

**Optimierung und Anwendung eines schnellen
GC-MS-Systems für mobile Messungen
flüchtiger organischer Substanzen**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ann-Kathrin Wenk

aus Kyritz

Köln, 2016

Berichtersteller: Privatdozent Dr. Andreas Hofzumahaus

Prof. Dr. Andreas Wahner

Tag der mündlichen Prüfung: 29.06.2016

*„Wenn man auf ein Ziel zugeht,
ist es äußerst wichtig,
auf den Weg zu achten.
Denn der Weg lehrt uns am besten,
ans Ziel zu gelangen und er bereichert uns,
während wir ihn zurücklegen.“*

Paulo Coelho

Kurzzusammenfassung

Flüchtige organische Verbindungen (VOC) bestimmen die Radikalchemie der Atmosphäre. Sie können als Quellen oder Senken für Radikale dienen. Mit Massenspektrometrie gekoppelte Gaschromatographie (GC-MS) ist eine in der Umweltanalytik weit verbreitete Technik, da sie sowohl zur Trennung als auch zur Analyse jeder verdampfenden Verbindung mit sehr hoher Präzision und guter Empfindlichkeit eingesetzt werden kann.

Die Verwendung spezieller chromatographischer Phasen und langer Kapillarsäulen ermöglicht die Quantifizierung einer Vielzahl von Verbindungen mit wenigen Störungen durch andere Probenbestandteile.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues und schnelles GC-MS-System zur Analyse 38 flüchtiger organischer Substanzen inklusive oxigener VOC im Bereich von C₃ bis C₉ optimiert. Das Gerät beinhaltet zwei Adsorptionseinheiten zur Anreicherung der Probe und zwei gaschromatographische Säulen zur Trennung der Substanzgemische. Die Gesamtanalysenzeit beträgt sechs Minuten mit einer Zeitauflösung von drei Minuten.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen die Geräteoptimierung, die Gerätecharakterisierung und Anwendungsmessungen auf einer mobilen Messplattform.

Mit dem Einbau einer Fokussierfalle (FT) wurde das Injektionsvolumen auf die Säule von 190 mm³ auf 9 mm³ und damit auch die Peakbreite reduziert. Mit Carboxen Y als FT-Material und polaren DB-Wax Säulen zur Trennung oxigener VOC sind mit dem neuen GC-MS 38 VOC, darunter Alkane, Alkohole, Acetate, Aldehyde und Ketone sowie einige aromatische Verbindungen und Terpene im Bereich von C₃ bis C₉ nachweisbar. Die Nachweisgrenzen der meisten Substanzen liegen unter 50 ppt.

Die Präzision ist für 30 Substanzen besser als 10 % und für 23 Substanzen besser als 5 %. Die Messunsicherheit liegt je Substanz zwischen 5 % und 30 %.

Zur Testung unter realen Bedingungen wurde das Fast-GC-MS in ein Messfahrzeug integriert. Im Juni 2010 wurden Messfahrten in einer Stadt und beim Übergang von einem städtischen zu einem ländlichen Gebiet (semi-ländlich) durchgeführt. Neben Messungen mit dem neuen Fast-GC-MS-System wurden Ozon, NO, NO_x bestimmt und Behälterproben zur Offline-Analyse von VOC und CO gezogen.

Der Vergleich der GC-MS-Daten mit den Behälterdaten wurde am Beispiel von Isopren, Benzol, Toluol und α -Pinen durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse beider Systeme stimmen je nach Substanz im Rahmen der Messgenauigkeit überwiegend überein.

Das Gesamtmischungsverhältnis der flüchtigen organischen Substanzen ist bei einer Messung im Stadtgebiet (46 ppb) deutlich höher als bei den semi-ländlichen Messungen (29 ppb).

Die Alkane, Alkohole, Aromaten und Aldehyde sind die häufigsten Substanzgruppen im Stadtverkehr. Der Anteil der Alkane, Alkohole und Aromaten nimmt mit abnehmendem Verkehrsgrad ab, dies wurde am Beispiel des Kreisverkehrs in Düren mit Benzol gezeigt. Im Wald dominieren die oxigenierten Substanzen Alkohole und Ketone. Ethanol hat bei allen Messszenarien den höchsten Anteil und ist im städtischen Gebiet um den Faktor 2 höher als im Wald.

Die regionale Hintergrundkonzentrationen für Benzol und Toluol sind in der Stadt (0,2 und 0,6 ppb) höher als bei den semi-ländlichen Messungen (0,1 und 0,15 ppb). Die Messungen im Wald können direkt zur Bestimmung der regionalen Hintergrundkonzentration herangezogen werden. Der Gesamthintergrund für Benzol und Toluol nimmt mit zunehmenden Verkehrsgrad zu.

Die OH-Reaktivität der VOC beträgt bei den semi-ländlichen Messungen $5,7 \text{ s}^{-1}$ und in der Stadt $11,7 \text{ s}^{-1}$. Mit zunehmendem Verkehr nimmt der Anteil an Alkanen, Aromaten und Aldehyden deutlich zu. Somit erhöht sich auch der Beitrag dieser Substanzen zur OH-Reaktivität deutlich. Die OH-Reaktivität der Aromaten ist in der Stadt ($1,9 \text{ s}^{-1}$) ca. 3-mal höher als bei den semi-ländlichen Messungen ($0,57 \text{ s}^{-1}$). Im Wald dominieren Aldehyde ($1,59 \text{ s}^{-1}$) und Terpene ($1,17 \text{ s}^{-1}$) den Beitrag zur OH-Reaktivität.

Abstract

Volatile Organic Compounds (VOC) determine the radical chemistry of the atmosphere. They can serve both as sources, or sinks for radicals. Mass spectrometry linked to gas chromatography (GC-MS) is a widespread technique in environmental analysis since it can be used to separate and analyze any compound which can be evaporated and pass the analytical column with very high precision and a good sensitivity. The use of special chromatographic phases and long capillary columns enables the quantification of a wide range of compounds with little interference from other sample constituents.

Within this project a new fast in situ GC-MS system for the analysis of 38 different C₃-C₉ Volatile Organic Compounds including oxygenated VOC has been optimized.

The system contains two preconcentration units where the sample is extracted from the air and two gaschromatographic columns where the analytes are separated. The measurement cycle is six minutes with a time resolution of three minutes.

The focus of this work was system optimization and characterization as well as application measurements on a mobile measurement platform.

The injection volume to the column has been reduced from 190 mm³ to 9 mm³ by insertion of a focus trap (FT). This also leads to a reduction of the peak width. Carbopack Y as FT material coupled with a polar DB-Wax column for separation of oxygenated VOC enables the analysis of 38 VOC including alkanes, alcohols, acetates, aldehydes and ketones as well as some aromatic compounds and terpenes with 3 to 9 carbon atoms. The detection limit for most of the VOC is below 50 ppt.

The precision is better than 10% for 30 components and better than 5% for 23 components. Depending on each component the uncertainty is between 5 % and 30 %.

For tests under real conditions the Fast-GC-MS has been integrated in a measuring vehicle. Measurements in a city and in a semi-rural area were performed in June 2010.

Beside VOC measurements with the new Fast-GC-MS ozone, NO, NO_x have been determined and canister samples for offline analysis of VOC and CO have been taken.

The comparison of the GC-MS data with the canister samples has been performed for isoprene, benzene, toluene, and α -pinene. The mixing ratios of both systems are comparable depending on the specific compounds within the measurement uncertainty.

The VOC mixing ratio is higher in the city (46 ppb) than in the semi-rural area (29 ppb).

The alkanes, alcohols, aromatics and aldehydes are the most abundant compounds in city traffic. The proportion of alkanes, alcohols and aromatics decreases with decreasing traffic levels. This was shown for benzene at the roundabout in Düren. The oxygenated substances alcohols and ketones dominate in the forest. Ethanol has the highest proportion in all locations and is higher in urban area than in the forest by a factor of two.

The regional background concentrations of benzene and toluene are higher in the city (0.2 and 0.6 ppb) than that of the semi-rural measurements (0.1 and 0.15 ppb). The measurements in the forest can be used directly to determine the regional background level. The overall background for benzene and toluene increases with increasing traffic levels.

The OH reactivity of the VOC is 5.7 s^{-1} for the semi-rural measurements and 11.7 s^{-1} in the city. With increasing traffic, the proportion of alkanes, aromatics and aldehydes increases significantly. Thus, the contribution of these substances to the OH reactivity increases significantly. The OH reactivity of aromatics is about 3 times higher in the city (1.9 s^{-1}) than in semi-rural measurements (0.57 s^{-1}). The contribution to the OH reactivity is dominated by aldehydes (1.59 s^{-1}) and terpenes (1.17 s^{-1}) in the forest.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	I
Abstract	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
1 Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1 Flüchtige organische Substanzen in der Troposphäre	3
1.1.1 Bedeutung	3
1.1.2 Quellen.....	3
1.1.3 Abbau und Senken.....	4
1.2 VOC-Analytik	6
1.2.1 Probenahme und -anreicherung	6
1.2.2 Chromatographische Trenn- und Detektionsmethoden.....	7
1.2.3 Schnelle GC- und GC-MS-Systeme für mobile VOC-Analytik	8
1.3 Motivation und Aufgabenstellung.....	9
2 Aufbau des GC-MS-Systems	11
2.1 Funktioneller Aufbau.....	12
2.2 Probenanreicherung.....	13
2.2.1 Wasserfalle	13
2.2.2 Adsorptionsfalle.....	14
2.2.3 Fokussierfalle.....	15
2.2.4 Split.....	15
2.2.5 Kühlung in der Probenanreicherung.....	16
2.3 Gaschromatographie.....	17
2.3.1 Kühlung der GC-Säulen	18
2.4 Massenspektrometrie.....	18
2.4.1 Auswahl der Ionen für den SIM-Modus.....	19
2.5 Gasversorgung.....	19
2.6 Steuerung und Stromversorgung	20
2.6.1 EMV-Test	20
3 Geräteoptimierung	21
3.1 Auswahl der Trennsäulen	21
3.2 Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen.....	22
3.3 Zwischenfokussierung der Probe	24
3.3.1 Variation des Adsorptionsmaterials für die Zwischenfokussierung.....	25
3.3.2 Linearität.....	27

3.3.3	Nachweisgrenze	30
3.3.4	Zusammenfassung Zwischenfokussierung	32
3.4	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 3	32
4	Gerätecharakterisierung	35
4.1	Präzision	35
4.2	Genauigkeit des Messsystems	36
4.3	Memoryeffekt	39
4.3.1	Memoryeffekt der Fokussierfalle	39
4.3.2	Memoryeffekt der Adsorptionsfallen	40
4.4	Einfluss von Ozon auf die Fast-GC-MS-Messungen	41
4.5	Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen	44
4.6	Vergleich der Fast-GC-MS-Daten mit Behälterdaten	45
4.7	Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 4	51
5	Messfahrten mit dem schnellen GC-MS im mobilen Luftlabor	53
5.1	Ausstattung des mobilen Luftlabors	54
5.1.1	Messung von Kohlenwasserstoffen: Online-Messungen mittels Fast-GC-MS	54
5.1.2	Messung von Stickoxiden mittels Chemilumineszenzverfahren	54
5.1.3	Messung von Ozon mittels Chemilumineszenzverfahren	55
5.1.4	Behälterproben	56
5.1.5	Meteorologische Größen	56
5.1.6	Zusammenfassung Messgeräte	57
5.2	Überblick Messfahrten	58
5.3	Messungen in einem Stadtgebiet am Beispiel Düren	60
5.3.1	VOC-Messungen	61
5.3.2	Stickoxide und Ozon	65
5.3.3	VOC und CO aus Behälterdaten	66
5.3.4	Meteorologische Größen	67
5.4	Semi-ländliche Messungen im Raum Stolberg und Eifel	68
5.4.1	VOC-Messungen	69
5.4.2	Stickoxide und Ozon	72
5.4.3	VOC und CO aus Behälterdaten	74
5.4.4	Meteorologische Größen	74
6	Diskussion	77
6.1	Messungen in einem Stadtgebiet am Beispiel Düren	77
6.1.1	Bestimmung der Spurenstoffzusammensetzung und -verteilung	77
6.1.1.1	Bestimmung von Emissionsspitzen	79
6.1.1.2	Bestimmung der lokalen Spurenstoffverteilung	79
6.1.2	Vergleich mit Literaturdaten	85
6.1.3	Räumlich hoch aufgelöste VOC-Verteilung am Beispiel Düren	91
6.1.3.1	Bestimmung von Verkehrsschwerpunkten anhand der räumlichen Darstellung der Verteilung anthropogener VOCs	91
6.1.3.2	Bestimmung der Verteilung anthropogener VOC in Abhängigkeit von der Entfernung zu Verkehrsschwerpunkten	93

6.1.4	Bestimmung des lokalen Hintergrunds von Luftschadstoffen	96
6.1.4.1	Bestimmung der Ozon- und Stickoxid-Hintergrundkonzentration	97
6.1.4.2	Bestimmung der VOC-Hintergrundkonzentration am Beispiel von Toluol und Benzol	98
6.2	Semi-ländliche Messungen im Raum Stolberg und Eifel.....	101
6.2.1	Bestimmung der Spurenstoff-Zusammensetzung und -Verteilung	101
6.2.1.1	Bestimmung der regionalen Spurenstoffverteilung.....	102
6.2.2	Vergleich mit Literaturdaten	105
6.2.3	Spurenstoffabbau beim Übergang von einer belasteten zu einer weniger belasteten Region am Beispiel Stolberg	110
6.2.3.1	Bestimmung der lokalen VOC-Verteilung	111
6.2.3.2	Bestimmung der lokalen NO-Verteilung.....	113
6.2.3.3	Vergleich von Stickoxiden mit anthropogenen VOCs	113
6.2.3.4	VOC-Verteilung beim Übergang von einer anthropogen zu einer biogen dominierten Region	115
6.2.4	Bestimmung des lokalen Hintergrunds von Luftschadstoffen	118
6.3	Reaktivität mit OH	122
6.3.1	Bestimmung der Reaktivität der Spurenstoffe mit OH	123
6.3.2	Bestimmung der Reaktivität flüchtiger organischer Substanzen mit OH.....	124
6.4	VOC-Abbau.....	130
6.4.1	Abbau anthropogener VOC (Benzol/ Toluol/ Ethylbenzol).....	130
6.4.1.1	Bestimmung des Verhältnisses von Toluol zu Benzol	131
6.4.1.2	Bestimmung des Verhältnisses von Ethylbenzol zu Toluol	133
6.4.1.3	Vergleich mit Literaturdaten	135
6.4.2	Isopren-Abbauprodukte Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR) 137	137
7	Zusammenfassung und Ausblick.....	141
A	Anhang	147
	Abbildungsverzeichnis	173
	Tabellenverzeichnis.....	177
	Abkürzungen	179
	Literatur	181

1 Einleitung und Aufgabenstellung

In die Atmosphäre emittierte flüchtige organische Verbindungen (VOC) sind von speziellem Interesse wegen ihrer gesundheitsschädigenden Wirkung, ihrer Beteiligung an der Ozonproduktion und der Bildung anderer gesundheitsschädlicher und toxischer sekundärer Schadstoffe (Finlayson-Pitts & Pitts, 1997).

Luftqualitätsstudien haben daher zwei wichtige Ziele: *wissenschaftlich* um photochemische Mechanismen besser zu verstehen und *politisch* um Emissionskontrollstrategien zu entwickeln und deren Auswirkung zu untersuchen (Borbon et al., 2003).

Mit Massenspektrometrie gekoppelte Gaschromatographie (GC-MS) ist eine in der VOC-Analytik weit verbreitete Technik, da sie sowohl zur Trennung als auch zur Analyse jeder verdampfenden Verbindung mit sehr hoher Präzision und guter Empfindlichkeit eingesetzt werden kann (Helmig, 1999). Die Verwendung spezieller chromatographischer Phasen und langer Kapillarsäulen ermöglicht die Quantifizierung einer Vielzahl von Verbindungen mit wenigen Störungen durch andere Probenbestandteile.

Ein Online-GC-MS besteht im Prinzip aus drei Teilen: 1.) einer Anreicherungseinheit, in der Probe aus der Luft extrahiert, auf ein kleines Volumen konzentriert und verdampft wird, 2.) einem chromatographischen System, in dem die Analyten auf der analytischen Säule getrennt werden und 3.) einem Massenspektrometer, in dem die Verbindungen ionisiert, getrennt und detektiert werden (Apel et al., 2003b, Colorado et al., 1998, Helmig, 1999, Moore et al., 2003). VOC müssen aus der Luft angereichert werden aufgrund ihrer geringen Konzentration und um eine ausreichende Empfindlichkeit für die Analyse zu erreichen.

Flüchtige organische Substanzen gehören zu den Spurengasen. Ihr Anteil in der Luft ist kleiner als 1 %. Daneben zählen Kohlendioxid, Methan, Edelgase (Neon, Helium, Krypton, Xenon), Wasserstoff, Distickstoffmonoxid, Kohlenmonoxid, Stickoxide (NO_x) und Ozon zu den Spurengasen der Troposphäre (Seinfeld & Pandis, 2006).

In Abbildung 1-1 ist die unterste Schicht der Atmosphäre, die Troposphäre mit der planetaren Grenzschicht schematisch dargestellt. Die planetare Grenzschicht (PBL; engl planetary boundary layer) ist der untere Bereich (bis 1-2 km Höhe) der Atmosphäre. Die meisten primären Treibhausgase (CH₄, CO₂, H₂O, N₂O) und Spurengase (VOC und Stickoxide) werden in die PBL emittiert. Daher ist sie der aktivste und komplexeste Bereich der Atmosphäre.

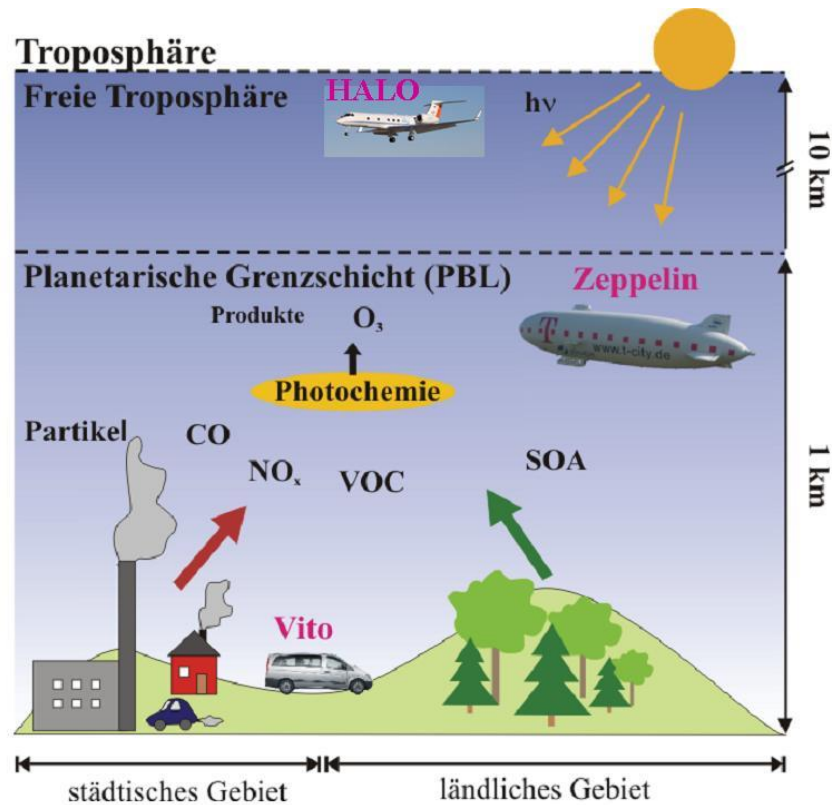


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Troposphäre mit der planetaren Grenzschicht und der darüber liegenden freien Troposphäre (nach (Urban, 2010)). Zwei typische Emissionsquellen für Spurenstoffe sind städtische (links) und ländliche (rechts) Gebiete. In Gegenwart von NO_x werden VOC und CO photochemisch oxidiert (Strahlung: $h\nu$), wobei troposphärisches Ozon (O_3) und weitere Produkte gebildet werden. Eine weitere wichtige Rolle spielen primär und sekundär (SOA) gebildete organische Partikel.

Städtische und ländliche Gebiete sind typische Emissionsquellen für anthropogene und biogene Spurenstoffe. Die Gruppe der VOC beinhaltet mehrere Tausend verschiedene Substanzen. Obwohl sie nur in sehr geringen Mengen im ppt- bis ppb-Bereich in der Atmosphäre vorkommen, werden sie in Gegenwart von Stickstoffoxiden (NO_x) photochemisch (Strahlung $h\nu$) oxidiert und sind somit maßgeblich an der Bildung bodennahen Ozons (O_3) und sekundärer organischer Aerosole (SOA) beteiligt (Atkinson, 2000).

Durch chemische Prozesse und Transport innerhalb der PBL werden die Luftqualität und das regionale Klima und durch Austausch mit der freien Troposphäre das globale Klima beeinflusst.

Die freie Troposphäre schließt sich an die planetare Grenzschicht an und reicht bis ca. 10-15 km Höhe. VOC in der freien Troposphäre stammen einerseits aus dem Transport aus der PBL und aus direkten Emissionen durch Flugverkehr.

Mit verschiedenen mobilen Messplattformen, wie Messfahrzeugen, dem Zeppelin oder dem Forschungsflugzeug HALO können die komplexen atmosphärisch-chemischen Prozesse untersucht werden. In Deutschland sind Zeppelin und HALO einzigartige Flugplattformen, die erst seit wenigen Jahren verfügbar sind. Mit dem Zeppelin NT (Neue Technologie) können Messungen atmosphärischer Spurenstoffe in der planetaren Grenzschicht und der direkt darüber angrenzenden freien Troposphäre (Bereich bis 1-2 km Höhe) durchgeführt

werden. Das Forschungsflugzeug HALO (High Altitude and Long range research aircraft) bietet erstmals die Möglichkeit, Messungen bis in die untere Stratosphäre (maximale Flughöhe 15,5 km) und über große Reichweiten (bis zu 12500 km) im Zusammenhang mit einer hohen Nutzlast (3000 kg) durchzuführen. Forschungsflugzeuge mit Flughöhen und Reichweiten wie HALO werden beispielsweise in den USA schon länger eingesetzt.

1.1 Flüchtige organische Substanzen in der Troposphäre

Als flüchtig werden organische Substanzen (engl.: volatile organic compounds; VOC) definiert, wenn sie die folgenden Bedingungen erfüllen:

1. Aufbau aus bis zu maximal 15 Kohlenstoffatomen
2. Siedepunkt kleiner als 260 °C bei Atmosphärendruck
3. Dampfdruck größer als 10 Pa bei 25 °C

Kohlenstoffmonoxid, Kohlenstoffdioxid und Methan werden nicht zu den VOC gezählt. Methan wird aufgrund seiner hohen Lebensdauer (mehrere Jahre) in der Atmosphäre nicht zu den VOC gezählt (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000). In der Literatur wird daher auch oft statt der Abkürzung VOC der Begriff NMHC (engl.: Non methane hydro carbons) als Ausdruck flüchtiger organischer Verbindung verwendet (Apel et al., 1994, Bechara et al., 2008, Baker et al., 2008).

Im Rahmen des Umweltschutzes und des Schutzes der menschlichen Gesundheit werden in der europäischen Gesetzgebung flüchtige organische Verbindungen als „organische Verbindungen anthropogenen oder biogenen Ursprungs mit Ausnahme von Methan“ definiert, „die durch Reaktion mit Stickstoffoxiden in Gegenwart von Sonnenlicht photochemische Oxidantien erzeugen können“ (vgl. Richtlinie 2008/50/EG Artikel 2 Nr. 27).

1.1.1 Bedeutung

Flüchtige organische Substanzen kommen in Mischungsverhältnissen von wenigen pptv (engl.: parts per trillion by volume) bis mehreren ppbv (engl.: parts per billion by volume) in der Atmosphäre vor (Apel et al., 1994). Sie sind in Gegenwart von Stickstoffoxiden und Sonnenlicht für die Bildung bodennahen Ozons verantwortlich (Atkinson, 2000). Dieses ist schädlich für Pflanzen und für die Atemwege von Mensch und Tier (Miller, 1995). Im Gegensatz dazu verursachen halogenierte Verbindungen aufgrund ihrer Langlebigkeit den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre, wodurch schädliche UV-Strahlung bis auf die Erdoberfläche gelangt (Atkinson, 2000). Daneben gibt es auch Substanzen die direkt toxisch sind. Hierzu zählt Benzol, das irreversible Schäden an der DNA hervorruft und somit für die Entstehung von Tumoren verantwortlich ist (Caprino & Togna, 1998).

1.1.2 Quellen

Flüchtige organische Substanzen werden aus anthropogenen und biogenen Quellen emittiert. Eine klare Abgrenzung ist jedoch nicht immer möglich (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

Die globalen Emissionen werden für anthropogene VOC auf 110 Tg/Jahr (Piccot et al., 1992) und für biogene VOC auf bis zu 1089 Tg/Jahr (Guenther et al., 2012) geschätzt.

Anthropogene, also vom Menschen verursachte VOC-Emissionen setzen sich zum Großteil aus Aromaten, Alkanen und Alkenen zusammen. Biogene VOCs werden durch Isopren (44% der globalen Emissionen) und Monoterpene (11% der globalen Emissionen) dominiert (Guenther et al., 1995).

Anthropogenen Ursprungs sind VOC, die bei der Verbrennung und Verdunstung fossiler Brennstoffe wie Erdöl, Erdgas und Kohle entstehen. Zudem werden sie durch Verdunstung von Lösemitteln bei deren Herstellung und Transport freigesetzt. Weitere Quellen sind Industrie, Verkehr und Brände (Atkinson, 2000).

Biogene Quellen sind vor allem Bäume und andere Pflanzen, die Isopren und Monoterpene emittieren. Aber auch natürlich entstandene Wald- oder Savannenbrände gehören zu den biogenen Quellen flüchtiger organischer Verbindungen (Atkinson, 2000, Guenther et al., 2012).

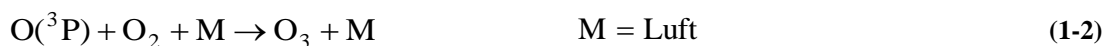
1.1.3 Abbau und Senken

In der Troposphäre werden flüchtige organische Substanzen durch physikalische Prozesse, wie trockene und feuchte Deposition, und durch Photolyseprozesse bei Wellenlängen > 290 nm abgebaut. Die wichtigste Rolle spielen dabei die chemische Oxidation mit dem Hydroxylradikal (OH) am Tag, die Reaktion mit NO_3 in der Nacht, die Oxidation mit Ozon (O_3) und in marinen Gegenden die Oxidation mit Chloratomen (Cl) (Atkinson, 2000).

Das Hydroxylradikal wird in der Troposphäre durch Photolyse von Ozon gebildet. Bodennahes Ozon wird photochemisch in zwei Schritten durch die Photolyse von Stickstoffdioxid (NO_2) bei Wellenlängen unter 420 nm gebildet:



Das dabei entstehende Triplett-Sauerstoff-Atom $\text{O}({}^3\text{P})$ reagiert mit Sauerstoff (O_2) und einem Stoßpartner M (M = Luft) zu Ozon:



Da Ozon sehr reaktiv ist, reagiert es mit Stickstoffmonoxid zurück zu Stickstoffdioxid und einem Sauerstoffmolekül:



Diese drei Gleichungen spiegeln das photostationäre Gleichgewicht zwischen Ozon, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid wider. Dabei entsteht in der Summe kein neues Ozon.

In Anwesenheit von flüchtigen organischen Substanzen wird das Gleichgewicht zur Ozonproduktion verschoben. In der Troposphäre wird bei Wellenlängen > 290 nm Ozon zum angeregten Singulett-Sauerstoff-Atom $O(^1D)$ photolysiert:



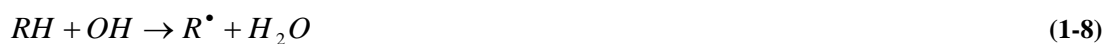
Das angeregte Sauerstoff-Atom kann entweder mit einem Stoßpartner M (N_2 oder O_2) zum Sauerstoff-Atom im Grundzustand $O(^3P)$ oder in Anwesenheit von Wasser zu 2 Molekülen OH reagieren.



Das $O(^3P)$ reagiert mit Sauerstoff und einem Stoßpartner M zurück zu Ozon:



Die Reaktion 1-6 ist die Hauptquelle für Hydroxylradikale in der globalen Troposphäre. Flüchtige organische Substanzen reagieren mit OH entweder durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms (Bildung des Alkylradikals und Entstehung von Wasser, Reaktion 1-8) oder durch Anlagerung des Hydroxylradikals an das Molekül. Dabei entsteht als Zwischenprodukt das Radikal ROO^\bullet (Reaktion 1-9), das mit NO reagiert und NO_2 bildet (Reaktion 1-10):



Diese Reaktion gefolgt von Reaktion 1-1 und 1-2 führt zu einer Nettoproduktion von Ozon. Das entstandene RO-Radikal reagiert mit Sauerstoff zu einer Carbonylverbindung, wobei HO_2 entsteht. HO_2 reagiert ebenfalls mit NO zu NO_2 und einem Hydroxylradikal, welches von neuem mit einer flüchtigen organischen Substanz weiterreagieren kann:



Daraus ergibt sich, dass pro Abbauschritt eines VOC-Moleküls zwei Moleküle Ozon entstehen. In Abbildung 1-2 ist der Reaktionsmechanismus schematisch dargestellt.

Bei diesem Abbauweg der flüchtigen organischen Substanzen wirken die Stickoxide ($NO_x = NO + NO_2$) als Katalysatoren (Atkinson, 2000).

Die Kenntnis über die OH-Reaktivität der VOC ist ein wichtiger Bestandteil in der Atmosphärenchemie. Deswegen ist es wichtig die Zusammensetzung und Konzentration der flüchtigen organischen Substanzen zu kennen.

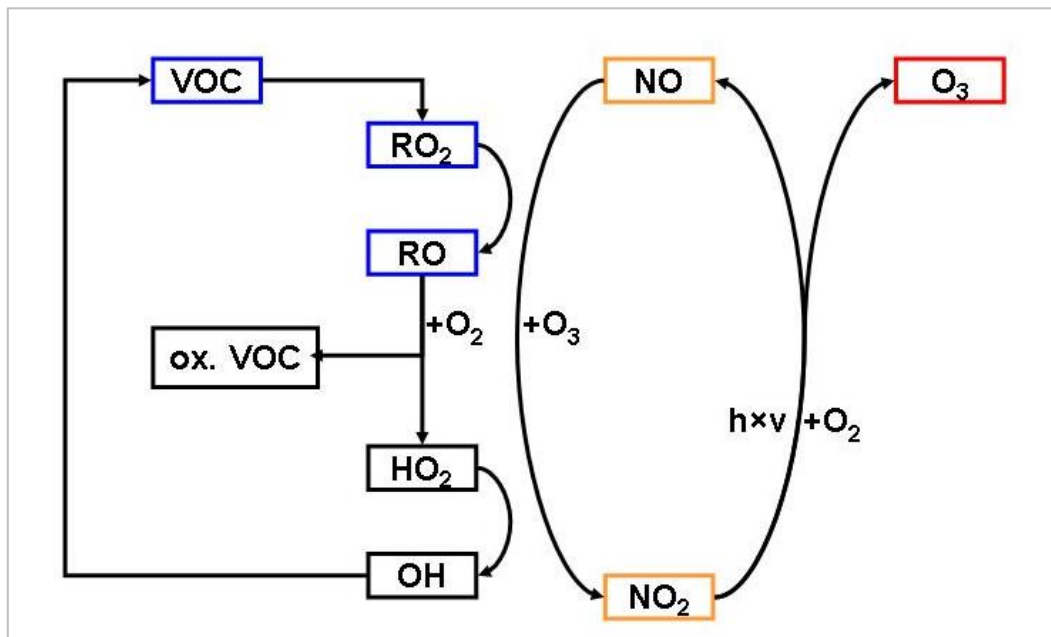


Abbildung 1-2: Reaktionsschema der flüchtigen organischen Substanzen, des Ozons und der Stickoxide (NO_x) NO und NO₂ in der Troposphäre (nach Atkinson, 2000).

Dazu ist eine Analytik nötig, die ein breites Spektrum an VOC abdeckt und bei mobilen Messungen möglichst schnell ist, um eine gute räumliche Auflösung zu erreichen.

1.2 VOC-Analytik

Die gaschromatographische Analyse flüchtiger Verbindungen ist eine weit verbreitete Technik (Helmig, 1999) und umfasst die Extraktion der Verbindungen aus der Luft, die Injektion der Verbindungen auf die Trennsäule, den eigentlichen chromatographischen Prozess und die Detektion der Verbindungen (Apel et al., 1994). Die Auswahl der Trennsäulen und der Detektoren erfolgt abhängig von den zu untersuchenden Substanzen.

In atmosphärischer Luft ist die VOC-Konzentration sehr niedrig (ppt-ppb). Deswegen muss die Luftprobe vor der Analyse angereichert werden.

1.2.1 Probenahme und -anreicherung

Die Probenahme kann je nach Messsystem offline oder online erfolgen.

Zur Offline-Analyse wird Luft in Edelstahlbehältern gesammelt oder auf Adsorbentien angereichert und anschließend im Labor analysiert (Bechara et al., 2008, Cárdenas et al., 1998, Ciccioli et al., 1996, Helmig, 1999). Durch längere Lagerung und Transport können bei Behälterproben bereits vor der Analyse im Labor Abbauprodukte entstehen, so dass die Online-Analyse bevorzugt verwendet wird (Helmig, 1999).

Zur Online-Analyse eignen sich die Cryofokussierung und die Anreicherung auf kohlenstoffhaltige Adsorbentien.

Bei der Cryofokussierung wird die zu analysierende Luft durch ein leeres oder mit Glasperlen befülltes Rohr geleitet, das mit Flüssigstickstoff oder –argon gekühlt wird (Bechara et al., 2008, Cárdenas et al., 1998). Ein Nachteil der Cryofokussierung für den Einsatz auf Flugzeugen ist der begrenzte Vorrat, die Handhabung sowie Sicherheitsaspekte des flüssigen Stickstoffs. Der Verbrauch muss niedrig gehalten werden um Reserven länger nutzen zu können.

Auf Aktivkohle basierende Adsorbentien werden in kohlenstoffhaltige Molekularsiebe und graphitisierten Kohlenstoff unterteilt. Ein Vorteil der auf Kohlenstoff basierenden Adsorbentien ist eine hohe thermische Beständigkeit, die sich in einem niedrigen Untergrundrauschen widerspiegelt, da das Ausheizen bei hohen Temperaturen möglich ist (Brown & Shirey, 2001).

1.2.2 Chromatographische Trenn- und Detektionsmethoden

Zur Analyse anthropogener und biogener VOC, Ozon zerstörender FCKWs und anderer halogener Substanzen kommen am häufigsten gaschromatographische Methoden zum Einsatz (Helmig, 1999).

Das Grundprinzip der chromatographischen Trennung basiert auf der Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase (Gas). Die Trennung der Analyten erfolgt aufgrund ihrer chemischen und/oder physikalischen Wechselwirkungen mit der stationären Phase. (Hübschmann, 1996).

Es wird zwischen gepackten Säulen und Kapillarsäulen unterschieden. Kapillarsäulen haben den Vorteil, dass ihre Trennleistung deutlich höher ist als die gepackter Säulen. Gepackte Säulen sind sehr robust. Die Auswahl der analytischen Trennsäule ist somit abhängig von den Anforderungen an das Messsystem (Helmig, 1999).

Der Nachweis der über Gaschromatographie getrennten Substanzen erfolgt mittels Detektoren. Für die Detektion von VOC werden meistens Flammenionisationsdetektor (FID) oder Massenspektrometer (MS) eingesetzt. Für halogenierte Kohlenwasserstoffe werden bevorzugt Elektroneneinfangdetektoren (ECD) verwendet (Helmig, 1999).

Der FID ist ein destruktiver Detektor, der bei der Verbrennung der Analyten in einer Flamme aus Wasserstoff und Sauerstoff Ionen erzeugt. Die Leitfähigkeit zweier Elektroden, zwischen denen sich die Flamme befindet, wird gemessen. Die erzeugten Ionen ändern die Grundleitfähigkeit, die durch Verunreinigungen in der reinen Flamme und im Trägergas entsteht. Diese Änderung wird als Peak aufgezeichnet.

Das Massenspektrometer ist ebenfalls ein destruktiver Detektor. Hierbei werden die Analyten durch Elektronenstoß oder chemisch ionisiert.

Bei der häufiger verwendeten Elektronenstoß-Ionisierung (engl.: electron impact: EI) wird ein Elektronenstrahl durch die im Hochvakuum verdampfte Probe geschickt. Bei der Kollision der Elektronen mit den Probenmolekülen werden aus den neutralen Molekülen Elektronen herausgeschlagen. Dies führt zu einer Ionisierung der Moleküle. Die ionisierten Moleküle

zerfallen je nach Stabilität weiter und bilden Fragment-Ionen. Wird eine bestimmte Ionisierungsenergie, typischer Weise 70 eV, verwendet, so ist die Art und Häufigkeit der Fragment-Ionen sehr gut reproduzierbar (Hübschmann, 1996).

1.2.3 Schnelle GC- und GC-MS-Systeme für mobile VOC-Analytik

Mit dem Einsatz mobiler Messplattformen, wie dem Forschungsflugzeug HALO, dem Zeppelin oder Messfahrzeugen, gewinnt eine schnelle Zeitauflösung durch einen hohen Probendurchsatz bei der atmosphärischen VOC-Analytik immer mehr an Bedeutung. Beispielsweise legt ein Messfahrzeug bei einer Geschwindigkeit von 30 km/h in einer Minute etwa 500 m und das Forschungsflugzeug HALO bei Maximalgeschwindigkeit von etwa 1000 km/h (0,885 Mach) etwa 17 km zurück. Je höher die Zeitauflösung des Messsystems ist, desto größer ist auch die räumliche Auflösung der Daten. Mit einer höheren räumlichen Datendichte können somit auch Modellierungen der atmosphärischen Radikalchemie besser durchgeführt werden.

Daher wurden in den letzten Jahren neue Analysentechniken für die VOC-Analytik entwickelt. Die Protonentransfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS) ist eine Analysenmethode für flüchtige organische Verbindungen sowohl in der Gas- als auch in der Partikelphase ohne aufwendige Probensammlung und chromatographische Trennmethode mit einer sehr guten Zeitauflösung unter einer Minute (Warneke et al., 2001). Das Protonentransfer-Reaktions-Flugzeit-Massenspektrometer (PTR-TOF-MS) ermöglicht zudem die Trennung von Substanzen gleicher nominaler Masse mit unterschiedlicher Atomzusammensetzung. Nachteil dieser Systeme ist, dass Isomere wie Ethylbenzol und o-Xylol nicht voneinander unterschieden werden können (Jordan et al., 2009).

Als Alternative werden schnelle GC- und GC-MS-Systeme für die mobile VOC-Analytik eingesetzt (Bicchi et al., 2005, Cramers et al., 1999, Korytar et al., 2002).

Die Unterscheidung zwischen schneller, sehr schneller und ultraschneller GC kann nach einem Geschwindigkeitsfaktor (Dagan & Amirav, 1994), oder nach Peakhalbwertsbreiten und der Gesamtanalysenzeit erfolgen (van Deursen et al., 2000). Messsysteme mit einer Zeitauflösung im Minutenbereich und mit Peakhalbwertsbreiten von 1-3 s werden demnach als schnelle GC definiert.

Eine Verkürzung der Analysenzeit bei gaschromatographischen Methoden kann unter anderem durch Verkürzung der Säule, kleinere Durchmesser bei Kapillarsäulen ($\leq 0,1$ mm ID), kleinere Partikeldurchmesser bei gepackten Säulen, Fluss- oder Druckerhöhung oder schnellere Aufheizraten erreicht werden (Korytar et al., 2002).

Mit der Kopplung des GC-Systems an ein MS kann eine geringe gaschromatographische Auflösung kompensiert werden. Koeluirerende Substanzen können dabei durch ihre unterschiedlichen Massen oder Fragmentierungsmuster voneinander getrennt werden.

Massenspektrometer können im SCAN- und im SIM-Modus betrieben werden. Im SCAN-Modus werden alle Massen in einem vorgegebenen Bereich gescannt. Je mehr Massen in diesem Bereich zu scannen sind, desto seltener erfolgt ein Komplettskan pro Sekunde. Um die Scanrate zu erhöhen, kann im SIM-Modus (Selected Ion Monitoring) eine geringere Anzahl an Ionen ausgewählt werden, wodurch sich die Empfindlichkeit erhöht, da die Verweilzeit auf den einzelnen Massen höher ist als im SCAN-Modus (Hübschmann, 1996).

In der Literatur beschriebene GC- und GC-MS-Systeme zur mobilen Analyse verschiedenster VOC (C₃-C₁₀ NMHC und C₂-C₄ Carbonylverbindungen) haben Analysendauern von 5 - 12 min mit 5 bis 12 Datenpunkten pro Stunde und Probenahmedauern von 15 s bis 9 min, siehe Abschnitt 4.5 (Apel et al., 2003b, Colorado et al., 1998, Schmitz, 1993, Winkler et al., 2002). Online-GC-ECD werden für die Analyse langlebiger FCKWs, N₂O, SF₆, H₂, CO und CH₄ in der oberen Troposphäre und der unteren Stratosphäre mit einer Zeitauflösung zwischen 70 s und 6 min eingesetzt (Elkins et al., 1996, Moore et al., 2003).

Weitere schnelle GC-Systeme wurden zur Analytik von VOC auf Schiffen (Goldan et al., 2004), für die Analytik halogenierter VOC (Dagan and Amirav, 1994) oder für die schnelle Bestimmung von Allergenen in Kosmetika (Baier, o. J.) entwickelt.

Vor der Entwicklung des in dieser Arbeit beschriebenen Systems wurde im Forschungszentrum Jülich der Airmotec HC1010 (Schmitz, 1993) eingesetzt, ein GC-FID System, das ohne Kühlung der Probenahmeschleife für die Analyse von C₃-C₁₀ NMHC mit einer Zeitauflösung von 10 min geeignet ist. Das Gerät wurde auf einem Flugzeug während BERLIOZ (Winkler et al., 2002) und 2008 auf dem Zeppelin eingesetzt. Nachteil des FID-Detektors ist die geringere Empfindlichkeit gegenüber oxigenierten Substanzen im Vergleich zu NMHC.

1.3 Motivation und Aufgabenstellung

Im Rahmen des DFG-Schwerpunktprojekts SPP 1294 Atmospheric and Earth system research with the "High Altitude and Long Range Research Aircraft" (HALO) wurde von Dr. Robert Wegener (Forschungszentrum Jülich) in Zusammenarbeit mit der Firma Gerstel (Mühlheim) ein schnelles GC-MS-System entwickelt, das auf dem Forschungsflugzeug HALO bei der ersten Mission OMO (Oxidation Mechanism Observation) eingesetzt werden sollte.

Mit dem neuen System soll ein breites Substanzspektrum von VOC inklusive oxigener Substanzen in atmosphärischer Luft mit einer hohen Zeitauflösung bestimmt werden.

Im Rahmen der Entwicklung wurden folgende Anforderungen an das System umgesetzt:

- Konstruktion eines kompakten Gerätes inklusive Gasversorgung und Kühlung, das in ein HALO-Standardrack passt und inklusive Rack nicht mehr als 150 kg wiegt.
- Konstruktion einer Elektroneinheit für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug HALO mit 230 V AC und 28 V DC

- Kopplung von 2 Adsorptionseinheiten und 2 GC-Systemen mit einem MS-Detektor für einen höheren Probendurchsatz und um die Leistung des MS durch alternierenden Betrieb voll auszuschöpfen.
- Keine Verwendung von brennbaren Gasen
- Kühlung ohne Cryofokussierung
- nach ersten Testmessungen: Einbau von Fokussierfallen zur Reduzierung des Probevolumens auf die Säulen, siehe Kapitel 2.2.3

Die ersten Testmessungen nach Einbau der Fokussierfallen bei der Firma Gerstel wurden im Rahmen dieser Arbeit begleitet. Anschließend wurde das neue GC-MS-System im Frühjahr 2009 an das Forschungszentrum Jülich übergeben.

Ziel dieser Arbeit war die Optimierung, Methodenerstellung, Charakterisierung und erstmalige Anwendung des neuen Systems mit folgenden Anforderungen:

- Zeitauflösung unter 5 min
- VOC-Analyse mit 2 bis 10 C-Atomen inklusive oxigenerter VOC, Aromaten und Terpene
- Nachweisgrenze von 50 ppt oder besser

Wichtige Aufgabenpunkte der Geräteoptimierung waren die Auswahl der Säulen zur Trennung von überwiegend oxigenierten flüchtigen organischen Substanzen, die Auswahl des Fokussierfallenmaterials zur optimalen Adsorption und Desorption eines weiten Analytenspektrums und die Auswahl der Quantifizierungsmethoden für den SIM-Modus des MS (Kapitel 3).

Zur Charakterisierung des Fast-GC-MS-System wurden Linearität, Nachweisgrenze, Präzision, Genauigkeit (Richtigkeit und Präzision), Memoryeffekte und der Einfluss von Ozon auf das schnelle GC-MS untersucht (Kapitel 3, 4).

Zudem sollte die Anwendbarkeit des Messgerätes auf mobilen Messplattformen getestet werden. Da die OMO-Mission auf HALO aufgrund von Verzögerungen beim Zulassungsverfahren vom Sommer 2009 auf 2015 verschoben wurde, wurde das Messgerät umgebaut und zu Test- und Messfahrten in ein Messfahrzeug mit folgenden Teilaufgabenstellungen installiert:

- Vergleichbarkeit der Fast-GC-MS-Daten mit während der Messfahrten gesammelten Behälterproben, die an einem Labor GC-MS/FID analysiert wurden.
- Bestimmung der Spurenstoffzusammensetzung und -verteilung verschiedener Emissionsmuster (z.B. in einem städtischen und einem semi-ländlichen Gebiet)
- Bestimmung der OH-Reaktivitäten: Welche Substanzen dominieren die OH-Reaktivität in unterschiedlichen Regionen?
- Korrelation anthropogener und biogener VOC: Sind Quellen oder Senken erkennbar?

2 Aufbau des GC-MS-Systems

Das hier vorgestellte GC-MS-System wurde zusammen mit der Firma Gerstel inklusive Gasversorgung und Kühlung im HALO-Standardrack konstruiert und wiegt inklusive Rack 146 kg. Das System ist zudem so konzipiert, dass es auch in einem Zeppelin-Rack integriert werden kann. Alle Geräte werden mit 230 V AC oder 28 V DC betrieben.

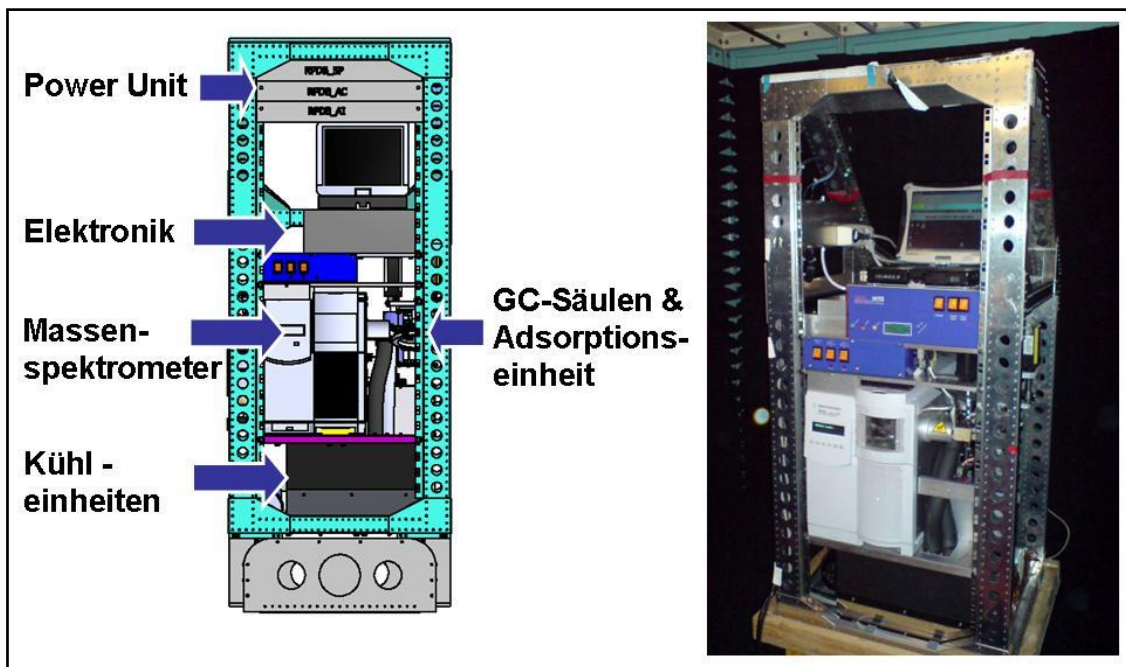


Abbildung 2-1: Übersichtsschematik des Instrumentenaufbaus im HALO-Standardrack

Das GC-MS-System ist in drei Ebenen gegliedert (siehe Abbildung 2-1) und besteht im Wesentlichen aus den folgenden Komponenten:

- Adsorptionseinheit zur Probenanreicherung und Zwischenfokussierung der Analyten
- GC zur chromatographischen Trennung der Analyten
- MS zur Detektion der Analyten
- Gasversorgung (Trägergas Helium und Gas-Standard)
- Elektronikeinheit zur Stromversorgung und Steuerung der einzelnen Komponenten
- Laptop zur Steuerung und Datenspeicherung und -verarbeitung
- Kühleinheiten zur Kühlung der einzelnen Komponenten der Adsorptionseinheit und des GC
- Vorpumpe des MS

Ganz oben im Rack wird bei Einsatz auf dem Forschungsflugzeug HALO (engl.: **H**igh **A**ltitude and **L**ong distance research aircraft) die Stromversorgung (Power Unit) integriert, die aus 3 Höheneinheiten besteht und 230 V AC, 28V DC und 115 V AC bereitstellt.

Um eine hohe Zeitauflösung zu erreichen sind zwei Anreicherungssysteme und zwei GC an einen MS-Detektor gekoppelt und es werden spezielle GC-Säulen eingesetzt. Mit der Auswahl des Adsorptionsmaterials kann das Analysenspektrum variiert werden.

2.1 Funktioneller Aufbau

Der analytische Prozess eines Online-GC-MS verläuft diskontinuierlich. Die Trennung der Substanzen erfolgt während der Aufheizphase der Säule. In dieser Zeit kann Probe adsorbiert werden. Nach dem Kühlen der Säule auf Raumtemperatur wird die Probe von der Adsorptionsfalle desorbiert. In Abbildung 2-2 ist der funktionelle Aufbau des neuen GC-MS-Systems schematisch dargestellt.

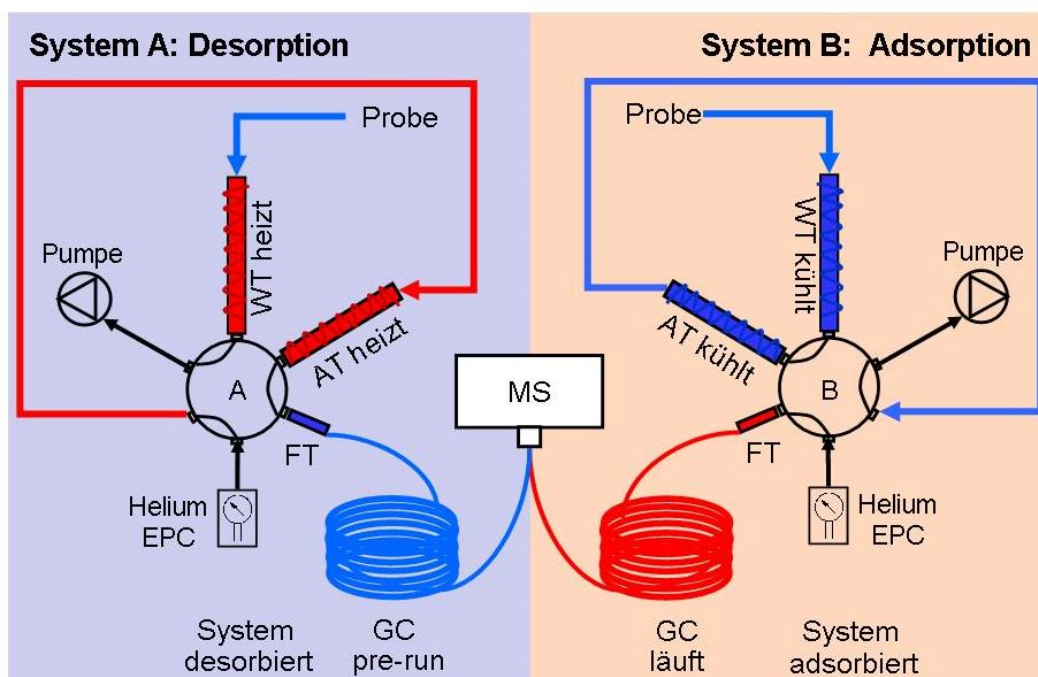


Abbildung 2-2: Schematischer Aufbau des GC-MS-Systems. WT: Wasserfalle; AT: Adsorptionsfalle; FT: Fokussierfalle; EPC: elektronische Druckkontrolle; GC: Gaschromatograph; MS: Massenspektrometer. Während System B anreichert und das GC läuft, befindet sich System A in der Pre-Runphase und desorbiert die Probe auf die Zwischenfokussierung.

Bei dem hier vorgestellten System werden zwei Anreicherungssysteme und zwei gaschromatographische Trennsäulen alternierend eingesetzt um auch die Zeit nutzen zu können, in der die Säule gekühlt wird und keine Probe in das Massenspektrometer gelangt.

Die Probe wird an der Adsorptionsfalle (AT) angereichert (für Kanal A: Minute 4,9 -1,9 in Abbildung 2-3). Anschließend wird das 6-Wege-Ventil geschaltet und in Minute 2,2-3 die Adsorptionsfalle ausgeheizt, wobei die angereicherte Probe auf die kühle Fokussierfalle (FT)

gelangt. Die FT wird in Minute 3-3,6 aufgeheizt und die Probe auf die GC-Säule gebracht. Durch die Zwischenfokussierung wird das Injektionsvolumen auf die Säule reduziert, vgl. Abschnitt 2.2.3. Die GC-Säule wird in Minute 4,9-6 programmiert aufgeheizt. Das MS ist in Minute 3- 5,6 aktiv und detektiert die VOC.

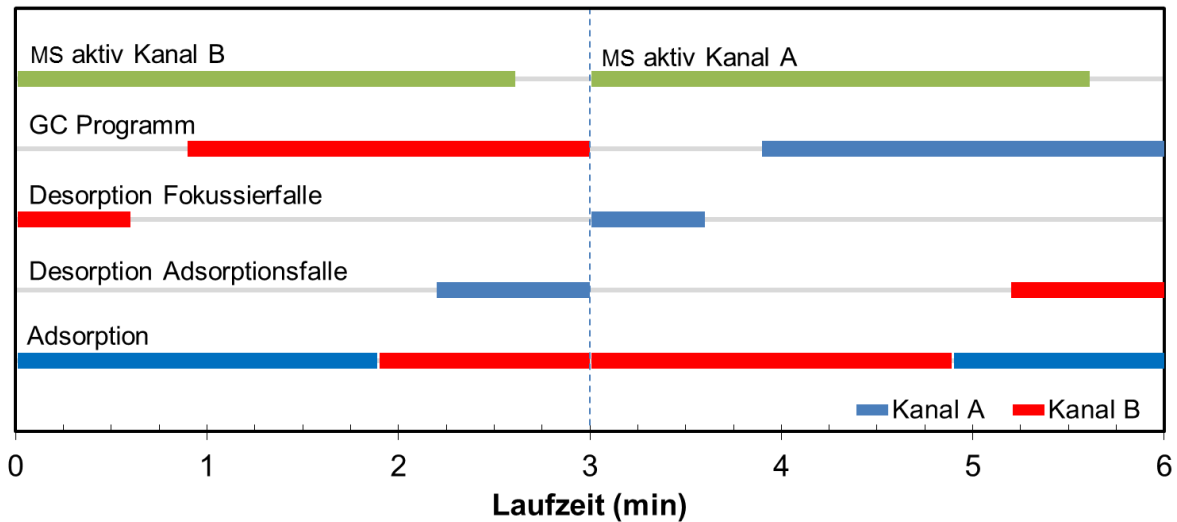


Abbildung 2-3: zeitlicher Ablauf (Kanal A und B) von Adsorption, Desorption, Desorption der Fokussierfalle und Temperaturprogramm des GC-Ofens

Für Kanal B erfolgt derselbe Ablauf um 3 min versetzt. Während in Kanal A Probe auf der Adsorptionsfalle angereichert wird, befindet sich Kanal B in Desorptionsposition und umgekehrt. Dadurch kann die Leistung des MS voll ausgeschöpft werden und in einem Lauf doppelt so viel Probe umgesetzt werden wie bei einem herkömmlichen GC-MS-System.

2.2 Probenanreicherung

Zur Probenanreicherung wird Messluft mittels einer Membranpumpe (Firma KNF Neuberger N 820.3 AN.18) durch die Adsorptionsfalle (AT) gesaugt. Der Fluss wird während der Adsorption über Massenflussregler (engl.: mass flow controller, MFC) geregelt und kann maximal 100 ml/ min für die hier eingesetzten Geräte (Firma Bronkhorst, IQF-200 Serie) betragen. Die einzelnen Schritte der Probenanreicherung werden im folgenden Abschnitt beschrieben. In Abbildung 2-4 ist die Probenanreicherung schematisch dargestellt.

2.2.1 Wasserfalle

Wasser kommt in der unteren Troposphäre im Bereich von bis zu 4 % vor (Seinfeld & Pandis, 2006). Da es vor allem hydrophile Substanzen auswäscht, ist es notwendig Wasser vor der Anreicherung von der Probe abzutrennen (Guillot et al., 2000).

Die Wasserfalle (engl.: water trap, WT) dient der Entfernung der Feuchtigkeit aus der Messluft. Das Wasser wird an einem auf 0°C gekühlten ca. 10 cm langen Sulfinert®

beschichteten Edelstahlröhrchen (Restek) abgeschieden, während die Messluft weiter in die Probenanreicherung gesaugt wird. Mit der Sulfinert[®]-Beschichtung wird die Oberfläche von Metallkapillaren deaktiviert und ist ähnlich inert wie Fused Silica Kapillaren. Die Entfernung des Wassers erfolgt während der Desorption der Probe durch Erhitzen der Falle mit einer Heizrate von 14 °C/ s auf 120 °C. Während der Entfernung des Wassers wird der Luftstrom über Nadelventile (fest eingestellt) geregelt, um die MFC vor Feuchtigkeit zu schützen.

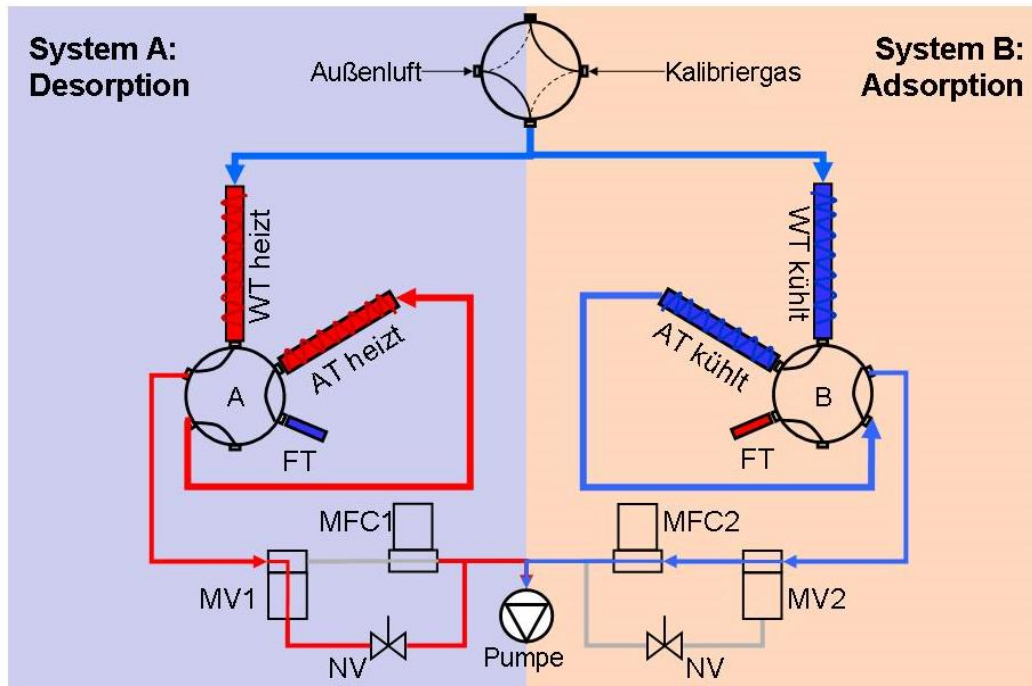


Abbildung 2-4: Übersichtsschematik Probenanreicherung ohne GC-Säule und Massenspektrometer: AT Adsorptionsfalle, WT Wasserfalle, FT Fokussierfalle, MFC Massenflussregler, MV Magnetventil, NV Nadelventil. Die Probe wird bei Adsorption mit genauem Fluss über den MFC geleitet. Bei Desorption wird die feuchte, warme Luft zum Schutz des MFC über ein Nadelventil abgeleitet.

2.2.2 Adsorptionsfalle

Die Probenanreicherung erfolgt in einem gekühlten Glasröhrchen, der Adsorptionsfalle (engl.: adsorption trap, AT), das mit Adsorptionsmaterial gefüllt ist. Das Glasröhrchen ist 61 mm lang, hat einen Außendurchmesser von ca. 3 mm und einen Innendurchmesser von ca. 2 mm. Für die Anreicherung der VOCs werden drei verschiedene auf Kohlenstoff basierende Adsorber Carbotrap B 20/40 mesh (Supelco 20287), Carbopack X 20/40 mesh (Supelco 10437-U) und Carbosieve S III 60/80 Mesh (Supelco 10184) verwendet. Diese werden mit einem Watteplättchen (Perkin Elmer L427-1290; auf 2mm Durchmesser gestanzt) voneinander getrennt. Die Adsorption der Substanzen aus der angesaugten Luft erfolgt bei 30°C. Anschließend wird die Adsorptionsfalle auf 250° C bei einer Heizrate von 14 °C/s aufgeheizt und die Analyten werden mit Helium als Trägergas in umgekehrter Flussrichtung von der Adsorptionsfalle desorbiert und auf die Fokussierfalle gebracht.

2.2.3 Fokussierfalle

Zur Verringerung des Probenvolumens und zur Verkleinerung der Peakbreite wurde eine Fokussierfalle (engl.: focus trap, FT) zwischen Adsorptionsfalle und gaschromatographischer Trennsäule gesetzt. Solche Microtraps werden mehrfach in der Literatur beschrieben (Apel et al., 2003b, Schmitz, 1993). In Anlehnung an die Diplomarbeit von Schmitz, 1993 wurde in dieser Arbeit eine Fused Silica Kapillare mit einem Außendurchmesser von 0,7 mm (Innendurchmesser 0,53 mm) verwendet.

Abbildung 2-5 zeigt das Foto einer vorbereiteten Fokussierfalle und die dazugehörige Heizung. Die Fokussierfalle ist auf einer Länge von 4 cm mit Adsorptionsmaterial (2) gefüllt. In Einbaurichtung Adsorptionsfalle/ Schaltventil ist das Adsorbens mit kurzfasriger Quarzwatte (1) und in Einbaurichtung zur Säule mit langfaseriger Quarzwolle (3) fixiert. Durch die Verwendung der Fokussierfalle wird eine Reduktion des Injektionsvolumens auf die Säule von 190 mm³ auf 9 mm³ erreicht.

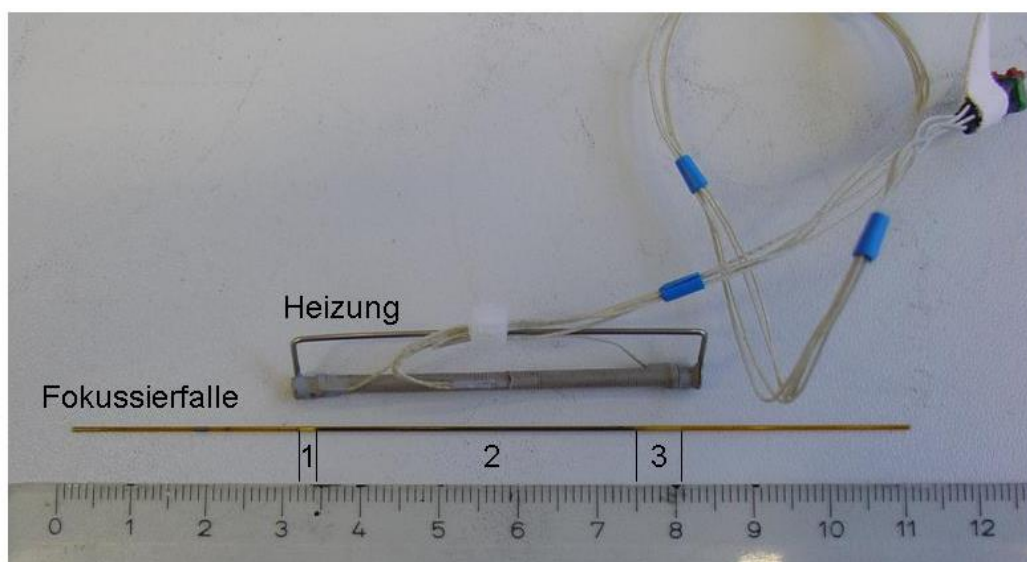


Abbildung 2-5: Fokussierfalle mit Heizung. Die Fokussierfalle ist auf einer Länge von 4 cm mit Adsorptionsmaterial (2) gefüllt. In Einbaurichtung Adsorptionsfalle / Schaltventil ist das Adsorbens mit kurzfasriger Quarzwatte (1) und in Einbaurichtung zur Säule mit langfaseriger Quarzwolle (3) fixiert.

Die Analyten werden bei 35°C adsorbiert und bei 280°C auf die gaschromatographische Trennsäule desorbiert. Die Heizung für die Fokussierfalle ist anders als bei dem Airmotec-Gerät (Schmitz, 1993) nicht in einem großen Block integriert sondern so gestaltet, dass sie frei an der Fokussierfalle hängt. Der Vorteil der kleinen Heizung ist die Platzersparnis. Nachteil ist die Einbauposition: Zum Austausch der Fokussierfalle muss das Säulenmodul ausgebaut werden und somit auch jedes Mal das MS heruntergefahren werden.

2.2.4 Split

Vor der Fokussierfalle befindet sich ein Splitstück, wodurch die Probenaufgabe mit oder ohne Split (splitlos) erfolgen kann. Damit wird das Injektionsvolumen auf die Säule verringert und im Adsorptionsröhrchen die Probenluft durch Trägergas (Helium) ersetzt. Für den Einsatz der

polaren DB-Wax Säulen (siehe Abschnitt 3.1) hat sich das Ersetzen der Probenluft durch das Trägergas vor Aufheizen des Systems als äußerst wichtig und notwendig herausgestellt. Dafür wird in Desorptionsposition für 0,3 min vor Aufheizen der Adsorptionsfalle auf Split-Modus geschaltet.

Die Schaltung für split oder splitlos erfolgt über 4 Magnetventile. In Abbildung 2-6 ist exemplarisch die Splitschaltung für Kanal A abgebildet (Schaltmöglichkeit 1). Die Ventile mit der Bezeichnung MV 3A und 3B lenken den Splitfluss über das Nadelventil (NV) oder über das Massenflussregler (MFC), wobei derjenige Kanal der split-aktive Kanal ist, bei dem der Splitfluss über den MFC kontrolliert wird.

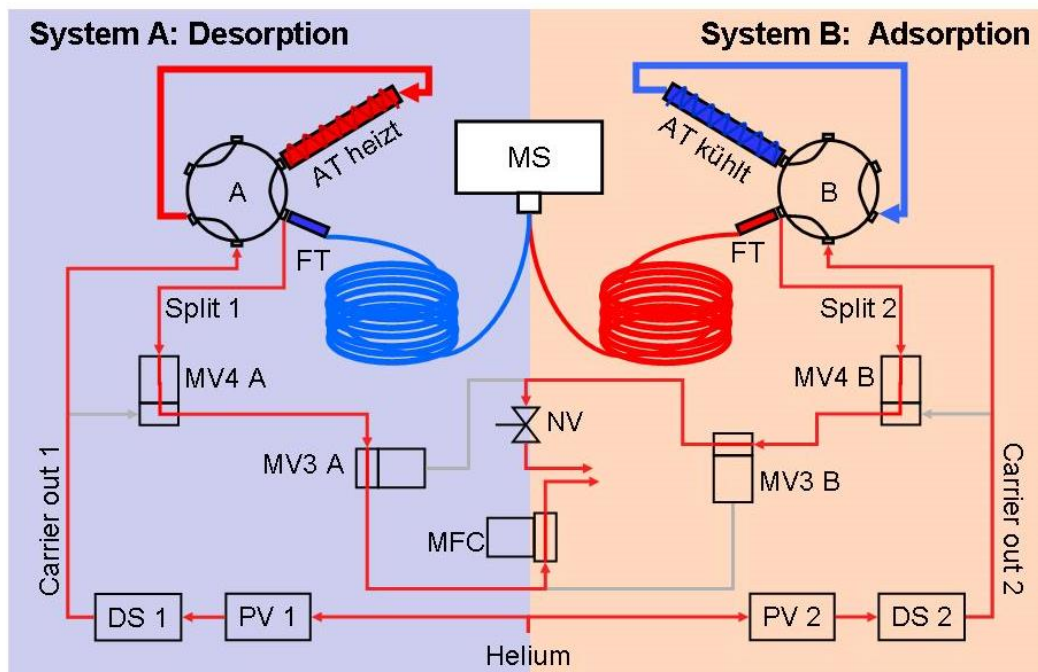


Abbildung 2-6: Splitschaltung für Desorption Kanal A im Split-Modus. Die Magnetventile (MV) 3A und 3B lenken den Splitfluss über das Nadelventil (NV) oder den Massenflussregler (MFC). Der MFC steuert den Splitfluss bis 100 ml/ min. Die Magnetventile 4A und 4B schalten split oder splitlos. Die Abkürzung A und B stehen für die zwei verschiedenen Systeme. Die Proportionalventile (PV) und die Drucksensoren (DS) dienen der elektronischen Druckkontrolle des Trägergases Helium.

2.2.5 Kühlung in der Probenanreicherung

Für die Wasserabscheidung und Probenanreicherung ist eine Kühlung notwendig, um die Adsorption der leichtflüchtigen kurzkettigen organischen Substanzen zu gewährleisten.

Zur Kühlung werden in vielen Fällen flüssiger Stickstoff (Apel et al., 2003b) oder Peltierkühlung (Bechara et al., 2008) verwendet. Das in dieser Arbeit verwendete Kühlsystem basiert auf dem Wärmetauscherprinzip. Es enthält vier Kühlkreisläufe mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch zur Kühlung der beiden Wasserfallen und der beiden Adsorptionsfallen. Die Kühlflüssigkeit wird beim Passieren eines Rohrverdampfers gekühlt. Ein Kompressor (Firma Waeco) führt dem Rohrverdampfer verdichtetes Kältemittel bei Umgebungstemperatur zu. Das Kältemittel wird im Verdampfer auf einen niedrigen Druck entspannt, wodurch sich die Siedetemperatur des Kältemittels auf einen Wert deutlich unter

der Umgebungstemperatur verringert. Die daraus resultierende Verdampfung des Kältemittels bewirkt die Kühlung der Kühlflüssigkeit. Das Kältemittel gelangt wieder in den Kompressor und wird dort verdichtet. Die entstehende Wärme wird mit Lüftern abgeführt.

Vier Membranpumpen (KNF-Neuberger) dienen der Erhaltung der vier Kühlkreisläufe des Rohrverdampfers und dem schnellen Abtransport der erwärmten Kühlflüssigkeit aus den Fallen. Die Kühlung der nachträglich eingebauten Fokussierfallen erfolgt über kleine Ventilatoren auf Umgebungstemperatur.

2.3 Gaschromatographie

Die **gaschromatographischen Trennsäulen** dienen der Trennung der zu analysierenden Substanzen. Die gaschromatographische Trennsäule ist hier eine Fused-Silica-Kapillare, die mit einer stationären Siliconphase beschichtet ist. Bei den in dieser Arbeit verwendeten GC-Säulen handelt es sich um Low Thermal Mass (LTM) Säulen (Firma Agilent), die aufgrund ihrer niedrigen thermischen Massen eine sehr kurze Aufheiz- und Abkühlphase haben.

Sie sind 20 m lang, haben einen Außendurchmesser (AD) von 0,18 mm und eine Filmdicke von 0,1 μm . Zur Trennung der Analyten wird ein Temperaturprofil durchlaufen. Zudem sind sie mit einem Heizdraht umwickelt und werden somit direkt geheizt, was eine große Platzersparnis bedeutet, da kein großes Ofengehäuse notwendig ist.

In Abbildung 2-7 ist das kompakte GC-Säulenmodul zu sehen. Der Durchmesser der Gehäuse beträgt ca. 15 cm. Helium dient als Trägergas. Die Trennung der Substanzen erfolgt aufgrund der verschiedenen Wechselwirkungen mit der stationären Phase.

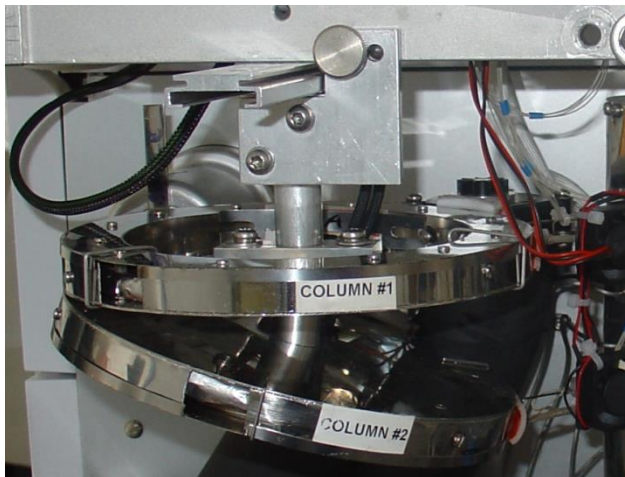


Abbildung 2-7: GC-Säulenmodul im GC-MS-System.

Es wird ein Temperaturprofil gefahren mit einer möglichen Aufheizrate von bis zu 270°C je Minute. Ein Beispiel für ein Schalt- und Temperaturprofil befindet sich im Anhang in Tabelle A-2. Die voneinander getrennten Substanzen gelangen anschließend in das Quadrupol-massenspektrometer.

2.3.1 Kühlung der GC-Säulen

Die GC-Säulen müssen nach jedem Lauf auf Umgebungstemperatur heruntergekühlt werden um eine möglichst gute Trennung zu erzielen. Die GC-Säulen werden mittels Luft aus einem Lamellenverdampfer (Firma Waeco) gekühlt. Die Wärme wird über einen Kompressor der Firma Waeco abgeführt.

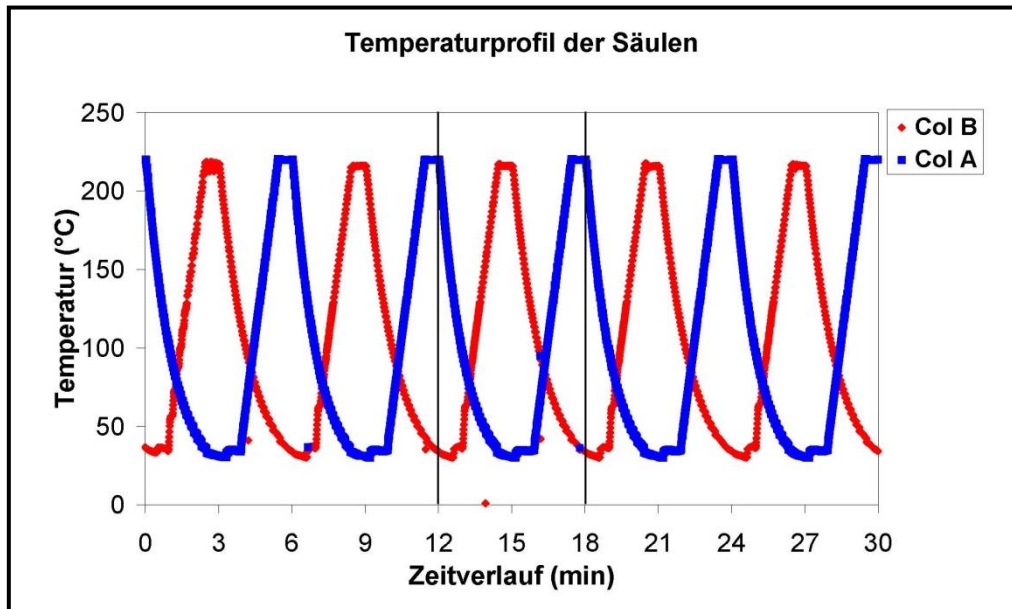


Abbildung 2-8: Temperaturprofil der zwei GC-Säulen, für Säule A in blau und für Säule B in rot. Während eine GC-Säule das Temperaturprogramm zur Trennung der Analyten fährt, kühlt die andere GC-Säule herunter. Das Kühlen von 240°C auf 35 °C dauert ca. 2,5 min

Es hat sich gezeigt, dass die Abkühldauer für das in dieser Arbeit beschriebene GC-MS-System der Zeit limitierende Schritt ist. In Abbildung 2-8 ist das Temperaturprofil der beiden GC-Säulen dargestellt. Ein GC-MS Lauf dauert 6 min und ist in der Abbildung durch die zwei Striche bei 12 und bei 18 Minuten gekennzeichnet. In dieser Zeit durchlaufen beide Säulen das komplette Temperaturprofil. Während die eine Säule abkühlt, wird die andere Säule programmiert aufgeheizt. Das Kühlen von 240°C auf 35 °C dauert ca. 2,5 min.

2.4 Massenspektrometrie

Das kommerziell erhältliche Quadrupolmassenspektrometer MSD 5975 C der Firma Agilent, dient der Detektion der gesuchten Substanzen. Die getrennten Substanzen werden mittels Elektronenstoß ionisiert. Dies geschieht bei 70 eV und ergibt für jede Substanz ein spezifisches Zerfallsmuster (SCAN-Modus mit 30-200 u), das mit vorhandenen Spektrenbibliotheken verglichen und zur Identifizierung genutzt werden kann. Das Signal (gemessen in Anzahl der Ionen) ist für einen bestimmten Konzentrationsbereich proportional zur Konzentration der jeweiligen Substanz und kann durch Kalibriermessungen zur Quantifizierung herangezogen werden. Das MS wird für Außenluftmessungen im SIM-Modus betrieben, vgl. Abschnitt 2.4.1.

Die Drehschieberpumpe (Firma Pfeiffer) wird benötigt, um ein Vorvakuum für die Turbopumpe im Massenspektrometer zu erzeugen. Um Gewicht für Flugzeug gebundene Messungen zu reduzieren, soll in Zukunft diese Pumpe mit einem Gewicht von 11 kg durch eine leichtere Membranpumpe (Fa. KNF Neuberger, ca. 4 kg) ersetzt werden.

2.4.1 Auswahl der Ionen für den SIM-Modus

Ein wesentlicher Teil dieser Arbeit war die Auswahl geeigneter Quantifizierungsionen für den SIM-Modus. Die Retentionszeiten der einzelnen Substanzen werden über das MS-Signal im SCAN-Modus den einzelnen Substanzen zugeordnet. Im SCAN-Modus lassen sich die spezifischen Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse für die einzelnen Substanzen ermitteln, die zur Quantifizierung herangezogen werden.

Im SIM-Modus wird nicht mehr das komplette Spektrum von Masse-zu-Ladungs-Verhältnissen detektiert, sondern es werden nur noch spezifische vorausgewählte Ionen, die Quantifizierungsionen, detektiert. Dadurch erhöht sich die Verweildauer auf der einzelnen zu analysierenden Masse, also die Scanrate pro Sekunde, so dass im SIM-Modus die Nachweisgrenze verbessert werden kann.

Die durch die geforderte hohe Zeitauflösung verwendete kurze Trennsäule und die hohen Aufheizraten bedingen eine verringerte Trennleistung. Die Trennung der Verbindungen, die im Chromatogramm koeluiieren, erfolgt durch verschiedene Quantifizierungsionen im Massenspektrometer. Vorzugsweise werden zur Quantifizierung die Peaks mit der jeweils höchsten Intensität, die Basispeaks, der einzelnen Substanzen ausgewählt. Eine besondere Herausforderung bei der Analyse flüchtiger organischer Substanzen ist das ähnliche Zerfallsmuster der VOCs. Um eine signifikante Trennung koeluierender Substanzen zu erreichen wurden daher auch Peaks mit geringerer Intensität zur Quantifizierung herangezogen.

Um die Anzahl der zu detektierenden Ionen gering zu halten, werden SIM-Fenster mit jeweils maximal 10 Ionen zur Quantifizierung der Substanzen festgelegt.

Die Ergebnisse zur Auswahl der Quantifizierungsionen und SIM-Fenstern sind in Abschnitt 3.2 zusammengefasst.

2.5 Gasversorgung

Zur Durchführung der Messungen muss das GC-MS-System mit Helium versorgt werden. Für mobile Messungen wird eine mit Helium 6.0 gefüllte 1,1-Liter-Composite-Druckflasche mitgeführt. Diese ist direkt am Rack befestigt. Bei einem Verbrauch von ca. 6,5 l/h während der Messungen (Standby ca. 1 l/h), kann bei einer Maximalbefüllung von 170 bar (entspricht 187 l) 30 Stunden gemessen werden.

Zur Kalibrierung des GC-MS-Systems wird ein zertifizierter Gas-Standard (siehe Abschnitt 3.3.2) in einer zweiten 1,1-Liter-Composite-Druckflasche mitgeführt, die ebenfalls direkt am Rack befestigt ist. Über ein 4-Wege-Ventil (Vici-Valco) kann zwischen Kalibriergas und Außenluft gewechselt werden (Siehe auch Abbildung 2-1).

2.6 Steuerung und Stromversorgung

Im Rahmen der Entwicklung des neuen GC-MS-Systems wurde die Steuerung und Stromversorgung durch die Firma Gerstel konzipiert. Die Stromversorgung des neuen GC-MS-Systems erfolgt für MS, Drehschieberpumpe, Elektronikeinheit und Laptop über 230 V AC und für die restlichen Geräte über 28 V DC. Diese Verteilung ergibt sich aus den Anforderungen für den Einsatz auf HALO. Im Labor muss ein AC/DC-Wandler zur Erzeugung der 28 V DC verwendet werden.

Die Elektronikeinheit (MAS, Gerstel) enthält die Steuerungselektronik der Firma Gerstel für die einzelnen Instrumente des Messsystems. Der Laptop dient der Erfassung und Speicherung des Detektorsignals des Massenspektrometers (MS) mittels MSD Chemstation (Version E 02.00) und der elektronischen Steuerung der einzelnen Instrumente (TDSG Version H1.2.1.0).

Eine weitere Anforderung für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug HALO war die Dokumentation der elektronischen Verkabelung und Anschlussverbindungen des GC-MS-Systems, die im Rahmen dieser Arbeit erfolgt ist.

2.6.1 EMV-Test

Für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug HALO muss das Messgerät mit dem Flugzeug elektromagnetisch verträglich (EMV) sein. Dafür wurden im Rahmen dieser Arbeit Messungen von Strahlungs- und Leitungsgebundenen Störungen im Messbereich von 2 MHz bis 10 GHz in Zusammenarbeit mit dem Zentralinstitut für Elektronik (ZEL) des Forschungszentrum Jülich (Hr. Maier, Hr. Wegener) durchgeführt. Um die Grenzwerte für den Einsatz auf dem Forschungsflugzeug einzuhalten, wurden folgende Abschirmmaßnahmen durchgeführt:

- Abdeckung großer Löcher mit Drahtnetz
- Abkleben von Schlitzten mit selbstklebendem Kupferfolienband
- Abschirmschlauch für Kabel
- Netzfilter für 28V und 230 V Hauptversorgungsleitungen
- Elektronikeinheit: Netzfilter für 28V und 230 V Eingangsleitung
- D-Sub Ausgänge an der Elektronikeinheit: Filtersteckern
- Ferritringe Netzteil-Verkabelung
- Blech vor Kühleinheit
- Kühlpumpen: Freilaufdioden und Kondensator
- Ferritkerne an Eingang und Ausgangsleitung der Kühleinheit

Durch die genannten Maßnahmen konnten die Störungen im Messbereich von 2-12 MHz, 80-90 MHz, 800-900 MHz und 1,1-1,2 GHz unter die für HALO geforderten Grenzwerte gedrosselt werden.

3 Geräteoptimierung

In diesem Kapitel werden die Maßnahmen zur Optimierung des neuen Fast-GC-MS-Systems beschrieben. Der Einbau der Fokussierfallen war notwendig zur Verringerung des Probevolumens. Es werden die Versuche mit Säulen unterschiedlicher Polaritäten, die Experimente verschiedener Adsorbentien für die Fokussierung der Probe und die Auswahl der Ionen für den SIM-Modus des MS vorgestellt.

3.1 Auswahl der Trennsäulen

Dünnschichtkapillarsäulen (engl.: wall coated open tubular column, WCOT) sind mit einem 0,25-0,5 μm dünnen Flüssigkeitsfilm als stationäre Phase belegt. Als Filmmaterial werden meist Silikonöle verwendet, deren Polarität durch verschiedene Substituenten beeinflusst wird. Unpolare Säulen, wie z. B. DB-1, sind mit Polydimethylsiloxan mit 100 % Methylgruppen belegt.

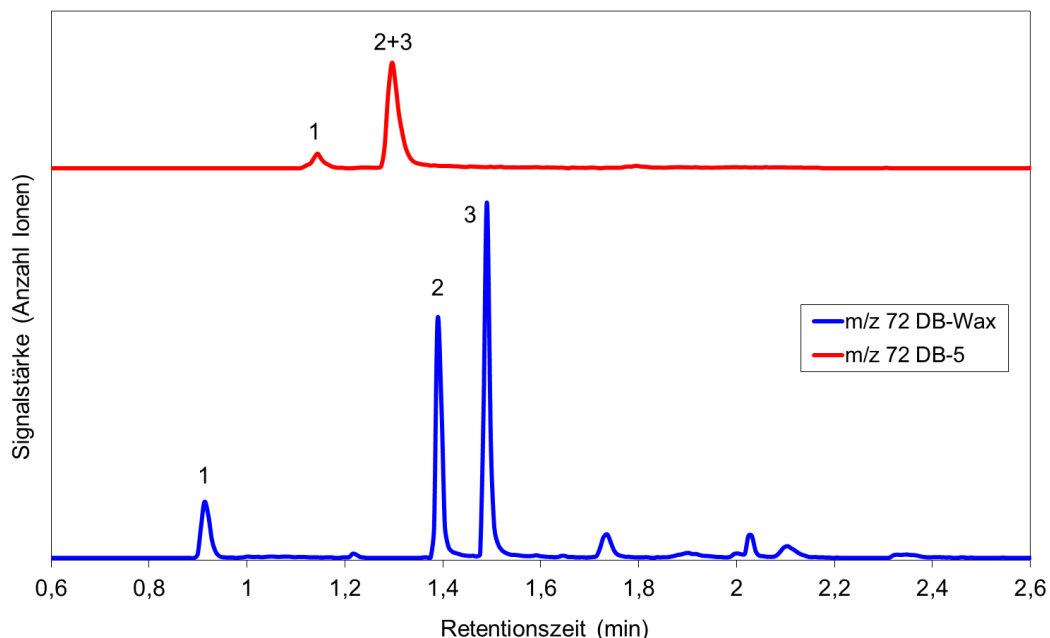


Abbildung 3-1: Einzelionen-Chromatogramm für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z 72. Butanal (2) und Butanon (3) können mit der DB-Wax Säule voneinander getrennt werden. Mit der DB-5-Säule erfolgt keine Trennung der beiden Substanzen.

Mittelpolare Säulen, z. B. DB-5, haben einen 5 %-igen Phenyl- und 95 %-igen Dimethylanteil. Der Anteil an Phenylgruppen nimmt mit steigender Polarität bis zu 14 % zu. Die stationäre Phase von sehr polaren DB-Wax Säulen besteht aus Polyethylenglycol (Schmitz, 1993).

In vielen herkömmlichen GC-MS-Systemen werden mittelpolare DB-5 Säulen zur Analyse flüchtiger organischer Substanzen eingesetzt, so dass dieser Säulentyp als erstes getestet wurde (Korytar et al., 2002, Schmitz, 1993, Winkler et al., 2002). Die DB-5 Säule ist zur Trennung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe geeignet. Aldehyde und Ketone konnten an den getesteten DB-5 Säulen innerhalb von 3 min nicht getrennt werden.

Um oxigenierte Verbindungen besser trennen zu können, wurde zudem eine polare DB-Wax Säule getestet. Hier können Aldehyde und Ketone Basislinien getrennt werden. Gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe können allerdings nicht vollständig getrennt werden.

In Abbildung 3-1 sind die Einzelionen-Chromatogramme für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis (m/z) 72 für die DB-5 Säule und die DB-Wax Säule dargestellt. Butanal (Peak Nr. 2) kann mit der DB-Wax Säule von Butanon (Peak Nr. 3) Basislinien getrennt werden. Mit der DB-5 Säule erfolgte keine Trennung von Butanal und Butanon.

Für die folgenden Messungen und Daten dieser Arbeit wurden wenn nicht anders benannt DB-Wax Säulen (Fa. Agilent) als gaschromatographische Trennsäulen eingesetzt.

3.2 Identifizierung und Quantifizierung der Substanzen

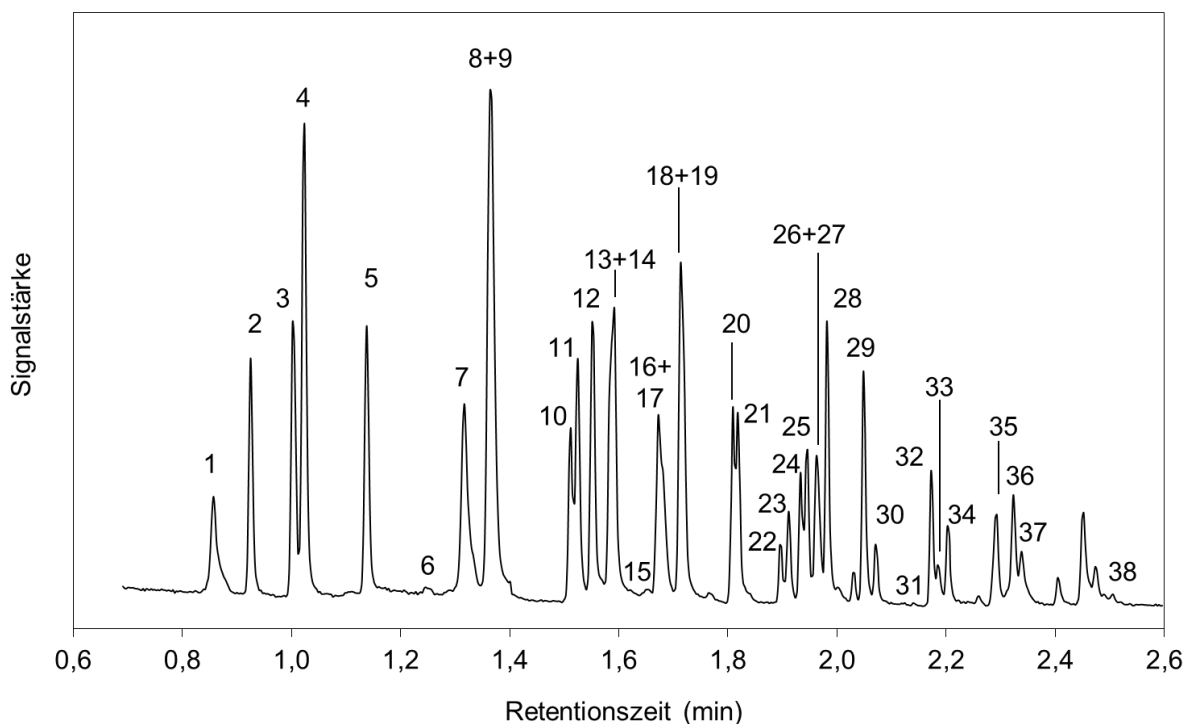


Abbildung 3-2: Chromatogramm des Gas-Standards „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussierfalle. Die Aufzählung der einzelnen Peaks erfolgt in Tabelle 3-1. Die Signalstärke ist die Anzahl aller vom MS gemessenen Ionen (Total Ion Chromatogramm).

Zur Identifizierung der einzelnen Substanzen wurde ein zertifizierter Gas-Standard von Apel-Riemer (Environmental Inc., Denver CO, USA) im Scan-Modus gemessen.

Der Gas-Standard „Apel 8“ enthält 50 Alkane, Aromaten, Terpene und oxigenierte VOC (Aldehyde, Ketone, Alkohole und Acetate) im Konzentrationsbereich von 30 – 1000 ppb. Die Verdünnung des Standards erfolgte mit synthetischer Luft (99,9999 %, Linde Gas, München) im Verhältnis von 1:30. Die Mischungsverhältnisse des Gas-Standards „Apel 8“ sind im Anhang in Tabelle A-1 aufgeführt.

In Abbildung 3-2 ist ein typisches Total Ion Chromatogramm (TIC) des Gas-Standards „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussierfallenmaterial dargestellt. Das TIC ist die Summe aller Einzelmassen-Chromatogramme eines Scans. Die Peaks sind nach Retentionszeit nummeriert. Die Massenspektren der einzelnen Peaks wurden mit Spektrenbibliotheken verglichen (siehe Abschnitt 2.4) und die Substanzen den jeweiligen Retentionszeiten zugeordnet, vgl. Tabelle 3-1.

Tabelle 3-1: Peakbezeichnung, Retentionszeiten und Quantifizierungsfaktor für den Gas-Standard „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussiermaterial aus Abbildung 3-2

Nr.	Substanz	Retentionszeit (min)	Ion	Nr.	Substanz	Retentionszeit (min)	Ion
1	Butan	0,859	43	20	Propylacetat	1,809	43
2	Pentan	0,927	43	21	Pentanal	1,82	58
3	Hexan	1,004	57	22	Methylisobutylketon	1,897	58
4	Isopren	1,023	67	23	Isobutylacetat	1,911	43
5	Heptan	1,14	43	24	Butan-2-ol	1,935	45
6	Propanal	1,248	57	25	α -Pinen	1,945	93
7	Aceton	1,319	43	26	Propanol	1,962	58
8	Octan	1,364	43	27	2-Methyl-3-buten-2-ol	1,968	43
9	Methylacetat	1,365	74	28	Toluol	1,983	91
10	Butanal	1,514	72	29	Butylacetat	2,05	43
11	Methacrolein	1,527	70	30	Hexanal	2,072	72
12	Ethylacetat	1,552	43	31	β -Pinen	2,142	93
13	Butanon	1,584	72	32	Ethylbenzol	2,174	91
14	Isopropylacetat	1,594	59	33	Butan-1-ol	2,187	56
15	Nonan	1,656	43	34	m-Xylol	2,204	91
16	Isopropanol	1,674	59	35	o-Xylol	2,292	91
17	Ethanol	1,683	46	36	Limonene	2,325	68
18	Benzol	1,715	78	37	Propylbenzol	2,34	120
19	Methylvinylketon	1,721	70	38	Cyclohexanon	2,506	98

Aus den Scan-Messungen wurden zudem die spezifischen SIM-Ionen für die Quantifizierung der Substanzen ausgewählt, vgl. Tabelle 3-1. Vorzugsweise wurden zur Quantifizierung die Peaks mit der jeweils höchsten Intensität, die Basispeaks, der einzelnen Substanzen ausgewählt.

Eine besondere Herausforderung bei der Analyse flüchtiger organischer Substanzen ist das ähnliche Zerfallsmuster der VOCs. Um eine signifikante Trennung koeluierender Substanzen zu erreichen wurden daher auch Peaks mit geringerer Intensität zur Quantifizierung herangezogen. Die ausgewählten SIM-Ionen sind zur optimalen Quantifizierung des in Tabelle 3-1 aufgeführten Substanzspektrums am besten geeignet.

Tabelle 3-2: SIM-Fenster und Quantifizierungsionen für den Gas-Standard „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussiermaterial

Fenster	Zeit (min)	Ion 1	Ion 2	Ion 3	Ion 4	Ion 5	Ion 6	Ion 7	Ion 8	Ion 9	Ion 10
	0,00 – 0,60	Solvent Delay									
SIM 1	0,60 – 1,40	41	43	55	57	67	69	70	71	74	
SIM 2	1,40 – 2,10	43	45	46	58	59	70	72	78	91	93
SIM 3	2,10 – 2,60	56	68	91	93	98	105	106	119	120	136

Im Anschluss an die Identifizierung der Substanzen, Zuordnung der Retentionszeiten und Festlegung der Quantifizierungsionen wurden die Messungen im SIM-Modus des Fast-GC-MS-Systems durchgeführt. Um die Anzahl der zu detektierenden Ionen gering zu halten, sind SIM-Fenster mit jeweils maximal 10 Ionen zur Quantifizierung der in Tabelle 3-1 aufgeführten Substanzen festgelegt worden und in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Jeder Substanz ist ein Quantifizierungsion zugeordnet.

3.3 Zwischenfokussierung der Probe

Eine gute chromatographische Trennung setzt eine möglichst schnelle Injektion des Substanzgemisches voraus. Bei einer zu langsamen Injektion entstehen zu breite Peaks. Beim ersten Versuchsaufbau durch die Firma Gerstel wurden die Substanzen direkt vom Adsorptionsmaterial desorbiert. Es zeigte sich, dass das Volumen des Adsorptionsmaterials von 190 µl bei einem Adsorptionsfluss von 16,7 µl/s zu hoch war um eine schnelle Desorption zu ermöglichen.

Daher wurde im Rahmen der Entwicklung durch die Firma Gerstel vor die Trennsäule eine Kapillare (I.D. 0,53 mm, Länge 8 cm) mit einem Füllmaterial gesetzt, das sehr schnell aufgeheizt werden kann. Als erstes Fokussiermaterial wurde Carbopack X 60/80 mesh analog zu (Schmitz, 1993) verwendet.

In Abbildung 3-3 sind Einzelionen-Chromatogramme für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von m/z 43 (blau) und m/z 78 (rot) mit und ohne Fokussierfalle dargestellt. Die Peakbreite von Benzol ist mit ca. 0,4 min sehr breit. Das Chromatogramm mit der Masse m/z 43 als Indikator für ein C₃H₇-Fragment zeigt, dass schwerere flüchtige Verbindungen mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen am Säulenkopf fokussiert werden.

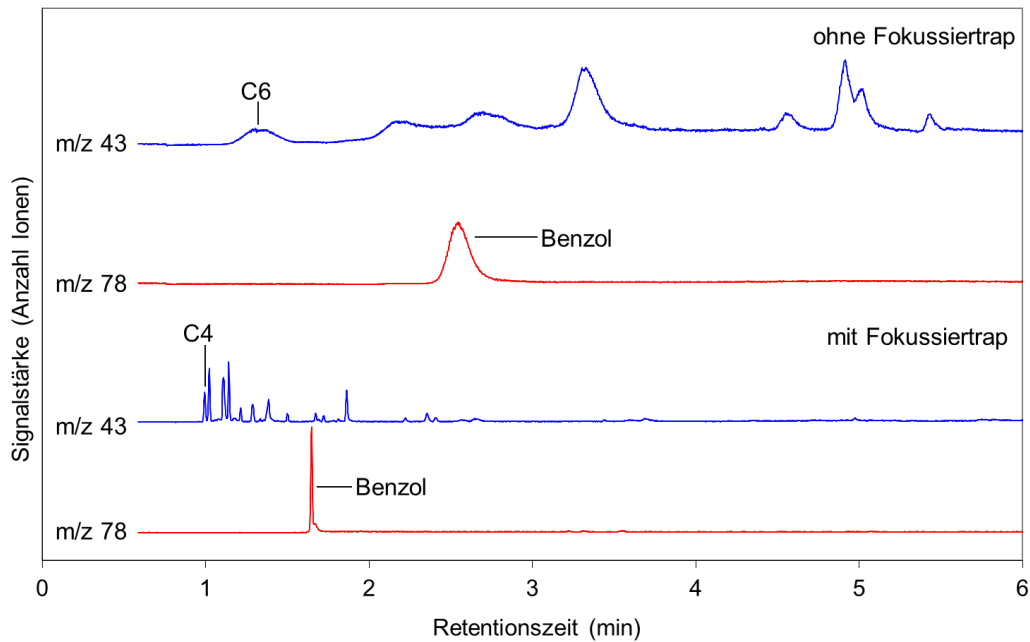


Abbildung 3-3: Vergleichsmessung mit und ohne Fokussierfalle. Dargestellt sind die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z 43 und m/z 78. Ohne Fokussiertrap (oben) können Substanzen erst ab C_6 dargestellt werden. Die Peaks sind sehr breit. Mit Fokussierfalle (unten; Carbotrap X) können kürzerkettige Substanzen ab C_4 mit scharfen Peaks dargestellt werden.

Chromatogramme, die mit einer Fokussierfalle aufgenommen wurden, weisen einen scharfen Benzolpeak (m/z 78) mit einer Peakbreite $< 0,1$ min auf (siehe Abbildung 3-3). Nach Einbau der Zwischenfokussierung können Substanzen mit 4 Kohlenstoffatomen getrennt werden, wie der schmale Peak für Isobutan in Abbildung 3-3 (m/z 43) zeigt.

3.3.1 Variation des Adsorptionsmaterials für die Zwischenfokussierung

Die Verwendung von Adsorbentien zur Anreicherung flüchtiger organischer Substanzen ist weit verbreitet. Durch die leichte Handhabung eignen sich Adsorbentien besonders für den Einsatz bei Feldmesskampagnen oder auf mobilen Messplattformen (Bechara et al., 2008, Parra et al., 2006, Parra et al., 2009).

Das Adsorptionsmaterial für die Zwischenfokussierung auf der Fokussierfalle kann nach seinen Adsorptionseigenschaften variiert werden. Hierzu wurden verschiedene auf Aktivkohle basierende Adsorbentien getestet.

Ein Vorteil der auf Kohlenstoff basierenden Adsorbentien ist eine hohe thermische Beständigkeit, die sich in einem niedrigen Untergrundrauschen widerspiegelt, da das Ausheizen bei hohen Temperaturen möglich ist (Brown & Shirey, 2001).

Zu den graphitisierten Kohlenstoffen gehören Carbotrap und Carbotrap mit spezifischen Oberflächen zwischen 5 (Carbotrap/-pack F) und $240 \text{ m}^2/\text{g}$ (Carbotrap/-pack X). Carbotrap/-pack C ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) ist für den Substanzbereich C_{12} - C_{20} geeignet (Brown & Shirey, 2001).

Carbotrap/-pack X ist für den Substanzbereich C_3 bis C_9 geeignet (Angaben des Herstellers, Supelco). Die Unterscheidung zwischen Carbotrap (>40 mesh, $<0,5$ mm) und Carbotrap (<40 mesh, $> 0,5$ mm) erfolgt aufgrund verschiedener Korngrößen (Sigma-Aldrich, 2011).

Tabelle 3-3: Überblick über graphitisierte Kohlenstoffe, deren spezifische Oberfläche und Anwendungsbereich nach Herstellerangaben (Sigma Aldrich/ Supelco)

Fokussiermaterial	spezifische Oberfläche (m ² /g)	Anwendungsbereich
Carbotrap/ -pack C	10	C ₁₂ -C ₂₀
Carbotrap/ -pack Y	24	C ₁₂ -C ₂₀
Carbotrap/ -pack B	100	C ₅ -C ₁₂
Carbotrap/ -pack X	240	C ₃ -C ₉

Es wurden die Adsorbentien Carbopack C 80/100 mesh, Carbopack Y 60/80 mesh, Carbopack B 60/80 mesh und Carbopack X 60/80 mesh der Firma Supelco getestet, siehe Tabelle 3-3. Carbopack X ist das stärkste Adsorbens dieser Reihe und besonders gut für die Analyse leichtflüchtiger Substanzen mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen geeignet. Carbopack C, das schwächste Adsorbens dieser Reihe, kann für die quantitative Adsorption und Desorption weniger flüchtiger organischer Substanzen mit mehr als sieben Kohlenstoffatomen verwendet werden.

Die ersten Tests erfolgten mit Carbopack X und DB-5 Säulen (siehe Kapitel 3.3). Es gelang nicht, die schwerer flüchtigen Substanzen ab C₇ (Aromaten, Monoterpene) zu trennen. Die Peaktrennung konnte nicht durch Änderung des Säulentemperaturprofils oder der Flussrate verbessert werden. Die Substanzen α -Pinen und Toluol, Ethylbenzol und m-Xylol sowie o-Xylol und Propylbenzol koeluiieren in sehr breiten Peaks, da die Desorption von Carbopack X nur unvollständig verläuft. Dadurch ist keine Quantifizierung dieser Substanzen mit Carbopack X als Fokussiermaterial möglich.

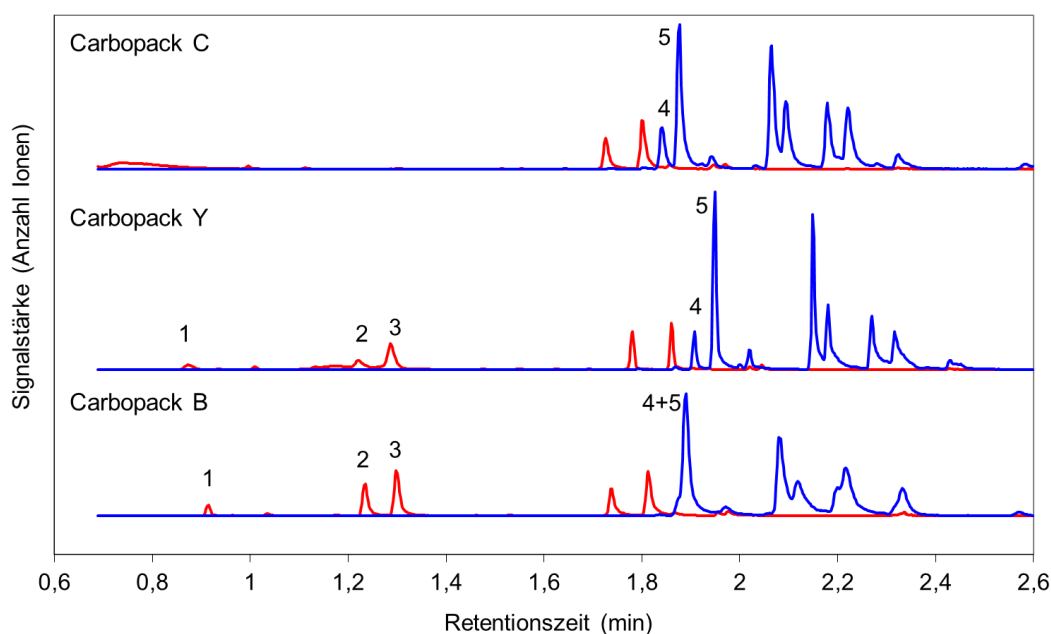


Abbildung 3-4: Einzelionen-Chromatogramme von m/z 58 und m/z 91 für die Adsorbentien Carbopack C (oben), Carbopack Y (mitte) und Carbopack B (unten). Die leichtflüchtigen Substanzen Butan (1), Propanal (2) und Aceton (3) sind in rot mittels m/z 58 dargestellt. Die schwerer flüchtigen Substanzen α -Pinen (4), Toluol (5) sind in blau mittels m/z 91 dargestellt.

Anschließend wurden die Adsorbentien Carbopack C, Carbopack Y und Carbopack B getestet. In Abbildung 3-4 sind die Einzelionen-Chromatogramme der Masse-zu-Ladungsverhältnisse m/z 58 und m/z 91 für die Adsorbentien Carbopack C (oben), Carbopack Y (mitte) und Carbopack B (unten) dargestellt. Bei der Verwendung von schwachen Adsorbentien (Carbopack C) können die Substanzen α -Pinen (4) und Toluol (5) voneinander getrennt werden. Die leichtflüchtigen Substanzen Butan (1), Propanal (2) und Aceton (3) können hier nicht fokussiert werden und erscheinen daher nicht als Peak im Chromatogramm. Carbopack Y als mittelstarkes Adsorbens ermöglicht die Trennung sowohl von leichter flüchtigen Substanzen (2+3) als auch von schwerer flüchtigen Substanzen (4+5).

3.3.2 Linearität

Für die Adsorbentien Carbopack C, Carbopack Y und Carbopack B sind Linearitätstests durchgeführt worden. Dazu wurde der Gas-Standard „Apel 8“ mehrmals in 5 verschiedenen Konzentrationsstufen gemessen.

Die Verdünnung des Standards erfolgte mit synthetischer Luft im Verhältnis von 1:30. Die Flüsse wurden mit Massenflussreglern (MKS) eingestellt und mit einem Flussmessgerät (ADM 3000) überprüft.

Zur Messung der verschiedenen Konzentrationsstufen wurde der Adsorptionsfluss in 20 ml Stufen zwischen 20 ml und 100 ml variiert. Die ersten beiden Messungen wurden verworfen, da sich die Konzentration des Standards noch nicht stabil eingestellt hatte. Da für Kanal A die Adsorption Laufübergreifend erfolgt (siehe Abbildung 2-3), gibt es jeweils einen Messpunkt zwischen den 5 festgelegten Konzentrationsstufen. Das Mischungsverhältnis der einzelnen Kalibrierstufen wurde aus der Verdünnung des Gas-Standard „Apel 8“ und dem Adsorptionsfluss bestimmt.

Die Fehler der Fluss-Messgeräte bei der Verdünnung des Gas-Standards und bei der Probenahme sowie die Messunsicherheit des Gas-Standards Apel 8 sind in Tabelle 4-1 angegeben.

In Abbildung 3-5 sind exemplarisch für Kanal A und die Substanzen Isopren (C_5), Benzol (C_6), Toluol (C_7) und Ethylbenzol (C_8) die durch einfach ungewichtete lineare Regression bestimmten Kalibriergeraden für die verschiedenen Fokussiertrap-Materialien Carbopack C (blau, links), Carbopack Y (rot, Mitte) und Carbopack B (grün, rechts) dargestellt. Aufgetragen ist das Mischungsverhältnis der einzelnen Substanzen (ppb) gegen die Peakfläche des Einzelionen-Chromatogramms. Die Parameter der Kalibriergeraden und das Bestimmtheitsmaß (R^2) sind jeweils angegeben. Die eingezeichneten Konfidenzbänder (graue gestrichelte Linien) wurden aus der Reststandardabweichung berechnet (vgl. Formel a-5 im Anhang) und geben die Streuung der Messwerte um die Kalibriergerade an.

Einige der in Abbildung 3-5 gezeigten Kalibriergeraden gehen nicht durch den Koordinatenursprung ($x=0$, $y=0$). Ein positiver Achsenabschnitt wird durch Blankwerte bei Nullluftmessungen verursacht. Ein negativer Achsenabschnitt kann durch Memoryeffekte (vgl. Abschnitt 4.3) bei der Dosierung verursacht werden.

3 Geräteoptimierung

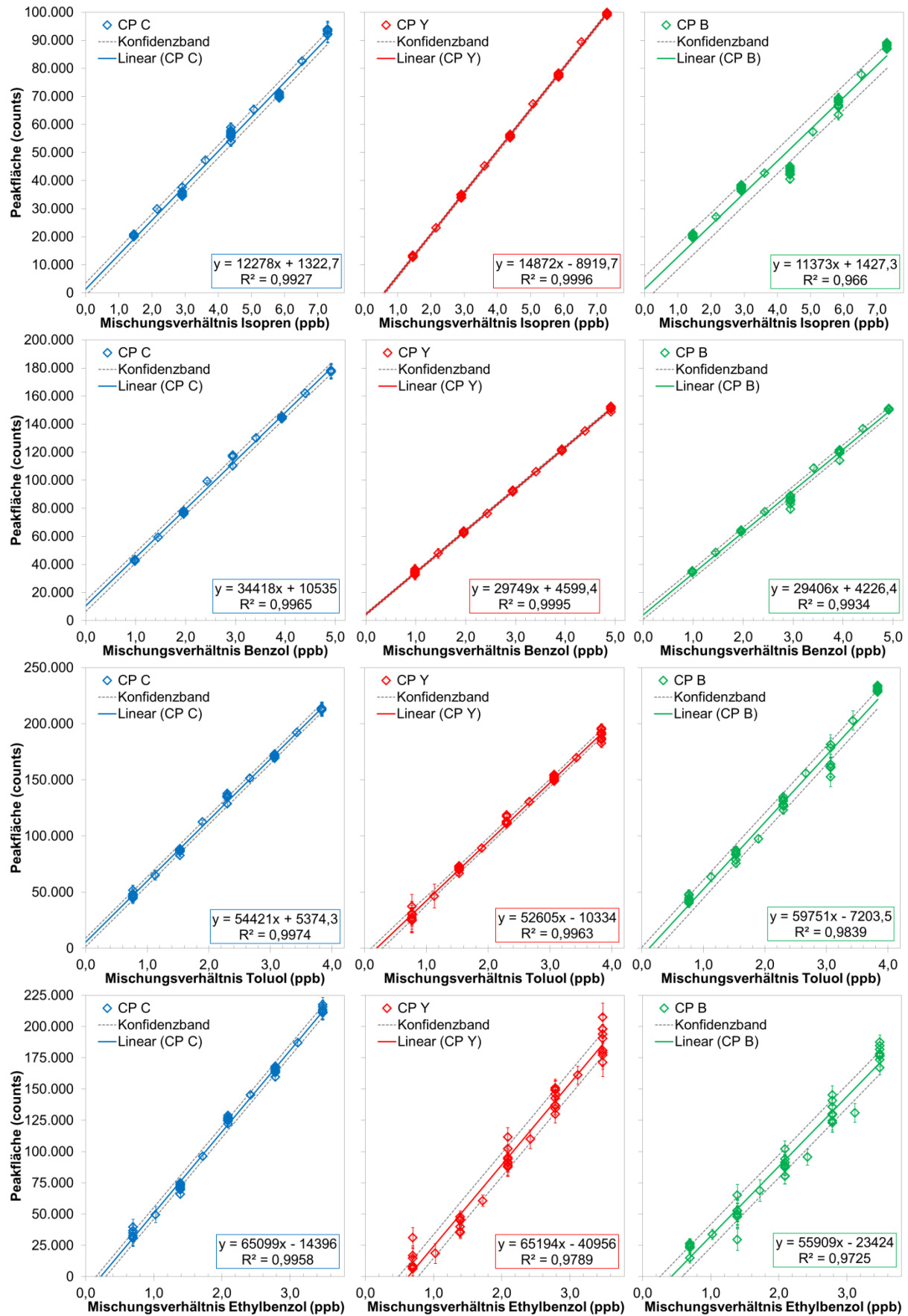


Abbildung 3-5: Kalibriergeraden (Kanal A) inkl. Konfidenzbänder der Substanzen Isopren, Benzol, Toluol und Ethylbenzol für die FT-Materialien Carbopack C (blau, links), Carbopack Y (rot, Mitte) und Carbopack B (grün, rechts), berechnet durch einfach ungewichtete lineare Regression. Abgebildet sind die Einzelmesspunkte mit Angabe der einfachen Standardabweichung als Fehler der y-Achse.

Für Isopren und Benzol ist das Bestimmtheitsmaß mit Carbopack Y am besten. Für schwerer flüchtige Verbindungen (Toluol, Ethylbenzol) weist Carbopack C den höchsten Korrelationskoeffizienten auf. Die Steigungen der Kalibriergeraden variieren zwischen den drei eingesetzten Fokussierfallenmaterialien wenig und sind auf die Streuung der Messpunkte zurückzuführen

Betrachtung aller Substanzen für die einzelnen Fokussierfallenmaterialien:

Für Carbopack B sind die Bestimmtheitsmaße R^2 für 35 von 40 Substanzen besser als 0,95, davon 31 besser als 0,98 und 27 besser als 0,99. Geringer ist das Bestimmtheitsmaß bei den Verdünnungsreihen für Propylbenzol mit 0,89. Bei Limonen und Nonan mit Bestimmtheitsmaßen von 0,11 und 0,033 ist nicht mehr von Linearität auszugehen.

Für Carbopack Y sind die Bestimmtheitsmaße R^2 für 31 von 38 Substanzen besser als 0,95, davon 30 besser als 0,98 und 28 besser als 0,99. Geringer ist das Bestimmtheitsmaß bei den Verdünnungsreihen für Ethanol, Propylbenzol und 2-Methyl-3-buten-2-ol mit einem R^2 von 0,86, 0,86 und 0,85. β -Pinen, Limonen, Nonan und Octan mit R^2 von 0,39, 0,29, 0,25 und 0,11 sind nicht mehr linear.

Für Carbopack C sind die Bestimmtheitsmaße R^2 für 33 von 39 Substanzen besser als 0,95, davon 27 besser als 0,98 und 25 besser als 0,99. Schlechter sind Limonen, 2-Butanol, Nonan, Decan und Undecan mit einem R^2 von 0,85, 0,74, 0,66, 0,70 und 0,62. Bei Dodecan mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,13 ist nicht mehr von Linearität auszugehen.

In Abbildung 3-6 sind die Bestimmtheitsmaße aller Substanzen für die drei Adsorbentien Carbopack C (blau), Carbopack Y (rot) und Carbopack B (grün) sortiert nach Flüchtigkeit dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß ist von dem gewählten Adsorptionsmaterial abhängig. Carbopack B als starkes Adsorbens liefert bessere Ergebnisse bei den flüchtigeren Substanzen. Schwerer flüchtige Substanzen werden verstärkt zurückgehalten. Carbopack Y als mittelschwaches Adsorbens ist für die mittelflüchtigen Substanzen am besten geeignet und Carbopack C lässt die leichtflüchtigen Substanzen passieren, führt aber zu einer besseren Trennung der schwerer flüchtigen VOC.

Für Kanal B liegen für die FT-Materialien Carbopack B und Carbopack C keine Daten vor, da diese Daten aus der ersten Testphase stammen. Für Carbopack Y liegen Daten für Kanal B vor. Kanal B ist nicht so empfindlich wie Kanal A, die Peakflächen sind kleiner und die Steigung der Kalibriergeraden der meisten Substanzen ist mit etwa Faktor 2 flacher. Das Bestimmtheitsmaß der Kalibriergeraden ist vergleichbar mit dem aus Kanal A für die meisten Substanzen.

Unterschiede gibt es vorwiegend bei den leichter und den schwerer flüchtigen Substanzen. Die leichter flüchtigen Substanzen (Ethanol, Propanal, Aceton) sind besser mit Kanal A und die schwerer flüchtigen Substanzen (Octan, Nonan, β -Pinen) sind besser mit Kanal B darstellbar. Bei allen anderen Substanzen sind die Unterschiede bezüglich des Bestimmtheitsmaßes zwischen den Kanälen A und B $< 10 \%$.

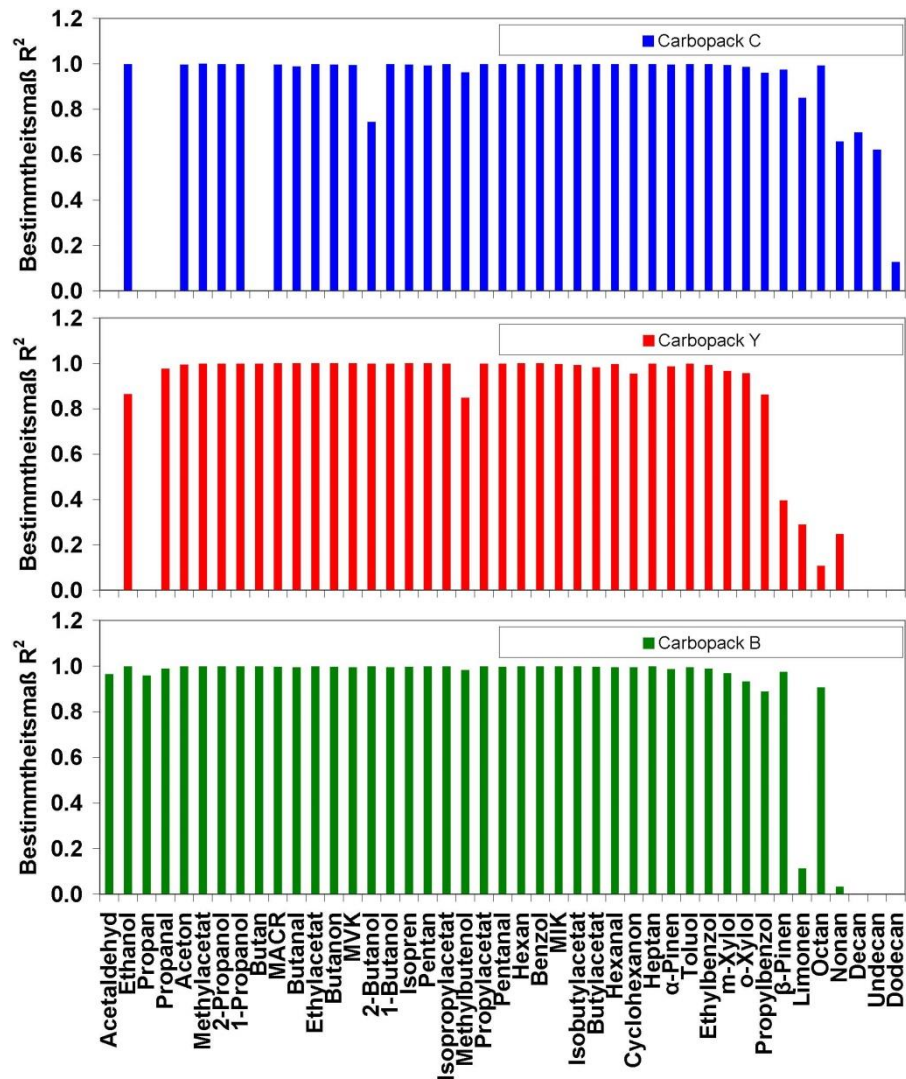


Abbildung 3-6: Bestimmtheitsmaße aller Substanzen für Carbopack C (blau), Carbopack Y (rot) und Carbopack B (grün) sortiert nach Flüchtigkeit

3.3.3 Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze ist gemäß DIN 32645 die kleinste nachweisbare Menge. Die Nachweisgrenze wird oft aus der dreifachen Standardabweichung des Blindwertes oder des Untergrundrauschens des Messsignals ermittelt. In dieser Arbeit wurde die Nachweisgrenze nach der Kalibriergeradenmethode (Gottwald, 2000) aus den Messungen zur Linearität nach Gleichung a-4 (siehe Anhang) berechnet. Die Streuung des Blindwertes wird dabei durch die Extrapolierung des oberen Konfidenzbandes auf die y-Achse berechnet. Je stärker die Messwerte um die Kalibriergerade streuen desto höher ist der Wert der Nachweisgrenze.

Die aus der Kalibrierung errechneten Nachweisgrenzen (Kanal A) sind für die verschiedenen FT-Materialien in Abbildung 3-7 zusammengefasst. Bei allen drei Fokussiertrapmaterialien liegen die Nachweisgrenzen der meisten Substanzen unter 50 ppt. Peaküberlagerungen von Substanzen, die untereinander ein ähnliches Zerfallsmuster aufweisen, resultieren in höheren Nachweisgrenzen bei mindestens einer der Substanzen.

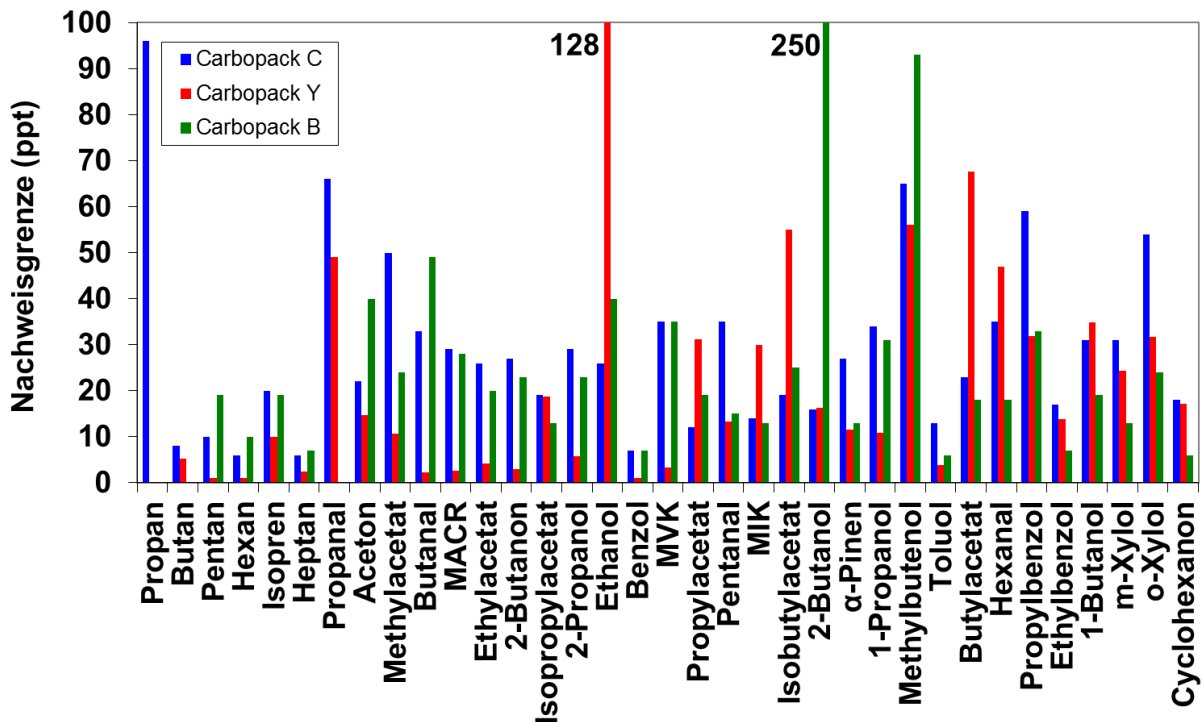


Abbildung 3-7: Nachweisgrenzen der einzelnen FT-Materialien Carbopack C (blau), Carbopack Y (rot) und Carbopack B (grün)

Beispiele sind die Koelutionen von Ethanol und Isopropanol, Methylisobutylketon und Isobutylacetat sowie Propanol und 2-Methyl-3-buten-2-ol.

Bei der Verwendung von Carbopack B sind von 35 aufgelisteten Substanzen 32 wiedergefunden worden. Die Nachweisgrenze liegt je nach Substanz zwischen 6 und 50 ppt, wobei 2-Methyl-3-buten-2-ol mit einer Nachweisgrenze von 93 ppt und 2-Butanol mit einer Nachweisgrenze von 250 ppt eine besonders hohe Nachweisgrenze haben. Propan, Butan und Propanal konnten mit der Fokussierfalle nicht nachgewiesen werden, da sie leichter flüchtige Substanzen nicht zurück hält.

Bei der Verwendung von Carbopack Y liegt die Nachweisgrenze je nach Substanz zwischen 1 und 50 ppt. Ausnahmen sind Ethanol mit 128 ppt, Butylacetat mit 68 ppt, Methylbutenol mit 56 ppt und Isobutylacetat mit 55 ppt. Es ist auffällig, dass deutlich mehr Substanzen eine Nachweisgrenze unter 20 ppt haben als bei Carbopack C oder B. Die Nachweisgrenzen für Kanal A und Kanal B sind im Anhang in Tabelle A-1 aufgelistet.

Bei der Verwendung von Carbopack C liegt die Nachweisgrenze je nach Substanz zwischen 6 und 70 ppt. Eine Ausnahme bildet Propan mit einer Nachweisgrenze von 96 ppt, wobei Propan ausschließlich von Carbopack C zurückgehalten und somit auch chromatographisch getrennt wird.

3.3.4 Zusammenfassung Zwischenfokussierung

Das Analysenspektrum variiert je nach eingesetzter Fokussierfalle und kann somit den analytischen Anforderungen angepasst werden. In Tabelle 3-4 ist für einen Überblick kurz zusammengefasst, welches Analysenspektrum mit welcher Fokussierfalle erreicht wird.

Tabelle 3-4: Analysenspektrum bei Verwendung verschiedener Materialien für die Fokussierfallen

	Carbopack C	Carbopack Y	Carbopack B	Carbopack X
Adsorptionsstärke	schwach-----stark			
Alkohole	C ₂ -C ₄	C ₂ -C ₄₍₅₎	C ₂ -C ₅	C ₂ -C ₅
Acetate	C ₁ -C ₄	C ₁ -C ₄	C ₁ -C ₄	C ₁ -C ₄
Aldehyde	C ₄ -C ₇	C ₃ -C ₆	C ₂ -C ₆	C ₂ -C ₆
Ketone	C ₄ -C ₆	C ₃ -C ₆	C ₃ -C ₆	C ₃ -C ₆
Niedere KWs	C ₅ -C ₁₂	C ₄ -C ₉	C ₃ -C ₈	C ₃ -C ₇
Aromaten	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Xylole	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Xylole	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylole	Benzol, Toluol
Monoterpene	α -Pinen, β - Pinen, Limonen	α -Pinen, β - Pinen, Limonen	α -Pinen, Limonen	α -Pinen

Resultierend aus den Tests mit den verschiedenen Adsorbentien, wurde Carbopack Y als Fokussierfallenmaterial ausgewählt, um sowohl leichter flüchtige Verbindungen ab 3 C-Atomen als auch schwerer flüchtige Verbindungen bis 9 C-Atome im Analysenspektrum zu erhalten.

3.4 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 3

Bei ersten Messungen hat sich gezeigt, dass eine Optimierung des schnellen GC-MS System nötig ist. Zwei verschiedene Säulentypen wurden auf ihre Trenneigenschaften bezüglich oxigener VOC untersucht. Polare DB-Wax Säulen wurden ausgewählt, da sie die Trennung von Aldehyden und Ketonen ermöglichen, was mit der semipolaren DB-5 Säule innerhalb von 3 min nicht erreicht wird.

Es wurde eine Fokussierfalle zwischen Adsorptionsfalle und gaschromatographische Säule gesetzt. Dies führte zu einer Reduktion des Injektionsvolumens auf die Säule von 190 mm³ auf 9 mm³. Dadurch konnten schmalere und schärfere Peaks erzielt werden und Substanzen ab 4 C-Atomen chromatographisch dargestellt werden.

Drei verschiedene Fokussierfallen-Materialien (Carbopack C, Carbopack Y und Carbopack B) wurden getestet. Aus Messungen in verschiedenen Konzentrationsbereichen wurden jeweils die Linearitäten und die Nachweisgrenzen der einzelnen Substanzen bestimmt und zur Auswahl des geeignetsten FT-Materials herangezogen.

Das Bestimmtheitsmaß R^2 als Maß für die **Linearität** hängt von der Adsorptionseigenschaft der verwendeten Fokussierfalle ab. Substanzen, die besser getrennt werden, haben ein höheres R^2 .

Je nach Substanz liegt die **Nachweisgrenze** bis auf wenige Ausnahmen für Carbopack C zwischen 6 und 70 ppt, für Carbopack Y zwischen 1 und 50 ppt und für Carbopack B zwischen 6 und 50 ppt.

Carbopack Y wurde ausgewählt, um sowohl leichter flüchtige Verbindungen ab 3 C-Atomen als auch schwerer flüchtige Verbindungen bis 9 C-Atome im Analysenspektrum zu erhalten. Die SIM-Ionen zur optimalen Quantifizierung des Substanzspektrums wurden festgelegt.

4 Gerätecharakterisierung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur Präzision und Genauigkeit des neuen Messsystems zusammengefasst. Anschließend erfolgt eine Darstellung der Experimente zu Memoryeffekten in den Fokussier- und Adsorptionsfällen. Zudem wird der Einfluss von Ozon auf das System erläutert und das System mit in der Literatur beschriebenen Systemen verglichen. Abschließend erfolgt ein Vergleich des neuen GC-MS-Systems unter realen Bedingungen mit Offline-Messungen.

4.1 Präzision

Nach Kromidas, 2000 ist die Präzision ein „Maß für die Übereinstimmung zwischen unabhängigen Analysenergebnissen untereinander oder einfach ausgedrückt: das Maß für die Streuung von Analysenergebnissen. Als Streuungsmaß wird die Standardabweichung s , die relative Standardabweichung s_{rel} , die dem Variationskoeffizienten V_K entspricht und die Varianz s^2 verwendet.“

Für die Ermittlung der Präzision wurde der Gas-Standard „Apel 8“ mit synthetischer Luft (trocken, ohne Ozon) im Verhältnis 1:30 (siehe Abschnitt 3.3.2) verdünnt und an einem Tag wiederholt gemessen. Eine Übersicht über die Mischungsverhältnisse gibt Tabelle A-1. Dazu wurde der Gas-Standard „Apel 8“ an einer Verdünnungsstation mit synthetischer Luft in einem Verhältnis von 1:30 verdünnt. Die Flüsse wurden mit Massenflussreglern (MKS) eingestellt und mit einem Flussmessgerät (ADM 3000) überprüft. Zur Prüfung der Präzision wurden Standardabweichung und relative Standardabweichung berechnet. Ist die relative Standardabweichung kleiner als 25 %, ist die Methode in Anlehnung an die US-EPA TO-17 Referenzmethode (von 1999) für flüchtige organische Substanzen in Umgebungsluft akzeptabel (Woolfenden and McClenny, 1999).

Die Ergebnisse zur Präzision der Kanäle A und B für Carbopack Y sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Aufgetragen sind die relativen Standardabweichungen der einzelnen Substanzen für Kanal A in blau und für Kanal B in rot. Die Substanzen sind nach Retentionszeiten angeordnet.

Die Daten zur Präzision zeigen einige Unterschiede zwischen den beiden Kanälen. Kanal A hat eine höhere Präzision als Kanal B. Die Ursache könnten die im Abschnitt 4.3 beschriebenen Memoryeffekte, sein, konnte aber nicht eindeutig geklärt werden.

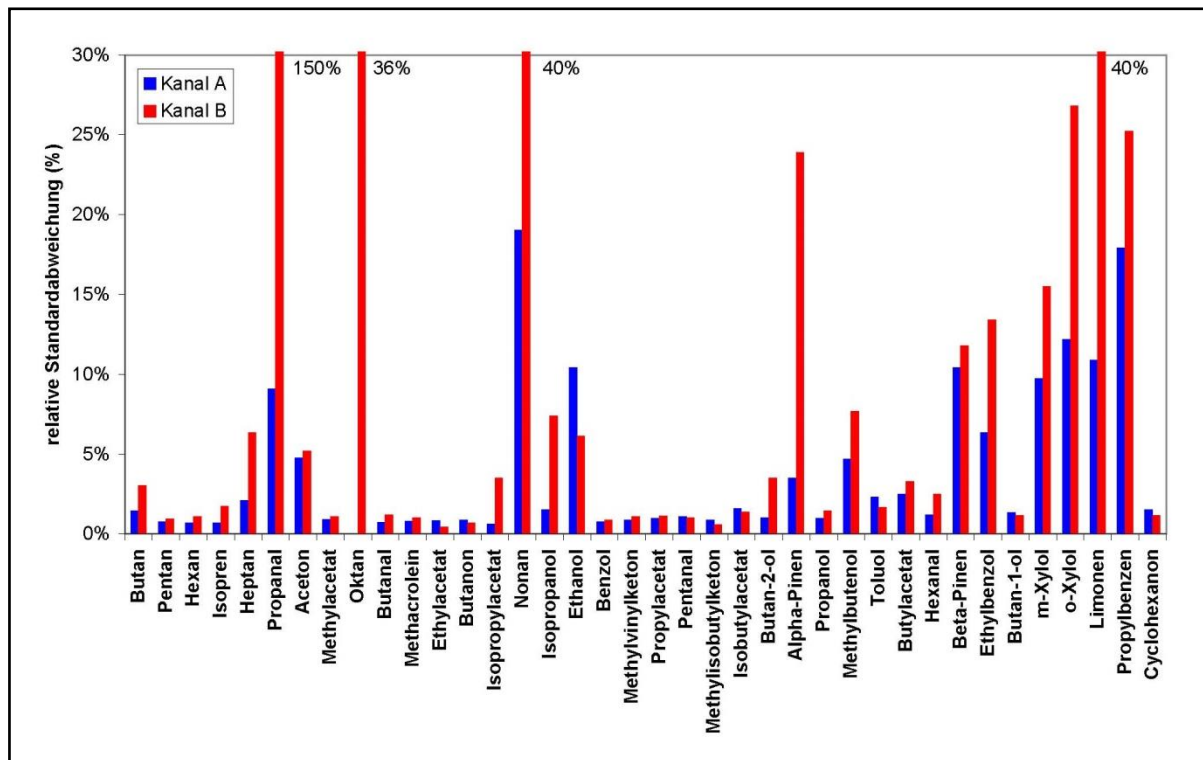


Abbildung 4-1: Daten zur Präzision. Aufgetragen sind die relativen Standardabweichungen der einzelnen Substanzen für die Kanäle A (blau) und B (rot). Die Anordnung der Substanzen erfolgt nach Retentionszeiten (kleinste links und höchste rechts)

Zudem sind einige Trends sichtbar. Die höheren Alkane haben höhere Standardabweichungen. Mit zunehmender Retentionszeit werden die Standardabweichungen höher. Propanal und Substanzen mit mehr als 6 C-Atomen haben höhere Standardabweichungen.

Alle Substanzen im Kanal A haben eine Präzision besser als 20 %. 28 der 38 Substanzen haben eine Präzision besser als 5 % und über 80 % (31) sind besser als 10 %. 14 Substanzen haben sogar eine Präzision besser als 1 %.

Für Kanal B ist die Präzision nicht so gut wie für Kanal A. 31 Substanzen haben eine Präzision besser als 20 %, davon 28 besser als 10 % und 23 besser als 5 %. Über dem EPA-Toleranzbereich von 25 % liegen o-Xylol und Propylbenzol. Weitere 4 Substanzen haben eine schlechtere Präzision mit deutlich über 30 %.

Wie bei der Geräteoptimierung schon gezeigt wurde, ist Carbopack Y für den mittleren Flüchtigkeitsbereich der Substanzen geeignet. Demnach verhält sich auch die Präzision des Systems. Das leicht flüchtige Propanal wird schlechter auf Carbopack Y adsorbiert und wird dadurch schlechter chromatographisch getrennt. Die stärkere Adsorption der schwerer flüchtigen Alkane Octan und Nonan bewirkt eine schlechtere, schleppende Desorption von der Fokussierfalle mit der Folge, dass die Präzision dieser VOC schlechter ist.

4.2 Genauigkeit des Messsystems

Die Richtigkeit ist ein Maß für die Übereinstimmung zwischen dem Mittelwert eines Datensatzes und dem wahren Wert. Ein Messverfahren hat eine hohe Genauigkeit, wenn es

sowohl präzise als auch richtig ist (Kromidas, 2000). Die Genauigkeit (engl.: accuracy) des in dieser Arbeit aufgebauten Messsystems hängt von vielen Faktoren ab, da die Analyten nicht direkt sondern indirekt aus Messsignal und Spektrum bestimmt werden.

Um unbekannte Mischungsverhältnisse von Substanzen bestimmen zu können, muss das Messsystem mit Standardsubstanzen kalibriert werden. Dazu diente in dieser Arbeit ein Gas-Standard mit über 50 VOC (Apel 8, siehe Abschnitt 3.3.2).

In die Berechnung des Mischungsverhältnisses einer Probe gehen die Peakfläche der Probe, die Peakfläche und das Mischungsverhältnis des Gas-Standards „Apel 8“ und dessen Verdünnung ein:

$$MV_{Probe} = \frac{Area_{Probe} \cdot MV_{Std} \cdot ml_{Std}}{Area_{Std} \cdot (ml_{Std} + ml_{SL})} \quad (4-1)$$

Da jeder Messwert der einzelnen Größen von seinem richtigen Wert abweicht, weicht auch das Ergebnis der Rechnung von seinem richtigen Wert ab. Mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung kann die Messunsicherheit des Ergebnisses aus den statistischen Einzelfehlern (f) abgeschätzt werden:

$$F = \sqrt{f_{Area_{Probe}}^2 + f_{Area_{Std}}^2 + f_{MV_{Std}}^2 + f_{MFC_{Std}}^2 + f_{MFC_{SL}}^2} \quad (4-2)$$

In Tabelle 4-1 sind die Einzelfehler, die zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse in unbekanntem Proben entstehen könnten, aufgelistet.

Die Messunsicherheit der einzelnen Substanzen des Gas-Standards „Apel 8“ ist mit 5 % vom Hersteller angegeben. Ist die Messunsicherheit kleiner als 30 %, ist die Methode in Anlehnung an die US-EPA TO-17 Referenzmethode (von 1999) für flüchtige organische Substanzen in Umgebungsluft akzeptabel (Woolfenden and McClenny, 1999).

Tabelle 4-1: Einzelfehler des Fast-GC-MS-Systems

Kürzel	Art des Fehlers	Größe des Fehlers
MV _{Std}	Messunsicherheit des Gas-Standards „Apel 8“	5 %
Area _{Std}	Wiederholpräzision	substanz-spezifisch
Area _{Probe}	manuelle Integration der Peaks	substanz-spezifisch
MFC _{Std}	MFC Gas-Standard „Apel 8“	1 %
MFC _{Sl}	MFC Synthetische Luft	0,05 %
	Flussmessgerät ADM 3000	1 %
	GC-MS... Flusskontrolle bei Probenahme	0,1 %

Die Ergebnisse zur Gauß'schen Fehlerfortpflanzung sind für die Kanäle A und B bei Verwendung von Carbopack Y als Fokussiertrapmaterial in Abbildung 4-2 dargestellt. Die dazugehörigen Werte sind im Anhang in Tabelle A-1 aufgelistet.

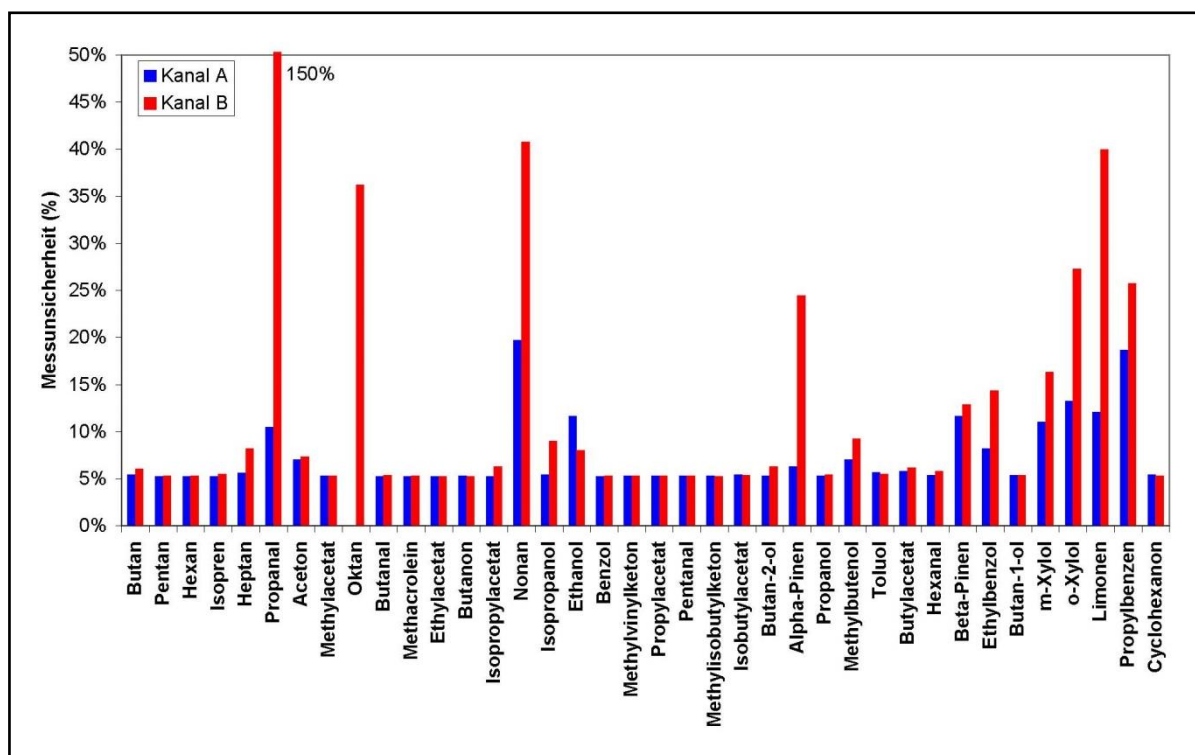


Abbildung 4-2: Ergebnisse zur Genauigkeit für die Kanäle A und B bei Verwendung von Carboxpack Y als FT-Material. Aufgetragen ist die durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnete Messunsicherheit in Prozent für Kanal A (blau) und Kanal B (rot), vgl. Tabelle A-1 im Anhang.

Der Trend, der schon bei der Präzision festgestellt wurde, setzt sich hier fort. Propanal und Substanzen mit mehr als 6 C-Atomen haben höhere Messunsicherheiten. Peaküberlagerungen von Substanzen, die untereinander ein ähnliches Zerfallsmuster aufweisen, spielen bei der Messunsicherheit eher eine untergeordnete Rolle. Beispiele sind die Koelutionen von Ethanol und Isopropanol, Methylisobutylketon und Isobutylacetat sowie Propanol und 2-Methyl-3-buten-2-ol.

Für Kanal A ist bei 29 von 37 Substanzen die Messunsicherheit besser als 10 %. Isopropylacetat erreicht den kleinsten Wert mit 5,26%. Eine Messunsicherheit unter 15 % haben Ethylbenzol, Propanal, m-Xylol, Ethanol, β -Pinen, Limonen und o-Xylol.

Die höchsten, aber noch akzeptablen Messunsicherheiten haben Propylbenzol mit 19 % und Nonan mit 20 %. Bei Kanal B liegen die Messunsicherheiten für 28 von 38 Substanzen unter 10 %. Mit 5,2 % erreicht Ethylacetat den kleinsten Wert. Unter 20 Prozent Messunsicherheit liegen β -Pinen, Ethylbenzol und m-Xylol. Die Werte für α -Pinen, Propylbenzol und o-Xylol sind kleiner als 30 %.

Messunsicherheiten über der EPA-Empfehlung von 30 % sind bei Octan mit 36 %, Limonen mit 40 % und Nonan mit 41 % zu beobachten. Mit Abstand die höchste Messunsicherheit hat Propanal mit 150 %.

Schlussfolgerung:

Die Genauigkeit des Fast-GC-MS-Systems wird von der substanz-spezifischen Präzision limitiert, siehe Abschnitt 4.1. Die Präzision ist prozentual konzentrationsunabhängig. Propanal und Substanzen mit mehr als 6 C-Atomen haben aufgrund ihrer langsameren

Desorption von der Fokussierfalle höhere Messunsicherheiten. Die Unterschiede in Kanal A und Kanal B könnten durch schlechte Desorption der Analyten, durch die im Abschnitt 4.3 beschriebenen Memoryeffekte, verursacht werden, konnten aber nicht eindeutig geklärt werden. Daher wird bei Außenluftmessungen arbeitstäglich der Gasstandard gemessen und das System somit überprüft. Die Fehlerbalken bei Einzelmessungen werden aus der substanzspezifischen prozentualen Messunsicherheit bestimmt.

4.3 Memoryeffekt

Wenn in nachfolgenden Proben noch Rückstände der Analyten aus der vorherigen Probe zu finden sind, handelt es sich um einen Memoryeffekt. In anderen Forschungsarbeiten (Folkers, 2002, Schmitz, 1993) wurden Memoryeffekte von GC-Systemen beschrieben. Als mögliche Ursache für die Verfälschung von Messungen werden Substanzverluste auf den Adsorptionsröhrchen, in der Zwischenfokussierung, auf der Säule und Wandverluste auf den Kapillaren (Schmitz, 1993) sowie unvollständige Desorption (Folkers, 2002) genannt.

Um festzustellen, ob in dem in dieser Arbeit beschriebenen System Memoryeffekte in den Adsorptionsfallen und den Fokussierfallen auftreten, wurden nach den Messungen mit dem 1:30 verdünnten Gas-Standard „Apel 8“ Leermessungen durchgeführt. Für den Test der Fokussierfalle wurde die Adsorptionsfalle während der kompletten Messung in Adsorptionsposition gestellt. Für den Test der Adsorptionsfalle (Gesamtmemoryeffekt) wurde nach einer Standardmessung das Messsystem in Desorptionsposition gehalten.

Die ermittelten Mischungsverhältnisse der ersten Leermessung wurden zu den Mischungsverhältnissen der Standardmessung ins prozentuale Verhältnis gesetzt. Dieses Verhältnis stellt im Folgenden den substanzspezifischen Memoryeffekt dar.

4.3.1 Memoryeffekt der Fokussierfalle

Die Ergebnisse zur Ermittlung des Memoryeffektes der Fokussierfallen sind in Abbildung 4-3 dargestellt. Der Memoryeffekt für die meisten Substanzen liegt deutlich unter 10 % und kann somit vernachlässigt werden. Mit Abnahme der Flüchtigkeit einer Substanz, nimmt der Memoryeffekt der Fokussierfallen zu. Bei Propylbenzol ist der Memoryeffekt der Fokussierfallen unter 15 %. Für die Substanzen Nonan und Limonen ist der Memoryeffekt weitaus höher. Auffällig ist dabei der jeweils deutlich höhere Wert für Kanal B. In beiden Kanälen ist bei allen Substanzen mit der zweiten Leermessungen, bei Limonen mit der dritten Leermessung keine Substanz mehr nachweisbar. Hauptursache für den Memoryeffekt in der Fokussierfalle ist die unvollständige Desorption der weniger flüchtigen Substanzen. Die Fokussierfalle wird in Adsorptionsflussrichtung desorbiert. Die Substanzen müssen vollständig die Falle passieren. Dadurch können bei den schwerer flüchtigen Substanzen auch Werte über 100 % entstehen, da sie die Fokussierfalle bei der ersten Desorption noch nicht oder noch nicht vollständig passiert haben. Deswegen wird vorgeschlagen das System so umzubauen, dass die Desorption der Fokussierfalle entgegengesetzt zur Adsorptionsflussrichtung erfolgt mit dem Ziel die Memoryeffekte zu reduzieren.

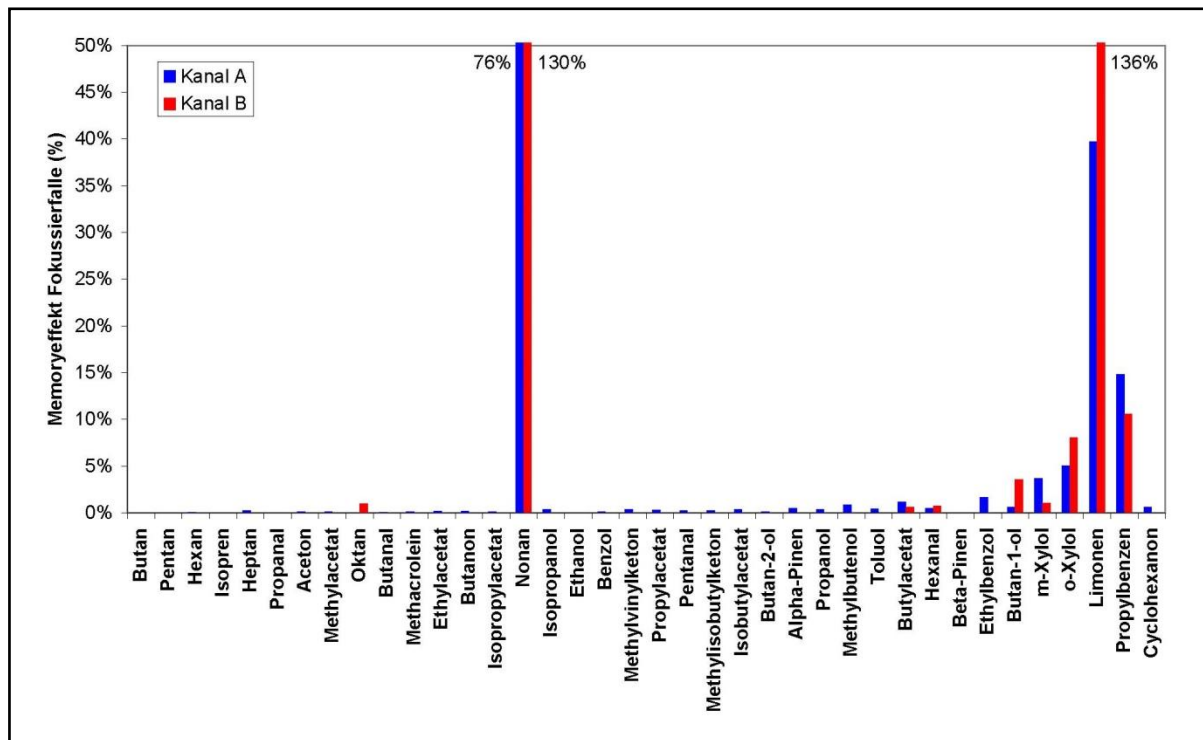


Abbildung 4-3: Memoryeffekt der Fokussierfalle (%) für Kanal A (blau) und Kanal B (rot) mit dem FT-Material Carbo-pack Y.

Die großen Unterschiede zwischen Kanal A und Kanal B könnten durch schlechtere Trenneigenschaften der Säule B und damit einhergehenden Problemen bei der Peakintegration erklärt werden.

Da die Tests ohne Schaltung der Ventile erfolgten, könnten nicht mehr vorhandene Interferenzen mit der Messluft zu höheren Signalen und einer besseren Detektion führen. Jede Fokussierfalle ist individuell befüllt. Unterschiede in der Dichte der Packung könnten ebenfalls zu den Unterschieden in den beiden Kanälen führen.

4.3.2 Memoryeffekt der Adsorptionsfallen

In Abbildung 4-4 ist der Gesamtmemoryeffekt als Memoryeffekt der Adsorptionsfallen dargestellt. Auch hier ist der große Unterschied zwischen den Werten für Kanal A und Kanal B ersichtlich. Zudem ist hier genau wie bei der Bestimmung von Präzision und Messgenauigkeit ein Trend erkennbar. Schwerer flüchtige Substanzen mit mehr als 6 C-Atomen weisen höhere Memoryeffekte auf.

Für Kanal A liegt der Memoryeffekt für 21 von 38 Substanzen unter 10 % und könnte somit vernachlässigt werden. Die höchsten Memoryeffekte sind bei Nonan, Limonen und Propylbenzol mit über 100 % zu finden. Ethanol, Ethylbenzol, m-Xylol und o-Xylol haben Memoryeffekte zwischen 40 und 80 %. In Kanal B ist bei allen Substanzen mit der zweiten bis dritten Leermessungen keine Substanz mehr nachweisbar. In Kanal A schleichen die schwerer flüchtigen Substanzen langsamer aus.

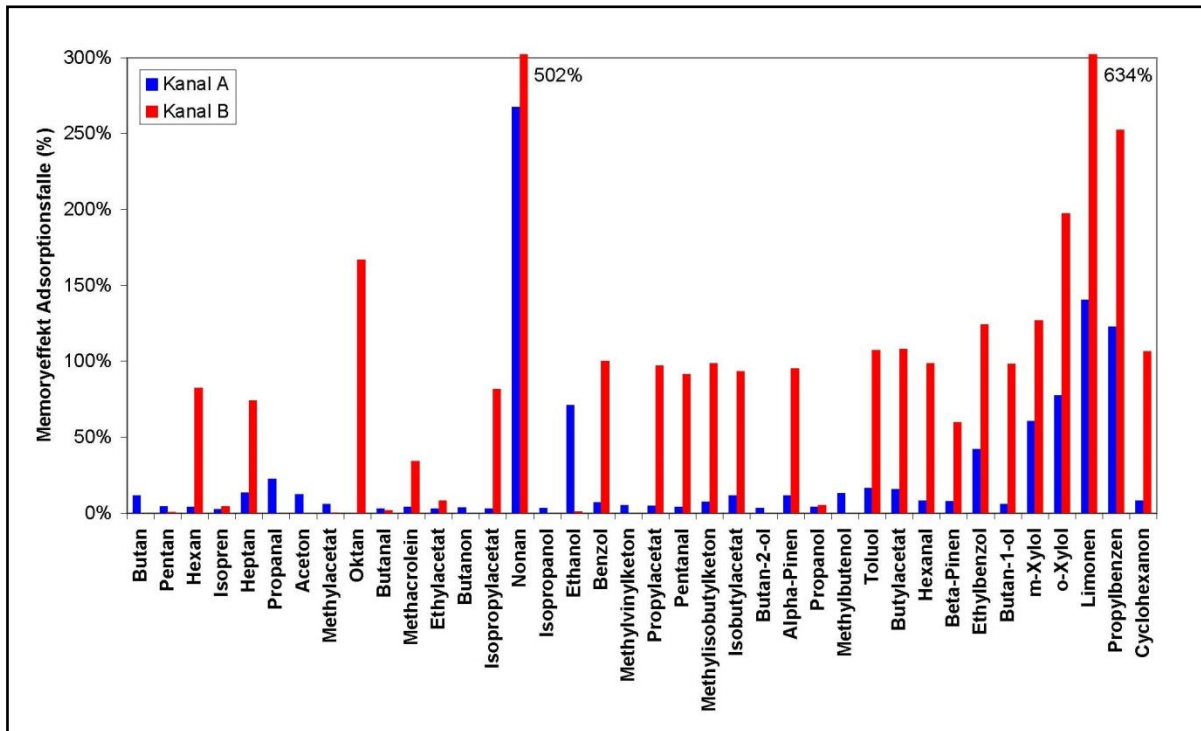


Abbildung 4-4: Memoryeffekt der Adsorptionsfallen (%) für Kanal A (blau) und Kanal B (rot) mit dem FT-Material Carboxpack Y.

Die wahrscheinlichste Ursache für die hohen Memoryeffekte bei den genannten Substanzen ist die unvollständige Desorption von der Adsorptionsfalle. Aus den Temperaturaufzeichnungen der Fallen und der Säulen gehen keine Unregelmäßigkeiten im Kanal A hervor, die das Ausschleichen begründen würden. Bei den Substanzen Ethylbenzol, m-Xylol und o-Xylol könnten die höheren Memoryeffekte auch an der Peakintegration liegen und konzentrationsabhängig sein, da die Peaks nah beieinander liegen und bei höheren Konzentrationen schlechter voneinander getrennt werden können.

Bei Außenluftmessungen können die Substanzen, die langsamer von den Fallen desorbieren, bei höheren Mischungsverhältnissen zu verfälschten Ergebnissen führen.

Um die Memoryeffekte zu reduzieren müssten die Adsorptions- und Fokussierfallen länger ausgeheizt werden. Da die Zeitauflösung des Systems möglichst hoch bleiben soll, wäre die Desorption entgegengesetzt zur Adsorptionsflussrichtung eine mögliche Alternative.

4.4 Einfluss von Ozon auf die Fast-GC-MS-Messungen

In verschiedenen Studien (Apel et al., 2003a, Colorado et al., 1998, Schlomski, 2000) wurde gezeigt, dass Querempfindlichkeiten bei der Analyse flüchtiger organischer Substanzen auftreten können. Bei der Aufkonzentrierung der Probe auf Adsorbentien können Reaktionen zwischen den aufkonzentrierten Analyten und anderen reaktiven Luftbestandteile, wie zum Beispiel Ozon, Halogene, das Hydroxylradikal, Stickstoffoxide, Wasser und Wasserstoffperoxid stattfinden. Daneben können bei der Verwendung von Adsorbentien zur Probenanreicherung Reaktionen mit dem Adsorbens vorkommen (Helmig, 1997).

Die wichtigste Interferenz bei der VOC-Analyse ist die Reaktion mit Ozon. Die Bildung von Artefakten erfolgt durch Reaktionen bei der Aufkonzentrierung mit dem Adsorbens oder Oxidation der Analyten, vor allem mit ungesättigten VOC. Um Reaktionen mit den zu analysierenden Substanzen zu mindern oder ganz zu vermeiden, gibt es eine Reihe unterschiedlicher Maßnahmen zur Entfernung des Ozons vor der Probenanreicherung (Helmig, 1997).

Zur Ermittlung des Einflusses von Ozon auf die Analyse flüchtiger organischer Substanzen mittels des Fast-GC-MS-Systems wurden gleichbleibende VOC-Mischungsverhältnisse bei verschiedenen Ozonmischungsverhältnissen gemessen. Dazu wurde der Gas-Standard „Apel 8“ im Verhältnis 1:30 an einer Verdünnungsstation mit synthetischer Luft verdünnt. Die synthetische Luft wurde zuvor durch einen Ozongenerator geleitet, in dem mit einer UV-Lampe Sauerstoff bei einer Wellenlänge von 185 nm photolysiert wird:



Die dabei gebildeten Sauerstoffatome reagieren nach Gleichung 1-7 mit Sauerstoffmolekülen zu Ozon. Die Flüsse von Standard (Apel 8) und Ozon enthaltener synthetischer Luft wurden mittels MFC eingestellt und mit einem Flussmessgerät (ADM 3000) überprüft. Das Ozonmischungsverhältnis wurde nach der Verdünnungsstation mittels UV-Photometer (Thermo Instrument Systems GmbH, Modell TE49) gemessen. Es wurden je 6 Messungen mit 0, 50, 90, 140, 280 und 460 ppb Ozon durchgeführt. In Abbildung 4-5 sind die Daten für die einzelnen Substanzen nach den Gruppen, Alkane, Alkohole, Acetate, Aldehyde, Ketone, Aromaten und Terpene (inkl. Abbauprodukten) zusammengefasst.

Die über 6 Messungen gemittelten Peakflächen der einzelnen Substanzen wurden auf den Wert ohne Ozon (entsprechend 100 %) genormt.

Die Alkane (A) Butan, Pentan, Hexan und Heptan sind im Bereich bis 100 ppb Ozon relativ unbeeinflusst vom Ozon. Bei höheren Ozon-Mischungsverhältnissen sinken die Werte. Eine deutliche Zunahme bis 100 ppb Ozon wurde bei Octan und Nonan beobachtet.

Die Alkohole (B) sind bis 50 ppb Ozon relativ konstant. Zwischen 50 und 90 ppb Ozon sind Ethanol und Isopropanol konstant, 2-Methyl-3-buten-2-ol steigt stark an. Bei Mischungsverhältnissen von mehr als 90 ppb nehmen die Alkohol-Werte kontinuierlich ab mit dem stärksten Abfall zwischen 90 und 140 ppb Ozon. Propanol, Butan-2-ol und Butan-1-ol sinken auf 11 % und weniger des Ausgangswertes.

Auch die Aldehyde (C) steigen bis 50 ppb an und nehmen bei höheren Ozon-Mischungsverhältnissen deutlich an Intensität ab.

Bei den Ketonen steigen die Werte mit zunehmenden Ozonmischungsverhältnissen, sinken dann aber bei über 90 ppb Ozon. Eine Ausnahme ist Aceton, das bei Ozon-Mischungsverhältnissen bis 280 ppb steigt.

4.4 Einfluss von Ozon auf die Fast-GC-MS-Messungen

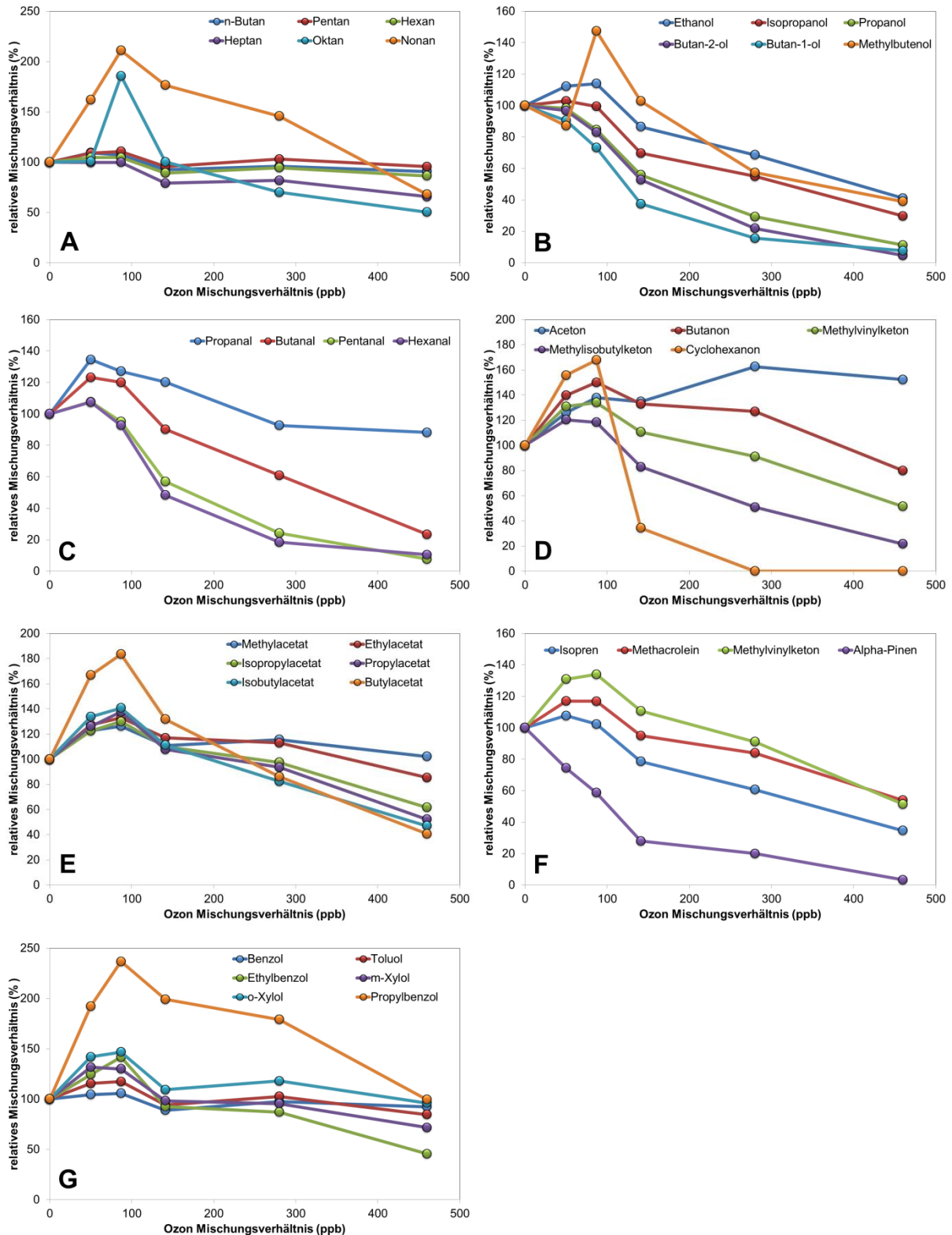


Abbildung 4-5: Einfluss von Ozon auf Standardmessungen der Alkane (A), Alkohole (B), Aldehyde (C), Ketone (D), Acetate (E), Terpene (inkl. Abbauprodukten) (F) und Aromaten (G). Abgebildet sind die gemittelten Verhältnisse aus 6 Wiederholmessungen genormt auf den Wert bei 0 ppb Ozon in Abhängigkeit zum Ozonmischungsverhältnis.

Die Acetate zeigen eine ähnliche Tendenz wie die Ketone. Ihre Werte steigen bei niedrigen Ozon-Mischungsverhältnissen und nehmen bei über 90 ppb Ozon wieder ab. Dabei bleiben Methylacetat und Ethylacetat relativ stabil.

Auch bei Isopren, Methylvinylketon und Methacrolein ist dies zu beobachten. Bei α -Pinen nimmt das Mischungsverhältnis bis 140 ppb Ozon stark ab. Bei höheren Ozon Mischungsverhältnissen ist die Intensitätsabnahme geringer.

Die Aromaten nehmen ebenfalls zu bevor ab ca. 140 ppb Ozon die Intensität wieder abnimmt. Benzol ist dabei relativ stabil mit einer maximalen Abnahme von 10 % im Verhältnis zum Ausgangswert.

Der starke Einfluss von Ozon bei atmosphärischen Mischungsverhältnissen bis ca. 150 ppb zeigt, dass eine Ozonzerstörung vor der Probenahme eine wichtige Maßnahme ist. Zur Ozonzerstörung wurde die thermische Zerstörung gewählt. Eine kurze Beschreibung dazu befindet sich in Abschnitt 4.6.

4.5 Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen

Um einen Eindruck zu erhalten, wie das neue in dieser Arbeit beschriebene GC-MS-System eingeordnet werden kann, soll hier ein Vergleich mit den folgenden 3 GC- und GC-MS-Systemen erfolgen:

1. Toga GC-MS System (Apel et al., 2003b)
2. Airmotec HC1010 GC-FID (Schmitz, 1993)
3. GC-CIMS (Colorado et al., 1998)

In Tabelle 4-2 sind die wichtigsten Parameter nebeneinander gestellt. Das neue Fast-GC-MS-System ist mit einer Zeitauflösung von 6 Minuten schneller als der Airmotec und das GC-CIMS-System. Das TOGA GC-MS ist in seiner Gesamtanalysendauer zwar schneller, erzeugt allerdings in diesen 5 Minuten nur 1 Datensatz, wohingegen das in dieser Arbeit beschriebene Fast-GC-MS-System 2 Chromatogramme in 6 Minuten also einen Datenpunkt alle 3 Minuten erzeugt.

Die Probenahmedauer ist mit 3 Minuten je Kanal bei diesem Gerät auch kürzer als beim Airmotec oder GC-CIMS. Somit wäre die räumliche Auflösung bei einem Flug mit dem Forschungsflugzeug HALO deutlich höher. Nimmt man eine Fluggeschwindigkeit von 1000 km/h an, würde eine Strecke von 150 km für eine Probenahme bei Verwendung des Airmotec zurückgelegt werden (83 km beim GC-CIMS). Beim Einsatz des neuen Fast-GC-MS-Gerätes wären es nur 50 km. Besser schneidet dabei das TOGA GC-MS mit einer räumlichen Auflösung von 4,2 bis 16,7 km bei einer Probenahmedauer von 15 bis 60 Sekunden ab.

Dabei ist zu bemerken, dass das TOGA GC-MS ein deutlich niedrigeres Analysenspektrum als die anderen Geräte hat. Mit den Nachweisgrenzen zwischen 1 und 60 ppt ist das neue Fast-GC-MS-System vergleichbar mit dem TOGA GC-MS

Tabelle 4-2: Vergleich des neuen Fast-GC-MS-Systems mit in der Literatur vorhandenen GC- und GC-MS-Systemen

	Toga GC-MS	Airmotec	GC-CIMS	Fast-GC-MS
Parameter	1	2	3	diese Arbeit
Messprinzip	GC-MS	GC-FID	GC-CIMS	GC-EIMS
Säule	DB 624	DB 5	DB 1	DB-Wax
Analysendauer	5 min	10 min	10-12 min	6 min
Datenpunkte / h	12	6	5-6	20
Probenahmedauer	15 - 60 s	ca. 9 min	5 min	2 x 3 min
Wasserfalle	-15°C	keine	keine	0°C
Microtrap	Microtrap	Cryofokussierung		Fokussierfalle (Carbopack Y)
Kühlung während der Proben- anreicherung	Flüssig- Stickstoff	nein optional mit CO ₂	Flüssig- stickstoff	Wärmetauscher mit EtOH + H ₂ O als Kühlmittel
Analysen- spektrum	Methanol, C ₂ -C ₄ Carbonyle	C ₃ -C ₁₀ NMHC	Alkene, Isopren, Terpene, MVK und MACR	C ₂₋₄₍₅₎ Alkohole, C ₁₋₄ Acetate, C ₃₋₆ Aldehyde und Ketone, C ₄₋₉ KW, C ₆₋₉ Aromaten, α -Pinen, β -Pinen, Limonen
Nachweisgrenze	5-75 ppt	10 ppt	20 ppt Isopren	1-60 ppt

4.6 Vergleich der Fast-GC-MS-Daten mit Behälterdaten

Eine wichtige Frage nach der Entwicklung eines Messgerätes ist, ob das System vergleichbare Ergebnisse wie ein bereits etabliertes System liefert.

Im Juni 2010 wurden Messungen mit einem Messfahrzeug, dem mobilen Luftlabor (Vito), in der Umgebung des Forschungszentrums Jülich durchgeführt, um die Funktionsweise des GC-MS unter realistischen Messbedingungen zu testen, siehe Kapitel 5.

Für Vergleichsmessungen wurden parallel zu den Fast-GC-MS-Messungen Umgebungsluftproben in SilcoSteel-Behälter (Firma Restek) gesammelt und im Labor an einem GC-MS/FID-System analysiert. Eine Beschreibung des System ist durch Urban, 2010 erfolgt.

Die Behälter wurden vor den Messfahrten auf ca. 9 mbar evakuiert und an eine Apparatur im Vito angeschlossen, die es ermöglicht während der Messfahrt die Behälter zu befüllen. Das Öffnen der Magnetventile wurde mittels der Software DasyLab (Firma Geitmann) gesteuert. Die Behälter wurden bis zu einem Druck von ca. 500 mbar befüllt. Dies entspricht einem Probevolumen von etwa drei Litern bei Normaldruck.

Vor die Behälterapparatur wurde ein Ozonerstörer integriert. Dieser besteht aus einer Silcosteel-Kapillare (Firma Restek) mit einem Durchmesser von 1/16 Zoll, welches auf einer Länge von ca. 10 cm beheizt ist (120°C). Dadurch erhöht sich die Probensammelzeit von ca. 30 Sekunden für 500mbar (Urban, 2010) auf ca. 6 Minuten. Eine Übersicht über die Probenahmezeiten und -drücke für den 06.06. und 10.06.2010 gibt Tabelle A-3 im Anhang.

Bei der Probenahme mit Behältern ist zu beachten, dass durch Transport und Lagerung bereits Abbauprozesse erfolgen können. Die beprobten Behälter wurden daher am Probenahmetag im Labor mit synthetischer Luft auf ca. 2800 mbar aufgedrückt, an das GC-MS/FID-System angeschlossen und innerhalb von 24 Stunden analysiert.

Für die Anreicherung mittels Cryo-Fokussierung mit Stickstoff bei -60 °C wurden 80 ml/ min der Messluft angesaugt, wobei überschüssige Luft über einen Überströmer entweichen kann. Die Anreicherung erfolgte bei -196°C in einem mit flüssigem Stickstoff gefüllten Dewargefäß, in dem eine mit Glasperlen gefüllte Probenschleife eingelassen ist. Die Desorption der Probe auf die gaschromatographische Trennsäule (Phase: DB1, 120m Länge, 0,32 mm Innendurchmesser, 3µm Film) erfolgt bei 130 °C. Das Temperaturprofil (Tabelle A-4) befindet sich im Anhang. Die Analysenzeit inklusive Anreicherung dauert 94 min.

Zur Bestimmung der Mischungsverhältnisse wurde ein Responsefaktor für die jeweilige Substanz aus einer Standardmessung bestimmt. Dazu wurde ein 74-Komponenten-Standard mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen an die Messapparatur im Labor angeschlossen und vermessen. Aus der Peakfläche des MS-Signals wurde für jede Substanz der Responsefaktor nach Urban, 2010 bestimmt, mit dem das Mischungsverhältnis unbekannter Proben berechnet werden kann. Eine Liste mit den Substanzen aus dem 74-Komponenten-Standard mit Angabe der Retentionszeit, der Nachweisgrenze und der Messunsicherheit (Tabelle A-5) sowie ein Beispielchromatogramm des 74-Komponenten-Standard (Abbildung A-1) befinden sich im Anhang.

Exemplarisch erfolgt in diesem Abschnitt der Vergleich für die Substanzen Isopren und α -Pinen als biogene Marker und für Benzol und Toluol als anthropogene Marker. Die Probenahmezeit betrug im Mittel 6:10 min und variierte zwischen 4:41 min und 8:28 min. Bei der Analyse der Behälter wurde das MS-Signal zur Auswertung herangezogen

Die Probenahme der Behälter erfolgt druckabhängig. Die Probemenge ist zu Beginn der Probenahme höher und nimmt im Verlauf ab. Die Probenahme des Fast-GC-MS-Systems erfolgt kontinuierlich mit einem Probenahmefluss von 100 ml / min. Variiert das VOC-Mischungsverhältnis während der Probenahme stark, werden die Proben von beiden Systemen unterschiedlich stark gewichtet und die Vergleichbarkeit erschwert.

In Abbildung 4-6 sind für den 10.06.2010 und in Abbildung 4-7 für den 06.06.2010 exemplarisch die mit dem Fast-GC-MS und aus den Behälterproben ermittelten Mischungsverhältnisse von Isopren, α -Pinen, Benzol und Toluol im Zeitverlauf abgebildet.

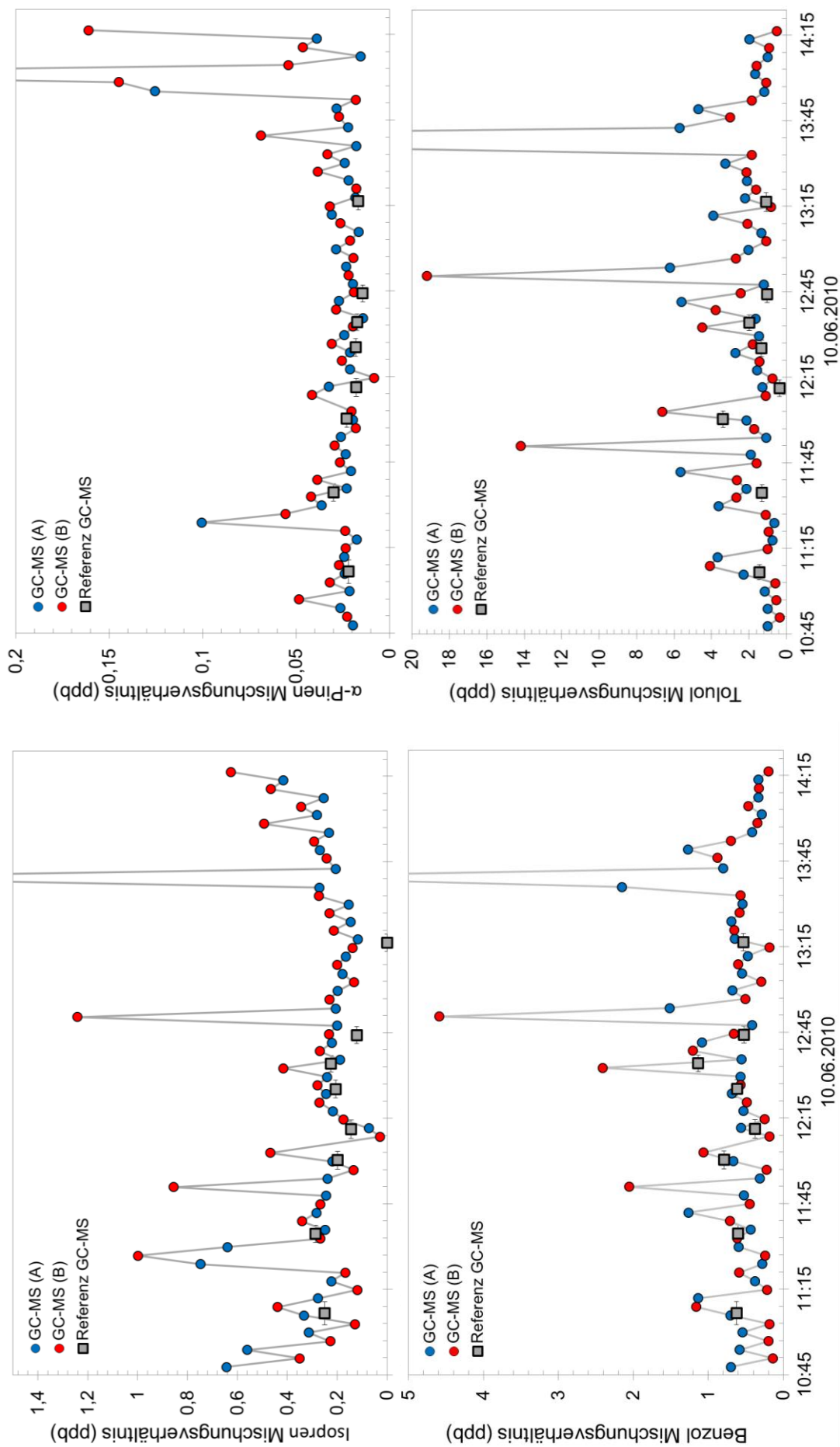


Abbildung 4-6: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) von Isopren (oben links), α -Pinen (oben rechts), Benzol (unten links) und Toluol (unten rechts) vom 10.06.2010 aus den Fast-GC-MS-Messungen (blau = Kanal A, rot = Kanal B) und Behältermessungen mit dem Referenz GC-MS (graue Quadrate). Der Fehlerindikator der x-Achse gibt die Probenahmedauer wieder (nur Behälterproben).

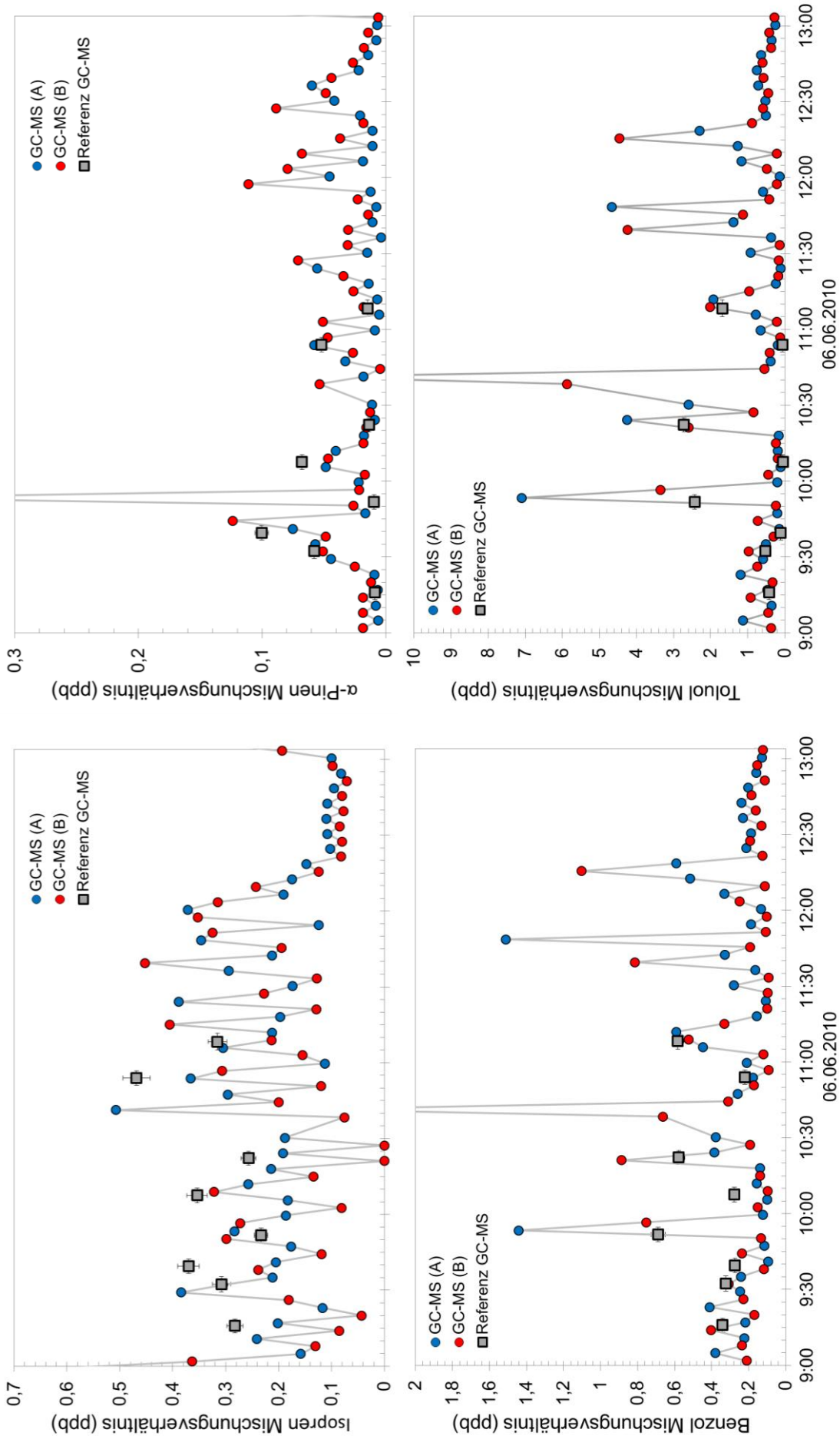


Abbildung 4-7: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) von Isopren (oben links), α -Pinen (oben rechts), Benzol (unten links) und Toluol (unten rechts) vom 06.06.2010 aus den Fast-GC-MS-Messungen (blau = Kanal A, rot = Kanal B) und Behältermessungen mit dem Referenz GC-MS (graue Quadrate). Der Fehlerindikator der x-Achse gibt die Probenahmedauer wieder (nur Behälterproben).

Die Fast-GC-MS-Daten aus Kanal A sind mit blauen, die aus Kanal B mit roten und die Behälterdaten mit grauen Symbolen dargestellt.

Das Isopren-Mischungsverhältnis der Behälterproben variiert am 10.06.2010 zwischen 122 ppt und 287 ppt. Die ersten 6 Behältermessungen stimmen besser mit den Fast-GC-MS-Messungen überein als die letzten zwei Messungen dieses Tages, wobei im letzten Behälter kein Isopren nachgewiesen werden konnte. Die Abweichung zwischen Fast-GC und Laborsystem für den 7. Isopren-Wert beträgt ca. 45%. Dieser Unterschied zwischen den Systemen lässt sich durch die im Abschnitt 4.3 bestimmten Memoryeffekte von Isopren (2,5 und 4,4 % für Kanal A und B) nicht erklären.

Am 06.06.2010 variiert das Isopren-Mischungsverhältnis der Behälterproben zwischen 233 ppt und 469 ppt. Fünf der acht Werte liegen über und ein Wert liegt unter den Fast-GC-MS-Messungen. Nur zwei Werte stimmen an diesem Tag mit den Fast-GC-MS-Messungen überein. Die Abweichung zwischen Fast-GC und Laborsystem für die Isopren-Werte 1, 3, 6 und 7 liegen zwischen 28 und 55 % und lassen sich nicht durch die Messunsicherheit und die im Abschnitt 4.3 bestimmten Memoryeffekte von Isopren erklären. Möglicherweise ist ein systematischer Fehler bei der Auswertung der Daten Ursache für die Abweichung. Die Unterschiede der Werte 4 (20 %) und 5 (11 %) des Laborsystems zum Fast-GC-MS-System lassen sich im Rahmen von Messunsicherheit und Memoryeffekt erklären und werden als nicht signifikant eingestuft.

Das α -Pinen-Mischungsverhältnis der Behälterproben variiert am 10.06.2010 zwischen 14 ppt und 30 ppt und stimmt für alle 8 Messungen gut mit den Fast-GC-MS-Messungen überein. Am 06.06.2010 variiert das α -Pinen-Mischungsverhältnis der Behälterproben zwischen 9 und 100 ppt. Fünf der acht Werte stimmen gut mit den Fast-GC-MS-Messungen überein. Zwei Werte liegen über (3. und 5.) und ein Wert (4.) unter den Fast-GC-MS-Messungen. Bei den zwei Fast-GC-MS-Messungen mit niedrigeren Werten beträgt die Abweichung 25-30 % zu den Behälterdaten. Kanal B hat eine deutlich höhere Messunsicherheit (24,5 %) als Kanal A (6,3 %). Die Unterschiede des Laborsystems zum Fast-GC-MS-System lassen sich im Rahmen von Messunsicherheit und Memoryeffekt erklären und werden als nicht signifikant eingestuft. Der 4. Behälter-Wert liegt unter den Fast-GC-MS-Messungen. Im Rahmen des Memoryeffektes könnte der Unterschied zwischen den Systemen ohne Berücksichtigung des Fast-GC-MS-Messwertes bei über 0,43 ppb plausibel sein. Möglicherweise ist für die Unterschiede ein systematischer Fehler bei der Datenauswertung zu berücksichtigen.

Das Benzol-Mischungsverhältnis der Behälterproben variiert am 10.06.2010 zwischen 526 und 1134 ppt und am 06.06.2010 zwischen 221 ppt und 689 ppt. Die aus dem MS-Signal des Laborsystems ermittelten Mischungsverhältnisse für Benzol stimmen an beiden Messtagen bis auf zwei Werte am 06.06.2010 (3. und 5.) sehr gut mit den aus dem Fast-GC-MS erhaltenen Mischungsverhältnissen für Benzol überein. Die Abweichung zwischen Fast-GC und Laborsystem für den 3. und 5. Benzol-Wert vom 06.06.2010 beträgt 38,6% (3. Wert) bzw. 35,3 % (5. Wert) und lassen sich im Rahmen von Messunsicherheit und Memoryeffekt

nicht erklären. Möglicherweise ist ein systematischer Fehler bei der Auswertung der Daten Ursache für diese Abweichung.

Das Toluol-Mischungsverhältnis der Behälterproben variiert am 10.06.2010 zwischen 361 ppt und 3,38 ppb und am 06.06.2010 zwischen 52 ppt und 2,72 ppb. Der zweite und vierte Messwert vom 10.06.2010 und der 3., 5. und 7. Messwert der Behälterproben vom 06.06.2010 liegen unterhalb der mit dem Fast-GC-MS ermittelten Toluol-Mischungsverhältnisse zu diesen Zeiten. Die anderen Werte stimmen besser mit den Fast-GC-MS-Daten überein, liegen aber tendenziell unter den Fast-GC-MS-Daten. Die Unterschiede zwischen Fast-GC-MS-System und Laborsystem betragen 40 bis 112 % und können durch die in Abschnitt 4.3 beschriebenen Memoryeffekte und die Messunsicherheit nicht erklärt werden. Möglicherweise ist ein systematischer Fehler bei der Auswertung der Toluol-Daten Ursache für die Messunterschiede zwischen den Systemen.

In Abbildung 4-6 und Abbildung 4-7 fällt zudem auf, dass die dargestellten VOC-Messungen des Fast-GC-MS zumeist zu Beginn der Messungen periodisch zwischen den Kanälen A und B schwanken. Die wahrscheinlichste Ursache für die Schwankungen zu Beginn der Messungen am 10.06.2010 ist der in Abschnitt 4.3 beschriebene Memoryeffekt. Dadurch sind die Mischungsverhältnisse im Kanal A höher als im Kanal B. Nach drei Messungen im Kanal A nimmt die Schwankung deutlich ab. Die Schwankungen am Ende der Messfahrt am 06.06.2010 sind bei allen 4 Substanzen im Rahmen von Messunsicherheit und Memoryeffekt plausibel. Die Schwankungen zwischen den Kanälen könnten auch durch die unterschiedliche Empfindlichkeit der beiden Kanäle verursacht werden. Der Responsefaktor von Kanal B ist etwa 4,1-mal (Benzol), 4,2-mal (Isopren), 4,5-mal (Toluol) und 2,0-mal (α -Pinen) höher als bei Kanal A. Dadurch führen Messunterschiede in Kanal A zu deutlich größeren Änderungen als bei Kanal B. Beide Kanäle wurden daher separat und arbeitstäglich kalibriert.

Schlussfolgerung

In diesem Abschnitt wurde das Fast-GC-MS-System anhand von Behälterproben mit einem bereits etablierten Laborsystem (GC-MS) am Beispiel von Isopren, α -Pinen, Benzol und Toluol verglichen. Der Vergleich im Zeitverlauf zeigte bei den meisten Messungen überwiegend gute Übereinstimmung der Systeme im Rahmen der Messunsicherheit.

Die abweichenden Mischungsverhältnisse der Behälterdaten liegen am 06.06.2010 eher über und am 10.06.2010 eher unter den Fast-GC-MS-Daten. Bei Toluol liegen die Mischungsverhältnisse der Behälterdaten insgesamt eher etwas unter den Fast-GC-MS-Messungen. Systematische Fehler bei der Datenauswertung sind eine mögliche Ursache für unterschiedliche Mischungsverhältnisse bei den Behälterdaten und den Fast-GC-MS-Daten.

Der in Abschnitt 4.3 beschriebene Memoryeffekt scheint die wahrscheinlichste Ursache für die Unterschiede zwischen Kanal A und Kanal B sowie zwischen dem Fast-GC-MS und dem Referenzsystem zu sein. Durch zu hohe Werte in Kanal A bei Substanzen mit starkem

Memoryeffekt sind die im Vergleich mit dem Laborsystem höheren Werte des Fast-GC-MS-Systems plausibel.

Zu lange Standzeiten für die Behälter im Labor wurden ebenfalls als mögliche Ursache für die Unterschiede in Betracht gezogen. Eine zu lange Standzeit der Behälter im Labor kann ausgeschlossen werden, da alle Behälter innerhalb von 4 Stunden nach der Messfahrt für die Messung vorbereitet und an das Labor GC-FID/MS-Gerät angeschlossen wurden. Spätestens nach einer maximalen Standzeit von 24 h wurden die Proben analysiert. Es wurden keine systematischen Abweichungen in Bezug auf die Standzeit der Behälter gefunden. Die Ergebnisse von Behälterproben mit einer längeren Standzeit waren nicht ungenauer als solche mit kürzeren Standzeiten vor der Analyse.

4.7 Kurzdarstellung der Ergebnisse aus Kapitel 4

Das schnelle GC-MS ist je nach Anforderung zur Analyse flüchtiger organischer Substanzen im Bereich von 3 bis 12 C-Atomen geeignet. Die Zeitauflösung des Gerätes beträgt 3 Minuten. Die Gesamtanalysenzeit eines Runs beträgt 6 min. Pro Kanal wird dabei ein Datenpunkt erzeugt.

Es wurden Untersuchungen zu Präzision und Genauigkeit des Messsystems durchgeführt. Zudem wurde geprüft, ob Memoryeffekte der Adsorptionsfalle und der Fokussierfalle und Interferenzen mit Ozon auftreten. Zusätzlich erfolgten ein Vergleich mit in der Literatur beschriebenen Systemen und der Vergleich von Echtzeit-Daten des Online-Systems mit Offline-Behältermessungen an einem bereits etablierten Laborsystem.

Ein Vergleich zur **Präzision** erfolgte zwischen den beiden Kanälen A und B. Für Kanal A ist die Präzision besser als für Kanal B. Die relativen Standardabweichungen von Kanal A liegen für alle 38 Substanzen unter 20 %, wobei 31 Analyten davon unter 10 % und 28 unter 5 % liegen. 14 Substanzen haben sogar eine Präzision besser als 1 %. Bei Kanal B haben 31 Substanzen eine Präzision besser als 20 %, davon 28 besser als 10 % und 23 besser als 5 %. 4 Substanzen haben eine schlechtere Präzision mit deutlich über 30 %. Die Präzision ist prozentual konzentrationsunabhängig.

Die **Genauigkeit** wurde als Gesamtfehler mit der Gauß'schen Fehlerfortpflanzung abgeschätzt. Die Messunsicherheit wurde mit Werten zwischen 5,2 und 30 % bestimmt. Ausnahmen mit deutlich höheren Messunsicherheiten bilden Octan, Nonan, Limonen und Propanal im Kanal B. Die Genauigkeit des Fast-GC-MS-Systems wird von der substanzspezifischen Präzision limitiert.

Die **Memoryeffekte in der Adsorptionsfalle** sind stark ausgeprägt und lassen auf unvollständige Desorption schließen. Der Effekt ist am größten bei den länger-kettigen Analyten die vom Adsorbens zurückgehalten werden und sehr spät von der Säule eluieren. Bei Kanal B ist der Memoryeffekt stärker ausgeprägt als bei Kanal A allerdings hält er bei Kanal A länger an.

Die **Memoryeffekte in der Fokussierfalle** sind nicht so stark ausgeprägt, wie auf der AT. Das lässt auf eine bessere Desorption schließen. Der Memoryeffekt auf der Fokussierfalle ist abhängig vom FT-Material. In Kanal B ist der Effekt ausgeprägter.

Um die Memoryeffekte zu reduzieren müssten die Adsorptions- und Fokussierfallen länger ausgeheizt werden. Da die Zeitauflösung des Systems möglichst hoch bleiben soll, wäre die Desorption entgegengesetzt zur Adsorptionsflussrichtung eine alternative Verbesserungsmaßnahme des Systems.

Der **Einfluss von Ozon** auf VOC ist im Bereich atmosphärischer Konzentrationen bis 150 ppb Ozon bei vielen Substanzen relevant. Substanzen mit Doppelbindungen, einige Aldehyde und die Terpene (vor allem α -Pinen) werden am stärksten von Ozon beeinflusst.

Der **Vergleich mit anderen in der Literatur beschriebenen Online-GC-Systemen** zeigt, dass das neue Gerät eine bessere zeitliche Auflösung bei einem meist größeren Analysenspektrum hat.

Der **Vergleich des neuen Fast-GC-MS Systems mit Offline-Messungen an einem bereits etablierten GC-FID/MS Systems** zeigt, dass die ermittelten Mischungsverhältnisse aus beiden Systemen im Rahmen der Messunsicherheit substanz-spezifisch überwiegend gut miteinander übereinstimmen.

5 Messfahrten mit dem schnellen GC-MS im mobilen Luftlabor

Der ursprünglich geplante Einsatz des neuen Fast-GC-MS-Systems auf dem Forschungsflugzeug HALO konnte im Zuge dieser Arbeit nicht erfolgen. Wegen Verzögerungen bei der Bereitstellung und Zulassung des modifizierten Flugzeugs, wurde die geplante OMO-Messkampagne auf Sommer 2015 verschoben.

Als Alternative zu den Flugzeugmessungen wurden Messungen mit einem Messfahrzeug, dem mobilen Luftlabor (Vito), in der Umgebung des Forschungszentrums Jülich durchgeführt, um die Funktionsweise des GC-MS unter realistischen Messbedingungen zu testen. Das mobile Luftlabor ist ein Messfahrzeug, das mit Gasphasen- und Partikelmesssystemen ausgestattet ist und Außenluftmessungen während der Fahrt ermöglicht (Urban, 2010).

Im folgenden Kapitel werden die Messungen, die mit dem neuen Fast-GC-MS-System im Juni 2010 durchgeführt wurden, vorgestellt. Es wird ein kurzer Überblick über die Ausstattung des Fahrzeuges gegeben und anschließend werden die Ergebnisse präsentiert. In Abbildung 5-1 ist der Vito mit der für diese Arbeit vorhandenen Messausstattung schematisch dargestellt.

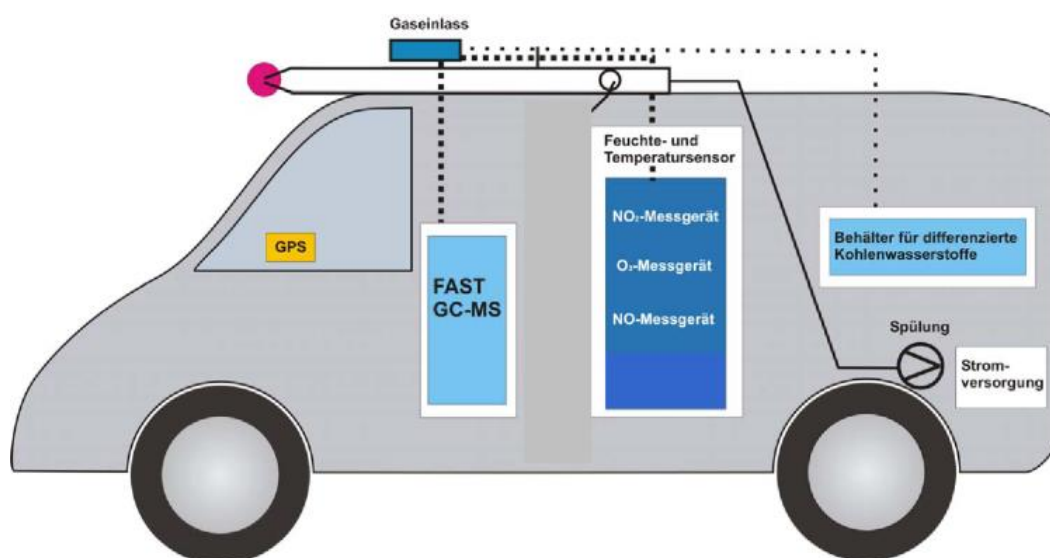


Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Ausstattung des mobilen Luftlabors für die Messfahrten 2010 (nach Urban, 2010).

5.1 Ausstattung des mobilen Luftlabors

Um das Fast-GC-MS-System verwenden zu können, musste das Gerät in ein kleineres Rack umgebaut werden. Im Folgenden wird eine kurze Beschreibung der verwendeten Geräte gegeben. Aufbau und Ausrüstung des mobilen Messlabors sowie die unterbrechungsfreie Stromversorgung mit 230 VAC wurden von Urban, 2010 ausführlich beschrieben. Die Partikelmesssysteme wurden in dieser Arbeit nicht verwendet.

5.1.1 Messung von Kohlenwasserstoffen: Online-Messungen mittels Fast-GC-MS

Das Messsystem zur Online-Messung von flüchtigen organischen Substanzen mittels Fast-GC-MS wurde im Kapitel 2 ausführlich beschrieben. Das Gerät wurde in ein Schroff-Standardrack (Höhe \times Länge \times Breite = 117 cm \times 60 cm \times 55 cm) integriert und hinter den Beifahrersitz im Vito eingebaut. Die Stromversorgung des GC-MS erfolgte über das Messfahrzeug mit 230 V AC. Zusätzlich wurde ein AC/DC-Wandler (iMP4, Astec, Philippinen) für die 28 V DC Geräte verwendet. Die Probenahme erfolgte mit einem Adsorptionsfluss von 100 ml/ min über drei Minuten. Die zwei Kanäle wurden alternierend beprobt. Im Anhang ist in Tabelle A-2 das Temperatur- und Schaltprofil für die Messfahrten aufgelistet. Zur Vermeidung von Ozoninterferenzen wurde ein Ozonzerstörer vor das System gesetzt. Dieser besteht aus einem Silcosteel-Kapillare (Firma Restek) mit einem Durchmesser von 1/16 Zoll, welches auf einer Länge von ca. 10 cm beheizt ist (120°C).

5.1.2 Messung von Stickoxiden mittels Chemilumineszenzverfahren

Die Analyse der Stickoxide basiert auf der Gasphasenreaktion von NO mit O₃ und erfolgt mittels Chemilumineszenz-Detektoren CLD 770 (Tecan AG), die aus Ozonisator, Null-Volumen, Reaktionskammer und Photomultiplier zusammengesetzt sind. In der Reaktionskammer wird die zu messende Luft mit dem im Ozonisator gebildeten Ozon versetzt, wobei das enthaltene Stickstoffmonoxid zu Sauerstoff und angeregtem Stickstoffdioxid reagiert.



Das angeregte Stickstoffdioxid wird spontan unter Lichtemission im infraroten Spektralbereich (600-660 nm) nach folgender Gleichung deaktiviert:



Neben der spontanen Deaktivierung von NO₂^{*} kann es auch zu strahlungslos verlaufenden Stößen mit anderen Molekülen M (z.B. N₂, O₂ oder H₂O) nach folgender Gleichung kommen.



Die Lichtintensität der Reaktion 5-3 ist proportional zum NO-Mischungsverhältnis und wird im Photomultiplier in elektrische Impulse umgewandelt, die gezählt werden. Für die Ermittlung des NO-Mischungsverhältnisses wird das Untergrundsignal abgezogen. Dazu wird ein Nullvolumen eingesetzt in dem alles NO_2^* mit Ozon abreagieren kann, woraus sich das Untergrundsignal ergibt. Mittels Kalibriermessungen kann das genaue NO-Mischungsverhältnis berechnet werden.

Das NO_x -Mischungsverhältnis, also die Summe aus NO und NO_2 , wurde mit einem zweiten CLD 770 indirekt nach dem oben beschriebenen Prinzip bestimmt. Dazu wird die Probenluft durch einen Photolysekonverter geführt, in dem NO_2 mit einer durch Kalibrierung bekannten Konversionsrate zu NO und O photolysiert wird:



Das Mischungsverhältnis von NO_2 wurde aus der Differenz von NO_x und NO berechnet.

Die Zeitauflösung des CLD 770 liegt im Sekundenbereich. Die Messunsicherheit der NO und NO_x Messungen liegt zwischen 5 und 10 % und setzt sich aus der Reproduzierbarkeit der Kalibrierung und der Messunsicherheit des Kalibriergases (5%) zusammen. Bei einem Messintervall von 10 s beträgt die Nachweisgrenze 40 ppt für NO und 80 ppt für NO_2 .

5.1.3 Messung von Ozon mittels Chemilumineszenzverfahren

Der Nachweis von Ozon basiert auf der gleichen Reaktion wie der Stickoxidnachweis. In die Reaktionskammer eines umgerüsteten CLD 770 wird hier aber nicht Ozon sondern eine 10%ige Mischung von NO in Stickstoff zur Messluft gegeben, welches mit Ozon reagiert. Durch den Überschuss von NO wird Ozon vollständig umgesetzt, wodurch die Ozonkonzentration der Reduktion an NO entspricht.

Für die Berechnung des Ozon-Mischungsverhältnisses aus den Messsignalen des CLD-Detektors muss der Offset, also ein Nullwert analog zum NO-Gerät, abgezogen werden und ein Sensitivitätsfaktor mit einberechnet werden. Zur Überprüfung dieser beiden Größen wurde nach der Messkampagne ein Kalibriertest gegen ein anderes Ozonmessgerät durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein UV-Photometer (Thermo Instrument Systems GmbH, Modell TE49), das bei einer Wellenlänge von 254 nm die Absorption von Ozon misst.

Die gemessene Absorption ist proportional zum Ozon-Mischungsverhältnis und wird vom Gerät direkt angezeigt. Der Vorteil von UV-Photometern zur Ozonbestimmung ist, dass sie über einen langen Zeitraum stabil arbeiten. Das UV-Photometer hat 2 Messkanäle, zwischen denen alle 10 s gewechselt wird. Für die Zeitreihen von CLD und UV-Photometer während

einer simultanen Messung wurden Offset und Sensitivitätsfaktor aus früheren Messkampagnen verwendet (Urban, 2010).

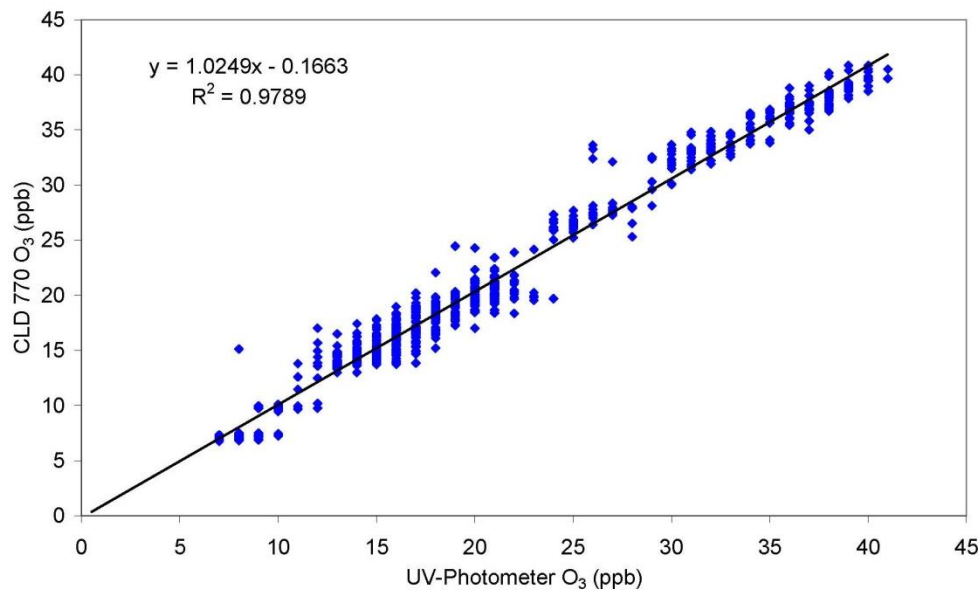


Abbildung 5-2: Kalibriervergleich der Ozonmessgeräte: Aufgetragen sind die Messwerte des UV-Photometers gegen die Messwerte des Chemilumineszenzdetektors. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9789.

In Abbildung 5-2 sind die Messwerte des CLD 770 gegen die Messwerte des UV-Photometers aufgetragen. Die Messergebnisse stimmen sehr gut miteinander überein. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,98. Somit muss für die Berechnung der Ozonmischungsverhältnisse für die Messkampagne der Offset und der Sensitivitätsfaktor nicht verändert werden.

Die Ozonmessung mit dem CLD 770 hat eine Messunsicherheit von 10 % und eine Nachweisgrenze von 20 ppt (Urban, 2010).

5.1.4 Behälterproben

Zum Vergleich der Messungen mit dem Fast-GC-MS-System wurden während der Messkampagne im Juni 2010 an 6 Tagen jeweils 8 Behälterproben zur Analyse der Kohlenwasserstoffe genommen, im Labor mit synthetischer Luft auf ca. 2800 mbar aufgedrückt und innerhalb von 24 Stunden an einem GC-MS/FID analysiert, siehe Kapitel 4.6.

5.1.5 Meteorologische Größen

Relative Feuchte und Temperatur

Zur Messung der relativen Feuchte und der Temperatur wurde der Temperaturmessgeber HMT330 (VAISALA) eingesetzt.

Die Temperatur wurde mit einem Pt100-Sensor ermittelt, der einen Temperaturbereich von -40 °C bis 80 °C abdeckt. Die Messung basiert auf der temperaturabhängigen

Widerstandsänderung von Platin. Die Messgenauigkeit liegt bei $\pm 0,4$ °C über den gesamten Messbereich und beträgt $\pm 0,2$ °C bei 20 °C.

Zur Feuchtebestimmung wurde ein HUMICAP-Sensor verwendet, der den gesamten Bereich von 0 bis 100 % relative Luftfeuchte abdeckt. Die Messung basiert auf der feuchteabhängigen Kapazitätsänderung eines Polymers, das aus der Außenluft Wasserdampf aufnimmt oder abgibt. Die Genauigkeit liegt in einem Temperaturbereich von 20°C bis 40 °C bei 1,8 % der relativen Feuchte.

5.1.6 Zusammenfassung Messgeräte

In Tabelle 5-1 erfolgt eine Zusammenfassung der im mobilen Luftlabor verwendeten Geräte.

Tabelle 5-1: Zusammenfassung der verwendeten Messgeräte und deren Zeitauflösung

Messgröße	Art	Messverfahren	Zeitauflösung
NO ₂	online	Chemilumineszens	2-3 s
NO	online	Chemilumineszens	2-3 s
O ₃	online	Chemilumineszens	2-3 s
Temperatur	online	Pt-Sensor	1 s
Feuchte	online	HUMICAP-Sensor	1 s
GPS	online		1 s
Kohlenwasserstoffe	online	GC-MS	3 min
Kohlenwasserstoffe	offline	GC-MS/FID	ca. 6 min pro Behälter
CO	offline	RGA-3	ca. 6 min pro Behälter

5.2 Überblick Messfahrten

Im Zeitraum vom 23.05.2010 bis zum 24.06.2010 wurden 11 Messfahrten in der Umgebung des Forschungszentrums Jülich mit dem mobilen Luftlabor (Vito) durchgeführt. Die ersten 2 Fahrten wurden auf dem Forschungszentrumsgelände zu Testzwecken durchgeführt. Es wurden Messfahrten zu 4 verschiedenen Messszenarien durchgeführt (siehe Tabelle 5-2):

1. städtisches Emissionsmuster mit drei verschiedenen Straßentypen (Düren)
2. ländliches Emissionsmuster: Fahrten im Wald in der Eifel
3. semi-ländliches Emissionsmuster: Übergang vom städtischen zum ländlichen Gebiet zwischen Wald und Stolberg
4. Einfluss der Autobahn

In Abbildung 5-3 sind alle während der Messungen im Juni 2010 gefahrenen Strecken auf einer Google-Earth Landkarte markiert.

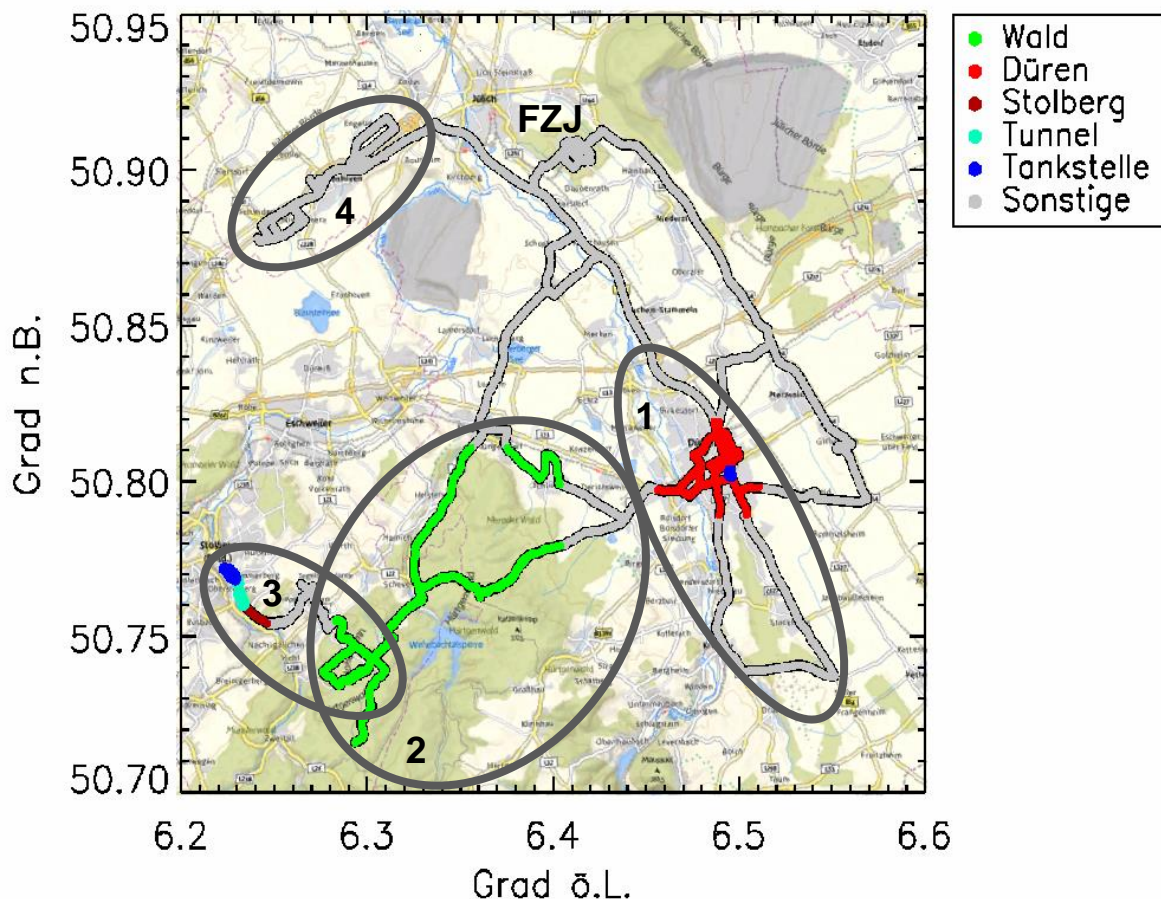


Abbildung 5-3: Google-Earth Abbildung der Region Jülich – Düren – Stolberg mit farblich markierter GPS-Spur für die Messfahrten im Zeitraum zwischen dem 03.06.2010 und dem 22.06.2010. FZJ: Forschungszentrum Jülich. Die Markierungen 1 bis 4 entsprechen den Messszenarien im Text.

Zur Analyse wurden die Daten in Daten aus biogen dominierten Regionen (Wald) und Daten aus anthropogen dominierten Regionen (Düren, Stolberg, Tunnel, Tankstelle) eingeteilt.

Die einzelnen Markierungen sind nach der Einteilung in die vier Messszenarien von 1-4 nummeriert. Start- und Ausgangspunkt war immer das Forschungszentrum Jülich (FZJ). Für das städtische Emissionsmuster (1.) erfolgten Messfahrten nach und in Düren. Die Fahrten, die als ländliches Emissionsmuster (2.) herangezogen wurden, führten in ein Waldgebiet in der Eifel. Bei dem Waldgebiet handelt es sich um einen Mischwald, der durch Buchen und Fichten dominiert wird. Dieses Waldgebiet wurde auch als Ausgangspunkt für das semi-ländliche Emissionsmuster angesetzt und es wurden wiederholt Fahrten zwischen Stolberg und dem Wald durchgeführt. An einem Tag wurde entlang der Autobahn A 44 gemessen (4.).

Tabelle 5-2: Zusammenfassung Messfahrten mit Datumsangabe (* Feiertag), Start und Ende der Messfahrt in UTC (MESZ - 2h) und dem Messszenario

Datum	Start (UTC)	Ende (UTC)	Messszenario
Sa, 29.05.2010	10:28	13:17	2 - Wald
Mi, 02.06.2010	09:10	14:00	2 - Wald
Do, 03.06.2010*	10:28	13:17	3 - Wald-Stadt
So, 06.06.2010	08:55	13:10	3 - Wald-Stadt
Di, 08.06.2010	11:00	13:55	4 - Autobahn
Do, 10.06.2010	10:45	14:15	1 - Stadt
Do, 17.06.2010	09:10	13:05	3 - Wald-Stadt
Di, 22.06.2010	09:40	12:10	1 - Stadt
Do, 24.06.2010	07:13	13:30	3 - Wald-Stadt

Wegen technischer Probleme liegen für den 02.06.2010 und 24.06.2010 keine Fast GC-MS-Messdaten vor. Die Messdaten vom 29.05.2010 wurden aufgrund der zu hohen Varianz zwischen den beiden Kanälen des Fast-GC-MS-Systems ebenfalls ausgeschlossen.

Die mit dem Fast-GC-MS-System ermittelten Mischungsverhältnisse der einzelnen flüchtigen organischen Substanzen vom 03.06. bis 22.06.2010 sind im Anhang in Abbildung A-2 dargestellt. Die Ergebnisse aus den Behälterproben sind ebenfalls im Anhang in Tabelle A-6 (06.06.2010) und Tabelle A-7 (10.06.2010) zusammengestellt und wurden bereits im Kapitel 4.6 im Vergleich zu den Fast-GC-MS-Messungen diskutiert. In den folgenden Abschnitten werden exemplarisch die Ergebnisse der Messfahrten vom 06.06.2010 und vom 10.06.2010 vorgestellt.

5.3 Messungen in einem Stadtgebiet am Beispiel Düren

Im folgenden Abschnitt werden die Daten einer Messfahrt durch das Stadtgebiet Düren vom 10.06.2010 präsentiert. In Abbildung 5-4 ist die GPS-Spur des Messfahrzeugs und vergrößert der Abschnitt mit den ausgewählten Straßen in Düren (rechts) zu sehen.

Das Forschungszentrum wurde um 10:45 Uhr (UTC) Richtung Düren verlassen. Nach Passieren von Arnoldsweiler wurde Düren von Nord nach Süd auf der B 56 (Schoellerstraße, Euskirchener Straße) durchfahren. In der Schoellerstraße und in der Euskirchener Straße (Verlängerung der B56 südlich des Kreisverkehrs Friedrich-Ebert-Platz) in Düren sind vom Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW (LANUV) Messstationen zur Überwachung der Luftqualität eingerichtet. Die Messstation Euskirchener Straße gehört zu den Messpunkten mit der höchsten NO₂-Belastung in Deutschland (Dambeck, 2015).

Ca. 10 km südlich von Düren wurde der Dürener Stadtwald (K28) passiert. Bei Kreuzau (nicht auf der Karte eingezeichnet) wurde Düren auf der L249 aus Süden kommend wieder angefahren. Anschließend erfolgten Fahrten auf der Hauptstraße (Schoellerstraße) der Nebenstraße (Scharnhorststraße und dem Wohngebiet (Goebenstraße).

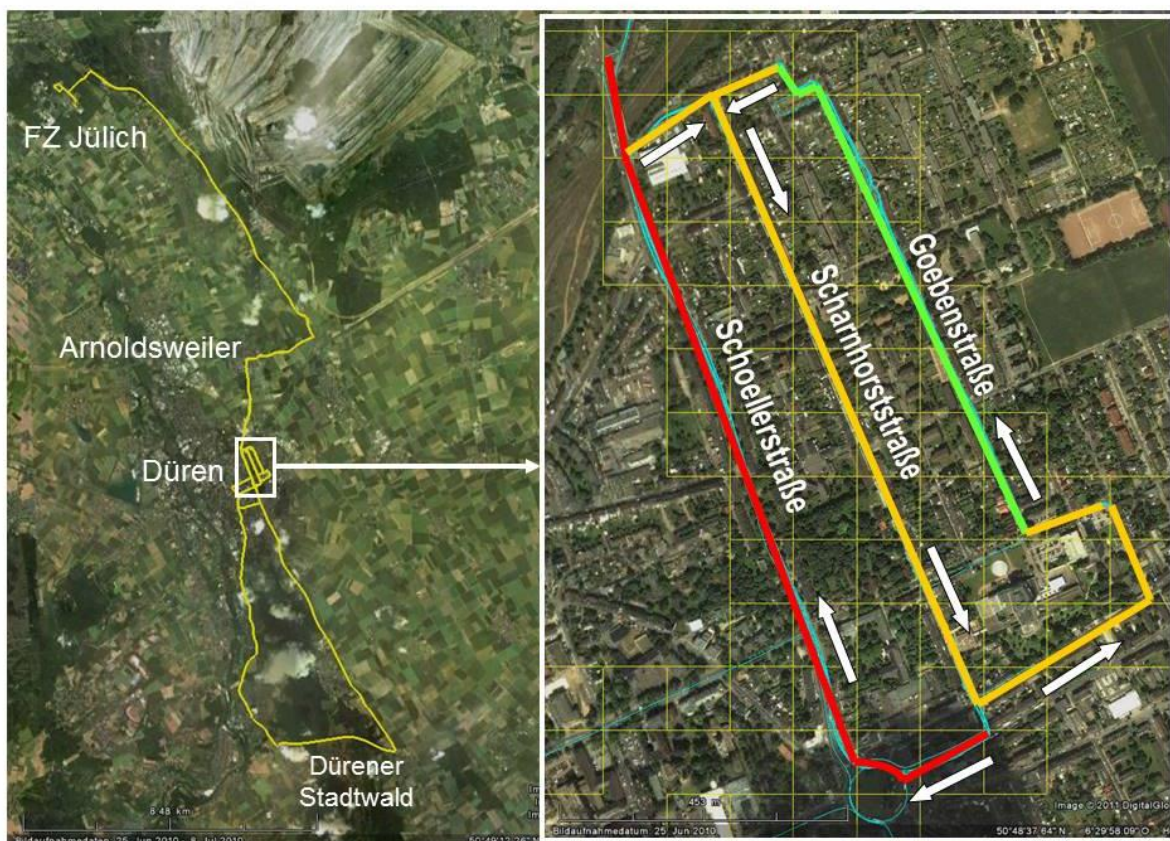


Abbildung 5-4: Streckenverlauf für das Messszenario Stadt. Links ist die komplette Strecke abgebildet. Rechts sind die mehrmals abgefahrte Hauptstraße in rot (Schoellerstraße), Nebenstraße in gelb (Scharnhorststraße) und Wohngebiet in grün (Göbenstraße) in Düren aufgeführt.

Die Hauptstraße ist die 4-spurige Schoellerstraße (B56), die die Hauptachse durch Düren als Nord-Süd-Passage darstellt. Die östlich davon gelegene parallele Scharnhorststraße ist eine zweispurige Nebenstraße mit 50 km/h Geschwindigkeitsbegrenzung.

Die als Wohngebiet eingestufte Straße ist die Goebenstraße, eine Einbahnstraße, die zur Hälfte als Spielstraße eine Geschwindigkeitsbegrenzung auf Schrittgeschwindigkeit hat. Die Nebenstraße wurde 14-mal in Nord-Süd-Richtung und die Hauptstraße und das Wohngebiet wurden jeweils 7-mal in Süd-Nord-Richtung durchfahren. Die Messfahrt vom 10.06.2010 endete um 14:15 Uhr (UTC) am Startpunkt im Forschungszentrum.

Die flüchtigen organischen Substanzen wurden mittels Fast-GC-MS-System online gemessen. Das Temperatur- und Schaltprofil für das Fast-GC-MS-System ist im Anhang in Tabelle A-2 zusammengefasst. Zum Vergleich wurden 8 Behälterproben gezogen und auf VOC und CO im Labor untersucht. Zusätzlich erfolgten Messungen von Ozon und den Stickoxiden. Die meteorologischen Größen relative Luftfeuchte und Temperatur wurden ebenfalls dokumentiert.

5.3.1 VOC-Messungen

Am 10.06.2010 wurden während der gesamten Messfahrt kontinuierlich Online-Messungen von flüchtigen organischen Substanzen durchgeführt. Es wurden 69 Messungen ausgewertet. Im Anhang sind für alle Substanzen die Mischungsverhältnisse in Abbildung A-2 dargestellt.

Tabelle 5-3: Zusammenfassung der während der Messfahrten nachgewiesenen Substanzen in den Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate

Stoffgruppe	Während der Messfahrt nachgewiesene Substanzen
Alkane	Butan, Pentan, Isopentan, Cyclopenten, Hexan, Heptan, Octan, Nonan
Alkohole	Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butan-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, Butan-1-ol
Aromaten	Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, m,p-Xylol, o-Xylol
Aldehyde	Propanal, Butanal, Pentanal, Hexanal
Ketone	Aceton, Butanon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon
Terpenoide	Isopren, Methacrolein (MACR), Methylvinylketon (MVK), α -Pinen, β -Pinen, Limonen
Acetate	Methylacetat, Ethylacetat, Isopropylacetat, Propylacetat, Isobutylacetat, Butylacetat

Es wurden 41 verschiedene Substanzen der Stoffgruppen Alkane (7 + 1 Alken), Alkohole (6), Aromaten (7), Aldehyde (4), Acetate (6), Ketone (4) sowie Terpenoide (6) nachgewiesen. In Tabelle 5-3 sind die Substanzen nach Stoffgruppen zusammengefasst. Dabei wurden die Abbauprodukte des Isoprens Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) der Gruppe der Terpenoide zugeordnet. Die Aromaten m-Xylol und p-Xylol können nicht voneinander getrennt werden und werden zusammengefasst als m,p-Xylol angegeben.

In Abbildung 5-5 sind die Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Alkane, Alkohole und Aromaten logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

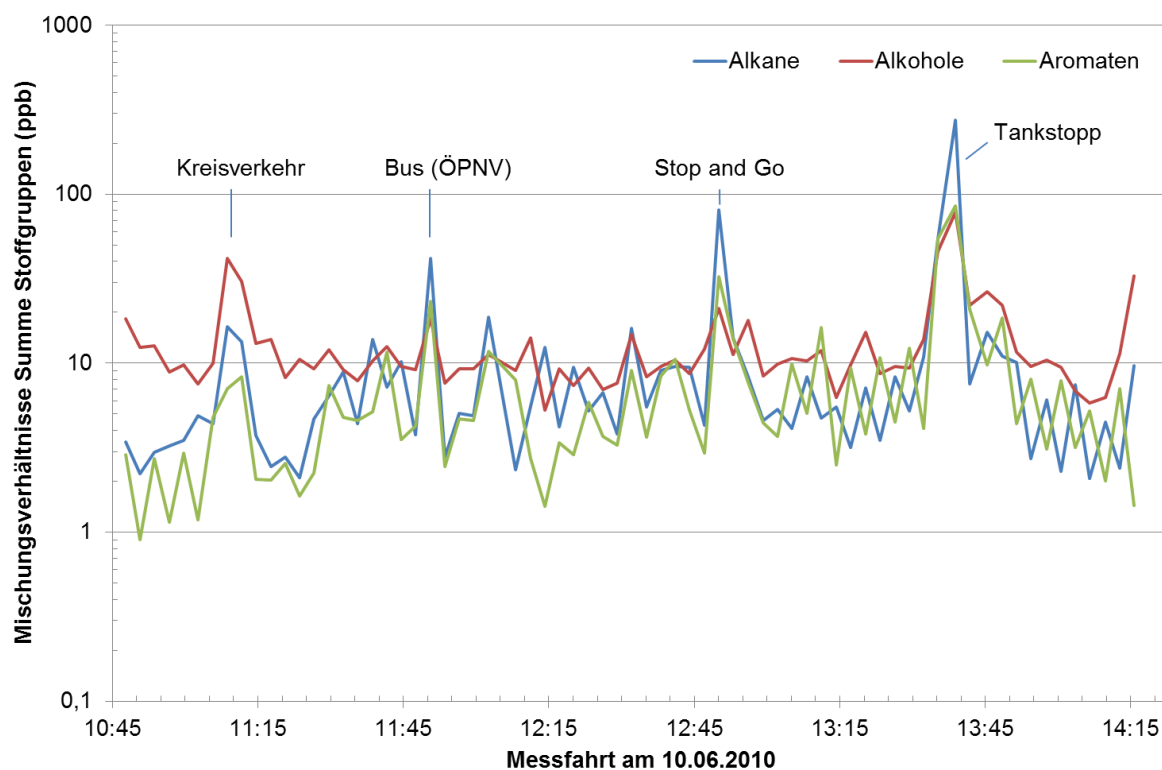


Abbildung 5-5: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Alkane, Alkohole und Aromaten vom 10.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC). Die beschrifteten Peaks sind auf direkte Emissionen aus dem Verkehr zurückzuführen, vgl. Abschnitt 6.1.1.

Für die Alkane Butan, Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan und das zu dieser Gruppe zugeordnete Alken Cyclopenten wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 2 ppb bis 275 ppb mit einem Mittelwert von 12,8 ppb und einem Median von 5,5 ppb ermittelt. Den höchsten Anteil haben Isopentan, Pentan und Butan mit Maximalwerten von 153, 52 und 24 ppb. Die Mittelwerte und Mediane für Isopentan, Pentan und Butan liegen bei 5,8, 2,7 und 2,2 ppb sowie 2,0, 1,2 und 1,4 ppb. Die Messwerte schwanken stark je nach Position des Messfahrzeugs und vorhandenem Verkehr.

Bei den Alkoholen Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butan-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, und Butan-1-ol variieren die Mischungsverhältnisse zwischen 5 ppb und 78 ppb. Der Mittelwert der Alkohole beträgt am 10.06.2010 13,6 ppb und der Median 10,0 ppb. Den größten Anteil hat dabei Ethanol bei einem Mittelwert von 12,1 ppb, einem Median von 8,6 ppb und einem Maximum von 77 ppb. Das Mischungsverhältnis der Alkohole variiert insgesamt nur wenig und überwiegend zwischen 5 und 11 ppb.

Der Mittelwert aus der Summe der erfassten Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, m,p-Xylol und o-Xylol beträgt am 10.06.2010 8,3 ppb und der Median 4,6 ppb. Es wurde ein Maximalwert von 85 ppb und ein Minimalwert von 0,9 ppb Aromaten ermittelt. Toluol, Benzol und m,p-Xylol tragen anteilig am meisten zu den Aromaten bei.

Das Benzol-Mischungsverhältnis (siehe Abbildung 5-7) variiert am 10.06.2010 zwischen 0,14 ppb und 7,4 ppb bei einem Mittelwert von 0,8 ppb und einem Median von 0,6 ppb. Für Toluol

(siehe Abbildung 5-7) beträgt das Maximum 46 ppb, das Minimum 0,35 ppb, der Median 1,8 ppb und der Mittelwert 3,6 ppb. Für m,p-Xylol wurden Werte bis 19 ppb gemessen bei einem Mittelwert von 2,5 ppb und einem Median von 0,9 ppb. Die Maxima wurden bei einem Tankstopp zwischen 13:35 und 13:42 Uhr an der Tankstelle gemessen. Die Minima wurden im Wohngebiet gemessen. Je nach Verkehrslage wurden im Bereich des Kreisverkehrs ebenfalls erhöhte Benzol- und Toluol-Mischungsverhältnisse gemessen.

In Abbildung 5-6 sind die Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate vom 10.06.2010 logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

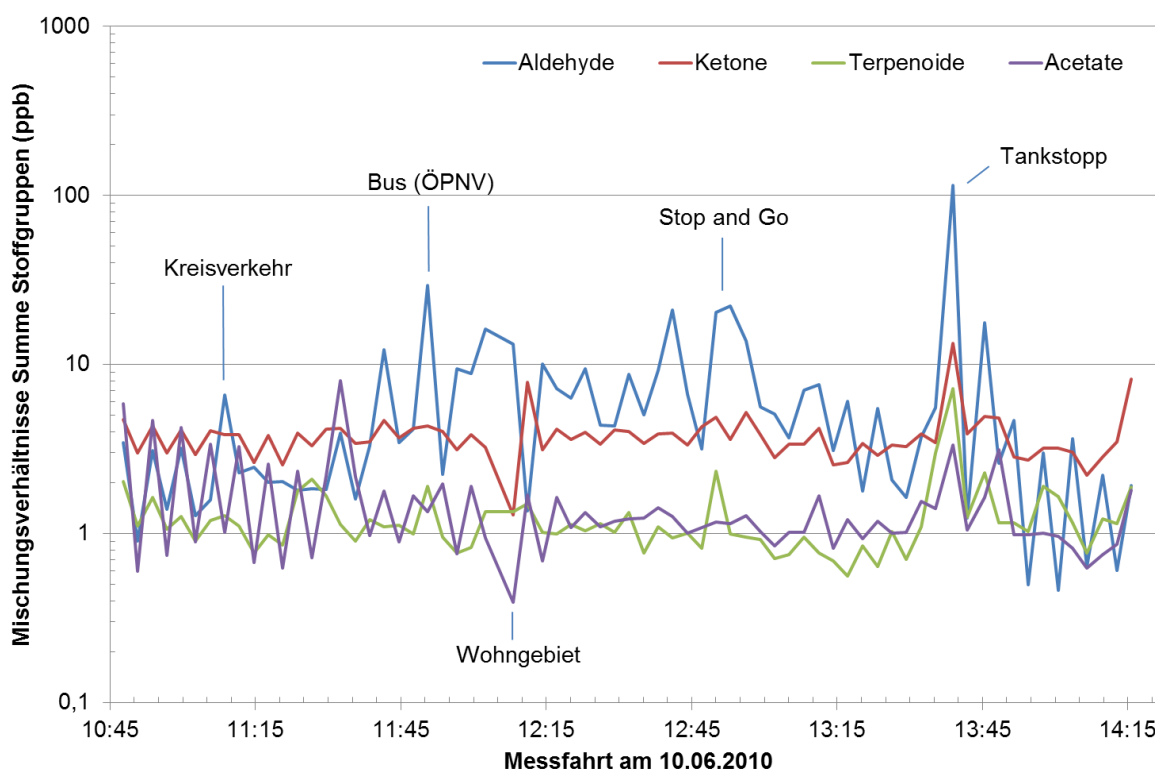


Abbildung 5-6: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Acetate sowie der Terpene und deren Abbauprodukte vom 10.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC). Die beschrifteten Peaks sind auf direkte Emissionen aus dem Verkehr zurückzuführen, vgl. Abschnitt 6.1.1.

Für die Aldehyde Propanal, Butanal, Pentanal und Hexanal wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 0,5 ppb bis 115 ppb mit einem Mittelwert von 7,4 ppb und einem Median von 3,7 ppb ermittelt. Den höchsten Anteil hat mit Abstand Propanal mit einem Maximum von 114 ppb, einem Mittelwert von 7 ppb und einem Median von 3,5 ppb.

Der Mittelwert aus der Summe der erfassten Acetate Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, Propyl-, Isobutyl- und Butylacetat beträgt am 10.06.2010 1,6 ppb und der Median 1,1 ppb. Es wurde ein Maximalwert von 8 ppb und ein Minimalwert von 0,4 ppb Acetate ermittelt.

Den größten Anteil zu den Acetaten trägt Ethylacetat mit einem Maximum von 7, einem Mittelwert von 0,4 und einem Median von 0,3 ppb bei.

Bei den Ketonen Aceton, Butanon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon variieren die Mischungsverhältnisse in Summe zwischen 1,3 ppb und 13 ppb. Der Mittelwert der Ketone beträgt am 10.06.2010 3,8 ppb und der Median 3,6 ppb. Den größten Anteil hat Aceton mit Mischungsverhältnissen bis 12,8 ppb bei einem Mittelwert von 3,5 ppb und einem Median von 3,2 ppb. Das Keton-Mischungsverhältnis variiert insgesamt nur wenig und überwiegend zwischen 2 und 5 ppb.

Für die Terpenoide Isopren und dessen Abbauprodukte Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) sowie α -Pinen, β -Pinen und Limonen wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 0,6 ppb bis 7,2 ppb mit einem Mittelwert von 1,3 ppb und einem Median von 1,1 ppb ermittelt. Den größten Anteil zu den Terpenoiden tragen Isopren und dessen Abbauprodukte Methylvinylketon und Methacrolein mit Maxima von 2,4, 1,1 und 3,8 ppb bei. Die Mittelwerte und Mediane betragen 0,34, 0,35 und 0,36 sowie 0,24, 0,31 und 0,26 ppb. Neben den Acetaten sind die Terpenoide die Stoffgruppe mit den geringsten gemessenen Mischungsverhältnissen.

Tabelle 5-4: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 10.06.2010 ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate

Stoffgruppe	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Alkane	2,1	275	12,8	5,5
Alkohole	5,3	78	13,6	10
Aromaten	0,9	85	8,3	4,6
Aldehyde	0,5	115	7,4	3,7
Ketone	1,3	13	3,8	3,6
Terpenoide	0,6	7,2	1,3	1,1
Acetate	0,4	8,0	1,6	1,1
Summe	17	576	49	33

In Tabelle 5-4 sind die für die Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane vom 10.06.2010 zusammengefasst. Im Anhang in Tabelle A-9 sind die Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Substanzen zusammengefasst.

5.3.2 Stickoxide und Ozon

Ozon und die Stickoxide NO und NO₂ sind maßgeblich am Abbau der flüchtigen organischen Substanzen in der Atmosphäre beteiligt (siehe Kapitel 1.1.3). Daher ist es wichtig ihre Konzentration zu kennen.

Die Stickoxide und Ozon wurden mittels Chemilumineszenzverfahren bestimmt. Stickstoffmonoxid und Ozon wurden dabei direkt ermittelt. Mit dem dritten Chemilumineszenzdetektor wird das gesamte NO_x, also die Summe aus NO und NO₂, als NO bestimmt. Wird NO von NO_x abgezogen, wird das Ergebnis für NO₂ erhalten. Die Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffmonoxid und -dioxid werden hoch aufgelöst gemessen, wodurch einzelne Emissionspeaks sehr gut dargestellt werden können.

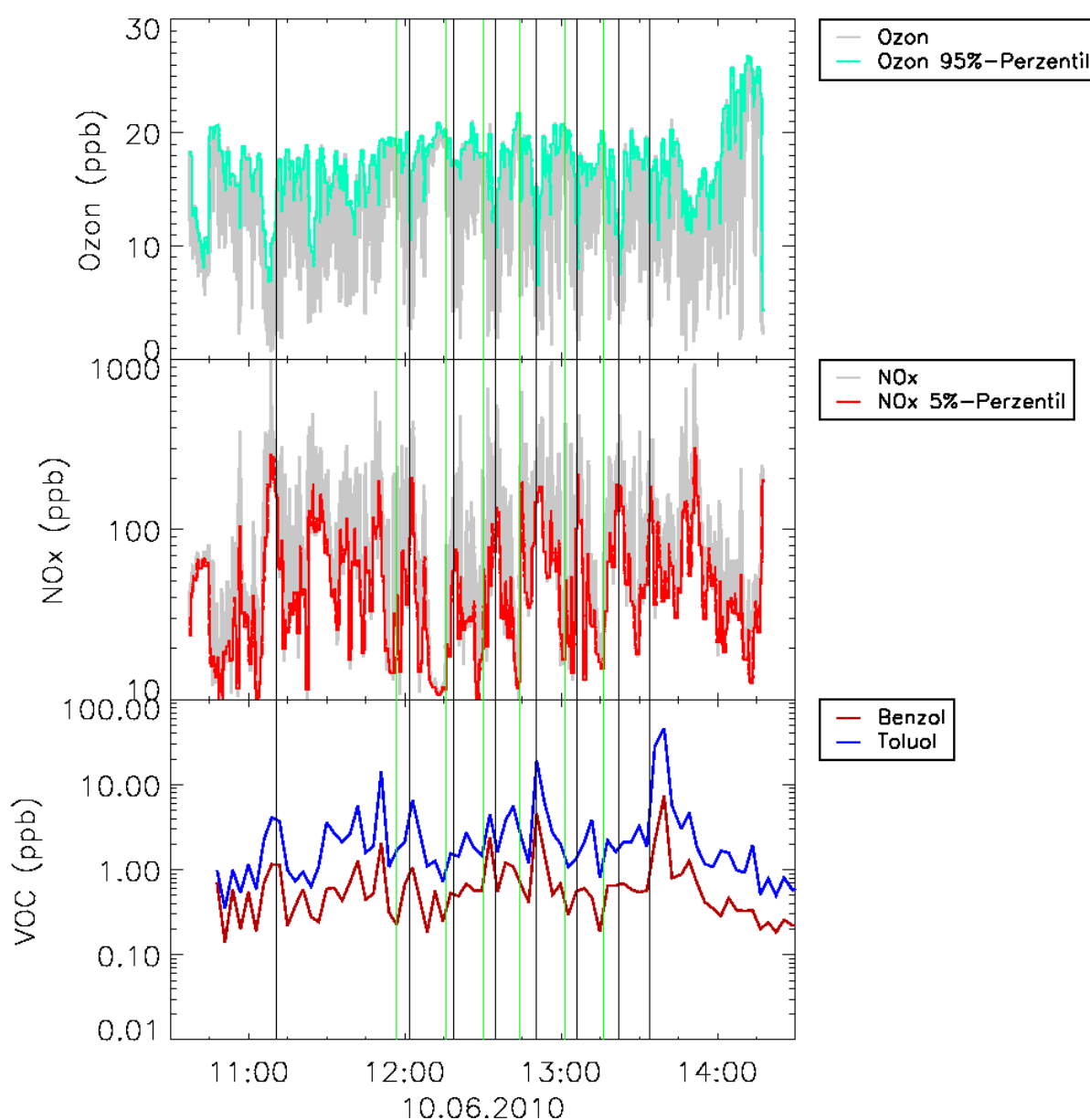


Abbildung 5-7: Logarithmische Darstellung der Ozon- (oben), NO_x- (Mitte) und VOC-Mischungsverhältnisse (unten) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 10.06.2010. Die grauen Vertikallinien zeigen das Passieren des Kreisverkehrs an, die grünen Vertikallinien zeigen das Verlassen des Wohngebiets an.

In Abbildung 5-7 sind die Mischungsverhältnisse für Ozon (oben) und NO_x (Mitte) für die Messfahrt vom 10.06.2010 in Abhängigkeit der Zeit logarithmisch aufgetragen.

Ozon

Das Ozon-Mischungsverhältnis variiert am 10.06.2010 zwischen 0,6 und 27 ppb und beträgt im Mittel 13,2 ppb. Der Median liegt bei 13,6 ppb. Minimalwerte werden im Bereich des Kreisverkehrs erreicht. Die höchsten Ozon-Mischungsverhältnisse wurden im Wohngebiet gemessen. Bis 14:00 Uhr betragen Minimum, Maximum, Mittelwert und Median 0,6 ppb, 21,8 ppb, 13,0 ppb und 13,5 ppb.

Stickoxide

Die einzelnen NO_x-Mischungsverhältnisse variieren zwischen 0 und 4433 ppb und betragen im Mittel 250 ppb. Der Median liegt bei 124 ppb. Für NO beträgt das Maximum 1074 ppb, das Minimum 1 ppb, der Median 18,8 ppb und der Mittelwert 50,1 ppb. Daraus ergeben sich für die NO₂-Mischungsverhältnisse ein Mittelwert von 202 ppb und ein Median von 93,2 ppb. Bei den Stickoxiden wurden im Gegensatz zum Ozon die höchsten Werte am Kreisverkehr und bei hoher Verkehrsbelastung und die niedrigsten Werte mit ca. 20-25 ppb NO_x und ca. 1-2 ppb NO im Wohngebiet gemessen.

5.3.3 VOC und CO aus Behälterdaten

Die aus den acht Behälterproben ermittelten VOC-Mischungsverhältnisse für den 10.06.2010 sind im Anhang in Tabelle A-7 zusammengestellt. Für die Substanzen Isopren, α-Pinen, Benzol und Toluol wurden die Mischungsverhältnisse im Vergleich mit den Online-Messungen bereits im Kapitel 4.6 diskutiert.

Tabelle 5-5: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 10.06.2010 aus den Behälterproben ermittelten Mischungsverhältnisse für CO (inklusive Messunsicherheit), Benzol und Toluol

Behälter	17	18	19	20	11G	12G	40G	44G
CO (ppb)	318,2 ± 0,2	274,6 ± 0,3	326,2 ± 0,7	236,8 ± 0,6	272,1 ± 1,9	346,0 ± 0,21	277,1 ± 0,9	276,4 ± 2,0
Benzol (ppb)*	0,62	0,60	0,79	0,38	0,62	1,13	0,53	0,53
Toluol (ppb)*	1,44	1,30	3,38	0,36	1,33	1,98	1,03	1,08

*Angabe der Messunsicherheit im Anhang in Tabelle A-5

Die Kohlenstoffmonoxid Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 5-5 aufgelistet und variieren am 10.06.2010 zwischen 236,8 ppb und 346,0 ppb bei einem Mittelwert von 291 ppb und einem Median von 277 ppb.

Für Benzol wurden aus den Behälterproben Mischungsverhältnisse zwischen 0,38 und 1,13 (MS-Signal) ermittelt. Der Mittelwert beträgt 0,65 ppb und der Median 0,61 ppb. Der Median aus den Offline-Messungen stimmt im Rahmen der Messunsicherheit mit den Online-Messungen überein (0,57 ppb, vgl. Abschnitt 5.3.1).

Für Toluol wurden aus den Behälterproben Mischungsverhältnisse zwischen 0,36 und 3,38 (MS-Signal) ermittelt. Der Mittelwert beträgt 1,49 ppb und der Median 1,31 ppb.

5.3.4 Meteorologische Größen

Die meteorologischen Größen relative Luftfeuchtigkeit RH (%) und Temperatur (°C) vom 10.06.2010 sind in Abbildung 5-8 dargestellt.

Die relative Luftfeuchtigkeit schwankt zwischen 37,0 und 80,5 % bei einem Mittelwert von 59,4 und einem Median von 60,4 %. Für den Bereich Düren zwischen 11:30 Uhr und 13:45 Uhr schwankt die Luftfeuchtigkeit zwischen 37,0 und 74,1 % bei einem Mittelwert von 55,3 und einem Median von 55,1 %. In der Stadt liegt der Maximalwert ca. 5-10 % unter den Werten von An- und Abfahrt. Mittelwert und Median liegen im Stadtbereich ca. 5 % RH unter den Werten für die gesamte Messfahrt.

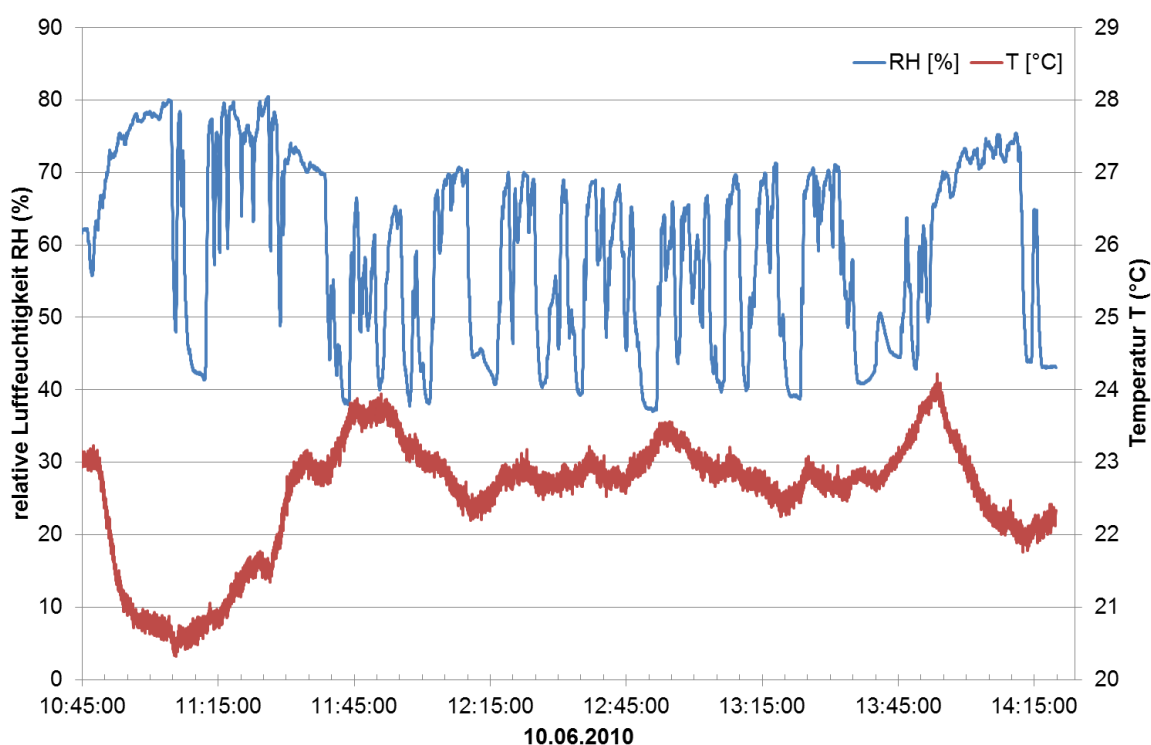


Abbildung 5-8: Darstellung der relativen Luftfeuchtigkeit RH (blau) und Temperatur T (rot) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 10.06.2010.

Die Temperatur schwankt während der Messfahrt vom 10.06.2010 zwischen 20,3 und 24,2 °C bei einem Mittelwert von 22,7 und einem Median von 22,9 °C. Die Temperatur variiert in Düren von 11:30 Uhr bis 13:45 Uhr zwischen 22,2 und 23,9 °C mit einem Mittelwert von 22,9 und einem Median von 22,9 °C.

5.4 Semi-ländliche Messungen im Raum Stolberg und Eifel

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der semi-ländlichen Messungen im Raum Stolberg und Eifel anhand der Messfahrt vom 06.06.2010 vorgestellt. Der 06.06.2010 war ein Sonntag ohne Berufsverkehr. In Abbildung 5-9 ist die relevante Strecke zwischen dem Wendepunkt im Wald und Stolberg auf einer Karte zu sehen.

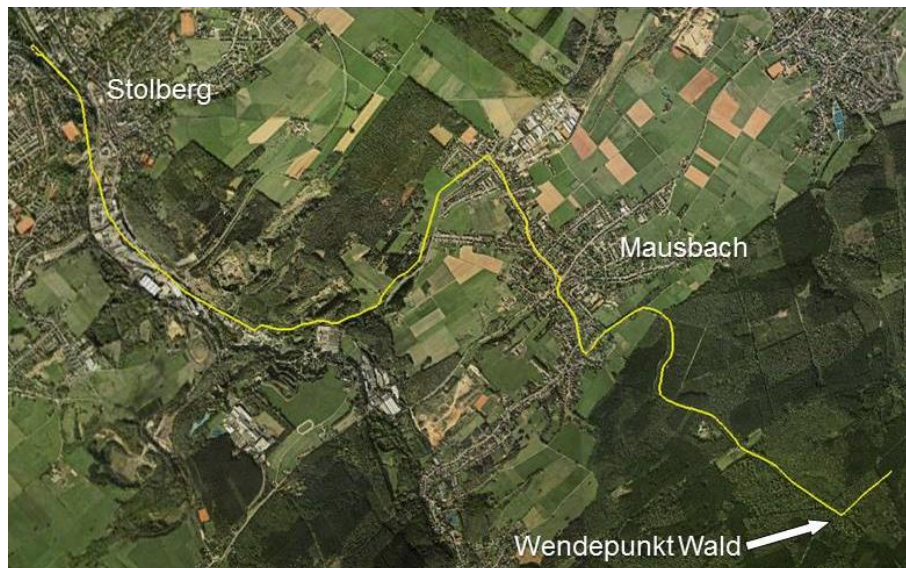


Abbildung 5-9: Streckenverlauf für die semi-ländlichen Messungen Wald-Stadt. Die Strecke zwischen dem Wendepunkt im Wald und Stolberg wurde bei diesem Messszenario mehrmals je Messfahrt abgefahren.

Stolberg ist eine Stadt in der Städteregion Aachen und industriell geprägt. Bedeutende Emittenten sind die Berzelius Stolberg GmbH Metallverarbeitung mit einer Emission von 623t Schwefeloxiden im Jahr (European Pollutant Emission Register (EPER), 2001) und die SAINT-GOBAIN GLASS DEUTSCHLAND GMBH (Klinkerherstellung) mit einer jährlichen Emissionsmenge von 747 t an Stickoxiden. Etwa 8 km südöstlich von Stolberg liegt ein Waldgebiet in der Eifel. Kurz vor Einfahrt in den Wald wird eine kleinere Ortschaft (Mausbach) passiert.

Bei dem Waldgebiet handelt es sich um einen mit Laubbäumen dominierten Mischwald m. In Mischwäldern wird etwa doppelt so viel Isopren emittiert wie Monoterpene (Richter et al., 1998).

Die flüchtigen organischen Substanzen wurden mittels Fast-GC-MS-System online gemessen. Zum Vergleich wurden 8 Behälterproben gezogen und auf VOC und CO im Labor untersucht (vgl. Kapitel 5.1.4). Zusätzlich wurden die Stickoxide, Ozon und die meteorologischen Größen relative Luftfeuchte (RH) und Temperatur bestimmt.

Start (08:58 Uhr, UTC) und Ziel (13:07 Uhr, UTC) der Messfahrt vom 06.06.2010 war das Forschungszentrum Jülich. Es wurde der Wendepunkt im Wald angefahren und von dort aus fünf Mal zwischen diesem und dem Wendepunkt in Stolberg hin- und hergefahren. Für die Fahrt einer Runde wurden durchschnittlich ca. 30 min benötigt, siehe Tabelle 5-6.

Tabelle 5-6: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 gefahrenen Runden mit Uhrzeiten

Runde	Wendepunkt Wald (Uhrzeit, UTC)	Wendepunkt Stolberg (Uhrzeit, UTC)	Dauer
1	9:38	9:53	30 min
2	10:08	10:24 – 10:41	46 min
3	10:54	11:09	30 min
4	11:24	11:39 11:47	36 min
5	12:00 12:30	12:16	30 min

Um 10:24 Uhr bis 10:41 Uhr in Runde 2 wurde ein Stopp am Wendepunkt in Stolberg (Tankstelle) eingelegt, da das NO_x-Gerät ausgefallen war. Nach Kühlung des Innenraums konnte die Messfahrt fortgesetzt werden. In Runde 4 wurde am Wendepunkt vorbei Stolberg befahren und auf dem Rückweg wieder der Wendepunkt passiert.

Gestartet wurde die Messfahrt bei strahlendem Sonnenschein ohne Wolken. Während der Messfahrt wurde die Wolkendecke immer dichter bis zur kompletten Bedeckung gegen 12:00 Uhr (UTC). Gegen 12:10 Uhr setzte Dauerregen ein.

5.4.1 VOC-Messungen

Am 06.06.2010 wurden während der gesamten Messfahrt kontinuierlich Online-Messungen von flüchtigen organischen Substanzen durchgeführt. Es wurden 93 Messungen ausgewertet. Im Anhang sind für die flüchtigen organischen Substanzen die Mischungsverhältnisse in Abbildung A-2 dargestellt.

In Abbildung 5-10 sind die Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen (vgl. Abschnitt 5.3.1) Alkane, Alkohole und Aromaten logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

Für die Alkane Butan, Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan und Nonan und das zu dieser Gruppe zugeordnete Alken Cyclopenten wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 0,5 ppb bis 193 ppb mit einem Mittelwert von 6,5 ppb und einem Median von 2,3 ppb ermittelt. Den höchsten Anteil haben Isopentan, Pentan und Butan mit Mittelwerten von 2,8, 1,4 und 1,6 ppb, Mediane von 0,74, 0,69 und 0,34 ppb und Maxima von 86, 42 und 49 ppb.

Bei den Alkoholen Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butan-2-ol, 2-Methyl-3-buten-2-ol, und Butan-1-ol variieren die Mischungsverhältnisse zwischen 2,8 ppb und 66 ppb. Der Mittelwert der Alkohole beträgt am 06.06.2010 11,7 ppb und der Median 7,7 ppb. Den größten Anteil hat Ethanol mit einem Mittelwert von 10,9, einem Median von 7,4 und einem Maximum von 65 ppb.

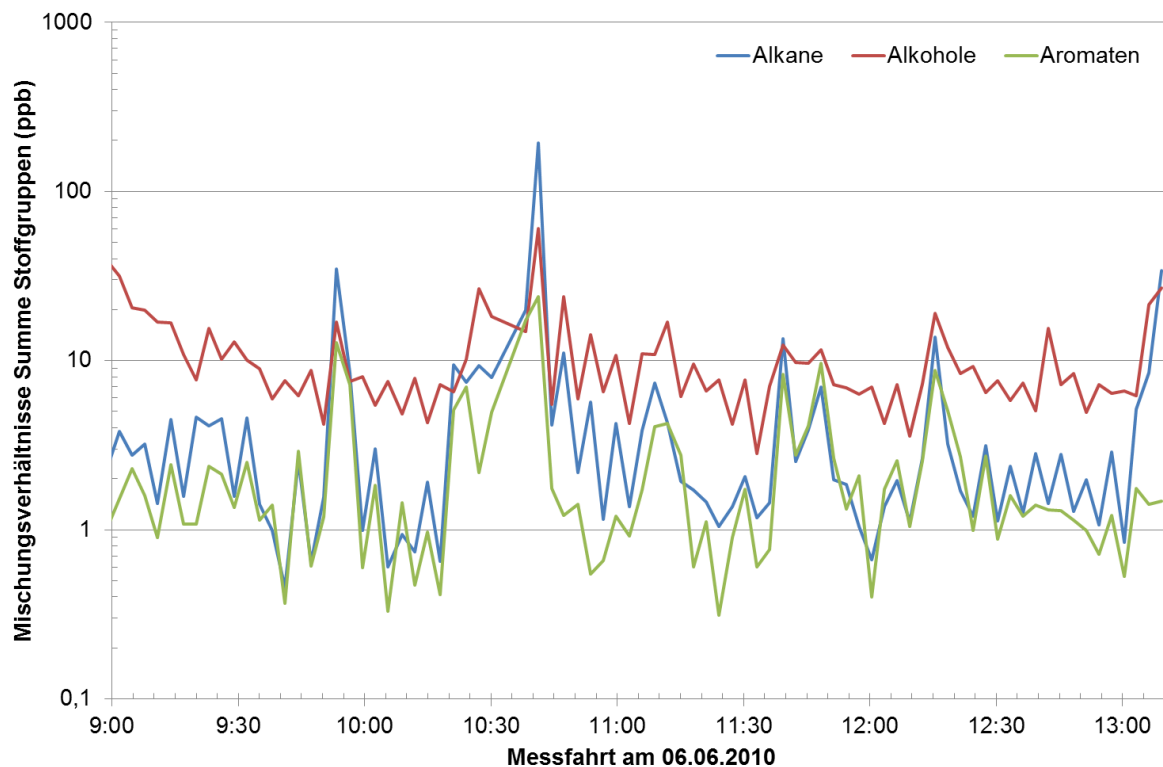


Abbildung 5-10: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Alkane, Alkohole und Aromaten vom 06.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC)

Der Mittelwert aus der Summe der erfassten Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Propylbenzol, m,p-Xylol und o-Xylol beträgt am 06.06.2010 2,6 ppb und der Median 1,4 ppb. Es wurde ein Maximalwert von 24 ppb und ein Minimalwert von 0,3 ppb Aromaten ermittelt. Den größten Anteil haben die aus dem Verkehr stammenden anthropogenen Markersubstanzen Toluol, m,p-Xylol und Benzol.

Das Benzol-Mischungsverhältnis (siehe Abbildung 5-12) variiert am 06.06.2010 zwischen 0,1 ppb und 2,6 ppb bei einem Mittelwert von 0,3 ppb und einem Median von 0,2 ppb. Für Toluol beträgt das Maximum 13 ppb, das Minimum 0,1 ppb, der Median 0,5 ppb und der Mittelwert 1,1 ppb. Das Maximum, der Mittelwert und der Median für m,p-Xylol betragen für den 06.06.2010 8,6 ppb, 0,8 ppb und 0,5 ppb.

Die Maxima wurden bei dem Halt zwischen 10:24 Uhr und 10:41 Uhr an der als Wendepunkt in Stolberg definierten Tankstelle gemessen. Die Minima wurden im Wald gemessen.

In Abbildung 5-11 sind die Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Terpene und Acetate vom 06.06.2010 logarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

Für die Aldehyde Propanal, Butanal, Pentanal und Hexanal wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 0,4 ppb bis 9,3 ppb mit einem Mittelwert von 1,6 ppb und einem Median von 1,0 ppb ermittelt. Den höchsten Anteil hat mit Abstand Propanal mit einem Mittelwert von 1,1 ppb, einem Median von 0,55 ppb und einem Maximum von 8,4 ppb.

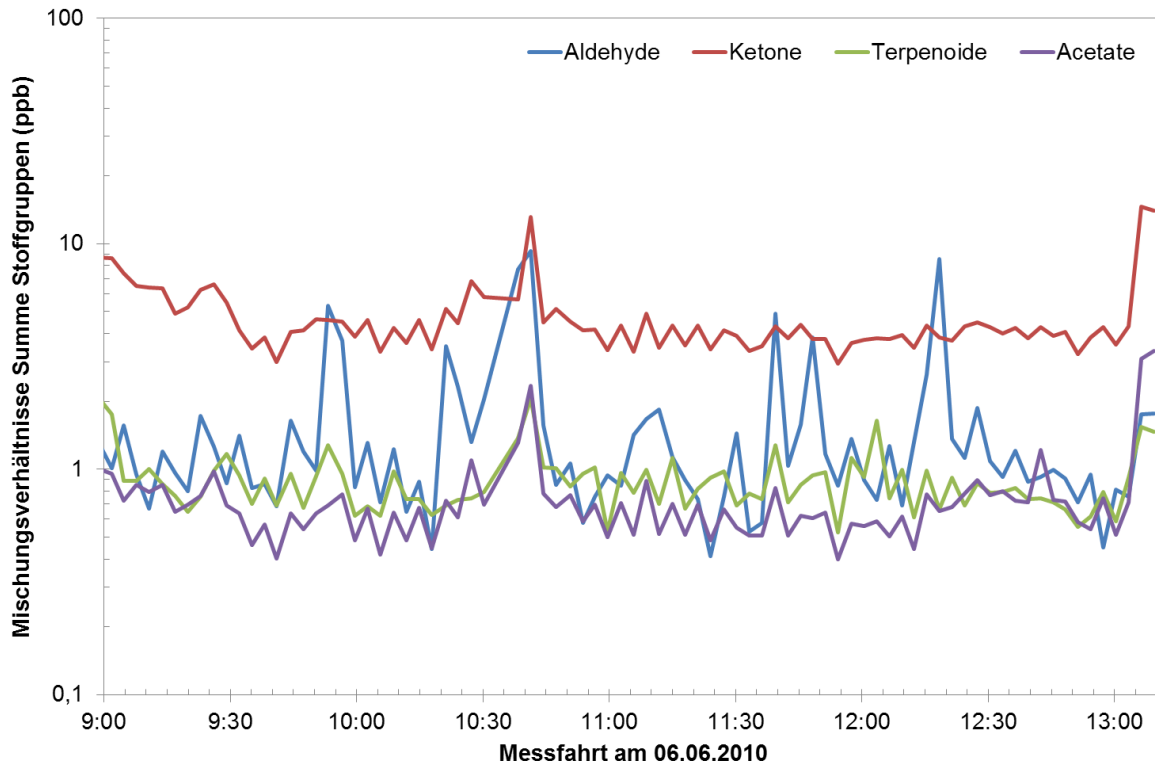


Abbildung 5-11: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Terpene und Acetate vom 06.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC)

Der Mittelwert aus der Summe der erfassten Acetate Methylacetat, Ethylacetat, Isopropylacetat, Propylacetat, Isobutylacetat und Butylacetat betrug am 06.06.2010 0,77 ppb und der Median 0,68 ppb. Es wurde ein Maximalwert von 3,4 ppb und ein Minimalwert von 0,4 ppb Acetate ermittelt. Den höchsten Anteil zu den Acetaten trägt am 06.06.2010 Isopropylacetat mit einem Mittelwert von 0,50, einem Median von 0,48 und einem Maximum von 1,8 ppb bei.

Bei den Ketonen Aceton, Butanon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon variieren die Mischungsverhältnisse in Summe zwischen 2,9 ppb und 14,7 ppb. Der Mittelwert der Ketone beträgt am 06.06.2010 4,8 ppb und der Median 4,2 ppb. Den größten Anteil hat Aceton. Mittelwert, Median und Maximum der Aceton-Mischungsverhältnisse betragen 4,5 ppb, 3,9 ppb und 13,6 ppb.

Für die Terpene Isopren und dessen Abbauprodukte Methacrolein (MACR) und Methylvinylketon (MVK) sowie α -Pinen, β -Pinen und Limonen wurden in Summe Mischungsverhältnisse von 0,53 ppb bis 2,1 ppb mit einem Mittelwert von 0,91 ppb und einem Median von 0,84 ppb ermittelt. Den größten Anteil haben Isopren und dessen Abbauprodukte Methacrolein und Methylvinylketon. Die Mittelwerte betragen 0,21, 0,24 und 0,37 ppb, die Mediane betragen 0,19, 0,23 und 0,35 ppb und die Maxima 0,65, 0,62 und 0,85 ppb. Neben den Acetaten sind die Terpene genau wie bei der Messfahrt vom 10.06.2010 die Stoffgruppe mit den geringsten gemessenen Mischungsverhältnissen.

Für die biogen emittierte Markersubstanz α -Pinen (siehe Abbildung 5-12, unten) wurden Mischungsverhältnisse zwischen 0,004 ppb und 0,43 ppb bei einem Mittelwert von 0,04 ppb und einem Median von 0,02 ppb ermittelt, wobei die höchsten Werte im Wald gemessen wurden.

In Tabelle 5-7 sind die für die Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane vom 06.06.2010 zusammengefasst. Im Anhang in Tabelle A-8 sind die Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane für die einzelnen Substanzen vom 06.06.2010 zusammengefasst.

Tabelle 5-7: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate

Stoffgruppe	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Alkane	0,46	193	6,5	2,3
Alkohole	2,8	66	12	7,7
Aromaten	0,41	9,3	1,6	1,0
Aldehyde	2,9	15	4,8	4,2
Ketone	0,53	2,1	0,91	0,84
Terpenoide	0,40	3,35	0,77	0,68
Acetate	0,31	24	2,6	1,4
Summe	9,8	304	29	18

5.4.2 Stickoxide und Ozon

Die Stickoxide und Ozon wurden mittels Chemilumineszenzverfahren bestimmt, vgl. Abschnitte 5.1.2 und 5.1.3. Die Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffmonoxid und -dioxid werden hoch aufgelöst gemessen, wodurch einzelne Emissionspeaks sehr gut dargestellt werden können.

In Abbildung 5-12 sind die Mischungsverhältnisse für Ozon (oben) und NO_x (Mitte) für die Messfahrt vom 06.06.2010 in Abhängigkeit der Zeit logarithmisch aufgetragen.

Ozon

Das Ozon-Mischungsverhältnis variiert am 06.06.2010 zwischen 0 und 89 ppb und beträgt im Mittel 61 ppb. Der Median liegt bei 62 ppb. Bis ca. 9:45 Uhr steigen die Ozon-Maxima stetig an. Zwischen 09:45 und ca. 11:00 bleiben die Maxima relativ konstant bei ca. 80-90 ppb. Nach 11:00 Uhr nehmen die Ozon-Mischungsverhältnisse aufgrund der zunehmend dichteren Bewölkung wieder ab. Im Bereich des Tunnels, in Abbildung 5-12 kurz vor und kurz hinter dem Wendepunkt in Stolberg (graue Vertikallinie), nimmt die Ozon-Konzentration schlagartig ab und sinkt auf 0 ppb.

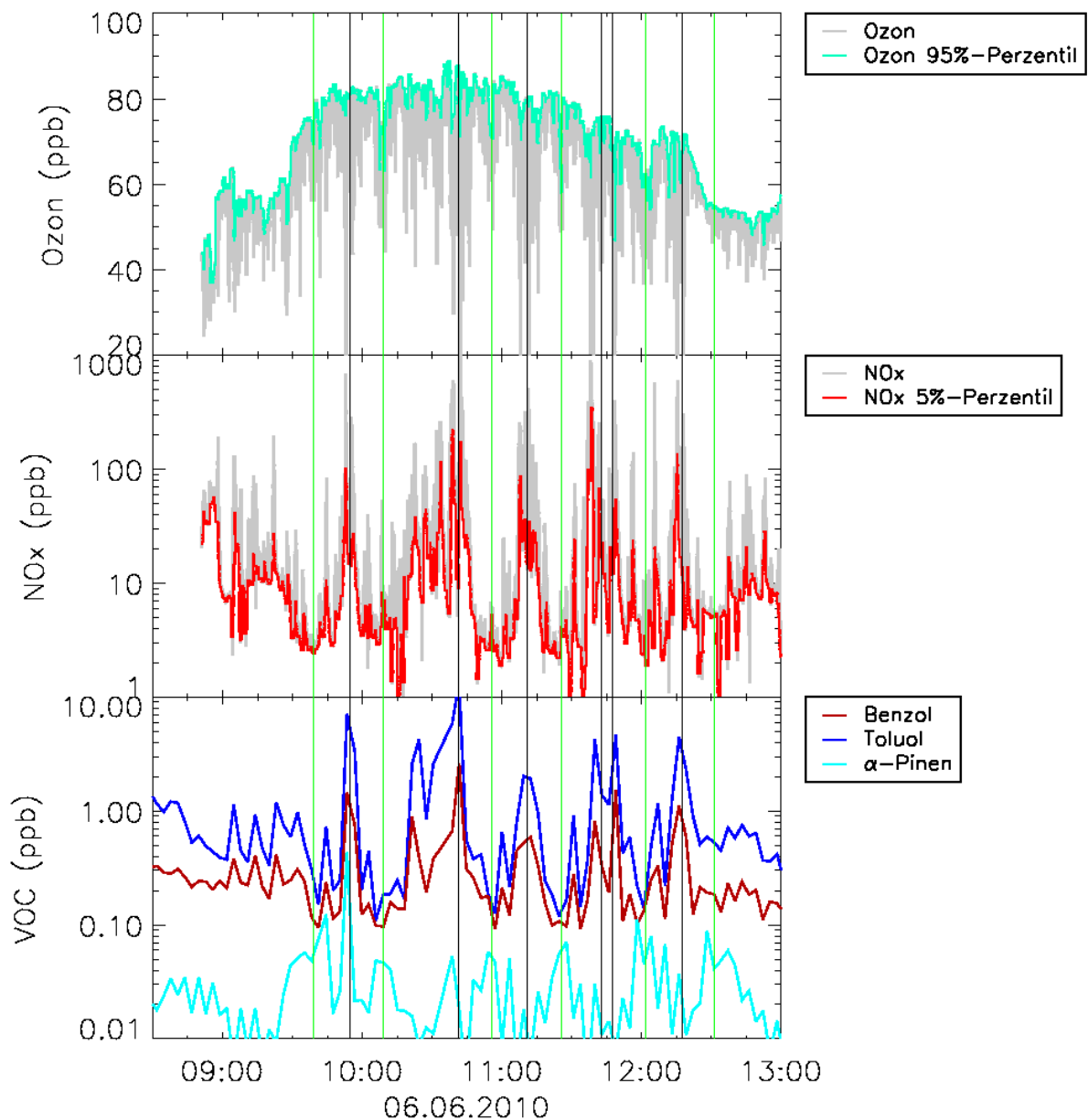


Abbildung 5-12: Logarithmische Darstellung der Ozon- (oben), NO_x - (Mitte) und VOC-Mischungsverhältnisse (unten) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 06.06.2010. Die grauen Vertikallinien zeigen das Verlassen des Wendepunktes in Stolberg (Tankstelle) und die grünen Vertikallinien das Erreichen des Wendepunktes im Wald an.

Stickoxide

Die einzelnen NO_x -Mischungsverhältnisse variieren am 06.06.2010 zwischen 0 und 3697 ppb und betragen im Mittel 80 ppb. Der Median liegt bei 15 ppb. Für NO beträgt das Maximum 858 ppb, das Minimum 0 ppb, der Median 0,75 ppb und der Mittelwert 14 ppb. Daraus ergeben sich für die NO_2 -Mischungsverhältnisse ein Mittelwert von 66 ppb und ein Median von 12,3 ppb.

Die Stickoxid-Emissionen werden durch den Verkehr verursacht. Mit zunehmendem Verkehr steigen die Stickoxid-Mischungsverhältnisse. Im Bereich des Tunnels erreichen die Stickoxid-Mischungsverhältnisse ihr Maximum.

5.4.3 VOC und CO aus Behälterdaten

Die aus den acht Behälterproben ermittelten VOC-Mischungsverhältnisse für den 06.06.2010 sind im Anhang in Tabelle A-6 zusammengestellt.

Für die Substanzen Isopren, α -Pinen, Benzol und Toluol wurden die Mischungsverhältnisse im Vergleich mit den Online-Messungen bereits im Kapitel 4.6 diskutiert.

Die Kohlenstoffmonoxid-Mischungsverhältnisse sind in Tabelle 5-8 aufgelistet und variieren am 06.06.2010 zwischen 157 ppb und 238 ppb bei einem Mittelwert von 188 ppb und einem Median von 185 ppb.

Tabelle 5-8: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 aus den Behälterproben ermittelten Mischungsverhältnisse für CO (inklusive Messunsicherheit), Benzol, Toluol und α -Pinen

Behälter	40G	45G	46G	47G	17	18	19	20
CO (ppb)	169,4 $\pm 0,2$	184,0 $\pm 1,9$	185,5 $\pm 1,5$	215,7 $\pm 1,0$	156,5 $\pm 1,0$	194,3 $\pm 0,8$	157,0 $\pm 0,4$	237,9 $\pm 0,2$
Benzol (ppb)*	0,34	0,32	0,27	0,69	0,28	0,58	0,22	0,58
Toluol (ppb)*	0,43	0,53	0,11	2,43	0,05	2,72	0,066	1,69
α -Pinen (ppb)*	0,01	0,06	0,10	0,01	0,07	0,01	0,05	0,02

*Angabe der Messunsicherheit im Anhang in Tabelle A-5

Für Benzol wurden aus den Behälterproben Mischungsverhältnisse zwischen 0,2 und 0,7 ppb (MS-Signal) ermittelt. Der Mittelwert beträgt 0,41 ppb und der Median 0,33 ppb. Dieser stimmt im Rahmen der Messungenauigkeit mit dem Median aus den Online-Messungen überein (0,2 ppb, vgl. Abschnitt 5.4.1).

Für Toluol erhält man ebenfalls niedrigere Mischungsverhältnisse für das Maximum von 2,7 ppb im Vergleich zu den Online-Messungen mit 13 ppb. Das Minimum beträgt 0,050 ppb und der Mittelwert 1,0 ppb. Der Median aus den Behältermessungen (0,48 ppb) stimmt im Rahmen der Messungenauigkeit mit dem aus den Online-Messungen ermittelten Median von 0,51 ppb überein.

Für α -Pinen (MS-Signal) wurden Mischungsverhältnisse zwischen 0,01 und 0,10 ppb bei einem Mittelwert von 0,04 ppb und einem Median von 0,03 ppb aus den Behälterproben ermittelt.

5.4.4 Meteorologische Größen

Die meteorologische Größen relative Luftfeuchtigkeit RH (%) und Temperatur ($^{\circ}$ C) vom 06.06.2010 sind in Abbildung 5-13 dargestellt.

Die relative Luftfeuchtigkeit schwankt zwischen 21,5 und 87,6 % bei einem Mittelwert von 43 und einem Median von 39 % RH.

Die Temperatur schwankt während der Messfahrt vom 06.06.2010 zwischen 17,9 und 33,7 $^{\circ}$ C bei einem Mittelwert von 26,0 und einem Median von 26,8 $^{\circ}$ C.

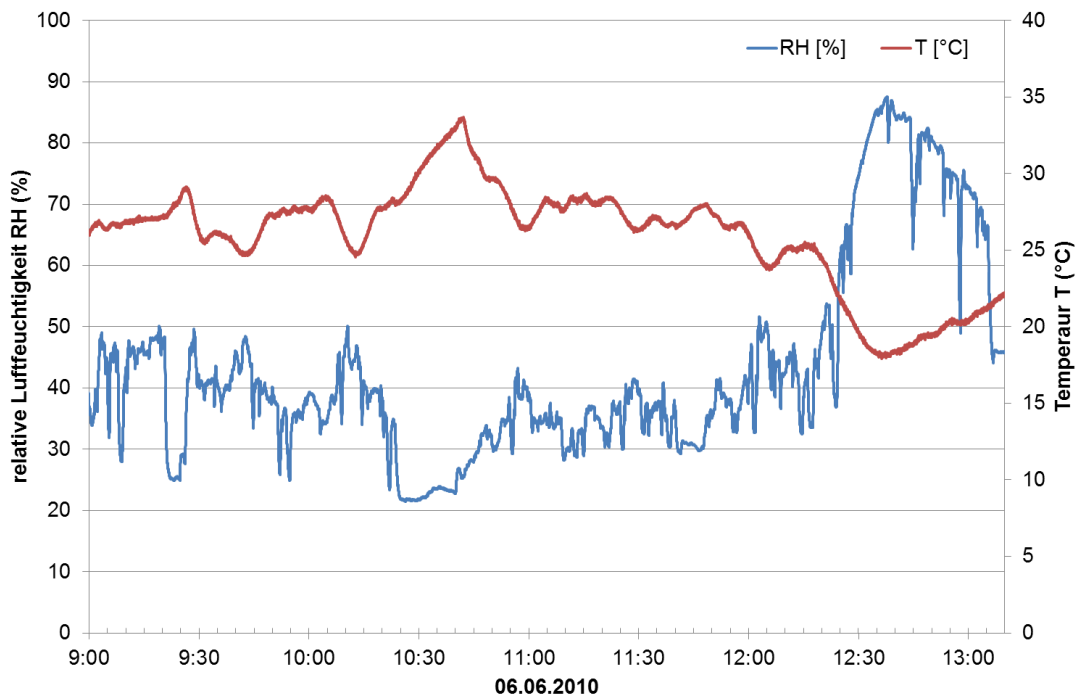


Abbildung 5-13: Darstellung der relativen Luftfeuchtigkeit RH (blau) und Temperatur T (rot) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 06.06.2010.

Die niedrigsten Temperaturen und höchsten Werte für die relative Luftfeuchtigkeit werden im Wald erreicht, die höchsten Temperaturen und niedrigste Werte für die relative Luftfeuchtigkeit im städtischen Gebiet.

Ca. um 12:10 Uhr hat es begonnen zu regnen. Im Zeitprofil ist zu sehen, dass die Temperatur stark abfällt und die relative Luftfeuchtigkeit stark zunimmt. Ohne diesen Bereich liegt die Temperatur für die Messfahrt zwischen 21,3 °C und 33,7 °C bei einem höheren Mittelwert von 27,3 °C und einem Median von 27,1 °C und die relative Luftfeuchtigkeit zwischen 21,5 und 63,2 % bei einem niedrigeren Mittelwert von 36,7 % und einem Median von 36,9 %.

6 Diskussion

Schadstoffuntersuchungen mit zeitlich hochaufgelösten Messungen haben gezeigt, dass die Konzentration von Stickoxiden oder Partikeln auf kleinem Raum stark schwanken kann (Urban, 2010). Für VOCs liegen bisher kaum mobile Messungen vor. Überwiegend wurden Behälterproben gesammelt und später im Labor untersucht (Molina et al., 2007, Urban, 2010, Ehlers, 2014). Daneben wurden auch PTR-MS-Messungen von VOC in mobilen Laboren durchgeführt (Warneke et al., 2001, Beckerman et al., 2008, Wang et al., 2009, Zavala et al., 2009). Online-Systeme, die VOCs gaschromatographisch analysieren, wurden zudem für Flugzeugmessungen eingesetzt (Apel et al., 2003b, Schmitz, 1993, Colorado et al., 1998). Das in dieser Arbeit vorgestellte System wurde nach Optimierungsmaßnahmen bereits erfolgreich bei der Messkampagne PEGASOS auf dem Zeppelin eingesetzt (Jäger, 2013).

6.1 Messungen in einem Stadtgebiet am Beispiel Düren

Ziel der Messfahrt vom 10.06.2010 war das Stadtgebiet von Düren, vgl. Abschnitt 5.3, Abbildung 5-4.

Die Nebenstraße wurde 14-mal in Nord-Süd-Richtung und die Hauptstraße und das Wohngebiet wurden jeweils 7-mal in Süd-Nord-Richtung durchfahren.

Im folgenden Abschnitt werden für die Messfahrt vom 10.06.2010 die Spurenstoffzusammensetzung und -verteilung bestimmt, die ermittelten Daten mit Literaturdaten verglichen, und der lokale Hintergrund für einzelne Substanzen bestimmt. Zusätzlich werden Verkehrsschwerpunkte anhand geographischer Darstellungen der VOC-Verteilung identifiziert und die VOC-Verteilung in Abhängigkeit von der Entfernung zu den Verkehrsschwerpunkten diskutiert.

6.1.1 Bestimmung der Spurenstoffzusammensetzung und -verteilung

In Abschnitt 5.3 wurden bereits die Ergebnisse für die Messfahrt vom 10.06.2010 vorgestellt. Es liegen Daten zu den flüchtigen organischen Substanzen, Ozon, den Stickoxiden, sowie CO-Mischungsverhältnisse aus den Behälterdaten vor.

Für die Messfahrt vom 10.06.2010 setzt sich das Spurengasgemisch im Mittel zu 48,5 % aus CO (291 ppb), zu 42,5 % aus den Stickoxiden (250 ppb) Stickstoffmonoxid (8,4 %, 50 ppb) und Stickstoffdioxid (34,1%), zu 2,2 % aus Ozon (13 ppb) und zu 7,9 % aus den flüchtigen organischen Substanzen (46 ppb) zusammen, vgl. Abbildung 6-1 (links).

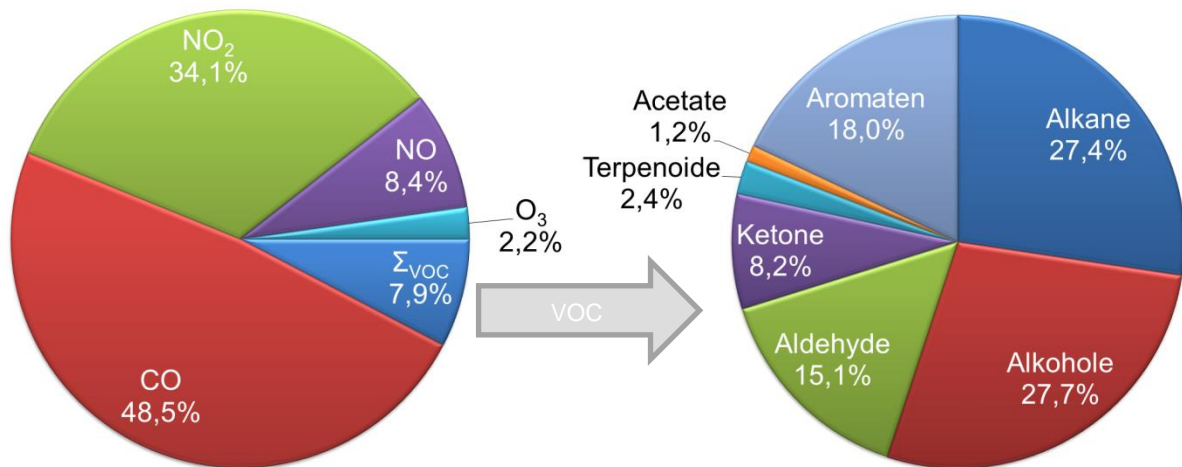


Abbildung 6-1: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse aller Messungen) der gemessenen Spurenstoffe (links) und der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpene, Acetate und Aromaten (rechts) für die Messfahrt vom 10.06.2010.

Bei den flüchtigen organischen Substanzen haben die Aromaten (8,3 ppb) neben den Alkanen (12,8 ppb), den Alkoholen (13,6 ppb) und den Aldehyden (7,0 ppb) den größten Anteil an gemessenen flüchtigen organischen Substanzen, in Summe 88 %, siehe Abbildung 6-1, rechts. Die Ketone (3,8 ppb), Acetate (0,55 ppb) und Terpene (1,1 ppb) haben zusammen nur einen Anteil von 11,8 %.

Im zeitlichen Verlauf der Messfahrt vom 10.06.2010 variieren die Mischungsverhältnisse der Aromaten, Alkane und Aldehyde stärker als die Alkohol- und Keton-Mischungsverhältnisse, vgl. Abschnitt 5.3 Abbildung 5-5 und Abbildung 5-6.

Die häufigsten VOCs während der Messfahrt vom 10.06.2010 sind Ethanol mit 12,1 ppb (24,8%), Propanal mit 7,0 ppb (14,3 %), Isopentan mit 5,8 ppb (11,9%), Toluol mit 3,6 ppb (7,4 %), Aceton mit 3,5 ppb (7,1%), Pentan mit 2,7 ppb (5,6 %), m,p-Xylol mit 2,5 ppb (5,1%) und Butan mit 2,2 ppb (4,4 %).

Im Anhang in Tabelle A-9 sind die Mittelwerte, Mediane, Minima und Maxima der einzelnen flüchtigen organischen Substanzen sowie für NO_x, NO, O₃ und CO (aus Behälterdaten) für die Messfahrt vom 10.06.2010 zusammengefasst.

Die Variabilität der Online-Daten ist größer im Vergleich zu den Behälter-Daten. Die mit dem Online-Messsystem erfassten VOC-Maxima werden aufgrund der punktuellen Messungen mit den Behälterproben nicht erfasst.

Beispielsweise ist das Maximum der Toluol-Mischungsverhältnisse aus den Online-Messungen mit 46 ppb mehr als 10-mal höher als bei den Behälterdaten mit 3,4 ppb. Auch der Mittelwert mit 1,5 ppb aus den Behälterdaten liegt unter den Online-Messungen mit 3,6 ppb.

Der Median aus den Behältermessungen liegt mit 1,3 ppb dagegen im Bereich des aus den Online-Messungen ermittelten Median von 1,8 ppb.

Um einen Überblick über die mittlere regionale Verteilung zu erhalten reichen die Offline-Messungen aus. Das Online-System bietet dagegen den Vorteil flächendeckende, kontinuierliche Daten zu sammeln und somit punktuelle Quellen von Emissionen direkt erfassen zu können.

6.1.1.1 Bestimmung von Emissionsspitzen

Messpunkte mit besonders erhöhten Mischungsverhältnissen der Alkane, Alkohole, Aromaten und Aldehyde finden sich um 11:08/ 11:11 Uhr, 11:50 Uhr, 12:50 Uhr und 13:35/ 13:39 Uhr (UTC), vgl. Abbildung 5-5, Abbildung 5-6 und Abbildung 5-7. Alle vier Messpunkte sind auf direkte Emissionsquellen aus dem Verkehr zurückzuführen. Um 11:08/ 11:11 Uhr ist zählender Verkehr vor und in dem Kreisverkehr Friedrich-Ebert-Platz in Düren für den Anstieg der VOC-Mischungsverhältnisse verantwortlich. Für den Emissionspeak um 11:50 Uhr ist ein vor dem Messfahrzeug befindlicher Bus des ÖPNV an einer roten Ampel in der Scharnhorststraße (Nebenstraße) verantwortlich. Der Anstieg der VOC-Mischungsverhältnisse um 12:50 ist auf einen Rückstau und „Stop-and-Go“ vor dem Kreisverkehr in Düren zurückzuführen. Zu diesen drei Zeitpunkten erreichen ebenfalls die NO_x-Mischungsverhältnisse Maxima und die Ozon-Mischungsverhältnisse Minima.

Zwischen 13:35 und 13:42 Uhr wurde ein Tankstopp eingelegt, so dass die sehr stark erhöhten VOC-Mischungsverhältnisse zu dieser Zeit durch die direkte Emission an der Tankstelle durch Verdunstung der Motorenkraftstoffe bedingt sind. Dies wird durch Vergleich mit NO_x bestätigt. Die NO_x-Mischungsverhältnisse sind relativ niedrig mit ca. 140 ± 20 ppb.

6.1.1.2 Bestimmung der lokalen Spurenstoffverteilung

Die Messungen in Düren zeigen, dass die Emissionen der VOC stark variieren. Um Aufschluss über die lokale Verteilung der Spurenstoffe zu gewinnen, werden die Daten für die Messfahrt vom 10.06.2010 in Umland, Stadt (ohne Tankstelle) und Tankstelle unterteilt. Innerhalb der Stadt erfolgt die Unterteilung in Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG). Das Umland bilden die Daten, die nicht in der Stadt gemessen wurden. Die Unterteilung in Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet wurde bereits in Abschnitt 5.3 beschrieben.

Vorgehensweise zur geographischen Mittelung der Daten

Da für die Messfahrten ein GPS-Tracker mitgeführt wurde, kann die räumliche Verteilung einzelner Substanzen auf Basis der Koordinaten zum Messzeitpunkt in einer Landkarte (hier Google Earth) dargestellt werden. Dazu werden die an einem Messtag erhaltenen Daten anhand eines Raster mit festgelegter Größe einer bestimmten geographischen Position zugeordnet und soweit vorhanden über mehrere Messungen gemittelt (vgl. Urban, 2010). Auf diese Weise ist die Verteilung von Spurenstoffen, die von der geographischen Lage abhängen,

direkt erkennbar und Ausreißer werden kaschiert. Eventuell vorhandene Tagesgänge können bei der räumlichen Verteilung nicht berücksichtigt werden.

Die Probenahme des neuen Fast- GC-MS-Systems dauert 3 Minuten. Bei der geographischen Darstellung der VOC-Daten stellt sich demnach die Frage, welche Rasterung die VOC-Messungen mit einem Mittelwert von 3 Minuten ermöglichen. Bei einer durchschnittlichen Fahrtgeschwindigkeit von 30 km/h innerorts legt das mobile Luftlabor eine Strecke von 500 m in einer Minute zurück. Daher würde für die Darstellung einer VOC-Messung ein Raster der Größe 1,5km × 1,5km genügen um Unterschiede signifikant darzustellen. In der Stadt kann somit bei Einzelmessungen keine klare Trennung der einzelnen Straßen erfolgen. Die Auflösung des Fast-GC-MS-Systems reicht dafür nicht aus.

Durch Mehrfach-Messungen in einem bestimmten Abschnitt und Mittelung der Daten über den Ort kann ein kleineres Raster gewählt und somit eine graphische Trennung der Straßen erreicht werden. In Abbildung 6-2 sind für die gesamte Messfahrt vom 10.06.2010 anhand der Benzol-Mischungsverhältnisse verschiedene Rastergrößen dargestellt. Von links nach rechts handelt es sich um Rastergrößen von 0,5 km × 0,5 km, 0,2 km × 0,2 km und 0,1 km × 0,1 km. Im unteren Bereich der Abbildung ist der relevante Streckenbereich Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet in Düren vergrößert dargestellt.

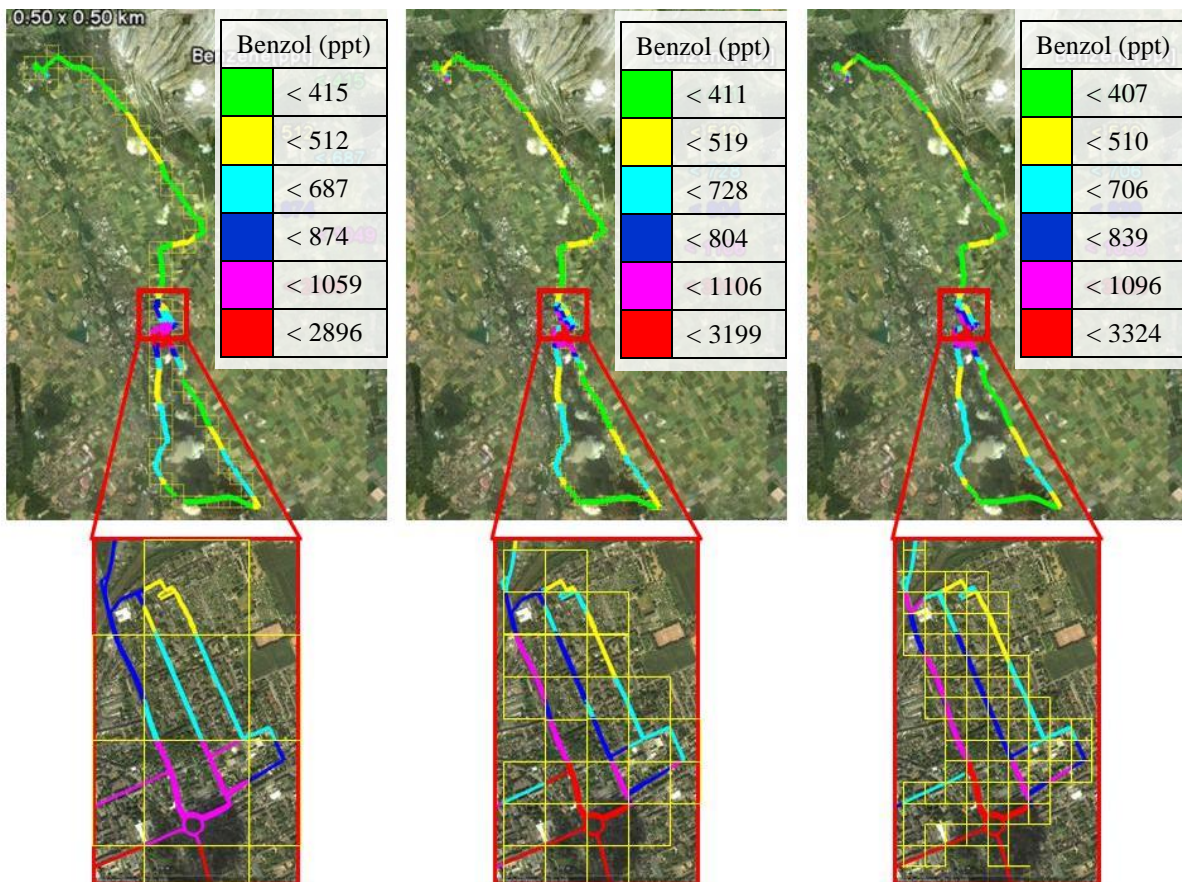


Abbildung 6-2: Auswahl der Rastergröße für die Messfahrt vom 10.06.2010 und Benzol-Mischungsverhältnisse. Links: Rastergröße 0,5 km × 0,5 km, Mitte: Rastergröße 0,2 km × 0,2 km, Rechts: Rastergröße 0,1 km × 0,1 km. Unten: Streckenbereich Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet.

Die Rastergröße $0,5 \times \text{km} \times 0,5 \times \text{km}$ reicht zur Darstellung der Daten für den großen Maßstab der gesamten Strecke aus. Die Unterschiede der farblich dargestellten Konzentrationsstufen zwischen den einzelnen Rastern sind nicht signifikant. In den beiden höchsten Konzentrationsstufen sind die Unterschiede zwischen den einzelnen Rastern am größten.

Im unteren Bereich der Abbildung 6-2 ist die Strecke für die Stadtmessungen mit Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet vergrößert abgebildet. Das $0,5 \text{ km} \times 0,5 \text{ km}$ Raster (links) reicht aus um den vorhandenen Trend darzustellen. Mit zunehmender Entfernung vom Kreisverkehr sinken die Konzentrationen anthropogener Spurenstoffe. Unterschiede zwischen den Straßen werden nicht dargestellt.

Um das Konzentrationsgefälle zwischen Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet darzustellen, eignet sich das $0,2 \text{ km} \times 0,2 \text{ km}$ Raster (Mitte). Bei der Darstellung mit Rastern der Größe $0,1 \text{ km} \times 0,1 \text{ km}$ lässt sich zwar kein signifikanter Unterschied gegenüber der $0,2 \text{ km} \times 0,2 \text{ km}$ Rasterung erkennen, allerdings sind alle Straßen einzeln gerastert ohne Überlappung mehrerer Straßen mit einem Fenster. Diese Rastergröße ist daher am meisten für die Darstellung der unterschiedlichen Straßentypen in der Stadt geeignet.

Bestimmung der lokalen VOC-Verteilung

Im Anhang sind für alle Substanzen die Mittelwerte, Mediane und Standardabweichungen unterteilt nach Umland, Stadt (ohne Tankstelle) (Tabelle A-10), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG) (Tabelle A-11) zusammengefasst.

In Abbildung 6-3 ist die Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach den Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpene, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt (ohne Tankstelle), Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet dargestellt.

In der Stadt (43 ppb) sind in Summe mehr flüchtige organische Substanzen vorhanden als im Umland (26 ppb). Die Mischungsverhältnisse der Alkane, Aromaten, Aldehyde und Acetate sind im städtischen Bereich deutlich höher als im ländlichen Umland.

Die Alkohole, Ketone und Terpene variieren nur wenig zwischen Stadt und Umland. Die Mischungsverhältnisse der Terpene und Acetate sind außerhalb der Stadt (1,3 ppb und 2,1 ppb) höher als in der Stadt (1,1 ppb und 1,3 ppb).

An der Tankstelle (ohne Abbildung) werden die höchsten Mischungsverhältnisse für alle Substanzgruppen außer für die Acetate gemessen. An der Tankstelle setzt sich der VOC-Mix hauptsächlich aus Alkanen (42 %), Aromaten (20 %), Alkoholen (18 %) und Aldehyden (15 %) zusammen. Die Substanzen Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon erreichen ihr Maximum ebenfalls an der Tankstelle, wohingegen α -Pinen erwartungsgemäß an der Tankstelle keine erhöhten Werte aufweist. Auf die Ursachen erhöhter Isopren-Werte in anthropogenen Gebieten wird im Detail in Abschnitt 6.2.3.4 eingegangen.

Für Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet ist in Abbildung 6-4 die prozentuale Verteilung der Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpene, Acetate und Aromaten dargestellt.

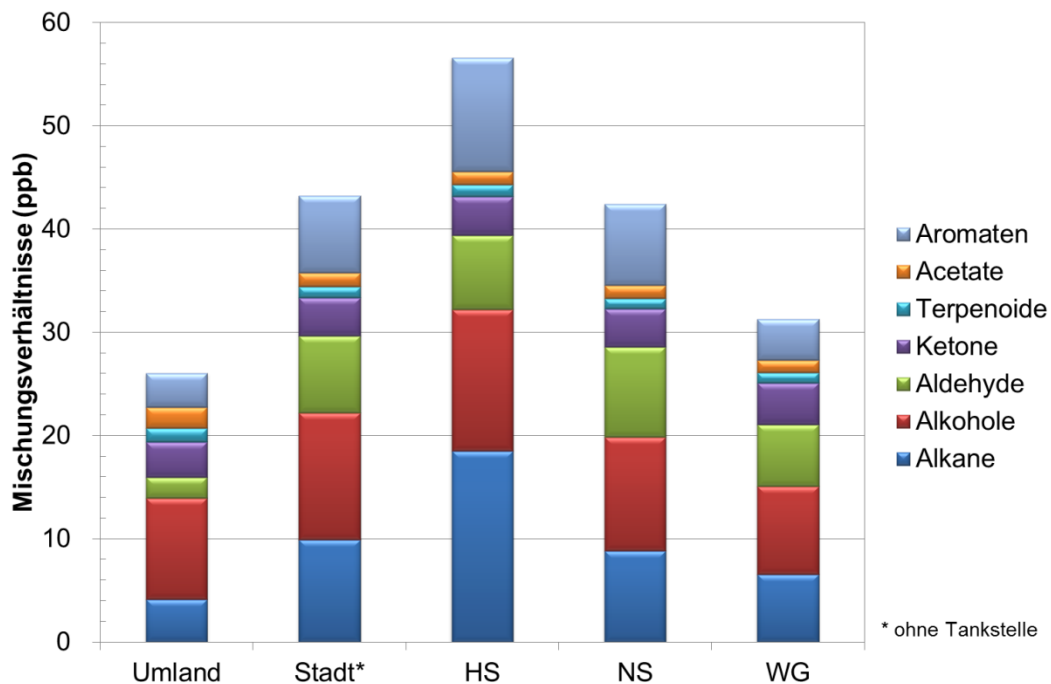


Abbildung 6-3: Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt (*ohne Tankstelle), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG).

Im Bereich der Hauptstraße, Nebenstraße und des Wohngebiets setzt sich der VOC-Mix hauptsächlich aus Alkanen (33 %, 21 %, 21 %), Aromaten (20 %, 19 %, 13 %), Alkoholen (24 %, 26 %, 27 %) und Aldehyden (13 %, 21 %, 19 %) zusammen.

Dabei sinken die Mischungsverhältnisse der Alkohole (14 ppb, 11 ppb, 8 ppb), Alkane (18 ppb, 9 ppb, 7 ppb) und Aromaten (11 ppb, 8 ppb, 4 ppb) mit abnehmendem Verkehrsgrad von der Hauptstraße über die Nebenstraße zum Wohngebiet weiter ab.

Für die oxigenierten flüchtigen organischen Substanzen Alkohole, Aldehyde, Ketone und Acetate nimmt der Anteil mit abnehmendem Verkehrsgrad von Hauptstraße (46 %) zum Wohngebiet (63 %) zu, obwohl die Mischungsverhältnisse zum Teil sinken (Alkohole, Aldehyde, Acetate).

Die VOCs mit den höchsten Mischungsverhältnissen, die am 10.06.2010 gemessen wurden, sind Ethanol, Propanal, Isopentan, Toluol, Aceton, Pentan und Butan.

Alkane (Butan, Pentan und Isopentan), Aromaten (Toluol) und Ethanol sind in Kraftstoffen enthalten und stammen aus der Verbrennung bzw. Verdunstung fossiler Brennstoffe (de Gouw & Warneke, 2007). Für Ottokraftstoffe gelten gemäß Richtlinie 2009/30/EG vom 23. April 2009 Maximalwerte von 35 % v/v für Aromaten, davon maximal 1 % v/v Benzol und maximal 10 % v/v Ethanol.

Oxigenierte flüchtige organische Substanzen entstehen zum einen bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe zum anderen entstehen Sie beim photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen (Carlier et al., 1986). Zudem tragen biogene Quellen zu Emissionen von Aceton bei (45%, Goldstein & Schade, 2000).

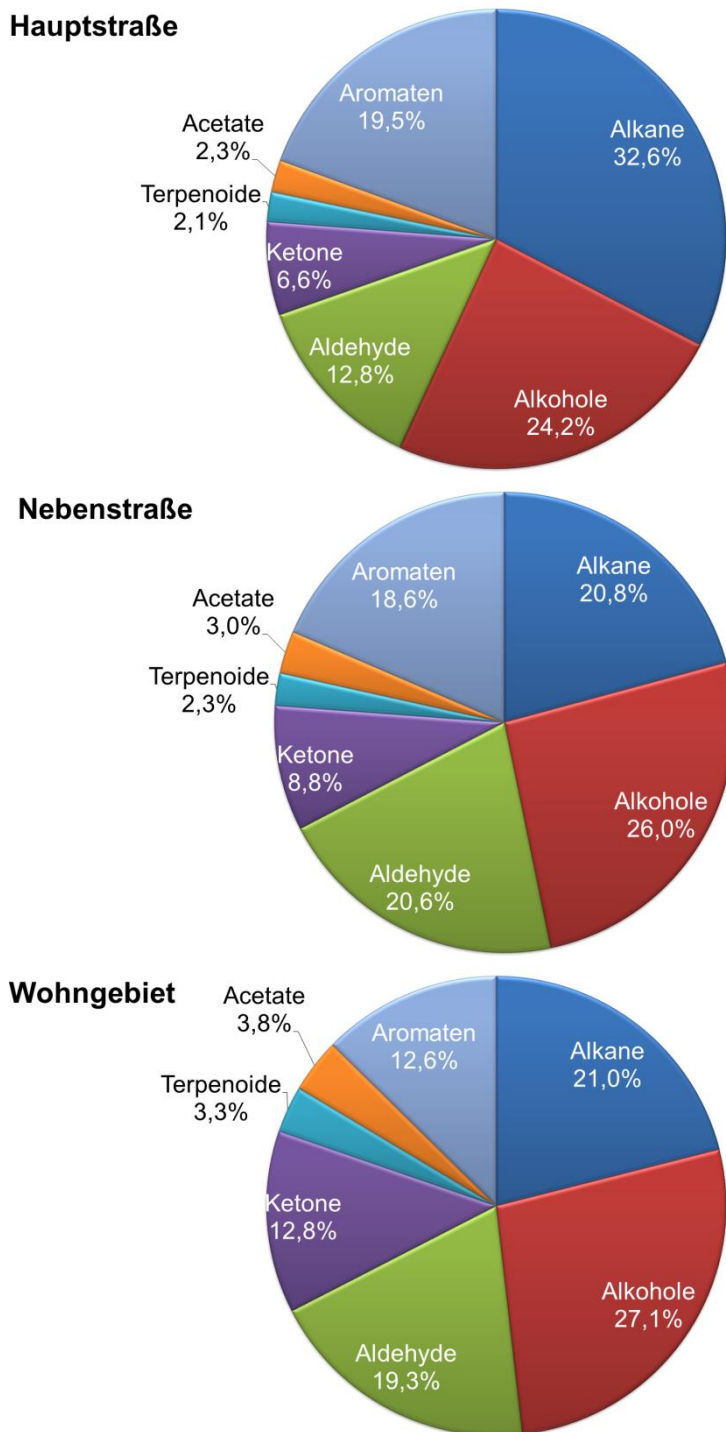


Abbildung 6-4: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse) der VOCs nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Hauptstraße (oben), Nebenstraße (Mitte) und Wohngebiet (unten).

In der Studie von Gentner et al., 2009 zu VOCs aus Kraftstoffen sind Butan, Pentan, Isopentan, Ethanol und Toluol ebenfalls unter den zehn häufigsten VOCs.

Ethanol hat bei allen Messszenarien den höchsten Anteil. Das Mischungsverhältnis nimmt mit abnehmendem Verkehrsgrad von Hauptstraße (12 ppb) über die Nebenstraße (9 ppb) zum Wohngebiet (7 ppb) ab. Propanal ist die zweithäufigste Substanz im Wohngebiet (6 ppb) und in der Nebenstraße (8 ppb). Auf der Hauptstraße liegt das Propanal-Mischungsverhältnis bei

7 ppb. Auf der Hauptstraße ist Isopentan die zweithäufigste Substanz mit 8 ppb. Auf der Nebenstraße (4 ppb) sinken die Isopentan-Mischungsverhältnisse und sind im Wohngebiet mit 2,8 ppb am niedrigsten. Das Aceton-Mischungsverhältnis ist über die drei Straßenszenarien etwa gleich groß mit 3,4 ppb (Hauptstraße, Nebenstraße) und 3,6 ppb (Wohngebiet). Die Mischungsverhältnisse von Toluol, Pentan und Butan nehmen mit abnehmendem Verkehrsgrad von Hauptstraße mit 4,8 ppb, 4,3 ppb und 2,9 ppb über die Nebenstraße mit 3,2 ppb, 1,9 ppb und 1,8 ppb zum Wohngebiet mit 1,9 ppb, 1,3 ppb und 1,6 ppb kontinuierlich ab.

Ethanol, Isopentan, Toluol, Pentan und Butan stammen aus der Verbrennung und Verdunstung von Kraftstoffen, sind somit verkehrsdominiert und nehmen mit abnehmenden Verkehrsgrad von Hauptstraße über Nebenstraße zum Wohngebiet kontinuierlich ab.

Neben dem Vorkommen in Kraftstoffen, wird Ethanol in Pflanzen als Folge der Fermentation gebildet und emittiert (Folkers, 2002). Zudem kann Ethanol aus atmosphärischen Abbauprozessen anderer VOCs entstehen. Die hohen Mischungsverhältnisse auch außerhalb städtischen Gebietes sind daher auf andere Quellen zurückzuführen.

Aceton ist unabhängig vom Verkehrsgrad etwa gleichverteilt. Da Aceton gegenüber dem photochemischen Abbau durch OH relativ langlebig ist (vgl. Abschnitt 6.3, Atkinson & Arey 2003), sind folglich im Bereich der Stadt keine relevanten Quellen vorhanden, die die Hintergrundkonzentration signifikant erhöhen (vgl. Abschnitt 6.1.4). Propanal variiert stark und unabhängig vom Verkehrsgrad, was für andere Quellen spricht (z.B. Entstehung durch Photolyseprozesse).

Bestimmung der lokalen Verteilung der Stickoxide und Ozon

Für die Stickoxide NO und NO₂ und für Ozon ist in Abbildung 6-5 die Verteilung anhand der mittleren Mischungsverhältnisse unterteilt nach Umland, Stadt (ohne Tankstelle), Tankstelle (TS), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG) abgebildet.

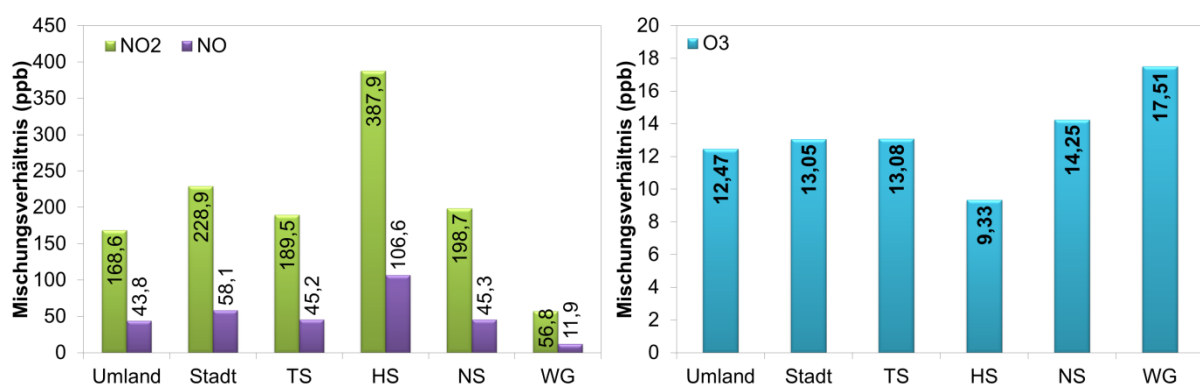


Abbildung 6-5: Verteilung der Stickoxide NO₂ und NO (links) und Ozon (rechts) für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt (ohne Tankstelle), Tankstelle (TS), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG).

Die höchsten Stickoxid-Mischungsverhältnisse sind in der Hauptstraße mit 107 ppb NO und 388 ppb NO₂ zu finden. Die niedrigsten mittleren Mischungsverhältnisse wurden im Wohngebiet mit 12 ppb NO und 57 ppb NO₂ ermittelt. Stickoxide sind im Mittel am höchsten in der Hauptstraße und nehmen mit abnehmendem Verkehrsgrad ab.

Die Stickoxid-Mischungsverhältnisse liegen im Mittel an der Tankstelle unter den Werten von Haupt- und Nebenstraße und Stadt. Im Vergleich zu den VOCs, die ihr Maximum (besonders Alkane, Aromaten) an der Tankstelle erreichen, sind die Stickoxid-Mischungsverhältnisse dort am niedrigsten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die VOC-Mischungsverhältnisse an der Tankstelle sowohl aus Verbrennung als auch aus der Verdunstung der Kraftstoffe stammen, aber die Stickoxide nur durch Verbrennungsprozesse entstehen.

Im Gegensatz dazu erreichen die Ozon-Mischungsverhältnisse an der Hauptstraße ihr Minimum von 9,3 ppb bei maximalen Stickoxid-Mischungsverhältnissen. Wie bereits in Abschnitt 1.1.3 beschrieben befinden sich Ozon, Stickstoffmonoxid und Stickstoffdioxid in einem photostationären Gleichgewicht, siehe auch Abbildung 1-2. Die niedrigen Ozon-Mischungsverhältnisse bei hoher Verkehrsbelastung können damit erklärt werden, dass je nach vorhandener Ozonmenge NO eine Lebensdauer von wenigen Minuten hat. Somit führen hohe NO-Mischungsverhältnisse in stark verkehrsbelasteten Regionen innerhalb kurzer Zeit zum Abbau von Ozon, was sich bereits in den mittleren Mischungsverhältnissen widerspiegelt, vgl. Urban, 2010. Der höchste Ozon-Mittelwert wird im Wohngebiet mit 17,5 ppb erreicht.

6.1.2 Vergleich mit Literaturdaten

Flüchtige organische Substanzen (VOCs)

Der Literaturvergleich hat sich aufgrund der großen Vielfalt an flüchtigen organischen Substanzen als schwierig erwiesen. Es sind viele aktuelle Studien zu Messungen in asiatischen Millionenstädte zu finden, die sich allerdings nicht zum Vergleich eignen. Des Weiteren gibt es viele Studien, die nur wenige Substanzen oder nur spezielle Substanzgruppen, wie z.B. Aromaten oder biogene VOC, betrachten. Deswegen wurde bei dem Literaturvergleich in den Abschnitten 6.1.2 und 6.2.2 ein Schwerpunkt auf Studien mit Messungen in (mittel)europäischen Gebieten gelegt, die Mischungsverhältnisse (in ppb/ppt) von einer möglichst hohen Schnittmenge von NMHC und oxigenierten VOC präsentieren.

In Tabelle 6-1 sind die Mediane, Mittelwerte und Maxima für ausgewählte flüchtige organische Substanzen für die Stadtfahrt vom 10.06.2010 verschiedenen Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt.

In der Studie von Rappenglück & Fabian, 1999 wurden NMHC mittels GC im Großraum München gemessen. Die Daten von 1993 und 1994 wurden im Zentrum am Umweltschutzreferat der Landeshauptstadt München, gemessen. Die Messungen von 1995 wurden am Stadtrand (M_{SR}) in München Perlach und die Messungen von 1997 außerhalb von München im Meteorologischen Observatorium Hohenpeißenberg (HPB) durchgeführt.

Die oVOC-Messungen von Legreid et al., 2007a wurden mittels GC in einem Wohngebiet in Zürich (vom Autor als städtisches Hintergrundgebiet definiert) durchgeführt. In der Arbeit von Urban, 2010 wurden Behälterproben während Messfahrten gesammelt und im Labor mittels GC-FID/MS untersucht.

Der Vergleich der Umlandmessungen dieser Studie mit den Waldmessungen (Urban, 2010) und den Messungen in Hohenpeißenberg (Rappenglück & Fabian, 1999) ergibt höhere Werte der anthropogenen Spurenstoffe in dieser Studie. Biogene VOC (α -Pinen und β -Pinen) sind im Wald höher. Die Umlandmessungen wurden auf Landstraßen mit anthropogenen Emissionen aus dem Verkehr durchgeführt, die Messungen im Wald und in Hohenpeißenberg wurden fern von anthropogenen Quellen durchgeführt.

Im Vergleich der Stadtmessungen dieser Studie mit den Studien von Rappenglück & Fabian, 1999 (München 1993, 1994), Legreid et al., 2007a (Zürich 2007) und Urban, 2010 (Düsseldorf 2008) reihen sich die ermittelten Daten in die Literaturdaten ein. Tendenziell liegen die Werte in Düren unter denen in München aber über denen in Düsseldorf und Zürich.

Für Benzol liegen die Mittelwerte und Mediane dieser Arbeit etwas über den von Urban, 2010 und Legreid et al., 2007a ermittelten Mittelwerten und Medianen. Im Vergleich zu den Werten von Rappenglück & Fabian, 1999 liegen die Mittelwerte und Mediane dieser Studie selbst an den Tankstellen mit direkten Emissionen von Benzol durch Verdunstung unterhalb der 1993 und 1994 in München ermittelten Werte. Die Maxima in Stadt und Hauptstraße (diese Studie) liegen ebenfalls unter den in München ermittelten Werten.

Benzol ist gemäß EU-Gefahrstoffverordnung (EG) 1272/2008 gesundheitsschädlich und krebserregend. Mit der Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität wurden die Mitgliedsstaaten zur Festlegung von Grenzwerten für einzelne Luftschadstoffe in Fristen bis Ende 1999 verpflichtet. Europaweit gilt für Benzol seit 13.12.2000 ein Grenzwert von $10 \mu\text{g} / \text{m}^3$ und seit 1. Januar 2010 ein Grenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Richtlinie 2000/69/EG vom 13.12.2000, Richtlinie 2008/50/EG). In Deutschland wurden diese Forderungen mit der 22. BImSchV vom 11.09.2002 umgesetzt (aktuelle Version: 39. BImSchV vom 02.08.2010). $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend ca. 1,5 ppb) dürfen im Jahresmittel nicht überschritten werden. Für den 10.06.2010 liegt der Benzol Gesamt-Mittelwert mit 0,8 ppb unterhalb des Grenzwertes, wird aber im Bereich der Hauptstraße und an der Tankstelle überschritten.

Für die weiteren Aromaten Toluol, Ethylbenzol und Propylbenzol liegen die Werte dieser Studie unter denen aus München (Rappenglück & Fabian, 1999) und etwas über den Werten aus Zürich und Düsseldorf (Legreid et al., 2007a, Urban, 2010). Für Toluol existiert zwar kein Grenzwert, jedoch hat die WHO einen Richtwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit definiert. Der wöchentliche Mittelwert soll $260 \mu\text{g} / \text{m}^3$ (entsprechend ca. 67 ppb) nicht überschreiten. (Parra et al., 2009). In dieser Studie liegt der Maximalwert von 46 ppb, gemessen an der Tankstelle, deutlich unter diesem Richtwert.

Für die Alkane Butan, Pentan, Hexan, Heptan und Isopentan liegen die Mischungsverhältnisse (Mediane, Mittelwerte) dieser Studie um das zwei- bis sechsfache über den Literaturdaten (Legreid et al., 2007a, Urban, 2010). Im Vergleich zu den Daten von Rappenglück & Fabian, 1999 sind die Werte dieser Studie für Hexan und Heptan etwa gleich groß.

Tabelle 6-1: Vergleich der Mischungsverhältnisse (in ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Rappenglück & Fabian, 1999, Legreid et al., 2007a und Urban, 2010 für anthropogene Substanzen (n-Alkane und Aromaten). Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Median (Med), der mittlere Wert ist der Mittelwert (MW) und der untere Wert ist der gemessene Maximalwert (Max). TS = Tankstelle, HS = Hauptstraße, NS = Nebenstraße, WG = Wohnstraße, WG = Wohngebiet, M = München, M_{SR} = Stadtrand München Perlach, HPB = Hohenpeißenberg, ZH = Zürich, FJ = Frühjahr, SO = Sommer, D = Düsseldorf

Substanz	Diese Studie, 2010 (Düren)							Rappenglück, 1999			Legreid, 2007a		Urban, 2010		
	Umland	Stadt	TS	HS	NS	WG	M	M _{SR}	HPB	ZH	ZH	Wald	D, HS	D, Tunnel	
Butan	Med	1,0	1,6	9,8	2,2	1,5	1,5	-	-	-	0,88	-	-	-	
	MW	1,0	2,0	12	2,9	1,8	1,6	-	-	-	1,03	0,5	1,5	2,4	
	Max	2,0	8,5	24	8,5	4,9	1,9	-	-	-	-	-	-	-	
Pentan	Med	0,8	1,3	13	1,7	1,3	1,2	-	-	-	-	-	-	-	
	MW	0,9	2,2	22	4,3	1,9	1,3	-	-	-	-	0,3	1,1	1,5	
	Max	1,9	20	52	20	9,5	2,5	-	-	-	-	-	-	-	
Isopentan	Med	1,0	2,7	25	4,2	2,1	2,7	-	-	-	-	-	-	-	
	MW	1,3	4,1	60	8,3	3,7	2,8	-	-	-	-	0,6	1,4	3,7	
	Max	3,9	39	153	39	20	8,3	-	-	-	-	-	-	-	
Hexan	Med	0,3	0,4	3,3	0,6	0,4	0,4	0,9	0,6	-	-	-	-	-	
	MW	0,3	0,8	6,5	1,8	0,7	0,4	1,2	0,6	-	-	0,06	0,6	0,8	
	Max	0,7	8,9	16	8,9	4,4	1,1	6,1	3,0	-	-	-	-	-	
Heptan	Med	0,1	0,2	1,8	0,2	0,2	0,2	0,4	0,3	-	-	-	-	-	
	MW	0,2	0,3	3,7	0,5	0,3	0,2	0,4	0,4	-	-	-	0,07	0,5	
	Max	0,4	2,2	9,1	2,2	1,8	0,6	1,7	1,3	-	-	-	-	-	
Benzol	Med	0,3	0,6	2,2	0,7	0,6	0,6	3,0	2,8	0,5	0,1	-	-	-	
	MW	0,4	0,8	3,5	1,2	0,8	0,5	3,6	3,1	-	-	0,6	1,0	2,1	
	Max	0,6	4,6	7,4	4,6	2,4	1,1	15	14	4,3	0,6	-	-	-	
Toluol	Med	1,0	2,1	28	1,7	2,2	1,5	5,7	4,6	0,9	0,2	1,2	-	-	
	MW	1,2	3,1	27	4,8	3,1	1,9	7,0	5,3	-	-	1,5	2,7	5,8	
	Max	3,6	19	46	19	14	5,6	32	25	16	1,2	-	-	-	
Ethylbenzol	Med	0,3	0,5	3,0	0,4	0,5	0,4	1,2	0,6	0,3	0,1	0,2	-	-	
	MW	0,3	0,7	4,0	1,0	0,7	0,4	1,4	0,7	-	-	0,3	0,3	0,6	
	Max	1,1	3,5	8,2	3,5	2,3	1,1	9,5	4,2	4,0	0,5	-	-	-	

Fortsetzung Tabelle 6-1

Substanz	Diese Studie, 2010 (Düren)										Rappenglück, 1999				Legreid, 2007a			Urban, 2010		
	Umland		Stadt	TS	HS	NS	WG	M	M _{SR}	HPB	ZH	ZH	Wald	D, HS	D, Tunnel					
	Max	Med						1993	1994	1995	1997	2005, FJ	2005, SO	2008	2008	2008				
Ethanol	Med	8,1	8,7	44	10	8,6	6,4	-	-	-	-	4,4	2,6	-	-	-				
	MW	8,2	11	47	12	9,5	7,3	-	-	-	-	6,9	3,9	1,3	0	8,4				
	Max	11	41	77	20	16	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Isopropanol	Med	0,4	0,5	0,7	0,7	0,7	0,4	-	-	-	-	0,52	0,38	-	-	-				
	MW	0,5	0,7	0,7	0,8	0,9	0,6	-	-	-	-	0,86	0,51	-	-	-				
	Max	1,8	2,3	0,7	1,4	2,3	1,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Propanol	Med	0,2	0,2	0,2	0,1	0,2	0,2	-	-	-	-	-	0,02	-	-	-				
	MW	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-				
	Max	1,1	0,8	0,4	0,6	0,4	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Propanal	Med	1,2	5,2	5,3	4,0	6,8	3,8	-	-	-	-	-	0,09	-	-	-				
	MW	1,6	7,1	40	7,0	8,4	5,6	-	-	-	-	-	0,12	0,26	3,9	0				
	Max	3,7	29	114	20	29	21	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Aceton	Med	2,9	3,2	3,5	3,1	3,5	3,5	-	-	-	-	1,5	1,2	-	-	-				
	MW	3,0	3,4	6,5	3,4	3,4	3,6	-	-	-	-	1,7	2,1	-	-	-				
	Max	3,6	7,1	13	4,6	4,9	7,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Isopren	Med	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2	0,2	-	-	-	-	0,07	0,12	-	-	-				
	MW	0,4	0,3	1,0	0,4	0,2	0,2	-	-	-	-	0,08	0,16	0	0,13	0,14				
	Max	1,0	1,2	2,4	1,2	0,9	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Methacrolein	Med	0,3	0,3	1,4	0,3	0,2	0,3	-	-	-	-	0,01	0,03	-	-	-				
	MW	0,3	0,3	1,9	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	0,01	0,04	-	-	-				
	Max	0,5	1,1	3,8	0,4	0,4	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Methylvinylketon	Med	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3	-	-	-	-	0,03	0,06	-	-	-				
	MW	0,3	0,3	0,8	0,3	0,3	0,4	-	-	-	-	0,03	0,08	-	-	-				
	Max	0,6	0,7	1,2	0,4	0,4	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-				

Für Ethanol liegen die Werte im städtischen Hintergrund von Zürich (Legreid et al., 2007a) im Bereich der Messungen im Wohngebiet dieser Studie. Urban, 2010, hat niedrigere Ethanol-Mischungsverhältnisse ermittelt. Vergleichbare Mischungsverhältnisse wurden jedoch im Tunnel gemessen.

Die in dieser Studie ermittelten Werte für Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon liegen deutlich über den Werten aus den drei anderen Studien. In der Literatur sind Hinweise darauf zu finden, dass Isopren nicht nur aus biogenen Quellen sondern auch aus Fahrzeugabgasen stammt (Borbon et al., 2001). Dieselbe Autorin hat den Anteil biogenen Isoprens in ruralen Gebieten im Sommer auf 80 % geschätzt, 20 % stammen aus anthropogenen Quellen (Borbon et al., 2004), vgl. auch Abschnitt 6.2.3.4. Daher könnten die hohen Werte für anthropogene Quellen sprechen.

Mit dem mobilen GC-MS-System wurden zum Teil höhere VOC-Mischungsverhältnisse als in den drei anderen Studien gefunden. Messungen atmosphärischer Spurenstoffe sind Momentaufnahmen, die großen Schwankungen unterliegen können und durch Anzahl, Dauer, Ort und Zeitpunkt der Messungen beeinflusst werden. Der Fokus bei mobilen Messungen liegt im Vergleich zu den stationären Messungen zudem auf direkten Emissionsquellen. Eine Verdünnung der Luftmassen hat in dem Fall noch nicht stattgefunden.

Stickoxide und Ozon

Die Stickoxidkonzentrationen liegen während der Messfahrt vom 10.06.2010 in Düren im Mittel zwischen 69 ppb und 495 ppb NO_x, 2,7 ppb und 75 ppb NO und 25 ppb und 280 ppb. Dabei werden die niedrigsten Mittelwerte im Wohngebiet und die höchsten Mittelwerte in der Hauptstraße erreicht. Auffällig ist zudem, dass die Mittelwerte der Stickoxide für Umland und Stadt ungefähr doppelt so hoch sind wie die Mediane, was die hohe Variabilität der Daten wiedergibt.

In Tabelle 6-2 sind die Ozon- und Stickoxid-Daten vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt, Tankstelle, Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet anderen Literaturdaten gegenübergestellt.

In der Studie von Urban, 2010 wurden für den städtischen Bereich NO_x-Mittelwerte zwischen 62 und 294 ppb ermittelt. Das NO-Maximum für die Messungen in der Stadt dieser Studie liegt mit 1074 ppb ebenfalls in derselben Größenordnung wie in der Studie von Urban, 2010 mit 1000 ppb.

In der Studie von Ehlers, 2014 wurde für Stadtmessungen ein NO-Mittelwert von 69 ppb und ein NO₂-Mittelwert von 61 ppb ermittelt. Der NO₂-Mittelwert dieser Studie liegt für die Stadtmessung mit 229 ppb um das 3,75-fache über den von Ehlers, 2014 ermittelten Werten.

Gemäß §3 der 39. Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes - Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen (39. BImSchV) liegt der 1-Stunden-Grenzwert für NO₂ bei 200 µg/m³ (entsprechend ca. 104 ppb), der nicht öfter als 18-mal im Kalenderjahr überschritten werden darf.

Tabelle 6-2: Vergleich der Ozon und Stickoxidaten mit Literaturdaten. D = Düsseldorf.

		Ozon (ppb)	NO _x (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)
Diese Studie (Juni 2010)					
Umland	Mittelwert	13	212	44	169
	Median	14	110	18	83
	Maximum	19	2338	858	2047
Stadt	Mittelwert	13	287	58	229
	Median	14	152	22	111
	Max	22	4433	1074	3824
Tankstelle	Mittelwert	13	235	45	190
	Median	14	194	32	151
	Max	21	1448	336	1291
Hauptstraße	Mittelwert	9,3	495	107	388
	Median	8,9	384	75	280
	Max	20	2950	785	2324
Nebenstraße	Mittelwert	14	244	45	199
	Median	15	118	15	93
	Max	22	3592	945	3538
Wohngebiet	Mittelwert	18	69	12	57
	Median	18	29	2,7	25
	Max	22	1696	284	1693
Urban, 2010					
D, Wohngebiet	Mittelwert	-	62	-	-
D, Hauptstraße	Maximum	-	-	650	-
D, Nebenstraße	Maximum	-	-	200	-
D, Tunnel	Maximum	-	-	ca. 900	-
Ravensburg	Bereich	2-15	-	-	-
	Mittelwert	-	87	-	-
	Maximum	-	-	1000	-
Jülich	Mittelwert	-	131	-	-
Friedrichshafen	Mittelwert	-	294	-	-
Wald	Mittelwert	-	27	-	-
	Maximum	20	-	-	-
Ehlers, 2014					
Stadt	Mittelwert	-	-	69,1	61
Autobahn	Mittelwert	-	-	92,2	52

Der am 10.06.2010 ermittelte NO₂-Median liegt mit 93 ppb noch innerhalb der Grenzwerte. Der Mittelwert (200 ppb) über die Messfahrt vom 10.06.2010 überschreitet den Grenzwert um das Doppelte. Im Bereich der Nebenstraße und im Bereich des Wohngebiets wird der Grenzwert nicht überschritten.

In der Schoellerstraße und in der Euskirchener Straße (Verlängerung der B56 südlich des Kreisverkehrs Friedrich-Ebert-Platz) in Düren sind Messstationen eingerichtet. Aus einer Zusammenfassung des Umweltbundesamtes zu den NO₂-Jahresmittelwerten von 2010 geht hervor, dass an beiden Stationen die Jahresmittelgrenzwerte von 40 µg / m³ mit 56 und 75 µg / m³ überschritten werden. Die Messstation an der Euskirchener Straße gehört zu den Messpunkten mit der höchsten NO₂-Belastung in Deutschland (Dambeck, 2015).

Die Ozon-Mischungsverhältnisse liegen während der Messfahrt vom 10.06.2010 in Düren im Mittel zwischen 9,3 ppb und 17,5 ppb mit Maximalwerten von 21,8 ppb im Bereich des Wohngebiets. In der Studie von Urban, 2010 wurden im Stadtbereich vergleichbare Ozon-Mischungsverhältnisse gemessen.

Gemäß §9 der 39. BImSchV liegt der Ozon-Zielwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit bei 120 µg/m³ als höchster 8-Stunden-Mittelwert während eines Tages bei 25 zugelassenen Überschreitungen im Kalenderjahr. Die 120 µg/m³ entsprechen umgerechnet ca. 60 ppb Ozon, die am 10.06.2010 zu keinem Zeitpunkt überschritten wurden.

6.1.3 Räumlich hoch aufgelöste VOC-Verteilung am Beispiel Düren

In Ballungsräumen und Gebieten, in denen die Grenzwerte für Schadstoffe überschritten werden, sind ortsfeste Messungen für Stickoxide, Ozon, Partikel (PM₁₀, PM_{2,5}), Schwefeldioxid, verschiedene Schwermetalle und eine sehr begrenzte Zahl von VOC vorgeschrieben (vgl. Richtlinie 2008/50/EG). Mobile Messsysteme bieten den Vorteil ergänzender Messungen zur Bestimmung der geographischen Verteilung von Luftschadstoffen.

In diesem Abschnitt wird auf die geographische Verteilung einzelner VOC in Düren eingegangen. Verkehrsschwerpunkte werden identifiziert, und die geographische VOC-Verteilung in Abhängigkeit der identifizierten Verkehrsschwerpunkte wird diskutiert.

6.1.3.1 Bestimmung von Verkehrsschwerpunkten anhand der räumlichen Darstellung der Verteilung anthropogener VOCs

Die geographische Darstellung der VOC-Verteilung inklusive die Auswahl der Rastergröße wurde bereits in Abschnitt 6.1.1.2 ausführlich beschrieben. In Abbildung 6-6 sind die über ein Raster von 100 m × 100 m gemittelten Mischungsverhältnisse von Benzol für die Messfahrt vom 10.06.2010 dargestellt.

Die hohen Benzol-Werte über 840 ppt sind im Stadtgebiet von Düren zu finden. Außerhalb von Düren liegen die Mischungsverhältnisse unter 706 ppt. In der Stadt im Ausschnitt des Straßenszenarios werden die über 100 m × 100 m gemittelten Mischungsverhältnisse mit abnehmendem Verkehrsgrad von Hauptstraße über Nebenstraße zum Wohngebiet kleiner.

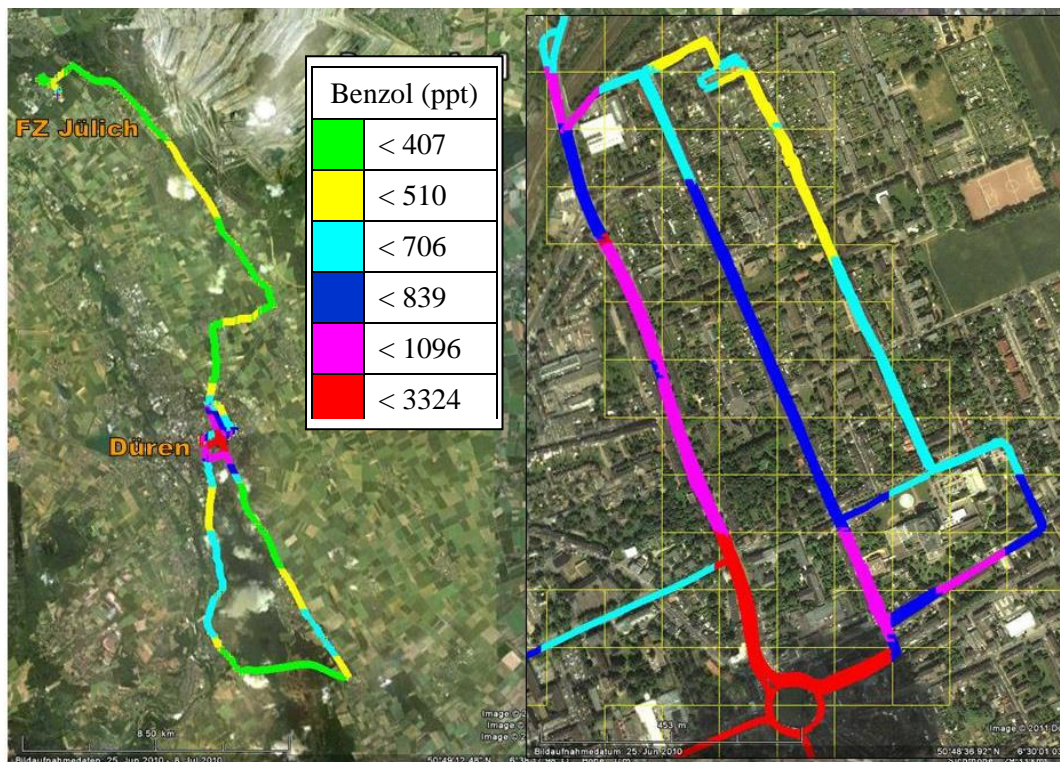


Abbildung 6-6: Benzol-Mischungsverhältnis dargestellt als Mittelung über den Ort in $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ Rastern am 10.06.2010 für den gesamten Streckenverlauf (links) und für das Straßenszenario Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet (rechts).

Besonders hoch sind die Mischungsverhältnisse mit bis zu 3,3 ppb im Bereich des Kreisverkehrs. Vor dem Kreisverkehr staut sich zu Stoßzeiten der Verkehr. Es befinden sich mehr Autos auf den Straßen, wodurch mehr Abgase emittiert werden. Die Folge sind erhöhte Schadstoffwerte an Verkehrsknotenpunkten.

In Abbildung 6-7 sind die über $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ gemittelten Mischungsverhältnisse von Toluol für die Messfahrt vom 10.06.2010 dargestellt. Das ebenfalls aus anthropogenen Quellen stammende Toluol verhält sich analog zu Benzol. Die höchsten Werte sind in der Stadt mit bis zu 24,6 ppb an Verkehrsschwerpunkten zu finden. Ein weiterer Bereich mit hohen Werten bis 4,3 ppb ist in Kreuzau (1), einem kleineren Ort südlich von Düren. Mischungsverhältnisse unter 1,9 ppb sind außerhalb von Ortschaften zu finden.

Die Toluol-Mischungsverhältnisse im Straßenszenario werden ebenfalls mit abnehmendem Verkehrsgrad kleiner. Besonders hoch sind die Mischungsverhältnisse im Bereich des Kreisverkehrs. Zwischen Hauptstraße und Nebenstraße beträgt der Unterschied im Mittel bis zu 800 ppt. Im Wohngebiet sind die mittleren Mischungsverhältnisse von Toluol um bis zu 600 ppt niedriger als in der Nebenstraße und bis zu 1,4 ppb niedriger als in der Hauptstraße. Auffällig ist der Übergangsbereich von Nebenstraße zu Hauptstraße, wo die Toluol Mischungsverhältnisse ebenfalls Maximalwerte bis 24,6 ppb erreichen (2). Hier ist eine Kreuzung mit Stoppschild Ursache für die erhöhten Werte. Das Linksabbiegen ist aufgrund der Vorfahrtsverhältnisse bei mäßigem Verkehr schwierig. Bei 6 Fahrten entlang dieser Strecke hat das Abbiegen bis zu eineinhalb Minuten gedauert.

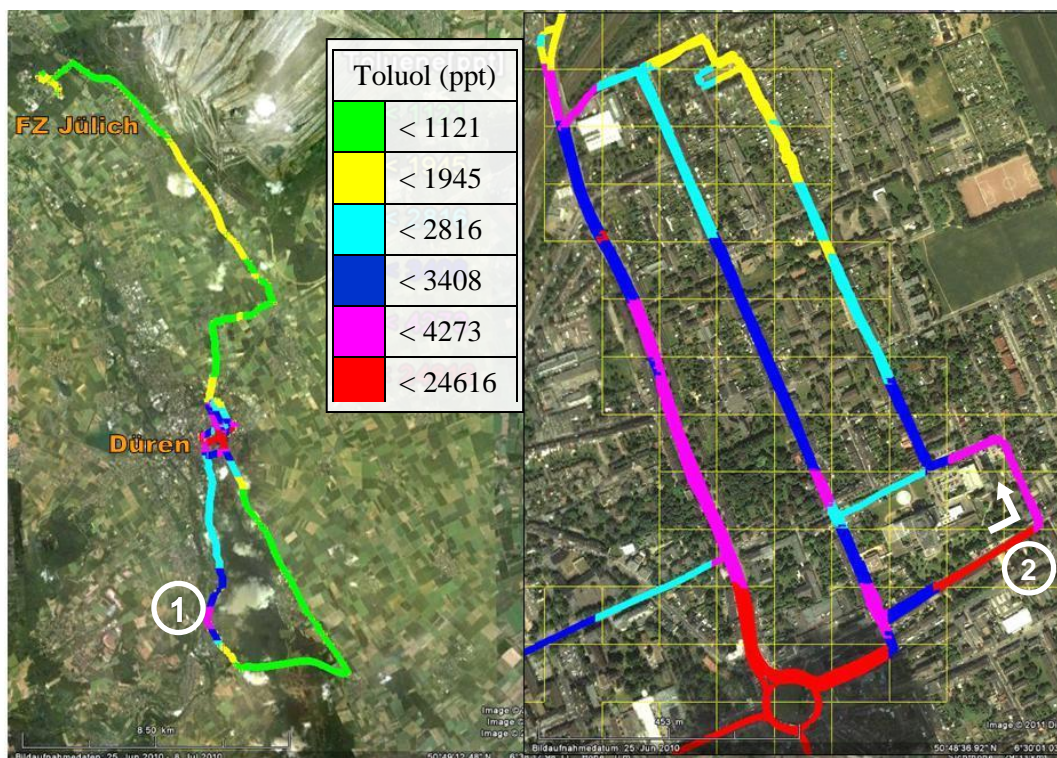


Abbildung 6-7: Toluol-Mischungsverhältnis dargestellt als Mittelung über den Ort in $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ Rastern am 10.06.2010 für den gesamten Streckenverlauf (links) und für das Straßenszenario Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet. (1) Kreuzau, (2) Kreuzung mit Stoppschild

Schlussfolgerung

Das mobile Luftlabor ermöglicht Online-Messungen von Luftschadstoffen über ein bestimmtes Gebiet. Dabei können innerhalb kurzer Zeit sowohl verkehrsnah als auch verkehrsfertige Bereiche erreicht werden. Die Darstellung in Abhängigkeit der geographischen Lage ist sehr gut zur hochaufgelösten Kartierung der VOC-Verteilung in einem bestimmten Gebiet geeignet. Dadurch können Emissionsschwerpunkte wie zum Beispiel der Kreisverkehr punktuell identifiziert werden. Einzelne Straßenszenarien können ebenfalls unterschieden werden.

6.1.3.2 Bestimmung der Verteilung anthropogener VOC in Abhängigkeit von der Entfernung zu Verkehrsschwerpunkten

In Abschnitt 6.1.3.1 wurden mittels geographischer Darstellung Verkehrsknotenpunkte anhand der VOCs Benzol und Toluol bestimmt. Dabei wurde der Kreisverkehr in Düren als Emissionsschwerpunkt für verkehrsemitierte VOC identifiziert. In diesem Abschnitt wird die VOC-Verteilung in Abhängigkeit von der Entfernung zu Verkehrsschwerpunkten im großskaligen, sowie im kleinskaligen Maßstab bestimmt. Dabei stellt sich folgende Frage: In welcher Entfernung zum Verursachergebiet nehmen durch den Verkehr verursachte VOC Emissionen ab?

In Abbildung 6-8 sind die aus der geographischen Mittelung der VOC-Daten erhaltenen Toluol- (oben) und Isopren-Mischungsverhältnisse (unten) bei der Durchfahrt der Stadt Düren in Süd-Nord-Richtung am 10.06.2010 dargestellt. Die Toluol-Mischungsverhältnisse nehmen innerhalb der Stadt zu und erreichen Maximalwerte in Höhe des Kreisverkehrs. Im Mittel liegen die Toluol-Werte in der Stadt zwischen 2 und 5 ppb. Außerhalb der Stadt liegen die Toluol-Mischungsverhältnisse im Mittel bei 1 ppb (nördlich) bis 2 ppb (südlich).

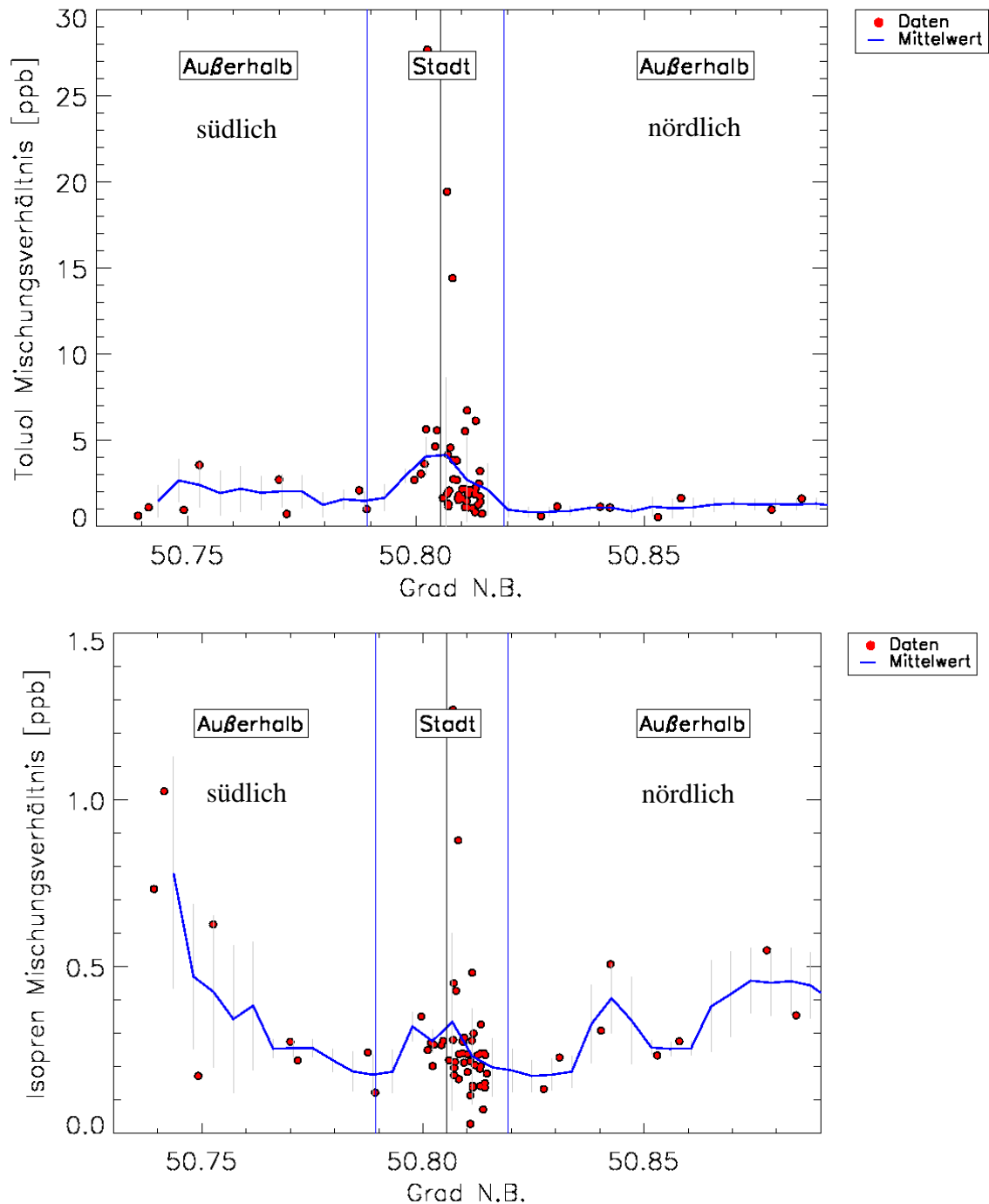


Abbildung 6-8: Süd-Nord-Schnitt der Toluol- und Isopren-Mischungsverhältnisse für den 10.06.2010. Die graue Vertikallinie spiegelt den Kreisverkehr wider, die blauen Vertikallinien begrenzen den Stadtbereich. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.

Im nördlichen Bereich variieren die Toluol-Mischungsverhältnisse wenig. Hier wurde dieselbe Strecke zu unterschiedlichen Zeiten beprobt. Südlich der Stadt sind zwei Straßen beprobt worden. Ein Teil der Daten liegt unter dem Mittelwert bei ca. 1 ppb. Die Daten, die über den Mittelwerten im südlichen Bereich liegen, sind auf die Messungen in Kreuzau zurückzuführen. Somit liegen außerhalb von Stadt und anderen Ortschaften die Toluol Mischungsverhältnisse im Mittel bei 1 ppb.

Im Gegensatz zu Toluol sind die Isopren-Mischungsverhältnisse in der Stadt im Mittel nicht erhöht. Höchste Werte werden sowohl in der Stadt in Höhe des Kreisverkehrs als auch südlich von Düren im Bereich des Stadtwaldes erreicht. Im Mittel liegen die Isopren-Mischungsverhältnisse in der Stadt zwischen 0,2 und 0,3 ppb. Außerhalb der Stadt variieren sie im Mittel stärker und liegen im Bereich von 0,2 bis 0,8 ppb.

Beckerman et al., 2008 fanden heraus, dass in Entfernung zur Autobahn die Benzol-Mischungsverhältnisse je nach Windrichtung innerhalb der ersten 50-100 m stark absinken und in 250-500 m lokale Hintergrundkonzentrationen erreichen. In Windrichtung verringern sich die Benzol-Mischungsverhältnisse langsamer.

In Abbildung 6-9 sind die gemittelten Mischungsverhältnisse der 100×100 m Raster von Benzol im Abstand zum Kreisverkehr getrennt nach Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet aufgetragen. Winddaten wurden nicht während der Messfahrt aufgezeichnet.

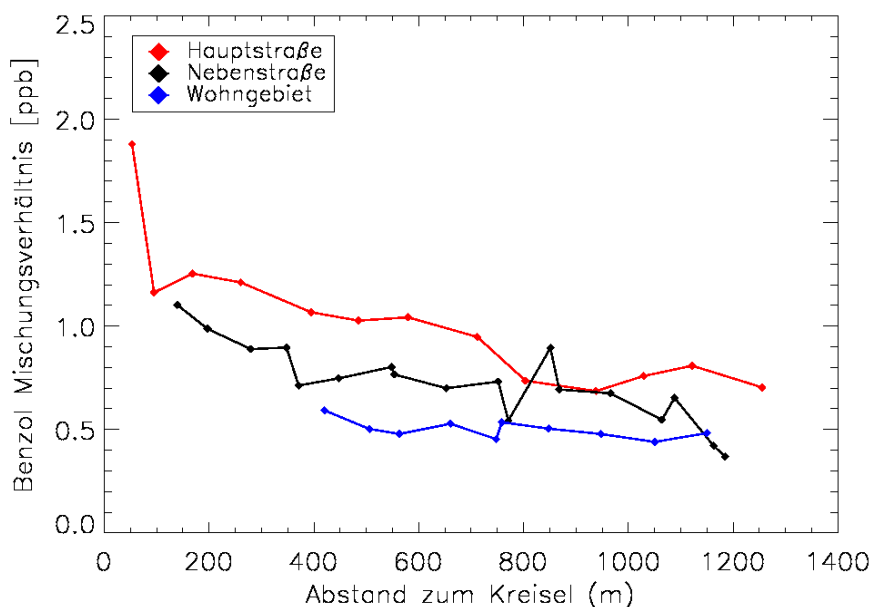


Abbildung 6-9: Benzol-Mischungsverhältnisse der $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ Raster im Abstand zum Kreisverkehr getrennt nach Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet.

Gemäß Archiv des Deutschen Wetterdienstes wurde am Flughafen Nörvenich am 10.06.2010 im Tagesmittel Wind aus Süd-Ost aufgezeichnet. Der Flughafen Nörvenich liegt ca. 10 km

östlich von Düren. Daraus resultierend nimmt das Benzol-Mischungsverhältnis in Abbildung 6-9 mit der Windrichtung ab.

Die Benzol-Mischungsverhältnisse verringern sich mit wachsendem Abstand vom Kreisverkehr vergleichbar zu der Studie von Beckerman et al., 2007. Bereits in 200 m Abstand zum Kreisverkehr ist das Mischungsverhältnis von ca. 2 ppb auf 1,3 ppb gesunken. In 750 m Abstand hat sich der Wert halbiert und in 1000 m Abstand beträgt der Wert nur noch 0,8 ppb. Beim Übergang von der Hauptstraße zur Nebenstraße und weiter zum Wohngebiet verringern sich die mittleren Benzol-Mischungsverhältnisse jeweils um weitere 200 ppt.

Im Wohngebiet nimmt im Abstand von 500 m zum Kreisverkehr das Benzol-Mischungsverhältnis kaum noch ab und befindet sich mit ca. 500 ppt im Bereich der lokalen Hintergrundkonzentration (vgl. Abschnitt 6.1.4). Der Benzolgrenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend ca. 1,5 ppb) wird im Bereich des Kreisverkehrs überschritten. In 100 m Entfernung zum Kreisverkehr liegt er bereits deutlich unter dem Grenzwert, aber noch deutlich über der lokalen Hintergrundkonzentration.

Schlussfolgerung

Die geographische Darstellung der VOC-Verteilung ist gut dazu geeignet eine hochaufgelöste Kartierung vorzunehmen. Emissionsschwerpunkte, wie zum Beispiel der Kreisverkehr in Düren, können so identifiziert werden und die Verteilung anthropogener VOC in Abhängigkeit von Verkehrsschwerpunkten ermittelt werden.

Parallel zu festen Messstationen könnten so in Zukunft mobile Messungen von Luftschadstoffen inklusive flüchtiger organischer Substanzen zur Beurteilung der Luftqualität einen Beitrag leisten.

6.1.4 Bestimmung des lokalen Hintergrunds von Luftschadstoffen

Der Hintergrund wird als Gesamthintergrund aus der Summe von regionalem Hintergrund und lokalem Hintergrund definiert (Lenschow et al., 2001, Bukowiecki et al., 2002, Urban, 2010). Als regionaler Hintergrund wird das Mischungsverhältnis einer Substanz definiert, welches in einem ländlichen Gebiet ohne zusätzliche anthropogene Quellen bestimmt wird. Der lokale Hintergrund ergibt sich aus einer bereits vollständig erreichten Durchmischung eines Verursachergebietes.

Als Hintergrund könnten die Minima über eine Minute herangezogen werden, welche jedoch durch Signalstörungen zu zu niedrigen Hintergrundkonzentrationen führen können. Alternativ können Perzentilfilter eingesetzt werden, die zwar nicht durch das Signalrauschen gestört werden, aber immer noch die Hintergrundkonzentration ausreichend repräsentieren.

Perzentile geben an, wieviel Prozent der Daten über einen Zeitraum unterhalb des Perzentils liegen. Die 5%-Perzentile, also der Wert, unter welchem 5% aller Werte liegen, eignet sich zur Darstellung der Hintergrundkonzentration (z. B. Partikelanzahlverteilung, CO

(Bukowiecki et al., 2002), NO_x und Ozon (Urban, 2010). Die Perzentile sollten bei einer Auflösung der Messung im Sekundenbereich mindestens über eine Minute gebildet werden um eine Abschätzung des lokalen Hintergrundes zu erhalten.

Der Grund dafür liegt in der Annahme, dass eine Abgaswolke eines Fahrzeuges nicht länger als 15 s konstant aufgenommen wird und die Durchschnittsdauer hinter einem Fahrzeug als lokale Emissionsquelle im Straßenverkehr nicht mehr als 45 s beträgt (Kittelson et al., 2000). Legreid et al., 2007a bestimmen die regionale Hintergrundkonzentration von VOCs anhand von 10%-Perzentilen über 24 Stunden bei stationären Messungen im 50 Minuten Takt.

6.1.4.1 Bestimmung der Ozon- und Stickoxid-Hintergrundkonzentration

Die Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffmonoxid und -dioxid werden hoch aufgelöst im unteren Sekundenbereich (2-3 s) gemessen, wodurch einzelne Emissionspeaks sehr gut dargestellt werden können. Die einzelnen Emissionspeaks können durch Abschätzung des Hintergrundsignals von der Hintergrundkonzentration unterschieden werden.

In Abbildung 5-7 (Abschnitt 5.3.1) sind für die Messfahrt vom 10.06.2010 für Ozon (oben) in türkis die gleitenden 60s-95%-Perzentile und für die Stickoxide (Mitte) in rot die gleitenden 60s-5%-Perzentile zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration in Abhängigkeit der Zeit logarithmisch abgebildet.

Die Ozon-Hintergrundkonzentration variiert zwischen 7,0 ppb und 21,6 ppb mit einem Mittelwert von 16,8 ppb und einem Median von 17,5 ppb. Das Maximum liegt um 0,28 ppb (1,3 %) unter dem Maximum der Einzelwerte. Der Mittelwert der Hintergrundkonzentration liegt 3,6 ppb und der Median 3,8 ppb über den Einzelwerten. Das entspricht einer Überschätzung von 27,5 bzw. 27,3 %.

Die NO_x-Hintergrundkonzentration wurde anhand der 60s-5%-Perzentile mit Werten zwischen 17,1 und 510 ppb mit einem Mittelwert von 82,0 ppb und einem Median von 53,4 ppb ermittelt. Für NO₂ wurden 60s-5%-Perzentile mit Werten zwischen 0 und 366 ppb mit einem Mittelwert von 28,8 ppb und einem Median von 21,5 ppb ermittelt.

Zur Veranschaulichung der Hintergrundkonzentration sind in Abbildung 6-10 die Mischungsverhältnisse von NO_x (grün) und Ozon (rot) exemplarisch für die Stadtmessung am 10.06.2010 von 12:00 Uhr bis 13:15 Uhr dargestellt. Die stärkere rotbraune Linie repräsentiert die gleitenden 60s-95%-Perzentile als Hintergrund für Ozon. Die stärkere grüne Linie repräsentiert die gleitenden 60s-5%-Perzentile als Hintergrund für NO_x. Als Hilfe zur Unterscheidung der einzelnen Straßenszenarien Hauptstraße (rot), Nebenstraße (gelb) und Wohngebiet (grün) sind diese verschiedenfarbig hinterlegt.

Ein klarer Unterschied ist bereits in den hoch aufgelösten NO_x-Daten erkennbar. Die Differenzierung von Hauptstraße und Nebenstraße ist aber aufgrund der vielen Einzelemissionen schwierig. Durch die Darstellung des NO_x-Hintergrundes über die gleitenden 60s-5%-Perzentile kann auch zwischen Hauptstraße und Nebenstraße unterschieden werden.

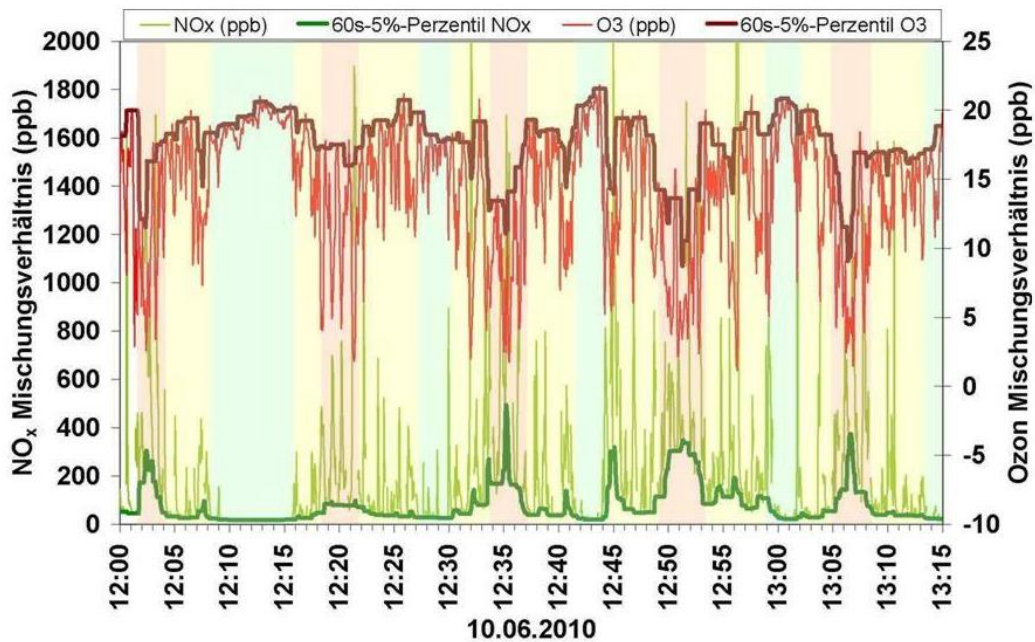


Abbildung 6-10: Darstellung der Hintergrund-Mischungsverhältnisse von NO_x und Ozon für den 10.06.2010. Grün sind die NO_x -Mischungsverhältnisse eingefärbt mit der stärkeren Linie für die gleitenden 60s-5%-Perzentile. Rot sind die Ozon-Mischungsverhältnisse eingefärbt mit der stärkeren rotbraunen Linie für die gleitenden 60s-95%-Perzentile. Die rot, gelb und grün hinterlegten Flächen spiegeln das Straßenbild Hauptstraße (HS, rot) Nebenstraße (NS, gelb) und Wohngebiet (WG, grün) wider.

Die NO_x -Hintergrundwerte schwanken im Wohngebiet zwischen 17,5 und 27 ppb. Klar abgrenzbar dazu sind die Werte in der Nebenstraße, die zwischen 25,5 und ca. 140, vereinzelt sogar bis 270 ppb, liegen. Die Hintergrundwerte der Hauptstraße schwanken zwischen 80 und 490 ppb NO_x und sind im unteren Bereich nicht eindeutig differenzierbar.

Bei Ozon verhält es sich genau umgekehrt. Die höchsten Werte werden in verkehrsrühigeren Gebieten und die niedrigsten Werte in verkehrsreicheren Gebieten erreicht. Die Unterscheidung zwischen den Straßentypen ist weniger gut als bei NO_x . Als Hintergrundwerte werden die gleitenden 60s - 95%-Perzentile herangezogen. Im Wohngebiet schwanken die Hintergrundwerte zwischen 21,6 und 19 ppb, in der Nebenstraße zwischen 20,3 und 14,7 ppb und in der Hauptstraße zwischen 17,5 und 8,7 ppb.

6.1.4.2 Bestimmung der VOC-Hintergrundkonzentration am Beispiel von Toluol und Benzol

Die VOC-Hintergrund-Konzentration wird ebenfalls mittels 5%-Perzentile bestimmt. Da die Daten des Fast-GC-MS-Systems zeitlich nicht so hoch aufgelöst sind wie die von NO_x und Ozon, werden zur Bestimmung des Gesamthintergrundes die Perzentile nicht über den zeitlichen Verlauf sondern über die geographische Lage ermittelt.

In der Stadt (47 Messwerte) ist nach Hauptstraße (8 Messwerte), Nebenstraße (20 Messwerte) und Wohngebiet (9 Messwerte) unterteilt. Der regionale Hintergrund wurde aus der 5%-Perzentile für den gesamten Messtag (69 Messungen) bestimmt.

In Abbildung 6-11 sind für die Stadtfahrt am 10.06.2010 die 5%-Perzentile über Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet sowie der regionale Hintergrund für die Substanzen Benzol und Toluol aufgetragen.

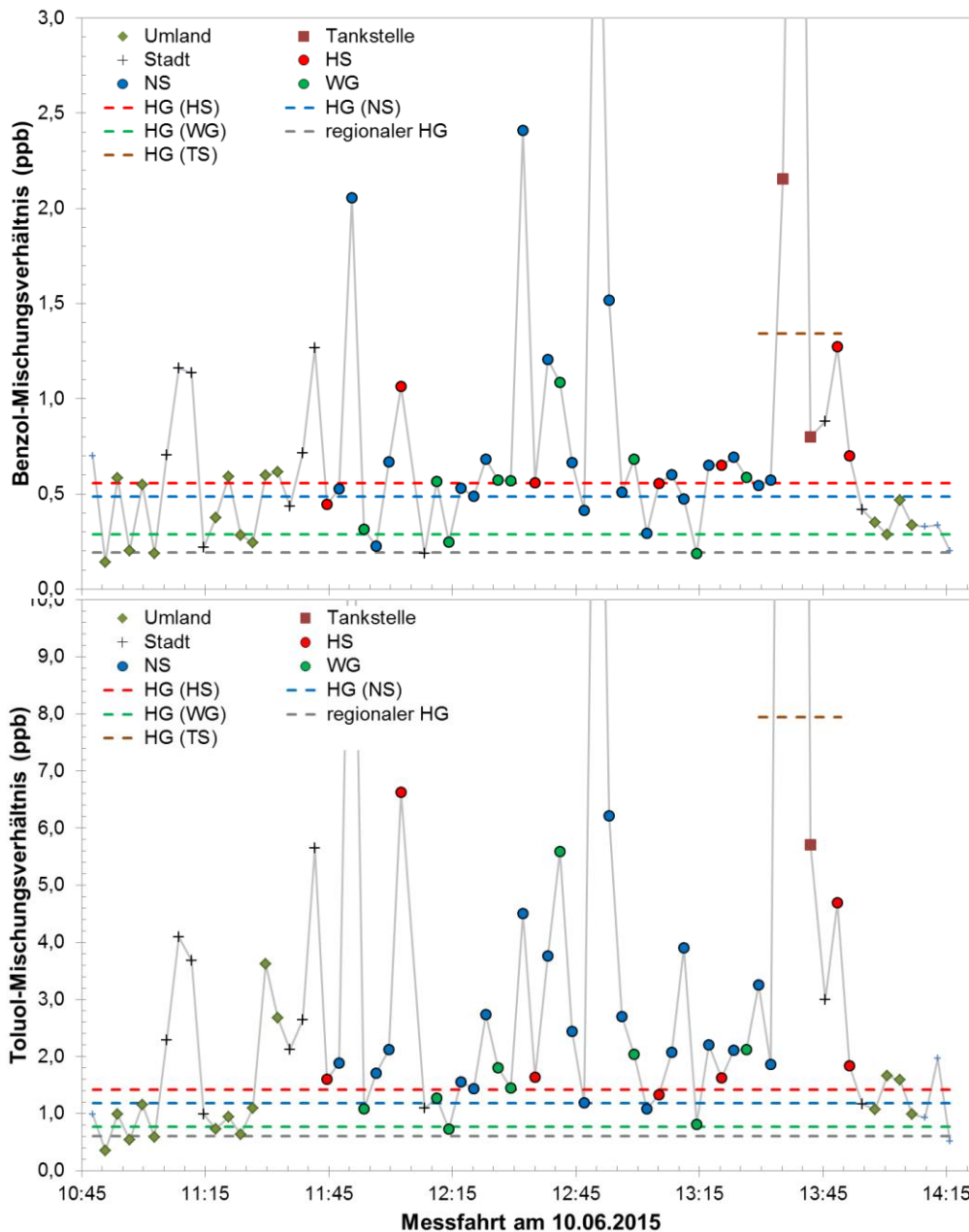


Abbildung 6-11: Hintergrund-Mischungsverhältnisse von Benzol und Toluol für den 10.06.2010 anhand der gleitenden 5%-Perzentile. HS = Hauptstraße, NS = Nebenstraße, WG = Wohngebiet, TS = Tankstelle, HG = Hintergrund

Für Benzol beträgt der regionale Hintergrund ca. 0,2 ppb. Der Gesamthintergrund für Benzol nimmt mit zunehmenden Verkehrsgrad während der Messfahrt in Düren von 0,3 ppb im Wohngebiet über 0,5 ppb in der Nebenstraße auf 0,6 ppb in der Hauptstraße zu.

Der Unterschied zwischen Wohngebiet und Nebenstraße ist größer als zwischen Nebenstraße und Hauptstraße. Die Gesamthintergrund-Konzentration im Wohngebiet unterscheidet sich um nur 100 ppt vom regionalen Hintergrund. An der Tankstelle (3 Messwerte) liegt der

Gesamthintergrund bei 1,3 ppb Benzol. Im Rahmen der Messunsicherheit von 5,3 % (siehe Tabelle A-1 im Anhang) sind für Benzol die Hintergrund-Konzentrationen der einzelnen Straßentypen signifikant voneinander unterscheidbar.

Für Toluol liegt der regionale Hintergrund bei ca. 0,6 ppb. Der Gesamthintergrund variiert in der Stadt zwischen 0,8 ppb (Wohngebiet) und 1,4 ppb (Hauptstraße). Dabei nimmt die Hintergrund-Konzentration analog zu Benzol mit zunehmenden Verkehrsgrad zu. In der Nebenstraße beträgt die Gesamthintergrund-Konzentration 1,2 ppb. An der Tankstelle liegt die Gesamthintergrund-Konzentration bei 7,9 ppb Toluol. Im Rahmen der Messunsicherheit von 5,7 % (siehe Tabelle A-1 im Anhang) sind für Toluol die Hintergrund-Konzentrationen der einzelnen Straßentypen signifikant voneinander unterscheidbar.

Schlussfolgerung

Im Gegensatz zu den Hintergrundkonzentrationen für Ozon und die Stickoxide werden die VOC-Hintergrundkonzentrationen aus den Online-Messungen nicht über den Zeitverlauf sondern über die geographische Position bestimmt.

Im Rahmen der Messunsicherheit (vergleiche Tabelle A-1 im Anhang) sind die Hintergrund-Konzentrationen der einzelnen Straßentypen für Benzol und Toluol signifikant voneinander unterscheidbar.

Die Bestimmung der Gesamthintergrund-Konzentration anhand der 5%-Perzentile ist daher gut zur Unterscheidung von lokalen Emissionen dieser Substanzen geeignet.

6.2 Semi-ländliche Messungen im Raum Stolberg und Eifel

Stolberg ist eine Stadt in der Städteregion Aachen etwa 30 km vom Forschungszentrum Jülich entfernt. Stolberg ist industriell geprägt (vgl. Abschnitt 5.4). Etwa 8 km südöstlich von Stolberg liegt ein Waldgebiet (Eifel). Ziel der Messfahrt vom 06.06.2010 war der Vergleich eines anthropogen und eines biogen geprägten Gebiets. Auch hier ist die Strecke mehrfach befahren worden.

Dazu wurde der Wendepunkt im Wald angefahren und von dort aus fünf Mal zwischen diesem und dem Wendepunkt in Stolberg hin- und hergefahren, vgl. Abschnitt 5.4. Im folgenden Abschnitt werden für die Messfahrt vom 06.06.2010 die Spurenstoff-Zusammensetzung und -Verteilung bestimmt, die ermittelten Daten mit Literaturdaten verglichen, und der lokale Hintergrund für einzelne Substanzen bestimmt. Zusätzlich wird auf die räumlich hochaufgelöste VOC-Verteilung eingegangen.

6.2.1 Bestimmung der Spurenstoff-Zusammensetzung und -Verteilung

In Abschnitt 5.4 wurden bereits die Ergebnisse für die Messfahrt vom 06.06.2010 vorgestellt. Es liegen Daten zu den flüchtigen organischen Substanzen, Ozon, den Stickoxiden, sowie CO-Mischungsverhältnisse aus den Behälterdaten vor.

Für die Messfahrt vom 06.06.2010 setzt sich das Spurengasgemisch im Mittel zu 52 % aus CO (17,5 ppb), zu 23 % aus den Stickoxiden (80 ppb) Stickstoffmonoxid (4 %, 14,5 ppb) und Stickstoffdioxid (18 %), zu 17 % aus Ozon (61 ppb) und zu 8 % aus den flüchtigen organischen Substanzen (29 ppb) zusammen, vgl. Abbildung 6-12 (links).

Bei den flüchtigen organischen Substanzen haben die Alkohole (12 ppb) den größten Anteil gefolgt von den Alkanen (6,5 ppb), Ketonen (4,8 ppb) und Aromaten (2,6 ppb), siehe Abbildung 6-12, rechts. Die Aldehyde (1,6 ppb), Acetate (0,76 ppb) und Terpene (0,9 ppb) tragen zusammen nur zu 11,2 % zur VOC-Zusammensetzung bei.

Die häufigsten VOCs während der Messfahrt vom 06.06.2010 sind Ethanol mit 11 ppb (38%), Aceton mit 4,5 ppb (16%), Isopentan mit 2,8 ppb (10%), Butan mit 1,6 ppb (5 %), Pentan mit 1,4 ppb (5 %), Toluol mit 1,1 ppb (4 %), und Propanal mit 1,1 ppb (4%).

Im zeitlichen Verlauf der Messfahrt vom 06.06.2010 sind mehrere Maxima bei den einzelnen VOC-Stoffgruppen zu erkennen, vgl. Abbildung 5-10 und Abbildung 5-11. Diese wurden im Bereich des Wendepunktes in Stolberg gemessen. Minima wurden außer bei den Terpenen im Bereich des Waldes gemessen. Das Mischungsverhältnis der Ketone schwankt im Vergleich zu den anderen Stoffgruppen nur relativ wenig.

Die Ozon-Maxima steigen bis ca. 9:45 Uhr stetig an. Zwischen 09:45 und ca. 11:00 bleiben die Maxima relativ konstant bei ca. 80-90 ppb. Nach 11:00 Uhr nehmen die Ozon-Mischungsverhältnisse aufgrund der zunehmend dichteren Bewölkung wieder ab. Im Bereich des Tunnels, in Abbildung 5-12 kurz vor und kurz hinter dem Wendepunkt in Stolberg (graue Vertikallinie), nimmt die Ozon-Konzentration schlagartig ab und sinkt auf 0 ppb.

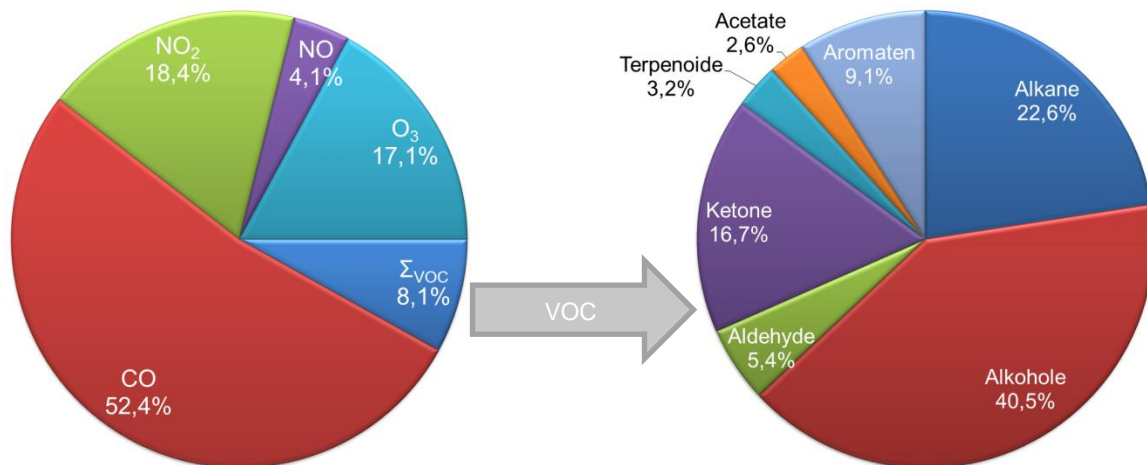


Abbildung 6-12: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse aller Messungen) der gemessenen Spurenstoffe (links) und der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten (rechts) für die Messfahrt vom 06.06.2010.

Die Stickoxid-Emissionen werden durch den Verkehr verursacht. Mit zunehmendem Verkehr steigen die Stickoxid-Mischungsverhältnisse. Im Bereich des Tunnels erreichen die Stickoxid-Mischungsverhältnisse ihr Maximum.

Im Anhang in Tabelle A-8 sind die Mittelwerte, Mediane, Minima und Maxima der einzelnen flüchtigen organischen Substanzen sowie für NO_x, NO, O₃ und CO (aus Behälterdaten) für die Messfahrt vom 06.06.2010 zusammengefasst.

6.2.1.1 Bestimmung der regionalen Spurenstoffverteilung

Um Aufschluss über die regionale Verteilung der Spurenstoffe zu gewinnen, werden die Daten für die Messfahrt vom 06.06.2010 in Wald, Umland und Stadt unterteilt, wobei innerhalb der Stadt Stolberg ein Tunnel durchfahren wurde um den Wendepunkt an einer Tankstelle zu erreichen. Die Durchfahrt durch den Tunnel dauerte jeweils ca. 30 s. Für die Stickoxide und Ozon sind einzelne Werte für Tunnel und Tankstelle verfügbar. Die Auflösung des neuen GC-MS-Systems von 3 min gibt diese Auflösung nicht her, so dass die Unterteilung in „Tunnel“ und „Tankstelle“ für die VOC nicht scharf erfolgen kann. Das gleiche gilt für die Trennung der Ortschaft Mausbach vom Umland.

VOC

In Abbildung 6-13 ist die Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach den Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpene (inklusive Isopren, Methacrolein und Methylvinylketon, vgl. Abschnitt 5.3.1) sowie dessen Abbauprodukte, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald, Umland und Stadt (inklusive Tankstelle und Tunnel) dargestellt.

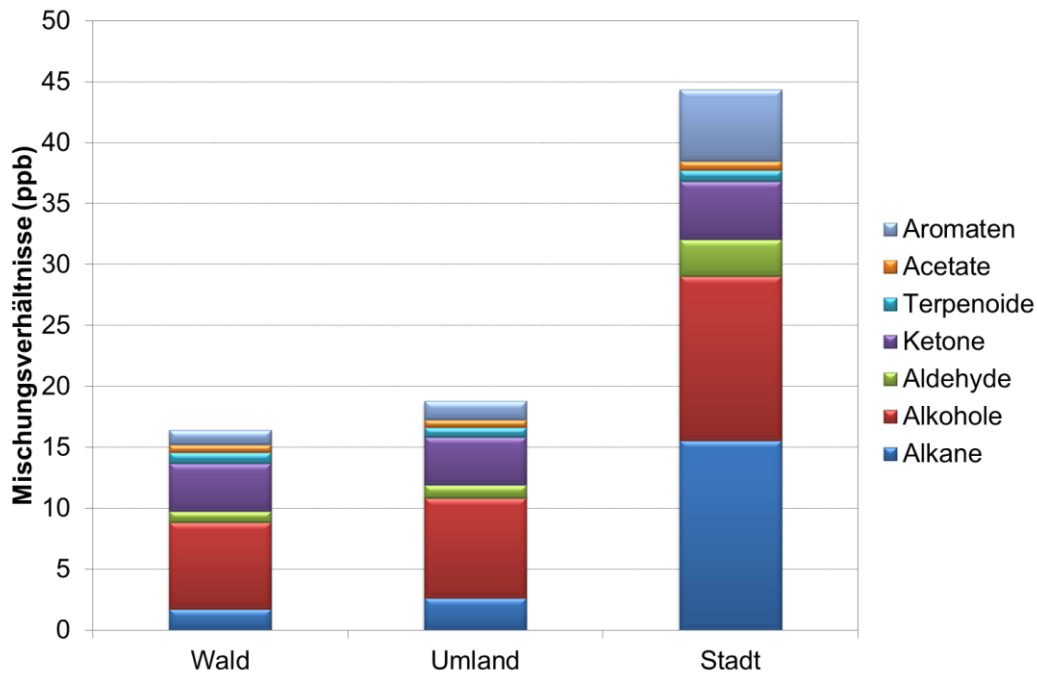


Abbildung 6-13: Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald, Umland und Stadt (mit Tankstelle und Tunnel).

In der Stadt (44,4 ppb) sind in Summe mehr flüchtige organische Substanzen vorhanden als im Wald (16,4 ppb). Im Umland ist die Summe der flüchtigen organischen Substanzen mit 18,8 ppb nur etwas höher als im Wald.

Die Mischungsverhältnisse der Alkane, Alkohole, Aldehyde, Aromaten und Ketone sind im städtischen Bereich deutlich höher als im ländlichen Umland. Acetate und Terpenoide sowie dessen Abbauprodukte sind im Mittel ungefähr gleich verteilt, wobei die Terpenoide im Wald etwas höhere Werte aufweisen.

Die VOCs mit den höchsten Mischungsverhältnissen, die am 06.06.2010 im Bereich der Stadt gemessen wurden, sind Ethanol, Isopentan, Aceton, Pentan, Butan, Toluol und Propanal.

Ethanol, Aceton, Butan und Isopentan sind auch die VOCs mit den höchsten Mischungsverhältnissen im Wald, gefolgt von Isopropanol, m,p-Xylol, Propanal und Isopropylacetat.

Die Alkane, Aromaten und Ethanol stammen aus der Verbrennung bzw. Verdunstung fossiler Brennstoffe, vgl. Kapitel 6.1.1. In der Studie von Gentner et al., 2009 sind Butan, Pentan, Isopentan, Ethanol und Toluol ebenfalls unter den zehn häufigsten VOCs.

Oxigenierte flüchtige organische Substanzen entstehen zum einen bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Brennstoffe zum anderen entstehen sie beim photochemischen Abbau von Kohlenwasserstoffen (Carlier et al., 1986).

Für Wald und Stadt ist in Abbildung 6-14 die prozentuale Verteilung der zehn häufigsten flüchtigen organischen Substanzen abgebildet.

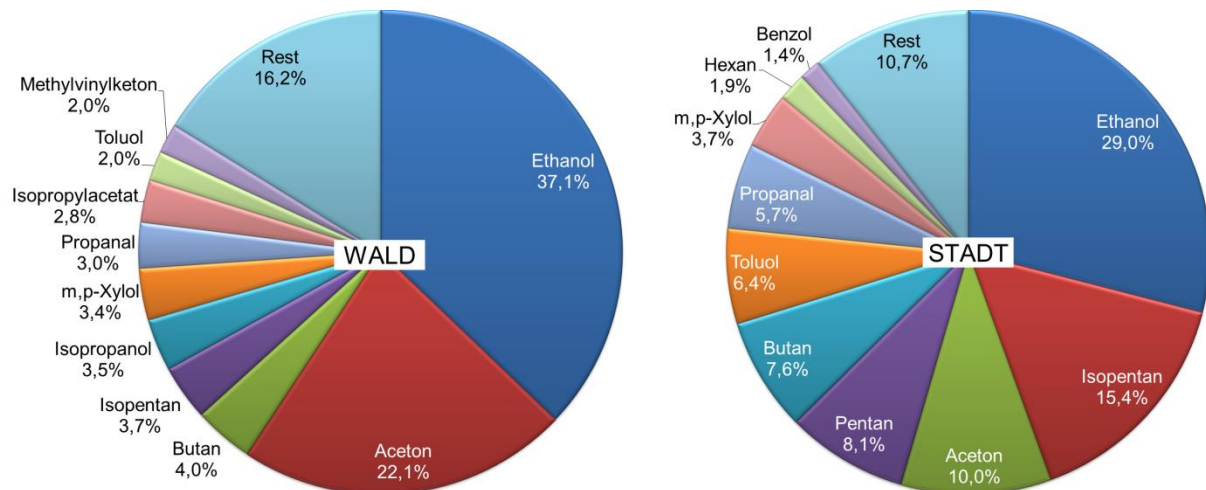


Abbildung 6-14: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse) der zehn häufigsten flüchtigen organischen Substanzen für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald (links) und Stadt (mit Tankstelle und Tunnel, rechts).

Ethanol hat bei allen Messszenarien den höchsten Anteil mit 6,1 ppb im Wald, 7,7 ppb im Umland und 13 ppb in der Stadt. Ethanol ist um den Faktor 2 im Bereich der Stadt höher als im Wald. Dies könnte auf die Zusammensetzung der Motorenkraftstoffe mit bis zu 10 % Ethanol zurückgeführt werden, vgl. Abschnitt 6.1.1. Im Wald folgen Aceton (3,6 ppb), Butan (0,7 ppb), Isopentan (0,6 ppb), Isopropanol (0,6 ppb), m,p-Xylol (0,6 ppb) und Propanal (0,5 ppb). Im Wald dominieren die oxigenierten Substanzen mit einem Anteil von 68,5 % der zehn häufigsten VOC. In der Stadt folgen Isopentan (6,9 ppb), Aceton (4,5 ppb), Pentan (3,6 ppb), Butan (3,4 ppb), Toluol (2,8 ppb) und Propanal (2,5 ppb). Die Alkane und Aromaten dominieren in der Stadt mit einem Anteil von 43,2 % unter den 10 häufigsten Substanzen. Im städtischen Bereich sind unter den zehn häufigsten die aus Verbrennung fossiler Brennstoffe stammenden Substanzen Benzol, Pentan und Hexan zu finden, im ländlichen jedoch nicht. Diese Substanzen sind in der Stadt 4-mal, 13-mal und 14-mal so hoch wie im Wald. Dafür finden sich im Wald die oxigenierten Substanzen Isopropanol und Isopropylacetat, sowie das aus dem Abbau von Isopren stammende Methylvinylketon unter den häufigsten 10 Substanzen. Dabei liegen die Mischungsverhältnisse von Methylvinylketon und Isopropylacetat im Wald unter denen in der Stadt. Von diesen Substanzen ist nur Isopropanol 1,5-mal höher im Wald als in der Stadt. Die Terpene und Isopren weisen im Wald etwas höhere Mischungsverhältnisse auf als in der Stadt. Das Isopren-Mischungsverhältnis ist im Wald mit 0,24 ppb höher als das der Monoterpene (0,09 ppb). Da es sich um einen Mischwald handelt ist das Ergebnis wie erwartet (Richter et al., 1998)

Stickoxide und Ozon

Für die Stickoxide NO und NO₂ und für Ozon ist in Abbildung 6-15 die Verteilung anhand der mittleren Mischungsverhältnisse unterteilt nach Wald, Umland, Mausbach, Stadt (ohne Tunnel und Tankstelle), Tunnel und Tankstelle dargestellt. Aufgrund der hohen Auflösung können die Ortschaft Mausbach vom Umland und innerhalb der Stadt auch der Tunnel und die Tankstelle differenziert werden.

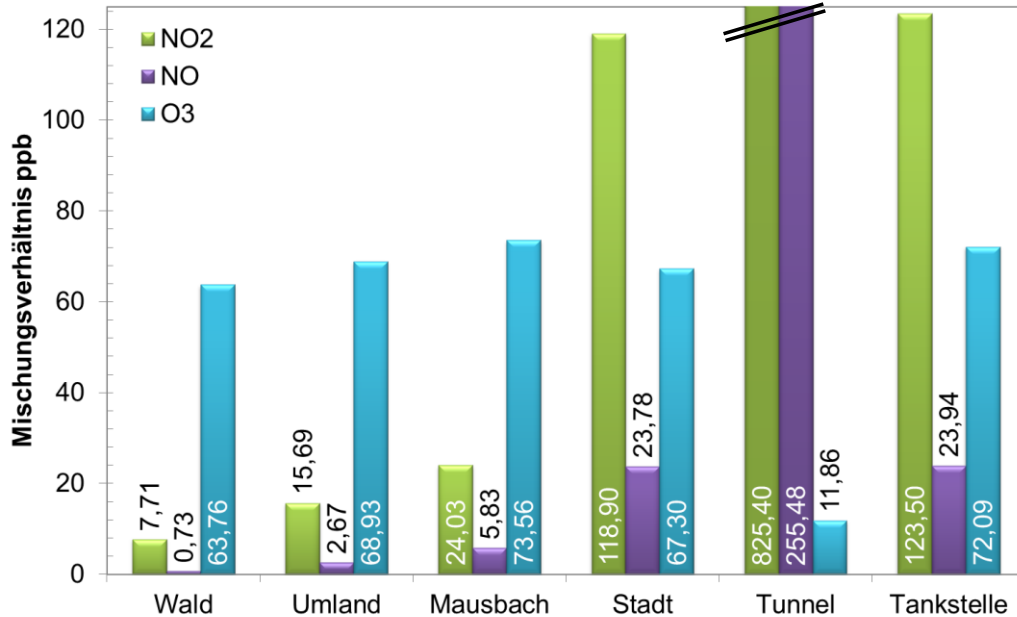


Abbildung 6-15: Verteilung (Mittelwerte) der Stickoxide NO₂ und NO und Ozon für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald, Umland, Mausbach, Stolberg, Tunnel (Werte oben abgeschnitten) und Tankstelle.

Im Wald werden niedrige Stickoxid-Konzentrationen bei hohen Ozon-Konzentrationen gemessen. In der Stadt sind die mittleren Mischungsverhältnisse von NO ca. 30-mal höher und die von NO₂ ca. 15-mal höher als im Wald. Die mittleren Ozon-Mischungsverhältnisse unterscheiden sich wenig zwischen Stadt und Wald. Im Mittel sind die Ozon-Konzentrationen im Bereich des Tunnels deutlich niedriger als in den restlichen Stadtbereichen. Im Tunnel werden auffällig hohe Stickoxid-Konzentrationen bei Ozon-Abwesenheit gemessen, vgl. Abbildung 5-12 in Abschnitt 5.4.2. Dies ist darauf begründet, dass im abgeschlossenen Bereich des Tunnels ohne Photolyse überwiegend NO₂ durch die Reaktion von NO und O₃ (vgl. Abschnitt 5.1.2, Reaktion 5-1) gebildet wird. Durch den Überschuss von Stickstoffmonoxid wird das gesamte Ozon reduziert (Urban, 2010).

6.2.2 Vergleich mit Literaturdaten

Flüchtige organische Substanzen (VOCs)

In Tabelle 6-3 und Tabelle 6-4 sind die Mediane und Mittelwerte für ausgewählte flüchtige organische Substanzen für die Fahrt vom 06.06.2010 verschiedenen Literaturdaten zum Vergleich gegenübergestellt.

Die oVOC Messungen von Legreid et al., 2007a wurden mittels GC in einem Wohngebiet in Zürich (städtisches Hintergrundgebiet) durchgeführt. Die Messungen am Jungfrauoch (Legreid et al., 2008) und die Tunnel-Messungen in Zürich (Legreid et al., 2007b) wurden von demselben Autor mittels GC durchgeführt. In der Arbeit von Urban, 2010 wurden Behälterproben während Messfahrten gesammelt und im Labor mittels GC-FID/MS untersucht.

Tabelle 6-3: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, Legreid et al., 2007b) für oxigenierte Substanzen. Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Mittelwert und der untere Wert ist der Median (* Minimalwerte-Maximalwerte (ppb) bei Legreid, 2007b; NN unterhalb der Nachweisgrenze)

Studie	Diese Studie				Legreid et al., 2007a		Legreid et al., 2008		Legreid, 2007b	
	fahrend Übergang Stadt-Land (Wald)		Juni 2010		städtisches Hintergrund- gebiet Zürich 2005		Jungfraujoch 2005		Zürich Tunnel	
Messort	Stadt	Tankstelle	Tunnel	Umland	Wald	Frühling	Sommer	Frühling	Sommer	2004
Substanz										
Isopren*	0,22 0,20	0,11 0,13	0,26 0,24	0,19 0,14	0,24 0,23	0,08 0,07	0,16 0,12	0,001 0,001	0,046 0,013	1,4 0,03-7,4**
Methacrolein	0,24 0,24	0,3 0,28	0,41 0,38	0,2 0,2	0,2 0,2	0,01 0,01	0,04 0,03	0,003 0,003	0,005 0,003	- -
MVK	0,37 0,33	0,27 0,24	0,31 0,28	0,32 0,32	0,32 0,34	0,03 0,03	0,08 0,06	0,01 0,008	0,013 0,01	0,34 0,05-1,7*
Ethanol	123 9,4	17 16	16 11	7,7 7,0	6,1 5,7	6,9 4,4	3,9 2,6	0,14 0,12	0,12 0,11	53,7 1,63-1272*
Aceton	4,5 4,1	5,3 5,3	4,8 4,1	3,7 3,6	3,8	1,7 1,5	2,1 1,8	0,77 0,75	0,87 0,86	3,2 0,62-66*
Propanal	2,5 1,5	2,9 1,8	4,1 3,4	0,64 0,60	0,50 0,41	- -	0,12 0,09	- -	0,025 0,024	0,59 NN-2,1*
Isopropanol	0,36 0,21	0,29 0,27	0,56 0,27	0,31 0,17	0,57 0,20	0,86 0,52	0,51 0,38	0,028 0,024	- -	14,4 0,38-310*

*Isopren Mittelwert = 0,125 ppb (D, Hauptstraße; Urban,2010)

**Minimal-Maximalmesswerte während der Messkampagne

Tabelle 6-4: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, Legreid et al., 2007b, Urban, 2010) für Aromaten, Alkane und α - / β -Pinen. Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Mittelwert und der untere Wert ist der Median

Studie	Diese Studie				Legreid et al., 2007a		Legreid et al., 2008		Legreid, 2007b		Urban, 2010	
	fahrend Übergang Stadt Land	Tank- stelle	Tunnel Juni 2010	Umland Wald	Frühling	Sommer	Frühling	Sommer	Zürich Tunnel 2004	Wald 2008	D, HS 2008	D, Tunnel 2008
Benzol	0,63 0,52	0,40 0,38	1,1 0,85	0,20 0,17	0,15 0,12	0,41 0,37	0,23 0,20	0,03 0,02	0,02 0,02	4,8 -	0,60 -	2,1 -
Toluol	2,8 2,0	3,4 3,4	4,6 3,8	0,52 0,48	0,33 0,20	1,5 1,2	1,4 1,1	0,07 0,06	0,03 0,02	9,7 -	0,53 -	5,8 -
Ethylbenzol	0,44 0,26	0,57 0,54	0,67 0,52	0,11 0,11	0,07 0,06	0,26 0,22	0,21 0,18	0,02 0,02	0,00 0,00	- -	0,06 -	0,63 -
Butan	3,4 1,2	2,4 2,2	6,3 1,5	1,2 0,54	0,66 0,38	1,0 0,88	0,68 0,57	0,04 0,03	0,03 0,03	- -	0,51 -	2,4 -
Pentan	3,6 1,2	2,2 1,7	7,1 1,8	0,53 0,29	0,28 0,19	- -	- -	- -	- -	- -	0,33 -	1,6 -
Isopentan	6,9 2,1	4,9 3,8	13,1 4,7	0,67 0,59	0,61 0,45	- -	- -	- -	- -	- -	0,61 -	3,7 -
Hexan	0,83 0,32	0,52 0,50	1,6 0,65	0,09 0,08	0,06 0,04	- -	- -	- -	- -	- -	0,06 -	0,83 -
α -Pinen	0,04 0,02	0,02 0,01	0,06 0,02	0,03 0,02	0,06 0,05	- -	- -	- -	- -	- -	0,20 -	0,03 -
β -Pinen	0,03 0,00	0,05 0,01	0,05 0,01	0,02 0,00	0,07 0,03	- -	- -	- -	- -	- -	0,18 -	0,004 -

Bezogen auf die Waldmessungen, wurden in dieser Studie niedrigere Werte für die Aromaten als bei den Waldmessungen von Urban, 2010 bestimmt. Gegenüber den Messungen am Jungfraujoch sind die Messungen im Wald dieser Studie für die Aromaten ungefähr um einen Faktor 10 höher. Die Mischungsverhältnisse der Alkane Butan, Pentan, Isopentan und Hexan (Tabelle 6-4) sind für die Waldmessungen vergleichbar mit den Messungen von Urban, 2010.

Legreid et al., 2008 haben am Jungfraujoch für alle Substanzen deutlich niedrige Mischungsverhältnisse im Vergleich zu den Waldmessungen dieser Studie gemessen. Die biogenen VOCs (α -Pinen und β -Pinen) sind für die Waldmessungen in der Studie von Urban, 2010 höher als in dieser Studie.

Bei den Stadtmessungen liegen die ermittelten Werte dieser Studie tendenziell höher als die von Legreid et al., 2007a (Zürich 2005) und Urban, 2010 (Düsseldorf 2008) ermittelten Daten.

Die Mischungsverhältnisse der Aromaten Benzol, Toluol und Ethylbenzol (Tabelle 6-4) sind vergleichbar mit den Messungen von Urban, 2010. Der Benzol-Grenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend ca. 1,5 ppb) im Jahresmittel gemäß 39. BImSchV wird am 06.06.2010 im Mittel nicht überschritten (vgl. Abschnitt 6.1.2). Das Maximum, das im Bereich des Tunnels erreicht wird, liegt mit 2,61 ppb über dem Grenzwert.

Die in dieser Studie ermittelten Werte für Isopren liegen ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die Sommerwerte von Legreid et al., 2007a im städtischen Hintergrundgebiet. Die Methacrolein-Mischungsverhältnisse der Stadtmessungen dieser Studie liegen ca. einen Faktor 10 über den Werten aus Zürich (Legreid et al., 2007a). Das gleiche Bild ergibt sich für Methylvinylketon (MVK). Auf mögliche anthropogen verursachte Isopren-Emissionen wird in den Abschnitten 6.2.3.4 eingegangen.

Im Bereich des Tunnels sind in allen Studien die Mischungsverhältnisse der anthropogenen VOCs am höchsten. Tendenziell reihen sich die in dieser Studie ermittelten Tunnel-Werte in die Tunnel-Messungen von Legreid et al., 2007b und Urban, 2010 ein. Die Mischungsverhältnisse der Alkane Butan, Pentan, Isopentan und Hexan (Tabelle 6-4) im Tunnel sind höher als bei den Tunnel-Messungen von Urban, 2010.

Mit dem mobilen GC-MS-System wurden zum Teil höhere VOC-Mischungsverhältnisse als in den anderen Studien gefunden. Die möglichen Ursachen dafür wurden bereits in Abschnitt 6.1.2 diskutiert. Anzahl, Dauer, Ort oder Zeitpunkte der Messungen sowie tages- und jahreszeitlichen Schwankungen führen zu unterschiedlichen Werten. Der Fokus bei mobilen Messungen liegt im Vergleich zu den stationären Messungen auf direkten Emissionsquellen. Eine Verdünnung der Luftmassen hat in dem Fall noch nicht stattgefunden.

Stickoxide und Ozon

Die Stickoxidkonzentrationen liegen während der Messfahrt vom 06.06.2010 im Mittel zwischen 8 ppb und 1080 ppb NO_x , 0,7 ppb und 255 ppb NO und 8 ppb und 825 ppb.

Dabei werden die niedrigsten Mittelwerte im Wald und die höchsten Mittelwerte in der Stadt im Tunnel erreicht. Die Stickoxid-Konzentrationen sind im Tunnel etwa 10-mal höher als im restlichen Bereich der Stadt.

In Tabelle 6-5 sind die Ozon- und Stickoxidaten vom 06.06.2010 zum Vergleich anderen Literaturdaten gegenübergestellt.

Tabelle 6-5: Vergleich der Ozon- und Stickoxidaten vom 06.06.2010 mit Literaturdaten.

		Ozon (ppb)	NO _x (ppb)	NO (ppb)	NO ₂ (ppb)
Diese Studie (Juni 2010)					
Wald	Mittelwert	64	8,4	0,7	7,7
	Maximum	85	361	81	305
Umland	Mittelwert	69	18	2,7	16
	Max	85	295	146	293
Mausbach	Mittelwert	74	30	5,8	24
	Max	86	2457	813	2444
Stadt	Mittelwert	67	143	24	119
	Max	86	2952	538	2501
Tunnel	Mittelwert	12	1081	255	825
	Max	75	3698	858	3333
Tankstelle	Mittelwert	72	147	24	124
	Max	89	2123	527	1813
Urban, 2010					
D, Wohngebiet	Mittelwert	-	62	-	-
D, Hauptstraße	Maximum	-	-	650	-
D, Nebenstraße	Maximum	-	-	200	-
D, Tunnel	Maximum	-	-	ca. 900	-
Ravensburg	Bereich	2-15	-	-	-
	Mittelwert	-	87	-	-
	Maximum	-	-	1000	-
Jülich	Mittelwert	-	131	-	-
Friedrichshafen	Mittelwert	-	294	-	-
Wald	Mittelwert	-	27	-	-
	Maximum	20	-	-	-
Steinbacher et al., 2007					
Taenikon (ländlich)	Maximum	-	-	-	37,8 / 44,8 ^m
	Mittelwert	-	-	-	6,9 / 8,6 ^m

^m Messung mit Molybdän-Wandler

Abgesehen von den Werten im Tunnel liegen die NO_x-Mittelwerte dieser Studie in dem Bereich den Urban, 2010 für städtisches Gebiet ermittelt hat. Das NO-Maximum ist sowohl für den städtischen Bereich als auch für die Tunnelmessungen vergleichbar mit den Ergebnissen von Urban, 2010.

Die NO₂-Mittelwerte, die Steinbacher et al., 2007 in ländlichem Gebiet mittels CLD und Molybdän-Wandler gemessen haben, sind mit den NO₂-Mittelwerten vom 06.06.2010 (Wald) ebenfalls vergleichbar.

Die am 06.06.2010 ermittelten NO₂-Mittelwerte liegen außer im Tunnel innerhalb des 1-Stunden-Grenzwertes für NO₂ von 200 µg/m³ (entsprechend ca. 104 ppb) gemäß §3 der 39. BImSchV.

Die Ozon-Mischungsverhältnisse liegen während der Messfahrt vom 06.06.2010 mit Ausnahme vom Tunnel im Mittel zwischen 64 ppb und 74 ppb mit einem Maximalwert von 89 ppb im Bereich der Tankstelle. Im Bereich des Tunnels sinken die Ozon-Mischungsverhältnisse auf 0 und betragen im Mittel 12 ppb. Vergleichbare Effekte wurden von Urban, 2010 und Ehlers, 2014 beobachtet.

Im Tunnel wurden sehr hohe Stickoxid-Konzentrationen bei Ozon-Abwesenheit gemessen, vgl. Abbildung 5-12 in Abschnitt 5.4.2. Im abgeschlossenen Bereich des Tunnels ohne Photolyse wird überwiegend NO₂ durch die Reaktion von NO und O₃ (vgl. Abschnitt 5.1.2, Reaktion 5-1) gebildet. Das gesamte Ozon wird durch den Überschuss von Stickstoffmonoxid reduziert (Urban, 2010).

Gemäß § 9 der 39. BImSchV liegt der Ozon-Zielwert zum Schutz der menschlichen Gesundheit bei 120 µg/m³ (entsprechend ca. 60 ppb Ozon). Mittelwert und Median der Ozon-Mischungsverhältnisse über die gesamte Messfahrt vom 06.06.2010 liegen knapp über diesem Zielwert. Aus dem Jahresbericht Ozon 2010 des Umweltbundesamtes geht hervor, dass am 06.06.2010 der Ozon-Zielwert von 120 µg/ m³ an 178 von 253 Messstationen im 8-Stunden-Mittel überschritten wurde.

6.2.3 Spurenstoffabbau beim Übergang von einer belasteten zu einer weniger belasteten Region am Beispiel Stolberg

Ortsfeste Messungen sind in Ballungsräumen und Gebieten, in denen die Grenzwerte für Schadstoffe überschritten werden, vorgeschrieben (vgl. Richtlinie 2008/50/EG). Mobile Messsysteme bieten den Vorteil ergänzender Messungen zur Bestimmung der geographischen Verteilung der Konzentration von Luftschadstoffen.

In diesem Abschnitt wird auf die geographische VOC-Verteilung beim Übergang von einer belasteten zu einer weniger belasteten Region am Beispiel Stolberg eingegangen. Der Spurenstoffabbau wird anhand von Toluol beschrieben und VOC-Quellen werden qualitativ bestimmt.

6.2.3.1 Bestimmung der lokalen VOC-Verteilung

Die geographische Darstellung der VOC-Verteilung inklusive die Auswahl der Rastergröße wurde bereits in Abschnitt 6.1.1.2 ausführlich beschrieben. Es konnte gezeigt werden, dass über den Ort gemittelte VOC-Daten die Identifizierung lokaler VOC-Quellen aus typisch anthropogenem Ursprung erleichtern.

In Abbildung 6-16, Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18 sind die Daten für Benzol, Toluol und α -Pinen gemittelt über den Ort für Messungen beim Übergang von Stadt zu Wald exemplarisch dargestellt. Die Rasterung erfolgt über $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ entlang der gefahrenen Strecke. Die Konzentrationen sind entsprechend geclustert und in unterschiedlichen Farben dargestellt. Der anthropogene Einfluss ist sehr deutlich anhand von Benzol und Toluol erkennbar.

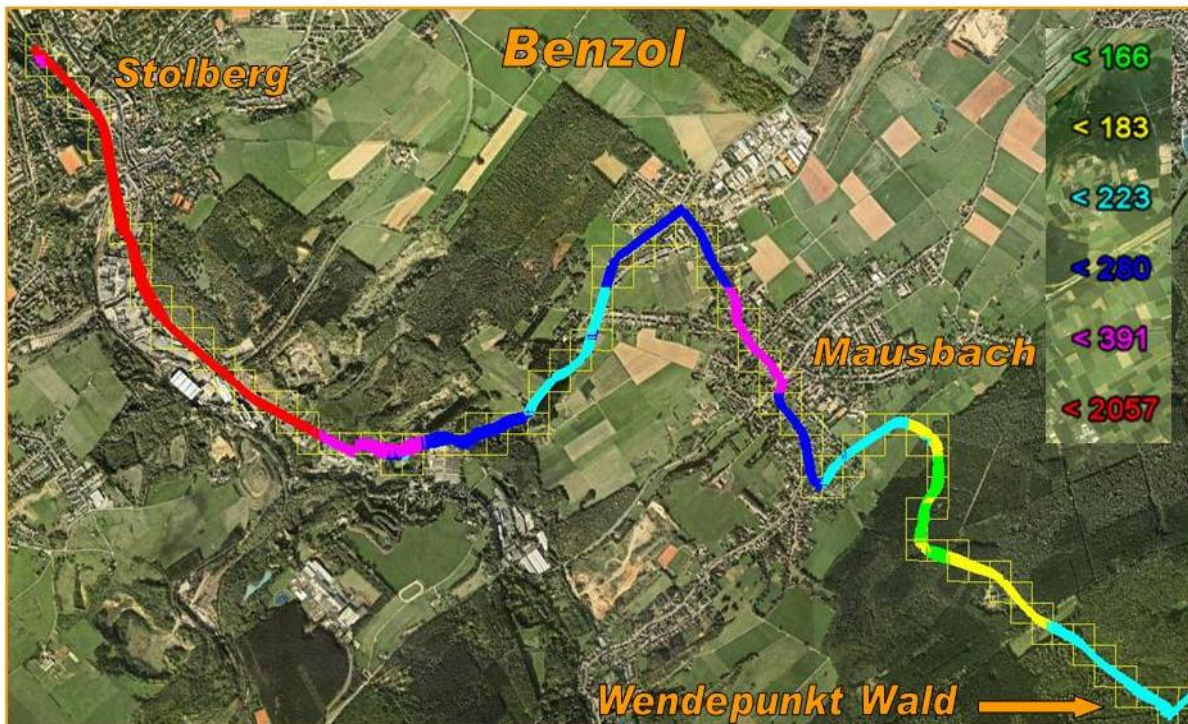


Abbildung 6-16: Benzol-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.

In der Stadt sind die Benzol-Mittelwerte mit bis zu 2100 ppt 11-mal höher als im Wald mit Werten unter 180 ppt. Auch in der Ortschaft Mausbach sind die Benzol-Werte mit bis zu 390 ppt gegenüber den Werten im Wald erhöht.

Für Toluol (Abbildung 6-17) zeigt sich das gleiche Bild wie für Benzol. Hohe Mittelwerte bis zu 4400 ppt sind im städtischen Bereich von Stolberg zu finden. Außerhalb der Ortschaften liegen die Werte unter 660 ppt. Im Wald sind die niedrigsten Werte für Toluol mit unter 460 ppt zu finden.

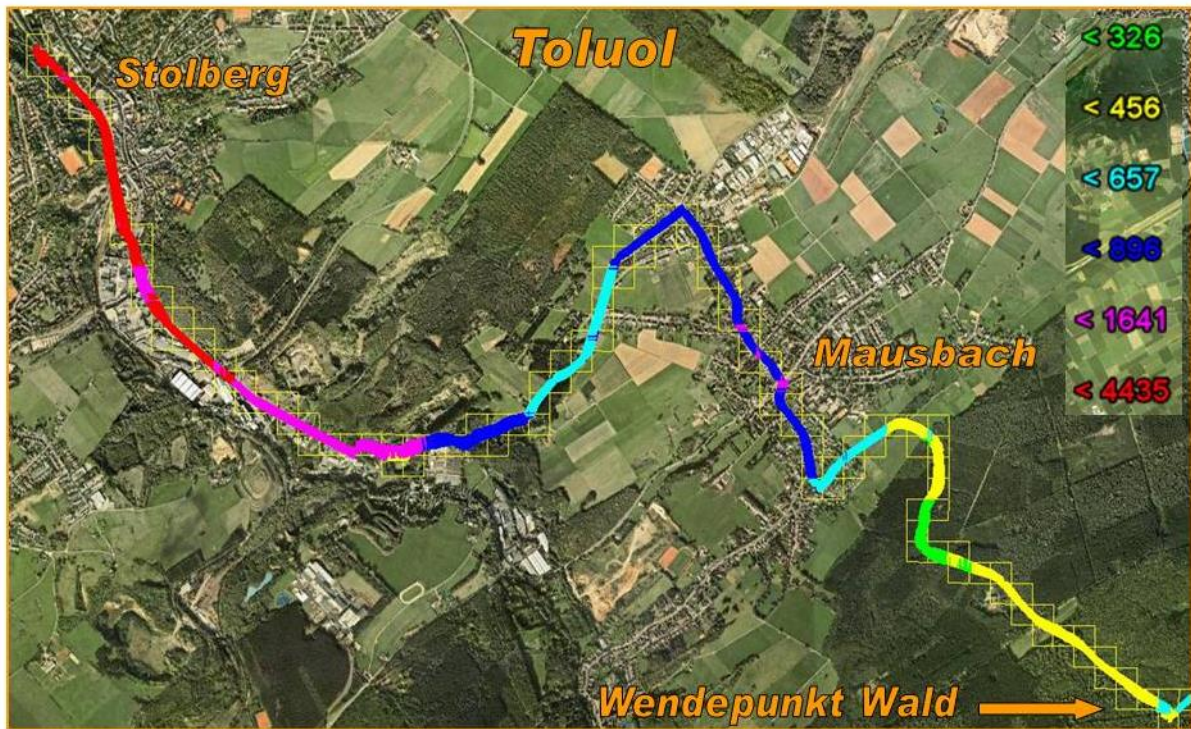


Abbildung 6-17: Toluol-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.

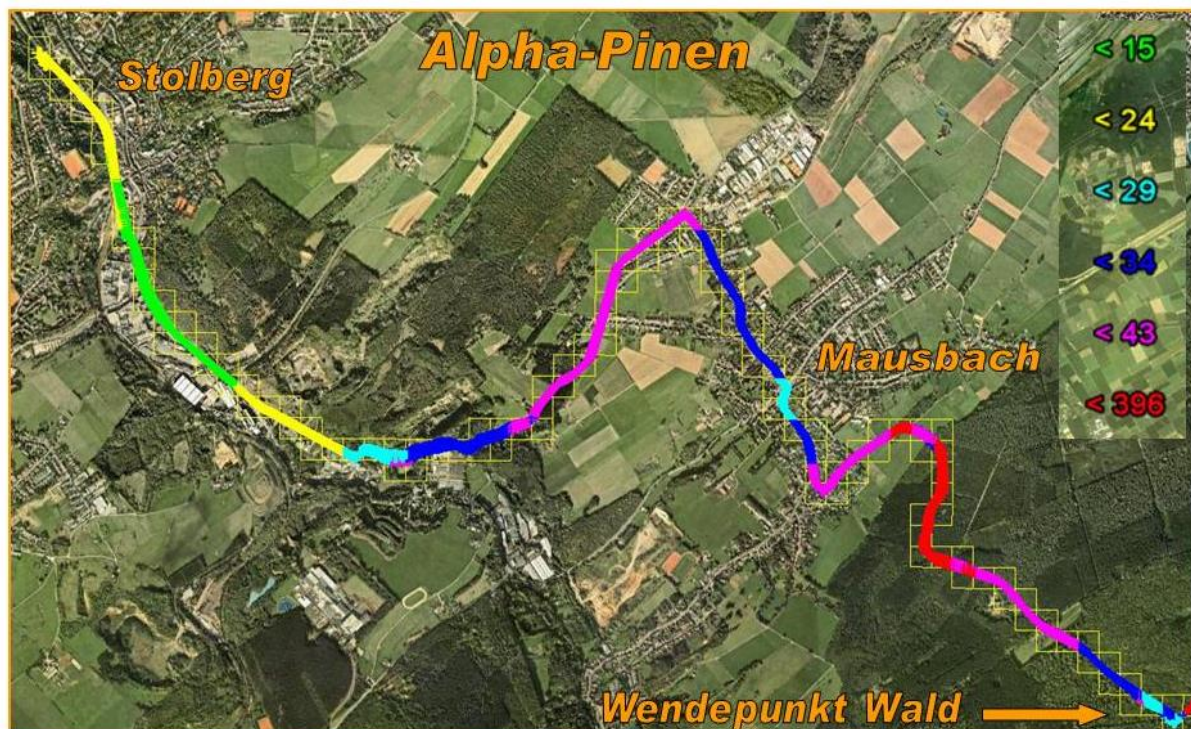


Abbildung 6-18: α -Pinen-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.

Bei α -Pinen (Abbildung 6-18) handelt es sich um einen biogenen Spurenstoff. Hier sind die Mittelwerte im Stadtgebiet von Stolberg mit weniger als 24 ppt niedriger als die im Wald gemittelten Werte mit bis zu 400 ppt.

6.2.3.2 Bestimmung der lokalen NO-Verteilung

In Abbildung 6-19 sind die über $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ gemittelten Mischungsverhältnisse von NO geographisch dargestellt. Diese Darstellung bietet gegenüber der Darstellung gegen die Zeit den Vorteil lokale Quellen direkt identifizieren zu können.

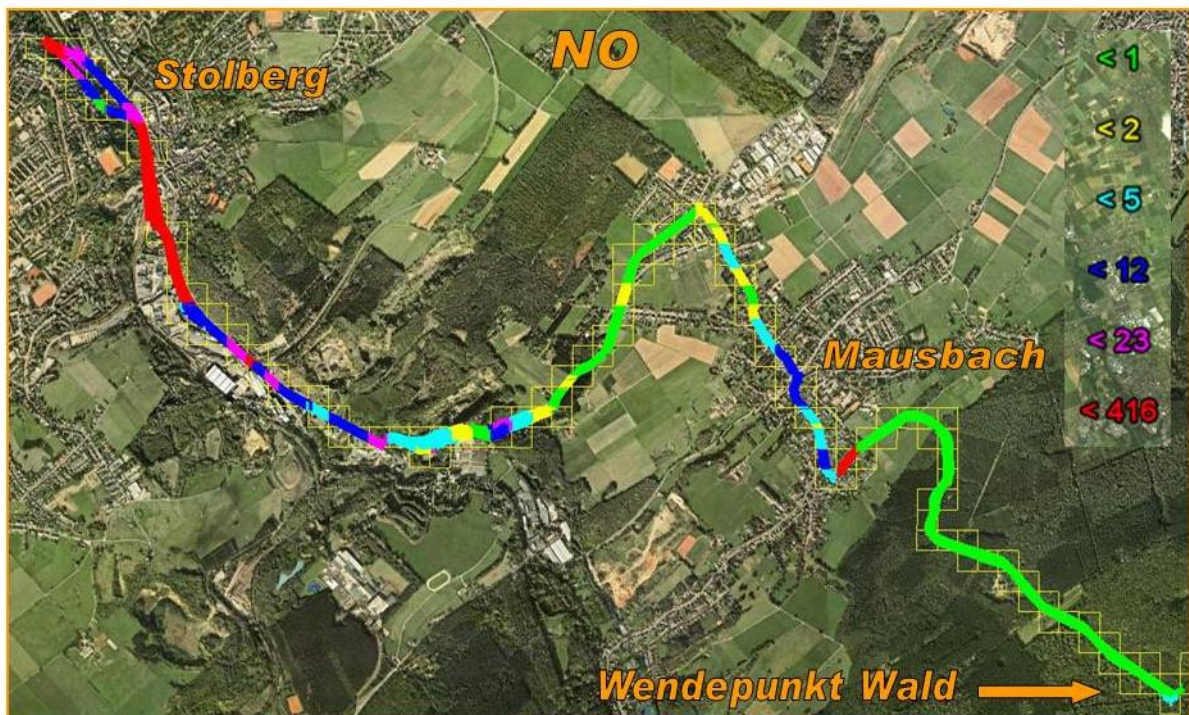


Abbildung 6-19: NO-Mischungsverhältnis (ppb) dargestellt als Mittelung über den Ort in $100\text{ m} \times 100\text{ m}$ Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.

Im Bereich von Stolberg, wo der anthropogene Einfluss hoch ist, sind die mittleren NO-Mischungsverhältnisse sehr hoch. Beim Verlassen der Stadt sinken die NO-Mischungsverhältnisse deutlich. In der Ortschaft Mausbach steigen die Werte wieder. Im Wald gibt es keine NO-Quellen, so dass dort die Mischungsverhältnisse im Mittel unter 1 ppb betragen.

6.2.3.3 Vergleich von Stickoxiden mit anthropogenen VOCs

In den beiden vorhergehenden Abschnitten konnte gezeigt werden, dass sowohl Stickoxide als auch die anthropogenen VOCs Benzol und Toluol mit zunehmenden Verkehrsgrad zunehmen. Es stellt sich die Frage, wie stark die VOC-Daten aus den GC-MS-Messungen mit NO_x oder NO korrelieren. In der Literatur wird auch die Summe der VOC mit NO_x (Atkinson2000) oder NO ins Verhältnis gesetzt (Mannschreck, 2001; Urban, 2010).

In Abbildung 6-20 sind die Mischungsverhältnisse für NO (oben), NO_x (unten), Benzol (links) und Toluol (rechts) unterteilt nach Stadt (rotbraun), Tankstelle (blau), Tunnel (cyan), Wald (grün) und Sonstige (grau) für die Messfahrt vom 06.06.2010 dargestellt.

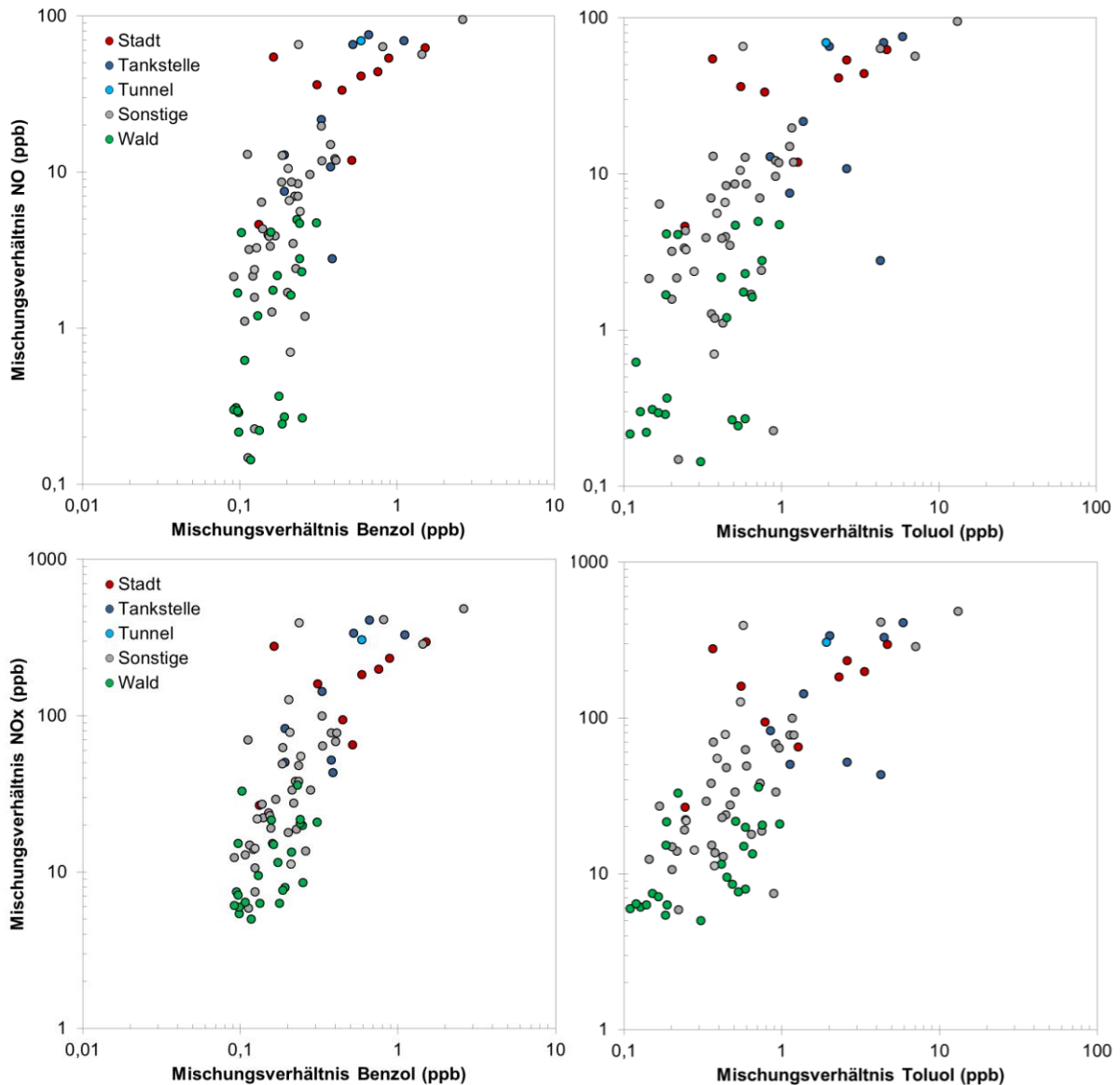


Abbildung 6-20: Vergleich von NO (oben) und NO_x (unten) mit den anthropogenen Spurenstoffen Benzol (links) und Toluol (rechts) für den 06.06.2010 nach Stadt (rotbraun), Tankstelle (blau), Tunnel (cyan), Wald (grün) und Sonstige (grau) unterteilt

Bei steigendem NO und NO_x nehmen auch die Werte für Benzol und Toluol zu. Die Verhältnisse von NO_x / NO zu Benzol und NO_x / NO zu Toluol betragen im Mittel 224 / 38 und 86 / 14,5 und sind im Bereich von Stadt und Tunnel deutlich höher als im Wald.

6.2.3.4 VOC-Verteilung beim Übergang von einer anthropogenen zu einer biogen dominierten Region

In Abschnitt 6.2.3.1 wurden mittels geographischer Darstellung die lokale Verteilung von Spurenstoffen anhand der VOCs Benzol, Toluol und α -Pinen dargestellt. Dabei wurde Stolberg als anthropogener und der Wald als biogener Schwerpunkt identifiziert. In diesem Abschnitt wird die VOC-Verteilung beim Übergang von einer anthropogenen zu einer biogen dominierten Region anhand des West-Ost-Schnittes bestimmt.

In Abbildung 6-21 sind die aus der geographischen Mittelung der VOC-Daten erhaltenen Toluol-Mischungsverhältnisse beim Übergang von einer anthropogenen zu einer biogen dominierten Region am 06.06.2010 dargestellt.

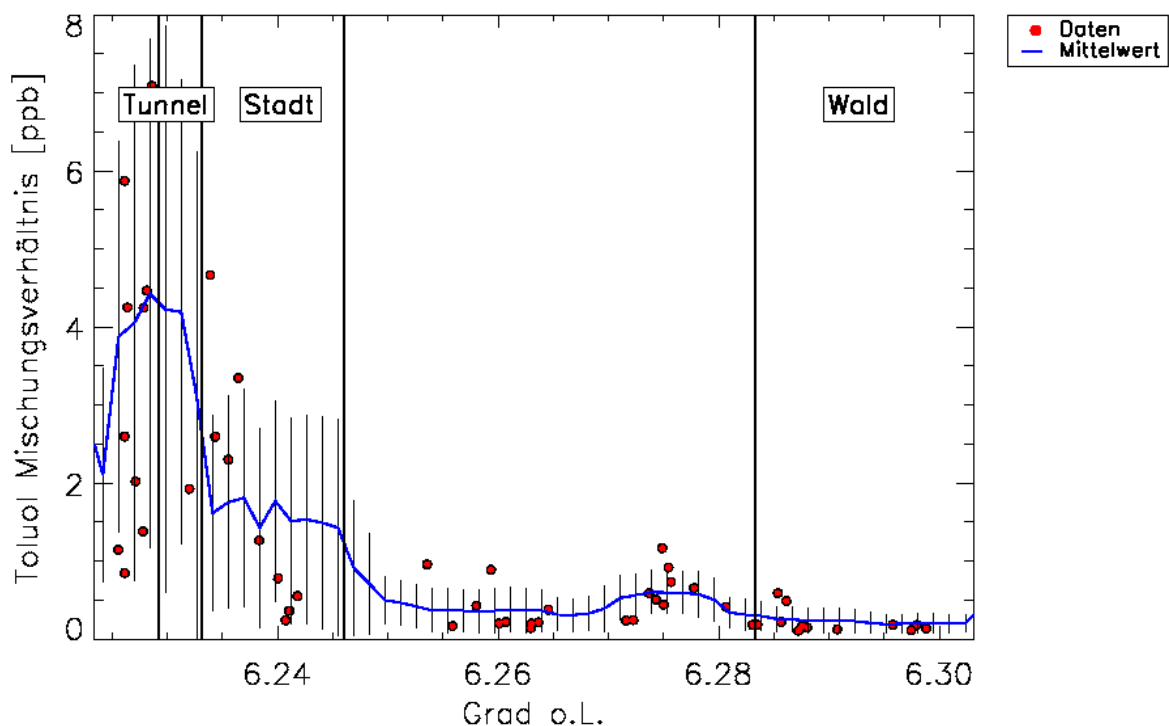


Abbildung 6-21: West-Ost-Schnitt der Toluol-Mischungsverhältnisse für den 06.06.2010. Tunnel, Stadt und Wald sind durch Vertikallinien gekennzeichnet. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.

Das Toluol-Mischungsverhältnis ist wie erwartet in der Stadt am höchsten mit im Mittel bis zu 4,5 ppb im Bereich des Tunnels. Im Bereich der Stadt streuen die Werte am meisten. Mit Entfernung zum Tunnel sinkt das mittlere Toluol-Mischungsverhältnis auf ca. 1,5 ppb. Im Umland sinkt es auf ca. 0,5 ppb. Im Wald ist das mittlere Toluol-Mischungsverhältnis am niedrigsten und liegt unter 0,5 ppb.

In Abbildung 6-22 sind die aus der geographischen Mittelung der VOC-Daten erhaltenen Isopren- und α -Pinen-Mischungsverhältnisse beim Übergang von einer anthropogenen zu einer biogen dominierten Region am 06.06.2010 dargestellt.

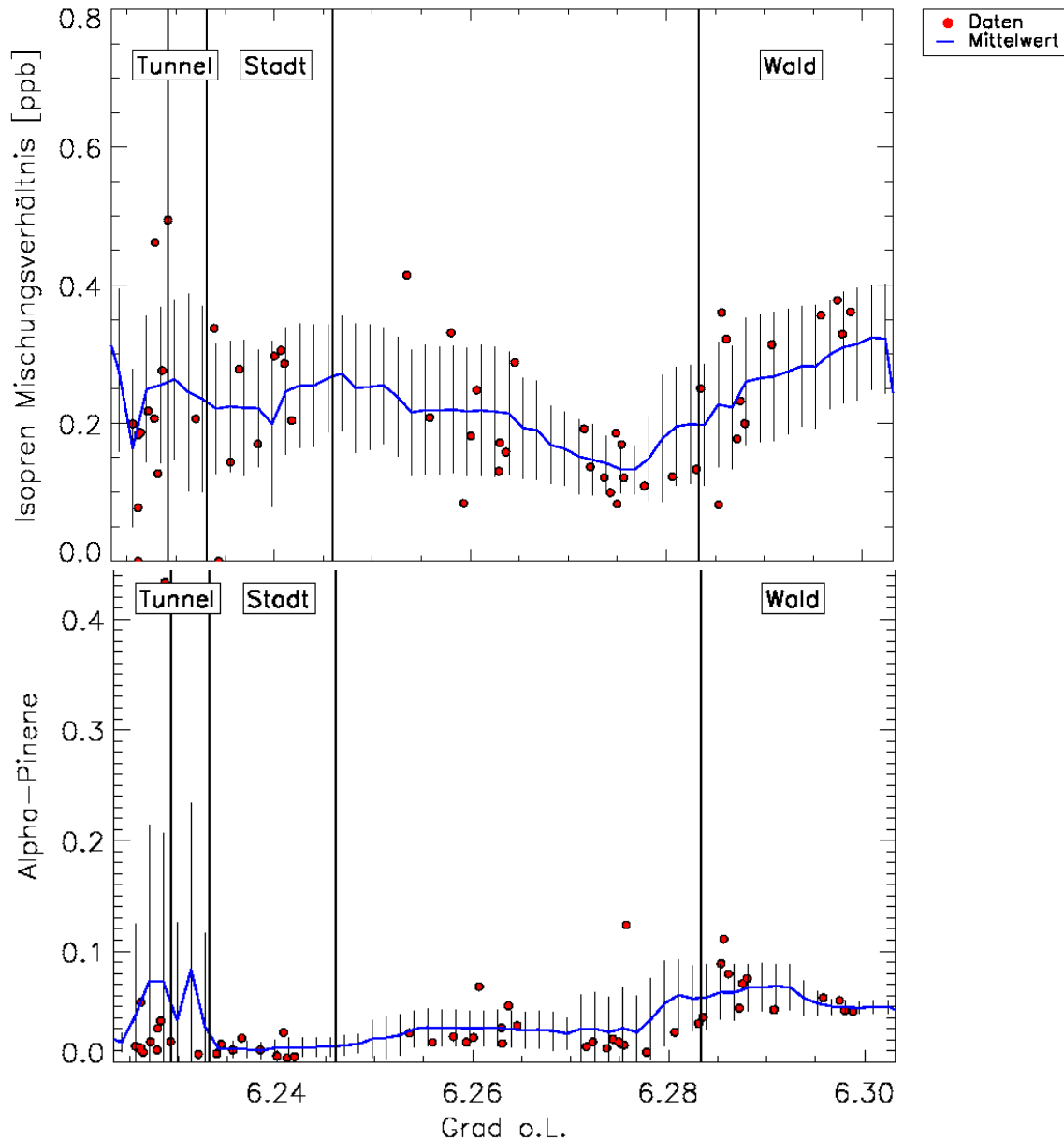


Abbildung 6-22: West-Ost-Schnitt der Isopren- und α -Pinen-Mischungsverhältnisse für den 06.06.2010. Tunnel, Stadt und Wald sind durch Vertikallinien gekennzeichnet. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.

Erwartungsgemäß sind die α -Pinen-Mischungsverhältnisse im Mittel im Bereich des Waldes am höchsten und nehmen zur Stadt immer weiter ab. Im Bereich des Tunnels streuen die Werte sehr stark. Die Mischungsverhältnisse von α -Pinen verlaufen entgegengesetzt zum anthropogenen Toluol.

Ein anderes Bild liefert Isopren. Die Isopren-Mischungsverhältnisse streuen vergleichsweise stark und variieren im Mittel wenig zwischen Wald und Stadt. Das Minimum wird vor Erreichen des Waldes (Ortschaft Mausbach) erreicht. Es werden maximale Mischungsverhältnisse sowohl im Bereich der Stadt als auch im Bereich des Waldes erreicht.

Dafür können drei mögliche Ursachen in Betracht gezogen werden:

1.) Es ist nicht auszuschließen, dass auch in anthropogen dominierten Gebieten biogene VOCs emittiert werden: Wenn die Mischungsverhältnisse von NO und anderen anthropogenen Spurenstoffen wie Benzol und Toluol hoch sind, wird davon ausgegangen, dass die Mischungsverhältnisse biogener Substanzen wie Isopren und α -Pinen niedrig sind. Dies liegt daran, dass Messungen üblicherweise an einem festen Standort durchgeführt werden.

Biogen geprägte Regionen weisen hohe Konzentrationen von Isopren und Monoterpenen auf, während die NO-Konzentrationen niedrig sind, in anthropogen dominierten Regionen sind neben NO auch Alkan- und Aromaten-Konzentrationen erhöht (Rappenglück & Fabian, 1999, Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2007b, Legreid et al., 2008).

Im ländlichen Straßenverkehr mit stark begrünten Straßenrand oder in stark bepflanzten Stadtbereichen kann das anders sein. Neben den hohen Isopren-Mischungsverhältnissen im städtischen Bereich für die Messfahrt vom 06.06.2010 fanden sich ebenfalls im Dürener Stadtwald und auf der Landstraße zwischen Jülich und Düren direkte Emissionen von α -Pinen und Isopren zusammen mit hohen NO-Mischungsverhältnissen (Messung vom 10.06.2010, vgl. Abschnitt 6.1.3.2). Beide Straßen sind vielbefahren und weisen über den gesamten Bereich Bepflanzung mit Büschen und Bäumen auf, die als direkte Quelle für die biogenen Spurenstoffe verantwortlich sind. Biogene Spurenstoffe können im städtischen Bereich auch aus biogenen Quellen stammen.

2.) Es sind anthropogene Emissionen für die Isopren-Maxima im Bereich der Stadt verantwortlich: In der Literatur wird beschrieben, dass der anthropogene Anteil von Isopren im Sommer 5-10 % und in den Wintermonaten bis zu 100% betragen kann. Anthropogenes Isopren korreliert mit den aus Autoabgasen stammenden Spurenstoffen CO und 1,3-Butadien, (Reimann et al., 2000). In einer weiteren Studie wurde der anthropogene Anteil von Isopren in den Sommermonaten auf 10 - 50 % geschätzt. (Borbon et al., 2001). Dieselbe Autorin hat den Anteil biogenen Isoprens in ruralen Gebieten im Sommer auf 80 % geschätzt, 20 % stammen aus anthropogenen Quellen (Borbon et al., 2004). Messungen für CO liegen in dieser Studie nicht hochaufgelöst vor, 1,3-Butadien konnte aufgrund von Koelutionen diverser C₄-VOC nicht bestimmt werden. Eine Korrelation von Isopren mit Toluol und Benzol wurde nicht gefunden, so dass ein anthropogener Anteil von Isopren nicht abgeschätzt, aber nicht ausgeschlossen werden kann.

3.) Es sind Interferenzen mit anderen anthropogene Substanzen für die Isopren-Maxima im Bereich der Stadt verantwortlich: Das neue GC-MS-System arbeitet im SIM-Mode um einzelne Substanzen mit einer höheren Empfindlichkeit nachzuweisen. Jeder Substanz ist ein Quantifizierungssion zugeordnet, vgl. Abschnitt 3.2. Koeluiieren weitere Substanzen mit Isopren mit einem Fragmentierungsmuster, das das Quantifizierungssion von Isopren enthält, können die Substanzen nicht voneinander unterschieden werden. Dies würde zu einer Überschätzung der Isopren-Konzentration führen.

6.2.4 Bestimmung des lokalen Hintergrunds von Luftschadstoffen

In Abschnitt 6.1.4 wurde bereits detailliert auf die Bestimmung des lokalen Hintergrunds von Luftschadstoffen eingegangen. Es wurden die 5%-Perzentile über 60 s als geeignete Methode zur Darstellung des lokalen Hintergrundsignals für die hochaufgelösten Messungen von Stickoxiden und Ozon identifiziert (Lenschow et al., 2001, Bukowiecki et al. 2002, Urban, 2010). Für die VOCs wurden ebenfalls 5%-Perzentile über die geographische Lage zur Bestimmung der lokalen und über den gesamten Messtag zur Bestimmung der regionalen Hintergrundkonzentration herangezogen (Legreid et al., 2007a).

Bestimmung der Ozon- und Stickoxid-Hintergrundkonzentration

Die Mischungsverhältnisse von Ozon, Stickstoffmonoxid und -dioxid werden hoch aufgelöst im unteren Sekundenbereich (2-3 s) gemessen. Die einzelnen Emissionspeaks können durch Abschätzung des Hintergrundsignals von der Hintergrundkonzentration unterschieden werden.

In Abbildung 5-12 (Abschnitt 5.4.2) sind für die Messfahrt vom 06.06.2010 für Ozon (oben) in türkis die 60s 95%-Perzentile und für die Stickoxide (Mitte) in rot die 60s 5%-Perzentile zur Bestimmung der Hintergrundkonzentration abgebildet.

Die Ozon-Hintergrundkonzentration variiert zwischen 8,7 ppb und 89 ppb mit einem Mittelwert von 68 ppb und einem Median von 71 ppb. Mittelwert und Median der Hintergrundkonzentration liegen 12 und 14 % über den Werten der Einzelwerte.

Die NO_x-Hintergrundkonzentration wurde anhand der 60s 5%-Perzentilfilter mit Werten bis 317 ppb bei einem Mittelwert von 18 ppb und einem Median von 9,1 ppb ermittelt. Für NO₂ wurden 60s 5%-Perzentilfilter mit Werten bis 265 ppb bei einem Mittelwert von 1,8 ppb und einem Median von 4,6 ppb ermittelt.

In Abbildung 6-23 sind die Mischungsverhältnisse von NO_x (grün) und Ozon (rot) für den 06.06.2010 dargestellt. Zudem sind die 60s 5%-Perzentile für NO_x (dunkelgrün) und die 95%-Perzentile für Ozon (rotbraun) als Maß der Hintergrund-Mischungsverhältnisse dargestellt. Als Hilfe zur Unterscheidung sind Wald (grün), Umland (gelb, inklusive Mausbach) und Stadt (rot, Stolberg) verschiedenfarbig hinterlegt (siehe auch Abbildung 5-9 in Abschnitt 5.4).

Die NO_x-Hintergrundsignale (dunkelgrün, 60s 5%-Perzentile) vom Wald und der kleinen Ortschaft Mausbach sind kaum unterscheidbar. Im Wald sind die NO_x-Mischungsverhältnisse niedrig mit Hintergrundkonzentrationen zwischen 3,2 ppb und 8,3 ppb bei einem Mittelwert von 4,9 ppb und einem Median von 4,6 ppb. Im Umland steigt die NO_x-Hintergrundkonzentration im Mittel auf 6,9 ppb an. Einzelne Emissionspeaks sind in der Ortschaft Mausbach öfter und in höherem Maße zu finden. Das Stadtgebiet Stolberg ist durch deutlich höhere NO_x-Werte abgrenzbar. Die mittleren NO_x-Hintergrundkonzentrationen von 29 ppb und im Bereich des Tunnels von bis zu 50 ppb sind deutlich erhöht.

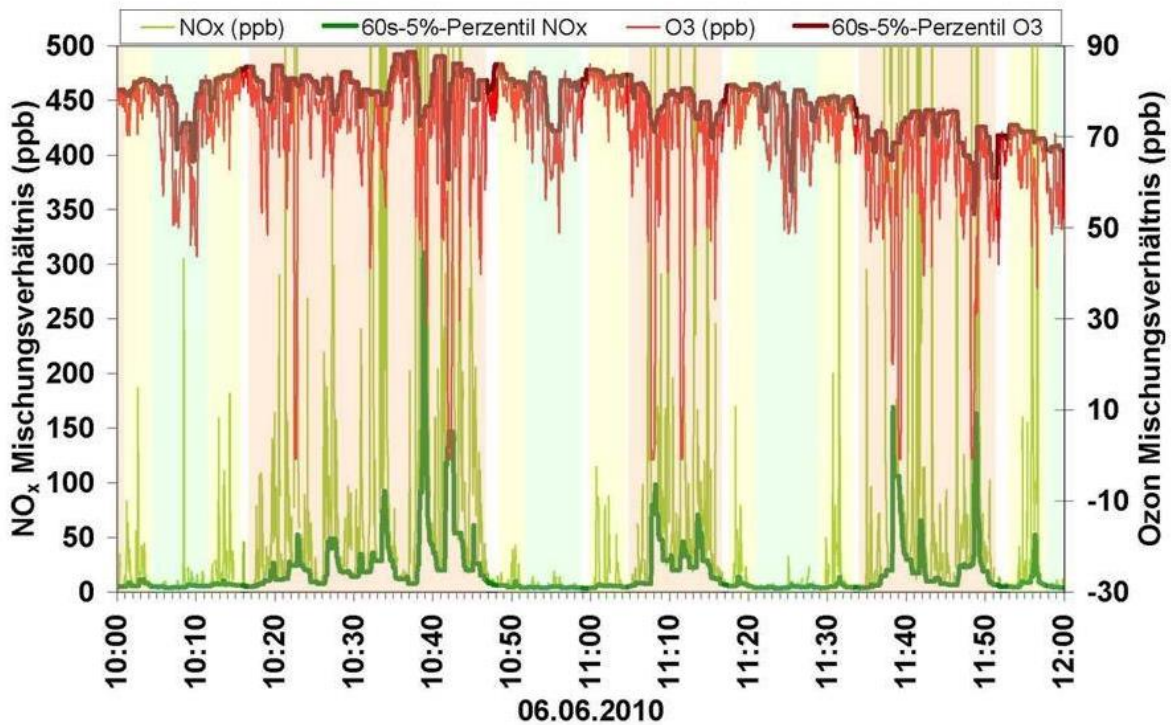


Abbildung 6-23: Hintergrund-Mischungsverhältnisse von NO_x und Ozon für den 06.06.2010. In grün sind die Mischungsverhältnisse von NO_x eingefärbt mit der stärkeren Linie für die gleitenden 60s 5%-Perzentile. In rot sind die Mischungsverhältnisse von Ozon eingefärbt mit der stärkeren rotbraunen Linie für die gleitenden 60s 95%-Perzentile. Die rot, gelb und grün hinterlegten Flächen spiegeln die Region Stadt (Stolberg, rot), Umland (Mausbach, gelb) und Wald (Eifel, grün) wider.

Die Ozon-Hintergrundkonzentration liegt im Wald im Mittel bei 71 ppb und erreicht am Wendepunkt ein Minimum. Im Stadtgebiet liegt die Hintergrundkonzentration von Ozon im Mittel bei 76 ppb im gleichen Bereich wie im Umland zwischen Wald und Stadt (77 ppb). Obwohl im Wald im Mittel niedrigere Hintergrundkonzentrationen für Ozon gemessen wurden, ist das Minimum der Ozon-Hintergrundkonzentration im Bereich der Stadt zu finden. In verkehrsreichen Gebieten sind nach Bukowiecki et al., 2002 die NO_2 -Mischungsverhältnisse eher aufgrund der Reaktion des emittierten NO mit Ozon als aufgrund der direkten Emission von NO_2 hoch. Daraus folgt, dass die Ozonmischungsverhältnisse bei hohen NO_2 -Werten also beispielsweise im Stadtverkehr niedrig sind.

Bestimmung der VOC-Hintergrundkonzentration

In Abbildung 6-24 sind für die Messfahrt vom 06.06.2010 die 5%-Perzentile der Wald- und Stadtmessungen und der Messungen an der Tankstelle sowie die regionale Hintergrundkonzentration für die Substanzen Benzol und Toluol aufgetragen. Die regionale Hintergrundkonzentration wurde aus der 5%-Perzentile für den gesamten Messtag (83 Messpunkte) bestimmt (graue gestrichelte Linie). Die Gesamthintergrundkonzentrationen sind anhand der geographischen Zuordnung nach Stadt, Wald, Tankstelle, Tunnel, Sonstige (farbliche Markierung der einzelnen Messpunkte gemäß Legende in der Abbildung) und Bildung der 5%-Perzentile für Stadt (rot, 12 Messpunkte), Wald (grün, 24 Messpunkte) und Tankstelle (blau, 8 Messpunkte) erfolgt.

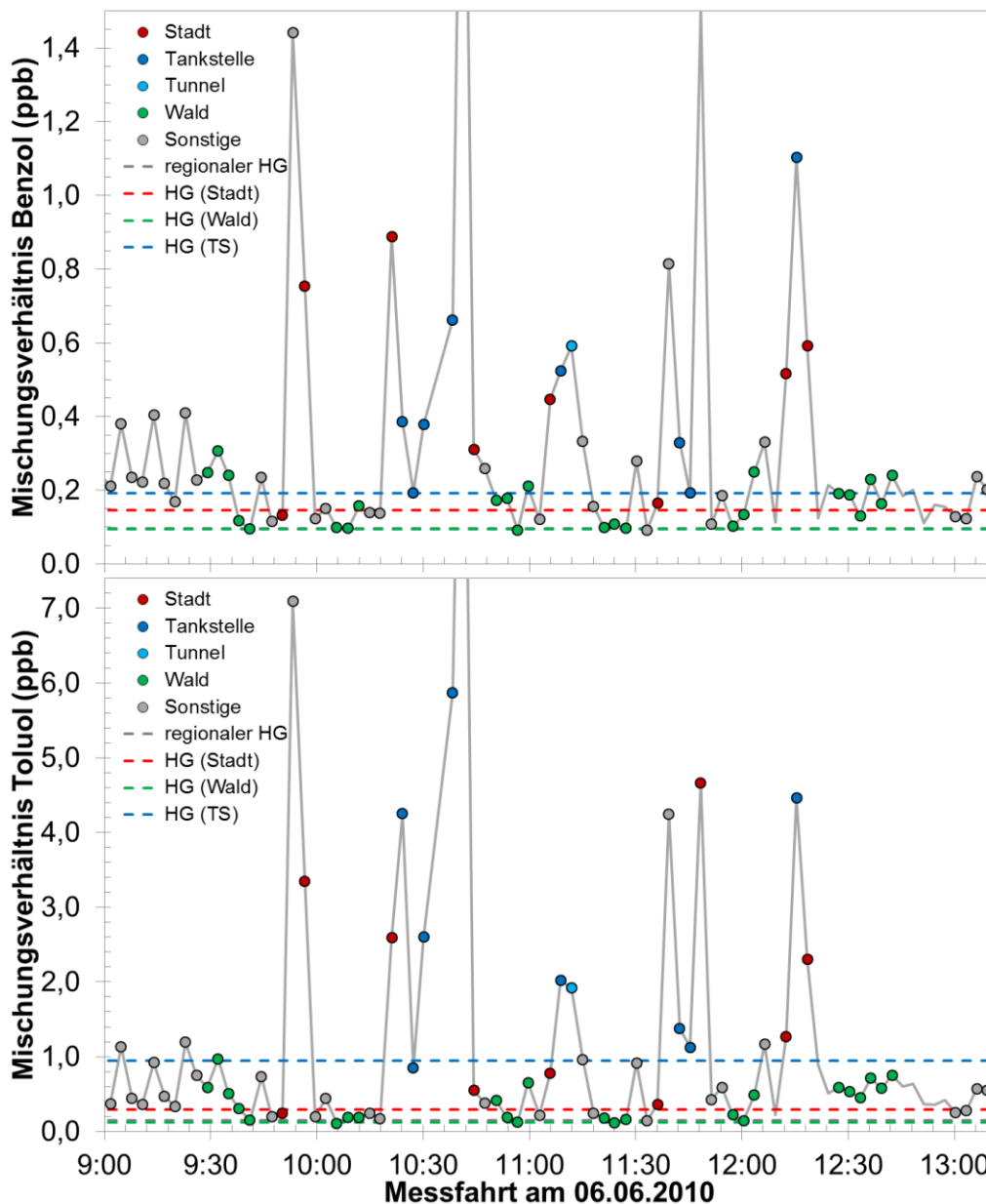


Abbildung 6-24: Hintergrund-Mischungsverhältnisse (HG) von Benzol und Toluol für den 06.06.2010. Die gestrichelten Linien sind die gleitenden 5%-Perzentile über die geographische Position für Stadt (rot), Wald (grün) und Tankstelle (TS, blau).

Für Benzol beträgt die regionale Hintergrundkonzentration 0,1 ppb. Die Hintergrundkonzentration im Wald beträgt 0,09 ppb und entspricht im Rahmen der Messunsicherheit der regionalen Hintergrundkonzentration. Die Messungen im Wald können aufgrund der Abwesenheit zusätzlicher anthropogener Quellen direkt zur Bestimmung der regionalen Hintergrundkonzentration herangezogen werden. In der Stadt liegt die Benzol-Hintergrundkonzentration bei 0,15 ppb und steigt an der Tankstelle auf bis ca. 0,2 ppb an.

Für Toluol liegt die regionale Hintergrundkonzentration bei ca. 0,15 ppb. Die Hintergrundkonzentration im Wald beträgt 0,12 ppb und liegt etwas unterhalb der bestimmten regionalen Hintergrundkonzentration.

Die Gesamthintergrundkonzentration liegt in der Stadt bei 0,31 ppb und ist an der Tankstelle mit 0,95 ppb am höchsten. Die niedrigsten Hintergrundkonzentrationen werden für Benzol und Toluol im Bereich des Waldes gemessen. Die höchsten Hintergrundkonzentrationen werden im Bereich des Wendepunktes in Stolberg an der Tankstelle gemessen.

Die Hintergrund-Konzentrationen von Stadt, Wald und Tankstelle sind im Rahmen der Messunsicherheit von Benzol (5,3 %, siehe Tabelle A-1 im Anhang) und Toluol (5,7 % siehe Tabelle A-1 im Anhang) signifikant voneinander unterscheidbar.

Im Vergleich mit den Stadtmessungen (10.06.2010) sind die Gesamthintergrund-Konzentrationen der semi-ländlichen Messungen (06.06.2010) deutlich niedriger, vgl. Tabelle 6-6.

Die regionale Hintergrundkonzentration ist am 10.06.2010 für beide Substanzen deutlich höher als am 06.06.2010. Die Waldmessungen repräsentieren sehr gut die regionalen Hintergrundkonzentrationen. Bei den Messungen am 10.06.2010 wurden im Umland Landstraßen befahren. Anthropogene Quellen durch direkte Autoabgase können für den Tag nicht ausgeschlossen werden, so dass mögliche Quellen zusätzlich zur regionalen Hintergrundkonzentration beigetragen haben.

Tabelle 6-6: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen von Benzol und Toluol vom 06.06.2010 und vom 10.06.2010

Messfahrt	Hintergrund	Benzol	Toluol
06.06.2010	regional	0,10	0,15
(semi-ländlich)	Gesamt	0,09 – 0,19	0,12 – 0,95
10.06.2010	regional	0,19	0,61
(städtisch)	Gesamt	0,23 – 1,34	0,48 – 7,9

Die Gesamthintergrundkonzentration liegt für die semi-ländlichen Messungen im unteren Bereich der Stadtmessungen. Die höheren Werte am 10.06.2010 können damit erklärt werden, dass am 10.06.2010 der Fokus auf Stadtmessungen lag und im Mittel bereits höhere Konzentrationen gemessen wurden.

Schlussfolgerung

Die Bestimmung der Gesamthintergrundkonzentration anhand der 5%-Perzentile der anthropogenen Spurenstoffe Benzol und Toluol ist zur Unterscheidung von städtischem Gebiet und ländlichem Wald für die Messfahrt vom 06.06.2010 sehr gut geeignet. Die regionale Hintergrundkonzentration wird auch im Bereich des Waldes bestimmt.

6.3 Reaktivität mit OH

Sowohl biogene als auch anthropogene flüchtige organische Substanzen werden durch eine Vielzahl physikalischer und chemischer Prozesse in der Atmosphäre abgebaut. Physikalische Prozesse sind beispielsweise trockene oder feuchte Deposition. In der Troposphäre werden VOCs chemisch durch die Photolyse bei Wellenlängen > 290 nm, durch Reaktionen mit dem Hydroxylradikal (OH), durch Reaktionen mit dem Nitratradikal (NO_3) in Abendstunden und nachts, durch Reaktionen mit O_3 und in Küstengebieten durch Reaktionen mit Cl-Atomen abgebaut (Atkinson, 2000).

Die wichtigste Rolle beim Abbau flüchtiger organischer Substanzen spielt das Hydroxylradikal (OH) wegen seiner hohen Reaktivität, seiner ubiquitären Verfügbarkeit durch photochemische Bildung nach Reaktion 1-6 und wegen seiner Regenerierung bei VOC-Abbauprozessen (Hofzumahaus et al., 2009).

Die Geschwindigkeit mit der eine Substanz (x_i) durch OH abgebaut wird, also ihre Reaktivität mit OH ($k_{\text{OH}(x_i)}$), gibt Aufschluss über ihre Lebensdauer (τ) in der Atmosphäre. Die Reaktivität mit OH in s^{-1} ergibt sich aus der Multiplikation der Konzentration $[x_i]$ der Substanz in Anzahl der Moleküle je cm^3 mit einer Geschwindigkeitskonstanten ($k_{\text{OH}+x_i}$), die für jede Substanz spezifisch ist. Die Summe von ($k_{\text{OH}(x_i)}$) ergibt die Gesamtreaktivität (k_{OH}):

$$k_{\text{OH}} = \sum k_{\text{OH}+x_i} \cdot [x_i] = \tau_{\text{OH}}^{-1} \quad (6-1)$$

Die Geschwindigkeitskonstanten werden temperaturabhängig in Form der Arrhenius-Gleichung angegeben:

$$k_{\text{OH}+x_i} = A \cdot e^{(-B/T)} \quad (6-2)$$

In einigen Spezialfällen erfolgt die Angabe mit zusätzlichem 3. Parameter:

$$k_{\text{OH}+x_i} = A \cdot T^n \cdot e^{(-B/T)} \quad (6-3)$$

In der Literatur gibt es verschiedene Quellen für die Werte A, B und n (Atkinson, 2000, Atkinson & Arey, 2003, Atkinson et al., 2006). In dieser Arbeit werden für die VOCs die Geschwindigkeitskonstanten von Atkinson & Arey, 2003 herangezogen. Für die in dieser Arbeit analysierten VOCs sind in Atkinson et al., 2006 keine Änderungen gegenüber Atkinson & Arey, 2003 festgestellt worden. Für die Berechnung der Reaktivität wird die während der Messfahrt gemessene Temperatur verwendet. Die Konstanten für NO_2 , NO , CO , CH_4 und Ozon sind der Arbeit von Nölscher et al., 2012 entnommen (bei $T = 298$ K).

Ein hoher Anteil an der Reaktivität mit OH wird entweder durch eine hohe Geschwindigkeitskonstante (Pentanal, Limonen und Isopren) oder durch hohe Mischungsverhältnisse bedingt.

6.3.1 Bestimmung der Reaktivität der Spurenstoffe mit OH

Für die Messungen im Juni 2010 liegen Daten zu den flüchtigen organischen Substanzen, Ozon, den Stickoxiden, sowie CO-Mischungsverhältnisse aus den Behälterdaten vor.

Methan wurde nicht bestimmt, es wurde der globale Durchschnittswert aus dem Jahr 2010 herangezogen (Dlugokencky, 2015). Weitere Substanzen gehen nicht in die Rechnung ein.

In Tabelle 6-7 sind die mittleren Mischungsverhältnisse und OH-Reaktivitäten der flüchtigen organischen Substanzen (Summe), Ozon, der Stickoxide NO und NO₂, CO und Methan (CH₄) sowie deren prozentualer Anteil für alle Messfahrten (03.06.2010-22.06.2010, vgl. Tabelle 5-2 in Abschnitt 0) und für die Messfahrten vom 06.06.2010 und 10.06.2010 aufgeführt.

Tabelle 6-7: Mischungsverhältnisse (in ppb) und OH-Reaktivitäten (k_{OH} in s^{-1}) der flüchtigen organischen Substanzen, CO, NO₂, NO, Ozon und Methan sowie deren prozentuale Verteilung für die Messungen im Juni 2010

Messtag	Einheit	Σ_{VOC}	CO	NO ₂	NO	Ozon	CH ₄	Σ
alle (03.06.- 22.06.2010)	ppb	43,8	219,7	161,3	35,3	31,8	1799	2291
	%	1,9	9,6	7,0	1,5	1,4	78,5	-
	s^{-1}	7,6	0,8	45,3	10,8	0,1	0,3	64,8
	%	11,8	1,2	69,8	16,7	0,1	0,5	-
06.06.2010 (semi-ländl.)	ppb	29	188	66	15	61	1799	2158
	%	1,3	8,7	3,1	0,7	2,8	83,4	-
	s^{-1}	5,7	0,7	18,5	4,9	0,1	0,3	30,2
	%	18,7	2,3	61,3	16,3	0,4	1,0	-
10.06.2010 (Stadt)	ppb	45	291	200	50	13	1799	2398
	%	1,9	12,1	8,3	2,1	0,5	75,0	-
	s^{-1}	11,7	1,1	56,1	16,4	0,02	0,3	85,6
	%	13,7	1,2	65,5	19,2	0,03	0,3	-

Die Substanzen mit den höchsten mittleren Mischungsverhältnissen sind Methan gefolgt von Kohlenstoffmonoxid und Stickstoffdioxid. Stickstoffmonoxid, Ozon und die Summe der VOCs sind im Mittel über alle Messtage etwa gleich groß. Bei den semi-ländlichen Messungen (06.06.2010) überwiegt der Anteil an Ozon gegenüber den VOCs und NO. Bei den Stadtmessungen vom 10.06.2010 sind Stickstoffmonoxid und die VOCs anteilig höher als Ozon. Bei den Stadtmessungen wurden im Mittel mehr flüchtige organische Substanzen, Kohlenstoffmonoxid und Stickoxide gemessen als bei den semi-ländlichen Messungen.

Bei der Reaktivität mit OH hat NO₂ den höchsten Anteil gefolgt von NO und den VOCs. Die Reaktivität der VOCs ist bei den Stadtmessungen etwa doppelt so hoch wie bei den semi-ländlichen Messungen. Die mengenmäßig häufigsten Substanzen Methan und CO sind im Mittel über alle Messtage mit nur 0,5 % und 1,2 % an der Gesamtreaktivität mit OH beteiligt. Ozon hat den geringsten Anteil an der Gesamtreaktivität mit OH.

Im folgenden Kapitel wird auf die Reaktivität der VOC eingegangen.

6.3.2 Bestimmung der Reaktivität flüchtiger organischer Substanzen mit OH

In diesem Abschnitt wird ausschließlich auf die OH-Reaktivität der flüchtigen organischen Substanzen und aufgrund der Vielzahl der VOC wird überwiegend auf die Substanzklassen eingegangen. In Abbildung 6-25 sind die Anteile der Mischungsverhältnisse (links) und der Reaktivitäten mit OH (rechts) der einzelnen Stoffgruppen für den gesamten Messzeitraum vom 03.06.2010 bis zum 22.06.2010 dargestellt.

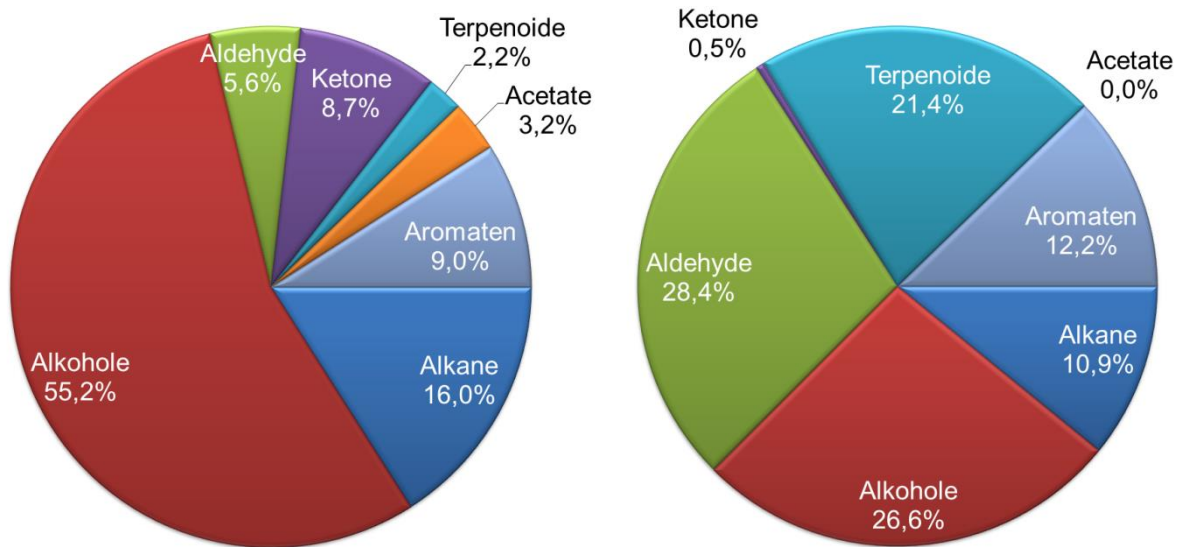


Abbildung 6-25: Anteil der Mischungsverhältnisse (links) und der Reaktivitäten mit OH (k_{OH}) (rechts) der mit dem Fast-GC-MS-System gemessenen Alkane (blau), Alkohole (rot), Aldehyde (grün), Ketone (violett), Terpenoide (cyan), Acetate (orange) und Aromaten (hellblau) über alle Messtage.

Alkohole und Ketone sind bezüglich ihrer Mischungsverhältnisse stark vertreten nehmen aber deutlich weniger Einfluss auf die Reaktivität mit OH. Der Einfluss der Alkane auf die Reaktivität mit OH ist ebenfalls etwas geringer als im Vergleich mit den Mischungsverhältnissen. Aldehyde und Terpene (hier Isopren und dessen Abbauprodukte MVK und MACR, α - und β -Pinen und Limonen) haben trotz ihrer geringen Konzentration einen starken Einfluss auf die Reaktivität der VOCs mit OH. Die Aromaten sind ungefähr gleich stark vertreten.

Die Substanzen mit den höchsten Mischungsverhältnissen sind Ethanol (53 %), Aceton (8,0 %), Isopentan (6,6 %), Butan (5,9 %), Propanal (4,7 %) und Toluol (3,5 %).

Den höchsten Anteil an der Reaktivität mit OH haben Ethanol mit 24,3 %, Propanal mit 13,5 % Pentanal mit 12,6 %, Limonen mit 8,8 %, m,p-Xylol mit 7,9 % und Isopren mit 6,9 %. Aceton, Butanon und Benzol haben die niedrigsten Geschwindigkeitskonstanten. Dies bedeutet, dass Aceton trotz hoher Mischungsverhältnisse, die im Mittel 3,4 ppb (8%) betragen, mit 0,2 % Anteil fast gar keinen Einfluss auf die Reaktivität der VOC mit OH hat.

Im Umkehrschluss tragen Substanzen mit einer sehr hohen Reaktivität trotz geringer Mischungsverhältnisse bedeutend zur Gesamtreaktivität der VOC mit OH bei. Isopren geht beispielsweise mit 0,21 ppb Isopren in die Rechnung ein, was 0,5 % der VOC-Gesamtbilanz entspricht. Bei der Reaktivität mit OH trägt Isopren mit 6,9 % Anteil an der Summe der Reaktivitäten bei.

Im Stadtverkehr besteht der VOC-Mix zum größten Teil aus Alkanen, Alkenen und Aromaten, da die Hauptquelle Fahrzeugabgase darstellen (Urban, 2010). In Abbildung 6-26 sind die prozentualen Anteile der Mischungsverhältnisse (links) und der Reaktivitäten mit OH (rechts) der einzelnen Stoffgruppen für die semi-ländlichen Messungen vom 06.06.2010 (oben) und für die Stadtmessungen vom 10.06.2010 (unten) dargestellt.

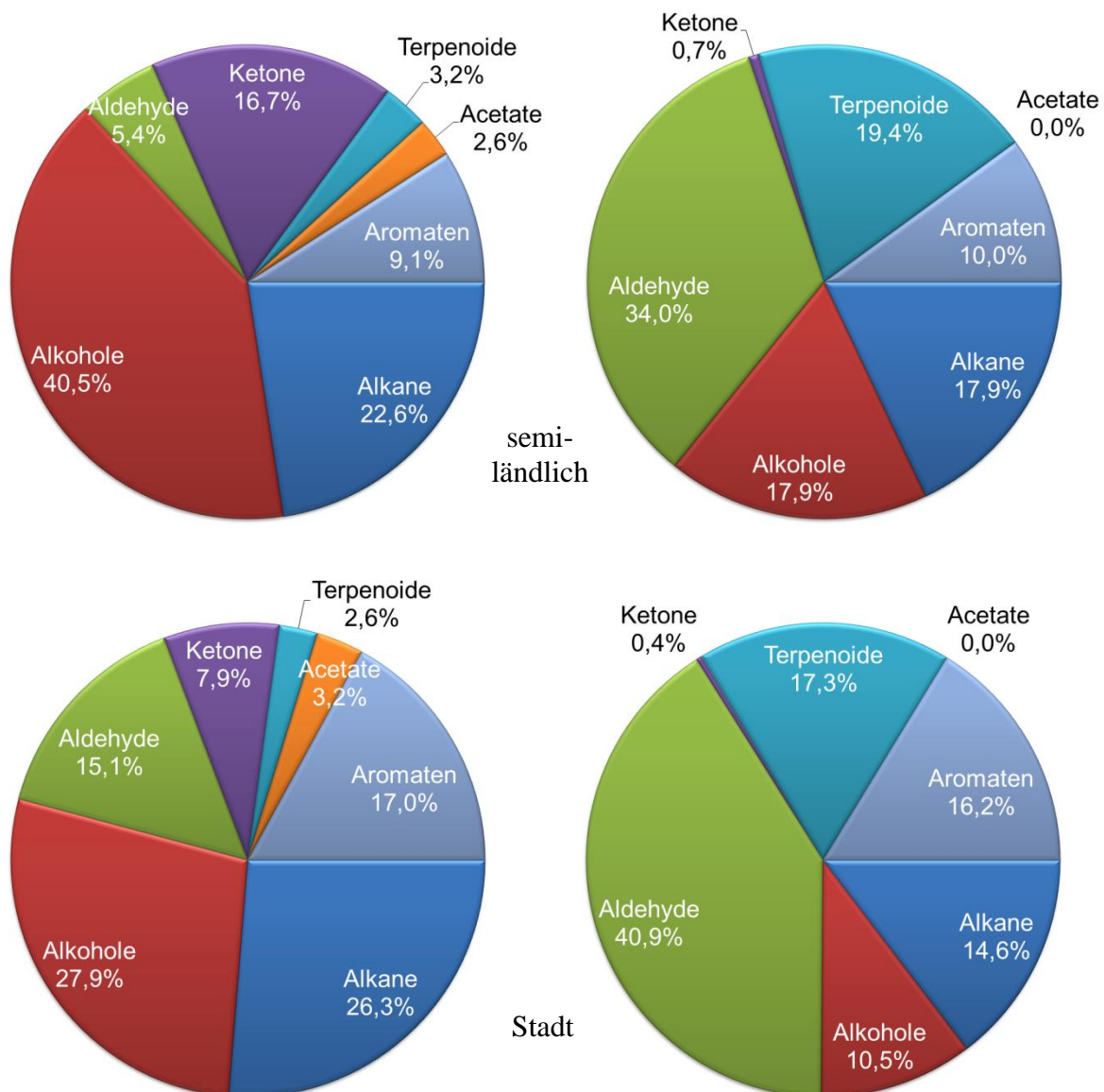


Abbildung 6-26: Anteil der Mischungsverhältnisse (links) und der OH-Reaktivitäten (k_{OH}) der mit dem Fast-GC-MS-System gemessenen Alkane (blau), Alkohole (rot), Aldehyde (grün), Ketone (violett), Terpenoide (cyan), Acetate (orange) und Aromaten (hellblau) für die semi-ländlichen Messungen am 06.06.2010 (oben) und für die Stadtmessungen am 10.06.2010 (unten).

Bei den semi-ländlichen Messungen ist der Anteil von Alkoholen (40,5 %), Alkanen (22,6 %) und Ketonen (16,7 %) am höchsten. Bei den Stadtmessungen sind überwiegend Alkohole (27,9 %), Alkane (26,3 %), Aromaten (17 %) und Aldehyde (15,1 %) vertreten. Der Anteil an Alkanen, Aldehyden, Acetate und Aromaten ist im semi-ländlichen Gebiet niedriger als in der Stadt. Die Alkohole, Ketone und Terpenoide haben bei den semi-ländlichen Messungen einen höheren Anteil als in der Stadt.

In beiden Szenarien tragen die Aldehyde (34 % und 40,8 %) und Terpenoide (19,4 % und 17,2 %) am meisten zur OH-Reaktivität der VOC bei. Bei den semi-ländlichen Messungen folgen Alkohole (17,9 %) und Alkane (17,9 %) gleichauf.

Bei den Stadtmessungen folgen die Aromaten (16,3 %) und die Alkane (14,8 %). Die Verhältnisse von Alkanen zu Aromaten betragen am 06.06.2010 2,48 und am 10.06.2010 1,54. Bei Urban, 2010 lagen die Verhältnisse von Alkanen zu Aromaten in den verschiedenen Stadtbereichen Düsseldorfs zwischen 1,46 und 2,0. Die Daten vom 10.06.2010 mit der Stadtmessung in Düren liegen ebenfalls in diesem Bereich.

In Abbildung 6-27 sind die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse (oben) und der Reaktivitäten der VOC mit OH (unten) für den 06.06.2010 (Gesamter Messtag, Wald, Stadt) und den 10.06.2010 (gesamter Messtag, Umland, Hauptstraße) aufgetragen.

Im Mittel sind die Mischungsverhältnisse der Alkane am 10.06.2010 (12,8 ppb) ungefähr doppelt so hoch wie am 06.06.2010 (6,5 ppb). Die Alkohole sind mit 11,7 ppb am 06.06.2010 und 13,6 ppb am 10.06.2010 im Rahmen der Messunsicherheit etwa gleich groß. Aldehyde sind in der Stadt (7,4 ppb) höher als bei den semi-ländlichen Messungen (1,6 ppb). Ketone sind bei den semi-ländlichen Messungen 1 ppb höher als bei den Stadtmessungen. Der Mittelwert der Terpenoide ist am 10.06.2010 mit 1,3 ppb höher als am 06.06.2010 (0,9 ppb). Die Acetate sind am 10.06.2010 (1,6 ppb) etwa doppelt so hoch wie am 06.06.2010 (0,77 ppb). Die Aromaten sind in der Stadt (8,3 ppb) ca. 3-mal höher als bei den semi-ländlichen Messungen (2,6 ppb). Bei der höheren Auflösung in Wald/ Stadt (06.06.2010) und Umland /Hauptstraße (Stadt) sind die größten Unterschiede zwischen Wald (Σ 16,3 ppb) und der Hauptstraße (Σ 56,6 ppb) zu finden. Im Wald haben die Alkohole und Ketone den größten Anteil mit 7,2 ppb und 3,9 ppb. Alkane, Aromaten, Aldehyde, Terpenoide und Acetate weisen Mischungsverhältnisse zwischen 0,63 und 1,7 ppb auf. Auf der Hauptstraße tragen die Alkane (18,5 ppb), Alkohole (13,7 ppb), Aromaten (11,0ppb) und Aldehyde (7,2 ppb) am meisten zur VOC-Konzentration bei.

Durch den deutlich höheren Anteil an Alkanen, Aldehyden und Aromaten am 10.06.2010 während der Stadtmessung ist die Summe der VOC-Zusammensetzung ca. 20 ppb höher als bei den semi-ländlichen Messungen am 06.06.2010, vgl. Tabelle 6-7. Analog dazu erhöht sich auch die Reaktivität der VOC mit OH um ca. 6 s^{-1} . Die Reaktivität der VOC beträgt am 06.06.2010 im Mittel $5,7 \text{ s}^{-1}$ und am 10.06.2010 im Mittel $11,7 \text{ s}^{-1}$.

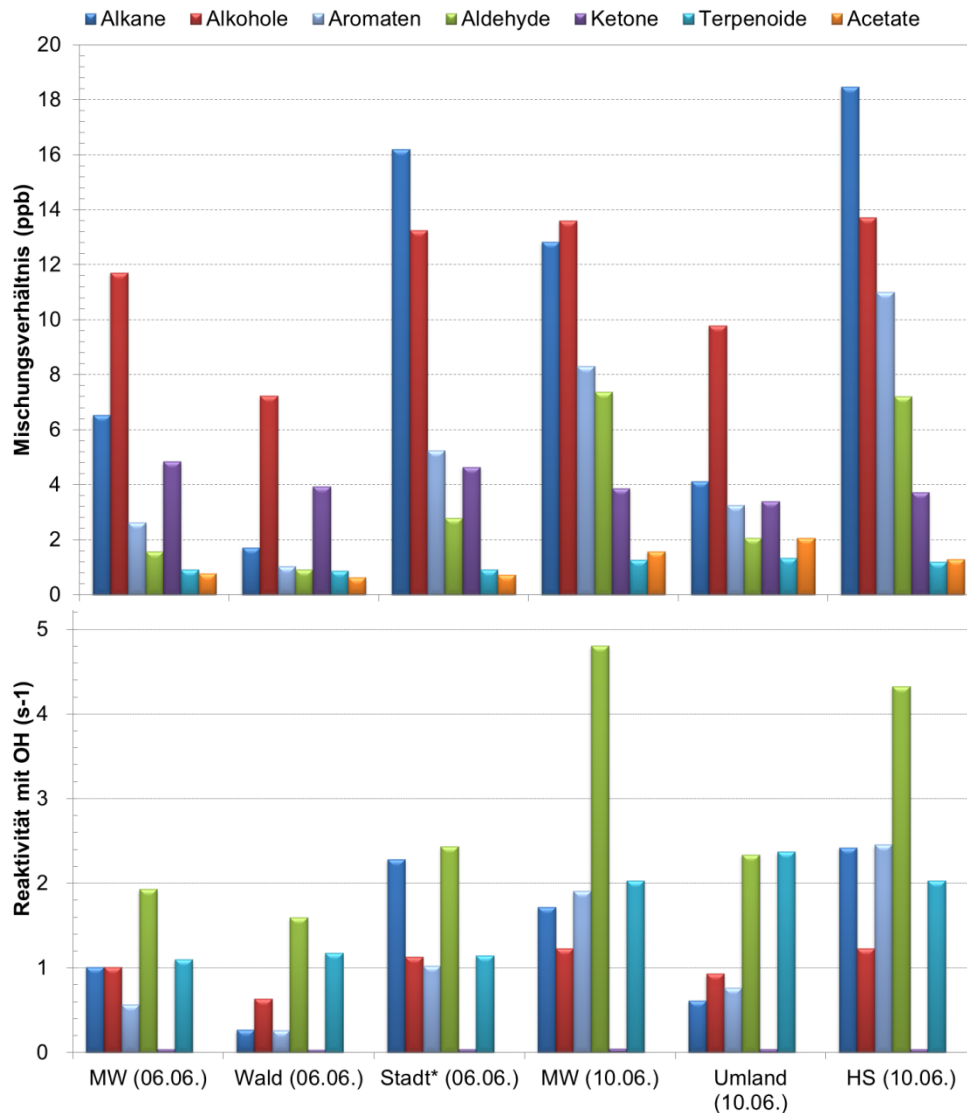


Abbildung 6-27: Mischungsverhältnisse (oben) und OH-Reaktivitäten (unten) nach Stoffgruppen für den 06.06.2010 (MW = Mittelwert des gesamten Messtags, Wald, Stadt *inkl. Tankstelle und Tunnel) und den 10.06.2010 (MW = Mittelwert des gesamten Messtags, Umland, HS = Hauptstraße)

Das Verhältnis der Reaktivitäten der Aromaten sind in der Stadt ($1,9 \text{ s}^{-1}$) ca. 3-mal höher als bei den semi-ländlichen Messungen ($0,57 \text{ s}^{-1}$). Im Vergleich von Hauptstraße ($\Sigma 12,5 \text{ s}^{-1}$) und Wald ($\Sigma 3,95 \text{ s}^{-1}$) fällt auf, dass mit zunehmendem Verkehr der Anteil an Alkanen, Aromaten und Aldehyden deutlich zunimmt und somit sich auch der Beitrag dieser Substanzen zur Reaktivität mit OH deutlich erhöht. Im Wald dominieren Aldehyde ($1,59 \text{ s}^{-1}$) und Terpene ($1,17 \text{ s}^{-1}$) den Beitrag zur Reaktivität mit OH.

Vergleich mit Echo-Daten

Um eine Einschätzung der ermittelten Reaktivitäten zu erhalten wird hier mit den ECHO-Messungen vom Juli 2003 verglichen. Die Daten stammen von Klemp und Mittermeier (unveröffentlicht) und sind ein Mittel aus Offline-Messungen vom Juli 2003. Von Schaub, 2007 existieren Online-Daten zu 11 Verbindungen für diesen Zeitraum. Das Ziel des ECHO-Projektes (Emission and CHemical transformation of biogenic volatile Organic compounds) war die Bestimmung der Netto-Emission von reaktiven Spurengasen eines typischen

europäischen Mischwaldbestandes. Die ECHO-Messungen wurden im Stetterner Forst, einem Mischwald mit starkem biogenen Einfluss, nördlich des Forschungszentrums Jülich durchgeführt. Insgesamt ist zu berücksichtigen, dass den beiden Datensätzen unterschiedliche Substanzen zugrunde liegen.

In Tabelle 6-8 sind die mittleren Mischungsverhältnisse und Reaktivitäten mit OH und ihre prozentualen Anteile an den VOC-Messungen für die Wald-Messungen dieser Studie und für die ECHO-Messungen vom Juli 2003 zusammengefasst.

Tabelle 6-8: mittlere Mischungsverhältnisse und Reaktivitäten mit OH und ihre prozentualen Anteile an den VOC-Messungen für diese Studie (Wald, 06.06.2010) und für Daten der ECHO-Messungen vom Juli 2003 nach D. Klemp und B. Mittermaier (unveröffentlichte Daten)

	Alkane	Alkohole	Aldehyde	Ketone	Terpenoide	Acetate	Aromaten	Alkene und Alkine	Sonstige	Summe alle	Summe ohne Alkene, Alkine u. Sonstige
diese Studie (Wald)											
MV (ppb)	1,70	7,22	0,91	3,93	0,87	0,63	1,03	-	-	16,3	
k_{OH} (s^{-1})	0,27	0,63	1,59	0,03	1,17	0,00	0,26	-	-	3,95	
% ppb	10,5	44,3	5,6	24,1	5,4	3,9	6,3	-	-	-	
% k_{OH}	6,8	16,0	40,2	0,8	29,5	0,0	6,6	-	-	-	
D. Klemp und B. Mittermaier (unveröffentlichte Daten)											
MV (ppb)	5,04	6,7	0,82	4,83	3,88	0,21	1,18	2,42	5,49	30,57	22,66
k_{OH} (s^{-1})	0,31	0,28	0,46	0,03	7,47	0,01	0,24	1,35	0,03	10,16	8,79
% ppb*	16,5	21,9	2,7	15,8	12,7	0,7	3,9	7,9	18,0	-	-
% k_{OH} *	3,0	2,7	4,5	0,3	73,5	0,0	2,4	13,3	0,3	-	-
% ppb**	22,3	29,6	3,61	21,3	17,1	0,91	5,2	-	-	-	-
% k_{OH} **	3,5	3,16	5,2	0,29	85,0	0,05	2,78	-	-	-	-

* inklusive Alkene, Alkine und sonstige VOC, ** ohne Alkene, Alkine und sonstige VOC

Die Daten der 11 VOC aus den ECHO-online-Messungen (Schaub, 2007) gehen nur mit 20-40 % in die Gesamtreaktivität der Offline-Messungen ein. Für die ECHO-Daten wurde einmal der prozentuale Anteil mit Alkenen, Alkinen und sonstigen Substanzen und einmal ohne diese Gruppen berechnet.

Bei den Mischungsverhältnissen liegen Aromaten, Alkohole, Aldehyde und Ketone ungefähr in der gleichen Größenordnung. Für die ECHO-Studie sind mehr Substanzen bei den Terpenoiden, Aromaten und Alkanen und weniger Acetate quantifiziert worden, wodurch die Unterschiede in den Daten der Studien erklärbar sind. In dieser Studie wurden im Wald weniger Alkane und Terpenoide und mehr Acetate gemessen als bei ECHO.

In dieser Studie wurden 29 von 120 Substanzen aus ECHO quantifiziert. Den ECHO-Daten liegt ein höherer Satz an Alkanen, Aromaten und Terpenoiden zugrunde. Alkene und Alkine, die hohe Reaktivitäten mit OH aufweisen, konnten in der aktuellen Studie aufgrund schlechter chromatographischer Trennung nicht mit erfasst werden. Methanol, Ethan und Propan wurden bei ECHO mit hohen Mischungsverhältnissen jedoch in dieser Studie nicht bestimmt.

Aufgrund der extrem hohen Tagestemperaturen im Juli 2003 wurden während der ECHO-Kampagne erheblich höhere biogene Emissionen gemessen. Isopren (2,8 ppb) trägt bei ECHO mit 69 % zur Gesamtreaktivität bei (79 % ohne Berücksichtigung der Alkene, Alkine und sonstige). Bei den Messungen im Wald im Sommer 2010 ist Isopren (0,24 ppb) nur durchschnittlich mit 15,4 % an der VOC-Reaktivität beteiligt. Dafür gehen deutlich mehr die Alkohole und Aldehyde in die Gesamtreaktivität ein. Bei den Alkoholen ist es Ethanol mit einem Anteil von 13,6 % und bei den Aldehyden sind es Pentanal (29,2 %) und Propanal (5,9%).

6.4 VOC-Abbau

Die durchschnittliche Lebensdauer einer Substanz bezogen auf OH berechnet sich gemäß Gleichung 6-1 aus dem Reziproken der OH-Konzentration multipliziert mit der Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Substanz mit OH. In Tabelle 6-9 ist die Lebensdauer für ausgewählte Substanzen anhand der Geschwindigkeitskonstanten mit OH bei 298 K (Atkinson & Arey, 2003) bei unterschiedlichen OH-Konzentrationen angegeben. Die OH-Konzentrationen wurden unterschiedlichen Literaturen entnommen.

Tabelle 6-9: Berechnung der Lebensdauer ausgewählter Substanzen anhand der Geschwindigkeitskonstanten (k) mit OH bei 298 K (Atkinson und Arey, 2003) bei unterschiedlichen OH-Konzentrationen

Substanz	k (298K) (cm ³ Moleküle ⁻¹ s ⁻¹)	τ_{OH}^1 (h)	τ_{OH}^2 (h)	τ_{OH}^3 (h)
Benzol	$1,22 \times 10^{-12}$	114	76	38
Toluol	$3,67 \times 10^{-12}$	38	25	13
Ethylbenzol	$7,0 \times 10^{-12}$	20	13	6,6
m-Xylol	$2,31 \times 10^{-11}$	6,0	4,0	2,0
p-Xylol	$1,43 \times 10^{-11}$	10	6,5	3,2
n-Pentan	$3,8 \times 10^{-12}$	37	24	12
n-Hexan	$5,2 \times 10^{-12}$	27	18	8,9
Isopren	$9,99 \times 10^{-11}$	1,4	0,9	0,5
MACR	$2,86 \times 10^{-11}$	4,9	3,2	1,6
MVK	$2,01 \times 10^{-11}$	6,90	4,60	2,30

¹ bei einer angenommenen OH-Konzentration von 2×10^6 Moleküle cm⁻³ (Mannscheck, 2001)

² bei einer angenommenen OH-Konzentration von 3×10^6 Moleküle cm⁻³ (De Gouw et al., 2005)

³ bei einer angenommenen OH-Konzentration von 6×10^6 Moleküle cm⁻³ (Jäger, 2013)

Je nach Substanz beträgt die Lebensdauer der einzelnen Substanzen wenige Stunden (Isopren) bis mehrere Tage (Benzol). Mit steigender OH-Konzentration nimmt die Lebensdauer der VOCs ab. Da für die Messungen dieser Studie keine Daten für die OH-Konzentration vorliegen, wird für weitere Berechnungen eine OH-Konzentration von 3×10^6 Moleküle cm⁻³ nach de Gouw et al., 2005 angenommen.

6.4.1 Abbau anthropogener VOC (Benzol/ Toluol/ Ethylbenzol)

Da Fahrzeugabgase im Stadtverkehr die Hauptemissionsquelle darstellen, setzen sich die vorhandenen flüchtigen organischen Substanzen dort zum größten Teil aus Alkanen, Alkenen und Aromaten zusammen (Urban, 2010).

Unter der Annahme dass der Abbau von VOCs durch die Reaktion mit OH dominiert wird, korrelieren flüchtige organische Substanzen untereinander, wenn sie aus derselben Quelle stammen und ähnliche OH-Reaktionsraten aufweisen. Daraus ergibt sich bei unverändertem

Konzentrationsverhältnis eine lineare Beziehung zwischen den VOC (de Gouw et al., 2005). Gemeinsame Quellen können sowohl Abbauprozesse, wie z. B. der Abbau von Isopren zu Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR) (Schaub, 2007), als auch ein gemeinsamer Ursprung aus biogenen oder anthropogenen Quellen sein, wie z. B. Autoabgase für aromatische Substanzen (Jobson et al., 2004). Abweichungen von der resultierenden Geraden können durch andere Quellen oder Einflüsse, die den Abbau einer Substanz beschleunigen, entstehen.

6.4.1.1 Bestimmung des Verhältnisses von Toluol zu Benzol

Toluol wird bei der Reaktion mit OH bezogen auf die Geschwindigkeitskonstante (siehe Abschnitt 6.3 und Tabelle 6-9) ungefähr 3-mal schneller abgebaut als Benzol. Das bedeutet, dass das Verhältnis von Toluol zu Benzol bei zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle abnimmt.

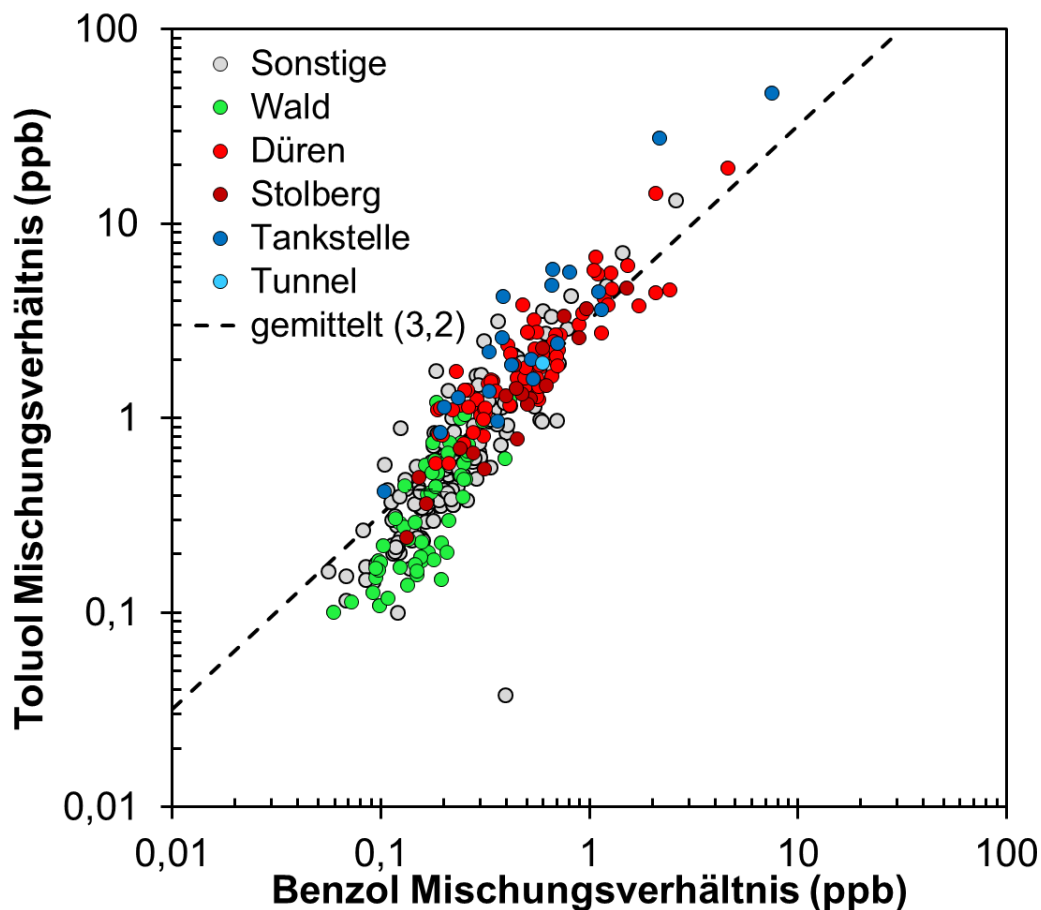


Abbildung 6-28: Logarithmische Darstellung der Mischungverhältnisse von Toluol zu Benzol im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte.

In Abbildung 6-28 sind die Mischungsverhältnisse von Toluol zu Benzol für die Messtage vom 03.06.2010 bis 22.06.2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige logarithmisch dargestellt. Die farbliche Zuordnung zu den geographischen Positionen ist in Abschnitt 5.2 in Abbildung 5-3 erfolgt.

Die Konzentrationsverhältnisse liegen im Bereich von 0,10 bis 12,8 und zeigen einen linearen Zusammenhang. Im Mittel beträgt das Verhältnis von Toluol zu Benzol 3,2 (gestrichelte Linie in der Abbildung). Die Maximal-Konzentrationen werden mit mehr als 10 ppb Toluol im Bereich der Stadt und an den Tankstellen erreicht. Die Konzentrationsverhältnisse liegen in der Stadt überwiegend über dem Mittelwert. Im Wald sind die Konzentrationen deutlich reduziert, wobei Benzol nur um Faktor 3,5 gegenüber den Werten im Stadtgebiet reduziert ist, während die Toluol-Konzentration um den Faktor 5,4 erniedrigt ist. Bei zunehmender Verdünnung im Wald liegt das Verhältnis von Toluol zu Benzol somit aufgrund des schnelleren Abbaus von Toluol bei deutlich niedrigeren Werten.

In Abbildung 6-29 sind die über den Ort gemittelten Werte für das Verhältnis von Toluol zu Benzol für die semi-ländlichen Messungen (06.06.2010) aufgetragen. Die geographische Mittelung der Verhältnisse von Toluol zu Benzol ergibt einen Mittelwert von 2,90.

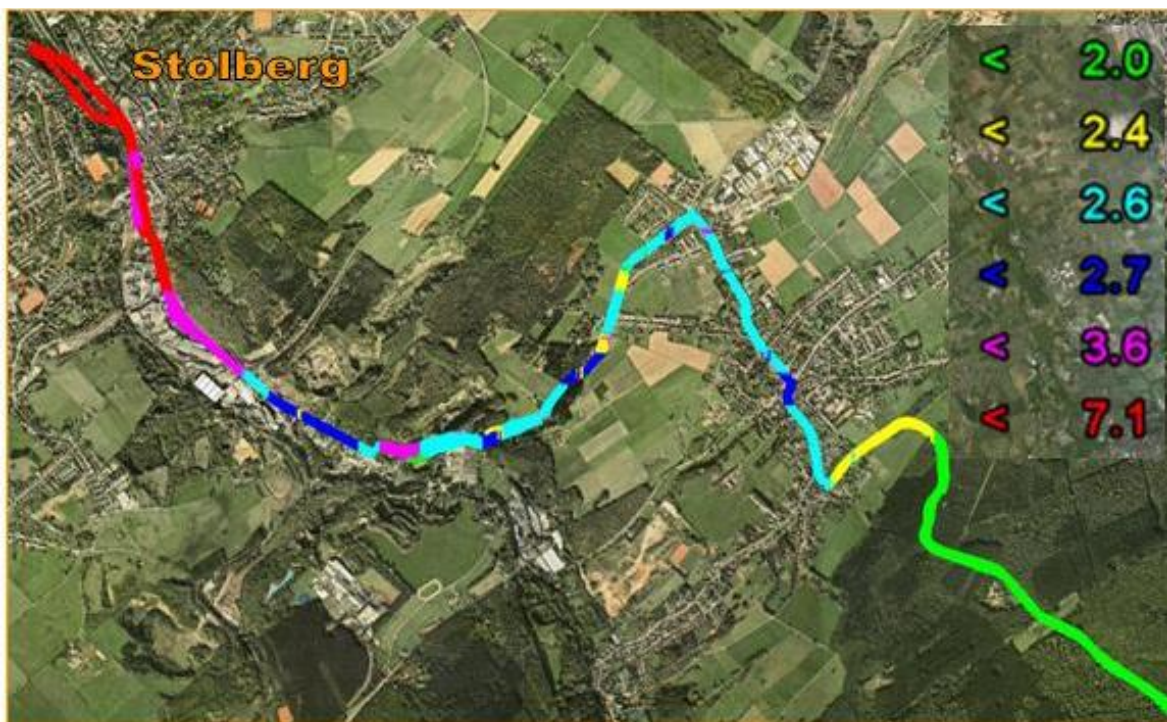


Abbildung 6-29: Verhältnis von Toluol zu Benzol für semi-ländliche Messungen am 06.06.2010.

In Stolberg ist das Verhältnis von Toluol zu Benzol mit bis 7,1 am größten und nimmt aufgrund des schnelleren Abbaus von Toluol immer weiter ab bis die niedrigsten Werte im Wald, also weit entfernt von anthropogenen Emissionsquellen, mit mittleren Verhältnissen unter 2,0 erreicht sind.

6.4.1.2 Bestimmung des Verhältnisses von Ethylbenzol zu Toluol

Ethylbenzol wird bei der Reaktion mit OH bezogen auf die Geschwindigkeitskonstante (siehe Abschnitt 6.3 und Tabelle 6-9) ungefähr 1,9-mal schneller abgebaut als Toluol. Erwartungsgemäß sollte das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol ebenfalls bei zunehmender Entfernung von der Emissionsquelle abnehmen.

In Abbildung 6-30 sind die Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol zu Toluol für die Messtage vom 03.06.2010 bis 22.06.2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige logarithmisch dargestellt. Die farbliche Zuordnung zu den geographischen Positionen ist in Abschnitt 5.2 in Abbildung 5-3 erfolgt.

Im Mittel beträgt das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol 0,25 (gestrichelte Linie in der Abbildung). Die Konzentrationsverhältnisse liegen im Bereich von 0,04 bis 1,03, zeigen einen deutlichen linearen Zusammenhang und variieren bezogen auf die geographische Lage im Mittel wenig. Niedrige Mischungsverhältnisse werden im Wald gemessen und hohe Mischungsverhältnisse in der Stadt und an der Tankstelle. Mit zunehmender Entfernung von anthropogenen Quellen werden die Luftmassen verdünnt.

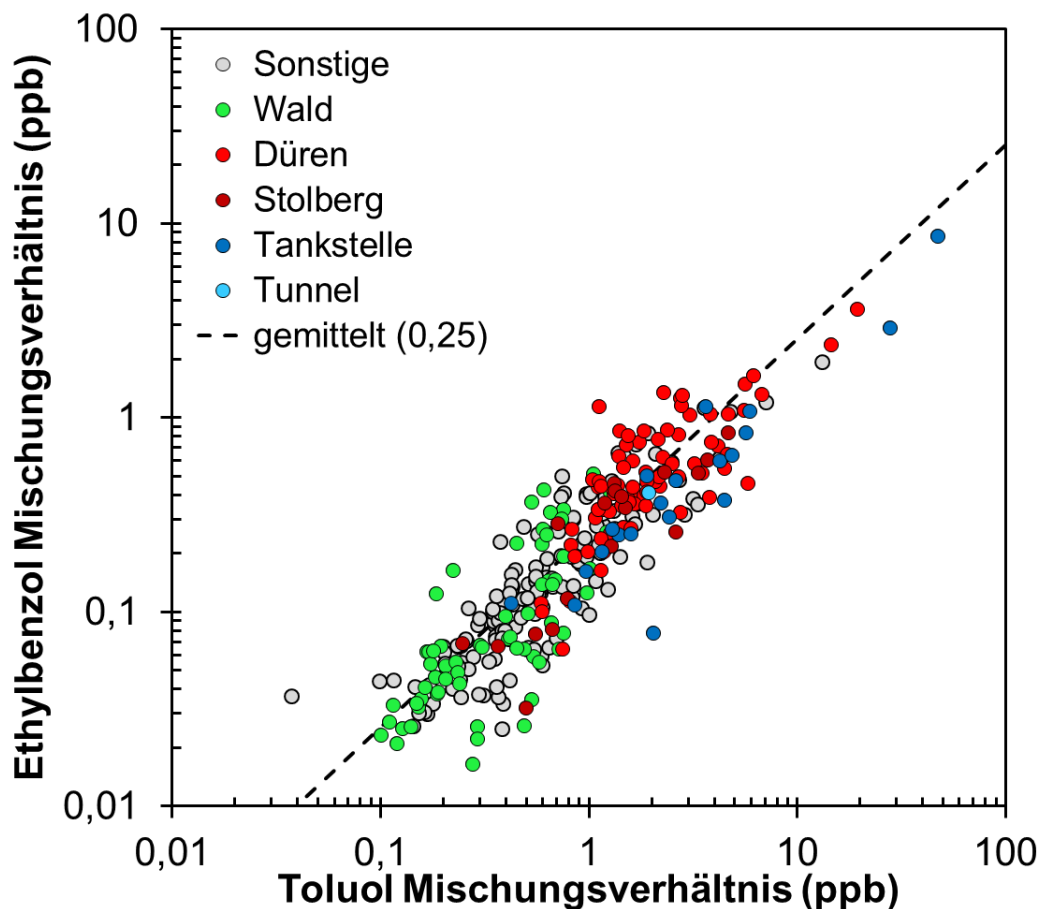


Abbildung 6-30: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol zu Toluol im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte.

Die Unterschiede der Werte von städtischen Messungen und Messungen im Wald sind gering, vgl. Tabelle 6-10. Grund dafür ist die große Streuung zwischen den einzelnen Daten. Der Unterschied zwischen den Geschwindigkeitskonstanten von Ethylbenzol und Toluol (Faktor 1,9) ist zu gering, so dass sich das Verhältnis der Verbindungen nicht signifikant ändert.

Diese Annahme wird gestützt durch Vergleich mit den Verhältnissen von n-Hexan zu n-Pentan oder m,p-Xylol zu Ethylbenzol. Der Unterschied der Geschwindigkeitskonstanten untereinander ist 1,4 für die Alkane n-Hexan zu n-Pentan und 2,0 für p-Xylol zu Ethylbenzol. Die Konzentrationsverhältnisse zeigen ebenfalls einen deutlichen linearen Zusammenhang und ändern sich bei beiden Beispielen aus diesem Grund nicht, siehe Abbildung 6-31.

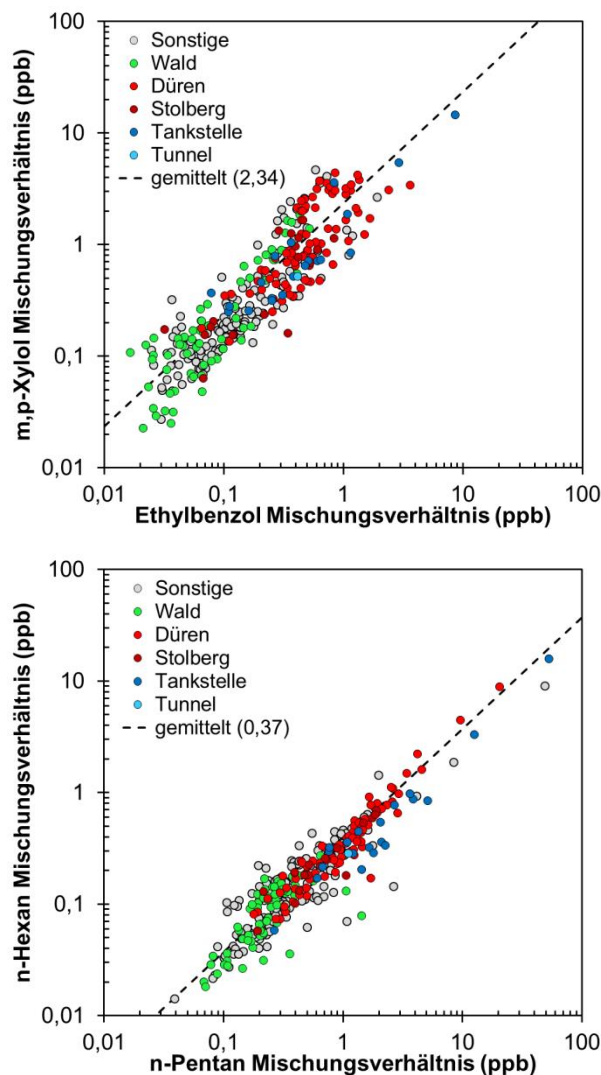


Abbildung 6-31: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von m,p-Xylol zu Ethylbenzol (links) und n-Hexan zu n-Pentan (rechts) im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte.

6.4.1.3 Vergleich mit Literaturdaten

Die Bewertung von Literaturdaten ist schwierig, da verschiedene Faktoren, wie z.B. Kraftstoffzusammensetzung, Motorentyp, Einsatz von Katalysatoren und Fahrgeschwindigkeit, das Verhältnis einzelner Spurenstoffe beeinflussen.

Abgasstudien haben gezeigt, dass das Verhältnis von Toluol zu Benzol bei Benzin-Fahrzeugen mit Katalysatoren im Kaltstart höher ist als im warmen Betriebszustand. Im Katalysator wird Toluol zudem schneller abgebaut als Benzol. (Schmitz et al., 2000).

Zusätzlich wird das Verhältnis von Toluol zu Benzol durch die Fahrzeuggeschwindigkeit beeinflusst. Bei niedrigen Geschwindigkeiten (3,35 bei 24 km/h) ist das Verhältnis von Toluol zu Benzol größer als bei hohen Geschwindigkeiten (1,4 bei 124km/h) (Urban, 2010). Generell werden bei steigenden Geschwindigkeiten reaktivere VOC emittiert (Schmitz et al., 2000).

Auch Dieselfahrzeuge mit Katalysatoren führen zu einer Veränderung der VOC-Zusammensetzung (Klemp et al., 2012).

In Tabelle 6-10 sind Daten für die Verhältnisse von Toluol zu Benzol und von Ethylbenzol zu Toluol aus verschiedenen Luftqualitätsstudien denen der aktuellen Arbeit gegenübergestellt (Urban, 2010, Parra et al., 2006, Parra et al., 2009, Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, de Gouw, et al., 2005).

Tabelle 6-10: mittleres Verhältnis ausgewählter VOC aus den Stadtmessungen vom 10.06.2010 im Vergleich mit Daten aus Düsseldorf (Urban, 2010), Pamplona (Parra et al., 2009), Zürich (Legreid et al., 2007a) und New England (de Gouw et al., 2005) und VOC-Verhältnis der Waldmessungen vom 06.06.2010 im Vergleich mit verschiedenen Wald- und Hintergrundmessungen (Urban, 2010; Legreid et al., 2008; Parra et al., 2006). Werte in Klammern = niedrigste und höchste Mittelwerte aller Messpunkte.

Autor	Ort	Jahr	Toluol / Benzol	Ethylbenzol / Toluol	m,p-Xylol / Ethylbenzol	Hexan/ Pentan
Diese Studie	Ø DN (Stadt)	10.06.2010	3,87	0,23	3,12	0,38
	HS		3,92	0,20	3,47	0,41
	NS		4,00	0,23	3,55	0,37
	WG		3,52	0,22	1,76	0,34
Urban, 2010	D, HS	2008	2,69	0,12	1,87	0,50
Parra, 2009	Pamplona	2006-2007	4,72 (3,9-5,9)	0,16 (0,13-0,23)	1,58 (1,22-1,86)	-
Legreid, 2007a	ZH,	2005, FJ	3,56	0,18	2,77	-
		2005, SO	6,22	0,15	2,76	-
De Gouw, 2005	New England	2002	3,7 ± 0,3	-	-	-
Diese Studie	Wald	06.06.2010	1,95	0,26	6,35*	0,26
Urban, 2010	Wald	2008	0,88	0,11	2,3	0,19

Legreid, 2008	Jungfrau- joch	2005, FJ 2005, SO	2,80 1,50	0,26 0,07	4,17 1,50	-
Parra, 2006	ländlich	05-10.2004	1,92 (0,89-3,41)	0,20 (0,11-0,31)	2,04 (1,48-6,0)	-

* Hohes mittleres Verhältnis durch starke Streuung der m,p-Xylol-Werte bei niedrigen Ethylbenzol-Werten

Das mittlere Verhältnis von Toluol zu Benzol der Stadtmessungen dieser Studie liegt im Bereich der in der Literatur gefundenen Daten für Stadtmessungen. Das Verhältnis von Toluol zu Benzol nimmt mit zunehmenden Verkehrsgrad zu. Im Wohngebiet sind die Werte niedriger als in Haupt- und Nebenstraße. Im Wald ist das Toluol-zu-Benzol-Verhältnis am niedrigsten und liegt im Bereich der in der Literatur gefundenen Verhältnisse von Toluol zu Benzol in ländlichen Gebieten.

Das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol der Stadtmessungen ist höher als die Vergleichswerte der Literatur. In der Studie von Parra et al., 2009 wurden VOCs an 40 Messstationen in Pamplona bestimmt. An 5 der 40 Messstationen liegt das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol zwischen 0,20 und 0,23. Die Messstationen mit höchsten Verkehrsaufkommen haben die kleinsten Ethylbenzol-zu-Toluol-Verhältnisse.

In dieser Studie sind die Unterschiede zwischen Hauptstraße und Wohngebiet nicht sehr stark ausgeprägt, da die einzelnen Daten sehr stark streuen. Tendenziell ist das Verhältnis wie bei Parra et al., 2009 bei hohem Verkehrsaufkommen kleiner als bei niedrigem Verkehrsaufkommen. Im Wald ist das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol im Mittel höher als in der Stadt. Dieser Trend ist auch in der Literatur zu beobachten (Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, Parra et al., 2006 und Parra et al., 2009)

Das mittlere Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol ist in dieser Studie für Stadtmessungen bis zu doppelt so hoch wie bei den Messungen in Düsseldorf, Zürich und Pamplona (Urban, 2010, Parra et al., 2009, Legreid et al., 2007a). Die Substanzen m-Xylol und p-Xylol werden bei der Reaktion mit OH etwa 3,3-mal und 2-mal schneller abgebaut als Ethylbenzol (vgl. Tabelle 6-9). Mit zunehmender Prozessierung wird daher das Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol kleiner. Im Wohngebiet ist das Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol deutlich niedriger als in den Straßen mit höherem Verkehrsaufkommen und liegt im Bereich der in der Literatur für Stadtmessungen ermittelten Verhältnisse von m,p-Xylol zu Ethylbenzol.

Im Wald ist das Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol wider Erwarten höher als im städtischen Bereich (4,2 für den 06.06.2010). Auch in der Literatur ist dieser Trend zu beobachten (Legreid et al., 2008, Parra et al., 2006). In der Studie von Parra et al., 2006 wurden VOCs an 40 Messpunkten im ländlichen Gebiet Nordspaniens bestimmt. Das Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol liegt für die einzelnen Messstationen zwischen 1,48 und 6,0. Die Lebensdauer von m-Xylol und p-Xylol bei der Reaktion mit OH beträgt nur wenige Stunden. Niedrige Ethylbenzol-Mischungsverhältnisse und eine große Streuung der m,p-Xylol-Werte sind Ursache für das hohe Verhältnis von m,p-Xylol zu Ethylbenzol im Wald.

Das Verhältnis von Hexan zu Pentan nimmt mit zunehmender Entfernung von der Verkehrsquelle ab und ist in der Stadt höher als im Wald. Vergleichbare Ergebnisse liefern die Daten von Urban, 2010.

6.4.2 Isopren-Abbauprodukte Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR)

Isopren ist eine hauptsächlich von biogenen Quellen emittierte flüchtige organische Substanz, die in der Atmosphäre durch Oxidation mit Ozon, OH-Radikalen oder NO₃-Radikalen abgebaut wird. Vorwiegend erfolgt tagsüber die Oxidation mit dem OH-Radikal aufgrund der hohen Reaktionsrate (vgl. Tabelle 6-9). Beim Abbau von Isopren durch Oxidation mit dem OH-Radikal können 8 Isopren-Peroxyradikal-Isomere entstehen (Calvert et al., 2000, Sprengnether et al., 2002).

Die wichtigsten Abbauprodukte des Isoprens sind Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR). Aus der Oxidation mit OH entsteht dabei 1,4-mal mehr MVK als MACR (Schaub, 2007). Unter der Annahme, dass MVK und MACR ausschließlich aus dem Abbau von Isopren stammen und die Verlustrate für beide Verbindungen gleich schnell verläuft, sollte sich eine lineare Korrelation der Mischungsverhältnisse der beiden Substanzen ergeben.

MVK und MACR werden tagsüber ebenfalls durch die Reaktion mit OH abgebaut. Dabei wird MACR bezogen auf die Geschwindigkeitskonstante (siehe Abschnitt 6.3 und Tabelle 6-9) ungefähr 1,4-mal schneller abgebaut als MVK. Das bedeutet, dass das Verhältnis von MVK zu MACR bei zunehmendem Prozessierungsgrad zunimmt. Das aus der Oxidation von Isopren sowie MVK und MACR resultierende MVK-zu-MACR-Verhältnis beträgt ungefähr zwei.

In Abbildung 6-32 sind die Mischungsverhältnisse von MVK zu MACR für die Messtage vom 03.06.2010 bis 22.06.2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige dargestellt. Die farbliche Zuordnung zu den geographischen Positionen ist in Abschnitt 0 in Abbildung 5-3 erfolgt.

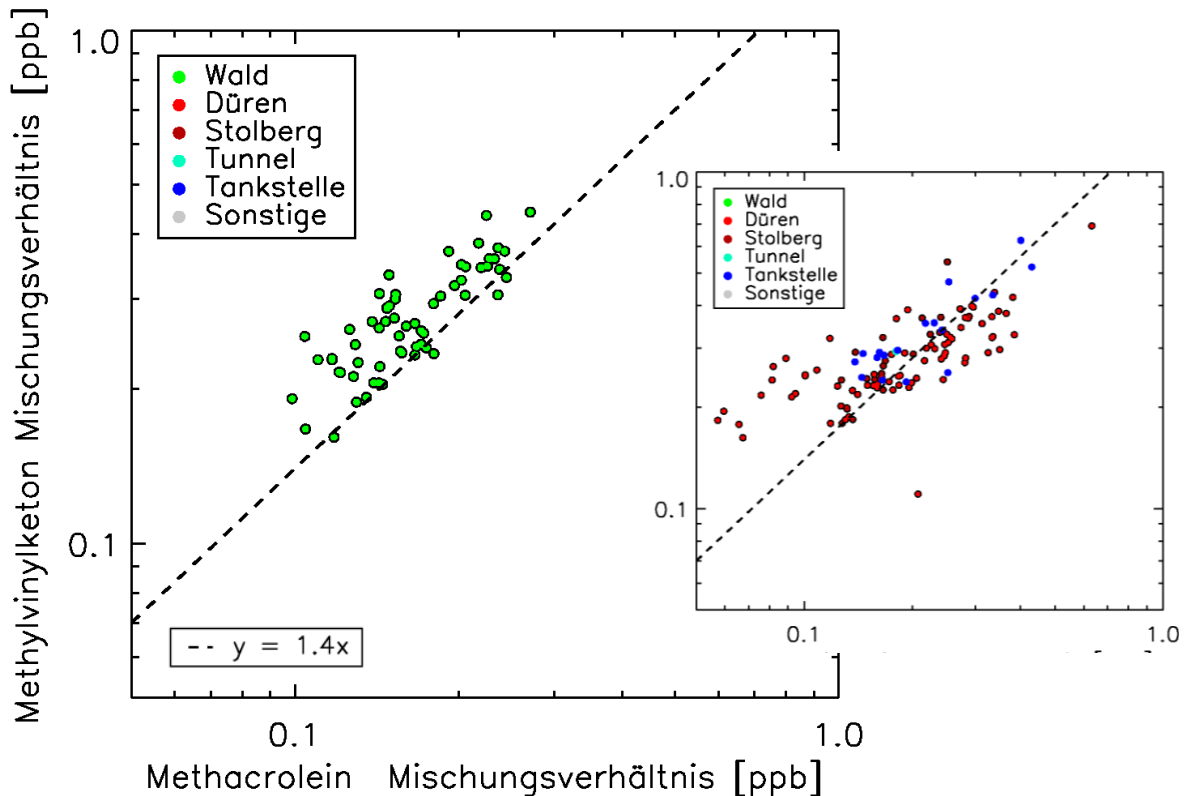


Abbildung 6-32: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von MVK zu MACR im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald (links), Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige (rechts). Die gestrichelte Linie ist das theoretische MVK-zu-MACR-Verhältnis aus dem OH-Abbau

Für Messungen im Wald wurden in verschiedenen Studien mittlere MVK-zu-MACR-Verhältnisse zwischen 1,28 und 2,4 ermittelt (Apel et al., 2002, Biesenthal et al., 1997, Dreyfus et al., 2002, Montzka et al., 1993, Schaub, 2007, Starn et al., 1998, Stroud et al., 2001). In Tabelle 6-11 sind die Daten zusammengefasst und den Messungen dieser Studie gegenübergestellt.

Das mittlere MVK-zu-MACR-Verhältnis dieser Arbeit liegt mit 1,53 im Bereich der Literaturdaten und variiert zwischen 0,53 und 3,43. Das durch lineare Regression erhaltene Mittel beträgt 1,42.

Da MACR schneller mit OH reagiert, als MVK erhöht sich das Mischungsverhältnis von MVK zu MACR bei fortschreitender Reaktion. In biogen dominierten Gebieten ist MVK zu MACR somit 1,4 oder höher. Die Messungen im Wald bestätigen dies mit einem mittleren MVK-zu-MACR-Verhältnis von 1,63. Der überwiegende Teil der MVK-zu-MACR-Verhältnisse liegt oberhalb von 1,4 mit Einzelwerten zwischen 1,29 und 2,24, vgl. Abbildung 6-32.

Tabelle 6-11: Vergleich verschiedener Studien zum Verhältnis von MVK und MACR (aus Schaub, 2007) mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten (Mediane)

Studie	Region	MVK/MACR	Bestimmtheitsmaß
--------	--------	----------	------------------

(Apel et al., 2002)	rural	≈ 2,4 gesamt ≈ 1,35 ausgewählt	0,6
(Biesenthal et al., 1997)	rural	≈ 2	
(Dreyfus et al., 2002)	rural mit urbanem Einfluss	≈ 1,8 (1998) ≈ 2,3 (1999)	0,94 0,71
(Montzka et al., 1993)	rural	≈ 2,3 (1990) ≈ 2,2 (1992)	0,82
(Schaub, 2007)	semi rural	≈ 1,28 (2003) ≈ 1,45 (ausgewählt)	0,58 0,7
(Stroud et al., 2001)	Waldgebiet mit urbanem Einfluss	≈ 2	0,9
(Starn et al., 1998)	semi rural (high NO _x)	≈ 1,5	
diese Studie	Alle Daten	1,53	
	Tankstelle	1,56	
	Stadt	1,41	
	Wald	1,63	

Ein Konzentrationsgefälle von MVK und MACR zwischen Wald und Stadt ist nicht erkennbar. Die höchsten MVK/MACR-Werte wurden in anthropogen dominierten Gebieten im Bereich von Stadt und Tankstelle in Abwesenheit biogener Isopren-Quellen gemessen.

In anthropogenen Gebieten wurden allerdings auch besonders hohe Konzentrationen an Methacrolein gemessen, so dass das MVK-zu-MACR-Verhältnis kleiner als 1,4 ist. Dieses kleine Verhältnis von MVK zu MACR deutet auf direkte MACR-Emissionen oder auf eine Quelle aus der Isopren-Ozonolyse hin. Bei einer Entstehung durch Ozonolyse werden MVK/MACR-Verhältnisse von weniger als 0,4 erwartet (Schaub, 2007).

Aufgrund der Komplexität wird im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter auf die Abbauprozesse von Isopren und dessen Abbauprodukten eingegangen.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues und schnelles Online-GC-MS-Messsystem optimiert, charakterisiert und erstmals angewendet.

Zur optimalen Auslastung des Massenspektrometers und zur Vermeidung von unnötigen Totzeiten beinhaltet das neue Gerät zwei Adsorptionseinheiten zur Anreicherung der Probe und zwei gaschromatographische Säulen zur Trennung der Substanzgemische.

Die Zeitauflösung beträgt 3 Minuten bei einer Gesamtanalysenzeit von 6 min, so dass je Kanal ein Datenpunkt erzeugt wird. Das Setup des neuen GC-MS mit Carbo-pack Y als FT-Material und polaren DB-Wax Säulen zur Trennung oxigener Substanzen eignet sich zum Nachweis von 38 VOC im Bereich von C₃ bis C₉. Die Nachweisgrenzen liegen für die meisten Substanzen unter 50 ppt.

Damit konnten die Aufgabenstellung und Anforderung an das System bezüglich Zeitauflösung von 5 min und Nachweisgrenzen unter 50 ppt umgesetzt werden. Das Substanzspektrum mit 2 bis 10 C-Atomen wurde nicht komplett erreicht.

Im Mittelpunkt der Arbeit standen die Geräteoptimierung, die Gerätecharakterisierung und Anwendungsmessungen auf einer mobilen Messplattform.

Bei der *Geräteoptimierung* wurden verschiedene Säulenmaterialien und verschiedene Adsorbentien für die Fokussierfalle getestet:

- Mit dem Einbau der Fokussierfalle noch im Rahmen der Entwicklung wurde eine Reduktion des Injektionsvolumens auf die Säule von 190 mm³ auf 9 mm³ erreicht. Dadurch konnten schmalere und schärfere Peaks erzielt werden und Substanzen ab 4 C-Atomen chromatographisch dargestellt werden.
- Mit Carbo-pack Y als FT-Material und polaren DB-Wax Säulen zur Trennung oxigener VOC sind mit dem neuen GC-MS 38 VOC, darunter Alkane, Alkohole, Acetate, Aldehyde und Ketone sowie einige aromatische Verbindungen und Terpene im Bereich von C₃ bis C₉ nachweisbar. Die Nachweisgrenzen der meisten Substanzen liegen unter 50 ppt.

Bei der *Gerätecharakterisierung* des neuen Messsystems wurden Untersuchungen zu Präzision, Genauigkeit, Memoryeffekten der Adsorptionsfalle und der Fokussierfalle und Interferenzen mit Ozon durchgeführt:

- Die Präzision ist für 30 Substanzen besser als 10 % und für 23 Substanzen besser als 5%.

- Die Messunsicherheit liegt je Substanz zwischen 5,2 % und 30 %.
- In der Adsorptionsfalle und in der Fokussierfalle wurden Memoryeffekte festgestellt, die auf unvollständige Desorption schließen lassen. Der Effekt ist am größten bei den längerkettigen Analyten die vom Adsorbens zurückgehalten werden. Der Memoryeffekt auf der Fokussierfalle ist abhängig vom FT-Material.
- Der Einfluss von Ozon auf VOC ist im Bereich atmosphärischer Konzentrationen bis 150 ppb Ozon bei vielen Substanzen relevant. Substanzen mit Doppelbindungen, einige Aldehyde und die Terpene (vor allem α -Pinen) werden am stärksten von Ozon beeinflusst.

Um das Messsystem *unter realen Bedingungen testen* zu können, wurde das Fast-GC-MS in einem Messfahrzeug integriert. Es wurden im Juni 2010 Messfahrten im Raum Jülich, Düren, Eifel, Stolberg durchgeführt. Neben Messungen mit dem neuen Fast-GC-MS-System wurden Ozon, NO, NO_x, Temperatur und relative Feuchte gemessen und Behälterproben zur Offline-Analyse von VOC und CO gezogen.

Der Vergleich der GC-MS-Daten mit den Behälterdaten wurde am Beispiel von Isopren, Benzol, Toluol und α -Pinen durchgeführt. Die Mischungsverhältnisse beider Systeme stimmen je nach Substanz im Rahmen der Messgenauigkeit überwiegend überein.

Es wurde die Zusammensetzung und Verteilung der Spurenstoffe in einer Stadt am Beispiel von Düren und bei semi-ländlichen Messungen im Raum Stolberg und Eifel dargestellt. Der Anteil der flüchtigen organischen Substanzen beträgt etwa 8 %, wobei bei der Stadtmessung die Konzentration mit 46 ppb deutlich höher ist als bei den semi-ländlichen Messungen mit 29 ppb.

Um die **lokale Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen** darzustellen wurden die Daten über ihre geographische Position gemittelt. In der Stadt reicht die Auflösung des Fast-GC-MS-Systems nicht zur klaren Trennung der einzelnen Straßen aus. Durch Mehrfach-Messungen der beprobten Strecken wurde eine bessere Auflösung der Daten erzielt. Mit Rastern der Größe 0,2 km \times 0,2 km sind Konzentrationsgefälle zwischen Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet darstellbar.

Die Alkane, Alkohole, Aromaten und Aldehyde sind die häufigsten Substanzgruppen im Stadtverkehr. Der Anteil der Alkane, Alkohole und Aromaten nimmt mit abnehmendem Verkehrsgrad ab. Im Wald dominieren die oxigenierten Substanzen Alkohole und Ketone.

Die VOCs mit den höchsten Mischungsverhältnissen im Bereich der Stadt sind Ethanol, Isopentan, Aceton, Pentan, Butan, Toluol und Propanal. In der Studie von Gentner et al., 2009 zu VOCs aus Kraftstoffen sind Butan, Pentan, Isopentan, Ethanol und Toluol ebenfalls unter den zehn häufigsten VOCs. Ethanol, Aceton, Butan und Isopentan sind auch die VOCs mit den höchsten Mischungsverhältnissen im Wald, gefolgt von Isopropanol, m,p-Xylol, Propanal und Isopropylacetat. Ethanol hat bei allen Messszenarien den höchsten Anteil und ist im städtischen Gebiet um den Faktor 2 höher als im Wald.

Im **Vergleich mit Literaturdaten** liegen die Mischungsverhältnisse der mit dem mobilen GC-MS-System ermittelten VOC dieser Studie zum Teil über denen anderer Studien. Anzahl, Dauer, Ort oder Zeitpunkte der Messungen sowie tages- und jahreszeitlichen Schwankungen führen zu unterschiedlichen Werten. Der Fokus bei mobilen Messungen liegt im Vergleich zu den stationären Messungen auf direkten Emissionsquellen. Eine Verdünnung der Luftmassen hat in dem Fall noch nicht stattgefunden.

Der Benzol-Grenzwert von $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend ca. 1,5 ppb) im Jahresmittel wird im Mittel nicht, aber in Düren im Bereich der Hauptstraße (1,9 ppb) und an der Tankstelle (3,5 ppb) sowie in Stolberg im Tunnel (2,6 ppb) überschritten.

Der 1-Stunden-Grenzwert für NO_2 von $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (entsprechend ca. 104 ppb) wird in Düren im Mittel um das doppelte überschritten (200 ppb). Die Messstation in der Euskirchener Straße in Düren gehört zu den Messpunkten mit der höchsten NO_2 -Belastung in Deutschland. In Stolberg wird der 1-Stunden-Grenzwert für NO_2 außer im Tunnel eingehalten.

Für die Messungen in Düren wurden **Verkehrsschwerpunkte** anhand der geographischen Darstellung am Beispiel von Toluol und Benzol **identifiziert**. Anschließend wurde die VOC-Verteilung in Abhängigkeit von der Entfernung zu Verkehrsschwerpunkten im großskaligen anhand von Toluol und Isopren, sowie im kleinskaligen Maßstab anhand von Benzol bestimmt. Die Toluol-Werte sind anthropogen geprägt und liegen in der Stadt im Mittel zwischen 2 und 5 ppb und außerhalb der Stadt bei 1 - 2 ppb. Isopren erreicht sowohl im ländlichen als auch im städtischen Bereich höchste Werte. Im Mittel liegen die Isopren-Mischungsverhältnisse in der Stadt zwischen 0,2 und 0,3 ppb und außerhalb der Stadt bei 0,2 bis 0,8 ppb.

Die Benzol-Mischungsverhältnisse verringern sich mit wachsendem Abstand vom Kreisverkehr. Auf der Hauptstraße sinkt das Mischungsverhältnis von ca. 2 ppb auf 0,8 ppb in 1000m Abstand zum Kreisverkehr. Beim Übergang von der Hauptstraße zur Nebenstraße und weiter zum Wohngebiet verringern sich die mittleren Benzol-Mischungsverhältnisse jeweils um weitere 200 ppt bei gleicher Entfernung zum Kreisverkehr. Im Wohngebiet erreicht das Benzol-Mischungsverhältnis im Abstand von 500 m zum Kreisverkehr die lokale Hintergrundkonzentration von ca. 500 ppt.

Für die semi-ländlichen Messungen wurde die **lokale Spurenstoffverteilung** anhand der geographischen Lage bestimmt. Die anthropogenen Spurenstoffe nehmen beim Übergang von städtischem zu ländlichem Gebiet ab, wohingegen die biogen emittierten Spurenstoffe wie α -Pinen ihr Maximum im Wald erreichen. Die Isopren-Mischungsverhältnisse streuen vergleichsweise stark und variieren im Mittel wenig zwischen Wald und Stadt. Es werden maximale Mischungsverhältnisse sowohl im Bereich der Stadt als auch im Bereich des Waldes erreicht. Sowohl anthropogene als auch biogene Quellen im städtischen Bereich wurden als mögliche Ursache diskutiert.

Die **lokale Hintergrundkonzentration der VOCs** wurde anhand von 5-%-Perzentilen über die geographische Lage und die **regionale Hintergrundkonzentration der VOCs** wurde anhand der 5-%-Perzentile für den jeweiligen Messtag anhand von Benzol und Toluol

bestimmt. Der regionale Hintergrund beträgt bei den Stadtmessungen für Benzol ca. 0,2 ppb und für Toluol ca. 0,6 ppb. Der Gesamthintergrund für Benzol und Toluol nimmt mit zunehmendem Verkehrsgrad während der Messfahrt in Düren von 0,3 ppb und 0,8 ppb im Wohngebiet auf 0,6 ppb und 1,4 ppb in der Hauptstraße zu. Bei den semi-ländlichen Messungen sind die bestimmten regionalen Hintergrundkonzentrationen von Benzol (0,1 ppb) und Toluol (0,15 ppb) niedriger als bei den Stadtmessungen. Die Messungen im Wald können direkt zur Bestimmung der regionalen Hintergrundkonzentration herangezogen werden.

Die **Reaktivität der VOC mit OH** beträgt im Mittel bei den semi-ländlichen Messungen $5,7 \text{ s}^{-1}$ und in der Stadt $11,7 \text{ s}^{-1}$. Mit zunehmendem Verkehr nimmt der Anteil an Alkanen, Aromaten und Aldehyden deutlich zu. Somit erhöht sich auch der Beitrag dieser Substanzen zur Reaktivität mit OH deutlich. Die Reaktivität der Aromaten mit OH ist in der Stadt ($1,9 \text{ s}^{-1}$) ca. 3-mal höher als bei den semi-ländlichen Messungen ($0,57 \text{ s}^{-1}$). Im Wald dominieren Aldehyde ($1,59 \text{ s}^{-1}$) und Terpenoide ($1,17 \text{ s}^{-1}$) den Beitrag zur Reaktivität mit OH.

Die bedeutendsten VOC bezüglich ihrer Reaktivität mit OH sind Aldehyde, Alkohole und Terpenoide. Den höchsten Anteil an der Reaktivität mit OH haben Ethanol mit 24,3 %, Propanal mit 13,5 %, Pentanal mit 12,6 %, Limonen mit 8,8 %, m,p-Xylol mit 7,9 % und Isopren mit 6,9 %. Aceton, Butanon und Benzol haben die niedrigsten Geschwindigkeitskonstanten und haben trotz hoher Mischungsverhältnisse fast gar keinen Einfluss auf die Reaktivität mit OH.

Es wurde der **Abbau anthropogener VOC** am Beispiel der Korrelation von Toluol zu Benzol und Ethylbenzol zu Toluol erläutert. Das Verhältnis von Toluol zu Benzol beträgt im Mittel 3,2. Es variiert zwischen 0,1 und 12,8 und nimmt mit abnehmendem Verkehrsgrad ab. Das Verhältnis von Ethylbenzol zu Toluol beträgt im Mittel 0,25. Es variiert bezogen auf die geographische Lage wenig von 0,04 bis 1,03 und nimmt ebenfalls mit abnehmendem Verkehrsgrad ab.

Ausblick

Die Grenzen des neuen Messsystems sind bezüglich des Substanzspektrums schnell erreicht. Sowohl sehr kurzkettenige Substanzen wie Methanol, Acetaldehyd als auch die Terpene stehen im Interesse der Atmosphärenforschung aufgrund ihrer hohen Reaktivität mit OH. Schnelle Messungen gehen immer zu Lasten der Empfindlichkeit. Mit der DB-Wax Säule in Kombination mit dem FT-Material Carboxpack Y wurde versucht die Analyse sowohl der kurzkettenigen als auch der langkettenigen VOC in einer Messmethode zu vereinen. Diese Arbeit hat gezeigt, dass das Fast GC-MS-System verbesserungswürdig ist und in folgenden Punkten optimiert werden sollte:

Die Desorption von der Adsorptionsfalle des Messgerätes muss optimiert werden um die Memoryeffekte, die sich auf die Analyse der VOC auswirken, zu verringern oder ganz zu vermeiden.

Ein Umbau der Fokussierfalle wäre eine Maßnahme um einerseits die Luftproblematik, die das Säulenaltern begünstigt, zu mindern als auch um weitere Memoryeffekte zu vermeiden. Wenn die Fokussierfalle entgegengesetzt zur Adsorptionsflussrichtung desorbiert wird,

können dort ebenfalls Multibettadsorber verwendet werden. Zudem kann vor der Desorption die Fokussierfalle mit Trägergas durchgespült werden. Dies vermeidet dann, dass Luft auf die DB-Wax Säule gelangt.

DB-Wax Säulen sind empfindlich gegenüber Luft, wodurch sie sehr schnell altern. Im Zusammenhang mit einem hohen Probendurchsatz durch eine schnelle Analytik, ist eine Maßnahme für die Zukunft andere Säulentypen zu testen. Eine alternative könnten DB-624 sein, da diese ebenfalls für polare Substanzen geeignet sind, aber wesentlich unempfindlicher gegenüber Luft sind („inert gegenüber aktiven Substanzen“, Herstellerangaben (Agilent Technologies)). Zudem werden sie vom Hersteller für die schnelle Analyse von flüchtigen organischen Substanzen empfohlen.

Das in dieser Arbeit vorgestellte System wurde nach den vorgeschlagenen Optimierungsmaßnahmen bereits erfolgreich bei der Messkampagne PEGASOS auf dem Zeppelin eingesetzt (Jäger, 2013).

A Anhang

Statistik

Berechnungen für Präzision und Richtigkeit:

$$\text{Mittelwert } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{A-1})$$

$$\text{Standardabweichung } s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{A-2})$$

$$\text{Relative Standardabweichung } s_{\text{rel}} \text{ (Variationskoeffizient } V_K) \quad V_K = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (\text{A-3})$$

\bar{x}	Mittelwert
x_i	Einzelwerte
n	Anzahl der (Parallel-) Messungen
s	Standardabweichung
s_{rel}	relative Standardabweichung, entspricht Variationskoeffizient
V_K	Variationskoeffizient

Berechnung der Nachweisgrenze aus Kalibriergeraden (nach Gottwald, 1999):

$$x_{NG} = \frac{s_y}{m} \cdot t \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \frac{1}{\hat{n}} \cdot \frac{\bar{x}^2}{\sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad (\text{A-4})$$

x_{NG} Nachweisgrenze

$$s_y \text{ Reststandardabweichung} = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (\text{A-5})$$

m Anstieg der Kalibriergeraden

t t-Wert (einseitige Fragestellung, $f = N - 2$, $P = 95\%$) (Kromidas, 2000; Abschn. A.5)

\hat{n} Anzahl der Kalibrierstufen

$\hat{y}_i = a + bx_i$ (berechneter Funktionswert der Kalibriergeraden)

Tabelle A-1: Mischungsverhältnisse der Substanzen des Gas-Standards „Apel 8“ (ppb) Nummerierung nach chromatographischer Trennung (Abbildung 3-2), Nachweisgrenze nach Gleichung A-4 (ppt) und Messunsicherheit des Fast-GC-MS-Systems (vgl. Abbildung 4-2)

Nr.	Substanz	Mischungsverhältnis (ppb)	Nachweisgrenze nach Gleichung A-4 (ppt)		Messunsicherheit Carbopack Y	
			Kanal A	Kanal B	Kanal A	Kanal B
1	Butan	127	5,3	10,0	5,4%	6,1%
2	Pentan	98,8	1,0	1,2	5,3%	5,3%
3	Hexan	94	1,0	1,3	5,3%	5,3%
4	Isopren	145	9,9	11,8	5,3%	5,5%
5	Heptan	78,1	2,4	11,2	5,6%	8,2%
6	Propanal	265	49	322	10,5%	150,3%
7	Aceton	262	14,7	62,7	7,1%	7,4%
8	Octan	67,5	n. n.	21,8	n. n.	36,2%
9	Methylacetat	530	10,7	8,4	5,3%	5,3%
10	Butanal	200	2,2	3,1	5,3%	5,4%
11	Methacrolein	213	2,6	3,1	5,3%	5,3%
12	Ethylacetat	233	4,2	2,8	5,3%	5,2%
13	Butanon	188	3,0	2,6	5,3%	5,3%
14	Isopropylacetat	199	18,8	6,3	5,3%	6,3%
15	Nonan	60,1	n. b.	35,3	19,7%	40,8%
16	Isopropanol	244	5,7	37,7	5,4%	9,0%
17	Ethanol	366	128	313	11,7%	8,0%
18	Benzol	97,7	1,0	1,0	5,3%	5,3%
19	Methylvinylketon	203	3,3	3,8	5,3%	5,3%
20	Propylacetat	215	31,1	2,9	5,3%	5,4%
21	Pentanal	242	13,3	2,3	5,3%	5,3%
22	Methylisobutylketon	124	30,0	4,9	5,3%	5,3%
23	Isobutylacetat	203	55,0	11,3	5,5%	5,4%
24	Butan-2-ol	172	16,3	6,7	5,3%	6,3%
25	α -Pinen	94,9	11,6	26,5	6,3%	24,5%
26	Propanol	288	10,8	6,8	5,3%	5,4%
27	Methylbutenol	207	56,0	200	7,0%	9,3%
28	Toluol	76,2	3,9	1,8	5,7%	5,5%
29	Butylacetat	197	67,6	22,2	5,8%	6,2%
30	Hexanal	197	46,9	7,7	5,4%	5,8%
31	β -Pinen	97,4	n. b.	23,0	11,7%	12,9%

Nr.	Substanz	Mischungs- verhältnis (ppb)	Nachweisgrenze nach Gleichung A-4 (ppt)		Messunsicherheit Carbopack Y	
			Kanal A	Kanal B	Kanal A	Kanal B
32	Ethylbenzol	69,2	13,8	11,8	8,2%	14,4%
33	Butan-1-ol	186	34,9	11,8	5,4%	5,4%
34	m-Xylol	74	24,3	16,9	11,1%	16,4%
35	o-Xylol	84	31,7	31,5	13,3%	27,3%
36	Limonene	86,8	44,2	40,1	12,1%	39,9%
37	Propylbenzol	65,6	31,9	24,0	18,7%	25,8%
38	Cyclohexanon	115,2	17,1	21,6	5,4%	5,4%

n. n. Substanz nicht nachweisbar

n. b. Nachweisgrenze aus Gleichung A4 nicht bestimmbar

Tabelle A-2: Temperatur und Schaltprofil des Fast GC-MS- Systems. A steht für Kanal A, B für Kanal B. AT: Adsorptionsfalle, WT: Wasserfalle, FT Fokussierfalle. HPr: Vordruck in kPa

Zeit (min)	AT A (°C)	WT A (°C)	AT B (°C)	WT B (°C)	Säule A (°C)	Säule B (°C)	FT A (°C)	FT B (°C)	HPr A (kPa)	HPr B (kPa)	Splitfluss (ml/min)	MV 1	MV 2	MV 3	MV 4	VV 4	VV 5	VV 6	VV 7	MS
0	30	0	250	120	220	35	35	35	240	180	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0
0,01	30	0	30	0	35	35	35	280	180	180	0	0	1	0	1	1	1	0	0	1
0,6	30	0	30	0	35	35	35	35	180	180	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0
0,9	30	0	30	0	35	220	35	35	180	240	100	0	1	0	1	1	1	0	0	0
1,9	30	0	30	0	35	220	35	35	180	240	100	1	0	1	0	0	0	1	0	0
2,2	250	120	30	0	35	220	35	35	180	240	0	1	0	1	1	1	0	1	0	0
3	250	120	30	0	35	220	35	35	180	240	0	1	0	1	1	1	0	1	0	0
3,01	30	0	30	0	35	35	280	35	180	180	0	1	0	1	1	1	0	1	0	1
3,6	30	0	30	0	35	35	35	35	180	180	0	1	0	1	1	1	0	1	0	0
3,9	30	0	30	0	220	35	35	35	240	180	100	1	0	1	1	1	0	1	0	0
4,9	30	0	30	0	220	35	35	35	240	180	100	0	1	0	0	0	1	0	0	0
5,2	30	0	250	120	220	35	35	35	240	180	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0
6	30	0	250	120	220	35	35	35	240	180	0	0	1	0	1	1	1	0	0	0

MV 1/2: Bypass Probenahme Kanal A/B; 1 = Bypass über NV; 0 = kontrollierter Probenahmefluss über MFC 1/2

MV 3: 1 = Split an Kanal A; 0 = Split an Kanal B

MV 4: 1 = splitlos; 0 = split

VV 5/6: Schaltventil Kanal A/B: 1 = Adsorption, 0 = Desorption

VV 7: Auswahl Probe: 1 = Kalibriergas; 0 = Außenluftprobe

MS: 1 = Startsignal für MS

Tabelle A-3: Probenahmezeiten, Befüllungsstatus nach der Probenahme und nach Zugabe von Synthetischer Luft (SL) im Labor für die gesammelten Behälterproben. VF: Verdünnungsfaktor

Datum	Behälter Nr.	Probenahme Start (UTC)	Probenahme Ende (UTC)	Druck (mbar)	mit SL auf (mbar)	VF
06.06.2010	40G	09:13:15	09:18:39	525	2846	0.184
06.06.2010	45G	09:29:31	09:35:28	545	2815	0.194
06.06.2010	46G	09:36:47	09:42:32	523	2724	0.192
06.06.2010	47G	09:49:04	09:54:46	532	2830	0.188
06.06.2010	17	10:04:49	10:10:36	525	2709	0.194
06.06.2010	18	10:19:43	10:25:16	519	2728	0.190
06.06.2010	19	10:51:23	10:57:08	527	2950	0.179
06.06.2010	20	11:05:25	11:12:01	591	2707	0.218
10.06.2010	17	11:02:35	11:10:45	687	2828	0.243
10.06.2010	18	11:31:30	11:37:34	551	3107	0.177
10.06.2010	19	11:57:15	12:03:33	561	2726	0.206
10.06.2010	20	12:08:06	12:14:26	578	2825	0.205
10.06.2010	11G	12:22:14	12:28:27	558	2878	0.194
10.06.2010	12G	12:31:19	12:37:08	535	2868	0.187
10.06.2010	40G	12:41:18	12:47:15	543	3033	0.179
10.06.2010	44G	13:13:32	13:19:44	561	2797	0.201

Tabelle A-4: Temperaturprofil Labor-GC-MS 6890GC für Offline-Messungen der Behälterproben

Anfangstemperatur:	-60°C		
Maximaltemperatur:	280°C		
Äquilibrierdauer:	0,15 min		
Initial Zeit:	8,00 min		
<u>Rampen:</u>			
Temperaturrate (°C/min)	Endtemp. (°C)	Zeit (min)	Gesamtdauer (min)
4,00	180	0,00	68,00
20,00	200	12,00	81,00
20,00	-60	0,00	94,00
Gesamtanalysendauer: 94 min			
Front Inlet:			
Druck:	1,286 Bar		
Gas:	Wasserstoff		
Säulenparameter			
Typ	Kapillarsäule		
Modellnummer	J&W 123-1064x2 DB-1		
Länge	120 m		
Durchmesser	320 µm		
Filmdicke	3 µm		
Modus	konstanter Fluss		
Eingangsfluss	5 ml/ min		
Eingangsdruck	1,287 bar		
Mittlerer Fluss	45 cm/ min		
Front Detektor FID		Back Detektor µECD	
Temperatur	250°C	Temperatur	250°C
Wasserstofffluss	40 ml/ min	Makeup-Gas	Stickstoff
SL-Fluss	495 ml/ min	Makeup-Fluss	60,0 ml/ min
Makeup-Gas	Stickstoff		
Meakeup-Fluss	45,0 ml/ min		
Thermal Aux 1			
MSD Transferline Heater	250 °C		
Solvent Delay	15,00 min		

Tabelle A-5: Reihenfolge der Substanzen des 74-Komponenten-Standards am Labor GC-MS/FID mit Angabe des Mischungsverhältnisses, Messunsicherheit und Nachweisgrenze (Urban, 2010)

Peak Nr.	Retentionszeit (min)	Substanz	Mischungsverhältnis im Std. (ppb)	Messunsicherheit (%)	Nachweisgrenze (ppt)
1	7,651	Ethen	5,11	6,6	15,2
2	8,571	Acetylen	6,64	7,0	20,5
3	9,008	Ethan	10,80	6,4	16,2
4	17,611	Propen	2,11	6,0	10,0
5	18,184	Propan	9,81	5,9	9,9
6	21,771	Propin	4,81	6,0	11,0
7	25,028	Isobutan	4,44	5,6	7,6
8	27,448	Isobuten	3,27	5,7	4,5
9		1-Buten	2,14		
10	27,858	1-3-Butadien	2,10	5,6	7,8
11	28,284	n-Butan	8,69	5,7	7,4
12	29,284	t-2-Buten	1,12	5,7	7,8
13	30,491	c-2-Buten	2,09	5,7	7,6
14	32,241	1-2-Butadien	5,00	5,5	7,7
15	34,451	Isopentan	6,57	5,6	5,9
16	35,604	1-Penten	1,09	5,6	6,3
17	36,118	2-Methyl-1-buten	1,03	5,5	6,2
18	36,434	Pentan	6,94	5,6	5,9
19	36,781	Isopren	4,27	5,6	6,1
20	37,018	t-2-Penten	0,85	5,6	6,0
21	37,581	c-2-Penten	2,09	5,6	6,1
22	37,921	2-Methyl-2-buten	0,84	5,5	6,2
23	39,014	2-2-Dimethylbutan	2,27	5,6	5,1
24	40,274	Cyclopenten	0,83	5,5	6,3
25	41,104	Cyclopentan	0,88	5,5	5,4
26		2-3-Dimethylbutan	1,58		
27	41,374	2-Methylpentan	0,89	5,5	5,2
28	42,348	3-Methylpentane	1,13	5,5	5,1
29	42,648	2-Methyl-1-penten	0,85	5,5	5,1
30	43,444	Hexan	2,72	5,5	5,0
31	43,734	t-2-Hexen	0,42	5,5	5,1
32	44,364	c-2-Hexen	0,87	5,5	5,2
33	44,801	t-1-3-Hexandien	1,99	5,5	5,6
34	45,404	Methylcyclopentan	0,88	0,88	
35		2-4-Dimethylpentan	0,88		
36	46,914	Benzol	1,79	5,5	5,4

Peak Nr.	Retentionszeit (min)	Substanz	Mischungsverhältnis im Std. (ppb)	Messunsicherheit (%)	Nachweisgrenze (ppt)
37	47,528	Cyclohexan	0,45	5,5	5,2
38	47,731	2-Methylhexan	0,89	5,5	4,4
39	47,951	2-3-Dimethylpentan	0,41	5,5	4,3
40	48,291	Cyclohexen	1,56	5,5	5,1
41	48,494	3-Methylhexan	0,88	5,5	4,5
42	48,888	c-1-3-Dimethylcyclopentan	2,83	5,5	4,4
43	49,008	1-Hepten	4,19	5,5	3,9
44	49,678	Heptan	4,37	5,5	4,2
45	51,324	2-3-Dimethyl-2-penten	0,89	5,5	4,6
46	51,324	Methylcyclohexan	0,79	5,5	4,4
47	52,834	2-3-4-Trimethylpentan	0,49		
48	53,241	Toluol	2,24	5,5	4,9
49	53,478	2-Methylheptan	0,43	5,5	4,0
50	53,591	4-Methylheptan	1,07	5,5	3,7
51	53,938	3-Methylheptan	0,88	5,5	3,8
52	55,298	Octan	0,46	5,5	4,0
53	58,411	Ethylbenzol	0,82	5,5	4,4
54	58,811	m-Xylol	1,16		
55		p-Xylol	0,35		
56	59,801	Styrol	0,31		
57	60,091	o-Xylol	0,37	5,5	4,9
58	60,424	Nonan	0,85	5,5	3,6
59	61,638	Isopropylbenzol	0,17	5,4	3,9
60	62,768	α -Pinen	0,38		
61	63,091	Propylbenzol	0,16	5,4	4,8
62	63,371	3-Ethyltoluol	0,16	5,4	4,7
63	63,504	4-Ethyltoluol	0,27	5,5	4,1
64	63,711	1-3-5-Trimethylbenzol	0,46	5,4	4,2
65	64,334	2-Ethyltoluol	0,33	5,4	4,6
66	65,001	t-Butylbenzol	1,31	5,4	4,1
67		1-2-4-Trimethylbenzol	0,75		
68	65,134	Decan	0,70	5,4	4,0
69	66,421	1-2-3-Trimethylbenzol	0,75	5,4	5,3
70	67,138	Indan	0,72	5,5	100,2
71	67,381	1-3-Diethylbenzol	0,36	5,4	3,2
72	67,718	1-4-Diethylbenzol	0,47		
73	67,801	Butylbenzol	0,27	5,4	4,1
74	69,414	Undecan	0,26		

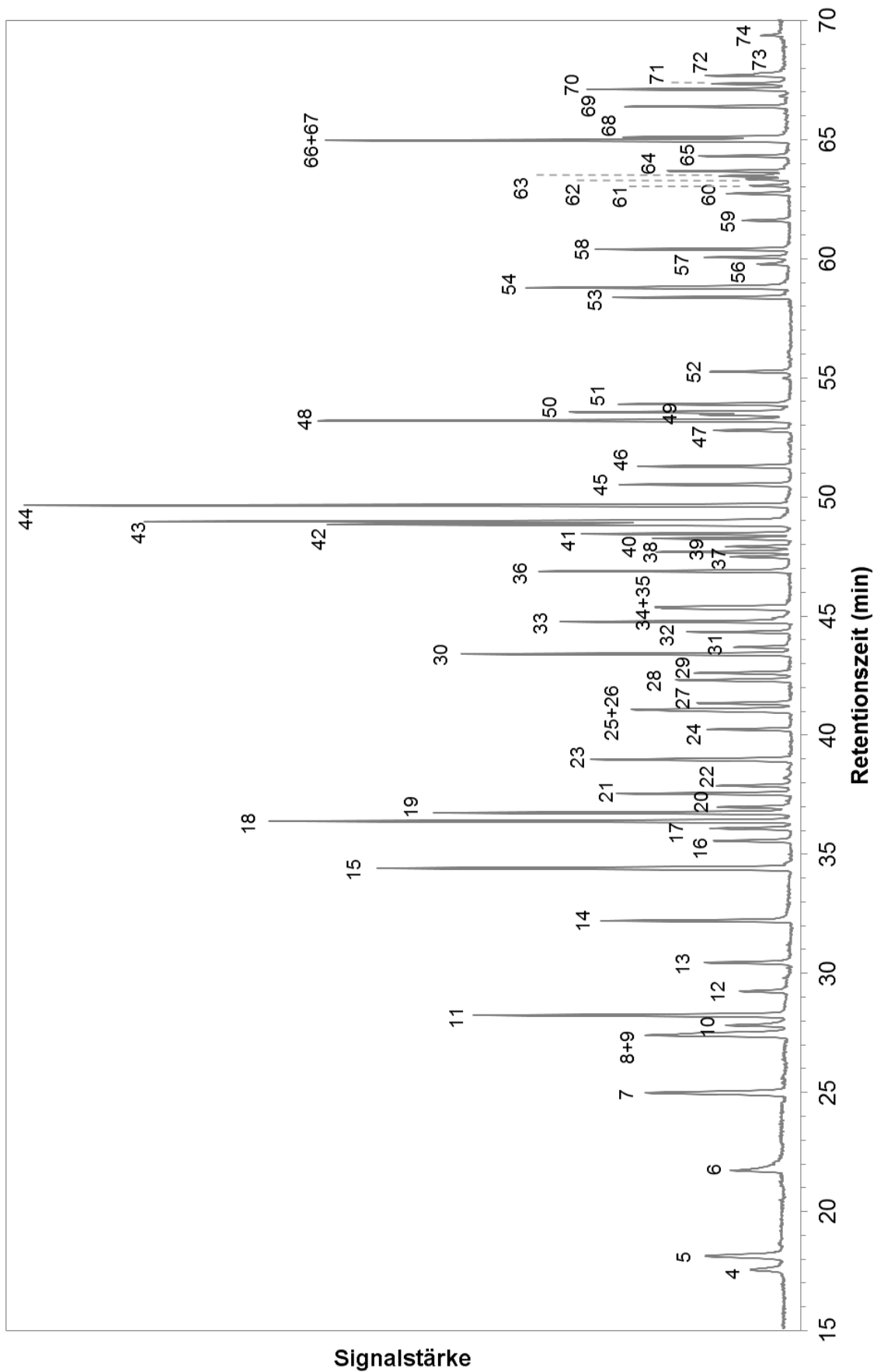


Abbildung A-1: Gesamtionen-Chromatogramm (TIC, MS-Signal) des 74-Komponenten-Standards am Labor GC-FID/ MS. Die Nummerierung der Peaks wird in Tabelle A-5 erklärt.

Tabelle A-6: Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Behälterproben vom 06.06.2010

Behälter	40G	45G	46G	47G	17	18	19	20
	Mischungsverhältnis (ppt)							
Ethen	1774	1822	802	3749	727	3636	0	5152
Acetylen	635	906	171	1299	507	1306	122	2752
Ethan	2289	1607	1782	2240	1533	2332	1578	2585
Propen	284	257	0	881	56	751	0	1180
Propan	1392	369	391	979	477	1295	476	1232
Propin	0	0	0	0	0	0	0	0
Isobutan	466	160	0	1832	130	1280	183	525
Isobuten	1481	1117	1248	1438	458	651	497	590
1-Buten	983	731	816	941	311	413	320	389
1-3-Butadien	0	0	0	0	0	1126	0	0
n-Butan	874	427	124	4294	165	2147	136	1068
t-2-Buten	0	0	0	796	0	0	0	0
c-2-Buten	265	96	0	474	0	186	0	100
1-2-Butadien	0	0	0	0	0	0	0	0
Isopentan	571	727	152	8426	120	2417	129	1781
1-Penten	0	0	0	329	0	128	0	26
2-Methyl-1-buten	0	42	0	524	0	228	52	122
Pentan	684	503	133	4453	71	1326	83	985
Isopren	282	308	370	233	354	257	469	315
t-2-Penten	0	55	0	698	0	311	0	181
c-2-Penten	0	0	0	292	0	126	0	74
2-Methyl-2-buten	0	73	0	986	0	0	0	276
2-2-Dimethylbutan	0	0	0	412	0	81	0	108
Cyclopenten	0	62	0	476	0	310	0	145
Cyclopentan	42	68	0	527	0	248	0	162
2-3-Dimethylbutan	80	111	0	937	0	433	0	99
2-Methylpentan	155	245	0	1469	0	629	36	500
3-Methylpentane	264	266	180	928	140	418	88	411
2-Methyl-1-penten	0	0	0	65	0	70	0	72
Hexan	135	184	81	895	0	527	36	346
t-2-Hexen	124	0	76	55	43	50	0	38
c-2-Hexen	0	0	0	0	0	0	0	0
t-1-3-Hexandien	56	0	0	161	0	301	0	141
Methylcyclopentan	60	78	19	476	0	296	0	196
2-4-Dimethylpentan	61	80	18	477	0	292	0	197
Benzol	341	323	274	689	277	578	221	582
Cyclohexan	59	22	0	315	0	306	22	221
2-Methylhexan	613	129	57	310	41	223	32	144
2-3-Dimethylpentan	213	71	0	176	0	136	20	72
Cyclohexen	1512	278	74	632	46	685	0	287
3-Methylhexan	0	41	0	41	34	0	0	14
c-1-3-Dimethylcyclopentan	93	15	0	89	0	75	0	36

Behälter	40G	45G	46G	47G	17	18	19	20
Substanz	Mischungsverhältnis (ppt)							
1-Hepten	62	0	0	46	0	71	0	0
Heptan	353	121	37	330	41	324	57	204
2-3-Dimethyl-2-penten	195	131	0	144	0	388	0	104
Methylcyclohexan	173	111	0	117	0	347	0	93
2-3-4-Trimethylpentan	42	54	43	229	0	210	14	176
Toluol	426	529	107	2431	52	2720	65	1687
2-Methylheptan	579	0	21	214	16	188	0	99
4-Methylheptan	0	0	0	292	0	40	0	44
3-Methylheptan	0	32	0	157	0	192	0	47
Octan	55	31	0	107	0	229	0	53
Ethylbenzol	142	186	40	710	20	630	0	534
m-Xylol	219	245	47	788	0	772	0	605
p-Xylol	67	74	18	241	0	231	0	182
Styrol	0	0	0	117	0	151	0	165
o-Xylol	88	123	44	359	0	369	0	332
Nonan	0	24	0	33	0	173	0	0
Isopropylbenzol	0	0	0	53	0	70	0	53
α -Pinen	9	58	100	9	68	14	52	15
Propylbenzol	0	18	0	146	0	152	0	103
3-Ethyltoluol	80	72	0	308	0	357	0	335
4-Ethyltoluol	40	35	62	147	20	178	42	138
1-3-5-Trimethylbenzol	0	44	0	139	57	142	51	158
2-Ethyltoluol	65	120	193	181	327	160	189	139
t-Butylbenzol	75	123	51	306	126	289	34	337
1-2-4-Trimethylbenzol	45	67	31	176	0	164	20	199
Decan	39	40	0	0	47	97	62	72
1-2-3-Trimethylbenzol	0	37	11	130	0	127	0	135
Indan	0	0	0	72	61	101	0	63
1-3-Diethylbenzol	0	0	0	20	0	23	0	0
1-4-Diethylbenzol	0	0	0	77	0	78	0	107
Butylbenzol	0	0	0	134	0	102	0	175
Undecan	0	0	0	0	0	272	0	0

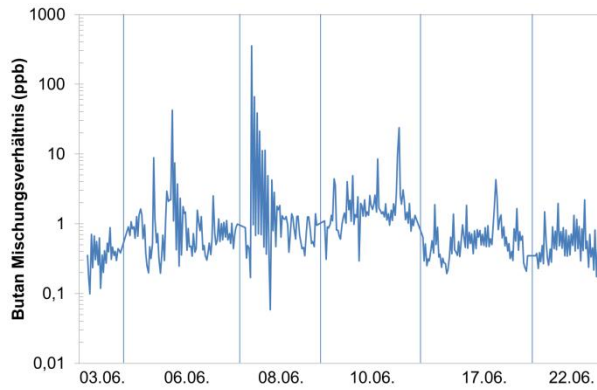
Tabelle A-7: Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Behälterproben vom 10.06.2010

Behälter	17	18	19	20	11G	12G	40G	44G
Substanz	Mischungsverhältnis (ppt)							
Ethen	4839	2718	4444	1262	3464	13044	2227	3429
Acetylen	1602	732	1734	278	2188	6963	1162	1389
Ethan	2212	1786	2180	1527	1678	1612	1891	1893
Propen	1242	618	1283	241	606	1490	436	490
Propan	1687	924	1334	802	910	1695	1136	1001
Propin	0	0	0	0	0	0	0	0
Isobutan	504	351	540	290	397	776	601	489
Isobuten	810	746	712	431	516	1050	335	830
1-Buten	478	488	466	281	338	687	208	547
1-3-Butadien	0	0	1271	0	0	0	0	0
n-Butan	1251	843	1629	673	962	1827	1199	984
t-2-Buten	212	0	208	0	0	183	0	0
c-2-Buten	160	0	118	0	0	166	0	0
1-2-Butadien	0	0	0	0	0	0	0	0
Isopentan	1463	1506	3237	528	1395	2660	1148	1047
1-Penten	62	0	79	0	0	0	0	0
2-Methyl-1-buten	104	79	209	59	57	151	106	0
Pentan	1352	1391	2521	612	1188	2269	887	1103
Isopren	251	287	199	145	207	225	122	0
t-2-Penten	105	124	295	45	0	141	57	0
c-2-Penten	44	0	118	0	0	91	0	0
2-Methyl-2-buten	214	234	430	104	140	0	138	71
2-2-Dimethylbutan	84	50	287	0	54	184	0	88
Cyclopenten	108	113	194	0	78	124	75	50
Cyclopentan	180	131	315	39	118	253	101	87
2-3-Dimethylbutan	320	230	559	68	210	450	176	155
2-Methylpentan	433	475	1222	151	415	797	425	263
3-Methylpentane	393	568	817	207	340	582	379	320
2-Methyl-1-penten	92	78	141	0	0	595	0	0
Hexan	357	316	885	108	344	564	262	230
t-2-Hexen	119	1231	133	49	65	546	101	170
c-2-Hexen	0	0	0	0	0	0	0	0
t-1-3-Hexandien	0	116	119	0	0	0	0	0
Methylcyclopentan	217	185	516	60	207	330	138	125
2-4-Dimethylpentan	218	186	517	60	208	331	139	126
Benzol	624	603	792	378	618	1134	526	531
Cyclohexan	126	164	486	58	282	432	91	323
2-Methylhexan	409	200	432	77	209	283	128	152
2-3-Dimethylpentan	171	87	188	36	98	192	88	99
Cyclohexen	945	418	959	125	424	711	251	331
3-Methylhexan	36	31	35	0	19	29	26	0
c-1-3-Dimethylcyclopentan	104	79	133	0	77	107	55	47

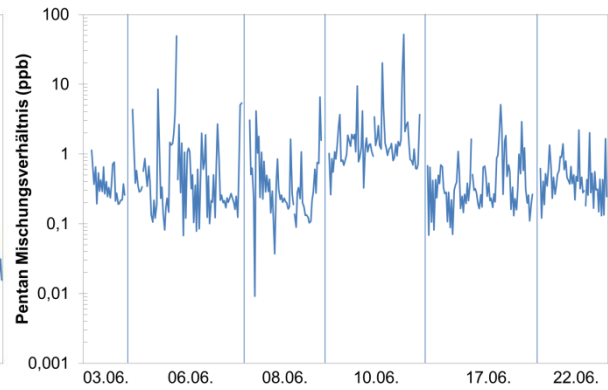
Behälter	17	18	19	20	11G	12G	40G	44G
Substanz	Mischungsverhältnis (ppt)							
1-Hepten	397	69	93	0	49	668	39	0
Heptan	321	222	419	83	165	237	194	123
2-3-Dimethyl-2-penten	173	112	209	55	85	140	95	95
Methylcyclohexan	140	91	183	58	75	102	67	79
2-3-4-Trimethylpentan	141	145	427	38	131	232	127	88
Toluol	1437	1295	3382	361	1329	1978	1026	1084
2-Methylheptan	110	87	222	35	106	168	91	102
4-Methylheptan	0	0	140	0	0	0	0	0
3-Methylheptan	64	58	336	0	68	73	65	51
Octan	85	73	203	0	92	110	95	99
Ethylbenzol	606	528	1208	116	513	716	358	436
m-Xylol	652	580	1408	135	622	858	360	362
p-Xylol	196	178	420	41	187	259	109	110
Styrol	126	78	167	66	80	214	11	0
o-Xylol	321	276	692	97	268	392	183	175
Nonan	51	0	110	0	40	44	0	0
Isopropylbenzol	31	0	83	23	69	49	32	68
α -Pinen	22	30	23	18	18	17	14	17
Propylbenzol	110	70	330	0	97	132	68	98
3-Ethyltoluol	290	238	790	51	258	403	167	213
4-Ethyltoluol	135	121	367	45	125	203	93	123
1-3-5-Trimethylbenzol	132	139	384	32	135	213	93	90
2-Ethyltoluol	138	124	312	113	148	234	190	111
t-Butylbenzol	259	174	724	90	278	383	178	235
1-2-4-Trimethylbenzol	151	99	419	49	160	221	106	135
Decan	80	67	112	0	401	117	67	77
1-2-3-Trimethylbenzol	111	91	371	0	0	166	96	99
Indan	73	54	188	0	51	85	52	88
1-3-Diethylbenzol	32	0,0	95	0	54	37	0	0
1-4-Diethylbenzol	105	0,0	257	0	601	111	0	0
Butylbenzol	0,0	0,0	400	0,0	65	164	0,0	0,0
Undecan	153	0,0	93	0,0	0,0	133	0,0	0,0

Ergebnisse Fast GC-MS Messungen

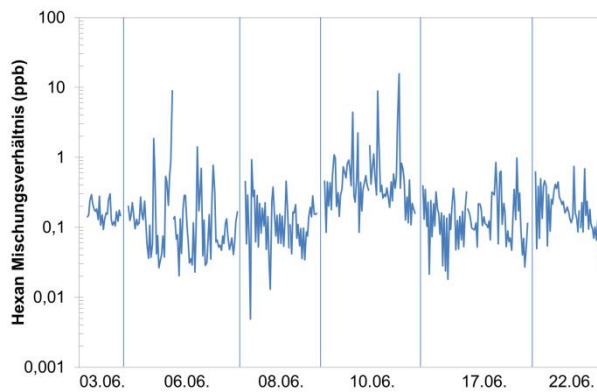
1) C4 als Butan



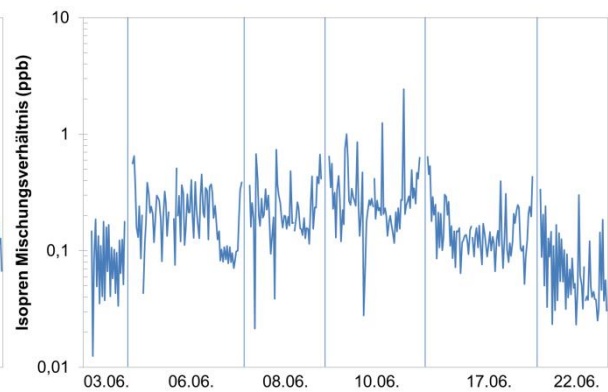
2) Pentan



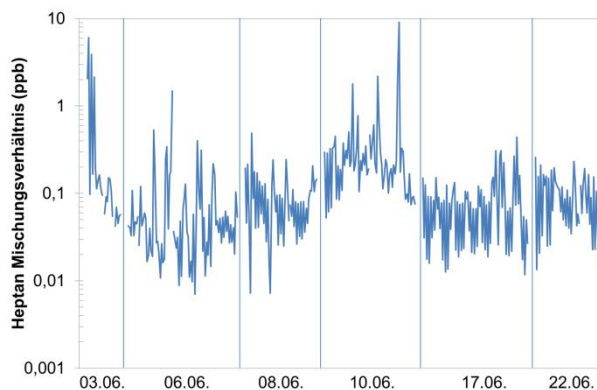
3) Hexan



4) Isopren



5) Heptan



6) Propanal

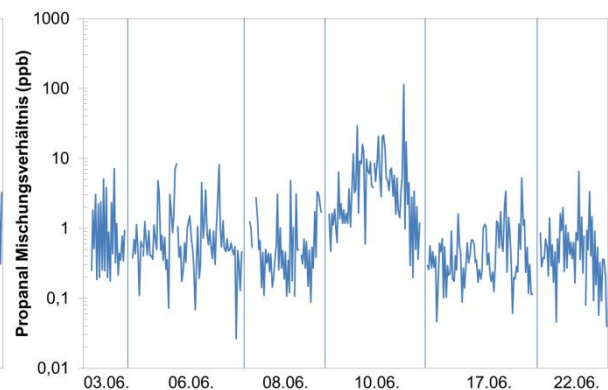
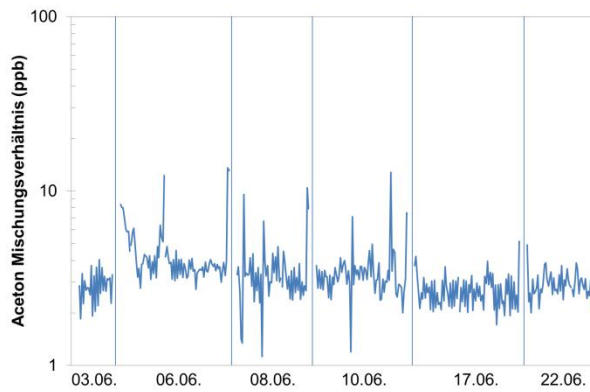
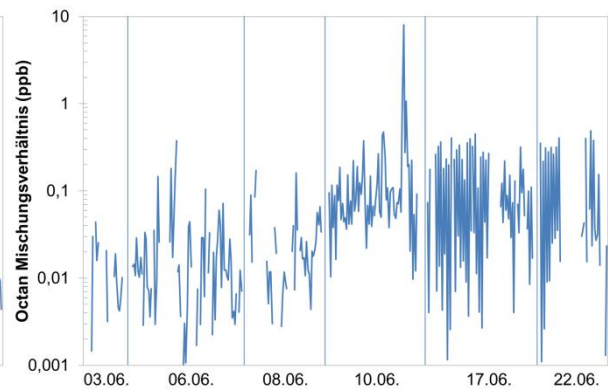


Abbildung A-2: Ergebnisse der Fast-GC-MS-Messungen während der Messfahrten im Juni 2010. Die Nummerierung erfolgt auf Grundlage der Retentionszeiten analog zu Tabelle 3-1.

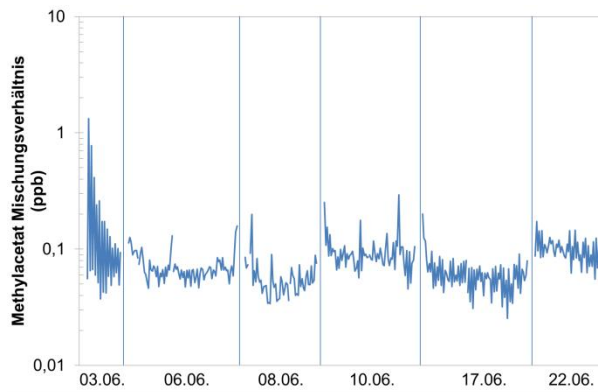
7) Aceton



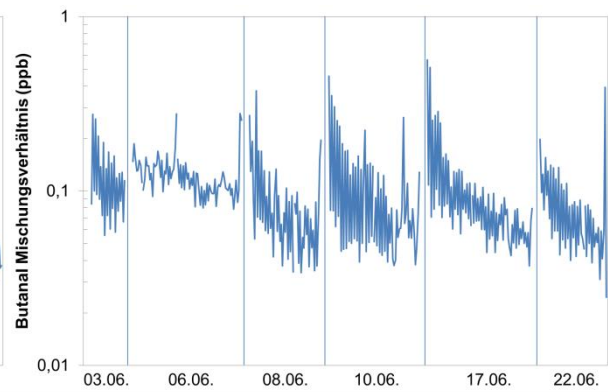
8) Octan



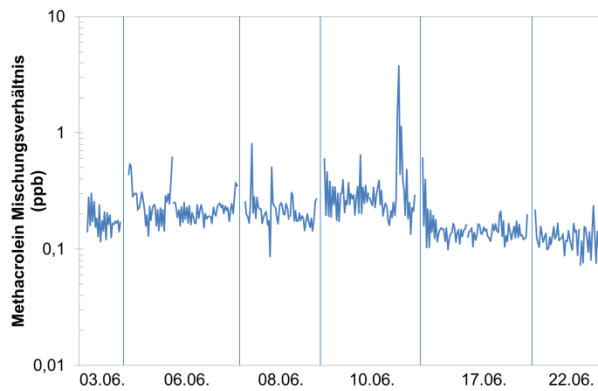
9) Methylacetat



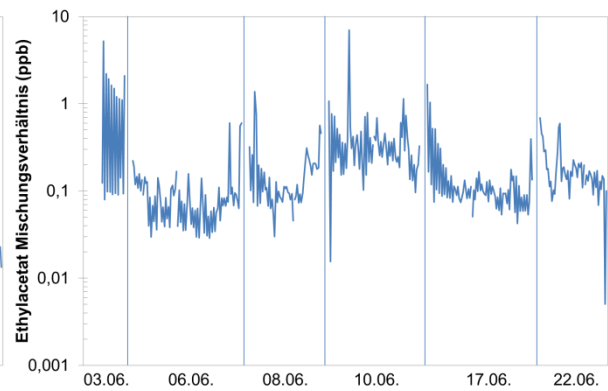
10) Butanal



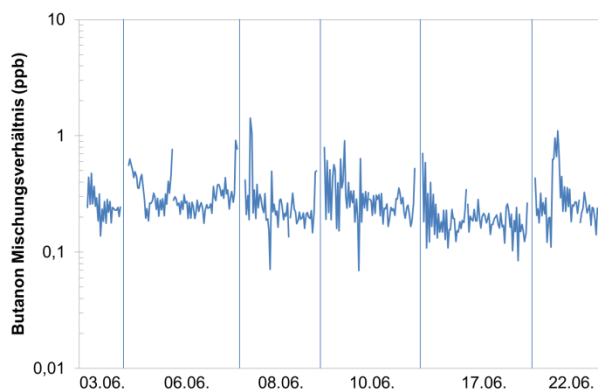
11) Methacrolein



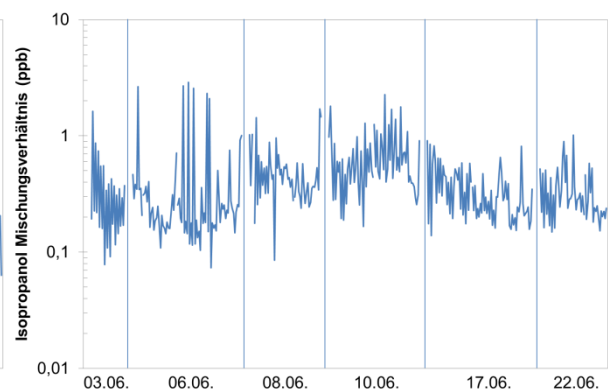
12) Ethylacetat



13) Butanon

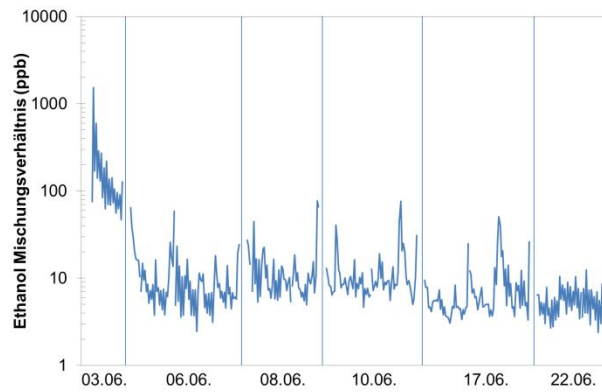


16) Isopropanol

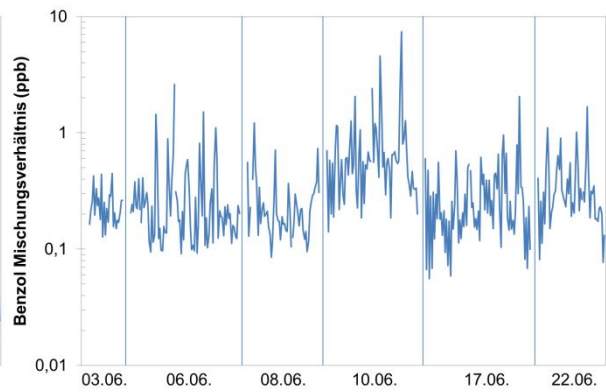


Fortsetzung Abbildung A-2: Ergebnisse der Fast-GC-MS-Messungen während der Messfahrten im Juni 2010. Die Nummerierung erfolgt auf Grundlage der Retentionszeiten analog zu Tabelle 3-1.

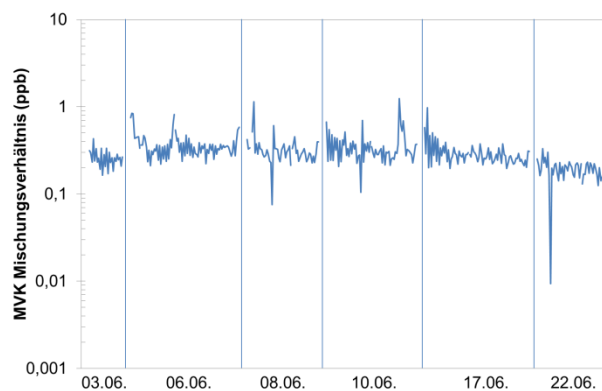
17) Ethanol



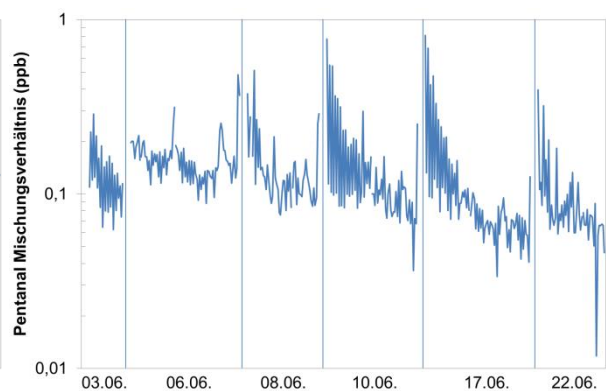
18) Benzol



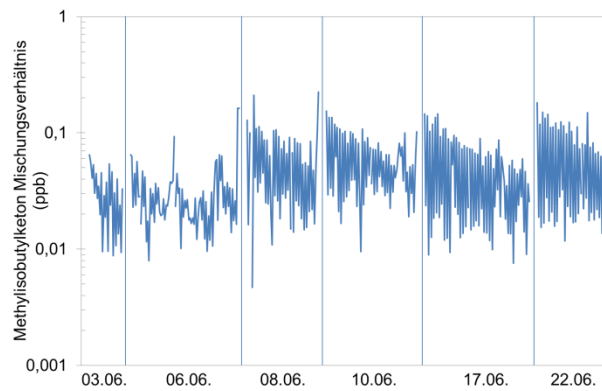
19) Methylvinylketon (MVK)



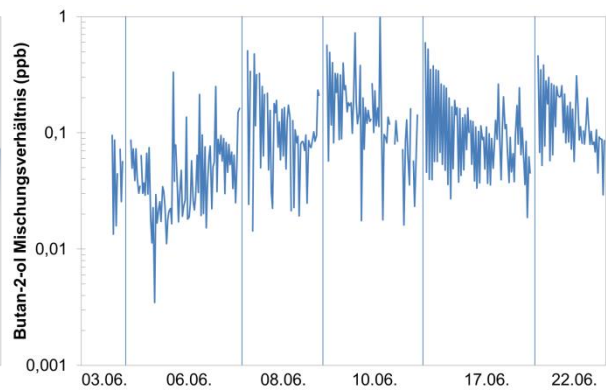
21) Pentanal



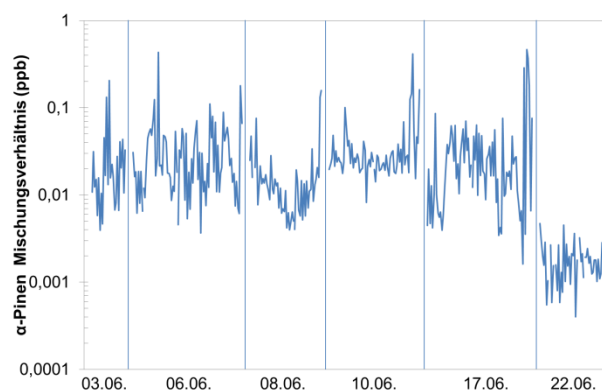
22) Methylisobutylketon



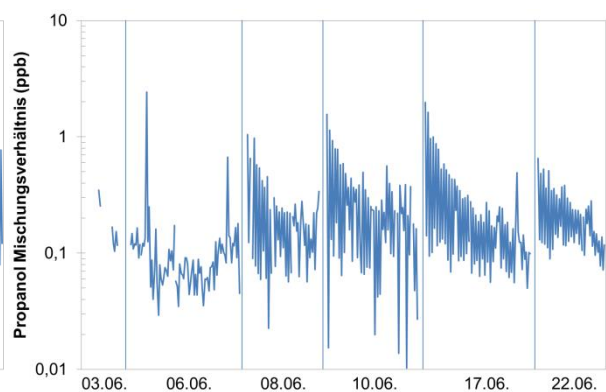
24) Butan-2-ol



25) α -Pinen

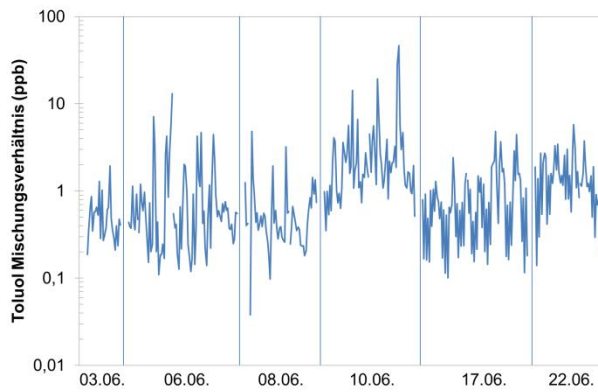


26) Propanol

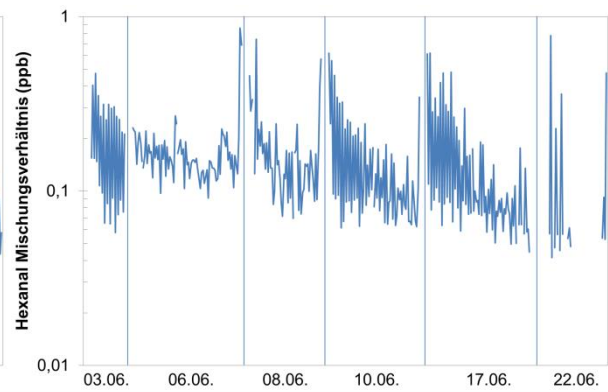


Fortsetzung: Abbildung A-2: Ergebnisse der Fast-GC-MS-Messungen während der Messfahrten im Juni 2010. Die Nummerierung erfolgt auf Grundlage der Retentionszeiten analog zu Tabelle 3-1.

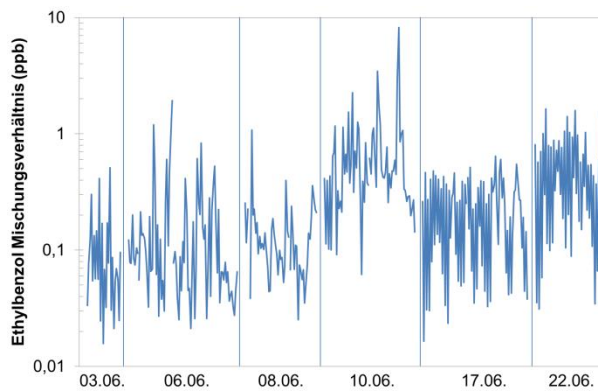
28) Toluol



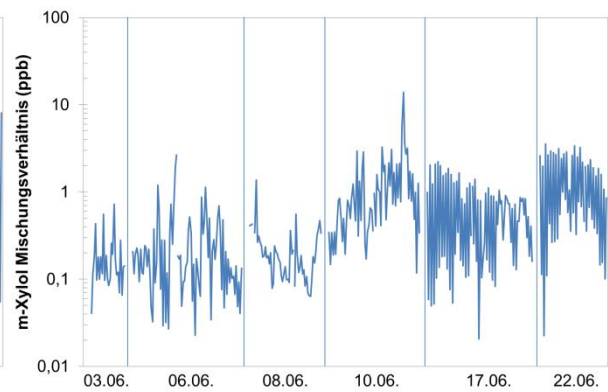
30) Hexanal



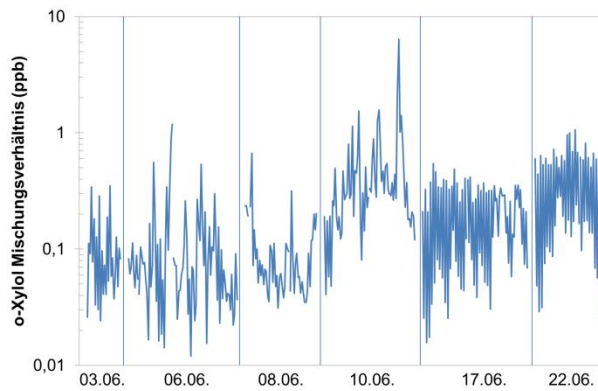
32) Ethylbenzol



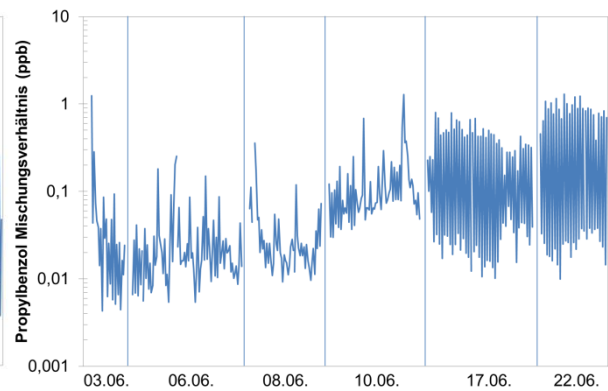
34) m-Xylol



35) o-Xylol



37) Propylbenzol



Fortsetzung Abbildung A-2: Ergebnisse der Fast-GC-MS-Messungen während der Messfahrten im Juni 2010. Die Nummerierung erfolgt auf Grundlage der Retentionszeiten analog zu Tabelle 3-1.

Tabelle A-8: Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der VOCs, Stickoxide, Ozon und meteorologischen Größen Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit für die Messfahrt vom 06.06.2010

06.06.2010	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Butan	0,19	42	1,6	0,68
Pentan	0,07	49	1,4	0,34
Isopentan	0,06	86	2,8	0,74
Cyclopenten	0,00	4,5	0,27	0,05
Hexan	0,02	9,0	0,30	0,11
Heptan	0,01	1,5	0,09	0,04
Oktan	0,00	0,38	0,02	0,01
Nonan	0,00	0,21	0,03	0,01
Alkane	0,5	193	6,5	2,3
Ethanol	2,4	65	11	7,4
Isopropanol	0,07	2,9	0,4	0,22
Propanol	0,03	2,4	0,12	0,08
Butan-2-ol	0,00	0,33	0,05	0,03
2-Methyl-3buten-2-ol	0,00	0,09	0,02	0,02
Butan-1-ol	0,04	1,27	0,15	0,11
Alkohole	2,8	66	11,7	7,7
Propanal	0,03	8,4	1,1	0,55
Butanal	0,08	0,3	0,12	0,12
Pentanal	0,09	0,5	0,16	0,15
Hexanal	0,09	0,9	0,17	0,15
Aldehyde	0,4	9,3	1,6	1,0
Aceton	2,7	13,6	4,5	3,8
Butanon	0,18	0,9	0,3	0,3
Methylisobutylketon	0,01	0,16	0,03	0,03
Cyclohexanon	0,00	0,03	0,00	0,00
Ketone	2,9	14,7	4,8	4,2
Isopren	0,00	0,7	0,2	0,2
Methacrolein	0,13	0,6	0,2	0,2
Methylvinylketon	0,21	0,8	0,4	0,4
α -Pinen	0,00	0,4	0,04	0,02
β -Pinen	0,00	0,6	0,04	0,00
Limonen	0,00	0,05	0,02	0,02

06.06.2010	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Terpene u. a.	0,5	2,1	0,9	0,8
Methylacetat	0,05	0,16	0,07	0,07
Ethylacetat	0,03	0,6	0,10	0,07
Isopropylacetat	0,25	1,8	0,5	0,5
Propylacetat	0,00	0,00	0,00	0,00
Isobutylacetat	0,00	0,11	0,02	0,01
Butylacetat	0,01	1,4	0,08	0,04
Acetate	0,4	3,4	0,8	0,7
Benzol	0,09	2,6	0,3	0,2
Toluol	0,1	13,1	1,1	0,5
Ethylbenzol	0,02	1,9	0,2	0,08
m,p-Xylol	0,05	8,6	0,85	0,53
o-Xylol	0,01	1,2	0,12	0,07
Propylbenzol	0,01	0,25	0,03	0,02
Aromaten	0,3	24	2,6	1,4
NO	0,0	858	15	0,8
NO _x	0,0	3698	80	15
NO ₂	0,0	3333	66	12
Ozon	0,0	89	61	62
CO	157	238	188	185
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median
Temperatur T (°C)	17,9	33,7	26,0	26,8
RH (%)	21	88	43	39

Tabelle A-9: Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der VOCs, Stickoxide, Ozon und meteorologischen Größen Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit für die Messfahrt vom 10.06.2010

10.06.2010	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Butan	0,29	24	2,2	1,4
Pentan	0,26	52	2,7	1,2
Isopentan	0,19	153	5,8	2,0
Cyclopenten	0,00	8,2	0,3	0,09
Hexan	0,09	15,7	0,9	0,4
Heptan	0,05	9,1	0,4	0,2
Oktan	0,00	8,0	0,2	0,08
Nonan	0,00	4,4	0,2	0,08
Alkane	2,1	275	12,8	5,5
Ethanol	4,7	77	12,1	8,6
Isopropanol	0,17	2,3	0,7	0,5
Propanol	0,00	1,6	0,3	0,2
Butan-2-ol	0,00	1,0	0,17	0,12
2-Methyl-3buten-2-ol	0,00	0,5	0,04	0,01
Butan-1-ol	0,09	1,8	0,4	0,3
Alkohole	5,3	78	13,6	10,0
Propanal	0,20	114	7,0	3,5
Butanal	0,04	0,5	0,10	0,07
Pentanal	0,04	0,8	0,15	0,10
Hexanal	0,06	0,6	0,15	0,10
Aldehyde	0,5	115	7,4	3,7
Aceton	1,20	12,84	3,49	3,23
Butanon	0,07	0,91	0,31	0,26
Methylisobutylketon	0,01	0,15	0,06	0,05
Cyclohexanon	0,00	0,03	0,00	0,00
Ketone	1,3	13,3	3,8	3,6
Isopren	0,03	2,4	0,3	0,25
Methacrolein	0,13	3,8	0,4	0,26
Methylvinylketon	0,10	1,2	0,35	0,31
α -Pinen	0,01	0,4	0,04	0,02
β -Pinen	0,00	0,4	0,05	0,02
Limonen	0,01	0,9	0,13	0,11

10.06.2010	Minimum (ppb)	Maximum (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)
Terpene u. a.	0,6	7,2	1,3	1,1
Methylacetat	0,05	0,29	0,10	0,09
Ethylacetat	0,02	7,0	0,45	0,33
Isopropylacetat	0,01	1,6	0,27	0,16
Propylacetat	0,00	1,6	0,12	0,00
Isobutylacetat	0,00	0,3	0,10	0,09
Butylacetat	0,05	2,6	0,53	0,28
Acetate	0,4	8,0	1,6	1,2
Benzol	0,14	7,4	0,8	0,6
Toluol	0,35	46	3,6	1,8
Ethylbenzol	0,06	8,2	0,8	0,5
m,p-Xylol	0,2	19	2,5	0,9
o-Xylol	0,04	6,4	0,5	0,3
Propylbenzol	0,03	1,3	0,1	0,08
Aromaten	0,9	85,4	8,3	4,6
NO	0,00	1074	50	19
NO _x	0,00	4433	250	124
NO ₂	-582	3824	200	96
Ozon	0,6	27	13	14
CO	237	346	291	277
	Minimum	Maximum	Mittelwert	Median
Temperatur T (°C)	20,3	24,2	22,7	22,9
RH (%)	37	81	59	60

Tabelle A-10: Mittelwerte, Mediane und Standardabweichung (SD) der VOCs, für Umland, Stadt und Tankstelle der Messfahrt vom 10.06.2010

10.06.2010	Umland			Stadt			Tankstelle		
	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)
Butan	1,0	1,0	0,4	2,0	1,6	1,3	12,1	9,9	10,9
Pentan	0,9	0,8	0,4	2,2	1,3	3,1	22,4	12,7	26,5
Isopentan	1,3	1,0	1,1	4,1	2,7	6,1	59,8	24,6	81,4
Cyclopenten	0,15	0,03	0,32	0,21	0,15	0,30	3,3	1,5	4,3
Hexan	0,32	0,29	0,20	0,82	0,44	1,39	6,5	3,3	8,2
Heptan	0,16	0,11	0,10	0,34	0,23	0,39	3,7	1,8	4,7
Oktan	0,06	0,05	0,06	0,14	0,08	0,17	3,1	0,8	4,3
Nonan	0,17	0,08	0,27	0,16	0,08	0,44	1,5	0,0	2,6
Ethanol	8,2	8,1	1,6	10,8	8,7	6,5	47,2	44,6	28,2
Isopropanol	0,54	0,39	0,40	0,71	0,52	0,44	0,67	0,71	0,09
Propanol	0,34	0,18	0,35	0,23	0,22	0,18	0,28	0,25	0,09
Butan-2-ol	0,19	0,15	0,15	0,16	0,12	0,17	0,05	0,07	0,04
2-Methyl-3buten-2-ol	0,06	0,03	0,11	0,031	0,00	0,08	0,00	0,00	0,00
Butan-1-ol	0,46	0,22	0,46	0,30	0,23	0,21	0,36	0,39	0,06
Propanal	1,6	1,2	1,0	7,1	5,2	6,4	40,2	5,4	64,1
Butanal	0,12	0,08	0,10	0,09	0,07	0,05	0,14	0,08	0,11
Pentanal	0,18	0,10	0,17	0,13	0,10	0,07	0,10	0,11	0,03
Hexanal	0,19	0,10	0,16	0,13	0,09	0,07	0,09	0,08	0,02
Aceton	3,0	2,9	0,4	3,4	3,2	0,9	6,5	3,5	5,5
Butanon	0,36	0,25	0,22	0,28	0,26	0,10	0,32	0,32	0,04
Methylisobutylketon	0,06	0,03	0,04	0,06	0,05	0,03	0,07	0,08	0,01
Cyclohexanon	0,003	0,00	0,01	0,001	0,000	0,002	0,000	0,000	0,000
Isopren	0,40	0,32	0,24	0,26	0,23	0,19	0,97	0,27	1,27
Methacrolein	0,28	0,25	0,11	0,29	0,25	0,15	1,87	1,40	1,71
Methylvinylketon	0,34	0,30	0,11	0,32	0,31	0,10	0,79	0,61	0,39
α -Pinen	0,07	0,04	0,10	0,03	0,02	0,02	0,04	0,02	0,03
β -Pinen	0,07	0,04	0,09	0,04	0,02	0,05	0,02	0,03	0,02
Limonen	0,17	0,16	0,11	0,13	0,11	0,15	0,11	0,02	0,16
Methylacetat	0,09	0,09	0,03	0,09	0,09	0,02	0,16	0,11	0,11
Ethylacetat	0,74	0,21	1,75	0,35	0,33	0,16	0,61	0,41	0,46
Isopropylacetat	0,25	0,33	0,22	0,25	0,16	0,24	0,57	0,07	0,90
Propylacetat	0,23	0,01	0,39	0,07	0,004	0,15	0,01	0,01	0,01

10.06.2010	Umland			Stadt			Tankstelle		
	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)
Isobutylacetat	0,11	0,05	0,12	0,10	0,08	0,09	0,17	0,18	0,05
Butylacetat	0,64	0,22	0,76	0,48	0,28	0,50	0,39	0,50	0,25
Benzol	0,39	0,35	0,17	0,80	0,59	0,72	3,5	2,2	3,5
Toluol	1,2	1,0	0,9	3,1	2,1	3,3	26,7	28,0	20,4
Ethylbenzol	0,32	0,26	0,25	0,72	0,49	0,60	4,0	3,0	3,8
m,p-Xylol	1,1	0,5	1,4	2,2	1,0	2,5	15,6	15,7	3,5
o-Xylol	0,18	0,18	0,12	0,49	0,33	0,37	3,14	2,03	2,85
Propylbenzol	0,08	0,07	0,04	0,13	0,08	0,11	0,73	0,53	0,49
NO _x	212	110	236	287	152	390	235	194	211
NO	44	18	63	58	22	96	45	32	48
NO ₂	169	83	204	229	111	341	189	151	190
O ₃	12,5	13,7	4,5	13	14	4,7	13	14	3,9
NO _x 60s-5%-Perzentil	68	46	49	92	59	86	108	84	64
NO 60s-5%-Perzentil	7,1	3,7	8,4	10	4	13	15	12	12
NO ₂ 60s-5%-Perzentil	33	25	46	32	23	68	66	47	46
O ₃ 60s-95%-Perzentil	16	17	3	17	18	3	17	17	3

Tabelle A-11: Mittelwerte, Mediane und Standardabweichung (SD) der VOCs, für Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet der Messfahrt vom 10.06.2010

10.06.2010	Hauptstraße			Nebenstraße			Wohngebiet		
	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)
Butan	2,9	2,2	2,3	1,8	1,5	0,9	1,6	1,5	0,3
Pentan	4,3	1,7	6,5	1,9	1,3	2,0	1,3	1,2	0,55
Isopentan	8,3	4,2	12,6	3,7	2,1	4,2	2,8	2,7	2,4
Cyclopenten	0,42	0,17	0,60	0,18	0,12	0,24	0,13	0,09	0,08
Hexan	1,8	0,56	2,9	0,71	0,38	0,96	0,45	0,40	0,28
Heptan	0,53	0,23	0,70	0,35	0,24	0,37	0,23	0,19	0,15
Oktan	0,15	0,11	0,13	0,12	0,09	0,10	0,09	0,07	0,07
Nonan	0,14	0,10	0,17	0,06	0,00	0,07	0,05	0,00	0,07
Ethanol	12,2	10,4	4,9	9,5	8,6	2,6	7,3	6,5	2,2
Isopropanol	0,79	0,68	0,41	0,88	0,71	0,52	0,55	0,44	0,29
Propanol	0,19	0,10	0,19	0,22	0,23	0,12	0,20	0,22	0,16
Butan-2-ol	0,23	0,10	0,32	0,15	0,12	0,15	0,12	0,13	0,06
2-Methyl-3buten-2-ol	0,07	0,03	0,11	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01
Butan-1-ol	0,22	0,18	0,11	0,26	0,25	0,11	0,31	0,31	0,17
Propanal	7,0	4,0	7,0	8,4	6,8	6,5	5,6	3,8	6,2
Butanal	0,07	0,05	0,03	0,08	0,06	0,04	0,10	0,09	0,06
Pentanal	0,09	0,09	0,01	0,11	0,10	0,04	0,15	0,14	0,07
Hexanal	0,09	0,09	0,03	0,11	0,09	0,05	0,15	0,17	0,06
Aceton	3,4	3,1	0,7	3,4	3,5	0,6	3,6	3,5	1,4
Butanon	0,25	0,24	0,03	0,25	0,25	0,05	0,30	0,31	0,14
Methylisobutylketon	0,05	0,04	0,03	0,05	0,05	0,02	0,06	0,06	0,03
Cyclohexanon	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Isopren	0,39	0,27	0,36	0,25	0,22	0,16	0,20	0,22	0,06
Methacrolein	0,29	0,29	0,07	0,26	0,25	0,06	0,31	0,29	0,14
Methylvinylketon	0,31	0,29	0,05	0,30	0,29	0,06	0,36	0,33	0,14
α -Pinen	0,02	0,02	0,01	0,02	0,02	0,00	0,03	0,03	0,01
β -Pinen	0,06	0,02	0,09	0,04	0,02	0,04	0,03	0,02	0,02
Limonen	0,12	0,13	0,09	0,10	0,07	0,09	0,11	0,02	0,13
Methylacetat	0,09	0,08	0,01	0,09	0,09	0,02	0,10	0,09	0,03
Ethylacetat	0,29	0,27	0,08	0,38	0,36	0,17	0,32	0,31	0,16
Isopropylacetat	0,31	0,42	0,24	0,26	0,21	0,26	0,21	0,01	0,23
Propylacetat	0,01	0,00	0,02	0,04	0,01	0,06	0,06	0,06	0,07
Isobutylacetat	0,07	0,03	0,08	0,09	0,09	0,08	0,10	0,12	0,09

10.06.2010	Hauptstraße			Nebenstraße			Wohngebiet		
	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)	Mittelwert (ppb)	Median (ppb)	SD (ppb)
Butylacetat	0,52	0,24	0,79	0,40	0,30	0,29	0,41	0,39	0,33
Benzol	1,2	0,68	1,4	0,79	0,59	0,57	0,53	0,57	0,27
Toluol	4,8	1,7	6,1	3,2	2,2	2,9	1,9	1,5	1,5
Ethylbenzol	0,97	0,43	1,1	0,73	0,55	0,49	0,41	0,36	0,30
m,p-Xylol	3,4	1,5	3,7	2,6	1,3	2,7	0,73	0,67	0,42
o-Xylol	0,54	0,36	0,35	0,51	0,45	0,33	0,31	0,26	0,23
Propylbenzol	0,11	0,09	0,07	0,12	0,09	0,06	0,08	0,07	0,04
NO _x	495	384	428	244	118	363	69	29	140
NO	107	75	108	45	15	88	12	3	35
NO ₂	388	280	373	199	93	332	57	25	132
O ₃	9	9	4	14	15	4	18	18	3
NO _x 60 s 5 % Perzentil	175	165	101	60	48	39	29	24	19
NO 60 s 5 % Perzentil	22	18	16	4,4	3,1	5,0	2,2	2,0	1,4
NO ₂ 60 s 5 % Perzentil	90	71	84	2,2	3,1	5,0	5,9	16	32
O ₃ 60 s 95 % Perzentil	15	14	2,7	18	18	1,4	19	19	1,0

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung der Troposphäre mit der planetaren Grenzschicht und der darüber liegenden freien Troposphäre (nach (Urban, 2010)). Zwei typische Emissionsquellen für Spurenstoffe sind städtische (links) und ländliche (rechts) Gebiete. In Gegenwart von NO_x werden VOC und CO photochemisch oxidiert (Strahlung: $h\nu$), wobei troposphärisches Ozon (O_3) und weitere Produkte gebildet werden. Eine weitere wichtige Rolle spielen primär und sekundär (SOA) gebildete organische Partikel.	2
Abbildung 1-2: Reaktionsschema der flüchtigen organischen Substanzen, des Ozons und der Stickoxide (NO_x) NO und NO_2 in der Troposphäre (nach Atkinson, 2000).	6
Abbildung 2-1: Übersichtsschematik des Instrumentenaufbaus im HALO-Standardrack.....	11
Abbildung 2-2: Schematischer Aufbau des GC-MS-Systems. WT: Wasserfalle; AT: Adsorptionsfalle; FT: Fokussierfalle; EPC: elektronische Druckkontrolle; GC: Gaschromatograph; MS: Massenspektrometer. Während System B anreichert und das GC läuft, befindet sich System A in der Pre-Runphase und desorbiert die Probe auf die Zwischenfokussierung.	12
Abbildung 2-3: zeitlicher Ablauf (Kanal A und B) von Adsorption, Desorption, Desorption der Fokussierfalle und Temperaturprogramm des GC-Ofens	13
Abbildung 2-4: Übersichtsschematik Probenanreicherung ohne GC-Säule und Massenspektrometer: AT Adsorptionsfalle, WT Wasserfalle, FT Fokussierfalle, MFC Massenflussregler, MV Magnetventil, NV Nadelventil. Die Probe wird bei Adsorption mit genauem Fluss über den MFC geleitet. Bei Desorption wird die feuchte, warme Luft zum Schutz des MFC über ein Nadelventil abgeleitet.....	14
Abbildung 2-5: Fokussierfalle mit Heizung. Die Fokussierfalle ist auf einer Länge von 4 cm mit Adsorptionsmaterial (2) gefüllt. In Einbaurichtung Adsorptionsfalle / Schaltventil ist das Adsorbens mit kurzfasriger Quarzwatte (1) und in Einbaurichtung zur Säule mit langfasriger Quarzwolle (3) fixiert.	15
Abbildung 2-6: Splitschaltung für Desorption Kanal A im Split-Modus. Die Magnetventile (MV) 3A und 3B leiten den Splitfluss über das Nadelventil (NV) oder den Massenflussregler (MFC). Der MFC steuert den Splitfluss bis 100 ml/ min. Die Magnetventile 4A und 4B schalten split oder splitlos. Die Abkürzung A und B stehen für die zwei verschiedenen Systeme. Die Proportionalventile (PV) und die Drucksensoren (DS) dienen der elektronischen Druckkontrolle des Trägergases Helium.	16
Abbildung 2-7: GC-Säulenmodul im GC-MS-System.....	17
Abbildung 2-8: Temperaturprofil der zwei GC-Säulen, für Säule A in blau und für Säule B in rot. Während eine GC-Säule das Temperaturprogramm zur Trennung der Analyten fährt, kühlt die andere GC-Säule herunter. Das Kühlen von 240°C auf 35 °C dauert ca. 2,5 min	18
Abbildung 3-1: Einzelionen-Chromatogramm für das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z 72. Butanal (2) und Butanon (3) können mit der DB-Wax Säule voneinander getrennt werden. Mit der DB-5-Säule erfolgt keine Trennung der beiden Substanzen.....	21
Abbildung 3-2: Chromatogramm des Gas-Standards „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussierfalle. Die Aufzählung der einzelnen Peaks erfolgt in Tabelle 3-1. Die Signalstärke ist die Anzahl aller vom MS gemessenen Ionen (Total Ion Chromatogramm).	22
Abbildung 3-3: Vergleichsmessung mit und ohne Fokussierfalle. Dargestellt sind die Masse-zu-Ladungs-Verhältnisse m/z 43 und m/z 78. Ohne Fokussiertrap (oben) können Substanzen erst ab C_6 dargestellt werden. Die Peaks sind sehr breit. Mit Fokussierfalle (unten; Carbopack X) können kürzerkettige Substanzen ab C_4 mit scharfen Peaks dargestellt werden.	25
Abbildung 3-4: Einzelionen-Chromatogramme von m/z 58 und m/z 91 für die Adsorbentien Carbopack C (oben), Carbopack Y (mitte) und Carbopack B (unten). Die leichtflüchtigen Substanzen Butan (1), Propanal (2) und Aceton (3) sind in rot mittels m/z 58 dargestellt. Die schwerer flüchtigen Substanzen α -Pinen (4), Toluol (5) sind in blau mittels m/z 91 dargestellt.	26

Abbildung 3-5: Kalibriergeraden (Kanal A) inkl. Konfidenzbänder der Substanzen Isopren, Benzol, Toluol und Ethylbenzol für die FT-Materialien Carbopack C (blau, links), Carbopack Y (rot, Mitte) und Carbopack B (grün, rechts), berechnet durch einfach ungewichtete lineare Regression. Abgebildet sind die Einzelmesspunkte mit Angabe der einfachen Standardabweichung als Fehler der y-Achse.....	28
Abbildung 3-6: Bestimmtheitsmaße aller Substanzen für Carbopack C (blau), Carbopack Y (rot) und Carbopack B (grün) sortiert nach Flüchtigkeit	30
Abbildung 3-7: Nachweisgrenzen der einzelnen FT-Materialien Carbopack C (blau), Carbopack Y (rot) und Carbopack B (grün)	31
Abbildung 4-1: Daten zur Präzision. Aufgetragen sind die relativen Standardabweichungen der einzelnen Substanzen für die Kanäle A (blau) und B (rot). Die Anordnung der Substanzen erfolgt nach Retentionszeiten (kleinste links und höchste rechts).....	36
Abbildung 4-2: Ergebnisse zur Genauigkeit für die Kanäle A und B bei Verwendung von Carbopack Y als FT-Material. Aufgetragen ist die durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung berechnete Messunsicherheit in Prozent für Kanal A (blau) und Kanal B (rot), vgl. Tabelle A-1 im Anhang	38
Abbildung 4-3: Memoryeffekt der Fokussierfalle (%) für Kanal A (blau) und Kanal B (rot) mit dem FT-Material Carbopack Y.....	40
Abbildung 4-4: Memoryeffekt der Adsorptionsfallen (%) für Kanal A (blau) und Kanal B (rot) mit dem FT-Material Carbopack Y.	41
Abbildung 4-5: Einfluss von Ozon auf Standardmessungen der Alkane (A), Alkohole (B), Aldehyde (C), Ketone (D), Acetate (E), Terpene (inkl. Abbauprodukten) (F) und Aromaten (G). Abgebildet sind die gemittelten Verhältnisse aus 6 Wiederholmessungen genormt auf den Wert bei 0 ppb Ozon in Abhängigkeit zum Ozonmischungsverhältnis.....	43
Abbildung 4-6: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) von Isopren (oben links), α -Pinen (oben rechts), Benzol (unten links) und Toluol (unten rechts) vom 10.06.2010 aus den Fast-GC-MS-Messungen (blau = Kanal A, rot = Kanal B) und Behältermessungen mit dem Referenz GC-MS (graue Quadrate). Der Fehlerindikator der x-Achse gibt die Probenahmedauer wieder (nur Behälterproben).	47
Abbildung 4-7: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) von Isopren (oben links), α -Pinen (oben rechts), Benzol (unten links) und Toluol (unten rechts) vom 06.06.2010 aus den Fast-GC-MS-Messungen (blau = Kanal A, rot = Kanal B) und Behältermessungen mit dem Referenz GC-MS (graue Quadrate). Der Fehlerindikator der x-Achse gibt die Probenahmedauer wieder (nur Behälterproben).	48
Abbildung 5-1: Schematische Darstellung der Ausstattung des mobilen Luftlabors für die Messfahrten 2010 (nach Urban, 2010).....	53
Abbildung 5-2: Kalibriervergleich der Ozonmessgeräte: Aufgetragen sind die Messwerte des UV-Photometers gegen die Messwerte des Chemilumineszenzdetektors. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 0,9789.	56
Abbildung 5-3: Google-Earth Abbildung der Region Jülich – Düren – Stollberg mit farblich markierter GPS-Spur für die Messfahrten im Zeitraum zwischen dem 03.06.2010 und dem 22.06.2010. FZJ: Forschungszentrum Jülich. Die Markierungen 1 bis 4 entsprechen den Messszenarien im Text.	58
Abbildung 5-4: Streckenverlauf für das Messszenario Stadt. Links ist die komplette Strecke abgebildet. Rechts sind die mehrmals abgefahrenen Hauptstraße in rot (Schoellerstraße), Nebenstraße in gelb (Scharnhorststraße) und Wohngebiet in grün (Göbenstraße) in Düren aufgeführt.	60
Abbildung 5-5: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Alkane Alkohole und Aromaten vom 10.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC). Die beschrifteten Peaks sind auf direkte Emissionen aus dem Verkehr zurückzuführen, vgl. Abschnitt 6.1.1.	62
Abbildung 5-6: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Acetate sowie der Terpene und deren Abbauprodukte vom 10.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC). Die beschrifteten Peaks sind auf direkte Emissionen aus dem Verkehr zurückzuführen, vgl. Abschnitt 6.1.1.	63
Abbildung 5-7: Logarithmische Darstellung der Ozon- (oben), NO_x - (Mitte) und VOC-Mischungsverhältnisse (unten) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 10.06.2010. Die grauen Vertikallinien zeigen das Passieren des Kreisverkehrs an, die grünen Vertikallinien zeigen das Verlassen des Wohngebiets an.	65
Abbildung 5-8: Darstellung der relativen Luftfeuchtigkeit RH (blau) und Temperatur T (rot) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 10.06.2010.	67
Abbildung 5-9: Streckenverlauf für die semi-ländlichen Messungen Wald-Stadt. Die Strecke zwischen dem Wendepunkt im Wald und Stolberg wurde bei diesem Messszenario mehrmals je Messfahrt abgefahren.	68
Abbildung 5-10: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Alkane Alkohole und Aromaten vom 06.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC)	70

Abbildung 5-11: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse der Stoffgruppen Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate vom 06.06.2010 gegen die Uhrzeit (UTC)	71
Abbildung 5-12: Logarithmische Darstellung der Ozon- (oben), NO _x - (Mitte) und VOC-Mischungsverhältnisse (unten) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 06.06.2010. Die grauen Vertikallinien zeigen das Verlassen des Wendepunktes in Stolberg (Tankstelle) und die grünen Vertikallinien das Erreichen des Wendepunktes im Wald an.....	73
Abbildung 5-13: Darstellung der relativen Luftfeuchtigkeit RH (blau) und Temperatur T (rot) in Abhängigkeit der Zeit für die Messfahrt vom 06.06.2010.....	75
Abbildung 6-1: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse aller Messungen) der gemessenen Spurenstoffe (links) und der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten (rechts) für die Messfahrt vom 10.06.2010.....	78
Abbildung 6-2: Auswahl der Rastergröße für die Messfahrt vom 10.06.2010 und Benzol-Mischungsverhältnisse. Links: Rastergröße 0,5 km × 0,5 km, Mitte: Rastergröße 0,2 km × 0,2 km, Rechts: Rastergröße 0,1 km × 0,1 km. Unten: Streckenbereich Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet.....	80
Abbildung 6-3: Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt (*ohne Tankstelle), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG).....	82
Abbildung 6-4: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse) der VOCs nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Hauptstraße (oben), Nebenstraße (Mitte) und Wohngebiet (unten).....	83
Abbildung 6-5: Verteilung der Stickoxide NO ₂ und NO (links) und Ozon (rechts) für die Messfahrt vom 10.06.2010 unterteilt nach Umland, Stadt (ohne Tankstelle), Tankstelle (TS), Hauptstraße (HS), Nebenstraße (NS) und Wohngebiet (WG).....	84
Abbildung 6-6: Benzol-Mischungsverhältnis dargestellt als Mittelung über den Ort in 100 m × 100 m Rastern am 10.06.2010 für den gesamten Streckenverlauf (links) und für das Straßenszenario Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet (rechts).....	92
Abbildung 6-7: Toluol-Mischungsverhältnis dargestellt als Mittelung über den Ort in 100 m × 100 m Rastern am 10.06.2010 für den gesamten Streckenverlauf (links) und für das Straßenszenario Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet. (1) Kreuzau, (2) Kreuzung mit Stoppschild.....	93
Abbildung 6-8: Süd-Nord-Schnitt der Toluol- und Isopren-Mischungsverhältnisse für den 10.06.2010. Die graue Vertikallinie spiegelt den Kreisverkehr wider, die blauen Vertikallinien begrenzen den Stadtbereich. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.....	94
Abbildung 6-9: Benzol-Mischungsverhältnisse der 100 m × 100 m Raster im Abstand zum Kreisverkehr getrennt nach Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet.....	95
Abbildung 6-10: Darstellung der Hintergrund-Mischungsverhältnisse von NO _x und Ozon für den 10.06.2010. Grün sind die NO _x -Mischungsverhältnisse eingefärbt mit der stärkeren Linie für die gleitenden 60s-5%-Perzentile. Rot sind die Ozon-Mischungsverhältnisse eingefärbt mit der stärkeren rotbraunen Linie für die gleitenden 60s-95%-Perzentile. Die rot, gelb und grün hinterlegten Flächen spiegeln das Straßenbild Hauptstraße (HS, rot) Nebenstraße (NS, gelb) und Wohngebiet (WG, grün) wider.....	98
Abbildung 6-11: Hintergrund-Mischungsverhältnisse von Benzol und Toluol für den 10.06.2010 anhand der gleitenden 5%-Perzentile. HS = Hauptstraße, NS = Nebenstraße, WG = Wohngebiet, TS = Tankstelle, HG = Hintergrund.....	99
Abbildung 6-12: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse aller Messungen) der gemessenen Spurenstoffe (links) und der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten (rechts) für die Messfahrt vom 06.06.2010.....	102
Abbildung 6-13: Verteilung der flüchtigen organischen Substanzen nach Substanzklassen Alkane, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Terpenoide, Acetate und Aromaten für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald, Umland und Stadt (mit Tankstelle und Tunnel).....	103
Abbildung 6-14: Zusammensetzung (Mittelwert der Volumenmischungsverhältnisse) der zehn häufigsten flüchtigen organischen Substanzen für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald (links) und Stadt (mit Tankstelle und Tunnel, rechts).....	104
Abbildung 6-15: Verteilung (Mittelwerte) der Stickoxide NO ₂ und NO und Ozon für die Messfahrt vom 06.06.2010 unterteilt nach Wald, Umland, Mausbach, Stolberg, Tunnel (Werte oben abgeschnitten) und Tankstelle.....	105

Abbildung 6-16: Benzol-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.	111
Abbildung 6-17: Toluol-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.	112
Abbildung 6-18: α -Pinen-Mischungsverhältnis (ppt) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.	112
Abbildung 6-19: NO-Mischungsverhältnis (ppb) dargestellt als Mittelung über den Ort in 100m × 100m Rastern für die Strecke zwischen Stolberg und dem Wendepunkt im Wald.	113
Abbildung 6-20: Vergleich von NO (oben) und NO _x (unten) mit den anthropogenen Spurenstoffen Benzol (links) und Toluol (rechts) für den 06.06.2010 nach Stadt (rotbraun), Tankstelle (blau), Tunnel (cyan), Wald (grün) und Sonstige (grau) unterteilt	114
Abbildung 6-21: West-Ost-Schnitt der Toluol-Mischungsverhältnisse für den 06.06.2010. Tunnel, Stadt und Wald sind durch Vertikallinien gekennzeichnet. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.....	115
Abbildung 6-22: West-Ost-Schnitt der Isopren-und α -Pinen-Mischungsverhältnisse für den 06.06.2010. Tunnel, Stadt und Wald sind durch Vertikallinien gekennzeichnet. Die roten Punkte sind die Einzelwerte, die blaue Linie ist der 1-s-Mittelwert über die Raster und die grauen Fehlerbalken geben die Streuung der Einzelwerte in den einzelnen Rastern an.	116
Abbildung 6-23: Hintergrund-Mischungsverhältnisse von NO _x und Ozon für den 06.06.2010. In grün sind die Mischungsverhältnisse von NO _x eingefärbt mit der stärkeren Linie für die gleitenden 60s 5%-Perzentile. In rot sind die Mischungsverhältnisse von Ozon eingefärbt mit der stärkeren rotbraunen Linie für die gleitenden 60s 95%-Perzentile. Die rot, gelb und grün hinterlegten Flächen spiegeln die Region Stadt (Stolberg, rot), Umland (Mausbach, gelb) und Wald (Eifel, grün) wider.	119
Abbildung 6-24: Hintergrund-Mischungsverhältnisse (HG) von Benzol und Toluol für den 06.06.2010. Die gestrichelten Linien sind die gleitenden 5%-Perzentile über die geographische Position für Stadt (rot), Wald (grün) und Tankstelle (TS, blau).	120
Abbildung 6-25: Anteil der Mischungsverhältnisse (links) und der Reaktivitäten mit OH (k _{OH}) (rechts) der mit dem Fast-GC-MS-System gemessenen Alkane (blau), Alkohole (rot), Aldehyde (grün), Ketone (violett), Terpenoide (cyan), Acetate (orange) und Aromaten (hellblau) über alle Messtage.	124
Abbildung 6-26: Anteil der Mischungsverhältnisse (links) und der OH-Reaktivitäten (k _{OH}) der mit dem Fast-GC-MS-System gemessenen Alkane (blau), Alkohole (rot), Aldehyde (grün), Ketone (violett), Terpenoide (cyan), Acetate (orange) und Aromaten (hellblau) für die semi-ländlichen Messungen am 06.06.2010 (oben) und für die Stadtmessungen am 10.06.2010 (unten).	125
Abbildung 6-27: Mischungsverhältnisse (oben) und OH-Reaktivitäten (unten) nach Stoffgruppen für den 06.06.2010 (MW = Mittelwert des gesamten Messtags, Wald, Stadt *inkl. Tankstelle und Tunnel) und den 10.06.2010 (MW = Mittelwert des gesamten Messtags, Umland, HS = Hauptstraße).....	127
Abbildung 6-28: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von Toluol zu Benzol im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte.	131
Abbildung 6-29: Verhältnis von Toluol zu Benzol für semi-ländliche Messungen am 06.06.2010.	132
Abbildung 6-30: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von Ethylbenzol zu Toluol im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte.....	133
Abbildung 6-31: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von m,p-Xylol zu Ethylbenzol (links) und n-Hexan zu n-Pentan (rechts) im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald, Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige. Die gestrichelte Linie ist der Mittelwert aller Datenpunkte. ...	134
Abbildung 6-32: Logarithmische Darstellung der Mischungsverhältnisse von MVK zu MACR im Juni 2010 mit geographischer Unterteilung nach Wald (links), Stadt (Düren, Stolberg), Tunnel, Tankstelle und Sonstige(rechts). Die gestrichelte Linie ist das theoretische MVK-zu-MACR-Verhältnis aus dem OH-Abbau	138
Abbildung A-1: Gesamtionen-Chromatogramm (TIC, MS-Signal) des 74-Komponenten-Standards am Labor GC-FID/ MS. Die Nummerierung der Peaks wird in Tabelle A-5 erklärt.....	155
Abbildung A-2: Ergebnisse der Fast-GC-MS-Messungen während der Messfahrten im Juni 2010. Die Nummerierung erfolgt auf Grundlage der Retentionszeiten analog zu Tabelle 3-1.	160

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1: Peakbezeichnung, Retentionszeiten und Quantifizierungsfunktion für den Gas-Standard „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussiermaterial aus Abbildung 3-2	23
Tabelle 3-2: SIM-Fenster und Quantifizierungsfunktionen für den Gas-Standard „Apel 8“ mit Carbopack Y als Fokussiermaterial	24
Tabelle 3-3: Überblick über graphitisierte Kohlenstoffe, deren spezifische Oberfläche und Anwendungsbereich nach Herstellerangaben (Sigma Aldrich/ Supelco).....	26
Tabelle 3-4: Analysenspektrum bei Verwendung verschiedener Materialien für die Fokussierfallen	32
Tabelle 4-1: Einzelfehler des Fast-GC-MS-Systems	37
Tabelle 4-2: Vergleich des neuen Fast-GC-MS-Systems mit in der Literatur vorhandenen GC- und GC-MS-Systemen	45
Tabelle 5-1: Zusammenfassung der verwendeten Messgeräte und deren Zeitauflösung	57
Tabelle 5-2: Zusammenfassung Messfahrten mit Datumsangabe (* Feiertag), Start und Ende der Messfahrt in UTC (MESZ - 2h) und dem Messszenario	59
Tabelle 5-3: Zusammenfassung der während der Messfahrten nachgewiesenen Substanzen in den Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate	61
Tabelle 5-4: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 10.06.2010 ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate.....	64
Tabelle 5-5: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 10.06.2010 aus den Behälterproben ermittelten Mischungsverhältnisse für CO (inklusive Messunsicherheit), Benzol und Toluol.....	66
Tabelle 5-6: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 gefahrenen Runden mit Uhrzeiten	69
Tabelle 5-7: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 ermittelten Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der Stoffgruppen Alkane, Alkohole, Aromaten, Aldehyde, Ketone, Terpenoide und Acetate.....	72
Tabelle 5-8: Zusammenfassung der während der Messfahrt vom 06.06.2010 aus den Behälterproben ermittelten Mischungsverhältnisse für CO (inklusive Messunsicherheit), Benzol, Toluol und α -Pinen	74
Tabelle 6-1: Vergleich der Mischungsverhältnisse (in ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Rappenglück & Fabian, 1999, Legreid et al., 2007a und Urban, 2010 für anthropogene Substanzen (n-Alkane und Aromaten). Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Median (Med), der mittlere Wert ist der Mittelwert (MW) und der untere Wert ist der gemessene Maximalwert (Max). TS = Tankstelle, HS = Hauptstraße, NS = Nebenstraße, WG = Wohngebiet, M = München, M _{SR} = Stadtrand München Perlach, HPB = Hohenpeißenberg, ZH = Zürich, FJ = Frühjahr, SO = Sommer, D = Düsseldorf.....	87
Tabelle 6-2: Vergleich der Ozon und Stickoxidaten mit Literaturdaten. D = Düsseldorf.	90
Tabelle 6-3: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, Legreid et al., 2007b) für oxigenierte Substanzen. Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Mittelwert und der untere Wert ist der Median (* Minimalwerte-Maximalwerte (ppb) bei Legreid, 2007b; NN unterhalb der Nachweisgrenze)	106
Tabelle 6-4: Vergleich der Mischungsverhältnisse (ppb) dieser Studie mit Literaturdaten (Legreid et al., 2007a, Legreid et al., 2008, Legreid et al., 2007b, Urban, 2010) für Aromaten, Alkane und α - / β -Pinen. Der obere Wert der jeweiligen Spalte ist der Mittelwert und der untere Wert ist der Median	107
Tabelle 6-5: Vergleich der Ozon- und Stickoxidaten vom 06.06.2010 mit Literaturdaten.	109
Tabelle 6-6: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen von Benzol und Toluol vom 06.06.2010 und vom 10.06.2010.....	121

Tabelle 6-7: Mischungsverhältnisse (in ppb) und OH-Reaktivitäten (k_{OH} in s^{-1}) der flüchtigen organischen Substanzen, CO, NO ₂ , NO, Ozon und Methan sowie deren prozentuale Verteilung für die Messungen im Juni 2010.....	123
Tabelle 6-8: mittlere Mischungsverhältnisse und Reaktivitäten mit OH und ihre prozentualen Anteile an den VOC-Messungen für diese Studie (Wald, 06.06.2010) und für Daten der ECHO-Messungen vom Juli 2003 nach D. Klemp und B. Mittermaier (unveröffentlichte Daten).....	128
Tabelle 6-9: Berechnung der Lebensdauer ausgewählter Substanzen anhand der Geschwindigkeitskonstanten (k) mit OH bei 298 K (Atkinson und Arey, 2003) bei unterschiedlichen OH-Konzentrationen.....	130
Tabelle 6-10: mittleres Verhältnis ausgewählter VOC aus den Stadtmessungen vom 10.06.2010 im Vergleich mit Daten aus Düsseldorf (Urban, 2010), Pamplona (Parra et al., 2009.), Zürich (Legreid et al., 2007a) und New England (de Gouw et al., 2005) und VOC-Verhältnis der Waldmessungen vom 06.06.2010 im Vergleich mit verschiedenen Wald- und Hintergrundmessungen (Urban, 2010; Legreid et al., 2008; Parra et al., 2006). Werte in Klammern = niedrigste und höchste Mittelwerte aller Messpunkte.	135
Tabelle 6-11: Vergleich verschiedener Studien zum Verhältnis von MVK und MACR (aus Schaub, 2007) mit den in dieser Arbeit ermittelten Werten (Mediane)	138
Tabelle A-1: Mischungsverhältnisse der Substanzen des Gas-Standards „Apel 8“ (ppb) Nummerierung nach chromatographischer Trennung (Abbildung 3-2), Nachweisgrenze nach Gleichung A-4 (ppt) und Messunsicherheit des Fast-GC-MS-Systems (vgl. Abbildung 4-2).....	148
Tabelle A-2: Temperatur und Schaltprofil des Fast GC-MS- Systems. A steht für Kanal A, B für Kanal B. AT: Adsorptionsfalle, WT: Wasserfalle, FT Fokussierfalle. HPr: Vordruck in kPa.....	150
Tabelle A-3: Probenahmezeiten, Befüllungsstatus nach der Probenahme und nach Zugabe von Synthetischer Luft (SL) im Labor für die gesammelten Behälterproben. VF: Verdünnungsfaktor	151
Tabelle A-4: Temperaturprofil Labor-GC-MS 6890GC für Offline-Messungen der Behälterproben	152
Tabelle A-5: Reihenfolge der Substanzen des 74-Komponenten-Standards am Labor GC-MS/FID mit Angabe des Mischungsverhältnisses, Messunsicherheit und Nachweisgrenze (Urban, 2010)	153
Tabelle A-6: Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Behälterproben vom 06.06.2010	156
Tabelle A-7: Kohlenwasserstoffzusammensetzung der Behälterproben vom 10.06.2010	158
Tabelle A-8: Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der VOCs, Stickoxide, Ozon und meteorologischen Größen Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit für die Messfahrt vom 06.06.2010.....	164
Tabelle A-9: Minima, Maxima, Mittelwerte und Mediane der VOCs, Stickoxide, Ozon und meteorologischen Größen Temperatur und relativen Luftfeuchtigkeit für die Messfahrt vom 10.06.2010.....	166
Tabelle A-10: Mittelwerte, Mediane und Standardabweichung (SD) der VOCs, für Umland, Stadt und Tankstelle der Messfahrt vom 10.06.2010	168
Tabelle A-11: Mittelwerte, Mediane und Standardabweichung (SD) der VOCs, für Hauptstraße, Nebenstraße und Wohngebiet der Messfahrt vom 10.06.2010.....	170

Abkürzungen

In diesem Verzeichnis sind SI-Einheiten, deren Symbole sowie Zeichen und Kürzel aus chemischen und mathematischen Formeln nicht aufgeführt.

AT	engl.: adsorption trap; Adsorptionsfalle
CLD	Chemilumineszenzdetektor
DNA	engl.: deoxyribonucleic acid; Desoxyribonukleinsäure
ECD	Elektroneneinfangdetektor (engl.: electron capture detector, ECD)
EI	Elektronenstoß-Ionisierung (engl.: electron impact: EI)
EMV	elektromagnetische Verträglichkeit
FID	Flammenionisationsdetektor
FT	engl.: focus trap; Fokussierfalle
GC	Gaschromatographie
GC-MS	mit Massenspektrometrie gekoppelte Gaschromatographie
HALO	engl.: High Altitude and Long distance research aircraft; Forschungsflugzeug
m/z	Masse-zu-Ladungsverhältnis
MACR	Methacrolein
MFC	engl.: Massflowcontroller; Massenflussregler
MS	Massenspektrometrie
MV	Magnetventil (Kapitel 2-3)
MVK	Methylvinylketon
NMHC	engl.: non methane hydro carbon; Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe
NO _x	Stickoxide (NO + NO ₂)
NV	Nadelventil
OMO	engl.: Oxidation Mechanism Observation; Beobachtung von Oxidationsmechanismen
oVOC	engl.: oxigenated volatile organic compound; oxigenierte flüchtige organische Verbindung
ÖPNV	öffentlicher Personennahverkehr
PBL	engl.: planetary boundary layer; Planetare Grenzschicht
ppbv	engl.: parts per billion by volume; Teile je Milliarde (ppb)
pptv	engl.: parts per trillion by volume; Teile je Billion (ppt)
PTR-MS	Protonentransfer-Reaktions-Massenspektrometrie
PTR-TOF-MS	Protonentransfer-Reaktions-Flugzeit-Massenspektrometer

SIM	engl. Single Ion Modus, Einzelionen-Modus
SL	Synthetische Luft
SOA	engl.: secondary organic aerosol
UV	Ultraviolett
VF	Verdünnungsfaktor
VOC	engl.: volatile organic compound; flüchtige organische Verbindung
WCOT	engl.: wall coated open tubular column
WT	engl.: water trap; Wasserfalle

Literatur

Agilent Technologies DB-624 GC Columns

<https://www.agilent.com/en-us/products/gas-chromatography/gc-columns/capillary/db-624>

Apel, E C, Calvert, J G & Fehsenfeld, F C 1994 The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task-1 and Task-2 *Journal of geophysical research: Atmospheres*, 99(D8), 16651-16664, doi:10.1029/94JD00086

Apel, E C, Calvert, J G, Gilpin, T M, Fehsenfeld, F C, Parrisch, D D & Lonneman W A 2003a Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 4, ambient air *Journal of geophysical reasearch: Atmospheres*, 108(D9), 4300, doi:10.1029/2002JD002936

Apel, E C, Hills, A J, Lueb, R, Zindel, S Eisele, S & Riemer D D 2003b A fast-GC/MS system to measure C₂ to C₄ carbonyls and methanol aboard aircraft *Journal of geophysical reasearch: Atmospheres*, 108 (D20), 8794, doi:10.1029/2002JD003199

Apel, E C, Riemer, D D, Hills, A, Baugh, W, Orlando, J, Faloon, I, Tan, D, Brune, W, Lamb, B, Westberg, H, Carroll, M A, Thornberry, T & Geron, C D 2002 Measurement and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive *Journal of geophysical reasearch: Atmospheres*, 107 (D3), doi:10.1029/2000jd000225

Atkinson, R 2000 Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x *Atmospheric Environment*, 34 (12-14), 2063-2101, doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4

Atkinson, R & Arey, J 2003 Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. *Chemical Reviews*, 103 (12), 4605-4638, doi:10.1021/cr0206420

Atkinson, R, Baulch, D L, Cox, R A, Crowley, J N, Hampson, R F, Hynes, R G, Jenkin, M E, Rossi, M J & Troe, J 2006 Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - Gas phase reactions of organic species *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 3625-4055, doi:10.5194/acp-6-3625-2006

Baier, H-U (ohne Jahresangabe) The Determination of Allergenes in Fragrance Products Fast GCMS with narrow bore columns *published on shimadzu web*

Baker, A K, Beyersdorf, A J, Doezema, L A, Katzenstein, A S, Meinardi, S, Simpson, I J, Blake, D R & Sherwood Rowland, F 2008 Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities *Atmospheric Environment*, 42 (1), 170-182, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.007

Bechara, J, Borbon, A, Jambert, C & Perros, P E 2008 New off-line aircraft instrumentation for non-methane hydrocarbon measurements *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 392 (5), 865-876, doi:10.1007/s00216-008-2330-3

- Beckerman, B, Jerrett, M, Brook, J R, Verma, D K, Arain, M A & Finkelstein, M, M** 2008 Correlation of nitrogen dioxide with other traffic pollutants near a major expressway *Atmospheric Environment*, 42 (2), 275-290, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.042
- Bicchi, C, Brunelli, C, Cordero, C, Rubiolo, P, Galli, M & Sironi, A** 2005 High-speed gas chromatography with direct resistively-heated column (ultra fast module-GC)-separation measure (S) and other chromatographic parameters under different analysis conditions for samples of different complexities and volatilities *Journal of Chromatography A*, 1071 (1-2), 3-12, doi:10.1016/j.chroma.2004.09.051
- Biesenthal, T A, Wu, Q, Shepson, P B, Wiebe, H A, Anlauf, K G & MacKay, G I** 1997 A study of relationships between isoprene, its oxidation products, and ozone, in the lower Fraser Valley, BC *Atmospheric Environment*, 31 (14), 2049-2058, doi:10.1016/S1352-2310(96)00318-4
- Borbon, A, Fontaine, H, Veillerot, M, Locoge, N, Galloo, J & Guillermo, R** 2001 An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location *Atmospheric Environment*, 35 (22), 3749-3760, doi:10.1016/S1352-2310(01)00170-4
- Borbon, A, Fontaine, H, Locoge, N, Veillerot & M, Galloo, J** 2003 Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air-Part I: source identification *Atmospheric Environment*, 37 (29), 4051-4064, doi:10.1016/S1352-2310(03)00525-9
- Borbon, A, Coddeville, P, Locoge, N & Galloo, J-C** 2004 Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France *Chemosphere*, 57 (8), 931-942, doi:10.1016/j.chemosphere.2004.07.034
- Brown, J & Shirey B** 2001 A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications *published on Sigma-aldrich web*
- Bukowiecki, N, Dommen, J, Prevot, A S H, Richter, R, Weingartner, E & Baltensperger, U** 2002 A mobile pollutant measurement laboratory - Measuring gas phase and aerosol ambient concentrations with high spatial and temporal resolution *Atmospheric Environment*, 36 (36-37), 5569-5579, doi:10.1016/S1352-2310(02)00694-5
- Calvert, J G, Kerr, J A, Madronich, S, Moortgat, G K, Wallington, T J & Yarwood, G** 2000 The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes *Oxford University Press*
- Caprino, L & Togna, G I** 1998 Potential Health Effects of Gasoline and Its Constituents: A Review of Current Literature (1990-1997) on Toxicological Data *Environmental Health Perspectives*, 106 (3), 115-125
- Cárdenas, L M, Austin, J F, Burgess, R A, Clemitshaw, K C, Dorling, S, Penkett, S A & Harrison, R M** 1998 Correlations between CO, NO_y, O₃ and non-methane hydrocarbons and their relationships with meteorology during winter 1993 on the North Norfolk Coast, U.K. *Atmospheric Environment*, 32 (19), 3339-3351, doi:10.1016/S1352-2310(97)00445-7
- Carlier, P, Hannachi, H & Mouvier, G** 1986 The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - A review, *Atmospheric Environment* (1967), 20 (11), 2079-2099, doi:10.1016/0004-6981(86)90304-5
- Ciccioli, P, Cecinato, A, Brancaleoni, E, Frattoni, M, Bruner, F & Maione, M** 1996 Occurrence of Oxygenated Volatile Organic Compounds (VOC) in Antarctica *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 62 (3), 245-253, doi:10.1080/03067319608028137

- Colorado, A, Barket, d J, Hurst, J M & Shepson, P B** 1998 A Fast-Response Method for Determination of Atmospheric Isoprene Using Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry *Analytical Chemistry*, 70 (24), 5129-5135, doi:10.1021/ac980407a
- Cramers, C A, Janssen, H-G, van Deursen, M M & Leclercq, P A** 1999 High-speed gas chromatography: An overview of various concepts *Journal of Chromatography A*, 856 (1-2), 315–329, doi:10.1016/S0021-9673(99)00227-7
- Dagan, S & Amirav, A** 1994 Fast, high temperature and thermolabile GC-MS in supersonic molecular beams *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 133 (2-3), 187-210, doi:10.1016/0168-1176(94)03960-7
- Dambeck, H** 2015 Belastung durch Feinstaub und Stickoxid: Wo Deutschland am schmutzigsten ist, *spiegel online* <http://www.spiegel.de/wissenschaft/mensch/luftschadstoffe-deutschlands-orte-mit-der-schmutzigsten-luft-a-1030275.html>
- de Gouw, J A, Middlebrook A M, Warneke, C, Goldan, P D, Kuster, W C, Roberts, J M, Fehsenfeld, F C, Worsnop, D R, Canagaratna, M R, Pszenny, A A P, Keene, W C, Marchewka, M, Bertman, S B & Bates T S** 2005 Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002 *Journal of geophysical reasearch: Atmospheres*, 110 (D16), 305, doi:10.1029/2004JD005623
- de Gouw, J A & Warneke, C** 2007 Measurements of Volatile Organic Compounds in the Earth's Atmosphere using Proton-Transfer-Reaction Mass Spectromety *Mass Spectrometry Reviews*, 26 (2), 223– 257, doi:10.1002/mas.20119
- Deutscher Wetterdienst:** Winddaten Nörvenich ftp://ftp-cdc.dwd.de/pub/CDC/observations_germany/climate/hourly/wind/
- Dlugokencky E** 2015, NOAA/ESRL, www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends_ch4/, ftp://aftp.cmdl.noaa.gov/products/trends/ch4/ch4_annmean_gl.txt
- Dreyfus, G B, Schade, G W & Goldstein, A H** 2002 Observational constraints on the contribution of isoprene oxidation to ozone production on the western slope of the Sierra Nevada, California *Journal of geophysical reasearch: Atmospheres*, 107 (D19), 4365, doi:10.1029/2001JD001490
- Ehlers, C** 2014 Mobile Messungen - Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen *Schriften des Forschungszentrum Jülich. Energy & Environment* 229, VII, 137p, ISBN: 978-3-89336-989-8
- Elkins, J W, Fahey, D W, Gilligan, J M, Dutton, G S, Baring, T J, Volk, C M, Dunn, R E, Myers, R C, Montzka, S A, Wamsley, P R, Hayden, A H, Butler, J H, Thompson, T M, Swanson, T H, Dlugokencky, E J, Novelli, P C, Hurst, D F, Lobert, J M, Ciciora, S J, Mclaughlin, R J, Thompson, T L, Winkler, R H, Fraser, P J, Steele, L P & Lucarelli, M P** 1996 Airborne gas chromatograph for in situ measurements of long- lived species in the upper troposphere and lower stratosphere *Geophysical Research Letters*, 23 (4), 347-350, doi:10.1029/96GL00244
- Finlayson-Pitts, B J & Pitts, J** 1997 Tropospheric Air pollution: Ozone, Airborne Toxics, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Particles *Science*, 276 (5315), 1045-1051, doi:10.1126/science.276.5315.1045
- Finlayson-Pitts, B J & Pitts, J** 2000 Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications *Academic Press*
- Folkers, A** 2002 Sauerstoffhaltige flüchtige organische Verbindungen in der Troposphäre: Entwicklung und Anwendung einer Gaschromatographischen Nachweismethode, Doktorarbeit *Universität zu Köln, Köln*

- Gentner, D R, Harley, R A, Miller, A M & Goldstein, A H** 2009 Diurnal and Seasonal Variability of Gasoline-Related Volatile Organic Compound Emissions in Riverside, California *Environmental Science & Technology*, 43 (12), 4247-4252, doi:10.1021/es9006228
- Goldan, P D, Kuster, W C, Williams, E, Murphy, P C, Fehsenfeld, F C & Meagher, J** 2004 Nonmethane hydrocarbon and oxy hydrocarbon measurements during the 2002 New England Air Quality Study *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109 (D21), 309, doi:10.1029/2003JD004455
- Goldstein, A H & Schade, G W** 2000 Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment *Atmospheric Environment*, 34 (29-30), 4997-5006, doi:10.1016/S1352-2310(00)00321-6
- Gottwald, W** 2000 Statistik für Anwender - Die Praxis der instrumentellen Analytik, Wiley-Vch
- Guenther, A, Hewitt, C N, Erickson, D, Fall, R, Geron, C, Graedel, T, Harley, P, Klinger, L, Lerdau, M, McKay, W A, Pierce, T, Scholes, B, Steinbrecher, R, Tallamraju, R, Taylor, J & Zimmerman, P** 1995 A global model of natural volatile organic compound emissions *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 100 (D5), 8873-8892, doi:10.1029/94JD02950
- Guenther, A B, Jiang, X, Heald, C L, Sakulyanontvittay, T, Duhl, T, Emmons, L K & Wang, X** 2012 The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): An extended and updated framework for modeling biogenic emissions *Geoscientific Model Development*, 5 (6), 1471-1492
- Guillot, J M, Fernandez, B & Le, C P** 2000 Advantages and limits of adsorption sampling for physico-chemical measurements of odorous compounds *Analisis*, 28 (3), 180-187
- Helmig, D** 1997 Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases *Atmospheric Environment*, 31 (21), 3635-3651, doi:10.1016/S1352-2310(97)00144-1
- Helmig, D** 1999 Air analysis by gas chromatography *Journal of Chromatography A*, 843 (1-2), 129-146, doi:10.1016/S0021-9673(99)00173-9
- Herrington, J, Zhang, L, Whitaker, D, Sheldon, L & Zhang, J** 2005 Optimizing a dansylhydrazine (DNSH) based method for measuring airborne acrolein and other unsaturated carbonyls *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 969-976, doi:10.1039/B502063H
- Hofzumahaus, A, Rohrer, F, Lu, K, Bohn, B, Brauers, T, Chang, C-C, Fuchs, H, Holland, F, Kita, K, Kondo, Y, Li, X, Lou, S, Shao, M, Zeng, L, Wahner, A & Zhang, Y** 2009 Amplified Trace Gas Removal in the Troposphere *Science*, 324 (5935), 1702-1704, doi:10.1126/science.1164566
- Hübschmann, H-J** 1996 Handbuch der GC-MS – Grundlagen und Anwendung VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1996, ISBN 3-527-28604-7
- Jäger, J E** 2013 Airborne VOC measurements on board the Zeppelin NT during the PEGASOS campaigns in 2012 deploying the improved Fast-GC-MSD System *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie und Umwelt*, 205, 182p. ISBN: 978-3-89336-936-2
- Jobson, B T, Berkowitz, C M, Kuster, W C, Goldan, P D, Williams, E J, Fehsenfeld, F C, Apel, E C, Karl, T, Lonneman, W A & Riemer, D** 2004 Hydrocarbon source signatures

- in Houston, Texas: Influence of the petrochemical industry *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109 (D24), doi:10.1029/2004JD004887
- Jordan, A, Haidacher, S, Hanel, G, Hartungen, E, Märk, L, Seehauser, H, Schottkowsky, R, Sulzer, P, & Märk T D** 2009 A high resolution and high sensitivity time-of-flight proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-TOF-MS) *International Journal of Mass Spectrometry*, 286 (2-3), 122–128, doi:10.1016/j.ijms.2009.07.005
- Klomp, D, Mihelcic, D, & Mittermaier, B** 2012 Messung und Bewertung von Verkehrsemissionen *Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energie und Umwelt*, 21, 318p, ISBN:978-3-89336-546-3
- Kittelson, D, Johnson, J, Watts, W, Wei, Q, Drayton, M, Paulsen, D & Bukowiecki, N** 2000 Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere *SAE paper*, 2000-01, 2212
- Korytar, P, Janssen, H-G, Matisova, E & Brinkman, U A T** 2002 Practical fast gas chromatography: Methods, instrumentation and applications *Trends in analytical chemistry*, 21 (9-10), 558-572, doi:10.1016/S0165-9936(02)00811-7
- Kromidas, S** 2000 *Handbuch Validierung in der Analytik* WILEY-VCH Verlag GmbH, D-69169 Weinheim.
- Legreid, G, Folini, D, Staehelin, J, Loov, J B, Steinbacher, M & Reimann, S** 2008 Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfrauoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113 (D5), 307, doi:10.1029/2007JD008653
- Legreid, G, Loov, J B, Staehelin, J, Hueglin, C, Hill, M, Buchmann, B, Prevot, A S H & Reimann, S** 2007a Oxygenated volatile organic compounds (OVOCs) at an urban background site in Zurich (Europe): Seasonal variation and source allocation *Atmospheric Environment*, 41 (38), 8409-8423, doi:10.1016/j.atmosenv.2007.07.026
- Legreid, G, Reimann, S, Steinbacher, M, Staehelin, J, Young, D & Stemmler, K** 2007b Measurements of OVOCs and NMHCs in a Swiss Highway Tunnel for Estimation of Road Transport Emissions *Environmental Science & Technology*, 41 (20), 7060-7066, doi:10.1021/es062309+
- Lenschow, P, Abraham, H J, Kutzner, K, Lutz, M, Preuß, J D, und Reichenbacher, W** 2001 Some ideas about the sources of PM10 *Atmospheric Environment*, 35, Supplement 1, 23-33, doi:10.1016/S1352-2310(01)00122-4
- Mannschreck, K** 2001 Experimentelle Bestimmung von städtischen Emissionen anhand von Konzentrationsmessungen im Lee einer Stadt, Doktorarbeit *Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich.
- Miller, F J** 1995 Uptake and fate of ozone in the respiratory tract *Toxicology Letters*, 82-83, 277-285, doi:10.1016/0378-4274(95)03562-1
- Molina, L T, Kolb, C E, de Foy, B, Lamb, B K, Brune, W H, Jimenez, J L, Ramos-Villegas, R, Sarmiento, J, Paramo-Figueroa, V H, Cardenas, B, Gutierrez-Avedoy, V. & Molina, M J** 2007 Air quality in North America's most populous city - Overview of the MCMA-2003 campaign *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (10), 2447-2473, doi:10.5194/acp-7-2447-2007
- Montzka, S A, Trainer, M, Goldan, P D, Kuster, W C & Fehsenfeld, F C** 1993 Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere

Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 98 (D1), 1101-1111, doi:10.1029/92JD02382

Moore, F L, Elkins, J W, Ray, E A, Dutton, G S, Dunn, R E, Fahey, D W, McLaughlin, R J, Thompson, T L, Romashkin, P A, Hurst, D F & Wamsley, P R 2003 Balloonborne in situ gas chromatograph for measurements in the troposphere and stratosphere *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108 (D5), 8330, doi:10.1029/2001JD000891

Neununddreißigste Verordnung zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (Verordnung über Luftqualitätsstandards und Emissionshöchstmengen – **39. BImSchV**) vom 2. August 2010

Nölscher, A C, Williams, J, Sinha, V, Custer, T, Song, W, Johnson, A M, Axinte, R, Bozem, H, Fischer, H, Pouvesle, N, Phillips, G, Crowley, J N, Rantala, P, Rinne, J, Kulmala, M, Gonzales, D, Valverde-Canossa, J, Vogel, A, Hoffmann, T, Ouwersloot, H G, Vilà-Guerau de Arellano, J & Lelieveld, J 2012 Summertime total OH reactivity measurements from boreal forest during HUMPPA-COPEC 2010 *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12 (17), 8257-8270, doi:10.5194/acp-12-8257-2012

Parra, M A, González, L, Elustondo, D, Garrigó, J; Bermejo, R & Santamaría, J M 2006 Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain *Science of The Total Environment*, 370 (1), 157-167, doi:10.1016/j.scitotenv.2006.06.022

Parra, M A, Elustondo, D, Bermejo, R & Santamaría, J M 2009 Ambient air levels of volatile organic compounds (VOC) and nitrogen dioxide (NO₂) in a medium size city in Northern Spain *Science of The Total Environment*, 407 (3), 999-1009, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.10.032

Piccot, S D, Watson, J J, Jones, J W 1992 A global inventory of volatile organic compound emissions from anthropogenic sources *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 97 (D9), 9897-9912, doi:10.1029/92JD00682

Rappenglück, B & Fabian, P 1999 Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the greater Munich area/Germany *Atmospheric Environment*, 33 (23), 3843-3857, doi:10.1016/S1352-2310(98)00394-X

Reimann, S, Calanca, P & Hofer, P 2000 The anthropogenic contribution to isoprene concentrations in a rural atmosphere *Atmospheric Environment*, 34 (1), 109-115, doi:10.1016/S1352-2310(99)00285-X

Richtlinie 96/62/EG des Rates vom 27. September 1996 über die Beurteilung und die Kontrolle der Luftqualität

Richtlinie 2000/69/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. November 2000 über Grenzwerte für Benzol und Kohlenmonoxid in der Luft

Richtlinie 2008/50/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 21. Mai 2008 über Luftqualität und saubere Luft für Europa

Richtlinie 2009/30/EG des europäischen Parlaments und des Rates vom 23. April 2009 zur Änderung der Richtlinie 98/70/EG im Hinblick auf die Spezifikationen für Otto-, Diesel- und Gasölkraftstoffe und die Einführung eines Systems zur Überwachung und Verringerung der Treibhausgasemissionen sowie zur Änderung der Richtlinie 1999/32/EG des Rates im Hinblick auf die Spezifikationen für von Binnenschiffen gebrauchte Kraftstoffe und zur Aufhebung der Richtlinie 93/12/EWG

- Richter, K, Knoche, R, Schoenemeyer, T, Smiatek, G & Steinbrecher, R** 1998 Abschätzung biogener Kohlenwasserstoff-Emissionen – Beitrag biogener Emissionen zum Sommersmog *Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung*, , 10, 319-325
- Schaub, A** 2007 Untersuchung von Isopren und dessen Oxidationsprodukten in und oberhalb eines Mischwaldbestandes, Doktorarbeit *Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät*. Universität zu Köln, Köln
- Schlomski, S** 2000 Entwicklung von Methoden zur Analyse von Carbonylverbindungen in der Atmosphäre, Doktorarbeit *TU Darmstadt*
- Schmitz, T** 1993 Charakterisierung eines kommerziellen Gaschromatographiesystems bezüglich der Eignung als Feldmessgerät, Doktorarbeit *Bergische Universität Wuppertal*, Wuppertal
- Schmitz, T, Hassel, D & Weber, F-J** 2000 Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars *Atmospheric Environment*, 34 (27), 4639-4647, doi:10.1016/S1352-2310(00)00303-4
- Seinfeld, J H & Pandis, S N** 2006 Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change *John Wiley & Sons*
- Sigma-Aldrich** 2011 Adsorbent Selection Guide. <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/air-monitoring/learning-center/adsorbent-selection.htm>.
- Sprengnether, M, Demerjian, K L, Donahue, N M & Anderson, J G** 2002 Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3-butadiene in the presence of NO *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107 (D15) 4268, doi: 10.1029/2001JD000716
- Starn, T K, Shepson, P B, Bertmann, S B, White, J S, Splawn, B G, Riemer, D D, Zika, R G & Olszyna, K** 1998 Observation of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 Southern Oxidants Study *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103 (D17), 22425-22435, doi:10.1029/98JD01279
- Steinbacher, M, Zellweger, C, Schwarzenbach, B, Bugmann, S, Buchmann, B, Ordóñez, C, Prevot, A S H, & Hueglin, C** 2007 Nitrogen oxide measurements at rural sites in Switzerland: Bias of conventional measurement techniques *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 112 (D11), 307, doi:10.1029/2006JD007971
- Stroud, C A, Roberts, J M, Goldan, P D, Kuster, W C, Murphy, P C, Williams, E J, Hereid, D, Parrish, D, Sueper, D, Trainer, M, Fehsenfeld, F C, Apel, E C, Riemer, D, Wert, B, Henry, B, Fried, A, Martinez-Harder, M, Harder, H, Brune, W H, Li, G, Xie, H & Young, V L** 2001 Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methyl vinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 southern oxidants study *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106 (D8), 8035-8046, doi:10.1029/2000JD900628
- Umweltbundesamt: Jahresbericht Ozon 2010:** <http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/370/dokumente/ozberi10.pdf>
- Umweltbundesamt: Zusammenfassung Jahresmittelwerte NO₂ für 2010:** http://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/370/dokumente/no2_2010.pdf
- Urban, S** 2010 Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet, Dissertation *Bergische Universität Wuppertal*, Wuppertal.
- van Deursen, M M, Beens, J, Janssen, H G, Leclercq, P A & Cramers, C A** 2000 Evaluation of time-of-flight mass spectrometric detection for fast gas chromatography *Journal of Chromatography A*, 878 (2), 205-213, doi:10.1016/S0021-9673(00)00300-9

- Verordnung (EG) Nr. 1272/2008** des europäischen Parlaments und des Rates vom 16. Dezember 2008 über die Einstufung, Kennzeichnung und Verpackung von Stoffen und Gemischen, zur Änderung und Aufhebung der Richtlinien 67/548/EWG und 1999/45/EG und zur Änderung der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 (EU-Gefahrstoffverordnung)
- Warneke, C, Holzinger, R, Hansel, A, Jordan, A, Lindinger, W, Pöschl, U, Williams, J, Hoor, P, Fischer, H, Crutzen, P J, Scheeren, H A & Lelieveld, J** 2001 Isoprene and Its Oxidation Products Methyl Vinyl Ketone, Methacrolein, and Isoprene Related Peroxides Measured Online over the Tropical Rain Forest of Surinam in March 1998 *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 167-185, doi:10.1023/A:1006326802432
- Winkler, J, Blank, P, Glaser, K, Gomes, J A G, Habram, M, Jambert, C, Jaeschke, W, Konrad, S, Kurtenbach, R, Lenschow, P, Lörzer, J C, Perros, P E, Pesch, M, Prümke, H J, Rappenglück, B, Schmitz, T, Slemr, F, Volz-Thomas, A & Wickert, B** 2002 Ground-Based and Airborne Measurements of Nonmethane Hydrocarbons in BERLIOZ: Analysis and Selected Results *Journal of Atmospheric Chemistry*, 42, 465-492, doi:10.1007/978-94-010-0399-5_19
- Woolfenden, E A & McClenny, W A** 1999 Determination of Volatile Organic Compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes, Compendium Method TO-17 EPA/625/R-96/010b Center of Environmental Research Information U.S. Environmental Protection Agency EPA
- Zavala, M, Herndon, S C, Wood, E C, Jayne, J T, Nelson, D D, Trimborn, A M, Dunlea, E, Knighton, W B, Mendoza, A, Allen, D T, Kolb, C E, Molina, M J & Molina, L T** 2009 Comparison of emissions from on-road sources using a mobile laboratory under various driving and operational sampling modes *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1-14, doi:10.5194/acp-9-1-2009
- Zweiundzwanzigste Verordnung** zur Durchführung des Bundes-Immissionsschutzgesetzes – (Verordnung über Immissionswerte für Schadstoffe in der Luft - **22. BImSchV**) vom 11. September 2002

Danksagung

Abschließend möchte ich allen Personen danken, die mit ihrer Hilfe zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Projekt SPP 1294 Atmospheric and Earth system research with the "High Altitude and Long Range Research Aircraft" (HALO).

Herrn Priv. Doz. Dr. Andreas Hofzumahaus danke ich für die Betreuung der Arbeit als Doktorvater, die Durchsicht der Arbeit und die Möglichkeit die Promotion an der Universität Köln durchzuführen.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Andreas Wahner für die Übernahme des Koreferats und für die Gelegenheit die Arbeit am IEK-8 erstellen zu dürfen.

Herrn Dr. Robert Wegener gilt mein besonderer Dank für die Bereitstellung des Themas, die Betreuung der Arbeit, für seine Diskussionsfreude aber auch Geduld. Besonders bedanken möchte ich mich für die Bereitschaft, auch über feste Arbeitszeiten hinaus als Fahrer bei den Messfahrten zur Verfügung zu stehen.

Mein Dank gilt:

Herrn Rose, Herrn Brehmer, Herrn Schoppmeier, Herrn Waltke und deren technischen Mitarbeitern der Firma Gerstel für die Fertigstellung des Messsystems und die Hilfe bei Problemlösungen bezüglich des Gerätes.

Herrn Maier und Herrn Wegener von ZEL für die Durchführung der EMV-Messungen und Hilfestellung bei den Abschirmmaßnahmen

Herrn Dr. Dieter Klemp für die Bereitstellung des mobilen Luftlabors

Herrn Dr. Franz Rohrer für die Unterstützung bei der Datenauswertung der GPS-, Ozon-, NO- und NO_x-Daten

Frau Dr. Susanna Urban für die Hilfe bei der Einarbeitung in das mobile Luftlabor, und ihre freundschaftliche Unterstützung

Den technischen Mitarbeitern Hermann Joseph Buers, Peter Müsgen und Joachim Borchardt für die Hilfe beim Einbau des Messgeräts in den Vito, und der Durchführung der Messungen

Helga London und Michael Decker für ihre Hilfe in allen Informationstechnischen Notfällen und Problemen

Henry Beck und Dominik Raak für Hilfestellung bei elektronischen Fragen

Den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt für die Fertigstellung diverser Bauteile

Frau Brigitte Berger für die rechtzeitigen Hinweise auf formelle Termine und ihr immer offenes Ohr

Allen anderen Mitarbeitern des IEK 8 für die gute Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima

Sebastian Broch für die netten Gespräche und Diskussionen während der alltäglichen Bahnfahrt zwischen Düren und Jülich

Angela Buchholz, Bettina Steitz und den anderen aktiven Mitgliedern des Forschungszentrum Frauenchores für die musikalische Kurzweil

Frank Holland für eine kleine Aufmerksamkeit während der Zeppelinkampagne, die mich ins Orchesterleben geführt hat

Der Diapharm GmbH & Co. KG und meinen Kollegen in Lübeck für die Gelegenheit, mir die nötige Zeit für die Fertigstellung der Arbeit zu nehmen.

Meiner Kollegin Dr. Marianne Selent möchte ich herzlich dafür danken, dass Sie mir den Mut gegeben hat, vier Jahre nach Verlassen des Forschungszentrums das Projekt „Dr.-Arbeit“ wieder aufzunehmen und endlich abzuschließen.

Meiner Familie danke ich herzlich für die Geduld und Unterstützung in allen Lebenslagen, auch für den ein oder anderen verbalen Schubs in die richtige Richtung.

Meinem Vater[†] gilt mein besonderer Dank, da er mich, solange es ihm möglich war, auf allen wichtigen Lebenswegen unterstützt und begleitet hat.

Bei Mario Hilmer bedanke ich mich von ganzem Herzen: Für deine Liebe, deine Geduld und Unterstützung auf diesem langen Weg. Danke, dass du nicht zugelassen hast, dass ich mein Ziel aus den Augen verliere.

Eidesstattliche Versicherung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie – abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen – noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Priv. Doz. Dr. Andreas Hofzumahaus betreut worden.

Lübeck,

20.07.2016 Ann-Kathrin Wenk