

*Untersuchung von Isopren und dessen  
Oxidationsprodukten in und oberhalb eines  
Mischwaldbestandes*

**Inaugural-Dissertation**

**zur**

**Erlangung des Doktorgrades**

**der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät**

**der Universität zu Köln**

**im Mai 2007**

**vorgelegt von**

**Andrea Schaub**

**aus**

**Göttingen**

**Prüfer: Prof. Dr. A. Wahner**  
**Prof. Dr. M. Kerschgens**

**Tag der Abschlußprüfung: 06.07.2007**

**Inhaltsverzeichnis:**

<b><u>Zusammenfassung:.....</u></b>	<b><u>9</u></b>
<b><u>Summary:.....</u></b>	<b><u>10</u></b>
<b><u>1. Einleitung .....</u></b>	<b><u>11</u></b>
<b><u>2. Photochemischer Abbau von VOC durch das Hydroxyl-Radical (OH) .....</u></b>	<b><u>12</u></b>
2.1. Abbau von Isopren in der Atmosphäre .....	14
2.1.1. Isopren-Abbau durch das OH-Radikal .....	14
2.1.2. Isopren-Abbau durch das NO <sub>3</sub> -Radikal.....	17
2.1.3. Isopren-Abbau durch Ozon (Ozonolyse) .....	18
2.2. Abbau von Methylvinylketon und Methacrolein in der Atmosphäre .....	19
2.2.1. Reaktion von MVK und MACR mit OH .....	19
2.2.2. Das Produktverhältnis MVK/MACR .....	20
<b><u>3. Messung von Isopren, MACR und MVK im Feld-Experiment als Teil des ECHO-Projektes.....</u></b>	<b><u>22</u></b>
3.1. Beschreibung der Region und des Mischwaldbestandes.....	22
3.2. Meteorologische Verhältnisse während der Feldmessungen .....	28
<b><u>4. Experimenteller Aufbau und Datenqualität der Messungen .....</u></b>	<b><u>30</u></b>
4.1. VOC-Messungen am ECHO-Hauptturm .....	30
4.2. Das on-line Gaschromatographie – System .....	31
4.2.1. Weitere Kenngrößen der on-line GC-FID Analytik.....	34
4.2.2. Kalibration, Quantifizierung und Daten-Qualität.....	35
4.3. Vergleichsmessungen (Intercomparison) .....	38
<b><u>5. Ergebnisse .....</u></b>	<b><u>41</u></b>
5.1. Saisonaler Verlauf der MV von Isopren, MVK und MACR in 2002 und 2003 .....	41
5.2. Mittlere Tagesgänge von Isopren, MVK und MACR im Jahr 2002 und 2003.....	46
5.3. Profilmessungen von Isopren, MVK und MACR.....	51
5.4. Verhältnis von Methylvinylketon zu Methacrolein (MVK/MACR-Verhältnis).....	53
5.5 Isopren-Oxidation der SAPHIR-Experimente .....	58
5.6. Einzugsbereich der Luftmassen .....	59

<b>6. Diskussion .....</b>	<b>62</b>
6.1. Variabilität von Isopren - Mischungsverhältnisse.....	62
6.1.1. Saisonalität der Isopren - Mischungsverhältnisse .....	62
6.1.2. Parametrisierung der beobachteten Isopren-MV .....	63
6.2. Abschätzung des Luftmassenalters und Lebensdauer der VOC .....	65
6.2.1 Photochemisches Alter der Luftmasse .....	65
6.2.2. Atmosphärische Lebensdauer von Isopren, MVK und MACR .....	67
6.3 Das MVK/MACR-Verhältnis im Vergleich zu anderen Feldstudien .....	68
6.4. Nicht-photochemische Einflussgrößen auf das MVK/MACR-Verhältnis.....	71
6.4.1. Analytische Einflussfaktoren (ko-eluierende Peaks) .....	71
6.4.2. Hintergrundgehalt der Atmosphäre an MVK und MACR .....	71
6.4.3. Quellen von MACR und MVK unabhängig von photochemischen Prozessen ....	72
6.4.4. Senken für MVK bzw. MACR.....	72
6.4.5. Erklärungsansätze anhand von Ergebnissen der SAPHIR-Experimente .....	73
6.5. Meteorologische Einflüsse auf das MVK/MACR-Verhältnis .....	75
6.5.1. Effekt der Windrichtung.....	75
6.5.2. Vertikaler Luftmassenaustausch .....	77
6.6. NO-Verfügbarkeit für die Isopren-Oxidation im ECHO-Waldbestand .....	78
6.7. Modellierung des MVK/MACR-Verhältnis vom 19.07.2003 .....	81
6.8. Beitrag von Isopren zur Gesamt-Reaktivität der VOC .....	84
6.9. VOC-Reaktivität mit OH, NO <sub>x</sub> und Ozonproduktionsrate .....	87
<b>7. Schlußfolgerung.....</b>	<b>89</b>
<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>90</b>
<b>Anhang: .....</b>	<b>100</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Schematische Darstellung des ersten Abbauschrittes eines mehrere C-Atome enthaltenen VOC in Oxidationsprodukte durch das OH – Radikal .....	13
Abb. 2.2. Isopren-Oxidation durch das OH-Radikal in Anwesenheit von.....	15
Abb. 2.3: Vereinfachtes Schema des Abbaumechanismus von Isopren durch Ozon .....	188
Abb. 3.1. Luftbildausschnitt der Region im Umkreis von etwa 40 km um das Forschungszentrum Jülich und den ECHO-Waldbestand (Stetternicher Forst).....	24
Abb. 3.2: Kartierung der Baumartenverteilung im Stetternicher Forst (oben,.....	26
Abb. 3.3.a: Prozentuale Verteilung der Windrichtung Mai bis Oktober 2002.....	28
Abb. 3.3.b: Prozentuale Verteilung der Windrichtung Mai bis Oktober 2003. ....	28
Abb. 4.1: Schema zum Aufbau des on-line GC-FID Systems am ECHO-Hauptturm.....	30
Abb. 4.2.: Schematischer Aufbau des on-line GC-FID System zur Analyse der VOC .....	32
Abb. 4.3. Beispiel eines Chromatogramm, daß eine Aussenluftprobe eines sonnigen nachmittages (20.07.2003) zeigt .....	33
Abb. 4.4. Detektorsignal des FID relativ zur Veränderung der Probenkonzentration.....	36
Abb. 4.6: Feldmessvergleich der Isopren Mischungsverhältnisse während der Intensivmesskampagne im Juli 2003 am ECHO-Hauptturm .....	40
Abb. 5.1.a Isopren Mischungsverhältnis von Juni bis Ende August 2002.....	42
Abb. 5.1.a: Mischungsverhältnis von Methylvinylketon (MVK) von Juni bis Ende August 2002.....	43
Abb. 5.1.c: Mischungsverhältnis von Methacrolein (MACR) von Juni bis Ende August 2002. ....	43
Abb. 5.2.a Mischungsverhältnis von Isopren zwischen Ende April und Mitte Oktober 2003 am ECHO Hauptturm.....	44
Abb. 5.2.b: Mischungsverhältnis von MVK zwischen Ende April und Mitte Oktober 2003..	45
Abb. 5.2.c: Mischungsverhältnis von MACR zwischen Ende April und Mittel Oktober 2003 .....	45
Abb. 5.3.a-c: Tagesverlauf der MV von Isopren (a, oben), MVK (b, Mitte) und MACR (c, unten) im Juni 2002.....	48
Abb. 5.4.a-c Tagesverlauf der MV im Juli 2003 von Isopren, (a, oben), MVK (b, mitte) und MACR (c, unten).....	50
Abb. 5.5 a-c: Vertikale Verteilung der MV von Isopren ( a oben), MVK ( b, mitte) und MACR ( c) unten) in den Höhen 9m, 18m, 27m und 36 m gemessen im Juli 2003.....	52
Abb. 5.6: MVK/MACR-Verhältnis von Anfang Juni bis Ende August 2002.....	53
Abb. 5.7 : MVK/MACR-Verhältnis von April bis Ende Oktober 2003. ....	54

Abb. 5.8: Korrelation der tagsüber (10-18 h) gemessenen Mischungsverhältnisse von MVK und MACR in 2002 (obere Reihe) und in 2003 .....	55
Abb. 5.9. Tagesgänge des MVK/MACR-Verhältnis von Juni bis August 2002 und von Juli bis August 2003. ....	57
Abb. 5.10 a (links): Abbau von Isopren durch OH und MVK/MACR-Verhältnis bei höheren NO-MV, und b) (rechts) unter geringen NO-MV .....	59
Abb. 5.11: Einzugsbereich der oberhalb des Bestandes gemessenen Luftmassenzusammensetzung und dazugehöriges Waldgebiet .....	60
Abb. 6.1 Modellierung der Isopren MV im Juli 2003 im Vergleich mit den im Waldbestand gemessenen Isopren MV .....	64
Abb. 6.2 Verhältnis MVK/Isopren und MACR/Isopren für Juli 2003, 36m, tags (10-18h, und nachts.....	66
Abb. 6.3 Modelliertes MVK/MACR-Verhältnis in Abhängigkeit der NO Mischungsverhältnisse .....	74
Abb. 6.4 Verhältnis von MVK relativ zu MACR je nach Windrichtung und lineare Regression des MVK/MACR-Verhältnis für westliche (245°-315°) und östliche (65°-120°) Windrichtung im Juli 2003.....	76
Abb. 6.5. MV von NO im Mittel und Median, und MV von NO <sub>2</sub> im Mittel und Median im Juli 2003 am ECHO-Hauptturm.....	79
Abb. 6.6 oben: Isopren MV und MVK/MACR-Verhältnis; unten: Ozon MV und NO <sub>x</sub> – MV auf 36 m Höhe am ECHO-Hauptturm gemessen .....	82
Abb. 6.7 Korrelation zwischen MVK und MACR (MVK/MACR-Verhältnis) modelliert für den 19.07. im Vergleich zu dem gemessenen MVK/MACR-Verhältnis.....	83
Abb. 6.8. Reaktivität [ppbC] nach Anzahl der Kohlenstoffatome und des MV der 11 on-line gemessenen VOC für ausgewählte Tage im Juli 2003.....	85
Abb. 6.9 „Reaktivität“ der 11 on-line gemessenen VOC ermittelt aus deren MV und Reaktionsrate mit OH [sec <sup>-1</sup> ] für ausgewählte Tage im Juli 2003 .....	86
Abb. 6.10 Ozonproduktionsrate P(O <sub>3</sub> ) in ppb hr <sup>-1</sup> simuliert ausgehend von der Luftmassenzusammensetzung am ECHO-Hauptturm, 19.07.2003 um 13h in Abhängigkeit von Änderungen der VOC-Reaktivität [sec <sup>-1</sup> ] bzw. NO <sub>x</sub> -Konzentration [ppb]. ....	88

## **Tabellenverzeichnis**

Tab. 2.1. Produktausbeute der wesentlichen Isopren - Abbauprodukte, die in der Reaktion von Isopren mit OH, NO <sub>3</sub> oder Ozon entstehen .....	21
Tab. 3.1: Baumartenzusammensetzung, jeweiliger Flächenanteil der Art, und Altersklassenverteilung der Bäume für den Stetterbacher Forst.....	25
Tab. 3.2: Monatsmitteltemperatur, sowie Minimum und Maximum von Mai bis Oktober 2002 bzw. 2003 .....	29
Tab. 4.1: Gesamtfehler der Mischungsverhältnisse von Isopren, MVK und MACR sowie deren Nachweisgrenze.....	38
Tab. 5.1. Mittleres MV von Isopren, MACR und MVK, sowie mittlere Temperatur im Sommer 2002 (Daten Juni-August) und Sommer 2003 (Daten Juli bis September) .....	46
Tab. 6.1: Einteilung der im Tagesmittel beobachteten Isopren-MV, mittlere Temperatur und nach physiologischer Aktivitätsphase abgeleitete Saisonalität der Isopren-Emission.....	63
Tab. 6.2: Reaktionsraten von Isopren, MVK und MACR mit OH, NO <sub>3</sub> und Ozon (kOH, kO <sub>3</sub> , kNO <sub>3</sub> [mol cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ], sowie die Lebensdauer $\tau_{OH}$ , $\tau_{O_3}$ , $\tau_{NO_3}$ .....	67
Tab. 6.3: Übersicht über verschiedene Feldmessungen zum Thema „Isopren, MVK und MACR“, im Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen im Juli 2003 das ECHO-Waldbestandes.....	70

**Anhang:**

Anhang 1 A: Bestandesdaten der Waldfläche im Umkreis der ECHO-Messtürme.....	100
Anhang 1 B: Messungen des Blattflächenindex (Leaf Area Index).....	101
Anhang 2: .....	102
Gemessene Parameter während der ECHO Intensivmeßphase Juli 2003 am ECHO Hauptturm .....	102
Anhang 2 B: .....	103
Zusammenfassung thematischer Schwerpunkte und Meßhöhe der Parameter während der ECHO- Intensivmeßkampagne 2003 .....	103
Anhang 3 : Mischungsverhältnis der weiteren gemessenen VOC in 2002 und 2003:.....	104
Anhang 3 A: Mischungsverhältnis von Aceton im Messzeitraum 2002 und 2003.....	104
Anhang 3 B: Mischungsverhältnis von Benzol im Meßzeitraum 2002 und 2003 .....	105
Anhang 3 C: Mischungsverhältnis von Toluol im Meßzeitraum 2002 und 2003.....	106
Anhang 3 D: Mischungsverhältnis von p, und m-Xylol im Meßzeitraum 2002 und 2003....	107
Anhang 3 E: Mischungsverhältnis von Ethylbenzol im Meßzeitraum 2002 und 2003 .....	108
Anhang 3 F: Mischungsverhältnis von 2-Butanon im Meßzeitraum 2003 .....	109
Anhang 3 G: Mischungsverhältnis von alpha-Pinen im Meßzeitraum 2003 .....	109
Anhang 4 A: Mittlerer Tagesgang und Einzelmessung von Isopren, MVK und MACR im Juli 2002 und August 2002 .....	110
Anhang 4 B: Mittlerer Tagesgang und Einzelmessung von Isopren, MVK und MACR im August 2003 und September 2003 .....	111
Anhang 5: Eingangsdaten für die Modellierung der Isopren-Oxidation und des MVK/MACR- Verhältnis am 19.07.2003. ....	112

## **Zusammenfassung:**

Isopren ist der am häufigsten vorkommende biogene VOC (flüchtige organische Verbindung, Volatile Organic Compound), der überwiegend von Laubbäumen emittiert wird, und dessen Abbau in der Atmosphäre im Sommer wesentlich zur lokalen Ozonproduktion beitragen kann. Eine Abschätzung des auf den Isopren-Abbau zurückzuführenden Ozonbildungspotentials erfordert Kenntnis darüber, inwieweit das Isopren direkt im Quellgebiet (Wald) abgebaut wird. Ziel dieser Arbeit ist, anhand von gemessenen Mischungsverhältnissen (MV) von Isopren, das Verhältnis von dessen Oxidationsprodukten Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR), MVK/MACR, durch photochemische Prozesse und meteorologischen Faktoren in einem Waldbestand zu erklären. Dadurch kann das MVK/MACR – Verhältnis als Indikator verwendet werden, in welchem Ausmaß das lokal emittierte Isopren bereits innerhalb des Waldbestandes abgebaut wird. Im Rahmen des ECHO-Projekts wurde ein 36 m hoher Messturm in einem Laubmischwaldbestand errichtet, an dem im Jahr 2002 und 2003 kontinuierlich Profil-Messungen von Isopren, MVK, MACR und 8 weiteren VOC durchgeführt wurden.

Das tagsüber beobachtete mittlere Mischungsverhältnis (MV) von Isopren war im Sommer (Juni und Juli) 2002 mit ~ 200 ppt fast dreieinhalb mal geringer als im Sommer 2003 (Juli bis September) mit 710 ppt. Das mittlere tagsüber (10-18h) ermittelte MVK/MACR-Verhältnis war im Sommer 2002 zwischen 0.8 und 1 und im Sommer 2003 zwischen 1 und 1.2, und damit geringer als das Verhältnis von 1.4, das bei Laborexperimenten zur Isopren-Oxidation beobachtet wurde. Anhand von meteorologischen Daten wurde festgestellt, daß das MVK/MACR-Verhältnis von der Windrichtung abhängig ist. Das MVK/MACR-Verhältnis bei vorherrschender Westwind-Situation lag bei ~0.6 (Juli 2003) und variierte stärker als bei Ostwind-Situation, mit einem MVK/MACR von 1.5. Als Resultat photochemischer Prozesse ist ein MVK/MACR Verhältnis von 0.8 dann zu erwarten, wenn die Isopren-Oxidation unter NO-limitierten Bedingungen abläuft. Die am ECHO-Hauptturm knapp über dem Bestand gemessenen NO-Konzentrationen lagen im Sommer 2003 tagsüber z.T. unter 100 ppt und es konnte gezeigt werden, daß das MVK/MACR-Verhältnis bei solchen geringen NO-Konzentrationen der Isopren-Oxidation unter NO-limitierten Bedingungen entstammt.

Der Anteil von Isopren mit 60-90% an der OH- Gesamt-Reaktivität der VOCs im Waldbestand unterstreicht die Bedeutung der Isopren-Oxidation für lokale Photochemie. Eine Modellierung der Ozon-Produktionsrate ausgehend von der gemessenen Spurengas-zusammensetzung ergab, daß eine Veränderung der NO<sub>x</sub>-Bedingungen größeren Einfluss auf die Ozonbildung hatte, als eine Veränderung der VOC – Reaktivität z.B. durch stärkere Isopren-Emission.

## Summary:

Isoprene is the most abundant biogenic volatile organic compound (VOC), emitted mainly from deciduous trees, and its oxidation in the atmosphere can significantly contribute to local ozone formation. An estimate of the ozone formation related to isoprene oxidation requires knowledge of to what extent isoprene is oxidized close to its source. The scope of this thesis is to explain measured mixing ratios of isoprene and the ratio of its two oxidation products methyl vinyl ketone (MVK) and methacrolein (MACR), MVK/MACR, as a consequence of photochemical and meteorological processes in a mixed deciduous forest. This enables the MVK/MACR ratio to be used as an indicator to assess the extent of isoprene oxidation on a local scale. Within the *ECHO* project (*E*mission and *C*hemical transformation of biogenic volatile organic compounds) a 36m high tower was erected in a mixed deciduous forest, upon which profile measurements of isoprene, its oxidation products and 8 other VOCs were carried out continuously in summer 2002 and 2003.

In summer 2002 (June and July) the mean daytime (10-18h) volume mixing ratio (VMR) of isoprene was ~ 200 pptv and 3.5 times lower than the mean daytime VMR of 710 pptv in summer 2003 (July to September). The mean daytime MVK/MACR ratio in summer 2002 was 0.8 to 1 and in summer 2003 between 1 and 1.2. This ratio is lower than the MVK/MACR ratio (~ 1.4) expected from laboratory studies of isoprene oxidation. Analysis of meteorological data revealed that the MVK/MACR ratio was dependent on the wind direction. With prevailing westerly winds the mean daytime MVK/MACR ratio was 0.6 (July 2003) and was fairly variable, whereas with an easterly wind the ratio was ~1.5 (July 2003). According to photochemical processes a MVK/MACR ratio of 0.8 arises due to isoprene oxidation under NO-limited conditions. The VMR of NO measured above canopy at the ECHO main tower in summer 2003 was sometimes lower than 100 pptv and therefore the MVK/MACR ratio can be deduced to result from isoprene oxidation under low NO conditions.

Isoprene was found to contribute 60-90% to the local OH reactivity of all VOCs, which supports evidence for the important contribution of isoprene to local photochemistry. A simulation of the ozone formation based on the measured trace gas and radical composition of the ECHO forest site showed that an increase in NO<sub>x</sub>-conditions would enhance ozone formation stronger than an increase in VOC reactivity, e.g. by higher isoprene emission.

## 1. Einleitung

Isopren ist der am häufigsten vorkommende biogene VOC (Volatile Organic Compound = Flüchtige organische Verbindungen), der vor allem von Bäumen emittiert wird (Kesselmeier und Staudt, 1999, Fuentes et al, 2000). Weltweit beträgt die Emission von Isopren aus biogenen Quellen pro Jahr etwa 500 Tg C und damit entfällt fast die Hälfte der globalen Gesamt-Emission biogener VOC von etwa ~ 1150 Tg C pro Jahr auf Isopren (Guenther et al, 1995). Global betrachtet, sind die biogenen Emissionen von VOC damit fast zehnmal größer als anthropogene Emissionen von 149 Tg C/Jahr (Guenther et al 1995). Eine europaweite Abschätzung der VOC Quellen ergab, daß biogene Emissionen (~ 15 Tg C/ Jahr) etwa 40% geringer sind als anthropogene Emission von VOC (24 Tg C/ Jahr) (Simpson et al, 1999).

Ein typischer mitteleuropäischer Laubmischwald besteht überwiegend aus Eichen (*Quercus sp.*), Buchen (*Fagus sylvatica*), Birken (*Betula sp.*) und Pappeln (*Populus sp.*). Unter diesen Baumarten sind Eichen und Pappeln als starke Isopren-Emittenten bekannt, deren Isopren-Emission 3 bis 30 mal höher sind als die Isopren- bzw. Monoterpen-Emission anderer Baumarten (Kesselmeier und Staudt, 1999). Die Quellstärke der Isopren-Emission ist abhängig von Licht und Temperatur (Guenther et al, 1993, Schuh et al, 1997, Kuzma und Fall, 1993), darum sind Emissionen von Isopren am höchsten bei hoher photosynthetisch aktiver Strahlung (PAR) und Temperaturen über 25°C. Die gleichen Bedingungen, die die Isopren-Emission verstärken, fördern ebenfalls die photochemische Produktion des OH-Radikal, das wesentlich den Abbau von Isopren tagsüber bestimmt (Fehsenfeld et al, 1992).

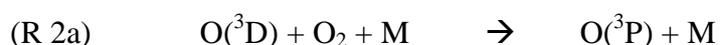
Die Bedeutung von Isopren für den Ablauf photochemischer Prozesse ist bedingt durch dessen schnelle Reaktion mit OH, worin auch der Beitrag von Isopren zur Ozonproduktion begründet ist (Fehsenfeld et al, 1992, Sillmann, 1999). Die Reaktion von Isopren mit dem OH – Radikal führt zur Entstehung verschiedener Oxidationsprodukte, unter anderem von Methylvinylketon (MVK) und Methacrolein (MACR).

Gegenstand dieser Arbeit sind die Messungen von Isopren, MVK und MACR, die in 2002 und 2003 an einem 36m hohen Messturm innerhalb und oberhalb eines Laubmischwaldbestandes im Rahmen des ECHO-Projektes durchgeführt wurden. Das ECHO Projekt (ECHO = **E**mission and **C**hemical Transformation of biogenic volatile organic **c**ompounds) umfaßte die Messungen der vertikale Verteilung der Spurengaszusammensetzung, sowie die Messung von Photolysefrequenzen und meteorologischer Parameter an drei Messtürmen in und über einem Laubmischwald. Ein Teil dieser Messungen wird im Rahmen dieser Arbeit dazu verwendet, um das MVK/MACR – Verhältnis als Resultat der Isopren-Oxidation unter verschiedenen meteorologischen und photochemischen Rahmenbedingungen zu erklären. Der

nachfolgende Überblick soll den Zusammenhang der photochemischen Prozesse beim Abbau von VOC und der Ozonbildung zeigen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf Isopren, MVK und MACR, deren Abbaumechanismen anschließend ausführlicher erläutert werden.

## **2. Photochemischer Abbau von VOC durch das Hydroxyl-Radical (OH)**

Die wichtigste Quelle von *OH-Radikalen* ist die Photolyse von Ozon im Wellenlängenbereich zwischen  $\lambda = 310$  bis  $320$  nm (Seinfeld, 1998).



Bei der Photolyse von Ozon entsteht energetisch angeregter Singulett Sauerstoff  $O(^1D)$  und energetisch gering angeregter Triplett Sauerstoff  $O(^3P)$ , der in den meisten Fällen ( $\sim 90\%$ ) mit molekularem Stickstoff oder Sauerstoff reagiert und wieder Ozon bildet. Ein kleiner Teil ( $\sim 10\%$ ) reagiert als  $O(^1D)$  mit Wasserdampf der Luft weiter und bildet zwei OH-Radikale. Die OH-Produktion aus Ozon-Photolyse ist am größten bei hoher Luftfeuchtigkeit und hoher Sonneneinstrahlung. Nachts sind die OH-Konzentrationen aufgrund der fehlenden photolytischen Bildung sehr gering, da andere OH-Quellen (z.B. Abbau von Terpenoiden durch Ozon (Atkinson, 2000) nicht die Verlustreaktionen von OH (z.B. mit NO oder  $NO_2$ ) ausgleichen können.

*Ozon* entsteht durch photolytischen Zerfall von  $NO_2$  im Wellenlängenbereich  $\lambda \leq 424$  nm, wobei NO und ein angeregtes Sauerstoffmolekül entstehen und das  $O(^3P)$  sofort mit molekularem Sauerstoff weiter reagiert zu  $O_3$ .



Das gebildete Ozon reagiert u.a. mit NO weiter, wobei wieder  $NO_2$  entsteht (R 5), somit wird in Abwesenheit von VOC die Ozonbilanz v. a. durch Photolyse von  $NO_2$  und OH-Produktion (Photolyse von Ozon) bestimmt wird. Der Beitrag von VOC (aus biogenen und anthropogenen Emissionen) zur Ozonproduktion ist in Abbildung 2.1. schematisch dargestellt.

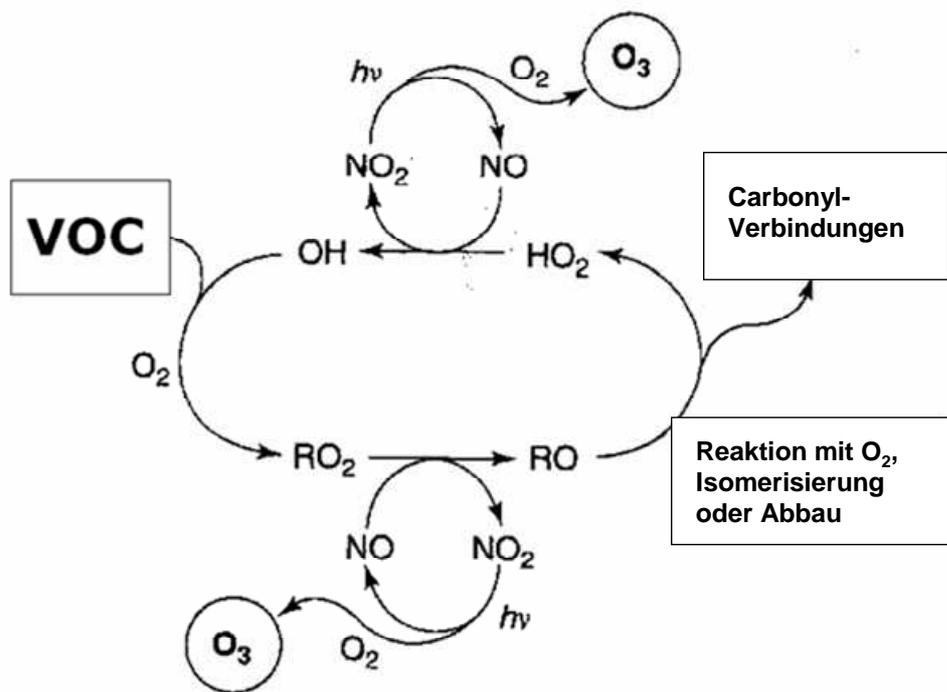
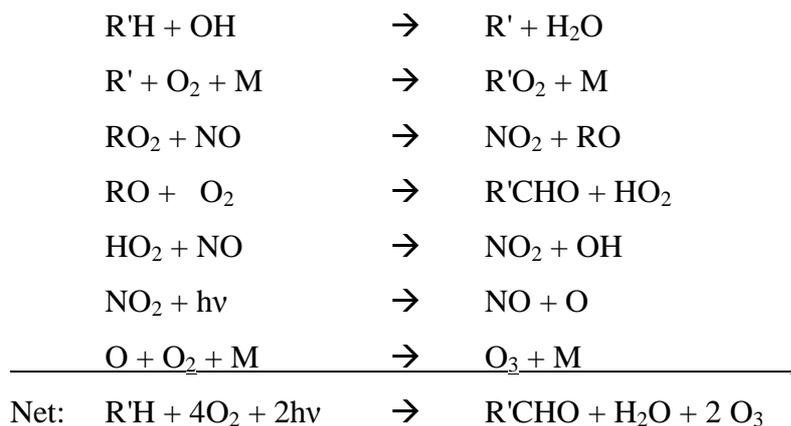


Abb. 2.1: Schematische Darstellung des ersten Abbauschrittes eines mehrere C-Atome enthaltenen VOC in Oxidationsprodukte durch das OH – Radikal in Anwesenheit von NO<sub>x</sub> und die damit zusammenhängende Produktion von Ozon (Le Bras, 2002).

Der Abbau von VOC wird durch OH initiiert, wobei als erste Zwischenprodukte Peroxyradikale (RO<sub>2</sub>) entstehen, die mit NO reagieren, wobei NO<sub>2</sub> und Alkoxyradikale (RO) gebildet werden. Die Reaktion der Alkoxyradikale mit Sauerstoff, bzw. deren Abbau oder Umwandlung führt zur Bildung von Carbonyl-Verbindungen und Hydroxy-Radikalen (HO<sub>2</sub>), die erneut mit NO reagieren, wobei wiederum NO<sub>2</sub> gebildet wird, sowie ein OH Radikal entsteht. VOC enthalten meist mehrere Kohlenstoffatome, d.h. der Abbaumechanismus wird solange durchlaufen, bis als Endprodukte CO und H<sub>2</sub>O entstehen, bzw. das oxygenierte VOC dem Mechanismus (z.B. durch Deposition) entzogen wird. Nachfolgend sind die Abbaureaktionen eines VOC, das mehrere Kohlenstoffatome enthält (R-H) zusammengefaßt.



Dieser Abbaumechanismus wird unterbrochen, wenn das VOC zu den Endprodukten  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  oxidiert wird, ein weniger volatiles oxygeniertes Endprodukt entsteht, das z.B. Vorläufer von sekundären organischen Aerosolen ist (Claeys et al, 2004), oder aber  $\text{NO}_2$  dem Reaktionsablauf entzogen wird, z.B. durch Entstehung von Salpetersäure  $\text{HNO}_3$ :



Die Reaktion von  $\text{NO}_2$  mit  $\text{OH}$  ist eine effektive Senke für  $\text{NO}_2$ , da  $\text{HNO}_3$  leicht wasserlöslich ist und daher stark durch nasse Deposition aus der Atmosphäre entfernt wird (Dlugi et al, 1997). Da durch Photolyse von  $\text{NO}_2$  Ozon gebildet wird, entspricht der Abbau eines VOC durch  $\text{OH}$  die Entstehung von mindestens zwei Molekülen Ozon. Jede zusätzliche Quelle von VOC oder  $\text{NO}_x$  (=  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) führt daher zur Änderung der Ozonbildungsrate einer Luftmasse (Kleinmann, 1997, Sillmann, 1999, Kirchner, 2002).

Im Hinblick auf das Ozonbildungspotential eines VOC bestimmt dessen Reaktionsrate mit  $\text{OH}$ , d.h. die  $\text{OH}$ -Reaktivität des VOC ( $k_{\text{OH}}$ ), wie schnell das VOC abgebaut wird.

## 2.1. Abbau von Isopren in der Atmosphäre

Bedingt durch die schnelle Reaktionsrate wird Isopren tagsüber hauptsächlich durch Reaktion mit dem  $\text{OH}$ -Radikal abgebaut. Ähnlich schnell ist die Reaktion zwischen Isopren und dem  $\text{NO}_3$ -Radikal, jedoch ist diese Reaktion für den Isopren-Abbau aufgrund der tagsüber sehr geringen  $\text{NO}_3$ -Konzentrationen weniger relevant. Ein dritter wichtiger Abbaumechanismus ist die Ozonolyse von Isopren.

### 2.1.1. Isopren-Abbau durch das $\text{OH}$ -Radikal

Das Isopren-Molekül hat zwei Doppelbindungen, d.h. es existieren für das  $\text{OH}$ -Radikal vier Anlagerungsstellen und insgesamt können acht verschiedene Peroxy-alkoxy-radikale

entstehen (Sprengnether et al, 2002, Calvert, 2000). Im weiteren Verlauf des Isopren-Abbaus sind auch NO, N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> in Zwischenreaktionen beteiligt. Abbildung 2.2 zeigt zwei wesentliche Abbauewege der Isopren-Oxidation, bei denen MVK und MACR gebildet werden. Nach Anlagerung des OH-Radikals an eine der beiden Doppelbindungen, reagiert das Alkoxy-Radikal in den meisten Fällen weiter mit O<sub>2</sub> und anschließend mit NO. Seltener ist eine Isomerisierung oder eine ausschließliche Reaktion des Peroxy-Alkoxy-Radikal mit O<sub>2</sub> (Tuazon und Atkinson, 1996, Atkinson, 1997). Nicht in der Abbildung gezeigt werden die instabilen Hydroxy-Alkoxy-nitrate (RNO<sub>2</sub>), die bei der Reaktion mit NO entstehen, aber sofort zerfallen in NO<sub>2</sub> und Peroxy-Alkoxy-Radikale.

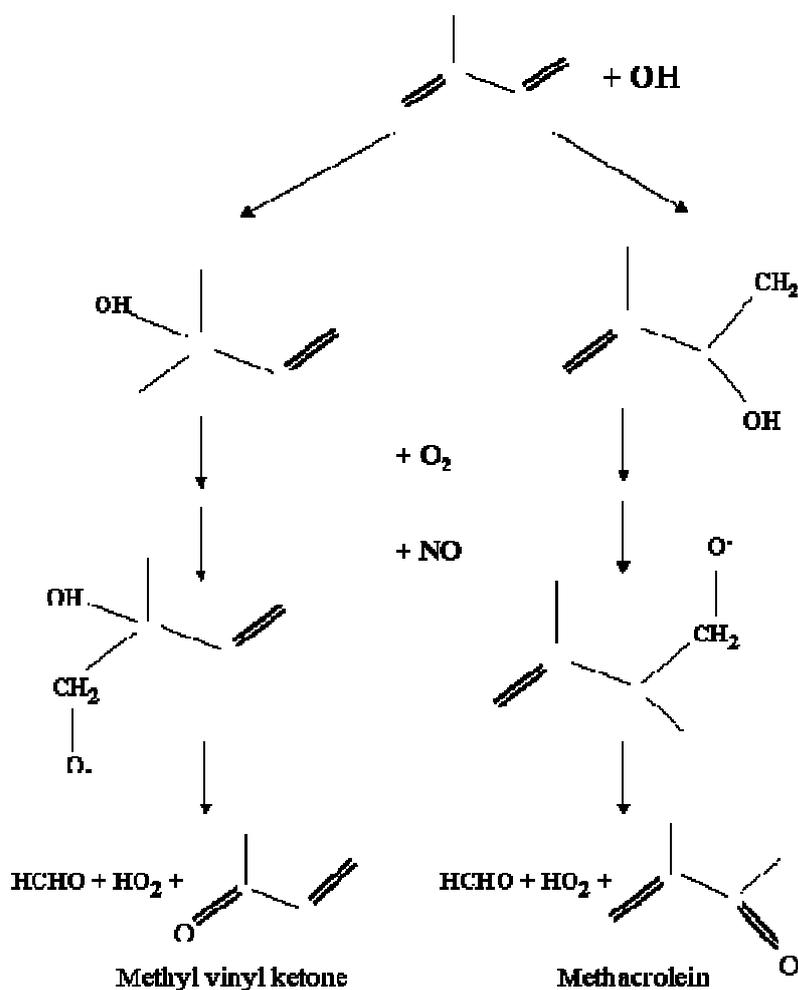
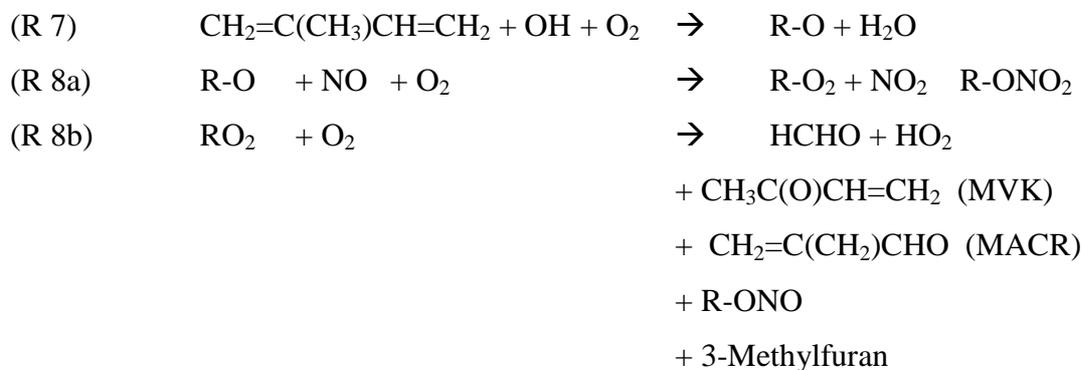


Abb.2.2. Isopren-Oxidation durch das OH-Radikal in Anwesenheit von NO mit zwei der wesentlichen von insgesamt 8 möglichen Abbauewegen (nach Sprengnether et al, 2002, Seinfeld, 1998).

Die linke Hälfte des Abbaumechanismus zeigt die Anlagerung von OH an die erste Doppelbindung, die letztendlich zur Entstehung von CH<sub>3</sub>C(O)CH=CH<sub>2</sub> (MVK), Formaldehyd und Peroxyradikalen führt. Rechts zeigt der Reaktionspfad die Anlagerung des OH an die

terminale Doppelbindung, die zur Entstehung von  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)\text{CHO}$  (MACR), Formaldehyd und Peroxyradikalen führt. Die Produktausbeute von MVK und MACR wird bestimmt durch die Stelle, an der das OH-Radikal an das Isopren-Molekül anlagert, wobei die erste Doppelbindung gegenüber der letzten bevorzugt wird. Dies erklärt die etwas höhere Produktausbeute von MVK im Vergleich zu MACR.

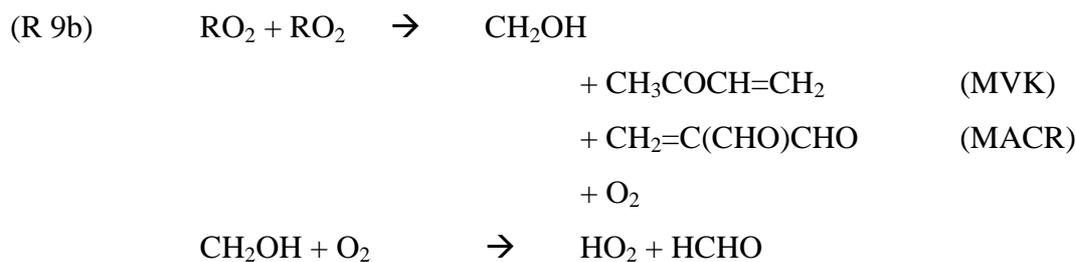
Die Isopren-Oxidation durch OH wurde in mehreren Laborstudien bestimmt (Tuazon and Atkinson, 1990, Atkinson, 1994, Myoshi et al, 1994, Sprengnether, 2002), wobei der Ablaufmechanismus durch die Verfügbarkeit von NO beeinflusst wird. Die Reaktionsgleichungen 7 und 8 zeigen die Produkte, die bei der Isopren-Oxidation und ausreichender Verfügbarkeit von NO gebildet werden (Ratenkonstante nach IUPAC, 2005):



$$\text{(k}_7\text{)} \quad k_{\text{OH}} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{(k}_8\text{)} \quad k_{\text{NO}} = 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Isopren-Oxidation unter begrenzter Verfügbarkeit von NO bzw. in Abwesenheit von NO wurde von Myoshi et al (1994), sowie von Ruppert und Becker (2000) in Laborexperimenten untersucht. Übereinstimmend wurde in beiden Studien beobachtet, daß Peroxy-Alkoxy-Radikale ( $\text{RO}_2$ ) mit anderen  $\text{RO}_2$  - Spezies reagieren (Permutationsreaktion), bzw. mit den Hydroxylradikalen ( $\text{HO}_2$ ). Die Permutationsreaktion wurde ebenfalls bei den Hydroxylradikalen untereinander beobachtet.



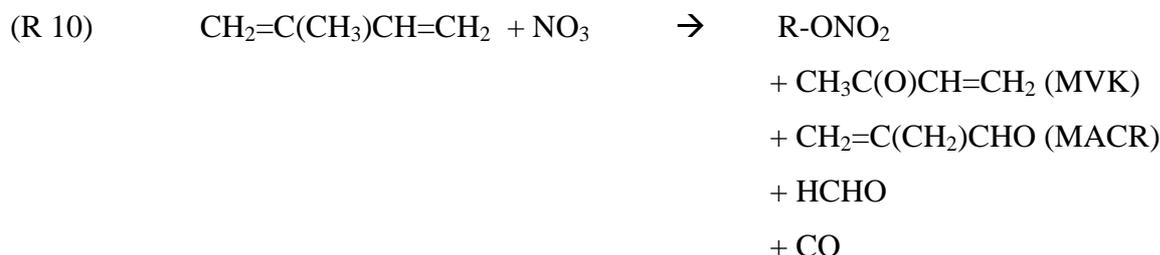
$$k_{(9a,b)} \approx 1-2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_{(9c)} \approx 1.6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Eine geringe NO-Verfügbarkeit, d.h. bei geringen NO-Konzentrationen, führt die etwas schnellere Reaktionsrate zwischen  $RO_2$  bzw.  $HO_2$  ( $k_{9a,b}$ ) verglichen mit der Reaktionsrate von  $RO_2$  bzw.  $HO_2$  mit NO ( $k_8$ ) zu Permutationsreaktionen. Hierbei werden Methoxy-Radikale gebildet, die eine zusätzliche Quelle von  $HO_2$  und Formaldehyd sind, und es verringert sich die Produktausbeute von MVK und MACR (Ruppert und Becker, 2000).

### 2.1.2. Isopren-Abbau durch das $NO_3$ -Radikal

Der Abbau von Isopren durch das  $NO_3$ -Radikal wird dann relevant, wenn die  $NO_3$  Konzentration zunimmt (z.B. nachts) und die OH-Konzentrationen übersteigt, wobei die Reaktionsrate von Isopren mit  $NO_3$  zwei Größenordnungen langsamer ist als mit OH. Die Reaktion von Isopren mit  $NO_3$  erfolgt über Anlagerung des  $NO_3$ -Radikals an eine der Doppelbindungen. Aus dieser Reaktion entstehen überwiegend Isopren-Nitrate (~ 80%), Formaldehyd, Kohlenmonoxid und nur zu einem geringen Anteil MVK und MACR (~ 3.5%), (Kwok et al, 1996).



$$k_{10} = 3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Die Produktausbeute von MVK und MACR ist sehr gering und zu gleichen Anteilen, d.h. die Reaktion von Isopren mit  $NO_3$  wirkt sich auf das Verhältnis MVK/MACR nicht aus.

### 2.1.3. Isopren-Abbau durch Ozon (Ozonolyse)

Die Ozonolyse von Isopren beginnt mit Anlagerung des Ozonmoleküls an eine der Doppelbindungen, wodurch als instabile Zwischenprodukte primär-Ozonide und energiereiche Biradikale gebildet werden. Diese reagieren dann mit Stoßpartnern sofort weiter zu Formaldehyd, dem Methylperoxy-Radikal ( $\text{CH}_2\text{OO}$ ) und Hydroxy-Peroxyradikalen. Abbildung 2.3 zeigt schematisch den Mechanismus der Isopren-Ozonolyse.

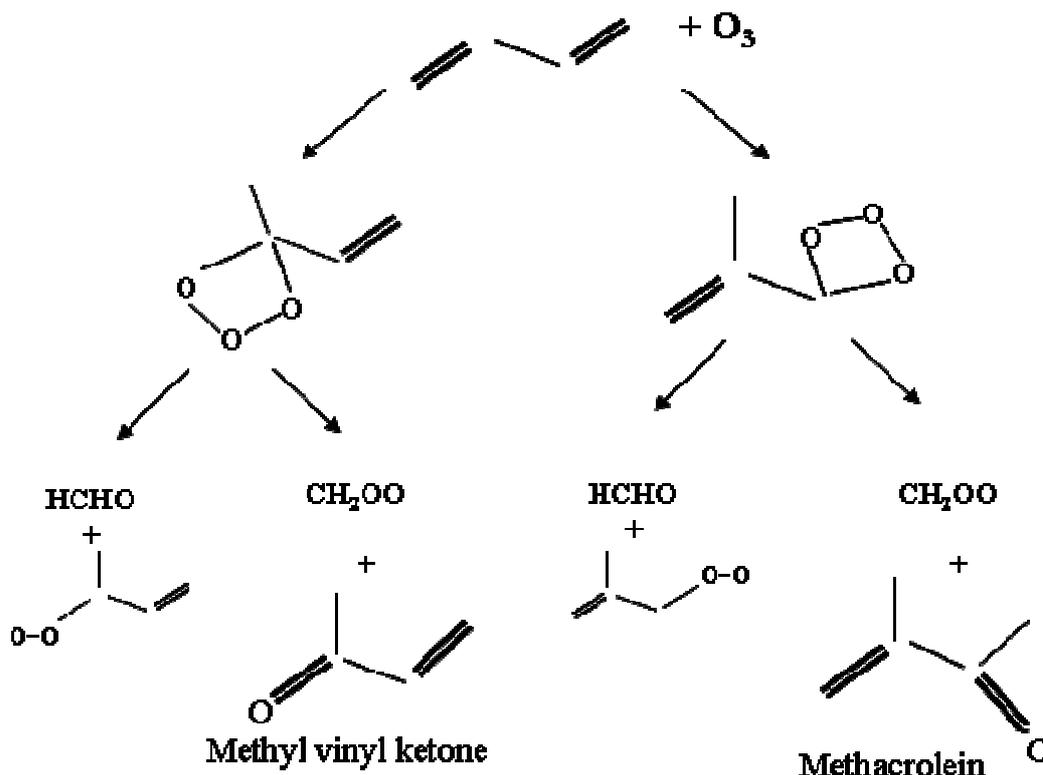
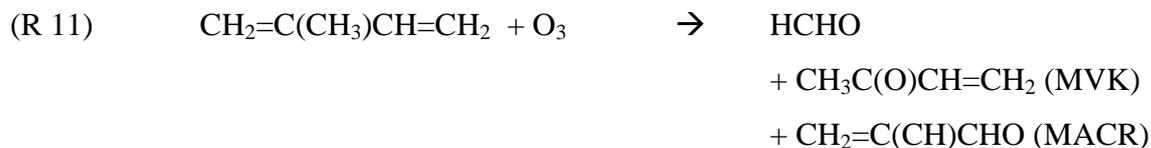


Abb. 2.3: Vereinfachtes Schema des Abbaumechanismus von Isopren durch Ozon (nach Aschmann und Atkinson, 1994).

Auf der linken Hälfte des Abbaumechanismus lagert das Ozonmolekül an der ersten Isopren-Doppelbindung an, wodurch ein C1,2-Ozonid entsteht, und Methylvinylketon, Methoxyradikale, sowie Formaldehyd und Hydroxy-Peroxyradikale entstehen. Bei Anlagerung des Ozonmoleküls an die terminale Doppelbindung von Isopren (rechte Hälfte des Abbauschemas) entsteht das C3,4-Ozonid woraus Methacrolein, Methoxyradikale, Formaldehyd und Hydroxy-Peroxyradikale gebildet werden. Die Ozon-Anlagerung an die terminale Doppelbindung ist bevorzugt, so daß die Produktausbeute von MACR gegenüber MVK höher ist. Bei der Ozonolyse von Isopren wird neben MVK und MACR hauptsächlich

Formaldehyd als stabileres Produkt gebildet, das neben den Methoxy- und Peroxyradikalen eine Quelle für OH ist (Sauer et al, 1999):



$$k_{11} = 1.28 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

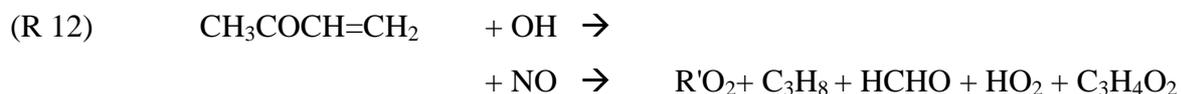
In Hinblick auf die Abbaurate ist die Reaktion von Isopren mit Ozon bedeutend langsamer als der Abbau durch OH oder NO<sub>3</sub>. Die Produktausbeute von MVK und MACR aus der Isopren-Ozonolyse beeinflusst lediglich bei höheren Ozon-Konzentrationen bei gleichen Radikal-Konzentrationen das MVK/MACR-Verhältnis. Bei z.B. 120 ppb Ozon entsteht durch rascheren Abbau von Isopren von Beginn an etwa 3 mal mehr MACR bzw. MVK als bei 40 ppb Ozon.

## 2.2. Abbau von Methylvinylketon und Methacrolein in der Atmosphäre

Die dominierende Quelle von MVK und MACR ist der Abbau von Isopren in der Atmosphäre. Neben dieser Produktionsrate bestimmt vor allem die Reaktion von MVK und MACR mit dem Hydroxyl-Radikal deren Konzentration in der Atmosphäre. Bei mittleren atmosphärischen MV von NO<sub>3</sub> (~5ppt) und Ozon (~40ppb) ist die Reaktion von MVK und MACR mit NO<sub>3</sub> oder Ozon 5-7 mal langsamer als mit OH (OH ~ 4\*10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>), wodurch diese Abbaumechanismen relativ unbedeutende Verlustreaktionen für die beiden Carbonyle darstellen. Weiterhin werden MVK und MACR durch Photolyse abgebaut.

### 2.2.1. Reaktion von MVK und MACR mit OH

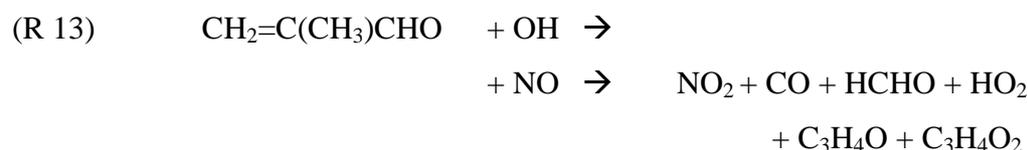
*Methylvinylketon* reagiert mit OH (und in Folgereaktionen mit NO), wobei als Hauptprodukte Glycoaldehyd und Methylglyoxal, sowie zu geringeren Anteilen Formaldehyd und Peroxyradikale (Tuazon und Atkinson, 1989) entstehen.



$$k_{12} = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

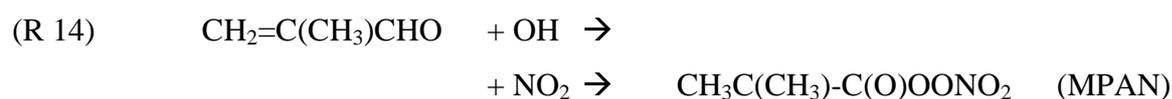
Methylglyoxal ist an der Bildung und Wachstum von sekundären organischen Aerosol (SOA) beteiligt (Chuong und Stevens, 2003, Claeys et al, 2004) und wird dann dem generellen VOC-Abbaumechanismus entzogen.. Die Photolyse von Formaldehyd bildet eine Quelle von OH. Nur zu einem kleinen Anteil wird Glycoaldehyd gebildet, das weiter reagiert mit O<sub>2</sub> zu

Peroxyradikalen, die mit  $\text{NO}_2$  zu Peroxyacetylnitrat (PAN) reagieren. PAN ist thermisch instabil und bei dessen Zerfall wird wiederum  $\text{NO}_2$  freigesetzt (Tuazon und Atkinson, 1989). *Methacrolein* reagiert ebenfalls mit OH (und in Zwischenreaktionen mit NO). Als Produkte entstehen hierbei vor allem  $\text{CO}_2$ , CO, Formaldehyd, Hydroxy-Radikale, Methylglyoxal, sowie Hydroxyacetone ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ ), wobei letzteres ebenfalls an SOA-Entstehung und deren Wachstum beteiligt ist.



$$k_{13} = 3.35 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nach der Reaktion mit OH können die instabilen Intermediär-Produkte auch mit  $\text{NO}_2$  weiterreagieren, wobei Methacyl-peroxyacetylnitrat (MPAN) gebildet wird.



$$k_{14} = k_0 = 9.7 \cdot 10^{-28} (\text{T}/298)^{-5.6} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{\infty} = 9.3 \cdot 10^{-11} (\text{T}/298)^{-1.5} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Diese Reaktion ist im Hinblick auf den atmosphärenchemisch bedingten Transport von  $\text{NO}_2$  relevant, da vorübergehend  $\text{NO}_2$  gebunden wird, das beim thermischen Verfall von MPAN wieder freigesetzt wird (Talukdar, et al, 1995, Singh, 2002) und somit  $\text{NO}_2$  über längere Strecken transportiert werden kann.

### 2.2.2. Das Produktverhältnis MVK/MACR

In verschiedenen Laborexperimenten zum Abbau von Isopren durch OH,  $\text{NO}_3$  und Ozon, wurde auch die relative Produktausbeute von MVK und MACR bestimmt, wobei die Produkte, sowie auch die Produktausbeute aus den drei Abbaureaktionen unterschiedlich ist. (s. Tab. 2.1). Daher ist auch das MVK/MACR-Verhältnis je nach Reaktionspartner unterschiedlich und kann als Indikator für den dominierenden Abbaumechanismus von Isopren verwendet werden.

Tabelle 2.1 Produktausbeute der wesentlichen Isopren - Abbauprodukte, die in der Reaktion von Isopren mit OH, NO<sub>3</sub> oder Ozon entstehen. (Produktausbeute der Isopren-Ozonolyse in Anwesenheit eines OH-scavenger) (nach Angaben verschiedener Autoren)

	MVK	MACR	HCHO	Organ. Nitrate	3- Methylfuran
<b>Isoprene + OH (+NO)</b>					
TUAZON UND ATKINSON (1990)	0.32 ± 0.07	0.22 ± 0.05	0.63 ± 0.1	0.08 ± 0.14	
PAULSON ET AL (1992)	0.35 ± 0.03	0.25 ± 0.03	-	-	0.04 ± 0.02
MIYOSHI ET AL (1994)	0.32 ± 0.05	0.22 ± 0.07	0.57 ± 0.06	-	-
RUPPERT UND BECKER (2000)	0.31 ± 0.03	0.2 ± 0.02	0.57 ± 0.06	-	0.04 ± 0.01
SPRENGNETHET ET AL (2002)	0.44 ± 0.06	0.28 ± 0.04	0.66 ± 0.12	< 0.02	0.12
<b>Isopren + OH (ohne NO)</b>					
MIYOSHI ET AL (1994)	0.17	0.22	0.34		
RUPPERT UND BECKER (2000)	0.15 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.33 ± 0.03		
<b>Isopren + NO<sub>3</sub></b>					
KWOK ET AL (1996)	0.035 ± 0.014	0.035 ± 0.014	-	0.85	
<b>Isopren + O<sub>3</sub></b>					
ASCHMANN UND ATKINSON (1994)	0.16 ± 0.01	0.38 ± 0.03	-		
GROSJEAN ET AL (1993)	0.17	0.44	0.90		
SAUER ET AL (1999)	0.20	0.39 – 0.41	0.81 – 0.86		

Aus der Reaktion Isopren mit OH und ausreichend hohen NO-MV ergibt sich ein mittleres MVK/MACR Verhältnis von 1.4, während bei begrenzter Verfügbarkeit oder in Abwesenheit von NO das MVK/MACR nur 0.8 beträgt. Bei der Ozonolyse von Isopren wird wesentlich mehr MACR als MVK gebildet, entsprechend ist das MVK/MACR-Verhältnis 0.4. Beim Isopren-Abbau durch das Nitrat-Radikal wird zu einem gleichen, sehr geringen Anteil MVK und MACR gebildet, d.h. das Verhältnis MVK/MACR ist ~ 1.

Diese Produktausbeuten sind unter Laborbedingungen ermittelt worden, d.h. das Verhältnis MVK/MACR ist ausschließlich zurückzuführen auf den Abbau von Isopren durch OH, NO<sub>3</sub> oder Ozon, und erst nach mehreren Stunden würden sich Verlustreaktionen von MACR bzw. MVK mit OH auf das Produktverhältnis auswirken. Unter realen atmosphärenchemischen Bedingungen wird hierdurch das MVK/MACR Verhältnis verändert, da tagsüber der Abbau von MACR durch OH bereits wieder einen Verlust an neu gebildetem MACR bewirkt. Aus Oxidation von Isopren, MVK und MACR würde damit ein MVK/MACR-Verhältnis von ~2 resultieren.

Ausgehend von diesen, anhand von Laborexperimenten, dargestellten Grundlagen wird im Anschluß an den methodischen Teil dieser Arbeit, das im Feld beobachtete MVK/MACR Verhältnis diskutiert.

### **3. Messung von Isopren, MACR und MVK im Feld-Experiment als Teil des ECHO-Projektes**

Die Zielsetzung des *ECHO*-Projektes (*E*mission and *ch*emical transformation of biogenic volatile *o*rganic compounds) war, die Netto-Emission von reaktiven Spurengasen aus einem typischen europäischen Mischwaldbestand zu bestimmen. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf der Quellstärke und dem Abbau von Isopren auf lokaler Ebene des Mischwaldbestandes. Im Rahmen von *ECHO* wurden Messungen von Spurengasen, Photolysefrequenzen, sowie von meteorologischen Parametern an drei in einem Mischwaldbestand aufgebauten Messtürmen durchgeführt. Zur Charakterisierung des Bestandes und den Witterungsbedingungen während zwei Messkampagnen sind im nachfolgenden Kapitel jene Informationen zusammengefaßt, die für photochemische und meteorologische Fragestellungen dieser Arbeit von Bedeutung sind.

#### **3.1. Beschreibung der Region und des Mischwaldbestandes**

Das Luftbild in Abb. 3.1 zeigt die Region im Umkreis von etwa 40 km um das Gelände des Forschungszentrums Jülich und dem angrenzenden Waldgebiet „Stetterbacher Forst“, in dem die Messungen des ECHO-Projektes durchgeführt wurden. Etwa 2 km östlich des ECHO-Waldbestandes befindet sich die 300m hohe „Sophienhöhe“, eine Abraumhalde des 4.2 km<sup>2</sup> umfassenden Tagebau Hambach (östlich davon), die mit verschiedenen Baumarten seit 1978 aufgeforstet wird. Weitere Waldgebiete sind die etwa 4 km nordwestlich befindlichen Rur-Auenwälder (Pappelwälder), sowie ~ 4 km nordöstlich und ~ 12 km südöstlich (Hambacher Forst, bestehend aus alten Eichen, Buchen und Fichten) gelegen. Diese Waldgebiete in nordwestlicher (Rur-Auen), bzw. südöstlicher Windrichtung stellen eine wichtige Isopren-Quelle für die Luftmassenzusammensetzung dar, die an dem Messtürmen des ECHO-Waldbestandes gemessen wird. Im Hinblick auf die NO<sub>x</sub>-Konzentration der Luftmassen, ist die großräumige Landnutzung relevant. Nordwestlich bis nördlich dominiert im Umkreis von ~100 km landwirtschaftliche Flächennutzung, vereinzelt durchzogen von Abraumhalden ehemaliger Tagebaugebiete, d.h. die Luftmassen haben eher ländlichen Charakter (NO<sub>x</sub> MV typischerweise 0.2 bis 10 ppb, Ozon-MV 20-40ppb, (nach Seinfeld, 1998)). Im Gegensatz

dazu stellen das etwa 100 km nordöstlich liegende Ruhrgebiet, die etwa 70 km südöstlich liegende Großstadt Köln und angrenzende Kohlekraftwerke, sowie in etwa 50 km südwestlicher Richtung die Stadt Aachen, teilweise starke NO<sub>x</sub>-Quellen dar. Die Luftmassen aus dieser Windrichtung sind darum geprägt von „urbaner“ Zusammensetzung (NO<sub>x</sub> – MV typischerweise 10 bis 100 ppbv, Ozon-MV im Mittel 80 ppb, (nach Seinfeld, 1998)).

Das Luftbild zeigt einen Überblick über die Verteilung der Waldgebiete im Umkreis um den Stetterbacher Forst, ein ~4 km<sup>2</sup> großer Mischwaldbestand, der das Gelände des Forschungszentrum Jülich (etwa 0,8 km<sup>2</sup> innerhalb des geschlossenen Waldgebietes) umgibt. Der ECHO-Waldbestand liegt etwa 90 m über NN und ist relativ eben. Bodenuntersuchungen (Lindemann, 2003, nicht veröffentl. Daten) ergaben eine für das Baumwachstum optimale Wasser- und Nährstoffversorgung. Der Stetterbacher Forst besteht nachweislich seit mindestens 300 Jahren. Die dominierenden Baumarten sind Eichen (*Quercus robur*, *Quercus petraea*), Rotbuchen (*Fagus sylvatica*), Birken (*Betula sp.*), Hainbuchen (*Carpinus betulus*), Eschen (*Fraxinus excelsior*), Erlen (*Alnus sp.*) und Linden (*Tilia cordata*), vereinzelt eingestreut kommen Nadelbäume vor. Im Jahr 2000 wurde für den Stetterbacher Forst vom Forstamt Eschweiler und den Waldbestand des Forschungszentrum Jülich eine Forstinventur durchgeführt, in der Baumartenverteilung, sowie deren Altersklassenverteilung erhoben wurde (s. Anhang 1A). Auf Grundlage dieser Daten sind Flächenangaben und Altersklassenverteilung der einzelnen Baumarten in Tabelle 3.1 zusammengefasst.



Abb. 3.1. Luftbildausschnitt der Region im Umkreis von etwa 40 km um das Forschungszentrum Jülich und den ECHO-Waldbestand (Stetternicher Forst). (Quelle: Ausschnitt des Luftbildes unter <http://www.mines-map.de>).

Tab. 3.1: Baumartenzusammensetzung, jeweiliger Flächenanteil der Art, und Altersklassenverteilung der Bäume für den Stetterbacher Forst (Daten mit freundlicher Genehmigung des Forstamtes Eschweiler und H. Kirchartz, 2002).

Artnamen	Dt. Name	Flächenanteil der Art [ha]	Alter		
			< 40 J.	40-80 J.	> 80 J.
<i>Quercus robur</i>	Stieleiche	1207	25%	15%	60%
<i>Fagus sylvatica</i>	Rotbuche	790	27%	19%	39%
<i>Fraxinus excelsior</i>	Esche	550	14%	18%	51%
<i>Carpinus betulus</i>	Hainbuche	186	7%	38%	14%
<i>Quercus petraea</i>	Traubeneiche	143	-	42%	55%
<i>Tilia cordata</i>	Linde	114	9%	-	-
<i>Betula sp</i>	Birke	112	6%	38%	-
<i>Acer sp</i>	Ahorn	99	8%	4%	-
<i>Populus hybr</i>	Pappel	87	2%	77%	-
<i>Alnus sp</i>	Erle	77	6%	-	-
<i>Prunus padus</i>	Wildkirsche	56	4%	4%	-
<i>Hickory</i>	Hickory	11	-	-	100%
<i>Ulmus glabra</i>	Ulme	6	-	-	50%
	Nadelbäume	110	5%	38%	3%
<b>Gesamt</b>		<b>3548</b>	<b>39%</b>	<b>20%</b>	<b>41%</b>

Die Baumartenzusammensetzung des ECHO-Waldbestandes (Stetterbacher Forst) wird dominiert von Eichen, die fast ein Drittel des gesamten Baumartenbestandes ausmachen, wovon 60% der Eichen älter als 80 Jahre sind. Die zweite dominierende Baumart ist die Buche, die etwa 25% der gesamten Waldfläche ausmachen und etwa 40% der Buchen über 80 Jahre alt sind. Weiterhin ist die Esche flächenmäßig eine dominante Baumart, mit etwa 50% der Bäume über 80 Jahre. Die übrigen Laubbaumarten nehmen innerhalb des Waldes eher kleinere Flächen des Waldes ein, oder wachsen im Mischbestand mit Buchen oder Eichen. Die mittlere Kronenhöhe des Waldbestandes beträgt zwischen 25 und 35 m, da junge Bäume zumeist im Unterwuchs von Altbeständen vorkommen. Die Verteilung der Arten und das Vorkommen von Mischbeständen zeigt die Karte in Abbildung 3.2.

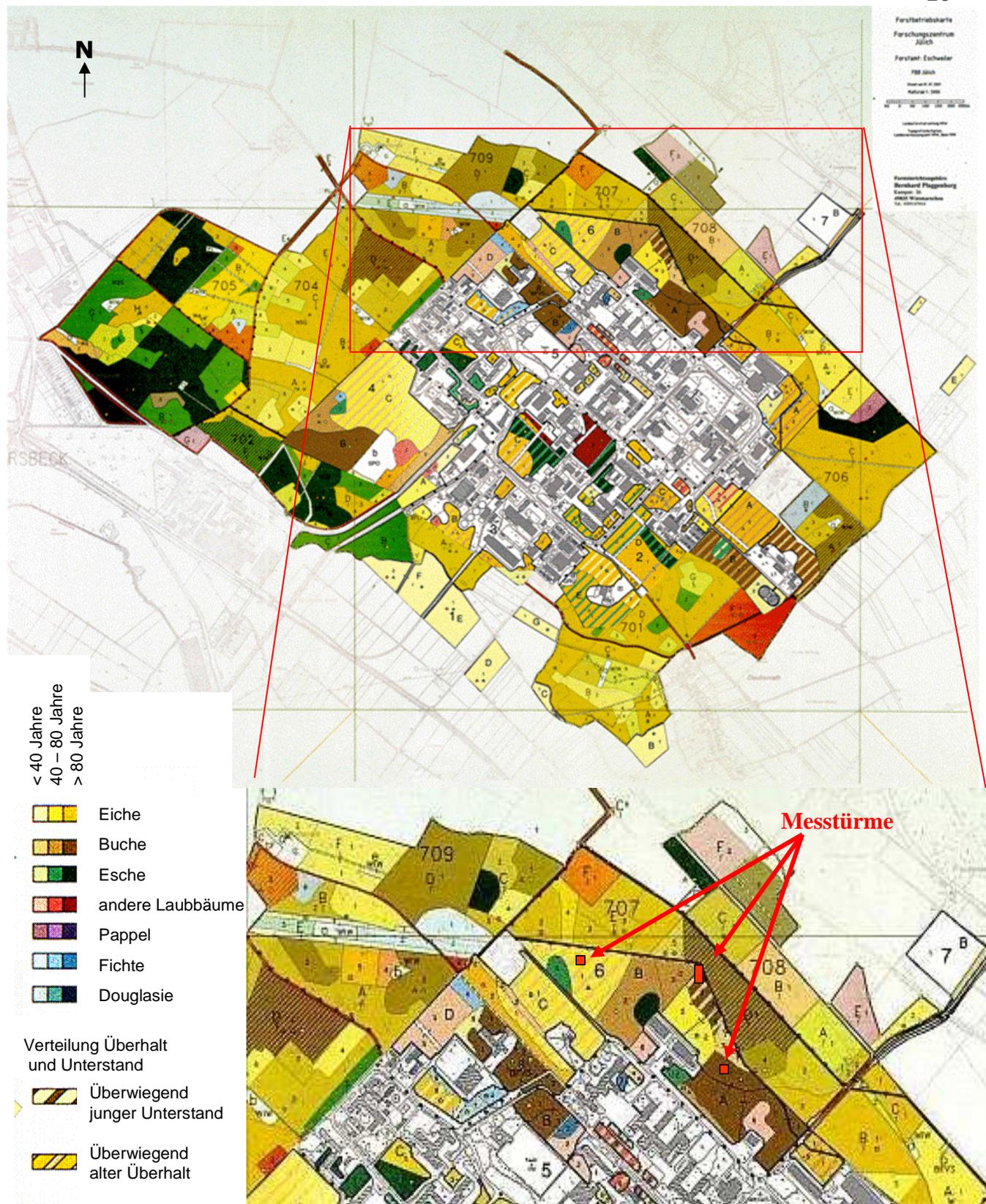


Abb. 3.2: Kartierung der Baumartenverteilung im Stettener Forst (oben, Maßstab ca. 1:5000) und im näheren Umkreis der ECHO-Messtürme (unten). Zahlen bezeichnen die Hauptabteilungen, Buchstaben die Unterabteilungen. Die Bestandesdaten für den Umkreis der ECHO-Messtürme siehe Anhang 1.A (Mit Genehmigung des Forstamtes Eschweiler, 2003).

Die Kartierung zeigt eine Dominanz der Eichenbestände (gelb-braune Flächen) sowie der Buchenbestände (braune Flächen), die über den gesamten Forst verteilt größere Bestände bilden. Der große Reinbestand (dunkelgrüne Flächen) im Westen des Waldgebietes besteht aus Eschen, die sonst nur kleinere Parzellen zwischen den Eichen und Buchenbeständen einnehmen. Der Detailausschnitt zeigt die Bestandeseigenschaften des nordöstlichen Teil des Waldes, in dem die Messungen des ECHO-Projektes an den Messtürmen durchgeführt wurden. Ein Schwerpunkt der Messungen lag darauf, die vertikale Verteilung der Spurengaskonzentration, sowie mikrometeorologische Parameter innerhalb und oberhalb des Waldbestandes zu erfassen. Zu diesem Zweck wurden drei 26-36 m hohe Türme im Wald aufgebaut, die nachfolgend als Westturm, Ostturm und Hauptturm bezeichnet werden.

Der 36 m hohe *ECHO-Hauptturm* (50°54' 45" N 6°24'55"E) befand sich in einer kleinen, etwa 15 m großen Lichtung innerhalb eines 160 jährigen Buchen-Eichenbestandes (Abt. 6A2 und 6A3, insg. 1.94 ha), deren Kronenraum sich von 18 bis 32 m erstreckte. Etwa 225m westlich des Hauptturmes befand sich der 30 m hohe *West-Turm* (50°54'46"N, 6°24'43" E) in einem etwa 80 jährigen Mischwaldbestand, der zu 80 % aus Eichen und zu 20% aus Birken bestand (Abt. 6 B1 und 6 B3 insges. 3.37 ha). Der 28 m hohe *Ost-Turm* (50°54'41"N, 6°24'56" E) befand sich 130 m südöstlich des ECHO-Hauptturmes, im 160-jährigen Buchenbestand (Abt. 6A1 insg. 3.62 ha). An allen Messtürmen wurde die vertikale Aufteilung des Blattflächenindizes (Leaf Area Index, LAI) gemessen, um den vertikalen Aufbau des Waldes um die drei Messtürme im Hinblick auf die Luftmassenbewegung im Wald zu charakterisieren (s. Profile im Anhang 1B).

Am ECHO-Hauptturm wurden kontinuierlich die Mischungsverhältnisse von 11 VOC, NO<sub>x</sub> und Ozon, in den Messhöhen 9, 18, 27, und 36 m, sowie Photolysefrequenzen (Bohn et al, 2006) in vertikaler Auflösung über mehrere Monate in 2002 und 2003 gemessen. Zusätzlich dazu wurden an 8 Höhen meteorologische Parameter mit hoher Zeitauflösung gemessen, womit die Strömungsverteilung innerhalb und oberhalb des Waldbestandes beschrieben werden kann (Dlugi et al, 2004). Während vierwöchigen ECHO-Intensivmesskampagnen in 2002 und 2003 wurden auch Radikal-Konzentrationen (HO<sub>x</sub>, RO<sub>x</sub>, NO<sub>3</sub>, HONO), sowie Partikelgrößenverteilung und Aerosolzusammensetzung gemessen (siehe Anhang 2A). Teile dieser Daten werden in dieser Arbeit zur Interpretation der eigenen Messungen verwendet.

Die am ECHO-Hauptturm punktuell gemessenen MV werden gerägt durch die Windrichtung, aus der die Luftmassen entstammen. Daneben ist die Quellstärke biogener Emissionen vor allem abhängig von der Temperatur und photosynthetische aktiver Strahlung (PAR). Als Überblick über diese Rahmenbedingungen werden im folgenden Abschnitt die typische Windrichtung, sowie die mittlere Temperaturverteilung im Jahr 2002 und 2003 beschrieben.

### 3.2. Meteorologische Verhältnisse während der Feldmessungen

Die beiden Windrosen zeigen die prozentuale Verteilung der Windrichtung im Jahr 2002 (links, Abb. 3.3.a) und 2003 (rechts, Abb. 3.3 b), basierend auf der Windrichtung gemessen in 120 m Höhe am Meteorologischen Turm des Forschungszentrum Jülich (A. Knaps, nicht veröff. Daten, 2003). Die allgemeine Wetterlage während der Feldmessungen wurde bestimmt durch vorherrschend westliche bis nordwestliche Windrichtung. Beim Aufbau einer stabilen Hochdruckwetterlage über Zentraleuropa im Sommer 2003, drehte dann die Windrichtung auf Ost bis Südost, wechselte jedoch nach zwei bis drei Tagen wieder auf West bis Nordwest. Nachts bildete sich häufig ein von der Sophienhöhe ausgelöstes lokales Windsystem aus, mit ebenfalls vorherrschend südöstlich bis östlicher Windrichtung.

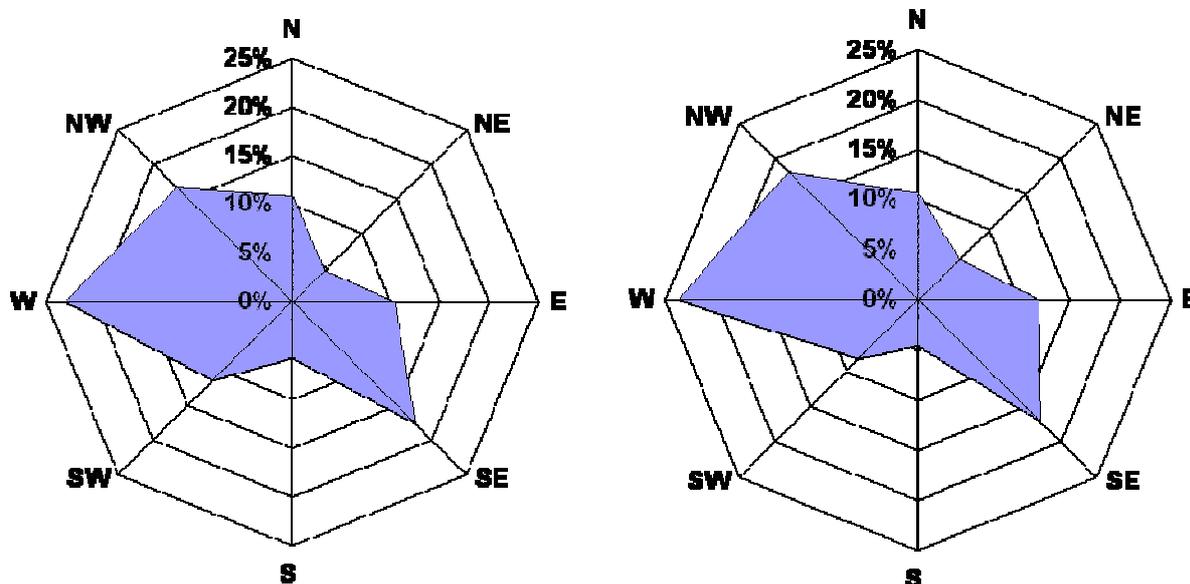


Abb. 3.3.a: Prozentuale Verteilung der Windrichtung Mai bis Oktober 2002.

Abb. 3.3.b: Prozentuale Verteilung der Windrichtung Mai bis Oktober 2003.

Im Hinblick auf die Spurengasmessungen am Hauptturm kam mit westlicher Richtung der Wind bereits über den gesamten Waldbestand, d.h. aus Richtung des Eichenbestandes. Dies bedeutet, daß der Anteil biogener VOC aus den Emissionen vom Waldbestand westlich des ECHO-Hauptturmes entstammt. Hingegen lag in östlicher Windrichtung nur noch eine kleinere Waldfläche, die überwiegend aus Buchen bestand, in Windrichtung zum ECHO-Hauptturm, so daß die Luftmassenzusammensetzung bestimmt wurde durch Landnutzung bzw. lokale Emissionen jenseits des östlichen Waldrandes.

Die allgemeine Witterung während des Messzeitraumes im Jahr 2002 war kühl und regnerisch, mit nur wenigen sonnigen und warmen Tagen Ende Juni und im August. Anders war der Sommer 2003, in dem mehrere Schönwetterperioden mit vielen Sonnentagen und Temperaturen über 30°C günstige Bedingungen für die Quellstärke biogener Emissionen,

sowie auch photochemische Prozesse bildeten. Inwieweit die unterschiedlichen Witterungsverhältnisse anhand der Temperatur wiedergespiegelt werden, zeigen einige Kennwerte der Temperaturverteilung in 2002 und 2003 in Tabelle 3.2.

Tab. 3.2: Monatsmitteltemperatur, sowie Minimum und Maximum von Mai bis Oktober 2002 bzw. 2003, gemessen am Meteorologischen Turm des FZJ in 20 m Höhe (nicht veröffentlichte Daten von A. Knaps, 2003), Sommermonate sind hervorgehoben.

	2002			2003		
	Mittel [°C]	Min [°C]	max [°C]	Mittel [°C]	min [°C]	max [°C]
Mai	14.0	4.6	26.1	14.1	2.0	28.7
<b>Juni</b>	<b>17.4</b>	<b>6.5</b>	<b>34.6</b>	<b>19.2</b>	<b>7.8</b>	<b>30.2</b>
<b>Juli</b>	<b>17.7</b>	<b>5.4</b>	<b>32.6</b>	<b>19.5</b>	<b>11.0</b>	<b>34.9</b>
<b>August</b>	<b>18.3</b>	<b>12.0</b>	<b>30.9</b>	<b>20.4</b>	<b>9.3</b>	<b>36.8</b>
September	14.0	4.4	24.6	15.1	4.3	30.3
Oktober	10.2	2.3	20.1	7.7	-4.1	18.0

Der Sommer 2002 (Juni, Juli und August) war geprägt durch zahlreiche Tiefdruckgebiete mit regnerischer und kühler Witterung. Bei einer mittleren Temperatur von 18°C kam es nur vereinzelt zu wärmeren Episoden während der auf wenige Tage begrenzten Schönwetterperioden. Generell waren die Witterungsbedingungen im Sommer 2002 relativ ungünstig, um atmosphärenchemische Prozesse, vor allem den Abbau von Isopren durch OH zu untersuchen. Im Gegensatz zum Vorjahr, waren die Witterungsbedingungen im Sommer 2003 wesentlich besser. Die mittlere Temperatur lag in den Sommermonaten 2003 fast 2°C über der im Vorjahr und in mehreren aufeinanderfolgenden Tagen lag die Tagestemperatur über mehrere Stunden über 30°C. Diese günstigen Witterungsbedingungen führten zu höheren Isopren-Emissionen im Sommer 2003 und auch die MV von MACR und MVK waren höher als in 2002. Generell ist die Datengrundlage des Jahres 2003 damit besser geeignet, um das MVK/MACR-Verhältnis zu diskutieren.

## 4. Experimenteller Aufbau und Datenqualität der Messungen

Isopren und die beiden Oxidationsprodukte MVK und MACR, sowie 8 weitere VOC wurden kontinuierlich mit einem Gaschromatographen ausgestattet mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (nachfolgend „on-line GC-FID“ genannt) auf vier Höhen am ECHO-Hauptturm gemessen. Details zum Aufbau des GC-FID und vorbereitender Tests für die on-line Messungen sind in Komenda et al, (2003) beschrieben. Hier werden für die Feldmessungen wesentliche Punkte aufgeführt, darunter zur Absicherung der Datenqualität auch Ergebnisse von Vergleichsmessungen (Interkalibrationsexperiment) im Jahr 2003.

### 4.1. VOC-Messungen am ECHO-Hauptturm

Das on-line GC-FID System befand sich in einem Messcontainer direkt am ECHO Hauptturm. Abbildung 4.1 zeigt schematisch den Messaufbau am Turm.

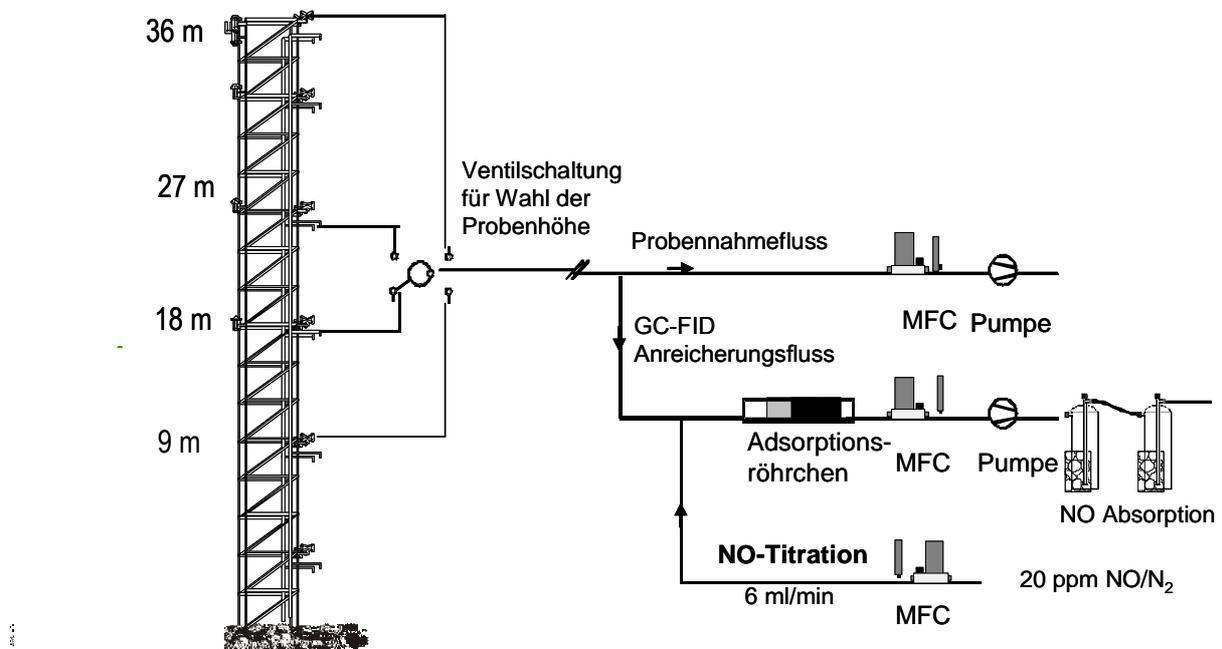


Abb. 4.1: Schema zum Aufbau des on-line GC-FID Systems am ECHO-Hauptturm (Probennahme-Fluss 3 bis 4 l min<sup>-1</sup>; Anreicherungsfluss des GC-FID-Systems 100 ml min<sup>-1</sup>; NO-Zugabe zur Ozonzerstörung 6 ml min<sup>-1</sup>).

Mit einer ölfreien Scrollpumpe (XDS10-S, BOC Edwards, Kirchheim, Deutschland) wurde kontinuierlich Aussenluft durch einen Partikelfilter (Fluoropore Membranfilter PTFE, 1µm Porengröße, Fa. Millipore, Deutschland) von den Messhöhen in 9, 18, 27 und 36 m gepumpt. Der Fluß durch die gleichlangen Probenahmeleitungen lag zwischen 3-4 l min<sup>-1</sup> und wurde mit einem Rotameter überwacht. Die Probenahmeleitungen bestanden aus PFA ¼“ a. D. (Fa. Bohlender, Deutschland) und waren permanent auf 65°C geheizt um Kondensation zu

vermeiden. Die Aufenthaltsdauer der Luft in den Leitungen lag bei etwa 10 sec. Zur Analyse der VOC von den vier Messhöhen wurde ein Ventil (Valco instruments, Schenk, Schweiz) jeweils 25 Minuten vor der Sammelzeit aus der entsprechenden Probenahmehöhe geschaltet, um Verschleppung zwischen verschiedenen Probenahmehöhen zu vermeiden.

#### **4.2. Das on-line Gaschromatographie – System**

Das on-line GC-FID System bestand aus einem Gaschromatograph (GC 8000 Fisons Instruments) mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (MD 800, Fisons Instruments) zur Quantifizierung, sowie Kühleinheiten zur Probendesorption (Aerotrap 6000, Tekmar, Cincinnati, Ohio, USA) und zur Endfokussierung (Cryo 820 Fisons Instruments). Die VOC in der Aussenluftprobe wurden auf einem Glas-Adsorptionsröhrchen (180mm lang, 4 mm i.D.) angereichert, in dem zwei Adsorbentien mit Glaswolle fixiert wurden. Als Adsorbentmaterial für C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> und oxygenierte VOC wurden 150 mg Carbopack X (20-40 mesh, supelco, Bellafonte, PA, USA) verwendet, und für C<sub>5</sub>- C<sub>10</sub> VOC zusätzlich 50 mg TENAX TA (60-80 mesh, Machery und Nagel, Düren, Deutschland). Bei einer Röhrchentemperatur von 30°C wurde ein Ventil geschaltet und generell für 5 Minuten (Ausnahmen: 3 Minuten bei hoher Luftfeuchtigkeit, bzw. 10 Minuten bei geringeren MV) lang die Probe angereichert. Der Probenahmefluss von 100 ml/min wurde mit einem Massendurchflussregler (MKS Instruments, USA) überwacht. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Aufbau des Gaschromatographie Systems.

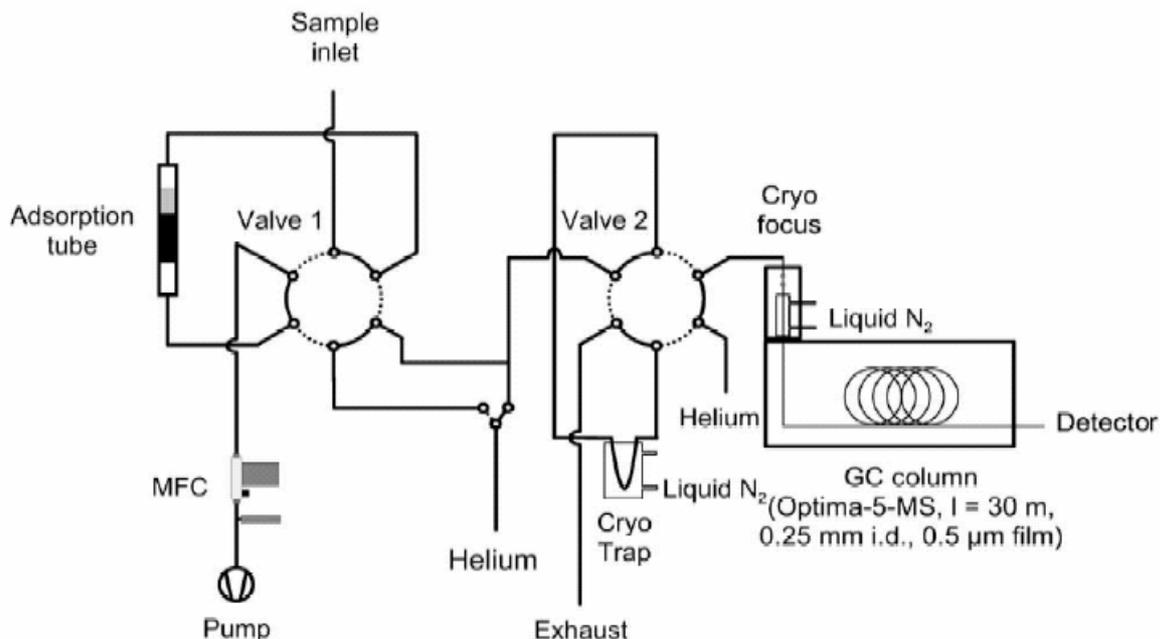


Abb. 4.2.: Schematischer Aufbau des on-line GC-FID System zur Analyse der VOC (Ventil 1: Probenanreicherung, Ventil 2: Probendesorption) (Komenda et al, 2003), (Carriergas: Helium 99.999% Reinheit).

Nach der Probenanreicherung wurde Ventil 1 geschaltet und die Probe bei 30°C für eine Minute mit 40 ml/min Helium (99.9999% Reinheit) getrocknet. Anschließend wurden die VOC bei 220°C für 8 Minuten thermisch desorbiert und in der -130°C kalten Kühlfalle („Cryo Trap“), bestehend aus einer mit Glasperlen gefüllten Stahlkapillare (6 cm lang und 1/8“ i.D.), zwischenfokussiert. Zur Endfokussierung wurde Ventil 2 geschaltet, die Kühlfalle innerhalb von 10 Sekunden auf 220°C aufgeheizt und die VOC über eine Transferkapillare (Fused Silica, 0.25 mm i.D., 200°C) für 6 Minuten in die -130°C kalte Endfokussierungsschleife („Cryo Focus“) überführt. Dann wurde Ventil 2 erneut geschaltet und die Probe auf die Chromatographie-Säule (Optima- 5 MS, 30m, 0.25 mm i.D., 0.5 µm Filmdicke, Machery und Nagel, Düren, Deutschland) aufgegeben. Bei einem Helium-Fluss von 2.1 ml/min wurde zur Peak-Trennung folgendes Temperaturprogramm verwendet: 3 min bei 40°C, Temperaturrampe mit 15 C min<sup>-1</sup> auf 160°C. Ein Chromatogramm dauerte 11 Minuten und die gesamte Zeitauflösung des GC-FID on-line Systems betrug einschließlich der Kühlzeiten 28 Minuten. Abbildung 4.2.2. zeigt als Beispiel das Chromatogramm einer Luftprobe gemessen an einem sonnigen Tag im Juli 2003.

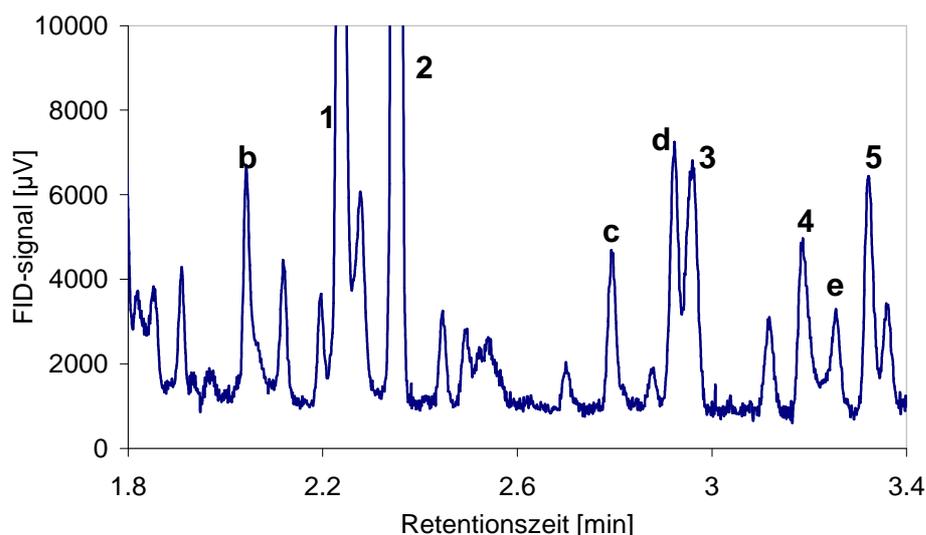
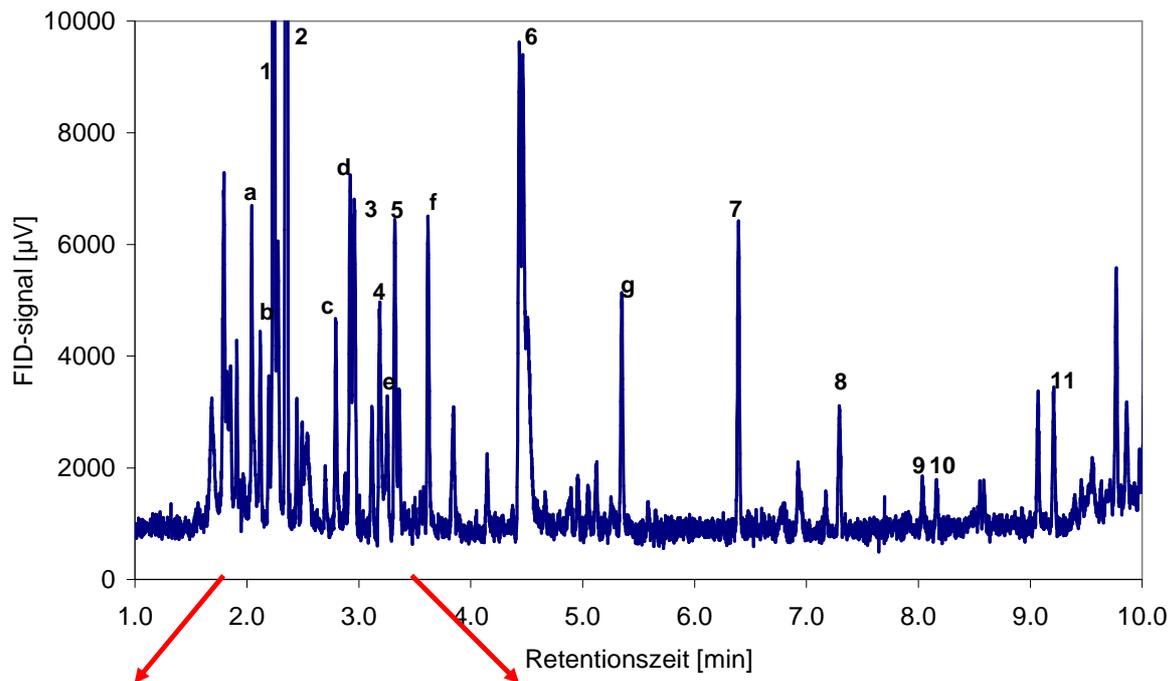


Abb. 4.3. Beispiel eines Chromatogramms, das eine Aussenluftprobe eines sonnigen nachmittages (20.07.2003) zeigt. Nummer 1-10 sind in beiden Jahren quantifizierte VOC (1: Aceton, 2: Isopren, 3: MACR, 4: MVK, 5: Methyl Ethyl Ketone, 6: Benzol, 7: Toluol, 8: Ethylbenzol, 9: p- und m Xylol, 10: o-Xylol, 11:  $\alpha$ -Pinen), Buchstaben kennzeichnen identifizierte, aber nicht quantifizierte VOC (a: Acetaldehyd, b: cis-2-Butene, c: 1-Propanol, d: Cyclopenten, e: Butanal, f: n-Hexan, g: trans-2-Hepten).

Der Detailausschnitt des Chromatogramms zeigt, dass Isopren (Nr. 2, Retentionszeit 2.3 min) ein isolierter Peak ist. Die Peak-Überlagerung von Cyclopenten (d, Retentionszeit 2.75 min) gefolgt vom Peak des MACR (Nr. 3, Retentionszeit 2.8 min) wurde im Labor genauer untersucht. Es zeigte sich, dass die Quantifizierung von MACR dadurch jedoch nicht

beeinträchtigt wurde (Komenda et al, 2003). Der Peak von MVK (Nr.4, Retentionszeit 3.2 min) erschien als erster einer Gruppe von drei Peaks und konnte mit Hilfe einer neuentwickelten Peakauswertungs-Software (Steffen et al, 2004) ebenso genau quantifiziert werden, wie die anderen VOC. Lediglich in feuchteren Proben kam es zu einer Verschiebung der Retentionszeiten und ungenauer Peaktrennung. Dies analytische Problem liegt jedoch im Rahmen des Gesamtfehlers der Messungen (Kapitel 4.2.2).

#### **4.2.1. Weitere Kenngrößen der on-line GC-FID Analytik**

*Durchbruchsvolumen:* Um Probenverluste durch Überschreitung des Adsorptionsvermögens durch zu hohes Anreicherungs-volumen zu vermeiden, wurde vor den Feldmessungen das Durchbruchsvolumen für Isopren, MVK und MACR ermittelt (Komenda et al, 2003). Ab einem Sammelvolumen von über 4 Liter kam es zum Durchbruch bei der Probennahme. Während der Feldmessungen betrug das Sammelvolumen maximal 1 Liter, d.h. es waren keine Probenverluste aufgrund von Probendurchbruch zu erwarten.

*Feuchtigkeitseffekte:* In vorhergehenden Labortests wurde lediglich in absolut trockenen Proben eine geringere Empfindlichkeit festgestellt (Komenda et al, 2003), doch hatten Änderungen der Probenfeuchtigkeit keinen weiteren Einfluß. Da Aussenluftproben immer eine gewisse Luftfeuchtigkeit haben, ist der Empfindlichkeitsverlust bei absolut trockenen Proben nicht relevant.

*Ozon-Zerstörung:* In Aussenluftproben ist auch immer eine Ozon-Konzentration vorhanden, die in ruralen Luftmassen bis 200 ppbv betragen kann. In verschiedenen Studien wurde gezeigt, daß es eine Anreicherung von Ozon auf Adsorbentien zum Abbau der zu analysierenden VOC führt, sowie zu Mess-Artefakten und Querempfindlichkeiten (Helmig, 1997, Goldan et al, 1995). Von den verschiedenen Methoden zur Ozon-Zerstörung (z.B. Mangan beschichtete Kupfernetze, chemische Ozon-Zerstörung) wurde hier die Ozon-Titration verwendet. Bei einer Ratenkonstante von  $k = 1.28 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  (bei 298°K) (s. Kapitel 2) reagiert das Ozon mit dem NO innerhalb von wenigen Sekunden zu NO<sub>2</sub>. Dazu wurde etwa 1 m vor dem Adsorptionsröhrchen zur Probennahmeluft 1.1 ppm NO zur hinzugefügt (s. Abb. 4.1). Die Aufenthaltsdauer der Probenluft in der Leitung vor dem Adsorptionsröhrchen war ausreichend lang für die Reaktion von NO mit Ozon, um das Ozon vollständig zu zerstören. Das zugefügte NO und das entstandene NO<sub>2</sub> wurden nach der VOC Analyse durch Adsorbentien wieder entfernt, um die am gleichen Standort durchgeführten NO<sub>x</sub>-Messungen nicht zu beeinflussen. Die MV der zu analysierenden VOC waren weit geringer als die des in der Aussenluft vorhandenen Ozon, ferner reagiert keines der VOC primär mit NO oder NO<sub>2</sub>. Die in dem Zusammenhang durchgeführten Labortests ergaben

daher auch keine Querempfindlichkeit der Ozon – Titration auf die Quantifizierung der VOC (Komenda et al, 2003).

*Probenahme-Leitungen:* Um einen möglichen Effekt der Probenahmeleitung auf die Messung von Isopren, MVK und MACR festzustellen, wurde das Kalibrationsgasgemisch von Isopren, MVK, MACR und Benzol in einem bekannten MV (siehe nachfolgendes Kapitel) durch die am Hauptturm installierten Probennahmeleitungen (inkl. Ventilschaltung) quasi als eine Aussenluftprobe analysiert. Die so ermittelten MV des Kalibrationsgasgemisches wichen nicht signifikant von den zu erwartenden MV ab. Dieser Test zeigte, daß das am Hauptturm installierte Probennahmesystem nicht die Quantifizierung von Isopren, MVK, MACR, sowie Benzol beeinträchtigte.

#### 4.2.2. Kalibration, Quantifizierung und Daten-Qualität

Für die Kalibration während der Feldmessungen wurde ein zertifizierter VOC-Gasstandard (Apel-Riemer, Inc. USA) verwendet, der ~ 1 ppm jeweils von Isopren, MVK, MACR und Benzol enthielt. Dieser Gasstandard wurde mit synthetischer Luft (80% N<sub>2</sub>, 20% O<sub>2</sub>) verdünnt, um die VOC im annähernd gleichen Konzentrationsbereich wie diese VOC in der Aussenluft vorkommen, zu kalibrieren. Die Konzentration eines VOC<sub>i</sub> im Kalibriergas wurde folgendermaßen berechnet:

$$(Gl. 1) \quad VOC_i = VOC_{standard} \frac{j_1}{j_2} * V$$

wobei VOC<sub>i</sub> = Konzentration des VOC<sub>i</sub> [ng] im Kalibriergas, VOC<sub>standard</sub> = Konzentration des VOC<sub>i</sub> im Gasstandard [ng l<sup>-1</sup>], j<sub>1</sub> = Fluß des Gasstandard [ml min<sup>-1</sup>], j<sub>2</sub> = Fluß der synthetischen Luft [ml min<sup>-1</sup>] und V= Probenvolumen [ml]. Die Linearität der Empfindlichkeit des Detektorsignals wurde sowohl im Labor (Komenda et al, 2003), als auch unter Feldmessbedingungen ermittelt, in dem das Sammelvolumen variiert wurde. Abb. 4.4 zeigt die Linearität des Detektorsignals über einen Konzentrationsbereich von ~7.5 ng l<sup>-1</sup> (~ 2.4 ppb) bis ~ 20 ng l<sup>-1</sup> (~7.0 ppb) der vier im Gasstandard enthaltenen VOC.

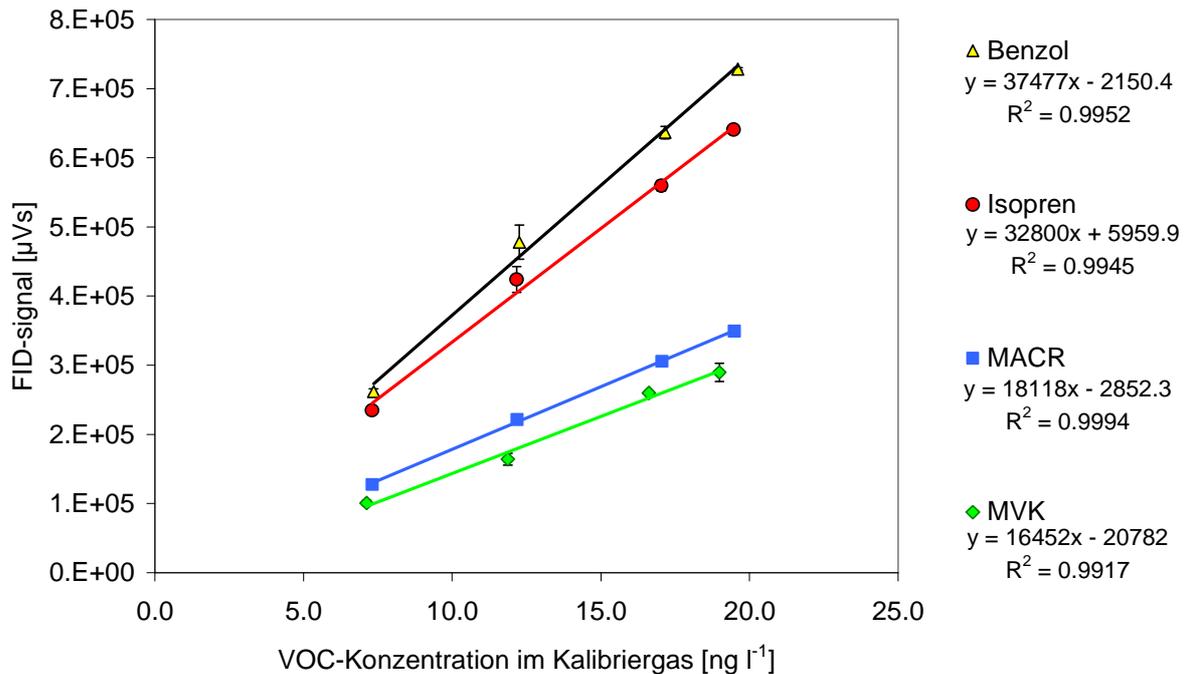


Abb. 4.4. Detektorsignal des FID [ $\mu\text{Vs}$ ] relativ zur Veränderung der Probenkonzentration [ $\text{ng l}^{-1}$ ] von Benzol, Isopren, MVK und MACR im Kalibriergas.

Das Detektorsignal ist über einen weiten Bereich linear zur Probenmenge im Kalibrationsgas. Dies zeigt, daß die Empfindlichkeit des GC-FID über einen weiten Konzentrationsbereich sich nicht verändert, und damit die Quantifizierung der Aussenluftproben über diesen Bereich möglich ist.

Die *Empfindlichkeit des Detektors* für eine Kohlenwasserstoff-Verbindung wird anhand des spezifischen Massen-Response-Faktor ( $\text{MRF}_i$ ) ermittelt. Oxygenierte VOC haben relativ zu reinen Kohlenwasserstoffen andere Verbrennungseigenschaften im FID, die über die „effective carbon number, ECN“, d.h. die Anzahl substituierbarer C-Atome ermittelt wird. Die geringere Verbrennungseigenschaft oxygenierter VOC wird über einen Korrekturfaktor ( $F_i$ ) relativ zu reinen Kohlenwasserstoffen ( $F_i = 1$ ) berücksichtigt (Sternberg, 1962).

$$(Gl. 2) \quad \text{MRF}_i = \left( F_i \frac{A_i}{m_i} \right)$$

wobei  $\text{MRF}_i$  = individueller Massenresponsefaktor [ $\mu\text{V s ng}^{-1}$ ]

$F_i$  = Korrekturfaktor für oxygenierte Verbindungen ( $F_i = 1.72$  für MVK und MACR)

$A_i$  = Peakfläche des  $\text{VOC}_i$  [ $\mu\text{Vs}$ ]

$m_i$  = Molekulargewicht des  $\text{VOC}_i$  [ $\text{g mol}^{-1}$ ]

Die Abweichung der individuellen Massenresponsefaktoren  $\text{MRF}_i$  von Isopren, MACR und Benzol vom mittleren  $\text{MRF}_m$  lag während der Feldmessungen innerhalb von 10% und damit innerhalb des Gesamtfehlers. Zur Quantifizierung von Isopren, MACR und Benzol, sowie

weiterer quantifizierter, aber nicht kalibrierter VOC wurde darum ein mittlerer  $MRF_m$  aus den Kalibrationen im Jahr 2002 bzw. 2003 angewendet. Lediglich der individuelle Responsefaktor von MVK lag 30% unter dem mittleren  $MRF_m$ , so daß für die Quantifizierung von MVK dessen individueller  $MRF_i$  verwendet wurde.

Während der Feldmessungen im Jahr 2003 wurde im Abstand von 10 bis 14 Tagen Kalibrationsmessungen durchgeführt. Es zeigte sich, daß über einen Zeitraum von 6 Monaten der  $MRF_i$  eines VOC sich nicht mehr als 10-15% geändert hatte, d.h. auch der  $MRF_m$  sich kaum veränderte. Der Beitrag des über längeren Zeitraum abweichenden MRF gegenüber dem mittleren  $MRF_m$  (Mittel über das Jahr 2002 bzw. 2003) wird im Rahmen des Gesamtfehlers mit berücksichtigt.

Der *Gesamtfehler* wird bestimmt durch den Fehler bei der Bereitstellung des Kalibrationsgases, den Fehler bei Bestimmung der Peakfläche und dem Fehler aufgrund der Abweichung vom mittleren  $MRF_m$ . Diese drei Größen sind in der Fehlerberechnung nach der Methode der Gauss'schen Fehlerfortpflanzung eingeschlossen:

$$(Gl. 3) \quad \frac{\Delta c_i}{c_i} = \sqrt{\left(\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(\frac{\Delta MRF_i}{MRF_m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_i}{A_i}\right)^2}$$

mit  $\Delta$  = Standardabweichung des Parameter,  $c_i$ ,  $V$ ,  $MRF_i$ , und  $A$

$c_i$  = Konzentration des  $VOC_i$  [ $ng\ l^{-1}$ ]

$V$  = Probenvolumen [l]

$MRF_i$  = individueller Massenresponsefaktor des  $VOC_i$  [ $\mu Vs * ng^{-1}$ ]

$MRF_m$  = mittlerer Massenresponsefaktor [ $\mu Vs * ng^{-1}$ ]

$A_i$  = Peakfläche des  $VOC_i$  [ $\mu Vs$ ]

Der Gesamtfehler für die Feldmessungen im Jahr 2002 und 2003 wurde getrennt ermittelt und in Tabelle 4.3 sind für Isopren, MVK und MACR der Gesamtfehler der Daten von 2002 und 2003 sowie die Nachweisgrenze in beiden Jahren zusammengestellt

Die *Nachweisgrenze* eines VOC ist gegeben durch die kleinste Peakfläche, die zur jeweiligen Retentionszeit des VOC vom Basislinienrauschen unterschieden werden kann.

Tabelle 4.3: Gesamtfehler der Mischungsverhältnisse von Isopren, MVK und MACR sowie deren Nachweisgrenze berechnet für das Probenvolumen von 500 ml während der Feldmesskampagne 2002 und 2003.

	<b>Gesamtfehler 2002</b>	<b>Nachweisgrenze 2002 [ppt]</b>	<b>Gesamtfehler 2003</b>	<b>Nachweisgrenze 2003 [ppt]</b>
<b>Isopren</b>	18%	7	14%	11
<b>MACR</b>	17%	12	11%	17
<b>MVK</b>	43%	12	18%	12

Der Gesamtfehler der Daten für Isopren, MVK und MACR liegt in beiden Jahren zwischen 11-18%. Lediglich MVK hat in 2002 einen Fehler von 43%, der vermutlich bedingt war durch Verluste von MVK bei der Herstellung des Kalibrationsgases. Der 2002 verwendete Massendurchflussregler (MFC) wurde darum für Kalibrationen im Jahr 2003 durch eine beschichtete Kapillare ersetzt wurde. Zum Fehler der Messungen im Jahr 2002 sei hier angemerkt, daß im August 2002 eine Alterung des Adsorbentsmaterial festgestellt wurde, und eine Hintergrund-Peakfläche die Nachweisgrenze verschlechterte. Nach Austausch des Adsorptionsröhrchens mußten die Peakflächen der quantifizierten VOC in nachfolgenden Messungen jedoch nur noch geringfügig um Hintergrund-Peakflächen korrigiert werden.

Die Nachweisgrenze der VOC in 2003 liegt zwischen 11 ppt (Isopren) und 17 ppt (MACR), und ist damit etwas höher als in 2002 doch immer noch deutlich unter den im Sommer 2003 gemessenen Mischungsverhältnissen.

#### **4.3. Vergleichsmessungen (Intercomparison)**

Die Qualität der Messungen, mit der die Mischungsverhältnisse von Isopren, MVK und MACR in dieser Arbeit bestimmt wurden, kann durch *Interkalibrationsmessungen* unter Labor- und Feldmessbedingungen abgesichert werden..

Vor der ECHO-Intensivmesskampagne fand im Juni 2003 ein Vergleichsexperiment unter Laborbedingungen statt, an dem insgesamt 7 verschiedene Institutionen teilgenommen haben. Die Reinsubstanzen typischer Monoterpen-Spezies, Isopren, MVK, MACR und anderer VOC wurden in Diffusionsquellen aufbewahrt (Gautrois und Koppmann, 1999) und deren Headspace in eine Mischkammer zur gemeinsamen Probennahme des „Referenzgases“ geleitet (Holzke et al, Manuskript in Vorbereitung). Jede teilnehmende Gruppe bestimmte die Konzentration entsprechend ihrer Analyse und Quantifizierungsmethode. Abb. 4.5. zeigt

exemplarisch die Abweichung zwischen den von den 8 Gruppen quantifizierten Konzentrationen der 10 VOC relativ zur definierten Konzentration im Referenzgas.

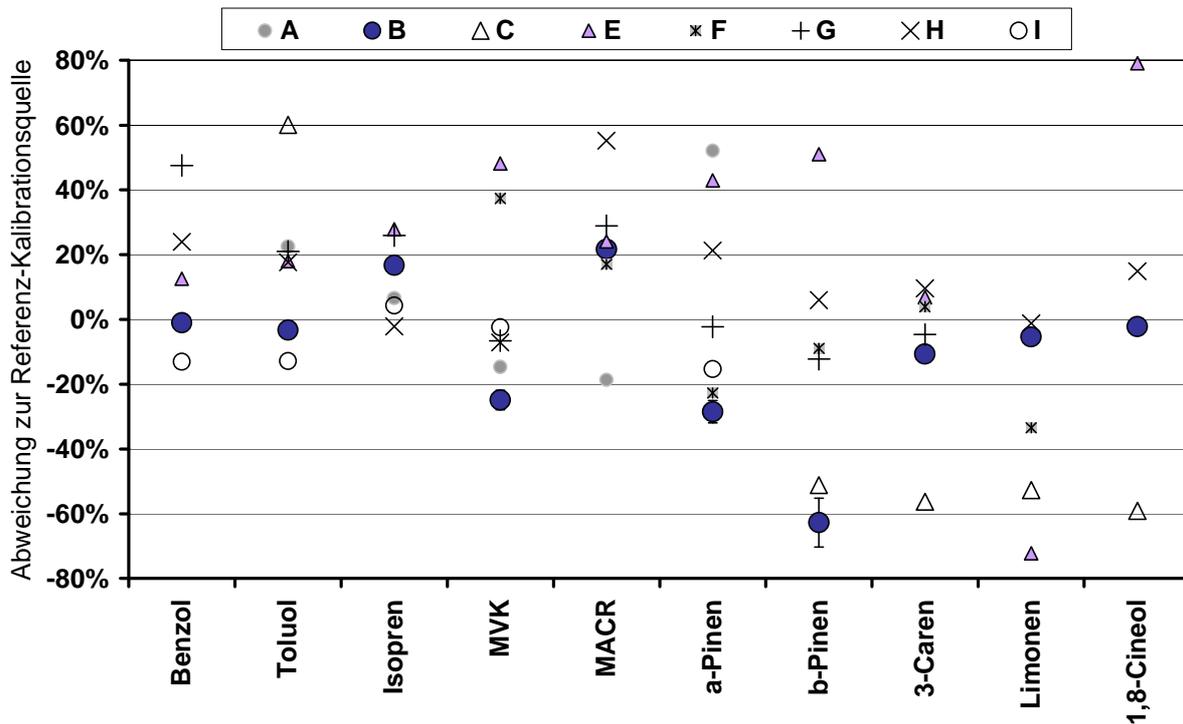


Abb. 4.5. Beispiel-Ergebnis des Interkalibrationsexperiments im Juni 2002. Abweichung in % der von den Gruppen angegebenen Konzentrationen relativ zur Referenzkonzentration in der Mischkammer. Gruppe B (●): GC-FID System dieser Arbeit, andere Gruppen: anonym.

Die Abweichung der mit dem on-line GC-FID System bestimmten Konzentration des Referenzgases relativ zur definierten Konzentration der Kalibrationsquelle beträgt für Isopren +17%, MVK -22 % und MACR + 23 % und für Benzol und Toluol jeweils -3%. Die Abweichungen für Isopren, MVK und MACR liegen nur etwas über dem Gesamfehler der Messungen (siehe vorheriger Abschnitt). Im Vergleich dazu weichen die von anderen Gruppen bestimmten Konzentrationen teilweise erheblich (z.B. über 40% Überschätzung für MVK) von der Referenz-Kalibrationsquelle ab. Generell zeigte dieses Interkalibrationsexperiment, daß die Quantifizierung der VOC mit dem on-line GC-FID durchaus mit der Genauigkeit anderer Meßmethoden vergleichbar ist.

Zusätzlich zum Interkalibrationsexperiment bestand die Möglichkeit, *Vergleichsmessungen der ECHO-Intensivmesskampagne 2002 und 2003* durchzuführen. Während der Intensivmesskampagnen wurden die Probenahmleitungen ebenfalls für on-line VOC Messungen mit einem Protonen-Transfer-Reaktion Massenspektrometer (PTR-MS) der FAL Reckenholz, Schweiz genutzt. Die Übereinstimmung der in der Aussenluft gemessenen Mischungsverhältnisse von Isopren im Jahr 2002 mit denen der FAL, gemessen mit dem PTR-MS, zeigte Ammann et al (2004). Im Juli 2003 sind zusätzlich VOC-Konzentrationen im

off-line Verfahren (GC-MS-FID) bestimmt worden. Dies ermöglicht den Vergleich der mit drei verschiedenen Analysemethoden unter Feldbedingungen bestimmten Mischungsverhältnisse einer annähernd zeitgleich gemessenen Aussenluftprobe. Abbildung 4.6 zeigt den Feldmessvergleich der Isopren-MV, die über einen Zeitraum von drei Tagen anhand der drei Analysemethoden ermittelt wurden.

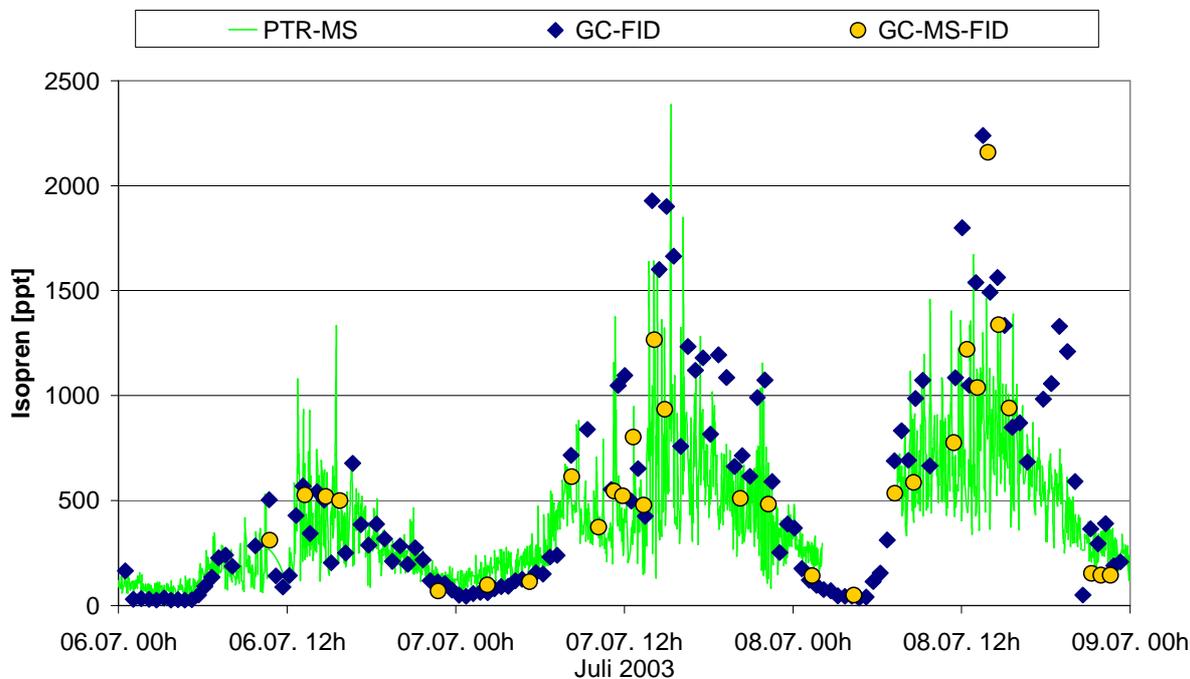


Abb. 4.6: Feldmessvergleich der Isopren Mischungsverhältnisse während der Intensivmesskampagne im Juli 2003 am ECHO-Hauptturm. Zeitauflösung der Daten vom PTR-MS = 2 min, GC-FID ~ 5 min integrierter Sammelzeitraum, GC-MS-FID = 30 min integrierter Sammelzeitraum (PTR-MS Daten von C. Spirig, FAL Reckenholz, GC-MS-FID Daten von B. Mittermaier und D. Klemp, FZ Jülich).

Der Messvergleich zwischen PTR-MS, on-line GC-FID und off-line GC-MS-FID System zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der ermittelten Isopren-Mischungsverhältnisse. Bei einer unterschiedliche Zeitauflösung der drei Analysemethoden, liegt das mit dem on-line GC-FID über einen integrierten Sammelzeitraum von 5 Minuten gemessene Isopren in den meisten Fällen im Bereich der hohen Zeitauflösung der PTR-MS Daten und der einen 30 minütigen Sammelzeitraum umfassenden Ergebnisse des GC-MS-FID.

Im Interkalibrationsexperiment und im Feldmessvergleich war die Übereinstimmung der Messergebnisse des on-line GC-FID System mit den Ergebnissen andere Analytiken recht gut. Diese Qualitätsabsicherung ist eine wichtige Grundlage, um das in zwei Jahren ermittelten Mischungsverhältnisse von Isopren, sowie das MVK/MACR-Verhältnis zu diskutieren.

## **5. Ergebnisse**

Im Folgenden werden Ergebnisse der Feldmessungen von Isopren, MVK und MACR im Jahr 2002 und 2003 dargestellt. Die Mischungsverhältnisse (MV) der 8 weiteren gemessenen VOC sind im Anhang 3 zusammengestellt. Nach einem Überblick über den saisonalen Verlauf der MV, wird der Tagesgang im Monatmittel am Beispiel des Juni 2002 und Juli 2003 gezeigt. In Anhang 4 befinden sich die mittleren Tagegänge von Isopren, MVK und MACR für die Monate Juli und August 2002, sowie August und September 2003. Am Beispiel des Juli 2003 wird auch die vertikale Verteilung der MV von Isopren, MVK und MACR dargestellt.

Der zentrale Aspekt der Arbeit ist das Verhältnis von MVK/MACR und in welcher Beziehung das Verhältnis zu dem am ECHO-Hauptturm gemessenen MV von Isopren steht.

Aus den MV von MVK und MACR im Jahr 2002 und 2003 resultiert das MVK/MACR Verhältnis beider Jahre, das im saisonalen Verlauf und im Tagesgang anschließend dargestellt wird.

Eine wichtige Grundlage für die Diskussion der Isopren-MV und des MVK/MACR Verhältnis bilden die am Schluß dieses Kapitels zusammengefaßten Ergebnisse der SAPHIR-Experimente (**S**imulation of **a**tmospheric **p**hotooxidation in a large **r**eaction chamber), sowie Angaben zum Luftmasseneinzugsgebiet des ECHO-Hauptturm.

### **5.1. Saisonaler Verlauf der MV von Isopren, MVK und MACR in 2002 und 2003**

Im *Jahr 2002* wurden von Anfang April bis Mitte November mit dem on-line GC-FID am ECHO-Hauptturm VOC-Messungen durchgeführt. Im September/Oktobre wurden die Messungen im Wald durch eine Experimentkampagne an SAPHIR unterbrochen. Da im Oktober und November die Witterung kalt und regnerisch war, lagen die Meßwerte der VOC nur an wenigen Tagen über der Nachweisgrenze und sind daher in nachfolgenden Abbildungen (Daten aller Messhöhen) nicht dargestellt.

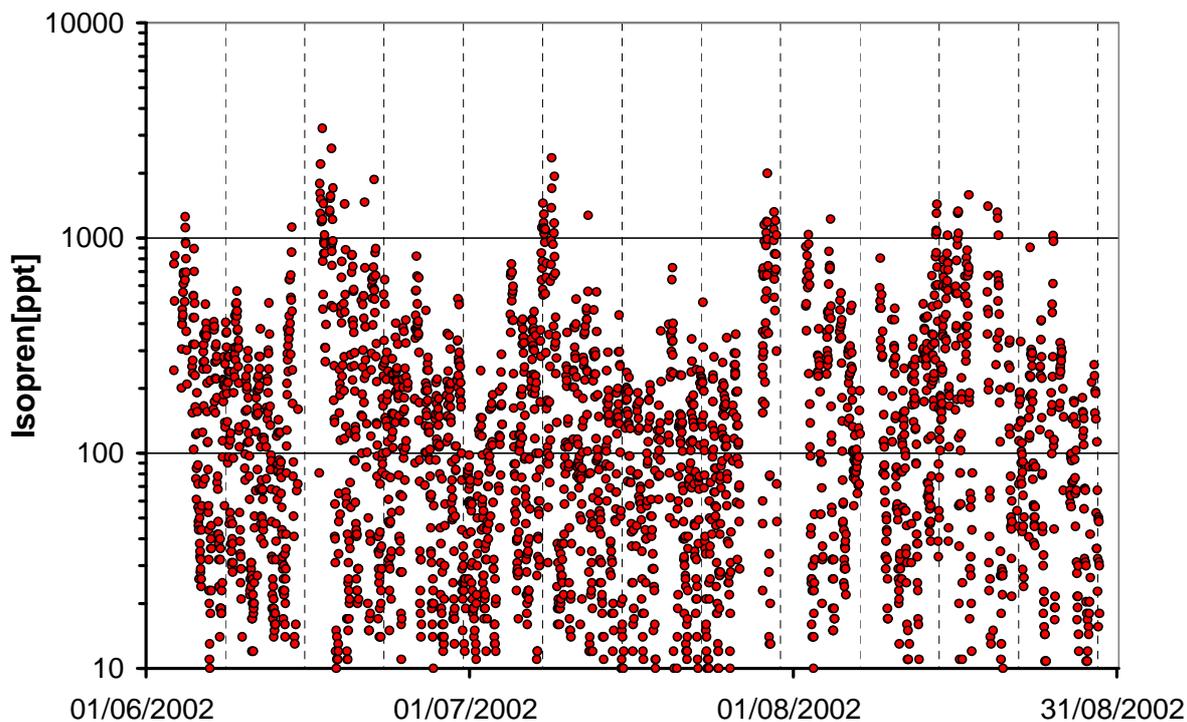


Abb. 5.1.a Isopren Mischungsverhältnis von Juni bis Ende August 2002 gemessen am ECHO-Hauptturm.

Im Sommer 2002 lag das MV von Isopren meist unter 500 ppt. Nur an wenigen Tagen, an denen die Tageshöchsttemperatur über 30°C lag, wurden Isopren MV über 1 ppb gemessen und erreichten Tagesmaxima von 2 – 3 ppb.

Im Vergleich dazu zeigen Abbildung 5.1.b und Abbildung 5.1.c die MV von MVK und MACR zwischen Juni bis Ende August 2002.

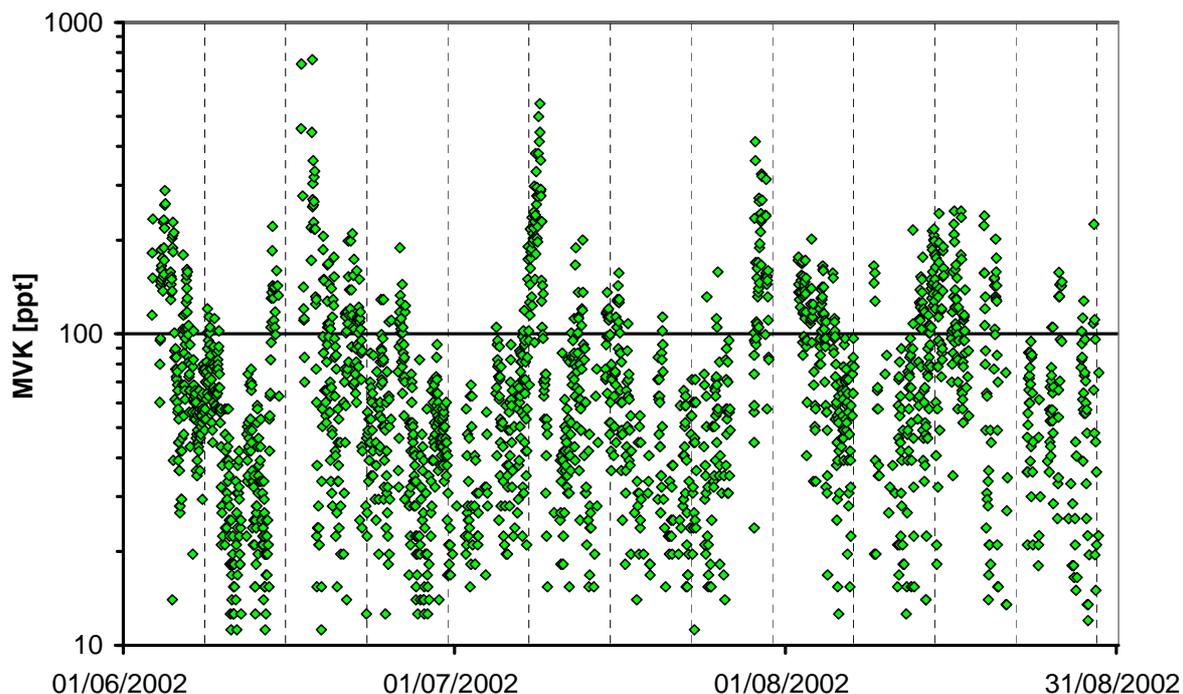


Abb. 5.1.a: Mischungsverhältnis von Methylvinylketon (MVK) von Juni bis Ende August 2002.

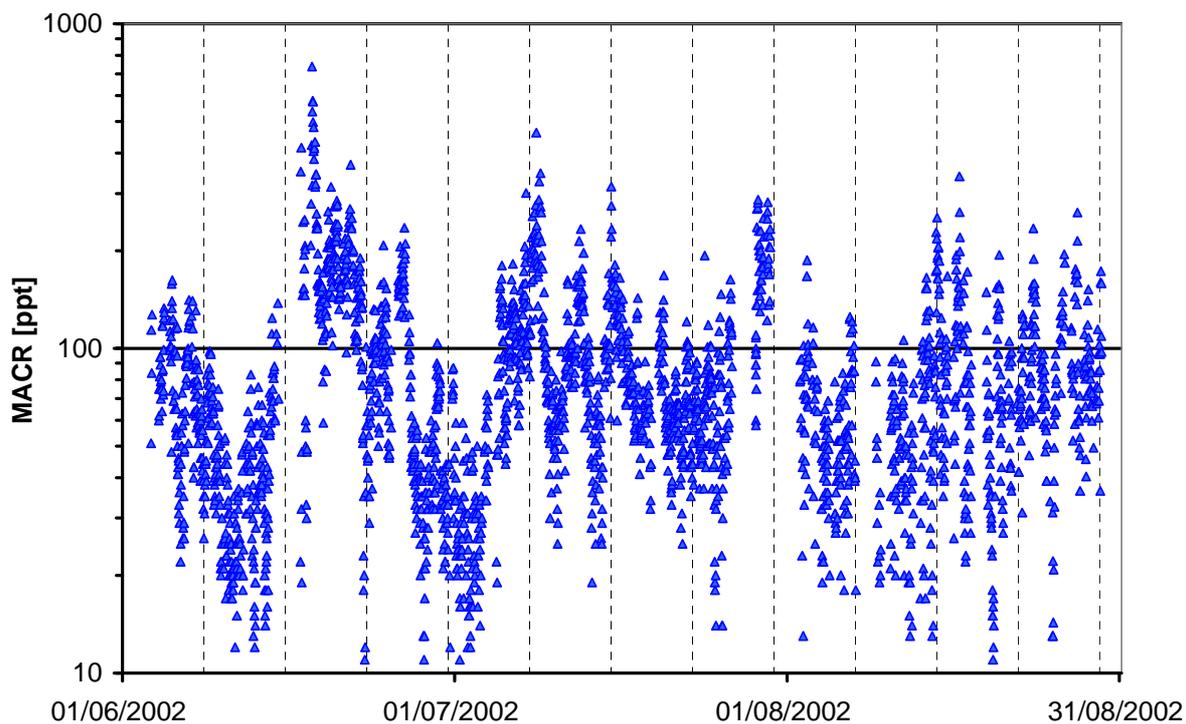


Abb. 5.1.c: Mischungsverhältnis von Methacrolein (MACR) von Juni bis Ende August 2002.

Im Vergleich zeigt sich bei beiden Isopren-Oxidationsprodukten ein ähnlicher Verlauf über mehrere Wochen hinweg, wobei die jeweiligen Maxima von 760 ppt im Juni 2002 (MVK und MACR) sowie im Juli 2002 von 560 ppt (MACR), bzw. 460 ppt (MVK) im Zeitraum gemessen wurden, als auch die höchsten MV von Isopren gemessen wurden. Ausgenommen

von diesen, nur wenige Tage umfassenden Zeiträumen maximaler MV, waren in der meisten Zeit auch tagsüber die MV von MVK und MACR im Bereich von 100 ppt.

Die *Feldmessungen im Jahr 2003* begannen Ende April und wurden Mitte Oktober beendet. Die kontinuierlichen Messungen wurden unterbrochen durch die Teilnahme am Interkalibrationsexperiment im Juni 2003, sowie für eine zweite Messkampagne an SAPHIR Anfang Oktober 2003. Im Vergleich zu 2002 waren die MV von Isopren (Abb. 5.2.a), MVK (Abb. 5.2.b) und MACR (Abb. 5.2.c) deutlich höher und zeigten v.a. für Isopren einen saisonalen Verlauf.

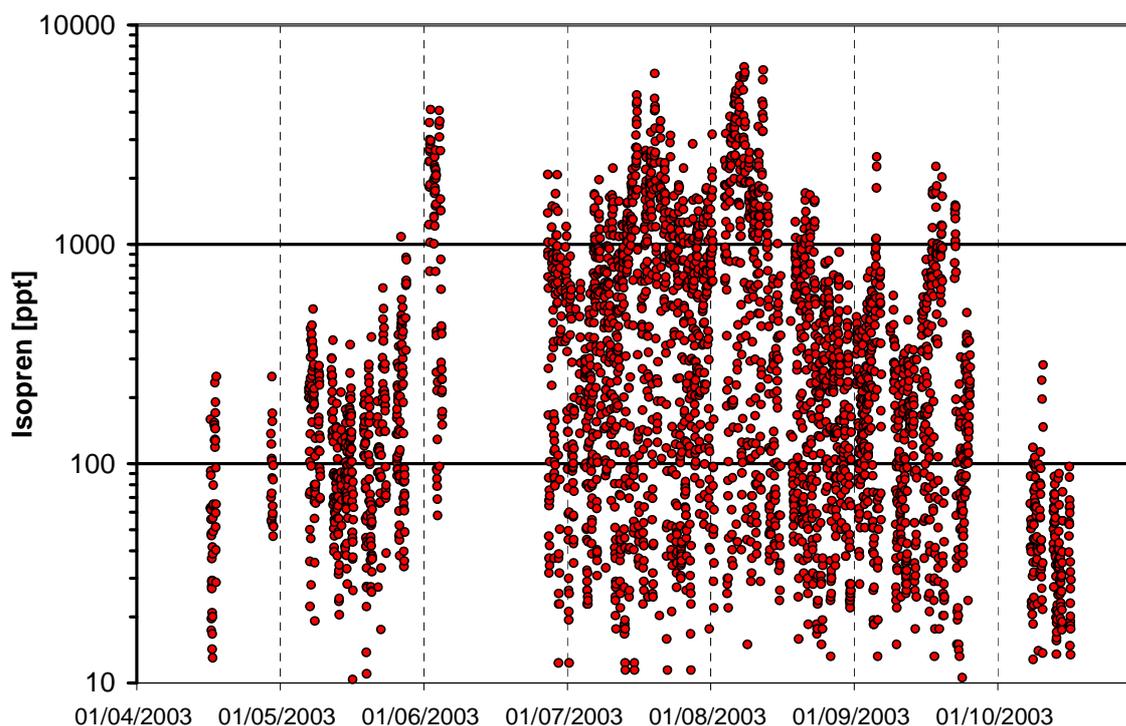


Abb. 5.2.a Mischungsverhältnis von Isopren zwischen Ende April und Mitte Oktober 2003 am ECHO Hauptturm (Daten aller Messhöhen).

Im April und Mai waren die maximalen Isopren-MV noch deutlich unter 700 ppt und stiegen danach bis Anfang Juni auf ein erstes Maximum von 4 ppb an. Von der zweiten Woche im Juli bis Ende August lag tagsüber (10-bis 18h) das MV von Isopren über 1 ppb und erreichte an mehreren Tagen Maxima von 5-7 ppb. Mitte September wurden noch einmal Tagesmaxima von 2 ppb gemessen, jedoch gingen danach die MV auch tagsüber auf unter 500 ppt zurück.

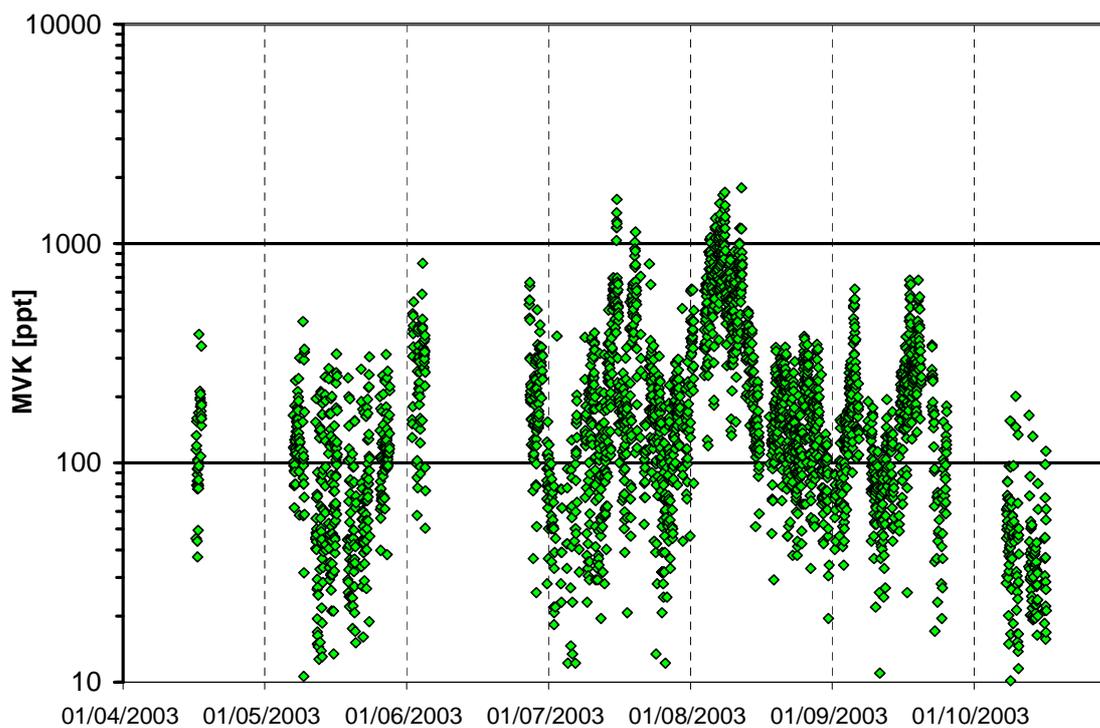


Abb. 5.2.b: Mischungsverhältnis von MVK zwischen Ende April und Mitte Oktober 2003.

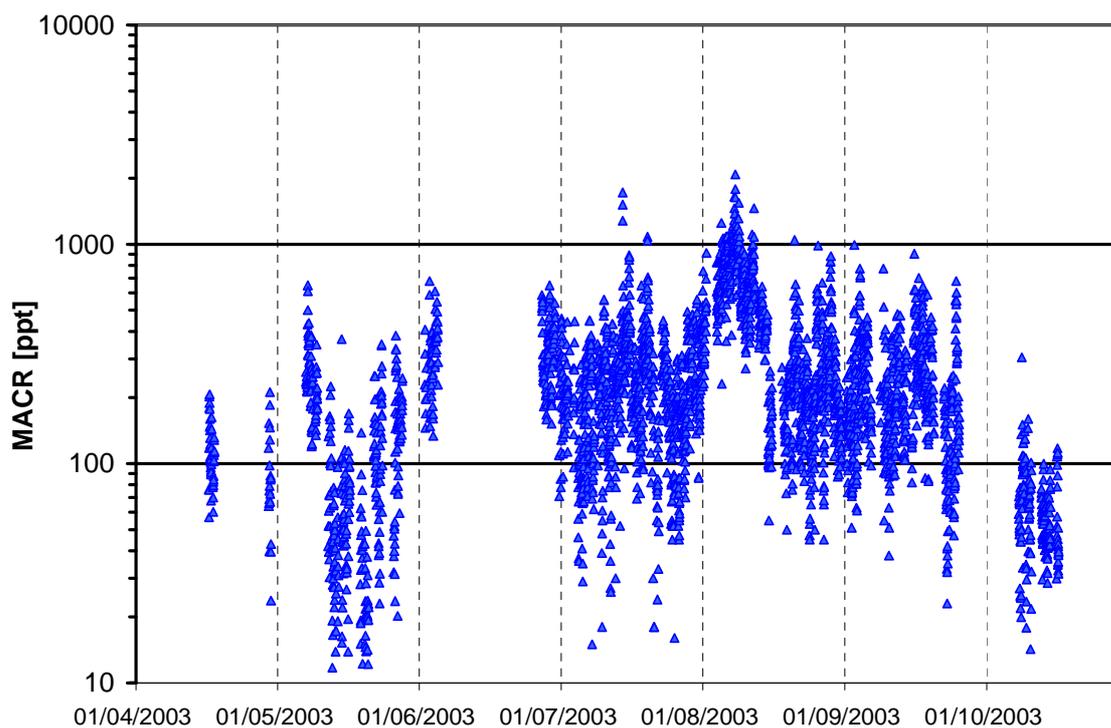


Abb. 5.2.c: Mischungsverhältnis von MACR zwischen Ende April und Mittel Oktober 2003.

Die MV der Isopren-Oxidationsprodukte MVK (Abb. 5.2.b) und MACR (Abb. 5.2.c) lagen im Mittel bei  $\sim 300$  ppt. . Die höchsten MV von MVK (1.6 bzw. 1.7 ppb) und MACR (1.7 bzw. 2.0 ppb) wurden Mitte Juli und Anfang August gemessen und fielen in den Zeitraum, in denen die Isopren – MV über 5 ppb lagen. Im September 2003 zeigten sich bei MVK zwei weitere Maxima von 800 ppt, die sich deutlich von MV unter 300 ppt im Zeitraum davor

unterscheiden. Solche ausgeprägten Unterschiede fehlen bei MACR, dessen Tagesmaxima von 700 ppt an mehreren Tagen hintereinander gemessen wurden. Im Juli und August 2003 zeigen die MV von MVK einen Trend über mehrere Tage hinweg, in dem die MV generell anstiegen, bzw. abfielen und auch nachts z.T. über 100 ppt lagen. Im Vergleich dazu waren die MV von MACR zumeist zwischen 100 – 500 ppt und zeigten den Trend über mehrere Tage weniger ausgeprägt als MVK.

Als Zusammenfassung und zum Vergleich der Messungen beider Jahre, werden in Tabelle 5.1 die mittleren MV von Isopren, MVK und MACR, sowie deren Minima und Maxima im Sommer 2002 (Daten Juni bis August) und Sommer 2003 (Daten Juli bis September) gegenübergestellt, sowie auch die mittlere Temperatur in beiden Jahren.

Tab. 5.1. Mittleres MV von Isopren, MACR und MVK, sowie mittlere Temperatur im Sommer 2002 (Daten Juni-August) und Sommer 2003 (Daten Juli bis September) und deren Minima und Maxima.

2002	Isopren	MACR	MVK	Temp.	2003	Isopren	MACR	MVK	Temp.
	[ppt]	[ppt]	[ppt]	[°C]		[ppt]	[ppt]	[ppt]	[°C]
	2002					2003			
<b>mittel</b>	201	86	77	17.9		710	329	285	19.8
<b>max</b>	3232	738	760	34.6		6433	2081	1793	36.8
<b>min</b>	7	7	10	6.5		9	15	12	7.8

Im Vergleich sind die mittleren MV von Isopren dreieinhalb mal und von MVK und MACR im Sommer 2003 etwa viermal höher als im Sommer 2002. Dies hängt mit der höheren Temperatur zusammen, die im Mittel 2002 bei 18°C lag und damit etwa 2°C geringer war als in 2003 (19.8°C). Die höheren Mischungsverhältnisse, sowie bessere Witterungsbedingungen im Sommer 2003 stellen bessere Rahmenbedingungen dar, um photochemische Prozesse des Isopren Abbau anhand des am ECHO-Haupturm ermittelten MVK/MACR - Verhältnis zu untersuchen. Der Tagesgang der drei VOC soll zeigen, inwiefern sich die MV tags und nachts unterscheiden.

## 5.2. Mittlere Tagesgänge von Isopren, MVK und MACR im Jahr 2002 und 2003.

Im Jahr 2002 waren die MV von Isopren, MVK und MACR häufig < 200 ppt und Unterschiede zwischen Tag und Nacht sind daher relativ gering. Die in Abbildung 5.3.a-c dargestellten *mittleren Tagesgänge von Isopren, MVK und MACR im Juni 2002* zeigen die der

Streuung der Messwerte einzelner Tage (dargestellt anhand der Punkte), sowie auch den mittleren Tagesgang (gleitender Mittelwert über drei Stunden).

Im Juni 2002 steigen die mittleren MV von Isopren (Abb 5.3.a) zwischen 6-12 h von  $< 100$  ppt auf 400 ppt an, bleiben bis 17h relativ unverändert und sinken anschließend auf Nachtwerte um  $\sim 100$  ppt ab. Vereinzelt wurden tagsüber ein Maxima von über 2 ppb bereits mittags erreicht.

Die MV von MVK (Abb. 5.3.b) lagen im Juni 2002 tagsüber zwischen 30-100 ppt und unterschieden sich damit kaum von den Nachtwerten. Nur an wenigen Tagen wurden MV über 250 ppt zwischen 12-14h und in den frühen Abendstunden gemessen. Im Monatsmittel zeigen die MV von MVK in der Zeit zwischen 8-12 h einen deutlichen Anstieg, der jedoch auf einzelne Tage zurückzuführen ist, in denen nachts die MV zwischen 50-100 ppt lagen und tags über 250 ppt erreichten

Der Tagesgang von MACR (Abb. 5.3.c) zeigt andeutungsweise eine Teilung der im Tagesverlauf gemessenen MV. Etwa ein Viertel der MV liegt unter 50 ppt und verändert sich kaum zwischen tags und nachts. Ein weiterer Teil der MV von MACR liegt tags und nachts über 100 ppt, doch ist auch hier kein ausgeprägter Tagesgang erkennbar. Im Monatsmittel zeigt der Tagesverlauf von MACR nur wenig Variation der MV, die zwischen 9h und 22h bei etwa 100 ppt liegen und damit nur 30ppt über dem (mittleren) Minimum von 70 ppt, das zwischen 4-8 h erreicht wird.

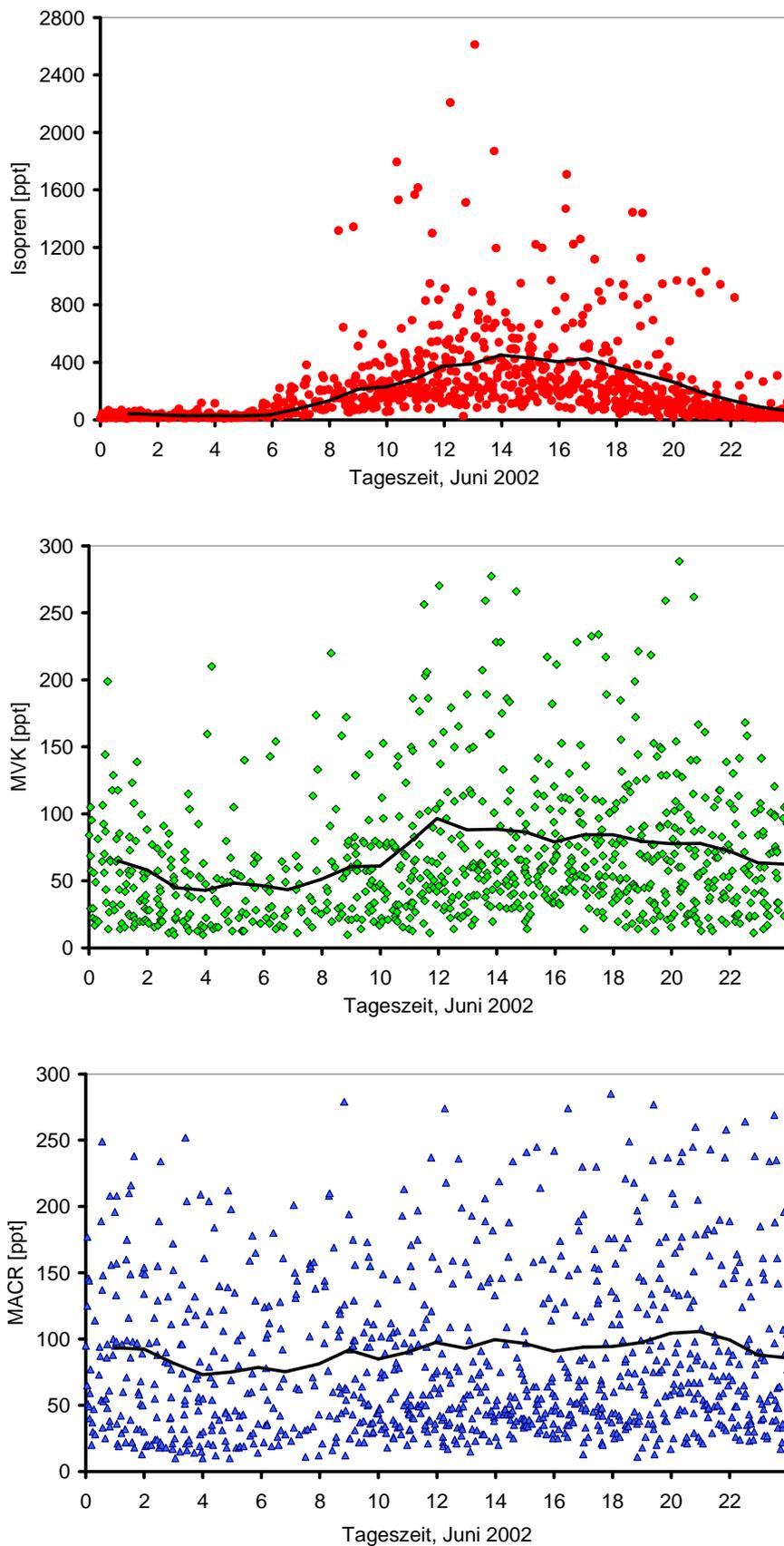


Abb. 5.3.a-c: Tagesverlauf der MV von Isopren (a, oben), MVK (b, Mitte) und MACR (c, unten) im Juni 2002. Daten aller Messhöhen und mittlerer Tagesgang daraus.

Als Beispiel für typische Tagesgänge im Sommer 2003 sind in Abb. 5.4.a-c der *Tagesverlauf von Isopren, MVK und MACR im Juli 2003* dargestellt.

Im Gegensatz zu 2002 haben die MV von Isopren (Abb. 5.4 a) im Juli 2003 einen deutlichen mittleren Tagesgang, mit einem raschen Anstieg der MV von nachts ~200 ppt auf Tagesmaxima, die im Monatsmittel bei 1.2 ppb lagen, doch an einzelnen Tagen bereits um 9 h 2 ppb überschritten. Zwischen 11-16 h variierten die MV dann zwischen 1.5 ppb bis > 6 ppb, wobei zwischen 13-14 h oft geringere (~2 ppb) MV gemessen wurden. Zwischen 17 und 22h nahmen die MV von 1.5 ppb auf 200 ppt im Mittel ab und veränderten sich nachts nur noch gering.

Der mittlere Tagesgang von MVK (Abb. 5.4 b) zeigte zwischen 7 bis 10 h einen Anstieg der MV von 100 auf 300 ppt, die zwischen 10 bis 15 h relativ unverändert bleiben und dann bis 19 h auf 200 ppt absinken, die den MV nachts entsprechen. Anhand der Einzelmessungen wird deutlich, daß der mittlere Tagesgang nicht die zwei unterschiedlichen Niveaus der MV wiedergibt. Der beschriebene Tagesgang spiegelt sich deutlich in den niedrigeren MV wieder, die einen überwiegenden Teil der Messungen im Juli 2003 repräsentieren. Daneben gab es einige Tage, an denen die MV 400 ppt auch nachts nicht unterschritten wurden und das Tagesmaximum bei über 1 ppb lag (siehe Maximum in Abb. 5.2 b ).

Im mittleren Tagesgang von MACR (Abb. 5.4 c) wird das Minimum mit 200 ppt um 14 h erreicht, danach steigen die MV innerhalb der nächsten 12 Stunden auf 300 ppt im Mittel an, d.h. nachts liegen im Mittel die MACR – MV höher als tagsüber. Im Juli 2003 werden an zwei Tagen jedoch zwischen 10-13h Tagesmaxima von über 800 ppt gemessen. Die einzelnen Messwerte von MACR zeigen im Gegensatz zu denen von MVK kaum eine Zweiteilung.

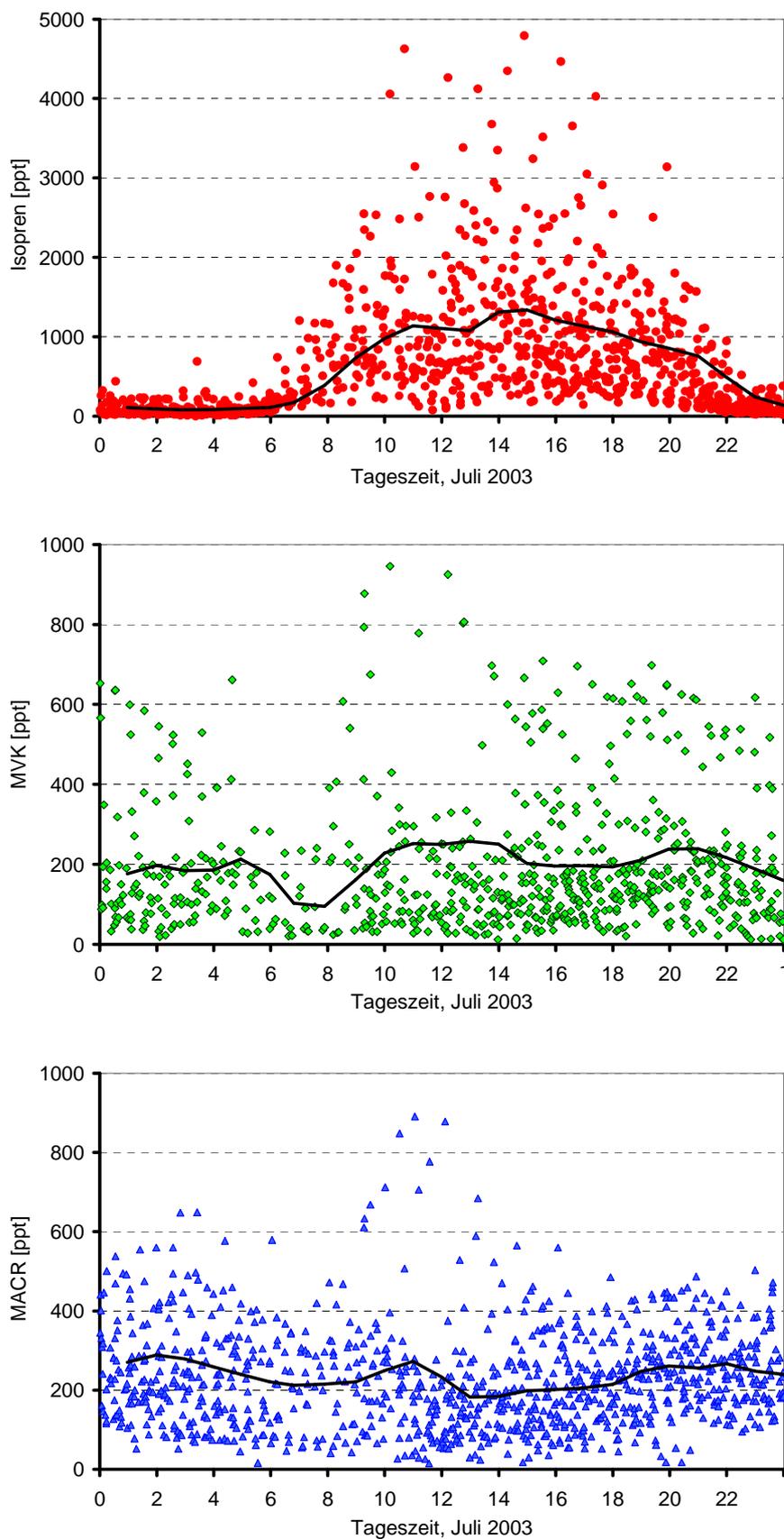


Abb. 5.4.a-c Tagesverlauf der MV im Juli 2003 von Isopren, (a, oben), MVK (b, mitte) und MACR (c, unten). Daten aller Messhöhen im Juli 2003 und mittlerer Tagesgang daraus.

### 5.3. Profilmessungen von Isopren, MVK und MACR

Inwieweit die MV sich tags und nachts auf den einzelnen Messhöhen unterschieden ist am Beispiel der Profilmessungen im Juli 2003 nachfolgend dargestellt. Während der Feldmessungen in 2002 und 2003 wurden überwiegend Profil-Messungen auf den Höhen in 9m, 18m, 27m und 36m am ECHO-Hauptturm durchgeführt. Die Zeitauflösung zwischen den einzelnen Messhöhen war ~ 30 Minuten und damit für jede Messhöhe ungefähr 2 Stunden. Am Beispiel der Messungen im Juli 2003 wird gezeigt, inwieweit vertikale Unterschiede der MV von Isopren (Abb. 5.5.a), MVK (Abb. 5.5.b) und MACR (Abb. 5.5.c) innerhalb des Waldes (Messungen auf 9m und 18m), im Kronenraum (Messhöhe 27m) und oberhalb des Waldes (Messhöhe 36 m) bestehen.

Die mittleren Isopren-MV (Abb. 5.5 a) auf 36m Höhe lagen tagsüber bei 1.5 ppb ( $\pm 0.3$  ppb) und damit deutlich über denen innerhalb des Bestandes, wo im Mittel 1 ppb ( $\pm 0.2$  ppb) gemessen wurden. Innerhalb des Kronenraumes variierten die MV am stärksten und lagen tagsüber zwischen 0.7 bis 1.6 ppb. Nachts sind die Isopren-MV mit etwa 150 ppb zehnmal geringer als tagsüber und es ist kein vertikaler Unterschied festzustellen.

Aufgrund der starken Variation zwischen den einzelnen Tagen läßt sich kein signifikanter vertikaler Gradient der MVK Mischungsverhältnisse (Abb. 5.5 b) ableiten. Tendenziell sind die mittleren MV von MVK tags und nachts oberhalb des Bestandes mit 280 ppt ( $\pm 50$  ppt) höher als innerhalb des Waldes, wo sie zwischen 100-250 ppt liegen.

Im Gegensatz zu MVK zeigt die vertikale Verteilung der MV von MACR (Abb. 5.5 c) einen unterschiedlichen Gradienten mit höheren MV nachts als tagsüber. Als weiteren Unterschied zeigen die Profilmessungen von MACR, daß ein Gradient der MV zwischen oberhalb des Bestandes (tags 250 ppt  $\pm 70$  ppt, nachts 280 ppt  $\pm 50$  ppt) und innerhalb des Bestandes (tags 170 ppt  $\pm 50$  ppt, nachts 230 ppt  $\pm 30$  ppt) besteht.

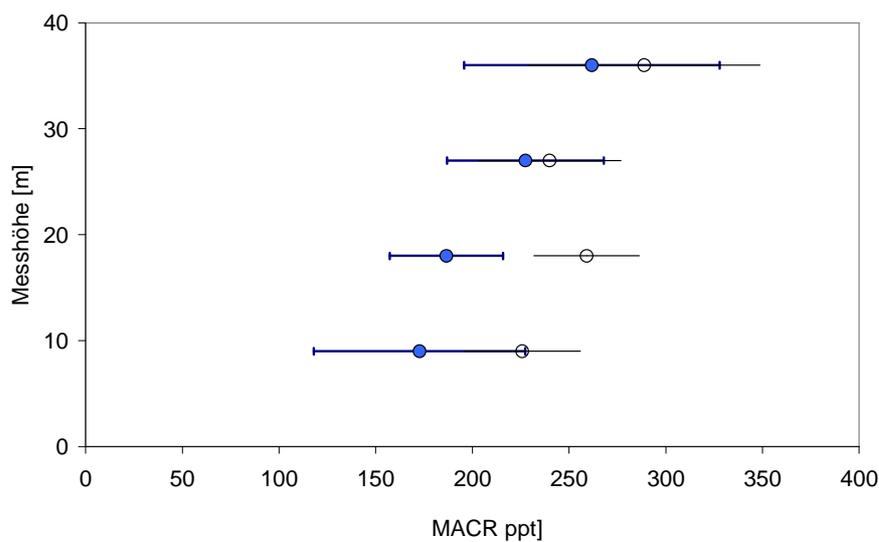
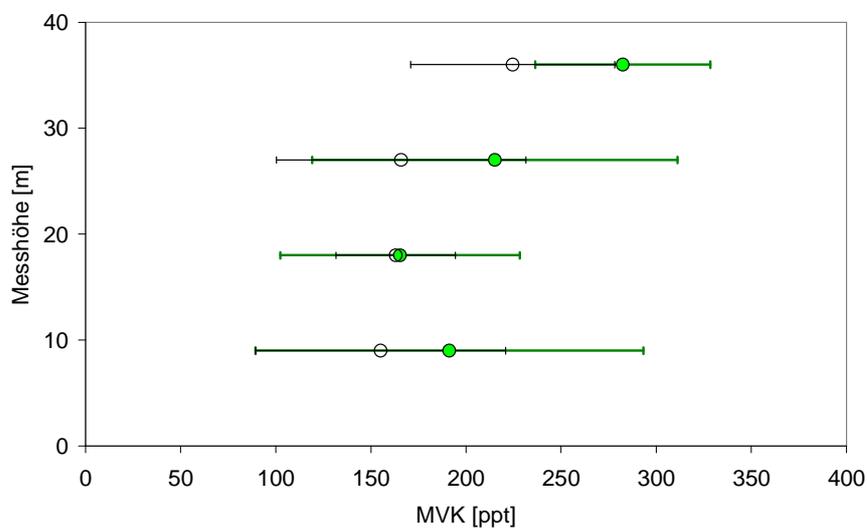
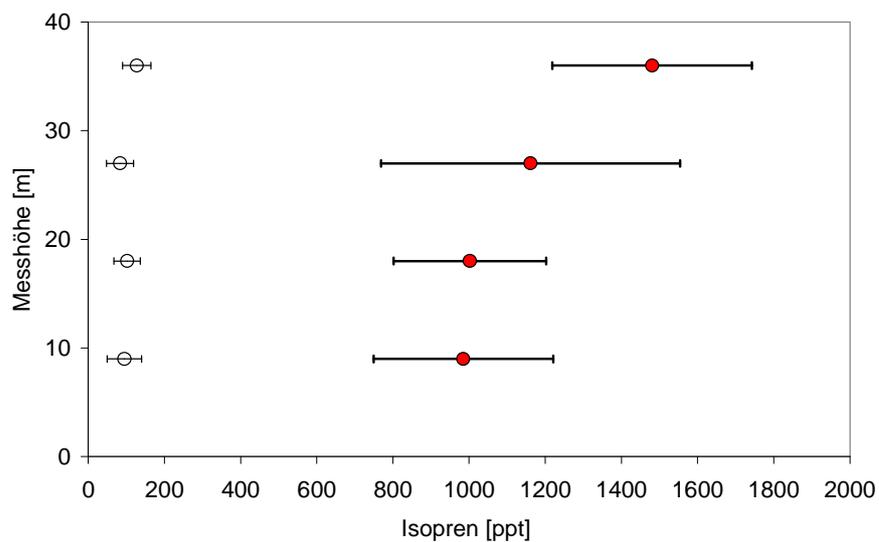


Abb. 5.5 a-c: Vertikale Verteilung der MV von Isopren ( a) oben), MVK ( b), mitte) und MACR ( c) unten) in den Höhen 9m, 18m, 27m und 36 m gemessen im Juli 2003 am ECHO-Hauptturm. Mittelwerte der Messungen je Höhe für Tag (10-18 h, ● Punkte) und Nacht (22-6h, ○ Kreise). Streuung der Meßwerte dargestellt anhand der Balken.

#### 5.4. Verhältnis von Methylvinylketon zu Methacrolein (MVK/MACR-Verhältnis)

Durch das Verhältnis der MV der Isopren-Oxidationsprodukte MVK und MACR in beiden Jahren wird der Effekt der etwa drei bis viermal geringeren MV in 2002 als im Jahr 2003 eliminiert, d.h. der saisonale Verlauf des MVK/MACR Verhältnis für das Jahr 2002 kann mit dem MVK/MACR-Verhältnis im Jahr 2003 verglichen werden. Inwieweit die MV von MVK und MACR miteinander zusammenhängen, wird durch die Korrelation der MV beider Oxidationsprodukten (siehe Abbildung 5.8) wiedergegeben. Unter der Annahme, daß beide VOC allein durch Isopren-Oxidation gebildet werden, sollte eine für Feldmessungen relativ gute Korrelation bestehen. Ist dies nicht der Fall, so wird das MV einer der beiden VOCs von anderen Prozessen beeinflusst und kann nicht als Indikator für den Isopren-Abbau verwendet werden. Darum ist die gemeinsame Betrachtung des saisonalen Verlaufes und der Korrelation der MV von MVK mit MACR sinnvoll.

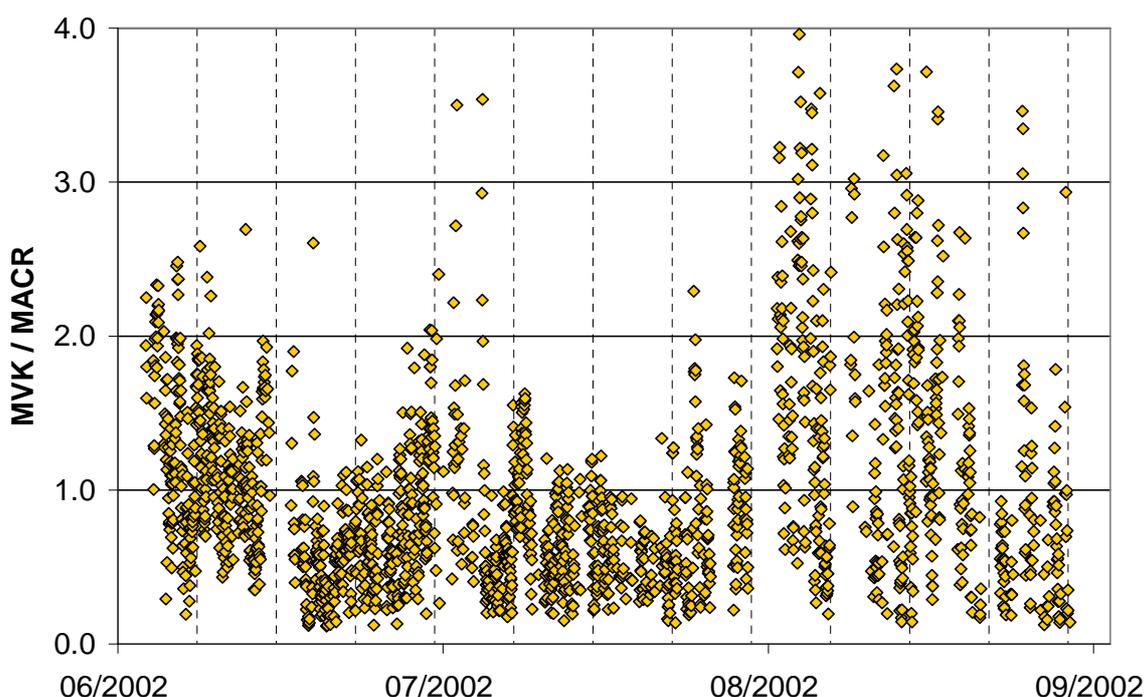


Abb. 5.6: MVK/MACR-Verhältnis von Anfang Juni bis Ende August 2002

Im Juni und Juli 2002 (Abb. 5.6) war das MVK/MACR Verhältnis überwiegend unter 1.2 und in den ersten beiden Wochen im Juni bzw. Juli lag es an einzelnen Tagen auch über 1.2. Im August 2002 ist die starke Streuung des MVK/MACR – Verhältnis zwischen 0.4 und 4.0 auffällig. Als Hinweis auf lokale Prozesse, die das MVK/MACR – Verhältnis bedingen, zeigt der Korrelationskoeffizient der Feldmessungen (Abb. 5.8, oberer Reihe) im Juni 2002,  $R^2 = 0.55$  und im Juli 2002,  $R^2 = 0.65$ , daß die MV beider Oxidationsprodukte relativ miteinander

zusammenhängen und von ähnlichen photochemischen Prozessen beeinflusst werden. Im Gegensatz dazu sind im August 2002 MVK und MACR nur sehr wenig miteinander korreliert ( $R^2 = 0.19$ ), was darauf hinweist, daß die MV eines der beiden Oxidationsprodukte sehr stark von weiteren nicht-photochemischen Parametern beeinflusst wird..

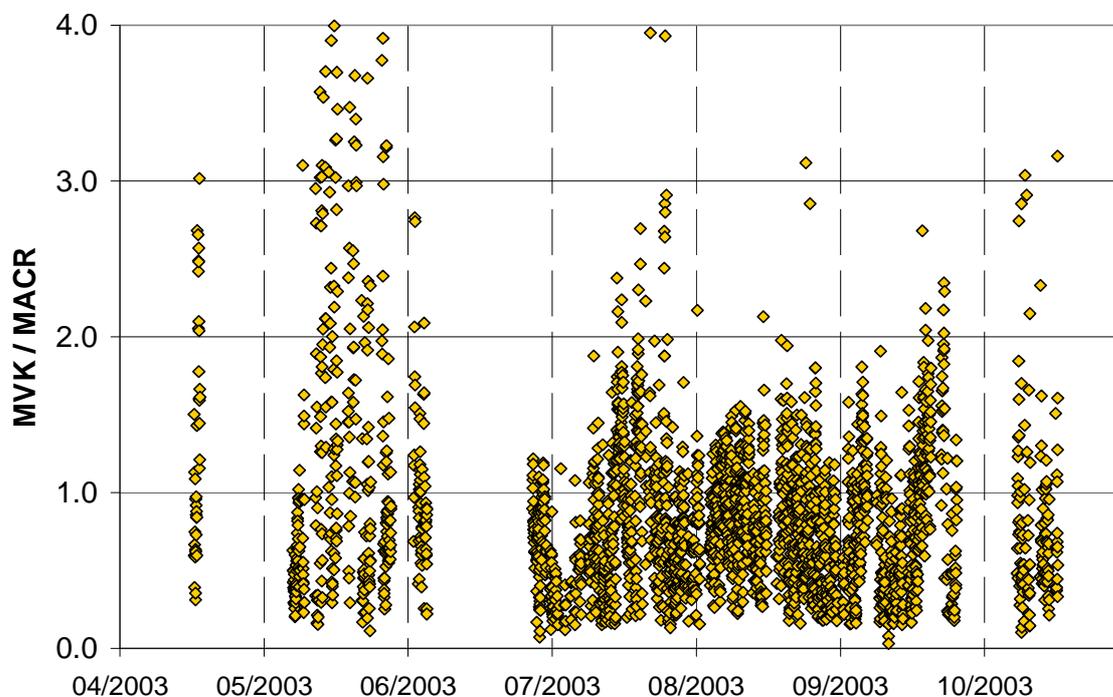


Abb. 5.7 : MVK/MACR-Verhältnis von April bis Ende Oktober 2003.

Im Mai und Juni 2003 (Abb. 5.7) streut das MVK/MACR-Verhältnis zwischen 0.4 bis  $> 2$ , ebenso auch September und Oktober. Die MV der beiden Oxidationsprodukte sind im Frühjahr und Herbst kaum miteinander korreliert (Abb. 5.8 untere Reihe, Mai 2003  $R^2=0.12$ , bzw, September 2003  $R^2=0.28$ ), d.h. das MVK/MACR-Verhältnis kann für diese Monate nicht unbedingt als Resultat der Isopren-Oxidation interpretiert werden. Von Juli bis Mitte September liegt das MVK/MACR-Verhältnis zwischen 0.4 und überwiegend 1.5 (ausgenommen einiger Tage im Juli), streut jedoch weniger stark als im übrigen Messzeitraum. Der Korrelationskoeffizient im Juli liegt bei  $R^2 = 0.64$  und im August 2003 bei  $R^2=0.78$  was die Annahme unterstützt, das das MVK/MACR auf (lokale) Isopren-Oxidation zurückzuführen ist.

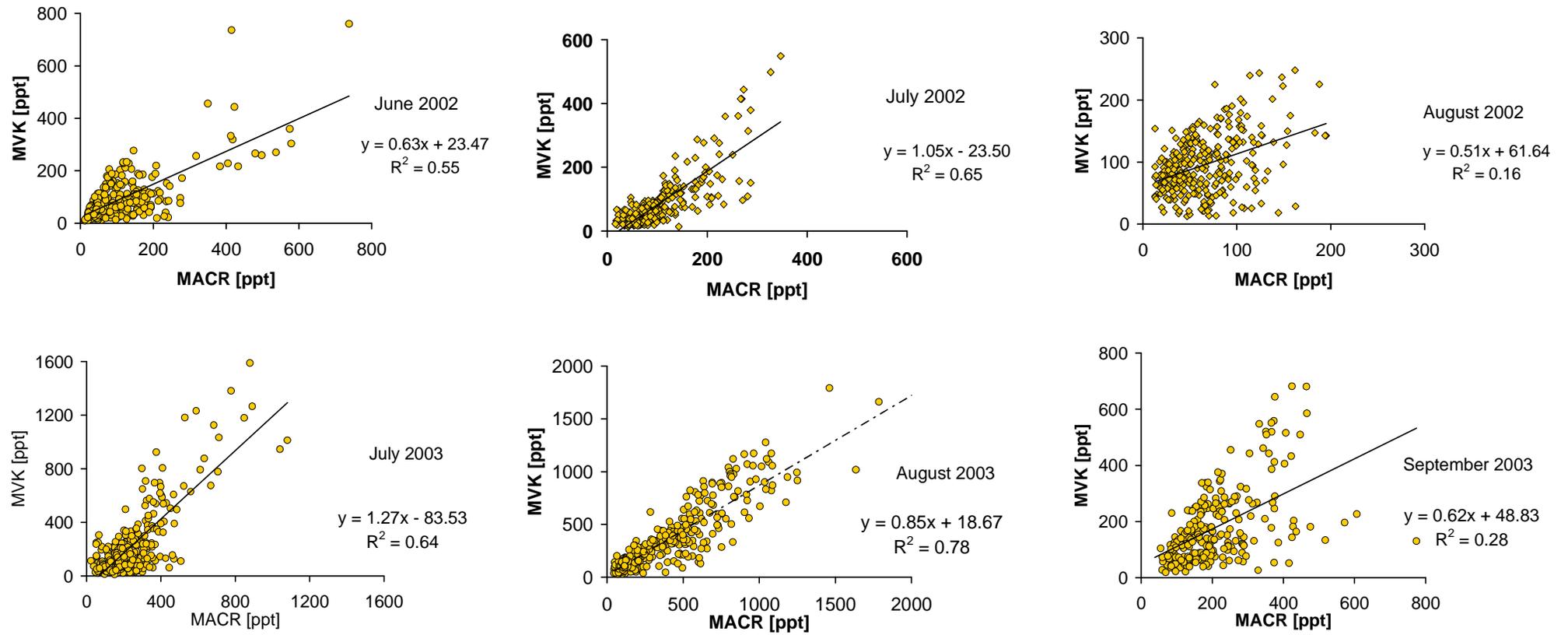


Abb. 5.8: Korrelation der tagsüber (10-18 h) gemessenen Mischungsverhältnisse von MVK und MACR in 2002 (obere Reihe) und in 2003 (untere Reihe).

Inwieweit höhere und niedrigere MVK/MACR Verhältnisse sich bestimmten Tageszeiten zuordnen lassen, zeigen die mittleren Tagesgänge für Juni bis August 2002 und Juli bis September 2003 in Abb. 5.9 (siehe nächste Seite). Die Punkte repräsentieren das MVK/MACR-Verhältnis einzelner Tage und das mittlere MVK/MACR ist dargestellt als Linie (berechnet als gleitender Mittelwert über 3 Stunden) .

Im Juni 2002 (Abb. 5.9, obere Reihe, links) streut das MVK/MACR-Verhältnis tagsüber stärker als nachts, wobei im Mittel das maximale MVK/MACR von  $\sim 1$  zwischen 14-18 h erreicht wurde, und nachts (zwischen 20h bis 8h) um 0.7 lag. Im Juli 2002 waren die tageszeitlichen Unterschiede noch weniger ausgeprägt, und lagen tags im Mittel bei 0.8, nachts bei 0.6. Dagegen ist im August 2002 zwar ein deutlicher mittlerer Tagesgang zu beobachten, der jedoch unter Berücksichtigung der geringen Korrelation zwischen MVK und MACR nicht unbedingt auf die Isopren-Oxidation zurückgeführt werden sollte.

Im Juli 2003 (Abb. 5.9 untere Reihe rechts) streut der Tagesgang MVK/MACR-Verhältnis ebenfalls recht stark beim Vergleich zwischen einzelnen Tagen. Im Mittel liegt das maximale MVK/MACR bei 1.3 und wird um 14 h erreicht, danach sinkt es bis  $\sim 20$  h auf 0.9 ab und liegt nachts (zwischen 22-6 h) bei 0.7. Im August 2003 streut der Tagesgang am geringsten und entspricht dem typischen Tagesgang der im Mittel auch im Juli und September 2003 beobachtet wurde.

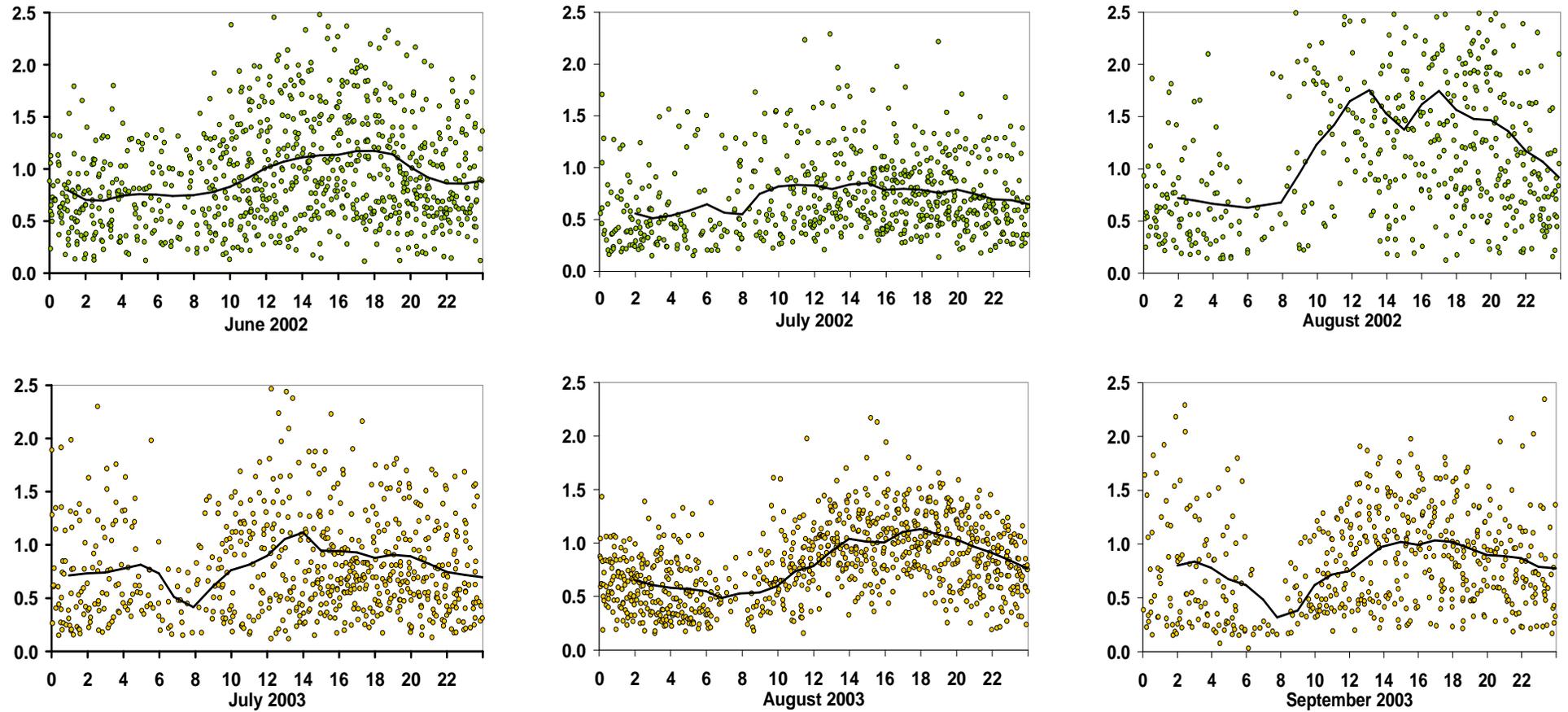


Abb. 5. 9 Tagesgänge des MVK/MACR-Verhältnis von Juni bis August 2002 (obere Reihe von links nach rechts) und von Juli bis August 2003 (untere Reihe von links nach rechts), sowie mittlerer Tagesgang. (Nicht gezeigte Werte von MVK/MACR > 2.5 siehe Abb. 5.6 und 5.7).

Die vorherigen Resultate der beiden Messzeiträume in 2002 und 2003 zeigten, daß das MVK/MACR-Verhältnis tagsüber sehr häufig unter 1.4 liegt. Selbst im Juli und August 2003, als optimale Wetterbedingungen für photochemischen Abbau von Isopren vorhanden waren, liegt das MVK/MACR-Verhältnis im Mittel bei 1.3 (Juli 2003), bzw. 0.9 (August 2003). Nur 10% des MVK/MACR-Verhältnis im Juli und August 2003 liegt über 1.4, dagegen die Hälfte im Bereich von 0.4 und 1.0. Es ist somit zu diskutieren, welche Ursachen ein niedriges MVK/MACR-Verhältnis bedingen. Wichtige Informationen für photochemische Fragestellungen der Isopren-Oxidation liefern die Ergebnisse der SAPHIR-Experimente. Dazu sind ebenfalls meteorologische Informationen nötig, vor allem der Herkunftsbereich der Luftmassen, die nachfolgend zusammengefaßt werden.

### **5.5 Isopren-Oxidation der SAPHIR-Experimente**

Die meisten Laborstudien zur Isopren-Oxidation (siehe Kapitel 2.3), in denen sowohl die Produktausbeute als auch die Ratenkonstanten bestimmt wurden, sind mit sehr hohen MV z.T. im ppm Bereich, durchgeführt worden. Solche hohen MV der Reaktionspartner entsprechen kaum denen in realen Aussenluftbedingungen vorhandenen MV.

Ziel der SAPHIR-Experimente war es, entsprechend den im ECHO-Waldbestand gemessenen MV von Isopren, Ozon und  $\text{NO}_x$  zu überprüfen, ob sich unter geringen MV die Produktausbeute von MVK oder MACR, oder die Ratenkonstante der Isopren-Oxidation verändert. Die Experimente waren Bestandteil des IDEC – Projektes (Integrated Data Archive of Atmospheric Chemical Standard Scenarios for the Evaluation of Chemistry Transport models) und sind in der Dissertation von M. Karl (2004) detailliert ausgewertet worden. Die am ECHO-Hauptturm gemessenen  $\text{NO}_x$ -MV lagen tagüber teilweise unter 0.5 ppb, d.h die Produktausbeute könnte ebenfalls durch die Verfügbarkeit von NO innerhalb des Isopren-Abbaumechanismus beeinflußt werden. In den Experimenten wurde daher unter kontrollierten Bedingungen neben dem Abbau von Isopren durch OH unter höheren  $\text{NO}_x$  –Bedingungen und das entsprechend MVK/MACR-Verhältnis (Abb. 5. 10a) auch die Isopren-Oxidation und das MVK/MACR-Verhältnis unter begrenzter Verfügbarkeit von NO (Abb. 5. 10 b) bestimmt.

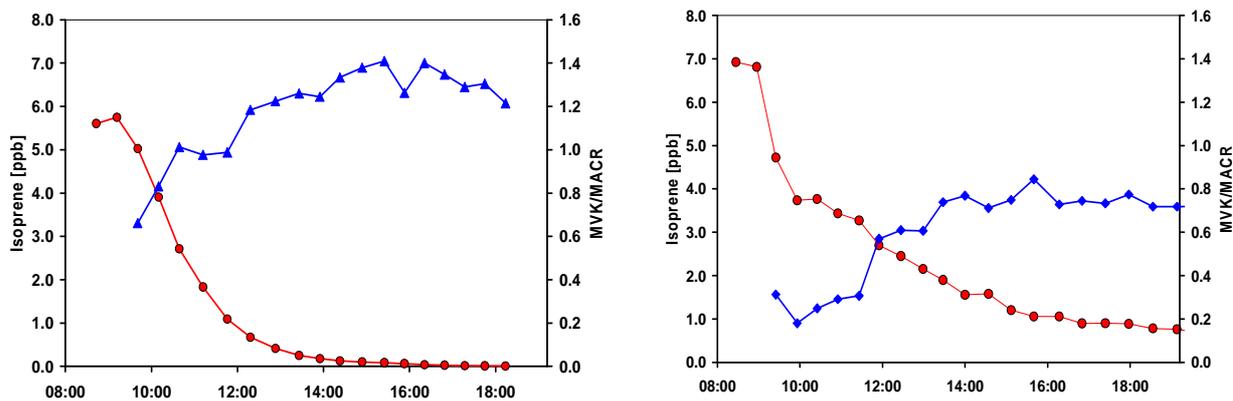


Abb. 5.10 a (links): Abbau von Isopren durch OH (linke Achse, Kreise) und MVK/MACR-Verhältnis (rechte Achse, Dreiecke) bei höheren NO-MV (MV zu Beginn des Experimentes 5.6 ppb Isopren, 4 ppb NO<sub>x</sub> und 40 ppb Ozon), und b) (rechts) unter geringen NO-MV (Anfangs - MV 7 ppb Isopren und 100 ppb Ozon, keine Zugabe von NO).

Im Experiment zur Isopren-Oxidation unter höheren NO-Bedingungen (Abb. 5. 10 a) wurde ein MVK/MACR-Verhältnis von ~1.4 beobachtet. Dagegen wurde in der Isopren-Oxidation unter sehr geringen NO-Bedingungen (Abb. 5. 10 b) ein MVK/MACR – Verhältnis von 0.7 erreicht. Die Ergebnisse der beiden Experimente zur Isopren – Oxidation, die mit der Spurengaszusammensetzung wie sie im ECHO-Waldbestand herrschten, durchgeführt wurden, stimmen sowohl in der Produktausbeute als auch in der Ratenkonstante im Rahmen des Fehlers mit den Ergebnissen anderer Laborstudien überein (Karl et al, 2004).

### 5.6. Einzugsbereich der Luftmassen

In Kapitel 3.1. wurde die Baumartenzusammensetzung im Umkreis des ECHO-Hauptturmes näher beschrieben und es kann angenommen werden, daß die am Hauptturm gemessene Spurengaszusammensetzung wesentlich durch die Emissionen der Bäume bestimmt wird. Der Luftmassenaustausch ist abhängig von meteorologischen Randbedingungen (Windrichtung, Windgeschwindigkeit und Stabilitätsbedingungen), sowie von der Struktur des Waldbestandes (vor allem Rauigkeitseigenschaften des Kronenraumes).

Im Hinblick auf die gemessenen Isopren-MV sowie das entsprechende MVK/MACR-Verhältnis, zeigt das Einzugsgebiet, inwieweit die am Hauptturm gemessene Spurengaszusammensetzung diejenige des Waldbestandes repräsentiert. Im Rahmen des ECHO-Projektes wurde von der Arbeitsgruppe Dlugi (Dlugi et al, 2004) anhand der am Hauptturm gemessenen mikrometeorologischen Parameter der Einzugsbereich der Luftmassen für verschiedene Stabilitätsbedingungen und Windrichtungen über eine Footprint-

Funktion berechnet. Abbildung 5.11 zeigt den Einzugsbereich für die oberhalb des Bestandes gemessene Luftmassenzusammensetzung für westliche Windrichtung und neutrale Schichtung.

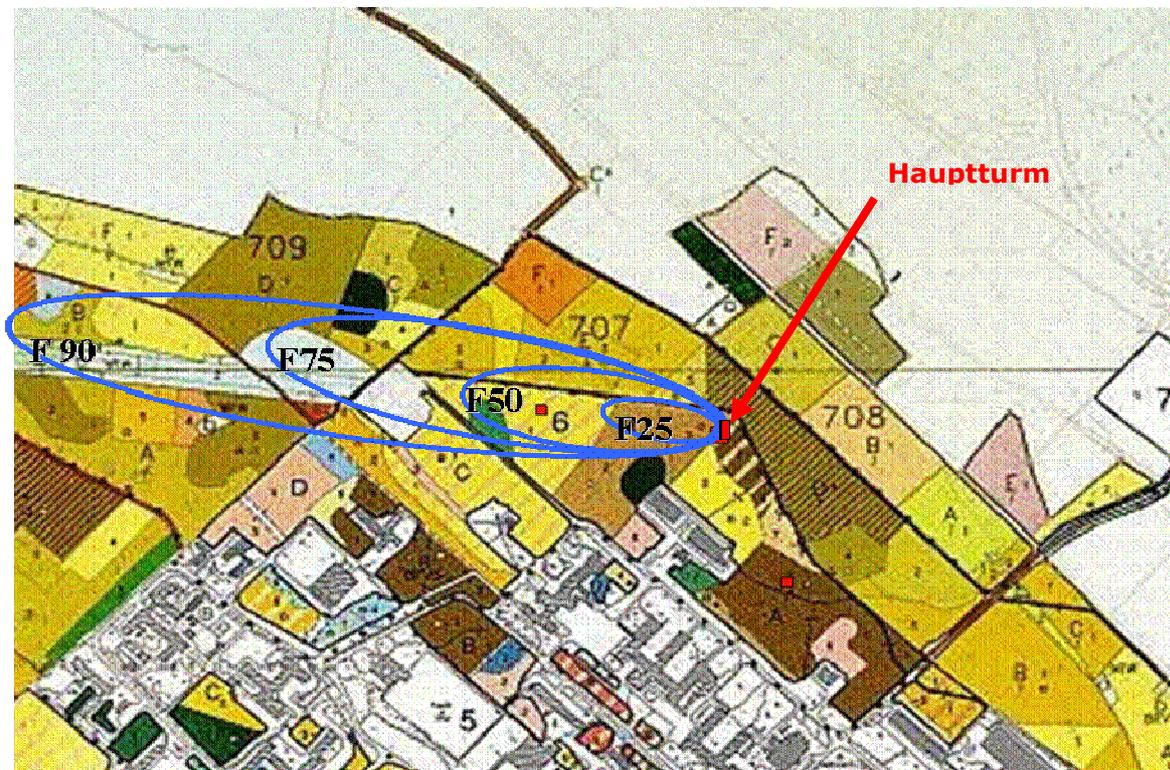


Abb. 5.11: Einzugsbereich der oberhalb des Bestandes gemessenen Luftmassenzusammensetzung und dazugehöriges Waldgebiet (eingezeichnete Elipsen (von aussen nach innen F90, F75, F50 und F25) nach Footprint-Berechnung für  $270^\circ$  Windrichtung, neutrale Schichtung, Windgeschwindigkeit  $2 \text{ m s}^{-1}$ ) (nach Dlugi et al 2004 und Aubrun et al, 2003).

Der berechnete F90 footprint (äußere Elipse) zeigt, daß bei westlicher Windrichtung und neutraler Schichtung etwa 90% des Einzugsgebietes über dem Waldbestand in 900-1200m Entfernung westlich des ECHO-Hauptturmes liegen. Mit abnehmender Distanz zum Meßort verringert sich auch der Anteil des Einzugsbereiches auf die oberhalb des Bestandes gemessene Luftmassenzusammensetzung. Der F75 – Bereich liegt in ~200 m Entfernung zum Meßort, der F50 in 100m und der F25 in 40 m vom Hauptturm entfernt. Verschiedene Stabilitätsbedingungen wirken sich dahingehend aus, daß bei labiler Schichtung der Luftmasseneinzugsbereich hin zum Hauptturm verlagert wird, während er sich bei stabilen Bedingungen vergrößert (Dlugi et al, 2004). Diese, für einzelne Tage der Feldmessungen durchgeführten Footprint-Analysen wurden im Windtunnel unter kontrollierten Bedingungen mit den Feldmessungen ähnlichen Parametern experimentell bestimmt. Dazu wurde am Meteorologischen Institut der Universität Hamburg ein Modell des Waldgebietes im Maßstab

1:300 angefertigt, womit die Struktur des Waldes in guter Übereinstimmung mit den realen Strömungsverhältnissen dargestellt wurde (Aubrun und Leitl, 2004). Eine Punktquelle in 80% der Bestandeshöhe simulierte die im Wald vorhandene Quelle biogener Emissionen. Die für das Windtunnel-Experiment (für 270° Windrichtung, neutraler Schichtung und einer Windgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$ ) durchgeführten Footprint-Berechnungen zeigten eine gute Übereinstimmung mit den anhand der Feldmessungen ermittelten Einzugsbereiche (Aubrun et al 2004b).

Die in Abbildung 5.11 dargestellten Einzugsbereiche für die am Hauptturm gemessenen Luftmassen zeigen, daß bei westlicher Windrichtung die Spurengaszusammensetzung wesentlich von Emissionen des Eichen-Birken –Mischbestandes bestimmt wird. Das am Hauptturm gemessene Isopren stammt also bei westlicher Windrichtung vom lokalen Waldbestand. Inwieweit der Abbau des lokal emittierten Isopren mit dem am ECHO-Hauptturm ermittelten MVK/MACR-Verhältnis in Verbindung steht, soll die nachfolgende Diskussion zeigen.

## **6. Diskussion**

Die MV von Isopren, MVK und MACR im Jahr 2003 waren deutlich höher als im Jahr 2002 und vor allem im Juli 2003 lagen optimale Voraussetzungen vor (Messanalytik während der Intensivmesskampagne, hohe Temperaturen und „clear sky“-Tage), die eine Interpretation des MVK/MACR-Verhältnis unter dem Aspekt photochemischen Isopren-Abbaus sinnvoll machen. Nachfolgend werden zunächst die Isopren – MV und ihre zeitliche Variabilität diskutiert. Daran anschließend werden am Beispiel der Messungen im Juli 2003 relevante Einflussparameter auf das im Juli 2003 beobachtete mittlere MVK/MACR-Verhältnis von 1.3 (tagsüber) diskutiert.

### **6.1. Variabilität von Isopren - Mischungsverhältnisse**

Die Emission von Isopren ist abhängig von Licht und Temperatur (Kuzma und Fall, 1993), was zurückzuführen ist auf die ebenfalls licht- und temperaturabhängige Aktivität des Enzyms Isopren-Synthase (Lehnig et al, 1999), sowie die nötige Bereitstellung von C<sub>3</sub>-Molekülen durch Photosynthese (z.B. Karl et al, 2002). Der häufig beobachtete Tagesgang der Isopren-MV zeigt in den Sommermonaten 2003 einen raschen Anstieg im Verlauf des Vormittages und einen Rückgang in den Abendstunden. Dies deutet darauf hin, daß über einen längeren Zeitraum die Variabilität der MV erklärbar ist mit der physiologischen Aktivität der Bäume, photochemischen Isopren-Abbau und Luftmassentransport.

#### **6.1.1. Saisonalität der Isopren - Mischungsverhältnisse**

Westlich vom ECHO-Hauptturm befindet sich in nur 200-300 m Entfernung ein Eichen-Birken-Bestand, d.h. es ist zu erwarten, daß sich die gemessenen MV von Isopren durch die Temperatur- und Lichtabhängigkeit der Emission erklären lassen (Harley, 1997, Geron et al, 2000). In Tabelle 6.1. sind die mittleren MV in den Monaten April und Mai, Juli bis August, sowie September und Oktober, den jeweils mittleren Temperaturen in diesen Monaten gegenübergestellt um zu zeigen, inwieweit schon allein die Temperatur sich auf die Emissionsstärke auswirkt und damit die beobachtete Saisonalität der MV erklären kann.

Tabelle 6.1: Einteilung der im Tagesmittel beobachteten Isopren-MV, mittlere Temperatur und nach physiologischer Aktivitätsphase abgeleitete Saisonalität der Isopren-Emission.

Zeitraum in 2003	Tagesmittel des Isopren MV [ppt]	Mittlere Temperatur [°C]	Physiologische Aktivitätsphase
15.04. bis 26.05.	150	13.6	Induktion (Frühjahr)
26.05. bis 26.08.	1480	20.1	Maximal-Emission (Sommer)
26.08. bis 16.10.	230	13.6	Blatt-Seneszenz (Herbst)

Die Temperaturabhängigkeit der Isopren-Emission wird durch den Vergleich der mittleren Temperatur mit den Isopren-MV in den jeweiligen Zeiträumen deutlich. Die mittleren MV sind im Frühjahr bzw. Herbst 10 bzw. 6 mal geringer als in den Sommermonaten, wo sie bei 20°C mittlerer Temperatur im Mittel 1480 ppt betragen. Dies ist offenbar bedingt durch die 6°C geringeren Temperaturen im Vergleich zum Sommer. Die Induktionsphase (Frühjahr) entspricht etwa dem Zeitraum des Blattaustriebs und erst bei voll ausgebildeten Blättern (Sommer), wirken sich höhere Tagestemperaturen auch entsprechend auf die Isopren-Emission aus. Während der Blattseneszenz (Herbst) wird bei der Laubfärbung das Chlorophyll abgebaut, wodurch die Photosynthese-Effizienz geringer ist und entsprechend die Isopren-Biosynthese verringert wird. Diese Abhängigkeit zwischen physiologischer Aktivität und Höhe der Isopren-Emissionen erklärt die im Sommer bei 30°C beobachteten hohen Isopren-MV von 6-7 ppb, die Ende September 2003 bei ebenfalls 30°C Tagestemperatur nur mehr 2.5 ppb erreichten.

### 6.1.2. Parametrisierung der beobachteten Isopren-MV

Für eine Abschätzung der Isopren-Emissionen wird allgemein deren Abhängigkeit von Licht (Photosynthetisch Aktiver Strahlung, PAR) und Temperatur verwendet, wie z.B. im Guenther Algorithmus (Guenther et al, 1993a, 1995). Neben der Quellstärke, ist der im Feld beobachtete Tagesgang der Isopren – MV auch bestimmt durch den photochemischen Isopren-Abbau durch das OH-Radikal, sowie Transportprozesse, die die Aufenthaltsdauer einer Luftmasse im Wald (bzw. oberhalb des Bestandes) bestimmen. Diese drei Parameter sind in einem einfachen Modell verwendet worden, um den im Juli 2003 beobachteten Tagesgang der Isopren-MV zu beschreiben.

$$(Gl. 4) \quad [\text{Isopren}] = (\exp^{(0.15(T-293))} * j(\text{NO}_2)^{0.6}) - 1 * 10^{-10} * J(\text{O}^1\text{D}) - 0.5$$

Die Isopren-Quellstärke wird anhand der gemessenen Lufttemperatur und der Photolysefrequenz  $j(\text{NO}_2)$  in Anlehnung an den Guenther Algorithmus modelliert, wobei  $j(\text{NO}_2)$  in etwa den Wellenlängenbereich der photosynthetisch aktiven Strahlung (PAR) von 440 nm – 680 nm überdeckt (B. Bohn, 2006b). Die zum photochemischen Abbau von Isopren benötigte OH-Konzentration, wird anhand der gemessenen Photolyserate  $j(\text{O}^1\text{D})$  berechnet, wobei die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Radikalkonzentrationen für einzelne Tage gezeigt wurde (Hofzumahaus et al, 2003). Die Aufenthaltsdauer einer Luftmasse im Wald wurde bestimmt anhand des Rückgangs der Isopren-MV in den späten Abendstunden (d.h. keine Emission und kein Abbau durch OH). Dieser Term der Gleichung ist konstant und durch den Faktor  $\tau = 0.5$  Stunden im Modell berücksichtigt.

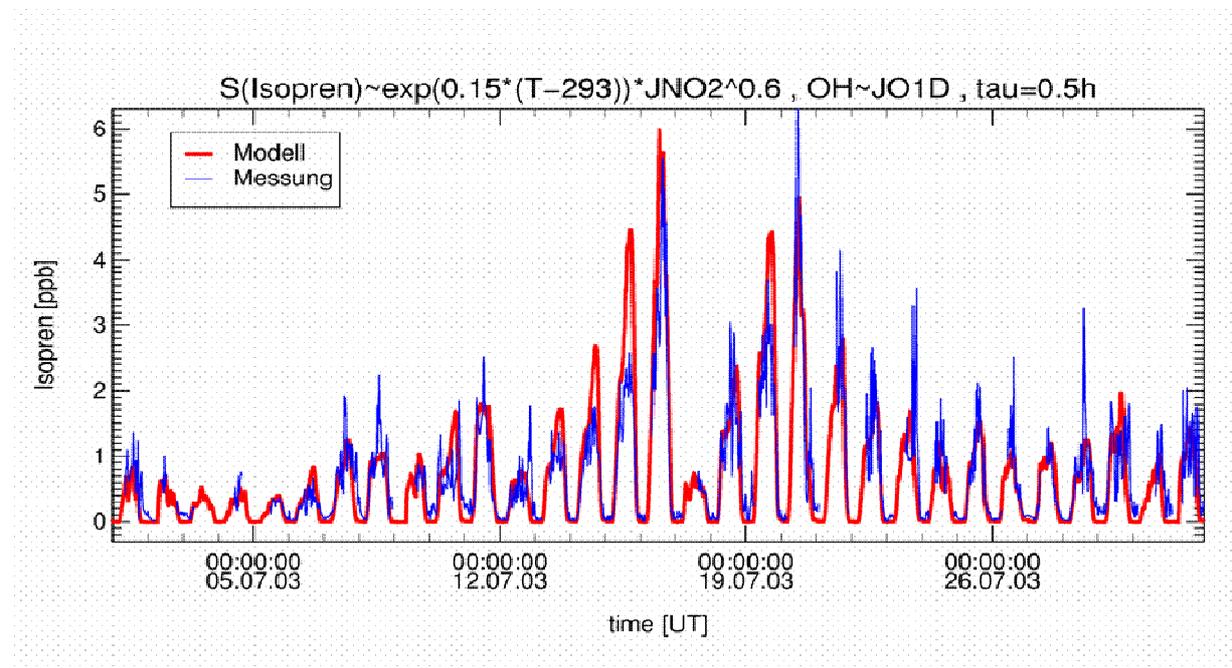


Abb. 6.1 Modellierung (rote Linie) der Isopren MV ( $S(\text{Isopren})$ ) im Juli 2003 im Vergleich mit den im Waldbestand gemessenen Isopren MV (blaue Linie),  $\tau = 0.5$  Stunden (F. Rohrer, pers. Mitt.)

Die zunächst für einzelne Tage durchgeführte Modellierung der Isopren-MV zeigt für die Zeitreihe von insgesamt 31 Messtagen eine gute Übereinstimmung zwischen den modellierten und gemessenen Tagesgängen des Isopren-MV. Lediglich zwischen dem 12.07 und 17.07, sowie am 19.07. kann mit der Parametrisierung zwar der ansteigende Trend der Isopren-MV simuliert werden, doch werden die gemessenen MV um etwa 50% überschätzt.

Die Oxidation von Isopren ist im Modell enthalten, somit ließe sich Gleichung 4 auch zur Modellierung der Produktausbeute von MVK und MACR anwenden, wobei jedoch nicht der Einfluß der NO-Bedingungen auf die Produktausbeute berücksichtigt wird. Ferner zeigten die Tagesgänge mit ähnlichen Rahmenbedingungen (Isopren-MV und Witterung) oft kein zwischen den Tagen vergleichbares MVK/MACR - Verhältnis. Darum ist für die Modellierung des MVK/MACR-Verhältnis ein komplexes photochemisches Modell erforderlich.

## 6.2. Abschätzung des Luftmassenalters und Lebensdauer der VOC

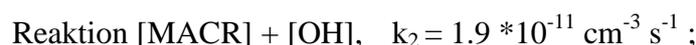
In der Parameterisierung der Isopren-MV wurde ein konstanter Transportterm verwendet, mit der ein als konstant angenommenes MV allein durch Transport verringert wird. Die Aufenthaltsdauer einer Luftmasse im Waldbestand ist ebenfalls ein Indikator für das Alter der Luftmasse, hier v.a für den Zeitraum zwischen Isopren-Emission und Entstehung von MVK und MACR.

### 6.2.1 Photochemisches Alter der Luftmasse

Ein Ansatz zur Abschätzung des photochemischen Alters der Luftmasse ist das Verhältnis zwischen Produkt und Reaktant, d.h. die gemessenen MV von MVK bzw. MACR werden auf die Isopren-MV bezogen. Das anhand der Messungen ermittelte photochemische Alter der Luftmasse kann mit dem nach Gleichung 5a und b errechneten MVK/Isopren und MACR/Isopren – Verhältnis verglichen werden (Stroud et al, 2001). Ausgehend von einem Anfangs-Isopren-MV erhöht sich das Produkt / Reaktant – Verhältnis, je länger Isopren durch OH abgebaut wird und je mehr MVK bzw. MACR gebildet wird, d.h. je älter die Luftmasse ist.

$$(Gl. 5a) \quad \frac{[MACR]}{[Isoprene]} = \frac{0.23k_1}{(k_2 - k_1)} (1 - \exp(k_1 - k_2[OH_{avg}])t)$$

$$(Gl. 5b) \quad \frac{[MVK]}{[Isoprene]} = \frac{0.32k_1}{(k_3 - k_1)} (1 - \exp(k_1 - k_3[OH_{avg}])t)$$



t = Startzeit der Luftmasse [h] (entspricht Anfangs-Isopren-Emission)

In Abbildung 6.2 ist das Verhältnis des im Juli 2003 auf 36 m Höhe gemessenen MACR/Isopren relativ zum MVK/Isopren für tags (10-18h) und nachts (22-6h) aufgetragen.

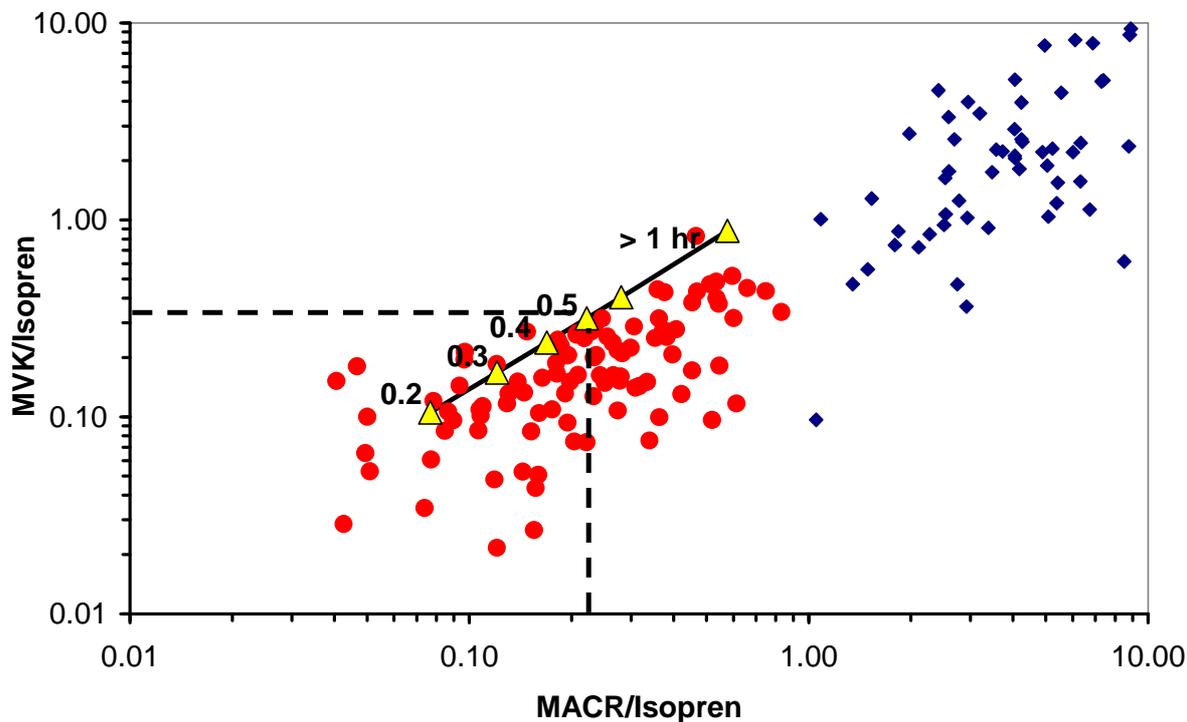


Abb. 6.2 Verhältnis MVK/Isopren und MACR/Isopren für Juli 2003, 36m, tags (10-18h, Kreise) und nachts (22-6h, Karos) und nach Gleichung 5a und 5b errechnetes Verhältnis (Linie).

Der Vergleich vom errechneten Produkt/Reaktant-Verhältnis mit dem des Messdatensatzes zeigt, daß tagsüber das photochemische Alter der Luftmasse höchstens eine Stunde beträgt und etwa 50% des gemessenen Isopren, MVK und MACR weniger als 30 Minuten alt sind, d.h. momentan ablaufende Isopren-Oxidation widerspiegeln. Dies entspricht auch der Aufenthaltsdauer einer Luftmasse im Wald, die etwa 0.5 Stunden beträgt und empirisch ermittelt wurde (siehe vorheriger Abschnitt).

Anhand des Produkt zur Reaktant-Verhältnis schätzten Apel et al (2002) das Alter der Luftmasse auf 18 Minuten, was bei ähnlichen OH-Konzentrationen zurückzuführen ist auf hohe Isopren-Emissionen der Pappeln, die deren Messort umgaben. Im Vergleich dazu schätzten Stroud et al, (2001) mit dieser Methode das photochemische Alter der Luftmasse auf etwa 40 Minuten, was einerseits zurückzuführen ist auf den Messort (Nashville, Waldlichtung in Nähe der Stadt), andererseits zur Abschätzung höhere OH-Konzentrationen von  $8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-3}$  verwendet wurden.

### 6.2.2. Atmosphärische Lebensdauer von Isopren, MVK und MACR

Die Zeit in dem nur noch 1/e der Anfangskonzentration des Spurengases vorhanden ist, d.h. dessen atmosphärische Lebensdauer  $\tau$ , richtet sich bei gegebenen Ratenkonstanten nach den Konzentrationen beider Reaktionspartner. In der folgenden Tabelle sind die Reaktionsraten von Isopren, MVK und MACR für den Abbau durch OH, O<sub>3</sub> und NO<sub>3</sub> zusammengefasst und die Lebensdauer entsprechend der im Juli 2003 gemessenen mittleren MV errechnet..

Tabelle 6.2: Reaktionsraten von Isopren, MVK und MACR mit OH, NO<sub>3</sub> und Ozon ( $k_{OH}$ ,  $k_{O_3}$ ,  $k_{NO_3}$  [mol cm<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup>], sowie die Lebensdauer  $\tau_{OH}$ ,  $\tau_{O_3}$ ,  $\tau_{NO_3}$  der drei VOC entsprechend den gemessenen mittleren Konzentrationen [MV] im Juli 2003.

[OH]	= 4*10 <sup>6</sup> cm <sup>-3</sup> (Mittel von 8-18 h),
[O <sub>3</sub> ]	= 1.1*10 <sup>12</sup> cm <sup>-3</sup> [~ 35 ppb], (Mittel von 24 h),
[NO <sub>3</sub> ]	= 1.2*10 <sup>8</sup> cm <sup>-3</sup> [5 ppt], (Mittel von 22-6h),
[Isoprene]	= 2.8*10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> [1.15 ppb], (Mittel von 8-18h),
[MVK]	= 1.6*10 <sup>10</sup> cm <sup>-3</sup> [0.64 ppb], (Mittel von 8-18h),
[MACR]	= 9*10 <sup>9</sup> cm <sup>-3</sup> [0.37 ppb], (Mittel von 8-18h),

	$k_{[OH]}$ [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_{[O_3]}$ [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$k_{[NO_3]}$ [cm <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> ]	$\tau$ [OH], tags	$\tau$ [O <sub>3</sub> ], 24Std.	$\tau$ [NO <sub>3</sub> ], nachts
<b>Isopren</b>	1*10 <sup>-10</sup>	1.28 *10 <sup>-17</sup>	3*10 <sup>-12</sup>	40 min	21 h	3 h
<b>MVK</b>	1.8*10 <sup>-11</sup>	4.6*10 <sup>-18</sup>	<6*10 <sup>-16</sup>	3.6 h	2.5 Tage	160 Tage
<b>MACR</b>	3.3*10 <sup>-11</sup>	1.1*10 <sup>-18</sup>	3.3*10 <sup>-15</sup>	2 h	10.4 Tage	29.2 h

Tagsüber wird der Abbau von Isopren durch OH dominiert und bei einer OH-Konzentration von 4\*10<sup>6</sup> cm<sup>-3</sup>, sowie einem mittleren Isopren MV von 1.15 ppb hat Isopren eine Lebensdauer  $\tau_{Isopren}$  von 40 Minuten. Die Reaktionsrate von Isopren mit Ozon ist vergleichsweise langsam und bei mittleren Ozon-MV von 35 ppb beträgt die errechnete Lebensdauer von Isopren 21 Stunden.

Auch MVK und MACR werden tagsüber dominierend durch OH abgebaut, wobei die Lebensdauer von MVK mit 3.6 Stunden fast doppelt so lang ist wie die von MACR mit 2 Stunden. Auf das MVK/MACR-Verhältnis hat deren Abbau tagsüber durch OH dahin gehend Einfluß, daß mit zunehmendem Alter der Luftmasse neben der MVK und MACR – Produktion, auch deren Verlust berücksichtigt werden muß. Da MACR fast doppelt so schnell abgebaut wird wie MVK, verschiebt sich das MVK/MACR-Verhältnis mit zunehmendem

Alter der Luftmasse von 1.4 zu 2. Das MVK/MACR-Verhältnis aus der Isopren-Ozonolyse beträgt 0.4, doch aufgrund des langsamen Abbaus von Isopren durch Ozon, ist deren Produktausbeute für das im ECHO-Waldbestand ermittelte MVK/MACR-Verhältnis kaum relevant. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt wurde, beträgt das photochemische Lebensalter der Luftmasse tagsüber weniger als eine Stunde. Damit sind Verluste von MACR bzw. MVK durch OH-Abbau für das nach Laborstudien zu erwartende MVK/MACR-Verhältnis nicht relevant, d.h. ein MVK/MACR-Verhältnis von 1.4. wäre für den ECHO-Waldbestand zu erwarten.

### **6.3 Das MVK/MACR-Verhältnis im Vergleich zu anderen Feldstudien**

Ausgehend von dem im Juli 2003 im Tagesmittel festgestellten MVK/MACR-Verhältnis von 1.3 ( $R^2 = 0.7$ ) soll ein Vergleich mit anderen Feldstudien zeigen, welche Einflussfaktoren zur Erklärung des MVK/MACR-Verhältnis, sowie die gemessenen Isopren-MV herangezogen werden können. Besonderes Augenmerk liegt dabei auf den örtlichen Gegebenheiten, wie z.B. Meßort und Herkunft der Luftmassen, die bei der Interpretation des MVK/MAC-Verhältnis mit berücksichtigt werden. In Tabelle 6.2 sind jene Feldstudien zusammengefaßt, deren Messungen ebenfalls in Waldgebieten durchgeführt wurde. Ferner war in allen aufgeführten Feldstudien die Photochemie von Isopren und der Beitrag zur lokalen Ozon-Bildung im Vordergrund. Weitere Feldstudien zur Photooxidation von Isopren sind in urbanem Gebiet (Yokouchi, 1994), als Punktmessungen an verschiedenen Orten der USA (Pierotti et al, 1990), oder im Amazonischen Regenwald (Warnecke et al, 1994) durchgeführt worden. Aufgrund anderer Rahmenbedingungen sind diese Feldstudien jedoch nicht in Tab. 6.3 zum Vergleich herangezogen worden.

Eine genauere Betrachtung der Meßorte (Spalte 2) zeigt, daß Apel et al (2002), Stroud et al, 2001, sowie Starn et al, 1998 die Messungen ebenfalls in einem Laubmischwald durchführten, z.T. jedoch mit anderer Artenzusammensetzung (Stroud et al, 2001, Starn et al, 1998). Andere Feldmessungen wurden in Nadelholz-dominierten Wäldern (Dreyfus et al, 2002, Montzka et al, 1993 und 1995, Biesenthal et al, 1998) durchgeführt, die jedoch wesentlich größer waren als der 4 km<sup>2</sup> große ECHO-Waldbestand. Die allgemeine Spurengaszusammensetzung wird klassifiziert als „rural“ bzw. „semi-rural“, mit teilweise urbanem Einfluß, d.h. die MV von NO<sub>x</sub> liegen allgemein zwischen 1-10 ppb und die von Ozon etwa zwischen 40-80 ppb mit teilweise hohen MV (> 150 ppb) in „Ozon-Episoden“ (z.B. nach Seinfeld, 1998). Die gemessenen mittleren MV von Isopren liegen zwischen 0.4 ppb (Stroud et al, 1998) bis 3 ppb (Montzka et al, 1995). Von den Autoren werden die beobachteten MV mit der Größe und Artenzusammensetzung des Waldbestandes, sowie Distanz zu Isopren emittierenden Baumarten (Biesenthal et al, 1995, Dreyfus et al, 2002,

Starn et al, 1998) erklärt. Die Isopren-MV und das MVK/MACR-Verhältnis wurden außerdem in Abhängigkeit von der Windrichtung und dem  $\text{NO}_x$ -Gehalt der Luftmassen diskutiert (Apel et al, 2002, Stroud et al, 2001, Dreyfus et al, 2002).

Von dem 2 Jahre umfassenden Messdatensatz des ECHO-Waldbestand wurde der Juli 2003 ausgewählt, um einen ähnlichen Messdatensatz zum Vergleich mit den häufig nur wenige Tage bzw. Wochen umfassenden Messkampagnen zu erhalten (mit Ausnahme von Dreyfus et al (2003), die ebenfalls zwei Jahre lang Messungen durchführten). Das im ECHO-Waldbestand gemessene Tagesmittel der Isopren MV (1.2 ppb) sowie das MVK/MACR-Verhältnis (1.3), liegt in der Größenordnung der Studie von Apel et al (2001), der im Mittel 1.9 ppb Isopren berichtet und für den Datensatz begrenzt auf südöstliche Windrichtung ein MVK/MACR-Verhältnis von 1.35. Auch die Angaben von Starn et al, 1998 mit 2.3 ppb Isopren und einem MVK/MACR-Verhältnis von 1.5 liegen im Bereich der ECHO-Ergebnisse, wobei jedoch ein anthropogenen Anteil von 20% an den gemessenen MACR-MV festgestellt wurde.

Ein höheres MVK/MACR-Verhältnis von  $> 2$  ermittelten Dreyfus et al (2002), Montzka et al, (1993) und (1995), sowie Biesenthal et al, (1998). In all diesen Studien sind die Meßorte direkt von Nadelhölzer umgeben, d.h. der Einzugsbereich der gemessenen Luftmassenzusammensetzung war von Emissionen der Nadelhölzer dominiert. Die Quelle der gemessenen Isopren-MV lag in größerer Entfernung, so daß das MVK/MACR-Verhältnis durch die längere Verweildauer in der Atmosphäre bestimmt wurde. Die Meßorte waren alle als „rural“ bzw. „semi-rural“ eingestuft. In verschiedenen Studien wird auch diskutiert, inwieweit das beobachtete MVK/MACR-Verhältnis durch die Verfügbarkeit von NO während des Isopren-Abbaus beeinflusst werden kann, obwohl teilweise hohe  $\text{NO}_x$ -Einträge bei bestimmten Windrichtungen beobachtet wurden (Dreyfus et al, 2002, Stroud et al 2001, Starn et al, 1998).

Tabelle 6.3: Übersicht über verschiedene Feldmessungen zum Thema „Isopren, MVK und MACR“, im Vergleich zu den Ergebnissen der Messungen im Juli 2003 das ECHO-Waldbestandes

<b>Feldstudie (Autor)</b>	<b>Meßort</b>	<b>Region</b>	<b>Mischungsverhältnis (mittel bzw. median) [ppb]</b>	<b>MVK/MACR</b>	<b>Information zum Meßort und wesentliche Einflussparameter</b>
Diese Arbeit	ECHO, Deutschland, (alter Eichen-Buchenwald)	Semi-rural	Isopren <sub>m</sub> 1.2 ppb (2003) MVK <sub>m</sub> 0.22 ppb MACR <sub>m</sub> 0.21 ppb	~1.28 (Juli 2003, R <sup>2</sup> = 0.58) ~ 1.45 (ausgewählter Datensatz, R <sup>2</sup> = 0.7)	2 Jahre Messungen an einem Messturm im 4 km <sup>2</sup> Mischwaldbestand, hohe NO <sub>x</sub> MV häufig bei SE-Windrichtung
Dreyfus et al, 2002	Blodgett forest (Ponderosa Kiefer)	Rural mit urbanem Einfluß	Isopren <sub>me</sub> 0.49 ppb MVK <sub>me</sub> 0.43 ppb MACR <sub>me</sub> 0.28 ppb	~ 1.8 (1998, R <sup>2</sup> = 0.94 ~ 2.3 (1999, R <sup>2</sup> = 0.71)	2 Jahre Messungen, Isopren-Quelle ein 30 km entfernter Eichenbestand, tags urbaner Einfluß, NO limitierte Isopren-Oxidation diskutiert.
Stroud et al, 2001	SOS (Hartholz-Laubwald)	Waldgebiet mit urbanem Einfluß	Isopren <sub>me</sub> 0.4 ppb MVK <sub>me</sub> 0.36 ppb MACR <sub>me</sub> 0.2 ppb	~ 2 R <sup>2</sup> = 0.9	4 Wochen Messkampagne, Isopren-Quelle im Umkreis von 200 m , mit NW und NE-Windrichtung hohe NO <sub>x</sub> – Einträge
Apel et al, 2002	PROPHET Laubmischwald	Rural	Isopren <sub>me</sub> 1.9 ppb MVK <sub>me</sub> 0.1 ppb MACR <sub>me</sub> 0.06 ppb	~ 2.4 (ges. Datensatz) ~ 1.35 (ausgewählter Datensatz R <sup>2</sup> = 0.6)	8 Tage Messungen in einem 90 km <sup>2</sup> Mischwald, Isopren-Quelle: Pappeln; höhere MVK/MACR-Verhältnis mit SE-Windrichtung, NO-limitierte Isopren-Oxidation diskutiert
Starn et al , 1998	SOS Tennessee Laubmischwald	Semi-rural; "high NO <sub>x</sub> "	Isopren <sub>m</sub> 2.3 ppb MACR <sub>m</sub> ~ 0.6 ppb MVK (keine Angabe)	~1.5	1 Woche Messungen in einer Waldlichtung; 20% anthropogener Beitrag zu MACR, NO-limitierte Isopren-Oxidation diskutiert
Montzka et al, 1993 und 1995	West Alabama, Kiefern-Forst	Rural	Isopren <sub>m</sub> 3-6 ppb (1990) MVK <sub>m</sub> 0.87 ppb MACR <sub>m</sub> 0.57 ppb Isopren <sub>m</sub> 2.8 ppb (1992) MVK <sub>m</sub> 0.74 ppb MACR <sub>m</sub> 0.48 ppb	~ 2.3 (1990; R <sup>2</sup> = 0.82)  ~ 2.2 (1992)	1 bzw. 3 Wochen Messungen in einem 25km <sup>2</sup> Mischwaldbestand, Meßort innerhalb eines Kiefernforstes; Messungen 1992 gleicher Meßort wie 1990 nach 50% Durchforstung; NO limitierte Isopren-Oxidation diskutiert
Biesenthal et al, 1998	Ost-Kanada, überwiegend Nadelwald	Rural	Isopren <sub>me</sub> 1.2 ppb MVK <sub>me</sub> 0.2 ppb MACR <sub>me</sub> 0.07 ppb	~ 2 R <sup>2</sup> = ?	2 Wochen Messungen in einem 380 km <sup>2</sup> Waldgebiet in Ost-Kanada; NO-limitierte Isopren-Oxidation diskutiert, sowie Relevanz der Terpen-Oxidation.

Bevor das im ECHO Waldbestand ermittelte MVK/MACR-Verhältnis als Resultat der Isopren-Oxidation diskutiert wird, ist es erforderlich zu prüfen, inwieweit die MV beider oxygenierten Verbindungen durch nicht-photochemische Faktoren beeinflusst werden können.

#### **6.4. Nicht-photochemische Einflussgrößen auf das MVK/MACR-Verhältnis**

In diesem Kapitel werden folgende Fragen diskutiert:

- Gibt es analytische Einflussfaktoren auf das MVK/MACR-Verhältnis ?
- Wie wirkt sich der Hintergrundgehalt der Atmosphäre von MVK und MACR aus ?
- Existieren zusätzliche Quellen bzw. Senken für MVK oder MACR ?
- Welche Erklärungsansätze geben die Laborexperimente an SAPHIR ?

##### **6.4.1. Analytische Einflussfaktoren (ko-eluierende Peaks)**

Eine Überschätzung von MACR kann durch Kohlenwasserstoffe verursacht werden, die zur gleichen Retentionszeit im Chromatogramm erscheinen. Zur Überprüfung wurden jene VOC ausgewählt, die in ihren chemischen Eigenschaften denen von MACR ähnlich sind. Die Chromatogramme der Headspace-Analyse der Reinsubstanzen von 1-Propanol, 2,3-Dimethylbutan, 2-Methyl-1-Buten und Butanal zeigten keinen Peak, der zur gleichen Retentionszeit wie MACR eluierte. Jedoch erschien zur gleichen Retentionszeit wie Isopren auch der Peak von 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO) und trans-2-Penten. Laut Analyse der Gesamt-Kohlenwasserstoffanalyse mit GC-MS-FID waren die MV dieser beiden Verbindungen im Bereich weniger ppt und damit sehr viel kleiner als die MV von Isopren, d.h. im Rahmen der für Isopren angegebenen Messgenauigkeit (s. Kapitel 4).

##### **6.4.2. Hintergrundgehalt der Atmosphäre an MVK und MACR**

Es wurden keine Messungen von MVK und MACR außerhalb des Waldbestandes bzw. im Winter durchgeführt. Der atmosphärische Hintergrundgehalt von MVK und MACR wird daher abgeleitet aus den Messungen Ende Oktober 2003, da zu der Zeit die Isopren-MV bereits seit mehreren Wochen tagsüber unter 200 ppt lagen und somit beide Verbindungen aus dem Abbau von Isopren kaum neu gebildet wurden.. Die maximalen MV von MACR tagsüber lagen im Oktober 2003 bei ~60 ppt, von MVK bei ~ 40 ppt. In beiden Jahren wurden in einzelnen Nächten sehr hohe (> 1 ppb) MV von MACR gemessen. Diese „events“ traten zeitgleich auf mit hohen MV von Aceton, Benzol, sowie Toluol und wurden auf anthropogene Ursachen zurückgeführt.

### 6.4.3. Quellen von MACR und MVK unabhängig von photochemischen Prozessen

Der Beitrag *anthropogener Emission von MACR* wurde von Starn et al (1999) auf 20% sowie von Biesenthal et al, (1998) auf 10% der gemessenen MV abgeschätzt. Als Tracer für den anthropogenen Einfluß auf eine Luftmasse verwendeten beide Autoren gemessene MV von Kohlenmonoxid und stellten diese den MACR MV gegenüber. Um einen anthropogenen Beitrag zu den im ECHO-Waldbestand gemessenen MACR zu ermitteln, wurde als Tracer Benzol verwendet. Die Korrelation von MACR mit Benzol ergab jedoch keinen Zusammenhang zwischen den MV beider VOC, was bedeutet, daß – ausgenommen den nächtlichen „events“- keine anthropogenen Quellen die MV von MACR im ECHO-Waldbestand beeinflusst haben.

Im Rahmen des ECHO-Projektes wurden Experimente an Pflanzenkammern (J. Wildt, nicht veröff. Daten 2003) durchgeführt, in denen die VOC-Emissionsraten der im ECHO-Waldbestand vorkommenden Baumarten bestimmt wurden. Unter anderem wurde *direkte Emission von MVK* von Buchen, Birken und Eschen beobachtet mit einer Standardemissionsrate von  $\Phi_{\text{MVK}} = 4 \text{ bis } 6 \cdot 10^{-16} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ , die in der Größenordnung der Terpen-Emissionsraten von Buchen liegt. Im Vergleich ist die Isopren-Emissionsrate der Eichen mit  $\Phi = 1.3 \cdot 10^{-13} \text{ mol cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  drei Größenordnungen höher. Der Beitrag von direkten MVK-Emissionen aus dem umliegenden Waldbestand ist damit relativ zur photochemischen Bildung von MVK unbedeutend für die gemessenen MV.

### 6.4.4. Senken für MVK bzw. MACR

Neben der Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal werden MVK und MACR durch *Photolyse* in der Atmosphäre abgebaut. Anhand der am ECHO-Hauptturm gemessenen Photolysefrequenzen (B. Bohn, 2006) und der bekannten Photolyseraten (Gierczak et al, 1998) läßt sich die photolytische Lebensdauer beider Verbindungen ermitteln. Für ein MV von 300 ppt beträgt die photolytische Lebensdauer von MVK 2 Tage und von MACR 3 Tage. Im Vergleich zur Lebensdauer bestimmt durch den oxidativen Abbau durch OH ist daher der Abbau von MVK und MACR für lokale photochemische Prozesse im ECHO-Waldbestandes und der näheren Umgebung nicht relevant.

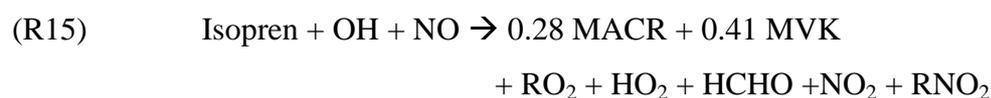
Eine weitere potentielle Senke beider Carbonyle bildet die *nasse Deposition*. Inwieweit ein Stoff in der Gasphase oder in wäßriger Phase vorliegt, kann anhand des Henry-Koeffizienten abgeschätzt werden.

$$(Gl. 5) \quad H = \frac{c}{p}$$

Der Henry-Koeffizient  $H$  [ $\text{mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ ] ergibt sich aus der Konzentration  $c$  des Stoffes in der wäßrigen Phase [ $\text{mol L}^{-1}$ ], relativ zum Partialdruck  $p$  des Gases [ $\text{atm}^{-1}$ ]. MVK hat einen Henry-Koeffizienten von  $H = 21$  bis  $41 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$  und für MACR ist  $H = 4.3$  bis  $6.5 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$ , d.h. MVK geht etwa fünfmal rascher in die wäßrige Phase über als MACR. Zum Vergleich hat Aceton einen Henry-Koeffizienten von  $H = 22$  bis  $35 \text{ mol L}^{-1} \text{atm}^{-1}$  und damit eine ähnliche Wasserlöslichkeit wie MVK (Sander, 1999). Die höhere Henry-Konstante von MVK im Vergleich zu MACR kann zu stärkerem Verlust durch nasse Deposition führen, wenn im Wald hohe Luftfeuchtigkeit herrscht (z.B. durch Taubildung nasse Oberflächen entstehen) oder nach Niederschlägen. In Aussenluftproben, die unter hoher Luftfeuchtigkeit gesammelt wurden, war fast kein MVK vorhanden, während die MV von MACR kaum mit der relativen Luftfeuchte variierten. Auch Helmig et al (1997) beobachteten nach heftigen Niederschlägen deutlich geringere MV von MVK als unmittelbar vorher. Diese Fragestellung wurde von Iraci et al, (1999) unter Laborbedingungen untersucht und aus den Experimenten wurde gefolgert, daß unter „normalen“ Atmosphären-Bedingungen selbst intensive Regenfälle die Konzentration von MVK in der Gasphase nicht signifikant verringern können (Iraci et al, 1999).

#### 6.4.5. Erklärungsansätze anhand von Ergebnissen der SAPHIR-Experimente

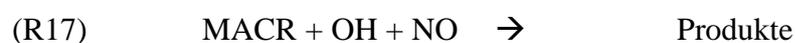
Im Rahmen der SAPHIR – Experimente (s. Kapitel 5.6.) sind die Ratenkonstanten (für  $294^\circ\text{K}$  und  $1013 \text{ hPA}$ ) und die entsprechende Produktausbeute der Reaktion von Isopren, MVK und MACR mit OH in Anwesenheit von NO bestimmt worden (Karl et al, 2003):



$$k_{15} = 1.0 \pm 1.2 * 10^{-10} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{16} = 1.6 * 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$



$$k_{17} = 2.75 * 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Sowohl die Ratenkonstanten, als auch die Produktausbeute von MVK und MACR aus Isopren-Oxidation stimmen im Rahmen des Messfehlers mit den von Atkinson (1994) bzw. Sprengnether (1999), sowie auch den Empfehlungen nach IUPAC (2005) überein. Beim Isopren-Abbau unter begrenzter Verfügbarkeit von NO durchgeführte Experimente wurden ein MVK/MACR – Verhältnis von 0.7 ermittelt, was mit den Ergebnissen von Ruppert und Becker (2000) übereinstimmt. Die im Wald gemessenen MV von NO lagen im Juli 2003 zwischen 60 - 800 ppt, d.h. das am ECHO-Hauptturm ermittelte MVK/MACR – Verhältnis könnte durchaus von der Verfügbarkeit von NO bei der Isopren-Oxidation abhängen. Um die Auswirkung variabler NO-Bedingungen auf das MVK/MACR – Verhältnis abzuschätzen, wurde das MVK/MACR aus der Isopren-Oxidation mit dem RACM-MIM (Regional Atmospheric Chemistry Model – Mainzer Isoprene Modul, Geiger et al, 2002) in Abhängigkeit von NO MV zwischen 0 - 850 ppt simuliert (Karl, 2004).

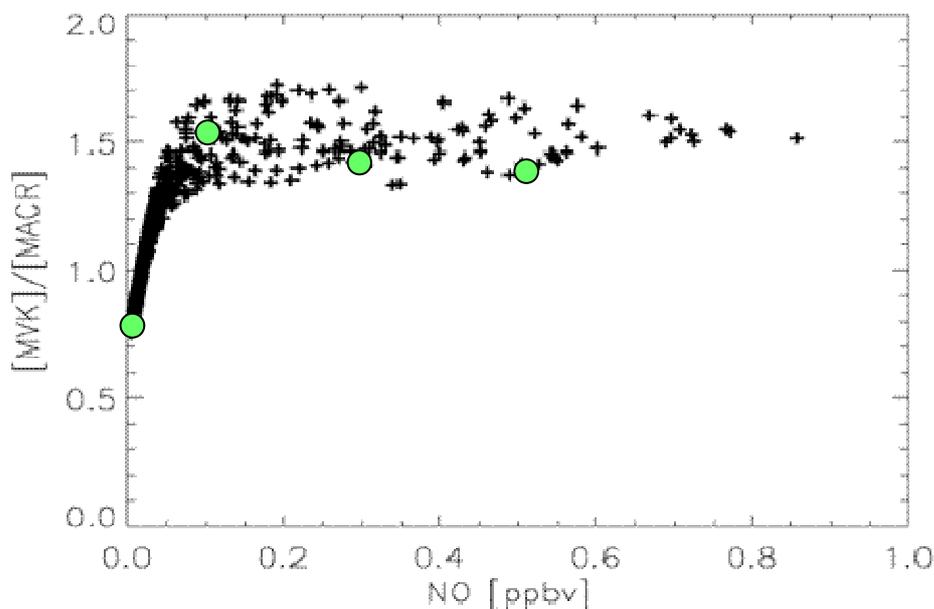


Abb. 6.3 Modelliertes MVK/MACR-Verhältnis in Abhängigkeit der NO Mischungsverhältnisse (Streuung des MVK/MACR je NO-Mischungsverhältnis) aus 500 Model Szenarien durchgeführt mit RACM-MIM Version 2 (Karl, 2004). Eingezeichnete Punkte entsprechen dem MVK/MACR – Verhältnis, ermittelt aus Saphir Experimenten zur Isopren-Oxidation durchgeführt unter 4 verschiedenen  $\text{NO}_x$ -Bedingungen.

Die Modellierung des MVK/MACR – Verhältnis aus der Isopren-Oxidation in Abhängigkeit von NO zeigt deutlich, daß oberhalb von 100 ppt NO das MVK/MACR-Verhältnis zwischen 1.3-1.7 liegt und sich mit höheren NO-MV kaum verändert. Hingegen sinkt bei  $\text{NO} < 100$  ppt

das MVK/MACR-Verhältnis von 1.3 auf 0.7 ab, und liegt z.B. für 50 ppt NO bei  $\sim 0.9$ . Diese Modellergebnisse zeigen, daß das im ECHO-Waldbestand ermittelte MVK/MACR-Verhältnis auch durch eine veränderte Produktausbeute aus Isopren-Oxidation unter geringen NO-Bedingungen resultieren kann.

### **6.5. Meteorologische Einflüsse auf das MVK/MACR-Verhältnis**

Feldmessungen können nur eingeschränkt mit den in Laborexperimenten ermittelten Ergebnissen verglichen werden, da in Laborexperimenten kein Luftmassenaustausch durch Advektion oder Turbulenz berücksichtigt werden kann. Unter realen Bedingungen sind vor allem Windrichtung und vertikaler Luftmassenaustausch entscheidend für die lokal gemessenen MV von Isopren und NO und sind somit relevant für die Interpretation des MVK/MACR-Verhältnis.

#### **6.5.1. Effekt der Windrichtung**

Bei vorherrschend westlicher Windrichtung sind die Luftmasseneigenschaften wesentlich geprägt durch Emissionen des westlich vom ECHO-Hauptturm gelegenen Eichen-Birken-Mischwaldes (siehe Abb. 5.11 zum Einzugsbereich der Luftmassen). Dies bedeutet, daß das emittierte Isopren noch nicht lange an Abbauprozessen in der Atmosphäre beteiligt war und somit die MV der beiden Oxidationsprodukte gering sind. Ferner beeinflussen Austauschprozesse zwischen Kronenraum und freier Atmosphäre auch die MV von MVK und MACR, was zu einer großen Variabilität der MV (und des MVK/MACR-Verhältnis) führt. Im Gegensatz dazu liegen bei östlicher Windrichtung keine Isopren-Quellen innerhalb des Einzugsbereiches der Luftmassen, da östlich des Hauptturmes der Wald von Buchen und Erlen dominiert wird. Als Beispiel für den Effekt der Windrichtung auf das MVK/MACR-Verhältnis, ist der Datensatz der tagsüber gemessenen MV im Juli 2003 von MVK relativ zu MACR auf 36 m Höhe aufgetragen. Die Steigung der Regressionsgraden entspricht dem MVK/MACR-Verhältnis für westliche ( $245^{\circ}$ - $315^{\circ}$ ) bzw. östliche ( $65^{\circ}$ - $120^{\circ}$ ) Windrichtung.

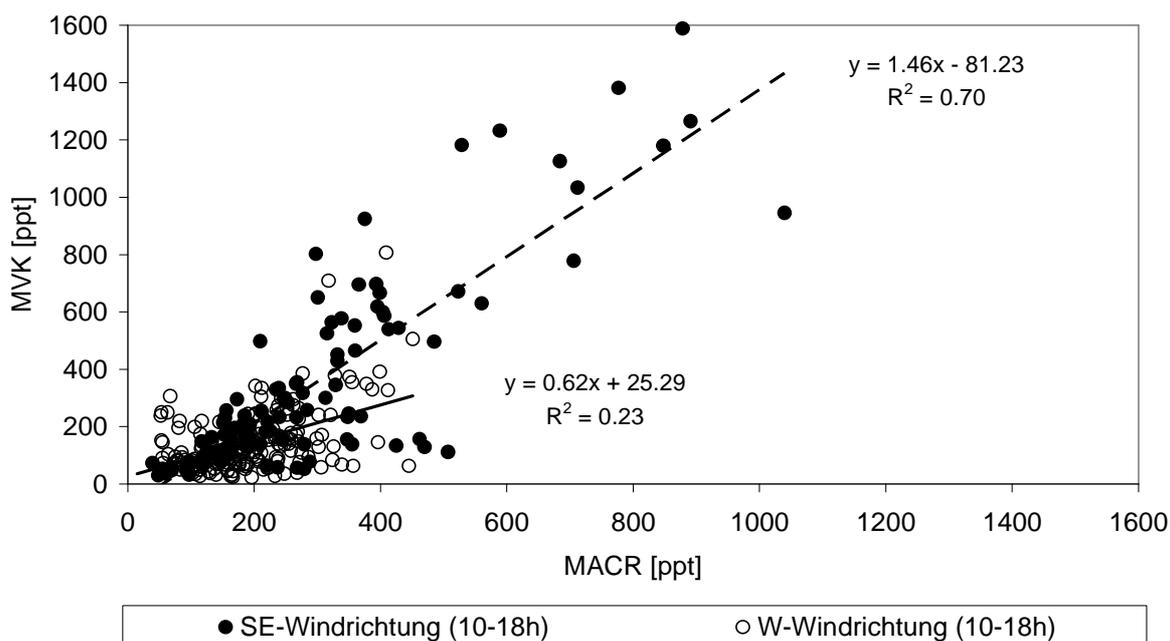


Abb. 6.4 Verhältnis von MVK relativ zu MACR je nach Windrichtung und lineare Regression des MVK/MACR-Verhältnis für westliche ( $245^{\circ}$ - $315^{\circ}$ ,  $\circ$  Kreise) und östliche ( $65^{\circ}$ - $120^{\circ}$ ,  $\bullet$  Punkte) Windrichtung im Juli 2003, (Meßdaten: tags 10-18h, 36m Höhe).

Für die hauptsächlich vorherrschende westliche Windrichtung beträgt das MVK/MACR-Verhältnis 0.6 ( $R^2 = 0.23$ ) und deren MV geringer als 600 ppt sind. Im Vergleich dazu, werden bei östlicher Windrichtung werden höhere MV gemessen werden als bei westlicher Windrichtung. Für östliche Windrichtung ist die Steigung der Regressionsgraden MVK/MACR 1.46 ( $R^2 = 0.7$ ). Das höhere MVK/MACR-Verhältnis, höhere MV beider Oxidationsprodukte, die stärker miteinander korreliert sind, weisen darauf hin, daß das am ECHO Hauptturm bei östlicher Windrichtung ermittelte MVK/MACR-Verhältnis aus dem Abbau von Isopren entstammt, dessen Quelle einige km südöstlich des ECHO-Waldbestandes liegt. Etwa 11 km südöstlich des ECHO-Waldbestandes liegt der Hambacher Forst, der ebenfalls von Eichen dominiert wird und wesentlich größer ist als der ECHO-Waldbestand. Das emittierte Isopren wird während des Luftmassentransportes abgebaut und entsprechend der längeren Verweildauer in der Atmosphäre sind die MV beider Oxidationsprodukte höher. Eine ähnliche Abhängigkeit des MVK/MACR-Verhältnis von der Windrichtung berichten auch Apel et al (2002), der ebenfalls eine längere Aufenthaltsdauer der Luftmasse, d.h. eine größere Distanz der Isopren-Quelle zum Meßort und höhere MV von MVK und MACR mit südöstlicher Windrichtung feststellte. Ebenfalls führten Dreyfus et al (2002) das

MVK/MACR – Verhältnis als Resultat des Isopren-Abbau einer Luftmasse fest, die von einem 30 km entfernten Pappel-Bestand entstammte.

### 6.5.2. Vertikaler Luftmassenaustausch

Neben des horizontalen Luftmassentransport, ist der vertikale Austausch von Luftmassen zwischen Kronenraum und der Atmosphäre für die MV von Isopren, MVK und MACR relevant. Bei höheren Windgeschwindigkeiten ist der Rauigkeitseffekt des Kronendaches umso stärker (Katul et al, 1997, Finnigan, 2000). Anhand der am ECHO-Hauptturm ermittelten Spurengasflüsse von Methanol und Isopren (Spirig et al, 2005) zeigte sich, daß zwischen Kronenraum und Atmosphäre ein intensiver Luftmassenaustausch stattfindet. Gleichzeitig ist bei höheren Windgeschwindigkeiten die Zeit zum Abbau von Isopren und Messung der Isopren-Oxidationsprodukte geringer, d.h. weniger Isopren wurde abgebaut und die MV von MVK und MACR sind geringer. Aus den am ECHO-Hauptturm gemessenen Windgeschwindigkeitsprofilen geht hervor, daß im Kronenraum und in der Stammregion tagsüber die Windgeschwindigkeit unter  $0.5 \text{ m s}^{-1}$  liegt und im Tagesverlauf nur wenig variiert. Im Gegensatz dazu beträgt die Windgeschwindigkeit oberhalb des Bestandes 1.5 bis über  $3 \text{ m s}^{-1}$  und ist im Tagesverlauf stark variabel. Die Aufenthaltsdauer einer Luftmasse, hier bezeichnet als  $\tau_{\text{adv}}$  zwischen Isopren-Quelle und Meßort kann abgeschätzt werden aus der horizontalen Windgeschwindigkeit  $u$  [ $\text{m s}^{-1}$ ] und der Distanz  $D$  [m] des maximalen Einzugsbereiches der Luftmasse (Apel et al, 2002):

$$(Gl. 6) \quad \tau_{\text{adv}} = D u^{-1}$$

Für den Einzugsbereich von 900 bis 1200 m (entspricht dem F90 – Footprint in Abb. 5.11) und einer horizontalen Windgeschwindigkeit von  $3 \text{ m s}^{-1}$  in 36m Höhe, ergibt sich aus Gl. 6 für  $\tau_{\text{adv}}$  eine Zeit von 5 bis 6.7 Minuten und bei  $1.5 \text{ m s}^{-1}$  Windgeschwindigkeit eine Zeit von 10 bis 13.3 Minuten. Dies zeigt, das bei westlicher Windrichtung nur kurze Zeit für den photochemischen Abbau lokaler Isopren-Emissionen verbleibt, bis die MV der beiden Oxidationsprodukte gemessen werden. Eine häufige Änderung der Windgeschwindigkeit beeinflusst auch die Durchmischung der Luftmasse direkt oberhalb des Bestandes, was erklärt, daß bei westlicher Windrichtung die MV von MVK und MACR stärker variieren als bei östlicher Windrichtung.

Die Zeit für den vertikalen Transport zwischen Quelle (d.h. freier Atmosphäre bzw. Kronenraum) und Meßort, wie folgt abgeschätzt werden (Apel et al, 2002):

$$(Gl. 7) \quad \tau_{\text{ver}} = z (k u^*)^{-1}$$

Hierbei ist  $\tau_{\text{ver}}$  die Zeit [s] für vertikalen Austausch innerhalb der oberflächennahen Schicht,  $z$  die Entfernung zwischen Quelle und Meßort [m],  $k$  die v. Karman Konstante (0.38) und  $u^*$  die Turbulenzintensität in 36m Höhe [ $\text{m s}^{-1}$ ]. Im Juli 2003 betrug die mittlere Turbulenzintensität tagsüber (10-18h) auf 41 m Höhe  $0.56 \text{ m s}^{-1}$  und nach Gleichung 7 kann die Austauschzeit zwischen Kronenobergrenze und Atmosphäre abgeschätzt werden auf etwa 18 Sekunden.

Die Verweildauer von Luftmassen in einem Waldbestand wurde von Strong et al (2005) modelliert. Je nach Turbulenzintensität und Höhe der die Luftmasse entstammt, liegt die Verweilzeit zwischen 2 bis 50 Minuten, mit längeren Verweildauern bei geringer Turbulenzintensität und im Bestandesinnenraum.

Die anhand von Gl. 7 abgeschätzte Austauschrate ist im Hinblick auf den Austausch von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) relevant, da das MVK/MACR – Verhältnis abhängig davon ist, unter welchen NO-Bedingungen die Isopren-Oxidation stattfindet (siehe Abschnitt 6.4). Für die Photochemie oberhalb des Bestandes wird Photostationarität zwischen  $j(\text{NO}_2)$  und NO) angenommen, wodurch die Isopren-Oxidation nicht durch NO limitiert wird. Diese Annahme ist für die Bedingungen am ECHO-Hauptturm jedoch nur bedingt erfüllt, da die Photolyserate von  $j(\text{NO}_2)$  innerhalb Kronenraumes weniger als 10% derjenigen oberhalb des Bestandes (B. Bohn et al, 2006) entspricht, d.h. die Bildungsrate von NO durch Photolyse ist entsprechend geringer. Bei intensivem turbulentem Luftmassenaustausch können damit vorübergehend geringe NO-MV den entsprechend höheren  $\text{NO}_2$  MV gegenüberstehen. Zusätzlich besteht unterhalb des Bestandes ein relevanter Verlust von NO in der Reaktion von NO mit Ozon, d.h. neu gebildetes NO wird sofort wieder in  $\text{NO}_2$  umgewandelt. Diese beiden Faktoren führen dazu, daß mit vertikalen Luftmassenaustausch NO arme Luftmassen vom Bestandesinnenraum in den Kronenraum transportiert werden können, d.h. die Annahme der Photostationarität nicht ohne weiteres erfüllt wird.

Berücksichtigt man nun die am ECHO-Hauptturm abgeschätzte Austauschzeit von 18 Sekunden mit der von Strong et al (2005) simulierten Verweildauer, so ist nicht auszuschließen, daß das am ECHO-Hauptturm beobachtete MVK/MACR – Verhältnis durch begrenzte Verfügbarkeit von NO beim Isopren-Abbau bedingt ist.

## 6.6. NO-Verfügbarkeit für die Isopren-Oxidation im ECHO-Waldbestand

Wie in der Modellierung bzw. den Ergebnissen der SAPHIR-Experimente gezeigt wurde, ist das MVK/MACR-Verhältnis abhängig davon, unter welchen NO-MV die Isopren-Oxidation

stattfindet. Sind die NO-MV beim Abbau von Isopren geringer als 80 ppt, so ändert sich die Produktausbeute und das entsprechende MVK/MACR-Verhältnis beträgt  $\sim 0.7$  (siehe Abb. 6.3). Hingegen verändert sich bei NO-MV über 100 ppt das MVK/MACR-Verhältnis nur im Bereich zwischen 1.3 und 1.5. In einer Laborstudie von Ruppert und Becker (2000) wurde der Effekt geringer NO-MV auf die Isopren-Oxidation näher untersucht. Danach ist die geringere Produktausbeute von MVK und MACR auf die Reaktion von Peroxy- mit Hydroxyradikalen und Permutationsreaktionen untereinander zurückgeführt. Beide Autoren weisen darauf hin, daß bei hohen Isopren MV und NO-MV geringer als  $\sim 100$  ppt diese Querreaktionen photochemisch ebenso relevant werden, wie die Reaktion der Isopren-Peroxyradikale mit NO. Die mittleren  $\text{NO}_2$  - MV am ECHO-Hauptturm lagen im Juli 2003 tagsüber (10-18h) zwischen 2-4-ppb und mittlere NO - MV tagsüber bei  $\sim 1$  ppb, wobei der Median von  $\text{NO}_2$  zumeist 0.5 ppb, der von NO etwa 100 ppt unter den Mittelwerten liegt (Abb. 6.5).

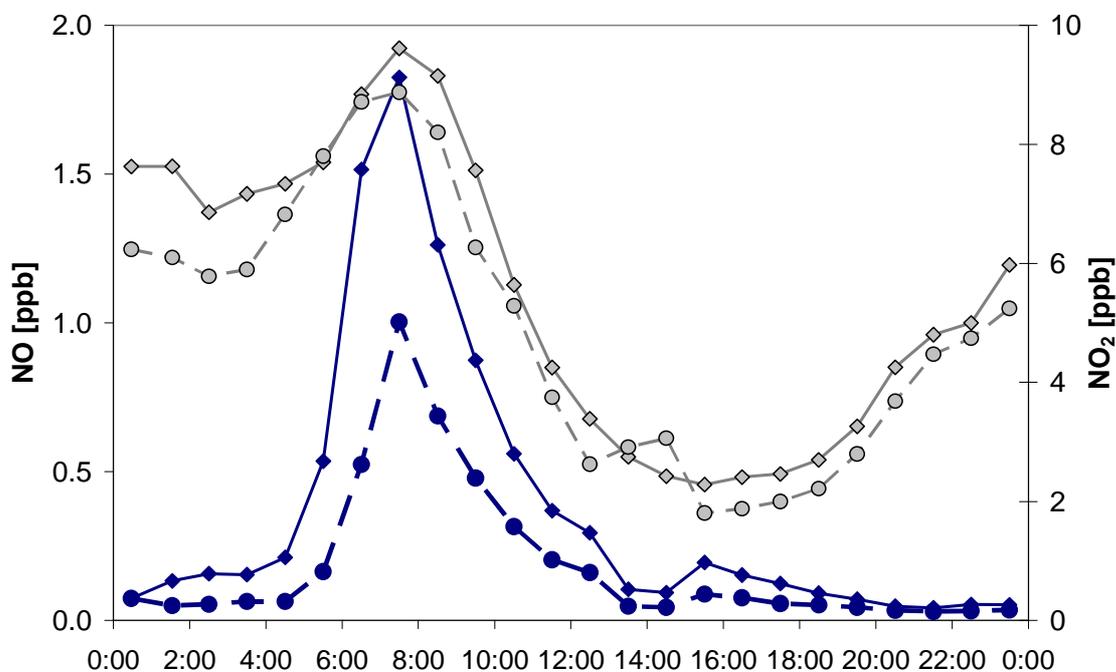


Abbildung 6.5. MV von NO (linke Achse) im Mittel (schwarze Karos) und Median (schwarze Punkte), und MV von  $\text{NO}_2$  (rechte Achse) im Mittel (Rauten) und Median (Kreise) im Juli 2003 am ECHO-Hauptturm, alle Messhöhen. (D. Brüning und F. Rohrer, nicht veröff. Daten).

Für die Fragestellung, inwieweit das am ECHO-Hauptturm ermittelte MVK/MACR-Verhältnis durch die NO-MV beim Abbau von Isopren beeinflusst wird, ist wesentlich, daß zwischen 13 bis 15 h tagsüber die NO - MV von 300 ppt (vor 13h) auf unter 100 ppt zurückgehen, während im gleichen Zeitraum die  $\text{NO}_2$  - MV von 2.3 auf 3 ppb ansteigen. Etwa ein Drittel der im Juli 2003 auf 36m Höhe gemessenen NO - MV lagen tagsüber unter 100 ppt liegt, mit einem Mittel von 60 ppt. Da die am ECHO-Hauptturm gemessenen NO-MV

auch tagsüber auf 36 m Höhe teilweise unter 60 ppt lagen, ist anzunehmen, daß das MVK/MACR-Verhältnis durch die begrenzte Verfügbarkeit von NO beim Isopren-Abbau entstammt, d.h. dann deutlich unter 1 liegt.

Der Bereich der NO-MV in dem die Isopren-Oxidation unter NO-limitierten Bedingungen abläuft, ist abhängig von der allgemeinen Luftmassenzusammensetzung (v.a. der Pool der HO<sub>x</sub>-Radikale), unter denen photochemische Prozesse ablaufen. Ruppert und Becker (2000) geben an, daß bei NO–MV unter 100 ppt Permutationsreaktionen der Isopren-Peroxy- und Hydroxyradikale zunehmend relevant werden, nach Dreyfus et al (2002) liegt dieser Bereich zwischen 50-250 ppt NO. Nach Gleichung 8a und 8b können mögliche Permutationsreaktion von HO<sub>2</sub> und RO<sub>2</sub> als Folge der begrenzten Verfügbarkeit von NO beim Isopren-Abbau wie folgt abgeschätzt werden (Dreyfus et al, 2002, Ratenkonstanten nach IUPAC, 2005):

$$(Gl. 8a) \quad \gamma_{HO_2} = \frac{k_{HO_2} * [NO]}{k_{HO_2} [NO] + k_{HO_2} [HO_2] + k_{HO_2} [RO_2]} :$$

$$(Gl. 8b) \quad \gamma_{RO_2} = \frac{k_{RO_2} * [NO]}{k_{isop-O_2} [NO] + k_{RO_2} [HO_2] + k_{RO_2} [RO_2]} :$$

wobei	$k [HO_2] + [NO]$	$= 8.6 * 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$k [HO_2] + [HO_2]$	$= 1.7 * 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$k [HO_2] + [RO_2]$	$= 2.3 * 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$k [RO_2] + [NO]$	$= 7 * 10^{-12} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
	$k [RO_2] + [RO_2]$	$= 2 * 10^{-11} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$

$\gamma$  = Anteil der HO<sub>2</sub> bzw. RO<sub>2</sub> Radikale, die mit NO reagieren

Exemplarisch werden die Berechnungen mit den mittleren NO- und Radikalkonzentrationen durchgeführt, die am 19.07.2003 auf 36 m Höhe von 14-15 h gemessen wurden (NO =  $1.1 * 10^8 \text{ cm}^{-3}$ , HO<sub>2</sub> =  $5 * 10^8 \text{ cm}^{-3}$  und RO<sub>2</sub> =  $8.3 * 10^8 \text{ cm}^{-3}$ ) (M. Mihelcic und F. Rohrer, nicht publizierte Daten) und das MVK/MACR-Verhältnis unter 0.5 lag. Danach ergibt sich für HO<sub>2</sub>  $\gamma = 0.77$  und RO<sub>2</sub>  $\gamma = 0.3$ . Dies bedeutet, daß etwa 77% der HO<sub>2</sub> Radikale mit NO reagieren, jedoch nur 30% der RO<sub>2</sub> Radikale, somit Permutationsreaktionen überwiegend zwischen Peroxyradikalen stattfinden. Damit kann das geringe MVK/MACR-Verhältnis durch verringerte Produktausbeute bei RO<sub>2</sub>-Permutationsreaktionen zurückgeführt werden. Im Vergleich zu den Bedingungen am ECHO-Hauptturm, schätzten auch Dreyfus et al (2002) bei einem  $\gamma_{HO_2}$  bzw.  $\gamma_{RO_2}$  von 0.4 - 0.9 ab, daß am Meßort „low NO“ Bedingungen die

Photochemie beeinflussen und erklärten damit ebenfalls das in den frühen Nachmittagsstunden beobachtete geringe MVK/MACR-Verhältnis.

Im vorigen Abschnitt wurde das MVK/MACR-Verhältnis in Abhängigkeit der NO-Bedingungen beim Isopren-Abbau in Anlehnung an Modellrechnungen diskutiert.

Nachfolgend wird am Beispiel einer Fallstudie gezeigt, inwieweit die Isopren-Oxidation am ECHO-Hauptturm, d.h. das ermittelte MVK/MACR-Verhältnis modelliert werden kann, und worauf Diskrepanzen zurückzuführen sind.

### **6.7. Modellierung des MVK/MACR-Verhältnis vom 19.07.2003**

Als Fallstudie für die Modellierung des MVK/MACR-Verhältnis als Produkt der Isopren-Oxidation am ECHO-Hauptturm entsprechend den dort herrschenden Radikal- und Spurengaskonzentrationen, wurde der 19.07. ausgewählt. An diesem Tag lagen optimale Verhältnisse vor („clear sky“), um die im Modell angenommene Photostationarität bestmöglich mit realen Bedingungen zu erfüllen. Der 19.07. lag innerhalb einer Schönwetterperiode mit Tagestemperaturen über 30°C und hohen Isopren-MV zwischen 2 bis 3 ppb, wobei das MVK/MACR-Verhältnis zwischen 1.5 und 0.5 variierte (s. Abb. 6.6). Die vorherrschende Windrichtung lag tagsüber zwischen Südost bis Ost, d.h. das MVK/MACR-Verhältnis entspricht dem einer antransportierten Luftmasse (s. Kapitel 6.5).

Abbildung 6.6 zeigt, daß am 19.07. der Anstieg der Isopren-MV mit einem Anstieg der Ozon-MV von 40 ppb morgens auf > 80 ppb mittags einhergeht. Das MVK/MACR-Verhältnis ging in den Mittagsstunden von 1.4 auf unter 0.5 zurück. Gleichfalls sinken ab 10 Uhr vormittags die NO<sub>x</sub> MV von über 20 ppb auf unter 1.5 ppb ab.

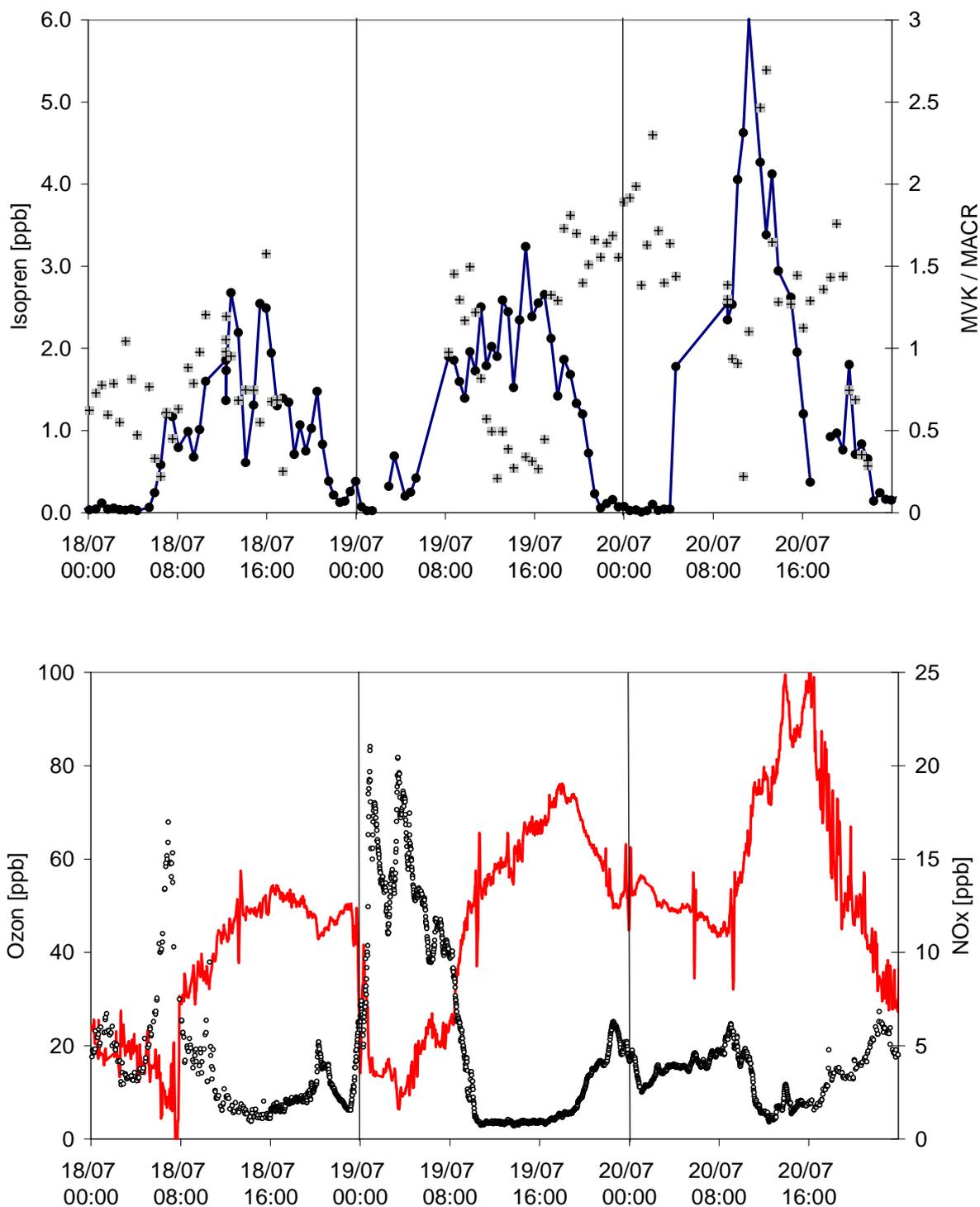


Abb. 6.6 oben: Isopren MV (verbundene Punkte, linke Achse) und MVK/MACR-Verhältnis (graue Quadrate, rechte Achse); unten: Ozon MV (Linie, linke Achse) und NO<sub>x</sub> – MV (Kreise, rechte Achse) auf 36 m Höhe am ECHO-Hauptturm gemessen (Ozon und NO<sub>x</sub>-Daten von F. Rohrer, nicht veröffentlicht).

Die Modellierung des MVK/MACR-Verhältnisses wurde durchgeführt mit dem Master-Chemical Mechanism – V3 (Saunders et al, 2003, Skript von D. Klemp bearbeitet). Als Eingabeparameter wurden die Radikal- und Spurengaskonzentrationen, sowie die Photolysefrequenzen verwendet, die am 19.07. auf 36 m Höhe tagsüber gemessen wurden (siehe Anhang 5). Hingegen wurden die NO-MV in der Simulation modifiziert, um das im Modell angenommene photostationäre Gleichgewicht zwischen  $\text{NO}_2$  und NO zu erfüllen. Der Grund dafür waren die geringen gemessenen NO-MV, die nicht ausreichten um die Radikalkonzentrationen ( $\text{HO}_x$  und  $\text{RO}_2$ ) übereinstimmend mit den gemessenen Radikalkonzentrationen zu modellieren. Die Produktausbeute von MVK und MACR wurde mit dem im MCM enthaltenen Mechanismus der Isopren-Oxidation für die gemessenen Isopren-MV modelliert.

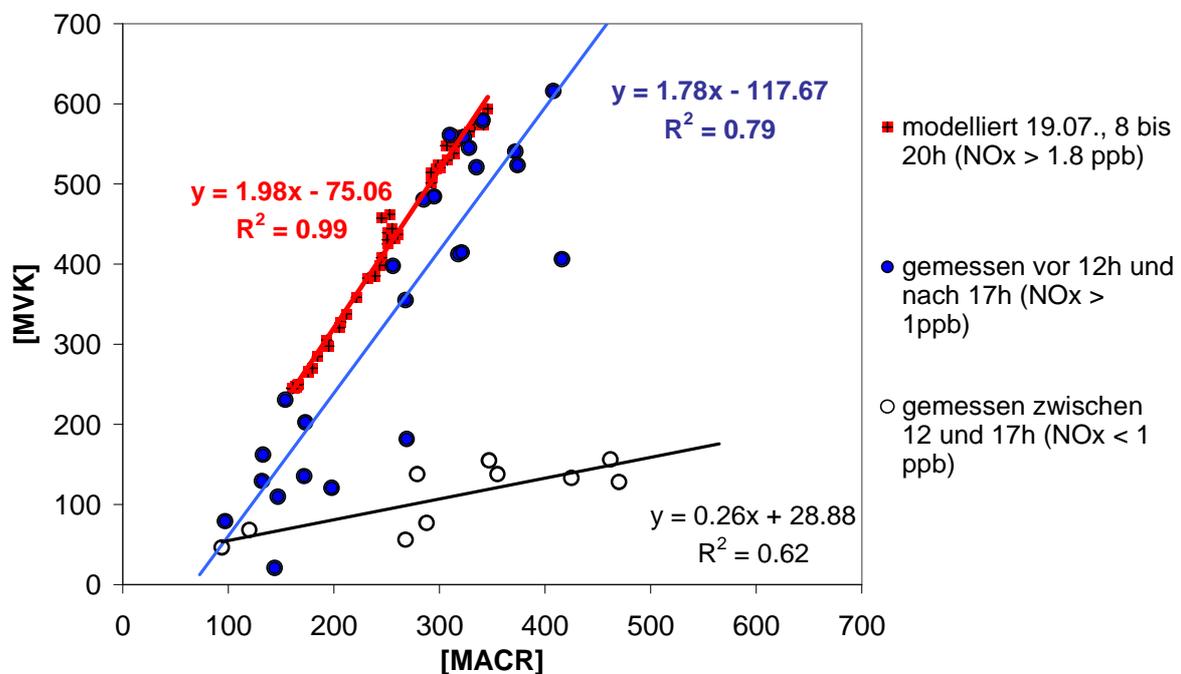


Abb. 6.7: Korrelation zwischen MVK und MACR (MVK/MACR-Verhältnis) modelliert für den 19.07. (Quadrate) im Vergleich zu dem gemessenen MVK/MACR-Verhältnis vor 12 und nach 17 h (Punkte) und im Zeitraum NO-limitierter Isopren-Oxidation zwischen 12-17 h (Kreise).

Die Regressionsgrade zwischen den simulierten MV beider Oxidationsprodukte hat eine Steigung von 2.0 (s. Abb. 6.7), d.h. der Abbau von MACR wurde im Modell berücksichtigt. Im Vergleich dazu beträgt das auf Meßdaten beruhende MVK/MACR-Verhältnis 1.78, sofern die zwischen 12-17h gemessenen MV von MVK und MACR getrennt behandelt werden und stimmt tendenziell mit dem Modellergebnis überein. Davon ausgenommen ist das

MVK/MACR-Verhältnis in dem Zeitraum, in dem die Isopren-Oxidation unter begrenzte Verfügbarkeit von NO ablief (siehe vorheriger Abschnitt). Für die Zeit zwischen 12-17 h, mit NO-MV unter 1 ppb (bis 60 ppt) und einem MVK/MACR von  $\sim 0.3$ , kann keine Übereinstimmung mit dem modellierten MVK/MACR erwartet werden, da im Modell die NO-MV nicht den tatsächlich gemessenen entsprachen, da in der MCM-Modellrechnung aus den genannten Gründen höhere NO-MV verwendet wurden (s. Anhang 5).

### **6.8. Beitrag von Isopren zur Gesamt-Reaktivität der VOC**

Der photochemische Abbau von Isopren trägt zusammen mit den anderen in der Atmosphäre vorhandenen Kohlenwasserstoffen wesentlich zu Ozonbildung bei (Fehsenfeld et al, 1992). Obwohl andere VOC wesentlich höhere MV haben (z.B. Aceton mit Tagesmittelwerten zwischen 6-8 ppb), ist deren Reaktionsrate mit OH im Vergleich zu Isopren deutlich langsamer. Generell kann der Beitrag, mit dem ein VOC am gesamten VOC-Abbaumechanismus aller VOC beteiligt ist (Gesamtreaktivität der VOC), ausgedrückt werden als Anzahl der Kohlenstoffatome multipliziert mit dem MV des jeweiligen VOC, d.h. als ppbC. Dieser Ansatz berücksichtigt jedoch *nicht* die Geschwindigkeit des Abbaus, z.B. durch OH. In Abbildung 6.8 ist der Beitrag der 11 mit dem on-line GC-FID gemessenen Kohlenwasserstoffe und deren Gesamtreaktivität als Summe der Kohlenstoffatome [ppbC] für die an verschiedenen Tagen im Juli 2003 gemessenen MV dargestellt.

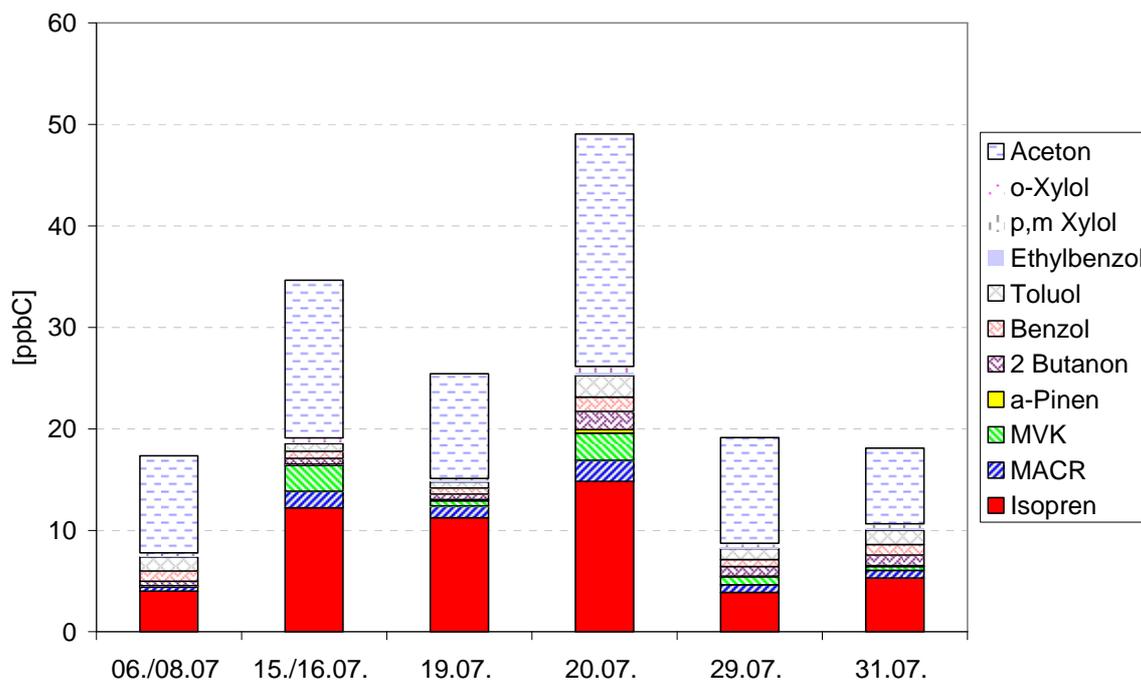


Abb. 6.8. Reaktivität [ppbC] nach Anzahl der Kohlenstoffatome und des MV der 11 on-line gemessenen VOC für ausgewählte Tage (zwischen 10-18h) im Juli 2003.

Die Reaktivität der 11 VOC liegt zwischen 25 bis 50 ppbC, wobei Aceton über 50% der Kohlenwasserstoffbilanz ausmacht, was auf die hohen MV von 6-11 ppb (im Tagesmittel) zurückzuführen ist. Isopren trägt tagsüber mit 2-15 ppbC, d.h. zwischen 20-45% zur Summe der Kohlenstoffatome der 11 VOC bei. An den in Abb. 6.8. ausgewählten Tagen wurden mit einem off-line GC-MS-FID System insgesamt 70 verschiedene VOC identifiziert, die letztendlich die Zusammensetzung des Gesamt-Kohlenwasserstoff repräsentieren (D. Klemp und B. Mittermaier, nicht veröffentlichte Daten, 2003). Danach beträgt die Gesamt-Reaktivität basieren auf der Kohlenstoffbilanz zwischen 45-60 ppbC. Abbildung 6.8 zeigt, daß die Reaktivität der 11 on-line gemessenen VOC insgesamt zwischen 15-48 ppbC liegt, und (mit Ausnahme des 20. Juli 2003) damit nur 20-40% der Gesamtreaktivität ermittelt anhand der 70 VOC abdecken.

Da die einzelnen VOC unterschiedlich schnell mit OH reagieren und sind damit untereinander unterschiedlich von Bedeutung sind im Abbaumechanismus. Dies kann darüber berücksichtigt werden, in dem die Gesamtreaktivität ausgedrückt wird als Summe der Einzel-Reaktionen eines  $\text{VOC}_i$  mit OH, d.h. dessen Abbaurrate relativ zum gegebenen MV des VOC (Bowman und Seinfeld, 1994a):

$$(Gl. 9) \quad r[\text{VOC}]_{\text{total}} = \sum k_{\text{OH}}[\text{VOC}_i]$$

In Abbildung 6.9 ist die Reaktivität [ $\text{s}^{-1}$ ] der 11 on-line gemessenen VOC für die oben gezeigten Tage entsprechend ihrem MV und ihrer Reaktionsrate mit OH dargestellt.

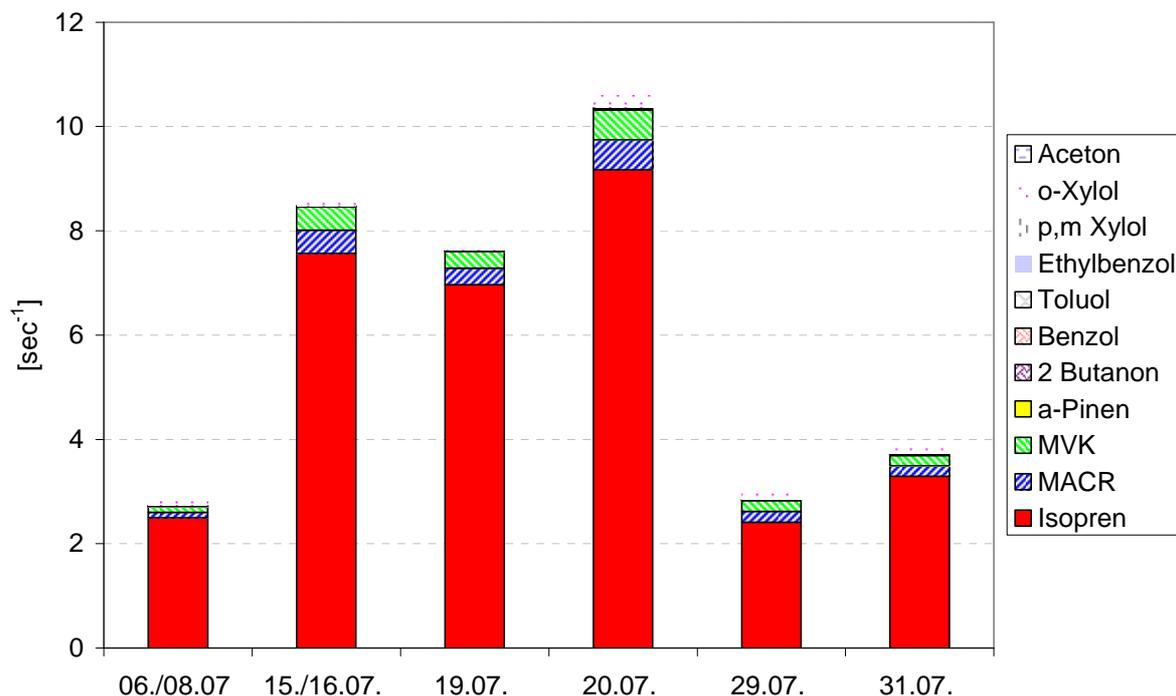


Abb. 6.9 „Reaktivität“ der 11 on-line gemessenen VOC ermittelt aus deren MV und Reaktionsrate mit OH (s. Gl. 9) [ $\text{sec}^{-1}$ ] für ausgewählte Tage im Juli 2003.

Der Beitrag von Isopren an der Gesamt-Reaktivität der VOC unter Berücksichtigung der MV und der Reaktionsrate mit OH wird in Abb. 6.9. deutlich. Die Reaktivität der 11 on-line gemessenen VOC beträgt zwischen 2.6 bis 10 [ $\text{sec}^{-1}$ ] und deckt damit bis zu 98% die Gesamt-Reaktivität der 70 identifizierten VOC ab, die im Mittel bei  $4.9 \text{ sec}^{-1}$  lag (Koppmann et al, 2004). Dies zeigt deutlich, daß selbst bei geringeren MV eines VOC, dessen Reaktionsrate mit OH berücksichtigt werden muss, um den Beitrag des VOC zur Ozonbildung abzuschätzen.

Die Bedeutung von VOC für die Ozonproduktion kann nicht unabhängig von Stickoxiden betrachtet werden, da beim VOC-Abbau  $\text{NO}_x$  beteiligt sind und ferner die Ozonbildungsrate direkt von  $\text{NO}_x$  abhängt. Ausgehend von der Reaktivität der VOC [ $\text{sec}^{-1}$ ] wird nachfolgend gezeigt, welchen Einfluß Änderungen der Isopren-Emissionen oder der  $\text{NO}_x$ -Emissionen auf die Ozonproduktionsrate haben.

### 6.9. VOC-Reaktivität mit OH, NO<sub>x</sub> und Ozonproduktionsrate

Der Zusammenhang zwischen VOC-Abbau durch OH, NO<sub>x</sub> und Ozonproduktion, d.h. die Ozonproduktionsrate  $P(O_3)$  einer Luftmasse läßt sich ausdrücken durch die Reaktion der bei VOC – Abbau gebildeten Peroxy- und Hydroxyradikale mit NO (Sillmann, 1999).

$$(Gl. 10) \quad P(O_3) = (\sum k [RO_2]_i * [NO]) + (k [HO_2]_{total} * [NO])$$

Ob zusätzliche Ozonbildung  $P(O_3)$  von Änderungen der VOC-Reaktivität (d.h. Produktion von RO<sub>2</sub> – bzw. HO<sub>2</sub>) oder Änderungen der NO<sub>x</sub>-Bedingungen abhängig ist, wird entsprechend als VOC-limitiert (Gl. 11a) bzw. NO<sub>x</sub>-limitiert (Gl. 11b) bezeichnet (Kleinmann, 1997, Sillmann, 1999, Kirchner et al, 2001):

$$(Gl.11a) \quad \text{VOC limitiert : } \frac{\partial P(O_3)}{\partial VOC} \geq \frac{\partial P(O_3)}{\partial (NO_x)}$$

$$(Gl. 11b) \quad \text{NO}_x \text{ limitiert : } \frac{\partial P(O_3)}{\partial VOC} \leq \frac{\partial P(O_3)}{\partial (NO_x)}$$

Eine *VOC limitierte* Ozonbildungsrate  $P(O_3)$  ist dadurch charakterisiert, daß eine Zunahme der VOC-Reaktivität zu weiterer Ozonproduktion führt, dagegen eine Zunahme der NO<sub>x</sub>-Konzentration weniger zur Ozonbildung beiträgt, bzw. es zu einer Ozondestruktion (Reaktion von  $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$ ) kommt. Im Fall der *NO<sub>x</sub>-limitierten* Ozonproduktion führt eine Zunahme der NO<sub>x</sub> Konzentration zu höherer Ozonproduktion, als eine Zunahme der VOC-Reaktivität, da der Abbau von VOC durch Verfügbarkeit von NO begrenzt wird. Eine Zufuhr von NO<sub>x</sub> zum bislang NO-limitierten VOC-Abbau der Luftmasse führt darum zur Zunahme der Ozonbildung (siehe Kapitel 2).

Der Zusammenhang zwischen VOC-Reaktivität, NO<sub>x</sub>-Konzentration und der jeweiligen Ozonproduktionsrate ist in Abb. 6.10 dargestellt. Ausgehend von der am 19.07.2003 um 13h gemessenen VOC-Reaktivität und NO<sub>x</sub>-Konzentration stellen die Isolinien diejenige Ozonproduktionsrate dar, die sich aus Änderung der VOC-Reaktivität (bei gleichbleibender NO<sub>x</sub>-Konzentration) bzw. Änderung der NO<sub>x</sub>-Konzentration (bei gleichbleibender VOC-Reaktivität) ergeben würde. Verbindet man die Wendepunkte der Isolinien mit einer Gerade, so ist oberhalb dieser Gerade die Ozonproduktion NO<sub>x</sub>-limitiert und unterhalb VOC-limitiert.

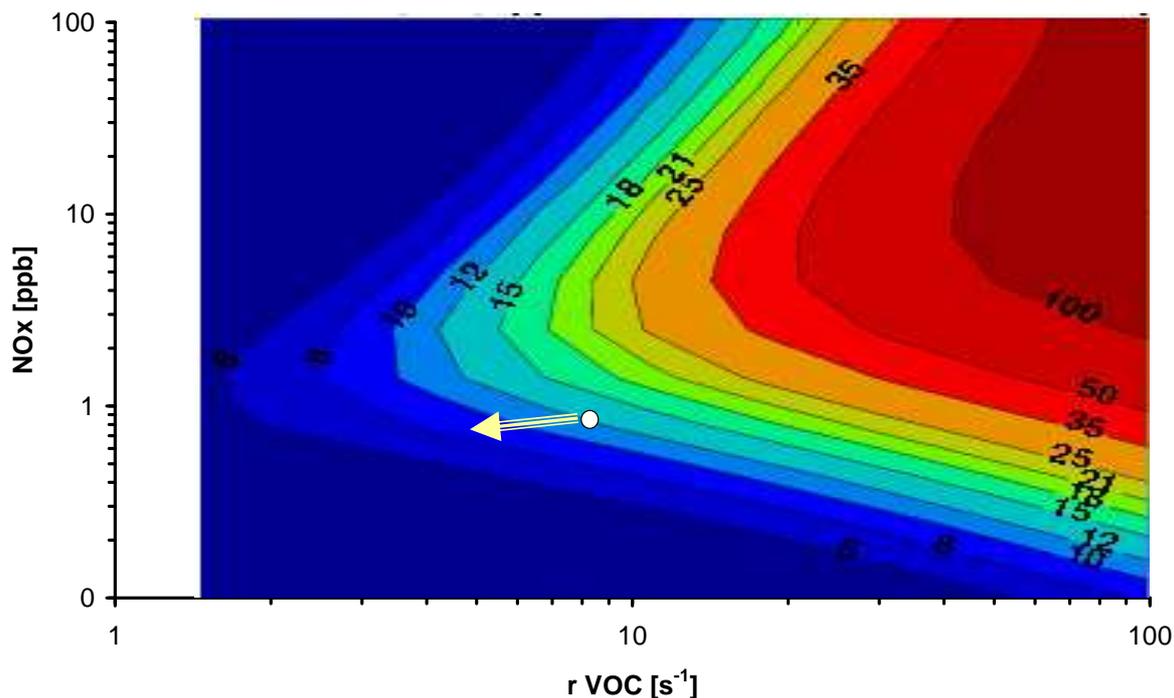


Abb. 6.10 Ozonproduktionsrate  $P(\text{O}_3)$  in  $\text{ppb hr}^{-1}$  simuliert ausgehend von der Luftmassenzusammensetzung am ECHO-Hauptturm, 19.07.2003 um 13h in Abhängigkeit von Änderungen der VOC-Reaktivität (x-Achse) [ $\text{sec}^{-1}$ ] bzw.  $\text{NO}_x$ -Konzentration [ppb] (y-Achse). Der Kreis markiert die Ozonproduktionsrate, die der VOC-Reaktivität von  $8.4 \text{ sec}^{-1}$  und einer  $\text{NO}_x$ -Konzentration von 0.8 entspricht. Der Pfeil zeigt die Abnahme der VOC-Reaktivität zwischen 13-14 h an, wenn die gemessenen  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen sich nicht verändern.

Ausgehend von einer lokal vorhandenen Luftmassenzusammensetzung (d.h. ihrer VOC-Reaktivität und  $\text{NO}_x$ -Konzentration), hängt die Ozonproduktionsrate von den Bedingungen ab, in die die Luftmasse transportiert wird, d.h. eine andere VOC bzw.  $\text{NO}_x$ -Situation herrscht. Der Pfeil zeigt die Änderung der am Hauptturm gemessenen VOC-Reaktivität zwischen 13 und 14h an, die um fast die Hälfte zurückging und auch die Ozonproduktionsrate auf  $< 10 \text{ ppb hr}^{-1}$  abnahm. Isopren macht in diesem Zeitraum 95% an der Gesamt-Reaktivität aus, und z.B. 1 ppbv höhere Isopren-MV führen zu keiner deutlichen Zunahme der Ozonproduktionsrate für umliegende Gebiete. Hingegen würde bei einer Zufuhr von 1 ppb  $\text{NO}_x$  die Ozonproduktionsrate von  $12 \text{ ppb hr}^{-1}$  auf über  $20 \text{ ppb hr}^{-1}$  ansteigen. Dies zeigt, daß windabwärts von Isopren-Quellen die Ozonbildung durch  $\text{NO}_x$ -Zufuhr verstärkt wird.

## **7. Schlußfolgerung**

Das am ECHO-Hauptturm gemessene Isopren-MV stammt bei westlicher Windrichtung von dem angrenzenden Eichen-Birkenbestand. Bei vorherrschend westlicher Windrichtung entspricht das MVK/MACR – Verhältnis einer Luftmasse, die durch neue Isopren-Emissionen charakterisiert ist. Diese nahegelegene Isopren-Quelle und meteorologische Austauschprozesse innerhalb und oberhalb des Waldbestandes führen dazu, daß die Entstehung von MVK und MACR auf den kurzen Zeitraum zwischen Isopren-Emission und Messung der VOC begrenzt ist und daher das MVK/MACR-Verhältnis stark variabel ist. Zusätzlich beeinflußt die begrenzte Verfügbarkeit von NO die Isopren-Oxidation und damit auch das MVK/MACR-Verhältnis. Daher kann die Schlußfolgerung getroffen werden, daß das vom ECHO-Waldbestand emittierte Isopren nur unvollständig abgebaut wird. Dagegen ist das MVK/MACR – Verhältnis von 1.5 bei östlicher bis südöstlicher Windrichtung der Isopren-Oxidation einer advektierten Luftmasse zuzuordnen, und die Isopren-Quelle ein etwa 11 km entfernt liegender Eichenmischwald ist. Das Fallbeispiel für die Modellierung des MVK/MACR-Verhältnis vom 19.07.2003 ergab eine Diskrepanz für den Zeitraum, in dem die NO-MV unter 80ppt lagen, d.h. NO beim Isopren-Abbau nur begrenzt verfügbar war. Der Einfluß von NO<sub>x</sub>- Bedingungen auf lokale photochemische Prozesse wird letztendlich auch dadurch bestätigt, daß die auf dem Messdatensatz beruhende simulierte Ozonproduktionsrate für den 19.07. stärker von Änderungen der NO<sub>x</sub>-MV, als von Änderungen der VOC-Reaktivität abhängig war.

Diese Ergebnisse zeigen, daß der Beitrag biogener Emissionen, insbesondere von Isopren zur lokalen Photochemie anhand des MVK/MACR-Verhältnis relativ gut erklärbar ist, sofern die meteorologischen Gegebenheiten (Windrichtung und Austauschprozesse) mit berücksichtigt werden. Die Austauschprozesse über dem Waldbestand beeinflussen neben der Isopren-Quellstärke auch die NO<sub>x</sub> Bedingungen, unter dem der Abbau von Isopren erfolgt. Eine unter Umständen begrenzte Verfügbarkeit von NO beim Abbau von Isopren auf lokaler Ebene ist relevant, wenn NO<sub>x</sub> – Quellen in umliegenden Gebieten vorhanden sind und das Ozonbildungspotential einer Luftmasse abgeschätzt werden soll.

## Literaturverzeichnis

AMMAN, C., C. SPIRIG, A. NEFTEL, M. STEINBACHER, M. KOMENDA, AND A. SCHAUB, Application of PTR-MS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest, *Int. Journal of Mass Spectrometry*, 239, 87-101, 2004.

APEL, E.C., D. D. RIEMER, A. HILL, W. BAUGH, J. ORLANDO, I. FALOONA, D. TAN, W. BRUNE, B. LAMB, H. WESTBERG, M. A. CARROLL, T. THORNBERRY, UND C. D. GERON, Measurements and interpretation of isoprene fluxes and isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone mixing ratios at the PROPHET site during the 1998 intensive, *Journ. Geophys. Res.* 107 D3: 10.129/2000JD000225, 2002.

ASCHMANN, S. M. UND R. ATKINSON, Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the Gas-Phase Reaction of O<sub>3</sub> with Isoprene, *Environ. Sci. Technol.* 28: 1539-1542, 1994.

ATKINSON, R., Atmospheric Reactions of Alkoxy and  $\beta$ -Hydroxyalkoxy Radicals. *International Journal of Chemical Kinetics*, Vol. 29: 99-111, 1997.

ATKINSON, R., Atmospheric Chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>, *Atmos. Env.* 34: 2063-2101, 2000.

ATKINSON, R. UND J. AREY, Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds, *Acc. Chem. Res.* 31:574-583, 1998.

ATKINSON, R. UND J. AREY, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atm. Environ.* 37 Suppl.2: 197-219, 2003.

AUBRUN, S., R. KOPPMANN, B. LEITL, M. MOELLMANN-COERS, UND A. SCHAUB, Physical modelling of an inhomogeneous finite forest area in a wind tunnel - Comparison with field data and Lagrangian dispersion calculations, *Agricultural and Forest Meteorology*, 129, 121-135, 2004.

BALDOCCHI, D. UND T. MYERS, On using eco-physiological, micrometeorological and biogeochemical theory to evaluate carbon dioxide, water vapor and trace gas fluxes over vegetation: a perspective, *Agricultural and Forest Meteorology* 90: 1-25, 1998.

BIESENTHAL, T. A., Q. WU, P.B. SHEPSON, H. A. WIEBE, K. G. ANLAUF, UND G. I. MACKAY, A study of relationships between isoprene, its oxidation products and ozone in the Lower Frazer Valley, BC, *Atm. Env.* 31/14:2049-2058, 1997.

BIESENTHAL, T. A., J.W. BOTTENHEIM, P.B. SHEPSON, S.-M. LI, UND P.C. BRICKELL, The chemistry of biogenic hydrocarbons at a rural site in eastern Canada, *Journ. Geophys. Res.* 103, D19: 25,487-25,498, 1998.

BLANKEN, P.D., Canopy processes, in: J.R. Holton, J. A. Curry und J. A. Pyle (2002) *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Academic Press London, 2002

BOHN, B. , R. KOPPMANN UND F. ROHRER, Seasonal variations and profile measurements of photolysis frequencies  $j(\text{O}^1\text{D})$  and  $j(\text{NO}_2)$  at the ECHO forest field site, *J. Geophys. Res.*, 111, D12303, doi:10.1029/2005JD006856, 2006.

BOWMAN, F.M. und J.H. SEINFELD, Ozone productivity of atmospheric organics, *Journal of Geophysical Research* 99 No D3: 5309-5324, 1994.

CALVERT, J. G.; R. ATKINSON, J. A. KERR, SASHA MADRONICH, G. K. MOORTGAT, TIMOTHY J. WALLINGTON, UND G. YARWOOD , *The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of Alkenes*. Oxford University Press, 1<sup>st</sup> Edition, 2000.

CARTER, W. P. L., Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journ. Air Waste Management Ass.* 44: 881-899, 1994.

CHUONG, B. UND P.S. STEVENS, Measurements of the Kinetics of the OH – Initiated Oxidation of Mehtyl Vinyl Ketone and Methacrolein, *Intern. Journ. Chem. Kin.*, Vol. 36: 12-25, 2004.

CLAEYS, M. B. GRAHAM, G. VAS, W. WANG, R. VERMEYLEN, V. PAHYNKA, J. CAFMEYER, P. GUYON, M.O. ANDREA, P. ARTAXO, UND W. MAENHAUT, Formation of Secondary Organic Aerosol through photooxidation of isoprene, *Science*, Vol. 303: 1173-1176, 2004.

DLUGI, R., L. KINS, D. KÖHLER, E. KÖHLER, K. REUBWIG, J. REUDER, G. ROIDER, K. RUOSS, J. SCHWEEN UND M. ZELGER Studies on Deposition, Emission and Chemical Transformation above and within Tall Vegetation. In: SLANINA, S. (ed.) *Proceedings of the Eurotrac Symposium – Volume 4*, pp. 433-437, 1997.

DLUGI, R., M. BERGER, UND S. RUBE Bericht zum Vorhaben "Analyse mikrometeorologischer und meteorologischer Messdaten von Feldmeßkampagnen - Messdaten und Detektion nieder- und hochfrequenter Strukturen des Austausches ", Teil b-e, München, 2004.

DREYFUS, G. B., G. W. SCHADE, UND A. H. GOLDSTEIN Observational constraints on the contribution of isoprene oxidation to ozone production on the western slope of the Sierra Nevada, California, *Journ. Geophys. Res.* 107 D19 doi:10.1029/2001JD001490, 2002.

ETLING, D., *Theoretische Meteorologie – Eine Einführung*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbh. Braunschweig / Wiesbaden, S.260-264, 1996.

FEHSENFELD, F., J. CALVERT, R. FALL, P. GOLDAN, A.B. GUENTHER, C.N. HEWITT, B. LAMB, S. LIU, M. TRAINER, H. WESTBERG, UND P. ZIMMERMANN, Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry. *Global Biogeochemical Cycles* 6 , Vol 4: 389-430, 1992.

FINNIGAN, J., Turbulence in plant canopies, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 32: 519-571, 2000.

FUENTES, J. D., M.LERDAU, R.ATKINSON, D. BALDOCCHI, J.W. BOTTENHEIM, P. CICCIOLI, B. LAMB, C. GERON, L. GU, A. GUENTHER, T.D. SHARKEY, UND W. STOCKWELL, Biogenic Hydrocarbons in the Atmospheric Boundary Layer : A review, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 2000.

GARRATT, J. R. *The atmospheric boundary layer*, Cambridge University Press, 1992.

GAUTROIS, M. AND KOPPMANN, R.; Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *J. of Chromatography A*, 848, 239-249 (1999)

GEIGER, H., I. BARNES, I. BEJAN, T. BENTER, AND M. SPITTLER, The tropospheric degradation of isoprene: an updated module for the regional atmospheric chemistry mechanism, *Atm. Environ.* 37:1503-1519, 2003.

GERON, C., A.B. GUENTHER, T. SHARKEY, AND R.R. ARNTS, Temporal variability in basal isoprene emission factor, *Tree Physiology* 20: 799-805, 2000.

GERON, C., P. HARLEY, AND A.B. GUENTHER, Isoprene emission capacity for US tree species, *Atm. Env.* 35: 3341-3352, 2001.

GIERCZAK, T., F.B. BURKHOLDER, R.K. TALUKDAR, A. MELLOUKI, S.B. BARONE, A.R. RAVISHANKARA, Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110: 1-10, 1997

GOLDAN, P.D., W. D. KUSTER, AND F.C. FEHSENFELD, Hydrocarbon measurements in the southeastern United States: The Rural Oxidants in the Southern Environment (ROSE) Program 1990. *Journal of Geophysical Research*, 100, D12: 25,945-25,963, 1995.

GROSJEAN, D., E. L. WILLIAM, AND E. GROSJEAN, Atmospheric Chemistry of Isoprene and of Its Carbonyl Products, *Environ. Sci. Technol*, Vol. 27, 830-840, 1993.

GUENTHER, A.B., C.N. HEWITT, D.ERICKSON, R. FALL, C.GERON, T. GRAEDEL, P. HARLEY, L. KLINGER, M. LERDAU, W.A. MCKAY, T. PIERCE, B. SCHOLE, R. STEINBRECHER, R. TALLAMRAJU, J. TAYLOR, UND P. ZIMMERMAN A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journ. Geophys. Res.* 100: 8873-8892, 1995..

GUENTHER, A.B., P.R. ZIMMERMAN, P.C. HARLEY, R.K. MONSON, UND R. FALL; Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analysis, *Journ.Geophys. Res.* 98: 12609-12617, 1993a.

HARLEY, P.C., A.B. GUENTHER, AND P. ZIMMERMANN, Environmental control over isoprene emission in deciduous oak canopies, *Tree Physiology* 17: 705-714, 1997.

HELMIG, D.; Review Article: Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases. *Atmos. Environ.* 31, 3635-3651, 1997.

HOFZUMAHAUS, A., SIESE, M., RUPP, L. HOLLAND, F. AND SCHLOSSER, E.; HO<sub>x</sub> Radical measurements during the ECHO field campaign in summer 2003. *EOS Transactions; The newspaper of the Geophysical Sciences* 84, 46, A32A-0123, 2005.

IRACI, L. T., B. M. BAKER, G. S. TYNDALL, AND J. J. ORLANDO; Measurements of the Henry's Law Coefficients of 2-Methyl-3-buten-2-ol, Methacrolein, and Methyl vinyl ketone, *Journ. Atm. Chem.* 33: 321-330, 1999.

IUPAC SUBCOMMITTEE ON GAS KINETIC DATA EVALUATION DATA SHEETS FOR ORGANIC REACTIONS <http://www.iupac-kinetci.ch.cam.ac.uk>

KARL, M., Modellierung atmosphärisch-chemischer Reaktionen in der Tageslicht-Atmosphären-Simulationskammer SAPHIR, Dissertation, Universität Münster, 2004.

KARL, M., T. BRAUERS, H.P. DORN, F. HOLLAND, M. KOMENDA, D. POPPE, F. ROHRER, L. RUPP, A. SCHAUB, AND A. WAHNER, Kinetic study of the OH-isoprene and O<sub>3</sub>-isoprene reaction in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05117, doi:10.1029/2003GL019189, 2004.

KARL, T., R. FALL, T.N. ROSENSTIEL, P.PRAZELLA, B.LARSEN, G. SEUFERT, AND W. LINDINGER, On-line analysis of the <sup>13</sup> CO<sub>2</sub> labelling of leaf isoprene suggests multiple subcellular origins of isoprene precursors, *Planta* 215: 894-905, 2002.

KATUL, G., C. I. HSIEH, G. KUHN, D. ELLSWORTH, AND D. NIE ;Turbulent eddy motion at the forest-atmosphere interface, *Journ. Geophys. Res.* 102 D12: 13,409-13,421, 1997.

KESSELMEIER, J. AND M. STAUDT Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An overview on emission, physiology and ecology, *J. Atm. Chem.* 33: 23-88, 1999.

KIRCHNER, F. , F. JEANNERET, A. BLAPPIER, B. KRÜGER, H. VAN DEN BERGH, AND B. CALPINI Total VOC reactivity in the planetary boundary layer 2. A new indicator for determining the sensitivity of the ozone production to VOC and NO<sub>x</sub>, *Journ. Geophys. Res.* 106 D3:3095-3110, 2001.

KLEINMAN, L. I., P. H. DAUM, J. H. LEE, Y. N. LEE, L. J. NUNNEMACKER, S.R. SPRINGSTON, L. NEWMAN, J. WEINSTEIN-LLOYD, AND S. SILLMAN , Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, *Geophysical Research Letters* 24 No 18: 2299-2302, 1997.

KOMENDA, M., A. SCHAUB, R. KOPPMANN, Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone and methacrolein in ambient air, *Journal of Chromatography A*, 995, 185-201, 2003

R. KOPPMANN, J. KESSELMEIER, F. X. MEIXNER, M. SCHATZMANN, B. LEITL, T. HOFFMANN, R. DLUGI, M. ZELGER, J. KLEFFMANN, A. NEFTEL, J. DOMMEN, C. THOMAS, T. TRAUTMANN, B. NEININGER, "Emission und chemische Umwandlung biogener flüchtiger organischer Verbindungen - Untersuchungen in und über einem Mischwaldbestand (ECHO)" Abschlussbericht, 2004.

KUZMA, J. AND R. FALL; Leaf isoprene emission rate is dependent on leaf development and the level of isoprene Synthase, *Plant Physiol.* 101: 435-440, 1993.

KWOK, E.S. C., S.M. ASCHMANN, J. AREY, AND R. ATKINSON, Product Formation from the Reaction of the NO<sub>3</sub> radical with Isoprene and Rate constants for the Reaction of Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone with the NO<sub>3</sub> Radical, Intern. Journ. Chem. Kin. 28: 925-934, 1996.

LE BRAS, G., Gas phase reactions, in J.R. Holton, J. A. Curry and J. A. Pyle; Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Academic Press London, 2002: 362-359

LEHNING, A., I. ZIMMER, R. STEINBRECHER, N. BRÜGGEMANN, AND J.P.SCHNITZLER , Isoprene synthase activity and its relation to isoprene emission in *Quercus robur* L. leaves, Plant, Cell Env. 22: 495-504, 1999.

MANNSCHRECK, K., Experimentelle Bestimmung von städtischen Emissionen anhand von Konzentrationsmessungen im Lee einer Stadt, Berichte Forschungszentrum Jülich Jül-3846, 2002.

MIYOSHI, A., S. HATAKEYAMA, AND N. WASHIDA; OH radical-initiated photooxidation of isoprene: An estimate of global CO production. Journal of Geophysical Research 99 D9 : 18,779- 18,787, 1994.

MONTZKA, S. A., M. TRAINER, P.D. GOLDAN, W. C. KUSTER, AND F. C. FEHSENFELD, Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein in the rural troposphere, Joun. Geophys. Res. 98 D1: 1101-1111, 1993.

MONTZKA, S. A., M. TRAINER, W. M ANGEVINE, AND F. C. FEHSENFELD ; Measurements of 3-methylfuran, methyl vinyl ketone, and methycorlein at a rural forested site in the southeastern United States, Journ. Geophys. Res. 100: D6: 11.393-11,401, 1995.

Oke, T.R. (1987) Boundary Layer Climates. University Press Cambridge, 1987, 406 pp.

PETRON, G., P. HARLEY, J. GREENBERG, AND A. GUENTHER ; Seasonal temperature variations influence isoprene emission, Geophysical Research Letters 28: 1707-1710, 1997.

PIEROTTI, D., S.C. WOFYSY, D. JACOB, AND R.A. RASMUSSEN; Isoprene and its oxidation products: Methacrolein and Methyl vinyl ketone, J. Geophys. Research 97, D2: 1871-1881, 1990.

POGGI, D., A. PROPORATO, L. RIDOLFI, J.D. ALBERTSON, AND G.G. KATUL (2004) The effect of vegetation density on canopy sub-layer turbulence, *Boundary Layer Meteorology* 111:565-587, 2004.

PÖSCHL, U.R., V. KUHLMANN, N. POISSON, AND P.J. CRUTZEN, Development and intercomparison of condensed isoprene oxidation mechanisms for global atmospheric modeling, *J. Atm. Chem.* 37: 29-52, 2000.

ROBERTS, J.M. ET AL; Measurements of PAN, PPN, and MPAN made during the 1994 and 1995 Nashville intensives of the Southern Oxidant Study: Implications for regional ozone production from biogenic hydrocarbons, *J. Geophys. Res.* 103, D17:22473-22490, 1998.

RUPPERT, L. AND K. H. BECKER; A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C<sub>5</sub>-unsaturated diols, *Atm. Env.* 35:1529-1542, 2000.

SAUER, F., C. SCHÄFER, P.NEEB, O. HORIE, G.K. MOORTGAT ; Formation of hydrogen peroxide in the ozonolysis of isoprene and simple alkenes under humid conditions, *Atm. Environ.* 33: 229-241, 1999.

SANDERS, R. Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry, [http://www .mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html](http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html)

SAUNDERS, S.M., M.E. JENKIN, R.G. DERWENT, AND M.J. PILLING ; World wide web site of a master chemical mechanism (MCM) for use in tropospheric chemistry models, *Atm. Environ.* 31, 8: 1249, 1997.

SAUNDERS, S.M., M.E. JENKIN, R.G. DERWENT, AND M.J. PILLING (2003) Protocol for the development of the Master Chemical Mechanism, MCMv3 (part A), tropospheric degradation of non-aromatic volatile organic compounds, *Atmos. Chem. Phys.* Vol 3: 161-180, 2003.

SCHUH, G., A.C. HEIDEN, TH. HOFFMANN, J. KAHL, P. ROCKEL, J. RUDOLPH, AND J.WILDT Emissions of Volatile Organic Compounds from sunflower and beech: Dependence on temperature and light intensity, *J. Atm. Chem.* 27: 291-318, 1997.

SEINFELD, S. , *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1998

SILLMAN, S. , The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments, *Atmospheric Environment* 33: 1821-1845, 1999.

SILLMANN, S. AND D. HE, Some theoretical results concerning O<sub>3</sub>-NO<sub>x</sub>-VOC chemistry and NO<sub>x</sub>-VOC indicators, *Journ. Geophys. Res.* 107 D224659, DOI: 10/1029/2001JD001123, 2002.

SIMPSON, D. ET AL, Inventorying emissions from nature in Europe, *Journ. Geophys. Res.* 104 D7:8113-8152, 1999.

SPIRIG, C., A. NEFTEL, C. AMMAN, J. DOMMEN, W. GRABMER, A. THIELMANN, A. SCHAUB, J. BEAUCHAMP, A. WISTHALER, AND A. HANSEL Eddy covariance flux measurements of biogenic VOC<sub>x</sub> during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry, *Atm. Chem. Phys.* :465-481, 2005.

SPRENGNETH, M., K.L. DEMERJIAN, N.M. DONAHUE, J.G. ANDERSON, Product analysis of the OH oxidation of isoprene and 1,3, butadiene in the presence of NO, *J. Geophys. Res.* 107, D15, DOI 101029/2001JD000716, 2002.

STARN, T. K., P.B. SHEPSON, S. B. BERTMAN, J. S. WHITE, B.G. SPLAWN, D.D. RIEMER, R. G. ZIKA, AND K. OLSZYNA (1998) Observations of isoprene chemistry and its role in ozone production at a semirural site during the 1995 Southern Oxidants Study, *Journ. Geophys. Res.* 103 D17:22,425-22,435, 1998.

STEFFEN, B., K.P. MÜLLER, M. KOMENDA, R. KOPPMANN AND A. SCHAUB, A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms, *Journal of Chromatography A*, Volume 1071: 239-246, 2004

STERNBERG, J.C., W.S. GALLAWAY, AND D. JONES; The mechanisms of Response in Flame Ionisation Detectors, In: *Gas Chromatography*, Brenner, N. Callen J.E., Weiss, M.D. Academic Press, 231-267, 1962.

STOCKWELL, W.R., F. KIRCHNER, M. KUHN, AND S. SEEFELD, A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling. *J. Geophys. Res.* 102, D22: 25847–25879, 1997.

STRONG, C., J. D. FUENTES, J.D. UND D. BALDOCCHI , Reactive Hydrocarbon flux footprints during canopy senescence; *Agricultural and Forest Meteorology*,127: 159-173, 2005

STROUD, C. A. ET AL , Isoprene and its oxidation products, methacrolein and methyl vinyl ketone, at an urban forested site during the 1999 Southern Oxidants Study, *Journ. Geophys. Res.* 106 D8:8035-8046, 2001.

STULL, R. B., *An introduction into Boundary Layer Meteorology*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1988.

TALUKDAR, R.K., ET AL, Investigation of the loss processes for peroxyacetyl nitrate in the atmosphere: UV photolysis and reaction with OH, *J. Geophys. Res.* 100, D7: 14163-14173, 1995.

TEUCHERT, D. Ein bodennahes Strömungsmodell für den Waldbestand – Entwicklung und Anpassung eines diagnostischen Strömungsmodells für den operationellen Betrieb. *Diss. Univ. Köln* 2002, *Berichte des Forschungszentrums Jülich* 3964, 2002.

TRAINER, M, D.D. PARRISH, P.D. GOLDAN, J.ROBERTS, AND F.C. FEHSENFELD, Review of observation-based analysis of the regional factors influencing ozone concentrations, *Atm. Env.* 34: 2045-2062, 2000.

TUAZON, E.C. UND R. ATKINSON, A product study of the gas phase reaction of methyl vinyl ketone with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>. *Intern. Journ. Chem. Kin.*, 21: 1141-1152, 1989.

VAN HOWE, L.W.A., AND ADEMA, E.H, The effective thickness of water films on leaves, *Atmospheric Environment* 30: 2933-2936, 1998.

WAHNER, A. AND D. H. EHHALT, Oxidizing Capacity, in: J.R. Holton, J. A. Curry and J. A. Pyle (2002) *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, Academic Press London, 2002: 2415-2424, 2002.

WARNEKE, C., R.HOLZINGER, A. HANSEL, A. JORDAN, W. LINDINGER, U. PÖSCHL, J.WILLIAMS, P. HOOR, H. FISCHER, P.J. CRUTZEN, H.A. SCHEEREN, AND J. LELIEVELD, 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, *Journ.. of Atm. Chemistry* 38: 167-185,2001.

WESELY, M. L. AND B.B. HICKS, A review of the current status of knowledge on dry deposition, *Atmospheric Environment* 34: 2261-2282, 1998, 2000.

WIEDINMYER, C., S. FRIEDFELD, W. BAUGH, J. GREENBERG, A. GUENTHER, M. FRASER, D. ALLEN, Measurement and analysis of atmospheric concentrations of isoprene and its reaction products in central Texas, *Atmospheric Environment*, 35: 1001-1013, 2001.

YOKOUCHI, Y. Seasonal and diurnal variation of isoprene and its reaction products in a semi-rural area, *Atmospheric Environment* 18 No 16: 2651-2658, 1994.

**Anhang:**

**Anhang 1A) Bestandesdaten der Waldfläche im Umkreis der ECHO-Messtürme** (Daten mit freundlicher Genehmigung des Forstamtes Eschweiler und H. Kirchartz, FZJ, 2002)

1. Hauptturm: Abt. 6A2 und 6A3 (Fläche 1.94 ha):

Abteilung	Unter-abt.	Species	Dt. Name	Baumalter [Jahre]	Höhe [m]	Arthäufigkeit innerhalb der Abt. [%]
6 A	2	<i>Betula sp.</i>	Birke	k.A.	k.A.	
6 A	2	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	k.A.	29.5	
6 A	2	<i>Quercus rubra</i>	Roteiche	51	k.A.	20
6 A	2	<i>Quercus petrea</i>	Eiche	51	k.A.	80
6 A	3	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	150	29.5	70
6 A	3	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	40	14	30
6 A	3	<i>Quercus petrea</i>	Eiche	150	k.A.	30

2. Ostturm: Abt. 6A1 (Fläche 3.62 ha):

Abteilung	Unter-abt.	Species	Dt. Name	Baumalter [Jahre]	Höhe [m]	Arthäufigkeit innerhalb der Abt. [%]
6 A	1	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	150	29.5	65
6 A	1	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	21	14	
6 A	1	<i>Picea abies</i>	Fichte	90	k.A.	10
6 A	1	<i>Quercus petrea</i>	Eiche	150	k.A.	35

3. Westturm Abt. 6 B1 und 6 B3 (Fläche 3.37 ha):

Abteilung	Unter-abt.	Species	Dt. Name	Baumalter [Jahre]	Höhe	Arthäufigkeit innerhalb der Abt. [%]
6 B	1	<i>Betula sp.</i>	Birke	52	k.A.	25
6 B	1	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	10	k.A.	100
6 B	1	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	k.A.	k.A.	
6 B	1	<i>Fraxinus excelsior</i>	Esche	k.A.	k.A.	
6 B	1	<i>Quercus rubra</i>	Roteiche	k.A.	k.A.	
6 B	1	<i>Quercus petrea</i>	Eiche	52	k.A.	75
6 B	3	<i>Betula sp.</i>	Birke	64	k.A.	10
6 B	3	<i>Fagus sylvatica</i>	Buche	64	k.A.	90

k.A. keine Angabe

## Anhang 1 B) Messungen des Blattflächenindex (Leaf Area Index)

### Methoden:

Der Blattflächenindex wurde mit einem LAI-2000 Plant Canopy Analyser (LI-COR, Lincoln, USA) durchgeführt. Der LAI-2000 mißt den Anteil der diffusen einfallenden Strahlung unterhalb des Kronendaches, d. h. die einzelne Messung besteht aus dem Referenzwert der Strahlung oberhalb des Kronendaches und dem Mittelwert der Strahlung (n=8) unterhalb des Kronendaches bzw. in der entsprechenden Meßhöhe am Turm. Die Präzision der LAI-Messung hängt ab von der Neigung des Sensorkopfes, Wegstrecke der einfallenden Strahlung und möglicher Änderung der einfallenden (Referenz-) Strahlung (z.B. Bewölkungswechsel). Bei der Berechnung wird ferner die Annahme gemacht, daß die überschirmte Oberfläche einheitlich schwarz ist. Der Fehler für die einzelnen Messungen ist daher nicht genau quantifizierbar. Der LAI gemessen im Umkreis von 50 m um den ECHO-Hauptturm variiert zwischen 5.5 und 5.8. .

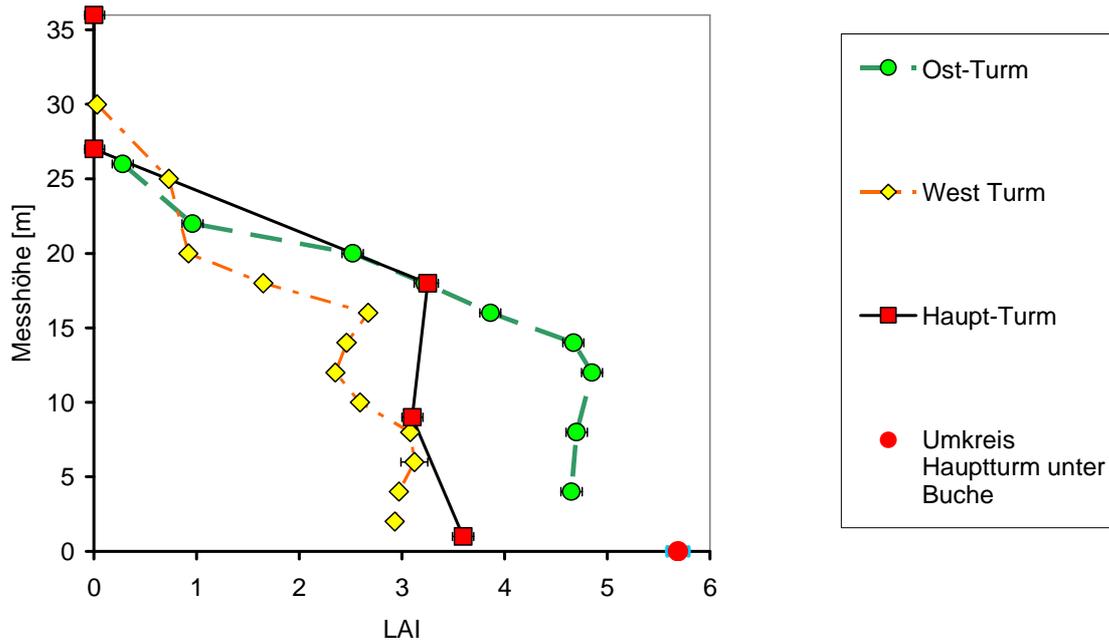


Abb. Anhang 1B: Profilmessung des Blattflächenindex am Ostturm, West-Turm und Hauptturm gemessen im August 2002, sowie mittlerer LAI im Umkreis von 50 m um den Hauptturm (Höhe = 0).

## Anhang 2

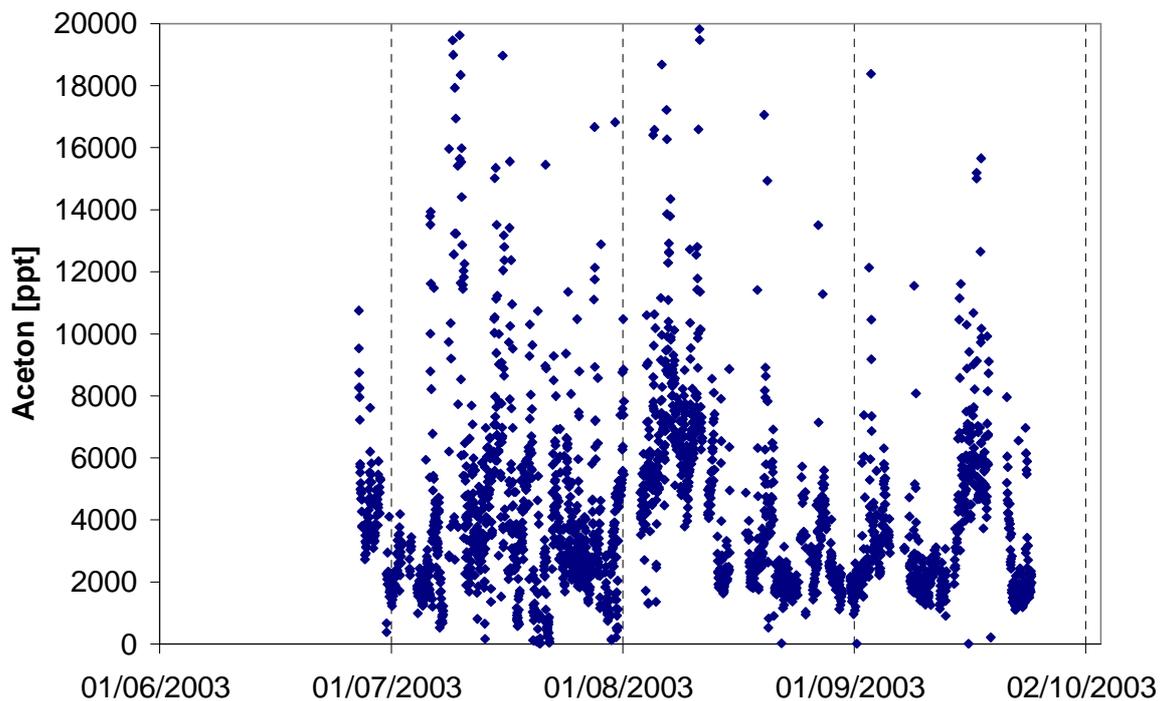
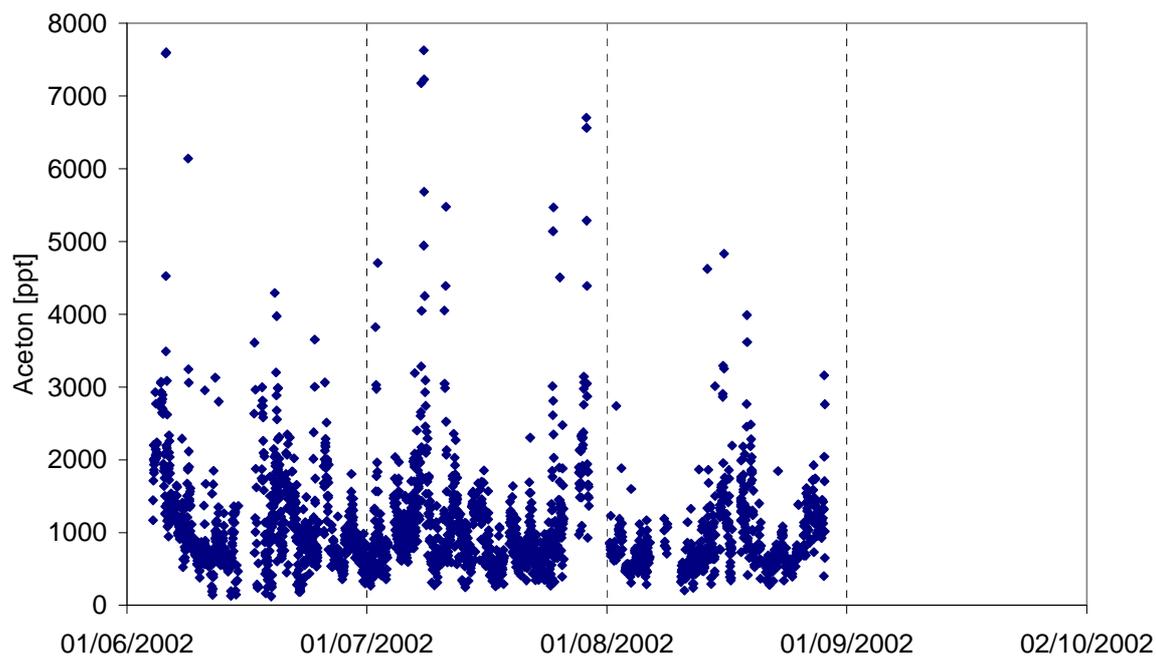
### Gemessene Parameter während der ECHO Intensivmeßphase Juli 2003 am ECHO

#### Hauptturm

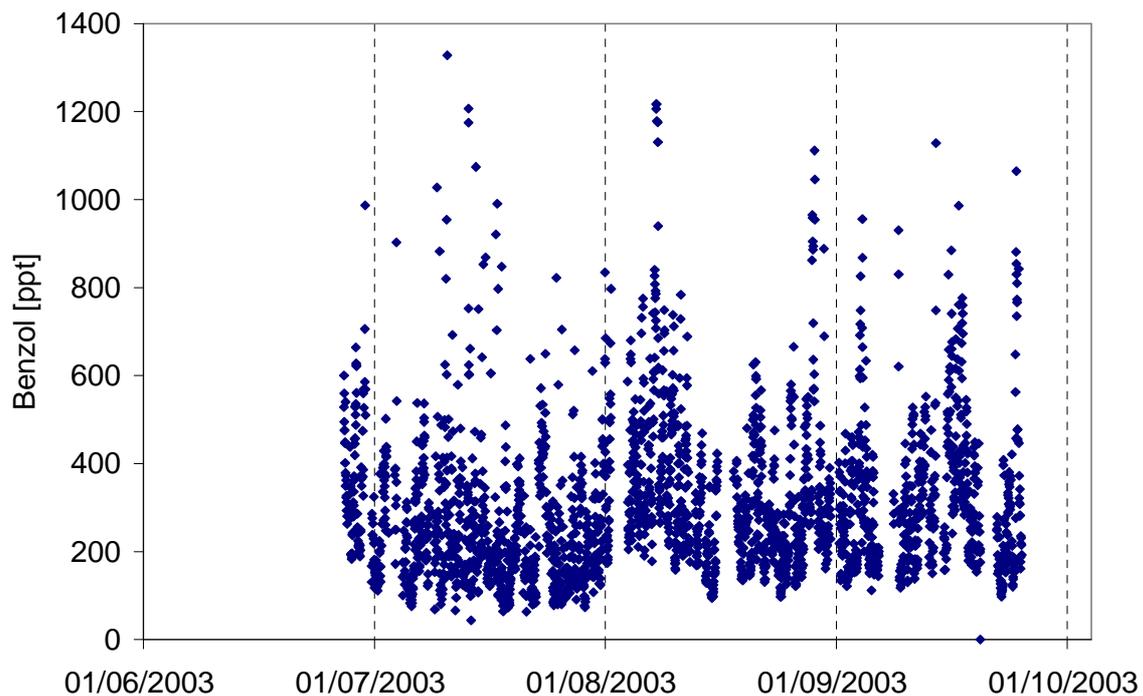
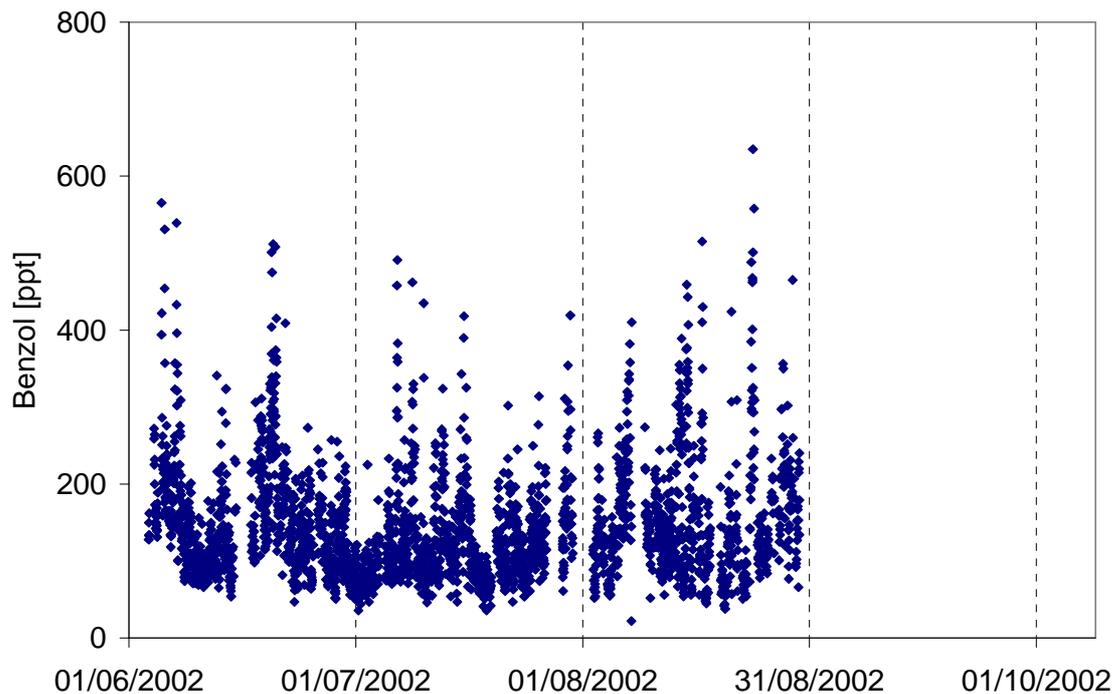
Gemessener Parameter	Messhöhe [m]	Zeitauflösung der Messungen	Analytik
OH	2m und Profile	~ 2 min	LIF (Laser Induced Fluorescence)
HO <sub>2</sub>	2m und Profile	30 min (Sammeldauer)	MIESR
RO <sub>2</sub>	2 m und Profile	30 min (Sammeldauer)	MIESR
HCHO	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	20 min (Sammeldauer)	Hantsch - Analyzer
HONO	1 m und Profile		LOPAP
O <sub>3</sub>	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	90 sec – 6 min	Chemilumineszenz
CO	9	10 min	CO-Analyzer
CO <sub>2</sub>	36	0.1 min	LICOR
NO	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	90 sec – 6 min	Chemilumineszenz
NO <sub>2</sub>	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	90 sec – 6 min	Chemilumineszenz
PAN	18, 36	20 min	PAN-GC
Alkyl Nitrate	2 m und Profile	40 min (Sammeldauer)	GC-ECD-MS
m/z 33,49,69, 71, 81, 137	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	2 min	PTR-MS
m/z 33,49,69, 71, 137	36	0.4 - 1 min	PTR-MS
Isoprene, MVK, MACR	2, 9, 18, 27, 36 und Profile	30 min, (5 min Sammeldauer)	GC-FID (online)
C <sub>2</sub> -C <sub>12</sub> VOCs, oxy. VOCs	2 m und Profile	15- 30 min	GC-FID-MS (offline)
Photolysefrequenzen	2 m; Profile und unterhalb des Buchenbestandes	90 sec	spectralradio-meter , bzw. Filtrradiometer
Micro-meteorologie	0.5, 1, 2, 5, 9,12.5, 18, 24.5, 28, 37, 41	0.01 min	USAT, Psychrometer
Aerosole	27 m	5 min	Partikelmenge und Größenverteilung (online)
Partikel-identifikation	36 m	30 min- bzw. 60 min (Sammeldauer)	Partikel-Filter, GC-MS (offline)

**Anhang 2 B:****Zusammenfassung thematischer Schwerpunkte und Meßhöhe der Parameter während der ECHO- Intensivmeßkampagne 2003**

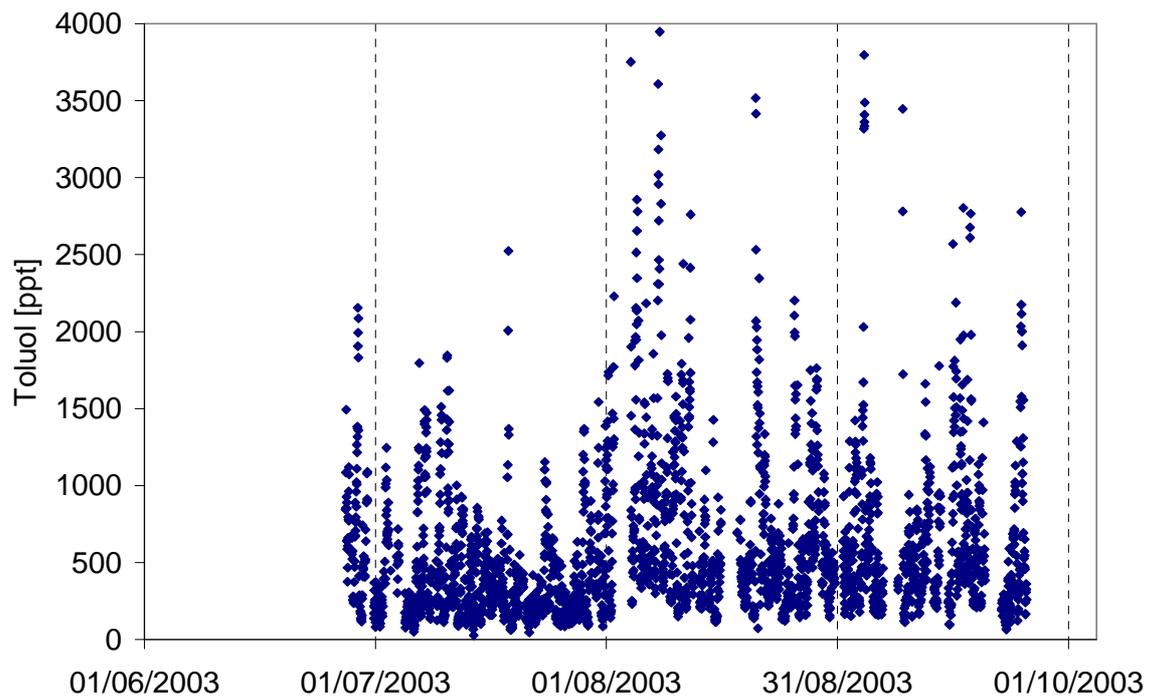
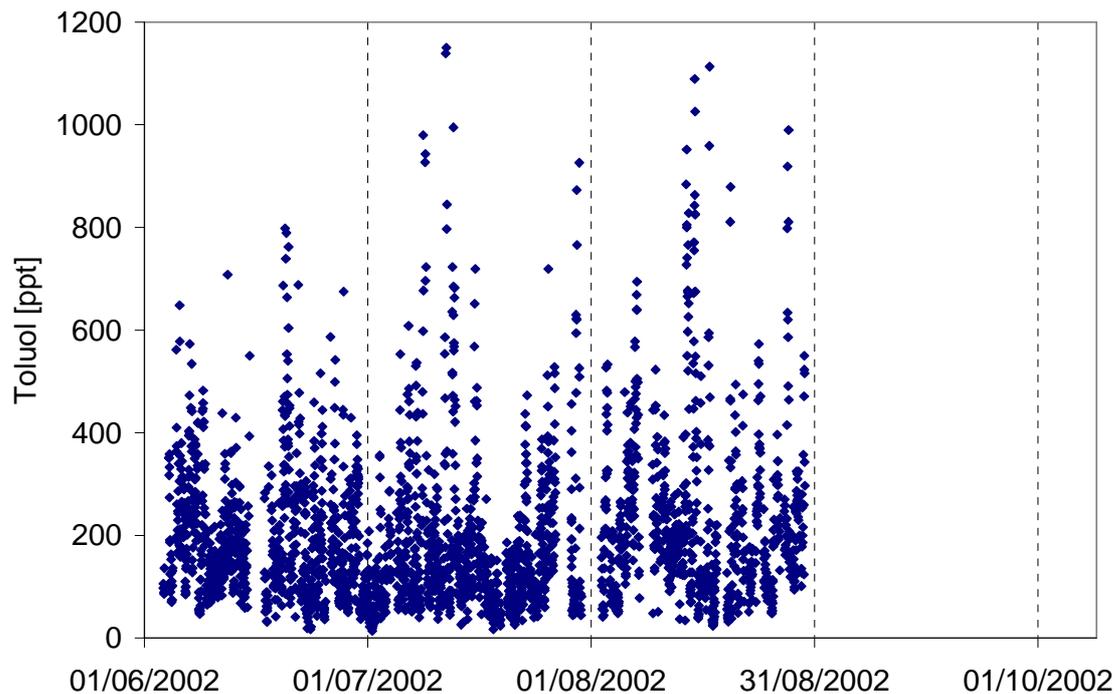
<b>Thematik</b>	<b>Meßhöhe</b>	<b>Datum</b>	<b>Temperatur und Windrichtung</b>
Waldboden	2 m	06.07. – 08.07.2003	18.0°C ; SW
Profile (tagsüber)	37, 33, 30, 27, 25, 21, 18, 15, 11, 9, 5, 2m	15.07. – 16.07.2003	27.5°C ; E
Oberhalb des Bestandes	37m (36m)	19.07 – 20.07.2003	27.9°C ; SE
“Rampenstrukturen”	37m (36m)	25.07,2003	26.5 °C; SW
Kronenraum	18m	28.07.- 29.07.	22.4°C ; S
Profile (tags und nachts)	37, 33, 30, 27, 25, 21, 18, 15, 11, 9, 5, 2m	31.07. – 01.08.2003	24.0°C ; NW

**Anhang 3 : Mischungsverhältnis der weiteren gemessenen VOC in 2002 und 2003:****Anhang 3A: Mischungsverhältnis von Aceton im Messzeitraum 2002 und 2003**

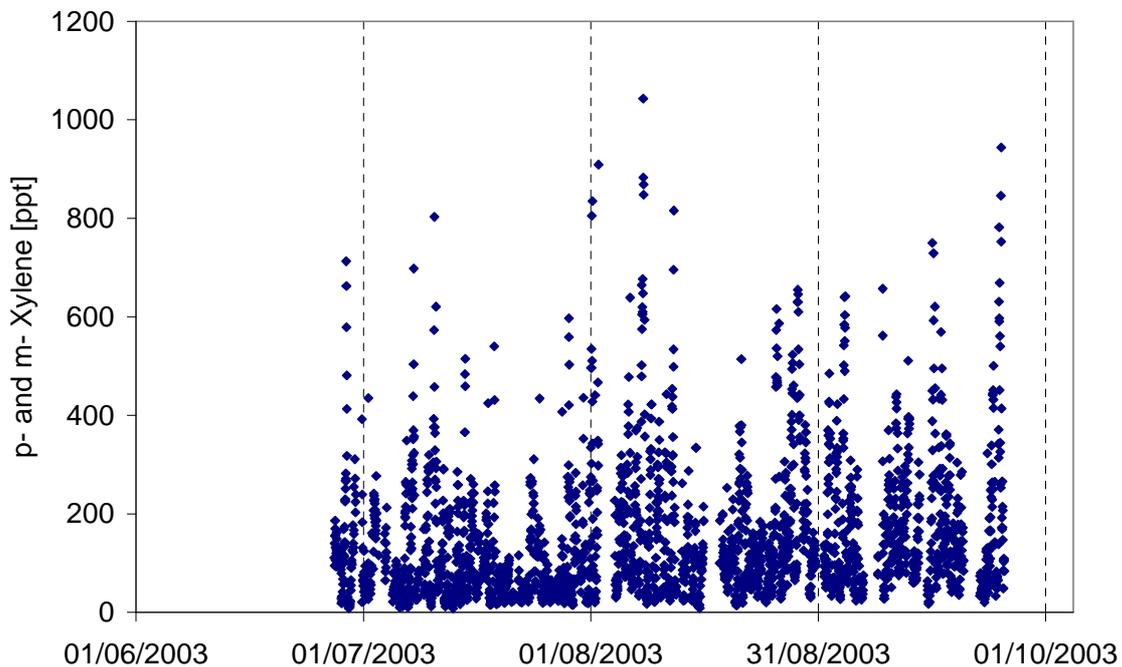
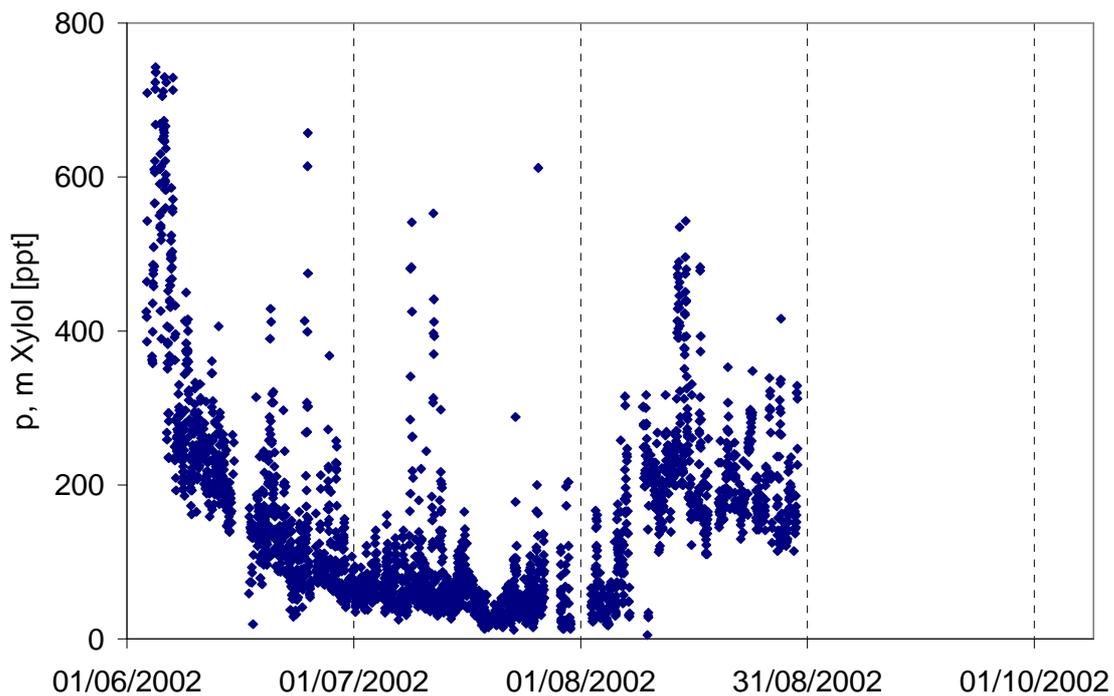
## Anhang 3B: Mischungsverhältnis von Benzol im Meßzeitraum 2002 und 2003



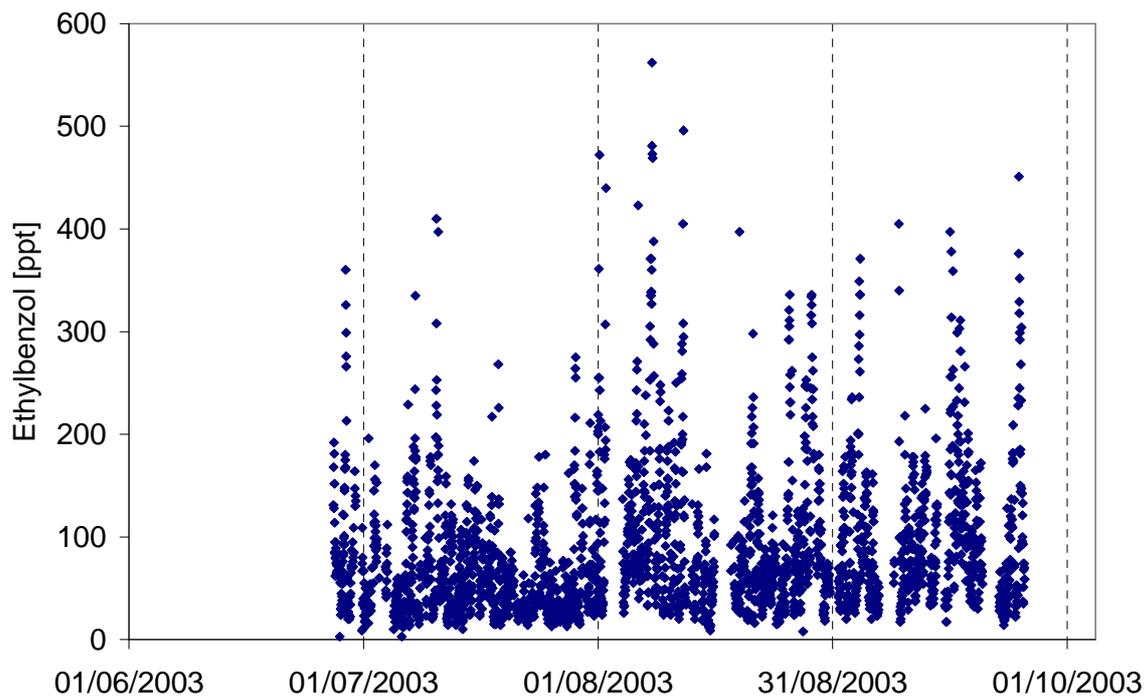
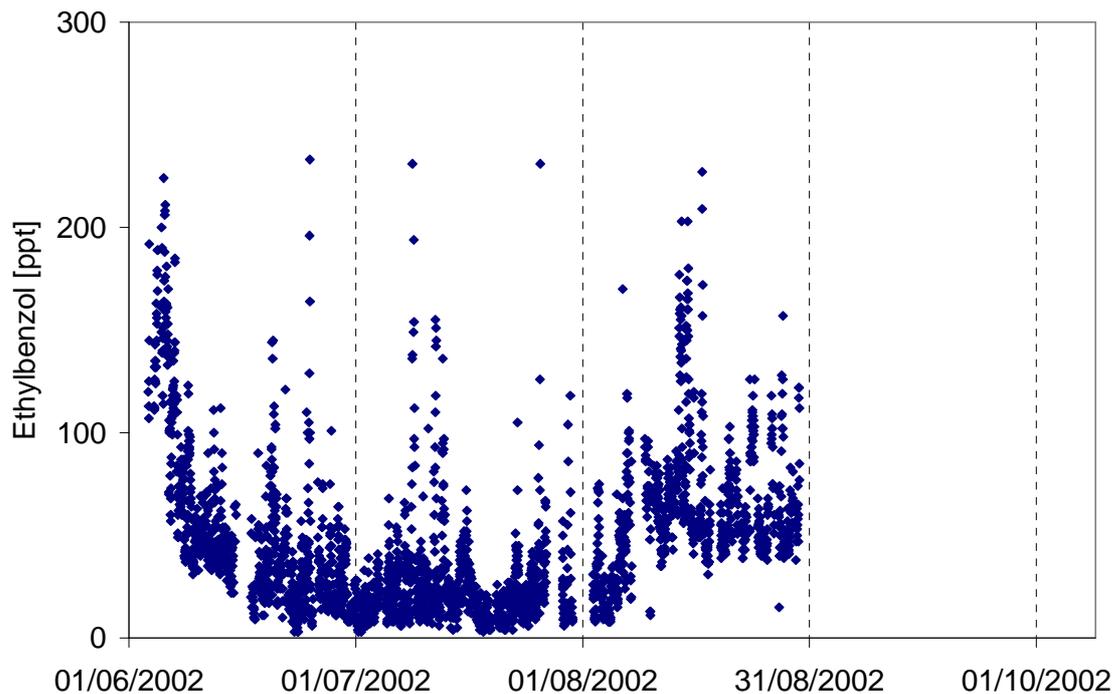
## Anhang 3C: Mischungsverhältnis von Toluol im Meßzeitraum 2002 und 2003

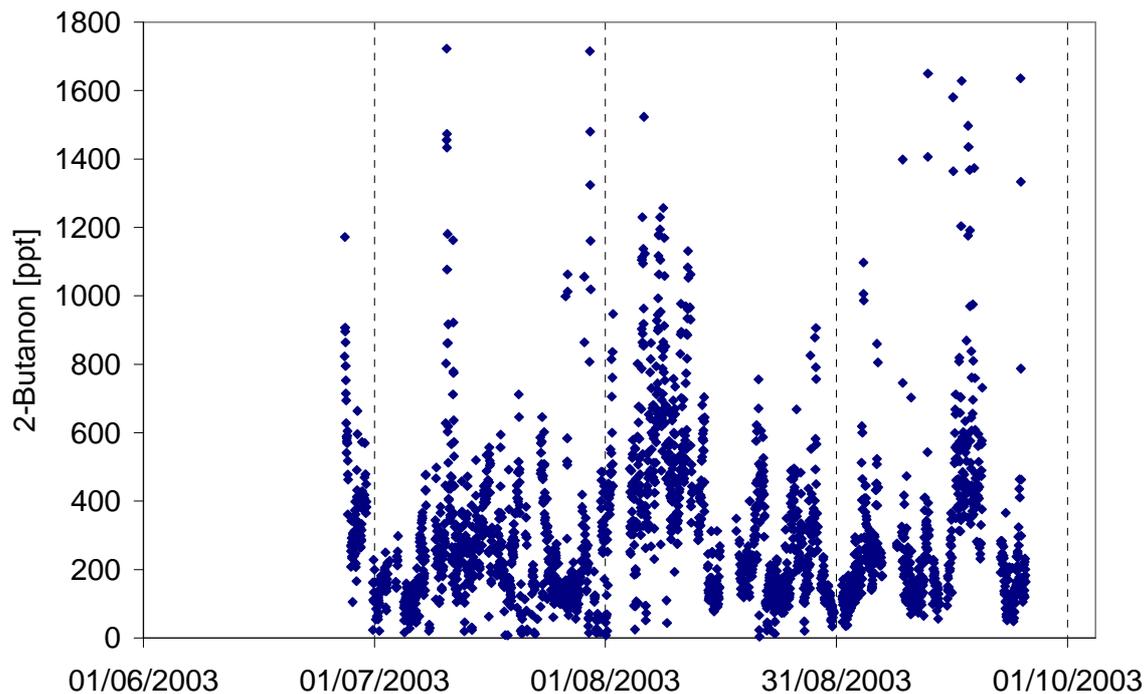
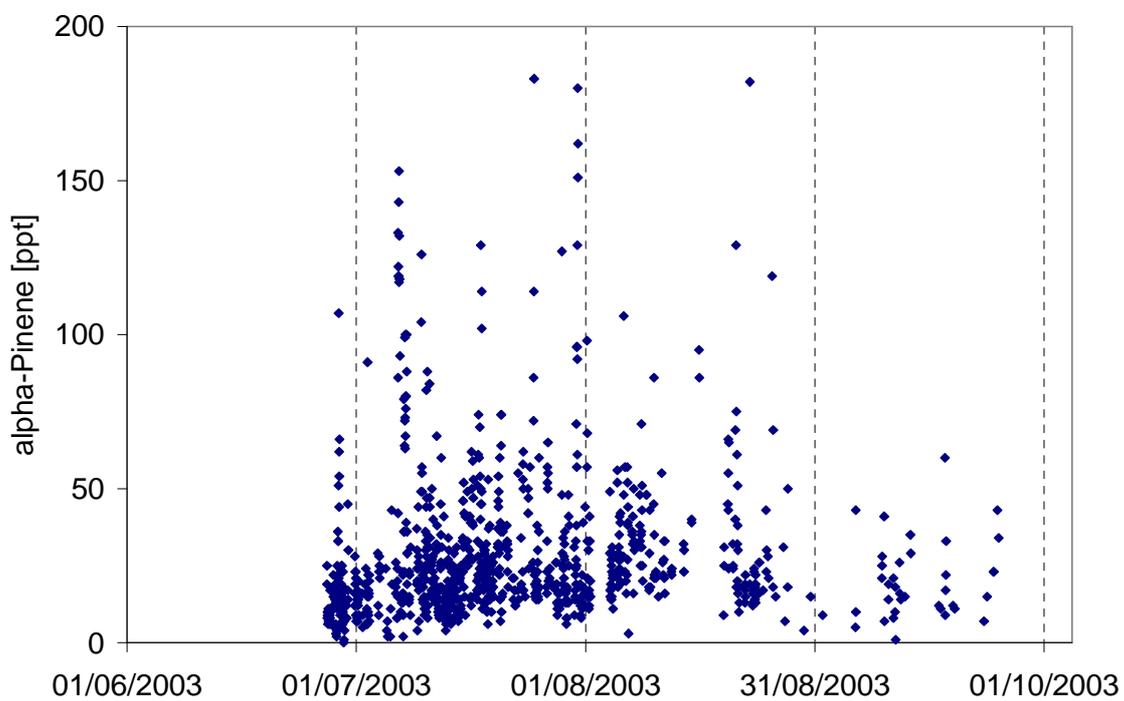


### Anhang 3D: Mischungsverhältnis von p, und m-Xylol im Meßzeitraum 2002 und 2003

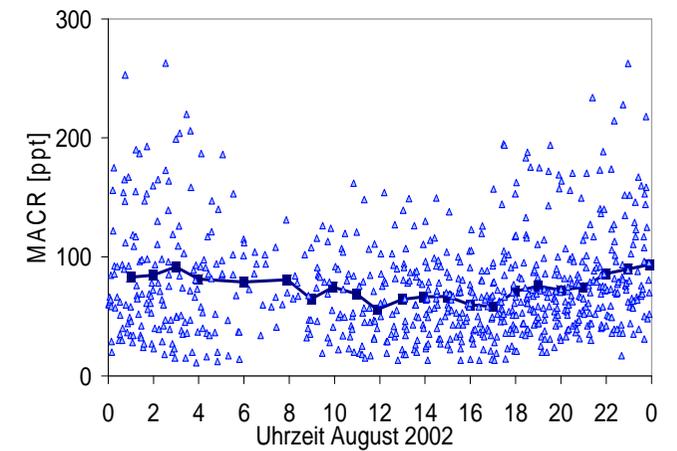
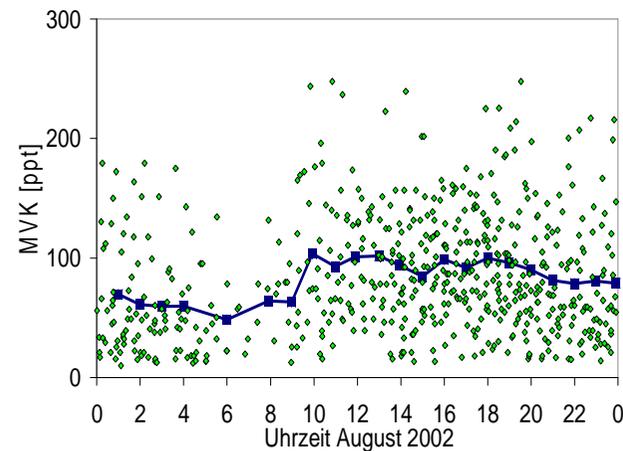
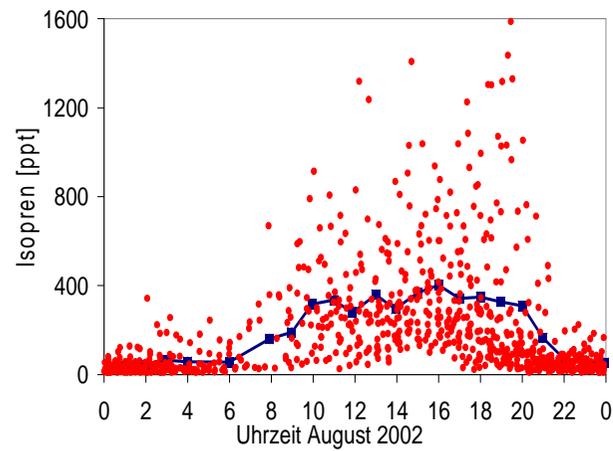
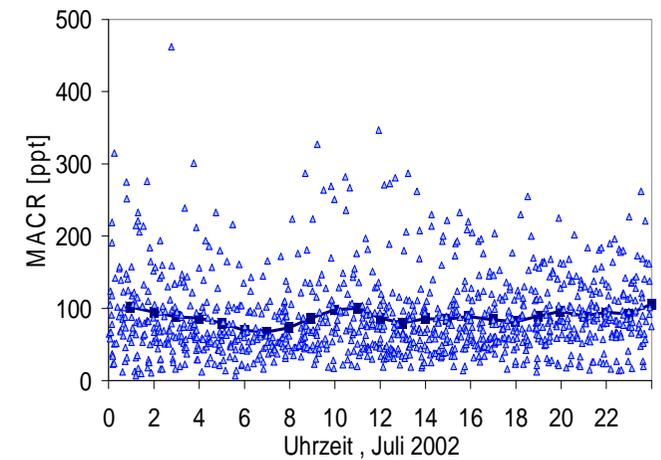
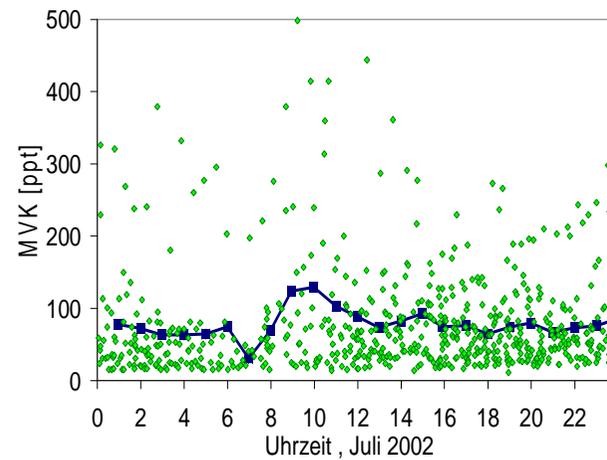
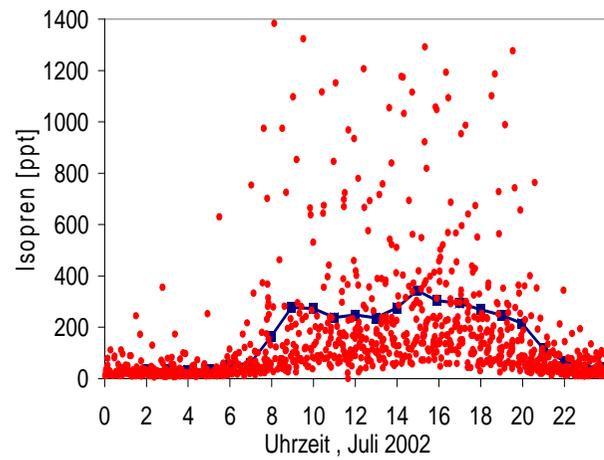


## Anhang 3E: Mischungsverhältnis von Ethylbenzol im Meßzeitraum 2002 und 2003

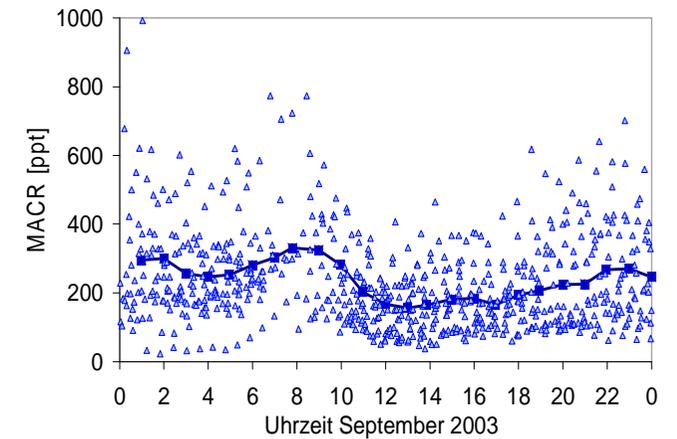
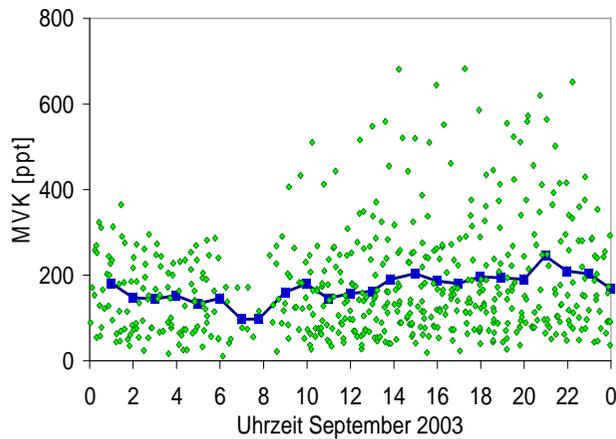
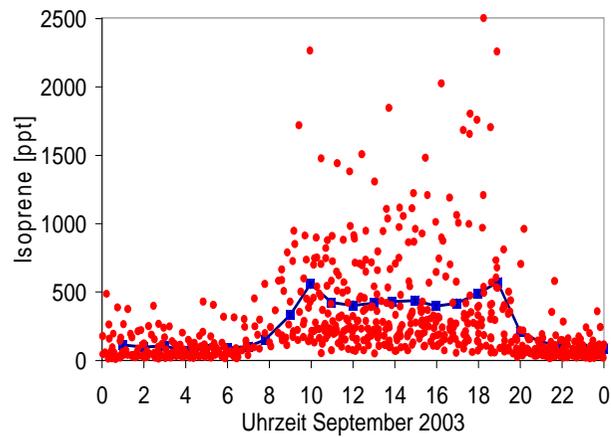
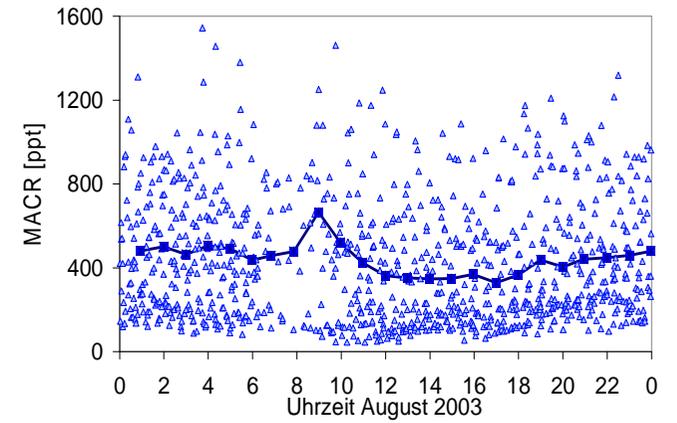
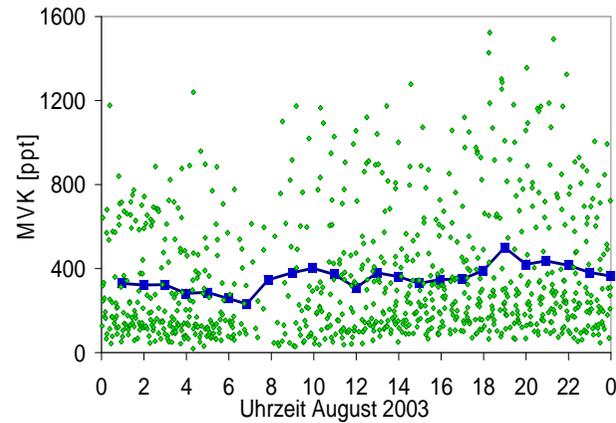
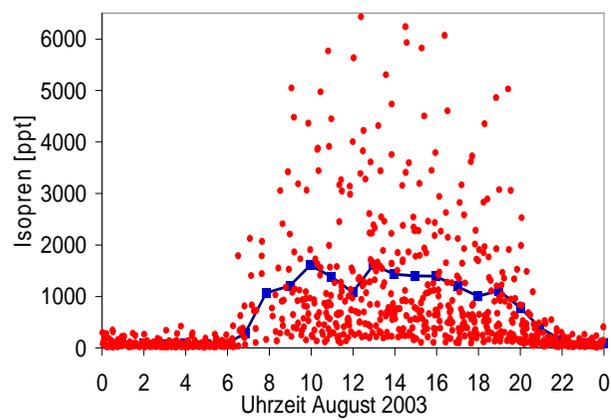


**Anhang 3F: Mischungsverhältnis von 2-Butanon im Meßzeitraum 2003****Anhang 3G: Mischungsverhältnis von alpha-Pinen im Meßzeitraum 2003**

**Anhang 4 A) Mittlerer Tagesgang (Quadrate) und Einzelmessung (Kreise) von Isopren (links), MVK (Mitte), und MACR (rechts) in Juli 2002 (obere Reihe) und August 2002 (untere Reihe)**



**Anhang 4 B) Mittlerer Tagesgang und Einzelmessung von Isopren (links), MVK (Mitte), und MACR (rechts) im August 2003 (obere Reihe) und September 2003 (untere Reihe)**



### Anhang 5: Eingangsdaten für die Modellierung der Isopren-Oxidation und des MVK/MACR- Verhältnis am 19.07.2003.

In der Tabelle sind die mittleren Tageswerte der Radikal und Spurengaskonzentration aufgelistet, die auf 36 m Höhe unter „clear-sky“ Bedingungen gemessen wurden und auf denen die Fallstudie „MVK/MACR“ modelliert mit dem MCM-Version 3 beruht. Das Modell wurde jeweils nach 20 Minuten mit der zu der Tageszeit gemessenen Spurengaszusammensetzung neu initialisiert.

Komponente	Mittlere Tageskonzentration (8-18 h)	Mittl. Mischungsverhältnis [ppb]	Messmethode
OH	$\sim 5 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.0005$	Laser Induced Fluorescence
HO <sub>2</sub>	$5.5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.02$	MIESR
RO <sub>2</sub>	$1.3 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.023$	MIESR
HCHO	$3.4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 3.4$	Hantsch – Analyzer
HONO	$\sim 3.1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.1$	LOPAP
O <sub>3</sub>	$1.6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 60$	Photomultiplier
CO	$5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 165$	CO-Analyzer
NO	$1.16 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.12$	Chemilumineszenz
NO <sup>(1)</sup>	$1.1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 0.5$	
NO <sub>2</sub>	$2.3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.5$	Chemilumineszenz
PAN	$2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.03$	PAN-GC
Isopren	$6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	$\sim 1.8$	GC-FID (online)
Alkane	$4.13 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	13.3 [ppbC]	GC-MS (offline)
Alkene <sup>(2)</sup>	$9.19 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	2.97 [ppbC]	
Alkine	$4.43 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-3}$	0.14 [ppbC]	
Aromaten	$1.73 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$	5.6 [ppbC]	
Oxygenierte VOC	$2.04 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	33.6 [ppbC]	
Summe Monoterpene	$1.5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$	0.31 [ppb]	PTR-MS (online)
Photolysefrequenzen			Spektralradiometer bzw. Filtradiometer
Mikrometeorologie			Ultraschall-Anemometer

(1) Gemessene NO-Werte entsprachen nicht dem angenommenen photostationären Gleichgewicht wie es unter „clear-sky-Bedingungen“ und den gemessenen NO<sub>2</sub>-MV und Photolysefrequenzen zu erwarten war. Daher wurden als Modelleingangsparameter die NO-Werte modifiziert. Eine Modellierung der Isopren-Oxidation mit den gemessenen NO-MV (d.h. Modellannahme der Photostationarität  $J(\text{NO}_2)/\text{NO}$  wurde nicht erfüllt) ergab, daß der Radikalpool eine negative Bilanz aufwies und somit die Isopren-Oxidation innerhalb von kurzer Zeit zum Erliegen kommen würde.

(2) Weitere Alkene außer Isopren

## Danksagung

Zum Abschluß meiner Dissertation möchte ich mich bei denen Bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit am Forschungszentrum Jülich begleitet und unterstützt haben.

Prof. Dr. Ralf Koppmann, der als Projektkoordinator des ECHO Projektes ständig bei Fragen behilflich war und seine kritischen Anmerkungen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. A. Wahner und Prof. M. Kerschgens bedanken, die bei den atmosphärenchemische und meteorologische Fragestellungen dieser Arbeit mich betreut haben.

Bei Dr. A. Knaps und Dr. M. Moellmann-Coers bedanke ich mich für die Bereitstellung von meteorologischen Daten und auch für die Beratung bei meteorologischen Fragen. Ebenso danke ich Dr. R. Dlugi für die Bereitstellung der Ergebnisse der Footprint – Analyse.

Dr. D. Klemp hat die Modellierung mit den ECHO-Daten für den 19.07.2003 durchgeführt. Durch seine ständige Diskussionsbereitschaft und guten Ideen wurde die Auswertung der Daten sehr abwechslungsreich und lehrreich.

Gleicher Dank gilt Dr. F. Rohrer, der mit Dirk Brüning die NO<sub>x</sub>- und Ozondaten, die in diese Arbeit eingeflossen sind, am ECHO Hauptturm zur Verfügung gestellt hat.

Ebenso möchte ich mich bei Birger Bohn, Manfred Siese, Lutz Rupp, Andreas Hofzumahaus, und vielen anderen für die freundschaftliche Zusammenarbeit während der beiden ECHO-Intensiv-Messkampagnen bedanken.

Prof. Dr. Jürgen Wildt und Einhardt Kleist und auch meinem Kollegen Dr. Christian Holzke danke ich ganz herzlich für die praktische Hilfsbereitschaft und die Zusammenarbeit in Zusammenhang mit pflanzenphysiologischen Fragestellungen.

Ich bedanke mich bei meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht haben und mir immer wieder Mut zum Beenden dieser Arbeit gegeben haben. Ein großer Dank auch an meine Freunden, die mich in der letzten Phase mich aufgemuntert und motiviert haben, diese Arbeit fertigzustellen.

DANKE !

**Erklärung:**

Ich versichere, daß 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 von mir vorgelegte Dissertation wurde am Institut für Chemie und Geodynamik, ICG II – Troposphäre am Forschungszentrum Jülich durchgeführt und von Prof. Dr. A. Wahner sowie Prof. Dr. R. Koppmann betreut.

.

(Andrea Schaub)

## Lebenslauf

Name: Andrea Schaub  
 wohnhaft Tiergartenstr. 25a, 6020 Innsbruck, Österreich  
 Geboren am 04.03.1970 in Göttingen  
 ledig,  
 Religion: römisch-katholisch  
 Eltern: Helga und Manfred Schaub

### **Schulbildung:**

Grundschule: 1976 bis 1980, Lohbergschule, Göttingen  
 Orientierungsschule 1980 bis 1982, Bert-Brecht-Schule, Göttingen  
 Gymnasium 1982 bis 1989, Hainberg-Gymnasium, Göttingen, 1989: Abitur

### **Beruflicher Werdegang:**

1989 bis 1992: Ausbildung zur Versicherungskauffrau, Gothaer Versicherung, Göttingen  
 1992 Abschluss der Ausbildereignung, IHK, Hannover  
 1992 bis 1993 Sachbearbeiterin, Transportabteilung, Gothaer Allgemeine Versicherung  
 Göttingen  
 1993 bis 2001 Studium: Diplom-Geographie (NF: Botanik, Landschaftsentwicklung)  
 Christian-Albrecht-Universität, Kiel  
 2001 bis 2004 Dissertation am Forschungszentrum Jülich,  
 Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, ICG II: Troposphäre  
 ab Januar 2005 Wissenschaftliche Angestellte, Firma IONICON Analytik GmbH, Innsbruck,  
 Österreich.

**Hobbies** Tennis, Radfahren, Wandern, Skifahren, Schwimmen, Musik

**Teilpublikationen:**

AMMAN, C., C. SPIRIG, A. NEFTEL, M. STEINBACHER, M. KOMENDA, AND A. SCHAUB, Application of PTR-MS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest, *Int. J. Mass Spectrom.*, 239, 87-101, 2004

AUBRUN, S., R. KOPPMANN, B. LEITL, M. MÖLLMANN-COERS, AND A. SCHAUB, Physical modelling of an inhomogeneous finite forest area in a wind tunnel - Comparison with field data and Lagrangian dispersion calculations, *Agricultural and Forest Meteorology*, 129, 121-135, 2004.

KARL, M., T. BRAUERS, H.P. DORN, F. HOLLAND, M. KOMENDA, D. POPPE, F. ROHRER, L. RUPP, A. SCHAUB, AND A. WAHNER, Kinetic study of the OH-isoprene and O<sub>3</sub>-isoprene reaction in the atmosphere simulation chamber SAPHIR, *Geophys. Res. Lett.*, 31, L05117, doi:101029/2003GL019189, 2004.

KOMENDA, M., A. SCHAUB, AND R. KOPPMANN, Description and characterization of an on-line system for long-term measurements of isoprene, methyl vinyl ketone, and methacrolein in ambient air, *J. Chrom. A*, 995, 185-201, 2003.

SPIRIG, C., A. NEFTEL, C. AMMANN, J. DOMMEN, W. GRABMER, A. THIELMANN, A. SCHAUB, J. BEAUCHAMP, A. WISTHALER, AND A. HANSEL, Eddy covariance flux measurements of biogenic VOCs during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 465-481, 2005

STEFFEN, B., K.P. MÜLLER, M. KOMENDA, R. KOPPMANN, AND A. SCHAUB, A new mathematical procedure to evaluate peaks in complex chromatograms, *Journal of Chromatography A*, Volume 1071, Issues 1-2, 15 April 2005, 239-246, 2005.