Parameter (Kappel, 15.09-23.09.1992):**

|      |                                                |    |
|------|------------------------------------------------|----|
| 4.4  | n-Pentan, 2-Methylpentan und i-Pentan          | 66 |
| 4.5  | 1-Hexen und Isopren                            | 67 |
| 4.6  | i-Octan, n-Hexan und 3-Methylpentan            | 67 |
| 4.7  | 3-Methylhexan, 2,4-Dimethylpentan und n-Heptan | 68 |
| 4.8  | Benzol und Toluol                              | 68 |
| 4.9  | n-Octan, Methylcyclohexan und o-Xylol          | 69 |
| 4.10 | Ethylbenzol und m/p-Xylol                      | 69 |
| 4.11 | NO und NO <sub>2</sub>                         | 70 |
| 4.12 | NO <sub>x</sub> und NO <sub>y</sub>            | 70 |
| 4.13 | Ozon und O <sub>x</sub>                        | 71 |
| 4.14 | Photolysefrequenz von NO <sub>2</sub>          | 71 |
| 4.15 | Temperatur und relative Feuchte                | 72 |
| 4.16 | Windrichtung und -geschwindigkeit              | 72 |

**4.17 bis 4.34 Konzentrationsverläufe verschiedener Spurengase und meteorologische Parameter (Schauinsland, 15.09-23.09.1992):**

|      |                                                            |    |
|------|------------------------------------------------------------|----|
| 4.17 | Ethen, Ethin und Ethan (Sichromat)                         | 73 |
| 4.18 | Propen und isomere Butene (Sichromat)                      | 74 |
| 4.19 | Propan, i-Butan und n-Butan (Sichromat)                    | 74 |
| 4.20 | n-Pentan und i-Pentan (Sichromat)                          | 75 |
| 4.21 | 2-Methylpentan, 3-Methylpentan und n-Hexan (Sichromat)     | 75 |
| 4.22 | n-Pentan, 2-Methylpentan und i-Pentan (Airmotec)           | 76 |
| 4.23 | 1-Hexen und Isopren (Airmotec)                             | 76 |
| 4.24 | i-Octan, n-Hexan und 3-Methylpentan (Airmotec)             | 77 |
| 4.25 | 3-Methylpentan, 2,4-Dimethylpentan und n-Heptan (Airmotec) | 77 |
| 4.26 | Benzol und Toluol (Airmotec)                               | 78 |
| 4.27 | n-Octan, Methylcyclohexan und o-Xylol (Airmotec)           | 78 |
| 4.28 | Ethylbenzol und m/p-Xylol (Airmotec)                       | 79 |
| 4.29 | NO und NO <sub>2</sub>                                     | 79 |
| 4.30 | NO <sub>x</sub> und NO <sub>y</sub>                        | 80 |
| 4.31 | Ozon und O <sub>x</sub>                                    | 80 |
| 4.32 | Photolysefrequenz von NO <sub>2</sub>                      | 81 |
| 4.33 | Temperatur und relative Feuchte                            | 81 |

|      |                                                                                                                                                            |     |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.34 | Windrichtung und -geschwindigkeit                                                                                                                          | 82  |
| 4.35 | Windrichtungsabhängigkeit der Konzentrationen von $\text{NO}_x$ und Toluol (Mo., 21.09.1992)                                                               | 84  |
| 4.36 | Windrichtungsabhängigkeit der Konzentrationen von $\text{NO}_x$ und Toluol (So., 20.09.1992)                                                               | 85  |
| 4.37 | Windrichtungsabhängigkeit der Konzentrationen von $\text{NO}_x$ und Toluol (Mi., 23.09.1992)                                                               | 86  |
| 4.38 | Tagesgänge von $\text{NO}_x$ - und Toluolkonzentrationen und Windrichtung (Kappel (a) und Schauinsland (b), Do., 17.09.1992)                               | 88  |
| 4.39 | Tagesgänge von $\text{NO}_x$ - und Toluolkonzentrationen und Windrichtung (Schauinsland, Mo., 21.09.1992)                                                  | 89  |
| 4.40 | Tagesgänge von $\text{NO}_x$ - und Toluolkonzentrationen und Windrichtung (Kappel (a) und Schauinsland (b), Mi., 16.09.1992)                               | 90  |
| 5.1  | Schematische Darstellung des Luftmassentransportes Freiburg-Kappel-Schauinsland                                                                            | 92  |
| 5.2  | Variation der Windgeschwindigkeit (Kappel, Schauinsland, 17.09.1992)                                                                                       | 99  |
| 5.3  | Tagesgang der n-Heptan-Konzentration (Kappel, Schauinsland, 17.09.1992)                                                                                    | 100 |
| 5.4  | Auftragung der Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe ( $\Delta t=155$ min)                                                           | 101 |
| 5.5  | Auftragung der Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe ( $\Delta t=120$ min)                                                           | 103 |
| 5.6  | Auftragung der Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe ( $\Delta t=180$ min)                                                           | 104 |
| 5.7  | Auftragung der Konzentrationsverhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe ( $\Delta t=240$ min)                                                           | 105 |
| 5.8  | Mittlere Fehlerquadratsummen über die Auftragungen der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von der Transportzeit $\Delta t$ | 109 |
| 5.9  | Tagesgang der Hydroxylradikalkonzentrationen für $\Delta t=150$ min und $\Delta t=180$ min                                                                 | 111 |
| 5.10 | Abgeschätzte Verdünnungsraten antransportierter Luftmassen                                                                                                 | 111 |
| 5.11 | Konzentrationsverhältnisse leichter Kohlenwasserstoffe zu Toluol (Kappel, Hamburg, London, Tauern tunnel)                                                  | 119 |
| 5.12 | Veränderung der Kohlenwasserstoffkonzentrationen während des Transportes Kappel-Schauinsland                                                               | 120 |

|                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 5.13 Abschätzung von [OH] über den Langstreckentransport<br>Lyon-Schauinsland                                                     | 127 |
| 5.14 Auftragung der Alkan- und Aromatenkonzentrationsverhältnisse<br>(London Photochemical Plume Experiment)                      | 129 |
| 5.15 Wie 5.14, mit zusätzlicher Markierung reaktiver Alkene                                                                       | 130 |
| 5.16 Tagesgänge von Isopren, 1-Hexen und o-Xylol<br>(Kappel (a) und Schauinsland (b), 17.09.1992)                                 | 131 |
| 5.17 Gemessene und berechnete $\text{NO}_x$ - und $\text{NO}_y$ -Konzentrationen<br>(Kappel (a) und Schauinsland (b), 17.09.1992) | 135 |
| 5.18 Tagesgang der Konzentrationen von $\text{O}_x$ und Ozon<br>(Kappel (a) und Schauinsland (b))                                 | 137 |
| 7.1 Verhältnisse verschiedener Kohlenwasserstoffe zu Toluol (Kappel)                                                              | 144 |
| 7.2 Tagesgänge der Verhältnisse Isopren und n-Hexan zu Toluol (Kappel)                                                            | 147 |
| 7.3 Tagesgänge der Verhältnisse $\text{NO}_x$ und i-Pentan zu Toluol (Kappel)                                                     | 148 |
| 7.4 Kohlenwasserstoff zu Toluolverhältnisse (Tauertunnel)                                                                         | 150 |
| 7.5 Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen<br>in Automobilabgasen                                       | 151 |
| 7.6 Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen<br>(Kappel, Tauertunnel)                                     | 152 |
| 7.7 Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen<br>(Kappel, Hamburg, London, Wien)                           | 153 |
| 7.8 Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen<br>in belasteten Randgebieten (Kappel, Wien, Hamburg, Köln)  | 154 |
| 7.9 Vergleich der Konzentrationsverhältnisse von Kohlenwasserstoffen<br>(Kappel, verschieden US Städte, Sidney)                   | 155 |

## 10. Tabellenverzeichnis

|      |                                                                                                   |     |
|------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2.1  | Globale Emissionsraten von Methan                                                                 | 5   |
| 2.2  | Globale Emissionsraten von NMHC                                                                   | 6   |
| 2.3  | Geschätzte globale Emissionsraten von NMHC                                                        | 6   |
| 2.4  | Emissionen flüchtiger Kohlenwasserstoffe innerhalb der EG                                         | 8   |
| 2.5  | Lebensdauern verschiedener Kohlenwasserstoffe                                                     | 12  |
| 2.6  | Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten von Kohlenwasserstoffen mit OH, NO <sub>3</sub> und Ozon      | 13  |
| 2.7  | Globale Emissionsraten von CO                                                                     | 14  |
| 3.1  | Retentionszeiten                                                                                  | 36  |
| 3.2  | Nachweisgrenzen und Meßfehler                                                                     | 53  |
| 3.3  | Nachweisgrenzen und Meßfehler                                                                     | 53  |
| 3.4  | Nachweisgrenzen und Meßfehler                                                                     | 54  |
| 3.5  | Ausrüstung der Meßstation Schauinsland und mobiles Meßlabor                                       | 61  |
| 4.1  | Stickoxide und O <sub>x</sub> (Kappel)                                                            | 63  |
| 4.2  | Stickoxide und O <sub>x</sub> (Schauinsland)                                                      | 65  |
| 5.1  | Kohlenwasserstoffkonzentrationen (Schauinsland, 17.09.1992)                                       | 97  |
| 5.2  | Ergebnisse der linearen Regression ( $\Delta t=120$ min)                                          | 106 |
| 5.3  | Wie 5.2, jedoch für $\Delta t=150$ min                                                            | 106 |
| 5.4  | Wie 5.2, jedoch für $\Delta t=180$ min                                                            | 107 |
| 5.5  | Wie 5.2, jedoch mit $\Delta t=240$ min                                                            | 107 |
| 5.6  | Berechnete Verdünnungsraten                                                                       | 110 |
| 5.7  | Schadstoffkonzentrationen am Schauinsland                                                         | 118 |
| 5.8  | Alkene in Automobilabgasen                                                                        | 119 |
| 5.9  | Verlustraten von Kohlenwasserstoffen während des Transportes Kappel-Schauinsland                  | 121 |
| 5.10 | Produktionsraten von RO <sub>2</sub> , HO <sub>2</sub> und OH-Radikalen                           | 122 |
| 7.1  | Statistik der Konzentrationsverhältnisse zwischen Kohlenwasserstoffen, NO <sub>x</sub> und Toluol | 145 |
| 7.2  | Emissionsverhältnisse bei verschiedenen Fahrzeugtypen                                             | 149 |





1. The first part of the document is a letter from the author to the editor, dated 1997. The letter discusses the author's interest in the topic of the journal and the author's intention to submit a paper to the journal. The author mentions that the paper is a review of the literature on the topic and that it is intended for the journal's readers. The author also mentions that the paper is a result of a research project funded by the National Science Foundation.

2. The second part of the document is a letter from the editor to the author, dated 1997. The editor discusses the author's letter and the editor's intention to accept the paper for publication. The editor mentions that the paper is a good example of a review of the literature and that it is intended for the journal's readers. The editor also mentions that the paper is a result of a research project funded by the National Science Foundation.

3. The third part of the document is a letter from the author to the editor, dated 1997. The author discusses the editor's letter and the author's intention to accept the paper for publication. The author mentions that the paper is a good example of a review of the literature and that it is intended for the journal's readers. The author also mentions that the paper is a result of a research project funded by the National Science Foundation.

**Jül-3050**  
**März 1995**  
ISSN 0944-2952