

# **Entwicklung und Anwendung von mobilen Messstrategien und Analysemethoden zur Untersuchung urbanen Aerosols**

**Charakterisierung der Abluffahne einer Megastadt**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

**„Doktor der Naturwissenschaften“**

am Fachbereich Physik, Mathematik und Informatik

der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

vorgelegt von

**Sarah-Lena von der Weiden-Reinmüller**

geboren in Wiesbaden

Mainz, 2012

Tag der Prüfung: 05.02.2013





*Widmung für Online-Version entfernt*





## KURZZUSAMMENFASSUNG

---

Seit Anbeginn der Menschheitsgeschichte beeinflussen die Menschen ihre Umwelt. Durch anthropogene Emissionen ändert sich die Zusammensetzung der Atmosphäre, was einen zunehmenden Einfluss unter anderem auf die Atmosphärenchemie, die Gesundheit von Mensch, Flora und Fauna und das Klima hat. Die steigende Anzahl riesiger, wachsender Metropolen geht einher mit einer räumlichen Konzentration der Emission von Luftschadstoffen, was vor allem einen Einfluss auf die Luftqualität der windabwärts gelegenen ruralen Regionen hat.

In dieser Doktorarbeit wurde im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes die Abluffahne der Megastadt Paris unter Anwendung des mobilen Aerosolforschungslabors MoLa untersucht. Dieses ist mit modernen, zeitlich hochauflösenden Instrumenten zur Messung der chemischen Zusammensetzung und Größenverteilung der Aerosolpartikel sowie einiger Spurengase ausgestattet. Es wurden mobile Messstrategien entwickelt und angewendet, die besonders geeignet zur Charakterisierung urbaner Emissionen sind. Querschnittsmessfahrten durch die Abluffahne und atmosphärische Hintergrundluftmassen erlaubten sowohl die Bestimmung der Struktur und Homogenität der Abluffahne als auch die Berechnung des Beitrags der urbanen Emissionen zur Gesamtbelastung der Atmosphäre. Quasi-Lagrange'sche Radialmessfahrten dienten der Erkundung der räumlichen Erstreckung der Abluffahne sowie auftretender Transformationsprozesse der advehierten Luftschadstoffe. In Kombination mit Modellierungen konnte die Struktur der Abluffahne vertieft untersucht werden. Flexible stationäre Messungen ergänzten den Datensatz und ließen zudem Vergleichsmessungen mit anderen Messstationen zu. Die Daten einer ortsfesten Messstation wurden zusätzlich verwendet, um die Alterung des organischen Partikelanteils zu beschreiben. Die Analyse der mobilen Messdaten erforderte die Entwicklung einer neuen Methode zur Bereinigung des Datensatzes von lokalen Störeinflüssen. Des Weiteren wurden die Möglichkeiten, Grenzen und Fehler bei der Anwendung komplexer Analyseprogramme zur Berechnung des O/C-Verhältnisses der Partikel sowie der Klassifizierung der Aerosolorganik untersucht. Eine Validierung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft war für die Auswertung ebenfalls notwendig.

Die detaillierte Untersuchung der Abluffahne von Paris ergab, dass diese sich anhand der Erhöhung der Konzentrationen von Indikatoren für unprozessierte Luftverschmutzung im Vergleich zu Hintergrundwerten identifizieren lässt. Ihre eher homogene Struktur kann zumeist durch eine Gauß-Form im Querschnitt mit einem exponentiellen Abfall der unprozessierten Schadstoffkonzentrationen mit zunehmender Distanz zur Stadt beschrieben werden. Hierfür ist hauptsächlich die turbulente Vermischung mit Umgebungsluftmassen

verantwortlich. Es konnte nachgewiesen werden, dass in der advehierten Abluftfahne eine deutliche Oxidation der Aerosolorganik im Sommer stattfindet; im Winter hingegen ließ sich dieser Prozess während der durchgeführten Messungen nicht beobachten. In beiden Jahreszeiten setzt sich die Abluftfahne hauptsächlich aus Ruß und organischen Partikelkomponenten im  $PM_{10}$ -Größenbereich zusammen, wobei die Quellen Verkehr und Kochen sowie zusätzlich Heizen in der kalten Jahreszeit dominieren. Die  $PM_{10}$ -Partikelmasse erhöhte sich durch die urbanen Emissionen im Vergleich zum Hintergrundwert im Sommer in der Abluftfahne im Mittel um 30 % ( $+1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und im Winter um 10 % ( $+2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Besonders starke Erhöhungen ließen sich für Polyaromaten beobachten, wo im Sommer eine mittlere Zunahme von 194 % ( $+8.8 \text{ng m}^{-3}$ ) und im Winter von 131 % ( $+18.1 \text{ng m}^{-3}$ ) vorlag. Jahreszeitliche Unterschiede waren ebenso in der Größenverteilung der Partikel der Abluftfahne zu finden, wo im Winter im Gegensatz zum Sommer keine zusätzlichen nukleierten kleinen Partikel, sondern nur durch Kondensation und Koagulation angewachsene Partikel zwischen etwa 10 nm und 200 nm auftraten. Die Spurengaskonzentrationen unterschieden sich ebenfalls, da chemische Reaktionen temperatur- und mitunter strahlungsabhängig sind.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten des MoLa wurden bei einer Überführungsfahrt von Deutschland an die spanische Atlantikküste demonstriert, woraus eine Kartierung der Luftqualität entlang der Fahrtroute resultierte. Es zeigte sich, dass hauptsächlich urbane Ballungszentren von unprozessierten Luftschadstoffen betroffen sind, advehierte gealterte Substanzen jedoch jede Region beeinflussen können. Die Untersuchung der Luftqualität an Standorten mit unterschiedlicher Exposition bezüglich anthropogener Quellen erweiterte diese Aussage um einen Einblick in die Variation der Luftqualität, abhängig unter anderem von der Wetterlage und der Nähe zu Emissionsquellen. Damit konnte gezeigt werden, dass sich die entwickelten Messstrategien und Analysemethoden nicht nur zur Untersuchung der Abluftfahne einer Großstadt, sondern auch auf verschiedene andere wissenschaftliche und umweltmesstechnische Fragestellungen anwenden lassen.

## ABSTRACT

---

Since human beings exist on this planet they have influenced their environment. Anthropogenic emissions change the composition of the atmosphere, which has increasing impact on atmospheric chemistry, health of human beings, flora and fauna, and climate. The rising number of huge expanding metropolises comes along with a spatial concentration of air pollution emission, which has consequences especially on the air quality of downwind rural regions.

In this dissertation the urban plume of the megacity Paris has been investigated in the framework of the MEGAPOLI project, utilizing the mobile aerosol research laboratory MoLa. It is equipped with state-of-the-art instrumentation with high temporal resolution for the measurement of chemical composition and size distribution of aerosol particles and trace gases. Mobile measurement strategies have been developed and applied, that are especially suitable for the characterization of urban emissions. Cross section measurements through the urban plume as well as atmospheric background air masses allowed to describe the structure and homogeneity of the emission plume and to calculate the contribution of urban emissions to the total air pollution burden of the atmosphere. Quasi-Lagrangian radial measurements have been used for the exploration of the spatial extent of the plume as well as occurring transformation processes of the advected air pollutants. In combination with modeled data, the structure of the urban plume has been analyzed in detail. Flexible stationary measurements completed the data set and also allowed intercomparison measurements next to fixed measurement sites and other mobile laboratories. Data of one fixed measurement site have additionally been used to describe the aging of advected organic particulate matter. The analysis of the mobile measurement data required the development of a new method for the removal of local contamination from the data set. Furthermore, the potential, limitations and errors of the application of complex analysis tools for the estimation of the O/C-ratio of aerosol particles and the classification of organic matter have been investigated. A validation of several methods for the determination of air mass origin has also been necessary to perform.

The detailed analysis of the Paris emission plume revealed that the urban plume can be identified by an enhancement of markers concentrations for fresh pollution compared to background values. Its rather homogeneous structure can be described by a Gaussian shape in the cross sectional profile with an exponential decrease of the fresh pollution concentrations with increasing distance to the city. This is mainly caused by turbulent mixing with surrounding air masses. It has been demonstrated that in the advected urban plume significant

oxidation of the organic particulate matter takes place in summer, while in winter this process could not be detected during the performed measurements. In both seasons the plume is mainly composed of black carbon and organic matter in the  $PM_{10}$ -size range, whereas traffic and cooking and, additionally, heating in the cold season are dominant sources. The  $PM_{10}$ -concentrations have been increased on average by 30 % ( $+1.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in summer and 10 % ( $+2.2 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in winter. Particularly high concentrations have been recognized for polycyclic aromatic hydrocarbons, where in summer a mean increase of 194 % ( $+8.8 \text{ ng m}^{-3}$ ) and in winter of 131 % ( $+18.1 \text{ ng m}^{-3}$ ) has been observed. Seasonal differences have also been found for the particle size distribution of the emission plume, where in winter in contrast to summer no additional freshly nucleated small particles could be detected and only grown particles from condensation and coagulation processes with a size between about 10 nm and 200 nm occurred. The trace gas concentrations differed as well, because chemical reactions are depending on temperature and sometimes also radiation.

MoLa has additionally been applied for mobile mapping of the air quality along the track from Germany to the Spanish Atlantic coast while driving to the measurement location of a stationary field campaign. The resulting data indicate that especially urban agglomerations are influenced by unprocessed air pollution, while long-range transported aged substances can affect every region. The investigation of the air quality at locations with different exposure to anthropogenic sources of air pollution extends this conclusion by the view on variation of air quality depending on meteorological conditions and distance to anthropogenic sources. Therewith it could be shown that the developed measurement strategies and analysis methods are not only useful for the investigation of a megacity emission plume but can also be applied to further scientific and environmental monitoring questions.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung.....	VIII
Abstract .....	X
1 Motivation.....	3
2 Grundlagen der atmosphärischen Aerosolforschung .....	7
2.1 Die Atmosphäre der Erde .....	7
2.1.1 Atmosphärischer Hintergrund und urban beeinflusste Atmosphäre .....	7
2.1.2 Lebenszyklus von atmosphärischen Aerosolpartikeln und Spurengasen.....	11
2.2 Forschungsprojekt MEGAPOLI.....	13
2.3 Mobiles Aerosolforschungslabor MoLa .....	14
2.3.1 Aufbau und Ausstattung.....	15
2.3.2 Messinstrumente .....	17
3 Entwicklung von mobilen Messstrategien zur Untersuchung des urbanen Aerosols .....	25
3.1 Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten von MoLa .....	25
3.2 Charakterisierung urbaner Abluftfahnen .....	26
3.2.1 Querschnittsmessungen.....	26
3.2.2 Radiale Messfahrten.....	28
3.2.3 Flexible stationäre Messungen.....	29
3.3 Planung und Realisierung der individuellen Messungen .....	30
4 Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Analyse von mobilen Messdaten .....	33
4.1 Entfernung lokaler Kontaminationen .....	33
4.2 Anwendung von komplexen Analyseprogrammen.....	40
4.2.1 Bestimmung des O/C-Verhältnisses.....	42
4.2.2 Klassifizierung des organischen Aerosolpartikelmaterials .....	46
4.3 Validierung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft .....	82
4.3.1 Lokales Luftqualitätsmodell Prev' Air .....	82
4.3.2 Trajektorienprogramm HYSPLIT .....	86
4.4 Vergleichsmessungen zur Qualitätssicherung der Messdaten .....	91
5 Ergebnisse der Untersuchung urbanen Aerosols mittels der entwickelten Methoden .....	97

5.1	Charakterisierung der Abluftfahne der Megastadt Paris.....	97
5.1.1	Identifizierung der Abluftfahne.....	99
5.1.2	Vergleich der Eigenschaften der Abluftfahne mit denen atmosphärischer Hintergrundluftmassen.....	106
5.1.3	Struktur und Homogenität der Abluftfahne .....	142
5.1.4	Transformationsprozesse in der Abluftfahne .....	147
5.1.5	Vergleich mit ähnlichen wissenschaftlichen Studien .....	155
5.2	Weitere Anwendungsbeispiele der entwickelten Methoden .....	159
5.2.1	Messfahrt durch West-Europa.....	159
5.2.2	Punktuelle Luftqualitätsuntersuchungen.....	163
5.3	Praxisrelevanz der entwickelten Messstrategien und Analysemethoden .....	174
6	Zusammenfassung und wissenschaftlicher Ausblick.....	181
	Bibliographie.....	187
	Publikationen.....	201
	Anhang .....	205
A.	Abbildungsverzeichnis .....	205
B.	Tabellenverzeichnis .....	209
C.	Verwendete Symbole .....	211
D.	Verwendete Abkürzungen.....	213
E.	Korrelationskoeffizienten der PMF-Analyse.....	217
F.	Messzeiträume der Vergleichsmessungen des MoLa während der MEGAPOLI- Feldkampagnen.....	295
G.	Meteorologie während der MEGAPOLI-Messkampagnen.....	299
	Danksagung.....	311
	Curriculum Vitae .....	313

Seit seiner Entstehung beeinflusst der Mensch seine Umwelt. Seine Lebensweise und insbesondere die Nutzung der Technik verändern zunehmend die Zusammensetzung der Atmosphäre der Erde. Zu Beginn beschränkte sich dies vor allem auf die Nutzung von Feuer als Wärmequelle, woraus eine im Vergleich zum Beitrag natürlicher Quellen unwesentliche Erhöhung der atmosphärischen Konzentrationen von beispielsweise Ruß, Kohlenstoffdioxid und Stickoxiden folgte. Heutzutage sind sowohl die Emissionsquellen als auch die emittierten Substanzen weitaus vielfältiger und der anthropogene Einfluss auf die Atmosphäre ist nicht mehr zu vernachlässigen. Ins Bewusstsein der Menschen rückten die Auswirkungen der anthropogenen Emissionen bereits vor mehreren hundert Jahren: „Sobald ich die dicke Luft Roms und den Gestank der rauchenden Schornsteine, die alle Arten von Dämpfen und Ruß in die Luft blasen, hinter mir gelassen hatte, fühlte ich eine Veränderung meines Zustands.“ (Zitat des römischen Philosophen Plinius der Ältere aus dem Jahre 61 v. Chr., deutsche Übersetzung; Stern, 1984). Mit dem Einsetzen der industriellen Revolution zu Beginn des 19. Jahrhunderts wurden erste Gesetze zur Kontrolle der Emission von Luftschadstoffen erlassen. Man hatte erkannt, dass einige emittierte Substanzen einen deutlich negativen Einfluss auf ihre Umwelt haben (Baumbach, 1996).

Ein sehr bekanntes Beispiel ist die Smog-Katastrophe (Smog = Kunstwort aus Smoke (Rauch) und Fog (Nebel)) im Jahre 1952 in London. Bedingt durch eine stabile Inversionswetterlage akkumulierten sich die urbanen und industriellen Emissionen über mehrere Tage innerhalb der städtischen Grenzschicht. Durch winterliche Temperaturen bildete sich ein dichter Nebel aus, so dass die Sichtweite örtlich auf unter einen Meter zurückging und es selbst um die Mittagszeit innerhalb des Stadtgebiets dunkel blieb (Typ London-Smog, Wintersmog). Sogar Theateraufführungen mussten abgesagt werden, da der Smog in Gebäude eindrang und es nicht mehr möglich war, die Bühne zu erkennen. Nachdem sich nach vier Tagen der Smog durch einen Wetterwechsel auflöste, musste man als Bilanz dieses Ereignisses mehr als 4000 Tote und noch deutlich mehr Erkrankte (am häufigsten mit Atemproblemen) akzeptieren. Als Folge dieses Ereignisses wurde der „Clean Air Act“ ins Leben gerufen, welcher die Verbrennung von festen, flüssigen und gasförmigen Brennstoffen reguliert und zusätzlich die Mindesthöhe von neugebauten Fabrikschornsteinen festlegt (Mayor of London, 2002; Fenger, 2009). Eine andere Art von Smog tritt vor allem in südlicher gelegenen Städten auf. Hier werden durch die im Sommer verstärkt einfallende UV-Strahlung die in der Stadt emittierten Substanzen (z. B. Stickoxide, Kohlenmonoxid und volatile organische Verbindungen) rasch oxidiert, so dass schädliche Photooxidantien wie Ozon und Salpetersäure entstehen. Diese können sich im Stadtgebiet bei ungünstigen Wetterlagen oder topo-

graphischen Gegebenheiten (z. B. Kessellage) akkumulieren (Typ Los Angeles-Smog, Sommersmog).

Die negativen Effekte der anthropogenen Emissionen erstrecken sich nicht nur auf die menschliche Gesundheit. Auch die Flora und Fauna wird maßgeblich beeinflusst (z. B. Waldsterben durch sauren Regen, Umkippen von Seen durch Eutrophierung), ebenso können Schädigungen an Gebäuden (z. B. Auflösung des Kalksteins durch sauren Regen, Verfärbung durch Rußablagerungen) beobachtet werden. Die Sichtweitereinschränkung ist ein weiterer direkt zu beobachtender Effekt der Luftverschmutzung. Viele Substanzen, die weltweit durch menschliche Aktivität emittiert werden, modifizieren die Chemie der Atmosphäre mit teilweise erheblichen, langfristigen Konsequenzen (Baumbach, 1996). Ein Beispiel hierfür ist der stratosphärische Ozonabbau vor allem über den Polargebieten mit seinen negativen Konsequenzen für das Leben auf der Erde (WMO, 2010). Eine Zunahme von Dürreperioden oder Überschwemmungen ist möglicherweise eine Folge des anthropogenen Einflusses auf die Wolkenbildung und das regionale Klima. Die Veränderung des Strahlungshaushaltes der Erde durch erhöhte Konzentrationen von Rußpartikeln und Treibhausgasen wie Kohlenstoffdioxid und Methan wirkt sich langfristig auf das globale Klima aus (IPCC, 2007). Für viele dieser Effekte ist sowohl die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel als auch deren Größe von Bedeutung.

In urbanen Ballungszentren ist der Grad der Luftverschmutzung, welcher sich invers-proportional zur Güte der Luftqualität verhält, oftmals besonders hoch. Dies liegt daran, dass hier auf engstem Raum sehr viele Quellen anthropogener Luftschadstoffe zu finden sind. Dazu zählen unter anderem Fahrzeuge, Heizanlagen und Industriekomplexe. Einerseits nimmt die Bevölkerungszahl weltweit zu (Stiftung Weltbevölkerung, 2012), andererseits ist seit einigen Jahren das globale Phänomen der Landflucht und die damit verbundene Urbanisierung zu beobachten (Vereinte Nationen, 2012). Im Jahre 2011 wurde zum ersten Mal in der Menschheitsgeschichte die sieben Milliarden-Marke der Bevölkerungsanzahl der Erde überschritten (Vereinte Nationen, 2011). Seit 2008 leben mehr als 50 % der Menschen in städtischen Gebieten und dieser Anteil nimmt kontinuierlich zu. Weltweit ist daher die Zahl der Megastädte mit einer Einwohnerzahl von mehr als zehn Millionen (Molina und Molina, 2004) von zwei im Jahre 1970 auf 23 im Jahre 2011 gestiegen. Für das Jahr 2025 wird erwartet, dass insgesamt 37 Megastädte auf dieser Erde existieren. Aktuell führen Tokio, Delhi, Mexico-Stadt, New York und Shanghai die Rangliste der Megastädte an (Vereinte Nationen, 2012). Der Einfluss dieser urbanen Gebiete auf die lokale, regionale und globale Luftqualität und die damit verbundenen Folgen für die menschliche Gesundheit, die Flora und Fauna, die Atmosphärenchemie und das Klima werden in der Wissenschaft seit einigen Jahren intensiv diskutiert (z. B. Fenger, 1999; Akimoto, 2003; Crutzen, 2004;

Molina und Molina, 2004; Gurjar und Lelieveld, 2005; Fenger, 2009; Parrish und Zhu, 2009; Kunkel et al., 2012). Eine aktuelle Modellstudie sagt vor allem für Großstädte in China, Nord-Indien, dem Mittleren Osten und Nord-Afrika bis zum Jahr 2050 eine drastische Verschlechterung der urbanen Luftqualität voraus, wenn keine geeigneten Gegenmaßnahmen getroffen werden (Pozzer et al., 2012).

Um die Zusammensetzung der urbanen Atmosphäre zu untersuchen, wurden bereits zahlreiche Messungen weltweit durchgeführt. Einige dieser Messungen fanden in Megastädten statt (z. B. Raga et al., 2001; Drewnick et al., 2004; Weimer et al., 2006; Gros et al., 2007; Molina et al., 2010; Harrison et al., 2012). Da die urbanen Emissionen auf Grund von Advektion nicht nur die Luftqualität innerhalb der Stadt, sondern ebenfalls die der umliegenden Regionen beeinflussen und sogar globale Auswirkungen haben können, gibt es ein großes Interesse daran, den Beitrag der urbanen Emissionen zur Gesamtbelastung der Atmosphäre abzuschätzen. Von besonderem Interesse ist die Abluffahne der Stadt, die je nach Zugrichtung eine an die Stadt angrenzende Region massiv beeinflussen kann.

Um zeitlich und räumlich variable Phänomene zu untersuchen, werden seit einigen Jahren vermehrt mobile Messplattformen eingesetzt. Hierunter sind nicht nur flugzeugbasierte Messsysteme zu verstehen; auch herkömmliche Lieferwagen, LKWs, Fahrräder, Straßenbahnen und Züge werden als mobile Labore ausgestattet und eingesetzt (z. B. Kittelson et al., 2000; Bukowiecki et al., 2002, Cocker et al., 2004a, b; Kolb et al., 2004; Pirjola et al., 2004; Weijers et al., 2004; Belikov et al., 2006; AERO-TRAM, 2012; Drewnick et al., 2012). Diese unterscheiden sich von standortfesten Messstationen durch ihre sehr viel flexibleren Einsatzmöglichkeiten. Oftmals sind diese mobilen Labore mit modernsten Messgeräten (z. B. einem Aerosolmassenspektrometer; Jayne et al., 2000; Drewnick et al., 2005; DeCarlo et al., 2006; Lanz et al., 2010) ausgestattet, welche eine detaillierte Untersuchung der atmosphärischen Aerosolpartikel und Spurengase ermöglichen. In Kombination mit komplexen Analyseprogrammen wie zum Beispiel „Positive Matrix Factorization (PMF)“ (Paatero und Tapper, 1994; Paatero, 1997; Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009) lassen sich detaillierte Informationen über die Aerosolpartikel aus den Messdaten extrahieren (Zhang et al., 2005; Canagaratna et al., 2007; Sun et al., 2010; Zhang et al., 2011).

In dieser Arbeit wurde das mobile Aerosolforschungslabor MoLa des Max-Planck-Instituts für Chemie in Mainz im Rahmen des MEGAPOLI-Forschungsprojektes eingesetzt, um zum ersten Mal die Abluffahne einer europäischen Megastadt (Paris) mittels mobiler bodennaher Messungen zu untersuchen. Weitere Messungen fanden während einer Überführungsfahrt des MoLa zwischen Deutschland (Mainz) und Spanien (Südwesten, Costa de la Luz) sowie im Rahmen studentischer Praktikumsversuche statt. In Kapitel 2 werden die Grundlagen der

atmosphärischen Aerosolforschung zusammengefasst, um das notwendige Basiswissen zum Verständnis dieser Arbeit zu liefern. Zur Untersuchung des urbanen Aerosols wurden mobile Messstrategien entwickelt und eingesetzt, um einerseits die Abluftfahne hinsichtlich ihrer Struktur und Homogenität zu charakterisieren und andererseits den Beitrag der urbanen Emissionen von Paris zur Gesamtbelastung der Atmosphäre zu quantifizieren (Kapitel 3). Hierfür waren ebenfalls die Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Analyse mobiler Messdaten erforderlich (Kapitel 4). In Kapitel 5 werden die wissenschaftlichen Erkenntnisse der Untersuchung des urbanen Aerosols unter Berücksichtigung der verwendeten Messstrategien und Analysemethoden detailliert diskutiert. Kapitel 6 gibt eine Zusammenfassung dieser Arbeit sowie einen wissenschaftlichen Ausblick.

In diesem Kapitel wird eine kurze Einführung in die Grundlagen der atmosphärischen Aerosolforschung gegeben. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den Themen, die notwendig sind, um den Ansatzpunkt dieser Doktorarbeit und die neu gewonnenen Erkenntnisse in das wissenschaftliche Umfeld einordnen zu können.

## 2.1 Die Atmosphäre der Erde

Als Atmosphäre der Erde bezeichnet man die im Vergleich zum Erdradius dünne, gasförmige Schicht, die den Planeten umgibt. Sie setzt sich zum größten Teil aus den Gasen Stickstoff ( $N_2$ ), Sauerstoff ( $O_2$ ) und Argon (Ar) zusammen. Die Konzentrationen dieser drei Hauptbestandteile ändern sich auf geologischen Zeitskalen durch Variation der Biosphäre und Gasaustausch zwischen Atmosphäre und fester Erdkruste. Wasserdampf ( $H_2O$ ) ist eine weitere Komponente der Atmosphäre, deren Mengenanteil durch Kondensation und Evaporation jedoch stark veränderlich ist. Alle weiteren gasförmigen Elemente der Atmosphäre fasst man unter dem Begriff Spurengase zusammen. Ein Beispiel hierfür ist Kohlendioxid ( $CO_2$ ) (Liljequist und Cehak, 1984; Kraus, 2004). Auch wenn sie nur etwa 1 % der Masse der Gesamtatmosphäre ausmachen, beeinflussen die Spurengase maßgeblich den Strahlungshaushalt der Erde so wie die Chemie der Atmosphäre. Luftgetragenes festes und flüssiges Material in der Atmosphäre bezeichnet man als Aerosolpartikel. Der weitreichende Einfluss der Aerosolpartikel erstreckt sich auf Strahlungshaushalt, Atmosphärenchemie, Wolkenbildung, Sichtweite, bis hin zu Gesundheit von Mensch, Flora und Fauna. In letzter Konsequenz beeinflussen Spurengase und Aerosolpartikel das Erdklima und das Leben auf der Erde. Die Konzentrationen beider Bestandteile sind zeitlich sehr variabel und werden von natürlichen sowie anthropogenen Prozessen geprägt. Der Mengenanteil an schädlichen Substanzen (z. B. Ruß oder Kohlenmonoxid ( $CO$ )) in der Atmosphäre ist ein Maß für die Luftqualität beziehungsweise den Grad der Luftverschmutzung (Lazaridis, 2011).

### 2.1.1 Atmosphärischer Hintergrund und urban beeinflusste Atmosphäre

Die Atmosphäre der Erde nimmt zunächst einmal alle gas- und partikelförmigen Substanzen auf, die weltweit emittiert werden. Neben natürlichen Vorgängen wie Vulkanausbrüchen, Mineralstaubaufwirbelung, Seesalzeinbringung und Gasphasenaustausch von Pflanzen und Tieren hat die Bedeutung anthropogener Prozesse seit der industriellen Revolution stark zugenommen. Ein Beispiel hierfür ist die Nutzung fossiler Brennstoffe als Grundlage für

Energiegewinnung und Transport (Jacobson, 2012). In Abbildung 1 ist die Vielfalt natürlicher und anthropogener Quellen schematisch dargestellt.

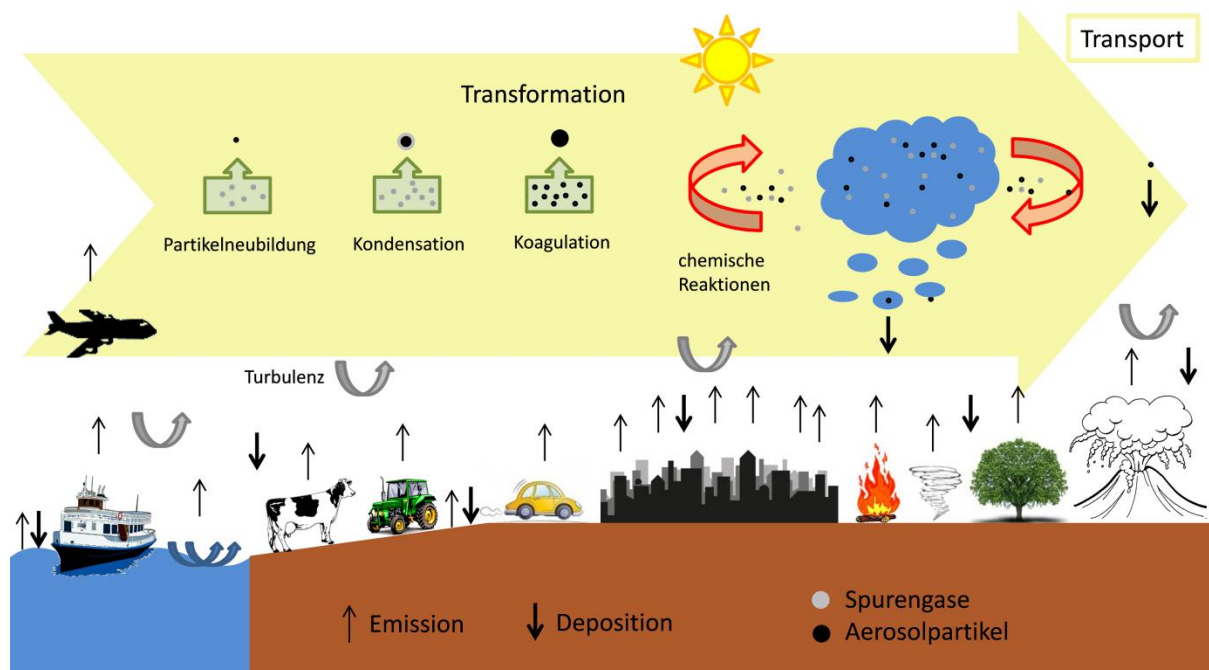


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Lebenszyklen von Spurengasen und Aerosolpartikeln. Aufwärts gerichtete Pfeile symbolisieren ihre Emission aus unterschiedlichen natürlichen und anthropogenen Quellen. Abwärts gerichtete Pfeile deuten Depositionsmechanismen an. Zusätzlich dargestellt sind der Transport und die Transformation von Spurengasen und Aerosolpartikeln in der Atmosphäre.

#### ATMOSPHERISCHER HINTERGRUND:

Es gibt heute so gut wie keinen Ort mehr auf der Erde, der eine von Menschen unbeeinflusste Atmosphäre aufweist (Andreae, 2007). Die atmosphärische Hintergrundbelastung wird von der Entfernung zu natürlichen und anthropogenen Quellen determiniert. Hier spielen großskalige horizontale und vertikale Transportprozesse sowie die Lebensdauer der einzelnen Substanzen (siehe Unterabschnitt 2.1.2) eine wichtige Rolle. Im Allgemeinen sind die verschiedenen Bestandteile atmosphärischer Hintergrundluftmassen regional gut durchmischt. Hintergrundluftmassen unterschiedlicher Herkunft können jedoch deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen von Spurengasen und Aerosolpartikeln aufweisen. Luftmassen mit maritimer Herkunft werden beispielsweise deutlich weniger mit Luftschadstoffen belastet sein als solche mit kontinentaler Herkunft (Freutel et al., 2012).

#### URBAN BEEINFLUSSTE ATMOSPHERE:

Die urban beeinflusste Atmosphäre ist durch ihre unmittelbare Nähe zu Zentren menschlicher Aktivität gekennzeichnet. Städte, und insbesondere Millionenstädte wie Paris oder London, sind Gebiete mit einer hohen räumlichen Dichte an verschiedensten anthropogenen Quellen

von Spurengasen und Aerosolpartikeln. Daher variiert, im Vergleich zum atmosphärischen Hintergrund, die Zusammensetzung und Konzentration der Luftbestandteile im Stadtgebiet deutlich. Da hier größtenteils für Menschen, Tiere, Pflanzen und auch Gebäude schädliche Substanzen emittiert werden, ist die Luftverschmutzung in Städten deutlich höher als in ruralen Gegenden. Beispielsweise liegen typische Mischungsverhältnisse der Stickoxide in urbanem Gebiet zwischen 10 ppbV und 1000 ppbV, wohingegen in ruralen Gegenden im Mittel nur 0.2 ppbV bis 10 ppbV auftreten (Seinfeld und Pandis, 2006). Auch innerhalb eines Stadtgebiets ist die räumliche und zeitliche Variabilität der Spurengase und Aerosolpartikel hoch. Einerseits wird sie beeinflusst vom Tagesgang der Emittenten, wie beispielsweise morgendlichen Stoßzeiten im Nahverkehr, mittäglichen Koch- und Essenszeiten, abendlichen Freizeitaktivitäten und nächtlichen Ruhephasen. Andererseits sind Industriekomplexe und Hauptverkehrsadern eher am Stadtrand angesiedelt, während Innenstädte oft dichte Wohn- und Geschäftsbebauung sowie einen langsameren Verkehrsfluss aufweisen. Weiteren Einfluss auf die urbane Atmosphäre haben die Orographie des Geländes (z. B. Kessellage inmitten hoher Berge oder Lage im Flachland), die geographische Lage (z. B. tropisches Klima oder Klima der mittleren Breiten) und synoptische Gegebenheiten (z. B. Land-See-Wind-Zirkulation oder häufige Föhnwetterlagen). Eine Kombination aus hoher die Luftchemie antreibenden Sonneneinstrahlung und einer die Frischluftzufuhr unterdrückenden Kessellage kann sich ganzjährig ungünstig auf die Luftqualität einer stark besiedelten Region (z. B. Mexiko-Stadt) auswirken (Molina und Molina, 2002).

#### PLANETARISCHE GRENZSCHICHT:

Grundsätzlich ist die Konzentration an Spurengasen und Aerosolpartikeln sowohl im atmosphärischen Hintergrund als auch in der urban beeinflussten Atmosphäre nicht nur abhängig von Quellenanzahl und -stärke. Umwandlungs- und Depositionsmechanismen der individuellen Stoffe bestimmen ebenfalls ihr räumliches und zeitliches Vorkommen. Hierauf wird in Unterabschnitt 2.1.2 näher eingegangen. Die planetarische Grenzschicht hat ebenfalls entscheidenden Einfluss auf bodennahe Konzentrationen emittierter Substanzen. Hierunter versteht man die unterste Schicht der Atmosphäre, die direkt durch die Bedingungen am Erdboden determiniert wird. Sie passt sich in ihren Eigenschaften innerhalb höchstens einer Stunde an veränderte Oberflächengegebenheiten (z. B. Temperatur oder Quellemissionsstärke) an. Die darüber liegende Atmosphäre (Freie Troposphäre) wird ebenfalls von Veränderungen am Boden beeinflusst, jedoch auf deutlich größeren Zeitskalen. Die Grenzschicht ist durch turbulente, kleinskalige Strömungen gekennzeichnet, die eine gute Durchmischung der Luftbestandteile fördern. Oberhalb dieser einige hundert Meter dicken Schicht jedoch ist der Austausch deutlich reduziert, bedingt durch eine Temperaturinversion innerhalb der Grenzschicht. Inversion bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die

Temperatur mit zunehmender Höhe zu- statt abnimmt, was konvektive Luftmassenhebung unterdrückt. Dadurch akkumulieren sich alle bodennah emittierten Substanzen innerhalb dieser Schicht. Die Höhe der Grenzschicht variiert tages- und jahreszeitlich, ortsabhängig sowie abhängig von vorherrschenden Großwetterlagen (Kraus, 2004; Lazaridis, 2011). Stark ausgeprägte Inversionswetterlagen, die eine Unterdrückung von Austauschprozessen auch innerhalb der Grenzschicht zur Folge haben, sind im Winter häufiger als im Sommer zu beobachten (Baumbach, 1996).

#### ATMOSPHERISCHE STRÖMUNGEN UND URBANE ABLUFTFAHNE:

Atmosphärische Strömungen führen zu Verdünnung und Transport der emittierten Substanzen. Turbulente Luftverwirbelungen können aus einer Punktquelle (z. B. Schornstein oder Auspuff eines Fahrzeugs) in hohen Konzentrationen emittierte Substanzen schnell in den Umgebungsluftmassen verteilen, so dass einige hundert Meter entfernt bereits keine erhöhten Werte mehr feststellbar sind. Andererseits kann zum Beispiel Saharastaub viele tausend Kilometer weit transportiert werden und sich in merklichen Mengen an einem weit entfernten Ort niederschlagen (Schütz, 1980). Durch Luftströmungen werden die emittierten Substanzen einer Stadt oder eines ausgedehnten Industriegebietes advehiert, so dass sich windabwärts dieser Flächenquelle eine Abluftfahne ausbilden kann. Durch horizontale Luftströmungen und vertikale Turbulenz findet im Laufe der Advektion eine Vermischung der Abluftfahne mit Hintergrundluftmassen statt. In Abbildung 2 ist die Abluftfahne einer urbanen / industriellen Flächenquelle schematisch dargestellt.

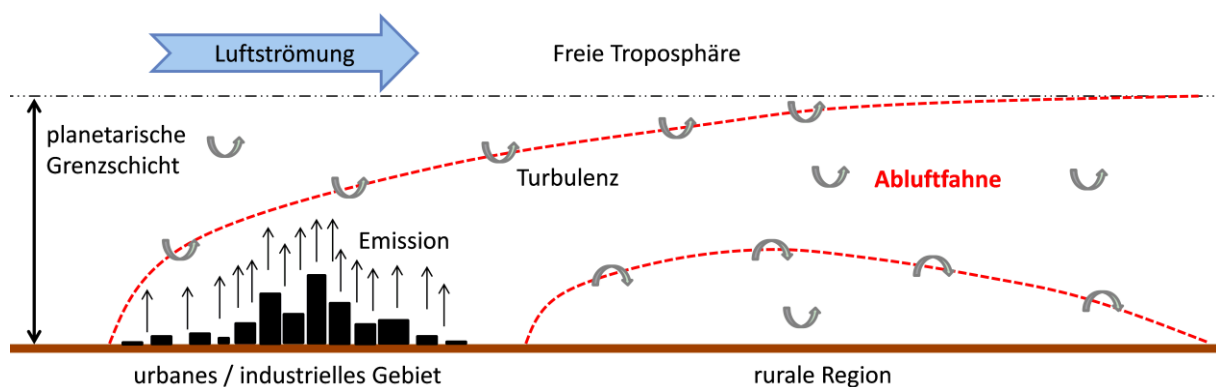


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Advektion der Abluftfahne (Grenzen rot gestrichelt) eines urbanen / industriellen Gebietes. Ebenfalls skizziert ist die planetarische Grenzschicht (unterhalb der schwarz gestrichelten Linie), innerhalb derer sich die Abluftfahne ausbreitet. Turbulente Vermischungsprozesse der urban emittierten Substanzen (schwarze nach oben gerichtete Pfeile) mit den Hintergrundluftmassen und Turbulenzen innerhalb der gesamten Grenzschicht sind mit grauen gekrümmten Pfeilen angedeutet. Diese Zeichnung basiert auf einer Abbildung in Harrison und Hester (2009).

Die Advektion urbaner Abluftfahnen in umliegende Regionen bestimmt die Luftzusammensetzung der Atmosphäre auch außerhalb der Stadt. Windabwärts einer Großstadt ist eine deutlich schlechtere Luftqualität zu erwarten als an einem vergleichbar weit entfernten Ort windaufwärts. Je weiter weg man sich von solchen Flächenquellen befindet, desto geringer wird jedoch der Einfluss dieser sein. Allerdings werden Spurengase und Aerosolpartikel aus anderen Regionen ebenso in das städtische Gebiet hereingetragen. Dadurch kann eine hohe innerstädtische Luftverschmutzung auch aus externen Quellen stammen (Beekmann et al., 2012). Der Übergang von urban beeinflusster Atmosphäre und atmosphärischem Hintergrund ist im Allgemeinen fließend.

Urbane Gebiete stellen oftmals „Wärmeinseln“ dar, da in ihnen einerseits bedingt durch ihre Oberflächeneigenschaften (z. B. niedrige Oberflächenalbedo auf Grund dunkler Asphaltflächen) mehr Sonneneinstrahlung absorbiert und in Wärme umgewandelt wird. Andererseits wird in Städten vermehrt Abwärme von beispielsweise Gebäuden abgegeben. Eine reduzierte Pflanzenbedeckung sowie veränderte Evapotranspirationseigenschaften haben ebenso einen Einfluss auf die Ausbildung einer urbanen Wärmeinsel. Gebäude und andere Strömungshindernisse führen dazu, dass die städtischen Luftmassen nur langsam durch (kältere) Frischluft von windaufwärts gelegenen Regionen verdünnt und ausgetauscht werden können. Daher wird die Lufttemperatur in und über dem urbanen Gebiet tendenziell höher sein als in den umliegenden Regionen (Holton et al., 2003). Dies hat insbesondere nachts und in der kalten Jahreszeit zur Folge, dass erstens emittierte Substanzen (und damit die Abluftfahne) vermehrt auch in vertikaler Richtung transportiert werden. Zweitens kann die urbane Grenzschicht im Vergleich zur ruralen Grenzschicht eine größere vertikale Ausdehnung erreichen.

### 2.1.2 Lebenszyklus von atmosphärischen Aerosolpartikeln und Spurengasen

Der Lebenszyklus von Spurengasen und Aerosolpartikeln beginnt mit ihrer primären Emission an der Quelle oder sekundären Bildung in der Atmosphäre und endet durch chemische Umwandlung, Deposition an Oberflächen / auf anderen Partikeln (Koagulation) oder Auswaschung. Während des Aufenthalts in der Atmosphäre unterliegen sie vielfältigen Transport- und Transformationsprozessen. Durch Transport werden Luftmassen miteinander vermischt, wodurch sich die Konzentrationen der einzelnen Substanzen ändern (z. B. die absolute Luftfeuchte). Außerdem gelangen Luftmassen in unterschiedliche Regionen mit variierenden Umweltbedingungen (z. B. solare Einstrahlung). Dadurch beeinflusst der Transport auch indirekt die auftretenden Transformationsprozesse. Die Komplexität des Lebenszyklus der Bestandteile der Atmosphäre kann ebenfalls in Abbildung 1 erkannt werden.

#### SPURENGASE:

Die Lebensdauer atmosphärischer Spurengase wird einerseits durch chemische Reaktionen in der Gas- und Partikelphase bestimmt. Volatile (leicht flüchtige) Substanzen können durch Oxidation (Reaktion mit sauerstoffhaltigen Molekülen; Lautenschläger et al., 2005) in Substanzen mit geringerer Volatilität überführt werden. Diese kondensieren auf vorhandene Oberflächen, vor allem die der Aerosolpartikel, auf. Ein Beispiel hierfür ist die Oxidation von Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ) zu Schwefeltrioxid ( $\text{SO}_3$ ), welches extrem wasserlöslich ist und als Folge dessen zur Bildung von Sulfataerosol führt. Ein weiteres Beispiel ist die Umwandlung von emittiertem Stickstoffmonoxid ( $\text{NO}$ ). Hier findet eine Kette von Reaktionen statt, für die das Vorhandensein von ausreichender Sonneneinstrahlung und reaktiver organischer Substanzen maßgeblich ist. Beispielsweise baut Stickstoffmonoxid in einem ersten Schritt bodennahes Ozon ( $\text{O}_3$ ) ab und wird dabei in Stickstoffdioxid ( $\text{NO}_2$ ) umgewandelt. Als Produkte stehen am Ende der Reaktionskette unter anderem wieder Ozon und Nitrataerosol.

Unter geeigneten Umweltbedingungen können auch aus der Gasphase neue Aerosolpartikel gebildet werden (Nukleation). Hier spielen vor allem von Bäumen emittierte volatile organische Substanzen (z. B. Terpene) eine wichtige Rolle, jedoch sind auch im urbanen Umfeld emittierte Substanzen wie beispielsweise Benzol oder Toluol nicht gänzlich zu vernachlässigen (Seinfeld und Pandis, 2006). Andererseits können gasförmige Substanzen auch direkt mit oder ohne Einfluss von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre am Erdboden deponiert werden. Die Lebensdauer atmosphärischer Spurengase reicht von wenigen Tagen (z. B. Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )) bis hin zu mehreren hundert Jahren (z. B. CFC-115 ( $\text{C}_2\text{ClF}_5$ )) (Seinfeld und Pandis, 2006; Sportisse, 2009).

#### AEROSOLPARTIKEL:

Aerosolpartikel unterliegen ebenfalls vielfältigen Umwandlungsprozessen. Sie können Substanzen aus der Gasphase aufnehmen, chemische Reaktionen an ihrer Oberfläche oder im Inneren ablaufen lassen und Reaktionsprodukte wieder in die Gasphase abgeben. Ein Beispiel findet man bei der Prozessierung von Seesalz-Aerosolpartikeln. Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) kann aus der Gasphase auf ihnen aufkondensieren. Diese reagiert mit dem vorhandenen Natriumchlorid ( $\text{NaCl}$ ), wodurch Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) und Chlorwasserstoff ( $\text{HCl}$ ) gebildet werden. Das Letztere wird direkt in die Gasphase abgegeben und marine Aerosolpartikel mit einem reduzierten Anteil an Chlorid bleiben zurück (Seinfeld und Pandis, 2006).

Unter Alterung von Aerosolpartikeln versteht man im Allgemeinen deren Oxidation. Je länger ein Aerosolpartikel sich in der Atmosphäre aufhält, umso häufiger durchläuft es chemische Reaktionen, bei denen die Gesamtanzahl seiner Sauerstoffatome erhöht wird. Daher kann man das Alter verschiedener Aerosolpartikel auch über ihr O/C (Sauerstoff zu Kohlenstoff)-Verhältnis abschätzen. Des Weiteren können sich mehrere Aerosolpartikel zu einem größeren

Partikel akkumulieren (Koagulation), so dass die ursprüngliche Anzahl, Größe und Zusammensetzung der Partikel verändert wird. Dadurch findet man sehr kleine Aerosolpartikel (wenige nm im Durchmesser) nur nahe ihres Entstehungsorts, während ältere Partikel mit Größen zwischen 100 nm und 1  $\mu\text{m}$  überall in der unteren Atmosphäre vorkommen. Aerosolpartikel werden einerseits durch trockene Deposition aus der Atmosphäre entfernt. Hiermit fasst man das Sedimentieren und Impaktieren großer Aerosolpartikel (Durchmesser über 1  $\mu\text{m}$ ) sowie das Diffundieren kleiner Aerosolpartikel (Durchmesser kleiner 100 nm) auf Oberflächen zusammen. Unter feuchter beziehungsweise nasser Deposition versteht man andererseits die Bildung von Wolkentropfen oder Eisteilchen um ein Aerosolpartikel, welche durch Niederschlag aus der Atmosphäre entfernt werden. Ebenfalls mit inbegriffen ist hier die Kollision von Aerosolpartikeln und Hydrometeoren. Die Lebensdauer von Aerosolpartikeln in der unteren Atmosphäre beträgt zwischen wenigen Minuten und einigen Tagen (Jaenicke, 1998).

## 2.2 Forschungsprojekt MEGAPOLI

Das EU FP7 Forschungsprojekt MEGAPOLI (**M**egacities: **E**missions, urban, regional and **G**lobal Atmospheric **P**OLLution and climate effects, and **I**ntegrated tools for assessment and mitigation) startete im Jahr 2008 und die aktive Projektphase endete 2011. Die Analyse der gewonnenen Daten sowie die Veröffentlichung der Ergebnisse ist jedoch noch nicht abgeschlossen. Dieses Projekt basiert auf einer weltweiten Kollaboration von Wissenschaftlern und hat das Ziel, den atmosphärischen Einfluss von Megastädten sowohl mit theoretischen als auch experimentellen Ansätzen zu untersuchen. Megastädte sind definiert als urbane Zentren mit mehr als zehn Millionen Einwohnern (Molina und Molina, 2004). Da die Anzahl dieser riesigen Städte weltweit zunimmt (Vereinte Nationen, 2012), rücken sie zunehmend in den Blickpunkt wissenschaftlicher Forschung. Zusammengefasst sind die wesentlichen Ziele des Projektes:

- Die Untersuchung des Einflusses von großen Luftverschmutzungszentren (z. B. Millionenstädte) auf die lokale, regionale und globale Luftqualität, die atmosphärische Physik und Chemie sowie das weltweite Klima beziehungsweise den Klimawandel.
- Die Aufdeckung und Untersuchung der Querverbindungen zwischen diesen Themenkomplexen.
- Die Entwicklung neuer Modelle, die eine verbesserte Vorhersage der Luftqualität in Megastädten ermöglichen.

Während in theoretischen Modellsimulationen und Satellitenstudien Millionenstädte weltweit miteinbezogen wurden (z. B. London, Moskau, New York, Mexico-Stadt, Delhi und Tokio),

waren die experimentellen Untersuchungen auf die Millionenstadt Paris in Frankreich fokussiert. Der Großraum Paris hat aktuell eine Einwohnerzahl von ungefähr elf Millionen (Vereinte Nationen, 2011). Eine große Vielfalt an Informationen über das MEGAPOLI-Projekt kann auf der Projektseite im Internet nachgelesen werden (MEGAPOLI-Projektseite, 2012).

#### FELDMESSKAMPAGNEN:

Im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes wurden zwei große Feldmesskampagnen durchgeführt, von denen eine im Sommer (01.07. bis 31.07.2009) und eine weitere im Winter (15.01. bis 15.02.2010) stattfand. Die zeitliche Aufteilung der beiden Feldmessungen auf zwei unterschiedliche Jahreszeiten (Sommer und Winter) ermöglicht die Untersuchung von meteorologischen Umwelteinflüssen auf das urbane Aerosol. Es waren jeweils mehrere ortsfeste Messstationen über das Pariser Stadtgebiet verteilt, wobei Standorte sowohl in Außenbezirken zur Untersuchung des urbanen Hintergrunds (Messstation Nord-Ost und Messstation Süd-West) als auch im Zentrum der Stadt (Messstation Innenstadt) in unmittelbarer Nähe zu Ballungsräumen menschlicher Aktivität (z. B. Hauptverkehrsstraßen, Restaurantviertel) ausgewählt wurden (Beekmann et al., 2012). Ein Forschungsflugzeug sowie mehrere mobile, bodengebundene Forschungslabore beprobten zusätzlich den Großraum Paris und die angrenzenden ruralen Gebiete. Bei diesen Messungen lag der Schwerpunkt auf der Untersuchung der advehierten Abluftfahne von Paris sowie der Beprobung atmosphärischer Hintergrundluftmassen. Des Weiteren wurden die mobilen Messfahrzeuge eingesetzt, um sowohl untereinander, als auch mit dem Forschungsflugzeug und den ortsfesten Messstationen Vergleichsmessungen durchzuführen. Diese Vergleichsmessungen geben wichtige Hinweise auf die Kompatibilität und Qualität der einzelnen Datensätze. Eine für die Öffentlichkeit zugängliche Datenbank stellt alle im Rahmen des Projektes gewonnenen Messdaten zur weiteren Analyse zur Verfügung (MEGAPOLI-Datenbank, 2012). Einen Überblick über die wissenschaftlichen Erkenntnisse, die aus den stationären Messungen gewonnen wurden, sind unter anderem in Beekmann et al. (2012), Crippa et al. (2012) und Freutel et al. (2012) zu finden. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden im Wesentlichen die Messungen des mobilen Labors MoLa ausgewertet, welches die größte Anzahl und Vielfalt an Messfahrten durchführte.

### **2.3 Mobiles Aerosolforschungslabor MoLa**

Mobile Aerosolforschungslabore bieten im Gegensatz zu stationären Messeinrichtungen eine hohe zeitliche und räumliche Flexibilität der Messanwendung. Sie erlauben schnelle Standortwechsel für stationäre Messungen und ermöglichen zusätzlich mobile Messungen während der Fahrt. Ausgestattet mit modernen Messinstrumenten mit hoher Zeitauflösung

kann man kleinskalige und fluktuierende Phänomene gut erfassen. Der Begriff „mobiles Labor“ beschreibt nicht nur fahrzeuggestützte Systeme, auch Messeinrichtungen auf Schiffen und Flugzeugen sind darunter zu verstehen. Wobei Letztere nur dann annähernd stationär messen können, wenn ein Zeppelin oder Hubschrauber als Träger fungiert. Das Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz setzte 2008 zum ersten Mal das neu konstruierte mobile Aerosolforschungslabor „MoLa“ ein, welches seitdem kontinuierlich weiterentwickelt und verbessert wird.

### 2.3.1 Aufbau und Ausstattung

Als Basis des MoLa dient ein handelsüblicher Ford Transit-Lieferwagen mit einem zulässigen Gesamtgewicht von 3.85 t. Dieser wurde derart umgebaut, dass er den hohen Ansprüchen eines mobilen Forschungslabors gerecht wird. Hierzu zählt zum Beispiel der Einbau einer leistungsstarken Klimaanlage in Kombination mit einer thermischen Isolierung des Laderaums zur Temperierung der Messgeräte. Des Weiteren verfügt MoLa über eine Luftfederung an der Hinterachse, Rundumkennleuchten sowie Warnleuchten auf dem Dach und ein leistungsstarkes Generatorsystem zur autarken Stromerzeugung, das mit dem Fahrzeugmotor gekoppelt ist. Mit Letzterem kann auch bei stationären Messungen Strom über den eigenen Motor erzeugt werden, wobei die entstehenden Abgase mit Hilfe eines Abgaschlauchs und eines Gebläses windabwärts wegtransportiert werden. Eine andere Option besteht in der Einspeisung von extern erzeugtem Strom in das System der Stromkreisläufe von MoLa. Beide Möglichkeiten der Stromversorgung während stationärer Messungen können in Abbildung 3 a und b gesehen werden.

Die Stromkreisläufe für den Betrieb der Messgeräte sind mit einer unterbrechungsfreien Stromversorgung gegen Stromausfälle gesichert. Ein umfangreiches Notfall- und Sicherheitszubehör unter anderem bestehend aus Feuerlöschern, Warnkegeln, Defibrillator und erweitertem Erste-Hilfe-Kasten gehört ebenfalls zur Ausrüstung. Während mobiler Messfahrten hat eine Person die Möglichkeit, im Laderaum in unmittelbarer Nähe zu den Instrumenten die aktuellen Messwerte auf einem zentralen Computer mit Hilfe einer übersichtlichen Anzeigeoberfläche zu verfolgen. So ist ein direktes Anpassen der Messstrategie an die Umgebungsbedingungen gewährleistet (siehe Kapitel 3), wie auch ein rasches Eingreifen bei technischen Problemen.

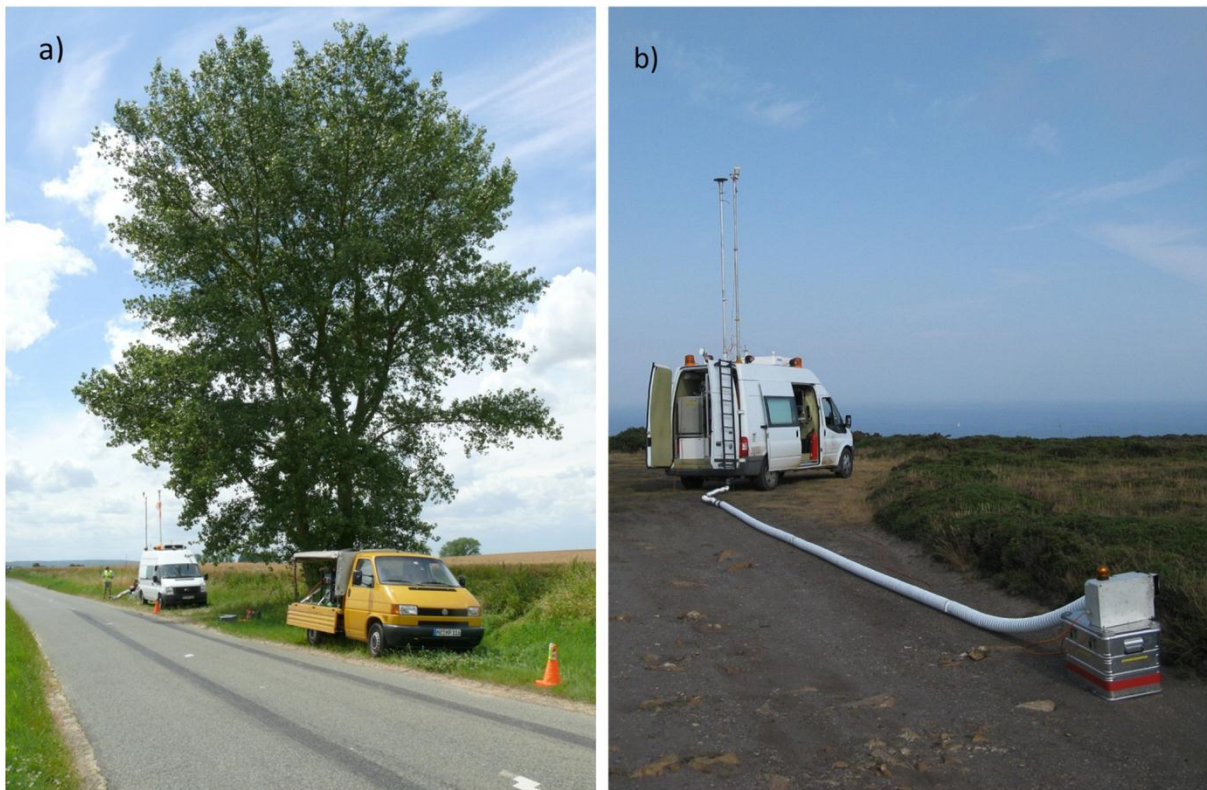


Abbildung 3: a) Externe Stromerzeugung mittels eines Benzingenerators, der auf einem zweiten Fahrzeug installiert ist (gelber Transporter). Ein 100 m langes Kabel leitet den Strom zum mobilen Messfahrzeug MoLa (Foto: S.-L.von der Weiden-Reinmüller). b) Wegleitung der Abgase von MoLa windabwärts des Messstandortes mittels Abgasschlauch und Gebläse. Der für den Betrieb des mobilen Labors notwendige Strom wird durch Generatoren, die an den Motor des Fahrzeugs gekoppelt sind, erzeugt (Foto: F. Drewnick).

#### AEROSOLEINLASSSYSTEM:

Zur Entnahme des Aerosols aus der Umgebungsluft sind drei verschiedene Einlasssysteme vorgesehen: Ein bis auf zehn Meter Höhe erweiterbarer Dacheinlass für stationäre Messungen, ein Fronteinlass über der Fahrerkabine (Höhe 2.20 m) für allgemeine Messfahrten und ein weiterer Fronteinlass im Kühlergrill (Höhe 0.5 m) für direkte mobile Abgasbeprobungen. Ein zusätzlicher pneumatisch erweiterbarer Mast auf dem Dach dient zur Positionierung der Wetterstation in bis zu zehn Metern Höhe. Das gesamte Aerosoleinlasssystem wurde so optimiert, dass eine möglichst geringe Beeinflussung (z. B. durch Partikelverluste als Folge von Impaktion oder Diffusion) des Aerosols während der Sammlung aus der Außenluft und der Weiterleitung zu den Instrumenten vorliegt (von der Weiden, 2008). Die vollständige Charakterisierung des kompletten Einlasssystems mit Hilfe des „Particle Loss Calculators“ (von der Weiden et al., 2009) erlaubt die Schlussfolgerung, dass auftretende Partikelverluste für den jeweiligen Messbereich der Geräte in einer vernachlässigbaren Größenordnung liegen ( $< 10\%$ ). Des Weiteren wurden die Aufenthaltszeiten des Aerosols im

Einlasssystem vermessen und berechnet, um die zeitliche Verzögerung der Detektion für das jeweilige Gerät korrigieren zu können.

In Abbildung 4 ist das MoLa während einer typischen, stationären Messsituation zu sehen. Weitere Details zu Aufbau und Ausstattung von MoLa sind in Drewnick et al. (2012) zu finden.



Abbildung 4: Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa während einer stationären Messung in der Nähe von Paris im Rahmen der MEGAPOLI-Sommernesskampagne. Die Stromversorgung erfolgte mittels des externen Generators, der ungefähr 100 m windabwärts des MoLa positioniert war. Die Probenahme wurde mit Hilfe des Dacheinlasses in etwa 6 m Höhe über dem Erdboden durchgeführt. Die Anströmung des mobilen Labors erfolgte aus Richtung Paris (süd-westlich des Messortes); die in der Fotografie zu sehenden Bäume befanden sich windabwärts des mobilen Labors. Windaufwärts lagen in unmittelbarer Umgebung keine Strömungshindernisse. Die Windgeschwindigkeiten waren bei allen Messungen an diesem Standort niedrig ( $< 5 \text{ m s}^{-1}$ ), so dass die zu sehenden Bäume die Messung nicht wesentlich beeinflussten (Foto: S.-L. von der Weiden-Reinmüller).

### 2.3.2 Messinstrumente

MoLa ist mit modernen, zeitlich hochauflösenden Instrumenten zur Messung von atmosphärischen Spurengasen und Aerosolpartikeln ausgestattet. In Tabelle 1 sind alle Geräte inklusive der relevanten Messparameter und dem grundlegenden Messprinzip aufgelistet, die

während dieser Doktorarbeit in MoLa zum Einsatz kamen. Abhängig vom individuellen Ziel einer Messung wurde die Gerätekonfiguration im Fahrzeug leicht variiert. Der Schwerpunkt der Messungen mit MoLa liegt im Allgemeinen auf der Charakterisierung atmosphärischer Aerosolpartikel. Da sie in enger Verbindung mit einigen Spurengasen stehen (siehe Unterabschnitt 2.1.2), wird zusätzlich eine Auswahl dieser erfasst.

#### SPURENGASE:

Bei den gemessenen Spurengasen handelt es sich im Einzelnen um Kohlenmonoxid (CO), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Wasser (H<sub>2</sub>O), Stickoxide (NO<sub>x</sub>) (Summe aus Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>)), Ozon (O<sub>3</sub>) und Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>). Hierfür werden standardisierte, optische Messverfahren eingesetzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Volumenmischungsverhältnisse von NO<sub>2</sub> nur aus der um einige Sekunden zeitlich versetzten Messung von NO und NO<sub>x</sub> ( $NO_2 = NO_x - NO$ ) berechnet werden. Ändern sich die Konzentrationen dieser sehr schnell, kann hierdurch eine fehlerhafte Berechnung der NO<sub>2</sub>-Konzentrationen die Folge sein. Um die Bestimmung des NO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses zu verbessern, müssten deutlich längere Messzyklen der NO- und NO<sub>x</sub>-Mischungsverhältnisse eingestellt werden. Dies hätte jedoch einen Verlust an zeitlicher Auflösung dieser Messgrößen zur Folge, was insbesondere für mobile Messungen von großem Nachteil wäre.

#### GRÖÖE DER AEROSOLPARTIKEL:

Da sich der Größenbereich von Aerosolpartikeln über mehrere Größenordnungen erstrecken kann, werden verschiedene Größenverteilungsmessgeräte parallel eingesetzt. So kann ein breiter Größenbereich von 5.6 nm bis zu mehreren µm abgedeckt werden. Zusätzlich kommen unterschiedliche Messprinzipien zum Einsatz, die auf den aerodynamischen, optischen oder Elektromobilitäts-Eigenschaften der Partikel beruhen. Damit können weitere Rückschlüsse über deren physikalische Eigenschaften gezogen werden. Die Gesamtpartikelanzahlkonzentration kann für Partikel ab einer Größe von 2.5 nm gemessen werden, was vorteilhaft ist für die Detektion von Partikelneubildungsereignissen. Interessant im Hinblick auf die Einhaltung gesetzlich vorgeschriebener Grenzwerte ist auch die Messung der Partikelgesamtmassenkonzentration in verschiedenen Größenbereichen. PM<sub>10</sub> (Feinstaub) steht hier für die Masse aller Partikel mit einem Durchmesser kleiner als 10 µm (analog für die anderen Bereiche).

#### CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER AEROSOLPARTIKEL:

Die chemische Zusammensetzung der Partikel wird mit drei Geräten untersucht, wobei das Aerosolmassenspektrometer (AMS) das mit Abstand aufwendigste Messverfahren anwendet. Eine ausführliche Beschreibung dieses Messinstruments kann in Drewnick et al. (2005) und DeCarlo et al. (2006) nachgelesen werden. Zusammengefasst werden bei diesem Gerät Aerosolpartikel mit einer Größe kleiner als 1 µm (PM<sub>1</sub>) kontinuierlich in ein Hochvakuum

überführt und dabei auf einen feinen Partikelstrahl fokussiert. Dieser trifft auf ein 600 °C heißes Heizelement, welches alle nicht-refraktären Substanzen verdampft. Ausgenommen sind hierbei Ruß, Metalle, Mineralstaub und Seesalz. Daran schließt sich die Ionisation der verdampften Stoffe mittels Elektronenstoß (70 eV) an. In einem Massenspektrometer wird dann abhängig von der Flugzeit der ionisierten Fragmente ihr  $m/z$  (Masse zu Ladung)-Verhältnis bestimmt. Dieses lässt Rückschlüsse über die ursprüngliche chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel zu. Eine Information über die Größe der gemessenen Aerosolpartikel bekommt man durch eine Flugzeitmessung derselben. Die Zeitmessung startet am sogenannten „Chopper“-Rad, welches durch einen kleinen Spalt nur definierte Partikelpakete durchlässt. Den Endpunkt der Messung stellt die Detektion der Ionen dar. Hierbei wird die Flugzeit der Ionen als vernachlässigbar im Vergleich zur Flugzeit der Partikel angenommen. Man erhält dadurch eine größen aufgelöste, chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel. Das Chopper-Rad hat außerdem die Funktion, den Partikelstrahl regelmäßig komplett zu blockieren, damit eine Messung der Hintergrundbeladung des Gerätes stattfinden kann. In Abbildung 5 ist schematisch der Aufbau des AMS dargestellt.

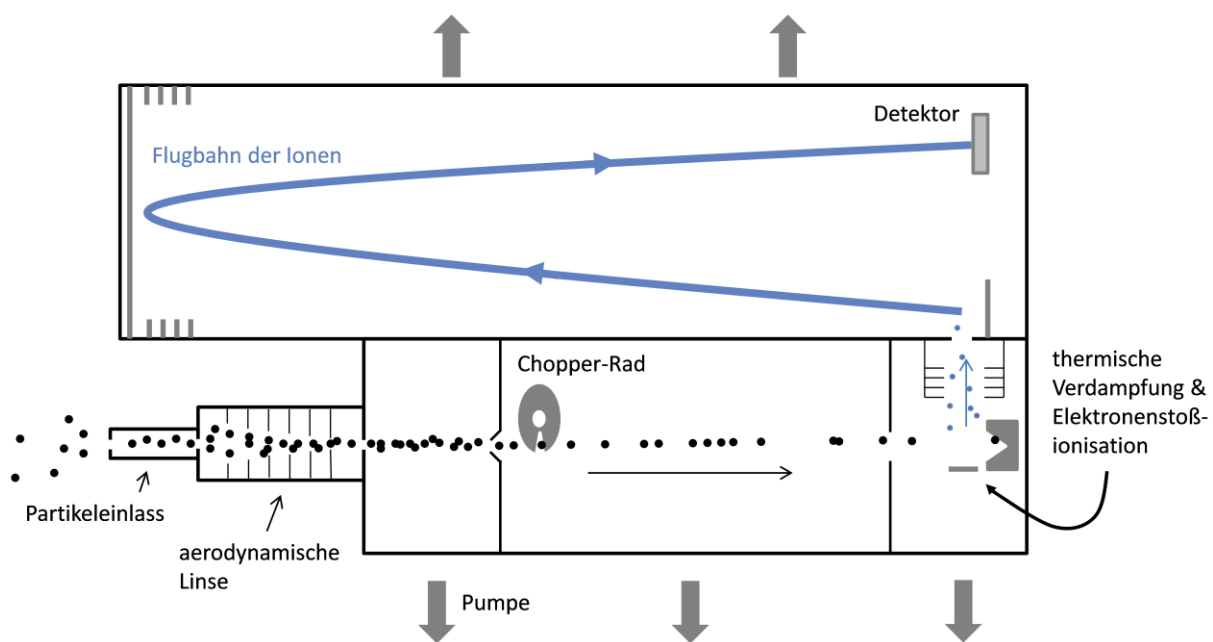


Abbildung 5: Schemazeichnung eines Aerosolmassenspektrometers (HR-ToF-AMS), wie es in MoLa im Rahmen dieser Doktorarbeit zum Einsatz gekommen ist. Die Zeichnung basiert auf einer Darstellung in Canagaratna et al. (2007).

Um die Messungen des AMS zu ergänzen, wird mit zwei weiteren Geräten die Konzentration an Ruß und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) bestimmt. Der Ruß-Monitor sammelt die Aerosolpartikel auf einem Filter und bestimmt mit einer kombinierten Messung des reflektierten und transmittierten Lichts den Mengenanteil an elementarem Kohlenstoff (Ruß). Die Funktionsweise des PAK-Monitors basiert auf dem Photoeffekt.

Aerosolpartikel werden mit UV-Licht bestrahlt, so dass oberflächengebundene PAK-Moleküle ionisiert und die resultierende PAK-konzentrationsabhängige Ladung der Partikel detektiert werden kann. Gasförmige PAKs und PAKs im Inneren der Partikel können mit dieser Methode nicht gemessen werden (Kulkarni et al., 2011).

#### METEOROLOGIE UND ERGÄNZENDE MESSPARAMETER:

Eine Wetterstation zeichnet die gängigen meteorologischen Parameter Windrichtung, Windgeschwindigkeit, Luftdruck, relative Luftfeuchte, Temperatur und Niederschlag auf. Ein Pyranometer ergänzt die Strahlungsflussdichte. Mit Hilfe eines GPS-Gerätes wird kontinuierlich die Position, Höhe und Geschwindigkeit des MoLa aufgezeichnet, was notwendige Informationen für die Analyse der mobilen Messdaten sind. Eine Webcam in der Fahrerkabine mit Blick durch die Windschutzscheibe hält die Umgebungsbedingungen fest, um später Rückschlüsse auf die Geschehnisse zu erlauben. Diese Videos werden außerdem zur Entfernung von lokalen Störeinflüssen (z. B. Kontamination durch lokale Emissionen) aus den Datensätzen verwendet (siehe Abschnitt 4.1). Ein handelsüblicher Geigerzähler rundet die Messgerätevielfalt des MoLa ab.

Tabelle 1: Messinstrumente des MoLa, die während der unterschiedlichen Messungen im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendet wurden. Diejenigen Geräte, die während der MEGAPOLI-Feldkampagnen eingesetzt wurden, sind in blauer Schriftfarbe gekennzeichnet. Zusätzlich sind für jedes Gerät die Parameter Messgröße, generelles Messprinzip, Größenbereich, Zeitauflösung und Nachweisgrenze angegeben. Weitere Informationen zu den Instrumenten sind unter dem jeweiligen Literaturhinweis in der Fußnote zu finden. Verwendete Abkürzungen werden ebenfalls in der Fußnote sowie im Anhang D definiert.

Gerät	Messgröße	Messprinzip	Größenbereich	Zeitauflösung	Nachweisgrenze*
AMS <sup>1</sup>	größenaufgelöste chemische Aerosolpartikelzusammensetzung	thermische Verdampfung und Elektronenstoßionisation im Hochvakuum	50 nm – ~ 1 µm	1 min	Organik: 0.03 (S) / 0.01 (W) µg m <sup>-3</sup> Nitrat: 0.05 (S) / < 0.01 (W) µg m <sup>-3</sup> Sulfat: < 0.01 (S) / 0.01 (W) µg m <sup>-3</sup> Ammonium: 0.06 (S) / 0.03 (W) µg m <sup>-3</sup> Chlorid: 0.01 (S) / 0.02 (W) µg m <sup>-3</sup>
MAAP <sup>2</sup>	Ruß-Massenkonzentration	Lichttransmission und -reflexion einer Filterprobe	10 nm – 1 µm	1 min	0.1 µg m <sup>-3</sup>
PAS <sup>3</sup>	PAK-Massenkonzentration	UV-Ionisation, Photoeffekt	10 nm – 1 µm	12 s	1 ng m <sup>-3</sup>
CPC <sup>4</sup>	Partikelanzahlkonzentration	Anwachsen durch Kondensation, Streulichtdetektion	2.5 nm – 3 µm	1 s	k. A.
APS <sup>5</sup>	Partikelgrößenverteilung	aerodynamische Beschleunigung, Lichtschranke	0.5 – 20 µm (52 Kanäle)	1 s	k. A.
ELPI <sup>6</sup>	Partikelgrößenverteilung	aerodynamisches Verhalten, elektrische Detektion	30 nm – 10 µm (12 Kanäle)	2 – 3 s	k. A.
FMPS <sup>7</sup>	Partikelgrößenverteilung	elektrische Mobilität, elektrische Detektion	5.6 – 560 nm (32 Kanäle)	1 s	k. A.
OPC <sup>8</sup>	Partikelgrößenverteilung	Lichtstreuungsintensität	0.25 – 32 µm (31 Kanäle)	6 s	k. A.

EDM <sup>9</sup>	Partikelmassenkonzentration	basierend auf OPC, Berechnung unter Annahme einer Partikelgrößenverteilung	PM <sub>1</sub> , PM <sub>2,5</sub> , PM <sub>10</sub>	6 s	Unsicherheit: 5 %
TEOM <sup>10</sup>	Partikelmassenkonzentration	Änderung der Eigenfrequenz eines oszillierenden Filters	PM <sub>10</sub>	15 min	Genauigkeit: 2.5 µg m <sup>-3</sup>
Airpointer <sup>11</sup>	Volumenmischungsverhältnis von O <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , CO, NO, NO <sub>x</sub> , NO <sub>2</sub> (berechnet)	UV-Absorption, UV-Fluoreszenz, IR-Absorption, Chemilumineszenz	k. A.	15 s – 1 min	O <sub>3</sub> : < 1.0 ppbV SO <sub>2</sub> : < 1.0 ppbV CO: < 0.2 ppmV NO <sub>x</sub> : < 1.0 ppbV
LI-COR <sup>12</sup>	Volumenmischungsverhältnis von CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	IR-Absorption	k. A.	1 s	CO <sub>2</sub> : < 1 ppmV (RMS-Rauschen ) H <sub>2</sub> O: < 10 ppmV (RMS-Rauschen)
Wetterstation <sup>13</sup>	Windrichtung und -geschwindigkeit, Temperatur, relative Luftfeuchte, Druck, Niederschlag	Dopplereffekt, kapazitive Messungen, akustische Detektion	k. A.	1 s	Genauigkeit: Windgeschwindigkeit: 0.3 m s <sup>-1</sup> Windrichtung: 3° Temperatur: 0.3 °C Relative Feuchte: 3 % Druck: 0.5 hPa Niederschlag: 5 %
Pyranometer <sup>14</sup>	Strahlungsflussdichte	Prinzip der Thermosäule	k. A.	1 s	Genauigkeit: 10 %
Geigerzähler <sup>15</sup>	α, β, γ -Strahlung	Stoßionisation	k. A.	10 s	k. A.
GPS <sup>16</sup>	Position und Geschwindigkeit des Fahrzeugs	Laufzeitunterschiede von Satellitensignalen	k. A.	1 s	k. A.
Webcam <sup>17</sup>	Blick durch die Windschutzscheibe	k. A.	k. A.	1 s	k. A.

\* Bestimmt mit der Methode nach Drewnick et al. (2009) oder vom Hersteller angegeben. Für das AMS sind die substanzabhängigen Nachweisgrenzen aus den MEGAPOLI-Sommerdaten (S) und -Winterdaten (W) berechnet worden.

<sup>1</sup> Aerosolmassenspektrometer (AMS), HR-ToF-AMS, Aerodyne Research, Inc., USA, (<http://aerodyne.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>2</sup> Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP), Carusso / Modell 5012 MAAP, Thermo Electron Group, USA, (<http://thermoscientific.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>3</sup> Photoelectric Aerosol Sensor (PAS), EcoChem Modell PAS2000, Ansyco, Deutschland, (<http://ansyco.de>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>4</sup> Condensation Particle Counter (CPC), Modell 3786, TSI, Inc., USA, (<http://tsi.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>5</sup> Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer (APS), Modell 3321, TSI, Inc., USA

<sup>6</sup> Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), Modell Classic, Dekati, Ltd., Finnland (<http://dekati.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>7</sup> Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (FMPS), Modell 3091, TSI, Inc., USA

<sup>8</sup> Optical Particle Counter (OPC), Modell 1.109, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland, (<http://grimm-aerosol.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>9</sup> Environmental Dust Monitor (EDM), GRIMM EDM 180, Grimm Aerosoltechnik, Deutschland

<sup>10</sup> Tapered element oscillating microbalance (TEOM), Modell TEOM 1400a inklusive FDMS 8500, Rupprecht & Patashnick Co., Inc., USA, (Patashnick und Rupprecht, 1991)

<sup>11</sup> Airpointer, Recordum Messtechnik GmbH, Österreich, (<http://www.recordum.com/wp/de>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>12</sup> LI-COR, Modell LI-840, LI-COR Biosciences, Corp., USA, (<http://licor.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>13</sup> Wetterstation, Modell WXT520, Vaisala, Finnland, (<http://vaisala.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>14</sup> Pyranometer, Modell CMP3, Kipp & Zonen B.V., Niederlande, (<http://kippzonen.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>15</sup> Geigerzähler, Modell Gamma-Scout online, GAMMA-SCOUT GmbH, Deutschland, (<http://gamma-scout.de>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>16</sup> GPS, Modell GPSmap 278, Garmin Ltd., USA, (<http://garmin.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)

<sup>17</sup> Webcam, Modell EDIMAX IC7000, Edimax Technology Co., Ltd., Taiwan, (<http://edimax.com>, letzter Zugriff 10.10.2012)



Im Prinzip können mit MoLa stationäre Messungen an jedem beliebigen Ort durchgeführt werden, solange dieser für das Fahrzeug erreichbar ist. Mobile Messungen sind mit variablen Geschwindigkeiten von bis zu  $100 \text{ km h}^{-1}$ , geeignete Straßenbeschaffenheiten vorausgesetzt, möglich<sup>18</sup>. Dadurch ergibt sich eine Vielzahl an denkbaren Messpraktiken zur Untersuchung von atmosphärischem Aerosol. In diesem Kapitel werden solche Messstrategien vorgestellt, die sich zur Erforschung von urbanem Aerosol anbieten. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf Vorgehensweisen, die besonders geeignet sind, um die Abluftfahne einer großen Flächenquelle (z. B. Megastadt) zu charakterisieren. Diese Messstrategien wurden während mehrerer Feldmessungen eingesetzt und auf ihre Praxistauglichkeit geprüft (siehe Kapitel 5). Eine ausführliche Diskussion der Anwendbarkeit, ihres Potentials aber auch der Grenzen findet sich in Abschnitt 5.3.

#### **3.1 Allgemeine Anwendungsmöglichkeiten von MoLa**

Eine Einsatzmöglichkeit von MoLa zur Untersuchung von urbanem Aerosol ist das Durchführen stationärer Messungen an verschiedenen Orten innerhalb einer Stadt sowie auch im Umland des bebauten Gebietes. Durch die kurzen Auf- und Abbauzeiten von maximal zehn Minuten kann im Laufe eines Tages der Messort mehrfach gewechselt werden. Diese Methode bietet sich beispielsweise für standortabhängige Messungen der Luftqualität an. Entsprechende Ergebnisse werden in Unterabschnitt 5.2.2 vorgestellt.

Messungen am gleichen Standort zu verschiedenen Zeiten mit unterschiedlichen Wetter-situationen erlauben zudem die Evaluierung des Einflusses der Meteorologie auf beispielsweise die Zusammensetzung der urbanen Atmosphäre. Werden hingegen systematische, mobile Messungen innerhalb einer geographischen Region durchgeführt, kann eine Art Kartierung der Luftqualität innerhalb des erfassten Gebiets erfolgen. Zwar ist mit dieser Strategie nur eine Momentaufnahme der atmosphärischen Situation möglich, aber es lassen sich dennoch Rückschlüsse auf die räumliche Verteilung von Luftschadstoffen ziehen. Eine Umsetzung dieser Strategie wird zum Beispiel in Canagaratna et al. (2010) vorgestellt. Hier wurde die zeitliche Entwicklung und räumliche Verteilung von primären Partikeln aus Fahr-

---

<sup>18</sup> Diese Höchstgeschwindigkeit ergibt sich dadurch, dass MoLa ein zulässiges Gesamtgewicht von 3.85 t hat und damit den gesetzlichen Regelungen für Lastkraftwagen unterliegt. In Deutschland ist damit beispielsweise eine Höchstgeschwindigkeit von  $80 \text{ km h}^{-1}$ , in Frankreich von  $90 \text{ km h}^{-1}$  und in Spanien von  $100 \text{ km h}^{-1}$  vorgegeben (ADAC, 2012).

zeugabgasen untersucht. Mit dem mobilen Labor MoLa wurde eine Kartierungsmessfahrt durch West-Europa im Rahmen einer Messkampagne in Süd-Spanien durchgeführt (Unterabschnitt 5.2.1).

Eine weitere Option ist die direkte Beprobung von Quellen wie Fahrzeugen oder Industrieanlagen, die sowohl stationär als auch mobil umsetzbar ist. Ein Beispiel hierfür findet sich in Schneider et al. (2005). Hier wurde mit einem mobilen Labor eine Studie zur Untersuchung von Nukleationspartikeln in Dieselabgasen durchgeführt, wobei das mobile Labor für Verfolgungsmessfahrten einzelner Fahrzeuge eingesetzt wurde.

## **3.2 Charakterisierung urbaner Abluffahnen**

Da Millionenstädte eine große Dichte an intensiven Emissionsquellen anthropogener Luftschadstoffe aufweisen, entwickelt sich oft eine ausgeprägte Abluffahne windabwärts des Stadtgebietes (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Eine notwendige Bedingung hierfür ist das Vorhandensein einer Luftströmung, die die emittierten Substanzen advehiert. Je turbulenter die atmosphärischen bodennahen Strömungsverhältnisse sind, umso schneller werden die Emissionen verteilt und verdünnt. Starke Strömungen mit konstanter Windrichtung können die Abluft der Stadt schnell bis in große Entfernungen transportieren. Die meteorologischen Gegebenheiten sind also von wesentlicher Bedeutung für die Entwicklung und Ausprägung der Abluffahne. Die Topographie der Region, in der eine Megastadt liegt, ist ebenfalls ausschlaggebend. Eine Kessellage kann beispielsweise den Abtransport der Luftschadstoffe behindern. Die in dieser Doktorarbeit untersuchte Großstadt Paris liegt hingegen in flachem Terrain, so dass bei jeder Windrichtung eine Abluffahne zu beobachten sein sollte. Da a priori die Intensität und exakte Lage einer Abluffahne jedoch nur anhand von Modellsimulationen und punktuellen Windmessungen abgeschätzt werden kann, sind besondere Messstrategien zur Identifizierung und Charakterisierung der Abluffahne notwendig. In den folgenden Unterabschnitten werden drei grundsätzlich verschiedene Methoden zur Untersuchung der Abluffahne mit dem mobilen Labor MoLa vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und angewendet worden sind. Je nach vorherrschenden Umweltbedingungen wie Abluffahnenintensität oder Stabilität der Windrichtung ist eine der Methoden besonders vorteilhaft.

### **3.2.1 Querschnittsmessungen**

Ein Querschnitt durch die Abluffahne einer Stadt wird ausgeführt als eine Messung, bei der man in annähernd konstantem Abstand zur Quellregion um diese herumfährt. Das mobile Messfahrzeug deckt demnach einen mehr oder weniger großen Anteil einer Kreislinie um das Stadtzentrum ab. Hierbei muss beachtet werden, dass der abgedeckte Winkelbereich so groß

gewählt wird, dass die Abluffahne komplett durchfahren wird. Außerdem ist es wichtig, dass zusätzlich zur Abluffahne auch atmosphärische Hintergrundluftmassen beprobt werden; andernfalls ist einerseits eine zuverlässige Identifizierung der von der Großstadt geprägten Luftmassen nicht möglich (siehe Unterabschnitt 5.1.1). Andererseits kann der Einfluss der Stadt auf die regionale Luftqualität nur dann quantitativ bestimmt werden, wenn die aktuelle Hintergrundluftbelastung bekannt ist. Werden mehrere Querschnitte hintereinander in unterschiedlichen Abständen zur Stadt durchgeführt, kann zusätzlich untersucht werden, wie sich die Struktur der Abluffahne mit zunehmender Transportdauer ändert und die städtischen Emissionen mit der Zeit transformiert werden. Eine Abnahme der Konzentrationen von Spurengasen und Aerosolpartikeln mit zunehmender Entfernung ist auf Grund von Vermischung mit Hintergrundluftmassen zu erwarten. Jedoch finden ebenso chemische und physikalische Umwandlungsprozesse während der Advektion statt (siehe Unterabschnitt 2.1.2), die zur verstärkten Abnahme oder auch Zunahme einer Substanz führen können. Wird bei einer Querschnittsmessung die komplette Abluffahne durchfahren, kann außerdem deren Form betrachtet werden. An den Rändern finden turbulente Durchmischungsprozesse mit den angrenzenden Hintergrundluftmassen statt, die für einen kontinuierlichen Übergang von Abluffahne zu unbeeinflusster Luft sorgen. Wie schnell eine Abluffahne in der Atmosphäre unter variablen Wetterbedingungen verdünnt wird, lässt sich mit dieser Methode untersuchen. Da die unterschiedlichen Emittenten einer Flächenquelle wie Paris nicht gleichmäßig auf das Stadtgebiet verteilt sind, ist die Analyse der Homogenität der Abluffahne durch Querschnittsmessungen ebenfalls interessant.

#### METEOROLOGISCHE VORAUSSETZUNGEN:

Für eine erfolgreiche Querschnittsmessung sind relativ stabile Windbedingungen notwendig, da die Durchführung einer kompletten Querschnittsmessung mehrere Stunden dauern kann (je nach zu fahrender Strecke). Dreht sich der Wind signifikant (mehr als etwa zehn Grad) innerhalb dieser Zeit, kann die Struktur der Abluffahne nicht zuverlässig untersucht werden, da diese in der Breite verzerrt erscheint. Zusätzlich wird eine Unterscheidung zu Hintergrundluftmassen erschwert. Des Weiteren sollte kein zeitlich oder räumlich begrenzter Niederschlag fallen, da durch diesen Aerosolpartikel und Spurengase aus der Atmosphäre entfernt werden können. Das würde wiederum die Eigenschaften der Abluffahne lokal verändern. Um den Einfluss des Niederschlags auf die Luftschadstoffbelastung zu untersuchen, sind flexible stationäre Messungen besser geeignet (Unterabschnitt 3.2.3). In Abbildung 6 sind zwei Querschnittsmessungen in unterschiedlichen Abständen durch die Abluffahne von Paris schematisch dargestellt. Die Abluffahne ist erkennbar als blau bis grünlich eingefärbter Bereich, Paris befindet sich in der gelblich-rot markierten Region. Aus dem Maßstab der Karte ist ersichtlich, dass eine einzelne Querschnittsfahrt hier mehrere hundert Kilometer lang

sein muss, um sowohl Hintergrund- als auch urban beeinflusste Luftmassen abdecken zu können. Die zugrundeliegende Karte stellt das Ergebnis einer Ablufftahnensimulation für einen Zeitpunkt während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne dar. Auf das dafür verwendete Modell wird in Abschnitt 3.3 und Unterabschnitt 4.3.1 näher eingegangen.

Während der MEGAPOLI-Sommernessungskampagne wurden mit MoLa sechs Querschnittsmessfahrten durchgeführt. Im Winter konnten 17 dieser Messungen stattfinden.

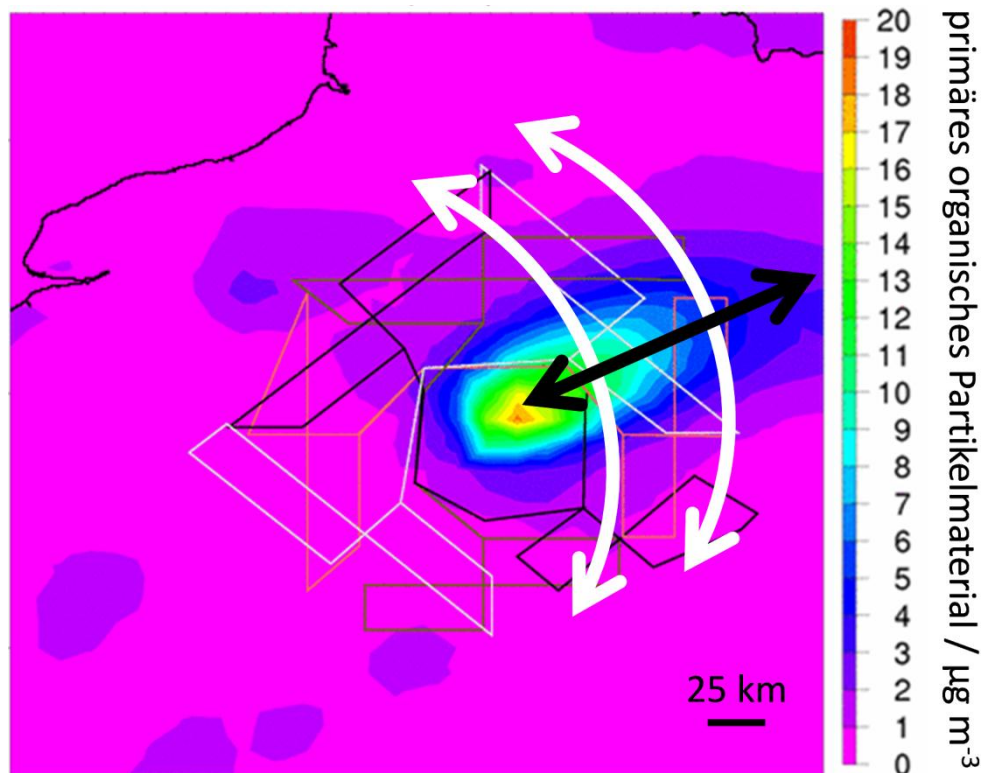


Abbildung 6: Schematische Darstellung zweier Querschnittsmessungen (weißer Doppelpfeil) sowie einer radialen Messfahrt (schwarzer Doppelpfeil) durch die Ablufftahn der Großstadt Paris. Farbkodiert ist die Konzentration des primären organischen Partikelmaterials dargestellt, welche ein Indikator für unprozessierte, anthropogen emittierte Luftverschmutzung ist. Paris befindet sich im gelb bis rot eingefärbten Bereich, der gleichzusetzen ist mit den höchsten Konzentrationen des primären organischen Partikelmaterials. Der Maßstab der Karte ist gegeben über die Länge der rechts unten eingezeichneten Linie, welche etwa einer Distanz von 25 km entspricht. Die Zickzack-Linien, die rund um Paris eingezeichnet sind, stellen mögliche Flugrouten des Forschungsflugzeugs dar; sie sind hier jedoch nicht von Relevanz. Die zugrundeliegende Karte der Schadstoffverteilung basiert auf einer Prev'Air-Modellsimulation (Prev'Air, 2012; siehe auch Abschnitt 3.3 und Unterabschnitt 4.3.1).

### 3.2.2 Radiale Messfahrten

Die zugrundeliegende Idee einer radialen Messfahrt basiert auf dem Prinzip einer quasi-Lagrange'schen Messung. Das bedeutet, dass man näherungsweise innerhalb ein und desselben Luftpakets misst, während dieses von der Stadt wegtransportiert wird. Eine radiale

Messfahrt beginnt daher am Stadtrand und führt möglichst mittig durch die Abluffahne bis in eine möglichst große Distanz zum Ursprungsort. Da die radiale Fahrtgeschwindigkeit von MoLa ungefähr so groß ist wie die mittlere Advektionswindgeschwindigkeit der Abluffahne (ca.  $30 \text{ km h}^{-1}$ ), handelt es sich um eine quasi-Lagrange'sche Messung. Diese Art der Messung eignet sich besonders zur Untersuchung von Verdünnungs- und Transformationsprozessen innerhalb der Abluffahne. Man kann hiermit einerseits abschätzen, bis zu welcher Entfernung der Einfluss der Großstadtemissionen auf die Luftqualität der umliegenden Regionen noch deutlich erkennbar ist. Andererseits findet zusätzlich zur kontinuierlichen Verdünnung der urbanen Luftschadstoffe auch deren Umwandlungen statt. Beispiele hierfür wurden in Unterabschnitt 2.1.2 genannt. Wird eine bestimmte Substanz durch einen chemischen Prozess zerstört, nimmt ihre Konzentration schneller ab als durch den Verdünnungsprozess allein. Gleichzeitig wird eine andere chemische Verbindung erzeugt, was durch den Anstieg der Konzentration dieser erkennbar ist. Ähnliches gilt für das zu erwartende Partikelwachstum.

#### METEOROLOGISCHE VORAUSSETZUNGEN:

Um eine radiale Messfahrt über mehr als hundert Kilometer innerhalb der Abluffahne durchführen zu können, muss die Windrichtung sehr konstant sein. Der Großraum Paris hat einen Durchmesser von ungefähr 40 km, was bedeutet, dass der Kernbereich der Abluffahne in Stadtnähe eine ähnliche Breite hat. Das führt jedoch dazu, dass in einer Entfernung von 150 km zur Stadt eine Windrichtungsänderung von  $10^\circ$  zu einer Verschiebung des Zentrums der Abluffahne von mehr als 26 km führt. Dies kann bedeuten, dass man sich bei instabilen Windverhältnissen möglicherweise mit dem mobilen Labor nicht mehr innerhalb beziehungsweise im Kernbereich der urban beeinflussten Luftmasse befindet und daher falsche Rückschlüsse über deren Eigenschaften zieht. Zusätzlich bedeutet es auch, dass man die Transportrichtung der Abluffahne bereits vor der Messung genau kennen muss, damit man die Messfahrt nicht in der falschen Richtung von Paris ausführt. In Abbildung 6 ist ebenfalls die schematische Abbildung einer Radialfahrt angedeutet.

Im Sommer wie im Winter lagen während der MEGAPOLI-Kampagne je dreimal geeignete Wetterbedingungen für eine Radialfahrt vor.

### 3.2.3 Flexible stationäre Messungen

Eine dritte Messstrategie besteht darin, stationäre Messungen innerhalb der Abluffahne oder alternativ in reinen Hintergrundluftmassen durchzuführen. Wählt man einen Messort windabwärts der Großstadt, kann man die tageszeitliche Variation und auch den Einfluss der Umweltbedingungen auf die advehierten Spurengase und Aerosolpartikel untersuchen. Bedeutende Faktoren sind hier neben vielen anderen die Schwankung der Verkehrsdichte und die Veränderung der Strahlungsflussdichte des Sonnenlichts. Eine Beprobung der Hinter-

grundluftmassen außerhalb des Einflussbereichs der Stadt (z. B. windaufwärts) erlaubt eine Abschätzung des Bereichs, innerhalb dessen sich die Luftbelastung durch aus großen Entfernungen herantransportierte Substanzen bewegt. Hier spielt zusätzlich zu meteorologischen Gegebenheiten die Luftmassenherkunft eine relevante Rolle. Atlantische Luftmassen beispielsweise werden meistens eine deutlich geringere Luftverschmutzung aufweisen als solche mit Zugbahnen über Ost-Europa. Liegt der besondere Fall einer kontinuierlichen Winddrehung über den Tag vor, kann ein Messort auch so platziert werden, dass ein Querschnitt durch die Abluftfahne gemessen wird. Die Analysemöglichkeiten sind dann denen einer Querschnittsfahrt ähnlich. Um etwas über auftretende Verdünnungs- und Umwandlungsprozesse herausfinden zu können, ist es möglich, mehrere stationäre Messungen windabwärts der Stadt in unterschiedlichen Entfernungen durchzuführen. Hierbei ist allerdings der quasi-Lagrange'sche Charakter der Messung nicht gegeben, da immer neue Luftpakete an den Messort herantransportiert werden. Man muss also beachten, dass Änderungen der Quellstärke oder der Hintergrundbelastung ebenfalls einen Einfluss auf diese Messergebnisse haben.

Im Sommer wurde im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagne fünfzehnmal mit MoLa stationär gemessen, im Winter zehnmal.

### **3.3 Planung und Realisierung der individuellen Messungen**

Um eine Messung sinnvoll planen und durchführen zu können, benötigt man a priori eine Information darüber, wo und in welcher Intensität die Abluftfahne zu erwarten ist. Es kann ein Netzwerk meteorologischer Messstationen benutzt werden, um sich einen Überblick über die aktuelle Wetterlage zu verschaffen. Für den Großraum Paris stellt beispielsweise der nationale Wetterdienst Meteo France aktuelle und archivierte Messdaten online zur Verfügung (Meteo France, 2012). Eine weitere Option bieten Wettervorhersagemodelle, die lokal, regional oder global den Zustand der Atmosphäre für mehrere Stunden bis Tage vorhersagen.

PREV'AIR-VORHERSAGEMODELL:

Im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes wurden mit Hilfe des Prev'Air-Vorhersagemodells (Honoré et al., 2008; Prev'Air, 2012) täglich für fünf verschiedene Zeitpunkte Prognosen über die zu erwartende Luftqualität in verschiedenen Höhenschichten erstellt. Diese Luftqualitätsvorhersagen basieren auf Berechnungen der Grenzschichthöhe sowie einiger meteorologischer Parameter (z. B. Windrichtung und -stärke). Das Prev'Air-Vorhersagesystem basiert auf nationalen, europaweiten sowie globalen Vorhersagesimulationen. Aus diesen Simulationen werden standardmäßig Luftqualitätsprognosen für Europa und im Speziellen Frankreich erstellt. Diese Karten stehen als 2-Tages- (zwei Tage im Voraus berechnet), 1-Tages- (ein Tag im Voraus berechnet) und Tagesvorhersage (am selben Tag berechnet) zu

Verfügung. Zusätzlich werden im Nachhinein Reanalysen der Luftqualität mittels posteriori-Simulationen unter Einbezug der tatsächlich gemessenen meteorologischen Parameter durchgeführt und die Ergebnisse ebenfalls als Kartenmaterial veröffentlicht (Unterabschnitt 4.3.1). Hilfreich für die Abschätzung der Orientierung der Abluftfahne von Paris zur Planung einer Messfahrt waren insbesondere die Vorhersagen der Indikatoren wenig prozessierter Luftverschmutzung  $O_3$ ,  $NO_2$  und des primären organischen Partikelmaterials auf Bodenniveau. Die Flugzeugmessungen wurden hingegen mit Vorhersagen der Luftqualität in einer höheren Luftschicht geplant. Die Abluftfahne einer Großstadt ist charakterisiert durch eine Zunahme an den oben erwähnten Luftschadstoffen im Vergleich zu atmosphärischen Hintergrundluftmassen. Daher lässt sich mit diesem Modell die Abluftfahnenrichtung und -stärke direkt vorhersagen. Ein Beispiel für ein Endprodukt des Prev'Air-Systems wird in Abbildung 6 gezeigt. Hierbei handelt es sich um eine Reanalysekarte der Konzentrationsverteilung primären organischen Partikelmaterials, auf der die Abluftfahne von Paris gut zu erkennen ist.

#### PLANUNG EINER MESSFAHRT:

Am Vorabend jedes Messtages wurde sich mit den genannten Möglichkeiten ein Überblick über die zu erwartende Wetterlage und Ausbreitungsrichtung der Abluftfahne gemacht. Die Entscheidung, welche Strategie die erfolgversprechendste für die bevorstehende Messung sein wird, wurde am Morgen kurz vor der Abfahrt gefällt. Welche Kriterien hierbei relevant sind, ist im vorangegangenen Abschnitt diskutiert worden. Anschließend wurde hochaufgelöstes Kartenmaterial in Form von Faltkarten und digitalen Karten herangezogen, um die genaue Fahrtroute festzulegen. Es wurde dabei besonders darauf geachtet, dass möglichst wenige lokale Quellen in unmittelbarer Nähe zum Messort zu erwarten sind und entlang der Messroute die Topographie und Bebauung eine freie Anströmung des mobilen Labors nicht verhindert. Dies bedeutet, dass für mobile Messungen wenn möglich wenig befahrene Straßen gewählt wurden. Fahrten durch Städte und Dörfer sowie Täler und Wälder wurden soweit es ging vermieden. Das MoLa hat eine Gesamthöhe von 3.15 m und ein Gesamtgewicht von über 3.5 t, was ebenfalls bei Routen mit Brücken-Über- oder Unterfahrten zu beachten war. Stationäre Messstandorte wurden so ausgewählt, dass windaufwärts keine relevanten Emissionsquellen wie Dörfer, Industrieanlagen oder Autobahnen in der Nähe lagen. Jede lokale Emission von Luftschadstoffen kann die Analyse der Abluftfahne erschweren oder verfälschen. Darauf wird in Abschnitt 4.1 näher eingegangen. Des Weiteren wurde bei stationären Messungen auf eine freie Anströmung der Luftmassen zum Messort geachtet, was Lagen in Senken oder hinter Wäldern ausschloss.

In Abbildung 7 ist die Planung einer Radialmessfahrt mit Hilfe mehrerer Faltkarten bildlich dargestellt. Die mit dieser Methode festgelegte Messroute wurde dann in einen Routenplaner

übertragen. Hierfür wurden multiple Punkte entlang der geplanten Wegstrecke gesetzt und diese an das GPS-System des MoLa übertragen, welches dann während der Fahrt entlang dieser Stützpunkte die Messroute navigierte. Auf den üblicherweise gewählten Nebenstraßen war mit MoLa eine durchschnittliche Fahrtgeschwindigkeit von  $50 \text{ km h}^{-1}$  möglich. Da pro Messfahrt in der Regel mehrere hundert Kilometer zurückgelegt werden sollten, dauerten die Messfahrten tendenziell um die zehn Stunden. So war es nicht möglich, beliebig viele Messfahrten an einem Tag durchzuführen.



Abbildung 7: Planung einer Radialmessfahrt während der MEGAPOLI-Sommerfeldmessung mittels mehrerer Falkarten der Umgebung von Paris. Die in dieser Fotografie zu sehenden Domino-Steine markieren grob die geplante Wegstrecke. Für den Routenplaner mussten deutlich mehr Wegpunkte entlang der Wegstrecke gesetzt werden, damit das Programm entlang der geplanten Route (v. a. auf Nebenstraßen) navigierte (Foto: S.-L. von der Weiden-Reinmüller).

Da das mobile Labor MoLa erst zu Beginn dieser Doktorarbeit fertig entwickelt worden war und somit im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal für Messfahrten eingesetzt wurde, mussten zunächst einmal Methoden zur Analyse von mobilen Messdaten entwickelt werden. Daten, die durch mobile Messungen gewonnen wurden, unterscheiden sich in einigen Punkten von solchen stationärer Untersuchungen. Dies liegt daran, dass sich die Umweltbedingungen viel schneller und häufiger ändern, wenn man sich fortbewegt. Die Temperatur ändert sich dann zum Beispiel nicht mehr nur mit dem Sonnenstand, sondern auch mit den Gegebenheiten des Ortes, an dem man sich befindet. Fährt man zum Beispiel von einer offenen Landschaft in ein schattiges Tal, ist die zu erwartende Temperaturänderung nicht durch die Tageszeit bestimmt. Ein anderes Beispiel ist die unterschiedliche Dichte an lokalen Luftverschmutzungsquellen beispielsweise innerhalb eines Dorfes oder inmitten eines unbebauten Gebietes (Abschnitt 4.1). Das bedeutet, dass eine weitere Dimension der Messdaten erzeugt wird, die bei der späteren Analyse relevant ist. Die Variation eines Messparameters hängt nicht mehr nur von zeitlichen Veränderungen, sondern auch von der räumlichen Inhomogenität der Atmosphäre ab.

Des Weiteren ist die Anwendung komplexer Analyseprogramme durch die hohe Variabilität mobiler Messdaten anspruchsvoll. Dies zeigte sich besonders bei der vertiefenden Auswertung der Aerosolmassenspektrometerdaten (Abschnitt 4.2). Da der Schwerpunkt der Messungen im Rahmen dieser Doktorarbeit auf der Charakterisierung von urbanem Aerosol und insbesondere der urbanen Abluftfahnen lag, werden in diesem Kapitel auch Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft diskutiert (Abschnitt 4.3). Nur wenn man weiß, ob eine Luftmasse wirklich urbanes Gebiet überströmt hat, kann man den Einfluss einer Stadt auf die Atmosphäre untersuchen. Die Schwierigkeit hierbei ist wieder durch den kontinuierlichen Ortswechsel bei mobilen Messfahrten gegeben, der bedingt, dass möglicherweise verschiedene Luftmassen während einer Messfahrt beprobt wurden. Eine kurze Darstellung der Ergebnisse von Vergleichsmessungen wird ebenfalls präsentiert, um die Qualität und Konsistenz der Messdaten des mobilen Labors MoLa zu erläutern (Abschnitt 4.4).

### **4.1 Entfernung lokaler Kontaminationen**

Wie in Abschnitt 3.3 bereits angesprochen, wurde bei der Planung und Realisierung der Messungen darauf geachtet, den Einfluss lokaler Kontaminationen möglichst gering zu halten. Dennoch lässt sich dieser so gut wie nie komplett vermeiden, insbesondere bei mobilen

Messfahrten. Unter lokalen Kontaminationen versteht man zum Beispiel Emissionen von Fahrzeugen, Häusern (Kochen, Heizen), Grünschnittfeuern oder Traktoren bei der Feldarbeit. Untersucht man ein Phänomen wie die Abluftfahne einer Großstadt, können lokale Kontaminationen die Analyse erheblich erschweren. Die Abluftfahne setzt sich aus sehr ähnlichen Spurengasen und Aerosolpartikeln zusammen wie die Emissionen lokaler Quellen außerhalb der Stadt. Im Grunde ist eine Großstadt eine großflächige Ansammlung lokaler Quellen mit hoher räumlicher Dichte. Ideal zur Untersuchung des Einflusses und der Umwandlung der advehierten Emissionen wäre daher, wenn außerhalb des Stadtgebietes überhaupt keine anthropogenen Quellen mehr vorhanden wären. Da dies nicht der Fall ist, mischen sich Emissionen außerhalb der Stadt in die urban beeinflussten Luftmassen ein. Um dennoch die Abluftfahne selbst untersuchen zu können, müssen solche Störeinflüsse wenn möglich vermieden oder nachträglich aus den Daten entfernt werden. Für die Studie der Abluftfahne einer Großstadt wurde Paris unter anderem deshalb ausgewählt, weil die Bebauung im Umland sehr dünn ist im Vergleich zu Megastädten wie London oder dem Rhein-Ruhr-Gebiet. Daher konnten für die Messungen mit MoLa oft Straßen mit geringem Verkehr oder stationäre Messorte abseits von lokalen Quellen gefunden werden. Die restlichen lokalen Kontaminationen wurden hinterher so gut wie möglich aus den Messdaten entfernt. Hierfür wurden verschiedene Methoden entwickelt und getestet, die im Folgenden kurz beschrieben werden.

#### METHODEN ZUR ENTFERNUNG LOKALER KONTAMINATIONEN:

Einige Verfahren basieren darauf, dass man lokale Kontaminationen als kurze Spitzen hoher Konzentrationen in den Messreihen von Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung wie beispielsweise  $\text{CO}_2$  oder der Partikelanzahl erkennen kann. Eine Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass das entsprechende Messgerät eine hohe Zeitauflösung von einer bis wenigen Sekunden hat. Eine minütliche Darstellung der Messwerte reicht schon nicht mehr aus, um diese Konzentrationsspitzen zu erkennen. Ein einzelnes vorbeifahrendes Fahrzeug erzeugt beispielsweise nur etwa fünf Sekunden lang erhöhte  $\text{CO}_2$ -Werte. Der Minutenmittelwert kann aber trotzdem je nach Anzahl und Nähe der lokalen Emittenten insgesamt erhöht sein. Diese konzentrierten Quellemissionen sind den Hintergrund- oder urban beeinflussten Luftmassen überlagert und dominieren meist den aktuellen Messwert. Unterschiedliche Quellen emittieren oft auch unterschiedliche Substanzen, so dass die Zeitreihen der Konzentrationen des  $\text{CO}_2$ , der Partikelanzahl oder des  $\text{NO}_x$  nicht übereinstimmende Konzentrationsspitzen zeigen müssen. Dies kann aus Abbildung 8 ersehen werden. In diesem Graph ist ein Ausschnitt der zeitlich hochaufgelösten Zeitreihen des  $\text{CO}_2$ -Mischungsverhältnisses und der Partikelanzahlkonzentration einer typischen mobilen Messfahrt des MoLa auf einer moderat befahrenen Straße dargestellt.

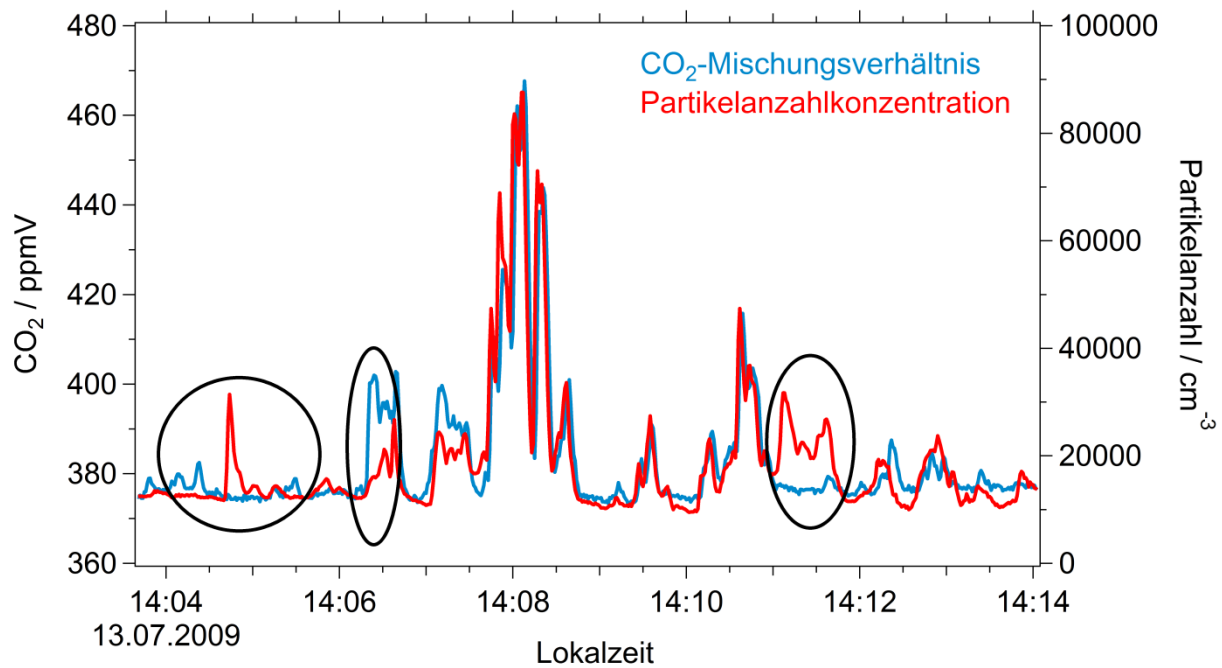


Abbildung 8: Ausschnitt aus den Konzentrationszeitreihen von CO<sub>2</sub> (blau) und der Partikelanzahl (CPC-Daten, Partikeldurchmesser > 2.5 nm, rot) einer mobilen Messfahrt mit MoLa während der MEGAPOLI-Sommernesskampagne. Die zeitliche Auflösung beider Messgrößen beträgt 1 s. Mit schwarzen Ovalen sind drei Beispiele markiert, die demonstrieren, dass lokale Quellen unterschiedliche Substanzen emittieren können.

#### ALGORITHMUS ZUR ENTFERNUNG VON KONZENTRATIONSSPITZEN:

Ein erster Ansatz zur Entfernung lokaler Kontaminationen ist, alle deutlich erkennbaren kurzfristigen Konzentrationserhöhungen per Hand aus jeder Zeitreihe zu entfernen. Einerseits ist dieses Verfahren jedoch sehr subjektiv und andererseits lassen sich auf diese Art Zeitreihen mit geringerer Zeitaufklärung nicht bereinigen. Der Zeitaufwand ist je nach Dauer der Messung erheblich. Eine Weiterentwicklung dieser Methode wurde auf den MEGAPOLI-Datensatz angewandt. Hierfür wurde zur Erkennung und Entfernung der Konzentrationspitzen ein Programm geschrieben, das nach einem weniger subjektiven und einheitlichen Kriterium vorgeht: In einem ersten Schritt wird die typische Variation einer zeitlich hochaufgelösten Messgröße (z. B. CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis) bestimmt, wenn diese nicht von lokalen Emissionen beeinflusst wird. Dazu wird willkürlich angenommen, dass in mindestens 50 % der Messzeit keine lokalen Quellen beprobt wurden. Bei der Auswertung der MEGAPOLI-Datensätze hat sich gezeigt, dass dies eine brauchbare Annahme ist. Wie bereits diskutiert, wurden die Messrouten so ausgewählt, dass eine möglichst geringe Beeinflussung der Messung durch lokale Quellen vorhanden war. Für Datensätze, bei denen deutlich mehr oder weniger als 50 % der Daten unkontaminiert sind, führt diese Annahme demzufolge zu einer zu starken oder unzureichenden Bereinigung des Datensatzes.

Die Standardabweichung aller aufeinanderfolgenden Datenpunkte kleiner des Medianwertes des gesamten Datensatzes (der betrachteten Messgröße) beschreibt somit die (normale) Variation unkontaminierter Daten:

$$\text{Variation (unkontaminierte Daten)} = \sigma(\text{Werte} < \text{Median}) \quad (\text{Gl. 1})$$

Im zweiten Schritt werden die kontaminierten Datenpunkte des Datensatzes identifiziert. Hier wurde das Kriterium gewählt, dass ein Datenpunkt als kontaminiert eingestuft wird, wenn dieser um mehr als dreimal die normale Variation ( $\sigma$ ) vom benachbarten Wert abweicht:

$$x_i > x_{i-1} \cdot 3 \cdot \sigma \Rightarrow x_i = \text{kontaminiert} \quad (\text{Gl. 2})$$

Damit beträgt die Wahrscheinlichkeit, dass ein Wert fälschlicherweise als kontaminiert eingestuft wird, 0,3 %. Ist ein Wert  $x_i$  als kontaminiert identifiziert, wird er aus der Zeitreihe entfernt. Nun wird der nächstfolgende Wert  $x_{i+1}$  in der Zeitreihe betrachtet, wobei ein leicht erhöhter Grenzwert zur Einstufung als kontaminiert verwendet wird. Dies soll der normalen zeitlichen Veränderung der Konzentrationen in unkontaminierten Luftmassen Rechnung tragen:

$$x_{i+n} > x_{i-n} \cdot 3 \cdot \sigma + \sqrt{n} \cdot \sigma \Rightarrow x_{i+n} = \text{kontaminiert} \quad (\text{Gl. 3})$$

Hierbei ist  $n$  die Anzahl der entfernten Datenpunkte seit dem letzten unkontaminierten Wert. Man nennt diese Art der Anpassung eines Schwellwertes „Random Walk“-Methode. Am Ende dieses Prozesses erhält man eine Zeitreihe von Messdaten, die nur noch Datenpunkte enthält, die nach dem beschriebenen Kriterium als unkontaminiert gelten. Entweder wendet man diesen Algorithmus auf jede hochaufgelöste Zeitreihe einzeln an oder man definiert eine Kontaminationsmaske, die dann nur auf dem zeitlichen Verlauf einer einzigen oder wenigen Messgrößen basiert. Um mit diesem Vorgehen auch Zeitreihen mit geringerer Zeitauflösung (1 min) bereinigen zu können, wird die Anzahl der kontaminierten Sekunden innerhalb einer vollen Minute summiert. Entweder berücksichtigt man hier wiederum nur die Kontaminationen einer einzelnen hochaufgelösten Zeitreihe oder alle durch mindestens ein Gerät als kontaminiert identifizierten Sekunden. Bei Letzterem riskiert man besonders, Datenpunkte zu verwerfen, die möglicherweise für diese bestimmte Messgröße gar nicht kontaminiert sind. Ist mehr als ein Drittel der Minute als kontaminiert identifiziert, wird dieser Datenpunkt ebenfalls als kontaminiert eingestuft und aus der Zeitreihe entfernt:

$$\frac{\sum \text{kontaminierte Sekunden}}{60} > \frac{1}{3} \Rightarrow \text{Datenpunkt (1 min)} = \text{kontaminiert} \quad (\text{Gl. 4})$$

In Abbildung 9 ist ein Ausschnitt aus zwei Zeitreihen des CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses gezeigt, wobei auf eine Zeitreihe der beschriebene Algorithmus zur Entfernung von lokaler Kontamination angewendet wurde. In dieser Abbildung sind zwei Zeitperioden markiert worden. In dem mit einem schwarzen Oval gekennzeichneten Zeitraum konnten mit Hilfe des Algorithmus zuverlässig kontaminierte Werte aus der Zeitreihe entfernt werden. Im rot markierten Zeitintervall jedoch war eine Identifizierung aller durch lokale Emissionen beeinflussten Datenpunkte nicht möglich. Zu dieser Zeit befand sich das mobile Labor innerhalb eines Ortes, in dem der Straßenverkehr an einer einspurig befahrbaren Brücke zum Stillstand gekommen war. In so einer Situation ist die lokale Quelledichte so hoch, dass nicht mehr einzelne Kontaminationsspitzen im Datensatz zu erkennen sind. Solche Datenpunkte müssen jedoch trotzdem entfernt werden, da sie nicht im Zusammenhang mit dem untersuchten Phänomen (z. B. Ablufffahne oder atmosphärischer Hintergrund) stehen. Der Algorithmus versagt daher bei der Bereinigung von Messdaten, die in Zeiten mit hoher lokaler Kontaminationsdichte aufgenommen wurden.

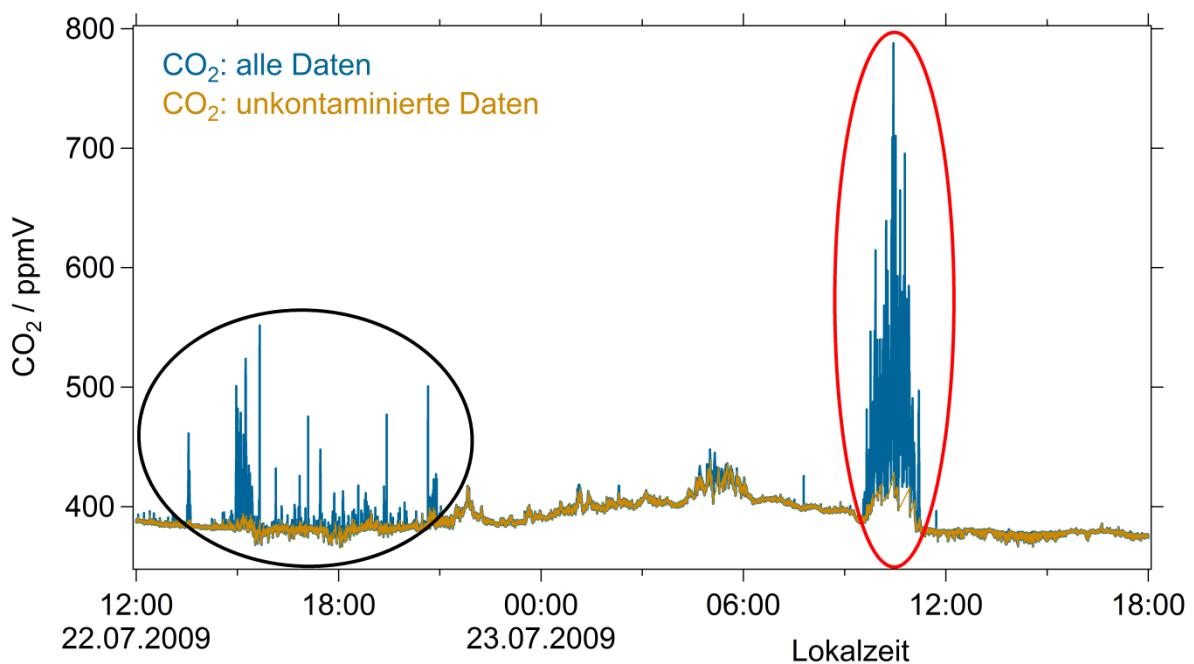


Abbildung 9: Ausschnitt aus der Zeitreihe des CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnisses aufgenommen während der MEGAPOLI-Sommerfeldmesskampagne. Auf diese Zeitreihe wurde der in Abschnitt 4.1 beschriebene Algorithmus zur Entfernung lokaler Kontaminationen angewandt (ockerfarbene Linie), die blau dargestellte Zeitreihe enthält alle gemessenen CO<sub>2</sub>-Daten. Die Zeitauflösung der dargestellten Daten beträgt 1 s. Das schwarze Oval markiert einen Zeitraum, in dem der Algorithmus zuverlässig kontaminierte Datenpunkte entfernt hat. Das rote Oval hingegen zeigt eine Zeitperiode, in der nicht alle durch lokale Emissionen beeinflusste Messwerte identifiziert werden konnten.

Mit dieser Methode lassen sich zwar kontaminierte Datenpunkte bei geringer lokaler Quelldichte identifizieren, sowohl in den hochaufgelösten als auch den 1 min-Zeitreihen. Zeiträume mit hoher lokaler Quelldichte werden jedoch nicht zuverlässig erkannt. Das bedeutet, dass Emissionen, die bei Fahrten durch größere Dörfer und Städte oder auf Straßen mit unerwartet dichtem Verkehr gemessen wurden, weiterhin den Datensatz beeinflussen. Eine belastbare Aussage über den Einfluss der Abluftfahne oder die Hintergrundverschmutzung der Atmosphäre ist somit nicht möglich. Aus den genannten Gründen kann daher eine Methode, die rein auf der Identifizierung von Konzentrationsspitzen basiert, nicht für die mit MoLa gewonnenen mobilen Messdaten angewendet werden. Lediglich für Zeitreihen mit vereinzelter Kontamination, wie beispielsweise stationären Messungen an einem abgelegenen Ort mit nur gelegentlich vorbeifahrenden Fahrzeugen, kann der Algorithmus sinnvoll benutzt werden.

#### WEITERE MATHEMATISCHE ANSÄTZE ZUR ENTFERNUNG LOKALER KONTAMINATIONEN:

In der Literatur werden weitere Vorgehensweisen vorgestellt, die lokale Kontaminationen aus einem Datensatz entfernen können. Zwei Methoden hierfür sind in Kolb et al. (2004) beschrieben. Die erste Methode basiert darauf, dass man eine Häufigkeitsverteilung aller gemessenen Datenpunkte pro Messgröße erstellt. Werte unterhalb des Maximums einer daran angenäherten Gauß-Verteilung werden als unkontaminiert angenommen, Werte oberhalb des Maximums werden als kontaminiert verworfen. Dieser Ansatz wurde zum Test auf verschiedene Datensätze, die mit MoLa aufgenommen wurden, angewendet. Die daraus folgenden Ergebnisse wurden mit Resultaten des zuvor beschriebenen Algorithmus verglichen. Qualitativ kamen beide Methode zu vergleichbaren Ergebnissen, wobei das Verfahren von Kolb et al. (2004) stark davon abhängt, wie viele Konzentrationsintervalle man in der Häufigkeitsverteilung verwendet. Außerdem versagt dieser Ansatz, wenn zwei Luftmassen (z. B. Abluftfahne und atmosphärischer Hintergrund) mit unterschiedlich hohen Luftschadstoffkonzentrationen während ein und derselben Messfahrt beprobt wurden und damit beide in einem gemeinsamen Datensatz enthalten sind. Eine Rußkonzentration von  $1000 \text{ ng m}^{-3}$  kann zum Beispiel durch die Abluft von Paris zustande kommen. In atmosphärischen Hintergrundleuftmassen deutet eine solche Konzentration aber eher auf lokalen Einfluss hin. Bei einer Häufigkeitsverteilung der Rußwerte kann dies jedoch nicht unterschieden werden.

Der zweite Ansatz der in Kolb et al. (2004) diskutiert wird, basiert wiederum darauf, dass Konzentrationsspitzen lokaler Kontaminationen nur vereinzelt auftreten. Hier wird jeder Datenpunkt durch den Minimum-Wert in einer gewissen linearen Distanz zum Messpunkt ersetzt. Diese Methode ist jedoch für die MoLa-Datensätze nicht anwendbar, da, wie bereits zuvor diskutiert, die Frequenz der Konzentrationsspitzen oftmals sehr hoch ist und auch die

kleinsten Werte eines bestimmten Zeitintervalls nicht unkontaminierte Konzentrationen darstellen müssen. Bukowiecki et al. (2002) beschreiben eine Methode, die annimmt, dass das 5 %-Perzentil einer jeden Minute die mittlere Konzentration unkontaminierter Werte innerhalb dieses Zeitraums (1 min) reflektiert. Das bedeutet aber, dass in Minuten, die überhaupt nicht durch lokale Quellen beeinflusst sind, ein systematisch zu kleiner Wert angenommen wird. Das andere Extrem sind Minuten, in denen mehr als 95 % aller Werte kontaminiert sind (z. B. in dichtem Verkehr). Hier werden dann systematisch zu hohe Werte weiterverwendet. Außerdem ist dieser Ansatz wiederum nur auf zeitlich sehr hochaufgelöste Datensätze anwendbar.

Da mit keiner der bisher beschriebenen Methoden zur Entfernung lokaler Kontamination zufriedenstellende Ergebnisse erzielt werden konnten, wurde ein grundsätzlich verschiedener Ansatz für die Bereinigung der MEGAPOLI-Datensätze gewählt.

#### ANALYSE DER IN MoLa AUFGEZEICHNETEN WEBCAM-VIDEOS:

Dieser Ansatz macht sich die Videos zunutze, die von der Webcam in MoLas Fahrerkabine mit Blick durch die Windschutzscheibe während der Messfahrten aufgezeichnet wurden. Jedes Video einer mobilen Messung wurde visuell inspiziert und dabei für jede Sekunde definiert, ob diese als kontaminiert angesehen werden muss oder nicht. Folgende Zeiträume wurden als von lokalen Quellen beeinflusst angesehen:

- Zeiten, in denen ein anderes Fahrzeug weniger als schätzungsweise ungefähr 150 m vor MoLa herfuhr.
- Zeiten, mit einer erhöhten Verkehrsdichte auf der entgegenkommenden Fahrspur.
- Zeiten, in denen MoLa durch einen Ort oder eine Stadt fuhr, da hier eine erhöhte menschliche Aktivität in Form von beispielsweise Kochen, Heizen oder Straßenverkehr zu erwarten ist.
- Zeiten, in denen die Fahrtgeschwindigkeit des MoLa gering war oder dieses stand (z. B. an einer Kreuzung), da eine Kontamination durch die eigenen Abgase hier nicht auszuschließen ist.
- Zeiten, in denen neben der Straße eine lokale Emissionsquelle gesehen werden konnte, zum Beispiel ein brennendes Grünschnittfeuer oder ein Traktor bei der Feldarbeit.
- Zeiten, in denen MoLa durch einen Tunnel fuhr, da hier eine Akkumulation von Fahrzeugabgasen stattfinden kann.

Da für jedes der Messgeräte die Aufenthaltszeit des Aerosols im Einlasssystem individuell (experimentell und rechnerisch) bestimmt wurde und die Daten dahingehend korrigiert sind, ist eine sekundliche Auflösung des Kontaminationsaufkommens gerechtfertigt. Mit Hilfe

dieser extrem zeitaufwendigen (d. h. etwa 30 min Arbeitszeit pro Stunde Messzeit) aber durchaus objektiven Methode wurde eine Maske erstellt, die angibt, welche Sekunden kontaminiert sind und welche nicht. Mit Gleichung 4 kann dann wiederum berechnet werden, ob ein Minutenmesswert als massiv kontaminiert angesehen werden muss oder nicht. Diese Methode behandelt alle Messgrößen gleich, da sie nicht auf der Analyse der Zeitreihen selbst beruht. Die für die Auswertung verwendeten MEGAPOLI-Datensätze wurden mittels dieses Verfahrens von lokalen Kontaminationen befreit. Im Falle der Messfahrt durch West-Europa erfolgte keine Bereinigung der Messdaten, da die Fahrten größtenteils auf der Autobahn stattfanden und somit auch die meiste Zeit als kontaminiert eingestuft werden müsste. Da diese Messung das vorrangige Ziel hatte, das mobile Labor unter realen Messbedingungen zu testen und einen ersten Eindruck der damit produzierten Datensätze zu erhalten, ist dies akzeptabel (siehe Unterabschnitt 5.2.1).

Stationäre Messstandorte wurden grundsätzlich so ausgewählt, dass keine lokale Emissionsquelle nennenswerten Einfluss auf die Messungen haben konnte. Messdaten von Fahrten, die dazu dienten, zum Beispiel die Luftqualität auf einer Autobahn zu beurteilen, wurden ebenfalls nicht von lokalen Kontaminationen bereinigt, da diese hier das Ziel der Untersuchung darstellten (Unterabschnitt 5.2.2). Ebenfalls zum größten Teil unbereinigt (für Details hierzu siehe Unterabschnitt 4.2.2) sind die AMS-Daten in das komplexe Analyseprogramm „Positive Matrix Factorization“ eingegangen, da der zugrundeliegende Algorithmus die Aufgabe hat, die organische Partikelmasse nach potentiellen Quellen und atmosphärischem Alter aufzuteilen. Eine hohe Variation der Daten ist hier sogar förderlich, um interpretierbare Ergebnisse zu erhalten. Die PMF-Faktor-Zeitreihen, die für die Charakterisierung der Abluftfahne verwendet wurden, sind jedoch nachträglich wieder auf die gleiche Weise wie oben beschrieben von lokalen Kontaminationen bereinigt worden.

## **4.2 Anwendung von komplexen Analyseprogrammen**

Das in Unterabschnitt 2.3.2 beschriebene Aerosolmassenspektrometer bietet die Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung der Aerosolpartikel zu analysieren. Das Gerät misst die Flugzeit der Ionen der zuvor verdampften Aerosolpartikel sowie die Flugzeit der Aerosolpartikel selbst. Mit dieser Methode werden nicht einzelne Partikel, sondern Ensemble dieser analysiert. Um aus diesen Basismessgrößen vertiefende Informationen über die Zusammensetzung der Aerosolpartikel zu gewinnen, werden zusätzlich zu den standardmäßig verwendeten Auswerteroutinen komplexe Analyseprogramme zur Auswertung der AMS-Daten angewendet. Hierbei liegt der Fokus auf der Chemie des organischen Anteils der Aerosolpartikel, da dieser einerseits einen großen Prozentsatz der  $PM_{10}$ -Partikelmasse ausmacht. Andererseits kann der restliche Anteil der Partikelmasse bereits gut mit Hilfe einer

Fragmentierungstabelle<sup>19</sup> separiert werden. Außerdem gibt es eine sehr große Anzahl unterschiedlicher organischer Substanzen, die in einem Aerosolpartikel vorkommen können. Ebenfalls sehr vielfältig und bis heute nicht annähernd vollständig aufgedeckt und verstanden sind die Formations- und Transformationsprozesse organischen Aerosols. Man schätzt zudem den Gesundheitseffekt einiger organischer Komponenten als sehr negativ ein (Russell und Brunekreef, 2009). Das wissenschaftliche Interesse am organischen Anteil der Aerosolpartikel ist daher sehr hoch, was die Anzahl der bereits vorhandenen Publikationen zu diesem Thema beweist (z. B. Robinson et al., 2007; Andreae, 2009; Jimenez et al., 2009; Lanz et al., 2010).

#### PROGRAMM SQUIRREL:

Die Rohdaten die das AMS liefert, werden standardmäßig mit dem Programm „*SQUIRREL*“ (**SeQUential IGOR data RetRiEvaL**; ToF-AMS-Programme, 2012) aufbereitet. Dieses ist in der wissenschaftlichen Programmierumgebung IGOR Pro 6 (WaveMetrics, 2012) erstellt. Das Programm wendet unter anderem Korrekturen der m/z-Kalibration, der Grundlinienanpassung („Baseline“), der Sammeleffizienz des Gerätes („Collection Efficiency“ (CE)), der Signalstärke eines einzelnen Ions („Single Ion“ (SI)) und der größenabhängigen Flugzeit der Aerosolpartikel an. Als Ergebnis erhält man Zeitreihen und Massenspektren mit einer ganzzahligen Auflösung der Massen (z. B. m/z 43, m/z 44, m/z 45, aber keine Zwischenwerte). Zusätzlich können für einzelne m/z oder verschiedene Substanzgruppen Partikelgrößenverteilungen berechnet werden. Diese Substanzgruppen werden mit Hilfe einer Fragmentierungstabelle ausgehend von den einzelnen m/z berechnet. Die gängigen Substanzen sind hier Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium und Chlorid (Canagaratna et al., 2007).

Man nimmt im Allgemeinen eine relative Unsicherheit der AMS-Daten von circa 25 % an. Diese Unsicherheit wird größtenteils durch den Fehler der Sammlungs- und Ionisations-effizienz bestimmt (Canagaratna et al., 2007). Möchte man zusätzliche Informationen über die genauere Zusammensetzung der Aerosolpartikel erhalten, müssen auf SQUIRREL aufbauende Programme verwendet werden. Für den MEGAPOLI-MoLa-Datensatz wurde eine tiefergehende Auswertung der gemessenen Organik als die mit SQUIRREL mögliche durchgeführt.

---

<sup>19</sup> Die Fragmentierungstabelle beschreibt die Zuordnung der ganzzahlig aufgelösten m/z-Signale zu verschiedenen Aerosolspezies. Die Aerosolpartikel werden im AMS verdampft und die resultierenden Dämpfe ionisiert. Bei diesen Prozessen entstehen ionisierte Fragmente der ursprünglichen Aerosolpartikel. Die Fragmentierung erfolgt prinzipiell auf eine vorhersagbare und quantifizierbare Art und Weise. Die Fragmentierungstabelle fasst die Informationen zusammen, die man über die Fragmentierungswege kennt, und nähert basierend darauf die Konzentrationen verschiedener Spezies an (ToF-AMS Programme, 2012). Beispielsweise wird der Sulfatanteil des m/z 64-Signals berechnet aus dem Gesamtsignal dieser Massenlinie minus den Organikanteil des m/z 64-Signals. Dieser wiederum berechnet sich aus anderen Organik-Massenlinien.

#### 4.2.1 Bestimmung des O/C-Verhältnisses

Eine Größe, die den Oxidationszustand und damit das Alter des organischen Anteils der Aerosolpartikel beschreibt, ist das O/C-Verhältnis (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Eine grobe Abschätzung des O/C-Verhältnisses des organischen Partikelmaterials kann nach Aiken et al. (2008) über den prozentualen Anteil des m/z 44-Signals am Gesamtorganiksignal gemacht werden. Dieser Ansatz beruht darauf, dass der größte Anteil des m/z 44-Signals bei atmosphärischen Messungen normalerweise dem Ionenfragment  $\text{CO}_2^+$  zuzuordnen ist (Ng et al., 2011a). Die Endprodukte der Oxidation von organischem Partikelmaterial sind Carbonsäuren, die COOH-Gruppen (Carboxylgruppen) enthalten (Lautenschläger et al., 2005; Seinfeld und Pandis, 2006). Diese COOH-Gruppen sind bei Messungen mit dem AMS als  $\text{CO}_2^+$ -Fragmente im Massenspektrum zu identifizieren. Bei Messungen an ungewöhnlichen Quellen wie zum Beispiel Stahlwerken gilt diese Annahme möglicherweise nicht mehr, da eventuell Partikel emittiert werden, die durch ihre chemische Zusammensetzung (die nicht im Zusammenhang mit einer starken Oxidation des Organikpartikelmaterials steht) ebenfalls die Signalstärke des m/z 44 beeinflussen. Das genäherte O/C-Verhältnis berechnet sich aus folgendem Zusammenhang (Aiken et al., 2008):

$$O/C - \text{Verhältnis} \cong \frac{0.0382}{a} \cdot \left( \frac{m/z\ 44}{\text{Gesamtorganiksignal}} \cdot 100 \right) + \frac{0.0794}{b} \quad (\text{Gl. 5})$$

Beide Faktoren  $a$  und  $b$  haben eine Unsicherheit (Standardabweichung dieser beiden Parameter einer linearen Regression des untersuchten Datensatzes) von etwa 1 % und wurden experimentell bestimmt. Für diese näherungsweise Berechnung des O/C-Verhältnisses ist nur eine Auflösung der Daten in ganzzahligen m/z notwendig.

Genauer kann das O/C-Verhältnis jedoch bestimmt werden, wenn hierfür hochaufgelöste Massenspektren der Organik in den Aerosolpartikeln herangezogen werden. Da das in dieser Doktorarbeit verwendete AMS Daten mit hoher Massenauflösung liefert, wurde das O/C-Verhältnis zusätzlich auf diese Art bestimmt. Hochaufgelöst ( $m/\Delta m > 2000$ ) bedeutet in diesem Zusammenhang, dass man in den AMS-Massenspektren Massenlinien, die einen m/z-Unterschied von 0.01 aufweisen, noch voneinander trennen kann.

PROGRAMME PIKA UND APES:

Das Programm „PIKA“ (**P**eaK **I**ntegration by **K**ey **A**nalysis, ToF-AMS-Programme, 2012) wird dazu benutzt, die einzelnen Fragmentpeaks in den hochaufgelösten AMS-Daten zu spezifizieren und quantifizieren. Mittels PIKA können die ganzzahligen Signale in die zugrundeliegenden Einzelpeaks der Elemente, Isotope, Moleküle oder Molekülfragmente aufgeteilt werden. Zum Beispiel kann sich die Massenlinie bei m/z 43 aus den Einzelpeaks der Molekülfragmente  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$  und  $\text{C}_3\text{H}_7$  zusammensetzen. Trennt man diese Einzelpeaks,

kann die entsprechende Zeitreihe der Konzentration des jeweiligen Molekülfragments berechnet werden. In Kombination mit dem Programm „APES“ (Analytical Procedure for Elemental Separation, ToF-AMS-Programme, 2012) lässt sich mit diesem Ansatz das exakte O/C-Verhältnis des organischen Partikelanteils bestimmen. Das O/C-Verhältnis kann sich mit der Zeit ändern (in der Regel zunehmen), wenn das organische Partikelmaterial oxidiert wird. Durch diesen Vorgang werden zusätzliche Sauerstoffatome (O) in die Partikel aufgenommen, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome (C) weitgehend gleich bleibt (Unterabschnitt 2.1.2). Ein niedriges O/C-Verhältnis ( $< 0.2$ ) charakterisiert daher sehr wenig prozessierte Organik, wohingegen ein O/C-Verhältnis von größer als 0.6 auf stark prozessiertes Material hindeutet (Ng et al., 2011a). Für die Berechnung des O/C-Verhältnisses der Organik, die während der MEGAPOLI-Feldkampagnen gemessen wurde, wurden alle Fragmentpeaks bis  $m/z$  100 berücksichtigt. Oberhalb dieses  $m/z$ -Verhältnisses war die Auflösung der Daten nicht mehr ausreichend, um die Einzelpeaks trennen zu können. Da jedoch normalerweise der Hauptteil der organischen Partikelmasse unterhalb von  $m/z$  100 zu finden ist (Aiken et al., 2007), ist dieses Vorgehen gerechtfertigt.

#### VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER NÄHERUNG NACH AIKEN ET AL. (2008) UND PIKA:

In Abbildung 10 ist jeweils für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz (mit Kontaminationen) ein Vergleich der O/C-Verhältnisse gezeigt, die zum einen mit Gleichung 5 berechnet und zum anderen über das Elementverhältnis mit PIKA ermittelt wurden. Damit kann eine Aussage darüber getroffen werden, wie gut sich das O/C-Verhältnis mit dem Ansatz aus Aiken et al. (2008) abschätzen lässt. Man erkennt in dieser Abbildung, dass eine gute Korrelation<sup>20</sup> zwischen den Ergebnissen beider Ansätze vorliegt (Pearsons  $R^2 = 0.73$  für den Sommerdatensatz,  $R^2 = 0.80$  für den Winterdatensatz). Dies bedeutet, dass qualitative Aussagen über die zeitliche Variation des Oxidationsgrads des organischen Partikelmaterials auch basierend auf dem genäherten O/C-Verhältnis gemacht werden können.

<sup>20</sup> Für den Vergleich zweier Zeitreihen oder Massenspektren wurde jeweils der Korrelationskoeffizient „Pearsons  $R^{2c}$ “ berechnet (Wavemetrics, 2012):

$$R^2 = \left( \frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2}} \right)^2$$

Mit  $i$  dem Zähler der Zeitpunkte einer Zeitreihe oder  $m/z$ -Verhältnisses eines Massenspektrums,  $x_i$  sind die Einzelwerte der einen Zeitreihe / des einen Massenspektrums und  $y_i$  die Einzelwerte der anderen Zeitreihe / des anderen Massenspektrums, die hier miteinander verglichen werden.  $\bar{x}$  und  $\bar{y}$  sind die jeweiligen Mittelwerte über die gesamte Zeitreihe / das gesamte Massenspektrum.

Für alle in diesem Abschnitt angegebenen Korrelationen gilt (wenn nicht anders gekennzeichnet), dass die verglichenen Zeitreihen jeweils alle MEGAPOLI-MoLa-Daten der Sommer- (> 36000 Messminuten) beziehungsweise Winterkampagne (> 42000 Messminuten) enthalten. Massenspektren umfassen im Sommer wie im Winter circa 300 verschiedene  $m/z$  und wurden über den kompletten Sommer- beziehungsweise Winterdatensatz gemittelt.

Man sieht jedoch ebenfalls, dass mittels der Methode aus Aiken et al. (2008) zumindest für beide MEGAPOLI-MoLa-Datensätze systematisch tendenziell zu hohe O/C-Verhältnisse abgeschätzt werden. Die zeitliche Farbkodierung der Datenpunkte gibt Hinweise darauf, dass je nach beprobter Luftmasse die Abschätzung des O/C-Verhältnisses besser oder weniger gut funktioniert. Der Zusammenhang in Gleichung 5 scheint daher nicht universell für jede Messung anwendbar zu sein, vor allem dann nicht, wenn das O/C-Verhältnis nicht nur qualitativ sondern auch quantitativ bestimmt werden soll.

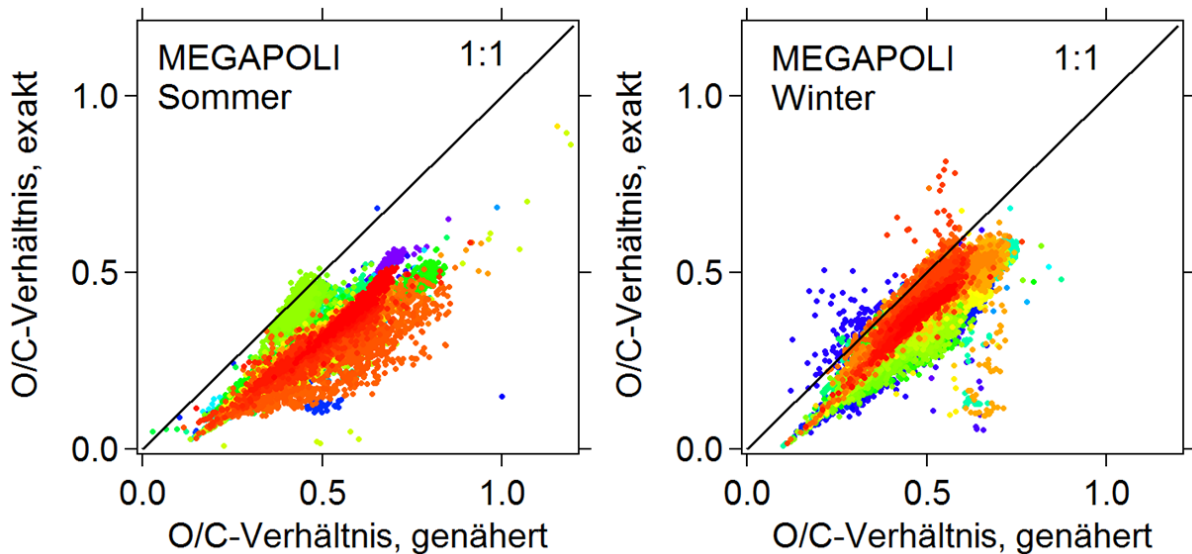


Abbildung 10: Vergleich der O/C-Verhältnisse, die mittels zweier unterschiedlicher Methoden für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz (inklusive Kontaminationen, Sommer: 36721 Datenpunkte, Winter: 42760 Datenpunkte, 1 min-Mittelwerte) bestimmt wurden. Einerseits wurde das O/C-Verhältnis über die Abschätzung wie in Aiken et al. (2008) beschrieben genähert und andererseits über das Elementverhältnis mittels PIKA exakt bestimmt. Die Farbkodierung (blau (Anfang der Messkampagne) über grün und gelb bis rot (Ende der Messkampagne)) der Datenpunkte repräsentiert die zugehörige Zeitdimension.

#### ABLEITUNG EINER NÄHERUNGSGLEICHUNG FÜR DAS O/C-VERHÄLTNIS:

Aus den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensätzen (ohne Kontaminationen) wurde jeweils eine Gleichung zur Näherung des O/C-Verhältnisses analog zu Gleichung 5 (Aiken et al., 2008) abgeleitet. Hierfür wurde der prozentuale Anteil des m/z 44-Signals am Gesamtorganiksignal (x-Achse) gegen das mittels PIKA aus den hochaufgelösten Massenspektren berechnete O/C-Verhältnis (y-Achse) aufgetragen. Die lineare Regression durch die Messpunkte der beiden Datensätze ergibt folgende Zusammenhänge:

MEGAPOLI-Sommerdatensatz:

$$O/C - \text{Verhältnis} \cong \underbrace{0.0284}_a \cdot \left( \frac{m/z\ 44}{\text{Gesamtorganiksignal}} \cdot 100 \right) - \underbrace{0.0018}_b \quad (\text{Gl. 6})$$

Faktor  $a$  hat hier ebenfalls eine Unsicherheit (Standardabweichung der Parameter einer linearen Regression durch den MEGAPOLI-Sommerdatensatz) von 1 %, wohingegen die Unsicherheit des zweiten Faktors  $b$  mit 95 % deutlich größer ist.

MEGAPOLI-Winterdatensatz:

$$O/C - \text{Verhältnis} \cong \underbrace{0.0284}_a \cdot \left( \frac{m/z\ 44}{\text{Gesamtorganiksignal}} \cdot 100 \right) + \underbrace{0.0763}_b \quad (\text{Gl. 7})$$

Die Unsicherheit (Standardabweichung der Parameter einer linearen Regression durch den MEGAPOLI-Winterdatensatz) des Faktors  $a$  beträgt 1 %, die des Faktors  $b$  3 %. Für beide Datensätze ergibt sich damit die gleiche Steigung der Regressionsgeraden (Faktor  $a$ ). Auch unter Berücksichtigung von jeweils 1 % Unsicherheit dieses Faktors stimmen diese in Gleichung 5 und 6 beziehungsweise 7 nicht überein. Der zweite Faktor  $b$  (y-Achsen-Abschnitt) aus Gleichung 5 und 7 ist innerhalb der Unsicherheit konsistent. Dieser Faktor der Gleichung 6 liegt trotz Berücksichtigung der großen Unsicherheit nicht im gleichen Größenbereich. Faktor  $a$  ist maßgeblich für das berechnete O/C-Verhältnis, solange die Organikkonzentrationen nicht sehr niedrig sind (im Größenbereich des Faktors  $b$ ). Die hier angegebenen Unsicherheiten der Faktoren  $a$  und  $b$  gelten nur für den jeweiligen Datensatz, aus dem die Näherungsformel abgeleitet wurde.

Die Parameter der Regressionsgeraden werden deutlich davon beeinflusst, welche chemische Zusammensetzung die Aerosolpartikel des untersuchten Datensatzes haben. Die Konzentration des  $m/z\ 44$ -Signals kann auch dann erhöhte Werte aufweisen, wenn vermehrt Fragmente ohne Sauerstoff (O) wie beispielsweise  $C_3H_8$  gemessen wurden. Das O/C-Verhältnis erhöht sich jedoch nur dann, wenn zusätzliche Sauerstoffatome in den organischen Aerosolkomponenten vorkommen, das heißt, das Aerosol oxidiert wurde. Eine Zunahme der Konzentration des  $C_3H_8$ -Fragments wird das O/C-Verhältnis verringern, die Konzentration des  $m/z\ 44$ -Signals jedoch erhöhen. Das ist der Grund für die unterschiedlichen Faktoren  $a$  und  $b$  der Regressionsgeraden der verschiedenen hier betrachteten Datensätze. Da die zwei Gleichungen der MEGAPOLI-Datensätze und hier insbesondere der Faktor  $a$  nicht mit dem der Formel aus Aiken et al. (2008) übereinstimmen, muss man schlussfolgern, dass die Unsicherheit der Näherung des O/C-Verhältnisses für eine allgemeine Nutzung deutlich größer ist als die Unsicherheit der jeweiligen Faktoren der verwendeten Näherungsformel. Um einen allgemein gültigen Unsicherheitsbereich für das abgeschätzte O/C-Verhältnis angeben zu können, müsste man für viele verschiedene Datensätze diese Näherungsgleichungen bestimmen und daraus die Unsicherheit ableiten.

Berechnet man zum Beispiel für die mittleren Organikkonzentrationen des MEGAPOLI-Winterdatensatzes (Gesamtorganikkonzentration:  $7.4\ \mu\text{g m}^{-3}$ , Konzentration des Organik-

anteils des  $m/z$  44-Signals:  $0.8 \mu\text{g m}^{-3}$ ) das mittlere O/C-Verhältnis mit Hilfe der drei Näherungsgleichungen, so ergibt sich mit Gleichung 5 ein mittleres O/C-Verhältnis von  $0.492 \pm 0.004$ , mit Gleichung 6 ein O/C-Verhältnis von  $0.309 \pm 0.004$  und mit Gleichung 7 ein O/C-Verhältnis von  $0.383 \pm 0.004$ . Die Fehler dieser berechneten O/C-Verhältnisse sind jeweils mit einer Fehlerfortpflanzung der Unsicherheiten der entsprechenden Faktoren  $a$  und  $b$  bestimmt worden. Man kann aus dieser Betrachtung schlussfolgern, dass eine quantitativ korrekte Berechnung des O/C-Verhältnisses mit Gleichung 5 (oder Gleichung 6 oder 7) für beliebige Datensätze nicht möglich ist, beziehungsweise die Unsicherheit des genäherten O/C-Verhältnisses sehr groß ist (mindestens im Bereich von 0.1 bis 0.2).

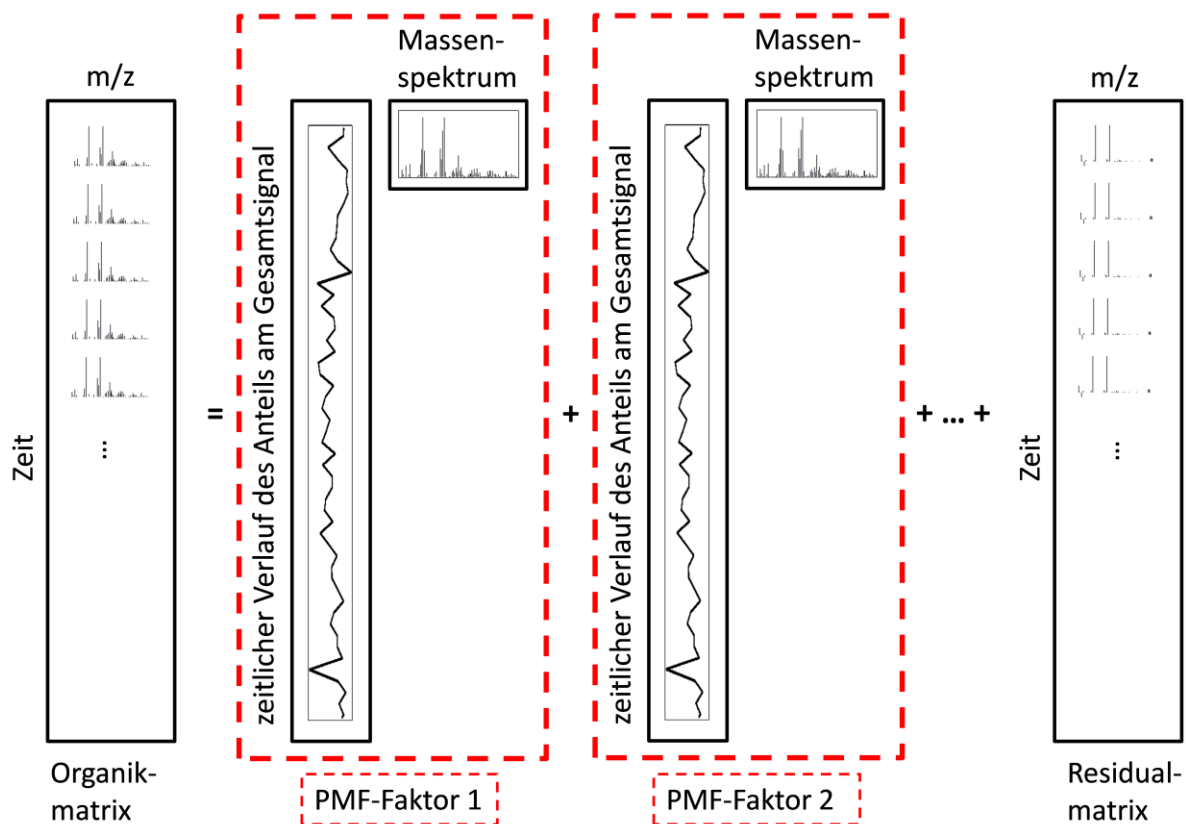
#### 4.2.2 Klassifizierung des organischen Aerosolpartikelmaterials

Einen anderen Ansatz zur Extrahierung zusätzlicher Informationen aus den AMS-Daten wendet die Methode „Positive Matrix Factorization“ (PMF) an (Paatero and Tapper, 1994; Paatero, 1997; Lanz et al., 2007; Ulbrich et al., 2009). Es handelt sich hierbei um eine Methode zur Klassifizierung des organischen Anteils der Aerosolpartikel. Für die Anwendung des PMF-Algorithmus auf einen Datensatz steht das in IGOR Pro 6 geschriebene Programm „PET“ (PMF Evaluation Tool, Ulbrich et al., 2009; PMF-Anleitung, 2012) zur Verfügung. Um mit Hilfe des PMF-Algorithmus sinnvolle Ergebnisse für den MEGAPOLI-Datensatz gewinnen zu können, musste die Anwendung dieser Methode optimiert, validiert und charakterisiert werden. Im Folgenden werden zum einen die Vorbereitung und Auswahl des Eingangsdatensatzes sowie die damit verbundenen Unsicherheiten diskutiert. Zum anderen wird eine Methode zur Berechnung der Fehler der PMF-Ergebnisse auf Grund der Auswahl der mathematischen Eingangsgrößen Startwert und Rotation vorgestellt. Die Suche der besten PMF-Lösung und die Identifikation der PMF-Faktoren werden ebenfalls detailliert besprochen. Ein Vergleich mit Näherungsverfahren zur Klassifizierung des organischen Partikelmaterials rundet die Diskussion der PMF-Anwendung ab.

##### FUNKTIONSPRINZIP DES PMF-ALGORITHMUS:

Mit Hilfe von PMF wird das Gesamtorganikpartikelmaterial in Unterklassen aufgeteilt. Diese Unterklassen (im Folgenden „PMF-Faktoren“ genannt) sollen unterschiedliche potentielle Aerosolpartikelquellen und / oder verschiedene Alterungsstufen der organischen Partikel repräsentieren (Zhang et al., 2011). A priori hat der Algorithmus keine Information darüber, wie diese Unterklassen aussehen sollen oder welchen zeitlichen Verlauf sie besitzen. Dieses mathematische Prinzip nennt man auch Rezeptormodell. Rezeptormodelle werden allgemein dafür verwendet, einen großen Datensatz auf eine Anzahl konstanter Faktoren zu reduzieren, deren Zeitverlauf die Variabilität des Datensatzes erklären kann. Der Modellansatz basiert

zudem auf der Annahme der Massenerhaltung. Schematisch ist das Prinzip von PMF in Abbildung 11 gezeigt.



Matrixschreibweise:

$$OM(t, m/z) = ZR_1(t) \cdot MS_1(m/z)^T + ZR_2(t) \cdot MS_2(m/z)^T + \dots + RM(t, m/z)$$

Abbildung 11: Skizzierung des Funktionsprinzips des PMF-Algorithmus. Die zweidimensionale Organikmatrix (Zeilen: Zeit  $t$ , Spalten:  $m/z$ ), die in den PMF-Algorithmus hineingegeben wird, ist als  $OM$  bezeichnet,  $ZR_i$  (Vektor, Dimension: Zeit  $t$ ) ist der zeitabhängige Anteil des jeweiligen PMF-Faktors am Gesamtorganiksignal,  $MS_i$  (Vektor, Dimension:  $m/z$ ) bezeichnet das konstante Massenspektrum eines PMF-Faktors und die zweidimensionale Residualmatrix (Zeilen: Zeit  $t$ , Spalten:  $m/z$ ) ist mit  $RM$  abgekürzt. Diese Grafik basiert auf einer Darstellung in Ulbrich et al. (2009).

Als Eingangsdatensatz für das PMF-Programm PET wird eine Matrix benötigt, die die zeitliche Variation der gemessenen Organikmassenspektren beschreibt (Organikmatrix  $OM$ ). Diese zwei-dimensionale  $n \times m$ -Matrix besteht aus  $n$  Zeilen ( $n$  = Anzahl der Messintervalle (Dauer hier ungefähr 1 min) des AMS-Datensatzes) und  $m$  Spalten ( $m$  = Anzahl der  $m/z$  der Organikmassenspektren). In der ersten Zeile der Organikmatrix ist das mittlere Organikmassenspektrum des ersten Messintervalls eines Datensatzes eingetragen, in die zweite Zeile das mittlere Organikmassenspektrum des zweiten Messintervalls und so weiter. Zusätzlich zu dieser Organikmatrix gibt man dem PMF-Programm einen Vektor mit den entsprechenden

$m/z$ -Verhältnissen der Organikmassenspektren (Dimension  $m$ ), einen Vektor mit der Zeitachse der Messung (Dimension  $n$ ) und eine Fehlermatrix ( $n \times m$ -Matrix, siehe weiter unten) vor (nicht in Abbildung 11 aufgeführt, da in dieser Abbildung nur die Zerlegung der Organikmatrix skizziert ist).

Der PMF-Algorithmus zerlegt die vorgegebene Organikmatrix  $OM$  in PMF-Faktoren, die jeweils aus einem konstanten PMF-Faktor-Massenspektrum  $MS_i$  und einer zugehörigen PMF-Faktor-Zeitreihe  $ZR_i$  bestehen. Das PMF-Faktor-Massenspektrum beschreibt in der Regel einen bestimmten Aerosolpartikeltyp (z. B. kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol aus Verkehrsabgasen oder stark oxidiertes organisches Aerosol); die zugehörige Zeitreihe gibt den prozentualen Anteil des PMF-Faktors am Gesamtorganiksignal (beschrieben durch die Organikmatrix, die eingegeben wird) an. Um aus dieser Zeitreihe die Konzentration des PMF-Faktors (z. B. die Konzentration des organischen Aerosols aus Verkehrsabgasen in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) zu berechnen, muss die Zeitreihe mit dem konstanten Faktor 1.43 multipliziert werden. Dieser Faktor berücksichtigt die relative Ionisationseffizienz von organischem Partikelmaterial (1.4-mal bessere relative Ionisationseffizienz als die des Nitrats, welches zum Kalibrieren verwendet wird) sowie die Sammeleffizienz (ca. 50 %) des AMS-Geräts. Mathematisch gesehen wird die  $n \times m$ -Organikmatrix  $OM(t, m/z)$  zerlegt in die Summe des Tensorprodukts der Zeitreihe des ersten PMF-Faktors  $ZR_1(t)$  ( $n$ -dimensionaler Vektor) mal dem transformierten  $m$ -dimensionalen Vektor  $MS_1(m/z)$  des Massenspektrums des ersten PMF-Faktors und des entsprechenden Tensorprodukts des zweiten PMF-Faktors und des entsprechenden Tensorprodukts des dritten PMF-Faktors (und so weiter) und der  $n \times m$ -Residualmatrix  $RM(t, m/z)$ .

Die Anzahl der PMF-Faktoren, in die die Organikmatrix vom PMF-Algorithmus zerlegt werden soll, ist frei wählbar. Zerlegt man beispielsweise die Organikmatrix in vier PMF-Faktoren (+ Residualmatrix), dann spricht man von der 4-Faktoren-Lösung. Übrig bleibt bei dieser Zerlegung die Residualmatrix  $RM$ , die die zeitliche Veränderung des Residualmassenspektrums beschreibt. Das Ziel ist, eine gewisse Anzahl interpretierbarer PMF-Faktoren zu erhalten, das heißt, dass sowohl alle PMF-Faktor-Massenspektren sinnvoll erscheinen (z. B. nicht ausschließlich aus  $m/z$  28 und  $m/z$  44 bestehen) als auch die zugehörigen PMF-Faktor-Zeitreihen einen interpretierbaren Verlauf (z. B. einen Tagesgang oder eine gute Korrelation mit der Zeitreihe eines Indikators für einen bestimmten Aerosoltyp) zeigen. Gleichzeitig sollte das Residuum möglichst klein sein, das heißt, der Anteil des Gesamtorganiksignals, der keinem der PMF-Faktoren zugeordnet werden kann und somit vom PMF-Algorithmus nicht angefüttet wurde, ist zu minimieren.

## EINGANGSDATENSATZ (ORGANIKMATRIX UND FEHLERMATRIX):

Als Eingangsdatensatz für den PMF-Algorithmus benötigt man (neben den zwei Vektoren, die die Zeitachse und die m/z-Achse enthalten) die angesprochene Matrix *OM*, die den zeitlichen Verlauf der Organikmassenspektren der Messung beschreibt (siehe Abbildung 11). Diese zweidimensionale Matrix (Zeilen: Zeit *t*, Spalten: m/z) kann mit ganzzahliger Massenauflösung der m/z-Verhältnisse aus SQUIRREL exportiert werden, zusammen mit einer zugehörigen Fehlermatrix. Möchte man PMF auf eine Organikmatrix mit höherer Massenauflösung anwenden, muss PIKA zur Erzeugung dieser verwendet werden. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde PMF jedoch nur auf die ganzzahlig aufgelösten Massenspektren angewendet. Die zugehörige Fehlermatrix hat die gleiche Dimension wie die Organikmatrix und beschreibt den minimalen Fehler jedes m/z zu jedem Messzeitpunkt. Dieser minimale Fehler jedes m/z ist durch die Zählstatistik der Ionen gegeben:

$$\text{Fehler der Ionendetektion} = \sqrt{\text{Anzahl der detektierten Ionen}} \quad (\text{Gl. 8})$$

Um zu vermeiden, dass einzelne m/z auf Grund rechnerisch verschwindender Unsicherheiten überbewertet werden, nimmt man bei jedem Eintrag der Fehlermatrix einen minimalen Fehler von einem Ion an. Bevor die Organikmatrix *OM* in PMF eingelesen und weiterverwendet werden kann, sind einige Anpassungen notwendig (Ulbrich et al., 2009; PMF-Anleitung, 2012):

- Diejenigen m/z mit einem schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (< 2) sollten weniger stark gewichtet werden (um einen Faktor 2 bis 3 geringer) als solche m/z mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Liegt dieses Verhältnis für ein m/z unter 0,2, dann sollte das entsprechende m/z aus der Organikmatrix entfernt werden. Ansonsten wird der PMF-Algorithmus versuchen, das Rauschen dieser m/z als reales Signal zu verwerten. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird für jedes m/z berechnet als der Quotient des mittleren Signals (Mittelwert der entsprechenden m/z-Spalte der Organikmatrix *OM*) und des mittleren Fehlers (Mittelwert der entsprechenden m/z-Spalte der Fehlermatrix). Für den MEGAPOLI-MoLa-Datensatz wurde ein Faktor von 2 zur reduzierten Gewichtung verrauschter m/z gewählt. Sehr stark verrauschte m/z kamen nicht vor.
- Durch die Anwendung der Fragmentierungstabelle wird die Konzentration des m/z 44-Signals mehrfach verwendet zur Berechnung sechs weiterer m/z (16, 17, 18, 19, 20, 28). Damit die Konzentration von m/z 44 nicht mehrfach in die Organikmatrix eingeht, skaliert man diese daher um den Faktor 7 (da es siebenmal vorkommt) kleiner.

- Zeitpunkte, zu denen Konzentrationsspitzen in der Gesamtorganikpartikelmasse gemessen wurden, sollten aus der Organikmatrix entfernt werden. Andernfalls wird der PMF-Algorithmus schwerpunktmäßig versuchen diese Konzentrationsspitzen darzustellen. Die resultierenden PMF-Faktoren wären dann mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht repräsentativ für den gesamten Datensatz. Für den MEGAPOLI-Datensatz wurden Zeitpunkte mit einer Organikkonzentration größer als  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  aus der Organikmatrix entfernt. Dieser Grenzwert wurde willkürlich ausgewählt und ist ein Kompromiss zwischen dem Entfernen sehr weniger extremer Konzentrationsspitzen bei einem hohen Grenzwert (z. B.  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ ) und dem Entfernen sehr vieler auch nur wenig erhöhter Daten bei einem niedrigen Grenzwert (z. B.  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

#### UNSICHERHEITEN DER PMF-ERGEBNISSE:

Da es kein einheitlich gültiges Vorgehen bei der Vorbereitung der Organikmatrix gibt, entsteht hierdurch eine gewisse Unsicherheit der mit PMF erzeugten Ergebnisse. Beispielsweise ist der Faktor zur Gewichtung schwacher  $m/z$  nicht eindeutig und objektiv festgelegt, ebenso wie die minimale Höhe zu entfernender Konzentrationsspitzen.

#### ENTFERNUNG VON KONZENTRATIONSSPITZEN:

Um die Unsicherheit der PMF-Lösung abzuschätzen, die dadurch zustande kommt, dass man einzelne Konzentrationsspitzen ( $> 50 \mu\text{g m}^{-3}$ ) aus dem Datensatz entfernt, wurde PMF auf vier verschiedene Varianten des MEGAPOLI-Winterdatensatzes angewendet:

1. alle mobilen Messungen, mit Konzentrationsspitzen
2. alle mobilen Messungen, ohne Konzentrationsspitzen
3. alle stationären Messungen, mit Konzentrationsspitzen
4. alle stationären Messungen, ohne Konzentrationsspitzen

In Fall 1 wurde eine Organikmatrix *OM* mit allen mobilen Messdaten erzeugt, in Fall 2 eine Organikmatrix *OM* mit allen mobilen Messdaten aber ohne die Zeitpunkte mit Konzentrationsspitzen und so weiter. In den mobilen Messdaten sind deutlich mehr zu entfernende Konzentrationsspitzen vorhanden als in den stationären Daten. Miteinander verglichen wurden die Massenspektren der jeweiligen 4-Faktoren-Lösung (siehe unten), da die Zeitreihen a priori schon durch das Entfernen der Konzentrationsspitzen verändert wurden. Hierfür wurden die Massenspektren zuvor auf ihr Gesamtsignal normiert:

$$x_{i,normiert} = \frac{x_i}{\sum_{i=1}^{303} x_i} \quad (\text{Gl. 9})$$

Die Variable  $x$  steht für das Signal am jeweiligen  $m/z$  des Massenspektrums,  $i$  ist der zugehörige Index der  $m/z$  (hier von 12 bis 303).

Die prozentuale Differenz  $D_{MS\ 1,2}$  zweier normierter Massenspektren wurde wie folgt berechnet:

$$D_{MS\ 1,2}(\%) = \sum_{i=1}^{303} |(x_{1,i,normiert} - x_{2,i,normiert})| \cdot 100 \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Indizes 1 und 2 deuten an, dass zwei verschiedene Massenspektren miteinander verglichen werden.

Aus dem Vergleich der PMF-Lösungen der mobilen Messdatensätze mit und ohne Konzentrationsspitzen ergibt sich eine Differenz von 10 bis 15 % für die Massenspektren der beiden PMF-Faktoren, die relativ sicher in jedem Datensatz atmosphärischer Messungen identifiziert werden können. Es handelt sich hierbei um einen PMF-Faktor, der oxidiertes (gealtertes) organisches Aerosol repräsentiert, und um einen weiteren PMF-Faktor, der mit Verkehrsemissionen in Verbindung steht. Konzentrationsspitzen stehen normalerweise nicht mit ersterem PMF-Faktor in Verbindung, da Variationen gealterten Aerosols auf größeren Zeitskalen zu erwarten sind. Die Massenspektren der beiden anderen PMF-Faktoren weisen eine deutlich größere Differenz auf (46 % bzw. 115 %). Sie repräsentieren zwei weniger eindeutig klassifizierbare Unterkategorien des organischen Aerosols (z. B. Mischungen von teilweise oxidierten organischen Aerosolen verschiedener Quellen) und sind daher deutlich anfälliger für Veränderungen im Eingangsdatsatz. Der PMF-Faktor, der sich am stärksten ändert, ist im Fall des Datensatzes ohne Konzentrationsspitzen nur eine bruchstückhafte Abspaltung von hauptsächlich  $m/z$  28 und  $m/z$  44 aus den anderen PMF-Faktor-Massenspektren. Für den Datensatz mit Konzentrationsspitzen ist dieser PMF-Faktor jedoch eine veränderte und sinnvolle Abtrennung einer Unterklasse des organischen Aerosols (teilweise oxidiertes Organikpartikelanteil).

Der analoge Vergleich der PMF-Ergebnisse der stationären Messungen zeigt eine geringere Differenz zwischen 3 % und 30 % für alle vier PMF-Faktor-Massenspektren. Hier tritt in keiner der beiden PMF-Lösungen eine nicht-sinnvolle Abspaltung für einen der PMF-Faktoren auf. Der stationäre Datensatz wurde durch das Entfernen der wenigen vorhandenen Kontaminationsspitzen jedoch nur leicht verändert. Dieser Vergleich zeigt, dass allein das Entfernen von Kontaminationsspitzen einen deutlichen Einfluss auf das PMF-Ergebnis haben kann. Es ist jedoch davon auszugehen, dass das Entfernen von sehr hohen Konzentrationsspitzen hilfreich ist, um PMF-Faktoren zu erhalten, die für den gesamten Datensatz repräsentativ sind. Bei welcher Massenkonzentration man allerdings die Grenze zieht, ist nicht eindeutig und objektiv festgelegt.

#### AUSWAHL DER DATEN DER ORGANIKMATRIX:

Eine weitere potentielle Unsicherheitsquelle stellt der Umfang des Datensatzes dar, den man für eine einzelne PMF-Rechnung verwendet. Es ist zum Beispiel möglich, für die Daten eines jeden Messtages einzeln eine PMF-Berechnung durchzuführen. Eine Alternative ist, alle Daten in einer gemeinsamen Organikmatrix zusammenzufassen und darauf den Algorithmus anzuwenden. Da jeweils unterschiedliche Daten in PMF eingehen, werden die resultierenden PMF-Faktoren (Unterklassen des organischen Aerosols) sich wahrscheinlich unterscheiden. Um die hieraus entstehende Unsicherheit der PMF-Ergebnisse ebenfalls abschätzen zu können, wurde PMF auf drei verschiedene Varianten des MoLa-Datensatzes der MEGAPOLI-Winterkampagne angewendet:

1. Daten nur der mobilen Messfahrten
2. Daten nur der stationären Messungen
3. Daten aller Messungen

In Fall 1 umfasst die Organikmatrix alle Daten der mobilen Messfahrten, in Fall 2 beinhaltet sie alle Daten der stationären Messungen und in Fall 3 sowohl die mobilen als auch die stationären Messdaten. Konzentrationsspitzen wurden aus allen Datensätzen zuvor entfernt. Für den Vergleich wurden ebenfalls die prozentualen Differenzen der normierten Massenspektren der jeweiligen 4-Faktoren-Lösungen berechnet (Gleichung 10). Einerseits wurden die entsprechenden PMF-Faktor-Massenspektren von Datensatz 1 (mobile Messungen) und Datensatz 2 (stationäre Messungen) miteinander verglichen. Andererseits wurden aus den PMF-Lösungen von Datensatz 1 und 2 gemittelte PMF-Faktor-Massenspektren (gewichtet entsprechend der Anteile mobiler und stationärer Messdatenpunkte) berechnet, die sich wiederum mit den PMF-Faktor-Massenspektren für Datensatz 3 (alle Messungen) vergleichen ließen. Die prozentualen Differenzen des jeweiligen Massenspektrum-Vergleichs sind in Tabelle 2 aufgelistet. PMF-Faktor 1 beschreibt den stark oxidierten Anteil des organischen Aerosols, PMF-Faktor 2 kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol aus Verkehrs- und Kochemissionen, PMF-Faktor 3 ist der Biomasseverbrennung zuzuordnen und PMF-Faktor 4 umfasst den teilweise oxidierten Anteil des organischen Aerosols.

Die Differenzen zwischen den PMF-Faktor-Massenspektren des mobilen und des stationären Datensatzes (erste Ergebnisspalte) ist wie zu erwarten größer als die Differenz der auf zwei unterschiedliche Arten bestimmten PMF-Faktor-Massenspektren, die den gesamten Datensatz repräsentieren sollen (zweite Ergebnisspalte), da hier jeweils unterschiedliche Datenpunkte in die jeweilige Organikmatrix eingegangen sind. Was man anhand des ersten Vergleichs jedoch erkennt, ist, dass sich trotz unterschiedlicher Eingangsdaten die PMF-Faktor-Massenspektren der Unterkategorien des organischen Aerosols nur wenig unterscheiden. Lediglich PMF-

Faktor 4 zeigt größere Abweichungen, was jedoch daran liegt, dass in der PMF-Lösung der mobilen Messdaten dieser PMF-Faktor eher eine bruchstückhafte Abspaltung einzelner m/z ist als eine sinnvoll zu identifizierende Unterkategorie des organischen Aerosols. Dies wirkt sich auch auf den zweiten Vergleich aus. Die gute Vergleichbarkeit der PMF-Faktor-Massenspektren des mobilen und des stationären Datensatzes zeigt, dass diese PMF-Lösungen eine sinnvolle Klassifizierung der Daten des gesamten MEGAPOLI-Winterdatensatzes darstellen.

Tabelle 2: Prozentuale Differenzen (nach Gleichung 10) für den Vergleich der PMF-Faktor-Massenspektren (4-Faktoren-Lösung) berechnet mit unterschiedlichen Aufteilungen des Gesamtdatensatzes der MEGAPOLI-Wintermessung. Die erste Ergebnisspalte gibt die prozentualen Differenzen der jeweiligen Massenspektren der PMF-Ergebnisse des Datensatzes 1 (mobile Messungen) und des Datensatzes 2 (stationäre Messungen) an. Die zweite Ergebnisspalte zeigt die Differenzen zwischen den gemittelten PMF-Faktor-Massenspektren aus Datensatz 1 und 2 und den PMF-Faktor-Massenspektren des gesamten Datensatzes.

	<b>mobil – stationär</b>	<b>gemittelt – gesamt</b>
<b><i>PMF-Faktor 1</i></b> (stark oxidiertes organisches Aerosol)	10 %	3 %
<b><i>PMF-Faktor 2</i></b> (kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol)	17 %	8 %
<b><i>PMF-Faktor 3</i></b> (organisches Aerosol aus Biomasseverbrennung)	18 %	7 %
<b><i>PMF-Faktor 4</i></b> (teilweise oxidiertes organisches Aerosol)	48 %	23 %

Der Vergleich der PMF-Faktor-Massenspektren, die aus Datensatz 1 und 2 gemittelt wurden, mit denen der PMF-Lösung des gesamten Datensatzes, zeigt nur geringe Differenzen (außer für PMF-Faktor 4). Für die üblicherweise vorkommenden Kategorien des stark oxidierten und des kohlenwasserstoffähnlichen organischen Aerosols beträgt die Unsicherheit auf Grund der unterschiedlichen Aufteilung des Datensatzes 3 % beziehungsweise 8 %. Für den PMF-Faktor, der mit Biomasseverbrennung assoziiert wird, ergibt sich eine Unsicherheit von 7 %. Die Differenz von 23 % für PMF-Faktor 4 ist, bedingt durch die bruchstückhafte Abtrennung einzelner m/z, etwas höher als die der anderen drei PMF-Faktoren. Diese Unsicherheiten sind zwar eher gering, tragen aber trotzdem zur Erhöhung der Gesamtunsicherheit der PMF-Ergebnisse bei. Für diesen Vergleich können nicht nur die PMF-Faktor-Massenspektren miteinander verglichen werden, auch eine Gegenüberstellung der PMF-Faktor-Zeitreihen ist möglich.

Hierfür müssen die jeweiligen PMF-Faktor-Zeitreihen der mobilen und stationären Daten kombiniert werden, um eine vollständige Zeitreihe für den Vergleich der PMF-Faktor-Zeitreihe des gesamten Datensatzes zu erhalten. Die Korrelation der jeweiligen Zeitreihen ist sehr gut ( $R^2 = 0.99$  für PMF-Faktor 1 und 2,  $R^2 = 0.97$  für PMF-Faktor 3 und 4). Dies bedeutet, dass sich zwar das PMF-Faktor-Massenspektrum je nach Berechnungsmethode leicht verändert, die zeitliche Variation der PMF-Faktoren ist dadurch aber nur gering beeinflusst.

#### BERECHNUNG DES FEHLERS DER PMF-FAKTOREN:

Auch durch die subjektive Auswahl einiger Eingangsgrößen für den mathematischen Algorithmus ergeben sich gewisse Unsicherheiten. Zum einen kann der Startwert („Seed“), bei dem der mathematische Algorithmus zu rechnen beginnt, variiert werden. Im Normalfall ergibt sich für eine bestimmte Anzahl PMF-Faktoren jeweils ungefähr die gleiche PMF-Lösung (also ähnliche PMF-Faktor-Massenspektren und PMF-Faktor-Zeitreihen), unabhängig davon, bei welchem Startwert der Algorithmus beginnt. Im mathematisch abstrakten Sinne bedeutet das, dass der PMF-Algorithmus jeweils nahe zur gleichen Lösung (lokales Minimum) im Lösungsraum konvergiert, unabhängig davon, an welcher Stelle im Lösungsraum (gegeben durch den Seed-Wert) der Algorithmus die Rechnung gestartet hat. Es treten dennoch von Startwert zu Startwert leichte Veränderungen der PMF-Faktor-Zeitreihen und -Massenspektren auf. Da die PMF-Lösungen zu jedem Startwert gleichwertig sind, kann man anhand einer systematischen Startwert-Variation eine Unsicherheit der jeweiligen PMF-Faktoren auf Grund der Unbestimmtheit des korrekten Startwerts abschätzen.

Für den MoLa-Sommer- und Winterdatensatz wurde für die zur weiteren Auswertung verwendeten PMF-Lösungen (siehe weiter unten) der Startwert von 0 bis 50 mit einer Schrittweite von eins variiert. Alle anderen Parameter wurden dabei konstant gehalten. Aus den damit berechneten 51 Massenspektren und Zeitreihen zu jedem PMF-Faktor lässt sich dann die Startwert-Unsicherheit jedes PMF-Faktors wie folgt berechnen:

Relative Unsicherheit  $U_{MS}$  eines PMF-Faktor-Massenspektrums:

$$U_{MS}(\%) = \frac{\sum_{j=12}^{303} \sigma(x_{i,j})}{\sum_{j=12}^{303} \bar{x}_{i,j}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 11})$$

mit dem Mittelwert  $\bar{x}_i = \sum_{i=0}^{50} \frac{x_i}{51}$  und der Standardabweichung  $\sigma(x_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{50} (x_i - \bar{x}_i)^2}{51-1}}$ .

Die Variable  $x$  steht wieder für das Signal des jeweiligen  $m/z$  des Massenspektrums, der zugehörige Index ist  $j$  (hier von 12 bis 303 im MoLa-Sommerdatensatz, im Winterdatensatz: 12 bis 291). Der Index  $i$  repräsentiert die Variation der Startwerte (von 0 bis 50).

Relative Unsicherheit  $U_{ZR1}$  eines jeden Datenpunkts einer PMF-Faktor-Zeitreihe:

$$U_{ZR1}(\%) = \sum_{k=1}^{36721} \frac{\sigma(y_{i,k})}{\bar{y}_{i,k}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 12})$$

mit dem Mittelwert  $\bar{y}_i = \sum_{i=0}^{50} \frac{y_i}{51}$  und der Standardabweichung  $\sigma(y_i) = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{50} (y_i - \bar{y}_i)^2}{51-1}}$ .

Die Variable  $y$  beschreibt die Konzentrationswerte des jeweiligen PMF-Faktors zu den verschiedenen Zeitpunkten  $k$  der Messungen. Im Sommer gibt es 36721 Messminuten des AMS und im Winter 42760.

Relative Unsicherheit  $U_{ZR2}$  der absoluten Konzentration einer PMF-Faktor-Zeitreihe (entspricht dem Bereich des möglichen Offsets einer PMF-Faktor-Zeitreihe):

$$U_{ZR2}(\%) = \sigma(z_i) \cdot 100 = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^{50} (\bar{z}_{k,i} - \bar{z}_i)^2}{51-1}} \cdot 100 \quad (\text{Gl. 13})$$

mit dem Mittelwert über alle Zeitpunkte  $\bar{z}_k = \sum_{k=1}^{36721} \frac{z_k}{36721}$  und dem daraus berechneten Mittelwert über alle PMF-Varianten zu jedem PMF-Faktor  $\bar{z}_i = \sum_{i=0}^{50} \frac{\bar{z}_{k,i}}{51}$ .

Die Variable  $z$  beschreibt den Anteil am Gesamtsignal, das zu einem bestimmten Zeitpunkt  $k$  für die Berechnung mit dem Startwert  $i$  gemessen wurde und entspricht in ihrer Bedeutung der Variablen  $y$ . Mit den angegebenen Gleichungen 11 bis 13 kann man für jeden PMF-Faktor die Unsicherheit des zugehörigen PMF-Faktor-Massenspektrums und der PMF-Faktor-Zeitreihe berechnen.

Außer dem Startwert kann eine weitere Größe des PMF-Algorithmus variiert werden. Hierbei handelt es sich um den Parameter „fpeak“, der ausdrückt, dass aus mathematischer Sichtweise die lineare Transformation (Rotation) einer PMF-Lösung wiederum eine gültige Lösung ist. Variiert man den Parameter „fpeak“, kann man abschätzen, wie groß der Rotations-Freiraum einer bestimmten PMF-Lösung ist. Hierbei ist wieder jede Lösung im mathematischen Sinne gleichwertig. Durch eine systematische Variation des „fpeak“-Wertes kann die Rotations-Unsicherheit eines jeden PMF-Faktors berechnet werden. Es gelten die gleichen Formelansätze wie für die Berechnung der Startwert-Unsicherheit (Gleichung 11 bis 13). Für den MEGAPOLI-MoLa-Datensatz wurde der „fpeak“-Wert von -1.5 bis +1.5 mit einer Schrittgröße von 0.1 variiert.

Im Allgemeinen ist zumindest für die MEGAPOLI-Datensätze die Unsicherheit, die sich durch die „fpeak“-Variation ergibt, größer (10 % bis 30 %) als die auf Grund der Startwert-

Variation (1 % bis 5 %). Es sind jedoch für einzelne PMF-Lösungen durchaus größere Unsicherheiten aufgetreten. Dies spricht meistens dafür, dass die Aufteilung des organischen Aerosols in die jeweiligen Unterkategorien nicht besonders robust ist. Die Übergänge zwischen unprozessiertem, teilweise prozessiertem und stark prozessiertem Aerosol sind beispielsweise fließend. Eine Einteilung in drei PMF-Faktoren, die unterschiedliche Oxidationsstufen des Aerosols repräsentieren sollen, kann daher unterschiedliche, gültige Ergebnisse haben. Wohingegen zwei Unterklassen, die Aerosol aus grundsätzlich verschiedenen Quellen beschreiben (z. B. Biomasseverbrennung oder Kochen), eindeutiger zu trennen sind. Die Unsicherheiten der AMS-Messung selbst kommen zu den genannten PMF-Unsicherheiten dazu.

#### FINDEN DER BESTEN PMF-LÖSUNG:

Eine der Schwierigkeiten bei der Anwendung von PMF ist die Anzahl der PMF-Faktoren der Lösung auszuwählen, die die gemessene Organik in den Partikeln am besten beschreibt. Grundsätzlich hat jede PMF-Lösung ihre Berechtigung, solange man die PMF-Faktoren in Bezug auf atmosphärische Gegebenheiten interpretieren kann. Nicht-sinnvolle PMF-Faktoren können beispielsweise auftreten, wenn Fragmente eines PMF-Faktors bei der Erhöhung der PMF-Faktoren-Anzahl abgetrennt werden und somit ein Bruchstück als eigener PMF-Faktor dargestellt wird. Allgemein kann man annehmen, dass sich die Gesamtorganik in den Partikeln atmosphärischer Messungen an „gewöhnlichen“ Orten (z. B. nicht in unmittelbarer Nähe von Industriegebieten) in die in Abbildung 12 dargestellten Unterklassen aufteilen lässt.

Typischerweise kann man die in dieser Abbildung gezeigten Untergruppen organischen Aerosols bei atmosphärischen Messungen identifizieren. Biomasseverbrennung ist jedoch vor allem in der kalten Jahreszeit eine starke Quelle für organisches Aerosol, da diese hauptsächlich im Zusammenhang mit dem Heizen von Häusern auftritt. Je nach Messort können potentiell auch andere Quellen mittels PMF identifiziert werden, wie zum Beispiel die Abgase einer nahen Fabrikanlage. Der blau markierte Anteil stellt unprozessierte, teilweise prozessierte bis stark prozessierte oxidierte Partikelbestandteile dar, die keiner bestimmten Quelle zugeordnet werden können. Hier kann man lediglich eine Grenze zwischen unterschiedlichen Altersstufen ziehen (gestrichelte Linie). Diese Grenze wird jedoch eher willkürlich durch den PMF-Algorithmus festgelegt. Dies wird besonders deutlich, wenn man die PMF-Faktoren verschiedener Messkampagnen miteinander vergleicht. Aktuell sind in der AMS-Massenspektren-Datenbank (Erklärung siehe nächster Absatz) zwei PMF-Faktor-Massenspektren des stark oxidierten organischen Aerosols und zwei des teilweise oxidierten organischen Aerosols vorhanden. Ebenso zu finden sind vier PMF-Faktor-Massenspektren, die kohlenwasserstoffähnlichem organischen Aerosol (aus Verkehrsemissionen) zugeordnet sind, und zwei weitere Massenspektren, die organisches Aerosol aus Biomasseverbrennung

repräsentieren. Der Unterschied der PMF-Faktor-Massenspektren des teilweise oxidierten organischen Aerosols ist deutlich größer (um 90 %) als die Differenz zwischen den PMF-Faktor-Massenspektren der anderen drei Kategorien (zwischen 30 % und 50 %). Dies bestätigt die zu erwartende erhebliche Variation von PMF-Faktoren, die dem teilweise oxidierten organischen Aerosol zugeordnet werden.

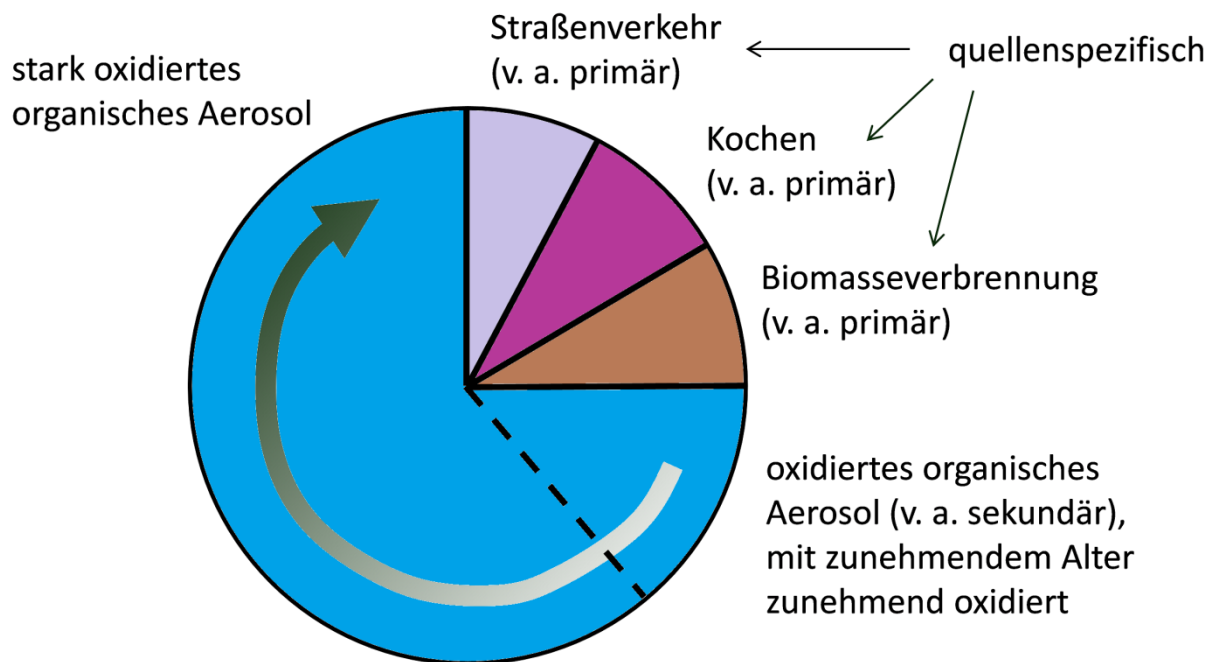


Abbildung 12: Mögliche Aufteilung der Gesamtorganik in den Aerosolpartikeln atmosphärischer Messungen. Die genannten Quellen sind häufig aber nicht zwingend mit Unterkategorien verbunden. Der blau markierte Anteil repräsentiert unprozessiertes oder nur wenig oxidiertes, teilweise oxidiertes bis stark oxidiertes organisches Aerosol, welches keiner spezifischen Quelle zugeordnet werden kann. Üblicherweise wird organisches Aerosol mit zunehmendem Alter zunehmend oxidiert. Die gestrichelte Linie trennt (willkürlich) teilweise oxidiertes von stärker oxidiertem organischem Aerosol.

#### INTERPRETATION DER PMF-FAKTOREN:

Das grundsätzliche Vorgehen bei der Identifizierung und Interpretation der PMF-Faktoren ist der Vergleich der PMF-Faktor-Zeitreihen mit Zeitreihen anderer Messgrößen, die auf bestimmte Quellen oder Aerosoltypen hindeuten und der PMF-Faktor-Massenspektren mit gemessenen Massenspektren unterschiedlichster Aerosole. Hierfür gibt es eine umfangreiche AMS-Massenspektren-Datenbank, in der Massenspektren verschiedener atmosphärischer Messungen und Messungen einzelner Substanzen im Labor sowie PMF-Faktor-Massenspektren mehrerer Datensätze vorhanden sind (AMS-Massenspektren-Datenbank, 2012). Ist beispielsweise der Verlauf der Zeitreihe eines PMF-Faktors ähnlich der zeitlichen Variation von CO<sub>2</sub> und passt zusätzlich das PMF-Faktor-Massenspektrum zu einem Massenspektrum von unprozessierten Fahrzeugabgasen, dann beschreibt dieser PMF-Faktor mit hoher

Wahrscheinlichkeit organisches Partikelmaterial aus Verkehrsemissionen. Wie bei der Identifizierung der PMF-Faktoren für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz vorgegangen wurde, wird im Folgenden detailliert beschrieben.

Für beide Datensätze wurden die PMF-Lösungen mit zwei bis zehn PMF-Faktoren berechnet. Detailliert untersucht wurden nach einer anfänglichen Prüfung aller Lösungen diejenigen mit drei, vier, fünf und sechs PMF-Faktoren (siehe Abbildung 13 und 16). Bei lediglich zwei PMF-Faktoren wird die Gesamtorganik nur sehr grob aufgeteilt, wobei jeder PMF-Faktor immer noch eine Mischung aus mehreren Aerosoltypen darstellt. Für eine vertiefende Auswertung reicht eine derartige Aufteilung nicht aus. Bei mehr als sechs PMF-Faktoren hingegen ist der Unterschied einiger PMF-Faktoren nur noch marginal und es lässt sich nicht mehr jedem PMF-Faktor eine eindeutige Eigenschaft (z. B. eine bestimmte Quelle) zuordnen. Auch das ist für eine weitergehende Analyse der Daten nicht von Nutzen. Daher werden nur die genannten PMF-Lösungen im Folgenden näher beschrieben. In Anhang E befinden sich die detaillierten Ergebnisse des Vergleichs (Korrelation) der PMF-Faktor-Massenspektren mit anderen Massenspektren (z. B. Labormassenspektren verschiedener Aerosoltypen oder PMF-Faktor-Massenspektren anderer Feldmesskampagnen) und des Vergleich der PMF-Faktoren-Zeitreihen mit Zeitreihen anderer Substanzen, die für bestimmte Aerosoltypen als Indikator dienen könnten. Ebenso aufgelistet sind die Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktoren des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes untereinander.

#### MEGAPOLI-SOMMERDATENSATZ:

Die für den MEGAPOLI-Sommerdatensatz berechnete PMF-Lösung mit drei PMF-Faktoren resultiert in einem PMF-Faktor, der oxidiertes Aerosol beschreibt und zwei weiteren PMF-Faktoren, die beide jeweils eine Mischung aus wenig prozessiertem kohlenwasserstoffähnlichem organischen Aerosol unterschiedlicher Quellen (im Wesentlichen Straßenverkehr und Kochen) darstellen. Jedoch sind diese beiden Unterkategorien nicht klar voneinander abgegrenzt, da in beide zusätzlich noch weitere Anteile der Gesamtorganik (z. B. teilweise oxidiertes Aerosol anderer Quellen) eingemischt sind. Erhöht man die PMF-Faktoren-Anzahl um eins, werden diese beiden PMF-Faktoren deutlicher abgetrennt (siehe Abbildung 13). Der nun neue vierte PMF-Faktor stellt eine Abspaltung von nicht oxidiertem und teilweise oxidiertem Organik von größtenteils dem PMF-Faktor dar, der in der 3-Faktoren-Lösung das oxidierte Aerosol repräsentiert. Dadurch umfasst letzterer in der 4-Faktoren-Lösung nur noch einen kleineren (stärker oxidierten) Anteil der Organik. Der neue PMF-Faktor zeigt Signaturen von Biomasseverbrennung, enthält jedoch auch Charakteristika anderen Aerosols.

Geht man zur 5-Faktoren-Lösung über, bleiben die beiden kohlenwasserstoffähnlichen PMF-Faktoren weitgehend unverändert (Notation: *OA-Verkehr* und *OA-Kochen*, wobei OA für

organisches Aerosol steht), ebenso wie der PMF-Faktor, der teilweise oxidiertes Aerosol mit unter anderem Biomasseverbrennungsemissionen darstellt (*OA-Teilweise oxidiert*). Der neu hinzukommende PMF-Faktor spaltet wiederum einen weniger prozessierten Anteil von dem PMF-Faktor ab, der das am stärksten oxidierte Aerosol umfasst (*OA-Stark oxidiert*). Dieser neue PMF-Faktor scheint teilweise von biogenen volatilen Emissionen, die zur Bildung von sekundärem Aerosol geführt haben, geprägt zu sein (*OA-Biogen*). In der 6-Faktoren-Lösung bleiben bis auf den PMF-Faktor des stark oxidierten Aerosols die anderen im Wesentlichen unverändert. Der neue sechste PMF-Faktor spaltet wieder einen etwas weniger stark oxidierten Anteil von diesem ab. Jedoch kann diesem neuen PMF-Faktor keine konkrete Eigenschaft mehr zugeordnet werden. Daher wird für die weiteren Analysen der Sommerdaten die 5-Faktoren-Lösung verwendet. In Abbildung 13 ist die beschriebene Aufspaltung der PMF-Faktoren beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung dargestellt. In Abbildung 14 sind die zugehörigen Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung gezeigt.

### MEGAPOLI-Sommerdatensatz – 3-Faktoren- bis 6-Faktoren-PMF-Lösung:

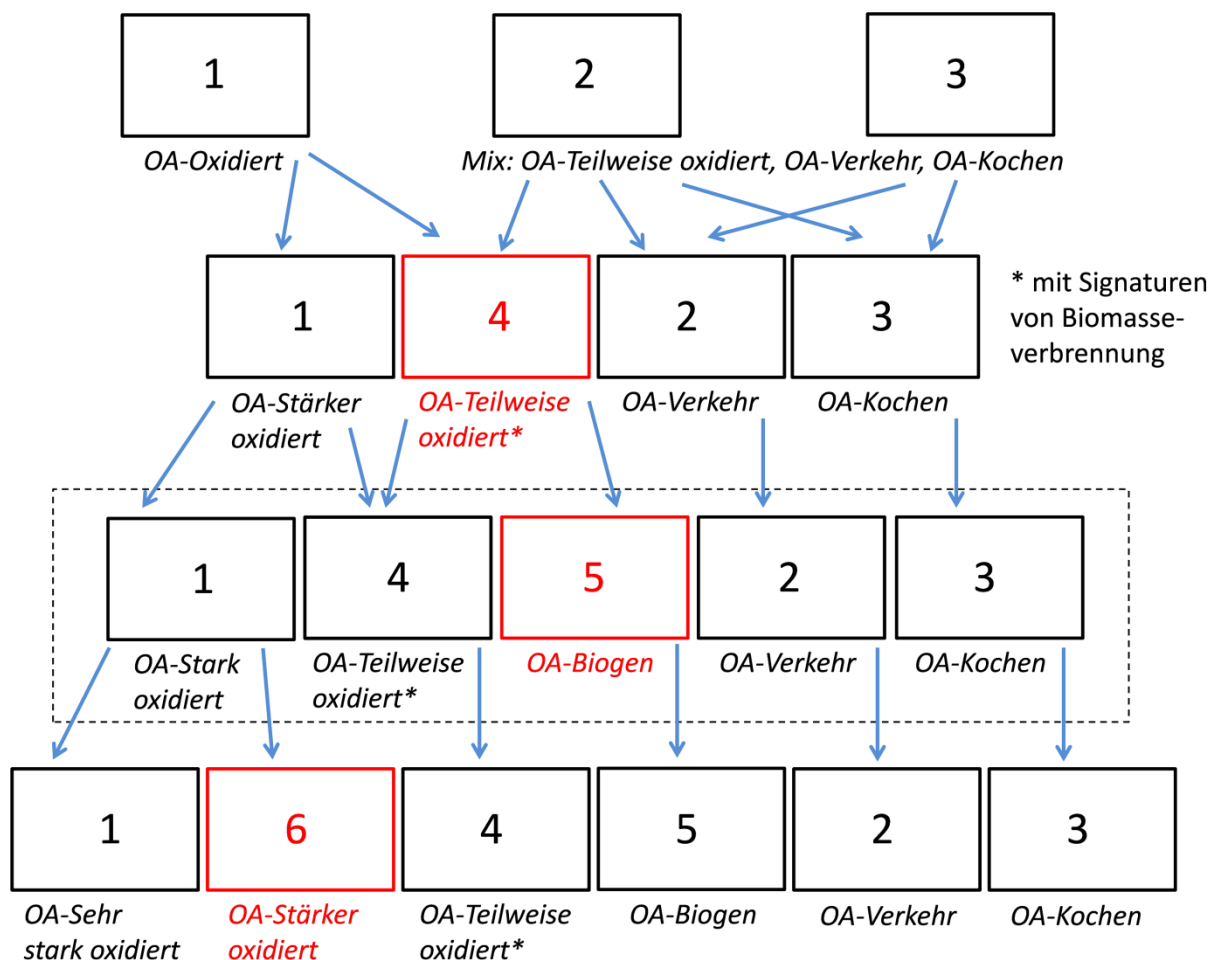


Abbildung 13: Aufspaltung der PMF-Faktoren beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes. Der jeweils neu hinzukommende PMF-Faktor ist in Rot markiert. Die

blauen Pfeile zeigen, wie ein PMF-Faktor beim Übergang entweder aufgeteilt wird (mehrere Pfeile) oder relativ unverändert übernommen wird (nur ein Pfeil). Die für die weitere Analyse der MEGAPOLI-Daten benutzte 5-Faktoren-Lösung ist gestrichelt umrandet.

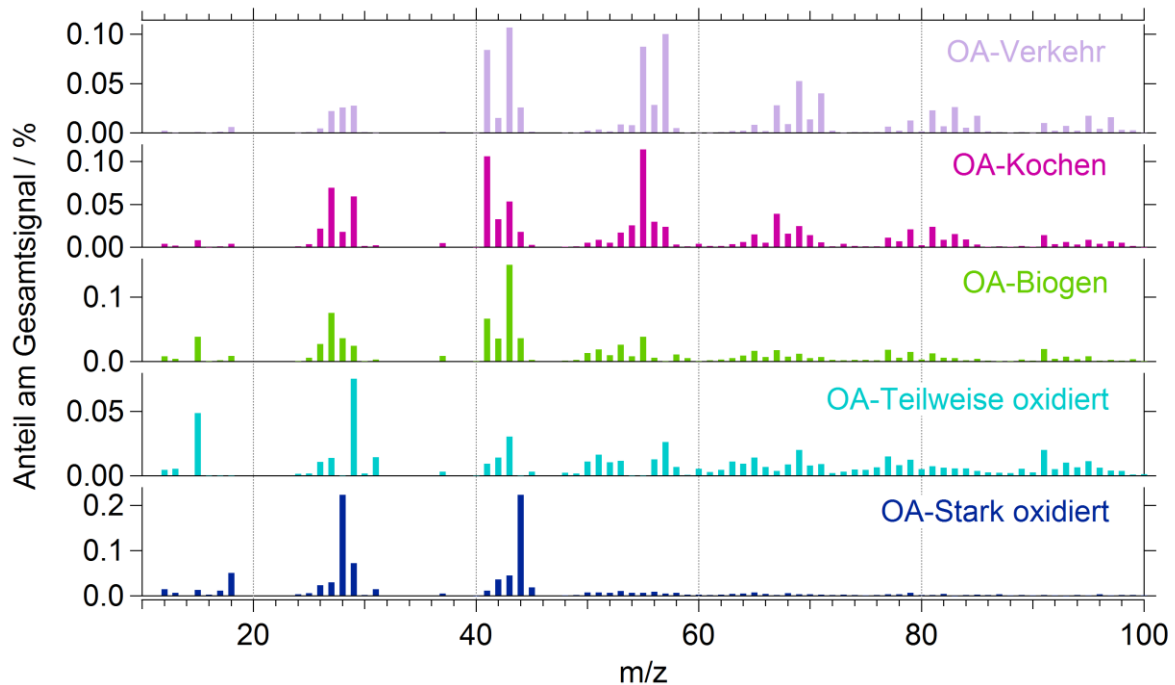


Abbildung 14: PMF-Faktor-Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes (MoLa-Daten). Dargestellt ist für jeden PMF-Faktor der Anteil der einzelnen  $m/z$  am Gesamtorganiksignal in Prozent. Da das Signal der  $m/z$  größer als 100 sehr gering ist, wird hier zur besseren Darstellung nur der Bereich von  $m/z$  12 bis  $m/z$  100 gezeigt.

Im Folgenden wird nun die Interpretation der einzelnen PMF-Faktoren der 5-Faktoren-Lösung begründet. Für die Identifikation der PMF-Faktor-Zeitreihen waren die Zeitreihen der Konzentrationen der ebenfalls mit MoLa gemessenen Substanzen  $\text{NO}_x$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_3$ , Ruß, PAK (Indikatoren für unprozessierte Luftverschmutzung), Sulfat, Nitrat und Ammonium (gealtertes sekundäres Aerosol) sowie die Zeitreihe des berechneten O/C-Verhältnisses besonders nützlich. Für den Vergleich der PMF-Faktor-Massenspektren wurden im Wesentlichen die bereits erwähnte AMS-Massenspektren-Datenbank sowie Massenspektren aus Allan et al. (2010) und He et al. (2010) verwendet.

#### *OA-VERKEHR:*

Die Zeitreihe<sup>21</sup> der Konzentrationen des *OA-Verkehr*-PMF-Faktors korreliert gut (Pearsons  $R^2 \sim 0.5$  bis  $0.6$ ) mit den Konzentrationszeitreihen der Substanzen, die hauptsächlich unprozessierte Luftverschmutzung anzeigen. Die Korrelation mit Indikatoren stark prozessierter

<sup>21</sup> Für die Korrelationen wurden jeweils die Zeitreihen der 1 min-Mittelwerte der Konzentrationen der Messgrößen verwendet.

Luftmassen hingegen ist annähernd null (siehe auch Abbildung 15 und Anhang E, Tabelle E – 1). Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass dieser PMF-Faktor erstens eher schwach oxidiertes Aerosol repräsentiert und zweitens mit einer oder mehreren Quellen verknüpft werden kann, die Luftschadstoffe wie NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub> und Ruß emittieren. Die Korrelation des PMF-Faktor-Massenspektrums mit anderen Massenspektren (siehe Anhang E) zeigt, dass dieser PMF-Faktor mit hoher Wahrscheinlichkeit kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol aus Verbrennungsprozessen (z. B. Verkehr, Heizen) beschreibt (Zhang et al., 2005). Die Übereinstimmung mit Verkehr-PMF-Faktoren anderer Feldmessungen (z. B. in der Stadt Zürich; Lanz et al., 2007) ist hoch ( $R^2 > 0.9$ ) und auch die Korrelation mit Massenspektren aus der direkten Messung von Diesel- und Benzinmotorabgasen sowie Ausdampfungen von erhitztem Motoröl ist überzeugend ( $R^2 > 0.8$ ). Diese Interpretation des PMF-Faktors wird außerdem dadurch unterstützt, dass die Zeitreihe der Konzentration des *OA-Verkehr*-PMF-Faktors viele kurze Konzentrationsspitzen zeigt, die gemessenen Fahrzeugabgasen einzelner naher Fahrzeuge zugeordnet werden können.<sup>22</sup> Dieser PMF-Faktor scheint also ein guter Indikator für die Abluftfahne von Paris zu sein, die im Vergleich zum atmosphärischen Hintergrund durch eine Zunahme an unprozessierten Emissionen gekennzeichnet ist.

#### *OA-KOCHEN:*

Die PMF-Faktor-Zeitreihe der Konzentration des *OA-Kochen*-PMF-Faktors korreliert nicht erkennbar mit einer der gemessenen Zeitreihen anderer Parameter (siehe Anhang E, Tabelle E – 1). Dies ist zu erwarten, da keine der Messgrößen dominiert wird von Substanzen, die beim Kochen emittiert werden. Außerdem fanden beispielsweise Verbrennungsprozesse in Fahrzeugmotoren in deutlich geringerer Distanz zu MoLa statt als die Vorgänge in Küchen. Daher wird der zeitliche Verlauf von beispielsweise CO<sub>2</sub> vor allem durch die Variation der Fahrzeugabgase bestimmt sein und weniger durch die Aktivität des Kochens. Die nicht gegebene Korrelation mit den Zeitreihen der Konzentration prozessierter Luftverschmutzung deutet zudem darauf hin, dass es sich bei diesem PMF-Faktor um wenig prozessiertes Aerosol handeln muss. Der Vergleich des *OA-Kochen*-PMF-Faktor-Massenspektrums mit *Kochen*-PMF-Faktor-Massenspektren anderer Feldmessungen (z. B. in zwei Städten in Großbritannien; Allan et al., 2010) zeigt eine gute Übereinstimmung ( $R^2 > 0.8$ ). Die ebenfalls gute Korrelation mit Labormassenspektren einzelner Kochzutaten (z. B. Bratfett) sowie Ölsäure unterstützen ebenfalls die Zuordnung dieses PMF-Faktors. Ölsäure gilt als Indikator für Emissionen, die bei Kochprozessen abgegeben werden (Schauer et al., 1996). Die zeitliche Variation des *OA-Kochen*-PMF-Faktors zeigt eine erhöhte Konzentration der Kochemissionen zwischen 12:00 Uhr und 15:00 Uhr sowie deutlich ausgeprägt nach 21:00 Uhr (jeweils

---

<sup>22</sup> Die Organikmatrix, die in PMF eingeht, wurde nicht mittels Videoanalyse von lokalen Kontaminationen bereinigt (siehe Abschnitt 4.1).

Lokalzeit). Dieser zeitliche Verlauf wird von Messungen an den ortsfesten Messstationen im Rahmen der MEGAPOLI-Messkampagnen bestätigt (Beekmann et al., 2012; Crippa et al., 2012). Der *OA-Kochen*-Faktor ist damit ebenfalls ein Indikator für urban beeinflusste Luftmassen.

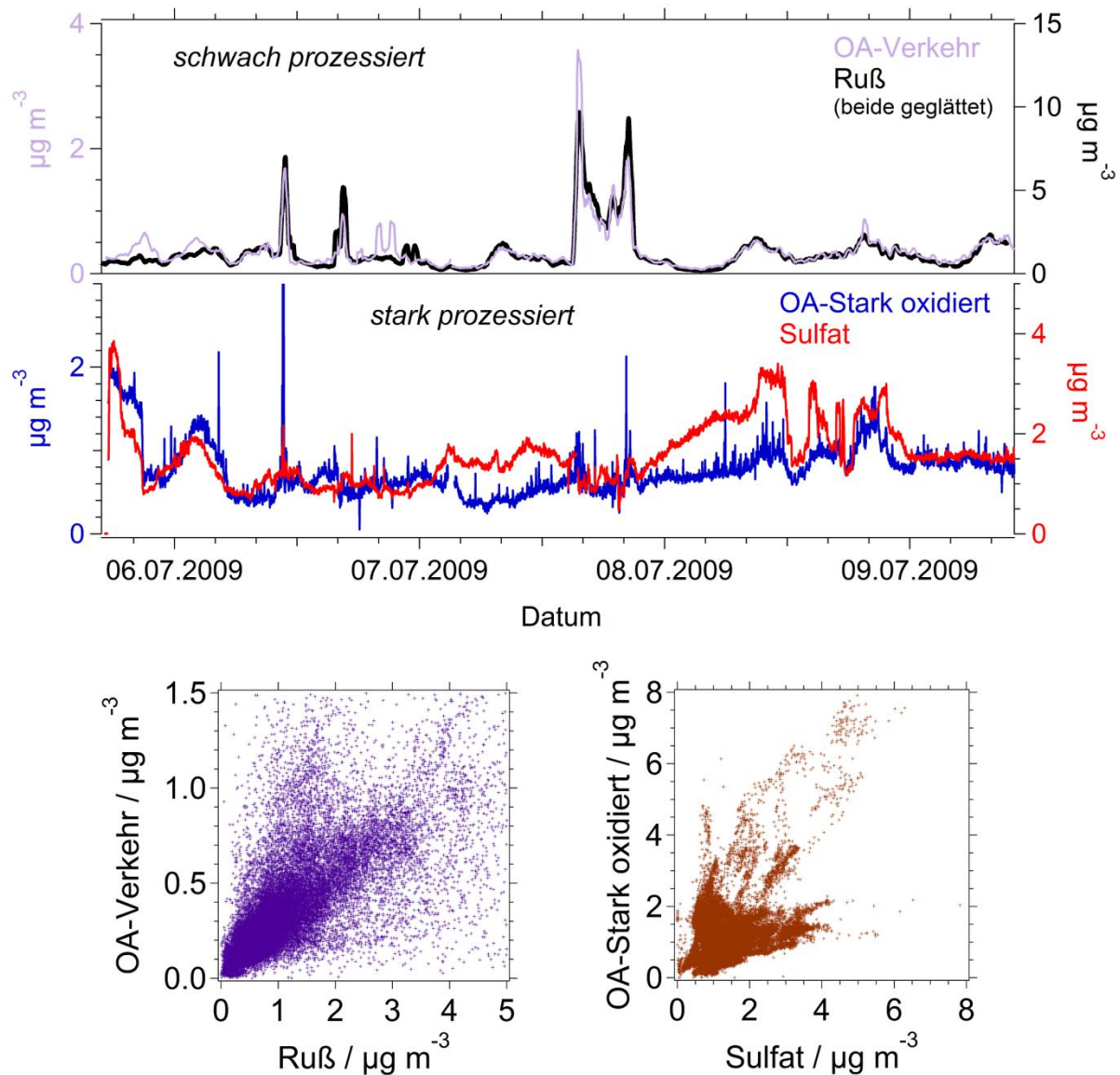


Abbildung 15: Vergleich der PMF-Faktor-Zeitreihen des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes mit Zeitreihen der Konzentrationen von Indikatoren schwach und stark prozessierter Luftverschmutzung. Oben: Ausschnitt aus den Zeitreihen der Konzentrationen der PMF-Faktoren *OA-Verkehr* (helllila) und *OA-Stark oxidiert* (blau), sowie Zeitreihen der Konzentrationen von Ruß (Indikator für schwach prozessierte Luftverschmutzung, schwarz) und Sulfat (Indikator für stark prozessierte Luftverschmutzung, rot). Die Zeitreihen der Konzentrationen des *OA-Verkehr* und Ruß sind für diese Darstellung geglättet auf 30 min-Werte, da die Konzentrationen dieser Messgrößen in den 1 min-Daten stark schwanken. Unten: Ausschnitt aus dem Korrelationsdiagramm der Rußkonzentration und der *OA-Verkehr*-Konzentration (links, dunkellila) sowie aus dem Korrelationsdiagramm der Sulfatkonzentration und der *OA-Stark oxidiert*-Konzentration (rechts, braun).

#### *OA-BIOGEN:*

Die Zeitreihe der Konzentration des *OA-Biogen*-PMF-Faktors korreliert nur mit dem zeitlichen Verlauf der gemessenen O<sub>3</sub>-Konzentration mäßig gut ( $R^2 = 0.3$ , siehe Anhang E, Tabelle E – 1). Das lässt darauf schließen, dass dieser PMF-Faktor von der Intensität der Sonneneinstrahlung in der bodennahen Atmosphärenschicht beeinflusst wird. Die Bildung von O<sub>3</sub> ist ebenfalls abhängig von diesem Parameter (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Dieser PMF-Faktor scheint also weder mit einer lokalen Quelle in Verbindung zu stehen, die einen der gemessenen Luftschadstoffe emittiert, noch durch herantransportierte Luftverschmutzung geprägt zu sein. Die Korrelation des PMF-Faktor-Massenspektrums mit Labormassenspektren von Substanzen, die mit biogenen Emissionen in Verbindung stehen, ist gut ( $R^2 > 0.8$ ). Zu diesen Substanzen zählen unter anderem die volatilen organischen Stoffe  $\alpha$ -Humulen,  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Terpen und  $\beta$ -Caryophyllen (Seinfeld und Pandis, 2006). Um ausgehend von diesen gasförmigen Substanzen neues Aerosolpartikelmaterial zu bilden, ist die Oxidation dieser Stoffe unter Einfluss von Sonneneinstrahlung notwendig (Unterabschnitt 2.1.2), was die Korrelation mit der O<sub>3</sub>-Konzentrationszeitreihe erklärt. Im Süden und Süd-Westen von Paris befinden sich zwei ausgedehnte Naturschutzgebiete („Parc Naturel Régional du Gâtinais Français“ und „Parc Naturel Régional de la Haute Vallée de Chevreuse“), die beide eine große Waldfläche mit einschließen. Diese Waldgebiete sind potentielle Quellen biogener Emissionen (Beekmann et al., 2012).

#### *OA-TEILWEISE OXIDIERT:*

Die PMF-Faktor-Zeitreihe der Konzentration des *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktors zeigt eine mäßig gute Korrelation ( $R^2$  zwischen 0.3 und 0.4) mit den Konzentrationszeitreihen der unprozessierten Luftschadstoffe und keine Übereinstimmung mit der zeitlichen Variation der Indikatoren stärker prozessierter Luftmassen (siehe Anhang E, Tabelle E – 1). Das zugehörige PMF-Faktor-Massenspektrum zeigt Ähnlichkeiten ( $R^2$  um 0.6) zu Labormassenspektren von Levoglucosan, einem Indikator für Verbrennung von Biomasse (Schneider et al., 2006; Alfara et al., 2007), und denen einzelner verbrannter Holz- und Grassorten. Im Sommer ist jedoch nicht zu erwarten, dass Biomasseverbrennung eine dominante Quelle organischen Aerosols ist. Eine ausgeprägte Heizaktivität ist durch das milde Klima nicht notwendig und Grünschnitt- oder Grillfeuer sind nur vereinzelt zu beobachten. Daher ist dieser PMF-Faktor vermutlich auch nicht ausschließlich der Biomasseverbrennung zuzuordnen, sondern er beschreibt eine Mischung unterschiedlichsten Aerosols mittleren Alters.

#### *OA-STARK OXIDIERT:*

Der zeitliche Verlauf des *OA-Stark oxidiert*-PMF-Faktors ist der einzige, der mit dem der prozessierten Luftschadstoffe eine zumindest zeitweise Übereinstimmung zeigt ( $R^2$  zwischen 0.2 und 0.4, siehe auch Abbildung 15 und Anhang E, Tabelle E – 1). Die Korrelation ist

vermutlich deswegen nicht besser, da in diesem PMF-Faktor nicht nur stark oxidiertes Aerosol enthalten ist, sondern auch noch teilweise oxidiertes organisches Material (siehe Abbildung 12). Die Grenze zwischen diesem und dem *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktor wird durch den PMF-Algorithmus eher willkürlich gezogen. Hohe Sulfatkonzentrationen sind in den Aerosolpartikeln aber erst nach mehreren Tagen Aufenthalt in der Atmosphäre zu finden und der zeitliche Verlauf wird nur mit etwa gleichaltem organischem Aerosol gut zusammenpassen. Da der *OA-Stark oxidiert*-PMF-Faktor jedoch gar nicht mit unprozessierten Luftschadstoffen korreliert (weder mit deren Zeitreihen noch deren Massenspektren), ist davon auszugehen, dass dieser PMF-Faktor trotzdem den Anteil des organischen Aerosols beschreibt, der deutlich älter ist als der der anderen Unterkategorien. PMF-Faktoren anderer Feldmessungen (z. B. in der Stadt Zürich; Lanz et al., 2007), die ebenfalls die älteste Fraktion der Organik beschreiben, zeigen eine gute Korrelation ( $R^2 > 0.6$ ) der zugehörigen Massenspektren mit dem hier beschriebenen. Eine vergleichbare Ähnlichkeit zeigt sich auch zu Labormassenspektren von Substanzen mit einem hohen O/C-Verhältnis (z. B. Oxalsäure). Die Verbindung von hohem O/C-Verhältnis und atmosphärischem Alter wurde in Unterabschnitt 2.1.2 besprochen.

Vergleicht man die einzelnen PMF-Faktor-Massenspektren und -Zeitreihen dieser 5-Faktoren-Lösung mittels Korrelation untereinander (siehe Anhang E, Tabelle E – 2 und E – 3), dann zeigt sich, dass die Unterschiede zwischen den einzelnen PMF-Faktoren deutlich erkennbar sind (PMF-Faktor-Massenspektren untereinander:  $0 < R^2 < 0.6$ , PMF-Faktor-Zeitreihen untereinander:  $0 < R^2 < 0.7$ ). Dies bedeutet, dass die Zuordnung einer jeweils anderen Eigenschaft, wie potentielle Quellen oder Oxidationszustand, zu den einzelnen PMF-Faktoren gerechtfertigt ist und diese Lösung geeignet ist zur weiteren Interpretation des Datensatzes.

#### MEGAPOLI-WINTERDATENSATZ:

Auch für den MEGAPOLI-Winterdatensatz wurde die 3- bis 6-Faktoren-Lösungen näher untersucht. Die PMF-Lösung mit drei PMF-Faktoren resultiert für diesen Datensatz in einem PMF-Faktor, der im zugehörigen Massenspektrum deutliche Signaturen von Biomasseverbrennung zeigt, einem weiteren, der durch die Kohlenwasserstoffstruktur des Massenspektrums in Verbindung mit Verkehrs- und Kochprozessen gebracht werden kann, sowie einem PMF-Faktor, der das teilweise und das stark oxidierte organische Aerosol verschiedener Quellen zusammenfasst. Diese Einteilung ist grundsätzlich gut geeignet für eine tiefere Auswertung des Datensatzes. Da für den Sommerdatensatz jedoch die Emissionen von Verkehrs- und Kochaktivitäten getrennt betrachtet werden können, wurde versucht, eine diesbezügliche Unterscheidung auch für die Wintermessungen zu erreichen.

Die Erhöhung der PMF-Faktoren-Anzahl auf vier führte jedoch dazu, dass zwar die drei zuvor beschriebenen PMF-Faktoren relativ unverändert weiterhin aufgelöst wurden (siehe

Abbildung 16). Der neue vierte PMF-Faktor stellt jedoch nur eine nicht-sinnvolle Abspaltung eines Fragments dieser anderen PMF-Faktoren dar. Das zugehörige PMF-Faktor-Massenspektrum besteht größtenteils aus Signalen bei  $m/z$  28 und  $m/z$  44, wobei vor allem das Signal bei  $m/z$  44 von den anderen PMF-Faktoren aus nicht ersichtlichen Gründen abgetrennt wurde. Die 5-Faktoren-Lösung enthält ebenfalls diesen PMF-Faktor, erzeugt jedoch insgesamt eine neue Einteilung des restlichen Organikmaterials, die erlaubt, Verkehrs- und Kochemissionen voneinander zu trennen.

Erzeugt man sechs PMF-Faktoren, tritt die unerwünschte Abspaltung des oben beschriebenen Fragments nicht mehr auf und eine Differenzierung der 3-Faktoren-Lösung wird erreicht. Das kohlenwasserstoffähnliche organische Aerosol lässt sich getrennt in zwei PMF-Faktoren den Quellen Kochen und Verkehr zuordnen. Der PMF-Faktor der Biomasseverbrennung wird zerlegt in zwei PMF-Faktoren: in einen frischeren (schwach prozessierten) und einen älteren (stärker prozessierten) Anteil, ebenso wie der PMF-Faktor, der das restliche (teilweise) oxidierte Aerosol zusammenfasst. Ein PMF-Faktor, der mit biogenen Emissionen in Verbindung gebracht werden kann, lässt sich für den Winterdatensatz nicht identifizieren, vermutlich da im Winter auf Grund der Umweltbedingungen die Stoffwechselprozesse der Pflanzen deutlich reduziert sind. Da sowohl die 3-Faktoren- als auch die 6-Faktoren-Lösung eine sinnvolle Unterteilung der Gesamtorganik darstellt, werden für die weiterführende Analyse der Daten beide PMF-Lösungen verwendet. In Abbildung 16 ist die beschriebene Aufspaltung der PMF-Faktoren beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung dargestellt. In Abbildung 17 sind die Massenspektren der jeweiligen PMF-Faktoren dieser beiden Lösungen abgebildet.

## MEGAPOLI-Winterdatensatz – 3-Faktoren- bis 6-Faktoren-PMF-Lösung:

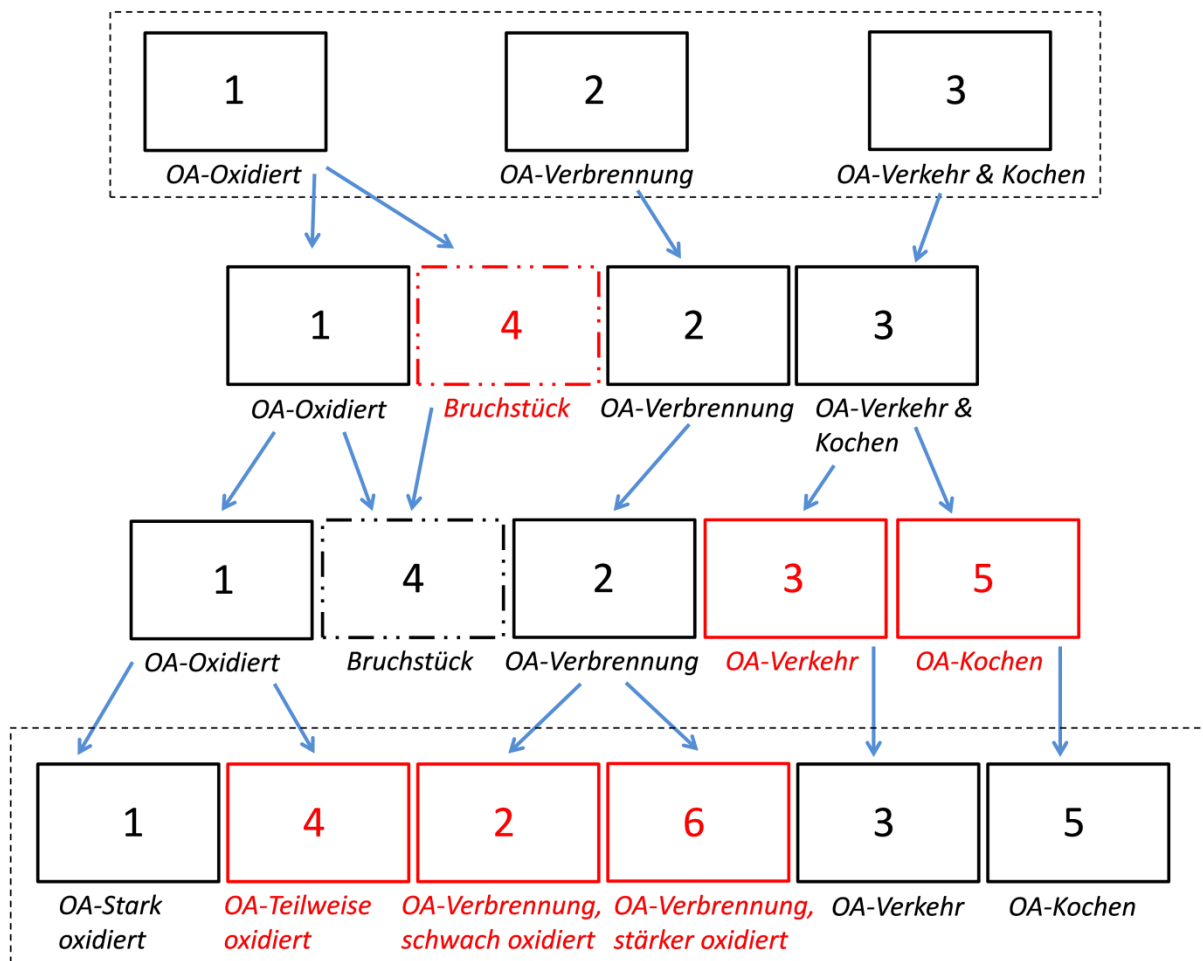


Abbildung 16: Aufspaltung der PMF-Faktoren beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes. Der jeweils neu hinzukommende PMF-Faktor ist in Rot markiert. Die blauen Pfeile zeigen, wie ein PMF-Faktor beim Übergang entweder aufgeteilt wird (mehrere Pfeile) oder relativ unverändert übernommen wird (nur ein Pfeil). Die für die weitere Analyse der MEGAPOLI-Daten benutzten 3- und 6-Faktoren-Lösungen sind gestrichelt umrandet.

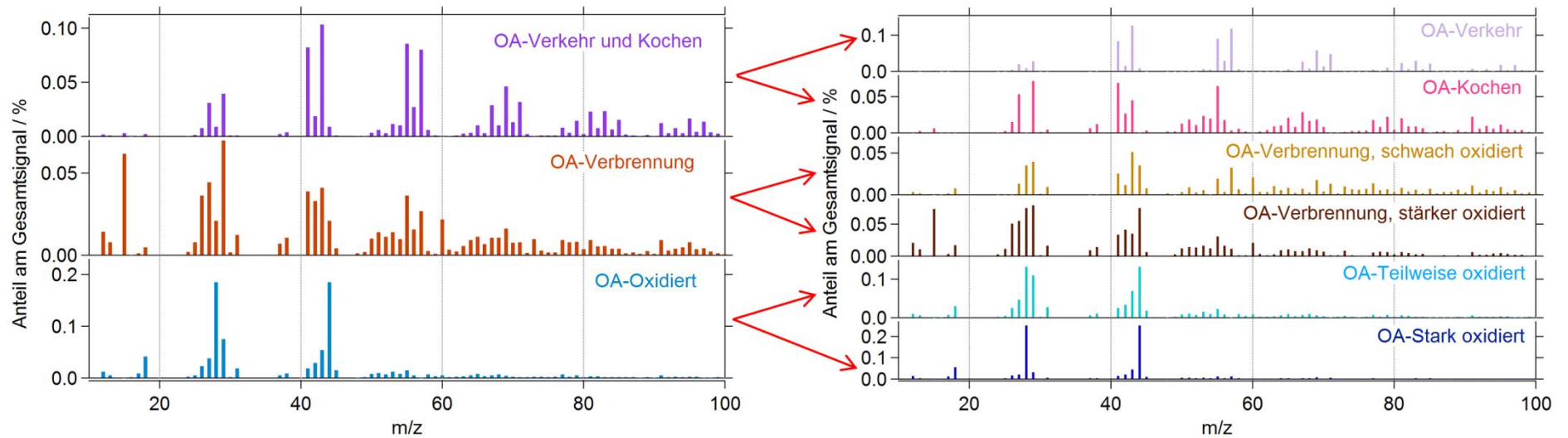


Abbildung 17: PMF-Faktor-Massenspektren der 3- (links) und 6-Faktoren-Lösung (rechts) des MEGAPOLI-Winterdatensatzes. Dargestellt ist für jedes PMF-Faktor-Massenspektrum der Anteil der  $m/z$  am Gesamtorganiksignal in Prozent. Da das Signal der  $m/z$  größer als 100 sehr gering ist, wird hier zur besseren Darstellung wieder nur der Bereich von  $m/z$  12 bis  $m/z$  100 gezeigt. Die roten Pfeile deuten die Aufteilung der PMF-Faktoren der 3-Faktoren-Lösung in jeweils zwei Unterklassen an, wenn die PMF-Faktoren-Anzahl von drei auf sechs erhöht wird.

#### *OA-VERKEHR UND OA-KOCHEN:*

In der 3-Faktoren-Lösung ist organisches Aerosol aus Verkehrs- und Kochaktivitäten in einem PMF-Faktor zusammengefasst. Die Konzentrationszeitreihe dieses PMF-Faktors korreliert gut ( $R^2$  um 0.6) mit denen der Indikatoren für unprozessierte Luftverschmutzung (z. B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Ruß, PAK). Eine zeitliche Übereinstimmung mit der Variation von Indikatoren stark prozessierter Luftmassen (z. B. Nitrat, Sulfat, Ammonium) ist nicht zu finden (siehe Anhang E, Tabelle E – 4). Daher kann gefolgert werden, dass dieser PMF-Faktor maßgeblich durch unprozessierte Emissionen geprägt wird und daher ein guter Indikator für urban geprägte Luftmassen (insbesondere die Abluftfahne) ist. Das Massenspektrum dieses PMF-Faktors korreliert einerseits sehr gut ( $R^2$  zwischen 0.8 und 1.0) mit Verkehrs-PMF-Faktoren anderer Messkampagnen und Labormassenspektren von Diesel- und Benzinabgasen sowie Motoröl. Andererseits ist die Korrelation mit Massenspektren von Kochemissionen (PMF-Ergebnisse anderer Feldmessungen und aus Laborexperimenten) ebenfalls gut mit einem  $R^2$  zwischen 0.5 und 0.8 (siehe Anhang E). Daher wird angenommen, dass dieser PMF-Faktor organisches Aerosol beider Quellen beschreibt.

Berechnet man eine PMF-Lösung mit sechs PMF-Faktoren, dann lässt sich dieses organische Aerosol in zwei PMF-Faktoren auftrennen. Der *OA-Verkehr*-PMF-Faktor korreliert weiterhin sehr gut mit Massenspektren von Verkehrsemissionen. Die Ähnlichkeit zum gemeinsamen PMF-Faktor der 3-Faktoren-Lösung ist hoch ( $R^2 = 0.98$ ). Die zeitliche Variation der Konzentrationen des Verkehrs-PMF-Faktors ist ebenfalls weiterhin im Einklang mit derjenigen von wenig oxidierte Luftverschmutzung (siehe Anhang E, Tabelle E – 5). Wie auch im Sommer sind kurze, scharfe Konzentrationsspitzen in der Zeitreihe zu sehen, die durch die Fluktuationen des Verkehrs verursacht sind. Die Zeitreihe der Konzentrationen des *OA-Kochen*-PMF-Faktors hingegen zeigt eine etwas schlechtere Korrelation ( $R^2$  zwischen 0.2 und 0.4, siehe Anhang E, Tabelle E – 5) mit den Konzentrationszeitreihen von Indikatoren unprozessierter Emissionen. Dies ist, wie bereits zuvor im Zusammenhang mit dem MEGAPOLI-Sommerdatensatz erwähnt, dadurch verursacht, dass keine der anderen Messgrößen von Emissionen des Kochens dominiert wird. Eine zeitliche Übereinstimmung mit der Variation gealterter Luftmassen ist weiterhin nicht zu beobachten ( $R^2$  um 0.1). Der Vergleich des PMF-Faktor-Massenspektrums mit Massenspektren der Datenbank, die in Zusammenhang mit Kochaktivität stehen, ist verbessert ( $R^2$  um 0.8) im Vergleich zum kombinierten PMF-Faktor der 3-Faktoren-Lösung.

Die zeitliche Variation des *OA-Kochen*-PMF-Faktors stimmt mit der während der Sommerkampagne beobachteten überein. Kochaktivitäten finden vor allem mittags und im Verlauf des Abends statt. Sie scheinen abends jedoch früher einzusetzen (um 19:00 Uhr Lokalzeit) als im Sommer (21:00 Uhr). Dies lässt sich durch vorgezogene Abendessen auf Grund der kürzeren

Tageslänge erklären. Die Massenspektren der *OA-Verkehr*-PMF-Faktoren des Sommer- und Winterdatensatzes sind nahezu identisch ( $R^2 = 0.98$ ). Auch die der *OA-Kochen*-PMF-Faktoren beider Messkampagnen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung ( $R^2 = 0.87$ , siehe Anhang E, Tabelle E – 10).

Um die Auftrennung des PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung beim Übergang zur 6-Faktoren-Lösung genauer zu untersuchen, wurden die zugehörigen Massenspektren und Zeitreihen miteinander korreliert. Dafür wurde aus den beiden getrennten 6-Faktoren-Massenspektren (*OA-Verkehr* und *OA-Kochen*) ein gemittelttes Massenspektrum gebildet (gewichtet nach den Anteilen der beiden PMF-Faktoren), sowie eine (punktweise) summierte Zeitreihe der beiden 6-Faktoren-Zeitreihen. Diese konnten nun direkt mit den entsprechenden Ergebnissen der 3-Faktoren-Lösung (*OA-Verkehr & Kochen*) verglichen werden. Für die Zeitreihen ist nicht nur eine Korrelation zum Vergleich der zeitlichen Variation möglich, auch die mittleren Massenkonzentrationen lassen sich gegenüberstellen. Das Ergebnis dieses Vergleichs ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung der Unterkategorien *OA-Verkehr* und *OA-Kochen*. Die oberen beiden Ergebniszeilen geben die jeweiligen  $R^2$ -Werte an. In der unteren Ergebniszeile sind die mittleren Massenkonzentrationen der PMF-Faktor-Zeitreihen aufgelistet. Die angegebene Differenz ist zwischen der (punktweise) summierten Zeitreihe und der Zeitreihe der 3-Faktoren-Lösung berechnet.

<b>Massenspektrum</b>	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Verkehr/-Kochen, gemittelt / summiert</i>
<i>OA-gemeinsam</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.98$	$R^2 = 0.77$	$R^2 = 0.99$
<b>Zeitreihe</b>			
<i>OA-gemeinsam</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.98$	$R^2 = 0.73$	$R^2 = 0.98$
mittlere Massenkonzentrationen:			
$1.50 \mu\text{g m}^{-3}$	$0.94 \mu\text{g m}^{-3}$	$0.73 \mu\text{g m}^{-3}$	$1.67 \mu\text{g m}^{-3}$
Differenz: $+ 0.17 \mu\text{g m}^{-3} / + 12 \%$			

Wie in dieser Tabelle zu sehen ist, ist die Vermutung für diese Unterkategorie des organischen Aerosols offenbar richtig, dass der gemeinsame PMF-Faktor in zwei PMF-Faktoren aufgespalten wird, ohne dass in größerem Ausmaß aus einer anderen Kategorie Organikmasse hinzugefügt oder an diese abgegeben wird. Der gemeinsame PMF-Faktor spaltet etwa im

Verhältnis 56:44 (*OA-Verkehr* zu *OA-Kochen*) auf. Das gemittelte Massenspektrum beziehungsweise die aufsummierte Zeitreihe passt sehr gut zu der des gemeinsamen PMF-Faktors ( $R^2 \sim 1$ ). Die Differenz der gemittelten Massenkonzentrationen der Zeitreihen ist mit  $+0.17 \mu\text{g m}^{-3}$  gering. Diese zusätzliche Organikmasse stammt vermutlich aus der Kategorie *OA-Oxidiert*, da diese bei der Aufspaltung eine negative Massendifferenz zeigt (siehe Tabelle 5). Der gemeinsame PMF-Faktor wird, wie bereits zuvor diskutiert, von den Signaturen des organischen Aerosols aus Verkehrsemissionen leicht dominiert.

#### *OA-VERBRENNUNG:*

Die Zeitreihe der Konzentrationen des *OA-Verbrennung*-PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung zeigt keine erkennbare Übereinstimmung mit der Variation von Signaturen unprozessierter Emissionen (siehe Anhang E, Tabelle E – 4). Dies lässt sich ebenso wie im Fall des *OA-Kochen*-PMF-Faktors dadurch erklären, dass keine der zusätzlichen Messgrößen deutlich von Biomasse-Verbrennungsprozessen beeinflusst wird. Ruß wird beispielsweise bei Verbrennungen in Fahrzeugmotoren wie auch bei der Heizung mit Holz erzeugt. Jedoch ist die Fahrzeugdichte in Paris sehr viel größer als die der Holzheizungen. Im Stadtgebiet von Paris wird die Heizung der Gebäude eher auf Fernwärme, Erdöl- und Erdgasverbrennung sowie Strom basieren. In ländlichen Regionen hingegen ist die Verwendung von Holzheizungen noch deutlich stärker verbreitet. Eine Verbindung von stark gealterten Luftmassen und diesem PMF-Faktor kann nicht gefunden werden. Das PMF-Faktor-Massenspektrum korreliert gut ( $R^2 > 0.75$ ) mit *OA-Verbrennung*-PMF-Faktoren anderer Feldmessungen (z. B. in Zürich; Lanz et al., 2007) und vergleichbar gut ( $R^2$  zwischen 0.5 und 0.7) mit Labormassenspektren einzeln verbrannter Biomassebrennstoffen sowie dem von Levoglucosan. Dominante Massenlinien in Massenspektren, die in Verbindung mit Biomasseverbrennung stehen, sind bei  $m/z$  60 ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$ ) und  $m/z$  73 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ) (Schneider et al., 2006; Alfara et al., 2007). Dieses trifft auch für den beschriebenen PMF-Faktor zu.

Erhöht man die PMF-Faktoren-Anzahl auf sechs, dann wird der *OA-Verbrennung*-PMF-Faktor in zwei PMF-Unterfaktoren aufgetrennt. Die Massenspektren beider PMF-Faktoren korrelieren immer noch gut mit Massenspektren aus Biomasseverbrennung, ebenso sind die dominanten Massenlinien bei  $m/z$  60 und  $m/z$  73 vorhanden. Einer der PMF-Faktoren zeigt jetzt jedoch eine erkennbare Korrelation ( $R^2$  um 0.2 bis 0.3, siehe Anhang E, Tabelle E – 5) mit den Zeitreihen der Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  und Ruß. Betrachtet man jeweils den prozentualen Anteil des Signals bei  $m/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) dieser beiden PMF-Faktoren, so kann man erkennen, dass sich das atmosphärische Alter beider deutlich unterscheidet. Je stärker ein organisches Aerosol oxidiert ist, umso größer ist erwartungsgemäß der  $m/z$  44-Anteil des Massenspektrums. Derjenige PMF-Faktor, der eine gewisse zeitliche Übereinstimmung mit dem Verlauf von  $\text{CO}_2$  und Ruß zeigt (*OA-Verbrennung, schwach oxidiert*), repräsentiert

deutlich jüngeres organisches Aerosol (m/z 44-Anteil von 0.04 %) als der zweite PMF-Faktor (m/z 44-Anteil von 0.07 %), der diese Übereinstimmung nicht zeigt (*OA-Verbrennung stärker oxidiert*).

Die Auftrennung des gemeinsamen PMF-Faktors (*OA-Verbrennung*) der 3-Faktoren-Lösung beim Übergang zur 6-Faktoren-Lösung zu den Unterkategorien *OA-Verbrennung, schwach oxidiert* und *OA-Verbrennung, stärker oxidiert* wurde näher untersucht. Die Ergebnisse dieses Vergleichs sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors *OA-Verbrennung* der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten zugehörigen PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung. Die oberen beiden Ergebniszeilen geben die jeweiligen  $R^2$ -Werte an. In der unteren Ergebniszeile sind die mittleren Massenkonzentrationen der PMF-Faktor-Zeitserien aufgelistet. Die angegebene Differenz ist zwischen der (punktweise) summierten Zeitsreihe und der Zeitsreihe der 3-Faktoren-Lösung berechnet.

<b>Massenspektrum</b>	<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	<i>OA-Verbrennung, gemittelt / summiert</i>
<i>OA-Verbrennung</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.69$	$R^2 = 0.90$	$R^2 = 0.82$
<b>Zeitreihe</b>			
<i>OA-Verbrennung</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.98$	$R^2 = 0.87$	$R^2 = 0.95$
mittlere Massenkonzentrationen:			
$1.73 \mu\text{g m}^{-3}$	$0.57 \mu\text{g m}^{-3}$	$1.39 \mu\text{g m}^{-3}$	$1.96 \mu\text{g m}^{-3}$
Differenz: $+ 0.23 \mu\text{g m}^{-3} / + 13 \%$			

Man kann anhand der mittleren Massenkonzentrationen sehen, dass der gemeinsame PMF-Faktor etwa im Verhältnis 29:71 (schwach oxidiert:  $0.57 \mu\text{g m}^{-3}$  zu stärker oxidiert:  $1.39 \mu\text{g m}^{-3}$ , summiert:  $1.96 \mu\text{g m}^{-3}$ ) aufgetrennt wird. Das Massenspektrum des *OA-Verbrennung, stärker oxidiert*-PMF-Faktors zeigt daher eine etwas bessere Übereinstimmung mit dem Massenspektrum des gemeinsamen PMF-Faktors im Vergleich zum *OA-Verbrennung, schwach oxidiert*-PMF-Faktor. Die Zeitsreihen beider Unterkategorien passen gut zum Verlauf der gemeinsamen Zeitsreihe. Das gemittelte Massenspektrum (gewichtet nach den Anteilen der beiden PMF-Faktoren) beziehungsweise die (punktweise) summierte Zeitsreihe der zwei getrennten PMF-Faktoren ergibt in etwa das Massenspektrum und die Zeitsreihe des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung. Die mittlere Massenkonzentration der summierten 6-Faktoren-Zeitsreihen ist um  $0.23 \mu\text{g m}^{-3}$  größer als die

der 3-Faktoren-Zeitreihe. Das bedeutet, dass organisches Aerosol, welches in der 3-Faktoren-Lösung nicht in die Kategorie *OA-Verbrennung* eingeordnet wurde, in der 6-Faktoren-Lösung neu dieser Unterklasse des organischen Aerosols hinzugefügt wird. Betrachtet man die Massenkonzentrationsdifferenz der Kategorie *OA-Oxidiert* (siehe Tabelle 5), dann erkennt man, dass der neu hinzugekommene Organikanteil aus der Kategorie *OA-Oxidiert* stammt.

#### *OA-OXIDIERT:*

Der *OA-Oxidiert*-PMF-Faktor, der das restliche organische Aerosol zusammenfasst, das nicht einer der bereits genannten Quellen zugeordnet werden kann, wird in der 6-Faktoren-Lösung ebenfalls in zwei Unterkategorien aufgeteilt. Hier ist wie bereits beim *OA-Verbrennung*-PMF-Faktor der Oxidationszustand des Organikpartikelmaterials das Unterscheidungskriterium. Die Zeitreihe der Konzentration des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung korreliert gut ( $R^2$  um 0.6) mit den Zeitreihen der Messgrößen, die als Indikator für stark prozessierte Luftmassen anzusehen sind. Die zeitliche Variation der Indikatoren wenig prozessierter Luftverschmutzung zeigt im Vergleich dazu keine Übereinstimmung (siehe Anhang E, Tabelle E – 4). Das PMF-Faktor-Massenspektrum passt am besten ( $R^2$  um 0.7) zu PMF-Faktor-Massenspektren anderer Feldmessungen, welche ebenfalls dem stärker oxidierten organischen Aerosolpartikelanteil zugeordnet sind. Labormassenspektren von Substanzen mit einem hohen O/C-Verhältnis zeigen ebenfalls Ähnlichkeiten mit diesem PMF-Faktor-Massenspektrum. Dies lässt folgern, dass der *OA-Oxidiert*-PMF-Faktor organisches Aerosol mit einem höheren Oxidationszustand beschreibt. Die Übereinstimmung mit dem entsprechenden PMF-Faktor des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes ist sehr gut ( $R^2 = 0.99$ ).

Wird dieser PMF-Faktor bei der Erhöhung der Anzahl der PMF-Faktoren auf sechs in zwei unterschiedliche PMF-Faktoren zerlegt, so entsteht eine Unterkategorie, die den nur teilweise oxidierten Anteil des organischen Aerosols beschreibt (*OA-Teilweise oxidiert*) und eine zweite Kategorie, die die stark oxidierte Organik umfasst (*OA-Stark oxidiert*). Diese Auftrennung passiert im Verhältnis 57:43 (teilweise oxidiert zu stark oxidiert, siehe Tabelle 5). Das prozentuale Verhältnis des m/z 44-Signals zum Gesamtorganiksignal beträgt 13 % für den schwach oxidierten und 25 % für den stärker oxidierten Anteil. Damit ist letzterer etwa doppelt so stark oxidiert wie ersterer. Die Zeitreihe der Konzentrationen des *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktors korreliert gut ( $R^2 > 0.7$ ) mit Zeitreihen der Konzentrationen von Indikatoren prozessierter (gealterter) Luftmassen, insbesondere der von Nitrat und Ammonium, und zeigt keine Übereinstimmung mit der Variation von typischen Parametern unprozessierter Emissionen. Das zugehörige PMF-Faktor-Massenspektrum zeigt eine ähnlich gute Übereinstimmung mit PMF-Faktor-Massenspektren anderer Messkampagnen, die ebenfalls teilweise oxidiertem organischen Aerosol zugeordnet sind.

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen des *OA-Stark oxidiert*-PMF-Faktors stimmt mäßig gut ( $R^2$  um 0.4) mit dem der Konzentrationen von Indikatoren für stärker prozessierte Luftverschmutzung überein (siehe Anhang E, Tabelle E – 5). Hier ist die größte Übereinstimmung mit der Variation der Sulfatkonzentration zu finden. Dies bestätigt die Annahme, dass der Hauptunterschied zwischen den beiden PMF-Faktoren der Oxidationsgrad des Aerosols ist. Nitrataerosol bildet sich unter atmosphärischen Bedingungen bereits einige Stunden nach der Emission von Stickoxiden, wohingegen die Produktion von größeren Mengen an Sulfataerosol aus den Vorläufersubstanzen bis zu einige Tage dauern kann (Seinfeld und Pandis, 2006). Das *OA-Stark oxidiert*-Massenspektrum zeigt deutliche Ähnlichkeiten ( $R^2$  zwischen 0.6 und 0.8) mit denen anderer Studien, die ebenfalls deutlich oxidiertes organisches Aerosol beschreiben. Labormassenspektren von Substanzen mit hohem O/C-Verhältnis zeigen ebenso vergleichbare Strukturen ( $R^2 > 0.8$ ). Die entsprechenden PMF-Faktor-Massenspektren der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne sind nahezu identisch ( $R^2 = 0.97$ , siehe Anhang E, Tabelle E – 10). Die Korrelation zwischen den Spektren der beiden *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktoren des Sommer- und Winterdatensatzes ergibt ein  $R^2$  von 0.18. Diese geringe Übereinstimmung ist nicht überraschend, da wie bereits zuvor diskutiert die Grenze zwischen der Kategorie *OA-Teilweise oxidiert* und *OA-Stark oxidiert* nicht eindeutig festgelegt ist. Damit beschreibt jeder *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktor einen unterschiedlich stark oxidierten Anteil des Gesamtorganikaerosols und auch Aerosol aus unterschiedlichen Quellen. Dies bestätigt sich nicht nur anhand der beiden MEGAPOLI-Datensätze. Vergleicht man die Datenbankspektren die der Kategorie *OA-Teilweise oxidiert* zugeordnet sind, so findet man ebenfalls deutliche Unterschiede der zugehörigen Massenspektren.

Die vertiefende Untersuchung der Aufteilung des gemeinsamen PMF-Faktors bei Erhöhung der PMF-Faktoren-Anzahl wurde analog zu den bereits beschriebenen durchgeführt (Tabelle 3 und 4). Die Ergebnisse des Vergleichs der einzelnen PMF-Faktoren sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Das PMF-Faktor-Massenspektrum der gemeinsamen Kategorie *OA-Oxidiert* passt sehr gut zu beiden PMF-Faktor-Massenspektren der 6-Faktoren-Lösung. Das gemittelte Massenspektrum (gewichtet nach den Anteilen der beiden PMF-Faktoren) beider Unterkategorien ist daher nahezu identisch mit dem der 3-Faktoren-Lösung. Der Vergleich der Konzentrationszeitreihen zeigt ebenfalls eine sehr gute Übereinstimmung sowohl der beiden Unterkategorien mit der 3-Faktoren-Lösung als auch der (punktweise) summierten Zeitreihe mit dieser. Anhand der negativen Differenz von  $-0.37 \mu\text{g m}^{-3}$  der mittleren Massenkonzentrationen der gemeinsamen und der summierten Zeitreihe kann man erkennen, dass bei der Auftrennung des gemeinsamen PMF-Faktors ein kleiner Anteil des oxidierten organischen Aerosols in die anderen Kategorien (*OA-Verbrennung* und *OA-Verkehr*)

/ *OA-Kochen*, wie bereits zuvor erwähnt) eingeordnet wird. Darin zeigt sich die Unsicherheit der Zuordnung der Aerosolanteile zu den verschiedenen Kategorien.

Tabelle 5: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung der Unterkategorie *OA-Oxidiert*. Die oberen beiden Ergebniszeilen geben die jeweiligen  $R^2$ -Werte an. In der unteren Ergebniszeile sind die mittleren Massenkonzentrationen der PMF-Faktor-Zeitreihen aufgelistet. Die angegebene Differenz ist zwischen der (punktweise) summierten Zeitreihe und der Zeitreihe der 3-Faktoren-Lösung berechnet.

<b>Massenspektrum</b>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>	<i>OA-Oxidiert, gemittelt / summiert</i>
<i>OA-Oxidiert</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.96$	$R^2 = 0.97$	$R^2 = 1.00$
<b>Zeitreihe</b>			
<i>OA-Oxidiert</i> (3 PMF-Faktoren)	$R^2 = 0.90$	$R^2 = 0.84$	$R^2 = 0.98$
mittlere Massenkonzentrationen:			
$3.97 \mu\text{g m}^{-3}$	$2.05 \mu\text{g m}^{-3}$	$1.55 \mu\text{g m}^{-3}$	$3.60 \mu\text{g m}^{-3}$
Differenz: $- 0.37 \mu\text{g m}^{-3} / - 9 \%$			

Wie auch für den Sommerdatensatz sind die Eigenschaften der einzelnen PMF-Faktoren deutlich unterschiedlich (3-Faktoren Lösung: Korrelation der PMF-Faktor-Massenspektren untereinander:  $0 < R^2 < 0.5$ , Korrelation der PMF-Faktor-Zeitreihen untereinander:  $0 < R^2 < 0.2$ ; 6-Faktoren-Lösung: Korrelation der PMF-Faktor-Massenspektren untereinander:  $0 < R^2 < 0.7$ , Korrelation der PMF-Faktoren-Zeitreihen untereinander:  $0 < R^2 < 0.6$ , siehe Anhang E, Tabelle E – 6 bis 9), so dass eine Aufteilung des Gesamtorganikpartikelmaterials in drei bzw. sechs Unterklassen gerechtfertigt ist und diese Unterklassen eine sinnvolle Beschreibung der Gesamtorganik darstellen.

#### BERECHNUNG DER FEHLER DER PMF-FAKTOREN:

Für jedes PMF-Faktor-Massenspektrum und jede PMF-Faktor-Zeitreihe der PMF-Faktoren der 5-Faktoren-Lösung des Sommerdatensatzes sowie der 3- und 6-Faktoren-Lösung des Winterdatensatzes wurde mit Hilfe der Gleichungen 11 bis 13 die jeweilige Unsicherheit auf Grund der Startwert- und Rotationsfreiheit der PMF-Lösungen berechnet. Diese Unsicherheiten der PMF-Faktor-Massenspektren und der Massenkonzentrationen in den PMF-Faktor-Zeitreihen sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Unsicherheiten der PMF-Faktoren auf

Grund der Variation der Startwerte bewegt sich für den Sommerdatensatz zwischen  $< 1\%$  und  $6\%$  und für den Winterdatensatz zwischen  $< 1\%$  und  $7\%$  (3-Faktoren-Lösung) beziehungsweise  $8\%$  und  $52\%$  (6-Faktoren-Lösung). Die mathematische Rotationsfreiheit der PMF-Lösungen führt zu einer Unsicherheit zwischen  $4\%$  und  $32\%$  für die Daten der Sommermesskampagne und zu einer Unsicherheit zwischen  $2\%$  und  $30\%$  (3-Faktoren-Lösung) beziehungsweise  $12\%$  und  $52\%$  (6-Faktoren-Lösung) für die der Wintermessung. Man erkennt, wie bereits zuvor erwähnt, dass die Unsicherheit auf Grund der Rotationsfreiheit der PMF-Lösung größer ist als die durch die Wahl der Startwerte des PMF-Algorithmus.

Des Weiteren zeigen die Unsicherheiten deutlich, dass die Differenzierung in verschiedene Unterkategorien (z. B. 3- und 6-Faktoren-Lösung des Winterdatensatzes) zwar möglich ist, die Grenzen jedoch, abhängig vom Separationskriterium (z. B. Oxidationszustand), nicht eindeutig gezogen werden können. Daher sind die Unsicherheiten der 6-Faktoren-Lösung deutlich größer als die der 3-Faktoren-Lösung. Diese Unsicherheiten müssen bei der vertiefenden Analyse und Interpretation der AMS-Daten berücksichtigt werden.

Tabelle 6: Prozentuale Unsicherheiten ( $U_{MS}$ ,  $U_{ZR1}$ ,  $U_{ZR2}$ ) der jeweiligen PMF-Faktoren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes sowie der 3- (hellblaue Schrift) und 6-Faktoren-Lösung (dunkelblaue Schrift) des Winterdatensatzes. Die Unsicherheiten wurden mit Hilfe der Gleichungen 11 bis 13 berechnet und beschreiben die Variationen der PMF-Faktor-Massenspektren und -Zeitreihen auf Grund der Startwert- (grün hinterlegt) und Rotationsfreiheit (rosa hinterlegt) der jeweiligen PMF-Lösung.

	Startwert			Rotation		
	$U_{MS}^{23}$	$U_{ZR1}^{24}$	$U_{ZR2}^{25}$	$U_{MS}$	$U_{ZR1}$	$U_{ZR2}$
<b>Sommer</b>						
<i>OA-Verkehr</i>	0.4 %	2.0 %	1.3 %	4.0 %	36.5 %	23.5 %
<i>OA-Kochen</i>	0.5 %	2.3 %	1.2 %	14.0 %	32.3 %	18.9 %
<i>OA-Biogen</i>	6.0 %	4.9 %	4.4 %	32.4 %	28.5 %	22.2 %
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	1.1 %	1.4 %	1.1 %	27.9 %	27.6 %	27.0 %
<i>OA-Stark oxidiert</i>	1.1 %	2.7 %	2.7 %	14.2 %	21.2 %	16.6 %
<b>Winter</b>						
<i>OA-Verkehr &amp; Kochen</i>	0.4 %	6.4 %	5.7 %	2.0 %	30.0 %	23.8 %
<i>OA-Verkehr</i>	17.1 %	24.1 %	8.3 %	26.1 %	32.9 %	16.8 %
<i>OA-Kochen</i>	19.6 %	33.5 %	21.4 %	34.0 %	51.7 %	37.3 %
<i>OA-Verbrennung</i>	6.9 %	5.0 %	4.6 %	20.2 %	24.6 %	24.3 %
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	25.3 %	7.5 %	9.5 %	26.2 %	29.6 %	11.9 %
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	30.8 %	51.5 %	12.1 %	31.9 %	33.1 %	12.1 %
<i>OA-Oxidiert</i>	1.2 %	2.1 %	1.6 %	6.3 %	5.2 %	2.1 %
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	27.4 %	37.9 %	31.5 %	21.3 %	23.8 %	20.4 %
<i>OA-Stark oxidiert</i>	25.4 %	32.5 %	25.8 %	28.4 %	24.3 %	13.1 %

<sup>23</sup> nach Gleichung 11

<sup>24</sup> nach Gleichung 12

<sup>25</sup> nach Gleichung 13

## POOR MAN'S (OR WOMAN'S) PMF:

Ähnlich der beiden Ansätze zur näherungsweise Abschätzung des O/C-Verhältnisses gibt es auch für die Differenzierung des Organikpartikelmaterials eine Methode, die es erlaubt, gewisse Unterkategorien ohne Anwendung des aufwendigen PMF-Algorithmus direkt aus den Signalintensitäten spezifischer  $m/z$  abzuschätzen. Diese Methode nennt sich „Poor Man's (or Woman's) PMF“ und ist in zwei unterschiedlichen Varianten beschrieben in Weimer (2008) and Ng et al. (2011b). Beide Varianten basieren darauf, dass aus PMF-Faktor-Massenspektren typische  $m/z$  identifiziert werden, deren zeitlicher Verlauf alleine schon eine Näherung des zeitlichen Verlaufs des zugehörigen PMF-Faktors (bzw. der Unterkategorie des organischen Aerosols) darstellt.

Mit der Variante aus Weimer (2008) kann der zeitliche Verlauf der Konzentrationen dreier Unterkategorien der Gesamtorganik berechnet werden. Diese Unterkategorien beschreiben erstens kohlenwasserstoffähnliches organisches Aerosol aus Verkehrsabgasen ( $OA_{Verkehr,1}$ , Gleichung 14), zweitens organisches Aerosol aus Biomasseverbrennung ( $OA_{Verbrennung}$ , Gleichung 15) und drittens oxidiertes organisches Aerosol ( $OA_{oxidiert,1}$ , Gleichung 16). Der Zusammenhang mit spezifischen Indikator- $m/z$ -Intensitäten ( $[m/z \ x]$ , in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ist wie folgt:

$$OA_{Verkehr,1} = ([m/z \ 57] - 0.16 \cdot [m/z \ 60]) \cdot 12 \quad (\text{Gl. 14})$$

$$OA_{Verbrennung} = ([m/z \ 60] - 0.003 \cdot OA_{gesamt}) \cdot 36 \quad (\text{Gl. 15})$$

$$OA_{oxidiert,1} = OA_{gesamt} - (OA_{Verkehr} + OA_{Verbrennung}) \quad (\text{Gl. 16})$$

Alle Größen werden in  $\mu\text{g m}^{-3}$  eingesetzt, so dass die berechneten Größen ebenfalls in  $\mu\text{g m}^{-3}$  sind. Der Parameter  $OA_{gesamt}$  steht hier für die Gesamtmasse des organischen Aerosols. Mit Gleichung 14 bis 16 kann somit aus den ganzzahlig aufgelösten AMS-Daten der zeitliche Verlauf dieser drei Unterklassen des organischen Aerosols berechnet werden.

Mit der Variante wie in Ng et al. (2011b) beschrieben, kann der zeitliche Verlauf der Konzentrationen von zwei Unterkategorien des organischen Aerosols abgeschätzt werden. Dies ist zum einen organisches Aerosol aus Verkehrsemissionen und zum anderen oxidiertes organisches Aerosol. Die Massenkonzentrationen für diese beiden Kategorien kann aus den ganzzahligen AMS-Daten mittels Indikator- $m/z$  wie folgt berechnet werden:

$$OA_{Verkehr,2} = ([m/z \ 57] - 0.1 \cdot [m/z \ 60]) \cdot 13.4 \quad (\text{Gl. 17})$$

$$OA_{oxidiert,2} = 6.6 \cdot [m/z \ 44] \quad (\text{Gl. 18})$$

Gleichung 17 entspricht qualitativ Gleichung 14, die verwendeten Faktoren sind jedoch leicht unterschiedlich. Nach Ng et al. (2011b) stimmen diese jedoch innerhalb der Unsicherheit mit denen aus Weimer (2008) überein. Gleichung 18 basiert auf dem Indikator-m/z 44, wohingegen Gleichung 16 oxidiertes organisches Aerosol aus der Differenz der Gesamtorganik minus der Organik aus Verkehrs- und Verbrennungsprozessen berechnet.

#### VERGLEICH DER ERGEBNISSE DES POOR MAN'S (OR WOMEN'S) PMF MIT PMF:

Um eine Aussage darüber treffen zu können, wie gut diese Näherungen sich auf verschiedene Datensätze atmosphärischer Messungen anwenden lassen, wurden die Zeitreihen der Konzentrationen der PMF-Faktoren *OA-Verkehr*, *OA-Verbrennung* und *OA-Oxidiert* mit denen der entsprechenden Näherungen für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz miteinander verglichen. Für den Sommerdatensatz wurde kein *OA-Verbrennung*-PMF-Faktor identifiziert, daher wurde der *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktor für den Vergleich herangezogen, da dieser zumindest im Massenspektrum Signaturen von Biomasseverbrennung zeigt. Für den Vergleich der *OA-Oxidiert*-Kategorie wurde im Sommer einerseits der PMF-Faktor *OA-Stark oxidiert* verwendet und andererseits die Summe aus *OA-Teilweise oxidiert* und *OA-Stark oxidiert*. Der *OA-Verkehr*-PMF-Faktor des Winterdatensatzes ist der der 6-Faktoren-Lösung, sowohl *OA-Verbrennung* als auch *OA-Oxidiert* stammen aus der 3-Faktoren-Lösung. In der 3-Faktoren-Lösung ist *OA-Verkehr* noch zusammen mit *OA-Kochen* in einer Kategorie. Dieser gemeinsame PMF-Faktor korreliert um 13 % schlechter als der abgetrennte *OA-Verkehr*-PMF-Faktor mit den Näherungen. Dies gilt auch für den Sommerdatensatz, wo testweise der *OA-Verkehr*- und *OA-Kochen*-PMF-Faktor zu einem PMF-Faktor kombiniert wurden (3 % schlechtere Korrelation). In Abbildung 18 ist dieser Vergleich für einen Ausschnitt aus dem MEGAPOLI-Winterdatensatz zu sehen.

Man erkennt in dieser Abbildung, dass beide Näherungen die zeitlichen Variationen der Konzentrationen der PMF-Faktoren einigermaßen gut wiedergeben. Dies drückt sich auch in der Güte der jeweiligen Korrelationen der einzelnen Zeitreihen aus. Die Korrelationsergebnisse des gesamten Vergleichs sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Ebenfalls angegeben sind in dieser Tabelle die relativen mittleren Abweichungen der Massenkonzentrationen der genäherten Organikklassen-Zeitreihen und der entsprechenden PMF-Faktor-Zeitreihen. Hier wird ersichtlich, dass die Näherungen die Massenkonzentrationen des *OA-Verkehr* und des *OA-Oxidiert* sehr stark überschätzen (Abweichungen bis zu +130 %). Gerade diese beiden PMF-Faktoren sind jedoch wichtig für die Identifizierung urbaner Luftverschmutzung. Die Massenkonzentration des *OA-Verbrennung* hingegen wird im Mittel deutlich unterschätzt (Abweichung von -64 % im Winter). Eine exakte quantitative Näherung der PMF-Faktor-Zeitreihen mit den Näherungsformeln aus Weimer (2008) und Ng et al. (2011b) ist daher im Allgemeinen nicht möglich.

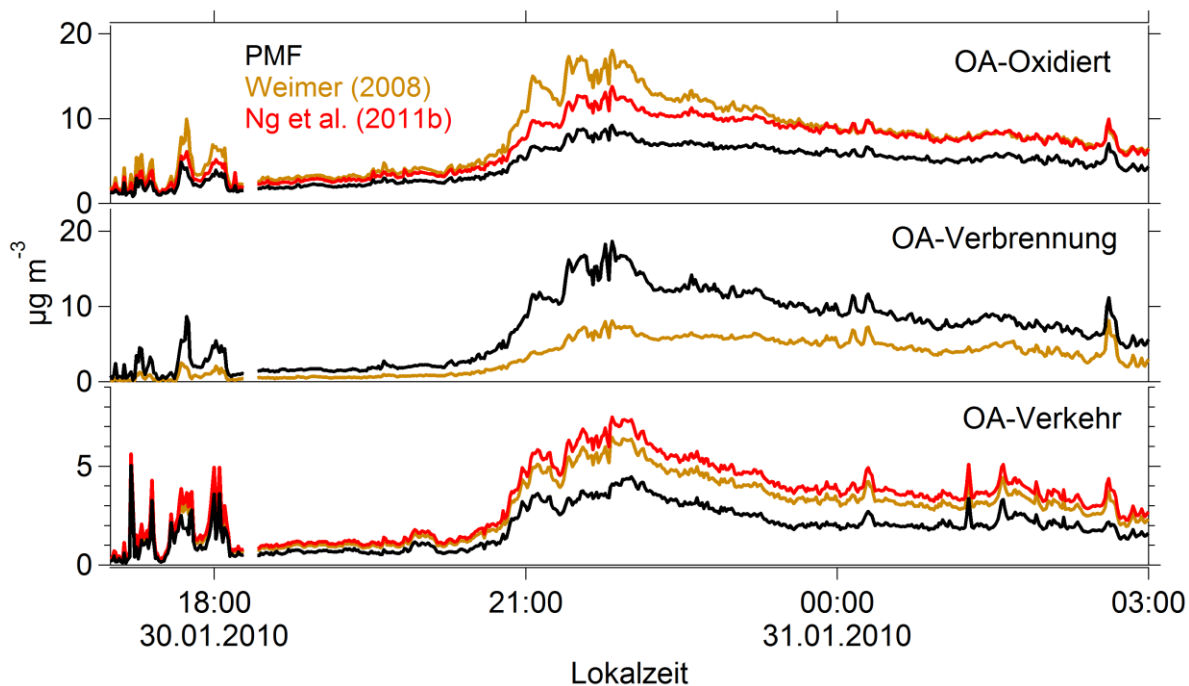


Abbildung 18: Vergleich der Zeitreihen der Konzentration der Unterkategorien des organischen Aerosols *OA-Verkehr* (6-Faktoren-Lösung), *OA-Verbrennung* (3-Faktoren-Lösung) und *OA-Oxidiert* (3-Faktoren-Lösung) für einen Ausschnitt aus dem MEGAPOLI-Winterdatensatz. In Schwarz ist die jeweilige PMF-Faktor-Zeitreihe der PMF-Lösung dargestellt, in Hellbraun die Näherung nach Weimer (2008) und in Rot die Näherung nach Ng et al. (2011b).

Tabelle 7: Ergebnis der Korrelationen (Pearsons  $R^2$ ) der PMF-Faktor-Zeitreihen mit den Zeitreihen der entsprechenden Näherungen nach Weimer (2008) und Ng et al. (2011b) sowie die relativen mittleren Abweichungen der Massenkonzentrationen der einzelnen PMF-Faktor-Zeitreihen von den Näherungszeitreihen für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz.

PMF-Faktor	Näherung	
	Weimer (2008)	Ng et al. (2011b)
<b>Sommer</b>		
<i>OA-Verkehr</i>	$R^2 = 0.95 / + 26 \%$	$R^2 = 0.95 / + 42 \%$
<i>(OA-Teilweise oxidiert)</i>	$R^2 = 0.12 / - 190 \%$	-
<i>OA-Stark oxidiert</i>	$R^2 = 0.64 / + 130 \%$	$R^2 = 0.92 / + 72 \%$
<i>OA-Oxidiert, gesamt</i>	$R^2 = 0.75 / + 99 \%$	$R^2 = 0.92 / + 50 \%$
<b>Winter</b>		
<i>OA-Verkehr</i>	$R^2 = 0.95 / + 34 \%$	$R^2 = 0.94 / + 53 \%$
<i>OA-Verbrennung</i>	$R^2 = 0.83 / - 64 \%$	-
<i>OA-Oxidiert</i>	$R^2 = 0.90 / + 32 \%$	$R^2 = 0.96 / + 31 \%$

#### OA-VERKEHR:

Anhand Abbildung 18 kann man sehen, dass die Absolutkonzentrationen der Näherungen jedoch zumindest für den PMF-Faktor *OA-Verkehr* zeitweise übereinstimmen. Zu sehen ist dies beispielsweise für den Zeitraum vor 18:00 Uhr am 30.01.2010. Während dieser Zeit fuhr das mobile Labor durch dichten Straßenverkehr innerhalb von Paris nach einer Messfahrt zurück zum Standort im Nord-Osten der Stadt. Die Variationen der unprozessierten Verkehrsemissionen, die in diesem Zeitraum beprobt wurden, werden von beiden Näherungen sehr gut sowohl qualitativ als auch quantitativ wiedergegeben. In den darauffolgenden Stunden erfolgte eine stationäre Messung am Übernachtungsstandort des MoLa. Für diesen Zeitraum überschätzen beide Näherungen die Konzentrationen des organischen Aerosols aus Verkehrsemissionen. Dies lässt sich dadurch begründen, dass bei geringen Konzentrationen verkehrsbedingten Aerosols  $m/z$  57 nicht nur durch das Ionenfragment  $C_4H_9^+$  geprägt wird, welches aus unprozessierten Abgasemissionen resultiert. Andere Ionenfragmente oxidierter Substanzen bestimmen ebenfalls den zeitlichen Verlauf des Signals dieses  $m/z$  (z. B.  $C_3H_5O^+$ ), was jedoch in Gleichung 14 und 17 nicht berücksichtigt wird. Die Annahme dieser beiden Gleichungen ist, dass  $m/z$  57 zum größten Teil dem erstgenannten Ionenfragment zuzuordnen ist (Ng et al., 2011b). Daher ist eine quantitative Näherung der Massenkonzentration nur für unprozessierte Verkehrsemissionen möglich.

#### OA-VERBRENNUNG:

Auch der zeitliche Verlauf der Konzentrationen des *OA-Verbrennung*-PMF-Faktors wird von der Näherung aus Weimer (2008) gut repräsentiert. Die Absolutwerte sind jedoch deutlich zu gering. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass mit dem PMF-Algorithmus nicht nur organisches Aerosol mit einem dominanten  $m/z$  60-Signal der Kategorie *OA-Verbrennung* zugeordnet wird. Auch organisches Aerosol mit einer ähnlichen Gesamtsignatur der Massenspektren jedoch ohne ein erhöhtes  $m/z$  60-Signal ist in diesem PMF-Faktor enthalten. Diese Vermutung wird durch den analogen Vergleich für den MEGAPOLI-Sommerdatensatz bestätigt. Hier wurden für den *OA-Teilweise oxidiert*-PMF-Faktor Signaturen der Biomasseverbrennung im PMF-Faktor-Massenspektrum identifiziert. Dieses enthält jedoch keine erhöhten Signalintensitäten bei  $m/z$  60 und lässt sich dadurch auch nicht durch den hier beschriebenen Ansatz nähern.

#### OA-OXIDIERT:

Der Verlauf der Konzentrationen des *OA-Oxidiert*-PMF-Faktors zeigt ebenfalls eine gute qualitative Übereinstimmung aller Zeitreihen. Insgesamt sind die Konzentrationen der Näherungen aber viel zu hoch im Vergleich mit den PMF-Ergebnissen. Für den Ansatz nach Weimer (2008) liegt dies an der Unterschätzung des *OA-Verbrennung*-Anteils (siehe oben). Ng et al. (2011b) berücksichtigt in der Berechnung (Gleichung 18) nur den zeitlichen Verlauf

des Signals bei  $m/z$  44. Der Unterschied kommt sehr wahrscheinlich durch den konstanten Faktor von 6.6 zustande, der für den MEGAPOLI-MoLa-Datensatz zu hoch angenommen ist. Für eine gute Übereinstimmung müsste beispielsweise für den MEGAPOLI-MoLa-Sommerdatensatz ein Wert von etwa 4.5 und für den MEGAPOLI-MoLa-Winterdatensatz ein Wert von ungefähr 5.5 angenommen werden. Allerdings stimmt die Konzentrationszeitreihe der stark oxidierten Aerosolorganik, die mit der Näherungsgleichungen mit diesem angepassten Faktor bestimmt wurde, sowohl im Sommer als auch im Winter trotzdem nicht in jedem Zeitraum mit der Konzentrationszeitreihe des PMF-Faktors *OA-Oxidiert* überein. Der Wertebereich dieses Faktors, der aus verschiedenen Datensätzen abgeschätzt wurde, reicht von 2.9 bis 9.0 (Ng et al., 2011b), die relative Unsicherheit des verwendeten Faktors von 6.6 beträgt etwa 30 %. Die Abweichung der Näherung von dem PMF-Ergebnis lässt sich daher durch die Unsicherheit dieses Faktors erklären.

Zusammenfassend kann man sagen, dass man mit den vorgestellten Näherungen eine qualitative aber nicht quantitative Abschätzung der zeitlichen Variation der Konzentrationen der drei Unterkategorien des organischen Aerosols berechnen kann. Die Abschätzungen nach Weimer (2008) und Ng et al. (2011b) sind für den PMF-Faktor *OA-Verkehr* gleichwertig, wohingegen nur Weimer (2008) eine Näherungsformel für *OA-Verbrennung* angibt. Die Berechnung des *OA-Oxidiert*-PMF-Faktors scheint mit dem Ansatz aus Ng et al. (2011b) quantitativ etwas bessere Ergebnisse zu liefern und stellt zudem auch eine von den beiden anderen Unterklassen unabhängige Bestimmung dieser Kategorie des organischen Aerosols dar. Fehlerhafte Abschätzungen einer der anderen beiden Klassen beeinflussen daher nicht die Näherung dieser Organikklasse. Da insgesamt jedoch für den MEGAPOLI-Datensatz eine qualitativ wie auch quantitative Auswertung der AMS-Daten angestrebt wurde, sind für die weitere Analyse der Daten nur die PMF-Ergebnisse verwendet worden.

Im Folgenden sind die Einstellungen der PMF-Analyse für die PMF-Lösungen, die für die weitere Auswertung des MEGAPOLI-Datensatzes verwendet wurden, noch einmal für einen besseren Überblick zusammengefasst:

- MEGAPOLI-Sommerdatensatz:

5-Faktoren-Lösung (*OA-Verkehr*, *OA-Kochen*, *OA-Biogen*, *OA-Teilweise oxidiert*, *OA-Stark oxidiert*)

Startwert (seed): 0, Rotation (fpeak): 0

Organikmatrix: Konzentrationsspitzen  $> 50 \mu\text{g m}^{-3}$  entfernt,  $m/z$  mit Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $< 2$  mit einem Faktor 2 schwächer gewichtet, Signal bei  $m/z$  44 mit einem Faktor 7 schwächer gewichtet, alle Messdaten (aller MoLa-Messungen) in einer gemeinsamen Organikmatrix

- MEGAPOLI-Winterdatensatz:

3-Faktoren-Lösung (*OA-Verkehr & Kochen, OA-Verbrennung, OA-Oxidiert*)

6-Faktoren-Lösung (*OA-Verkehr, OA-Kochen, OA-Verbrennung, schwächer oxidiert, OA-Verbrennung, stärker oxidiert, OA-Teilweise oxidiert, OA-Stark oxidiert*)

Startwert (seed): 0, Rotation (fpeak): 0

Organikmatrix: Konzentrationsspitzen  $> 50 \mu\text{g m}^{-3}$  entfernt, m/z mit Signal-zu-Rausch-Verhältnis  $< 2$  mit einem Faktor 2 schwächer gewichtet, Signal bei m/z 44 mit einem Faktor 7 schwächer gewichtet, alle Messdaten (aller MoLa-Messungen) in einer gemeinsamen Organikmatrix

### **4.3 Validierung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft**

Wie bereits bei der Erörterung der möglichen mobilen Messstrategien (Kapitel 3) diskutiert, ist es notwendig, dass man sowohl zur Planung einer Messung als auch zur Analyse der Messdaten eine möglichst genaue Information über die Herkunft der beprobten Luftmassen und deren Zugbahn zur Verfügung hat. Für die Radialmessfahrten im Rahmen der MEGAPOLI-Messkampagne war es beispielsweise zwingend notwendig, die Position und Stabilität der Abluffahne von Paris nicht nur zur Streckenplanung, sondern auch für eine sinnvolle Auswertung der Daten zu kennen. Durch den fehlenden Vergleich zu atmosphärischen Hintergrundluftmassen bei dieser Art von Messung ist es nur schlecht möglich, anhand der Messdaten alleine zu entscheiden, ob man innerhalb der Abluffahne gemessen hat oder nicht. Für die Messplanung standen im Wesentlichen die Ergebnisse des lokalen Luftqualitätsmodells Prev'Air zur Verfügung, welches in Abschnitt 3.3 vorgestellt wurde. Aktuelle Windmessdaten verschiedener Standorte in und um Paris ergänzten diese Modellvorhersagen. Für die spätere Analyse der Messungen wurde zusätzlich noch das Trajektorienprogramm HYSPLIT verwendet. In den folgenden beiden Unterabschnitten wird diskutiert, wie gut sich beide Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft der einzelnen Messdaten eignen.

#### **4.3.1 Lokales Luftqualitätsmodell Prev'Air**

Im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagne wurden mit Hilfe des Luftqualitätsmodells „Prev'Air“ für fünf Zeitpunkte pro Tag Vorhersagen und nachträgliche Reanalysen der Luftqualität im Großraum Paris berechnet (siehe Abschnitt 3.3). Da die Abluffahne von Paris als Luftmasse mit verschlechterter Luftqualität (z. B. erhöhten  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen) in diesen Modellsimulationen zu sehen ist, kann man sie zur Bestimmung der Position (Richtung

und Ausdehnung) der Abluffahne verwenden. In Abbildung 19 sind für den Zeitpunkt 12 UTC (entspricht 13:00 Uhr Lokalzeit im Winter) eines Tages während der Wintermesskampagne die 2-Tages-, 1-Tages- und Tagessimulationen sowie die Reanalyse für die räumliche Verteilung der Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  und des primären organischen Partikelmaterials auf Bodenniveau gezeigt. Die hier abgebildeten Modellkarten umfassen den gleichen Kartenausschnitt wie die in Abbildung 6 gezeigte Karte. Im Sommer wurden die Simulationsergebnisse für einen deutlich größeren Kartenausschnitt dargestellt, so dass die Auflösung deutlich geringer ist. Dadurch ist die räumliche Information über die Abluffahne von Paris nicht so detailliert wie für die Wintermessungen.

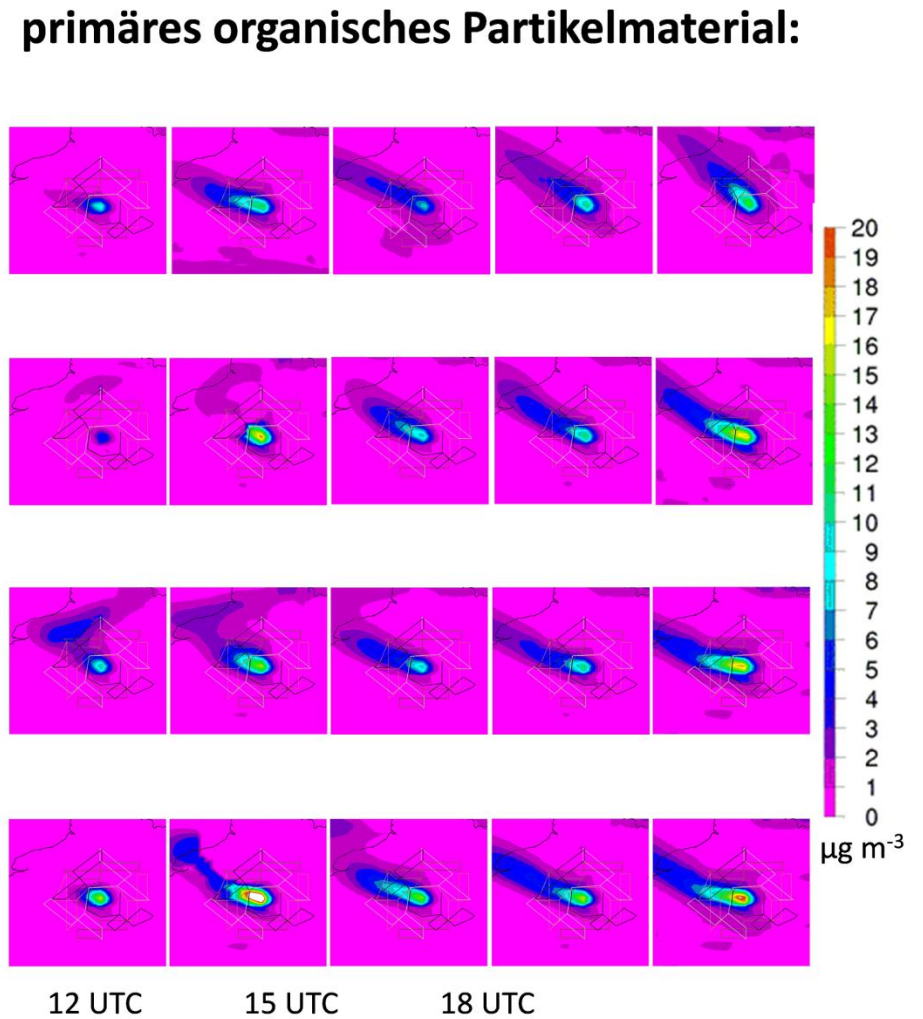
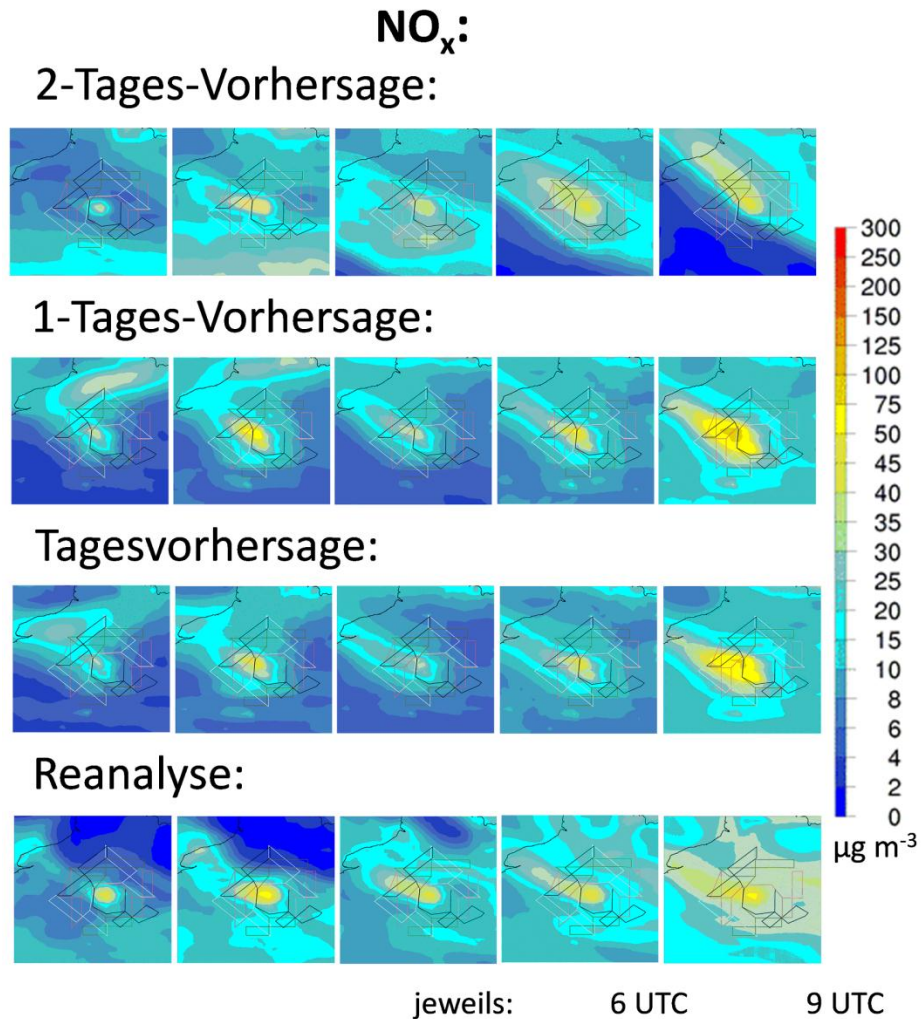


Abbildung 19: 2-Tages-, 1-Tages- und Tagesvorhersagen sowie Reanalysen des Prev'Air-Modells der räumlichen Verteilung der Konzentrationen von NO<sub>x</sub> und des primären organischen Partikelmaterials auf Bodenniveau für jeweils fünf Zeitpunkte (6, 9, 12, 15, 18 UTC) eines Tages (19.01.2010) während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne. Der Kartenausschnitt ist in jeder Simulation der gleiche und entspricht dem der in Abbildung 6 gezeigten Karte.

#### ENTWICKLUNG DER ABLUFTFAHNE:

Man sieht in dieser Abbildung in allen Simulationen die Entwicklung der Abluffahne von Paris im Laufe des Tages. Um 6 UTC (7:00 Uhr Lokalzeit) ist die Luftmasse mit erhöhter Luftschadstoffkonzentration noch relativ nahe der Stadt. Dies liegt vor allem daran, dass während der Nacht die meisten Quellen deutlich weniger emittieren als während des Tages (z. B. geringerer Verkehr in den Nachtstunden) und die Abluffahne sich somit während der Nacht abschwächt. Die Advektionsrichtung der Abluffahne ist im Laufe des Tages sehr stabil. Die leichte Drehung während des Tagesverlaufs von West auf Nord-West, wie noch in der 2-Tages-Vorhersage zu sehen, hat sich in den zeitlich näheren Vorhersagen und auch in der Reanalyse nicht bestätigt. Dies zeigt, dass für eine sinnvolle Planung der Messfahrt frühestens die 1-Tages-Vorhersage zu verwenden ist. Aber auch hier ist die genaue Position noch leicht unterschiedlich im Vergleich zur Tagesvorhersage (besonders für den Zeitpunkt 18 UTC). Die Reanalyse der Verteilung des primären organischen Partikelmaterials passt jedoch sehr gut zu den Ergebnissen der Tagesvorhersage. Die Tagesvorhersage für  $\text{NO}_x$  stimmt etwas weniger gut mit der Reanalyse überein. Die Abweichungen sind aber moderat. Dieser Unterschied in den Ergebnissen für zwei verschiedene Luftschadstoffe zeigt sich auch an anderen Tagen während der Sommer- und Wintermesskampagne. Daher muss man zur Bestimmung der genauen Position der Abluffahne die Simulationen mehrerer Messgrößen betrachten.

#### GENAUGIGKEIT DER POSITION DER ABLUFTFAHNE:

Die Genauigkeit, mit der man die Position der Abluffahne mittels dieser Simulationen bestimmen kann, ist zumindest für Tage mit geringer Variation der Windrichtung (wie in dem gezeigten Beispiel) gut genug um zu entscheiden, ob eine Messung in der zu untersuchenden Luftmasse stattgefunden hat oder nicht. An Tagen mit einer weniger stabil vorhergesagten Wettersituation (bezogen auf die Windrichtung) wurden grundsätzlich Messungen durchgeführt, für die bereits anhand der Messdaten eine grobe Beurteilung der Luftmassenherkunft möglich ist (z. B. mittels der mit MoLa gemessenen Winddaten bei stationären Messungen oder anhand des Vergleichs mit Hintergrundluftmassen bei Querschnittsfahrten). Für die Entscheidung, ob eine Messfahrt für die Analyse der Charakteristika der Abluffahne verwendet werden kann, bildeten die Prev'Air-Modellkarten insgesamt eine wichtige Grundlage. Des Weiteren wurde basierend auf diesen Modellergebnissen ein Vergleich gemessener und modellierter Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  und des primären organischen Partikelmaterials für ausgewählte Messrouten durchgeführt. Dies diente dazu, die räumliche Struktur der simulierten Abluffahne im Vergleich zu den experimentell bestimmten Ergebnissen näher zu untersuchen. Die Resultate dieser Analyse sind in Unterabschnitt 5.1.3 beschrieben.

Da diese Modellsimulationen allerdings nur für das MEGAPOLI-Projekt so detailliert zur Verfügung standen, wurde zusätzlich überprüft, wie gut man die Luftmassenherkunft für einzelne Messtage mit dem frei verfügbaren Trajektorienprogramm HYSPLIT bestimmen kann. Im Vergleich mit den Ergebnissen des Prev'Air-Modells lässt sich eine Aussage darüber treffen, ob diese Trajektorien ebenfalls für die Beurteilung der beprobten Luftmasse geeignet sind. Zusätzlich kann mit Hilfe der HYSPLIT-Trajektorien ein Eindruck darüber gewonnen werden, welchen großräumigen Herkunftsort eine Luftmasse hat.

#### 4.3.2 Trajektorienprogramm HYSPLIT

Mit Hilfe des Programmes „HYSPLIT“ kann man (unter anderem) Vorwärts- und Rückwärts-trajektorien definierter Luftpakete für jeden beliebigen Zeitpunkt und Startort erstellen (Draxler und Rolph, 2012; Rolph, 2012). Die Berechnungen können frei zugänglich über das Internet ausgeführt werden (HYSPLIT-Internetseite, 2012). Die Basis dieses Programms sind Vorhersagen und Reanalysen meteorologischer Parameter, die mit Hilfe verschiedener Regional- und Globalmodelle berechnet wurden. Da dieses Programm mit dem Fokus auf die Vereinigten Staaten von Amerika entwickelt worden ist, werden für Trajektorienberechnungen über dem europäischen Raum nur Daten der Globalmodelle verwendet. Hier stehen zwei unterschiedliche Basisdatensätze zur Verfügung, die für die Erstellung der Trajektorien verwendet werden können:

- *GDAS*-Datensatz:

räumliche Auflösung: 1° geographische Breite und Länge (entspricht für den Großraum Paris etwa 111 km x 74 km), 23 Höhengschichten

zeitliche Auflösung: 3 Stunden

- *NCEP / NCAR-Reanalysis*-Datensatz:

räumliche Auflösung: 2.5° geographische Breite und Länge (entspricht für den Großraum Paris etwa 278 km x 186 km), 18 Höhengschichten

zeitliche Auflösung: 6 Stunden

Die Startorte und Startzeitpunkte der Trajektorienberechnung können zwar genauer gewählt werden (0.01° Genauigkeit der geographischen Position (Großraum Paris: 1.1 km x 0.7 km), 1 Stunde Zeitauflösung), jedoch werden die zugrundeliegenden Daten für die Berechnung hierzu interpoliert. Die Erstellung der HYSPLIT-Trajektorien wurde mit Hilfe eines IGOR-Programmes durchgeführt, welches automatisiert die gewünschten Daten von der HYSPLIT-Internetseite herunterlädt und darstellt (Klimach, 2012).

Für eine Validierung der Stabilität und Zuverlässigkeit der Luftmassenherkunftsbestimmung basierend auf den HYSPLIT-Trajektorien wurden folgende Untersuchungen gemacht:

1. Vergleich der Trajektorien, die basierend auf den beiden unterschiedlichen Meteorologie-Basisdatensätzen für den gleichen Startort und Startzeitpunkt berechnet wurden.
2. Vergleich der Trajektorien, für die die Basisdaten des *GDAS*-Datensatzes automatisch variiert wurden (Ensemble-Rechnung von HYSPLIT).
3. Vergleich der Trajektorien (*GDAS*-Datensatz) mit den Simulationen des Prev'Air-Modells.

Es wurden jeweils zwei unterschiedliche Tage für die Berechnung der Trajektorien ausgewählt, wobei an einem Tag laut der Prev'Air-Vorhersage stabile Wetterbedingungen vorlagen (19.01.2010) und an dem anderen Tag instabile Wetterbedingungen (04.02.2010). Instabil bedeutet hier, dass eine ausgeprägte Winddrehung im Laufe des Tages zu beobachten war (an diesem Tag wurde daher eine stationäre Hintergrundmessung mit MoLa durchgeführt, während an dem erstgenannten Tag eine Radialfahrt möglich war).

#### UNTERSCHIEDLICHE BASISDATENSÄTZE:

In Abbildung 20 sind mit HYSPLIT berechnete Rückwärtstrajektorien (vier Tage zurück) basierend auf den zwei unterschiedlichen Basisdatensätzen für die beiden genannten Tage dargestellt. Man erkennt sowohl in der Gesamtansicht als auch in der Vergrößerung um den Startpunkt Paris, dass die entsprechenden Trajektorien, die zur gleichen Uhrzeit am gleichen Ort gestartet wurden, bereits nach kurzer Zeit einen unterschiedlichen Verlauf nehmen. Die unmittelbare Anströmung von Paris unterscheidet sich für manche Startzeiten um einen Winkel von bis zu  $75^\circ$  (z. B. 04.02.2010 9:00 UTC), nach längerer Laufzeit werden die Abweichungen der Trajektorien in den meisten Fällen noch größer. Lokal und regional ist daher auch für andere Zeit- und Startpunkte keine verlässliche Übereinstimmung der Trajektorien basierend auf den unterschiedlichen Datensätzen zu erwarten. Die großräumige Herkunft der Luftmassen stimmt relativ gut überein, jedoch werden auch hier die Unterschiede mit zunehmendem zeitlichem Abstand zum Startpunkt immer größer. Ein wesentlicher Unterschied der Ergebnisse der beiden untersuchten Tage ist nicht zu beobachten. Da der *Reanalysis*-Datensatz eine schlechtere räumliche und zeitliche Auflösung besitzt als der *GDAS*-Datensatz, ist anzunehmen, dass der zweitgenannte besser geeignet ist zur Bestimmung der Luftmassenherkunft für beliebige Startorte und -zeiten. Daher wurde für alle folgenden Untersuchungen nur der *GDAS*-Datensatz verwendet.

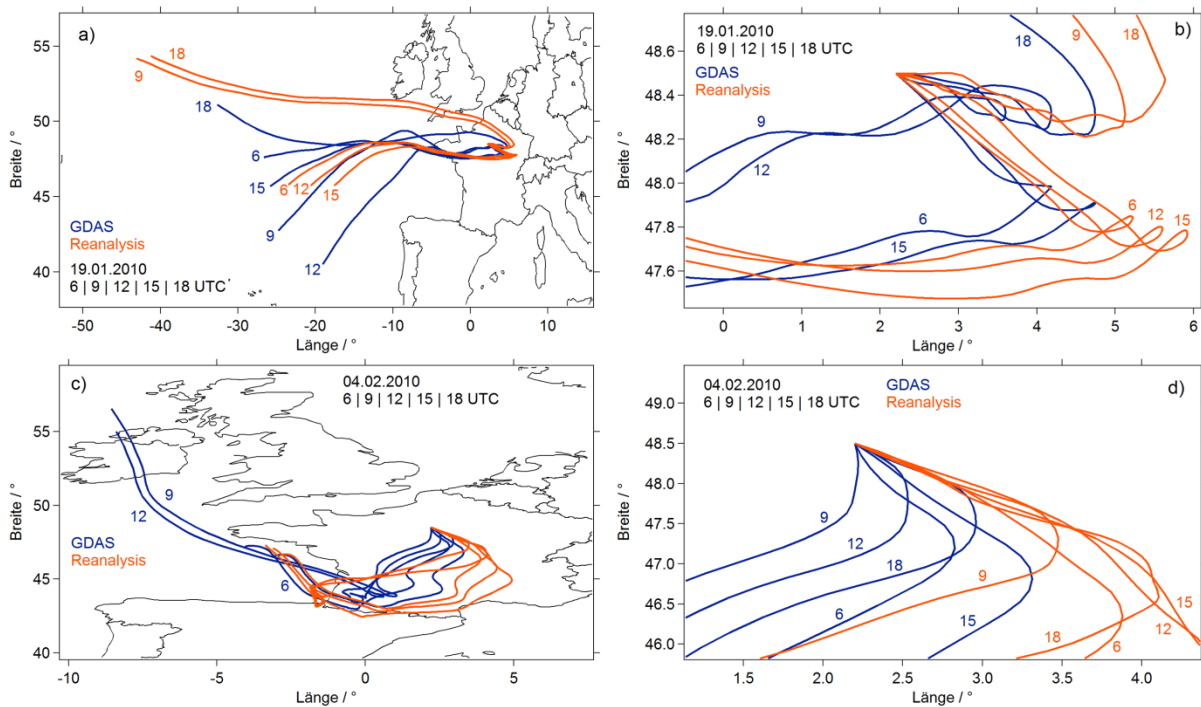


Abbildung 20: Mit HYSPLIT berechnete Rückwärtstrajektorien (96 Stunden bzw. vier Tage) für zwei Tage während der MEGAPOLI-Winterkampagne. An einem der beiden Tage (19.01.2010, Abbildung a und b) herrschten laut der Prev’Air-Vorhersage stabile Wetterbedingungen, an dem anderen Tag (04.02.2010, Abbildung c und d) war eine Winddrehung zu beobachten. Es wurden pro Tag fünf Rückwärtstrajektorien berechnet und zwar jeweils mit der Startzeit 6, 9, 12, 15 und 18 UTC. Diese Berechnungen wurden analog mit zwei unterschiedlichen Basisdatensätzen durchgeführt (GDAS – blau, Reanalysis – orange). Die rechte Grafik stellt jeweils einen vergrößerten Ausschnitt um den Startort der Trajektorien (Paris Zentrum: N 48.50°, O 2.20°, 10 m Höhe über Grund) der linken Grafik dar. Die ebenfalls abgebildeten Küstenlinien und Ländergrenzen dienen der Orientierung, sind jedoch jeweils in einer Koordinate gestaucht abgebildet. Sie werden frei verfügbar von Coastline Extractor (2012) zur Verfügung gestellt.

#### VARIATION DES STARTORTES (ENSEMBLE AN HYSPLIT-TRAJEKTORIEN):

Um zu überprüfen, wie empfindlich die Berechnung der Trajektorien auf leichte Änderungen im Basisdatensatz und damit implizit auf kleine Variationen des Startortes<sup>26</sup> ist, gibt es die Option, ein Ensemble an HYSPLIT-Trajektorien für einen bestimmten Zeit- und Startpunkt zu berechnen. Diese Untersuchung ist vor allem deswegen relevant, da sich während einer mobilen Messfahrt der Messort kontinuierlich ändert. Die Startorte und Startzeiten der HYSPLIT-Trajektorien können nur bis auf etwa 1 km beziehungsweise 1 Stunde genau angegeben werden und die Modellauflösung selbst ist noch geringer. Daher ist es wichtig zu wissen, wie repräsentativ der Trajektorienverlauf eines bestimmten Startortes auch für die Luftmassenherkunft der Orte für einen gewissen Bereich um den eigentlichen Startort ist. Für

<sup>26</sup> Mit „Startort“ ist hier der Startpunkt der Berechnung der Rückwärtstrajektorie bezeichnet. Damit ist also der Ort gemeint, an dem die Trajektorien ankommen.

jede Trajektorie des Ensembles werden die zugrundeliegenden meteorologischen Daten des Basisdatensatzes um einen fixen Faktor auf dem Modellgitter verschoben. Diese Verschiebung passiert in x- (geographische Länge), y- (geographische Breite) und z- (Höhe) Richtung, so dass man insgesamt 27 Trajektorien erhält. In Abbildung 21 ist jeweils eine Ensemble-Rechnung für den 19.01.2010 12:00 UTC und den 04.02.2010 12:00 UTC dargestellt. Jede Trajektorie beschreibt eine Rückwärtsberechnung um 96 Stunden. Man erkennt, dass die Abweichungen der einzelnen Trajektorien in der gleichen Größenordnung sind wie bei dem Vergleich der Trajektorien der zwei unterschiedlichen Basisdatensätze (Abbildung 20). Die Richtung der direkten Anströmung von Paris weist eine Unsicherheit von etwa  $45^\circ$  auf und lokal sowie regional kann der tatsächliche Verlauf der Luftströmung nicht genau berechnet werden. Daher sind die HYSPLIT-Trajektorien alleine nicht dafür geeignet zu entscheiden, ob eine Messfahrt innerhalb der Abluffahne gelegen hat oder nicht. Ein grober Überblick über die Herkunft einer Luftmasse ist jedoch möglich. Ein grundsätzlicher Unterschied zwischen dem ersten Tag mit stabilen regionalen Wetterbedingungen und dem zweiten Tag mit instabiler Windrichtung ist nicht zu erkennen.

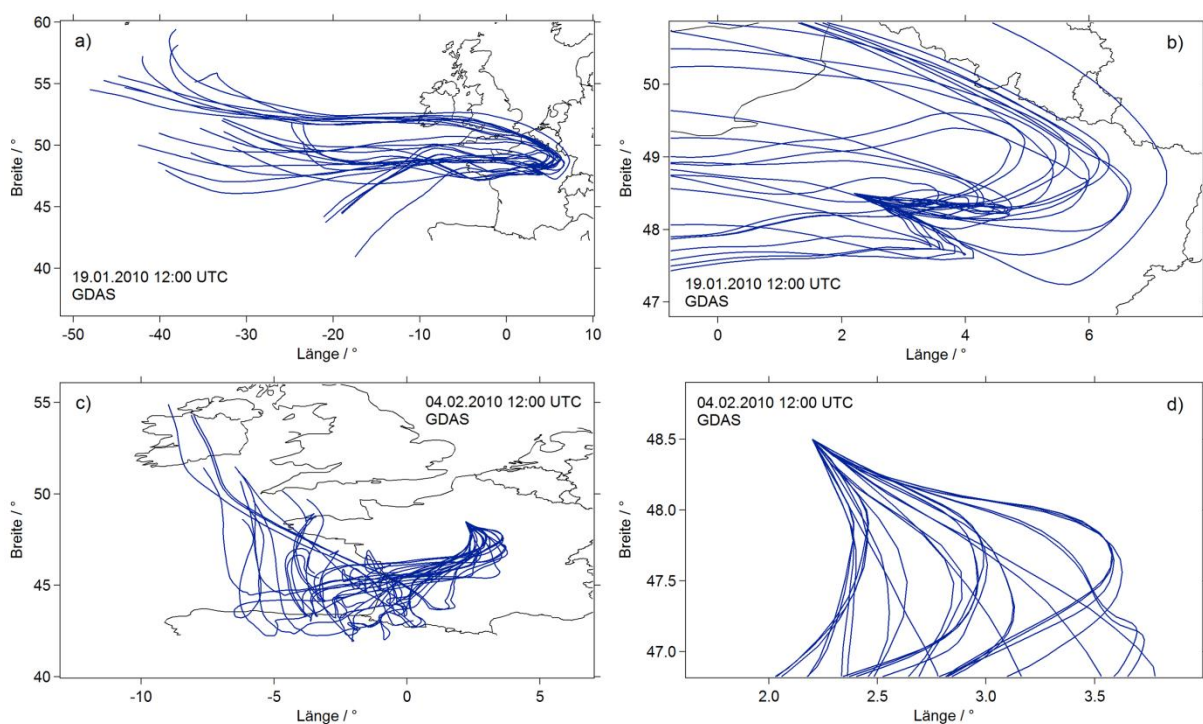
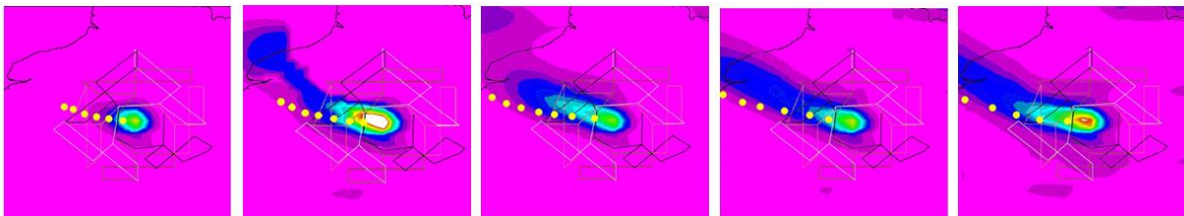


Abbildung 21: Mit HYSPLIT berechnete Rückwärtstrajektorien (96 Stunden) für zwei Tage während der MEGAPOLI-Winterkampagne (19.01.2010, Abbildung a und b, und 04.02.2010, Abbildung c und d, jeweils 12:00 UTC Startzeit). Es handelt sich hier um eine Ensemble-Berechnung, das heißt der Basisdatensatz (GDAS) wird bei jeder Berechnung in den drei Raumrichtungen systematisch leicht verschoben. Insgesamt ergeben sich damit 27 Trajektorien für jeden der beiden Tage. Die rechte Grafik stellt wiederum einen vergrößerten Ausschnitt um den Startpunkt der Trajektorien (Paris Zentrum, 10 m Höhe) aus der linken Grafik dar.

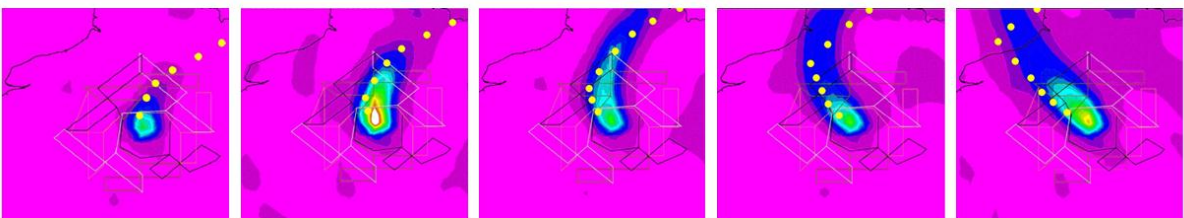
## VERGLEICH HYSPLIT UND PREV' AIR:

Um nun eine Aussage darüber treffen zu können, wie gut die HYSPLIT-Trajektorien zu den Ergebnissen des Prev'Air-Modells passen, wurde ein Vergleich beider Methoden für die genannten zwei Tage durchgeführt. Ist eine größere Abweichung zwischen beiden zu erkennen, muss angenommen werden, dass die HYSPLIT-Trajektorien nicht zur Bestimmung der (lokalen und regionalen) Luftmassenherkunft geeignet sind. Die Prev'Air-Vorhersagen basieren auf deutlich besser aufgelösten Basisdatensätzen und sind zumindest für den Zeitraum des MEGAPOLI-Projektes speziell auf den Großraum Paris abgestimmt. Daher ist die Annahme begründet, dass die Prev'Air-Ergebnisse besser der Realität entsprechen. In Abbildung 22 ist dieser Vergleich für beide untersuchten Tage dargestellt. Da die Prev'Air-Ergebnisse die Luftschadstoffverteilung zu einem bestimmten Zeitpunkt darstellen, die Trajektorien jedoch die Zugbahn eines Luftpaketes im Verlaufe der Zeit, wurde zum Vergleich der Ergebnisse folgende Darstellung gewählt: Zu jeder Prev'Air-Karte wurden nur die Positionen mehrerer Vorwärtstrajektorien mit verschiedenen Startzeiten abgebildet, die den Ort des Luftpaketes zum Zeitpunkt der Prev'Air-Vorhersage zeigen. Das bedeutet beispielsweise, dass in die 12:00 UTC-Prev'Air-Karte die Zeitpunkte der Vorwärtstrajektorien 10:00 UTC + 2 h, 08:00 UTC + 4 h, 06:00 UTC + 6 h und so weiter eingetragen sind. Der Startort jeder Trajektorie ist Paris Zentrum in 10 m Höhe über Bodenniveau.

19.01.2010:



04.02.2010:



jeweils: 6 | 9 | 12 | 15 | 18 UTC

Abbildung 22: Vergleich der Prev'Air-Simulationen mit Ergebnissen basierend auf HYSPLIT-Vorwärtstrajektorien. In der oberen Zeile sind die 6, 9, 12, 15 und 18 UTC Prev'Air-Simulationen der Verteilung des primären organischen Partikelmaterials für den 19.01.2010 dargestellt, in der unteren Zeile analog die Verteilung für den 04.02.2010. Die gelben Punkte stellen die Aufenthaltsorte der Luftpakete dar, die durch die entsprechenden HYSPLIT-Vorwärtstrajektorien für den Zeitpunkt der Prev'Air-Simulation berechnet wurden

(z. B. für die 12:00 UTC-Prev'Air-Karte die Trajektorienpunkte 10:00 UTC + 2 h, 8:00 UTC + 4 h, usw.). Der zeitliche Abstand der Startzeiten der HYSPLIT-Trajektorien beträgt 2 Stunden, der Startort ist jeweils Paris Zentrum in 10 m Höhe über Bodenniveau. Verwendet wurde der *GDAS*-Basisdatensatz.

Die Übereinstimmung zwischen den Prev'Air-Simulationen und den Ergebnissen aus den HYSPLIT-Trajektorien ist gut. Am Beispiel des 19.01.2010 kann man eine leichte Verschiebung des Advektionswinkels der Abluffahne, der mit Hilfe der Trajektorien bestimmt wurde, um wenige Grad in südlicher Richtung gegenüber dem Winkel der Abluffahne im Prev'Air-Modell erkennen. Da jedoch die Abluffahne eine gewisse Breite hat, decken sich die Richtungen der beiden berechneten Abluffahnen zumindest teilweise. Obwohl am 04.02.2010 instabilere Wetterbedingungen mit einer Drehung des Windes vorlagen, ist die Übereinstimmung zwischen beiden Simulationen noch besser. Die Verschiebung der Trajektorien-Abluffahne gegenüber der Prev'Air-Simulation ist minimal. Die Winddrehung und der daraus folgende Einfluss auf die räumliche Verteilung der Abluffahne werden mit beiden Methoden gut dargestellt.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass die HYSPLIT-Trajektorien des *GDAS*-Datensatzes durchaus geeignet sind, um die ungefähre Richtung der Abluffahne von Paris zu bestimmen. Man kann diese Trajektorien zusätzlich zur Untersuchung anderer Phänomene verwenden, die eine gewisse Toleranz der exakten lokalen Position zulassen. Bei der untersuchten Abluffahne von Paris ist dies dadurch gegeben, dass Paris eine ausgedehnte Flächenquelle von Luftschadstoffemittenten darstellt und damit auch die Abluffahne eine gewisse Breite hat. HYSPLIT-Trajektorien wurden daher zur Auswertung einzelner Messungen herangezogen, bei denen die Ergebnisse der Prev'Air-Vorhersagen unterstützt und ergänzt werden sollten (siehe Unterabschnitt 5.1.1 und 5.1.4).

#### **4.4 Vergleichsmessungen zur Qualitätssicherung der Messdaten**

Im Rahmen der verschiedenen Messkampagnen, an denen MoLa beteiligt war, wurden Vergleichsmessungen zwischen den Messinstrumenten in MoLa und Messgeräten anderer Kampagnenteilnehmer durchgeführt. Dies diente dazu zu überprüfen, wie groß die Übereinstimmung der einzelnen Messsysteme ist, die dadurch beeinflusst wird, dass beispielsweise unterschiedliche Aerosoleinlässe, leicht unterschiedliche Messgeräte zur Messung derselben Größe oder individuelle Auswertemethoden verwendet wurden. Im Rahmen der MEGAPOLI-Messkampagnen wurden zum einen fast täglich Vergleichsmessungen zwischen MoLa und dem Messcontainer im Nord-Osten der Stadt durchgeführt, da MoLa an dieser Messstation stationiert war, wenn keine mobilen Messungen durchgeführt wurden (vor allem nachts). Der Messcontainer war mit ähnlichen Messinstrumenten zur Untersuchung der Aerosolpartikel und Spurengase ausgestattet wie das mobile Labor. Zum anderen fanden regelmäßige

Vergleichsmessungen mit den anderen beteiligten Messstationen (im Süd-Westen und der Innenstadt) statt, wofür MoLa einige Stunden in unmittelbarer Nähe zu diesen stationär gemessen hat. Um die Messdaten der mobilen Labore untereinander zu vergleichen, wurden ebenfalls gemeinsame Messungen aller (vergleichbaren) mobilen Labore und dem (parkenden) Forschungsflugzeug auf dem Flugplatz Pontoise durchgeführt. In Abbildung 23 ist eine Fotografie einer solchen Vergleichsmessung im Rahmen der MEGAPOLI-Sommerskampagne zu sehen. Man erkennt, dass alle mobilen Labore direkt nebeneinander platziert waren und keine lokalen Emissionen nur von einem der mobilen Labore gemessen wurden.



Abbildung 23: Vergleichsmessung der mobilen Labore MoLa (erstes von links), MOSQUITA (zweites von rechts; MOSQUITA-Internetseite, 2012), Messwagen der Universität Duisburg / Essen (ganz rechts; Messwagen-Internetseite, 2012) und des Forschungsflugzeugs ATR42 (SAFIRE Flugzeug-Team, 2012) (Foto: S.-L. von der Weiden-Reinmüller).

In Tabelle 8 sind die Gesamtzeiten der Vergleichsmessungen während der beiden MEGAPOLI-Feldkampagnen genannt, während denen MoLa eine Vergleichsmessung mit einem anderen mobilen Labor oder einer ortsfesten Messstation durchführte. In Anhang F (Tabelle F – 1) sind die Messzeiträume der Vergleichsmessungen einzeln aufgeführt. Die in Tabelle 9

aufgelisteten Messgrößen des MoLa konnten mittels der aufgeführten Vergleichspartner validiert werden. Das mobile Labor MOSQUITA der Abteilung Atmosphärenchemie des Paul Scherrer-Instituts in Villigen (Schweiz) ist ein dem MoLa ähnelndes mobiles Labor, welches ebenfalls im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagne mobile Messungen zur Untersuchung der Abluftfahne von Paris durchführte (von der Weiden-Reinmüller et al., 2012a). Der Messwagen der Abteilung „Angewandte Klimatologie und Landschaftsökologie“ der Universität Duisburg / Essen führte schwerpunktmäßig Messungen einiger Spurengaskonzentrationen durch. Das französische Forschungsflugzeug ATR42 des SAFIRE Flugzeug-Teams untersuchte im Sommer die Ausbreitung und Entwicklung der Abluftfahne innerhalb der Grenzschicht mittels Aerosol- und Spurengasanalytik (siehe auch Abschnitt 2.2). Im Winter wurde das französische Forschungsflugzeug Piper Aztec des SAFIRE Teams eingesetzt.

Tabelle 8: Auflistung der Gesamtmesszeiten der Vergleichsmessungen des MoLa mit den verschiedenen Vergleichspartnern (wie im Text benannt und beschrieben).

<b>Gesamtzeit</b>	<b>Messort</b>	<b>Vergleichspartner</b>
<u>Sommer:</u>		
19630 min	Nord-Ost	Station Nord-Ost
458 min	Süd-West	Station Süd-West, MOSQUITA
428 min	Innenstadt	Station Innenstadt
334 min	Flughafen Pontoise	MOSQUITA, Messwagen
619 min	Flughafen Pontoise	ATR42
<u>Winter:</u>		
23427 min	Nord-Ost	Station Nord-Ost
458 min	Süd-West	Station Süd-West, MOSQUITA
568 min	Innenstadt	Station Innenstadt
168 min	Flughafen Pontoise	Piper Aztec

Für den Vergleich der Größenverteilungsmessgeräte (OPC, APS, FMPS) mussten die teilweise unterschiedlichen Partikelgrößenmessbereiche beachtet werden. Die beiden OPC-Geräte, die in MoLa und an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten betrieben wurden, sind baugleich und damit ließen sich sowohl die Messwerte der Partikelgesamtanzahlkonzentration als auch die Konzentration pro Partikelkanal direkt miteinander vergleichen. Das gleiche gilt für die beiden FMPS-Instrumente, die in MoLa und MOSQUITA verwendet worden sind. Die beiden

APS-Geräte in MoLa und an der Nord-Ost-Station sind etwas unterschiedlich aufgebaut und daher ist hier nur der Vergleich für die Gesamtkonzentration der Partikel mit einem Durchmesser größer als 750 nm angegeben. Auch für das FMPS-Gerät in MoLa und das vergleichbare Größenverteilungsmessgerät der Nord-Ost-Station wurde nur die Partikelgesamtanzahlkonzentration in dem Größenbereich verglichen, der von beiden Instrumenten abgedeckt wird. Die angegebenen prozentualen Diskrepanzen sind aus den Abweichungen der mittleren Partikelanzahlkonzentrationen der jeweiligen Vergleichszeiträume berechnet worden. Für die übrigen Messgrößen wurde die prozentuale Differenz auf die gleiche Weise bestimmt.

#### ERGEBNISSE DER VERGLEICHSMESSUNGEN:

Im Allgemeinen reichen die Abweichungen der verschiedenen Messgrößen von wenigen Prozent bis zu etwa 30 %. Die Vergleiche zweier identischer Messgeräte (CO<sub>2</sub>-Messinstrument, FMPS, OPC und MAAP) zeigen nur kleine Abweichungen, die sich größtenteils durch unterschiedliche Aerosoleinlasssysteme und Kalibrationsunsicherheiten erklären lassen. Die etwas größeren Unterschiede der beiden MAAP-Geräte in MoLa und MOSQUITA sind möglicherweise auf eine fehlerhafte Kalibration des MOSQUITA-Instruments zurückzuführen (von der Weiden-Reinmüller et al., 2012a). Die Abweichungen der Sulfat- und Ammoniumpartikelmasse (gemessen mit dem AMS), die in einigen Vergleichsmessungen größer als 30 % waren, lassen sich durch die Vielzahl an Kalibrationsparametern erklären, die abhängig von der chemischen Substanzklasse größere Unsicherheiten aufweisen können. Im Allgemeinen wird die Unsicherheit der Messergebnisse zweier AMS-Geräte mit 30 % abgeschätzt (Canagaratna et al., 2007). In diesem Rahmen bewegen sich auch die Ergebnisse der meisten AMS-Vergleiche, die mit MoLa durchgeführt wurden. Insgesamt kann die Qualität der Messdaten, die mit MoLa gewonnen wurden, als zufriedenstellend eingeordnet werden, insoweit die hier beschriebenen Vergleichsmessungen diese Aussage zulassen. Messgrößen wie die CO-Konzentration und die Partikelmassenkonzentration für Chlorid im Sommer, die größere Abweichungen in Vergleichsmessungen zeigten, wurden nicht in der weiteren Auswertung verwendet, da hier die atmosphärischen Konzentrationen meist unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Die Abweichungen der Messdaten der verglichenen Geräte voneinander sind beträchtlich größer (ca. 30 %) als die statistischen Fluktuationen des Messwertes eines bestimmten Instruments. Dieser statistische Fehler der Messdaten kann hier im Allgemeinen als kleiner als 10 % abgeschätzt werden. Die Abweichungen der Geräte hingegen können im Wesentlichen auf systematische Fehler zurückgeführt werden. Im Folgenden werden lediglich die mit dem Messgerätesatz des MoLa aufgenommenen Daten miteinander verglichen. Da zur Charakterisierung der Abluftfahne von Paris vor allem relative Veränderungen der Luftschadstoff-

konzentrationen im Vergleich zu Hintergrundwerten betrachtet werden, spielen hier additive Offsets verursacht durch mögliche systematische Messfehler keine Rolle. Auf Grund der Tatsache, dass die natürliche Variabilität der Luftschadstoffkonzentrationen deutlich größer ist als die statistischen Fluktuationen des Messsignals, werden im Folgenden die Unsicherheitsbereiche der Messergebnisse basierend auf ihrer Variabilität dargestellt (z. B. Perzentile der gemessenen Konzentrationen).

Tabelle 9: Abgeschätzte Unsicherheitsbereiche der jeweiligen Messgrößen des MoLa, die aus Vergleichsmessungen mit den Messstationen Nord-Ost (1), Süd-West (2), Innenstadt (3) sowie dem mobilen Labor MOSQUITA (4), dem mobilen Messwagen der Universität Duisburg / Essen (5) und dem Forschungsflugzeug ATR42 (6) bestimmt wurden. In die Unsicherheit fließen nicht nur instrumentelle Unterschiede sondern auch Unterschiede des Aerosoleinlasssystems sowie der Analysemethoden mit ein. Die hier gezeigte Zusammenfassung aus mehreren Vergleichsmessungen während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagnen basiert auf den Arbeiten von Freutel et al. (2012), Freutel (2012b) und von der Weiden-Reinmüller et al. (2012a).

Vergleichsgröße	Unsicherheitsbereich	Vergleichspartner
NO <sub>x</sub>	10 % – 30 %	1, 2, 3, 4, 5, 6
O <sub>3</sub>	< 1 % – 30 %	1, 2, 3, 4, 5, 6
CO <sub>2</sub>	< 1 %	4
Partikelanzahlkonzentration (CPC)	30 – 50 % <sup>27</sup>	1
	35 % <sup>28</sup>	4
Partikelgrößenverteilung (APS)	10 – 20 %	1
Partikelgrößenverteilung (FMPS)	10 – 30 %	1, 4
Partikelgrößenverteilung (OPC)	4 – 10 %	1
Ruß-Massenkonzentration (MAAP, Aethalometer)	3 – 10 %	1, 3
	30 – 40 %	2 <sup>29</sup> , 4
nicht-refraktäre chemische Zusammensetzung der PM <sub>1</sub> -Aerosolpartikelmasse (AMS):		1, 2, 3, 4
Organik	5 – 30 %	
Sulfat	7 – 40 %	
Nitrat	5 – 35 %	
Ammonium	6 – 67 %	
Chlorid	30 – 75 %	1 <sup>30</sup> , 4

<sup>27</sup> Hier ist zu beachten, dass eine unterschiedliche untere Partikelgrößengrenze von 2.5 nm (MoLa) und 4.5 nm (Nord-West Messcontainer) der beiden CPCs vorliegt.

<sup>28</sup> Hier sind die unteren Partikelgrößengrenzen 2.5 nm (MoLa) und 10 nm (mobiles Labor MOSQUITA).

<sup>29</sup> Aethalometer zur Bestimmung der Rußkonzentration

<sup>30</sup> nur Winter

Die im Rahmen dieser Doktorarbeit entwickelten Messstrategien und Analysemethoden (Kapitel 3 und 4) wurden mit MoLa während mehrerer Messprojekte zur Untersuchung urbanen Aerosols angewendet. Die beiden umfangreichsten Messkampagnen fanden im Zusammenhang mit dem MEGAPOLI-Projekt statt. Die wissenschaftlichen Erkenntnisse die aus diesen Messungen gewonnen wurden, werden in Abschnitt 5.1 präsentiert. Weitere Anwendungsbeispiele der entwickelten Methoden sind in Abschnitt 5.2 beschrieben. In Abschnitt 5.3 wird diskutiert, für wie geeignet die Messstrategien und Analysemethoden sich in der praktischen Anwendung erwiesen haben und welche Aspekte noch weiterentwickelt werden könnten.

### **5.1 Charakterisierung der Abluffahne der Megastadt Paris**

Die Messungen, die mit MoLa im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes durchgeführt wurden, dienten schwerpunktmäßig der Untersuchung der Abluffahne der Großstadt Paris. Die Abluffahne sollte mit Hilfe einer Vielzahl an Messfahrten charakterisiert werden, so dass die gewonnenen Aussagen auch eine gewisse statistische Belastbarkeit aufweisen. Tabelle 10 gibt einen Überblick über die verschiedenen Messungen, die mit MoLa während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterfeldkampagne durchgeführt wurden. Abbildung 24 zeigt eine Karte aller Messrouten und Positionen stationärer Messungen des MoLa während beider Messkampagnen. Die Unterschiede in der Anzahl der Messfahrten mit verschiedenen Messstrategien während beider Feldkampagnen sind vor allem auf die unterschiedliche Abluffahnenintensität sowie veränderte Wetterbedingungen während der beiden Jahreszeiten zurückzuführen.

Im folgenden Unterabschnitt wird anhand einiger Einzelbeispiele detailliert beschrieben, wie die verschiedenen Zeiten, in denen die Abluffahne und atmosphärische Hintergrundluftmassen beprobt wurden, in den Messdaten identifiziert werden konnten (Unterabschnitt 5.1.1). Darauf aufbauend werden die typischen Eigenschaften der Abluffahne mit denen atmosphärischer Hintergrundluftmassen verglichen (Unterabschnitt 5.1.2). Im direkten Vergleich mit Ergebnissen der Prev<sup>4</sup>Air-Simulationen wird anhand einiger ausgewählter Messungen die Struktur und Homogenität der Abluffahne beschrieben (Unterabschnitt 5.1.3). In Kombination mit Messdaten der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris konnten für zwei Fallbeispiele die Transformationsprozesse des organischen Aerosols innerhalb der advehierten Abluffahne untersucht werden (Unterabschnitt 5.1.4). Abschließend werden die gewonnenen Erkenntnisse mit Ergebnissen ähnlicher Studien verglichen (Unterabschnitt 5.1.5).

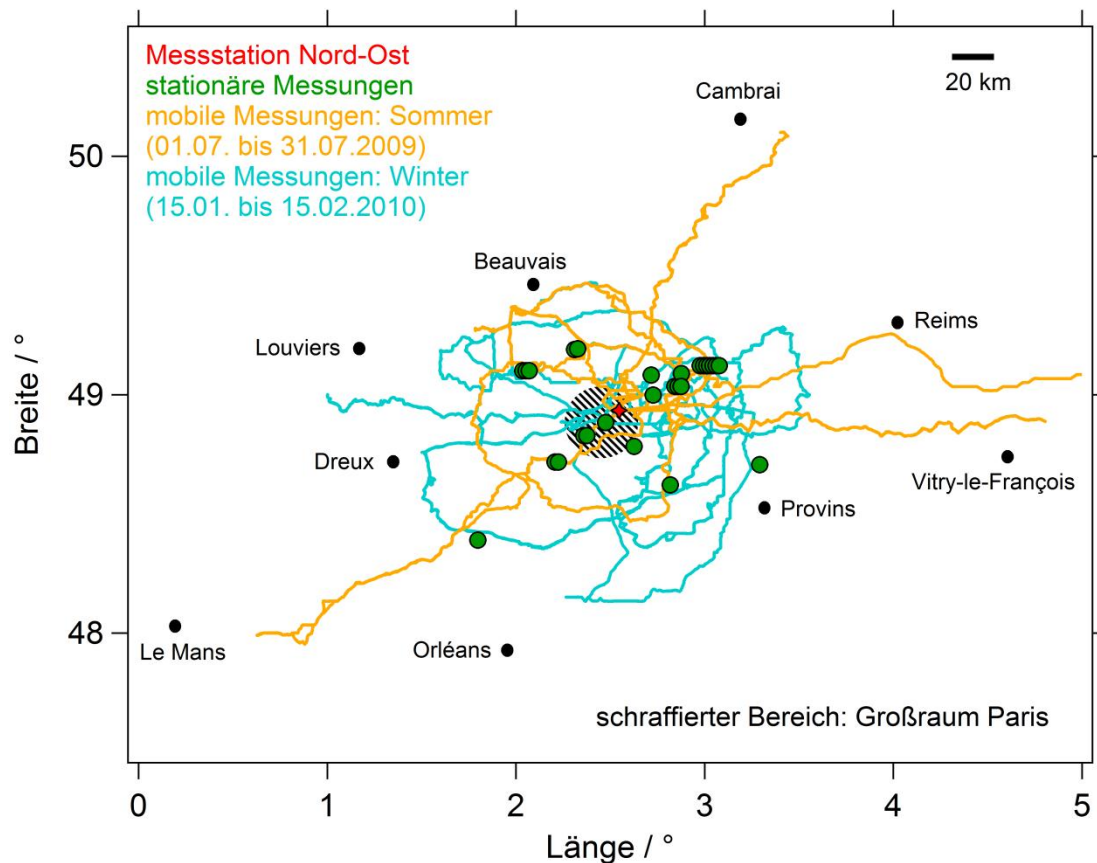


Abbildung 24: Überblick über die Routen der mobilen Messfahrten (orange Linien: Sommer, blaue Linien: Winter) sowie die Positionen stationärer Messungen (grüne Punkte) des MoLa während der MEGAPOLI-Sommer- und Wintermesskampagne. Orte, an denen mehrfach stationär gemessen wurde, sind durch leicht versetzt angeordnete grüne Punkte erkennbar. Die Basisstation des MoLa (Messstation Nord-Ost) ist als roter Stern eingezeichnet. Der grau schraffierte Kreis deutet den Großraum Paris an. Zur besseren räumlichen Orientierung sind einige Orte und Städte in diese schematische Karte eingezeichnet (schwarze Punkte).

Tabelle 10: Zusammenfassung der Anzahl der Messungen verschiedener Messstrategien, die mit MoLa im Rahmen der MEGAPOLI-Sommer- und Wintermesskampagne durchgeführt wurden. Die einzelnen Messstrategien wurden in Kapitel 3 diskutiert. Unter „Sonstiges“ ist im Sommer eine Messfahrt durch die Innenstadt von Paris aufgeführt, die dazu diente, die Variation der Luftqualität innerhalb der Großstadt Paris abzuschätzen. Im Winter wurde zudem die Abluffahrt des Flughafens Charles des Gaulles beprobt.

Messstrategie	Sommerkampagne	Winterkampagne
Querschnitt	6	17
radiale Messung	3	3
stationäre Messung	15	10
Sonstiges	1	1
Gesamt	25	31

### 5.1.1 Identifizierung der Abluftfahne

Bei der Planung einer Messung mit MoLa wurde a priori festgelegt, ob die Abluftfahne beprobt werden sollte oder nur eine Messung atmosphärischer Hintergrundluftmassen sinnvoll erschien. Da die Abluftfahne ein räumlich begrenztes Phänomen ist, das zeitlichen Variationen unterliegt, konnte im Vorhinein nur grob abgeschätzt werden, wo in etwa die Abluftfahne zu erwarten ist. Für die Analyse der Charakteristika der Abluftfahne musste jedoch möglichst genau bestimmt werden, zu welchen Zeiten in der Abluftfahne und zu welchen Zeiten in einer atmosphärischen Hintergrundluftmasse gemessen wurde. Wie bereits in Abschnitt 4.3 diskutiert, wurden hierfür Prev'Air-Simulationen und für einige Messungen zusätzlich HYSPLIT-Trajektorien herangezogen. Relevant für die Klassifizierung der Messzeitpunkte war ebenfalls der zeitliche Verlauf der Messdaten. Es ist zu erwarten, dass die Abluftfahne durch eine deutliche Erhöhung der Konzentrationen wenig oxidiertes Luftschadstoffe im Vergleich zu Hintergrundluftmassen gekennzeichnet ist. Die Messdaten wurden daher auf deutlich erkennbare Änderungen der Schadstoffkonzentrationen untersucht, darauf basierend die Luftmassen klassifiziert und die Ergebnisse mit den Prev'Air-Simulationen sowie den HYSPLIT-Trajektorien validiert. Eine Einteilung der Messzeiten erfolgte in vier Kategorien:

1. atmosphärischer Hintergrund (H)
2. Abluftfahne (A)
3. Maximum der Abluftfahne (MA)
4. nicht eindeutig zuzuordnen

In Kategorie 3 konnten nur wenige Zeiträume eingeordnet werden (siehe Fußnote 31), da bei vielen Messungen die Abluftfahne nicht sehr ausgeprägt in den Messdaten zu erkennen ist. Das Maximum der Abluftfahne kann nur bei einem starken Kontrast zwischen Hintergrund und urban beeinflusster Luftmasse definiert werden. Diese Kategorie liefert jedoch trotz geringerer statistischer Belastbarkeit eine Information darüber, welche maximale Belastung der Luft im Kernbereich im Vergleich zum Randbereich der Abluftfahne der Großstadt Paris beobachtet werden konnte. Zeiten, die in Kategorie 4 eingeordnet werden mussten, wurden in der weiteren Auswertung nicht verwendet. Hier zählen zum Beispiel Zeiträume stationärer Messungen dazu, bei denen die Windrichtung mit hoher Frequenz schwankte und der Verlauf der Messreihen darauf hindeutet, dass abwechselnd unterschiedliche Luftmassen und möglicherweise auch nahe Quellen beprobt wurden. Im Folgenden wird anhand einiger Messbeispiele demonstriert, wie für die einzelnen Messungen basierend auf den unterschiedlichen Strategien die Messzeiten eingeteilt wurden.

## QUERSCHNITTMESSUNGEN:

Bei einer mobilen Querschnittsmessung startete die Messung (idealerweise) in einer Hintergrundluftmasse, querte dann einmal die Ablufftahn und endete wiederum in einer nicht urban beeinflussten Luftmasse. In Abbildung 25 sind die gemessenen Konzentrationen einiger Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung gegen den Peilwinkel des Messortes in Bezug auf das Zentrum von Paris für eine mobile Querschnittsmessung während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne dargestellt.

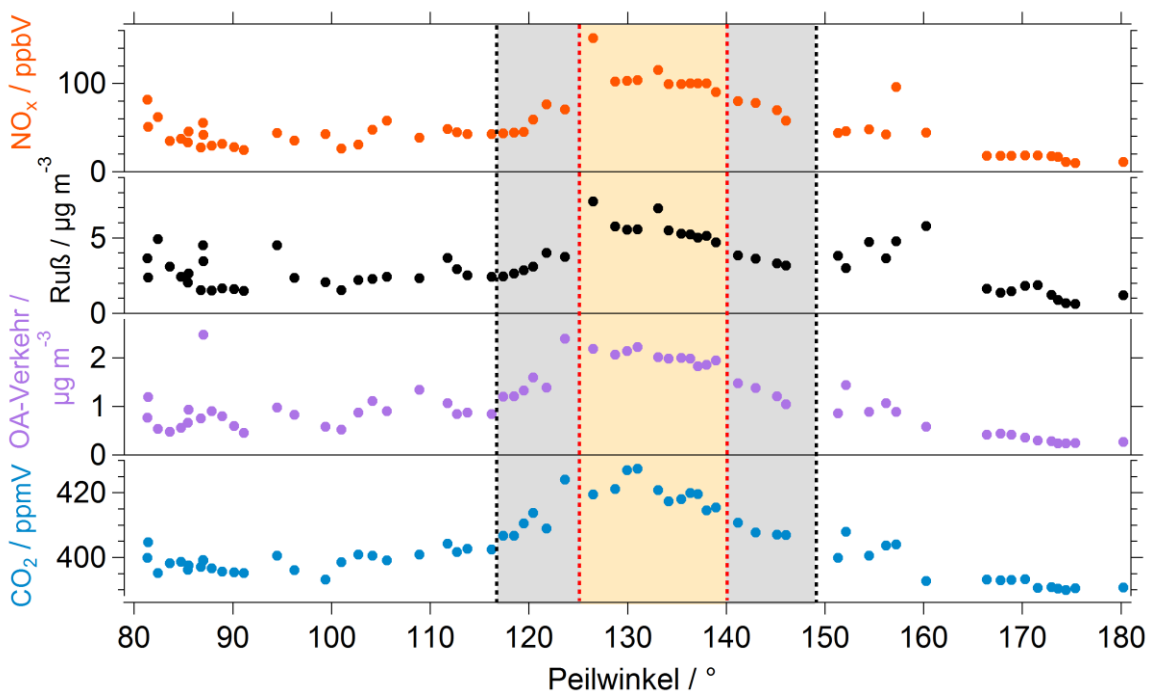


Abbildung 25: Während einer Querschnittsfahrt gemessene Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  (orange Punkte), Ruß (schwarze Punkte), *OA-Verkehr* (6-Faktoren-Lösung, lila Punkte) und  $\text{CO}_2$  (blaue Punkte) aufgetragen über den Peilwinkel in Grad des jeweiligen Messortes in Bezug auf das Zentrum von Paris. Alle Messdaten sind als 1 min-Mittelwerte dargestellt. Diese Querschnittsmessung (ca. 30 km Distanz zum Zentrum von Paris) fand am 28.01.2010 im Rahmen der MEGAPOLI-Wintermesskampagne statt; die Ablufftahn von Paris wurde in südwestliche Richtung advehiert. Die Datenpunkte, die im grau und blass orange eingefärbten Winkelbereich liegen, wurden der Kategorie 2 (Ablufftahn) zugeordnet. Der blass orange gefärbte Bereich markiert die Daten, die zusätzlich der Kategorie 3 und damit dem Maximum der Ablufftahn zugeordnet werden konnten. Die übrigen Messwerte (nicht gefärbter Winkelbereich) sind urbanen Hintergrundluftmassen zuzuordnen.

Die Ablufftahn von Paris ist in Abbildung 25 anhand der ausgeprägten Konzentrationserhöhung der vier gezeigten Luftschadstoffe zwischen  $117^\circ$  und  $149^\circ$  identifizierbar. Maximal erhöhte Werte dieser Messgrößen sind zwischen  $125^\circ$  und  $140^\circ$  zu beobachten. Man kann jedoch auch erkennen, dass eine gewisse Freiheit darin vorliegt, wo man die Grenze zwischen urban beeinflusster und nicht urban beeinflusster Datenpunkte zieht. Ebenso ist die Definition des Maximums der Ablufftahn nicht eindeutig und objektiv. Es wurden jedoch alle

Messungen im Rahmen der MEGAPOLI-Feldmesskampagne nicht nur einzeln auf erkennbare Konzentrationsänderungen untersucht, sondern die Identifikation der Abluffahne der einzelnen Messungen auch untereinander verglichen. Somit ließ sich besser entscheiden, ob eine Erhöhung unprozessierter Luftschadstoffe während einer spezifischen Einzelmessung denen anderer Messungen in der Abluffahne oder eher einer Variation der Belastung des atmosphärischen Hintergrunds entspricht.

Eine automatisierte Einteilung der Daten nach einem mathematischen Kriterium war nicht möglich, da vereinzelt auch in Hintergrundluftmassen kurzfristige und deutliche Konzentrationsänderungen der Luftschadstoffe zu beobachten sind. Dies ist beispielsweise dann der Fall, wenn Emissionen einer nahen Quelle beprobt wurden und die zugehörigen Messwerte aber nicht mit Hilfe des in Abschnitt 4.1 beschriebenen Verfahrens zur Bereinigung der Daten von lokalen Kontaminationen entfernt werden konnten (da die Emissionsquelle nicht im Video zu sehen war). Eine gewisse Variation der Luftqualität, wie bei der hier gezeigten Messung erkennbar, kennzeichnet außerdem auch atmosphärische Hintergrundluftmassen je nach Entfernung zu Quellen außerhalb der untersuchten Stadt. Die zugehörigen Prev'Air-Simulationen sind im Einklang mit der in diesem Beispiel demonstrierten Identifikation der Abluffahne.

#### RADIALE MESSFAHRTEN:

Radiale Messfahrten starteten am Rande des bebauten Gebietes der Stadt und führten möglichst mittig durch die Abluffahne bis in eine Entfernung von bis zu 180 km von Paris. In Abbildung 26 sind die gemessenen Konzentrationen derselben Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung wie in Abbildung 25 für eine radiale Messfahrt im Sommer dargestellt, diesmal in Abhängigkeit der Entfernung zum Zentrum von Paris. Gezeigt sind nur die Daten der Fahrt von der Stadt weg, da hier besonders gut die Abluffahne zu erkennen ist. Für radiale Messfahrten wurde keine Definition des Maximums der Abluffahne gemacht, da die Konzentrationen frisch emittierter Substanzen mit zunehmender Entfernung zur Stadt kontinuierlich abnehmen. Eine Art Plateau der höchsten Werte, wie im Fall der Querschnittsmessungen erkennbar, ist in den Messdaten der Radialfahrten nicht zu sehen. Außerdem liegt die Messroute einer Radialfahrt möglicherweise nicht im Zentrum der Abluffahne. In dem hier gezeigten Beispiel ist die Abluffahne durch deutlich erhöhte Luftschadstoffkonzentrationen bis in eine Entfernung von etwa 55 km zu identifizieren. Die restlichen Datenpunkte sind zwar durchaus noch urban beeinflusst, jedoch sind die frisch emittierten Substanzen in größeren Entfernungen zum Zentrum von Paris bereits soweit verdünnt oder abgebaut, dass mit zunehmender Distanz zur Stadt keine weitere Abnahme der Konzentrationen zu beobachten ist. Für radiale Messfahrten sind Hintergrundluftmassen daher durch annähernd konstante Konzentrationen unprozessierter Luftschadstoffe definiert. Auch hier sind

Variationen der Hintergrundluftbelastung erkennbar, zum Beispiel in einer Entfernung von 80 km bis 100 km, wo sowohl in den Ruß- als auch den  $\text{NO}_x$ -Messdaten kurze starke Erhöhungen der Konzentrationen sichtbar sind. Hier beeinflusste sehr wahrscheinlich eine lokale oder regionale Quelle (z. B. eine Autobahn oder ein Industriegebiet) die Messungen, diese war jedoch nicht in den Videos zu erkennen. Der leichte Rückgang der  $\text{CO}_2$ -Konzentration zwischen 60 km und 100 km könnte durch den normalen Tagesgang dieser Größe bedingt durch die strahlungsabhängige Photosynthese der Flora verursacht sein. Die entsprechenden Prev'Air-Simulationen bestätigen, dass die Messroute tatsächlich innerhalb der Abluftfahne von Paris lag.

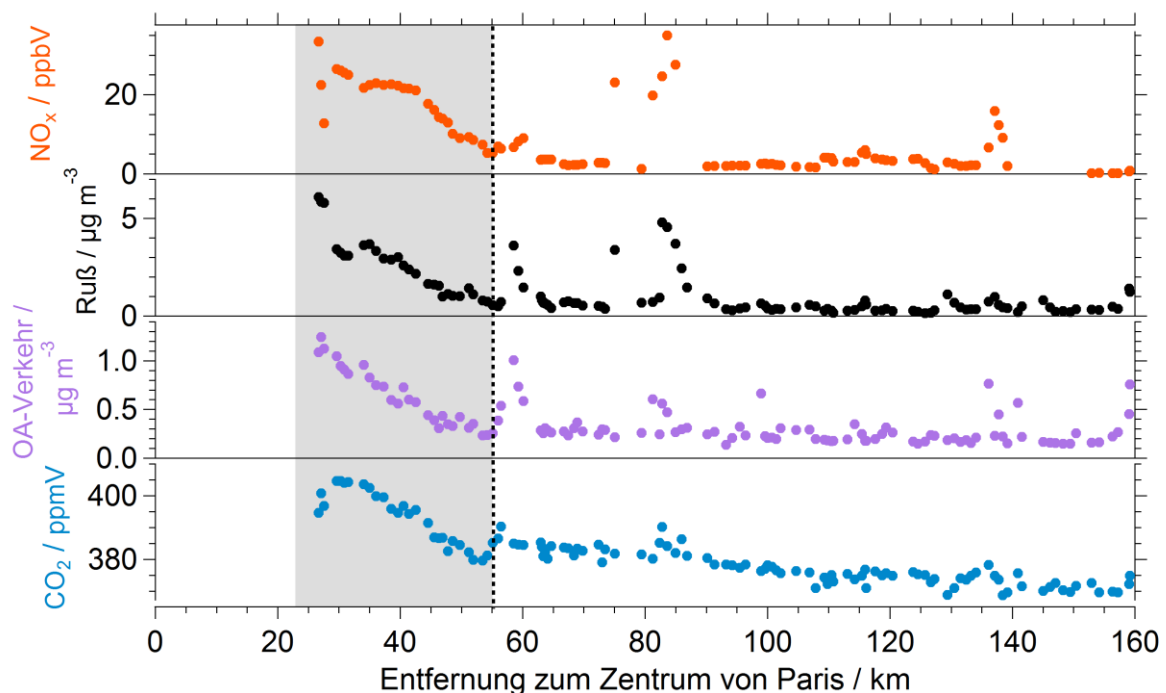


Abbildung 26: Während einer Radialfahrt gemessene Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  (orange Punkte), Ruß (schwarze Punkte), OA-Verkehr (lila Punkte) und  $\text{CO}_2$  (blaue Punkte) aufgetragen über die Entfernung zum Zentrum von Paris. Alle Messdaten sind als 1 min-Mittelwerte dargestellt. Diese Messfahrt fand am 13.07.2009 im Rahmen der MEGAPOLI-Sommernessungskampagne statt; die Abluftfahne von Paris wurde in nord-östliche Richtung advehiert. Gezeigt sind nur die Daten der Fahrt von der Stadt weg. Die Datenpunkte im grau gefärbten Bereich sind der Abluftfahne von Paris zugeordnet, die restlichen Punkte atmosphärischen Hintergrundluftmassen.

#### STATIONÄRE MESSUNGEN:

Bei stationären Messungen kann die Abluftfahne nur dann in den Messdaten selbst identifiziert werden, wenn auf Grund einer entsprechenden Winddrehung sowohl die Messung urban beeinflusster als auch unbeeinflusster Luftmassen möglich war. Ein Beispiel für eine stationäre Messung, bei der während einer kontinuierlichen Winddrehung ein Querschnitt der Abluftfahne beprobt wurde, ist in Abbildung 27 zu sehen. Die Abluftfahne von Paris ist durch

einen deutlichen Anstieg der Konzentration von CO<sub>2</sub>, PAK, Ruß und *OA-Verkehr* zwischen 11:30 Uhr und 12:40 Uhr zu erkennen. O<sub>3</sub> zeigt simultan eine deutliche Abnahme der Konzentration in diesem Zeitraum, da O<sub>3</sub> durch frisch emittiertes NO abgebaut wird (siehe Unterabschnitt 2.1.2). In diesem Zeitraum deutet die mittlere gemessene Windrichtung am Messort an, dass die Luft direkt aus Richtung Paris heranströmte. Vor und nach diesem Zeitintervall lag eine südliche beziehungsweise westliche Windrichtung vor. Die Partikelkonzentration des Sulfats zeigt einen anderen Trend als die Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung, da die Bildung von Sulfataerosol aus den Vorläufersubstanzen mehrere Stunden bis Tage dauert und daher in dieser Entfernung zur Stadt die urbanen Emissionen keinen Beitrag zur Sulfatkonzentration leisten. Die erhöhten Werte zwischen 14:00 Uhr und 15:00 Uhr sind möglicherweise einer Luftmasse zuzuordnen, die in größerer Entfernung zum Messort ein Gebiet mit erhöhten SO<sub>2</sub>-Emissionen überströmte. Die zu diesem Zeitraum beprobten Luftmassen weisen (ausgehend von lokalen Windmessdaten) eine Zugbahn nördlich von Paris auf. Zur Identifikation der Luftmassenherkunft wurden für diese Messung zusätzlich zu den lokal gemessenen Winddaten und den Prev'Air-Simulationen auch die HYSPLIT-Trajektorien verwendet. Diese bestätigen alle die Einteilung des Messzeitraums wie in Abbildung 27 dargestellt.

In Abbildung 28 sind die Zeitreihen der Konzentrationen von Ruß, PAK, NO<sub>x</sub> und der Windrichtung einer stationären Messung im Winter gezeigt. Bei dieser Messung drehte der Wind im Laufe des Tages von Süd-West auf Nord, so dass am Vormittag urban beeinflusste Luftmassen beprobt wurden und am Nachmittag atmosphärische Hintergrundluftmassen. Zwischen 14:06 Uhr und 15:35 Uhr fand der Wechsel der Windrichtung statt, wobei in diesem Zeitraum der Wind lokal sprunghaft aus den verschiedensten Richtungen kam. Nach 19:10 Uhr sind ebenfalls deutlich instabilere Windrichtungen erkennbar. Die zu diesen Zeiträumen gehörenden Messdaten wurden daher in Kategorie 4 eingeordnet, was bedeutet, dass sie für die weitere Analyse der Messungen nicht verwendet wurden. Man erkennt anhand dieses Messbeispiels außerdem wiederum die deutlich erhöhten Luftschadstoffkonzentrationen in Luftmassen, die von der Stadt her zum Messort strömten, im Vergleich zu den Luftmassen, die aus nördlicher Richtung (atmosphärischer Hintergrund) herantransportiert wurden.

Basierend auf der in diesem Unterabschnitt beschriebenen Einteilung der Messzeiträume wurden mittlere Werte der Konzentrationen der gemessenen Parameter für die Kategorien 1 bis 3 berechnet. Damit lässt sich eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der Abluftfahne und derer atmosphärischer Hintergrundluftmassen durchführen sowie der Beitrag der Großstadt Paris zur Luftverschmutzung der windabwärts gelegenen Regionen bestimmen.

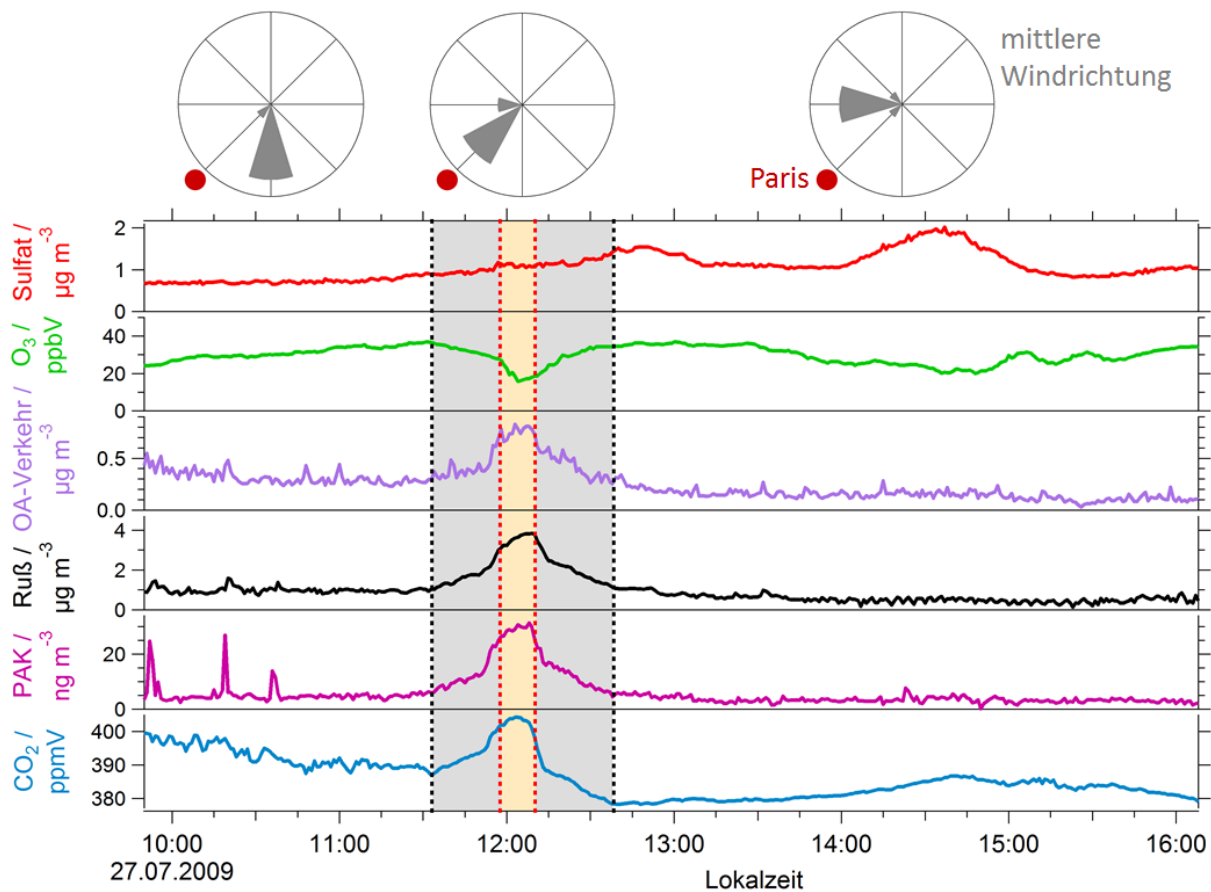


Abbildung 27: Während einer Winddrehung stationär gemessene Konzentrationen von Sulfat (rote Linie),  $O_3$  (grüne Linie), *OA-Verkehr* (lila Linie), Ruß (schwarze Linie), PAK (pinke Linie) und  $CO_2$  (blaue Linie) aufgetragen über die Zeit. Die mittlere Windgeschwindigkeit beträgt im ersten Zeitintervall (09:50 Uhr bis 11:32 Uhr)  $2.2 \text{ m s}^{-1}$ , im zweiten Zeitintervall (11:33 Uhr bis 12:38 Uhr)  $2.7 \text{ m s}^{-1}$  und im dritten Zeitintervall (12:39 Uhr bis 16:08 Uhr)  $2.6 \text{ m s}^{-1}$ . Alle Messwerte sind als 1 min-Mittelwerte dargestellt. Diese Messung fand am 27.07.2009 im Rahmen der MEGAPOLI-Sommernessungskampagne statt; der Messort lag im Nord-Osten der Stadt in etwa 20 km Entfernung zur Stadtgrenze. In dem Zeitraum, der zwischen den beiden schwarzen gestrichelten vertikalen Linien liegt (grau und blass orange gefärbter Bereich), wurde die Abluftfahne von Paris beprobt, wobei maximale Luftschadstoffkonzentrationen im blass orange markierten Zeitintervall gemessen wurden. In den Zeiten außerhalb der markierten Bereiche war die Messung nicht durch urbane Emissionen beeinflusst. Die drei Windrosen geben die mittlere gemessene Windrichtung am Messort für die drei Zeitabschnitte (Zeitraum mit urbanem Einfluss, sowie die Zeiten davor und danach) an. Der rote Punkt zeigt die Lage von Paris relativ zum Messort (Zentrum der Windrose).

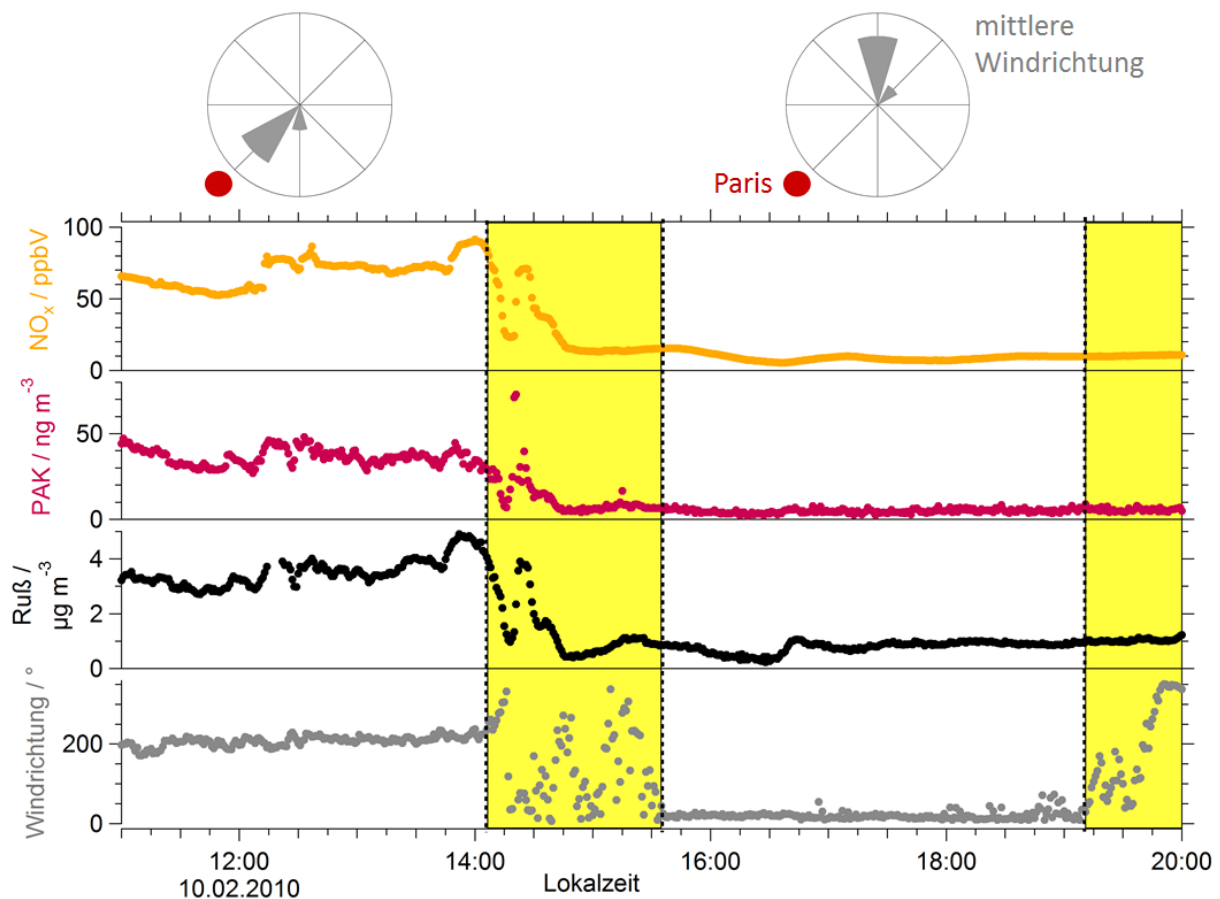


Abbildung 28: Während eines Windrichtungswechsels stationär gemessene Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  (orange Punkte), PAK (pinke Punkte), Ruß (schwarze Punkte) und die gemessene Windrichtung (graue Punkte) aufgetragen gegen die Zeit. Alle Messwerte sind als 1 min-Mittelwerte dargestellt. Die mittlere Windgeschwindigkeit beträgt im ersten Zeitintervall (11:00 Uhr bis 14:05 Uhr)  $2.8 \text{ m s}^{-1}$  und im zweiten Zeitintervall (15:35 Uhr bis 19:10 Uhr)  $8.2 \text{ m s}^{-1}$ . Diese Messung fand am 10.02.2010 im Rahmen der MEGAPOLI-Wintermesskampagne statt; der Messort lag im Nord-Osten von Paris in ungefähr 25 km Entfernung zur Stadtgrenze. Die Windrosen geben die mittlere lokale Windrichtung am Messort für die beiden weiß hinterlegten Zeiträume an. Der rote Punkt markiert die Lage von Paris relativ zum Messort (Zentrum der Windrose). Die gelb markierten Bereiche sind Zeiten, die auf Grund schwankender Windrichtungen nicht für die weitere Auswertung der Daten verwendet wurden (Kategorie 4).

### 5.1.2 Vergleich der Eigenschaften der Abluffahne mit denen atmosphärischer Hintergrundluftmassen

Um die Abluffahne einer Großstadt qualitativ und quantitativ charakterisieren zu können, benötigt man Informationen über typische Konzentrationen von Aerosolpartikeln, den Bestandteilen von Aerosolpartikeln und Spurengasen in atmosphärischen Hintergrundluftmassen, welche von der zu untersuchenden Großstadt nicht beeinflusst sind. Aus der Differenz der mittleren Werte der Messgrößen der Hintergrundluftmassen und der Abluffahne kann man den Beitrag der urbanen Emissionen zur Konzentration der Luftschadstoffe in der Abluffahne berechnen. Die Höhe des urbanen Beitrags zur Luftverschmutzung ist abhängig von der Entfernung zur Stadt, da sich die Abluffahne während der Advektion zunehmend mit den Hintergrundluftmassen vermischt. Dadurch nehmen die Konzentrationen der in der Stadt emittierten Luftschadstoffe immer weiter ab bis die Werte nicht mehr von den Hintergrundwerten zu unterscheiden sind. Wann der Hintergrundwert erreicht ist, hängt unter anderem davon ab, wie „einzigartig“ eine Substanz ist. Wird sie von vielen Quellen emittiert, wird der Hintergrund (abhängig von der Lebenszeit und der Quellstärke) eher hoch sein. Handelt es sich hingegen um eine relativ selten (d. h. an wenigen Orten und / oder zeitlich selten) emittierte Substanz, wird der Hintergrund (wiederum abhängig von der Lebenszeit und der Quellstärke) tendenziell eher niedrig sein. Daher sind die in diesem Kapitel angegebenen Konzentrationen der Bestandteile der Abluffahne nur für die Entfernungen zur Stadt gültig, in denen die Messungen stattgefunden haben.<sup>31</sup>

#### METEOROLOGIE WÄHREND DER MEGAPOLI-FELDMESSKAMPAGNEN:

Da in dieser Arbeit zur Analyse der Abluffahne von Paris Mittelwerte der verschiedenen Messgrößen über den jeweils gesamten Messzeitraum (eingeteilt in urban und nicht urban beeinflusst) der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne präsentiert werden, ist eine Diskussion der Meteorologie während der Feldmessungen und ihrer möglichen Beeinflussung der Ergebnisse notwendig. Beispielsweise haben die Luftmassenherkunft (maritim – bessere Luftqualität, kontinental – schlechtere Luftqualität), die Grenzschichthöhe (niedrige Grenzschichthöhe – stärker akkumulierte Luftschadstoffe, hohe Grenzschichthöhe – besser verdünnte Luftschadstoffe) und Niederschlagsereignisse<sup>32</sup> (viel Niederschlag – Auswaschen von Luftschadstoffen, kein Niederschlag – Akkumulation von Luftschadstoffen) einen

---

<sup>31</sup> In dieser Auswertung sind nur die von lokalen Störeinflüssen bereinigten Messdaten verwendet worden. Damit sind für den Sommerdatensatz in die Kategorie „atmosphärischer Hintergrund“ 2781 Messminuten, in die Kategorie „Abluffahne“ 4100 Messminuten und in die Kategorie „Maximum der Abluffahne“ 28 Messminuten eingegangen. Für den Winterdatensatz sind es 3521 Messminuten der Kategorie „atmosphärischer Hintergrund“, 3233 Messminuten der Kategorie „Abluffahne“ und 100 Messminuten der Kategorie „Maximum der Abluffahne“. Ausfallzeiten einzelner Messgeräte sind in diesen Angaben nicht berücksichtigt.

<sup>32</sup> Bei starken Niederschlagsereignissen wurden die Messfahrten abgebrochen, beziehungsweise bei vorhergesagtem langanhaltendem Niederschlag keine stationären oder mobilen Messungen mit MoLa durchgeführt.

Einfluss auf die Luftqualität. Das bedeutet, dass Unterschiede in der Schadstoffbelastung der beprobten Luftmassen („atmosphärischer Hintergrund“ und „Abluftfahne“) nicht alleine durch vorhandene oder fehlende urbane Emissionen von Paris verursacht sind, sondern ebenfalls durch meteorologische Effekte beeinflusst sein können. Um abzuschätzen, wie groß die Unterschiede der Meteorologie einerseits während der Beprobung der Abluftfahne und des atmosphärischen Hintergrunds und andererseits im Vergleich der beiden Jahreszeiten gewesen sind, wird im Folgenden ein Überblick über die Meteorologie während der MEGAPOLI-Feldkampagnen gegeben und deren mögliche Einflüsse auf die Variabilität der Konzentrationen der Messgrößen im Hintergrund und in der Abluftfahne untersucht. Für diesen Überblick sind zusätzlich zu den Messdaten des MoLa auch Daten der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris (Freutel, 2012a, b) und Daten der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris (MEGAPOLI-Datenbank, 2012) verwendet worden.

#### GROßRÄUMIGE LUFTMASSENHERKUNFT:

In Freutel et al. (2012) und Freutel (2012b) wird eine Einteilung der Luftmassenherkunft für den Messzeitraum der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne beschrieben. Diese Einteilung basiert auf FLEXPART-Simulationen (Stohl et al., 2005), welche für die Auswertung der MEGAPOLI-Messdaten von Andreas Stohl (FLEXPART-Berechnung, 2012) zur Verfügung gestellt worden sind. FLEXPART ist ein Atmosphären-Transport-Modell (Lagrange'sches Partikel-Dispersions-Modell) des Norwegischen Instituts für Luftforschung (NILU, 2012) und kann zur Bestimmung der Luftmassenherkunft und Schadstoffausbreitung verwendet werden. Für den Messzeitraum der MEGAPOLI-Sommertkampagne ist folgende Einteilung der Luftmassenherkunft für den Messort Paris basierend auf FLEXPART-Modellergebnissen vorgenommen worden:

- langer Aufenthalt über dem Meer (süd-westliche Herkunft, geringere Schadstoffbelastung, „Maritim“)
- langer Aufenthalt über dem Kontinent (süd-westliche Herkunft, höhere Schadstoffbelastung, „Kontinental“)
- Zugbahn über die Beneluxländer (hohe Schadstoffbelastung, „Benelux“)

Für den Messzeitraum der MEGAPOLI-Winterkampagne ist folgende Einteilung der Luftmassenherkunft für den Messort Paris vorgenommen worden:

- süd-westliche Herkunft, verschieden lange Aufenthaltszeiten über dem Meer und dem Kontinent (geringe bis höhere Schadstoffbelastung, „Süd-West“)
- Zugbahn über die Beneluxländer (hohe Schadstoffbelastung, „Benelux“)

Bei dieser Einteilung im Winter konnte etwa 40 % der Messzeit nicht eindeutig in eine der beiden Herkunftsklassen eingeordnet werden (im Sommer wurde 100 % der Messzeit in die

drei genannten Klassen einsortiert). Diese nicht klassifizierten Luftmassen weisen eine Zugbahn auf (z. B. über Großbritannien, aber nicht die Beneluxländer oder Herkunft aus süd-östlicher Richtung), die im Sommer im Zeitraum der Feldkampagne nicht aufgetreten ist. Für eine Vergleichbarkeit der Luftmassen-Klassen, wurden daher diese Luftmassen von Freutel et al. (2012) und Freutel (2012b) nicht weiter verwendet. Für die hier diskutierte Betrachtung der Luftmassenherkunft werden diese nicht klassifizierten Messzeiten in der Klasse „Sonstiges“ geführt. Die Schadstoffbelastung dieser Luftmassen kann als mittel bis hoch eingestuft werden, da sowohl Zugbahnen über Großbritannien als auch Ost- und Süd-Europa lange Strecken über dem Kontinent einschließen. Eine Luftmassen-Klasse mit sehr geringen Schadstoffkonzentrationen ist im Winter nicht vorhanden (vgl. „Maritim“ im Sommer), da im Winter eine Einteilung der Luftmassen aus süd-westlicher Richtung in die Klassen „Maritim“ und „Kontinental“ nach den für den Sommer angewandten Kriterien nicht eindeutig möglich war. Daher sind alle Luftmassen aus süd-westlicher Richtung zur gemeinsamen Klasse „Süd-West“ zusammengefasst.

Um die mittlere Schadstoffbelastung der verschiedenen Luftmassen im Sommer und Winter genauer zu beschreiben, wurden für jede dieser Luftmassen-Klassen die mittleren Konzentrationen der Messgrößen Ruß, Organik, Sulfat (jeweils im  $PM_{10}$ -Größenbereich) und  $NO_x$ , die an der ortsfesten Station im Nord-Osten von Paris gemessen wurden, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Man kann anhand dieser Mittelwerte erkennen, dass im Sommer Luftmassen mit langem Aufenthalt über dem Meer tendenziell weniger stark belastet sind als Luftmassen mit langer Aufenthaltszeit über dem Kontinent. Luftmassen, die über die Beneluxländer geströmt sind, haben deutlich höhere Luftschadstoffkonzentrationen als Luftmassen, die den anderen beiden Kategorien zugeordnet wurden. Dies ist durch die hohe Dichte an Industriegebieten und (Groß-)städten in dieser Region zu erklären. Die geringere Dichte an anthropogenen Quellen über dem Meer im Vergleich zum Festland ist für die niedrigen Schadstoffkonzentrationen der maritimen Luftmassen verantwortlich.

Im Winter zeigen ebenfalls die Luftmassen, deren Zugbahn über die Beneluxländer führt, die höchsten Konzentrationen an Ruß, Organik und Sulfat. Die  $NO_x$ -Konzentrationen sind jedoch in diesen Luftmassen am niedrigsten. Freutel (2012b) erklärt diese Tatsache durch deutlich höhere Windgeschwindigkeiten der Luftmassen aus nördlicher Richtung im Vergleich zu Luftmassen aus südlicher Richtung im Winter. Nähere Details und eine ausführliche Diskussion der Luftqualität der Luftmassen unterschiedlicher großräumiger Herkunftsgebiete sind in der genannten Quelle zu finden. Die Luftmassen die nicht klassifiziert wurden (Klasse „Sonstige“), zeigen tendenziell etwas höhere Konzentrationen gealterter Luftschadstoffe (z. B. Sulfat und Organik, welche zu einem großen Teil aus stark oxidiertem Material besteht,

siehe Abbildung 30) als Luftmassen aus süd-westlicher Richtung. Die Konzentrationen wenig prozessierter Luftschadstoffe (z. B. Ruß und NO<sub>x</sub>) sind jedoch in den Luftmassen „Süd-West“ und „Sonstige“ ähnlich.

Tabelle 11: Mittlere Konzentrationen der Messgrößen Ruß, Organik, Sulfat (jeweils im PM<sub>1</sub>-Größenbereich) und NO<sub>x</sub> der verschiedenen Luftmassen-Klassen nach Freutel et al. (2012) und Freutel (2012b) für die MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne. Zur Berechnung der Mittelwerte wurden die Messdaten der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris verwendet (Freutel, 2012a). Die angegebenen Fehler sind jeweils die Standardabweichung der Messdaten.

<u>Sommer:</u>	<b>Maritim</b>	<b>Kontinental</b>	<b>Benelux</b>
<b>Ruß (µg m<sup>-3</sup>)</b>	1.0 ± 0.8	1.3 ± 0.8	1.7 ± 0.9
<b>Organik (µg m<sup>-3</sup>)</b>	2.4 ± 5.0	4.9 ± 3.5	10.4 ± 2.5
<b>Sulfat (µg m<sup>-3</sup>)</b>	1.1 ± 0.6	1.00 ± 0.6	4.3 ± 1.2
<b>NO<sub>x</sub> (ppmV)</b>	10.3 ± 7.4	10.7 ± 9.0	11.6 ± 9.6
<u>Winter:</u>	<b>Süd-West</b>	<b>Sonstige</b>	<b>Benelux</b>
<b>Ruß (µg m<sup>-3</sup>)</b>	2.0 ± 1.7	2.0 ± 1.7	2.2 ± 1.3
<b>Organik (µg m<sup>-3</sup>)</b>	4.8 ± 3.4	6.7 ± 4.4	7.0 ± 3.7
<b>Sulfat (µg m<sup>-3</sup>)</b>	0.9 ± 0.7	2.2 ± 1.9	4.8 ± 2.2
<b>NO<sub>x</sub> (ppmV)</b>	38.5 ± 32.6	31.7 ± 32.8	23.6 ± 18.2

Die MEGAPOLI-MoLa-Daten wurde zur Charakterisierung der Abluftfahne in die drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ eingeteilt (siehe Unterabschnitt 5.1.1). Für diese drei Kategorien wurde jeweils berechnet, zu wieviel Prozent die Herkunft der beprobten Luftmassen nach den Kriterien in Freutel et al. (2012) und Freutel (2012b) den oben beschriebenen Klassen zugeordnet werden kann. In Tabelle 12 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

Für den MEGAPOLI-Sommerdatensatz ergibt sich eine sehr ähnliche Verteilung der beprobten Luftmassen-Kategorien („atmosphärischer Hintergrund“ und „Abluftfahne“) auf die Luftmassen-Klassen mit höherer Schadstoffbelastung („Kontinental“ und „Benelux“) und niedrigerer Belastung („Maritim“). Für beide Kategorien ist das Verhältnis schwächer belasteter zu stärker belasteter Luftmassen etwa 55:45. Damit sollten die Unterschiede der mittleren Konzentrationen dieser beiden Kategorien nicht maßgeblich durch eine unter-

schiedliche großräumige Luftmassenherkunft beeinflusst sein. Lediglich die Messzeiten der Kategorie „Maximum der Abluffahne“ fallen zu 100 % in Zeiträume, in denen kontinental geprägte Luftmassen beprobt wurden. Damit sind möglicherweise die Mittelwerte dieser Kategorie leicht zu höheren Luftschadstoffkonzentrationen hin verschoben im Vergleich zu den Mittelwerten der anderen beiden Kategorien. Wie in Unterabschnitt 5.1.1 bereits angesprochen, gehen in die Kategorie „Maximum der Abluffahne“ nur wenige Messdaten ein, so dass die statistische Belastbarkeit der zugehörigen Mittelwerte deutlich geringer ist als die der anderen beiden Kategorien. Daher wurden für die Charakterisierung der Abluffahne von Paris nur die Mittelwerte der anderen beiden Kategorien („atmosphärischer Hintergrund“ und „Abluffahne“) verwendet und die wesentlichen Erkenntnisse, die aus den MEGAPOLI-MoLa-Datensätzen gewonnen wurden, basieren nicht auf den Messdaten der Kategorie „Maximum der Abluffahne“.

Tabelle 12: Prozentualer Anteil der drei Klassen der großräumigen Herkunft (Einteilung nach Freutel et al. (2012) und Freutel (2012b)) der beprobten Luftmassen für die drei Messzeiten-Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluffahne“ und „Maximum der Abluffahne“ des MEGAPOLI-MoLa-Sommer- und Winterdatensatzes.

<u>Sommer:</u>	<b>Maritim</b>	<b>Kontinental</b>	<b>Benelux</b>
<b>atmosphärischer Hintergrund</b>	55 %	40 %	5 %
<b>Abluffahne</b>	54 %	45 %	1 %
<b>Maximum der Abluffahne</b>	0 %	100 %	0 %
<u>Winter:</u>	<b>Süd-West</b>	<b>Sonstiges</b>	<b>Benelux</b>
<b>atmosphärischer Hintergrund</b>	15 %	60 %	25 %
<b>Abluffahne</b>	45 %	32 %	23 %
<b>Maximum der Abluffahne</b>	28 %	33 %	39 %

Im Winter ist das Verhältnis der Luftmassenherkunft für die beiden Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ und „Abluffahne“ weniger ausgeglichen als im Sommer. Zwar weisen in beiden Kategorien die Luftmassen zu etwa 25 % eine Zugbahn über die Beneluxländer auf. Der Anteil der Luftmassen aus süd-westlicher Richtung ist jedoch in der Kategorie „Abluffahne“ etwa dreimal so hoch im Vergleich zur Kategorie „atmosphärischer Hintergrund“. Dadurch ergibt sich ebenfalls ein unterschiedlicher Beitrag der Luftmassen, die aus süd-östlicher Richtung stammen oder eine Zugbahn über Großbritannien aufweisen

(Klasse „Sonstige“). Der Anteil dieser Luftmassen ist in der Kategorie „atmosphärischer Hintergrund“ doppelt so hoch wie in der Kategorie „Abluftfahne“. Allerdings wurde in Tabelle 11 gezeigt, dass die Konzentrationen wenig prozessierter Luftschadstoffe in diesen beiden Luftmassen-Klassen recht ähnlich sind. Die Belastung der Luftmassen aus südwestlicher Richtung mit gealterten Luftschadstoffen hingegen ist deutlich geringer als die der Luftmassen der Kategorie „Sonstige“. Daher sollten die Unterschiede der gemessenen Konzentrationen der Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ (mehr Luftmassen der Herkunft „Sonstige“) und „Abluftfahne“ (weniger Luftmassen der Herkunft „Sonstige“) sogar eher noch größer sein als die aus den MEGAPOLI-Daten bestimmten Unterschiede.

Aus dieser Betrachtung kann geschlussfolgert werden, dass zwar die Mittelwerte der einzelnen Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ durchaus von der Luftmassenherkunft beeinflusst sind. Da dieser Einfluss aber im Sommer auf die Kategorien „Abluftfahne“ und „atmosphärischer Hintergrund“ vergleichbar groß ist, ist der aus der Differenz der entsprechenden Konzentrationen berechnete Beitrag der Abluftfahne davon weitgehend unabhängig. Im Winter sind die Konzentrationen der schwach prozessierten Luftschadstoffe in den verschiedenen Luftmassen-Klassen ähnlich, so dass die Konzentrationsunterschiede dieser Substanzen in den Kategorien „Abluftfahne“ und „atmosphärischer Hintergrund“ ebenfalls nicht stark von der Luftmassenherkunft beeinflusst sein sollten. Für Ruß sind die Konzentrationen in beiden Luftmassen-Klassen gleich ( $2.0 \mu\text{g m}^{-3}$ , siehe Tabelle 11), für  $\text{NO}_x$  ist möglicherweise eine leichte Überschätzung der Werte der Kategorie „Abluftfahne“ um 7 % (+2.6 ppbV) gegeben (abgeschätzt aus den Werten in Tabelle 11 und 12). Für die stärker prozessierten Substanzen ist im Winter eine Abschwächung der Werte in der Kategorie „Abluftfahne“ auf Grund der ungleichmäßigen Luftmassenherkunft möglich, so dass die Konzentrationen der gealterten Substanzen in dieser Kategorie bei konstanter Luftmassenherkunft höher als beschrieben sein könnten. Aus den Konzentrationsmittelwerten in Tabelle 11 und den prozentualen Luftmassenanteilen in Tabelle 12 kann für die Aerosolorganik eine Abschwächung der Konzentrationen um 13 % ( $-0.7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) in der Kategorie „Abluftfahne“ abgeschätzt werden und für Sulfat eine Abschwächung um 36 % ( $-0.5 \mu\text{g m}^{-3}$ ).

#### ANDERE METEOROLOGISCHE EINFLÜSSE:

Außer der Luftmassenherkunft haben auch andere meteorologische Parameter wie Temperatur, Luftfeuchte und Niederschlag sowie die Höhe der planetarischen Grenzschicht einen Einfluss auf die Luftqualität einer beprobten Luftmasse. Um einen Überblick über die Meteorologie während der drei Messzeiträume „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ zu bekommen, wurden mittlere Werte typischer meteorologischer Parameter für diese drei Kategorien berechnet. Hierfür wurden zum einen

die Messdaten der ortsfesten Stationen im Nord-Osten und Süd-Westen von Paris verwendet und zum anderen die Messdaten der Wetterstation des MoLa. In Tabelle 13 sind einige dieser Mittelwerte für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz aufgelistet. Sind die mittleren Werte in allen drei Kategorien ähnlich, so ist nicht zu erwarten, dass Unterschiede der gemessenen Luftschadstoffkonzentrationen zwischen Hintergrund und Abluffahne durch meteorologische Einflüsse verursacht und fälschlicherweise dem Beitrag der Abluffahne zugeordnet worden sind. In Anhang G ist zusätzlich ein Überblick über den zeitlichen Verlauf der Meteorologie während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterfeldkampagnen präsentiert. Ebenfalls ist in Anhang G ein Überblick über die zeitliche Verteilung der Messzeiten der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluffahne“ und „Maximum der Abluffahne“ während der Sommer- und Winterkampagne gezeigt.

Tabelle 13: Mittelwerte einiger meteorologischer Messgrößen für die Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluffahne“ und „Maximum der Abluffahne“ der MEGAPOLI-Sommer- und Wintermesskampagne. Die angegebenen Unsicherheiten sind die Standardabweichung der Messwerte. Sie sollen die Variation der jeweiligen Messgröße in der entsprechenden Kategorie repräsentieren. In blauer Schrift sind die Mittelwerte gekennzeichnet, die auf den Messdaten der ortsfesten Station im Nord-Osten von Paris basieren, in grüner Schrift die Mittelwerte basierend auf Messdaten der ortfesten Station im Süd-Westen von Paris und in roter Schrift die Werte basierend auf den MoLa-Messdaten.

	<b>atmosphärischer Hintergrund</b>	<b>Abluffahne</b>	<b>Maximum der Abluffahne</b>
<u>Sommer:</u>			
<b>Temperatur</b>	23 ± 3 °C	23 ± 4 °C	26 ± 3 °C
<b>relative Feuchte</b>	49 ± 13 %	45 ± 10 %	43 ± 6 %
<b>Strahlungsflussdichte</b>	458 ± 310 W m <sup>-2</sup>	445 ± 298 W m <sup>-2</sup>	351 ± 212 W m <sup>-2</sup>
<b>Grenzschichthöhe</b>	1565 ± 13 m	1609 ± 9 m	1721 ± 93 m
<b>Temperatur</b>	22 ± 3 °C	22 ± 4 °C	26 ± 3 °C
<b>relative Feuchte</b>	53 ± 14 %	47 ± 9 %	44 ± 7 %
<b>Luftdruck</b>	1000 ± 7 hPa	1001 ± 5 hPa	998 ± 6 hPa
<u>Winter:</u>			
<b>Temperatur</b>	2 ± 3 °C	3 ± 3 °C	2 ± 3 °C

<b>relative Feuchte</b>	$73 \pm 9 \%$	$72 \pm 11 \%$	$72 \pm 8 \%$
<b>Strahlungsflussdichte</b>	$73 \pm 90 \text{ W m}^{-2}$	$99 \pm 116 \text{ W m}^{-2}$	$134 \pm 111 \text{ W m}^{-2}$
<b>Grenzschichthöhe</b>	$465 \pm 4 \text{ m}$	$441 \pm 5 \text{ m}$	$531 \pm 14 \text{ m}$
<b>Temperatur</b>	$2 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$	$2 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$	$1 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
<b>relative Feuchte</b>	$80 \pm 8 \%$	$80 \pm 10 \%$	$81 \pm 8 \%$
<b>Luftdruck</b>	$1002 \pm 8 \text{ hPa}$	$1005 \pm 11 \text{ hPa}$	$1001 \pm 5 \text{ hPa}$

Man kann anhand der Mittelwerte in dieser Tabelle und anhand der entsprechenden Abbildungen in Anhang G (Abbildung G – 1 bis 18) erkennen, dass auf Grund der zeitlichen Variation der meteorologischen Situation während beider Messkampagnen und auch der relativ gleichmäßigen Verteilung der Messzeiträume der einzelnen Kategorien (insbesondere der Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ und „Ablufffahne“, Abbildung G – 9 und 18) über die gesamte Dauer der Messkampagne nicht zu erwarten ist, dass die Kampagnenmittelwerte der Schadstoffkonzentrationen der drei Kategorien in hohem Maße von meteorologischen Gegebenheiten einseitig beeinflusst sind. Dies wäre beispielsweise dann der Fall gewesen, wenn ein Großteil der Hintergrundmessungen zu Zeiten mit deutlich höherer Sonneneinstrahlung oder häufigerem Niederschlag stattgefunden hätte als der Großteil der Abluffahnenmessungen. Zwar sind im Sommer wie im Winter Variationen der Meteorologie aufgetreten (erkennbar z. B. an Luftdruckschwankungen, die auf Wetterwechsel / Kalt- und Warmfrontdurchgänge hindeuten können), jedoch sind die drei Kategorien davon relativ gleichmäßig betroffen gewesen. Die Unterschiede des Wetters zwischen Sommer und Winter sind groß und haben, wie zu erwarten, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Luftschadstoffbelastung der Atmosphäre. Details hierzu werden in diesem Unterabschnitt anhand verschiedener Messgrößen diskutiert.

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass die Meteorologie durchaus einen Einfluss auf die Luftqualität einer beprobten Luftmasse hat. Dieser Einfluss zeigt sich vor allem beim Vergleich der mittleren Schadstoffbelastung im Sommer und Winter (siehe die folgende Diskussion der MoLa-Messergebnisse in diesem Unterabschnitt). Auch bei einer einzelnen Messfahrt selbst kann ein Wetterwechsel (z. B. einsetzender Regen) eine klar erkennbare Auswirkung auf die Luftqualität haben. Eine systematische Beeinflussung nur der Messzeiten im atmosphärischen Hintergrund oder nur in der Abluffahne durch eine deutlich unterschiedliche Wetterlage während einem Großteil der entsprechenden Messzeiten hat sich jedoch anhand der gezeigten Mittelwerte einiger meteorologischer Parameter als unwahrscheinlich herausgestellt. Daher ist der berechnete Beitrag der Abluffahne von Paris zur Gesamt-

belastung der Atmosphäre hauptsächlich durch urbane Emissionen und nicht durch die Luftmassenherkunft und / oder andere meteorologische Einflüsse bestimmt. Eine Betrachtung der Mittelwerte der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ wäre auch separat für die Luftmassen verschiedener großräumiger Herkunft beziehungsweise auch separiert nach anderen Kriterien wie beispielsweise der Grenzschichthöhe möglich, jedoch würde dadurch die Statistik der einzelnen Mittelwerte durch die Reduzierung der in jede Kategorie eingehenden Messdaten deutlich verschlechtert. Außerdem wäre dadurch nur ein einzelner Effekt (z. B. die unterschiedliche Luftmassenherkunft) aus den Mittelwerten herausgenommen worden, die Einflüsse anderer Effekte (z. B. Grenzschichthöhenvariation) wären weiterhin enthalten und würden sich verstärkt auf die Mittelwerte der Konzentrationen auswirken. Da jedoch der mögliche Einfluss der Meteorologie auf die Mittelwerte der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ zumindest für die Betrachtung der Abluftfahne an sich nicht ausschlaggebend ist, werden im folgenden Mittelwerte über die gesamten Messzeiträume (eingeteilt nach urban beeinflusst und nicht urban beeinflusst) der MEGAPOLI-Feldkampagnen präsentiert.

#### AEROSOLPARTIKEL UND DEREN BESTANDTEILE:

Eine erste Betrachtung gilt den Aerosolpartikeln und deren Bestandteilen. In Abbildung 29 sind für die in Unterabschnitt 5.1.1 eingeführten Kategorien 1 (atmosphärischer Hintergrund), 2 (Abluftfahne) und 3 (Maximum der Abluftfahne) jeweils fünf verschiedene Perzentile (10 %, 25 %, 50 % = Median, 75 %, 90 %) sowie der Mittelwert der verschiedenen Messgrößen der Aerosolpartikel als Box-Whisker-Plots gezeigt. Eine Abweichung des Medians vom Mittelwert wird durch einzelne Ausreißer zu höheren (Mittelwert > Median) oder niedrigeren Werten (Mittelwert < Median) hervorgerufen. Durch diese Art der Darstellung erkennt man nicht nur die gemittelten Eigenschaften der unterschiedlichen Luftmassen, sondern auch die Variation der Messdaten innerhalb der einzelnen Kategorien. Zur Untersuchung des meteorologischen und jahreszeitlichen Einflusses auf die Eigenschaften der Abluftfahne sind die entsprechenden Werte des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes einander gegenübergestellt.

Man sieht anhand dieser Abbildung, dass für einige der Messgrößen (z. B. PAK-Konzentration) deutliche Unterschiede der mittleren Konzentrationen der verschiedenen Kategorien (und damit der Konzentrationen in der Abluftfahne und in Hintergrundluftmassen) vorhanden sind. Manche Messgrößen (z. B. Chloridkonzentration) zeigen diese Unterschiede vor allem in einer Jahreszeit, andere (z. B. Sulfatkonzentration) sind im Mittel überhaupt nicht von urbanen Emissionen beeinflusst. Um diese Unterschiede zu quantifizieren, ist in Tabelle

14 der mittlere Beitrag der urbanen Emissionen zur Konzentration der jeweiligen Parameter aufgelistet, der wie folgt berechnet wurde:

$$\text{Beitrag der urbanen Emissionen} = \bar{c}_A - \bar{c}_H \quad (\text{Gl. 19})$$

In dieser Gleichung steht  $\bar{c}$  für den Mittelwert der jeweiligen Messgröße in der entsprechenden Kategorie (A = Abluffahne, H = Hintergrund). Die Mittelwerte der Kategorie 3 (Maximum der Abluffahne) werden hier nicht berücksichtigt, da (wie bereits zuvor erwähnt) die statistische Aussagekraft dieser Kategorie deutlich geringer ist als die der anderen beiden.

Tabelle 14: Beitrag der urbanen Emissionen zu der Partikelanzahlkonzentration (Partikeldurchmesser > 2.5 nm), der Aerosolpartikelzusammensetzung im PM<sub>1</sub>-Größenbereich (Ruß, PAK, Organik, Sulfat, Nitrat, Ammonium und Chlorid) und dem O/C-Verhältnis des Partikelmaterials im Sommer und Winter. Berechnet wurde dieser Beitrag aus der Differenz der jeweiligen Mittelwerte der Kategorie 1 (atmosphärischer Hintergrund) und 2 (Abluffahne). Eine positive Differenz (rote Werte) gibt eine Zunahme der jeweiligen Größe und eine negative Differenz (blaue Werte) eine Abnahme in urban beeinflussten Luftmassen an. Die prozentuale Änderung ist jeweils auf den Hintergrundwert bezogen.

Messgröße	Sommer	Winter
Partikelanzahlkonzentration	+ 5400 cm <sup>-3</sup> / + 35 %	+ 11300 cm <sup>-3</sup> / + 101 %
Rußkonzentration	+ 0.5 µg m <sup>-3</sup> / + 102 %	+ 1.0 µg m <sup>-3</sup> / + 64 %
PAK-Konzentration	+ 8.8 ng m <sup>-3</sup> / + 194 %	+ 18.1 ng m <sup>-3</sup> / + 131 %
Organikkonzentration	+ 1.1 µg m <sup>-3</sup> / + 53 %	+ 1.1 µg m <sup>-3</sup> / + 16 %
Sulfatkonzentration	< 0.1 µg m <sup>-3</sup>	- 0.4 µg m <sup>-3</sup> / - 9 %
Nitratkonzentration	+ 0.1 µg m <sup>-3</sup> / + 33 %	+ 0.4 µg m <sup>-3</sup> / + 7 %
Ammoniumkonzentration	< 0.1 µg m <sup>-3</sup>	< 0.1 µg m <sup>-3</sup>
Chloridkonzentration	< 0.1 µg m <sup>-3</sup>	+ 0.1 µg m <sup>-3</sup> / + 67 %
O/C-Verhältnis	- 0.05 / - 13 %	- 0.08 / - 17 %

# Aerosolpartikel:

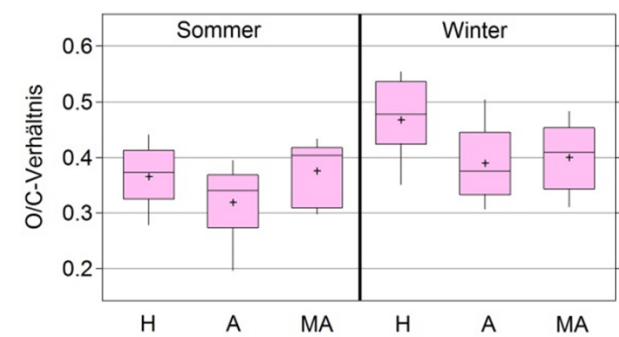
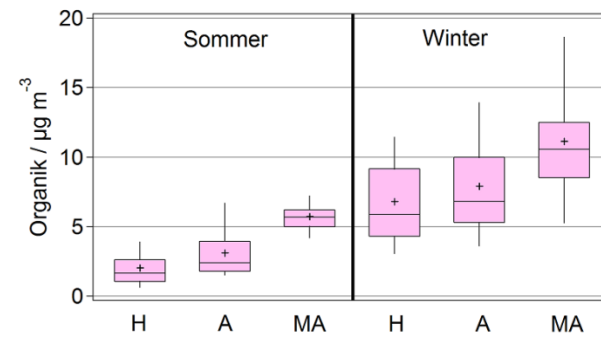
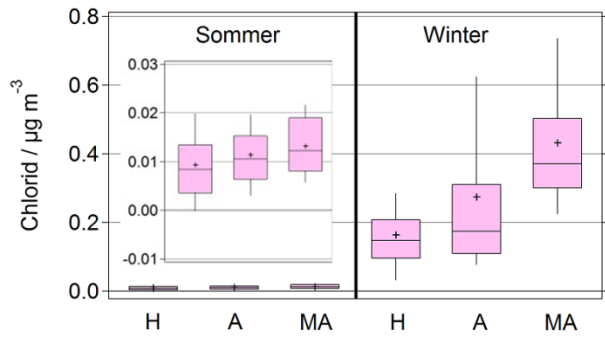
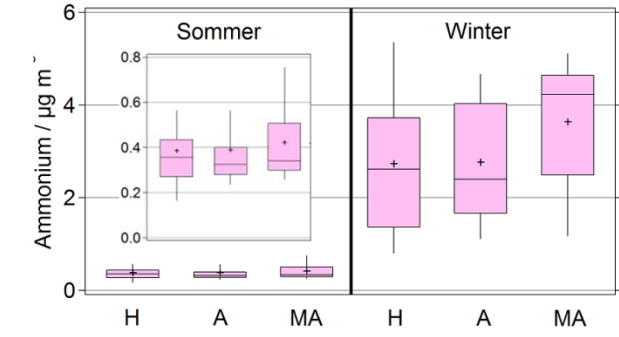
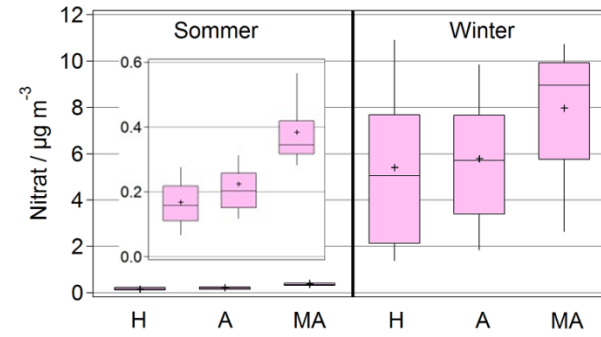
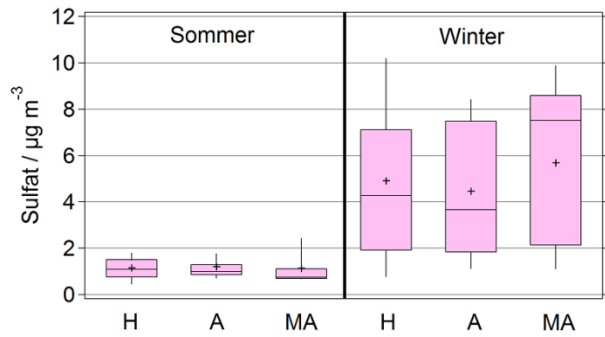
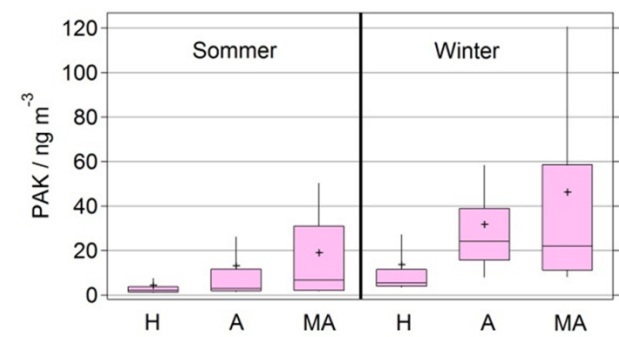
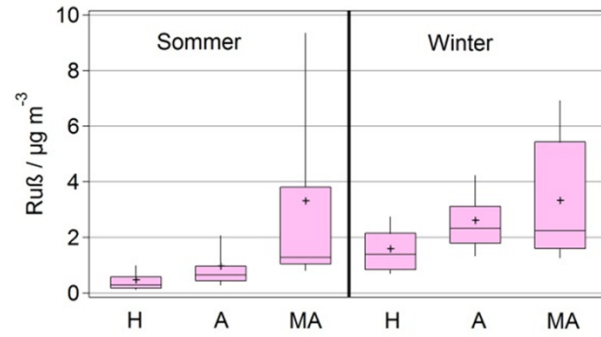
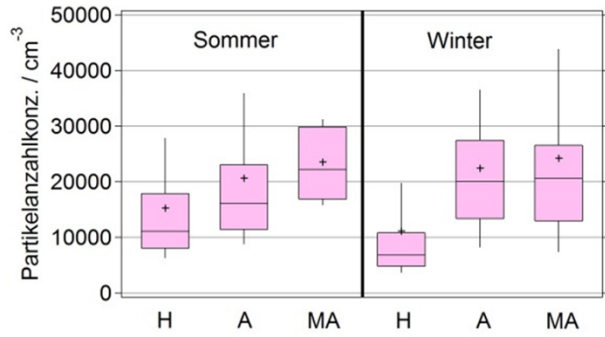


Abbildung 29 (vorherige Seite): Variation der Konzentration der Aerosolpartikelanzahl und -bestandteile: Darstellung der Partikelanzahlkonzentration (Partikeldurchmesser > 2.5 nm), der Aerosolpartikelzusammensetzung im PM<sub>1</sub>-Größenbereich (Ruß, Sulfat, Nitrat, Ammonium, Chlorid, Organik und PAK) und des O/C-Verhältnisses des organischen Partikelmaterials für die drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, Abluftfahne – A, Maximum der Abluftfahne – MA) des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. Als repräsentative Werte werden mittels Box-Whisker-Plot das 10 %-Perzentil (senkrechte Linie unter der Box), das 25 %-Perzentil (untere Kante der Box), der Median (waagerechte Linie in der Box), das 75 %-Perzentil (obere Kante der Box) und das 90 %-Perzentil (senkrechte Linie oberhalb der Box) gezeigt. Zusätzlich ist als schwarzes Kreuz der jeweilige Mittelwert eingetragen. Diese (übliche) Darstellung dient dazu, nicht nur mittlere Konzentrationen anzugeben, sondern auch eine Information über die Variation der Messwerte innerhalb einer Kategorie. Wo notwendig, ist zusätzlich ein vergrößerter Ausschnitt einer der Grafiken abgebildet.

#### PARTIKELANZAHLKONZENTRATION:

Im Sommer wie im Winter ist eine deutliche Zunahme der Partikelanzahlkonzentration (Partikeldurchmesser > 2.5 nm) zu beobachten, nachdem eine Luftmasse über das Stadtgebiet von Paris geströmt ist (d. h. in der Abluftfahne). Im Sommer kommen etwa 5400 zusätzliche Partikel pro cm<sup>3</sup> hinzu, im Winter sind es ungefähr doppelt so viele (11300 cm<sup>-3</sup>). Dies entspricht einer Zunahme der Partikelanzahlkonzentration von 35 % im Sommer beziehungsweise 101 % im Winter (jeweils bezogen auf den mittleren Wert des atmosphärischen Hintergrunds). Im intensivsten Bereich der Abluftfahne können noch größere Partikelanzahlkonzentrationszunahmen auftreten, was man anhand des Sommerdatensatzes gut erkennen kann (Abbildung 29). Diese Beobachtungen zeigen sich sowohl im Mittelwert als auch im Median, wodurch eine Erhöhung durch einzelne Ausreißer ausgeschlossen werden kann. Die Bandbreite der zu beobachtenden Partikelanzahlkonzentrationen in den verschiedenen Kategorien ist im Sommer etwa vergleichbar groß, wohingegen im Winter in Hintergrundluftmassen durchweg sehr ähnliche Werte gemessen wurden und damit hier die geringste Variation zu beobachten ist. Der Mittelwert liegt in beiden Jahreszeiten stets über dem Wert des Medians, was bedeutet, dass die wenigen Ausreißer vor allem als Konzentrationsspitzen auftreten. Dies kann möglicherweise durch lokale Emissionen verursacht sein, die trotz Videoanalyse nicht aus den Daten entfernt werden konnten. Auf die Veränderung der Partikelgrößenverteilung unter urbanem Einfluss wird weiter unten eingegangen.

Die Zunahme der Partikelanzahlkonzentrationen in der Abluftfahne ist durch verschiedenste Emissionsquellen in Paris verursacht, die einerseits direkt frische Partikel emittieren (z. B. in Fahrzeugabgasen, Kochemissionen oder Abrieb von Fahrzeugreifen und Bremsen) und andererseits Vorläuferspurengase (z. B. volatile organische Verbindungen) freisetzen, die nach ausreichender Oxidation in der Atmosphäre zu Partikelneubildung führen können (Umweltbundesamt, 2012). Die größere Zunahme der Partikelanzahlkonzentration im Winter ist einerseits durch die Intensivierung und Zunahme der Emittenten in der kalten Jahreszeit zu

begründen. Je „schlechter“ das Wetter ist (d.h. je kälter und regnerischer), desto mehr tendieren die Menschen dazu mit dem Auto zu fahren anstatt zum Beispiel das Fahrrad zu verwenden. Von größerer Bedeutung ist jedoch, dass auf Grund der niedrigeren Temperaturen deutlich mehr in Wohn- und Arbeitsräumen geheizt wird, was ebenfalls zusätzliche Aerosolpartikel freisetzt. Andererseits nimmt auch die Höhe der Grenzschicht im Winter ab, beziehungsweise die Häufigkeit und Stabilität von Inversionswetterlagen zu, so dass die am Boden emittierten Substanzen weniger effizient verdünnt werden und damit höhere Konzentrationen zu beobachten sind (siehe Unterabschnitt 2.1.1 und Unterabschnitt G).

#### RUß UND PAK IN DEN AEROSOLPARTIKELN:

Dieser Trend bestätigt sich, wenn man die mittleren Konzentrationswerte der Größen Ruß und PAK betrachtet. Beides sind Produkte unvollständiger Verbrennungsprozesse. Hier ist sowohl im Sommer als auch im Winter eine deutliche Zunahme der Konzentrationen innerhalb der Abluftfahne zu sehen. Die Rußkonzentration nimmt im Sommer um etwa  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$  zu (entspricht einer Verdopplung der Konzentration) und im Winter ist der Beitrag der urbanen Emissionen ungefähr  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  (entspricht näherungsweise + 60 %). Die PAK-Konzentrationszunahme ist im Sommer in der Größenordnung von 200 % (+  $8.8 \text{ ng m}^{-3}$ ) und im Winter von 130 % (+  $18.1 \text{ ng m}^{-3}$ ). Die hier umgekehrte Tendenz, dass die urbanen Emissionen im Sommer statt im Winter einen prozentual größeren Einfluss haben, ist damit zu erklären, dass im Winter die Hintergrundbelastung der Atmosphäre mit diesen Substanzen höher ist. Nicht nur in Paris selbst werden mehr Aerosolpartikel mit diesen Bestandteilen emittiert, das passiert ebenfalls in den Regionen, aus denen die beprobten Hintergrundluftmassen stammen. Dies gilt grundsätzlich auch für die Partikelanzahlkonzentration, jedoch spielen hier zusätzlich andere Prozesse eine wesentliche Rolle. Partikelneubildungsereignisse sind nicht unbedingt gleichmäßig verteilt über das Jahr zu beobachten, da durch die verminderte Sonneneinstrahlung im Winter die Oxidation der Vorläufersubstanzen langsamer vonstatten geht. Möglicherweise werden diese auch nur in geringeren Konzentrationen freigesetzt, wenn sie beispielsweise biogenen Ursprungs sind, denn die Pflanzenaktivität ist in der kalten Jahreszeit deutlich reduziert. Daher können die Hintergrundwerte der Partikelanzahlkonzentration im Sommer statt im Winter größer sein, wie auch in den Messdaten zu sehen ist. Die Variation der Daten für die beiden Messgrößen Ruß und PAK ist im Maximum der Abluftfahne am ausgeprägtesten, wobei hier vor allem die im Mittel höchsten Konzentrationen gemessen wurden. Da die zugehörigen Messzeiträume anhand der Konzentrationsverläufe wenig prozessierter Emissionen identifiziert wurden, ist dies zu erwarten.

#### ORGANIK IN DEN AEROSOLPARTIKELN:

Da das organische Partikelmaterial (Partikeldurchmesser  $< 1 \mu\text{m}$ ) sich zu einem wesentlichen Anteil aus stark oxidiertem organischem Material zusammensetzt, das nicht der Abluft von

Paris zugeordnet werden kann, ist der Einfluss der urbanen Emissionen hierauf nicht so stark ausgeprägt (die Charakteristika der Abluftfahne in Bezug auf die Unterklassen des organischen Aerosols werden später separat diskutiert). Die mittlere Zunahme der Organikpartikelmasse beträgt 53 % im Sommer (+ 1.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) und 16 % im Winter (+ 1.1  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Auch hier ist die Hintergrundbelastung in der kalten Jahreszeit deutlich höher. Der Median der Organikkonzentrationen im Maximum der Abluftfahne ist im Sommer etwa gleichgroß wie der Median der Hintergrundluftmassen im Winter. Die Bandbreite der gemessenen Organikkonzentrationen ist im Winter größer als im Sommer. Dies lässt sich zum einen durch wechselhaftere meteorologische Bedingungen in dieser Jahreszeit erklären. Regenereignisse beispielsweise entfernen einen Großteil der Partikel aus der Atmosphäre, so dass niedrige Werte der Aerosolkonzentration gemessen werden. Ausgeprägte Inversionslagen hingegen führen zu Akkumulation der Partikel in der Grenzschicht, so dass hohe Konzentrationen auftreten. Während der MEGAPOLI-Sommerkampagne regnete es seltener (und wenn dann eher lokal in Gewitterzellen) und die Wetterlage änderte sich nicht so häufig wie im Winter (siehe Anhang G). Zum anderen wird im Winter tendenziell überall mehr organisches Partikelmaterial emittiert, wie auch für Ruß und PAK schon gezeigt. Daher ist zu erwarten, dass die Variation der Messwerte im Winter größer ist als im Sommer.

#### SULFAT, AMMONIUM UND CHLORID IN DEN AEROSOLPARTIKELN:

Die Partikelmassenkonzentrationen des Sulfat, Ammonium und Chlorid ändern sich so gut wie nicht, wenn eine Luftmasse über Paris strömt. Die Konzentrationen des Chlorids lagen im Sommer jedoch die meiste Zeit unterhalb der Nachweisgrenze und daher ist hier keine sichere Aussage möglich. Im Winter sind deutliche höhere Konzentrationen des Chlorids gemessen worden, welches größtenteils aus Chloriden in Flugasche und gasförmigem Chlorwasserstoff (HCl) stammt (Baumbach, 1996). Im Winter ist bedingt durch die kalten Temperaturen der Sättigungsdampfdruck niedriger als im Sommer. Dadurch ist in der kalten Jahreszeit HCl vermehrt in Wassertröpfchen oder dem Wasserfilm der Aerosolpartikel als Salzsäure gelöst beziehungsweise bildet durch Reaktion mit gasförmigem Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) Ammoniumchlorid ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Atmosphärisches HCl wird hauptsächlich aus marinem Seesalzaerosol gebildet (Möller, 2012), Seesalz ( $\text{NaCl}$ ) selbst kann mit dem AMS nicht gemessen werden. Da Paris etwa 150 km von der nächsten Küste entfernt liegt, ist ein Auftreten von Chlorid in den Aerosolpartikeln plausibel. Außerdem wird bei Verbrennung von Biomasse (vorrangig Holz) ebenfalls HCl emittiert, so dass eine erhöhte Chloridkonzentration auch mit menschlicher Aktivität in Verbindung gebracht werden kann (Emissionskataster Niederösterreich, 2012). Während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne wurden leicht höhere Chloridwerte in der Abluftfahne im Vergleich zu atmosphärischen Hintergrundluftmassen gemessen, was möglicherweise auf Biomasse-Verbrennungsprozesse in Paris oder dem nahen Umland zurückzu-

führen ist. Die Zunahme der Chloridkonzentration im Winter beträgt  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ , was eine Erhöhung um etwa 65 % bedeutet. Da im Sommer Verbrennung von Holz seltener zu beobachten ist als im Winter, erklärt dies zusätzlich die niedrigeren sommerlichen Konzentrationen. Eventuell treten auch deswegen höhere Chloridkonzentrationen in der urbanen Abluftfahne auf, da gerade während der Wintermessung diese tendenziell häufiger in östliche als in andere Richtung von Paris advehiert wurde (siehe Abbildung 24 und Tabelle 12) und sich somit Luftmassen maritimen Ursprungs (aus westlicher Richtung kommend) überlagerte.

Eine Erhöhung der Ammoniumkonzentrationen in der Abluftfahne von Paris konnte nicht beobachtet werden, da Ammonium im Aerosol hauptsächlich aus landwirtschaftlichen beziehungsweise natürlichen Prozessen stammt. Das Ammonium in den Aerosolpartikeln ist maßgeblich auf gasförmiges Ammoniak zurückzuführen, welches von Tieren, Düngemitteln, Vegetation, Biomassefeuern und den Ozeanen abgegeben wird.  $\text{NH}_3$  hat eine atmosphärische Lebenszeit von etwa zehn Tagen, da es schnell auf flüssigen oder festen Oberflächen kondensiert (Dentener und Crutzen, 1994; Seinfeld und Pandis, 2006). Die im Durchschnitt höheren Ammoniumkonzentrationen im Winter lassen sich dadurch erklären, dass  $\text{NH}_3$  einen niedrigeren Sättigungsdampfdruck bei kälteren Temperaturen aufweist und somit vermehrt in der Partikelphase als Ammoniumnitrat, -sulfat oder -chlorid gebunden ist.

Auch die mittlere Sulfatkonzentration im Aerosol ist in der Abluftfahne nicht erhöht. Sulfat stammt ursprünglich größtenteils aus gasförmigem Schwefeldioxid ( $\text{SO}_2$ ), welches zwar bei industriellen Vorgängen emittiert wird, jedoch erst in der Atmosphäre oxidiert werden muss, bevor es als Sulfat in Aerosolpartikeln nachgewiesen werden kann. Die atmosphärische Lebenszeit von  $\text{SO}_2$  beträgt mehrere Tage (Seinfeld und Pandis, 2006). Daher ist Sulfat ein Indikator für stark oxidierte Luftverschmutzung und ist in der relativ unprozessierten Abluftfahne nicht zu erwarten (siehe auch Abbildung 27). Die Abnahme von Sulfat im Winter in der Abluftfahne ist möglicherweise auf generelle Luftmassenunterschiede zwischen Kategorie 1 und 2 zurückzuführen (siehe Tabelle 11 und 12). Wurden im Durchschnitt bei atmosphärischen Hintergrundmessungen Luftmassen mit einer längeren kontinentalen Aufenthaltszeit beprobt als bei Abluftfahnenmessungen (siehe Diskussion des Chlorids), kann die Sulfatkonzentration in letzterer niedriger sein. Dies zeigt jedoch nur die Variation der Hintergrundluftverschmutzung und ist keine Eigenschaft der Abluftfahne von Paris.

#### NITRAT IN DEN AEROSOLPARTIKELN:

Die Konzentration von Nitrat im Aerosol ist im Winter deutlich höher als im Sommer, da die Partitionierung des Ammoniumnitrats ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) zwischen Gasphase (als Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) und Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )) und fester Phase zwischen sommerlichen und winterlichen Temperaturen stark unterscheidet (siehe Abbildung 30).  $\text{HNO}_3$  ist ein Oxidationsprodukt von Stickoxiden ( $\text{NO}_x$ ) und wird bereits nach wenigen Stunden bis Tagen gebildet. Vor allem im

Winter und in der Nacht kondensiert  $\text{HNO}_3$  unter anderem auf Aerosoloberflächen und trägt dort durch Reaktion mit  $\text{NH}_3$  zur Bildung von Nitratpartikelmasse bei. Eine leichte Erhöhung der Nitratkonzentrationen in der Abluftfahne lässt sich durch die kurze Oxidationszeit und die hohen Konzentrationen von  $\text{NO}_x$  erklären. Im Sommer ist eine mittlere Erhöhung um  $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$  (33 %, bedingt durch allgemein sehr niedrige Hintergrundkonzentrationen) und im Winter um  $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$  (7 %) auf Emissionen in Paris zurückzuführen.

#### O/C-VERHÄLTNIS DES ORGANISCHEN ANTEILS DER AEROSOLPARTIKEL:

Das O/C-Verhältnis des organischen Aerosols nimmt im Mittel ab, wenn unprozessierte urbane Emissionen einer Luftmasse hinzugefügt werden, da diese zum Zeitpunkt der Messung nur wenig oder gar nicht oxidiert sind. Im Sommer und im Winter wurde in der Abluftfahne eine Abnahme des O/C-Verhältnisses um näherungsweise 15 % gemessen. Die im Mittel höheren O/C-Verhältnisse der Luftmassen im Winter lassen sich damit begründen, dass sich das Verhältnis des gar nicht bis schwach oxidierten organischen Aerosols zum stark oxidierten Anteil des Aerosolpartikelmaterials im Winter verglichen zum Sommer ändert (siehe Abbildung 30). Dies trifft vor allem für die Hintergrundluftmassen zu, was dazu passt, dass hier im Mittel der größte Unterschied der O/C-Verhältnisses zwischen beiden Jahreszeiten festgestellt wurde (Abbildung 29). Im Sommer wird deutlich mehr neues Partikelmaterial durch photochemische Prozesse gebildet (z. B. *OA-Biogen*), was den prozentualen Anteil des unprozessierten Aerosols am Gesamtpartikelmaterial erhöht und somit auch zu einem im Mittel niedrigeren O/C-Verhältnis der Aerosolpartikel führt.

#### ZUSAMMENSETZUNG DER AEROSOLPARTIKEL DER ABLUFTFAHNE:

In Abbildung 30 ist die Aerosolzusammensetzung sowie die Fraktionierung des organischen Partikelmaterials der drei Kategorien („atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“, „Maximum der Abluftfahne“ und die Zusammensetzung der Aerosolpartikel der Abluftfahne dargestellt. Man erkennt in dieser Abbildung gut, dass die Aerosolpartikel der Abluftfahne von Paris sich hauptsächlich aus den Komponenten Ruß und Organik zusammensetzen. Nitrat und Chlorid sind ebenfalls enthalten, machen jedoch vor allem im Sommer nur einen kleinen Prozentsatz der Gesamtpartikelmasse aus. Der prozentuale Anteil des Rußes ist im Winter größer als im Sommer, jedoch ist auch im Maximum der Abluftfahne im Sommer ein hoher Rußanteil erkennbar. Für den hohen Rußanteil im Winter dürften vor allem Emissionen im Zusammenhang mit dem Heizen von Gebäuden die Ursache sein. Die Aerosolpartikel der Abluftfahne verursachen im Durchschnitt eine Erhöhung der atmosphärischen  $\text{PM}_{10}$ -Massenkonzentration um 31 % im Sommer und um 10 % im Winter. Die Partikelmassenkonzentration der Hintergrundatmosphäre ist im Mittel im Winter fünfmal größer als im Sommer. Man sieht ebenfalls die bereits diskutierte Zunahme des Nitrats und Ammoniums in der kalten Jahreszeit. Daher macht der Anteil von Ruß und Organik im Sommer deutlich mehr als die

Hälfte der Gesamtpartikelmasse (Partikeldurchmesser  $< 1 \mu\text{m}$ ) aus und im Winter dagegen weniger als die Hälfte.

## Aerosolzusammensetzung:

Sommer:



H: PM<sub>1</sub>  
4.2 ± 0.1  
µg m<sup>-3</sup>



A: PM<sub>1</sub>  
5.5 ± 0.1  
µg m<sup>-3</sup>



MA: PM<sub>1</sub>  
11.0 ± 0.6  
µg m<sup>-3</sup>

Winter:



H: PM<sub>1</sub>  
21.6 ± 0.2  
µg m<sup>-3</sup>



A: PM<sub>1</sub>  
23.8 ± 0.2  
µg m<sup>-3</sup>



MA: PM<sub>1</sub>  
32.3 ± 1.0  
µg m<sup>-3</sup>

Ruß  
Organik  
Sulfat

Nitrat  
Ammonium  
Chlorid

## Fraktionierung des organischen Aerosolpartikelmaterials:

Sommer:



H



A



MA

OA-Verkehr  
OA-Kochen  
OA-Biogen  
OA-Teilweise oxidiert  
OA-Stark oxidiert

Winter:

3-Faktoren-Lösung



H



A



MA

OA-Kochen & Verkehr  
OA-Verbrennung  
OA-Oxidiert

**Auftrennung**



6-Faktoren-Lösung



OA-Verkehr  
OA-Kochen  
OA-Verbrennung, schwach oxidiert  
OA-Verbrennung, stärker oxidiert  
OA-Teilweise oxidiert  
OA-Stark oxidiert

## Zusammensetzung der Abluftfahne:

Sommer:



PM<sub>1</sub>  
1.7 µg m<sup>-3</sup>



Organik

Winter:



PM<sub>1</sub>  
2.6 µg m<sup>-3</sup>



Organik

Schablone – Prozentanteile:

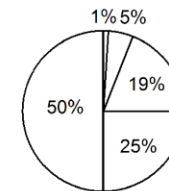
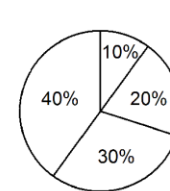


Abbildung 30 (vorherige Seite): Variation der Zusammensetzung der Aerosolpartikel: Linke Seite, oben: Mittlere Aerosolpartikelzusammensetzung (Ruß, Organik, Nitrat, Sulfat, Chlorid und Ammonium) im PM<sub>1</sub>-Größenbereich der drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, Ablufffahne – A, Maximum der Ablufffahne – MA) des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. Zusätzlich angegeben sind die mittleren berechneten PM<sub>1</sub>-Massenkonzentrationen; die Fehler der angegebenen Werte sind die Standardabweichung des Mittelwertes. Rechte Seite, oben: Fraktionierung des organischen Aerosolpartikelmaterials im PM<sub>1</sub>-Größenbereich der gleichen Kategorien des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. Die gezeigte Klassifizierung basiert auf der PMF-Analyse der Daten. Unten: Mittlere Zusammensetzung des PM<sub>1</sub>-Partikelmaterials und der PM<sub>1</sub>-Organik der Ablufffahne von Paris, ohne den Beitrag der atmosphärischen Hintergrundluftmassen. Die angegebenen mittleren PM<sub>1</sub>-Massenkonzentrationen der Ablufffahne sind aus den mittleren Beiträgen der Einzelsubstanzen zur Ablufffahne aus Tabelle 14 und 15 berechnet worden.

#### AZIDITÄT DER AEROSOLPARTIKEL:

Des Weiteren wurde die Azidität (d.h. der Säuregrad) der Aerosolpartikel (Partikeldurchmesser < 1 µm) der drei Kategorien für die Sommer- und Wintermessung miteinander verglichen. Der Säuregrad der Partikel<sup>33</sup> kann einen wesentlichen Einfluss darauf haben, wie toxisch diese in der Wechselwirkung mit Lebewesen, Pflanzen und anderen Oberflächen sind und wie stark das hygroskopische Partikelwachstum (d.h. Wachstum durch Wasseraufnahme) ist. Außerdem finden je nach Säuregrad unterschiedliche chemische Reaktionen der Partikel im Austausch mit der Gasphase statt (Sun et al., 2010). Der Säuregrad der Aerosolpartikel hängt davon ab, wie viele freie Protonen (H<sup>+</sup>-Ionen) in einem Aerosolpartikel vorhanden sind (Mortimer und Müller, 2010). Reagiert Ammoniak (NH<sub>3</sub>) an der Partikeloberfläche zu NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, dann wird dabei ein freies Proton gebunden (Seinfeld und Pandis, 2006). Man kann anhand der Massenkonzentrationen der anorganischen Substanzen Sulfat (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), Nitrat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) und Chlorid (Cl<sup>-</sup>) abschätzen, wieviel Ammonium (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) vorhanden sein müsste, damit die Aerosolpartikel komplett neutralisiert (keine freien H<sup>+</sup>-Ionen (sauer) aber auch keine freien OH<sup>-</sup>-Ionen (alkalisch) vorhanden) sind (Sun et al., 2010):

$$NH_{4,benötigt}^{+} = 18 \text{ g mol}^{-1} \cdot \left( 2 \cdot \frac{SO_4^{2-}}{96 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{NO_3^{-}}{62 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{Cl^{-}}{35.5 \text{ g mol}^{-1}} \right) \quad (\text{Gl. 20})$$

Die Nenner der einzelnen Brüche sind das jeweilige Molekulargewicht der Substanzen, 18 g mol<sup>-1</sup> ist das Molekulargewicht von Ammonium und der Faktor 2 ergibt sich dadurch, dass das molare Verhältnis von Ammonium zu Sulfat des komplett neutralisierten Ammoniumsulfats 2:1 beträgt. Das Verhältnis von Ammonium zu Nitrat des neutralisierten

---

<sup>33</sup> Der pH-Wert der Partikel kann hiermit nicht berechnet werden, da hierzu die Menge an Wasser in den Aerosolpartikeln bekannt sein müsste. Mit den verwendeten Messverfahren kann die Wassermenge der Aerosolpartikel jedoch nicht bestimmt werden.

Ammoniumnitrats ist 1:1 und das Verhältnis des neutralisierten Ammoniumchlorids (Ammonium zu Chlorid) ist ebenfalls 1:1. Damit ergibt sich die Gesamtkonzentration des zur Neutralisierung der Aerosolpartikel benötigten Ammoniums aus der Summe der zur Neutralisierung der Einzelkomponenten benötigten Ammoniumkonzentrationen. Die Konzentrationen des Sulfats, Nitrats und Chlorids werden eingesetzt in  $\mu\text{g m}^{-3}$  und man erhält die zur Neutralisierung benötigte Ammoniumkonzentration ebenfalls in  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

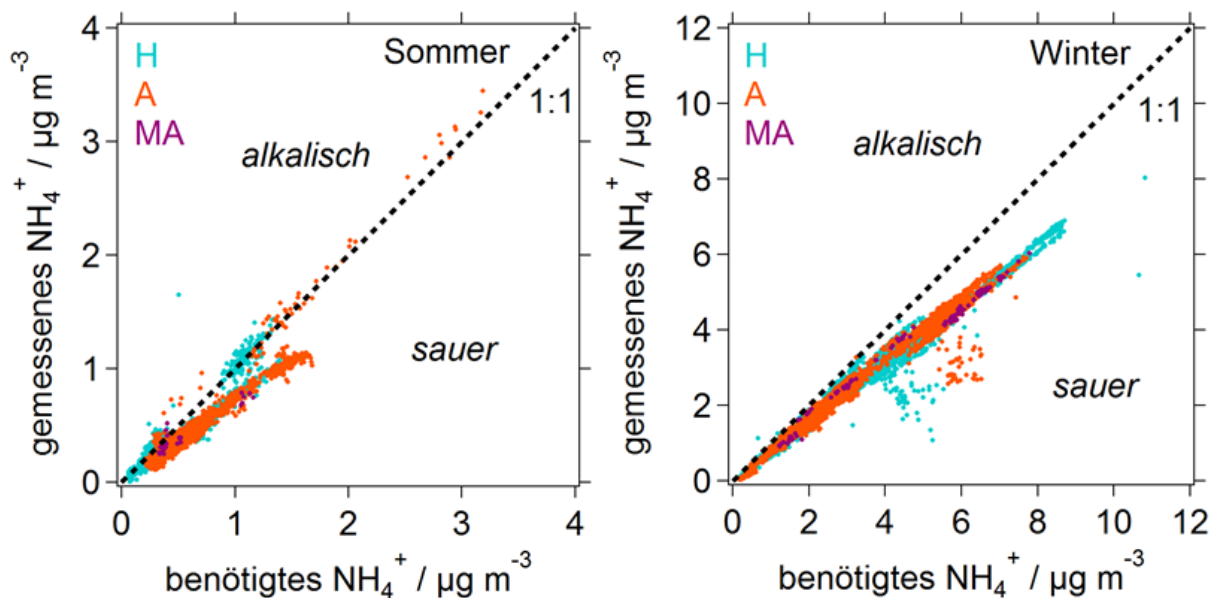


Abbildung 31: Vergleich der zur Neutralisierung der Aerosolpartikel benötigten Ammoniumkonzentration (x-Achse, berechnet nach Gleichung 20) mit der tatsächlich gemessenen Ammoniumkonzentration (y-Achse) für die drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, blaue Punkte, Abluftfahne – A, orange Punkte, Maximum der Abluftfahne – MA, lila Punkte) für die Sommer- und Wintermesskampagne. Die 1:1-Linie trennt die alkalischen und die sauren Partikel.

Ist die gemessene Ammoniumkonzentration deutlich niedriger als die mit Gleichung 20 berechnete, dann gilt das Aerosolpartikelmaterial als sauer. Ist hingegen deutlich mehr Ammonium in den Partikeln vorhanden als zur vollständigen Neutralisierung benötigt, dann sind sie alkalisch. In Abbildung 31 sind für jede der drei Kategorien des Sommer- und Winterdatensatzes die zur Neutralisierung benötigte und die tatsächlich gemessene Ammoniumkonzentration gegeneinander aufgetragen. Man kann erkennen, dass im Sommer der Großteil des gemessenen Partikelmaterials nicht vollständig neutralisiert und damit sauer war. Die Azidität des Aerosols hängt offensichtlich nicht davon ab, ob die Aerosolpartikel innerhalb der Abluftfahne von Paris oder in atmosphärischen Hintergrundluftmassen gemessen wurden. Einige wenige Luftmassen wiesen neutralisiertes beziehungsweise leicht alkalisches Aerosol auf, wiederum unabhängig davon, ob ein Einfluss urbaner Emissionen vorlag oder nicht. Im Winter zeigt sich ein ähnliches Bild. Hier war ebenfalls der Großteil der gemessenen Aerosolpartikel sauer, wobei einige Luftmassen auch stark saure Partikel enthielten. Es ist

kein systematischer Unterschied zwischen der Abluftfahne und atmosphärischen Hintergrundluftmassen bezüglich der Azidität des Partikelmaterials feststellbar. Diesch et al. (2012a) berichten ebenfalls, dass Aerosolpartikel unterschiedlicher Quellregionen zum größten Teil sauer und nicht neutralisiert oder alkalisch sind.

#### SPEZIATION DES SULFATS IN DEN AEROSOLPARTIKELN:

Der Aziditätsgrad der Aerosolpartikel kann auch dazu verwendet werden um abzuschätzen, in welcher Form das Sulfat in den einzelnen Kategorien im Sommer und Winter vorlag.  $SO_4^{2-}$  kann sowohl als Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ), als Ammoniumhydrogensulfat ( $NH_4HSO_4$ ) oder als Ammoniumsulfat ( $(NH_4)_2SO_4$ ) in Aerosolpartikeln vorkommen. In Letzterem ist Sulfat vollständig neutralisiert (Zhang et al., 2007; Drewnick, 2012). Andere Formen des Sulfats (z. B. Methansulfonsäure) sind in urban und kontinental geprägtem Aerosol nicht zu erwarten, sondern sind nur in maritimem Aerosol vorhanden (Zorn et al., 2007). Je nachdem in welcher Form Sulfat in den Partikeln vorliegt, ändert sich die Azidität der Partikel. Die Konzentration der  $H^+$ -Ionen lässt sich analog zu Gleichung 20 wie folgt abschätzen (Zhang et al., 2007):

$$H^+ = 2 \cdot \frac{SO_4^{2-}}{96 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{NO_3^-}{62 \text{ g mol}^{-1}} + \frac{Cl^-}{35.5 \text{ g mol}^{-1}} - \frac{NH_4^+}{18 \text{ g mol}^{-1}} \quad (\text{Gl. 21})$$

Die Konzentrationen des Sulfats, Nitrats, Chlorids und Ammoniums werden in  $\mu\text{g m}^{-3}$  eingesetzt, so dass sich die Konzentration der  $H^+$ -Ionen in  $\mu\text{mol m}^{-3}$  ergibt. Diese Gleichung besagt in Anlehnung an Gleichung 20, dass sich die molare Konzentration der  $H^+$ -Ionen aus der Differenz des zu neutralisierenden Sulfats, Nitrats sowie Chlorids und des für die Neutralisierung vorhandenen Ammoniums ergibt. In Abbildung 32 sind die abgeschätzten  $H^+$ -Ionen-Konzentrationen den gemessenen Sulfatkonzentrationen für jede der Kategorien der Sommer- und Wintermesskampagne gegenübergestellt. Man kann erkennen, dass hier zwar keine systematischen Unterschiede zwischen dem anteiligen Auftreten der Sulfatformen in den einzelnen Kategorien erkennbar sind. Jedoch lag das Sulfat im Sommer zu einem deutlich größeren Anteil als neutralisiertes Ammoniumsulfat vor als im Winter. Etwas weniger als 50 % des Sulfatpartikelmaterials bestand im Sommer aus  $(NH_4)_2SO_4$ , wobei auch Luftmassen beprobt wurden, in denen das Sulfat in den Partikeln komplett neutralisiert war. Sulfataerosol in Form von  $H_2SO_4$  konnte in dieser Jahreszeit nicht nachgewiesen werden. Im Winter hingegen ist so gut wie kein Aerosol mit komplett neutralisiertem Sulfat gemessen worden. Das meiste Sulfatmaterial lag als  $NH_4HSO_4$  vor, wobei auch vereinzelt Schwefelsäure in den Partikeln aufgetreten ist.

Erklärbar ist dieser jahreszeitliche Unterschied möglicherweise damit, dass im Winter die natürlichen und anthropogenen Ammoniakquellen reduziert dieses Gas emittieren. Beispielsweise ist die Aktivität der Pflanzen im Winter deutlich geringer (globaler Anteil dieser Quelle

an der Gesamtemission von  $\text{NH}_3$ : 7 %) und Düngemittel (globaler Anteil: 9 %) werden ebenfalls nur sehr selten eingesetzt, da der Großteil der landwirtschaftlichen Arbeit in der warmen Jahreszeit stattfindet (Dentener und Crutzen, 1994). Da in den Regionen um Paris zwar ausgeprägte Ackerwirtschaft betrieben wird, jedoch nur zu einem geringen Anteil Viehhaltung, ist der Einfluss der Vegetation und des Einsatzes von Düngemitteln prozentual vermutlich deutlich größer.

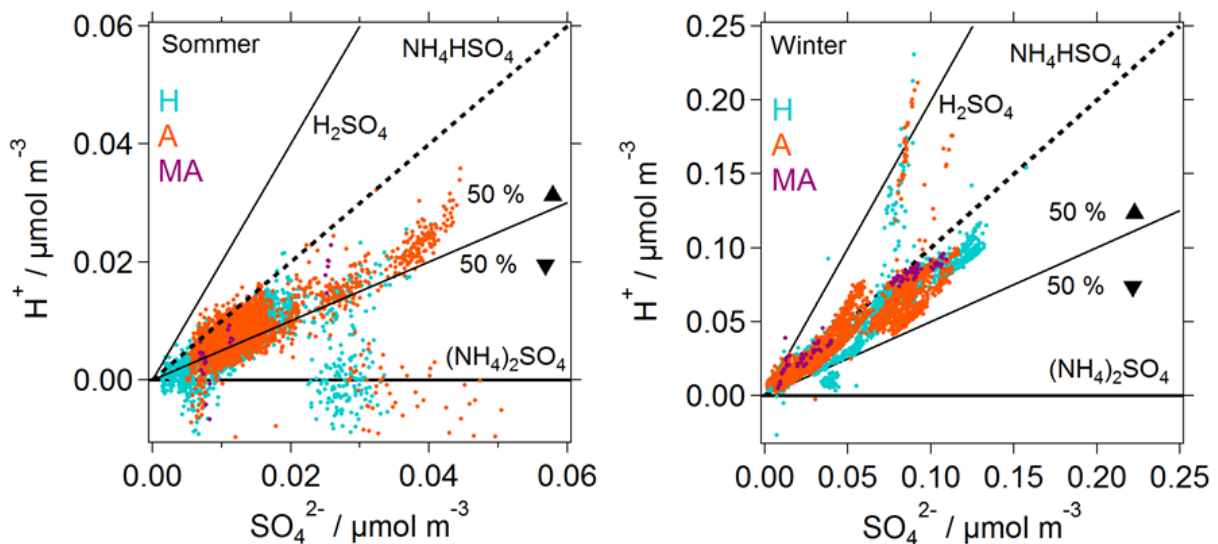


Abbildung 32: Vergleich der abgeschätzten  $\text{H}^+$ -Ionen-Konzentration der Aerosolpartikel mit der gemessenen Sulfatkonzentration der drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, blaue Punkte, Abluffahne – A, orange Punkte, Maximum der Abluffahne – MA, lila Punkte) während der Sommer- und Wintermesskampagne. Die 1:1-Linie gibt das Verhältnis an, bei dem Sulfat als  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  vorliegt. Vollständig neutralisiertes Sulfat in der Form  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wird nur dann gemessen, wenn keine freien  $\text{H}^+$ -Ionen mehr vorhanden sind (horizontale Linie). Bei einem Verhältnis von 2:1 ( $\text{H}^+$  zu  $\text{SO}_4^{2-}$ ) liegt Sulfat als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vor. Die vierte Linie gibt an, bei welchem Verhältnis 50 % des Sulfats als  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  und 50 % als  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zu finden ist.

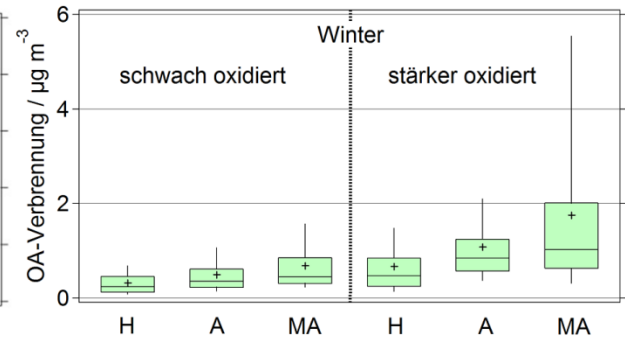
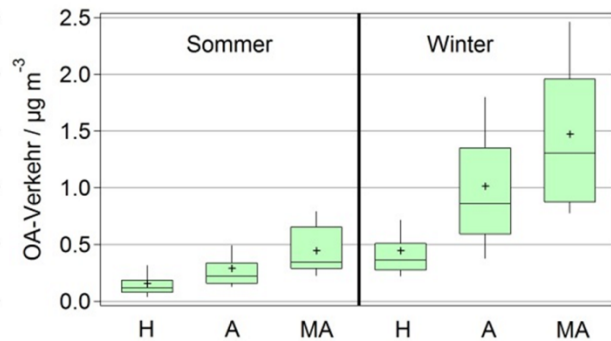
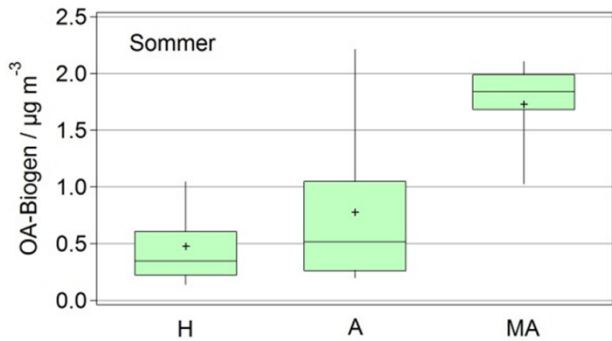
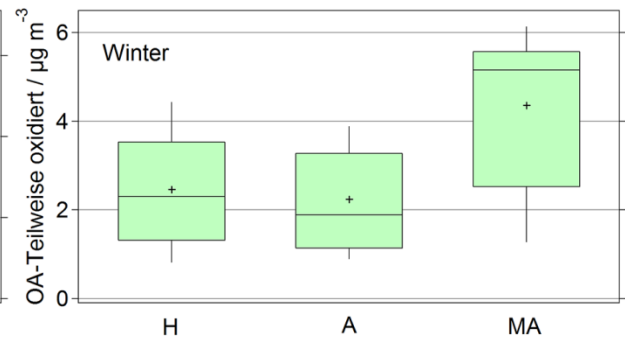
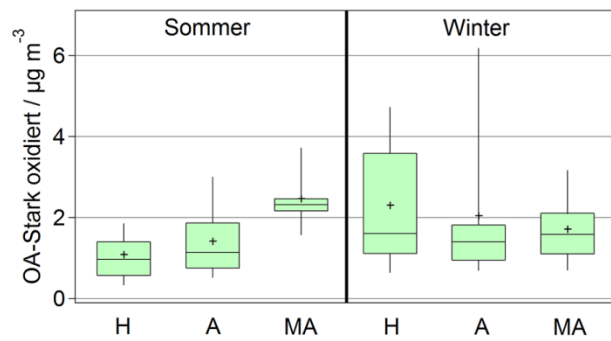
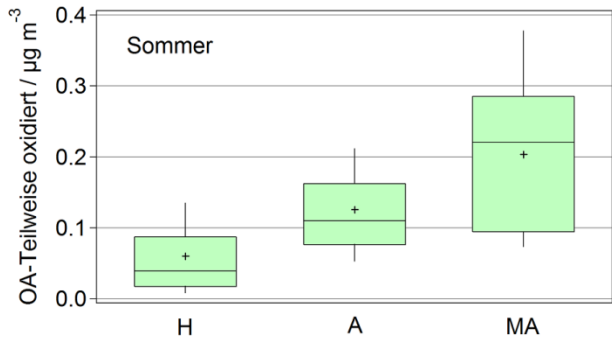
#### ZUSAMMENSETZUNG DES ORGANISCHEN AEROSOLS:

Des Weiteren wurden die Unterschiede der Zusammensetzung des organischen Aerosols in der Abluffahne und den Hintergrundluftmassen untersucht. In Abbildung 33 sind analog zu Abbildung 29 die entsprechenden Perzentile und Mittelwerte der einzelnen PMF-Faktoren des Sommer- und Winterdatensatzes für die drei Kategorien gezeigt. PMF-Faktoren, die im Sommer und Winter sehr ähnlich sind und vergleichbares Aerosol repräsentieren (*OA-Stark oxidiert*, *OA-Verkehr*, *OA-Kochen*) sind in einem gemeinsamen Graphen abgebildet, um einen direkten Vergleich zu ermöglichen. In Tabelle 15 ist wiederum der Beitrag der urbanen Emissionen zur jeweiligen Unterklasse des organischen Aerosols aufgelistet.

# Organisches Aerosolpartikelmaterial:

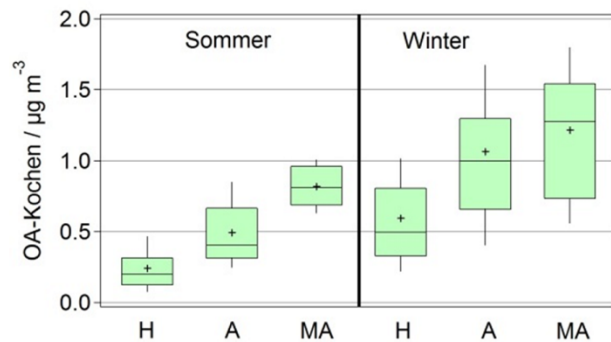
Sommer:

Winter:



**Sommer:**

- OA-Verkehr*
- OA-Kochen*
- OA-Biogen*
- OA-Teilweise oxidiert*
- OA-Stark oxidiert*



**Winter: (6-Faktoren-Lösung)**

- OA-Verkehr*
- OA-Kochen*
- OA-Verbrennung, schwach oxidiert*
- OA-Verbrennung, stärker oxidiert*
- OA-Teilweise oxidiert*
- OA-Stark oxidiert*

Abbildung 33 (vorherige Seite): Variation der Unterklassen des organischen Aerosols: Darstellung des mittels PMF klassifizierten organischen Aerosolpartikelmaterials im PM<sub>1</sub>-Größenbereich für die drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, Abluffahne – A, Maximum der Abluffahne - MA) des MEGAPOLI-Sommer- (linke Seite) und Winterdatensatzes (rechte Seite). Zur repräsentativen Darstellung der mittleren Werte und deren Variation werden Box-Whisker-Plots verwendet (siehe Beschreibung Abbildung 29). Ähnliche PMF-Faktoren des Sommer- und Winterdatensatzes sind zum besseren Vergleich im selben Graphen dargestellt (mittlere drei Graphen).

Tabelle 15: Beitrag der urbanen Emissionen zur Partikelmassenkonzentration der einzelnen Unterklassen des organischen Aerosols im PM<sub>1</sub>-Größenbereich im Sommer und Winter. Berechnet wurde dieser Beitrag analog zu den Daten, die in Tabelle 14 präsentiert sind. Rot markiert sind diejenigen Werte, die eine Zunahme der jeweiligen Unterklasse des organischen Aerosols in der Abluffahne darstellen und Werte, die eine Abnahme dieser Unterklasse in der Abluffahne repräsentieren, sind blau markiert. Die ebenfalls angegebene prozentuale Änderung ist jeweils auf den Hintergrundwert bezogen.

<b>Unterklasse des organischen Aerosols</b>	<b>Beitrag der urbanen Emissionen</b>
<u>Sommer:</u>	
<i>OA-Verkehr</i>	+ 0.1 µg m <sup>-3</sup> / + 84 %
<i>OA-Kochen</i>	+ 0.3 µg m <sup>-3</sup> / + 105 %
<i>OA-Biogen</i>	+ 0.3 µg m <sup>-3</sup> / + 63 %
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	+ 0.1 µg m <sup>-3</sup> / + 108 %
<i>OA-Stark oxidiert</i>	+ 0.3 µg m <sup>-3</sup> / + 30 %
<u>Winter:</u>	
<i>OA-Verkehr</i>	+ 0.4 µg m <sup>-3</sup> / + 127 %
<i>OA-Kochen</i>	+ 0.5 µg m <sup>-3</sup> / + 79 %
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	+ 0.2 µg m <sup>-3</sup> / + 55 %
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	+ 0.4 µg m <sup>-3</sup> / + 61 %
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	- 0.2 µg m <sup>-3</sup> / - 9 %
<i>OA-Stark oxidiert</i>	- 0.2 µg m <sup>-3</sup> / - 11 %

Im Sommer enthält die Abluffahne von Paris organisches Aerosol aus jeder der fünf Unterklassen. Anteilsmäßig setzt sich die Organik der urbanen Emissionsfahne zu je 27 % aus *OA-Kochen*, *OA-Biogen* und *OA-Stark oxidiert* (Erklärung siehe weiter unten) zusammen und der restliche Anteil besteht zu gleichen Teilen aus *OA-Verkehr* und *OA-Teilweise oxidiert* (siehe Abbildung 30). Bezogen auf die Belastung atmosphärischer Hintergrundluftmassen erhöhen sich damit die Konzentration des *OA-Verkehr* um 84 %, des *OA-Kochen* um 105 % und des *OA-Teilweise oxidiert* um 108 %. Dies ist erklärbar durch Verkehrs- und Kochaktivitäten in Paris, die zum alltäglichen Tagesablauf der städtischen Bevölkerung gehören. Der PMF-Faktor *OA-Teilweise oxidiert* beschreibt unter anderem Emissionen aus Verkehrs- und Kochaktivitäten, die auf Grund von (teilweiser) Oxidation bereits eine veränderte chemische Struktur aufweisen und somit nicht mehr in die Kategorie *OA-Verkehr* und *OA-Kochen* eingeordnet wurden. Des Weiteren umfasst der PMF-Faktor *OA-Teilweise oxidiert* auch Emissionen aus anderen Quellen, wie beispielsweise Industrieprozessen, die möglicherweise einerseits ein anderes zeitliches Verhalten und andererseits eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung als Verkehrs- und Kochabgase zeigen. In der Abluffahne sind diese Komponenten lediglich schwach oxidiert worden, so dass sie größtenteils noch nicht in die Unterklasse *OA-Stark oxidiert* fallen. Da jedoch die Grenze zwischen teilweise und stark oxidiertem Aerosol relativ willkürlich gezogen ist, zeigt auch letzteres einen Anstieg (30 %) in urban geprägten Luftmassen. Möglicherweise ist diese Veränderung jedoch auch auf unterschiedlich belastete Hintergrundluftmassen in Kategorie 1 im Vergleich zu Kategorie 2 zurückzuführen.

Man sieht ebenfalls, dass die Partikelmasse der Unterklasse *OA-Biogen* in der Abluffahne zunimmt (63 %), obwohl dieses größtenteils nicht durch urbane Emissionen beeinflusst sein sollte. Die Abluffahne von Paris wurde jedoch im Sommer meistens dann beprobt, wenn die vorherrschende Windrichtung Süd-West war, da die Abluffahne dann in nord-östliche Richtung advehiert wurde (siehe Abbildung 24 und Tabelle 11). Dieser Sektor war von der Basisstation des MoLa in kürzerer Zeit zu erreichen, wodurch längere Messzeiträume möglich waren. Die in Unterabschnitt 4.2.2 erwähnten Naturschutzgebiete, die als eine potentielle Quellregion für biogenes Aerosol in Frage kommen, befinden sich im Süd-Westen von Paris und Emissionen dieser Gebiete werden somit häufig gemeinsam mit den urbanen Emissionen in der gleichen Luftmasse transportiert worden und damit mit MoLa gemessen worden sein. Des Weiteren umfasst dieser PMF-Faktor nicht ausschließlich biogenes Aerosol, sondern auch teilweise oxidiertes Aerosol anderer Quellen, die möglicherweise auch in Paris zu finden sind.

Im Winter ist organisches Aerosol der Unterklasse *OA-Teilweise oxidiert* und *OA-Stark oxidiert* kein Bestandteil der Abluffahne. Da durch die reduzierte Sonneneinstrahlung die Oxidation der organischen Substanzen langsamer vonstatten geht als im

Sommer, ist dieses Ergebnis plausibel. Bestätigt wird die jahreszeitlich unterschiedliche Transformationszeit der Organik auch durch die Resultate der gezielten Untersuchung von Transformationsprozessen in der Abluftfahne (Unterabschnitt 5.1.4). Die Abnahme der Konzentrationen der oxidierten Organik in urban geprägten Luftmassen ist durch Variationen der Hintergrundluftmassen erklärbar. Der Anteil des oxidierten organischen Aerosols ist im Winter in allen drei Kategorien sowohl prozentual als auch absolut größer als im Sommer, da wie bereits im Zusammenhang mit den Sulfatkonzentrationen diskutiert, die Hintergrundbelastung der Atmosphäre in der kalten Jahreszeit steigt. In der Abluftfahne zeigt sich eine prozentuale Erhöhung des *OA-Verkehr* um 127 %, des *OA-Kochen* um 79 %, des schwächer oxidierten *OA-Verbrennung* um 55 % und des stärker oxidierten *OA-Verbrennung* um 61 % gegenüber den Hintergrundwerten.

Die höheren Abluftfahnenkonzentrationen der Organik aus Verkehr- und Koch-Aktivitäten im Vergleich zum Sommer ergeben sich größtenteils dadurch, dass bedingt durch die niedrigeren Temperaturen emittierte semi-volatile organische Substanzen vermehrt auf den Aerosolpartikeln kondensieren. Zusätzlich nimmt auf Grund des tendenziell schlechteren Wetters wie bereits zuvor erwähnt möglicherweise auch die Verkehrsdichte zu. Im Mittel wurde im Winter etwas mehr stärker oxidiertes als schwach oxidiertes Verbrennungsaerosol gemessen, wodurch auch in der Abluftfahne doppelt so viel bereits prozessiertes Aerosol des Typs *OA-Verbrennung* zu finden ist. Es kann allerdings sein, dass ein gewisser Anteil dieser Organik aus Quellen außerhalb von Paris stammt. Es überwiegt insgesamt in der Abluftfahne jedoch organisches Aerosol aus Verkehr- und Koch-Aktivitäten, was auf Grund der Häufigkeit dieser beiden Vorgänge im Alltag einer Großstadt plausibel ist. Biomasseverbrennung zur Heizung von Gebäuden stellt in der Stadt nur eine von mehreren Optionen dar und ist daher nicht in jedem Haushalt zu finden.

Ebenfalls in Abbildung 30 zu sehen ist die Auftrennung der Organikunterklassen im Winter für jede der drei Luftmassen-Kategorien, wenn die Anzahl der PMF-Faktoren der PMF-Lösung von drei auf sechs erhöht wird. Dies zeigt die bereits in Unterabschnitt 4.2.2 diskutierte PMF-Faktoren-Aufspaltung. Die zusätzliche Information, die man daraus gewinnen kann, ist zum einen, dass der Anteil des nur teilweise oxidierten organischen Aerosols im Maximum der Abluftfahne deutlich größer ist als in den anderen beiden Kategorien. Dies bedeutet, dass ein Teil der Emissionen von verschiedenen Quellen in Paris in der Abluftfahne nur wenig oxidiert wurde und somit dieser Unterklasse zugeordnet wird. Andererseits ändert sich das Verhältnis der beiden *OA-Verbrennung*-Klassen und auch das der Organik aus Verkehr und Kochen zueinander nicht wesentlich, wenn urbane Emissionen einer Luftmasse hinzugefügt werden. Dies dürfte zumindest für letztere an der Verteilung der zugehörigen Quellen liegen, die zwar in ihrer Dichte in der Stadt zunehmen, in der relativen

Anzahl oder Intensität zueinander aber offenbar nur geringere Unterschiede aufweisen. Die hier präsentierten Resultate der Zusammensetzung des urbanen organischen Aerosols sind im Einklang mit Ergebnissen anderer Studien (z. B. Studien in London und Manchester: Allan et al., 2010 und in Barcelona: Mohr et al., 2012).

#### MITTLERES ORGANIKMASSENSPEKTRUM:

Ein zweiter Ansatz, der zur Untersuchung der Unterschiede des organischen Aerosolpartikelmaterials in der Abluftfahne und im atmosphärischen Hintergrund gemacht wurde, ist die Berechnung des mittleren Organikmassenspektrums für jede der drei Kategorien. Diese mittleren Spektren wurden dann jeweils mit Mischmassenspektren aus den PMF-Faktor-Massenspektren verglichen. Hierfür wurde für den Sommerdatensatz die 5-Faktoren-Lösung gewählt und für den Winterdatensatz die 6-Faktoren-Lösung. Die Mischmassenspektren wurden aus beliebigen Linearkombinationen der PMF-Faktor-Massenspektren in 1 %-Schritten zusammengesetzt und zu jeder dieser Kombination die Korrelation des Mischmassenspektrums mit dem mittleren Organikmassenspektrum berechnet. In Abbildung 34 ist diese Vorgehensweise skizziert. Die Ergebnisse der Korrelationen sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

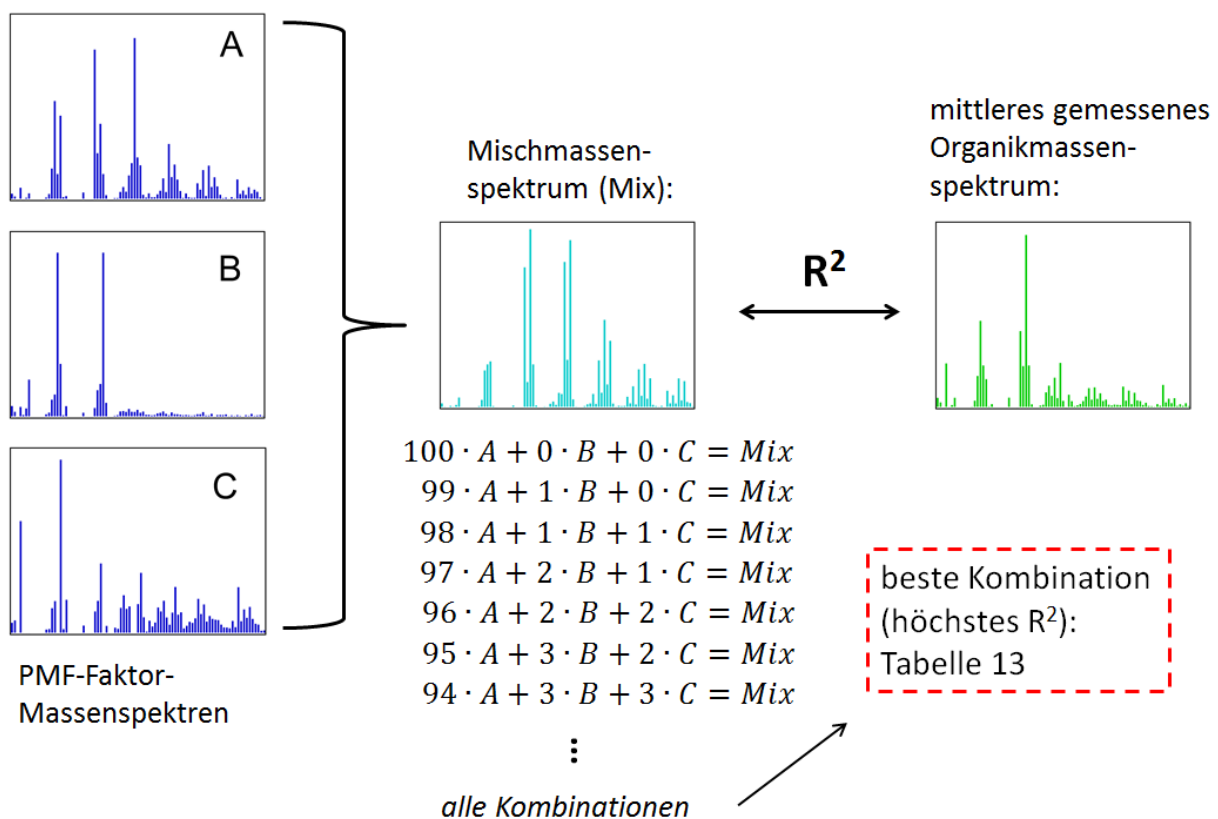


Abbildung 34: Skizzierung der Vorgehensweise zur Untersuchung der Unterschiede des organischen Partikelmaterials in der Abluftfahne und im atmosphärischen Hintergrund mittels mittlerer Organikmassenspektren.

Da jeweils die Korrelation für das Mischmassenspektrum, das am besten zu dem entsprechenden Organikmassenspektrum passt, ein  $R^2$  von ungefähr 1 hat, kann man schlussfolgern, dass im Mittel die beiden hier verwendeten PMF-Lösungen so gut wie kein Residuum bezüglich der Massenspektren mehr aufweisen, das heißt, dass sie das mittlere gemessene Organikmassenspektrum gut repräsentieren. Andernfalls ließen sich die mittleren Organikmassenspektren nicht vollständig durch eine Linearkombination der PMF-Faktor-Massenspektren zusammensetzen. Durch diese Analyse wird außerdem bestätigt, dass in der Abluftfahne der Anteil des *OA-Stark oxidiert* abnimmt und der Anteil des unprozessierten und weniger stark oxidierten organischen Aerosols zunimmt. Dies gilt sowohl für den Sommer als auch den Winterdatensatz. Im Winter ist in dieser Betrachtung der Prozentsatz des *OA-Stark oxidiert* generell nur etwa halb so groß wie im Sommer, dafür ist der Anteil des *OA-Teilweise oxidiert* wesentlich ausgeprägter. Das kann dadurch erklärt werden, dass im Winter auf Grund der geringeren Sonneneinstrahlung und der eingeschränkten Aktivität der Biosphäre die Oxidation des organischen Aerosols langsamer vonstatten geht. In beiden Jahreszeiten liegt der Anteil des *OA-Verkehr* und *OA-Kochen* in der gleichen Größenordnung und nimmt in der Abluftfahne zu. Diese Ergebnisse decken sich qualitativ mit der in Abbildung 30 gezeigten Zusammensetzung des organischen Partikelmaterials.

Tabelle 16: Vergleich der mittleren Organikmassenspektren der drei Kategorien (H = atmosphärischer Hintergrund, A = Abluftfahne, MA = Maximum der Abluftfahne) mit Mischmassenspektren, die sich aus den jeweiligen PMF-Faktoren-Massenspektren (5-Faktoren-Lösung im Sommer, 6-Faktoren-Lösung im Winter) zusammensetzen (siehe Abbildung 34). Es ist jeweils die Zusammensetzung (Linearkombination) des Mischmassenspektrums angegeben, das den höchsten R<sup>2</sup>-Wert der Korrelation mit dem entsprechenden mittleren Organikmassenspektrum aufweist.

<u>Sommer:</u>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><i>OA-Verkehr</i></b>	<b><i>OA-Kochen</i></b>	<b><i>OA-Biogen</i></b>		<b><i>OA-Teilweise oxidiert</i></b>	<b><i>OA-Stark oxidiert</i></b>
<b>H</b>	1.00	8 %	12 %	27 %		3 %	50 %
<b>A</b>	1.00	9 %	15 %	24 %		3 %	49 %
<b>MA</b>	1.00	7 %	18 %	25 %		6 %	44 %
<u>Winter:</u>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b><i>OA-Verkehr</i></b>	<b><i>OA-Kochen</i></b>	<b><i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i></b>	<b><i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i></b>	<b><i>OA-Teilweise oxidiert</i></b>	<b><i>OA-Stark oxidiert</i></b>
<b>H</b>	1.00	9 %	9 %	5 %	16 %	36 %	25 %
<b>A</b>	1.00	14 %	11 %	6 %	19 %	32 %	18 %
<b>MA</b>	1.00	14 %	10 %	7 %	14 %	32 %	15 %

## PARTIKELGRÖßENVERTEILUNGEN:

Des Weiteren wurden die Unterschiede in den Charakteristika der Partikelgrößenverteilung in der Ablufffahne und den Hintergrundluftmassen untersucht. In Abbildung 35 ist jeweils die mittlere Größenverteilung für die drei Kategorien für den Sommer- und Winterdatensatz dargestellt. Um einen möglichst ausgedehnten Partikelgrößenbereich abzudecken, sind sowohl die Ergebnisse des FMPS- als auch des OPC-Instruments gezeigt. Ersterer misst Partikel im Bereich von 5.6 nm bis 560 nm und letzter von 250 nm bis größer 1  $\mu\text{m}$  (siehe Tabelle 1). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das FMPS die Partikelgröße anhand der elektrischen Mobilität bestimmt und der OPC anhand der Lichtstreuungseigenschaften der Partikel. Daher sind beide Durchmesser nicht direkt miteinander vergleichbar, was jedoch für die hier präsentierte Analyse der Charakteristika der Ablufffahne nicht von Bedeutung ist. Die mittlere totale Partikelanzahlkonzentration, berechnet aus der jeweiligen Verteilung, ist ebenfalls angegeben und kann mit den Ergebnissen des CPC-Gerätes (Tabelle 14, Partikeldurchmesser > 2.5 nm) verglichen werden.

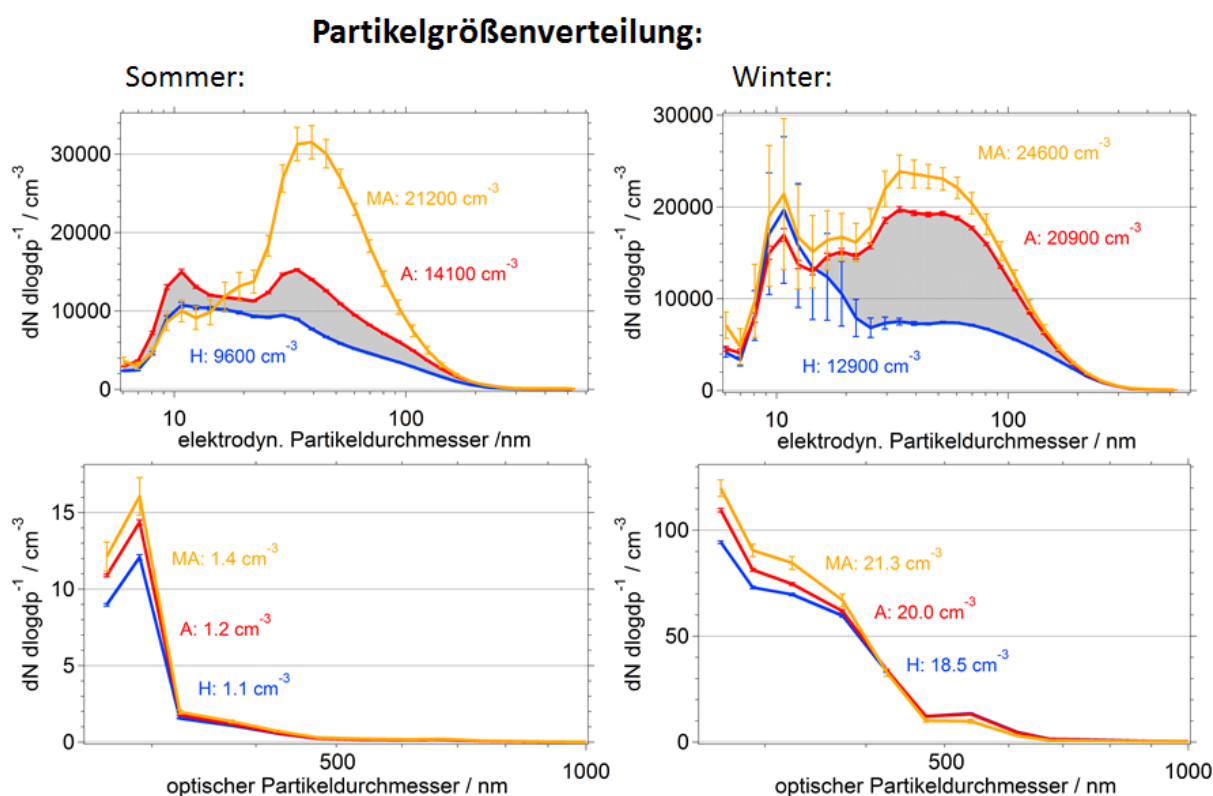


Abbildung 35: Mittlere Aerosolpartikelgrößenverteilungen der drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, Ablufffahne – A, Maximum der Ablufffahne – MA) des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. Abgebildet ist in den oberen beiden Graphen der Größenbereich von 6 nm bis 600 nm (Messungen des FMPS-Instruments, elektrodynamischer Mobilitätsdurchmesser) und in den unteren beiden Graphen der Größenbereich von 250 nm bis 1000 nm (Messungen des OPC-Instruments, optischer Durchmesser). Der grau eingefärbte Bereich gibt den Beitrag der Ablufffahne zur Partikelgrößenverteilung an. Zusätzlich angegeben ist die jeweilige

mittlere totale Partikelanzahlkonzentration im entsprechenden Partikelgrößenbereich für die einzelnen Kategorien. Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung der Mittelwerte<sup>34</sup> der Partikelanzahlkonzentration pro Größenkanal an.

Grundsätzlich ist zu erkennen, dass für Partikel größer als 500 nm (optischer Durchmesser) kein Einfluss durch urbane Emissionen erkennbar ist. Dies lässt sich dadurch erklären, dass einerseits der Großteil primärer Partikel mit größerem Durchmesser natürlichen Ursprungs ist, das heißt aus Pflanzenteilen oder Gesteinsabrieb besteht, beziehungsweise aus Staub, der durch Wind aufgewirbelt wurde. Verkehrsabgase oder Kochaktivitäten emittieren entweder deutlich kleinere Partikel (wenige nm im Durchmesser, wenn man Staubaufwirbelung durch Feldarbeit oder Offroad-Verkehr vernachlässigt) oder die Partikel bilden sich erst sekundär aus Vorläufersubstanzen und sind daher zu Beginn ebenfalls sehr klein. Das Anwachsen der kleinen Partikel auf Grund von Koagulation und Kondensation dauert andererseits in der Regel Stunden bis Tage, so dass die frischen Partikel in der hier vorliegenden Transportzeit der Abluftfahne diese Größe nicht erreichen konnten. Daher ist die Größenverteilung der Abluftfahne (grau schattierter Bereich in Abbildung 35) durch Partikel im Bereich von 6 nm bis 200 nm im Sommer und 15 nm bis 200 nm (elektrischer Durchmesser) im Winter dominiert. Die Partikelmode um 10 nm ist den frisch emittierten und neu gebildeten Partikeln zuzuordnen (Nukleationsmode), wohingegen die zweite breite Mode mit einem Maximum zwischen 30 nm und 40 nm dem kontinuierlichen Koagulieren und Kondensieren und somit Anwachsen der Partikel zuzuschreiben ist (Akkumulationsmode). Die Erstreckung der Größenverteilung über einen breiten Partikelgrößenbereich lässt sich durch die Durchmischung der Abluftfahne mit in der Atmosphäre neu gebildeten (kürzere Aufenthaltszeit in der Atmosphäre) und in Paris direkt emittierten Partikeln unterschiedlicher Quellen und Größen (außerdem etwas längere Transportzeit bis zum Messort) begründen.

Im Winter zeigen die Größenverteilungen aller drei Kategorien eine stark ausgeprägte Nukleationsmode, woraus folgt, dass Partikelneubildung sowie die Emission sehr kleiner Partikel auch unabhängig von urbanen Emissionen aufzutreten scheinen. Die relativ großen Fehlerbalken der mittleren Konzentrationen bei Partikeldurchmessern kleiner 30 nm deuten an, dass die Variation der Partikelkonzentrationen in diesem Größenbereich sowohl in der Abluftfahne als auch in Hintergrundluftmassen sehr groß ist. Da innerhalb der Fehlergrenzen die Nukleationsmode der Abluftfahne mit der des atmosphärischen Hintergrunds übereinstimmt, kann ein Einfluss der urbanen Emissionen auf diesen Partikelgrößenbereich nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Im Sommer ist diese Mode deutlich schwächer und vor allem in der Abluftfahne zu sehen. In dieser Jahreszeit scheinen volatile organische Substanzen urbanen Ursprungs nach entsprechender Oxidation neue Partikel zu bilden. Eine Über-

---

<sup>34</sup>  $\sigma_{\text{Mittelwert}} = \sigma / \sqrt{\text{Anzahl der Datenpunkte}}$

lagerung mit der Bildung von biogenem Aerosol ist jedoch nicht auszuschließen. Im Winter passiert die Oxidation langsamer, so dass keine Nukleationsmode der urbanen Emissionen beobachtet werden kann. Dafür ist im Winter eine sehr intensive Akkumulationsmode in der Abluftfahne zu sehen, welche im Sommer im Maximum der Abluftfahne am deutlichsten zu erkennen ist. Durch die niedrigeren Temperaturen im Winter und die allgemein höheren Konzentrationen der Spurengase findet das Kondensieren gasförmiger Substanzen auf den Aerosolpartikeln verstärkt statt, wie bereits im Zusammenhang mit Abbildung 29 diskutiert. Andererseits ist die Emission von Partikeln in Paris im Winter ebenfalls verstärkt, so dass durch diese beiden Prozesse die ausgeprägte Akkumulationsmode der Abluftfahne erklärt werden kann. Allgemein treten im Winter mehr große Partikel auf als im Sommer, was besonders deutlich in den OPC-Daten zu sehen ist. Möglicherweise wird dies durch Flugasche oder zerriebenes Streusalz verursacht. Die veränderte Meteorologie im Winter (mehr Wind) könnte ebenfalls eine Ursache sein, da hierdurch zum Beispiel mehr Mineralstaub aufgewirbelt wird. Der Beitrag der Abluftfahne ist hier jedoch gering, was anhand der mittleren totalen Partikelanzahlkonzentrationen im Größenbereich des OPC-Geräts erkennbar ist.

Die mittleren totalen Partikelanzahlkonzentrationen im FMPS-Größenbereich zeigen, dass im Sommer eine Zunahme um etwa 50 % und im Winter um 60 % durch die Emissionen von Paris vorliegt. Ein ähnlicher Trend ist auch in den CPC-Daten zu beobachten, wie im Zusammenhang mit Tabelle 14 beschrieben. Zusammengefasst ist die Partikelgrößenverteilung der Abluftfahne also im Sommer durch eine Nukleations- und eine Akkumulationsmode ähnlicher Intensität gekennzeichnet, wohingegen im Winter vor allem die Akkumulationsmode vorhanden ist, diese jedoch höhere Partikelanzahlkonzentrationen aufweist.

#### SPURENGASE:

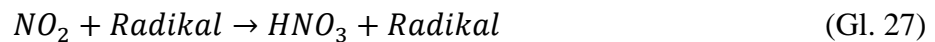
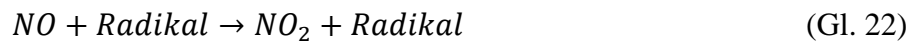
Die mittleren Konzentrationen der Spurengase der einzelnen Kategorien für den Sommer- und Winterdatensatz sind analog zu den Abbildungen 29 und 33 als Box-Whisker-Plots in Abbildung 36 dargestellt. Der zugehörige Beitrag der urbanen Emissionen zu den gemessenen Konzentrationen ist wiederum in Tabelle 17 aufgelistet. Der größte Teil des  $\text{NO}_x$  wird als NO emittiert, welches eine wichtige Rolle in der troposphärischen Chemie in urbanen und kontinentalen Luftmassen spielt (Seinfeld und Pandis, 2006). Die Konzentrationen der Spurengase NO,  $\text{NO}_2$ <sup>35</sup> und  $\text{O}_3$  sowohl in atmosphärischen Hintergrundluftmassen als auch der Abluftfahne sind über die chemische Reaktionskette der troposphärischen Ozonbildung

---

<sup>35</sup> Die gemessenen Mischungsverhältnisse von  $\text{NO}_2$  sind mit einer gewissen Vorsicht zu behandeln, da auf Grund des Messverfahrens diese eine größere Unsicherheit als die Mischungsverhältnisse von NO und  $\text{NO}_x$  aufweisen (siehe Unterabschnitt 2.3.2).

miteinander verknüpft (siehe Unterabschnitt 2.1.2). Während der MEGAPOLI-Sommersmesskampagne ist im Mittel eine leichte Abnahme des NO-Mischungsverhältnisses um 5 % verglichen mit den Hintergrundwerten in der Abluftfahne beobachtet worden, wohingegen eine Zunahme von NO<sub>2</sub> um 16 % und von O<sub>3</sub> um 2 % auftrat. Diese Änderung des NO-Mischungsverhältnisses zeigt sich jedoch nicht im Medianwert und die Zunahme des O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisses kann im Rahmen der Variabilität ebenfalls nicht als aussagekräftig angenommen werden. Im Winter ist eine mittlere Zunahme um 151 % des NO, um 88 % des NO<sub>2</sub> und eine mittlere Abnahme um 43 % des O<sub>3</sub> gemessen worden.

Um diese jahreszeitlich unterschiedlichen Trends zu verstehen, sind folgende (vereinfacht dargestellte) chemischen Reaktionen relevant:



Ein wichtiges Radikal ist beispielsweise das OH-Radikal, welches unter anderem durch photochemische Prozesse während der Oxidation organischer Substanzen entsteht. Eine Voraussetzung für das Vorhandensein von Radikalen ist daher eine ausreichende Sonneneinstrahlung. Gleichung 22 beschreibt die Oxidation des NO zu NO<sub>2</sub>, aus welchem dann unter Einfluss von Sonneneinstrahlung O<sub>3</sub> gebildet wird (Gleichung 23 und 24). Diese chemische Reaktion ist in der Troposphäre der einzige Weg, auf dem O<sub>3</sub> gebildet werden kann. Abgebaut wird O<sub>3</sub> wiederum durch Reaktion mit NO (Gleichung 25) oder ebenfalls mit einem Radikal (Gleichung 26), wobei die Reaktion nach Gleichung 25 ohne zusätzliche Energie aus der Sonneneinstrahlung abläuft. NO<sub>x</sub> wird aus der Atmosphäre unter anderem durch die Oxidation von NO<sub>2</sub> entfernt, welches umgewandelt in HNO<sub>3</sub> den Ozon-Zyklus verlässt (Gleichung 27) (Seinfeld und Pandis, 2006).

## Spurengase:

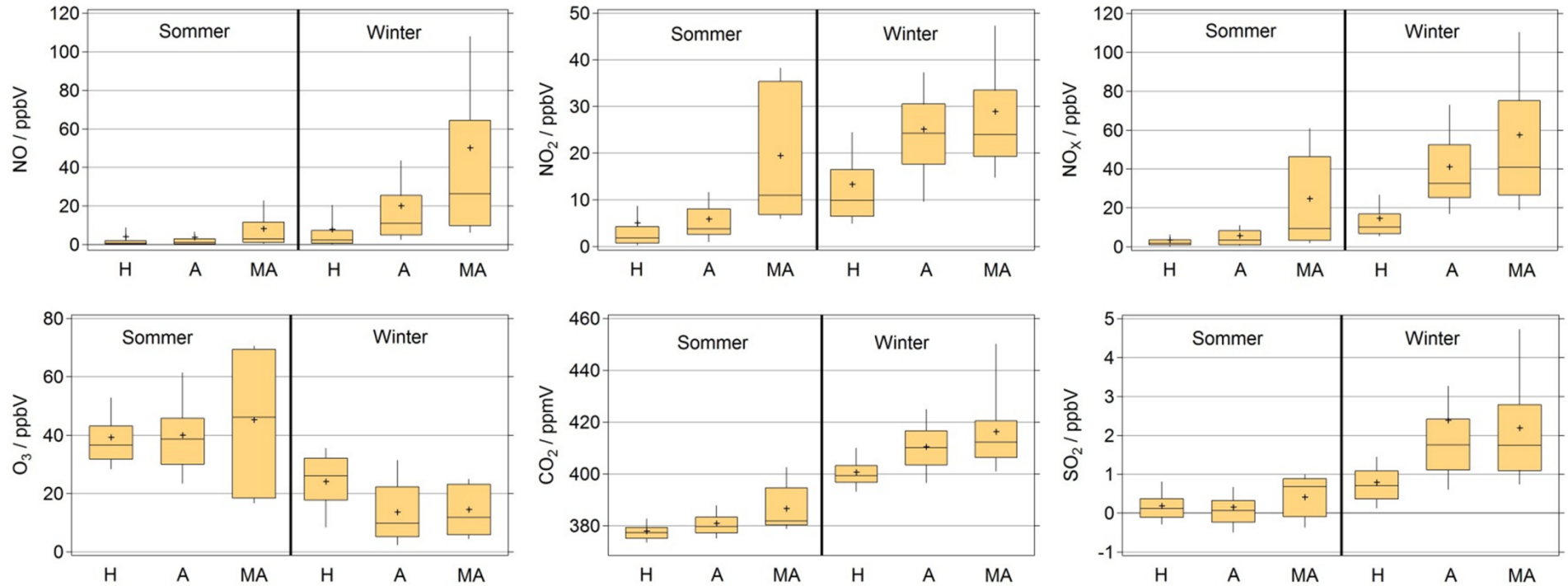


Abbildung 36: Mittlere Spurengaskonzentrationen der drei Kategorien (atmosphärischer Hintergrund – H, Ablufffahne – A, Maximum der Ablufffahne - MA) des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. Zur repräsentativen Darstellung der mittleren Werte und deren Variation werden Box-Whisker-Plots verwendet (siehe Beschreibung Abbildung 29).

Die niedrigen NO-Mischungsverhältnisse, die im Sommer gemessen wurden, erklären sich dadurch, dass einerseits lokal emittiertes NO im Mittel bereits größtenteils zu NO<sub>2</sub> umgewandelt sein kann, da die hohe Sonneneinstrahlung die Bildung von Radikalen begünstigt (Gleichung 23). Andererseits sind die bodennahen NO-Konzentrationen im Sommer im Vergleich zum Winter im Allgemeinen niedriger, da erstens weniger Quellen (z. B. fast kein Heizen) dieses emittieren und zweitens die Grenzschichthöhe größer ist, so dass vorhandenes NO stärker verdünnt wird. Dies gilt sowohl für die beprobten atmosphärischen Hintergrundluftmassen als auch für die Abluftfahne. Die leicht erhöhten Werte des NO<sub>2</sub> in der Abluftfahne sind auf die Oxidation des NO (Gleichung 22) und den Abbau von bodennahem O<sub>3</sub> (Gleichung 25) zurückzuführen. Wie man in Abbildung 36 erkennt, sind die O<sub>3</sub>-Konzentrationen sowohl in der Abluftfahne als auch in Hintergrundluftmassen im Sommer deutlich höher als im Winter, da durch die vermehrte Sonneneinstrahlung troposphärisches O<sub>3</sub> in größeren Mengen aus NO<sub>2</sub> gebildet werden kann. In der Abluftfahne ist innerhalb der Unsicherheit der Messungen keine signifikante zusätzliche O<sub>3</sub>-Produktion beobachtet worden, da womöglich so viel (zusätzliches) O<sub>3</sub> produziert wurde, wie durch NO wieder abgebaut worden ist. Eine andere Möglichkeit ist, dass sowohl O<sub>3</sub> als auch NO<sub>2</sub> durch Reaktionen mit Radikalen schon zerstört wurden und somit das urban emittierte NO nicht mehr wesentlich am Ozonbildungszyklus (Gleichung 23 bis 25) beteiligt ist.

Im Winter ist die verfügbare Sonneneinstrahlung deutlich geringer und die urbane Emission von NO ist durch beispielsweise ausgeprägtes Heizen verstärkt, so dass dementsprechend in der Abluftfahne deutlich erhöhte NO-Konzentrationen gemessen wurden. Dessen Oxidation zu NO<sub>2</sub> und die Bildung von O<sub>3</sub> finden zwar statt, jedoch mit kleineren Reaktionsraten als im Sommer. Da der Abbau von Ozon durch NO (Gleichung 25) ohne Sonneneinstrahlung abläuft, sind die Werte von O<sub>3</sub> insgesamt in der Abluftfahne stark reduziert. Die mittleren Werte von NO<sub>x</sub> (Abbildung 36 und Tabelle 17) ergeben sich aus denen von NO und NO<sub>2</sub> und sind im Rahmen der Unsicherheit konsistent.

Atmosphärische Konzentrationen von CO<sub>2</sub> sind im Winter generell höher, da die Photosyntheseaktivität der Pflanzen, bei der CO<sub>2</sub> abgebaut wird, deutlich reduziert ist. Eine Zunahme der CO<sub>2</sub>-Konzentrationen in der Abluftfahne ist größtenteils auf die vollständige Verbrennung fossiler Brennstoffe (z. B. in Fahrzeugmotoren oder Heizanlagen) zurückzuführen. Diese urbanen Emissionen erhöhen die atmosphärischen Konzentrationen um 3 ppmV im Sommer und 9.8 ppmV im Winter. Damit ist die Ausprägung der Abluftfahne bezüglich dieser Größe im Winter mehr als dreimal so stark als im Sommer. Da heutzutage in West-Europa Fahrzeugkraftstoffe zum größten Teil entschwefelt sind, stammt das meiste SO<sub>2</sub> aus Emissionen von Industrieanlagen. Im Sommer ist so gut wie kein zusätzliches SO<sub>2</sub> in der Abluftfahne zu beobachten und atmosphärische Konzentrationen sind im Allgemeinen

niedrig. Dies liegt daran, dass SO<sub>2</sub> mit Radikalen (hier vor allem dem OH-Radikal) schnell zu SO<sub>3</sub> reagiert (Seinfeld und Pandis, 2006), welches mit den Instrumenten in MoLa nicht detektiert werden kann. Die Bildung von Sulfataerosol aus SO<sub>2</sub> findet hingegen nicht schnell genug statt, um einen deutlichen Anstieg von Sulfat in der untersuchten Abluftfahne zu verursachen (siehe Abbildung 29). Im Winter findet der Abbau von SO<sub>2</sub> langsamer statt, so dass in der Abluftfahne eine Erhöhung der Konzentration um 200 % zu beobachten ist. Da im Großraum Paris sehr viel unterschiedliche Industrie angesiedelt ist, ist das Auftreten von SO<sub>2</sub> in der Abluftfahne verständlich. SO<sub>2</sub> wird beispielsweise bei der Energiegewinnung aus Boilern, Gasturbinen und Motoren freigesetzt, aber auch als Emissionen bei Nicht-Verbrennungsprozessen wie der Herstellung von mineralischen Rohstoffen, Chemikalien und Metall (European Environment Agency, 2012).

Tabelle 17: Beitrag der urbanen Emissionen zum Volumennmischungsverhältnis der untersuchten Spurengase (NO, NO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>) im Sommer und Winter. Berechnet wurde dieser Beitrag analog zu den Daten, die in Tabelle 14 gezeigt sind. Rote Werte stellen eine Zunahme des jeweiligen Spurengases dar und blaue Werte eine Abnahme in der Abluftfahne im Vergleich zum Hintergrund. Die prozentuale Änderung ist jeweils auf den Hintergrundwert bezogen. Für CO<sub>2</sub> wurde für die Berechnung der relativen Änderung zusätzlich zuerst ein allgemeiner Hintergrundwert von 360 ppmV im Sommer und 384 ppmV im Winter von den mittleren gemessenen Werten des atmosphärischen Hintergrunds abgezogen. Dieser allgemeine Hintergrundwert ist jeweils der niedrigste 1min-Messwert der während der MoLa-Messfahrten aufgezeichnet wurde.

Spurengas	Sommer	Winter
NO	- 0.2 ppbV / - 5 %	+ 12.1 ppbV / + 151 %
NO <sub>2</sub>	+ 0.8 ppbV / + 16 %	+ 11.8 ppbV / + 88 %
NO <sub>x</sub>	+ 2.1 ppbV / + 59 %	+ 26.5 ppbV / + 179 %
O <sub>3</sub>	+ 0.8 ppbV / + 2 %	- 10.5 ppbV / - 43 %
CO <sub>2</sub>	+ 3.0 ppmV / + 17 %	+ 9.8 ppmV / + 59 %
SO <sub>2</sub>	< 0.1 ppbV	+ 1.6 ppbV / + 200 %

Zusammenfassend kann damit gesagt werden, dass in der Abluftfahne von Paris sehr viele verschiedene unprozessierte und schwach prozessierte Luftschadstoffe (sowohl Spurengase als auch Aerosolpartikel) nachgewiesen werden können. Diese sind sowohl auf Verkehrs- und Koch-Aktivitäten als auch industrielle Prozesse und im Winter zusätzlich auf das Heizen von Gebäuden zurückzuführen. Weitere Quellen (z. B. Straßenbauarbeiten) tragen ebenfalls zur Zusammensetzung der Abluftfahne bei, sind jedoch mit den verwendeten Analysemethoden

nicht explizit nachgewiesen worden. Die prozentuale Erhöhung der Luftschadstoffkonzentrationen in der Abluffahne kann abhängig von der atmosphärischen Hintergrundbelastung sehr stark sein. Wie anhand der Gegenüberstellung der Charakteristika der Abluffahne im Sommer und im Winter zu sehen ist, haben die meteorologischen Bedingungen ebenfalls einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung und Intensität der Abluffahne. Um zu untersuchen, wie räumlich homogen die Eigenschaften der Abluffahne verteilt sind, wurde sowohl die Struktur als auch die Homogenität der Abluffahne analysiert. Die Ergebnisse werden im folgenden Unterabschnitt (5.1.3) vorgestellt.

### 5.1.3 Struktur und Homogenität der Abluffahne

Sowohl die räumliche Struktur als auch die Homogenität der Abluffahne lassen sich gut anhand der Messdaten der Querschnitts- und Radialfahrten untersuchen. Mit einem Querschnitt durch die Abluffahne kann man deren Breite abschätzen, wobei diese von der räumlichen Ausdehnung der Quellregion (Paris hat im Mittel einen Durchmesser von 40 km), auftretenden turbulenten Vermischungsprozessen in den advehierten Luftmassen und Windrichtungsvariationen abhängt. Mehrere Querschnittsmessungen in verschiedenen Abständen zur Stadt ermöglichen zusätzlich die Distanz zur Quellregion beziehungsweise die Transportzeit der Abluffahne in diese Betrachtung miteinzubeziehen. Noch detaillierter lässt sich die Veränderung der Abluffahne im Laufe der Advektion mit den Messergebnissen der Radialfahrten analysieren. Diese wurden bis in so große Distanzen zur Stadt ausgeführt, dass die Abluffahne auf Grund der Vermischung mit atmosphärischen Hintergrundluftmassen nicht mehr nachgewiesen werden konnte. Dies bedeutet, dass eine Messung frühestens dann beendet wurde, wenn (am Boden) konstante Luftschadstoffkonzentrationen vorlagen. Mittels Messungen in verschiedenen Abständen zur Stadt können ebenfalls auftretende Transformationsprozesse der frisch emittierten Substanzen untersucht werden (Unterabschnitt 5.1.4). Um die experimentell gefundenen Resultate zu vergleichen, wurden zusätzlich für ausgewählte Messfahrten (an Tagen mit einer stark ausgeprägten Abluffahne) berechnete Schadstoffkonzentrationen des Prev'Air-Modells hinzugezogen. Hierfür wurden aus den Luftqualitäts-Reanalysekarten die Konzentrationen von primärem organischem Partikelmaterial und  $\text{NO}_x$  auf die mit MoLa gefahrenen Routen zeitlich und räumlich interpoliert (Zhang, Q. J., 2012). Wenn das Modell die atmosphärischen Bedingungen korrekt wiedergibt, dann sollte die Abluffahne sowohl in den Messdaten als auch in den Modelldaten qualitativ und quantitativ (z. B. bezüglich der Position relativ zu Paris, der Querschnittsbreite und der radialen Abnahme der Schadstoffkonzentrationen) übereinstimmen.

#### QUERSCHNITTSPROFIL DER ABLUFTFAHNE:

In Abbildung 37 sind für eine Querschnittsfahrt im Winter zum einen die gemessenen *OA-Verkehr*-Konzentrationen und die modellierten Konzentrationen des primären organischen Partikelmaterials und zum anderen die gemessenen und modellierten  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse einander gegenübergestellt. Organisches Aerosol aus Verkehrsemissionen stellt einen großen Anteil des primären organischen Aerosols dar und ist daher geeignet zum Vergleich mit der modellierten Größe. Die Absolutkonzentrationen beider Datensätze stimmen nicht exakt überein, was jedoch zu erwarten ist, da es außer der Quelle Verkehr noch weitere gibt, die zum primären organischen Aerosol beitragen. Stellt man dagegen die Summe aus *OA-Verkehr* und *OA-Kochen* zum Vergleich dar, dann sind die gemessenen Konzentrationen deutlich größer als die der modellierten Partikelmassenkonzentration. Auch die Absolutwerte der Mischungsverhältnisse des  $\text{NO}_x$  zeigen keine gute Übereinstimmung. Die Messwerte sind etwa dreimal so hoch wie die Modellwerte. Hier ist möglicherweise im Modell eine zu geringe Emissionsrate dieser Größe und ebenfalls der Partikelmassenkonzentration der primären Organik dem Stadtgebiet von Paris zugeordnet. Die Messwerte nähern sich außerhalb der Abluftfahne einem weitgehend konstanten Hintergrundwert an, wobei für den primären organischen Partikelanteil im Prev'Air-Modell ein niedrigerer Hintergrundwert berechnet wird. Dies bedeutet, dass entweder im Modell stärkere Verlustmechanismen oder schwächere Emissionsraten außerhalb von Paris angenommen sind als sie auf dieser Messfahrt in der Realität vorlagen.

Der jeweilige Gauß-Fit der Werte deutet die Struktur der Abluftfahne an, welche in den gemessenen und modellierten Daten gut mit einer Gauß-Form beschrieben werden kann. Allerdings kann man erkennen, dass die Scheitelpunkte der Gauß-Kurven (die gleichbedeutend mit dem Zentrum der Abluftfahne sind) der gemessenen und modellierten Daten nicht beim gleichen Winkel relativ zu Paris liegen. In der präsentierten Messung ist die modellierte Abluftfahne um etwa  $+13^\circ$  bezüglich der gemessenen Abluftfahne verschoben. Auch die Breiten der Abluftfahnen sind nicht identisch, was besonders im Fall der gemessenen und modellierten  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisse auffällt. Hier ist die modellierte Abluftfahne fast doppelt so breit wie die gemessene. Möglicherweise sind in der Realität stärkere Vermischungs- und damit Verdünnungsprozesse an diesem Messtag aufgetreten, als im Modell angenommen wurden. Die von den Messdaten abweichende Position des Scheitelpunktes der Abluftfahne in der Prev'Air-Simulation kann durch Abweichungen des meteorologischen Eingangsdatensatzes des Modells von den tatsächlich vorherrschenden Wetterbedingungen verursacht sein.

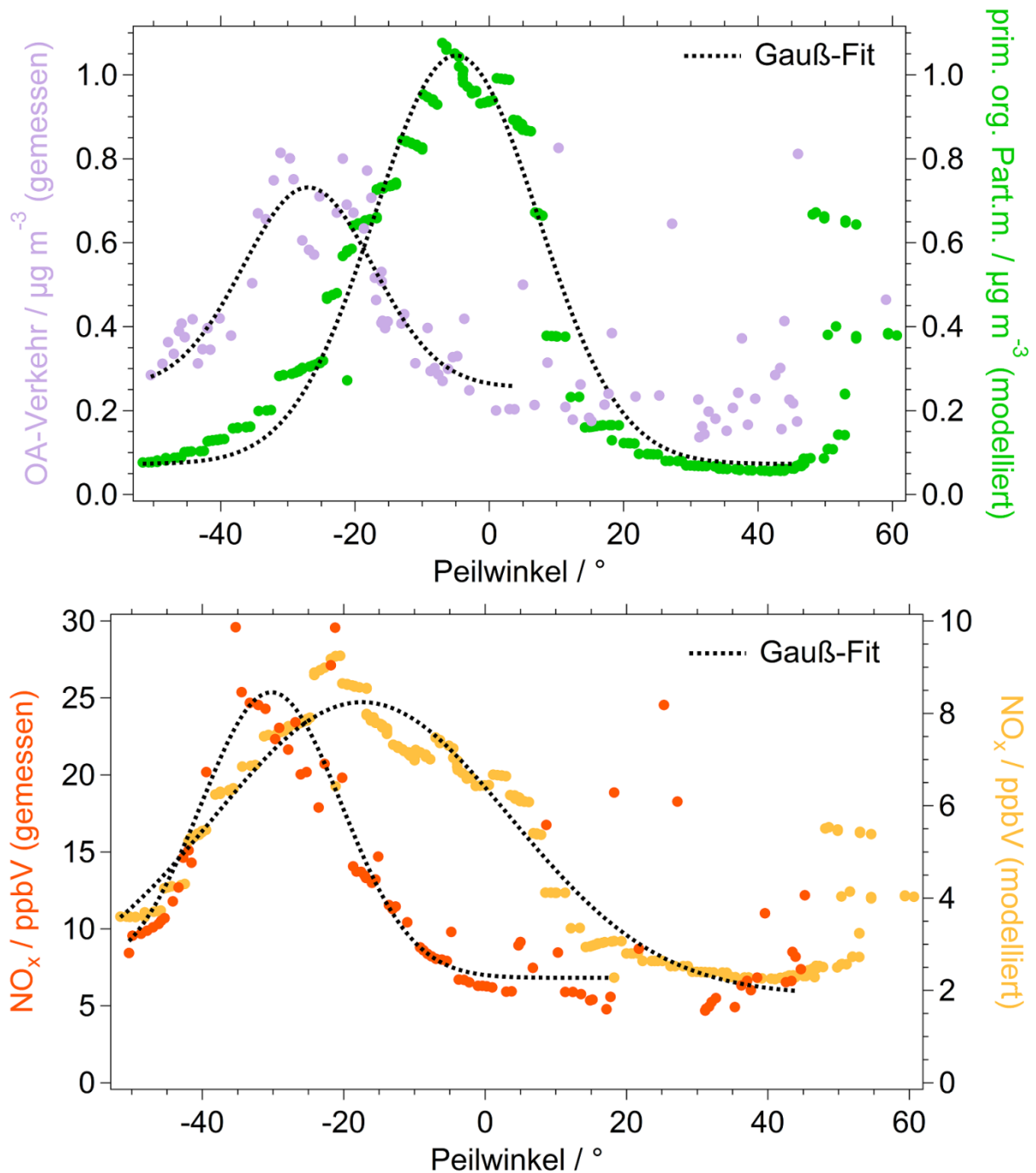


Abbildung 37: Querschnittsstruktur der Abluffahne: Oben: Gemessene *OA-Verkehr*-Konzentrationen (lila Punkte) und modellierte Massenkonzentrationen primären organischen Aerosols (grüne Punkte, basierend auf dem Prev’Air-Luftqualitätsmodell) aufgetragen über dem Peilwinkel relativ zum Zentrum von Paris. Unten: Gemessene (dunkelorange Punkte) und modellierte NO<sub>x</sub>-Volumenmischungsverhältnisse (hellorange Punkte, basierend auf dem Prev’Air-Luftqualitätsmodell) ebenfalls aufgetragen über den Peilwinkel relativ zum Zentrum von Paris. Die Daten sind während einer Querschnittsmessung (ca. 40 km Abstand zum Zentrum von Paris) am 16.01.2010 im Rahmen der MEGAPOLI-Wintermesskampagne aufgezeichnet beziehungsweise passend dazu modelliert worden. Der jeweilige Gauß-Fit zu den gemessenen und modellierten Werten ist als fein gestrichelte Linie eingezeichnet.

Eine systematische Untersuchung der Unterschiede zwischen Modell und Messung für die Lage des Scheitelpunktes und die Breite der Abluftfahne in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit, der Winddrehung und der Intensität der Abluftfahne hat zu keinem erkennbaren Zusammenhang geführt. Für diese Untersuchung sind zum einen die Winkeldifferenzen (Delta-Winkel in Grad) zwischen den Scheitelpunkten der Gauß-Fitkurven der Messdaten und der modellierten Werte und zum anderen die Halbwertsbreiten (in Grad) der jeweiligen Gauß-Fitkurven gegen die Windgeschwindigkeit ( $\text{m s}^{-1}$ ) und die Drehgeschwindigkeit des Windes (Grad pro Stunde) aufgetragen worden. Zum anderen wurden die Unterschiede in den Positionen der Fitkurven-Scheitelpunkte und der Halbwertsbreiten der Gauß-Fitkurven mit der Höhe der gemessenen und modellierten Schadstoffkonzentrationen verglichen. Die beschriebene Struktur der Abluftfahne ist ebenfalls in den Messdaten anderer Querschnittsfahrten beobachtet worden. Es sind jedoch bei einigen Querschnittsmessungen Abweichungen der Struktur der Abluftfahne in Form von Asymmetrien oder doppelten Maxima aufgetreten, die teilweise auch in den entsprechenden Modelldaten wiedergegeben werden.

Obwohl die Flächenquelle Paris eine inhomogene Verteilung der einzelnen Quelltypen aufweist, wie zum Beispiel stark befahrene Ringautobahnen und Industriegebiete vor allem in den Außenbezirken sowie beruhigte Verkehrszonen mit einer erhöhten Dichte an Wohn- und Geschäftsgebäuden sowie Restaurants vorwiegend in der Innenstadt, ist die Verteilung der Luftschadstoffe innerhalb der Abluftfahne relativ homogen. Die meisten Querschnitte fanden in einer Distanz von 20 km oder mehr zum Stadtrand statt, so dass die Abluftfahne bereits etwa eine Stunde advehiert wurde bis sie mit MoLa beprobt werden konnte. Näher an der Stadt ist die Dichte lokaler Quellen zu groß, um eine ungestörte Messung durchführen zu können. Da die geographische Lage von Paris (ebene Landschaft ohne große Erhebungen) eine gleichmäßige Luftströmung fördert, finden auch Vermischungsprozesse mit Umgebungsluftmassen an beiden Rändern der Abluftfahne gleichmäßig statt. Dies wird sowohl in den Messungen als auch den Simulationen wiedergegeben.

#### RADIALPROFIL DER ABLUFTFAHNE:

In Abbildung 38 ist ein ähnlicher Vergleich zwischen gemessenen und modellierten Daten für eine Radialfahrt im Sommer gezeigt. Da das Gasphasenmessgerät, welches unter anderem das Mischungsverhältnis von  $\text{NO}_x$  aufzeichnet, an diesem Tag auf Grund eines technischen Defekts nicht in Betrieb war, ist statt des gemessenen  $\text{NO}_x$ -Mischungsverhältnisses die Rußkonzentration als zweite gemessene Größe dargestellt. Man sieht in dieser Abbildung, dass sowohl in den gemessenen als auch in den modellierten Daten nahezu eine exponentielle Abnahme der Luftschadstoffkonzentration mit zunehmender Entfernung zu Paris vorliegt. In den Messdaten ist die Abluftfahne bis in eine Distanz von etwa 40 km vom Stadtzentrum gut zu erkennen, wohingegen in den Modelldaten diese bis in eine Entfernung von 100 km zu

identifizieren ist. Vergleicht man die Entfernungen zum Stadtzentrum, in der die Luftschadstoffkonzentrationen auf  $1/e$  ihres Wertes abgefallen sind, dann ergibt sich eine Reichweite der Abluftfahne von etwa 30 km für die Messungen und eine Reichweite von ungefähr 50 km für das Prev'Air-Modell. Die Messdaten nähern sich einer konstanten Hintergrundkonzentration um  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  für Ruß und  $0.5 \mu\text{g m}^{-3}$  für *OA-Verkehr* an, die Modelldaten liegen in einer Entfernung von mehr als 100 km bei niedrigeren Hintergrundwerten. Wie auch schon anhand der Querschnittsmessung beobachtet, scheint die Vermischung und damit Verdünnung der Abluftfahne im Modell langsamer stattzufinden als es sich während der Messung gezeigt hat. Dies könnte erklären, warum in der Simulation die Abluftfahne in viel größeren Distanzen zum Zentrum von Paris noch erkennbar ist. Zusätzlich sind offenbar lokale Emissionen, die die Messungen teilweise beeinflussen, im Modell nicht in diesem Ausmaß berücksichtigt, so dass bedingt durch eine niedrigere atmosphärische Hintergrundbelastung und nicht vorhandene lokale Störeinflüsse sich die Abluftfahne ebenfalls auch in größeren Entfernungen noch vom Hintergrund abhebt. Die Absolutkonzentrationen des *OA-Verkehr* und des primären organischen Partikelmaterials stimmen, wie auch schon anhand der Wintermessung gesehen, nicht exakt überein, liegen jedoch in der gleichen Größenordnung.

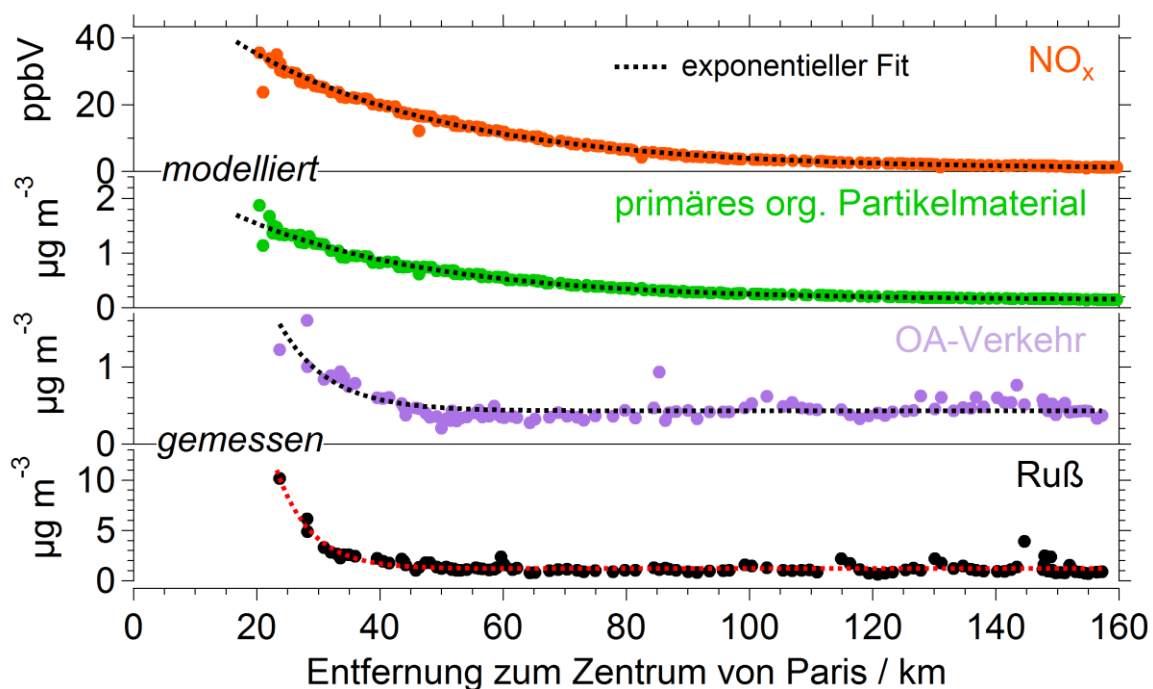


Abbildung 38: Radiale Struktur der Abluftfahne: Modellierte Konzentrationen (basierend auf dem Prev'Air-Luftqualitätsmodell) des Volumenmischungsverhältnisses von  $\text{NO}_x$  (orange Punkte) und des primären organischen Partikelmaterials (grüne Punkte) sowie gemessene *OA-Verkehr*- (lila Punkte) und Rußkonzentrationen (schwarze Punkte) aufgetragen über die Entfernung zum Zentrum von Paris für die Radialmessfahrt am 01.07.2009 im Rahmen der MEGAPOLI-Sommernesskampagne. Der exponentielle Fit zu den jeweiligen Daten ist als gestrichelte Linie dargestellt. Gezeigt ist hier nur die Fahrt weg von Paris.

Insgesamt zeigen die Modelldaten und die Messwerte qualitativ ähnliche Verläufe und lassen die Struktur und Homogenität der Abluftfahne vergleichbar erkennen. Die Struktur der Abluftfahne lässt sich häufig mit Gauß-förmigem Querschnitt und exponentiellem radialen Abfall beschreiben. Das Modell zeigt jedoch eine deutlich langsamere Vermischung der urbanen Emissionen mit den Hintergrundluftmassen. Des Weiteren werden die Hintergrundkonzentrationen der beiden betrachteten Luftschadstoffe als zu niedrig angenommen, wie auch die  $\text{NO}_x$ -Emissionsraten der Großstadt Paris. Die Orientierung der Abluftfahne in Bezug auf Paris ist im Vergleich zu den Messungen im Modell oftmals als verschoben beobachtet worden.

Um zu untersuchen, ob die Abnahme der Luftschadstoffkonzentrationen mit zunehmender Entfernung zu Paris nur auf Vermischungsprozesse zurückzuführen ist oder auch Transformationsprozesse in der Abluftfahne identifiziert werden können, wurden die Daten der Radialmessfahrten noch eingehender analysiert (siehe Unterabschnitt 5.1.4).

#### 5.1.4 Transformationsprozesse in der Abluftfahne

Da die Messungen während der Radialfahrten nahezu innerhalb ein und desselben Luftpaketes stattgefunden haben, während dieses von Paris wegtransportiert wurde (quasi-Lagrange'sche Messung), eignen sich diese Messdaten grundsätzlich zur Untersuchung der auftretenden Transformationsprozesse innerhalb der Abluftfahne. Während der Advektion sind die ursprünglich in der Stadt emittierten Substanzen einerseits Sonneneinstrahlung, Temperaturänderungen und möglicherweise Niederschlag ausgesetzt und andererseits gibt es unzählige Spurengase und Aerosolpartikelbestandteile mit denen sie reagieren können. Einige Stoffe werden chemisch abgebaut werden, wobei wiederum andere entstehen. Aerosolpartikel können durch Kondensation und Koagulation anwachsen, aber es können auch aus oxidierten Vorläufergasen neue Partikel gebildet werden.

##### RADIALMESSFAHRTEN:

In Abbildung 39 ist exemplarisch für eine Radialmessfahrt während der Sommermesskampagne die Veränderung der mittleren Größenverteilung (FMPS-Daten) mit zunehmender Entfernung zu Paris gezeigt. Man erkennt die hohen Konzentrationen sehr kleiner Partikel nahe der Stadt (Nukleationsmode), aber auch die große Partikelanzahlkonzentration in der ausgeprägten Akkumulationsmode. Je länger die Abluftfahne transportiert wird, umso geringer werden die Partikelanzahlkonzentrationen in beiden Moden. Ein leichter Anstieg der Konzentration in der Nukleationsmode trotz zunehmender Distanz ist möglicherweise durch Partikelneubildung verursacht, kann jedoch auch von lokaler Kontamination der Daten stammen. Man kann ebenfalls erkennen, dass sich der Scheitel der Akkumulationsmode mit zunehmender Entfernung und damit Alter der Abluftfahne zu größeren Partikeldurchmessern

verschiebt. Hier findet Partikelwachstum durch Kondensation oxidierter Substanzen und Koagulation mehrerer kleiner Partikel zu einem größeren statt.

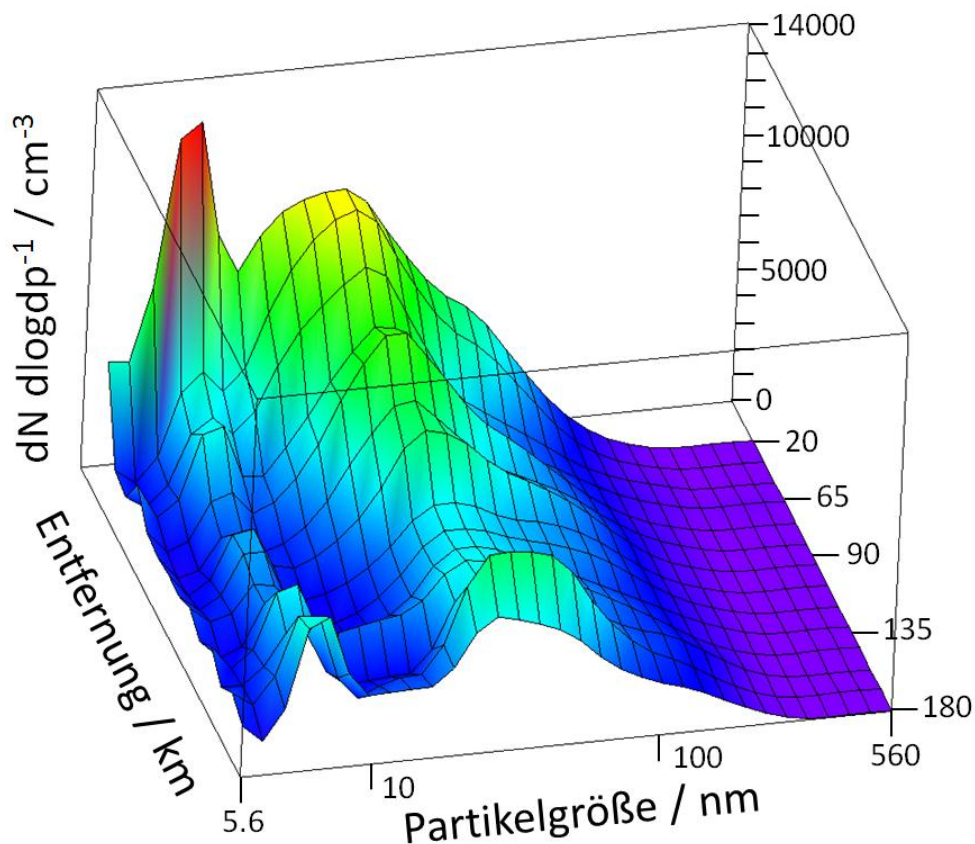


Abbildung 39: Veränderung der Partikelgrößenverteilung mit zunehmendem Abstand zur Stadt: Die jeweils in 10 km-Abschnitten gemittelten FMPS-Größenverteilungen sind aufgetragen über die Entfernung zum Zentrum von Paris, gemessen während der Radialmessfahrt am 25.07.2009 im Rahmen der MEGAPOLI-Sommersmessung. Die Größenverteilung ist als  $dN \, d\log dp^{-1}$ -Verteilung pro  $\text{cm}^3$  dargestellt.

Eine Untersuchung der Daten aller Radialmessfahrten hat gezeigt, dass das hier gezeigte Beispiel kein Einzelfall ist. Eine leichte Verschiebung der Akkumulationsmode zu größeren Partikeldurchmessern kann sowohl im Sommer als auch im Winter beobachtet werden. Da jedoch für nur relativ wenige Messungen diese Untersuchung möglich ist und die Variation der Partikelgrößenverteilung innerhalb einer Messfahrt und im Vergleich zu anderen Fahrten groß ist, erscheint die Ableitung einer generellen Partikelwachstumsrate anhand dieser Daten nicht sinnvoll.

Um zu untersuchen, ob außer Verdünnung auf Grund turbulenter Vermischung auch chemische Transformationprozesse in den Daten beobachtet werden können, müssen die Einflüsse dieser beiden Prozesse auf die Messdaten voneinander getrennt werden. Hier macht man sich zunutze, dass  $\text{CO}_2$  nur langsam aus der Atmosphäre entfernt wird und außerhalb des urbanen Gebiets nicht in größeren Mengen emittiert wird. Somit kann angenommen werden,

dass das Mischungsverhältnis von CO<sub>2</sub> zum größten Teil durch Verdünnung reduziert wird. Dies trifft ebenfalls auf CO zu; das in MoLa verwendete Messinstrument war jedoch für die während der MEGAPOLI-Messkampagnen vorherrschenden atmosphärischen Konzentrationen nicht sensitiv genug. In einem ersten Schritt wurden für alle Messgrößen Mittelwerte (und Mediane) für Entfernungsabschnitte mit einer Weite von 10 km<sup>36</sup> gebildet:

$$\bar{x}_{Anfang-Ende,j} = \sum_{i=j,Anfang}^{j,Ende} \frac{x_i}{Anzahl\ i} \quad (Gl. 28)$$

$x$  steht hier für die jeweilige Messgröße,  $j$  bezeichnet den entsprechenden Entfernungsabschnitt, die Differenz zwischen *Anfang* und *Ende* beträgt immer 10 km und die Anzahl von  $i$  gibt an, wie viele Messpunkte innerhalb des Entfernungsabschnitts liegen. Der erste Entfernungsabschnitt reicht von 20 km (Stadttrand, Entfernung vom Stadtzentrum) bis 30 km, der zweite Abschnitt von 30 km bis 40 km und so weiter. Zu jedem Mittelwert (und Median) pro Abschnitt wurde der Anteil berechnet, der oberhalb der Hintergrundkonzentration liegt. Dieser Wert entspricht dem Beitrag der Abluftfahne:

$$\bar{x}_{Abluftfahne,j} = \bar{x}_{Anfang-Ende,j} - \bar{x}_{Hintergrund} \quad (Gl. 29)$$

Als repräsentativer Wert der Hintergrundbelastung während einer speziellen Messfahrt wurde für jede Größe der Messwert im letzten Entfernungsabschnitt angenommen. Da die Radialmessfahrten in deutlich größere Entfernungen als die sichtbare Erstreckung der Abluftfahne führten, sollte das eine akzeptable Annahme sein. Im nächsten Schritt wurde der jeweilige Beitrag der Abluftfahne pro Entfernungsabschnitt auf den entsprechenden urbanen Beitrag von CO<sub>2</sub> bezogen:

$$\bar{x}_{Transformation,j} = \frac{\bar{x}_{Abluftfahne,j}}{CO_{2\ Abluftfahne,j}} \quad (Gl. 30)$$

Dadurch wird erreicht, dass in in den resultierenden Faktoren der einzelnen Messgrößen der Effekt der Verdünnung eliminiert wird. Trägt man diese nun über die Entfernung von Paris auf, dann bedeutet eine Abnahme dieser Werte mit zunehmender Distanz, dass unabhängig von Verdünnung die jeweilige Substanz noch durch einen weiteren Prozess, wie zum Beispiel eine chemische Reaktion, abgebaut wurde. Andererseits deutet eine Zunahme darauf hin, dass zusätzliches Material gebildet wurde (wenn man lokale Kontaminationen ausschließen kann oder vernachlässigt).

---

<sup>36</sup> Damit gehen mitunter nur noch wenige 1 min-Mittelwerte (teilweise < 10) in den Mittelwert eines einzelnen Entfernungsabschnitts ein.

Im Zuge der Auswertungen der Radialfahrten hat sich herausgestellt, dass mit dieser Analyse­methode keine Transformationsprozesse nachgewiesen werden können. Zwar ist beispielsweise eine leichte Abnahme der gemessenen PAK-Konzentration mit zunehmender Entfernung erkennbar, was durch Beschichtung der Aerosolpartikel erklärt werden kann. Auf Grund des angewendeten Messverfahrens des PAK-Monitors können nur PAKs auf der Oberfläche der Partikel detektiert werden. Kondensieren Substanzen (z. B. oxidierte organische Spurengase) auf den Aerosolpartikeln auf, sind die PAKs nicht mehr direkt an der Oberfläche und werden daher auch nicht mehr gemessen (siehe Unterabschnitt 2.3.2). Andere zu erwartende Transformationsprozesse wie die Oxidation des organischen Partikelmaterials konnten jedoch mit diesem Ansatz nicht nachgewiesen werden, da diese Effekte im Vergleich zu der Verdünnung der Substanzen und den restlichen lokalen Kontaminationseinflüssen sich viel schwächer in den Absolutkonzentrationen ausdrücken.

Ein weiteres Problem stellt dar, dass die Radialfahrten oft zur gleichen Tageszeit (morgens) starteten, am entferntesten Punkt ankamen (mittags) und beendet wurden (abends). Damit beeinflusst der Tagesgang der Grenzschicht, der Sonneneinstrahlung und des Emissionsverhaltens der Quellen innerhalb von Paris (und auch außerhalb) zusätzlich systematisch die Messungen. Die Zunahme von beispielsweise  $O_3$  mit zunehmender Distanz kann daher maßgeblich durch den Tagesgang der Sonneneinstrahlung geprägt sein und ist auch außerhalb der Abluffahne zu beobachten. Eine verstärkte Zu- oder Abnahme von  $O_3$  auf Grund der  $NO_x$ -Emissionen in Paris ist somit nicht zu erkennen. Zusammengefasst zeigt diese Darstellung der Daten damit vor allem, dass turbulente Vermischung der dominante Vorgang ist, der bestimmt, bis in welche Distanz die Abluffahne von Paris noch einen erkennbaren Einfluss auf die lokale und regionale Luftqualität hat.

#### STATIONÄRE MESSUNGEN:

Um dennoch eine Aussage zumindest über die Umwandlung des organischen Partikelmaterials machen zu können, wurden für je eine stationäre Messung des MoLa im Sommer und im Winter die MoLa-Messdaten mit denen der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris (Freutel, 2012a) verglichen. Um Aussagen über Transformationsprozesse der urbanen Emissionen machen zu können, muss die beprobte Luft zuerst über das Stadtgebiet von Paris strömen, dann die Messstation im Nord-Osten erreichen und einige Zeit später am Standort des MoLa ankommen (siehe Abbildung 40). Mit Hilfe von HYSPLIT-Trajektorien, Prev'Air-Modellsimulationen sowie lokalen Windmessdaten verschiedener Orte und Höhen im Großraum Paris konnte diese Situation für den 27.07.2009 (Entfernung zwischen beiden Messstandorten: 38 km, Standort MoLa: nord-östlich von Paris, mittlere Transportzeit berechnet aus den Windgeschwindigkeiten und dem Vergleich des Sulfatverlaufs an beiden

Orten: 3 Stunden) und den 27.01.2010 (gleicher Standort wie im Sommer, mittlere Transportzeit: 3 Stunden) bestätigt werden.

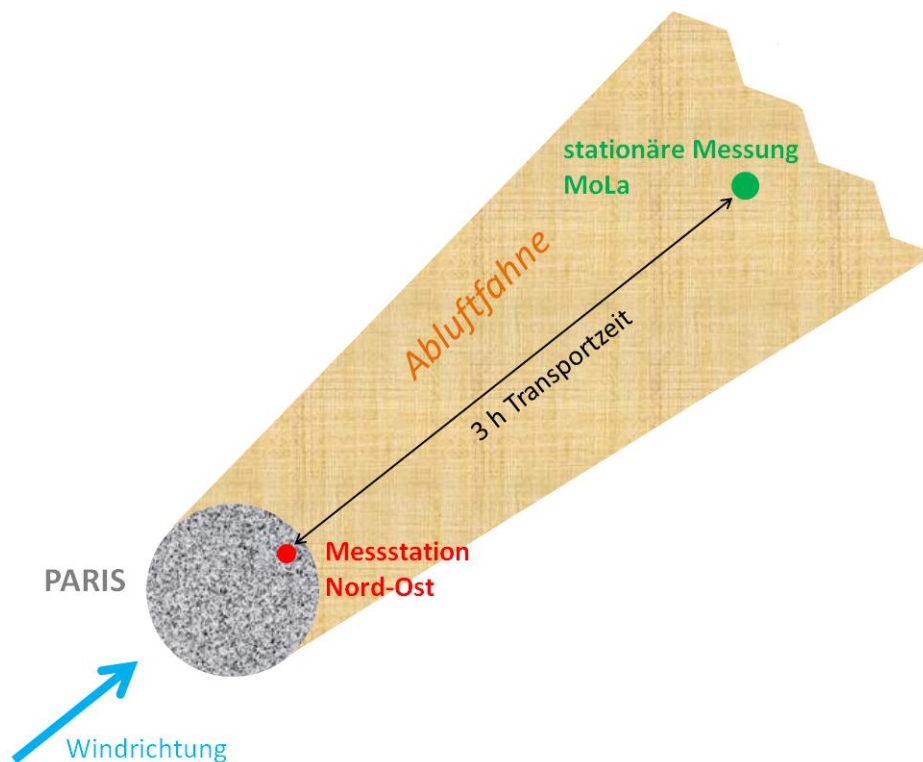


Abbildung 40: Skizzierung einer geeigneten Situation zur Untersuchung von Transformationsprozessen in der Abluffahne mittels des Vergleichs der Messdaten an der ortsfesten Messstation Nord-Ost am Rand von Paris mit den Daten einer stationären Messung des MoLa windabwärts der Stadt.

Um eine Umwandlung des organischen Partikelmaterials zu untersuchen, wurden die mittleren Organikmassenspektren gemessen an beiden Standorten verglichen. Hierbei wurde die Transportzeit der Abluffahne zwischen den Orten berücksichtigt, was bedeutet, dass der Mittelungszeitraum an der Messstation im Nord-Osten drei Stunden früher gewählt wurde. So sollte vermieden werden, dass zeitliche Änderungen der urbanen Emissionen das Ergebnis beeinflussen. Für den Vergleich der Massenspektren sind nur die ersten 100 m/z verwendet worden, da bei größeren m/z nur noch geringe Massenkonzentrationen gemessen wurden und somit hier das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter ist. Da Vergleichsmessungen zweier AMS-Geräte oftmals Abweichungen von bis zu 30 % zeigen (siehe Abschnitt 4.4), wurden zuvor die mittleren Organikmassenspektren beider Instrumente durch direkten Vergleich von nebeneinander gemessenen Daten aneinander angepasst. Da MoLa fast jede Nacht neben dem Messcontainer der Station im Nord-Osten zeitgleich Messungen durchführte, konnten die Messzeiten der Nacht vor und der Nacht nach dem untersuchten Tag für eine Anpassung der Massenspektren verwendet werden. Dadurch sollen Abweichungen der Massenspektren auf

Grund unterschiedlicher Messgeräteeigenschaften (z. B. Verdampfertemperatur oder Einlassverluste) korrigiert werden.

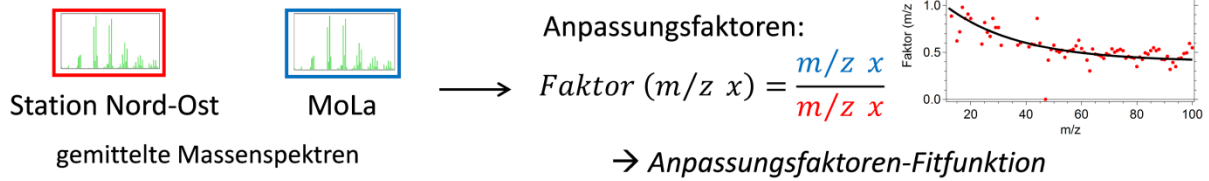
Konkret sieht diese Anpassung so aus, dass (nach einer Normierung beider Massenspektren auf das Gesamtorganiksignal) für jedes  $m/z$  ein Faktor bestimmt wurde, der das gemittelte Massenspektrum des einen Geräts auf das des anderen skaliert:

$$Faktor_i = \frac{x_i}{y_i} \quad (\text{Gl. 31})$$

Der Index  $i$  bezieht sich auf das jeweilige  $m/z$ , die Variable  $x$  beschreibt die Massenkonzentration des  $m/z$  des MoLa-Massenspektrums und  $y$  ist die entsprechende Konzentration des Messstation-Massenspektrums. Diese einzelnen Faktoren wurden dann durch eine passende Funktion angefüttet, wobei es sich für den Sommerdatensatz um einen linearen Fit und für die Winterdaten um einen exponentiellen Fit handelt. Beide Fit-Funktionen beschreiben eine Abnahme der Faktoren mit zunehmenden  $m/z$ . Diese Anpassungsfunktionen beinhalten unter anderem, dass unterschiedliche Ionentransmissionen (das bedeutet, mit welcher Effizienz die Ionen unterschiedlicher  $m/z$  von der Ionisationsregion durch das Massenspektrometer zum Detektor fliegen) in den beiden AMS-Geräten vorliegen. Diese Ionentransmission wird durch das Einstellen der einzelnen Spannungen des Geräts verändert, was im Rahmen der Optimierung der Funktion beider AMS-Instrumente jeweils vor den MEGAPOLI-Kampagnen durchgeführt wurde. Daher ergeben sich für den Sommer- und Winterdatensatz unterschiedliche Anpassungsfaktoren. Diese Anpassungsfunktionen wurden dann auf die mittleren Massenspektren angewendet, die an den unterschiedlichen Messstandorten aufgenommen wurden. Somit soll verhindert werden, dass Unterschiede zwischen beiden Geräten fälschlicherweise als Resultat einer chemischen Transformation interpretiert werden. Durch eine Normierung beider Massenspektren auf das jeweilige Gesamtsignal wurde die Verdünnung der Organikkonzentration während des Transports herausgerechnet.

Im nächsten Schritt wurde die Differenz (Standort MoLa minus Standort Nord-Ost) der beiden mittleren (und mittels Anpassungsfunktion skalierten) normierten Massenspektren der beiden Standorte gebildet. Es ergibt sich daraus ein Massenspektrum mit positiven und negativen Beiträgen. Die negativen Signale werden als Abnahme der zugehörigen Organik interpretiert, die positiven Beiträge als Zunahme. Trennt man die negativen und positiven Massenlinien auf zwei einzelne Massenspektren auf (und invertiert das negative Massenspektrum anschließend), so kann man diese wiederum mit den PMF-Faktor-Massenspektren korrelieren. Dadurch lässt sich abschätzen, welche Unterklasse der Organik während des Transports der Abluffahne abgebaut und welche neu gebildet wird. In Tabelle 18 sind die Ergebnisse dieser Korrelationen für die beiden ausgewählten Messtage zusammengefasst. In Abbildung 41 ist die beschriebene Vorgehensweise bildlich zusammengefasst.

Vergleichsmessung vor und nach der eigentlichen Messung:



Messungen an 2 Standorten:

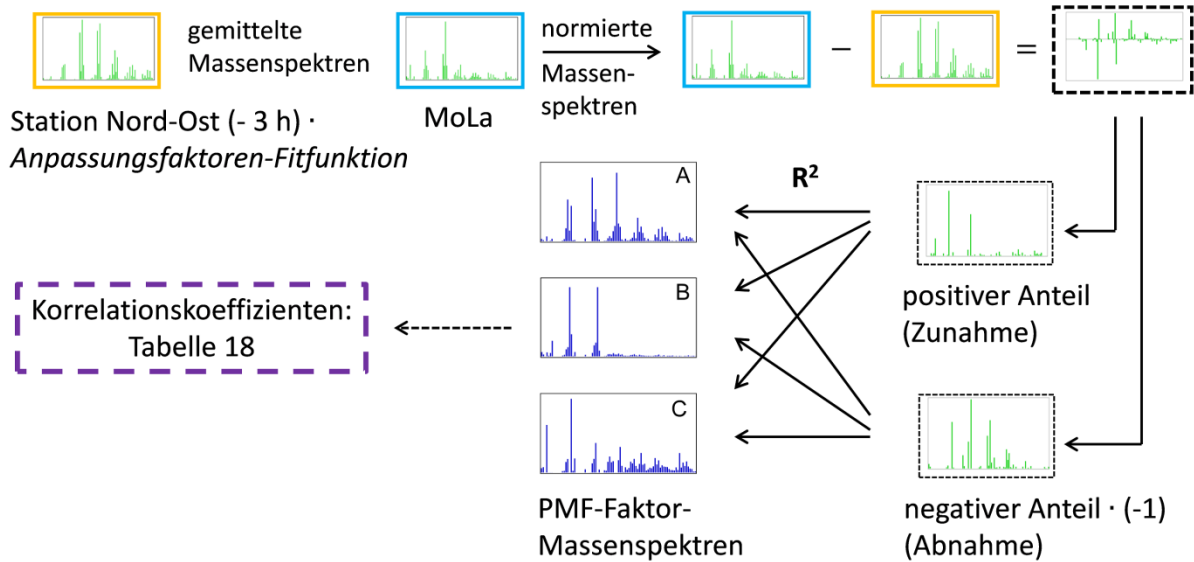


Abbildung 41: Skizzierung der Vorgehensweise zur Untersuchung von Transformationsprozessen der Aerosolorganik in der advehierten Abluffahne mit Hilfe gemittelter Organikmassenspektren von zeitgleichen stationären Messungen an unterschiedlichen Standorten (ein Standort am Rand von Paris und ein Standort windabwärts in der Abluffahne, siehe Abbildung 40).

Tabelle 18: Ergebnisse (Pearsons  $R^2$ ) der Korrelationen zwischen den positiven („Zunahme“) und negativen Differenzmassenspektren („Abnahme“) mit den PMF-Faktor-Massenspektren. Berücksichtigt wurden hierbei die ersten 100 m/z.

$R^2$	Zunahme	Abnahme
<u>Sommer:</u>		
<i>OA-Verkehr</i>	0.04	0.85
<i>OA-Kochen</i>	< 0.01	0.69
<i>OA-Biogen</i>	0.12	0.70
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.13	0.57
<i>OA-Stark oxidiert</i>	0.77	0.11

<u>Winter:</u>		
<i>OA-Verkehr</i>	< 0.01	0.22
<i>OA-Kochen</i>	0.34	0.03
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	0.04	0.37
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	0.24	0.09
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.13	0.24
<i>OA-Stark oxidiert</i>	< 0.01	0.17

Im Sommer zeigt sich mit dieser Analysemethode deutlich, dass eine erhebliche Oxidation des frischen organischen Aerosols stattfindet, welches in Paris emittiert worden ist. Das Zunahme-Massenspektrum korreliert nur mit dem Massenspektrum des *OA-Stark oxidiert*-PMF-Faktors ( $R^2 = 0.77$ ), was bedeutet, dass der Anteil des stark oxidierten organischen Aerosols deutlich zunimmt. Die anderen vier PMF-Faktoren, die zusammen das frischere weniger oxidierte organische Aerosol umfassen, korrelieren alle gut mit dem Abnahme-Massenspektrum ( $0.5 < R^2 < 0.9$ ). Dies bedeutet, dass im Sommer an diesem Messtag innerhalb von etwa drei Stunden frisches organisches Aerosol aus allen hier aufgeschlüsselten Unterklassen so stark oxidiert wurde, dass eine eindeutige Zunahme des *OA-Stark oxidiert* gesehen werden konnte. Da an diesem Tag eine hohe Sonneneinstrahlung vorlag (bis zu  $1000 \text{ W m}^{-2}$  gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten), sind verstärkt photochemische Reaktionen aufgetreten, die unter anderem die beobachtete Oxidation des organischen Partikelmaterials zur Folge hatten.

Im Winter hingegen zeigt sich lediglich eine Zunahme des stärker oxidierten *OA-Verbrennung*, was möglicherweise bedeutet, dass eine leichte Oxidation des Verbrennungsaerosols stattgefunden hat. Da jedoch *OA-Teilweise oxidiert* und *OA-Stark oxidiert* eher eine Abnahme zeigen, ist die Messungen an diesem Tag eventuell durch eine starke Variation der Hintergrundluftverschmutzung dominiert worden. Es ist außerdem zu erwarten, dass an diesem Wintertag Oxidationsprozesse deutlich langsamer vonstatten gingen als während der Sommermessung, da eine geringere Sonneneinstrahlung vorlag (maximal  $200 \text{ W m}^{-2}$  gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten). Dies deckt sich mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen.

Zusammengefasst hat sich also gezeigt, dass einerseits turbulente Vermischung und damit Verdünnung der in Paris emittierten Luftschadstoffe der dominante Prozess ist, der beeinflusst, bis zu welcher Entfernung und wie stark die Abluftfahne die umliegenden

Regionen beeinflusst. Durch die meteorologischen Bedingungen im Sommer ist eine deutliche Oxidation des organischen Partikelmaterials beobachtet worden, wohingegen im Winter zumindest an dem beschriebenen Messtag durch die reduzierte Sonneneinstrahlung keine erkennbare Alterung der Organik festgestellt wurde.

### 5.1.5 Vergleich mit ähnlichen wissenschaftlichen Studien

Um die Erkenntnisse, die aus den MoLa-Datensätzen der beiden MEGAPOLI-Messkampagnen gewonnen und hier präsentiert wurden, in das wissenschaftliche Umfeld einzuordnen, sind diese mit Resultaten ähnlicher Studien verglichen worden. Da jedoch die Abluftfahne einer Großstadt im Rahmen dieser Doktorarbeit zum ersten Mal mittels mobiler Messungen am Boden untersucht und charakterisiert wurde, konnten die Ergebnisse nur mit Resultaten von Flugzeugmessungen und stationären Untersuchungen verglichen werden. Die in diesem Unterabschnitt erwähnten Publikationen stellen nur einen Ausschnitt aus der Literatur dar, die sich mit den vielseitigen Aspekten der urbanen Luftverschmutzung beschäftigt. Es wurden sehr viele Messungen innerhalb von Städten und Großstädten weltweit durchgeführt und einige untersuchten auch im Speziellen deren Abluftfahnen. Die meisten Studien dieser Art wurden entweder mit mehreren ortsfesten Messstationen innerhalb und außerhalb (windabwärts) der Stadt durchgeführt. Alternativ oder ergänzend fanden zur Untersuchung der Abluftfahne flugzeuggetragene Messungen innerhalb der Grenzschicht statt (z. B. Molina et al., 2010).

Die Ergebnisse von Flugzeugmessungen sind jedoch bedingt durch die deutlich schnellere Fortbewegung und die unterschiedliche untersuchte Höhenschicht nicht unbedingt auf die Bedingungen, die am Boden herrschen, zu übertragen. Zeppelin-basierte Messungen in niedrigen Flughöhen sind am ehesten mit den mit MoLa durchgeführten Messungen vergleichbar. Ein großes, aktuell stattfindendes Projekt, welches Zeppelinmessungen zur Untersuchung der Atmosphärenchemie der Grenzschicht einsetzt, ist unter dem Namen „PEGASOS“ vertreten (Projekt PEGASOS, 2012). Allerdings sind bis jetzt noch keine wissenschaftlichen Erkenntnisse über die Abluftfahne einer Großstadt aus diesen Messdaten publiziert worden. Die meisten mobilen Messungen am Boden werden durchgeführt, um Emissionen nahe der Quelle direkt zu beproben. Ein Beispiel hierfür ist die Messung von Fahrzeugabgasen während das mobile Labor am Straßenverkehr teilnimmt (z. B. Herndon et al., 2005; Schneider et al., 2008, Molina et al., 2010). Transformationsprozesse von frischen Emissionen wurden mittels mobiler Kartierungsfahrten lediglich in kurzer Distanz zur Quelle (einer stark befahrenen Straße) untersucht (Canagaratna et al., 2010). Nach meinem Kenntnisstand gibt es bis jetzt keine Veröffentlichung über mobile bodennahe Messungen, mit Hilfe derer die Abluftfahne einer Stadt und insbesondere einer Megastadt charakterisiert werden konnte.

BAHREINI ET AL. (2009):

Einige Ergebnisse flugzeuggetragener Untersuchungen der Abluffahne lassen sich zumindest qualitativ mit den hier dargestellten Ergebnissen der MEGAPOLI-Kampagnen vergleichen. Bahreini et al. (2009) beispielweise präsentieren die Charakterisierung urbaner und industrieller Abluffahnen der amerikanischen Städte Houston und Dallas (Texas, Vereinigte Staaten von Amerika). Houston hat aktuell eine Einwohnerzahl von 2.1 Millionen und Dallas von 1.2 Millionen, wobei die Bevölkerungszahl der gesamten Metropolregion jeweils noch deutlich höher ist (etwa 6 Millionen). Im Rahmen dieser Messungen wurden einige Flüge durchgeführt, in denen sowohl Hintergrundluftmassen als auch die Abluffahne beprobt wurden. Zur Identifikation der urbanen und industriellen Emissionen wurde ebenfalls ein deutlicher Anstieg der Indikatoren wenig prozessierter Emissionen (z. B. CO und SO<sub>2</sub>) gegenüber deren Hintergrundkonzentrationen verwendet. Zusätzlich wurde die regionale Windverteilung mitberücksichtigt. Der Fokus dieser Studie lag auf der Bildung von sekundärem organischem Aerosol innerhalb der Abluffahnen. Um die Verdünnung durch Vermischung mit Umgebungsluftmassen zu berücksichtigen, wurde jeweils der urbane Beitrag des organischen Aerosols auf den urbanen Beitrag des CO bezogen. Somit konnte ein deutlicher Anstieg der organischen Partikelmasse in urbanen Abluffahnen festgestellt werden. In industriellen Abluffahnen (die in diesem Fall zu einem Großteil aus Schiffsemissionen bestanden) war die Bildungsrate von organischem Aerosol um einen Faktor 1.5 bis 7 höher als in urbanen Abluffahnen. Dieses neue organische Partikelmaterial entstand aus volatilen organischen Substanzen anthropogenen Ursprungs, die in der Abluffahne oxidiert wurden und dadurch auf den vorhandenen Aerosolpartikeln kondensierten oder neue Aerosolpartikel bildeten. Aus den MEGAPOLI-MoLa-Messungen ergab sich ebenfalls eine Zunahme der organischen Partikelmassenkonzentration in der Abluffahne um etwa 50 % im Sommer und 15 % im Winter. Mit dem hier beschriebenen Ansatz konnten für die MoLa-Messungen aus den genannten Gründen keine expliziten Transformationsprozesse nachgewiesen werden (Unterabschnitt 5.1.4), das analytische Vorgehen bei der Identifikation der Abluffahne und Untersuchung des Beitrags dieser zur Luftbelastung ist jedoch vergleichbar.

GUTTIKUNDA ET AL. (2005):

Guttikunda et al. (2005) präsentieren eine Quantifizierung des Einflusses der Abluffahnen asiatischer Millionenstädte (unter anderem Shanghai, Peking und Seoul) auf die regionale Luftqualität. Hier wurden ebenfalls Flugzeugmessungen innerhalb und außerhalb der Abluffahne durchgeführt, um die Konzentrationen der Luftverschmutzung in atmosphärischen Hintergrundluftmassen abschätzen zu können. Die Identifizierung der Abluffahnen erfolgte anhand der Berechnung der Luftmassenherkunft mittels Trajektorien und eines regionalen Chemie-Transport-Modells. In dieser Studie hat sich gezeigt, dass

bedingt durch niedrigere Hintergrundwerte in der beprobten Höhenschicht (im Vergleich zu Bodenmessungen) und gleichzeitig deutlich höhere Emissionsraten von Luftschadstoffen in den untersuchten Städten (im Vergleich zu Paris) die Abluftfahnen bis in mehrere hundert Kilometer Entfernung zur Quellregion (gleichbedeutend mit mehreren Tagen Transportzeit) nachgewiesen werden konnten. Selbst in diesen großen Distanzen war der urbane Beitrag zu beispielsweise SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> und Sulfat in der Aerosolpartikelmasse noch größer als 30 %. Während der MEGAPOLI-Kampagne konnte die Abluftfahne bereits in Entfernungen von weniger als 100 km nicht mehr von den Hintergrundluftmassen unterschieden werden. Ein vergleichbar ausgeprägter Einfluss der urbanen Emissionen auf die regionale Luftqualität konnte nur in der Nähe der Stadt gefunden werden.

ROLDIN ET AL. (2011):

Ein weiteres Beispiel einer Feldstudie zur Aerosolalterung innerhalb einer urbanen Abluftfahne wird in Roldin et al. (2011) vorgestellt. Hier wurden die Messungen an einer Messstation innerhalb der schwedischen Stadt Malmö (ca. 300.000 Einwohner) und einer Messstation 50 km entfernt (entspricht etwa 3 Stunden Transportzeit), in rurealem Gebiet gelegen, miteinander kombiniert, um die Veränderung der Abluftfahne zu untersuchen. Diese Feldmessungen fanden im Oktober 2008 und März 2009 statt. Mit Hilfe von HYSPLIT-Trajektorien und lokalen Windmessungen wurden die Zeiten bestimmt, in denen eine verbundene Luftströmung zwischen beiden Messstandorten vorlag. Der urbane Beitrag zur Gesamtpartikelanzahlkonzentration (in einem vergleichbaren Größenbereich wie der der MoLa-Messungen) wurde innerhalb der Stadt auf etwa 3800 cm<sup>-3</sup> (ca. +60 %) und an der windabwärts gelegenen Messstation im Zentrum der Abluftfahne auf 1200 cm<sup>-3</sup> (ca. +30 %) abgeschätzt. Diese Partikelkonzentrationen liegen deutlich unter denen, die mit MoLa in verschiedenen Abständen zur Stadt innerhalb der gesamten Abluftfahne (nicht nur im Zentrum) gemessen wurden (5400 cm<sup>-3</sup> entspricht +35 % im Sommer und 11300 cm<sup>-3</sup> entspricht +100 % im Winter, siehe Tabelle 14). Da der Großraum Paris eine etwa fünfunddreißigmal höhere Bevölkerungszahl als Malmö hat und zudem von ausgedehnten Industriegebieten umgeben ist, ist dieser Unterschied eher kleiner als erwartet.

Die Veränderung der Partikelgrößenverteilung während der Advektion der Abluftfahne, deren Messungen in diesem Projekt mit Modellrechnungen kombiniert wurden, ist qualitativ mit der während der MEGAPOLI-Messungen beobachteten vergleichbar. Die Anzahl der kleinen Partikel um 10 nm nimmt mit zunehmender Distanz zur Quellregion durch Koagulation schnell ab. Ein Anwachsen der Partikel wurde ebenfalls anhand der leichten Verschiebung des Scheitelpunktes der Akkumulationsmode (von 50 nm auf 65 nm innerhalb von 3 Stunden) festgestellt. Die Zusammensetzung der Aerosolpartikel (gemessen mit einem AMS) gleicht der, die im Mittel während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne vorhanden war. Das

Querschnittsprofil der Abluftfahne wird übereinstimmend mit den in dieser Doktorarbeit präsentierten Ergebnissen als Gauß-förmig beschrieben. Die Halbwertsbreite der Abluftfahne (Gauß-Kurve) für  $\text{NO}_x$  wird mit 7 km (nahe der Stadt) angegeben, wobei diese aus ergänzenden Modellstudien bestimmt wurde. Für die in Abbildung 35 dargestellte  $\text{NO}_x$ -Messung ergibt sich eine ungefähre Halbwertsbreite von 40 km (20 km vom Stadtrand entfernt). Malmö hat an der breitesten Stelle etwa eine Ausdehnung von 10 km, Paris hingegen eine Ausdehnung von 40 km, wobei die Randgebiete von Malmö nicht so dicht (und vor allem auch mit weniger Industrie) besiedelt sind wie die von Paris. Damit entspricht die Halbwertsbreite der Abluftfahnen in beiden Studien ungefähr der Breite der Flächenquelle (Stadt).

NUNNERMACKER ET AL. (1998):

Eine frühe Publikation, deren Ergebnisse hier mit den MEGAPOLI-MoLa-Ergebnissen verglichen wurden, ist die von Nunnermacker et al. (1998). In dieser Studie wurden ebenfalls flugzeugbasierte Messungen innerhalb und außerhalb der Abluftfahnen urbanen und industriellen Ursprungs durchgeführt. Diese bestehen aus den Emissionen der Stadt Nashville (Tennessee, Vereinigte Staaten von Amerika, ca. 500.000 Einwohner zu diesem Zeitpunkt) und wurden im Juli 1995 beprobt. Einerseits wurde (unter anderem) eine signifikante  $\text{O}_3$ -Produktion von etwa 30 % (bezogen auf Hintergrundwerte) in den advehierten Abluftfahnen nach etwa 4 Stunden Transportzeit festgestellt. Die gemessene  $\text{O}_3$ -Produktion, die im Mittel während der MEGAPOLI-Sommerkampagne gemessen wurde, ist deutlich niedriger. Da Nashville ( $36^\circ \text{N}$ ) erheblich weiter im Süden liegt als Paris ( $48^\circ \text{N}$ ), sind im Sommer die Unterschiede in der Sonneneinstrahlung zwischen beiden Orten erheblich. Diese beeinflusst, wie in Unterabschnitt 5.1.2 gezeigt, deutlich die  $\text{O}_3$ -Bildung. Zudem lagen im Jahr 1995 viel größere Emissionen volatiler organischer Substanzen vor als im Jahr 2009. Der urbane Beitrag von  $\text{NO}_x$  zum Gesamtmischungsverhältnis der Luftmassen wird in dieser Studie in 500 m Höhe und 50 km Distanz zur Stadt mit 1.4 ppbV angegeben. Während der MEGAPOLI-Sommerkampagne wurde ein etwas höherer mittlerer Wert von 2.1 ppbV am Boden gemessen. Trotz der deutlich geringeren Einwohnerzahl sind daher die  $\text{NO}_x$ -Emissionen beider Städte vergleichbar groß. Dies ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass vor einigen Jahren die Emissionen von Fahrzeugmotoren und Industrieanlagen noch nicht so stark gefiltert und katalysiert wurden wie es heutzutage der Fall ist. Der Querschnitt der Abluftfahne von Nashville zeigt ebenfalls eine Gauß-Form, wobei auch hier Abweichungen von der „Idealform“ beobachtet wurden.

Insgesamt kann somit zusammengefasst werden, dass die Ergebnisse der MoLa-Messungen im Rahmen der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagnen gut zu den bereits publizierten Beschreibungen urbaner Abluftfahnen passen, obwohl die in dieser Arbeit präsentierten

Ergebnisse erstmals auf mobilen Bodenmessungen und nicht wie bisher auf Flugzeugmessungen oder rein stationären Messungen basieren. Neue Erkenntnisse wurden in Bezug auf die Eigenschaften der Abluffahnen am Boden und die Vergleichbarkeit von bodennahen und flugzeugbasierten Messungen urbaner Emissionen gewonnen. Außerdem konnte erstmals detailliert die Abluffahne einer europäischen Megastadt charakterisiert werden.

## **5.2 Weitere Anwendungsbeispiele der entwickelten Methoden**

Wie bereits in Abschnitt 3.1 erwähnt, wurde MoLa vor den MEGAPOLI-Messkampagnen in einer dreiwöchigen stationären Messung in Süd-Spanien eingesetzt (Diesch et al., 2012a). Um das mobile Labor dorthin zu transportieren und es zum ersten Mal unter den realen Bedingungen einer mobilen Messfahrt zu testen, wurden auf der Strecke von Mainz (Deutschland) nach Huelva (Süd-Spanien) kontinuierlich Messungen durchgeführt. Mit diesen Daten ergibt sich eine Art Kartierung der Luftqualität quer durch West-Europa, wobei diese Messungen nur punktuelle Gültigkeit (sowohl zeitlich als auch räumlich) haben. Anhand dieses Datensatzes wurden einige der in Kapitel 4 beschriebenen Analysemethoden mobiler Messdaten entwickelt und getestet. In Unterabschnitt 5.2.1 wird ein kurzer Überblick über diese Messfahrt gegeben. MoLa wird außerdem regelmäßig für Praktikumsmessungen der Studenten im Rahmen des Meteorologie-Studiums an der Johannes Gutenberg-Universität Mainz eingesetzt. Da ich diesen Praktikumsversuch zur Untersuchung der lokalen Luftqualität mitentwickelt und während dieser Doktorarbeit betreut habe, werden in Unterabschnitt 5.2.2 kurz einige beispielhafte Ergebnisse dieser Messungen vorgestellt.

### **5.2.1 Messfahrt durch West-Europa**

Die Messkampagne in Süd-Spanien (DOMINO-Messkampagne) fand im November und Dezember 2008 nahe der Kleinstadt Huelva statt. MoLa wurde zwischen dem 16.11. und dem 19.11.2008 nach Spanien überführt und zwischen dem 09.12. und 12.12.2008 zurück nach Deutschland gefahren. Die ausgewählten Routen sind auf der Karte in Abbildung 42 zu sehen. Man erkennt, dass auf der Hin- und Rückfahrt größtenteils unterschiedliche Strecken gewählt wurden. Da die mobilen Messungen fast ausschließlich auf größeren Straßen und Autobahnen stattgefunden haben, konnte dieser Datensatz nicht von lokalen Kontaminationseinflüssen, wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, bereinigt werden. Prinzipiell wäre dies zwar möglich gewesen, jedoch wären dann insbesondere für die Messungen innerhalb der Städte keine unkontaminierten Daten übriggeblieben. So wurde hier auf eine Bereinigung verzichtet und die Messdaten spiegeln damit die Situation auf den gefahrenen Straßen (vor allem Autobahnen) wieder.

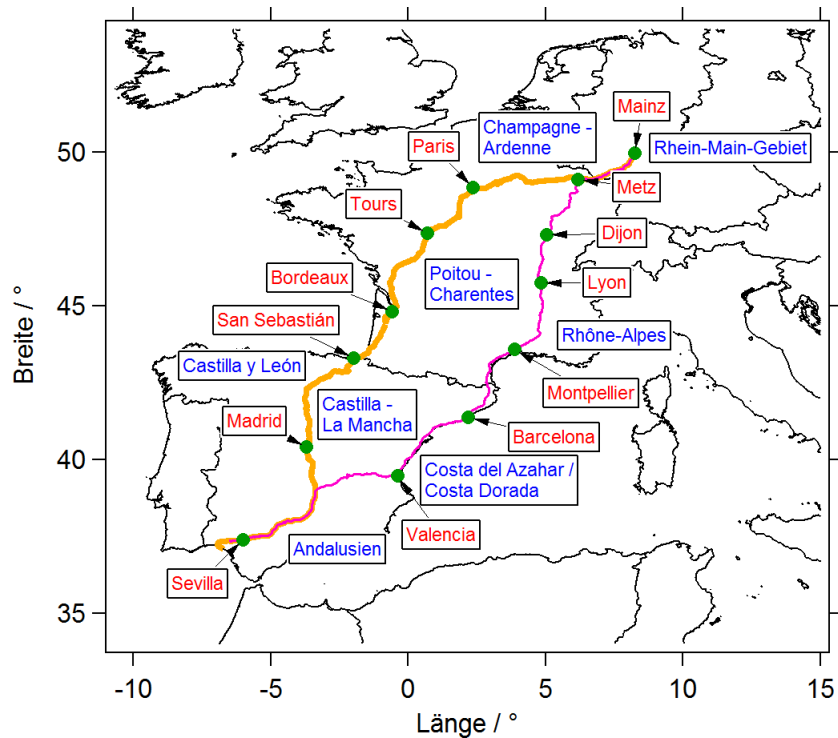


Abbildung 42: Darstellung der Route, auf der MoLa von Deutschland nach Spanien zur DOMINO-Messkampagne und zurück überführt wurde. Die zugrundeliegende Karte ist aus den Küstenlinien und Landesgrenzen zusammengesetzt, die auch bereits bei den abgebildeten Karten in Unterabschnitt 4.3.2 verwendet wurden. Ebenfalls eingetragen sind einige Regionen (blau) und größere Städte (rote Schrift, grüne Punkte), die auf der Fahrt passiert wurden. Die Route der Hinfahrt ist in hellorange dargestellt und die der Rückfahrt in pink.

#### RÄUMLICHE UND ZEITLICHE VARIATION DER KONZENTRATIONEN UNPROZESSIERTER UND PROZESSIERTER LUFTSCHADSTOFFE:

In Abbildung 43 sind die zeitliche und räumliche Variation der Aerosolpartikelbestandteile Ruß und Sulfat sowie der Spurengase  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$  entlang der Fahrtstrecke zu sehen. Man kann erkennen, dass die Konzentrationen unprozessierter Luftverschmutzung lokal stark erhöht sind, wie beispielsweise in den größeren Städten. Rußkonzentrationen bis zu  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  sind vor allem in den Millionenstädten Paris, Madrid und Barcelona gemessen worden, wohingegen die höchsten  $\text{SO}_2$ -Mischungsverhältnisse ( $> 2 \text{ ppbV}$ ) in den ausgedehnten Industriegebieten um Paris, San Sebastián und Madrid beobachtet wurden. In ruralen Regionen wie in Andalusien oder entlang der Mittelmeerküste wurden deutlich geringere Konzentrationen dieser Substanzen gemessen. Vergleichbare Ergebnisse zeigten sich auch für die anderen Indikatoren wenig prozessierter Luftverschmutzung (z. B. PAK und  $\text{NO}_x$ ). Betrachtet man die räumliche Variation der Sulfatpartikelmassenkonzentration sowie des  $\text{O}_3$ -Mischungsverhältnisses, so erkennt man, dass hier eine grundsätzlich verschiedene regionale Verteilung vorliegt. Die höchsten  $\text{O}_3$ -Werte ( $> 30 \text{ ppbV}$ ) wurden in den ländlichen Gegenden

Andalusiens sowie an der Mittelmeerküste beobachtet. In dem Zeitraum, in dem das mobile Labor dort vor Ort war, lag eine relativ hohe Sonneneinstrahlung vor. Unter Beteiligung der  $\text{NO}_x$ -Emissionen der Städte und Industriegebiete um Madrid, San Sebastián und Bordeaux, die durch die vorwiegend westliche Luftströmung in diese ländlichen Gegenden advehiert wurden, konnte daher  $\text{O}_3$  gebildet werden. Da die Sonneneinstrahlungsintensität nicht der üblicherweise in den Sommermonaten vorherrschenden entsprach, wurde im Gegensatz zu den Ergebnissen der MEGAPOLI-Sommerkampagne das produzierte  $\text{O}_3$  hier nicht bereits wieder abgebaut. Auf beiden Fahrten wurde entsprechend in den Gebieten, in denen viel  $\text{NO}$  emittiert wird, auf Grund des Ozonabbaus (Gleichung 25) eine reduzierte  $\text{O}_3$ -Konzentration beobachtet.

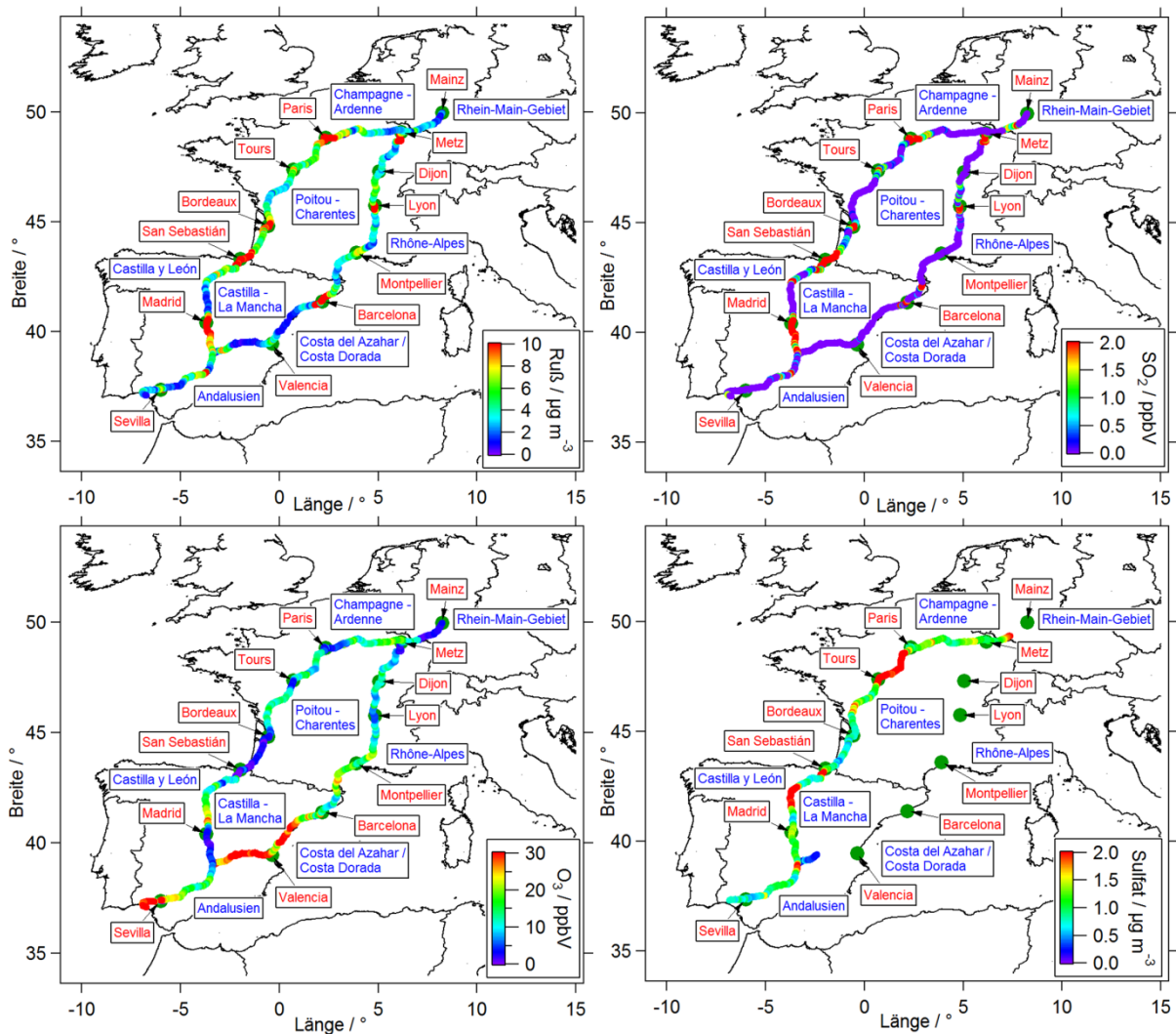


Abbildung 43: Darstellung der zeitlichen und räumlichen Variation der Aerosolpartikelmassenkonzentration von Ruß (links, oben) und Sulfat (rechts, unten) und der Spurengase  $\text{SO}_2$  (rechts, oben) und  $\text{O}_3$  (links, unten). Die Konzentrationen der Messgrößen sind jeweils farbkodiert entlang der Fahrtrouten eingezeichnet. Auf Grund eines technischen Defekts des AMS-Instruments am ersten Tag der Rückfahrt, sind die Sulfatkonzentrationen nicht für die komplette Rückfahrtroute abgebildet.

Da das AMS-Instrument auf der Rückfahrt am ersten Tag einen technischen Defekt hatte, stehen für den größten Teil der Rückfahrt keine Messwerte des Sulfats zur Verfügung. Man erkennt jedoch anhand der Daten der Hinfahrt bereits deutlich, dass Sulfat ein Indikator für prozessierte Luftmassen und nicht für lokale frische Emissionen ist. Zwischen Paris und Tours sind relativ homogen erhöhte Sulftatkonzentrationen um  $2 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen worden, ebenso auf einem Teilstück zwischen San Sebastián und Madrid. Auf der restlichen Route waren die Konzentrationen deutlich geringer und zeigten ebenfalls keine starke lokale Variation. Um die Herkunft der Luftmasse zu bestimmen, die durch die relativ hohen Sulfatkonzentrationen zwischen Paris und Tours charakterisiert ist, wurden HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien mit einer Zeitauflösung von einer Stunde zum jeweiligen Aufenthaltsort des MoLa auf diesem Teil der Fahrt berechnet. Diese sind in Abbildung 44 dargestellt, zusammen mit der farbkodierten Sulfatkonzentration entlang der Fahrroute. Man kann erkennen, dass die Luftmassen mit erhöhten Sulfatwerten ein bis zwei Tage vor der Messung den Ärmelkanal überquerten. Da im Ärmelkanal im Allgemeinen eine hohe Dichte an Hochseeschiffen vorzufinden ist, wird dort dementsprechend auch (unter anderem) viel  $\text{SO}_2$  emittiert. Im Laufe des Transports der Luftmassen wird dieses dann oxidiert und findet sich schließlich als Sulfat in den Aerosolpartikeln wieder (Petzold et al., 2008). Auch die Aktivität in den großen dort angesiedelten Häfen mit Raffinerien und anderer Industrie tragen vermutlich ihren Teil zu den gemessenen Sulfatkonzentrationen bei.

Diese Messfahrten zeigen, dass die Luftqualität nicht nur innerhalb von urban und industriell geprägten Gebieten verschlechtert sein kann. Zwar sind hier viele Quellen von Luftschadstoffen angesiedelt und demzufolge sind die Konzentrationen dieser frischen Substanzen in Quellnähe auch am höchsten. Doch wenn die frischen Emissionen advehiert und dabei verteilt werden, werden sie auch oxidiert und können andere Luftschadstoffe wie  $\text{O}_3$  oder Sulfat bilden. Diese haben ebenfalls einen negativen Einfluss auf die Luftqualität und beeinflussen durchaus auch die Luftqualität ruraler Regionen, in denen ansonsten nur wenige Quellen für Luftverschmutzung vorhanden sind. Diese während den beiden Messfahrten gewonnenen Erkenntnisse decken sich mit den Ergebnissen der MEGAPOLI-Kampagnen. Man kann außerdem erkennen, dass mit dem mobilen Labor MoLa Kartierungsfahrten realisierbar sind und trotz der bei diesen Überführungsfahrten geringen systematischen Planung der mobilen Messungen bereits interessante Resultate erzielt werden konnten.

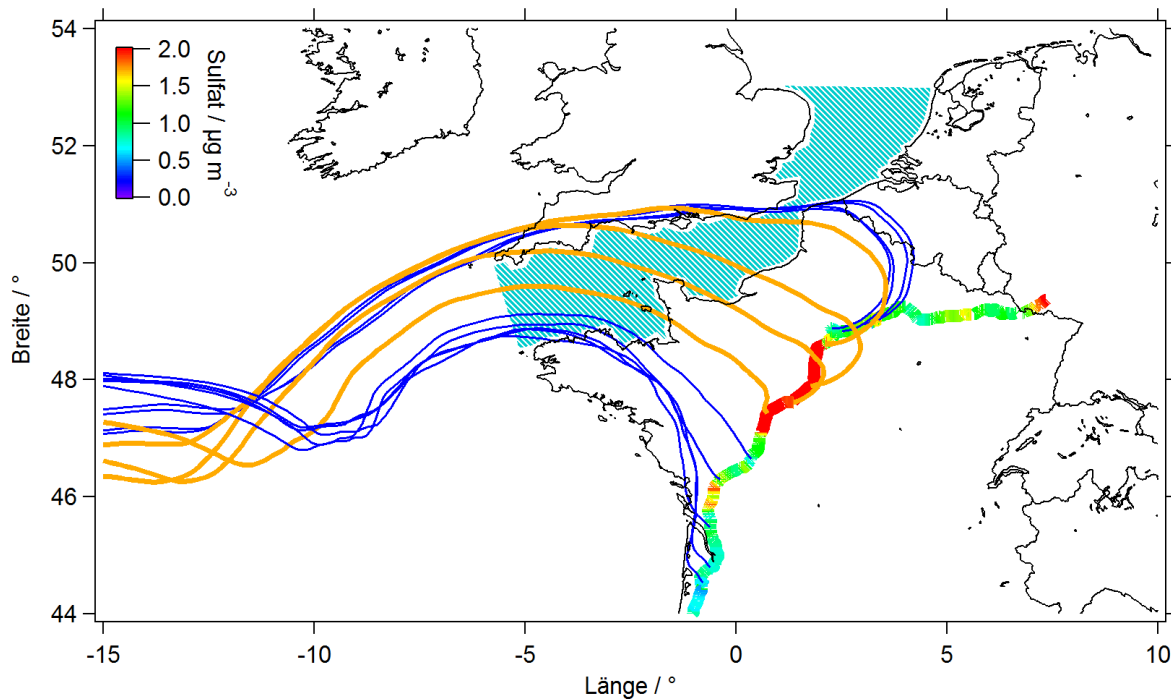


Abbildung 44: HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien (blaue und orange Linien) des zweiten Tages (17.11.2008) der Hinfahrt von Deutschland nach Spanien. Der jeweilige Startort der stündlich berechneten Trajektorien wurde an den entsprechenden Aufenthaltsort des MoLa angepasst. In Orange sind die Trajektorien hervorgehoben, die die Herkunft derjenigen Luftmassen beschreiben, die eine erhöhte Sulfatkonzentration aufwiesen. Blau schraffiert ist die Region des Ärmelkanals markiert, in der im Allgemeinen eine besonders hohe Schiffsdichte vorzufinden ist (Marine Traffic, 2012). Farbkodiert ist die Sulfatkonzentration entlang der Fahrtroute des MoLa eingezeichnet. Die zugrundeliegende Karte ist analog zu der in Abbildung 20 gezeigt worden.

## 5.2.2 Punktuelle Luftqualitätsuntersuchungen

Im Rahmen des studentischen meteorologischen Fortgeschrittenen-Praktikums wurde (bis jetzt) insgesamt neunmal der Praktikumsversuch zur Untersuchung der Luftqualität mit dem mobilen Labor MoLa durchgeführt. Dabei wurde einmal stationär die Luftqualität windauf- und windabwärts einer Autobahn in Kombination mit einer mobilen Messfahrt auf der Autobahn untersucht. Dreimal wurde je eine Messung in der Stadt Mainz und eine weitere windaufwärts der Stadt in ländlichem Gebiet ausgeführt, um den Beitrag der urbanen Emissionen zur Luftqualität zu bestimmen. Fünf Praktikumsgruppen führten ihren Versuch in zwei aufeinanderfolgenden Wochen aus, um die Ergebnisse der Einzelmessungen miteinander vergleichen zu können. Jede dieser fünf stationären Messungen fand an einem Ort mit einer unterschiedlichen Exposition bezüglich der Emission frisch emittierter Luftschadstoffe statt. Im Einzelnen wurde hier die Luftqualität des urbanen Hintergrunds (Messung mitten in der Stadt in einem Wohn- und Geschäftsviertel), in unmittelbarer Nähe zu einer stark befahrenen Straße, windabwärts einer Industrieanlage, in kurzer Distanz zu einem Holzfeuer, in einer ruralen Gegend inmitten von Feldern und Obstplantagen so wie in einem ausgedehnten

Waldgebiet bestimmt. Jede Messung (außer die am Holzfeuer) hatte eine Dauer von mehreren Stunden, um eine Aussagekraft der gewonnenen Erkenntnisse zu gewährleisten. Tabelle 19 fasst kurz die wichtigsten Informationen über die einzelnen Messtage zusammen. In Abbildung 45 sind exemplarisch die jeweiligen Konzentrationen einiger Luftschadstoffe an den verschiedenen Messorten dargestellt, um einen Überblick über die Variation der lokalen Luftqualität zu geben. Die Daten, die am 14.07.2010 stationär vor und hinter einer Autobahn in der Nähe von Mainz gemessen wurden, werden hier nicht gezeigt, da sich auf Grund der starken Veränderung der Grenzschichthöhe im Laufe des Tages sowie lokalen Einflüssen (vor allem von Kraftfahrzeugen auf einer nahen windaufwärts gelegenen Straße) die Auswirkung der Autobahn auf die Luftqualität in den Messdaten nur schlecht identifizieren ließ.

Tabelle 19: Überblick über die einzelnen Messungen, die im Rahmen des meteorologischen Fortgeschrittenen-Praktikums mit dem mobilen Labor MoLa zur Untersuchung der lokalen Luftqualität durchgeführt worden sind. Bis auf die mobile Messung auf der Autobahn (14.07.2010) wurden alle Messungen stationär ausgeführt.

<b>Messtag</b>	<b>Messzeitraum</b>	<b>Ort</b>	<b>Schwerpunkt</b>
14.07.2010	09:32 – 12:32 (3 h)	Nähe Mainz	Hintergrund
	13:12 – 16:12 (3 h)	Nähe Mainz	advehierte Autobahnemissionen
	16:24 – 17:02 (~ 30 min )	Autobahn Mainzer Ring	direkte Quellenbeprobung: Fahrzeugabgase
19.04.2011	09:31 – 12:31 (3 h)	Mainz, Innenstadt	urbane Emissionen
	13:21 – 16:21 (3 h)	rurales Umland von Mainz, windaufwärts	Hintergrund
13.05.2011	08:41 – 11:40 (3 h)	Mainz, Innenstadt	urbane Emissionen
	12:15 – 15:15 (3 h)	rurales Umland von Mainz, windaufwärts	Hintergrund
24.01.2012	09:00 – 12:00 (3 h)	Mainz, Innenstadt	urbane Emissionen
	12:36 – 15:36 (3 h)	rurales Umland von Mainz, windaufwärts	Hintergrund
25.06.2012	09:25 – 14:27 (5 h)	Mainz, Innenstadt	urbaner Hintergrund
26.06.2012	09:20 – 14:22 (5 h)	rurales Umland von Mainz, windaufwärts	Hintergrund, agrarisch geprägt
28.06.2012	09:52 – 16:01 (6 h)	Binger Wald	Hintergrund, walddreich
04.07.2012	09:52 – 11:56 (2 h)	Bad Kreuznach, Nähe Michelin- Industrieanlagen	advehierte Industrieemissionen
	13:21 – 13:56 (~ 30 min)	Wackernheim, Nähe Mainz	direkte Quellenbeprobung: Holzfeuer
05.07.2012	09:02 – 14:01 (5 h)	Mainz, Innenstadt, an Rheinallee	direkte Quellenbeprobung: Fahrzeugabgase

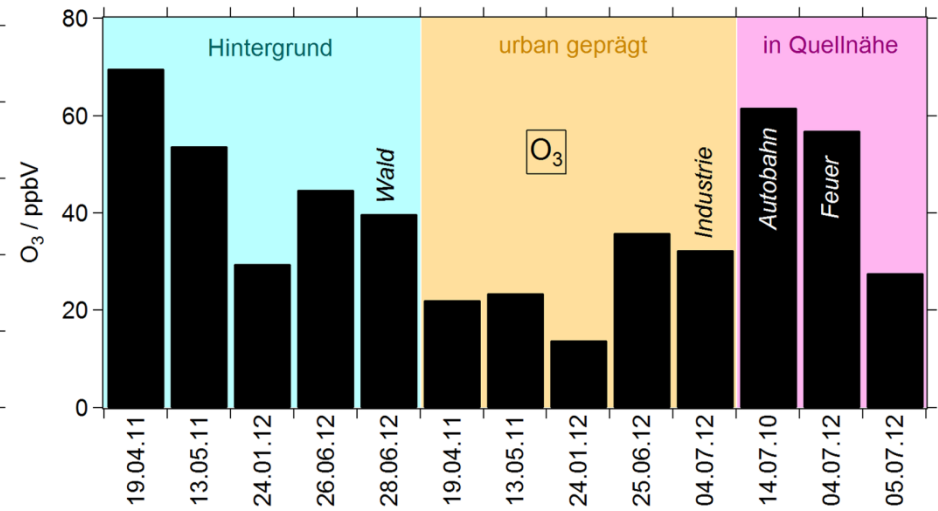
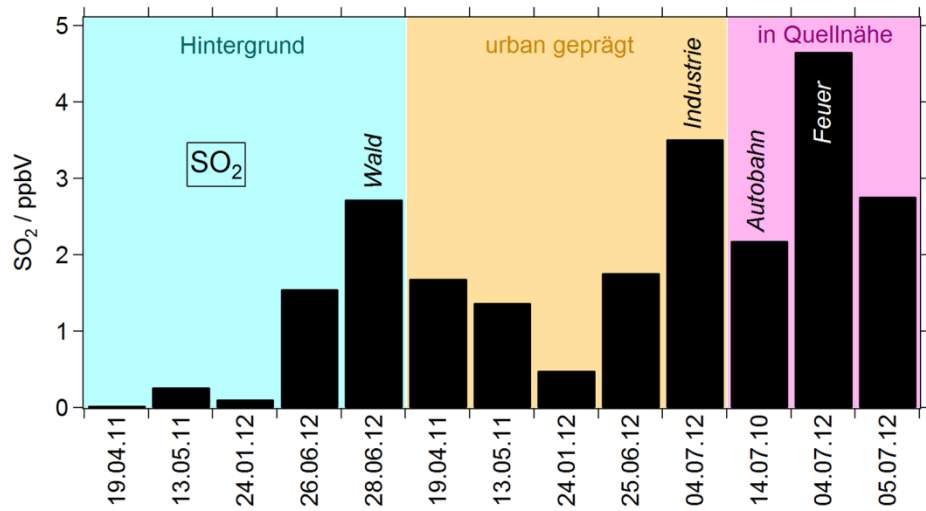
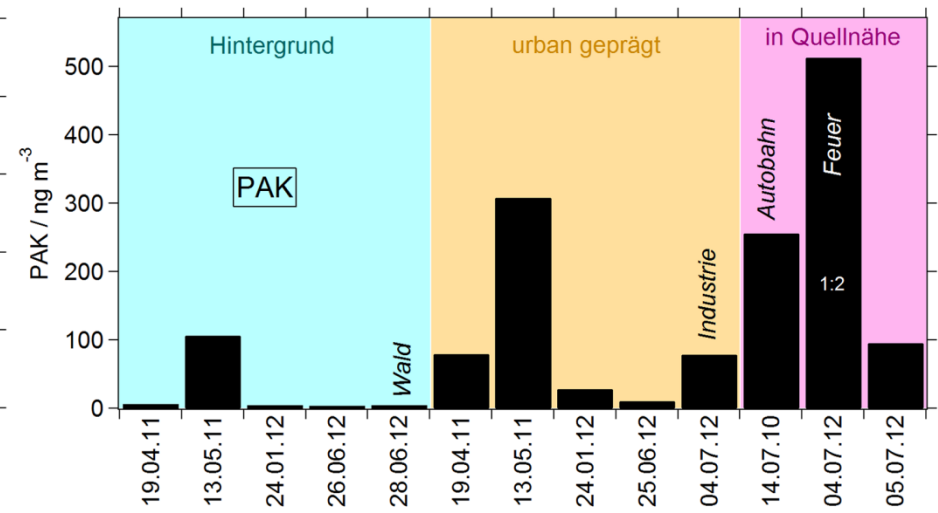
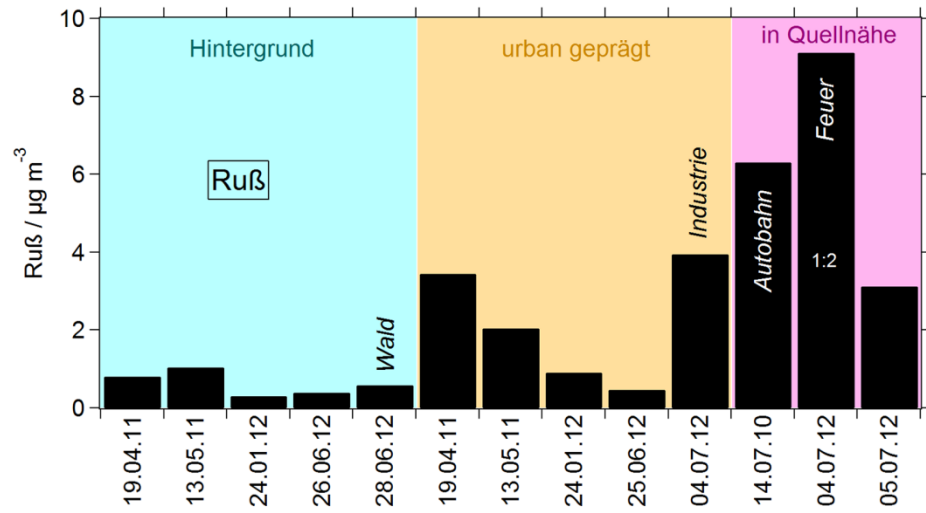


Abbildung 45 (vorherige Seite): Mittlere Massenkonzentrationen von Ruß (oben links) und PAK (oben rechts) sowie die gemittelten Volumenmischungsverhältnisse von SO<sub>2</sub> (unten links) und O<sub>3</sub> (unten rechts). Mittelwerte atmosphärischer Hintergrundmessungen sind blau hinterlegt, die urban geprägter Messorte orange und die von Messungen in direkter Nähe zu bestimmten Luftschadstoffquellen rosa. Zusätzlich sind die Daten der Messungen in einem ausgedehnten Waldgebiet („Wald“), windabwärts einer Industrieanlage („Industrie“), auf der Autobahn („Autobahn“) und in unmittelbarer Nähe eines Holzfeuers („Feuer“) gekennzeichnet. Die Mittelwerte für Ruß und PAK der Feuermessung sind halb so groß dargestellt. Die Datumsangaben unterhalb der jeweiligen Balkendiagramme geben den entsprechenden Messtag an. Mit Hilfe von Tabelle 19 können Einzelheiten der Messbedingungen diesen zugeordnet werden.

#### RUBBKONZENTRATIONEN:

Man kann anhand dieser Abbildung erkennen, dass die Güte der Luftqualität durchaus variiert, abhängig vor allem vom Standort, aber auch von der Belastung der Atmosphäre mit aus größeren Distanzen herantransportierter Luftverschmutzung. Die Rußkonzentrationen der Hintergrundmessungen lagen mit Werten kleiner  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  meist unterhalb derer, die in den urban geprägten Gebieten gemessen wurden (bis zu  $4 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Vergleicht man jedoch die Mittelwerte der Messungen am 13.05.2011 und am 25.06.2012, so erkennt man, dass durchaus an manchen Tagen in ruralem Gebiet ebenso hohe Rußbelastungen wie an anderen Tagen in städtischem Gebiet auftreten können. Da das Rhein-Main-Gebiet sehr dicht besiedelt ist, sind auch ländliche Regionen von den Emissionen der vielen umliegenden Städte und Dörfer beeinflusst. Wird hingegen die Stadt Mainz mit Frischluft (die z. B. nach einem starken Regen sehr sauber ist) aus dem Umland versorgt, dann kann auch innerhalb des urbanen Gebiets die Schadstoffkonzentration niedrig sein. Die Variation der Rußkonzentrationen war bei den Hintergrundmessungen jedoch im Allgemeinen niedriger als bei den Messungen innerhalb des Stadtgebietes. Dies erklärt sich durch das hohe Aufkommen vieler Emittenten (vor allem Autos) innerhalb der Stadt. Die Messung windabwärts der Industrieanlage sticht nicht besonders hervor, da der Messstandort ebenfalls in einer urban geprägten Gegend lag. Es ist auch nicht zu erwarten, dass die untersuchte Reifenfabrik „Michelin“ größere Mengen an Schadstoffen emittiert, da die Auflagen zur industriellen Abgasreinigung sehr streng sind. Außerdem findet die Emission aus Schornsteinen mit einigen Metern Höhe statt, so dass bodennah in geringer Distanz zur Fabrik auch durch diesen Umstand keine effiziente Erfassung der emittierten Substanzen wahrscheinlich ist. Des Weiteren gibt die lokal gemessene Windrichtung an, dass nach etwa einer halben Stunde Messzeit die Anströmung des mobilen Labors nicht mehr aus der Richtung der Industrieanlage erfolgte. Somit ist diese Messung eher als urbane Hintergrundmessung mit teilweise Einfluss von Industrieemissionen zu bewerten.

Die höchsten Rußkonzentrationen wurden in direkter Nähe zu diversen Quellen detektiert. Die Konzentrationen auf der Autobahn waren mit etwa  $6.5 \mu\text{g m}^{-3}$  etwa doppelt so hoch wie

die, die bei der stationären Messung am Rand einer städtischen Hauptverkehrsstraße beobachtet wurden. Auf der Autobahn wurde mobil direkt in den Abgasfahnen der Kraftfahrzeuge gemessen, wobei zwischen den Auspuffen der Autos und dem Dacheinlass (Höhe 6 m über dem Boden) des mobilen Labors bei der stationären Messung einige Meter Höhendifferenz bestanden. Der Verkehr innerhalb der Stadt war tendenziell auch nicht so dicht wie auf der Autobahn. Absolute Spitzenwerte des Rußes wurden neben dem Holzfeuer (Entfernung ca. 6 m) aufgezeichnet, wo im Mittel fast  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen wurden. Der höchste Minutenmittelwert lag bei etwa  $53 \mu\text{g m}^{-3}$  und demonstriert die besorgniserregend schlechte Luftqualität, der man mitunter in der Nähe eines Feuers ausgesetzt sein kann. Allerdings wurden die Emissionen des Feuers nicht kontinuierlich beprobt, da lokale Windturbulenzen für eine ständig wechselnde Advektionsrichtung der Abluftfahne sorgten. Dies ist jedoch bei einem Feuer üblich, so dass die Mittelwerte gut die Luftqualität widerspiegeln, der man beispielsweise bei einem Lagerfeuer ausgesetzt ist.

#### PAK-KONZENTRATIONEN:

Die mittleren PAK-Konzentrationen zeigen ein ähnliches Bild. Bei vier von fünf Hintergrundmessungen lag die mittlere Luftbelastung dieser Größe unterhalb von  $10 \text{ ng m}^{-3}$ . Nur bei der Messung am 13.05.2011 wurde eine etwa zehnmal so hohe Konzentration beobachtet. Da hier auch die höchsten Rußkonzentrationen aller Hintergrundmessungen auftraten, ist davon auszugehen, dass die beprobte Luftmasse an diesem Tag durch herantransportierte Luftschadstoffe aus windaufwärts gelegenen urbanen Gebieten deutlich belasteter war als an den anderen Messtagen. Dies wird auch dadurch bestätigt, dass die am gleichen Tag durchgeführte Messung innerhalb der Stadt ebenfalls mit Abstand die höchsten PAK-Konzentrationen zeigt, die an allen urban geprägten Standorten beobachtet wurden. Spitzenwerte der PAKs wurden wie zu erwarten ebenfalls bei der Feuerbeprobung gemessen. Hier lag im Durchschnitt eine Konzentration von über  $1 \mu\text{g m}^{-3}$  vor, der Maximalwert lag bei etwa  $4.2 \mu\text{g m}^{-3}$ . Man beachte, dass die PAK-Konzentration normalerweise nur wenige  $\text{ng m}^{-3}$  beträgt.

#### SO<sub>2</sub>-KONZENTRATIONEN:

Im Gegensatz zu diesen beiden Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung sind die mittleren Konzentrationen des SO<sub>2</sub> nicht auffällig von den Emissionen des Feuers oder den der anderen beprobten Quellen beeinflusst gewesen. Zwar zeigten sich ebenfalls bei der Feuermessung die höchsten Messwerte (im Mittel 4.5 ppbV, entspricht  $12.3 \mu\text{g m}^{-3}$ ), allerdings liegen diese nur leicht über den Konzentrationen, die auf der Autobahn und in Straßennähe, windabwärts der Industrieanlage und während der Waldmessung beobachtet wurden. Da SO<sub>2</sub> vor allem bei der Verbrennung schwefelhaltiger Brennstoffe freigesetzt wird, das verwendete Feuerholz jedoch relativ unbehandelt war, überrascht dieses Ergebnis nicht. SO<sub>2</sub> ist eher ein Indikator für Luftmassen, die Emissionen aus Industrieanlagen oder

Hochseeschiffen aufgenommen haben. Ob die erhöhten SO<sub>2</sub>-Werte, die windabwärts der Reifenfabrik gemessen wurden, von Emissionen dieser Fabrik stammen, kann nicht gesagt werden. Eine Abschätzung der Luftmassenherkunft mittels HYSPLIT-Trajektorien aller Hintergrundmessungen sowie der Messung nahe der Reifenfabrik hat ergeben, dass Luftmassen, die über Nord-Frankreich geströmt sind, tendenziell höhere SO<sub>2</sub>-Konzentrationen aufweisen als solche, die die Beneluxländer und Großbritannien überquerten oder aus östlicher Richtung (Tschechien) stammten. Da jedoch die Anzahl der Messtage klein ist, kann hier keine gesicherte Aussage über die Herkunft des gemessenen SO<sub>2</sub> gemacht werden. Insgesamt lagen die mittleren SO<sub>2</sub>-Konzentrationen an allen Messorten deutlich unterhalb des gesetzlichen Grenzwertes von 350 µg m<sup>-3</sup> im Stundenmittel (Luftmessnetz ZIMEN, 2012).

#### O<sub>3</sub>-KONZENTRATIONEN:

Die gemessenen O<sub>3</sub>-Konzentrationen waren im Mittel in den ländlichen Gegenden höher als in urban geprägtem Gebiet, jedoch sind die Unterschiede nicht sehr groß. Die in der Stadt tendenziell niedrigeren Werte sind auf die frischen NO-Emissionen zurückzuführen, die bereits vorhandenes O<sub>3</sub> abbauen (Gleichung 25). Auf der Autobahn und in der Nähe des Holzfeuers wurden im Vergleich dazu eher hohe Konzentrationen beobachtet, jedoch lag an beiden Messtagen eine intensive Sonneneinstrahlung vor. Die Variation der O<sub>3</sub>-Mittelwerte wird sowohl in rurealem als auch urbanem Gebiet vor allem von der Sonneneinstrahlung so wie der Hintergrundbelastung der Atmosphäre bedingt. Die höchsten mittleren Konzentrationen (ca. 70 ppbV, entspricht 150 µg m<sup>-3</sup>) wurden am 19.04.11 nachmittags windabwärts von Mainz beobachtet. Damit wurde der gesetzlich vorgeschriebene Schwellwert von 180 µg m<sup>-3</sup>, ab dem die Bevölkerung informiert werden muss, noch nicht überschritten (Luftmessnetz ZIMEN, 2012).

#### PARTIKELGRÖßENVERTEILUNGEN:

In Abbildung 46 sind die mittleren Partikelgrößenverteilungen im Bereich von 5.6 nm bis 560 nm (elektrischer Mobilitätsdurchmesser) der einzelnen Messungen dargestellt. Die niedrigsten Partikelanzahlkonzentrationen wurden in rurealem Gebiet beobachtet. Hier zeigten sich tendenziell zwei Moden der Partikelgrößenverteilung und zwar eine Mode um 10 nm (Nukleationsmode) und eine breitere Akkumulationsmode zwischen 30 nm und 200 nm. Letztgenannte umfasst die Partikel, die durch Kondensation gasförmiger Substanzen oder Koagulation mehrerer Partikel angewachsen sind. Partikel mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern sind entweder frisch emittiert worden oder aus Vorläufersubstanzen nukleiert. Ein solches Partikelneubildungsereignis konnte während der Messung im Wald beobachtet werden (nähere Details hierzu siehe weiter unten). In Abbildung 46 ist dementsprechend die Akkumulationsmode der mittleren Größenverteilung dieser Messung sehr ausgeprägt im Vergleich zu den anderen vier Messungen atmosphärischer Hintergrund-

luftmassen. Eine weitere Hintergrundmessung (Messung am 19.04.2011) zeigt ebenfalls eine ausgeprägte Nukleationsmode, hier sind die vielen Partikel um 10 nm jedoch eher lokalen Ursprungs (z. B. aus den umliegenden Dörfern und Städten) und stammen nicht von einem Partikelneubildungsereignis. Der rurale Messstandort befand sich hier anders als bei den anderen Messungen (bis auf die Waldmessung) auf Grund der vorherrschenden Windrichtung nicht westlich sondern östlich von Mainz. Daher ergibt sich ein grundsätzlich anderes Bild der atmosphärischen Hintergrundbelastung.

Die mittleren Größenverteilungen der urban geprägten Messstandorte unterscheiden sich von denen ruraler Gegenden vor allem durch die höhere Partikelanzahl in der Akkumulationsmode. Der Übergang der Partikel aus der Nukleationsmode hin zu größeren Durchmessern ist fließend. Windabwärts der Industrieanlage sind fast nur Partikel deutlich größer als 10 nm gemessen worden, wobei an anderen Standorten und insbesondere auf der Autobahn auch höhere Anzahlkonzentrationen frisch emittierter Partikel beobachtet wurden. Die Partikelgrößenverteilung der Messung nahe der Hauptverkehrsstraße in Mainz unterscheidet sich von der Struktur her nicht wesentlich von denen anderer Standorte in Mainz, lediglich die Partikelanzahlkonzentration ist hier insgesamt deutlich höher. Die meisten Rußpartikel aus Fahrzeugabgasen haben einen Durchmesser zwischen 10 nm und 300 nm (Hildemann et al., 1991) und tragen damit besonders an den verkehrsnahen Standorten zur Partikelanzahlkonzentration in diesem Größenbereich bei. Frisch emittierte Partikel wachsen durch Kondensation und Koagulation an, so dass sich vor allem in urban geprägten Gebieten eine ausgeprägte Akkumulationsmode über einen breiten Partikelgrößenbereich ergibt (siehe Abbildung 46).

Die Messung nahe dem Holzfeuer zeigt sehr gut die Signatur der Rußpartikel. In Abbildung 46 ist die mittlere Größenverteilung zwanzigfach verkleinert dargestellt, um einen Vergleich mit den anderen Messdaten zu erlauben. Diese Größenverteilung wird dominiert von einer Mode um 70 nm, die sehr wahrscheinlich den frischen Rußpartikeln zuzuordnen ist. Im Mittel sind in diesem Größenintervall 72.000 Partikel pro  $\text{cm}^3$  gemessen worden. Im Vergleich dazu wurden auf der Autobahn etwa vierzigmal weniger Aerosolpartikel dieser Größe detektiert. Die extrem hohen Rußkonzentrationen wurden bereits anhand der Abbildung 45 diskutiert. Da das FMPS-Instrument nicht für derart hohe Partikelanzahlkonzentrationen ausgelegt ist, muss die Größenverteilung der Feuermessung eher qualitativ betrachtet werden. Die Charakteristika der Emissionen eines Holzfeuers im Vergleich zu denen anderen Luftmassen lassen sich jedoch trotzdem gut erkennen.

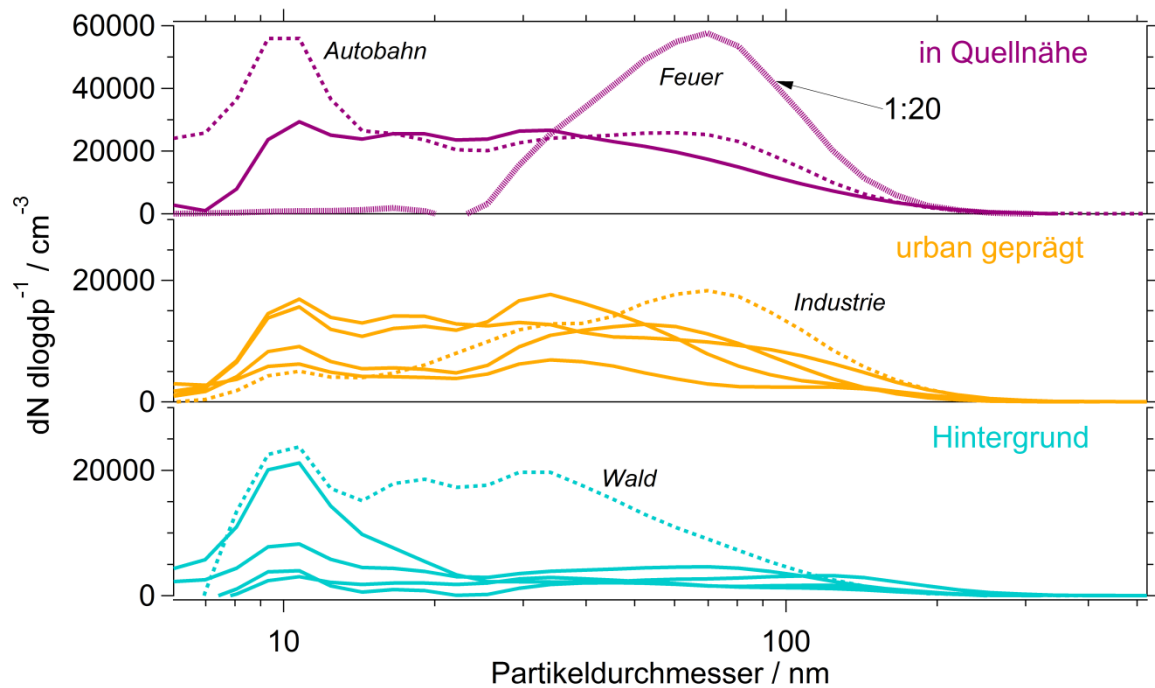


Abbildung 46: Mit dem FMPS-Instrument aufgezeichnete mittlere Partikelgrößenverteilungen im Bereich 5.6 nm bis 560 nm für die einzelnen Praktikumsmessungen. Die Größenverteilungen der Messungen in der Nähe diverser Quellen sind in pink gezeichnet (oberer Teil des Graphs), die der Messungen in urban geprägtem Gebiet mit hellorangenen Linien (mittlerer Teil des Graphs) und die der Beprobung atmosphärischer Hintergrundluftmassen in Blau (unterer Teil des Graphs). Mit gestrichelten Linien sind gesondert hervorgehoben die Messungen auf der Autobahn („Autobahn“), windabwärts der Industrieanlage („Industrie“) und innerhalb des ausgedehnten Waldgebietes („Wald“). Die Größenverteilung der Messung in geringer Distanz zu einem Holzfeuer ist zwanzigfach verkleinert dargestellt („Feuer“). Die y-Achsen sind teilweise unterschiedlich skaliert.

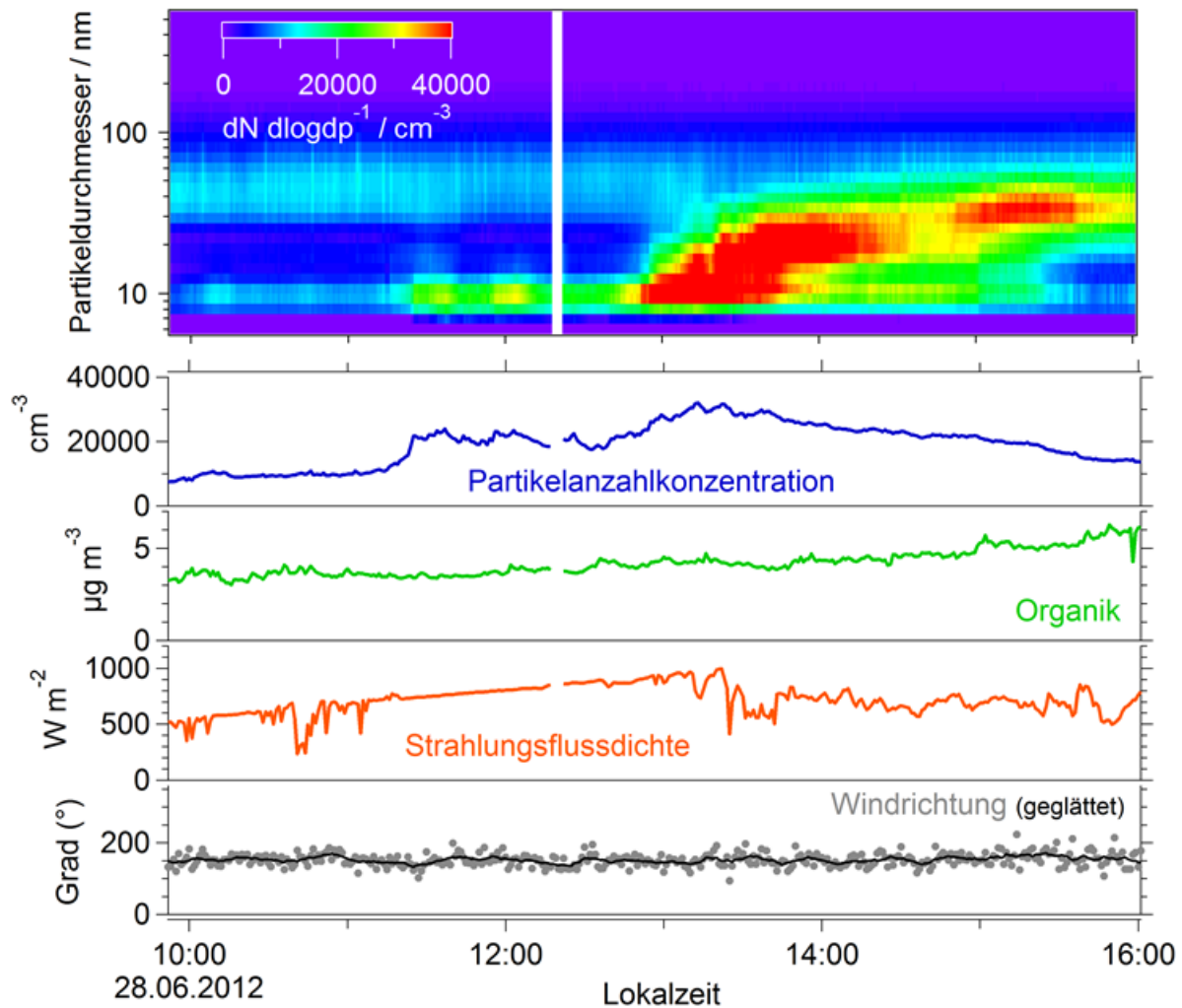


Abbildung 47: Partikelneubildungsereignis: Oberer Teil der Grafik: Darstellung der zeitlichen Veränderung der Partikelgrößenverteilung im Bereich von 5.6 nm bis 560 nm (Partikeldurchmesser, aufgenommen mit dem FMPS-Instrument) während der Messung in einem ausgedehnten Waldgebiet (Binger Wald) am 28.06.2012. Die Farbkodierung stellt die Partikelanzahlkonzentration im jeweiligen Größenintervall dar (niedrige Werte: lila bis blau; hohe Werte: gelb bis rot). Die fehlenden Daten um 12:20 Uhr (weiße Lücke) sind auf einen Müllwagen zurückzuführen, der am Messstandort vorbeifuhr und kurzzeitig die Messung beeinflusste. Diese Kontamination ist aus den weiterverwendeten Daten herausgenommen worden. Unterer Teil der Grafik: Zeitreihen der gemessenen Partikelanzahlkonzentration (Partikeldurchmesser > 2.5 nm, CPC-Daten), Konzentration des organischen Partikelmaterials, der Strahlungsflussdichte und der Windrichtung.

In Abbildung 47 ist zur besseren Illustration des Partikelneubildungsereignisses die zeitliche Änderung der Partikelgrößenverteilung während dieser Messung als farbkodierte Zeitreihe dargestellt. Ebenfalls gezeigt sind die Zeitreihen der Partikelanzahlkonzentration, der Konzentrationen des organischen Partikelmaterials, der Strahlungsflussdichte und der Windrichtung. Um etwa 11:30 Uhr und dann verstärkt ab 13:00 Uhr lokaler Zeit setzte die Partikelneubildung ein, was als sprunghafter Anstieg der Anzahl der Partikel mit einem Durchmesser um 10 nm erkennbar ist. Die Strahlungsflussdichte der Sonneneinstrahlung

betrug zu diesem Zeitpunkt etwa  $900 \text{ W m}^{-2}$  und war damit sehr hoch. Die biogenen volatilen organischen Substanzen, die von den Bäumen am Vormittag emittiert worden sind, konnten somit schnell oxidiert werden und darauf folgend nukleieren. Im Laufe der nächsten Stunden sind diese Partikel dann durch Kondensation und Koagulation weiter angewachsen, was man anhand der Verschiebung des Partikelkonzentrationsmaximums hin zu immer größeren Partikeldurchmessern erkennen kann („Nukleationsbanane“). Dies zeigt sich auch in den im Laufe dieses Ereignisses langsam zunehmenden Konzentrationen des organischen Partikelmaterials. Da die Partikelneubildung um kurz vor 14:00 Uhr endete, sich das Koagulieren der Partikel jedoch fortsetzte, reduzierte sich die Gesamtpartikelanzahl im Laufe des Tages kontinuierlich. Dies kann man ebenfalls anhand der mit dem CPC gemessenen Partikelanzahlkonzentration sehen. Die Partikelneubildung endete nach etwa einer Stunde, da die Menge an nukleationsfähigen Substanzen vermutlich bereits deutlich reduziert worden war und mittlerweile genug Partikeloberfläche (Kondensationssenke) vorhanden war, auf der das semi-volatile organische Material kondensieren konnte. Zudem nahm die Strahlungsflussdichte nach 13:00 Uhr durch zunehmende Wolkenbedeckung wieder ab. Anhand der gleichbleibenden Windrichtung kann man erkennen, dass während der Messung kein Luftmassenwechsel stattgefunden hat, der das Partikelneubildungsereignis (z. B. durch Überlagerung mit unprozessierten Emissionen einer nahen Quelle) hätte beeinflussen können. Da es sich bei den neu gebildeten Partikeln jedoch um solche natürlichen Ursprungs handelt, auf welche zum Zeitpunkt der Messung vermutlich so gut wie keine bekanntermaßen gesundheitsschädlichen Substanzen aufkondensiert waren, kann man hier im Grunde nicht von einer Verschlechterung der Luftqualität sprechen. Zumindest ist bis heute den Aerosolpartikeln biogenen Ursprungs noch keine direkte gesundheitsschädliche Wirkung nachgewiesen worden.

Zusammenfassend kann man sagen, dass sich bei diesen Praktikumsmessungen gezeigt hat, wie vielfältig das mobile Labor MoLa auch stationär beispielsweise zur Untersuchung der Luftqualität eingesetzt werden kann. Bedingt durch sehr kurze Auf- und Abbauzeiten können mehrere stationäre Messungen an verschiedenen Standorten während eines Tages durchgeführt werden, so dass ein möglichst aussagekräftiger Vergleich der Variation der Luftbelastung (unabhängig von Luftmassenwechseln etc.) möglich ist. Bei Bedarf kann zudem spontan eine mobile Messfahrt ergänzend zu stationären Messungen durchgeführt werden, wie im Rahmen der Untersuchung des Einflusses der Autobahn auf die Luftqualität geschehen. Da das mobile Labor die meiste Zeit über „abfahrbereit“ zur Verfügung steht und außerdem für den Einsatz des MoLa maximal zwei Personen benötigt werden, konnte und kann dieser Praktikumsversuch erstens relativ spontan durchgeführt werden und zweitens lässt er sich mit kleinem Personalaufwand umsetzen. Dies gilt natürlich auch für andere wissenschaftliche Projekte, wie zum Beispiel spontane Messeinsätze bei Ereignissen wie Vulkanausbrüchen, Großfeuern oder Reaktorunfällen.

Bei den hier vorgestellten Praktikumsmessungen hat sich bestätigt, dass die Luftqualität in den urbanen Gebieten tendenziell schlechter ist als in ruralen Gegenden. Allerdings spielt je nach Messgröße die Wetterlage (z. B. Sonneneinstrahlung, Grenzschichthöhe) eine entscheidende Rolle und auch der Einfluss herantransportierter Luftschadstoffe ist nicht zu vernachlässigen. Die mit Abstand schlechteste Luftqualität wurde in unmittelbarer Nähe zu einem Holzfeuer gemessen. Aktuell gesetzlich in Deutschland vorgeschriebene Grenzwerte wurden bezüglich  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_3$  bei keiner Messung überschritten. Der Grenzwert für  $\text{NO}_x$  von  $200 \mu\text{g m}^{-3}$  (Stundenmittel, entspricht bei einer Zusammensetzung von 90 %  $\text{NO}$  und 10 %  $\text{NO}_2$  etwa 150 ppbV; Messnetz ZIMEN, 2012) wurde sehr wahrscheinlich bei der Feuermessung erreicht, jedoch setzte das Messgerät (Airpointer) auf Grund der extrem hohen Konzentrationen dieser Spurengase die Messung in diesem Zeitraum aus. Die Überschreitung von Grenzwerten in unmittelbarer Nähe zu Emissionsquellen wie einem Holzfeuer ist nicht überraschend, diese Überschreitung ist jedoch für die Diskussion der Grenzwerteinhaltung nicht besonders relevant. Während der übrigen Messungen wurde der Grenzwert von  $\text{NO}_x$  nicht überschritten.

### **5.3 Praxisrelevanz der entwickelten Messstrategien und Analysemethoden**

Da die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messstrategien während zahlreichen und vielfältigen Feldmessungen erprobt werden konnten und daher sich auch die Analysemethoden auf umfangreiche Datensätze anwenden ließen, soll hier nun kurz diskutiert werden, welche Praxistauglichkeit sie besitzen. Es soll hier unter anderem darauf eingegangen werden, was die Möglichkeiten der Messungen mit einem mobilen Labor wie dem MoLa sind, welche Verbesserungen für zukünftige Feldmessungen sinnvoll erscheinen und wo die Grenzen des Umsetzbaren liegen.

#### **VORTEILE MOBILER LABORE:**

Mobile Labore haben verschiedene Vorteile gegenüber anderen Messsystemen. Grundsätzlich sind mobile Messfahrzeuge einzigartig in ihrer Flexibilität. Man kann nicht nur innerhalb von Minuten den Standort wechseln, Messungen während der Fahrt sind ebenso möglich. Da die Stromversorgung über den Motor des Fahrzeugs gewährleistet ist, sind ohne größeren Aufwand auch Messungen in abgelegenen Gebieten durchführbar. Die Abgase des MoLa können bei stationären Messungen mit einem Abgasschlauch windabwärts freigesetzt werden. Die komplette Abgasabsaugung ist sehr leicht und kann daher bei einem Windwechsel schnell in ihrer Position versetzt werden. Während der Messfahrten stellt sich das Problem der Eigenkontamination nur bei sehr langsamen Fahrtgeschwindigkeiten. Insbesondere die Praktikumsmessungen haben gezeigt, dass nur maximal zwei Personen benötigt werden, um

eine (einfache) Messung mit dem mobilen Labor durchführen zu können. Der Vorbereitungs-  
aufwand ist eher gering, wenn die gesamte Messapparatur die meiste Zeit einsetzbar  
bereitsteht. Dadurch sind auch spontane Messeinsätze bei einem besonderen Ereignis  
(z. B. Vulkanausbruch, Großbrand, Anströmung stark belasteter Luftmassen) möglich.  
Zusätzlich ist es unkompliziert eine Vergleichsmessung der Instrumente, die in einem mobilen  
Labor installiert sind, mit den Geräten einer anderen Messstation zu realisieren.

#### NACHTEILE MOBILER LABORE:

Einige Nachteile haben mobile Labore zumindest im Vergleich zu ortsfesten Messstationen  
vor allem durch ihre Größe. Im Prinzip lassen sich ortsfeste Messstationen beliebig groß  
anlegen, so dass viele Messgeräte zeitgleich dort betrieben werden können. Der Laderaum des  
MoLa (und auch jedes anderen mobilen Labors) hat nur ein begrenztes Volumen, daher kann  
auch nur eine endliche Anzahl von Messgeräten installiert werden. Hier ist eine zusätzliche  
Beschränkung durch das zulässige Gesamtgewicht des MoLa (3.85 t) gegeben. Diese  
Limitationen sind allerdings häufig abhängig von örtlichen Gegebenheiten auch bei ortsfesten  
Messstationen gegeben. Eine Probenahme weit über Bodenniveau kann mittels Messturm bei  
ortsfesten Messstationen realisiert werden. MoLa hingegen kann maximal mit einem  
Einlassrohr von 7 m Länge auf dem Dach ausgestattet werden (10 m Einlasshöhe), wobei  
auch hier bereits eine Sicherung des Einlasses erfolgen muss. Dafür sind die Einlasssysteme  
des MoLa ausreichend optimiert und charakterisiert worden, wovon man bei anderen Mess-  
stationen, insbesondere nur vorübergehend installierten Messcontainern, nicht grundsätzlich  
ausgehen kann. Diese Einschränkungen gelten nicht nur für mobile Labore die am Boden  
eingesetzt werden, auch flugzeuggetragene Labore sind hinsichtlich des verfügbaren Stau-  
raums und der Nutzlast beschränkt. Hier ist das Zulassungsverfahren zur Ausstattung des  
Flugzeugs mit Einlässen und Geräten aber mitunter deutlich komplizierter (und teurer) als es  
bei MoLa der Fall war.

#### VORTEILE MOBILER MESSUNGEN:

Mobile Messungen haben den Vorteil, dass sie nicht nur die Gegebenheiten an einem  
bestimmten Standort beschreiben können, sondern entlang der gesamten Messstrecke. Möchte  
man beispielsweise die Luftqualität einer Gegend (z. B. rund um einen Industriestandort)  
kartieren, dann ist es günstig, wenn man in kurzer Zeit Messungen an vielen Standorten (also  
mobile Messungen) durchführt, da dann die zeitliche Änderung der Emissionsquelle und der  
meteorologischen Gegebenheiten keine große Verzerrung der Messergebnisse zur Folge hat.  
Hierfür ist allerdings die Verwendung zeitlich hochauflösender Messgeräte notwendig, was  
bei MoLa für die meisten Messparameter gegeben ist. Andernfalls kann man schnell  
fluktuierende oder kleinskalige Phänomene nicht erfassen. Gerade bei der Untersuchung von  
Prozessen, die während des Transports eines Luftpakets stattfinden, ist es günstig, diesem

Luftpaket während der Messung folgen zu können. Eine derartige quasi-Lagrange'sche Messung ist tatsächlich nur mit mobilen Laboren am Boden oder Zeppelin und Hubschraubern in der Höhe möglich. Normale Flugzeuge bewegen sich sehr schnell und können sich nur auf einem Zickzackkurs annähernd gemeinsam mit einem Luftpaket fortbewegen. Ortsfeste Messstationen sind natürlich kurzfristig räumlich überhaupt nicht flexibel. Hat man eine direkte Anzeige der aktuellen Messdaten, dann ist es bei mobilen Messungen auch möglich, die Messstrategie an die tatsächlichen Umgebungsbedingungen anzupassen. Erstreckt sich beispielsweise die Abluffahne einer Stadt viel weiter als vermutet, dann lässt sich die Messroute einfach ausdehnen, was bei Flugrouten auf Grund regulatorischer Randbedingungen deutlich schwieriger und bei stationären Messungen unmöglich ist.

#### NACHTEILE MOBILER MESSUNGEN:

Allerdings gibt es auch handfeste Nachteile mobiler Messungen, wie beispielsweise die Kontamination der Messdaten durch lokale Emissionen. Der Standort einer ortsfesten Messstation wird in der Regel so ausgewählt, dass die Bedingungen möglichst ideal für das zu untersuchende Phänomen sind. Bei mobilen Messungen mit einem Messfahrzeug ist man jedoch auf das vorhandene Straßennetz angewiesen. Hier kann man zwar wenig befahrene Nebenstraßen auswählen, jedoch muss hier trotzdem mit vielfältigen unerwünschten lokalen Einflüssen gerechnet werden (siehe Abschnitt 4.1). Möglicherweise kann man auf solchen Straßen auch nicht so schnell fahren wie es notwendig wäre, um eine quasi-Lagrange'sche Messung zu gewährleisten. Selbst wenn man mit aufwendigen Verfahren lokale Störeinflüsse aus den Daten eliminiert, kann man nie ausschließen, dass dennoch ein Einfluss solcher auf die Messdaten vorliegt. Außerdem ist es sehr zeitaufwendig beispielsweise eine Videoanalyse einer Messung von mehreren Wochen Dauer durchzuführen. Des Weiteren wird mit einer mobilen Messung trotz hoher zeitlicher und räumlicher Flexibilität immer noch nur eine räumlich begrenzte Momentaufnahme des Zustands der Atmosphäre aufgezeichnet. Stellt man eine Karte der Luftqualität für ein bestimmtes Gebiet basierend auf mobilen Messungen dar, dann muss hier berücksichtigt werden, dass es sich trotzdem sowohl zeitlich als auch räumlich um eine Extrapolation der Daten handelt. Eine Kombination der mobilen Daten mit denen mehrerer ortsfester Messstationen ist daher für viele Messsituationen durchaus sinnvoll.

#### MESSSTRATEGIEN ZUR UNTERSUCHUNG DER ABLUFTFAHNE EINER GROßSTADT:

Im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagnen hat sich gezeigt, dass es insbesondere zur Untersuchung der Abluffahne einer Großstadt von Vorteil ist, mehrere unterschiedliche Messstrategien anzuwenden. Die Kombination aus Radialmessfahrten, Querschnittsmessungen und stationären Messungen erlaubt es, einen sehr detaillierten Einblick in die Charakteristika der advehierten urbanen Emissionen zu gewinnen. Radialfahrten alleine können keine Auskunft über das Querschnittsprofil der Abluffahne geben, wohingegen Querschnittsmessungen nur

limitierte Aussagen über die radiale Erstreckung der Abluffahne und auftretende Transformationsprozesse zulassen. Stationäre Messungen an Standorten mit vernachlässigbarer lokaler Kontamination bieten die Möglichkeit, sehr genau den Beitrag der urbanen Luftverschmutzung zur Gesamtbelastung einer Luftmasse zu bestimmen, sofern man auf Grund einer Winddrehung sowohl urban beeinflusste als auch unbeeinflusste Luftmassen beproben kann. Ein aufwendiges Bereinigen der Messdaten mittels Videoanalyse ist hinterher bei geeigneter Standortwahl nicht notwendig. Kontinuierliche Winddrehungen lassen ebenfalls die Aufzeichnung eines Querschnittsprofils der Abluffahne zu. Andererseits wird hier nur der zeitliche Verlauf der Zusammensetzung der Atmosphäre an einem einzigen Ort untersucht, der unter Umständen nicht repräsentativ für andere Standorte ist.

Es hat sich im Rahmen dieser Arbeit herausgestellt, dass gerade Transformationsprozesse im atmosphärischen Aerosol mit mobilen Messungen zumindest am Boden nur schwer erfassbar sind. Die Hintergrundkonzentrationen der Luftschadstoffe sind zumindest im Großraum Nord-Frankreich so hoch (bzw. die Emissionen von Paris sind so schwach), dass man mit einer Radialmessfahrt keine signifikanten Effekte neben Verdünnungsprozessen auf Grund von Luftturbulenz messen kann. Hier hat sich gezeigt, dass es sinnvoller ist, das mobile Labor stationär in Kombination mit einer ortsfesten Messstation so einzusetzen, dass die gleichen Luftmassen über längere Zeit beprobt werden können. Dadurch lässt sich einerseits der Einfluss lokaler Störfaktoren besser vermeiden und andererseits können die Daten von mehreren Stunden Messzeit gemittelt analysiert werden. Gerade für die Berechnung des Einflusses der Abluffahne auf die lokale Luftqualität haben sich die Querschnittsfahrten als sehr brauchbar herausgestellt. Da hier zeitnah sowohl urban geprägte als auch Hintergrundluftmassen beprobt wurden, kann der Beitrag der städtischen Emissionen relativ zuverlässig berechnet werden. Die ortsfesten Messstationen, die im Rahmen des MEGAPOLI-Projektes betrieben wurden, waren alle nicht geeignet gelegen, um Messungen in Hintergrundluftmassen komplett ohne Einfluss der Großstadtemissionen durchzuführen.

Die Aussagen über die Eigenschaften der Abluffahne werden dadurch etwas eingeschränkt, dass die Luftqualitätsvorhersagen einen gewissen Unsicherheitsbereich haben. Zwar ließ sich relativ gut die ungefähre Advektionsrichtung der urbanen Emissionen im Voraus bestimmen, jedoch ist gerade für Radialmessfahrten innerhalb der Abluffahne eine Genauigkeit von wenigen Grad notwendig. Vergleicht man die tatsächlich gemessene Position der Abluffahne und das Resultat des Prev'Air-Modells, dann kann man Abweichungen des Zentrums der Abluffahne von mehreren Grad beobachten (siehe Abbildung 37). Liegt bei einer Radialmessung die Fahrtroute nicht während des gesamten Messzeitraums innerhalb der Abluffahne, obwohl man dies annimmt, dann interpretiert man die Messdaten zwangsläufig falsch. Andererseits weist zumindest die Abluffahne von Paris einen Durchmesser von

mehreren Kilometern auf, so dass es bei stabilen Windbedingungen (Windrichtungsänderung  $< 10^\circ$ ) nicht sehr wahrscheinlich ist, die Abluftfahne komplett zu „verpassen“.

Insgesamt haben sich die entwickelten Messstrategien als innerhalb ihrer Grenzen durchaus praxistauglich erwiesen. Eine Verbesserung wäre beispielsweise ein mobiles Labor auf einem Zeppelin einzurichten (was von anderen Gruppen bereits realisiert wurde). Das würde das Problem der lokalen Emissionen deutlich reduzieren. Andererseits sind solche Zeppelin-basierten Messungen um einiges aufwendiger und kostspieliger als die Messungen mit MoLa. Messungen in Bodennähe gestalten sich hiermit ebenfalls schwieriger, dafür kann man mit einem Zeppelin die gesamte Grenzschicht beproben. Zudem kann nicht bei jeder Wetter-situation (z. B. bei starkem Wind) eine Zeppelin-Messung durchgeführt werden.

#### BEREINIGUNG DER DATEN VON LOKALER KONTAMINATION:

Es hat sich gezeigt, dass zumindest bei mobilen Messungen auf moderat bis stärker befahrenen Straßen die Bereinigung der Daten von lokalen Kontaminationen am zuverlässigsten per Videoanalyse möglich ist. Zwar handelt es sich um eine sehr zeitaufwendige Prozedur (ca. 30 min Analysezeit pro 1 h Messzeit), doch hat sie den Vorteil, dass man die Messsituation direkt bewertet ohne indirekt den Verlauf der Messdaten als Kriterium zu verwenden. Damit werden alle Messgrößen gleich behandelt und es können auch Messdaten mit geringerer Zeitauflösung korrigiert werden. Auf der anderen Seite sind natürlich nicht sämtliche Umgebungseinflüsse auf den Videos sichtbar, so dass gewisse Störeinflüsse unentdeckt bleiben können. Mittlerweile verfügt das Programm, das in MoLa dazu dient, die aktuellen Messwerte anzuzeigen, über eine Funktion, die es ermöglicht, während der Fahrt per Knopfdruck den Zeitpunkt eines bestimmten Ereignisses zu notieren. So kann man zumindest die zeitaufwendige Videoanalyse der Daten dadurch ersetzen, dass während der Fahrt Kontaminationsereignisse sekundengenau festgehalten werden können und als Kontaminationsmaske hinterher direkt zur Verfügung stehen. Eine Bereinigung mobiler Messdaten ist grundsätzlich notwendig, zumindest wenn unter normalen Verkehrsbedingungen gemessen wurde und die Verkehrsemissionen selbst nicht das Ziel der Messung sind (wie z. B. bei der Praktikumsmessung zur Untersuchung der Luftqualität auf der Autobahn). Andernfalls ist eine sinnvolle Interpretation mobiler Messdaten nicht möglich.

#### BESTIMMUNG DER LUFTMASSENHERKUNFT:

Zur Bestimmung der Luftmassenherkunft, deren Kenntnis bei vielen Messungen essentiell zur Analyse der Messdaten ist, hat sich gezeigt, dass es am besten ist, jede verfügbare Informationsquelle zu nutzen. HYSPLIT-Trajektorien alleine können nur die großräumige Luftmassenherkunft angeben, in Kombination mit Modellvorhersagen, Windmessdaten und dem zeitlichen Verlauf der Messgrößen lässt sich jedoch zumindest für die Untersuchung der Abluftfahne einer Großstadt die Luftmassenherkunft hinreichend genau bestimmen. Man

könnte auf noch aufwendigere Trajektorienprogramme zurückgreifen, diese sind jedoch in der Regel nicht frei verfügbar und müssen mit einem deutlich größeren Arbeitsaufwand erstellt werden.

#### ANWENDUNG KOMPLEXER ANALYSEPROGRAMME:

Komplexe Analyseprogramme wie PIKA oder PMF lassen sich problemlos auch auf mobile Messdatensätze anwenden. Es ist jedoch darauf zu achten, wie man die Eingangsdatensätze zuvor präpariert, um ein bestmögliches Ergebnis zu erzielen. Eine Anwendung des PMF-Algorithmus auf hochaufgelöste AMS-Daten wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Um die Ergebnisse, die mit den ganzzahlig aufgelösten Daten erzielt wurden, mit den Resultaten der hochaufgelösten Daten zu vergleichen, könnte man den PMF-Algorithmus auch noch auf den hochaufgelösten AMS-Datensatz anwenden. Jedoch muss hierfür die Auflösung der AMS-Daten sehr gut sein, was für den MEGAPOLI-Datensatz nur für die ersten 100 m/z der Fall ist.

#### VERGLEICHSMESSUNGEN:

Vergleichsmessungen mit anderen Messstationen oder auch mobilen Laboren haben sich als sehr sinnvoll herausgestellt, um die Qualität der eigenen Messdaten einschätzen zu können. Wenn mit drei verschiedenen Messgeräten qualitativ und quantitativ die gleichen Messergebnisse bei der Beprobung derselben Luftmassen erzielt werden, kann man sich relativ sicher sein, dass der Fehler der Messungen moderat ist. Zeigen hingegen Instrumente Abweichungen im Bereich von mehrstelligen Prozenten, ist es fraglich, ob man noch von einer quantitativen Messung sprechen kann.

Zusammengefasst haben sich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messstrategien und Analysemethoden als praxistauglich erwiesen, nicht nur für die Untersuchung der Abluftfahne einer Großstadt, sondern auch für die Untersuchung der Luftqualität sowohl an unterschiedlichen Standorten als auch zu ihrer Kartierung in verschiedenen Regionen und wissenschaftlichen Kontexten. Damit bietet sich eine große Bandbreite der Anwendung dieser Methoden. Optimierungsmöglichkeiten wurden in diesem Kapitel diskutiert und lassen sich teilweise für zukünftige Messungen bereits einsetzen.



Seit einigen Jahrzehnten sind Landflucht und zunehmende Urbanisierung als globale Phänomene beobachtbar. Je größer die Ansammlung anthropogener Emissionsquellen an einem Ort ist, desto schlechter ist tendenziell die Luftqualität innerhalb dieser Agglomeration, aber auch in den windabwärts gelegenen Gebieten. Forschungsvorhaben wie das MEGAPOLI-Projekt untersuchen die Auswirkungen urbaner Emissionen auf die Umwelt und das Klima. Zur Untersuchung zeitlich und räumlich fluktuierender Phänomene werden seit einigen Jahren vermehrt mobile Labore verwendet. In dieser Arbeit wurde zum ersten Mal das mobile Aerosolforschungslabor MoLa zur Charakterisierung der Abluffahne einer Millionenstadt am Beispiel der Stadt Paris eingesetzt. Die hierfür entwickelten Messstrategien umfassen einerseits Querschnittsfahrten zur Beprobung der Abluffahne und atmosphärischer Hintergrundluftmassen, woraus sich unter anderem Erkenntnisse über die Struktur und Homogenität der Abluffahne gewinnen lassen. Andererseits wurden quasi-Lagrange'sche Radialmessfahrten zur Erkundung der räumlichen Erstreckung der Abluffahne sowie darin auftretender Transformationsprozesse durchgeführt. Stationäre Messungen ergänzten den Datensatz und ließen sich zudem mit dem Ziel des Messgerätevergleichs neben ortsfesten Messstationen oder anderen mobilen Laboren einsetzen.

Die Analyse der mobilen Messdaten erforderte die Entwicklung neuer Methoden zur Bereinigung eines Datensatzes von lokalen Kontaminationen. Eine automatisierte Entfernung kontaminierter Datenpunkte hat sich als unzureichend herausgestellt, weshalb eine visuelle Auswertung der während der Messfahrten aufgezeichneten Webcam-Videos durchgeführt wurde. Somit ließ sich der Großteil der lokalen Emissionen nach objektiven Kriterien aus den Datensätzen aller Messgeräte entfernen. Verschiedene komplexe Analyseprogramme wurden angewendet, um aus den MEGAPOLI-Datensätzen Informationen über das O/C-Verhältnis und die Unterklassifizierung des organischen Aerosolpartikelmaterials zu gewinnen. Die Anwendung des PMF-Algorithmus wurde hinsichtlich der verschiedenen Unsicherheiten geprüft, welche unter anderem durch die Auswahl des Eingangsdatensatzes sowie die freie Wahl einiger Eingabeparameter des Programmes bedingt sind. Eine Validierung verschiedener Methoden zur Bestimmung der Luftmassenherkunft führte zu dem Ergebnis, dass sich die Position der Abluffahne von Paris am besten durch die Kombination aus Simulationen des Prev'Air-Luftqualitätsmodells, HYSPLIT-Trajektorien und lokalen Windmessungen bestimmen lässt. Die Ergebnisse diverser Vergleichsmessungen führten zu dem Schluss, dass die Qualität der Messdaten des MoLa mit der anderer Messeinrichtungen vergleichbar ist.

Als Ergebnis der Anwendung der hier entwickelten Messstrategien und Analysemethoden konnte eine detaillierte Charakterisierung der Abluftfahne der Megastadt Paris durchgeführt werden. Diese Abluftfahne ließ sich über eine deutliche Erhöhung der Indikatoren für unprozessierte Luftverschmutzung identifizieren. Basierend darauf konnten die mittleren Konzentrationen verschiedener Spurengase und der Hauptbestandteile der Aerosolpartikel im  $PM_{10}$ -Größenbereich sowie deren Gesamtkonzentration und Größenverteilung in der Abluftfahne denen atmosphärischer Hintergrundluftmassen gegenübergestellt werden. Daraus ließ sich der mittlere Beitrag der urbanen Emissionen zur Gesamtbelastung der betroffenen Atmosphäre berechnen.

Während des Sommers setzt sich die Abluftfahne hauptsächlich aus Ruß und organischem Partikelmaterial der Quellen Verkehr und Kochen zusammen, wobei der Anteil des teilweise oxidierten Aerosols aus weiteren Quellen (z. B. aus Industrieprozessen) ebenfalls stark erhöht ist. Im Winter kommt als dritte wichtige Quelle die Biomasseverbrennung hinzu, wohingegen keine Zunahme des teilweise oxidierten Aerosols anderer Quellen auftritt. Die Partikelmassenkonzentration ist im Sommer durch die Abluftfahne etwa um 30 % und im Winter um 10 % erhöht, wobei der Oxidationsgrad der Aerosolpartikel, welcher ein Indikator für das Alter derselben ist, etwa um 15 % reduziert ist. Besonders starke Konzentrationserhöhungen werden für PAKs beobachtet, wo im Mittel im Sommer eine Zunahme um 200 % und im Winter um 130 % festgestellt worden ist. Die Aerosolpartikel, die auf urbane Emissionen zurückzuführen sind, werden im Sommer sowohl in der Nukleations- als auch in der Akkumulationsmode gefunden, wohingegen sie im Winter fast ausschließlich in Letzterer zu finden sind. Jahreszeitliche Unterschiede finden sich ebenfalls in den Spurengaskonzentrationen, wo sich vor allem die Reduktion der Reaktionsrate der Ozonbildung im Winter zeigt.

Die Struktur der Abluftfahne kann als Gauß-förmig im Querschnitt mit einem exponentiellen Abfall der Konzentrationen wenig prozessierter Luftschadstoffe mit zunehmender Distanz zur Stadt beschrieben werden. Hierfür ist hauptsächlich die turbulente Vermischung der Abluftfahne mit Umgebungsluftmassen verantwortlich. Diese Ergebnisse konnten ebenfalls in den modellierten Konzentrationen zweier wenig prozessierter Luftschadstoffe gefunden werden, wobei Differenzen bezüglich der Quantität und der Orientierung der Abluftfahne im Vergleich zu den Messdaten beobachtet wurden. Transformationsprozesse in Form von Oxidation des organischen Partikelmaterials ließen sich im Sommer, jedoch nicht im Winter, durch Kombination stationärer Messungen des MoLa und der Daten einer ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris nachweisen. Ein leichtes Anwachsen der Aerosolpartikel in der advehierten Abluftfahne ließ sich auch hier exemplarisch zeigen. Der Vergleich mit anderen Studien hat gezeigt, dass die hier präsentierten Ergebnisse mit bereits publizierten Resultaten im Einklang sind, jedoch durchaus auch neue Aspekte aufweisen.

Weitere Anwendungsmöglichkeiten des mobilen Labors MoLa wurden bei einer Überführungsfahrt von Deutschland nach Spanien und zurück im Rahmen einer stationären Feldmesskampagne an der iberischen Küste demonstriert. Die aus diesen Messfahrten resultierende Kartierung der Verteilung atmosphärischer Luftschadstoffe zeigt, dass hauptsächlich urbane und industrielle Ballungszentren von wenig prozessierter Luftverschmutzung betroffen sind. Herantransportierte, prozessierte (d. h. gealterte) Luftschadstoffe sind jedoch regional verteilt und hängen von der Luftmassenherkunft ab. Die Untersuchung der Luftqualität an verschiedenen Standorten in der Umgebung der Stadt Mainz im Rahmen des meteorologischen Praktikums erweitert diese Aussage um einen Einblick in die Variation der Luftverschmutzungsintensität abhängig von der Wetterlage und der Nähe zu anthropogenen Quellen. Damit konnte gezeigt werden, dass sich die im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Messstrategien und Analysemethoden nicht nur auf die Untersuchung der Abluftfahne einer Großstadt, sondern auch auf verschiedene andere wissenschaftliche und umweltmesstechnische Fragestellungen anwenden lassen.

Der mit dem mobilen Labor MoLa während der MEGAPOLI-Feldmesskampagnen aufgenommene Datensatz beinhaltet über die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse hinaus noch weiteres Potential. Die Charakterisierung der Abluftfahne könnte in einigen Punkten noch vertieft werden. Zum einen wäre eine Anwendung des PMF-Algorithmus auf die hochaufgelösten AMS-Daten möglich. Damit ließen sich eventuell zusätzlich zu den in dieser Arbeit präsentierten PMF-Faktoren noch weitere PMF-Faktoren identifizieren. Die Aerosolorganik könnte möglicherweise auch noch weiter differenziert werden in Bezug auf potentielle Quellen oder atmosphärisches Alter. Der PMF-Algorithmus lässt sich außerdem nicht nur auf die gemessene Aerosolorganik anwenden. Ebenso können die Zeitreihen aller Messgrößen zu einer Eingangsmatrix zusammengefasst werden, die dann durch den Algorithmus ebenfalls wieder in verschiedene PMF-Faktoren (konstante Profile und die zugehörige zeitliche Variation als Zeitreihe) zerlegt wird. Auf diese Weise ließe sich eventuell ein PMF-Faktor finden, der die Abluftfahne repräsentiert und somit zur Identifizierung dieser auch für andere Datensätze verwendet werden könnte. Ein Beispiel für die Anwendung des PMF-Algorithmus auf andere Messdaten als die Aerosolorganik (in diesem Fall Partikelgrößenverteilungen) ist in Harrison et al. (2011) zu finden.

Die Charakterisierung der Abluftfahne von Paris basiert in dieser Arbeit bisher nur auf Messdaten, die am Boden gewonnen wurden. Um ein dreidimensionales Bild der Abluftfahne zu bekommen, wäre eine Kombination der mobilen MoLa-Messdaten mit den Flugzeugmessdaten aber auch den Resultaten der Prev'Air-Modellrechnungen der verschiedenen Höhenschichten möglich. Somit ließe sich eine Aussage darüber treffen, wie stark und homogen die Abluftfahne nicht nur in der Horizontalen sondern auch in der Vertikalen mit Hintergrundluft-

massen vermischt und verdünnt wird. Das Zentrum der Abluffahne, das heißt die Region mit den höchsten Werten der Schadstoffkonzentrationen urbanen Ursprungs, muss durchaus nicht auf Bodenniveau sondern kann auch in einigen hundert Metern Höhe zu finden sein, je nachdem in welchem Abstand zur Stadt man sich befindet (siehe Unterabschnitt 2.1.1). Um die Ergebnisse der MoLa-Messungen zu validieren und in ein größeres Umfeld einzuordnen, wäre eine Zusammenschau möglichst vieler Messdaten der verschiedenen ortsfesten Messstationen aber auch der anderen mobilen Messplattformen, die während beider MEGAPOLI-Kampagnen im Einsatz waren, anzustellen. Damit ließe sich einerseits ein räumliches (dreidimensionales) Bild der Luftqualität im Großraum Paris erzeugen. Andererseits wäre eine Aussage darüber möglich, in wieweit mobile Messungen geeignet sind, einen wertvollen Beitrag zur Verbesserung von Luftqualitäts- oder Chemie-Transport-Modellen zu liefern.

Einen weiteren Ansatzpunkt bieten die Messdaten, welche für die Charakterisierung der Abluffahne von Paris als lokale Kontaminationen aus dem Datensatz entfernt wurden, um aussagekräftige Resultate über die Hintergrundluftbelastung und die Abluffahne zu erhalten. Diese lokalen Kontaminationen (z. B. von Kraftfahrzeugen) sind jedoch unter einem anderen Gesichtspunkt sehr relevant, da sie die lokale Luftqualität beispielsweise auf Straßen oder in Ortschaften maßgeblich beeinflussen können. Je weiter man von Flächenquellen wie einer Großstadt entfernt ist, umso weniger wird die Abluffahne dieser einen Einfluss auf die lokale Luftqualität haben. Ein mögliches zukünftiges Projekt besteht daher darin, die lokale Luftqualität in den ruralen Gebieten rund um Paris zu untersuchen, und zwar im Hinblick auf den unterschiedlichen Einfluss einerseits der Abluffahne und andererseits der lokalen Quellen vor Ort. Konkret ließe sich zum Beispiel der Datensatz aufteilen in Messfahrten außerhalb von Orten und in Ortsdurchfahrten. Hier sollte sich vor allem der Einfluss der variierenden lokalen Emissionsquellen auf die Luftqualität bemerkbar machen, wenig beeinflusst davon, ob die Messungen innerhalb oder außerhalb der Abluffahne stattgefunden haben. Anhand einer derartigen Betrachtung der Messdaten bezüglich des Einflusses lokaler Emissionsquellen kann ein Vergleich zum Einfluss der Abluffahne auf die lokale Luftqualität gezogen werden. Hierfür können entweder die in dieser Arbeit präsentierten mittleren Charakteristika der Abluffahne oder Fallbeispiele aus Messungen innerhalb und außerhalb der Abluffahne herangezogen werden. Ein weiterer interessanter Ansatzpunkt ist, den Einfluss einiger meteorologischer Effekte (z. B. Auswaschung von Aerosolpartikeln und Spurengasen durch Niederschlag) anhand von Fallbeispielen näher zu untersuchen. Der Einfluss der meteorologischen Effekte auf die Luftqualität ließe sich dann beispielsweise mit dem Einfluss der Abluffahne auf die lokale Luftqualität vergleichen.

Das mobile Labor lässt sich für zukünftige Messungen durch weitere Messgeräte ergänzen. Beispielsweise kann ein Instrument zur Messungen des Spurengases Ammoniak ( $\text{NH}_3$ )

hinzugefügt werden. Einerseits wird Ammoniak von sowohl natürlichen als auch anthropogenen Quellen wie Vegetation, Tieren, Biomasseverbrennung und Düngemitteln abgegeben und andererseits ist es wesentlich für die Bildung von Ammoniumnitrat, -sulfat und -chlorid in den Aerosolpartikeln. Dieses Instrument liefert daher eine interessante Messgröße zum Beispiel zur Untersuchung der Emissionen aus landwirtschaftlichen Prozessen. Mit dem aktuellen Aufbau in MoLa werden die Spurengase NO, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und CO mit verschiedenen Messmodulen in Metznetzqualität gemessen. Diese Messmodule könnten gegen Messgeräte ausgetauscht werden, die eine höhere Sensitivität besitzen als die aktuellen Instrumente. Die Konzentration von NO<sub>2</sub> kann zurzeit nicht direkt gemessen werden, sondern lässt sich nur aus der zeitlich versetzten Messung von NO und NO<sub>x</sub> berechnen. Eine Verbesserung wäre, gerade für zeitlich hochaufgelöste Messungen von Luftmassen mit starker Variation der NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (z. B. im Straßenverkehr), eine direkte Messung von NO<sub>2</sub> vorzunehmen. Eine weitere instrumentelle Verbesserung wäre, eine Verdünnungseinheit in das Aerosoleinlasssystem zu integrieren. In Situationen mit einer hohen Spurengas- und Aerosolpartikelkonzentration (z. B. bei Emissionsmessungen in kurzer Distanz zu einer starken Quelle wie einem Holzfeuer) kann somit eine Überladung der Messgeräte vermieden werden. Interessant wäre es auch, die Aerosolpartikel auf ihre Eignung als Wolkenkondensationskerne oder Eiskeime zu untersuchen. Hierfür sind Wolkenkondensationskernzähler oder Eiskeimzähler die geeigneten Instrumente.

Hinsichtlich der Auswertung der mobilen Messdaten können die beiden Datenaufnahme- und Datendarstellungs-Programme weiterentwickelt werden. Mittlerweile werden zwar alle Messdaten (außer die des AMS) in einem gemeinsamen Programm gesammelt, so dass das aufwendige Laden aller Einzeldatensätze wie noch zu Beginn dieser Doktorarbeit entfällt. Die Daten sind jedoch weiterhin nicht auf eine gemeinsame Zeitachse gemittelt, sondern liegen weitgehend in der ursprünglichen Zeitauflösung vor. Die Vorgabe einer oder mehrerer Zeitachsen erscheint hilfreich, auf welche die Messdaten dann alle automatisch gemittelt würden. Eine weitere Verbesserungsmöglichkeit besteht in der Option, für beliebige Zeitintervalle Mittelwerte der Messdaten berechnen und darstellen zu können. Zur Entfernung lokaler Kontaminationen gibt es mittlerweile die Möglichkeit, während der Fahrt per Knopfdruck am Computer den Start- und Endpunkt von Einzelereignissen (z. B. Fahrt durch einen Ort) festzuhalten. In einem nächsten Schritt soll nun eine Art Maske erstellt werden, die sich dann direkt auf die Messdaten anwenden lässt. Die angesprochenen Verbesserungen werden nicht nur die detaillierte Auswertung eines mobilen Datensatzes erleichtern und beschleunigen, sondern auch die Erstellung von „Quicklooks“ im Anschluss an eine Messfahrt wäre ohne großen Aufwand möglich. Dies erscheint für die Optimierung der Messfahrten während eines Messprojekts und die Diskussion der Messergebnisse während kurzfristiger Treffen mit anderen Wissenschaftlern („Datenmeeting“ während einer Messkampagne) von Vorteil.

Um das Interesse der Meteorologie-Studenten für experimentelle wissenschaftliche Untersuchungen und insbesondere die Analyse der Luftqualität weiter zu fördern, sollte MoLa auch weiterhin im Rahmen des meteorologischen Praktikums der Johannes Gutenberg-Universität Mainz eingesetzt werden. Hier lassen sich bei zukünftigen Praktikumsversuchen beispielsweise die Luftqualität in unmittelbarer Nähe einer Großquelle wie einer Kläranlage, einem Flughafen, einem Hafen (in Anlehnung an die Studie in Diesch et al., 2012b) oder einer Großbaustelle untersuchen. Eine weitere Möglichkeit wäre zu untersuchen, ob das Luftqualitätsmessnetz einer Stadt (z. B. Mainz, Wiesbaden oder Frankfurt) eine wirklich repräsentative Aufzeichnung der Luftqualität ermöglicht. Fehlen beispielsweise Messstationen an wichtigen Verkehrswegen, dann wird die Güte der Luftqualität möglicherweise überschätzt. Sind hingegen urbane oder auch rurale Hintergrundstationen ungünstig platziert (z. B. die meiste Zeit windabwärts einer lokalen Quelle), dann kann die Luftqualität eventuell systematisch zu schlecht eingestuft werden. Auch die Effektivität der im Rhein-Main-Gebiet neu eingeführten Umweltzonen ließe sich weiter untersuchen. So bestehen bereits kritische Einwände bezüglich der Effektivität dieser Maßnahme (Forschungsinformationssystem, 2012). Da MoLa eine große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten bietet, ist selbst im Rahmen der kurzen Praktikumsmessungen die Untersuchung interessanter Fragestellungen möglich.

## BIBLIOGRAPHIE

---

ADAC: [http://adac.de/reise\\_freizeit/stadt\\_region\\_land/default.aspx](http://adac.de/reise_freizeit/stadt_region_land/default.aspx) (letzter Zugriff 08.10.2012).

AERO-TRAM: Messungen der räumlichen Variabilität der Luftqualität in einem Ballungsraum mittels einer Straßenbahn, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), <http://www.aero-tram.kit.edu> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F. und Jimenez, J. L.: Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 79, 8350-8358, 2007.

Aiken, A. C., DeCarlo, P. F., Kroll, J. H., Worsnop, D. R., Huffman, J. A., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Mohr, C., Kimmel, J. R., Sueper, D., Sun, Y., Zhang, Q., Trimborn, A., Northway, M., Ziemann, P. J., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Prévôt, A. S. H., Dommen, J., Duplissy, J., Metzger, A., Baltensperger, U. und Jimenez, J. L.: O/C and OM/OC Ratios of Primary, Secondary, and Ambient Organic Aerosols with High-Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478-4485, 2008.

Akimoto, H.: Global Air Quality and Pollution, *Science*, 302, 1716-1719, 2003.

Allan, J. D., Williams, P. I., Morgan, W. T., Martin, C. L., Flynn, M. J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G. J., Gallagher, M. W. und Coe, H.: Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647-668, 2010.

Alfarra, M. R., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V. A., Schreiber, D., Mohr, M. und Baltensperger, U.: Identification of the mass spectral signature of organic aerosol from wood burning emissions, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770-5777, 2007.

AMS-Massenspektren-Datenbank: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Andreae, M. O.: Aerosols Before Pollution, *Science*, 315, 50-51, 2007.

Andreae, M. O.: A New Look at Aging Aerosols, *Science*, 326, 1493-1494, 2009.

Bahreini, R., Ervens, B., Middlebrook, A. M., Warneke, C., de Gouw, A. J., DeCarlo, P. F., Jimenez, J. L., Brock, C. A., Neuman, J. A., Ryerson, T. B., Stark, H., Atlas, E., Brioude, J.,

Fried, A., Holloway, J. S., Peischl, J., Richter, D., Walega, J., Weibring, P., Wollny, A. G. und Fehsenfeld, F. C.: Organic aerosol formation in urban and industrial plumes near Houston and Dallas, Texas, *J. Geophys. Res.*, 114, D00F16, 2009.

Baumbach, G.: *Air Quality Control*, 1. Auflage, Verlag Springer, Berlin / Heidelberg, ISBN 3-540-57992-3, 1996.

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., van der Gon, H. A. C. D., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Ghersi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A. und Baltensperger, U.: Will regional emissions control fine particulate matter levels in future megacities?, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012-13642, im Review-Prozess, 2012.

Belikov, I. B., Brenninkmeijer, C. A. M., Elansky, N. F. und Ral'ko, A. A.: Methane, Carbon Monoxide, and Carbon Dioxide Concentrations Measured in the Atmospheric Surface Layer over Continental Russia in the TROICA Experiments. *Izvestiya, Atmospheric and Oceanic Physics*, 42, 46-59, 2006.

Bukowiecki, N., Dommen, J., Prévôt, A. S. H., Richter, R., Weingartner, E. und Baltensperger, U.: A mobile pollutant measurement laboratory – measuring gas phase and aerosol ambient concentrations with high spatial and temporal resolution. *Atmos. Env.*, 36, 5569-5579, 2002.

Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Jimenez, J. L., Allan, J. D., Alfarra, M. R., Zhang, Q., Onasch, T. B., Drewnick, F., Coe, H., Middelbrook, A., Delia, A., Williams, L. R., Trimborn, A. M., Northway, M. J., DeCarlo, P. F., Kolb, C. E., Davidovits, R. und Worsnop, D. R.: Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Mass Spectrom. Rev.*, 26, 185-222, 2007.

Canagaratna, M. R., Onasch, T. B., Wood, E. C., Herndon, S. C., Jayne, J. T., Cross, E. S., Miake-Lye, R. C., Kolb, C. E. und Worsnop, D. R.: Evolution of Vehicle Exhaust Particles in the Atmosphere, *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 60, 1192-1203, 2010.

Coastline Extractor: U.S. National Geophysical Data Center, NESDIS, NOAA, NGDC GEODAS Coastline Extractor, <http://ngdc.noaa.gov/mgg/shorelines/shorelines.html> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Cocker, D. R., Shah, S. D., Johnson, K., Miller, J. W. und Norbeck, J. M.: Development and Application of a Mobile Laboratory for Measuring Emissions from Diesel Engines: 1. Regulated Gaseous Emissions. *Environ. Sci. and Technol.*, 38, 2182-2189, 2004a.

Cocker, D. R., Shah, S. D., Johnson, K. C., Zhu, X. N., Miller, J. W. und Norbeck, J. M.: Development and application of a mobile laboratory for measuring emissions from diesel engines: 2. Sampling for toxics and particulate matter, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6809-6816, 2004b.

Crippa, M., DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.-L., Prévôt, A. S. H. und Baltensperger, U.: Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22535-22586, 2012.

Crutzen, P. J.: New Directions: The growing urban heat and pollution “island” effect – impact on chemistry and climate, *Atmos. Environ.*, 38, 3539-3540, 2004.

DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. und Jimenez, J. L.: Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer, *Anal. Chem.*, 78, 8281-8289, 2006.

Dentener, F. J. und Crutzen, P. J.: A 3-dimensional model of the global ammonia cycle, *J. Atmos. Chem.*, 19, 331-369, 1994.

Diesch, J.-M., Drewnick, F., Zorn, S. R., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Martinez, M. und Borrmann, S.: Variability of aerosol, gaseous pollutants and meteorological characteristics associated with changes in air mass origin at the SW Atlantic coast of Iberia, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3761-3782, 2012a.

Diesch, J.-M., Drewnick, F., Klimach T. und Borrmann, S.: Investigations of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22269-22307, 2012b.

Draxler, R. R. und Rolph, G. D.: HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>, letzter Zugriff 08.10.2012), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Drewnick, F., Schwab, J. J., Jayne, J. T., Canagaratna, M., Worsnop, D. R. und Demerjian, K. L.: Measurement of ambient aerosol composition during the PMTACS-NY 2001 using an aerosol mass spectrometer. Part I: Mass concentrations, *Aerosol Sci. Tech.*, 38, 92-103, 2004.

Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S. und Worsnop, D. R.: A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) – Instrument Description and First Field Deployment, *Aerosol Sci. Tech.*, 39, 637-658, 2005.

Drewnick, F., Hings, S. S., Alfarra, M. R., Prévôt, A. S. H. und Borrmann, S.: Aerosol quantification with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer: detection limits and ionizer background effects, *Atmos. Meas. Tech.*, 2, 33-46, 2009.

Drewnick, F., Böttger, T., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J. und Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443-1457, 2012.

Drewnick, F.: Speciation analysis in on-line aerosol mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, DOI: 10.1007/s00216-012-6295-x, 2012.

Emissionskataster Niederösterreich: <http://noe-luft.at/schadstoffe.php> (letzter Zugriff 08.10.2012).

European Environment Agency: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/emission-trends-of-sulphur-dioxide-so2> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Fenger, J.: Urban air quality, *Atmos. Environ.*, 33, 4877-4900, 1999.

Fenger, J.: Air pollution in the last 50 years – From local to global, *Atmos. Environ.*, 43, 13-22, 2009.

FLEXPART-Berechnung: [http://zardozi.nilu.no/~andreas/BACKWARD\\_PRODUCTS/MEGA/POLI/index.html](http://zardozi.nilu.no/~andreas/BACKWARD_PRODUCTS/MEGA/POLI/index.html) (letzter Zugriff 08.10.2012).

Forschungsinformationssystem: <http://www.forschungsinformationssystem.de/servlet/is/327428/> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R.,

Burkhart, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Heaffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 22199-22268, 2012.

Freutel, F.: Persönliche Mitteilung, 2012a.

Freutel, F.: Einzelpartikel- und Ensemblemessungen mit dem Aerosolmassenspektrometer (AMS): Untersuchungen zu Quellen und chemischer Zusammensetzung von Aerosolpartikeln im Submikrometerbereich, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012b.

Gros, V., Sciare, J. und Yu, T.: Air-quality measurements in megacities: Focus on gaseous organic and particulate pollutants and comparison between two contrasted cities, Paris and Beijing, *C. R. Geosci.*, 339, 764-774, 2007.

Gurjar, B. R. und Lelieveld, J.: New Directions: Megacities and global change, *Atmos. Environ.*, 39, 391-393, 2005.

Guttikunda, S. K., Tang, Y. H., Carmichael, G. R., Kurata, G., Pan, L., Streets, D. G., Woo, J.-H., Thongboonchoo, N. und Fried, A.: Impacts of Asian megacity emissions on regional air quality during spring 2001, *J. Geophys. Res.*, 110, D20301, 2005.

Harrison, R. M. und Hester, R. E.: Air quality in urban environments, *Issues in Environmental Science and Technology*, Royal Society of Chemistry (RSC) Publishing, London, ISBN 978-1-84755-907-4, 2009.

Harrison, R. M., Beddows, D. C. S. und Dall'Osto, M.: PMF analysis of wide-range particle size spectra collected on a major highway, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 5522-5528, 2011.

Harrison, R. M., Dall'Osto, M., Beddows, D. C. S., Thorpe, A. J., Bloss, W. J., Allan, J. D., Coe, H., Dorsey, J. R., Gallagher, M., Martin, C., Whitehead, J., Williams, P. I., Jones, R. L., Langridge, J. M., Benton, A. K., Ball, S. M., Langford, B., Hewitt, C. N., Davison, B., Martin, D., Petersson, K. F., Henshaw, S. J., White, I. R., Shallcross, D. E., Barlow, J. F., Dunbar, T., Davies, F., Nemitz, E., Phillips, G. J., Helfter, C., Di Marco, C. F. und Smith, S.: Atmospheric chemistry and physics in the atmosphere of a developed megacity (London): an overview of the REPARTEE experiment and its conclusions, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3065-3114, 2012.

He, L.-Y., Lin, Y., Huang, X.-F., Guo, S., Xue, L., Su, Q., Hu, M., Luan, S.-J. und Zhang, Y.-H.: Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 11535-11543, 2010.

Herndon, S. C., Jayne, J. T., Zahniser, M. S., Worsnop, D. R., Knighton, B., Alwine, E., Lamb, B. K., Zavala, M., Nelson, D. D., McManus, J. B., Shorter, J. H., Canagaratna, M. R., Onasch, T. B. und Kolb, C. E.: Characterization of urban pollutant emission fluxes and ambient concentration distributions using a mobile laboratory with rapid response instrumentation, *Faraday Discuss.*, 130, 327-339, 2005.

Hildemann, L. M., Markowski, G. R., Jones, M. C. und Cass, G. R.: Submicrometer aerosol mass distributions of emissions from boilers, fireplaces, automobiles, diesel trucks, and meat cooking operations, *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 138-152, 1991.

Holton, J. R., Curry, J. A. und Pyle, J. A.: *Encyclopedia of Atmospheric Sciences, Volume 1-6*, Verlag: Academic Press (ELSEVIER Science & Technology), London / Amsterdam / New York, ISBN 0-12-227090-8 (Set), 2003.

Honoré, C., Rouil, L., Vautard, R., Beekmann, M., Bessagnet, B., Dufour, A., Elichegaray, C., Flaud, J.-M., Malherbe, L., Meleux, F., Menut, L., Martin, D., Peuch, A., Peuch, V.-H. und Poisson, N.: Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system, *J. Geophys. Res.*, 113, D04301, 2008.

HYSPLIT-Internetseite: [http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT\\_info.php](http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT_info.php) (letzter Zugriff 08.10.2012).

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate Change 2007: Synthesis Report*, verfügbar unter <http://ipcc.ch> (letzter Zugriff 08.10.2012), 2007.

Jacobson, M. Z.: *Air Pollution and Global Warming: History, Science, and Solutions*, 2. Auflage, Cambridge University Press, New York, ISBN 978-1-107-69115-5, 2012.

Jaenicke, R.: Atmospheric aerosol size distribution, in: *Atmospheric particles, IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems* (edt. R. M. Harrison, R. Van Grieken), Wiley-VCH, ISBN 978-0-471-95935-9, 1-28, 1998.

Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. und Worsnop, D. R.: Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles, *Aerosol Sci. Tech.*, 33, 49-70, 2000.

Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prévôt, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautianinen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M., Tomlinson, J. M., Collins, D. R., Cubison, M. J., Dunlea, E. J., Huffman, J. A., Onasch, T. B., Alfarra, M. R., Williams, P. I., Bower, K., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Salcedo, D., Cottrell, L., Griffin, R., Takami, A., Miyoshi, T., Hatakeyama, S., Shimojo, A., Sun, J. Y., Zhang, Y. M., Dzepina, K., Kimmel, J. R., Sueper, D., Jayne, J. T., Herndon, S. C., Trimborn, A. M., Williams, L. R., Wood, E. C., Middlebrook, A. M., Kolb, C. E., Baltensperger, U. und Worsnop, D. R.: Evolution of Organic Aerosol in the Atmosphere, *Science*, 326, 1525-1529, 2009.

Kittelson, D., Johnson, J., Watts, W., Wei, Q., Drayton, M., Paulsen, D. und Bukowiecki, N.: Diesel Aerosol Sampling in the Atmosphere, SAE Technical Paper Series, No 2000-01-2212, 2000.

Klimach, T: Chemische Zusammensetzung der Aerosole – Design und Datenauswertung eines Einzelpartikel-Laserablationsmassenspektrometers, Dissertation, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2012.

Kolb, C. E., Herndon, S. C., McManus, B., Shorter, J. H., Zahniser, M. S., Nelson, D. D., Jayne, J. T., Canagaratna, M. R. und Worsnop, D. R.: Mobile Laboratory with Rapid Response Instruments for Real-Time Measurements of Urban and Regional Trace Gas and Particulate Distributions and Emission Source Characteristics, *Environ. Sci. Technol.*, 38, 5694-5703, 2004.

Kraus, H.: Die Atmosphäre der Erde: Eine Einführung in die Meteorologie, 3. Auflage, Springer, Berlin / Heidelberg, ISBN 978-3-540-20656-6, 2004.

Kulkarni, P., Baron, P. A. und Willeke, K.: Aerosol Measurement: Principles, Techniques and Applications, 3. Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2011.

Kunkel, D., Lawrence, M. G., Tost, H., Kerkweg, A., Jöckl, P. und Borrmann, S.: Urban emission hot spots as sources for remote aerosol deposition, *Geophys. Res. Lett.*, 39, L01808, 2012.

Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C. und Prévôt, A. S. H.: Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522, 2007.

Lanz, V. A., Prévôt, A. S. H., Alfarra, M. R., Weimer, S., Mohr, C., DeCarlo, P. F., Gianini, M. F. D., Hueglin, C., Schneider, J., Favez, O., D'Anna, B., George, C. und Baltensperger, U.: Characterization of aerosol chemical composition with aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 10453-10471, 2010.

Lautenschläger, K.-H., Schröter, W. und Wanninger, A.: Taschenbuch der Chemie, 20. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, ISBN 978-3-8171-1760-4, 2005.

Lazaridis, M.: First Principles of Meteorology and Air Pollution (Environmental Pollution, Vol. 19), 1. Auflage, Springer, Dordrecht, ISBN 978-94-007-0161-8, 2011.

Liljequist, G. H. und Cihak, K.: Allgemeine Meteorologie, 3. Auflage, Vieweg Verlag, Braunschweig / Wiesbaden, ISBN 3-528-23555-1, 1984.

Luftmessnetz ZIMEN: <http://luft-rlp.de/aktuell/ozon/index.php> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Marine Traffic: <http://marinetraffic.com/ais> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Mayor of London: 50 years on – The struggle for air quality in London since the great smog of December 1952, Greater London Authority, London, ISBN 1-85261-428-5, 2002.

MEGAPOLI-Datenbank: <http://ether.ipsl.jussieu.fr/megapoli/index.jsp> (letzter Zugriff 08.10.2012).

MEGAPOLI-Projektseite: <http://megapoli.lisa.univ-paris12.fr> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Messwagen-Internetseite: <http://uni-due.de/klimatologie/technik/messwagen.shtml> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Meteo France: <http://france.meteofrance.com> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U. und Prévôt, A. S. H.: Identification and quantification of organic aerosol from cooking and other sources in Barcelona using aerosol mass spectrometer data, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649-1665, 2012.

Molina, L. T. und Molina, M. J.: Air quality in the Mexico megacity: An integrated assessment, 1. Auflage, Verlag Springer, Dordrecht, ISBN 1-4020-0507-5, 2002.

Molina, M. J. und Molina, L. T.: Megacities and Atmospheric Pollution, *J. Air Waste Ma.*, 54, 644-680, 2004.

Molina, L. T., Madronich, S., Gaffney, J. S., Apel, E., de Foy, B., Fast, J., Ferrare, R., Herndon, S., Jimenez, J. L., Lamb, B., Osornio-Vargas, A. R., Russell, P., Schauer, J. J., Stevens, P. S., Volkamer, R. und Zavala, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 8697-8760, 2010.

Mortimer, C. E. und Müller, U.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 10. Auflage, Thieme, Stuttgart, ISBN 3-13-484310-2, 2010.

MOSQUITA-Internetseite: <http://psi.ch/lac/mobile-laboratory> (letzter Zugriff: 08.10.2012).

Möller, D.: *Luft: Chemie, Physik, Biologie, Reinhaltung, Recht*, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin, ISBN 978-3-11-029172-8, 2012.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Chhabra, P. S., Seinfeld, J. H. und Worsnop, D. R.: Changes in organic aerosol composition with aging inferred from aerosol mass spectra, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 6465-6474, 2011a.

Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Ulbrich, I. M. und Worsnop, D. R.: Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data, *Environ. Sci. Technol.*, 45, 910-916, 2011.

NILU: Norsk Institutt for luftforskning / Norwegian Institut for Air Research: <http://www.nilu.no/Forsiden/tabid/41/language/en-GB/Default.aspx> (letzter Zugriff 01.10.2012).

Nunnermacker, L. J., Imre, D., Daum, P. H., Kleinman, L., Lee, Y.-N., Lee, J. H., Springston, S. R., Newman, L., Weinstein-Lloyd, J., Luke, W. T., Banta, R., Alvarez, R., Senff, C., Sillman, S., Holdren, M., Keigley, G. W. und Zhou, X.: Characterization of the Nashville urban plume on July 3 and July 18, 1995, *J. Geophys. Res.*, 103, D21, 28.129-28.148, 1998.

Paatero, P. und Tapper, U.: Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, 5, 111-126, 1994.

Paatero, P.: Least squares formulation of robust non-negative factor analysis, *Chemometr. Intell. Lab.*, 37, 23-35, 1997.

Parrish, D. D. und Zhu, T.: Clean Air for Megacities, *Science*, 326, 674-675, 2009.

Patashnick, H. und Rupprecht, E. G.: Continuous PM-10 measurements using the tapered element oscillating microbalance, *J. Air Waste Manage. Ass.*, 41, 1079-1083, 1991.

Petzold, A., Hasselbach, J., Lauer, P., Baumann, R., Franke, K., Gurk, C., Schlager, H. und Weingartner, E.: Experimental studies on particle emissions from cruising ship, their characteristic properties, transformation and atmospheric lifetime in the marine boundary layer, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 2387-2403, 2008.

Pirjola, L., Parviainen, H. Hussein, T., Valli, A., Hämeri, K., Aalto, P., Virtanen, A., Keskinen, J., Pakkanen, T. A., Mäkelä, T. und Hillamo, R. E.: „Sniffer“ – a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants. *Atmos. Env.*, 38, 3625-3635, 2004.

PMF-Anleitung: [http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/PMF-AMS\\_Analysis\\_Guide](http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/PMF-AMS_Analysis_Guide) (letzter Zugriff 08.10.2012).

Pozzer, A., Zimmermann, P., Doering, U. M., van Aardenne, J., Tost, H., Dentener, F., Janssens-Maenhout, G. und Lelieveld, J.: Effects of business-as-usual anthropogenic emissions on air quality, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 6915-6937, 2012.

Prev' Air: <http://www.prevail.org/fr/index.php> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Projekt PEGASOS: [http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8/DE/UeberUns/Projekte/PEGASOS/PEGASOS\\_node.html](http://www.fz-juelich.de/iek/iek-8/DE/UeberUns/Projekte/PEGASOS/PEGASOS_node.html) (letzter Zugriff 08.10.2012).

Raga, G. B., Baumgardner, D., Castro, T., Martínez-Arroyo, A. und Navarro-González, R.: Mexico City air quality: a qualitative review of gas and aerosol measurements (1960-2000), *Atmos. Env.*, 35, 4041-4058, 2001.

Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. und Pandis, S. N.: Rethinking Organic Aerosols: Semivolatile Emissions and Photochemical Aging, *Science*, 315, 1259-1262, 2007.

Roldin, P., Swietlicki, E., Massling, A., Kristensson, A., Löndahl, J., Eriksson, A., Pagels, A. und Gustafsson, S.: Aerosol ageing in an urban plume – implication for climate, *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 5897-5915, 2011.

Rolph, G. D.: Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://ready.arl.noaa.gov>, letzter Zugriff 08.10.2012), NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Russell, A. G. und Brunekreef, B.: A Focus on Particulate Matter and Health, *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4620-4625, 2009.

SAFIRE Flugzeug-Team: <http://www.safire.fr/web/index.php> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A. und Cass, G. R.: Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmos. Env.*, 30, 3837-3855, 1996.

Schneider, J., Hock, N., Weimer, S. und Borrmann, S.: Nucleation particles in diesel exhaust: Composition inferred from in situ mass spectrometric analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 6153-6161, 2005.

Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O. und Kirchner, U.: Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles, *Int. J. Mass Spectrom.*, 258, 37-49, 2006.

Schneider, J., Kirchner, U., Borrmann, S., Vogt, R. und Scheer, V.: In situ measurements of particle number concentration, chemically resolved size distributions, and black carbon content of traffic related emissions on German motorways, rural roads, and in city traffic, *Atmos. Env.*, 42, 4257-4268, 2008.

Schütz, L.: Long range transport of desert dust with special emphasis on the Sahara, *Ann. Ny. Acad. Sci.*, 338, 515-532, 1980.

Seinfeld, J. H. und Pandis, S. N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2. Auflage, Verlag John Wiley & Sons, New Jersey, ISBN 0-471-17816-0, 2006.

Sportisse, B.: *Fundamentals in Air Pollution: From Processes to Modelling*, 1. Auflage, Springer, Dordrecht, ISBN 978-90-481-2969-0, 2009.

Stern, A. C.: *Fundamentals of Air Pollution*, 2. Auflage, Academic Press Inc., Orlando, ISBN 0-126-66580-X, 1984.

Stiftung Weltbevölkerung: <http://weltbevölkerung.de> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Stohl, A., Forster, C., Frank, A., Seibert, P. und Wotawa, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2461-2474, 2005.

Sun, J. Y., Zhang, Q., Canagaratna, M. R., Zhang, Y. M., Ng, N. L., Sun, Y., Jayne, J. T., Zhang, X. C., Zhang, X. Y. und Worsnop, D. R.: Highly time- and size-resolved characterization of submicron aerosol particles in Beijing using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Atmos. Environ.*, 44, 131-140, 2010.

ToF-AMS-Programme: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. und Jimenez, J. L.: Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891-2918, 2009.

Umweltbundesamt: <http://www.umweltbundesamt.de/luft/index.htm> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Vereinte Nationen: (United Nations) World Populations Propects: The 2010 Revision. <http://esa.un.org/unpd/wpp/index.htm> (last accessed 10.01.2012, New York, 2011).

Vereinte Nationen: (United Nations) World Urbanization Propects: The 2011 Revision. <http://esa.un.org/unpd/wup/index.htm> (last accessed 10.01.2012), New York, 2012.

von der Weiden, S.-L.: Development and Characterization of the Aerosol Inlet System for the Mobile Laboratory “MoLa”, Diplomarbeit, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2008.

von der Weiden, S.-L., Drewnick, F. und Borrmann, S.: Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmos. Meas. Techn.*, 2, 479-494, 2009.

von der Weiden-Reinmüller, S.-L., Drewnick, F., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Böttger, T., Klimach, T., Zorn, S. R., Diesch, J.-M., Baltensperger, U., Beekmann, M. und Borrmann, S.: On the applicability of mobile aerosol and trace gas measurements for the investigation of megacity emissions: The Paris metropolitan area, *Atmos. Chem. Phys.*, in Vorbereitung, 2012a.

WaveMetrics: <http://wavemetrics.com> (letzter Zugriff 08.10.2012).

Weijers, E. P., Khlystov, A. Y., Kos, G. P. A. und Erisman, J. W.: Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit. *Atmos. Env.*, 38, 2993-3002, 2004.

Weimer, S., Drewnick, F., Hogrefe, O., Schwab, J. J., Rhoads, K., Orsini, D., Canagaratna, M., Worsnop, D. R. und Demerjian, K. L.: Size-selective nonrefractory ambient aerosol measurements during the Particulate Matter Technology Assessment and Characterization Study – New York 2004 Winter Intensive in New York City, *J. Geophys. Res.*, 111, D18305, 2006.

Weimer, S.: Particle emissions of traffic and wood combustion and its impact on spatial distributions of submicron particulate matter, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule (ETH) Zürich, 2008.

World Meteorological Organization (WMO): Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2010, Global Ozone Research and Monitoring Project, Report Nummer 52, verfügbar unter <http://unep.org> (letzter Zugriff 08.10.2012), 2010.

Zhang, Q., Worsnop, D. R., Canagaratna, M. R. und Jimenez, J. L.: Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 3289-3311, 2005.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Worsnop, D. R. und Canagaratna, M.: A Case Study of Urban Particle Acidity and Its Influence on Secondary Organic Aerosol, *Environ. Sci. Technol.*, 41, 3213-3219, 2007.

Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. und Sun, Y. L.: Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review, *Anal. Bioanal. Chem.*, 401 (10), 3045-3067, 2011.

Zhang, Q. J.: Persönliche Mitteilung, 2012.

Zorn, S. R., Drewnick, F., Schott, M., Hoffmann, T. und Borrmann, S.: Characterization of the South Atlantic marine boundary layer aerosol using an aerodyne aerosol mass spectrometer, *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 4711-4728, 2008.



## PUBLIKATIONEN

---

### FACHZEITSCHRIFTEN:

Beekmann, M., Prévôt, A. S. H., Drewnick, F., Sciare, J., Pandis, S. N., van der Gon, H. A. C. D., Crippa, M., Freutel, F., Poulain, L., Gherzi, V., Rodriguez, E., Beirle, S., Zotter, P., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Bressi, M., Fountoukis, C., Petetin, H., Szidat, S., Schneider, J., Rosso, A., El Haddad, I., Megaritis, A., Zhang, Q., Slowik, J. G., Moukhtar, S., Kolmonen, P., Stohl, A., Eckhardt, S., Borbon, A., Gros, V., Marchand, N., Jaffrezo, J. L., Schwarzenboeck, A., Colomb, A., Wiedensohler, A., Borrmann, S., Lawrence, M., Baklanov, A. und Baltensperger, U.: Will regional emissions control fine particulate matter levels in future megacities?, *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2012-13642, im Review-Prozess, 2012.

Diesch, J.-M., Drewnick, F., Zorn, S. R., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Martinez, M. und Borrmann, S.: Variability of aerosol, gaseous pollutants and meteorological characteristics associated with changes in air mass origin at the SW Atlantic coast of Iberia, *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 3761-3782, 2012.

Drewnick, F., Böttger, T., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Zorn, S. R., Klimach, T., Schneider, J. und Borrmann, S.: Design of a mobile aerosol research laboratory and data processing tools for effective stationary and mobile field measurements, *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 1443-1457, 2012a.

Freutel, F., Schneider, J., Drewnick, F., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Sarda-Estève, R., Burkhardt, J. F., Eckhardt, S., Stohl, A., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A., Heaffelin, M., Morille, Y., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Aerosol particle measurements at three stationary sites in the megacity of Paris during summer 2009: Meteorology and air mass origin dominate aerosol particle composition and size distribution, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 12, 22199-22268, 2012.

Saghafifar, H., Kürten, A., Curtius, J., **von der Weiden, S.-L.**, Hassanzadeh, S. und Borrmann, S.: Characterization of a Modified Expansion Condensation Particle Counter for Detection of Nanometer-Sized Particles, *Aerosol Sci. Techn.*, 43, 767-780, 2009.

**von der Weiden, S.-L.**, Drewnick, F. und Borrmann, S.: Particle Loss Calculator – a new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems, *Atmos. Meas. Techn.*, 2, 479-494, 2009.

**von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Drewnick, F., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Meleux, F., Böttger, T., Klimach, T., Zorn, S. R., Diesch, J.-M., Baltensperger, U., Beekmann, M. und Borrmann, S.: On the applicability of mobile aerosol and trace gas measurements for the investigation of characteristics and transformation of megacity emissions: The Paris metropolitan area, in Vorbereitung, 2012a.

**von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Drewnick, F., Zhang, Q. J., Freutel, F., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Megacity emission plume characteristics in summer and winter investigated by mobile aerosol and trace gas measurements: The Paris metropolitan area, in Vorbereitung, 2012b.

#### KONFERENZEN:

Diesch, J.-M., Zorn, S. R., **von der Weiden, S.-L.**, Drewnick, F. und Borrmann, S.: Aerosol / trace gas characteristics and particle formation depending on air mass origin: Results from the DOMINO campaign in Southern Spain, Vortrag, Abstract 6G5, Internationale Aerosolkonferenz (IAC), Helsinki, 2010.

Diesch, J.-M., Zorn, S. R., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Drewnick, F. und Borrmann, S.: Comparison of regional pollution and background air characteristics in coastal Southern Spain, Poster, Geophysical Research Abstracts, 13, EGU2011-4201, Generalversammlung des Verbandes der Europäischen Geowissenschaften (EGU), Wien, 2011.

Drewnick, F., **von der Weiden, S.-L.**, Schneider, J., Zorn, S. R. und Borrmann, S.: MoLa – A new Mobile Laboratory for Atmospheric Research, Vortrag, Abstract T150A07, Europäische Aerosolkonferenz (EAC), Karlsruhe, 2009.

Drewnick, F., **von der Weiden, S.-L.**, Freutel, F., Klimach, T., Dzepina, K., Roth, A., Gallavardin, S., Schneider, J., Zorn, S. R., Diesch, J.-M., Fachinger, J., Reitz, P., Schmale, J. Y., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Investigation of megacity emissions using combined mobile and stationary measurements during the MEGAPOLI field campaigns in Paris – impact on ambient air quality and transformation processes, Vortrag, Abstract 7H4, Internationale Aerosolkonferenz (IAC), Helsinki, 2010.

Freutel, F., Drewnick, F., **von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Borrmann, S., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Sciare, J., Gros, V., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J. F., Borbon, A und Beekmann, M.: Particle emissions of a Megacity (Paris, France): Results from the MEGAPOLI 2009 summer campaign, Vortrag, Geophysical

Research Abstracts, 13, EGU2011-3177-1, Generalversammlung des Verbandes der Europäischen Geowissenschaften (EGU), Wien, 2011.

Schneider, J., Brands, M., Klimach, T., Drewnick, F., Roth, A., Freutel, F., **von der Weiden, S.-L.**, Gallavardin, S. und Borrmann, S.: Aircraft- and ground-based single particle aerosol analyses of the Paris urban plume during MEGAPOLI 2009, Vortrag, Abstract 7H6, Internationale Aerosolkonferenz (IAC), Helsinki, 2010.

**von der Weiden, S.-L.**, Drewnick, F. und Borrmann, S.: „Particle Loss Calculator“ – A new software tool for the assessment of sampling and transport efficiencies of aerosol inlet systems, Poster, Abstract T150A08, Europäische Aerosolkonferenz (EAC), Karlsruhe, 2009.

**von der Weiden, S.-L.**, Drewnick, F., Zorn, S. R., Diesch, J.-M., Dzepina, K., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Urban pollution measurements in the Paris region using a mobile laboratory within the MEGAPOLI projekt, Vortrag, Abstract 11H4, Internationale Aerosolkonferenz (IAC), Helsinki, 2010.

**von der Weiden-Reinmüller, S.-L.**, Drewnick, F., Zhang, Q. J., Meleux, F., Freutel, F., Beekmann, M. und Borrmann, S.: Investigation of characteristics and transformation processes of megacity emission plumes using a mobile laboratory in the Paris metropolitan area, Poster, Abstract EGU2012-5319, Generalversammlung des Verbands der Europäischen Geowissenschaften (EGU), Wien, 2012.



## ANHANG

---

### A. ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Lebenszyklen von Spurengasen und Aerosolpartikeln .....	8
Abbildung 2: Schematische Darstellung der Advektion der Abluffahne eines urbanen / industriellen Gebietes .....	10
Abbildung 3: Stromversorgung des mobilen Labors MoLa während stationärer Messungen.	16
Abbildung 4: Das mobile Aerosolforschungslabor MoLa während einer stationären Messung im Rahmen der MEGAPOLI-Sommerkampagne .....	17
Abbildung 5: Schemazeichnung eines Aerosolmassenspektrometers.....	19
Abbildung 6: Prinzip der Querschnittsmessungen und Radialfahrten durch die Abluffahne einer Flächenquelle .....	28
Abbildung 7: Planung einer mobilen Messfahrt mittels Faltkarten .....	32
Abbildung 8: Temporär unterschiedlicher Zeitverlauf der Konzentrationen zweier Indikatoren unprozessierter Luftverschmutzung .....	35
Abbildung 9: Anwendung des Algorithmus zur Entfernung lokaler Kontaminationen .....	37
Abbildung 10: Vergleich zweier Methoden zur Berechnung des O/C-Verhältnisses.....	44
Abbildung 11: Skizzierung des Funktionsprinzips des PMF-Algorithmus.....	47
Abbildung 12: Mögliche Unterklassifizierung des atmosphärischen Organikpartikelanteils im PM <sub>1</sub> -Größenbereich.....	57
Abbildung 13: Aufspaltung der PMF-Faktoren des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung .....	59
Abbildung 14: PMF-Faktor-Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes .....	60

Abbildung 15: Übereinstimmung der Konzentrationszeitreihen der PMF-Faktoren mit Zeitreihen der Konzentrationen von Indikatoren für unprozessierte und stark prozessierte Luftverschmutzung (MEGAPOLI-Sommerdatensatz) .....	62
Abbildung 16: Aufspaltung der PMF-Faktoren des MEGAPOLI-Winterdatensatzes beim Übergang von der 3-Faktoren- bis zur 6-Faktoren-Lösung.....	66
Abbildung 17: PMF-Faktor-Massenspektren der 3- und 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes.....	67
Abbildung 18: Vergleich der Näherungen nach Weimer (2008) und Ng et al. (2011b) mit den PMF-Lösungen des MEGAPOLI-Winterdatensatzes .....	79
Abbildung 19: 2-Tages-, 1-Tages- und Tagesvorhersagen sowie Reanalysen des Prev'Air-Modells für jeweils fünf Zeitpunkte der räumlichen Verteilung von NO <sub>x</sub> und des primären organischen Partikelmaterials auf Bodenniveau für einen Tag während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne .....	84
Abbildung 20: Mit HYSPLIT berechnete Rückwärtstrajektorien basierend auf zwei unterschiedlichen Basisdatensätzen ( <i>GDAS</i> , <i>Reanalysis</i> ) für zwei Tage während der MEGAPOLI-Winterkampagne .....	88
Abbildung 21: Mit HYSPLIT berechnete Ensemble-Rückwärtstrajektorien für zwei Tage während der MEGAPOLI-Winterkampagne.....	89
Abbildung 22: Vergleich der Prev'Air-Simulationen mit Ergebnissen basierend auf HYSPLIT-Trajektorien. ....	90
Abbildung 23: Vergleichsmessung der mobilen Labore MoLa, MOSQUITA, Messwagen der Universität Duisburg / Essen und des Forschungsflugzeugs ATR42 im Rahmen der MEGAPOLI-Sommerskampagne.....	92
Abbildung 24: Überblick über die Routen der mobilen Messfahrten sowie die Standorte stationärer Messungen des MoLa während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne .....	98
Abbildung 25: Identifizierung der Abluffahne in den Messdaten einer Querschnittsmessung. ....	100
Abbildung 26: Identifizierung der Abluffahne in den Messdaten einer Radialmessfahrt.....	102
Abbildung 27: Identifizierung der Abluffahne in den Messdaten einer stationären Messung mit einer kontinuierlichen Winddrehung.....	104

Abbildung 28: Identifizierung der Zeiträume einer stationären Messung, die auf Grund instabiler Windrichtung aussortiert werden müssen.....	105
Abbildung 29: Mittlere Partikelanzahlkonzentrationen, Massenkonzentrationen der Aerosolbestandteile im PM <sub>1</sub> -Größenbereich und O/C-Verhältnisse des organischen Partikelmaterials des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes.....	116
Abbildung 30: Mittlere Aerosolpartikelzusammensetzung, Organikfraktionierung und Gesamtmassenkonzentration im PM <sub>1</sub> -Größenbereich des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes.....	123
Abbildung 31: Azidität der Aerosolpartikel im PM <sub>1</sub> -Größenbereich des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes .....	125
Abbildung 32: Speziation des Sulfatpartikelmaterials im PM <sub>1</sub> -Größenbereich des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes .....	127
Abbildung 33: Mittlere Massenkonzentrationen der Unterklassen des organischen Aerosols im PM <sub>1</sub> -Größenbereich des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes. ....	128
Abbildung 34: Skizzierung der Vorgehensweise zur Untersuchung der Organikpartikelmasse in der Abluffahne und im atmosphärischen Hintergrund mit Hilfe mittlerer Organikmassenspektren. ....	132
Abbildung 35: Mittlere Aerosolpartikelgrößenverteilungen des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes.....	135
Abbildung 36: Mittlere Spurengasmischungsverhältnisse des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes.....	139
Abbildung 37: Vergleich der gemessenen und modellierten Konzentrationen mehrerer Indikatoren wenig prozessierter Luftverschmutzung für eine Querschnittsmessfahrt im Rahmen der MEGAPOLI-Wintermesskampagne .....	144
Abbildung 38: Vergleich der gemessenen und modellierten Konzentrationen mehrerer Indikatoren wenig prozessierter Luftverschmutzung für eine Radialmessfahrt im Rahmen der MEGAPOLI-Sommernesskampagne.....	146
Abbildung 39: Veränderung der Partikelgrößenverteilung in der advehierten Abluffahne ..	148
Abbildung 40: Skizzierung einer geeigneten Situation zur Untersuchung von Transformationsprozessen in der Abluffahne mittels stationären Messungen an zwei Standorten. ....	151

Abbildung 41: Skizzierung der Vorgehensweise zur Untersuchung von Transformationsprozessen der Aerosolorganik in der advehierten Abluftfahne mit Hilfe gemittelter Organikmassenspektren von zeitgleichen stationären Messungen an unterschiedlichen Standorten .....	153
Abbildung 42: Route auf der MoLa von Deutschland nach Spanien und zurück überführt wurde im Rahmen der DOMINO-Messkampagne in Süd-Spanien .....	160
Abbildung 43: Zeitliche und räumliche Variation der Aerosolpartikelmasse von Ruß und Sulfat sowie den Spurengase-Volumenmischungsverhältnisse von SO <sub>2</sub> und O <sub>3</sub> entlang der Fahrtroute zwischen Deutschland und Spanien. ....	161
Abbildung 44: HYSPLIT-Rückwärtstrajektorien entlang der Fahrtroute des zweiten Tages der Hinfahrt von Deutschland nach Spanien .....	163
Abbildung 45: Mittlere Massenkonzentrationen von Ruß und PAK sowie gemittelte Volumenmischungsverhältnisse von SO <sub>2</sub> und O <sub>3</sub> als Indikatoren der Luftqualität an unterschiedlichen Standorten .....	166
Abbildung 46: Mittlere Partikelgrößenverteilungen an Standorten mit unterschiedlicher Luftqualität.....	171
Abbildung 47: Zeitliche Variation der Partikelgrößenverteilung, Partikelanzahlkonzentration, Organikmassenkonzentration, Strahlungsflussdichte und Windrichtung während eines Partikelneubildungsereignisses in einer walddreichen Umgebung.....	172

## B. TABELLENVERZEICHNIS

Tabelle 1: Geräteparameter der Messinstrumente des MoLa, die während der unterschiedlichen Messungen im Rahmen dieser Doktorarbeit verwendet wurden .....	21
Tabelle 2: Prozentuale Differenzen des Vergleichs der PMF-Faktor-Massenspektren (4-Faktoren-Lösung) unterschiedlicher Aufteilungen des Gesamtdatensatzes der MEGAPOLI-Wintermessung .....	53
Tabelle 3: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung der Unterkategorie <i>OA-Verkehr / Kochen</i> des MEGAPOLI-Winterdatensatzes .....	69
Tabelle 4: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung der Unterkategorie <i>OA-Verbrennung</i> des MEGAPOLI-Winterdatensatzes .....	71
Tabelle 5: Vergleich des gemeinsamen PMF-Faktors der 3-Faktoren-Lösung mit den getrennten PMF-Faktoren der 6-Faktoren-Lösung der Unterkategorie <i>OA-Oxidiert</i> des MEGAPOLI-Winterdatensatzes .....	74
Tabelle 6: Prozentuale Unsicherheiten der jeweiligen PMF-Faktor-Massenspektren und -Zeitreihen der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes sowie der 3- und 6-Faktoren-Lösungen des MEGAPOLI-Winterdatensatzes .....	76
Tabelle 7: Korrelationen der PMF-Faktor-Zeitreihen mit den Zeitreihen der entsprechenden Näherungen nach Weimer (2008) und Ng et al. (2011b) für den MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatz .....	79
Tabelle 8: Gesamtmesszeiten der Vergleichsmessungen des MoLa mit den verschiedenen Vergleichspartnern während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne .....	93
Tabelle 9: Ungefähre Unsicherheitsbereiche der jeweiligen Messgrößen des MoLa, die aus Vergleichsmessungen mit den Messstationen Nord-Ost, Süd-West, Innenstadt sowie dem mobilen Labor MOSQUITA, dem mobilen Messwagen der Universität Duisburg / Essen und dem Forschungsflugzeug ATR42 im Rahmen der MEGAPOLI-Kampagnen bestimmt wurden .....	96
Tabelle 10: Zusammenfassung der Anzahl der verschiedenen mobilen Messungen die mit MoLa im Rahmen der MEGAPOLI-Sommer- und Wintermesskampagne durchgeführt wurden .....	98

Tabelle 11: Mittlere Luftschadstoffkonzentrationen der unterschiedlichen großräumigen Luftmassen-Klassen während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne .....	109
Tabelle 12: Prozentualer Anteil der großräumigen Luftmassenherkunfts-Klassen der beprobten Luftmassen-Kategorien "atmosphärischer Hintergrund", "Abluftfahne" und "Maximum der Abluftfahne" während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne....	110
Tabelle 13: Mittelwerte einiger meteorologischer Parameter der beprobten Luftmassen "atmosphärischer Hintergrund", "Abluftfahne" und "Maximum der Abluftfahne" während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterkampagne .....	112
Tabelle 14: Beitrag der urbanen Emissionen zu der Partikelanzahlkonzentration, der Aerosolpartikelzusammensetzung im PM <sub>1</sub> -Größenbereich und dem O/C-Verhältnis des Partikelmaterials im Sommer und Winter .....	115
Tabelle 15: Beitrag der urbanen Emissionen zur Partikelmassenkonzentration der einzelnen Unterklassen des organischen Aerosols im PM <sub>1</sub> -Größenbereich im Sommer und Winter ....	129
Tabelle 16: Vergleich der mittleren Organikmassenspektren der drei Luftmassen (Hintergrund, Abluftfahne, Maximum der Abluftfahne) mit Mischmassenspektren, die sich aus den jeweiligen PMF-Faktor-Massenspektren zusammensetzen .....	134
Tabelle 17: Beitrag der urbanen Emissionen zum Volumenmischungsverhältnis der untersuchten Spurengase im Sommer und Winter.....	141
Tabelle 18: Korrelationenkoeffizienten des Vergleichs der positiven und negativen Differenzmassenspektren mit den entsprechenden PMF-Faktor-Massenspektren.....	153
Tabelle 19: Überblick über die einzelnen Messungen, die im Rahmen des meteorologischen Fortgeschrittenen-Praktikums mit dem mobilen Labor MoLa zur Untersuchung der lokalen Luftqualität durchgeführt worden sind.....	165

## C. VERWENDETE SYMBOLE

a: konstanter Faktor

b: konstanter Faktor

c: Variable (Konzentration)

dp: differentieller Partikeldurchmesser

dN: differentielle Partikelanzahlkonzentration

i: Index

j: Index

k: Index

n: Variable (Anzahl)

N: Partikelanzahlkonzentration

R: Pearsons R, Korrelationskoeffizient

t: Variable (Zeit)

x: Variable

y: Variable

z: Variable

$\Delta m$  = Halbwertsbreite eines m/z-Signals

$\sigma$ : Standardabweichung



## D. VERWENDETE ABKÜRZUNGEN

A: Abluftfahne

AMS: Aerosolmassenspektrometer

APES: Alytic Procedure for Elemental Separation (deutsch: analytische Prozedur zur Elementseparation)

APS: Aerodynamic Particle Sizer Spectrometer (deutsch: aerodynamisches Partikelgrößen-Spektrometer)

ARL: Air Resources Laboratory (deutsch: Luftressourcen-Labor)

ATR: Aerei da Trasporto Regionale oder Avions de Transport Régional (deutsch: Flugzeuge für den regionalen Transport)

CE: Collection Efficiency (deutsch: Sammeleffizienz)

CPC: Condensation Particle Counter (deutsch: Kondensationspartikelzähler)

D: Differenz

DOMINO: Diel Oxidant Mechanisms in Relation to Nitrogen Oxides (deutsch: Tagesgang der Oxidationsmechanismen im Verhältnis zu Stickoxiden)

EAC: European Aerosol Conference (deutsch: Europäische Aerosolkonferenz)

EDM: Environmental Dust Monitor (deutsch: Umweltstaubmonitor)

EGU: European Geoscience Union (deutsch: Verband der Europäischen Geowissenschaften)

ELPI: Electrical Low Pressure Impactor (deutsch: elektrischer Niederdruck-Impaktor)

EU: Europäische Union

FDMS: Filter Dynamics Measurement System (deutsch: Filterdynamik-Messsystem)

FMPS: Fast Mobility Particle Sizer Spectrometer (deutsch: schnelles Mobilitäts-Partikelgrößen-Spektrometer)

FP7: Seventh Framework Programme (deutsch: siebtes Rahmenprogramm)

GDAS: Global Data Assimilation System (deutsch: globales Datenassimilationssystem)

GPS: Global Positioning System (deutsch: globales Navigationssystem)

H: Hintergrundluftmasse

HR: High-Resolution (deutsch: hohe Auflösung)

HYSPLIT: Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model (deutsch: hybrides integriertes Einzelpartikel-Lagrange-Trajektorien-Modell)

I: Intensität

IAC: International Aerosol Conference (deutsch: Internationale Aerosolkonferenz)

IPCC: Intergovernmental Panel on Climate Change (deutsch: Internationaler Ausschuss zum Klimawandel)

IR: Infrarot

LIDAR: Light detection and ranging (deutsch: Lichtdetektion und Entfernungsmessung)

LKW: Lastkraftwagen

MA: Maximum der Abluffahne

MAAP: Multi-Angle Absorption Photometer (deutsch: Vielwinkel-Absorptionsphotometer)

MEGAPOLI: Megacities: Emissions, Urban, Regional and Global Atmospheric Pollution and Climate Effects, and Integrated Tools for Assessment and Mitigation (deutsch: Megastädte: Emissionen, urbane, regionale und globale atmosphärische Verschmutzung und Klimaeffekte sowie integrierte Werkzeuge zu deren Beurteilung und Reduktion)

MoLa: Mobiles Labor

MOSQUITA: Measurements of Spatial Quantitative Imissions of Trace Gases and Aerosols (deutsch: quantitative, räumlich aufgelöste Messungen der Immissionen von Spurengasen und Aerosolen)

MS: Massenspektrum

NCAR: National Center for Atmospheric Research (deutsch: nationales Zentrum für Atmosphärenforschung)

NCEP: National Centers for Environmental Prediction (deutsch: nationales Zentrum für Umweltvorhersagen)

NILU: Norsk Institutt for luftforskning (deutsch: Norwegisches Institut für Luftforschung)

NOAA: National Oceanic and Atmospheric Administration (deutsch: nationale Behörde für Ozean und Atmosphäre)

OA: Organisches Aaerosol

OM: Organikmatrix

OPC: Optical Particle Counter (deutsch: optischer Partikelzähler)

PAK: polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAS: Photoelectric Aaerosol Sensor (deutsch: photoelektrischer Aerosol-Sensor)

PEGASOS: Pan-European Gas-Aaerosols-Climate Interaction Study (deutsch: europaweite Gas-Aerosol-Wechselwirkungs-Studie)

PET: PMF Evaluation Tool (deutsch: PMF-Evaluations-Hilfsmittel / -Programm)

PIKA: Peak Integration by Key Analys (deutsch: Peak-Integration mittels Schlüsselanalyse)

PM: Particulate Matter (deutsch: Partikelmasse, Partikelmaterial)

PMF: Positive Matrix Factorization (deutsch: positive Matrixfaktorisierung)

READY: Real-Time Environmental Applications and Display System (deutsch: Echtzeit-Umweltanwendungs- und -Darstellungssystem)

RM: Residualmatrix

RMS: Root mean square (deutsch: Effektivwert, quadratisches Mittel)

RSC: Royal Society of Chemistry (deutsch: Königliche Gesellschaft für Chemie)

S: Sommer

SAFIRE: Service de Avions Français Instrumentés pour la Recherche en Environnement (deutsch: französischer Service der zur Untersuchung der Umwelt instrumentierten Flugzeuge)

SI: Single Ion (deutsch: einzelnes Ion)

SQUIRREL: Sequential IGOR Data Retrieval (deutsch: sequentielle IGOR-Daten-Gewinnung)

ToF: Time-of-Flight (deutsch: Flugzeit)

TEOM: Tapered Element Oscillating Microbalance (deutsch: keilförmiges Element als oszillierende Mikrowaage)

U: Unsicherheit

USA: United States of America (deutsch: Vereinigte Staaten von Amerika)

UTC: Universal Time Coordinated (deutsch: koordinierte Weltzeit)

UV: Ultraviolett

W: Winter

WMO: World Meteorological Organization (deutsch: Meteorologische Weltorganisation)

ZIMEN: Zentrales Immissionsmessnetz

ZR: Zeitreihe

## E. KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN DER PMF-ANALYSE

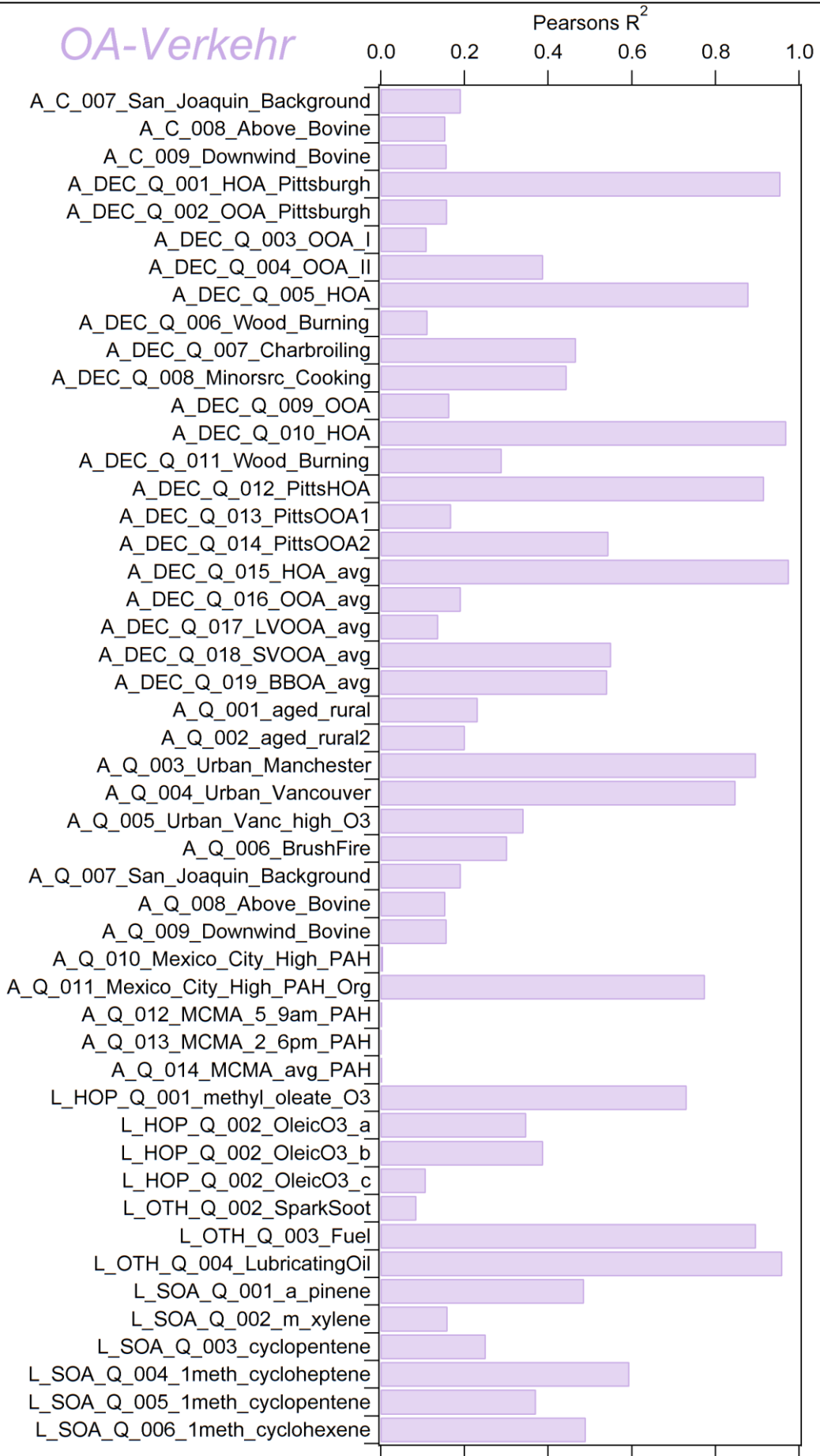
Um die PMF-Faktoren des MEGAPOLI-Sommer- und Winterdatensatzes identifizieren und charakterisieren zu können, wurden die PMF-Faktor-Massenspektren mit Massenspektren der AMS-Massenspektren-Datenbank (AMS-Massenspektren-Datenbank, 2012) und Massenspektren aus Allan et al. (2010) und He et al. (2010) mittels linearer Korrelation verglichen. Die PMF-Faktor-Zeitreihen sind mit den Konzentrationszeitreihen der anderen Messgrößen des MoLa (jeweils 1min-Mittelwerte) ebenfalls mittels Korrelation verglichen worden. Im Folgenden sind die Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) dieser Vergleiche für die 5-Faktoren-Lösung der MEGAPOLI-Sommerdaten und die 3- und 6-Faktoren-Lösung der MEGAPOLI-Winterdaten aufgelistet.

### MEGAPOLI-SOMMERDATENSATZ:

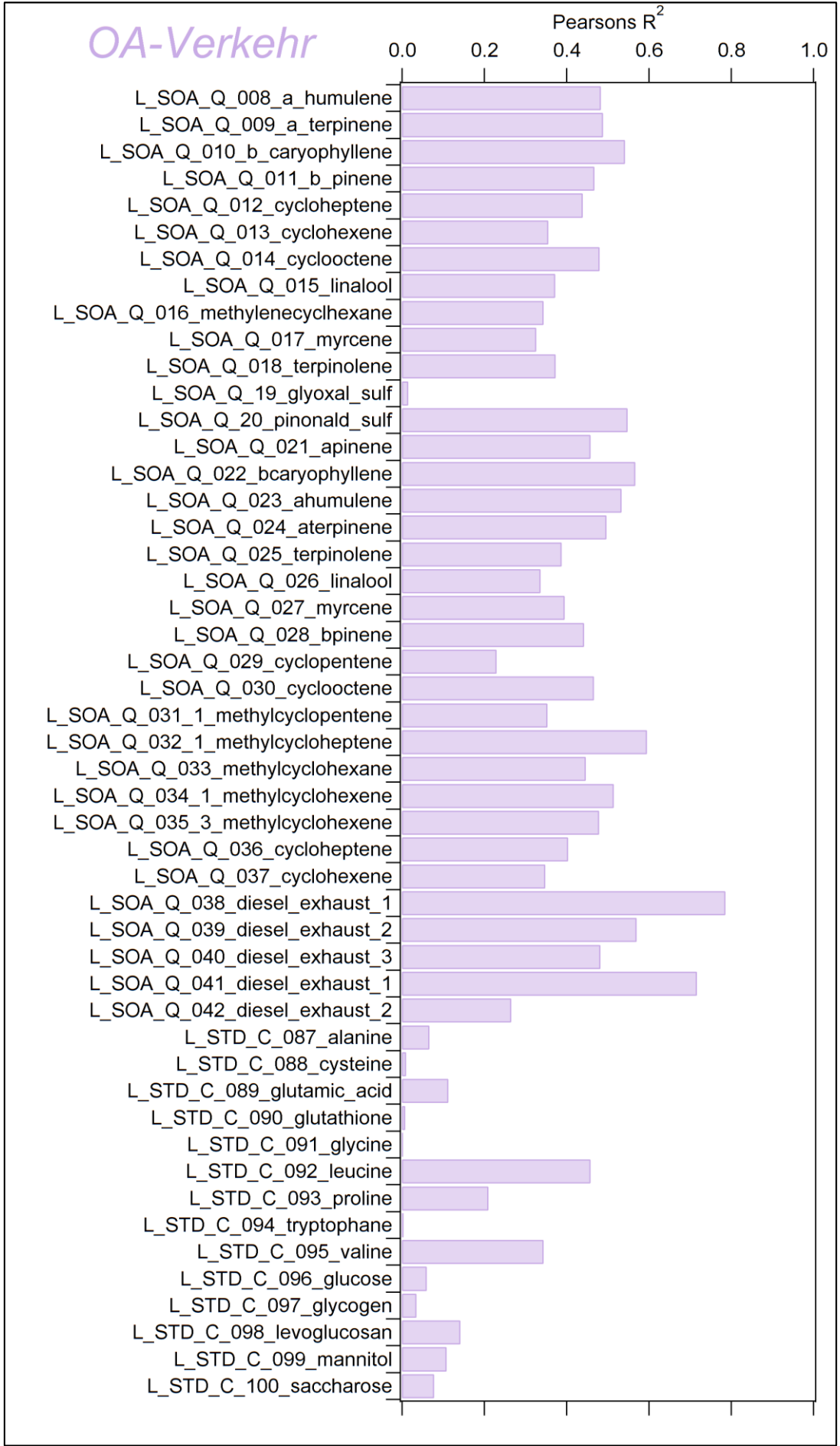
Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktor-Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes mit allen Massenspektren der AMS-Massenspektren-Datenbank (AMS-Massenspektren-Datenbank, 2012) und Massenspektren aus Allan et al. (2010) und He et al. (2010). Die aufgelisteten Namen der Vergleichsmassenspektren entsprechen den Namen der jeweiligen Dateien, die in der AMS-Massenspektren-Datenbank beziehungsweise in den Originaldaten der Veröffentlichungen verwendet worden sind. Die einzelnen PMF-Faktoren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes sind:

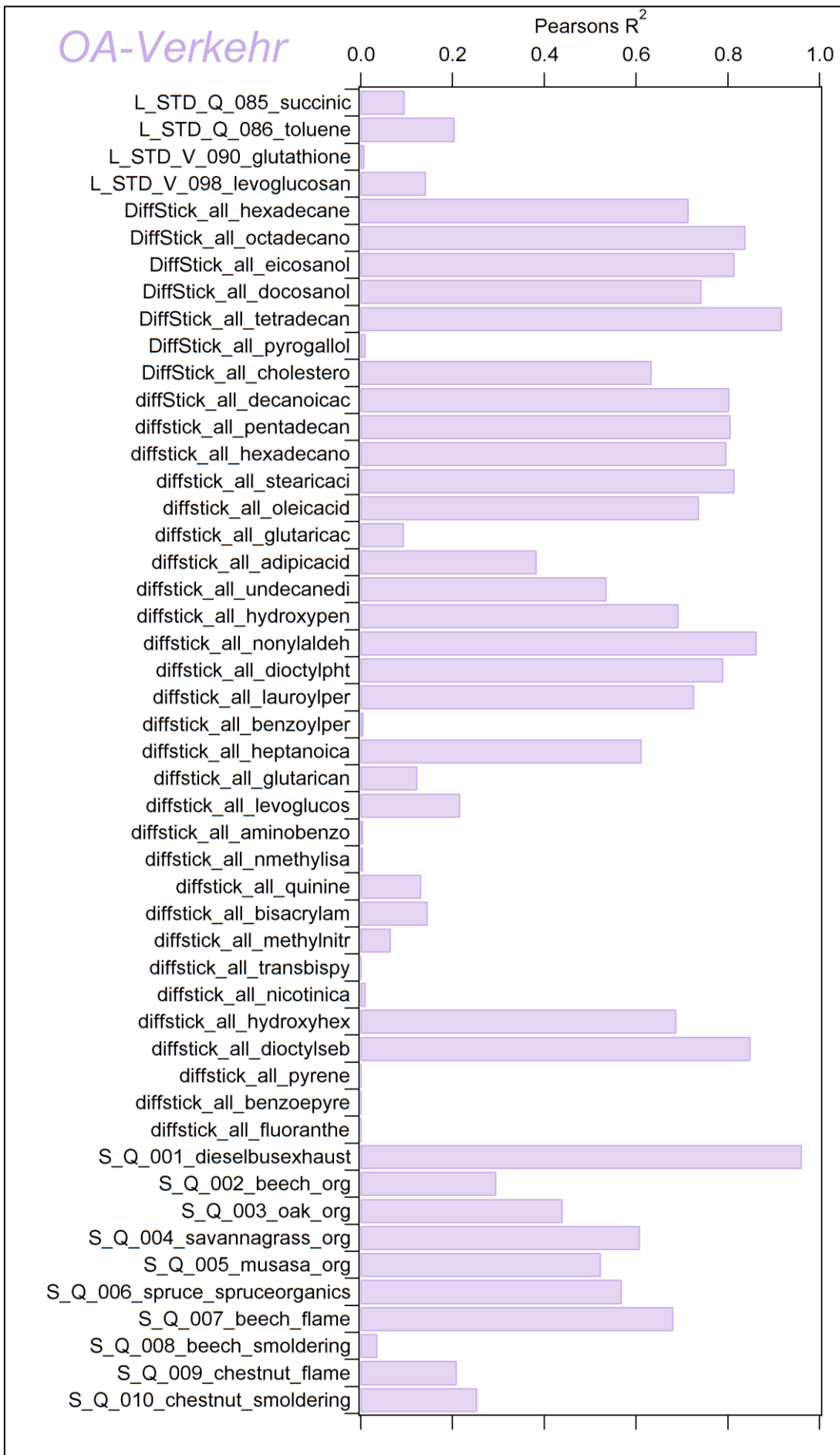
- *OA-Verkehr*
- *OA-Kochen*
- *OA-Biogen*
- *OA-Teilweise oxidiert*
- *OA-Stark oxidiert*

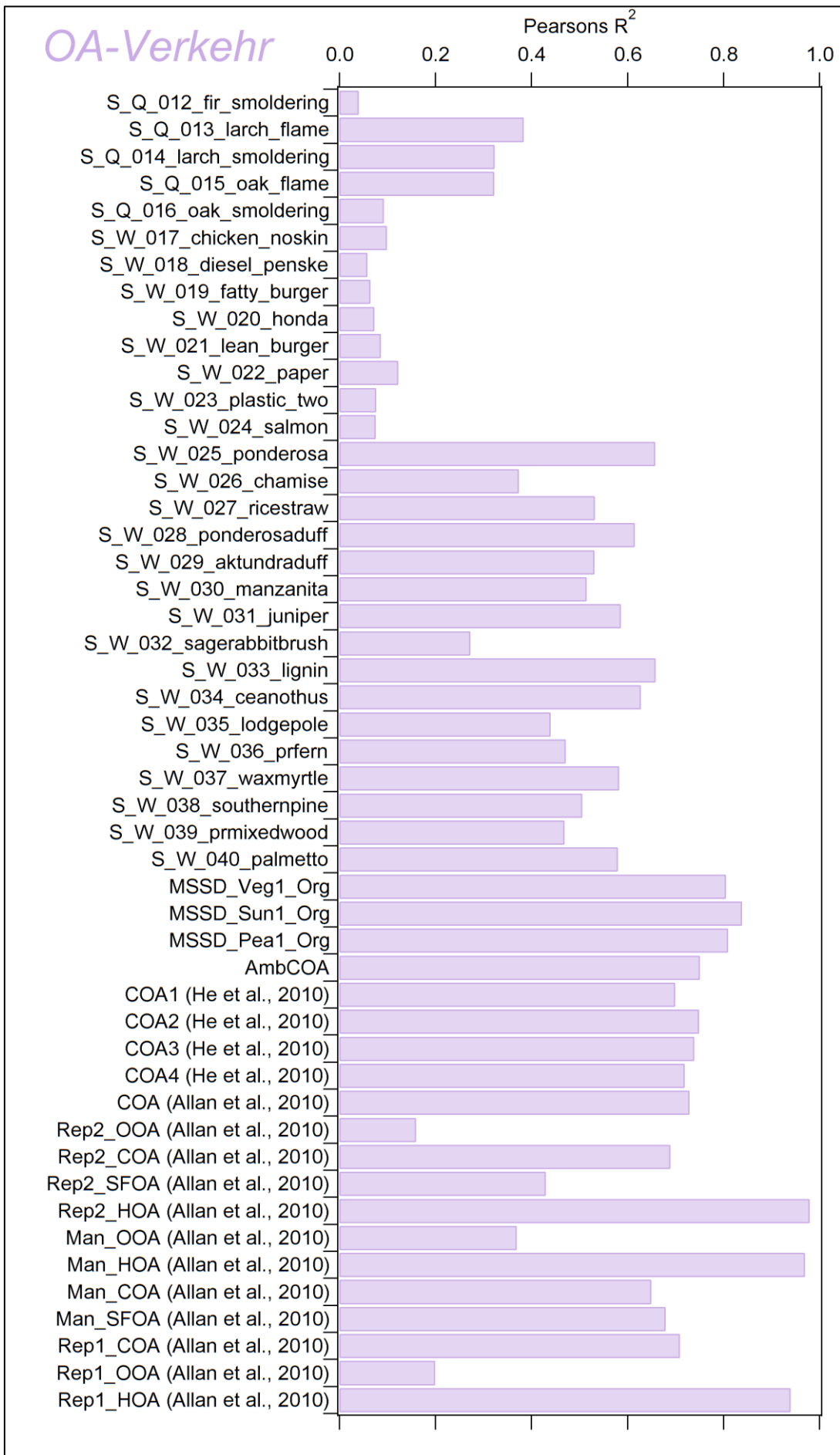
# OA-Verkehr



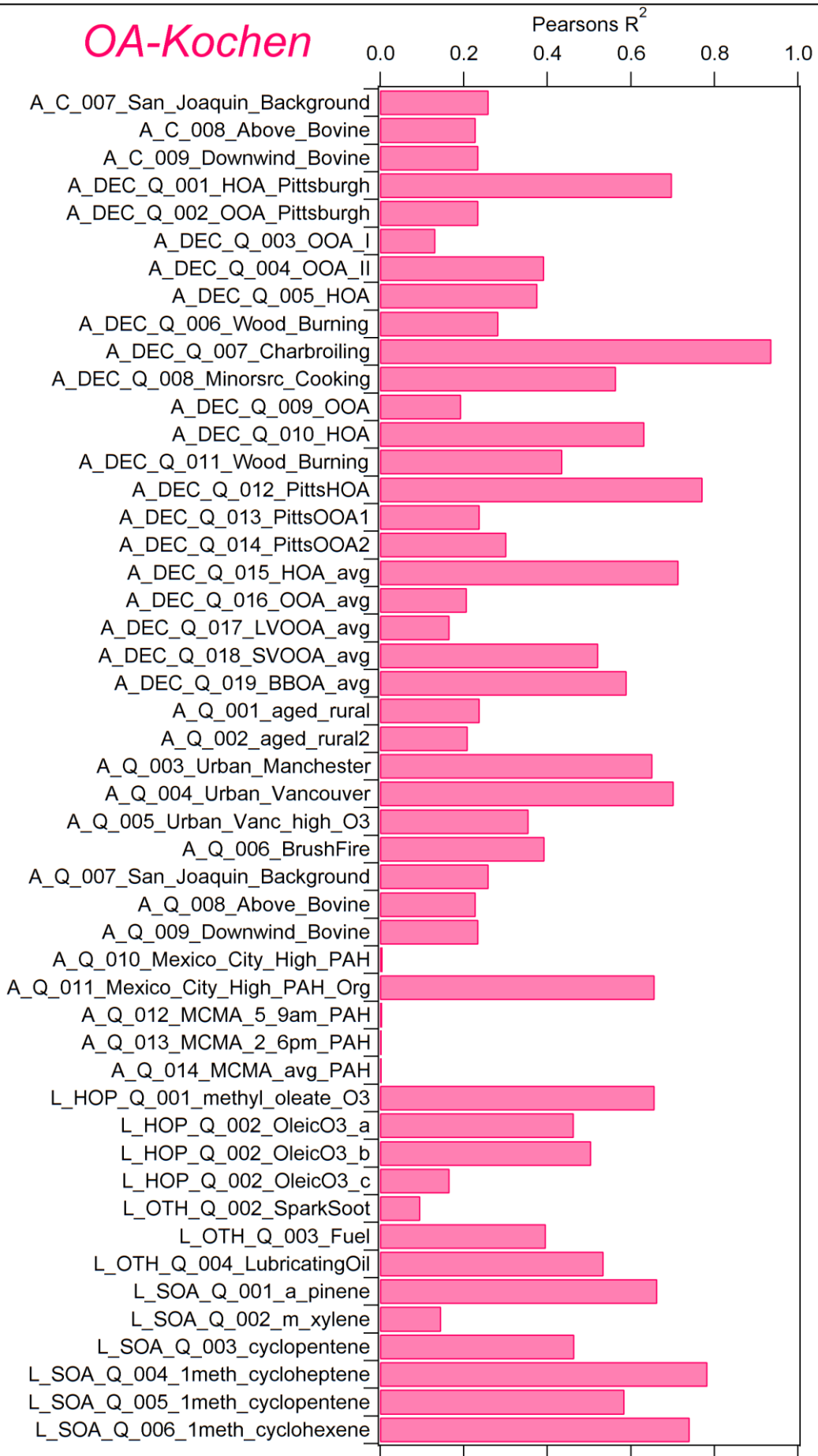
# OA-Verkehr

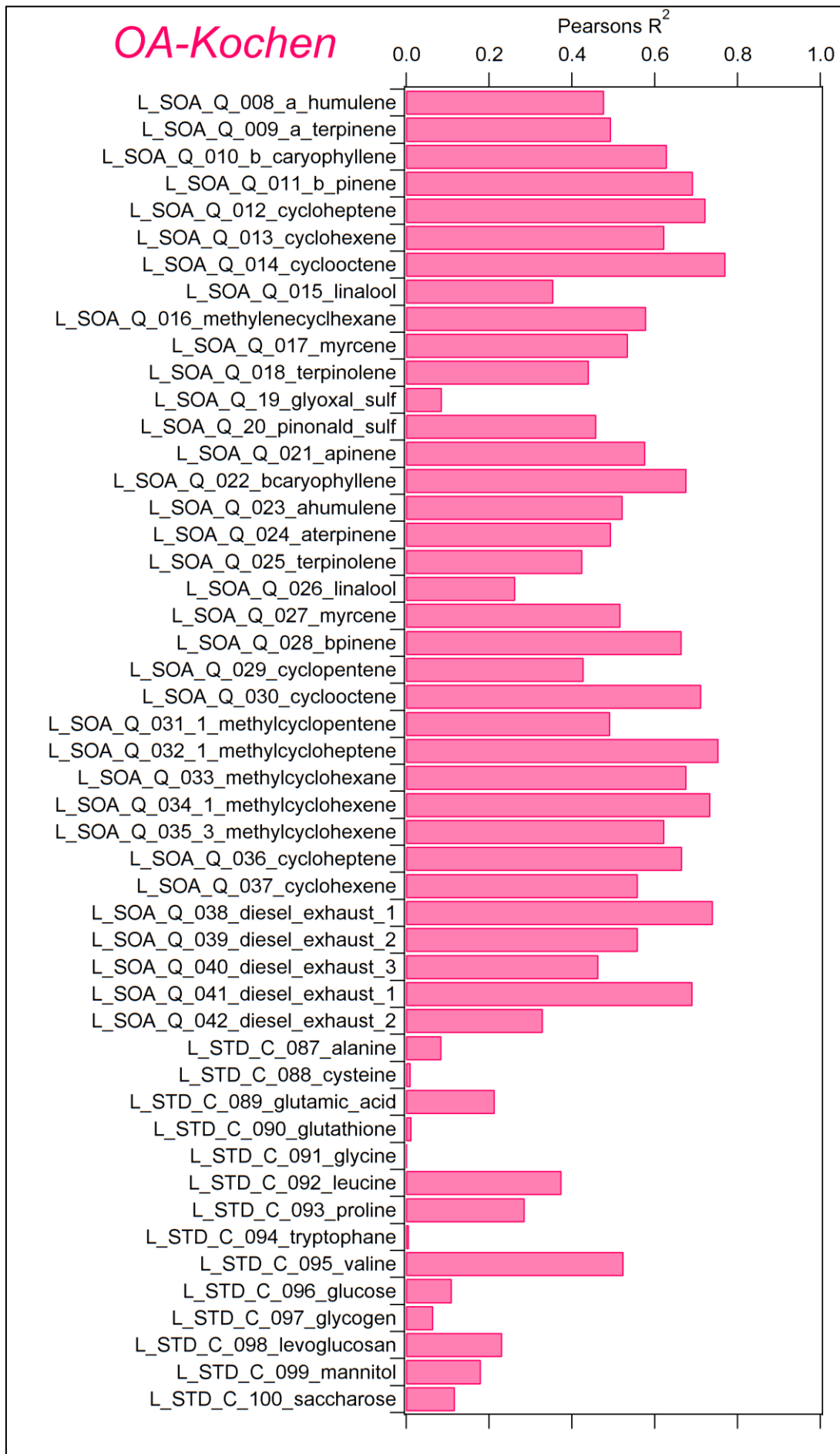


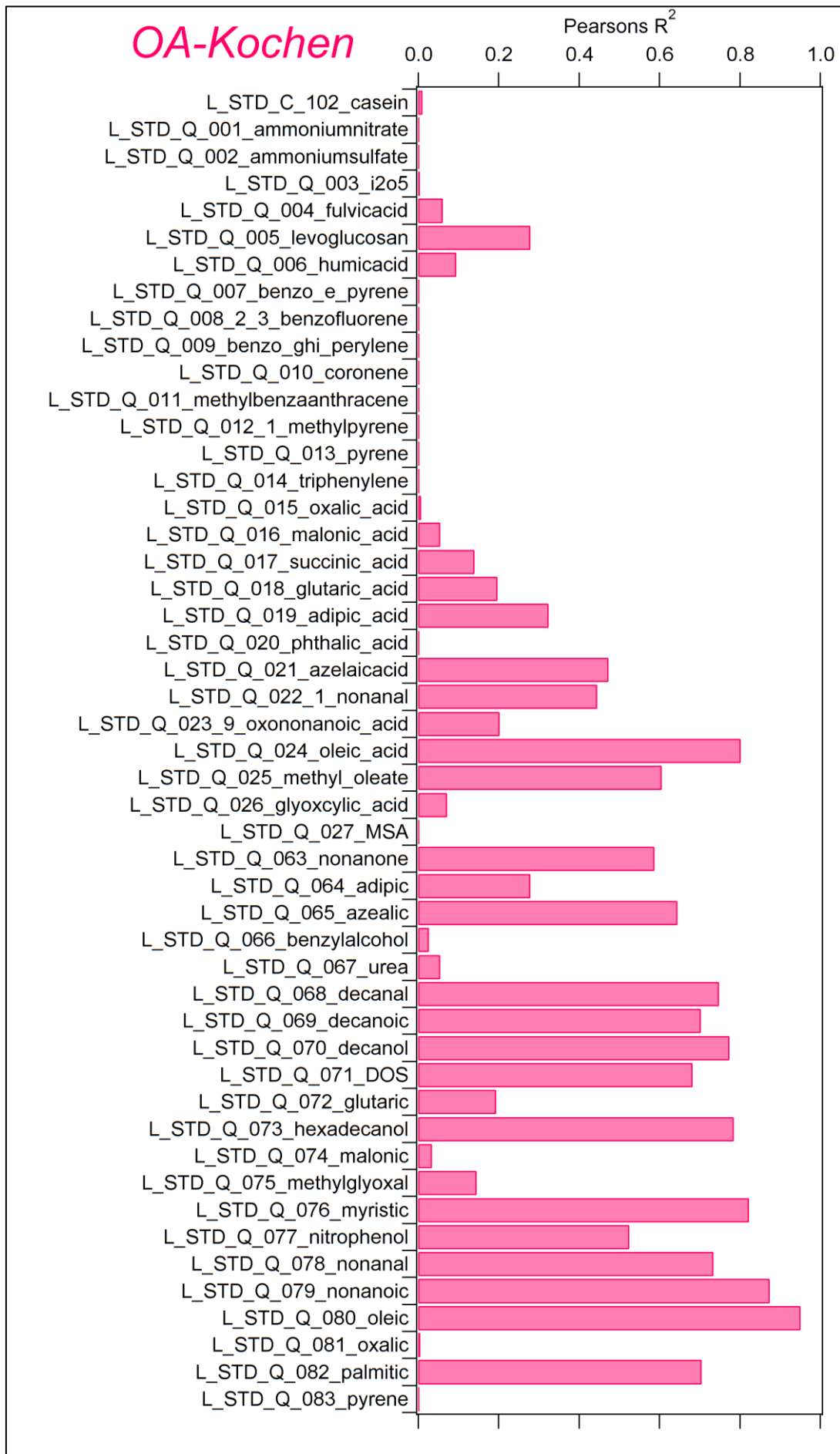




# OA-Kochen



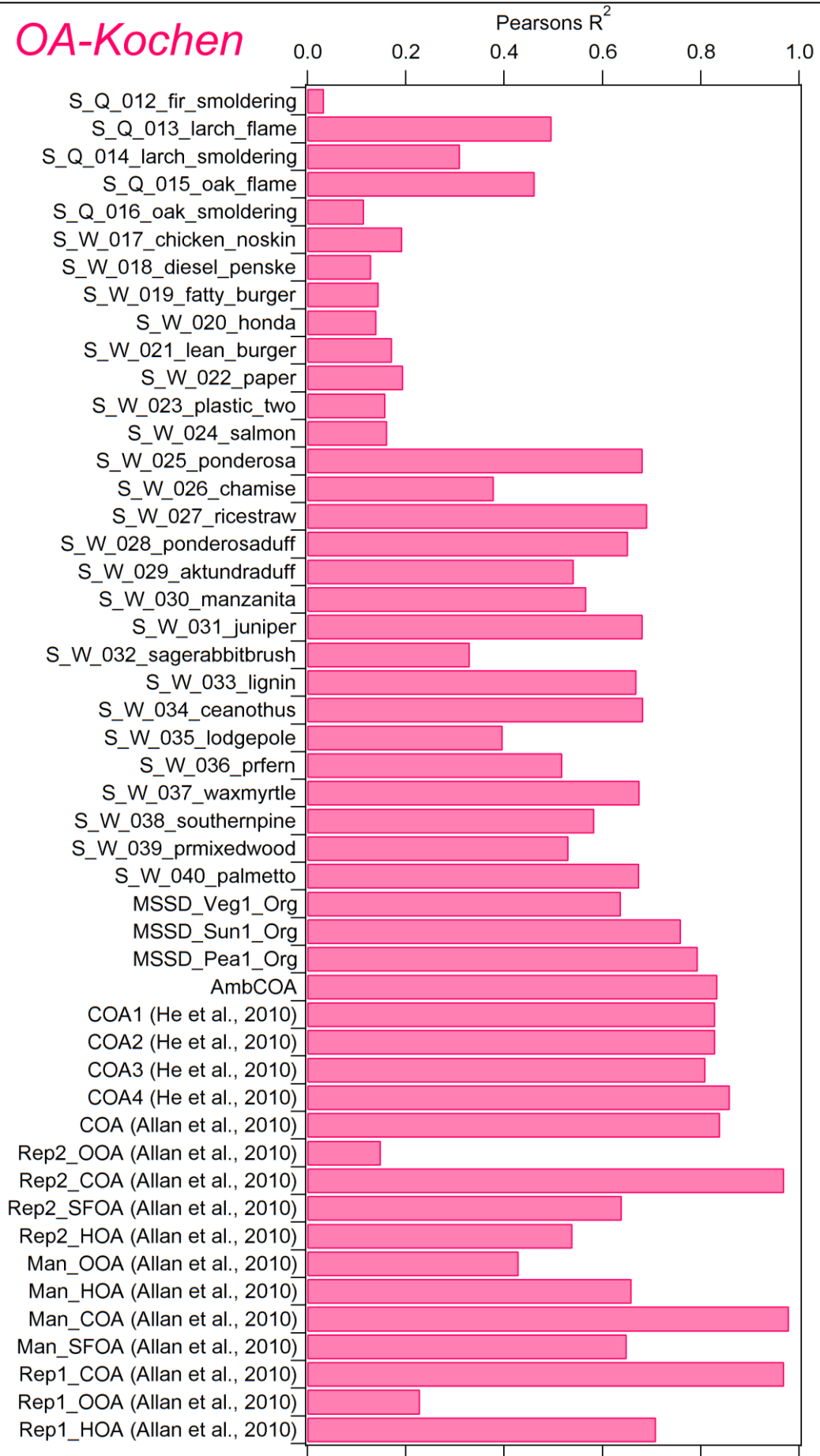




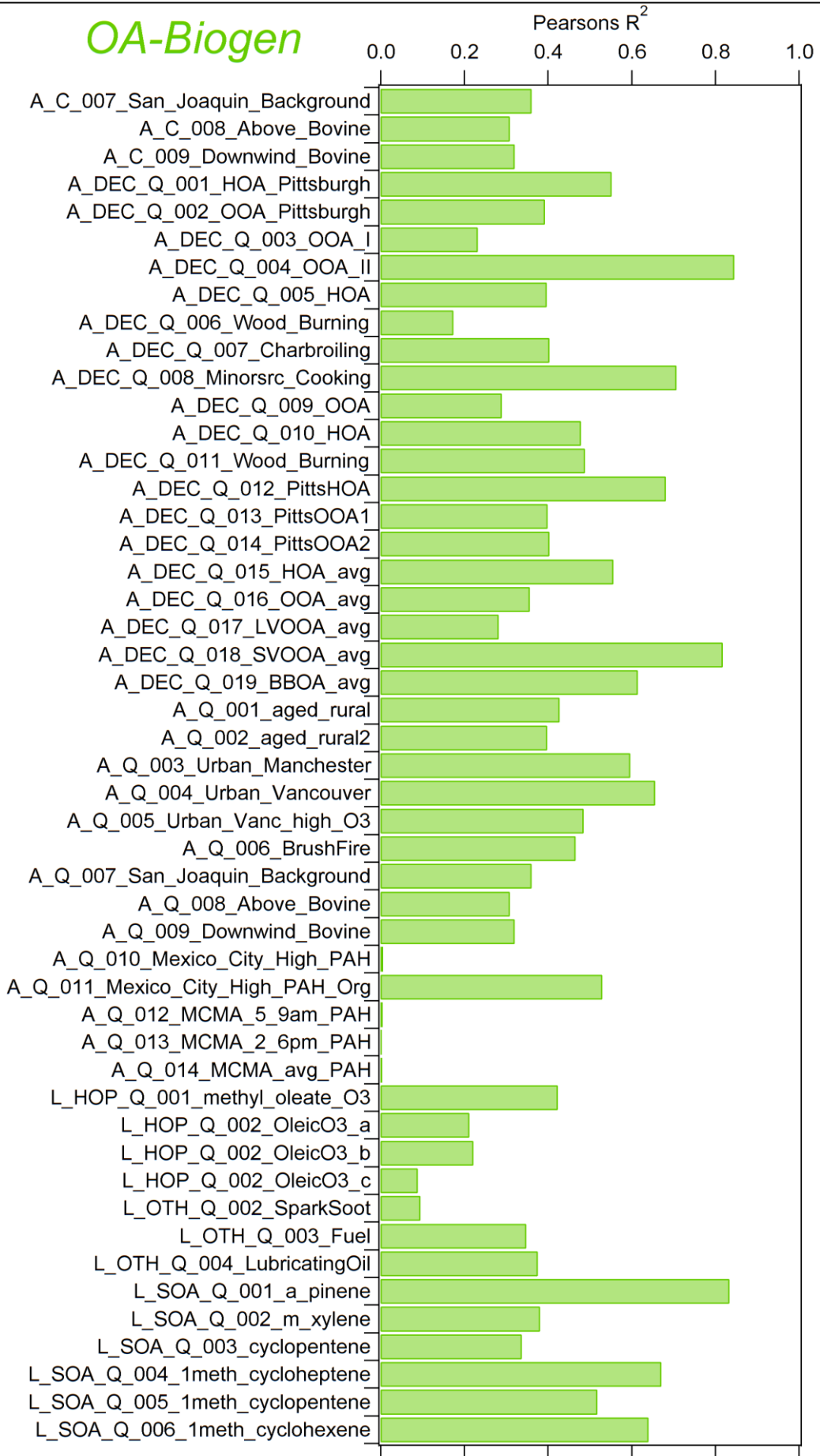
# OA-Kochen

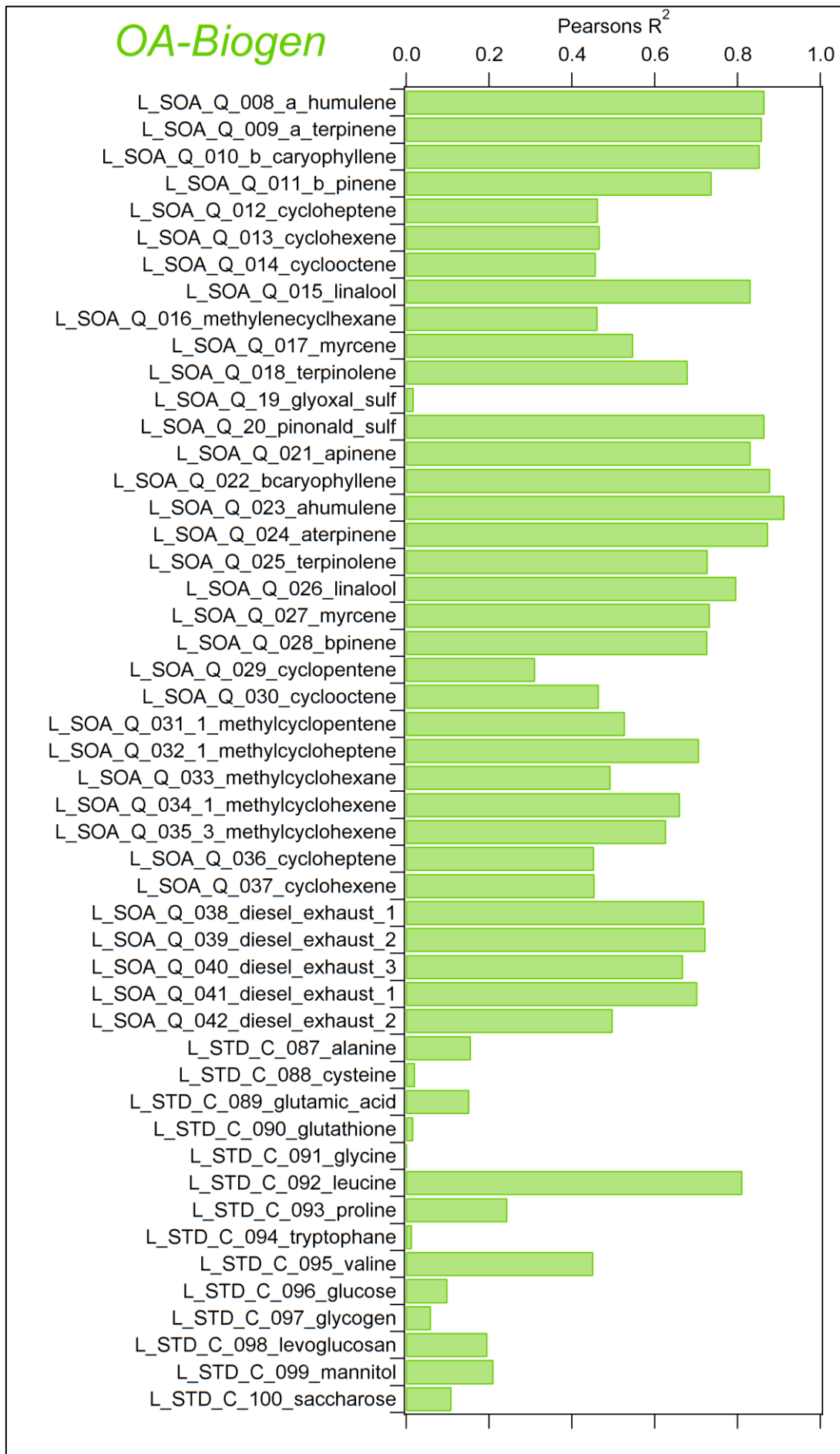


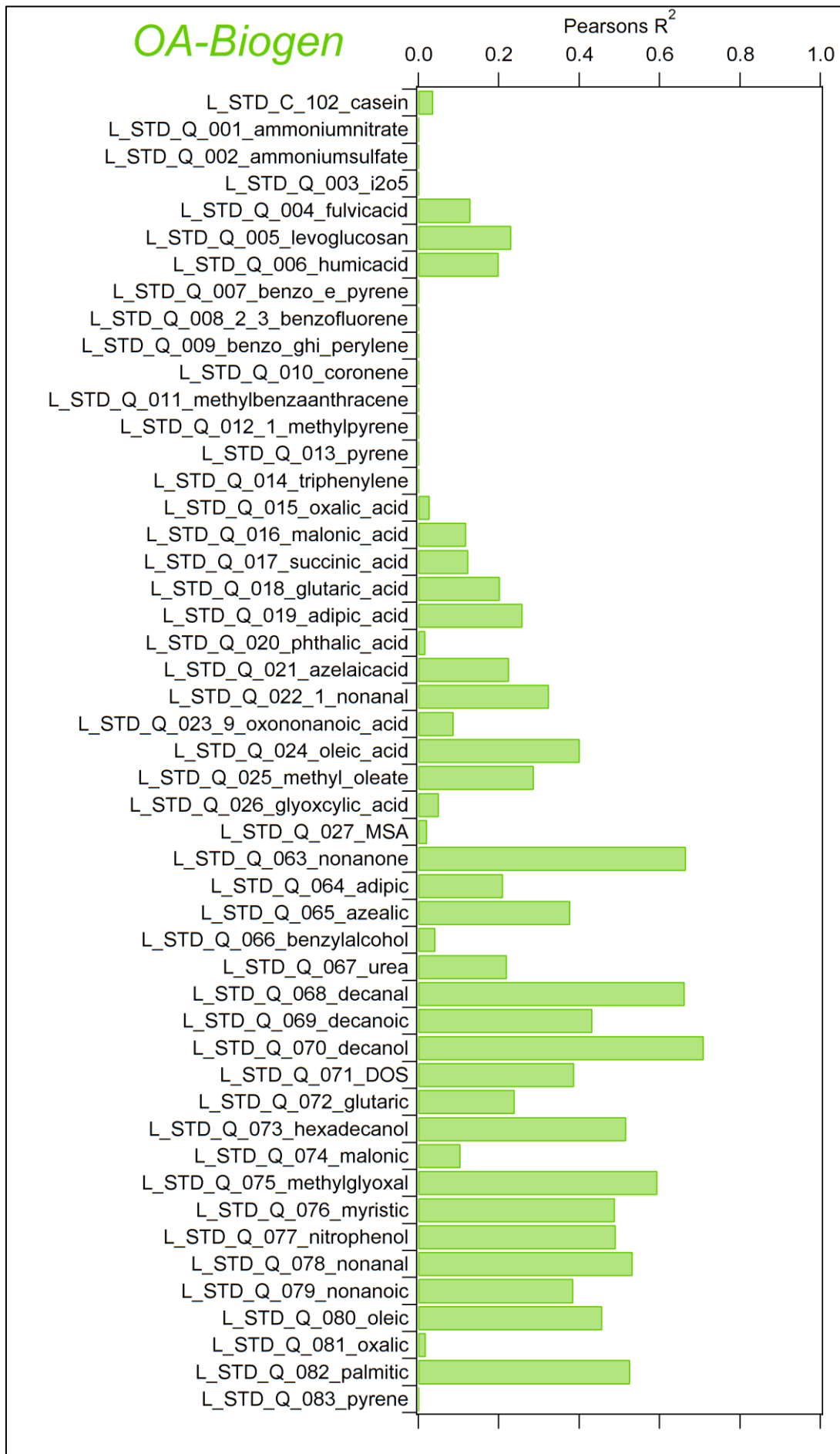
# OA-Kochen



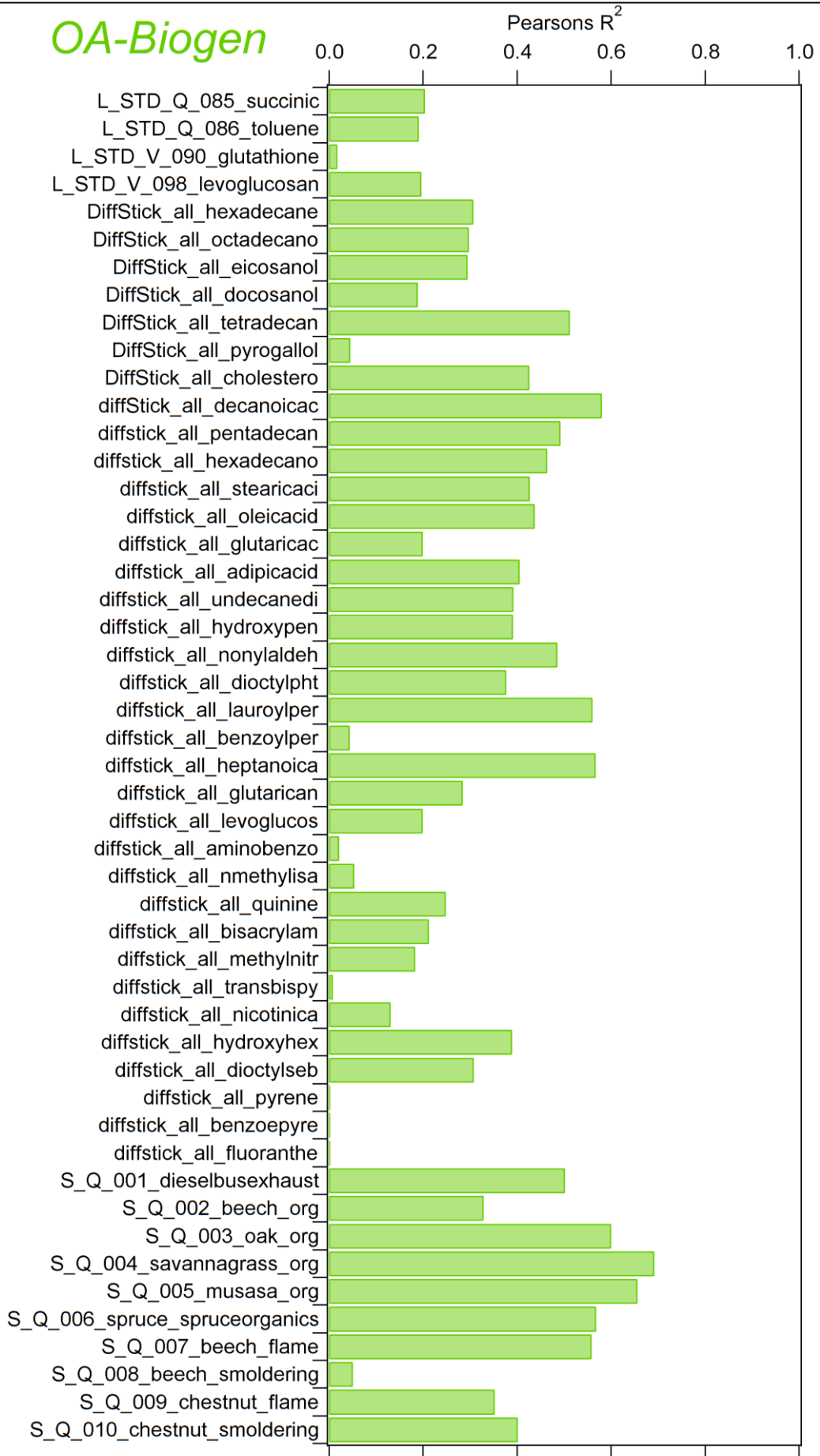
# OA-Biogen

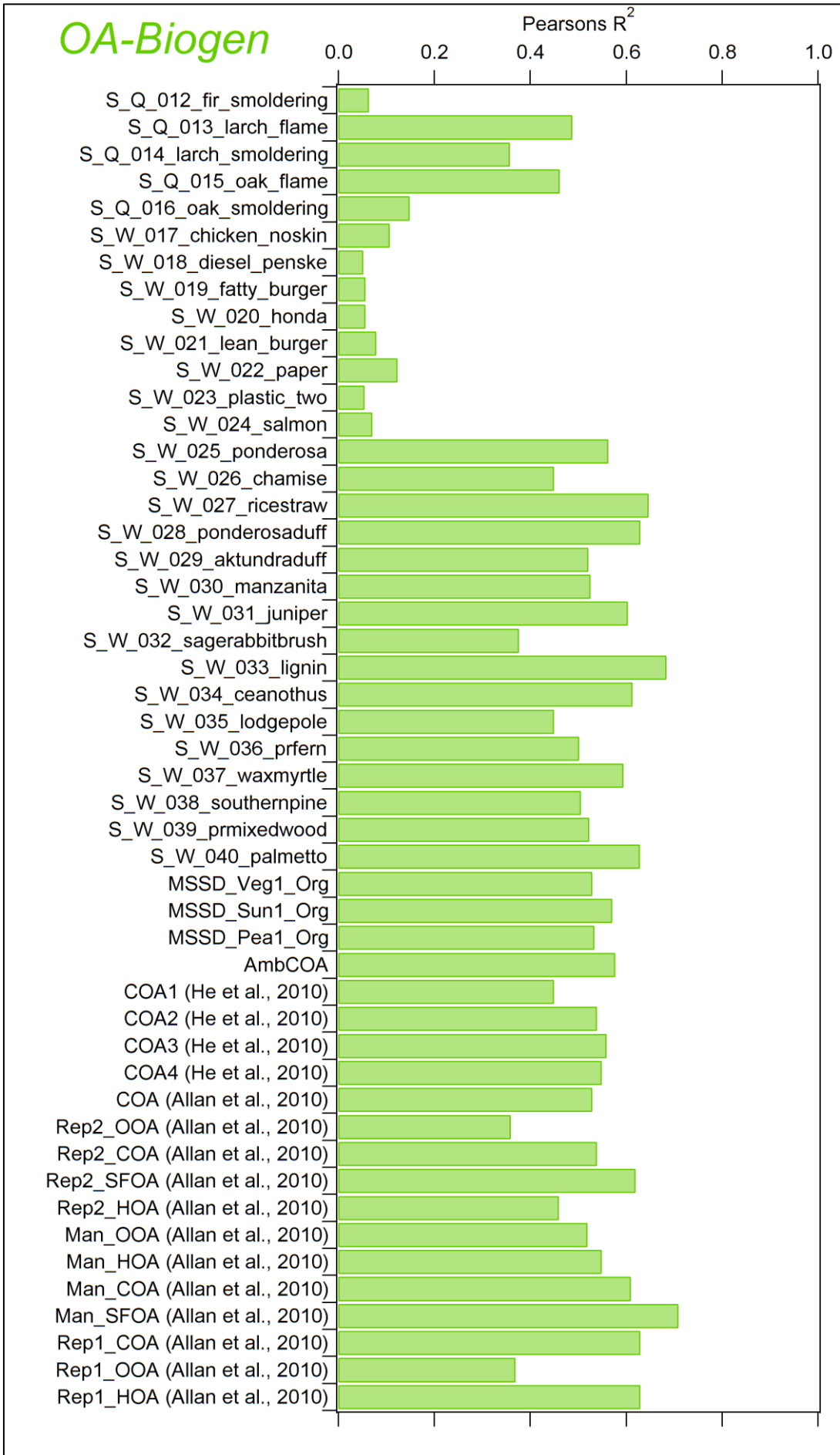


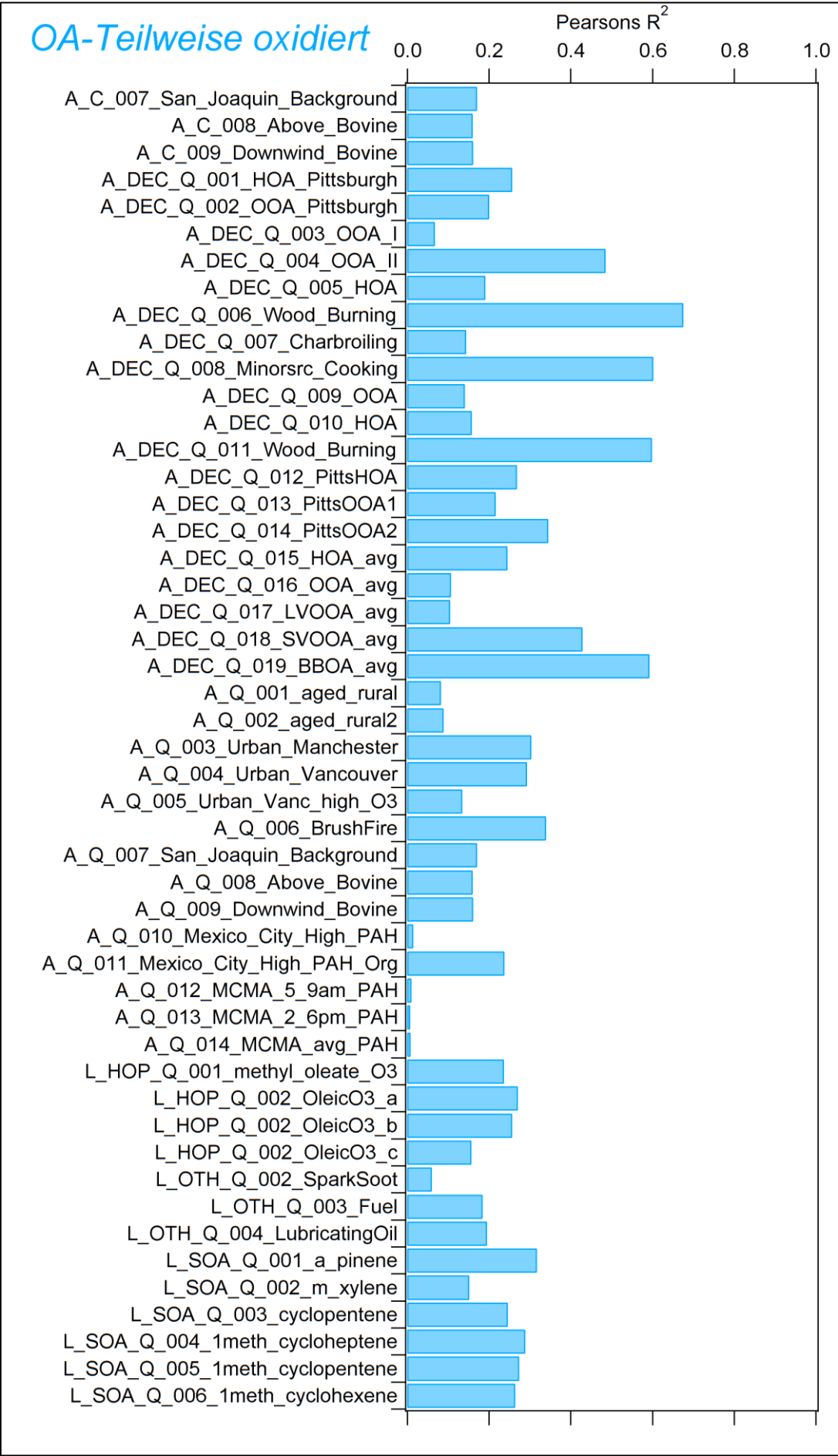


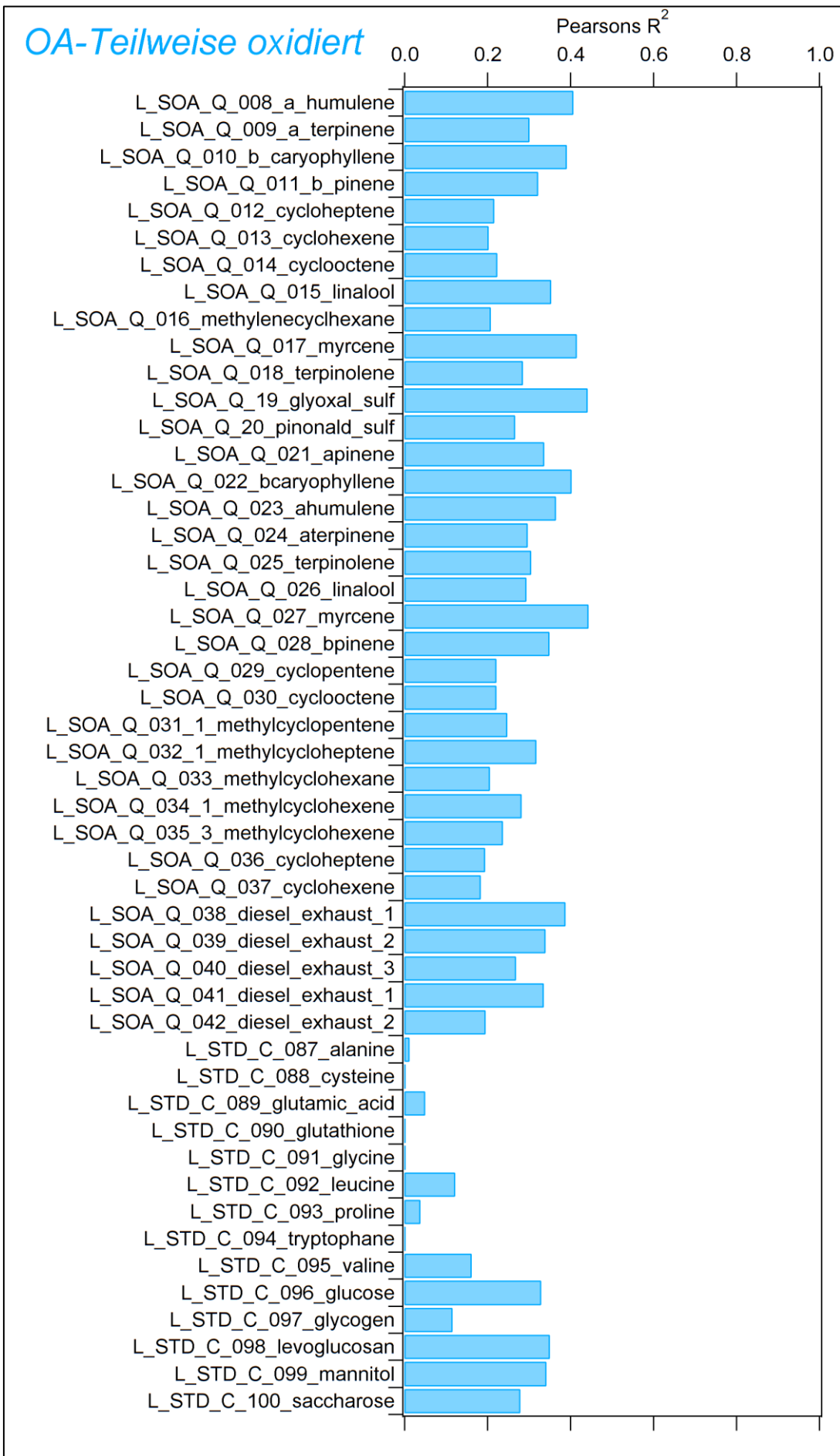


# OA-Biogen

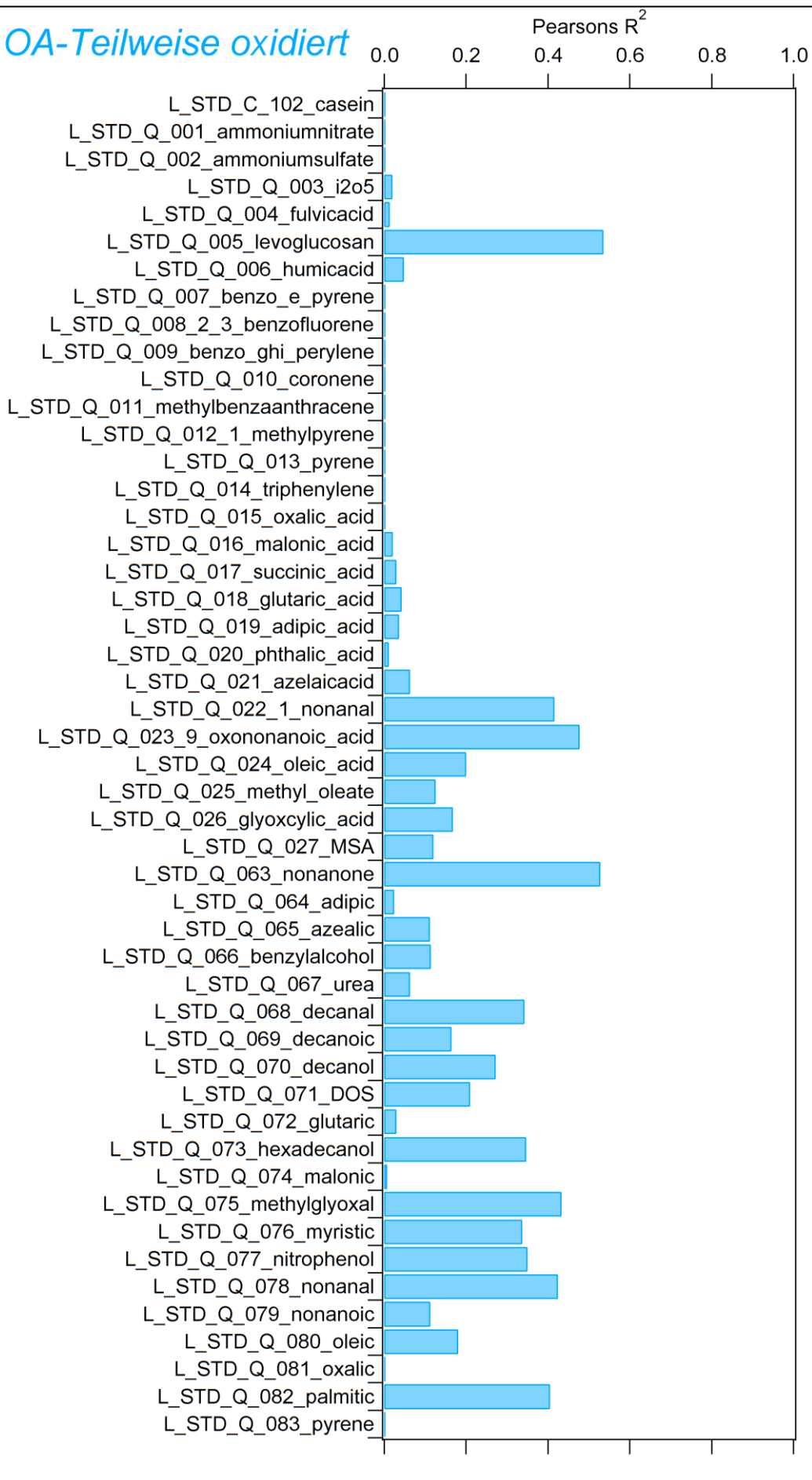




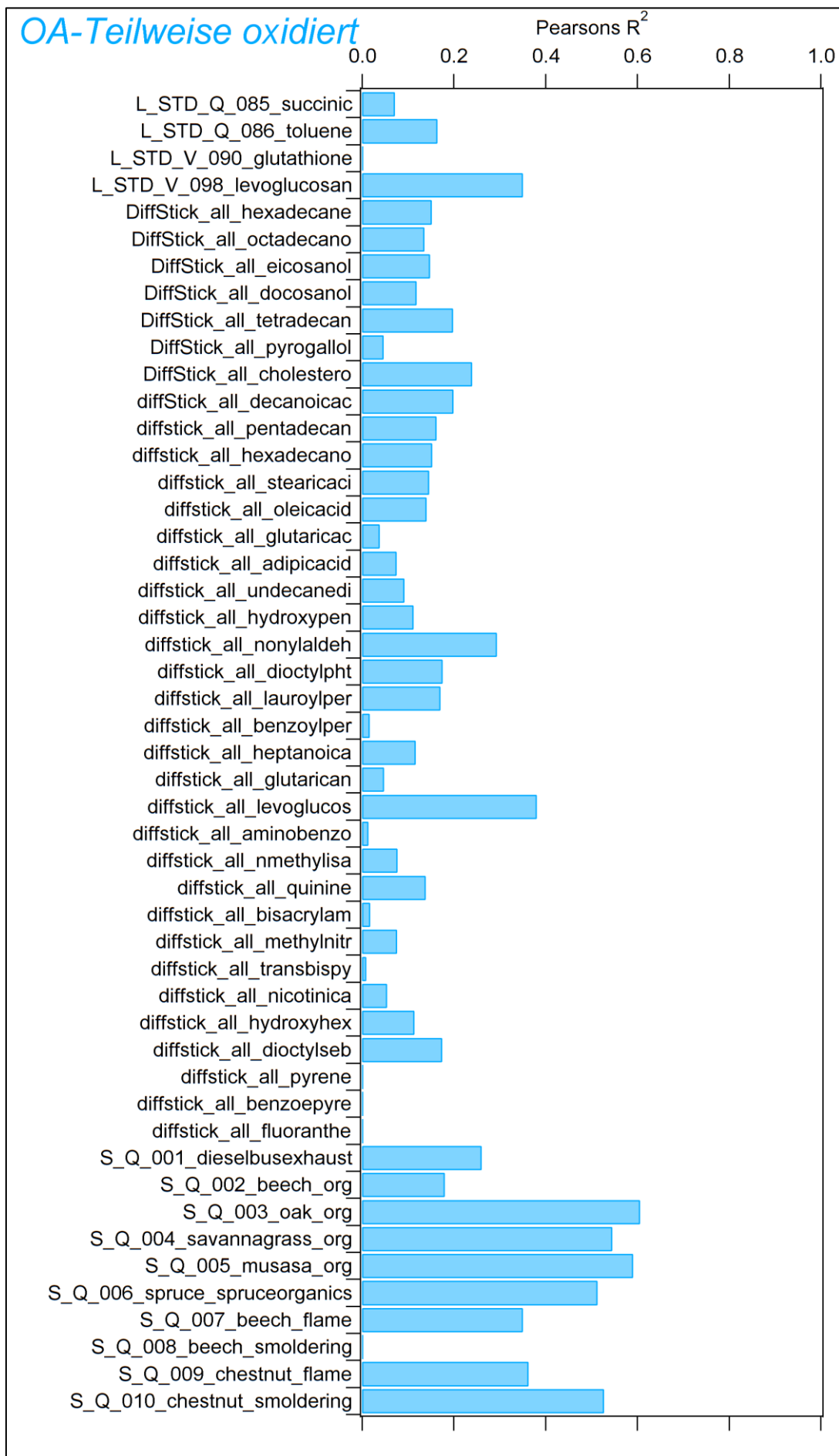




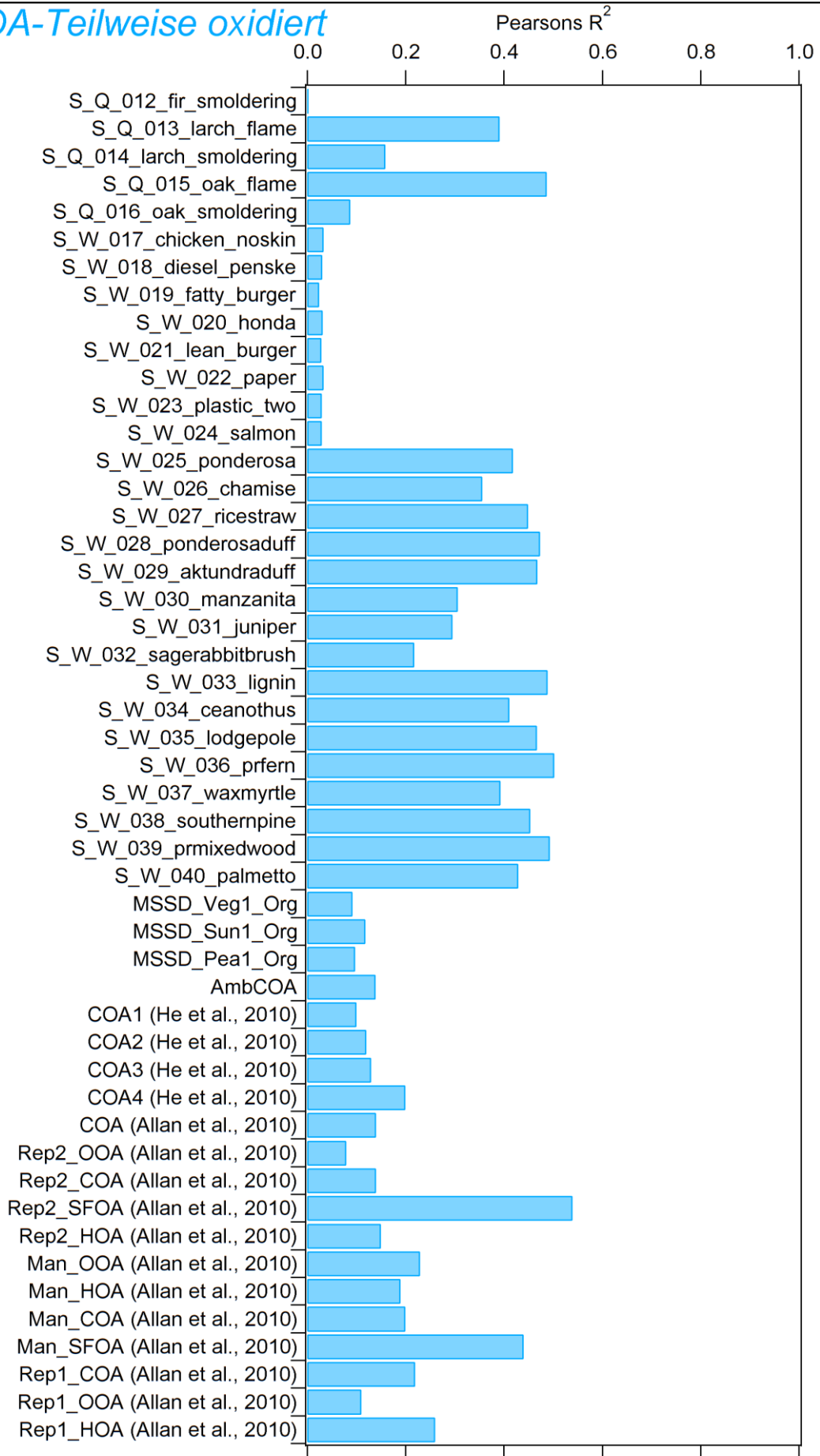
OA-Teilweise oxidiert

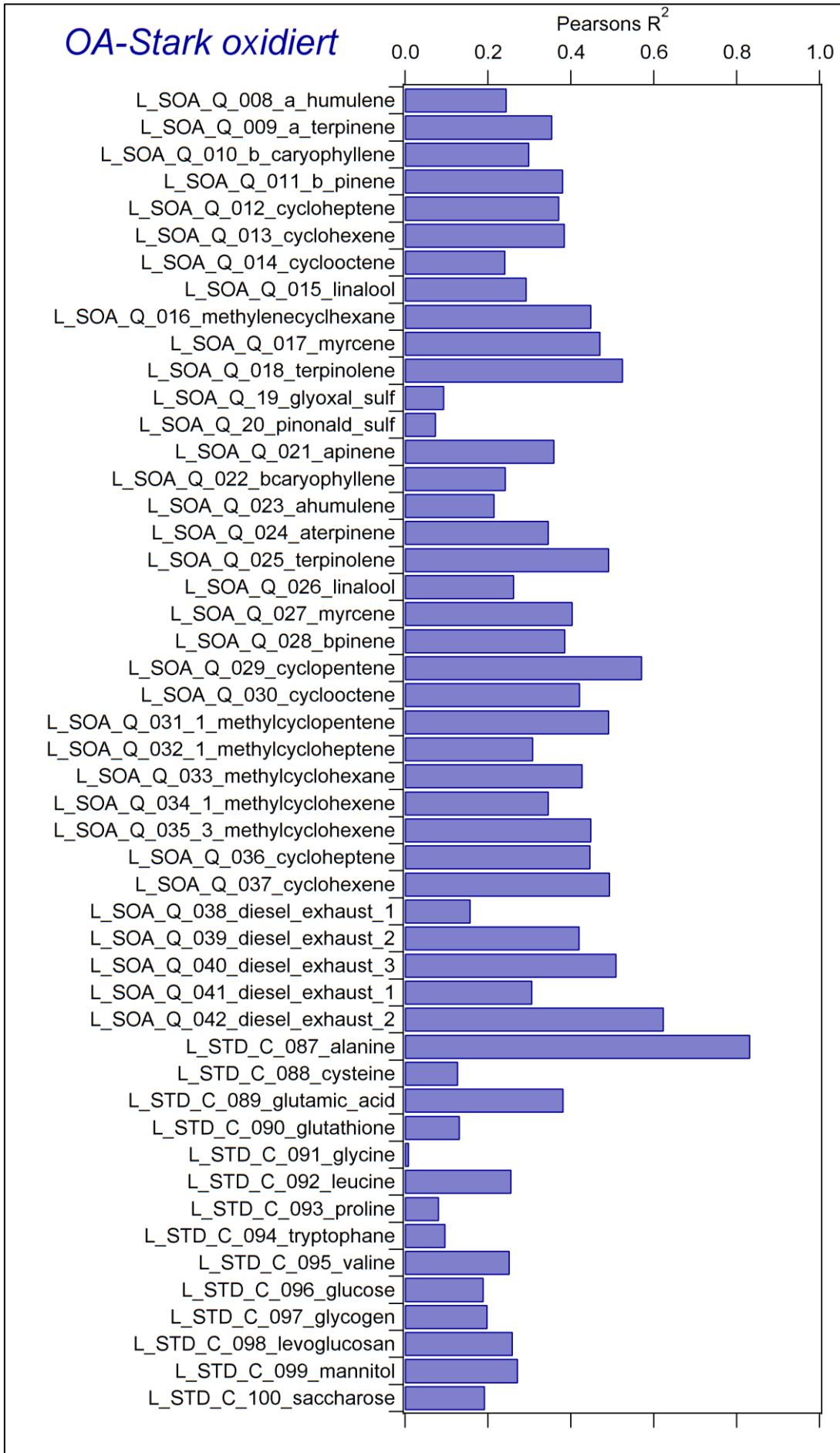


## OA-Teilweise oxidiert

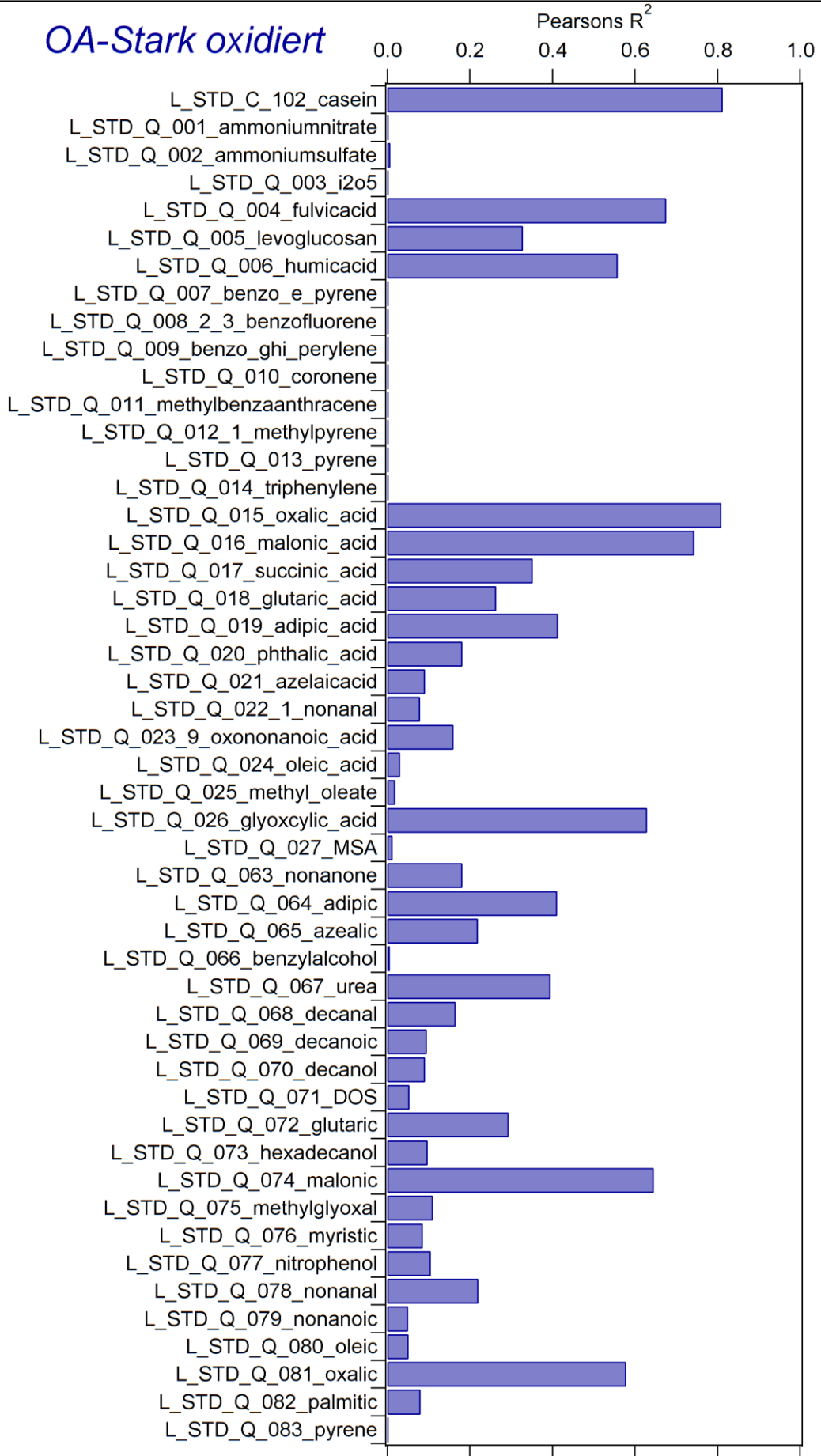


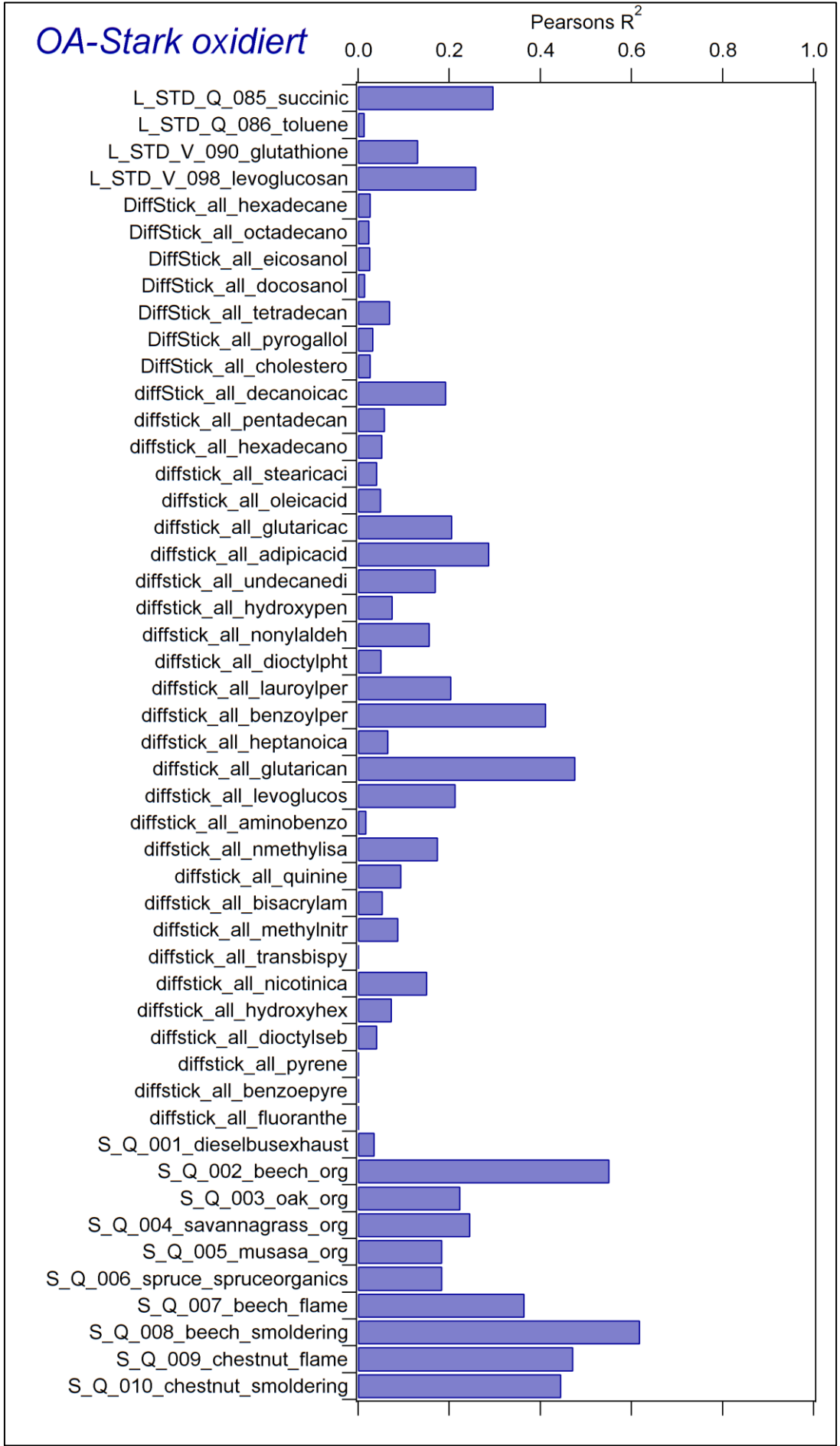
OA-Teilweise oxidiert





*OA-Stark oxidiert*





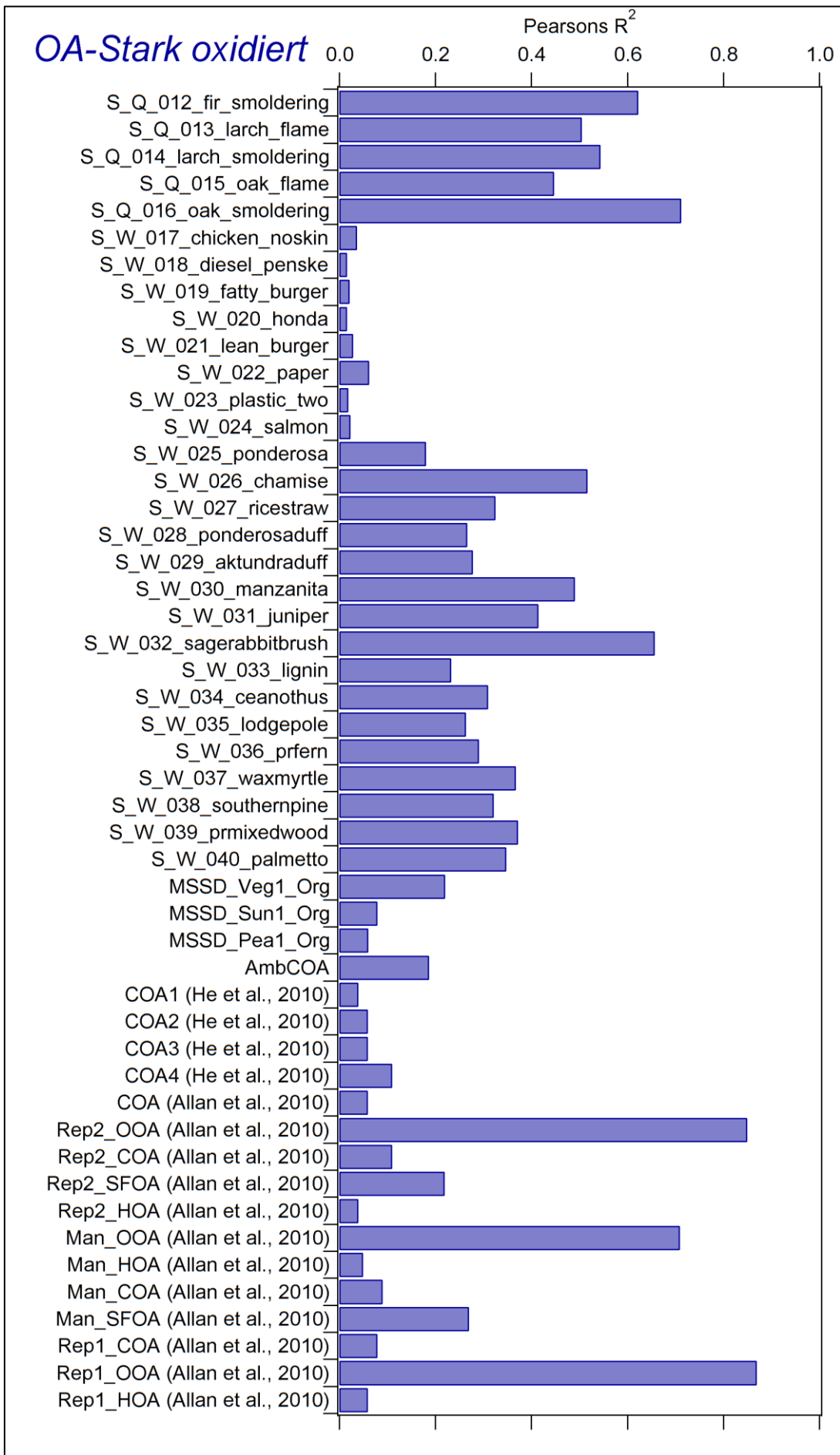


Tabelle E – 1: Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktor-Zeitreihen der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes mit einigen Konzentrationszeitreihen der zusätzlich mit MoLa gemessenen Parameter. Alle Zeitreihen wurden von lokalen Kontaminationen bereinigt und enthalten 1 min-Mittelwerte.

<b><math>R^2</math></b>	<i><b>OA-Verkehr</b></i>	<i><b>OA-Kochen</b></i>	<i><b>OA-Biogen</b></i>	<i><b>OA-Teilweise oxidiert</b></i>	<i><b>OA-Stark oxidiert</b></i>
<b>NO<sub>x</sub></b>	0.50	< 0.01	0.01	0.32	0.01
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.61	0.02	< 0.01	0.43	< 0.01
<b>Ruß</b>	0.50	0.03	< 0.01	0.33	< 0.01
<b>PAK</b>	0.64	0.01	< 0.01	0.41	0.01
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.47	< 0.01	< 0.01	0.25	< 0.01
<b>O<sub>3</sub></b>	0.16	0.01	0.31	0.08	0.43
<b>Sulfat</b>	< 0.01	< 0.01	0.01	< 0.01	0.17
<b>Nitrat</b>	0.02	0.08	0.19	0.09	0.31
<b>Chlorid</b>	0.03	0.16	0.01	0.28	0.01
<b>Ammonium</b>	< 0.01	0.01	0.06	0.01	0.27
<b>O/C-Verhältnis</b>	0.29	0.02	0.11	0.19	0.26

Tabelle E – 2: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes untereinander. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Biogen</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr</i>	1	-	-	-	-
<i>OA-Kochen</i>	0.64	1	-	-	-
<i>OA-Biogen</i>	0.49	0.53	1	-	-
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.19	0.20	0.24	1	-
<i>OA-Stark oxidiert</i>	0.08	0.08	0.18	0.04	1

Tabelle E – 3: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Zeitreihen der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes untereinander. Aufgelistet jeweils sind die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Biogen</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr</i>	1	-	-	-	-
<i>OA-Kochen</i>	0.09	1	-	-	-
<i>OA-Biogen</i>	0.03	0.13	1	-	-
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.23	0.28	0.15	1	-
<i>OA-Stark oxidiert</i>	0.01	0.06	0.67	0.09	1

### MEGAPOLI-WINTERDATENSATZ:

Hier sind die Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktor-Massenspektren der 3- und 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes mit allen Massenspektren der AMS-Massenspektren-Datenbank (AMS-Massenspektren-Datenbank, 2012) und Massen-spektren aus Allan et al. (2010) und He et al. (2010) dargestellt. Die aufgelisteten Namen der Vergleichsmassenspektren entsprechen den Namen der jeweiligen Dateien, die in der AMS-Massenspektren-Datenbank beziehungsweise in den Originaldaten der Veröffentlichungen verwendet worden sind. Die einzelnen PMF-Faktoren der 3- und 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes sind:

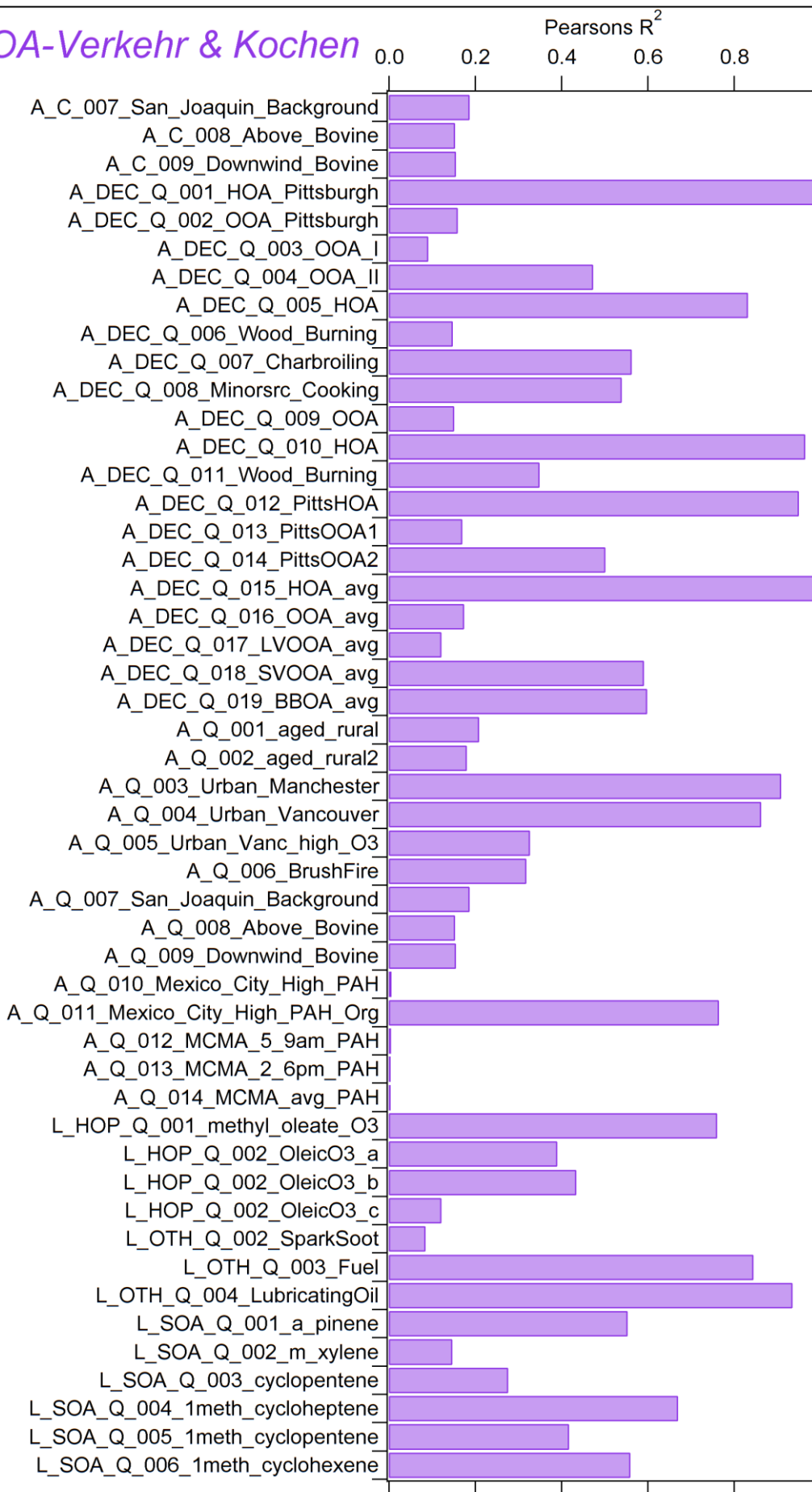
#### 3-Faktoren-Lösung:

- *OA-Verkehr & Kochen*
- *OA-Verbrennung*
- *OA-Oxidiert*

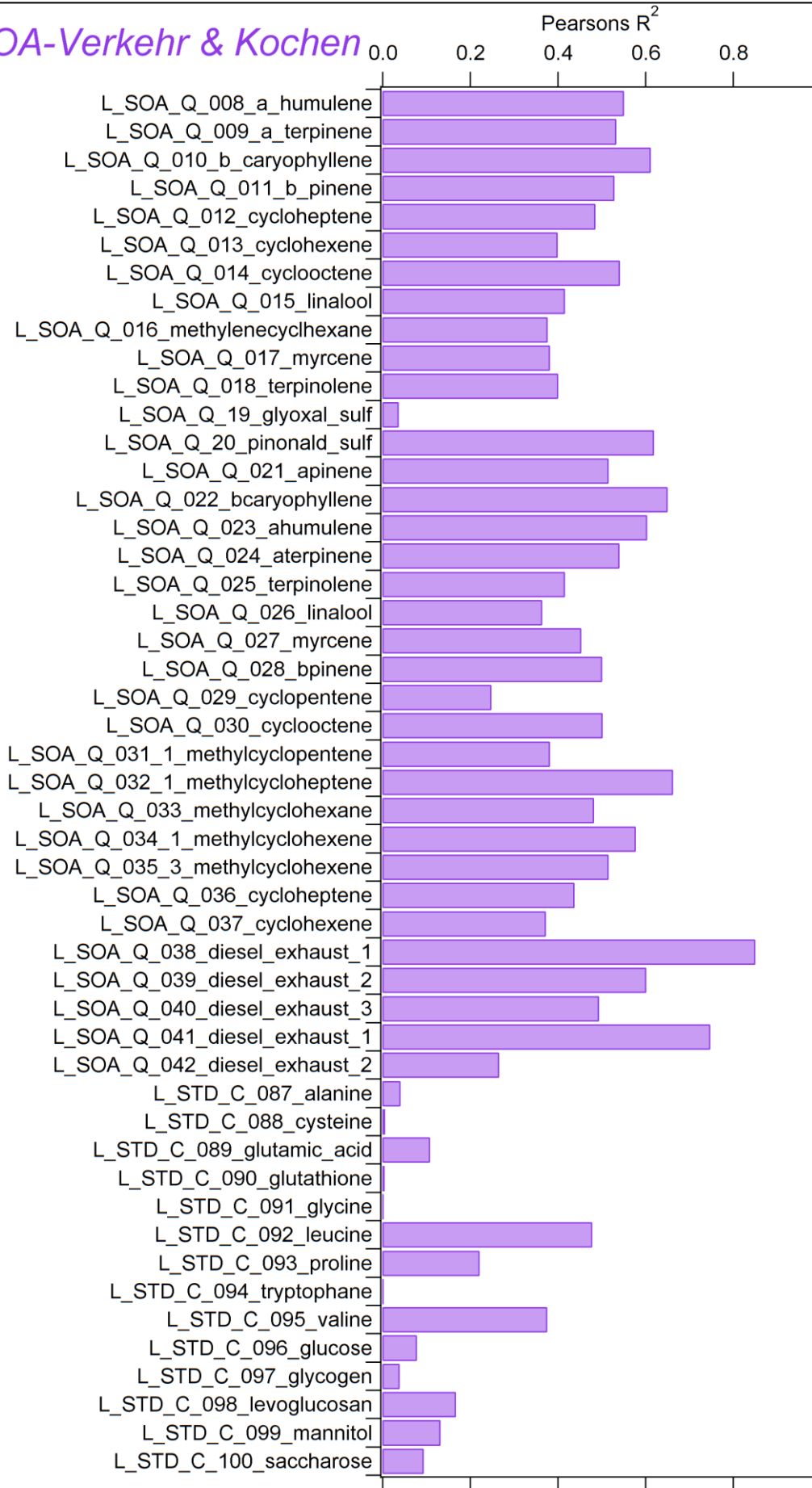
#### 6-Faktoren-Lösung:

- *OA-Verkehr*
- *OA-Kochen*
- *OA-Verbrennung, schwach oxidiert*
- *OA-Verbrennung, stärker oxidiert*
- *OA-Teilweise oxidiert*
- *OA-Stark oxidiert*

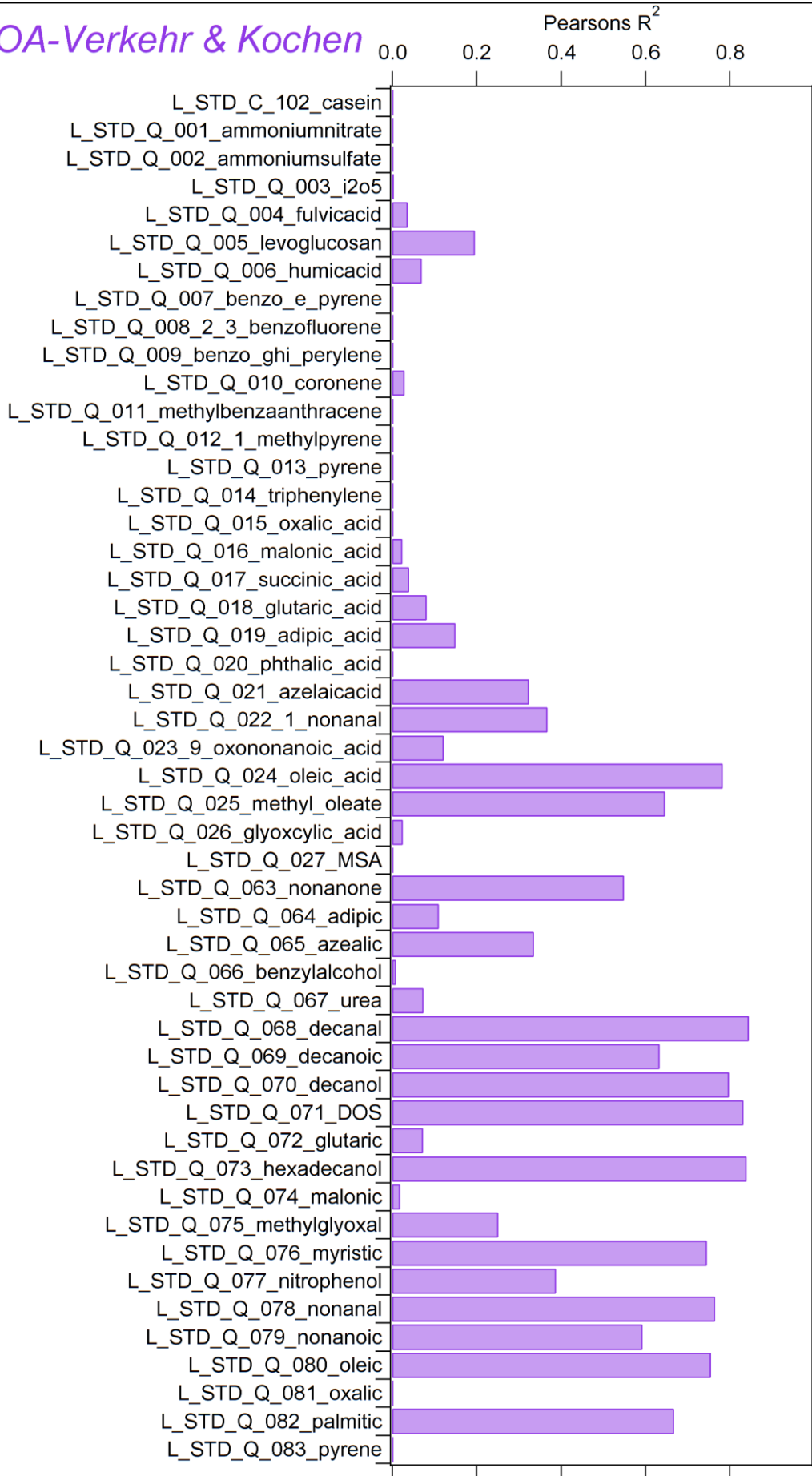
# OA-Verkehr & Kochen



# OA-Verkehr & Kochen



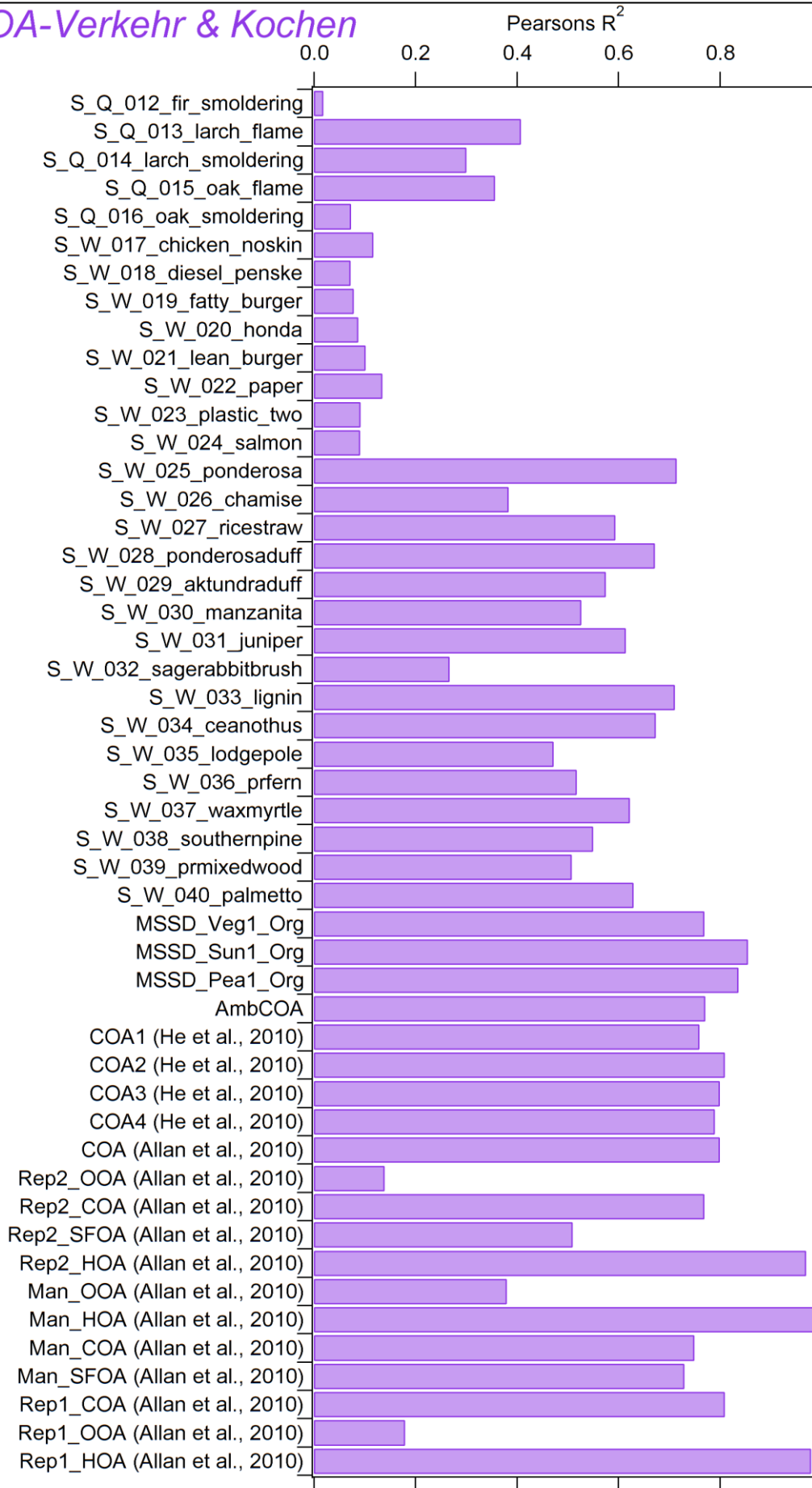
# OA-Verkehr & Kochen

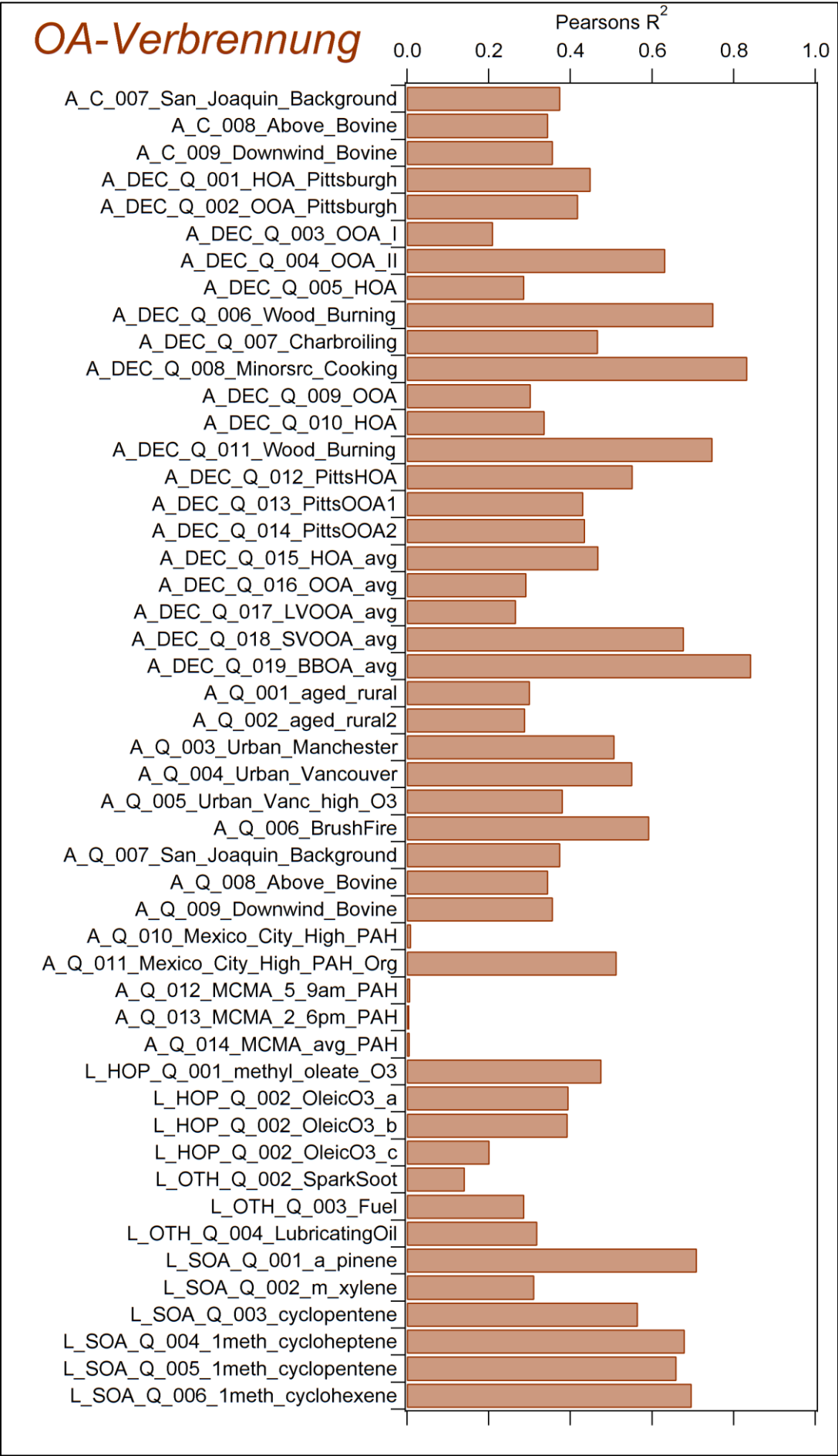


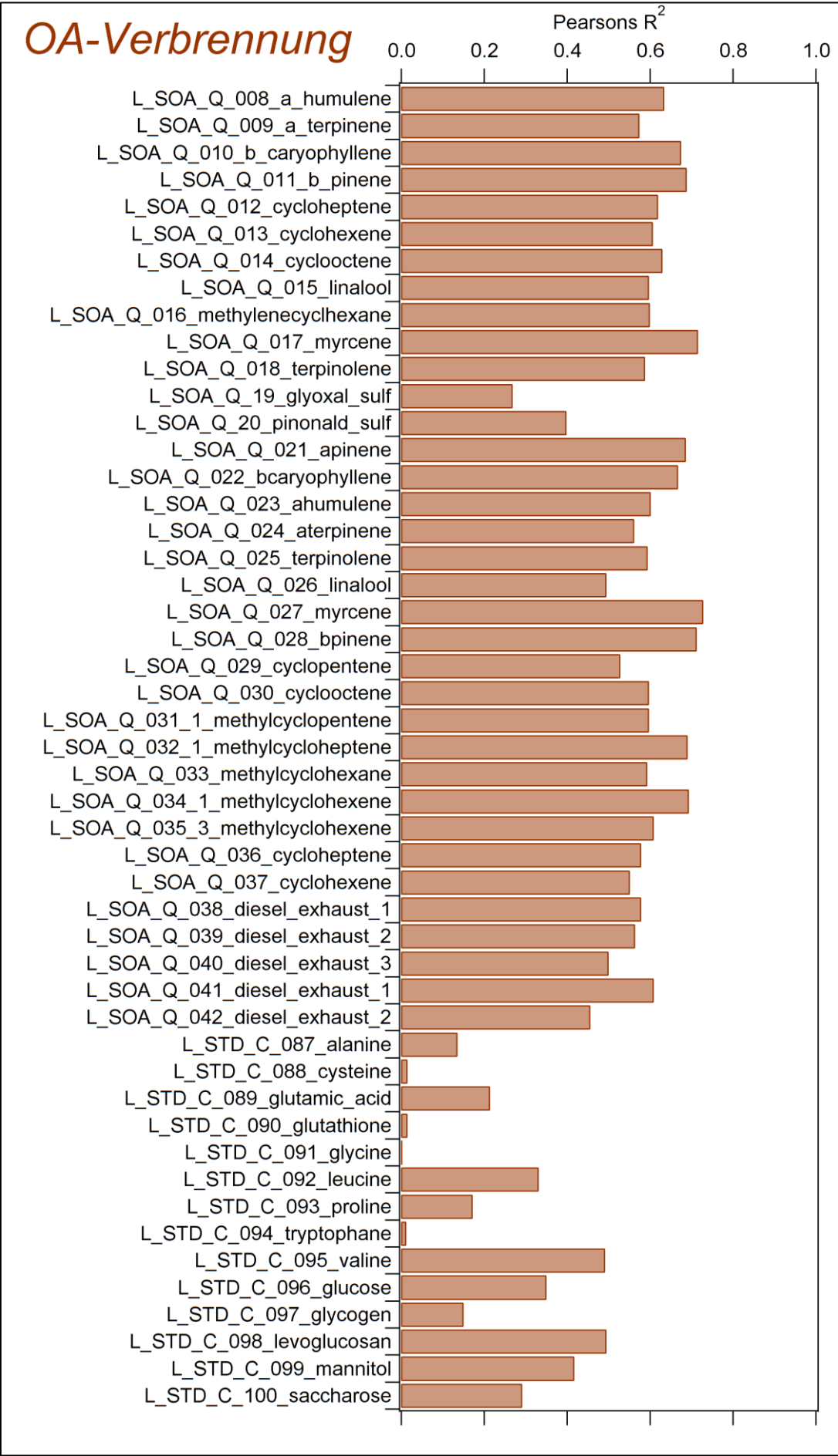
# OA-Verkehr & Kochen



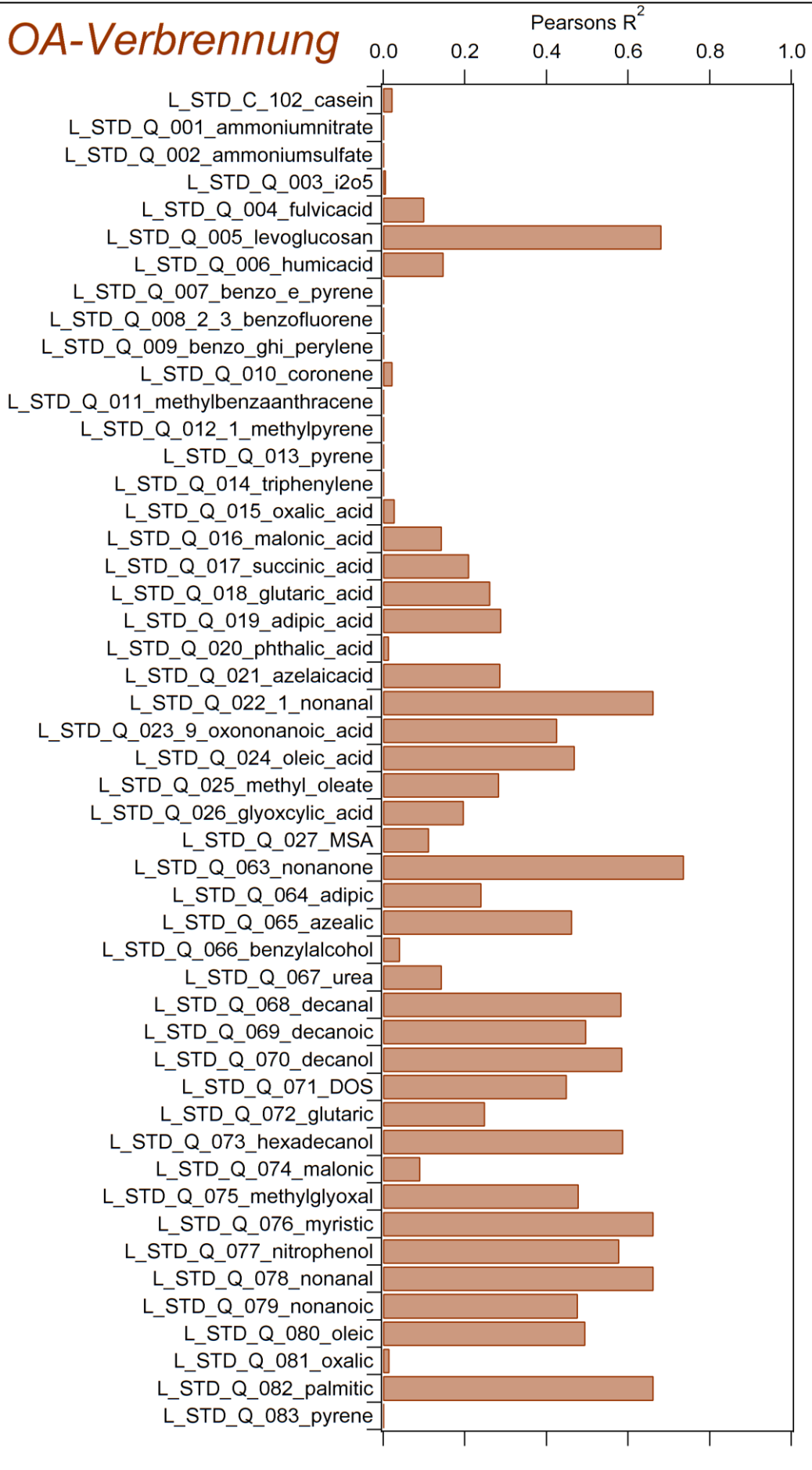
# OA-Verkehr & Kochen



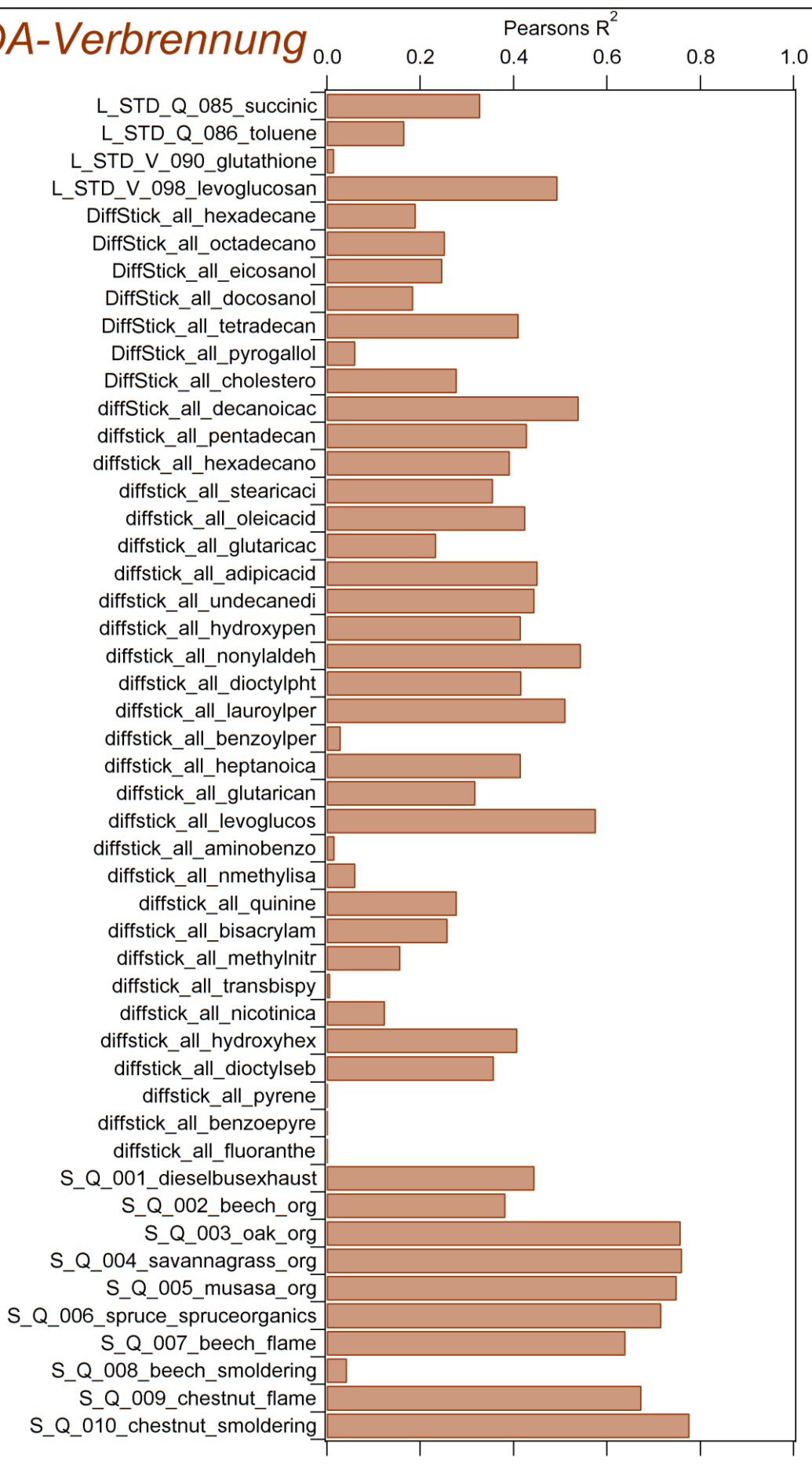


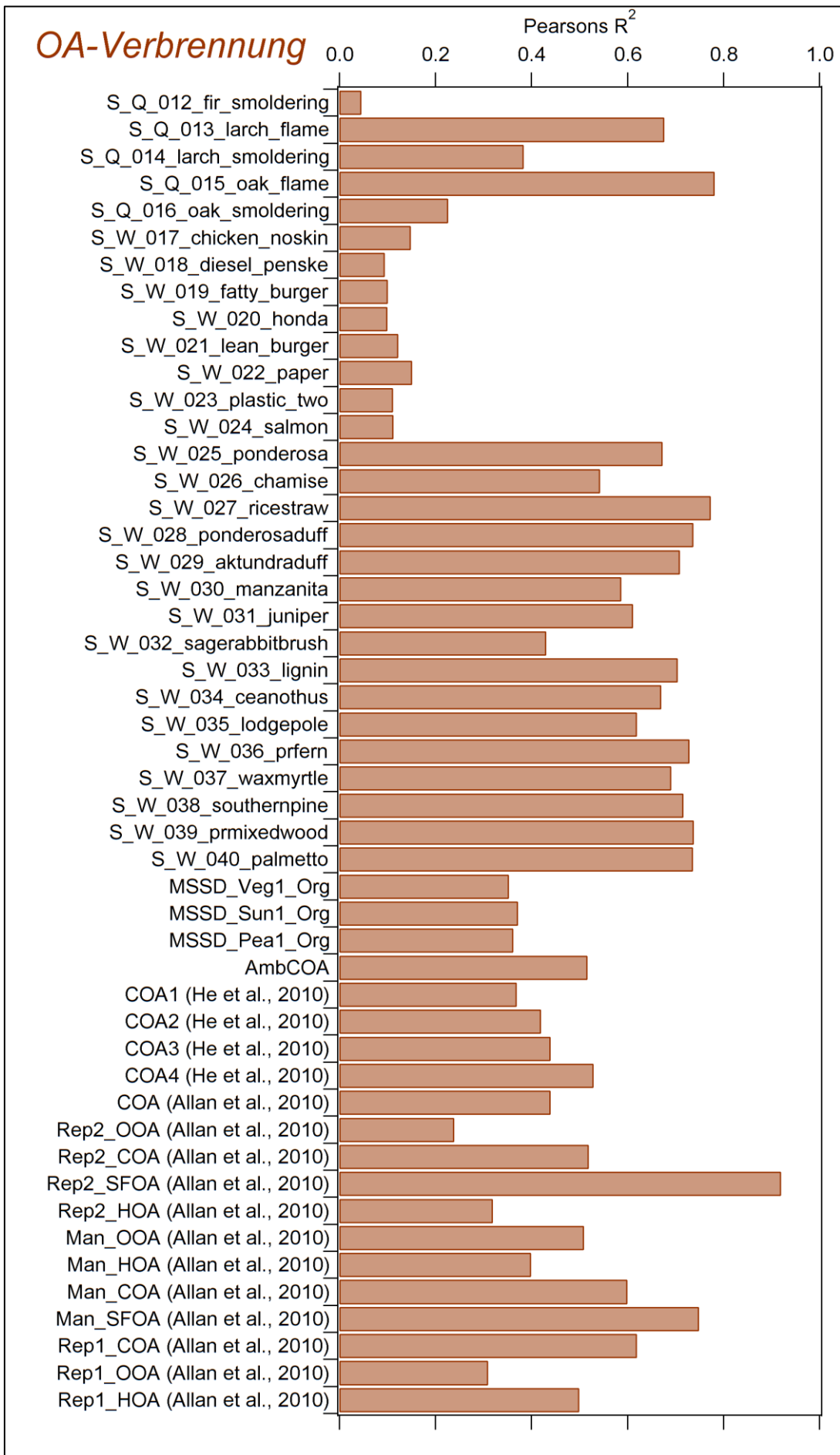


# OA-Verbrennung

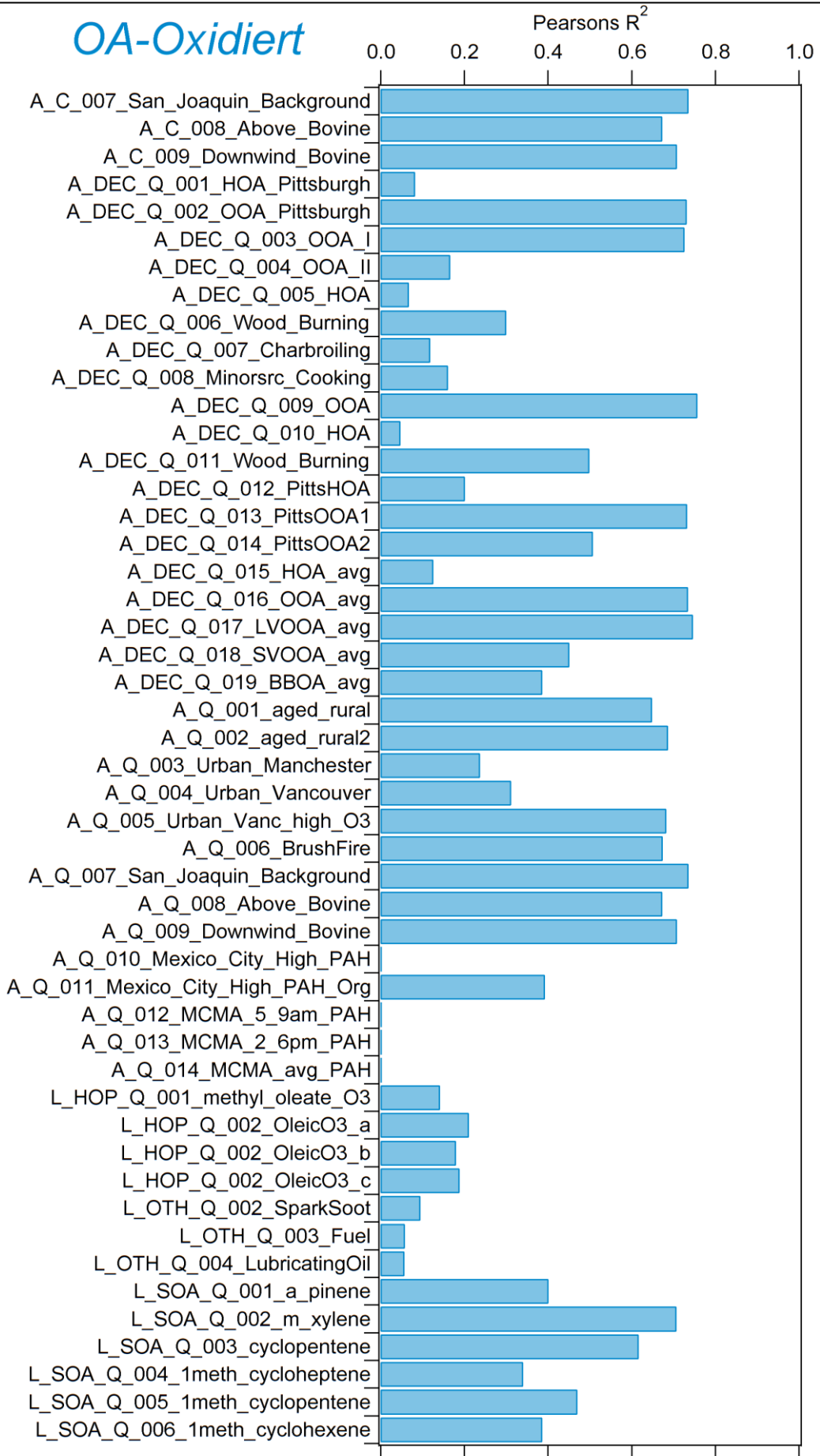


# OA-Verbrennung

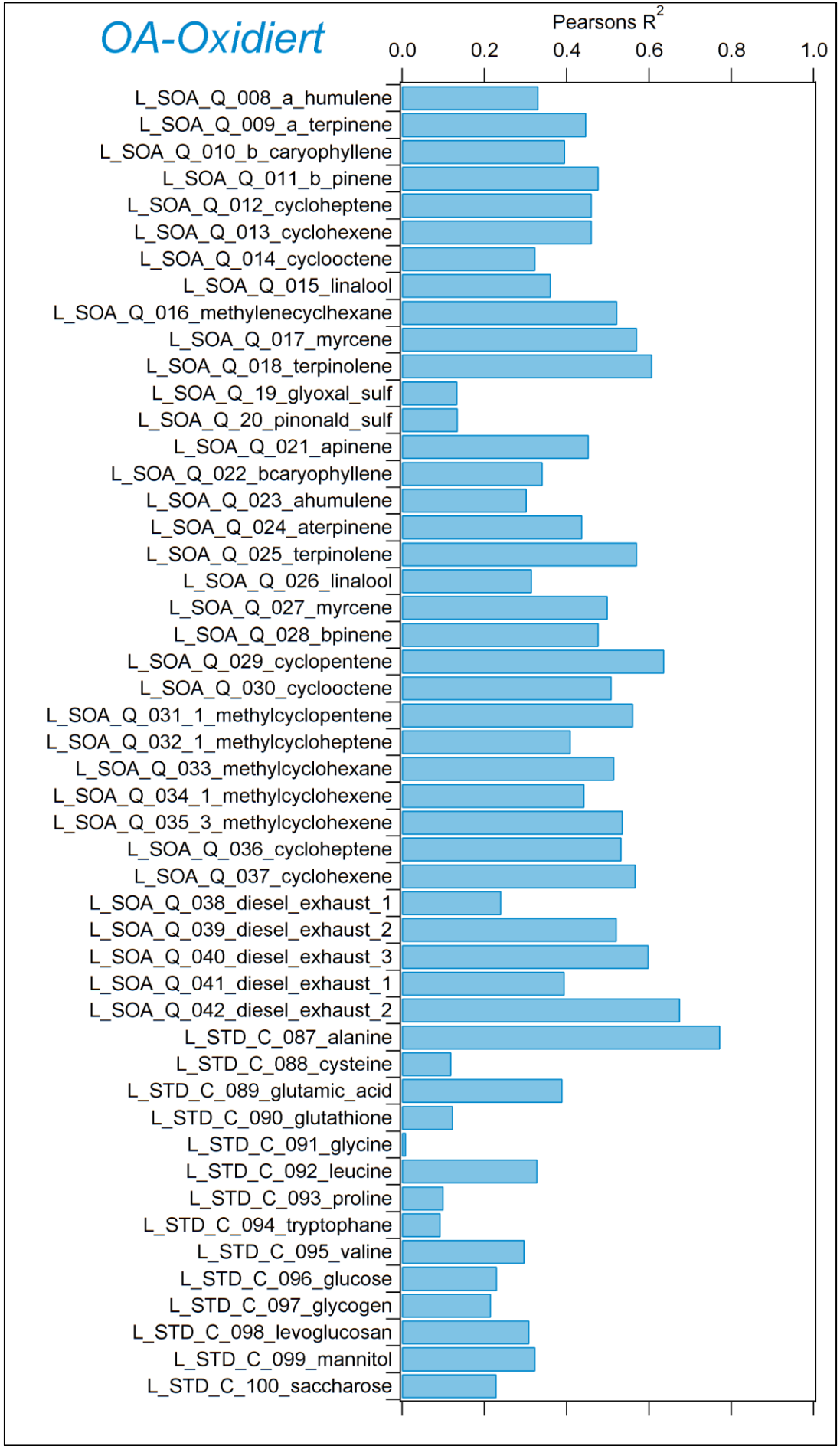




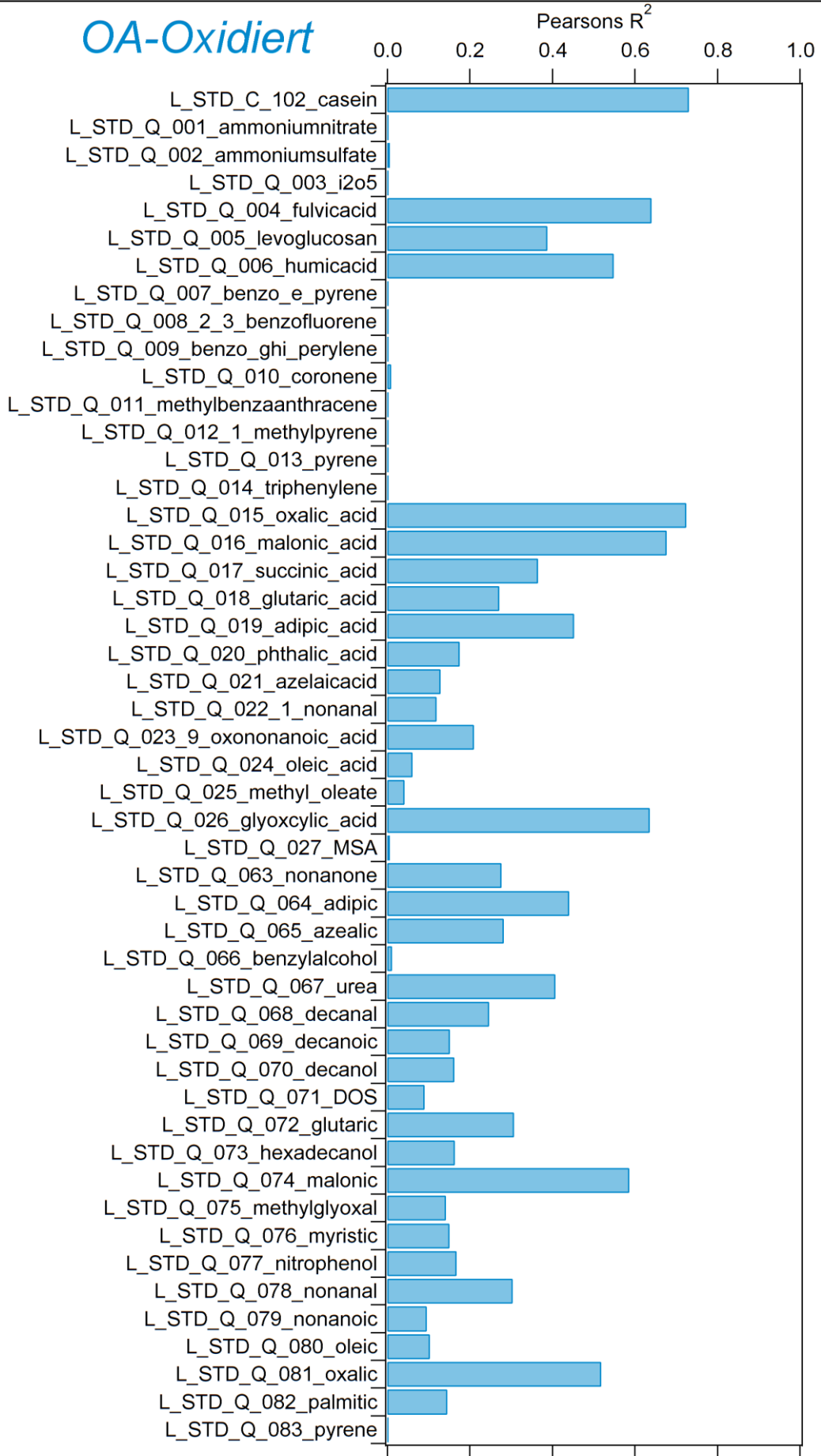
# OA-Oxidiert



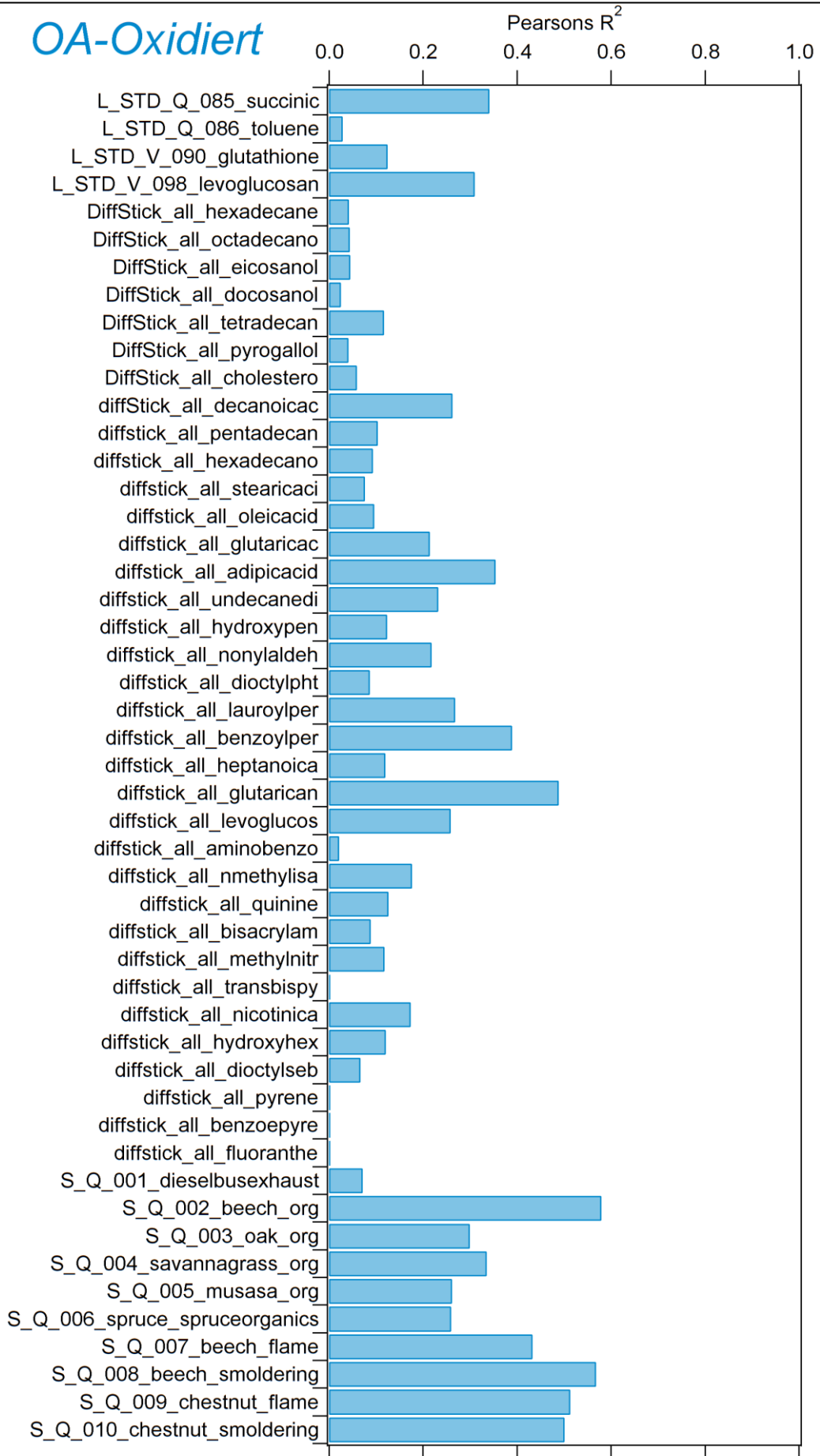
# OA-Oxidiert



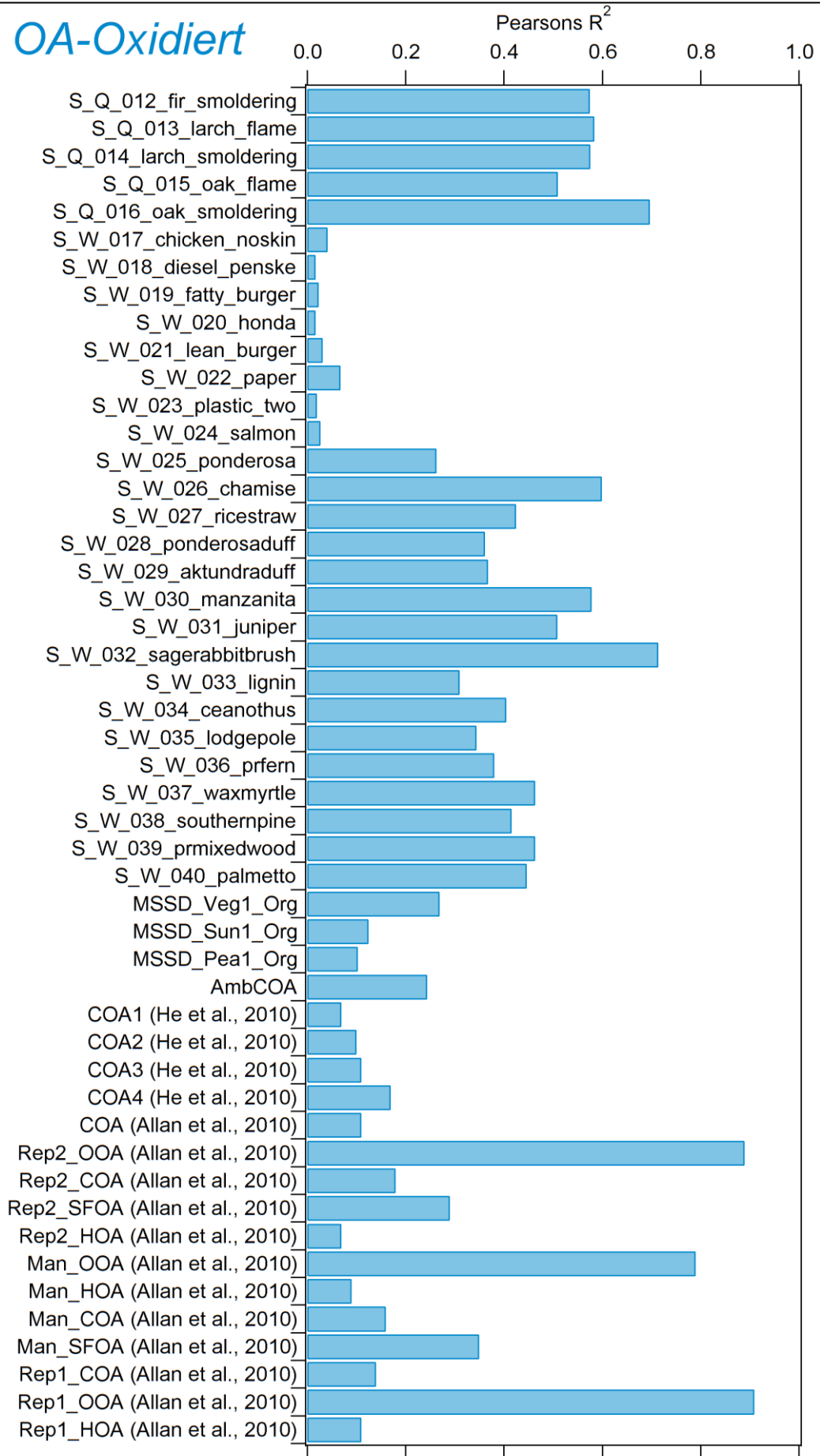
# OA-Oxidiert

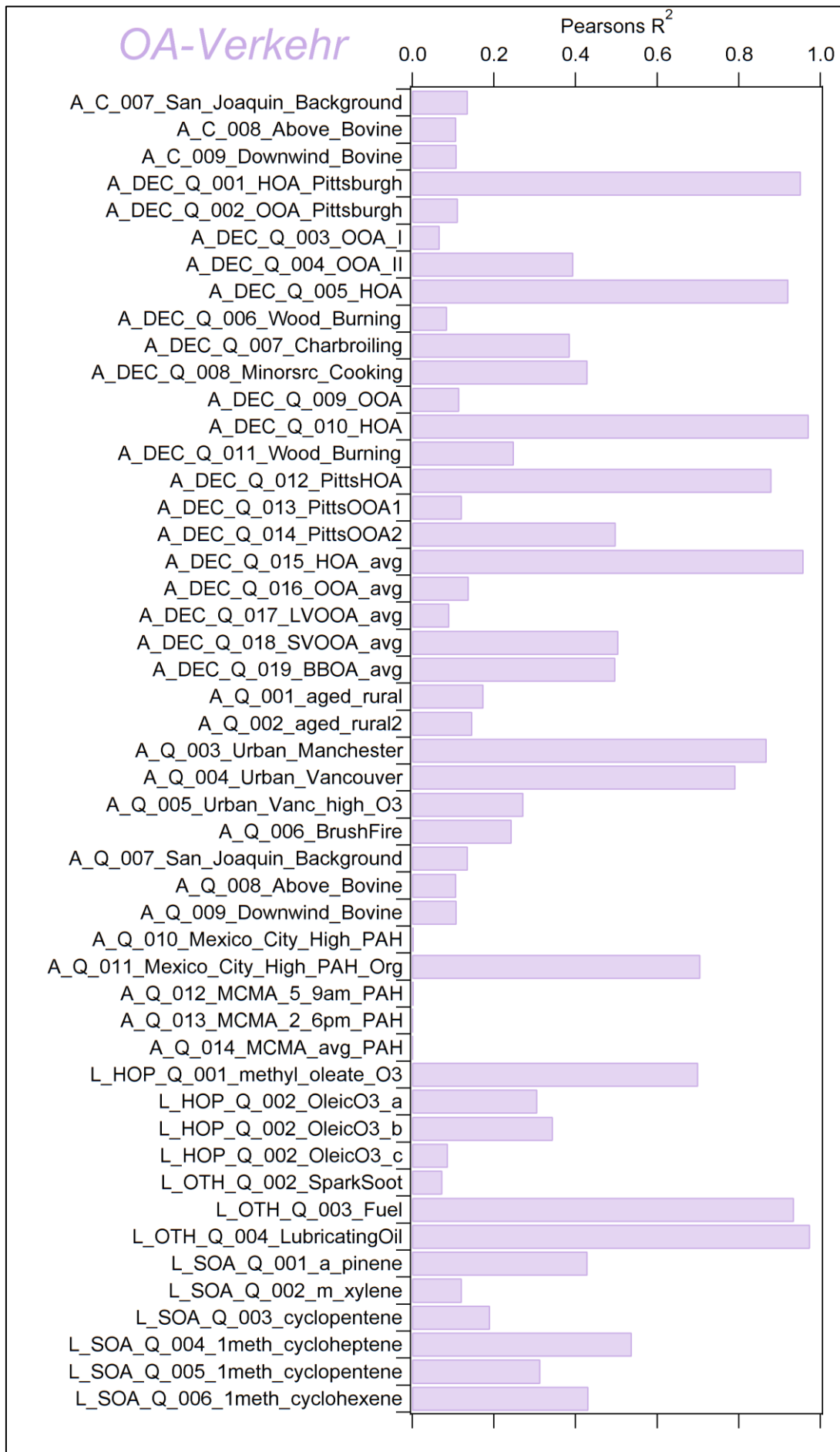


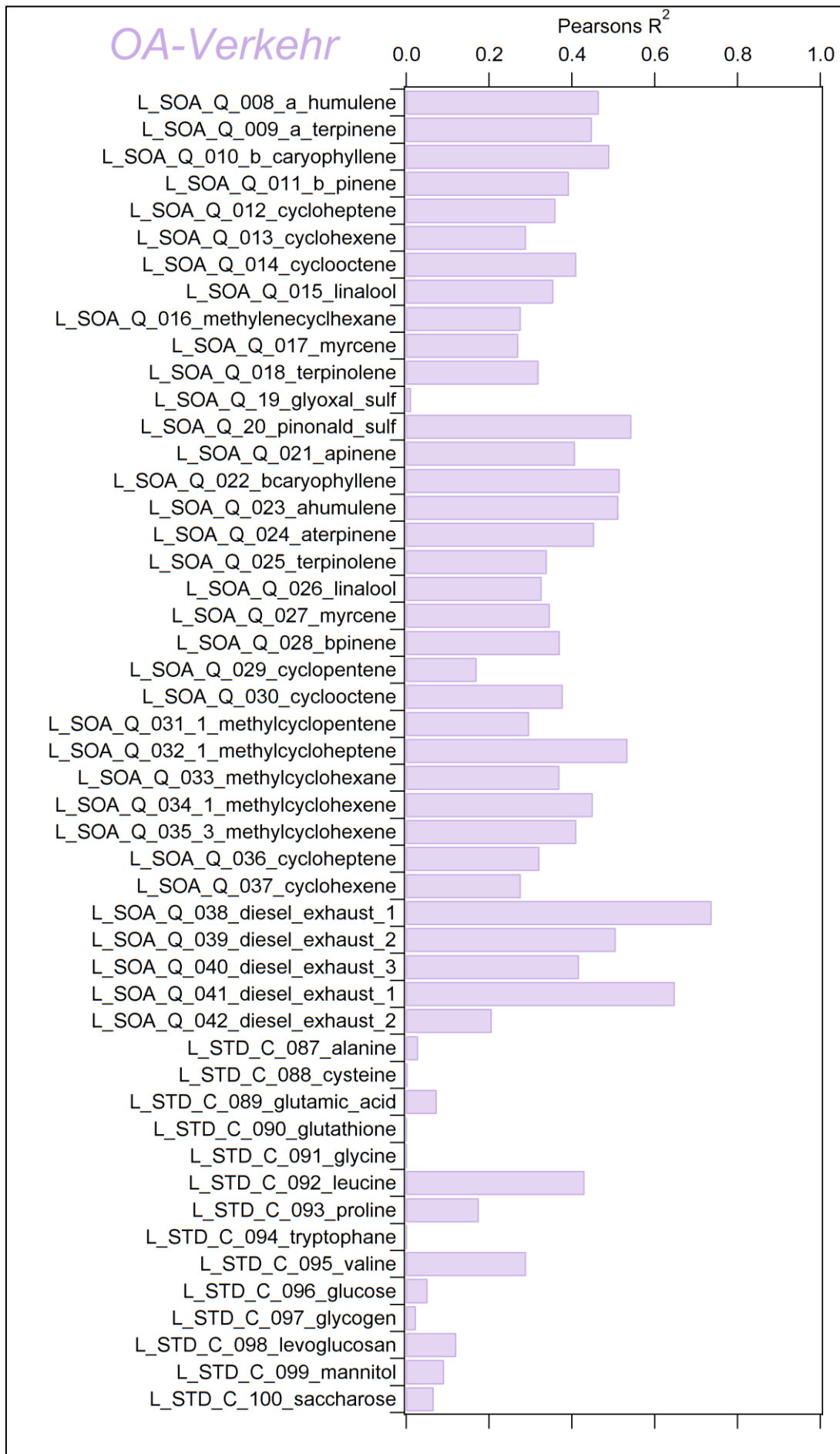
# OA-Oxidiert

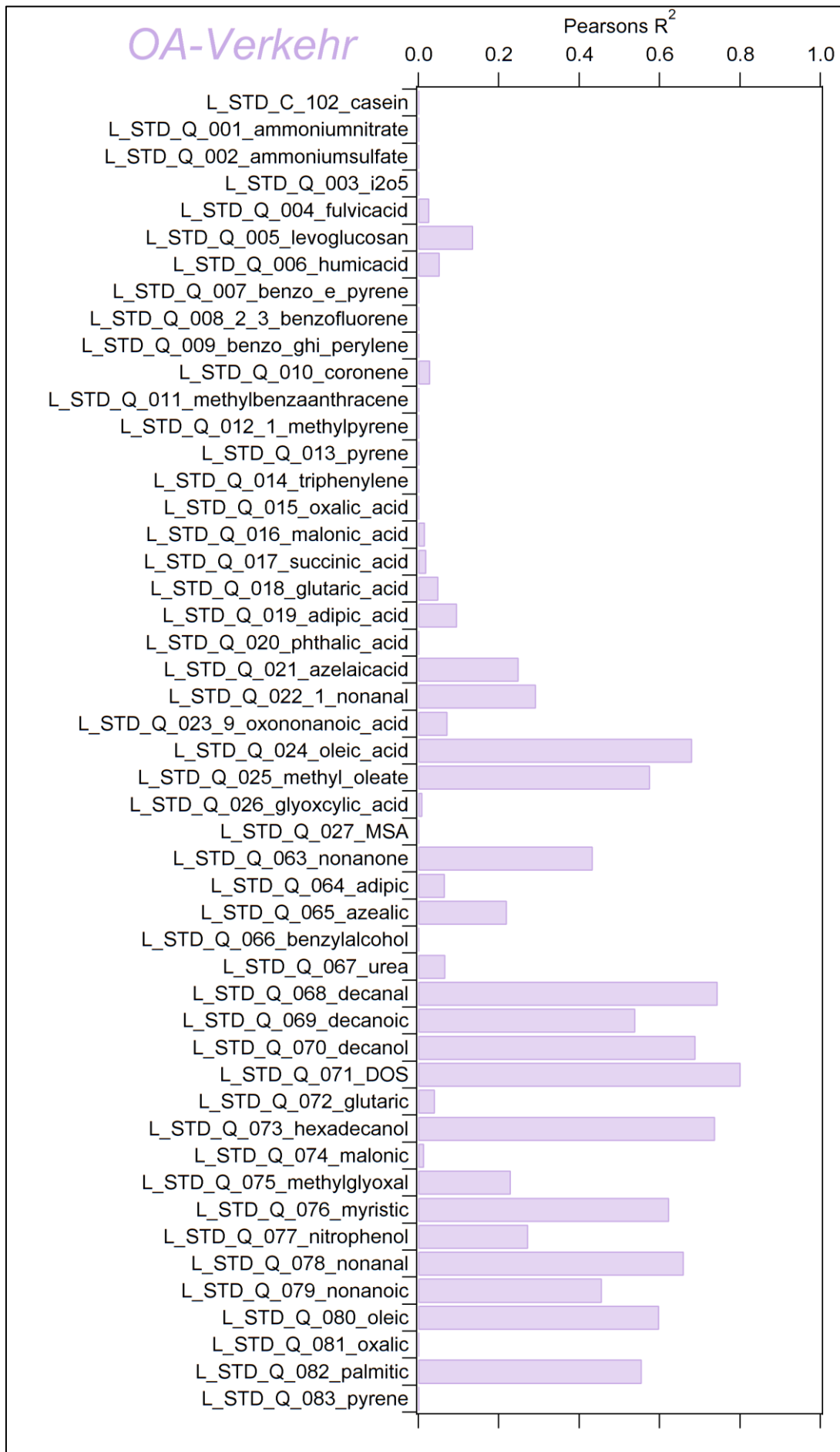


# OA-Oxidiert



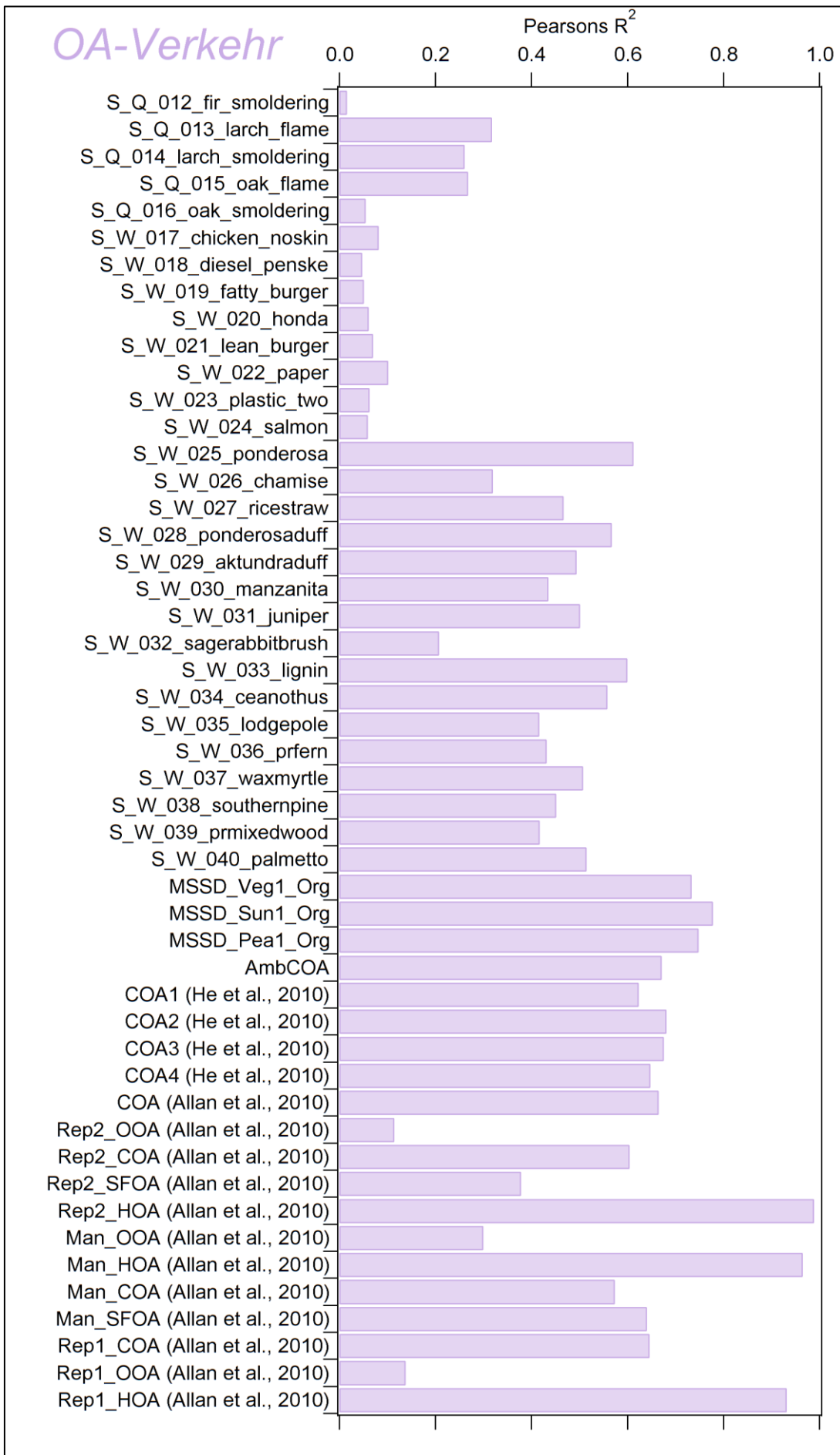


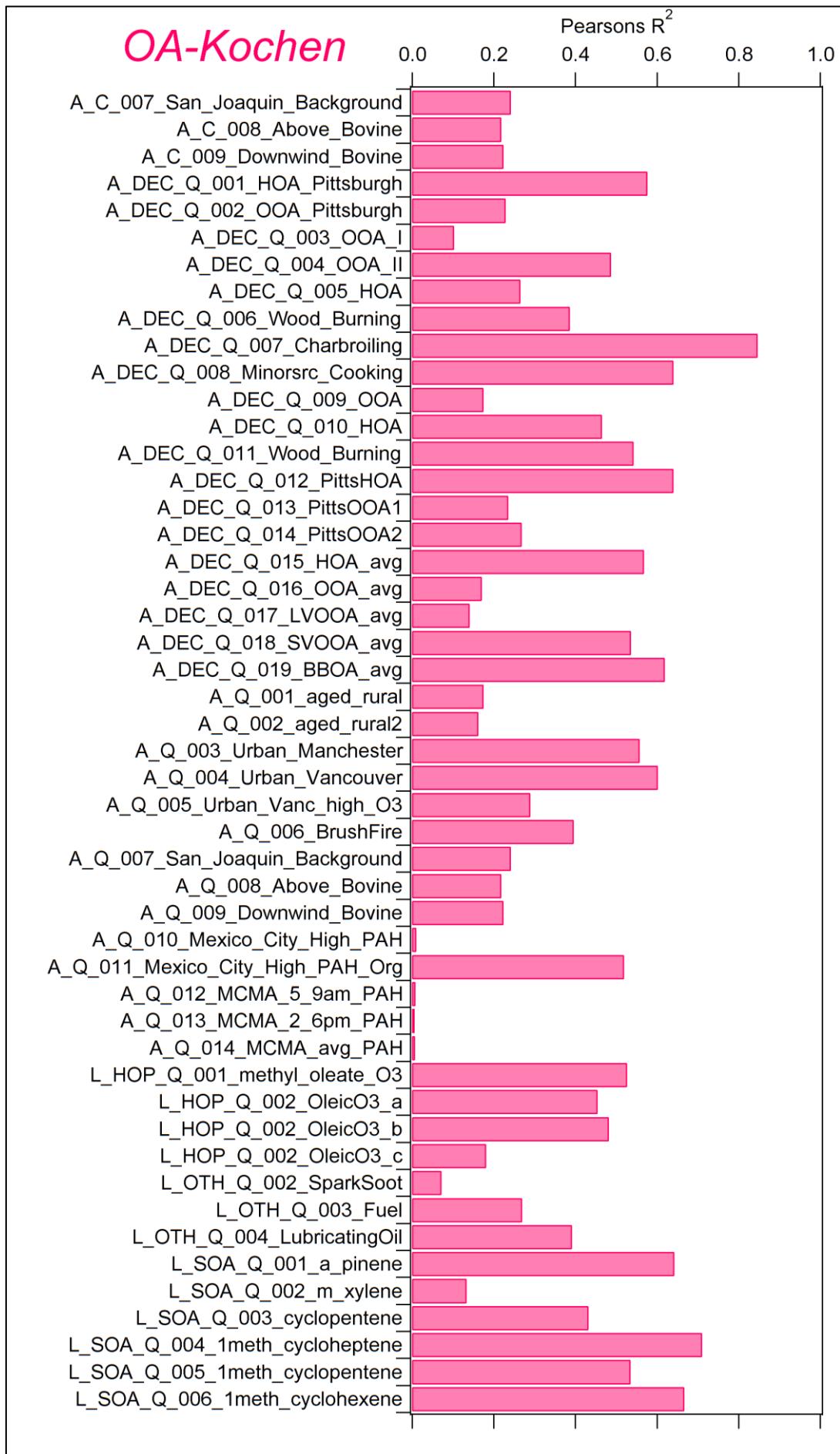


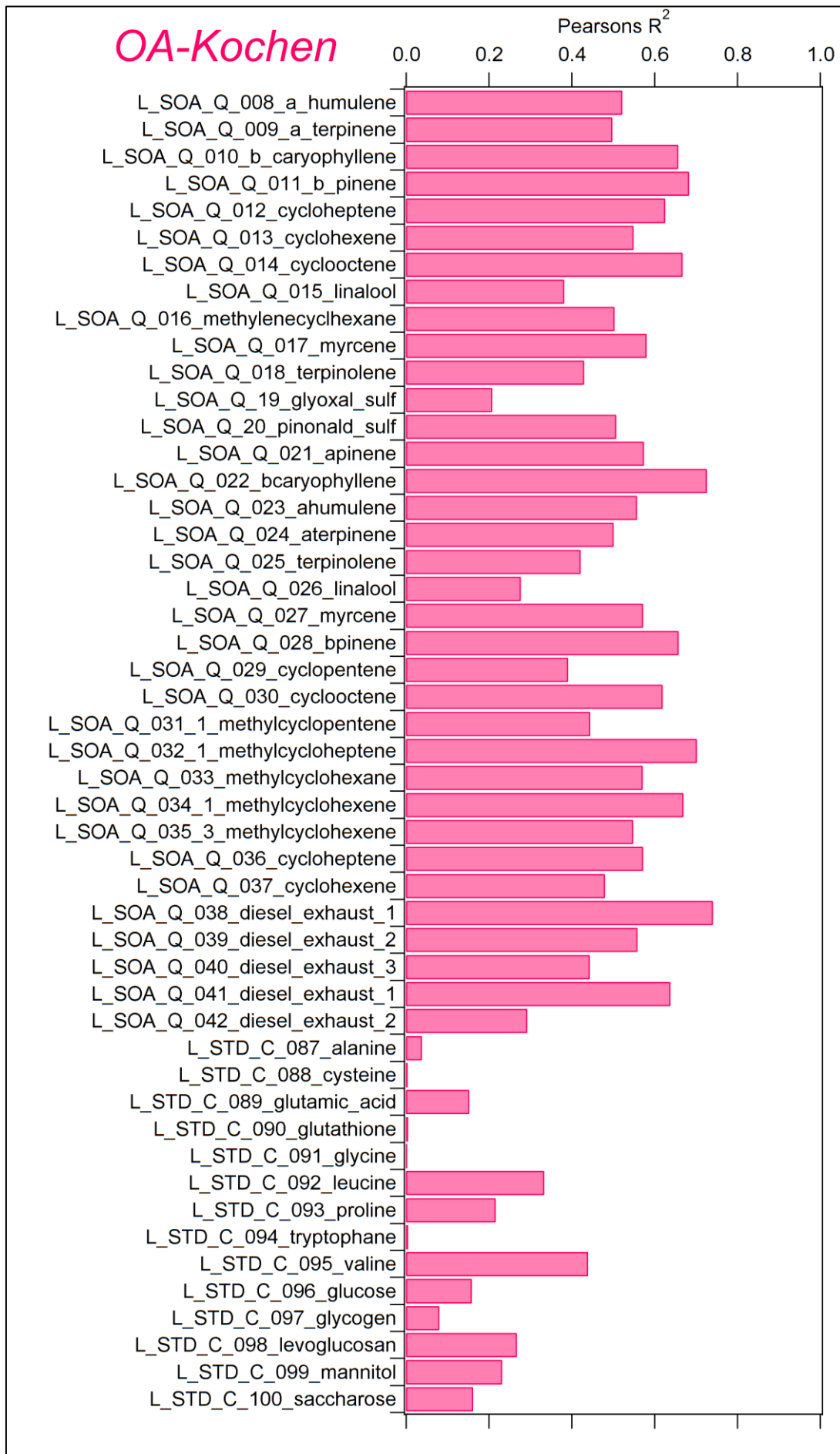


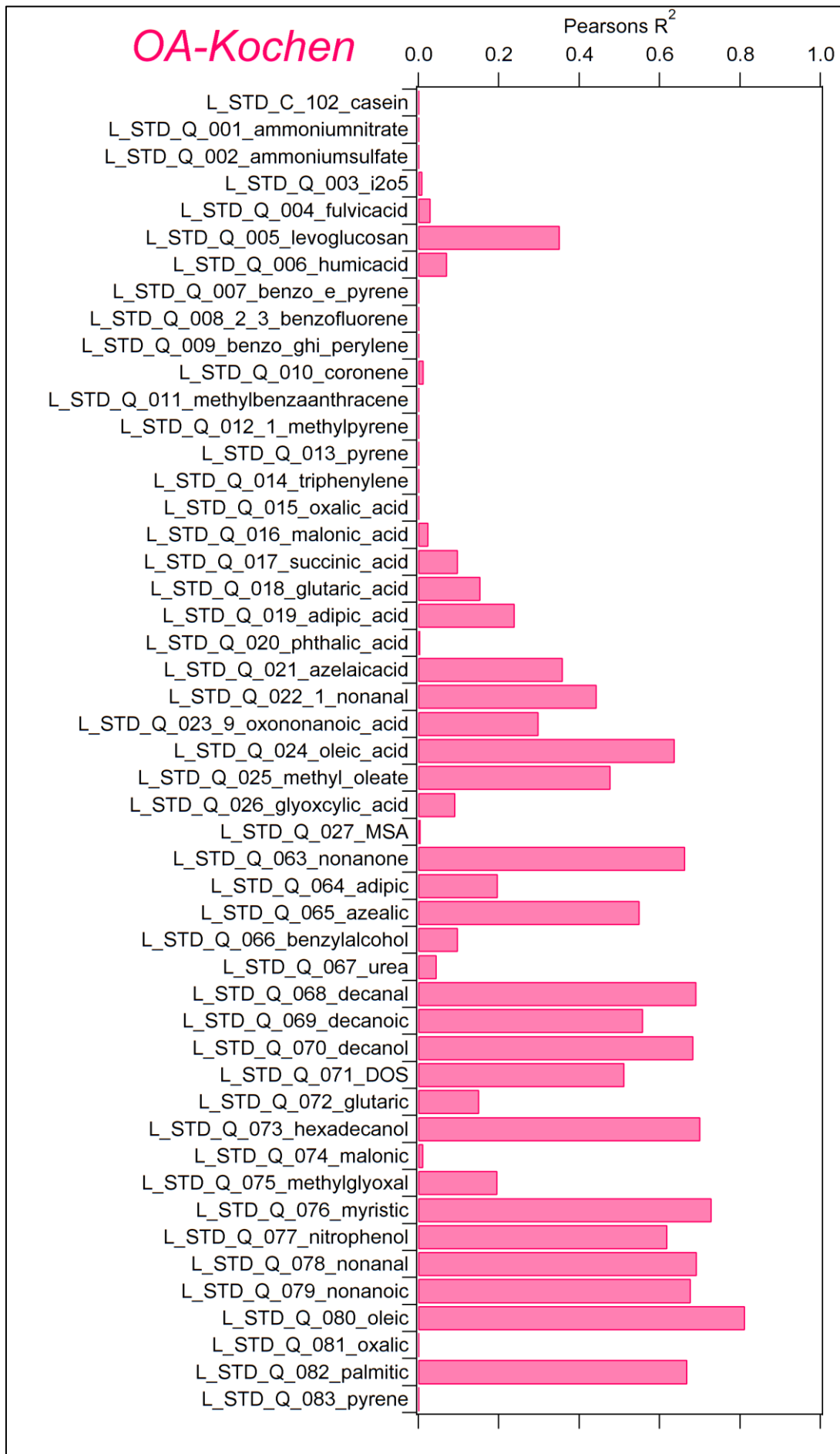
# OA-Verkehr









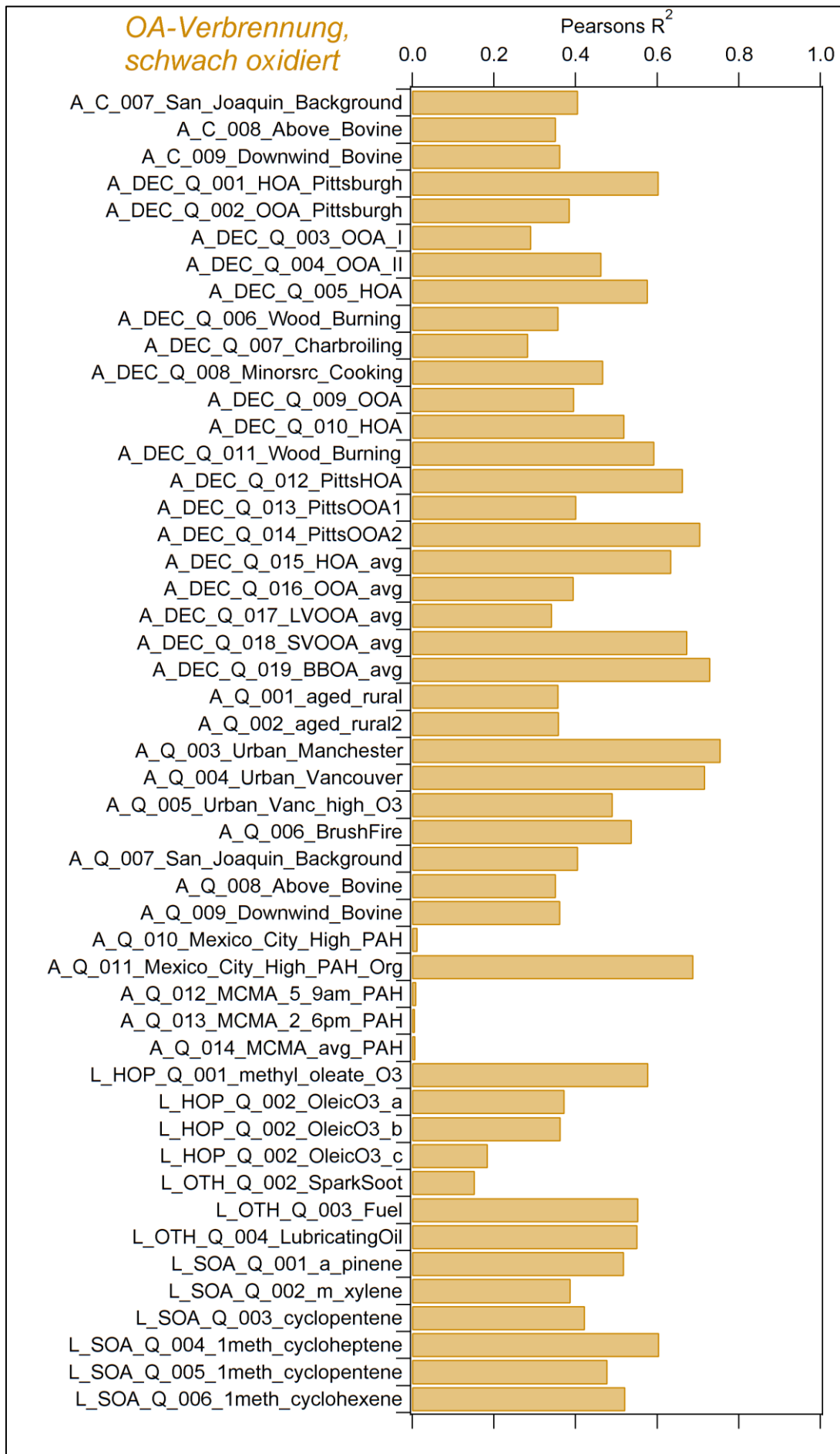


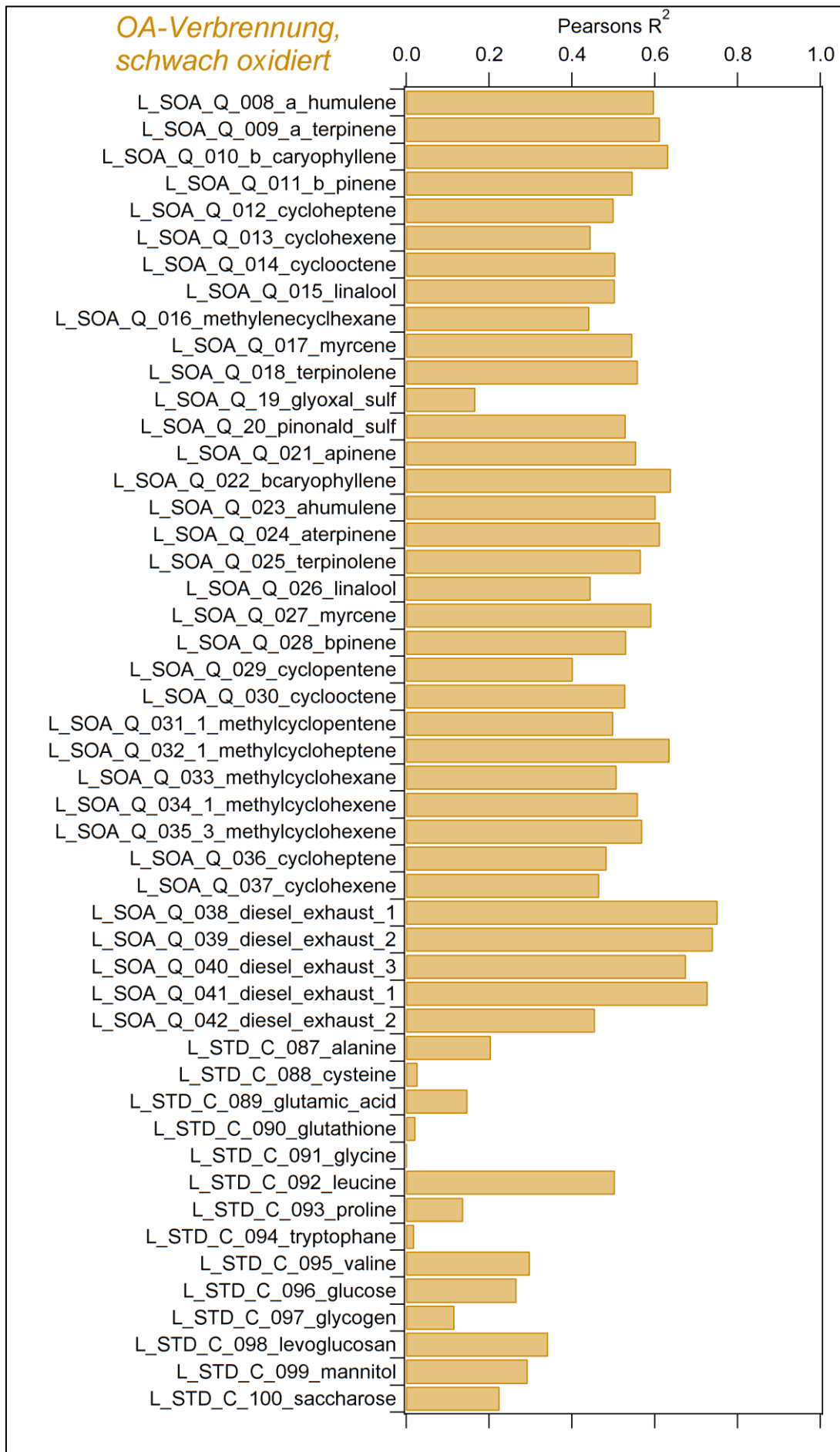
# OA-Kochen

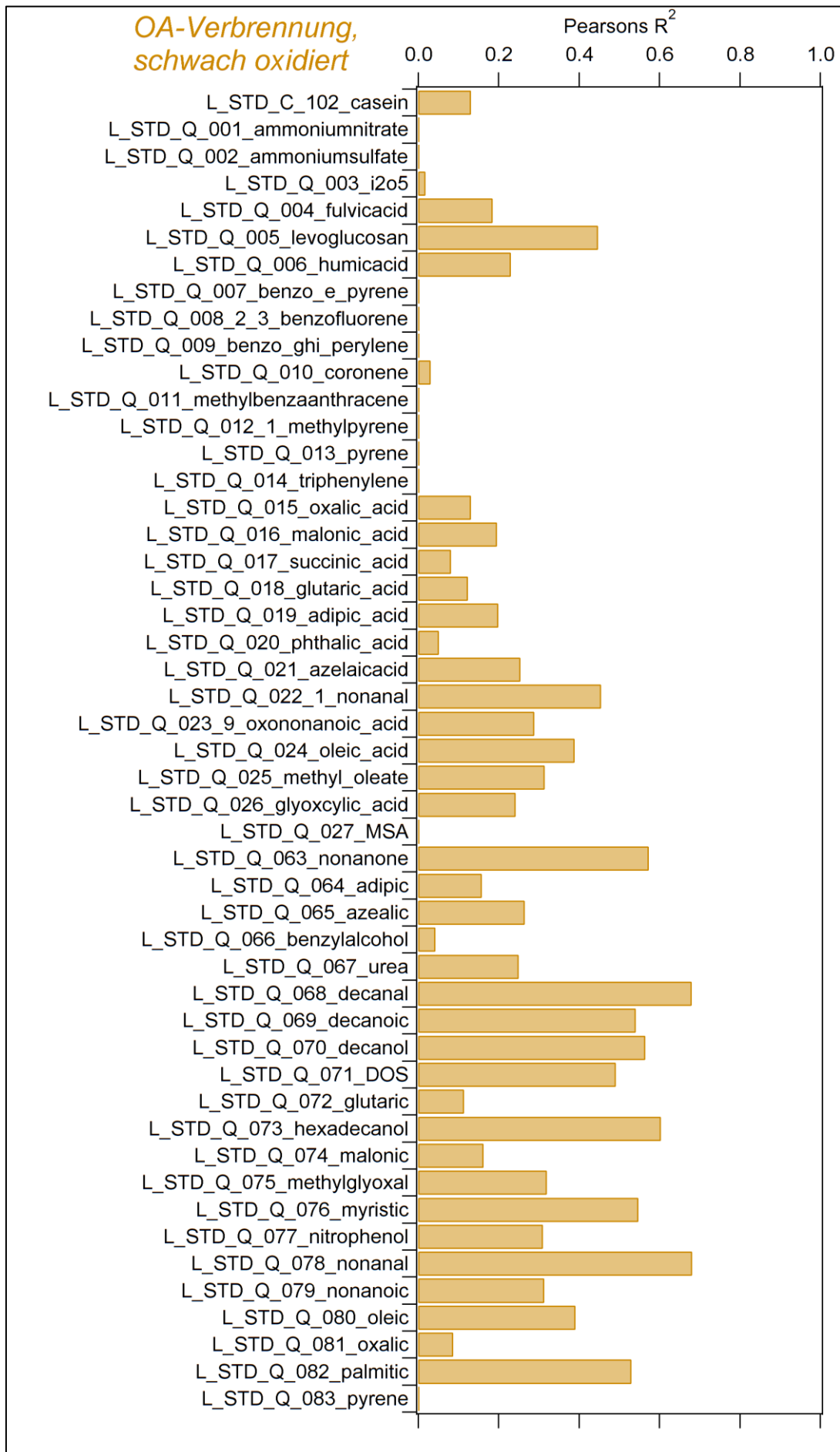


# OA-Kochen



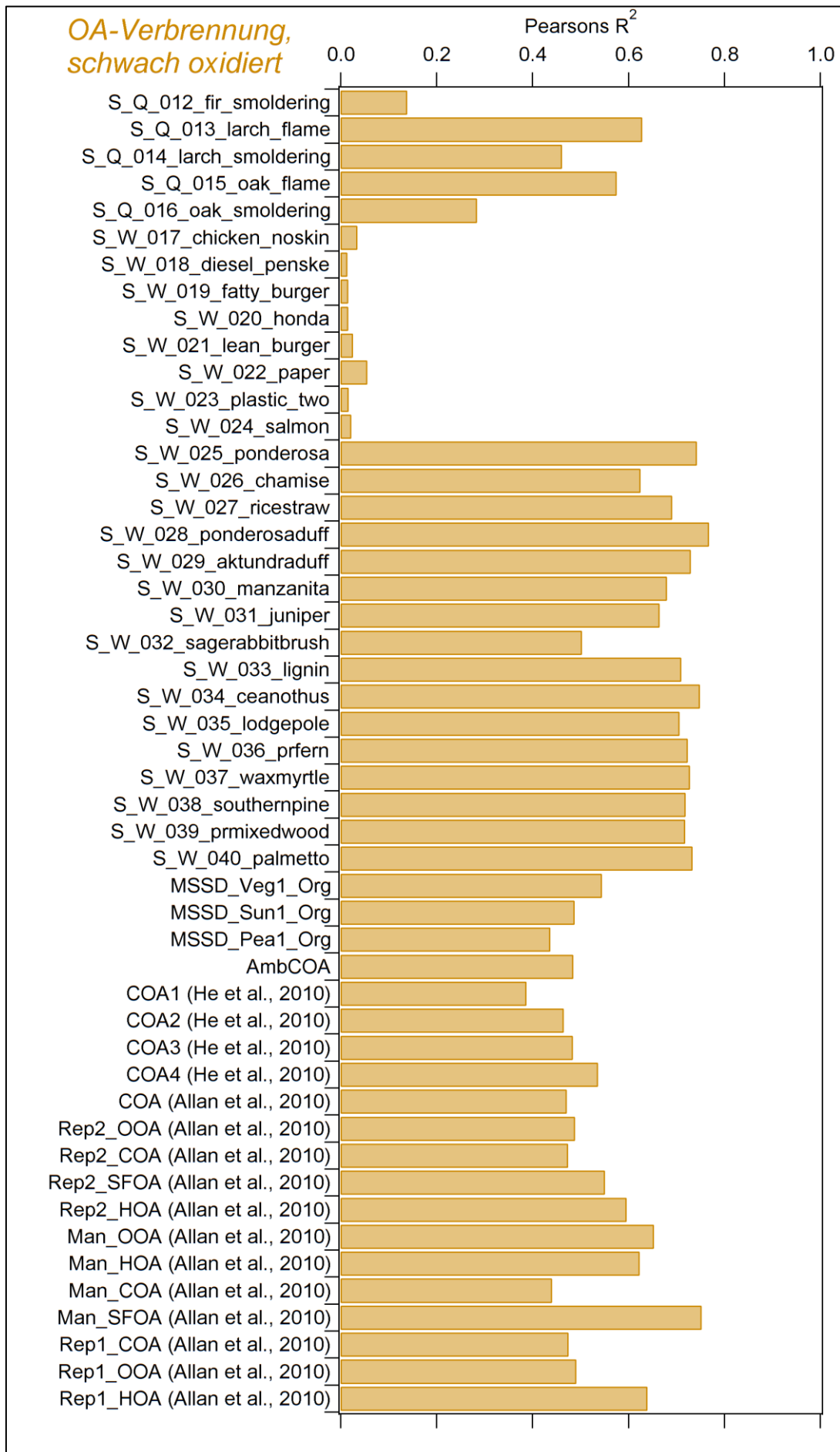


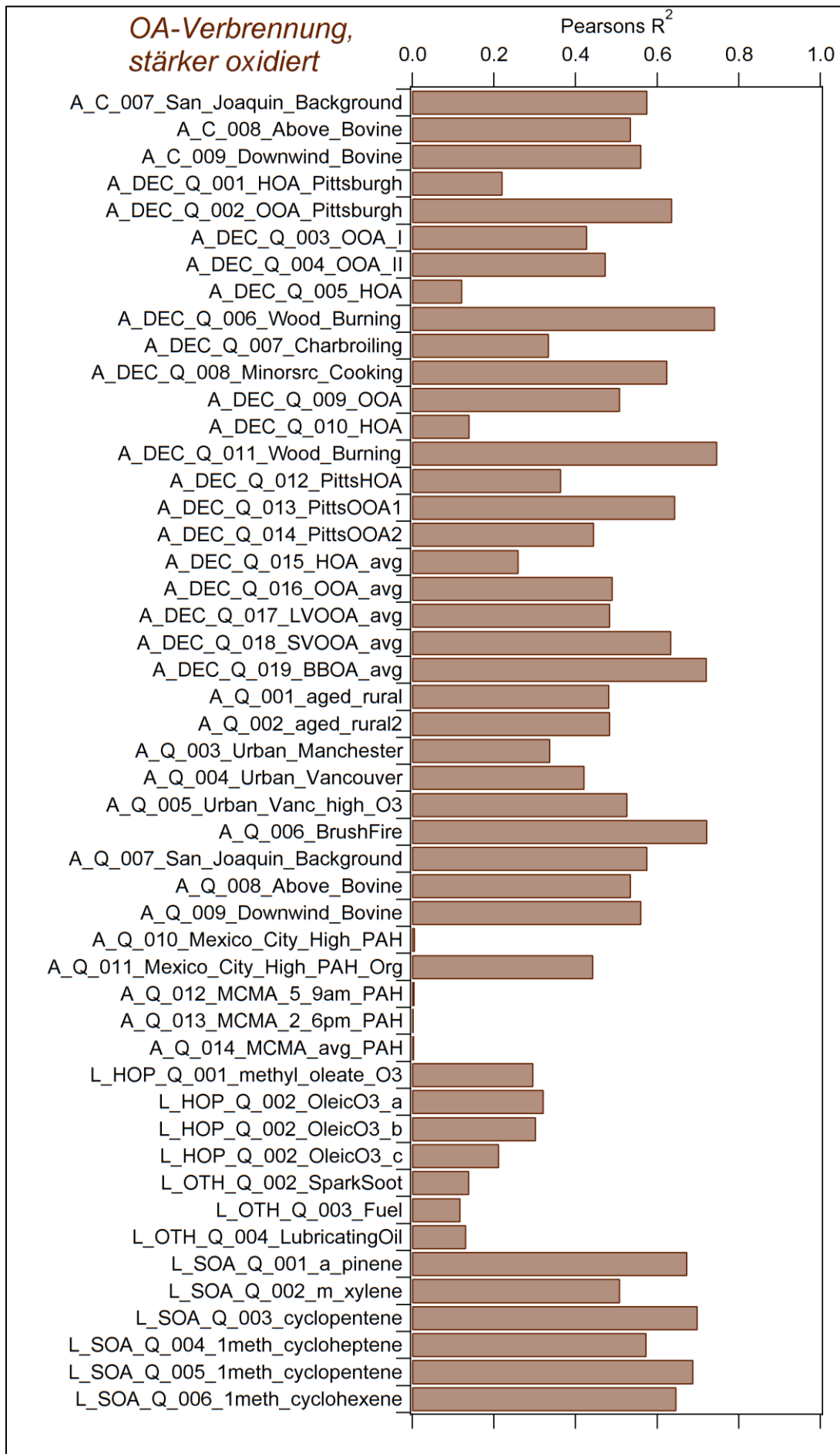


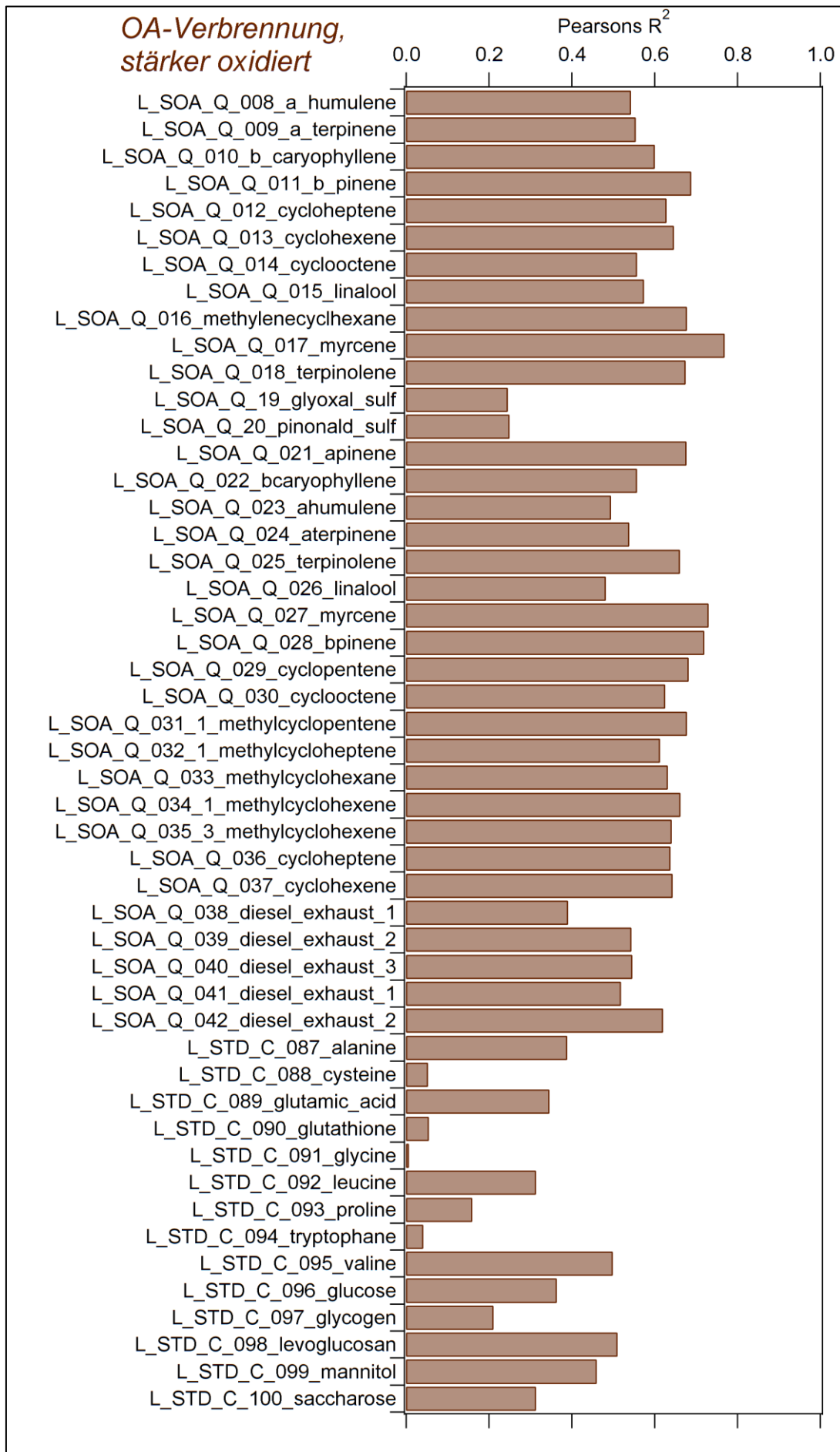


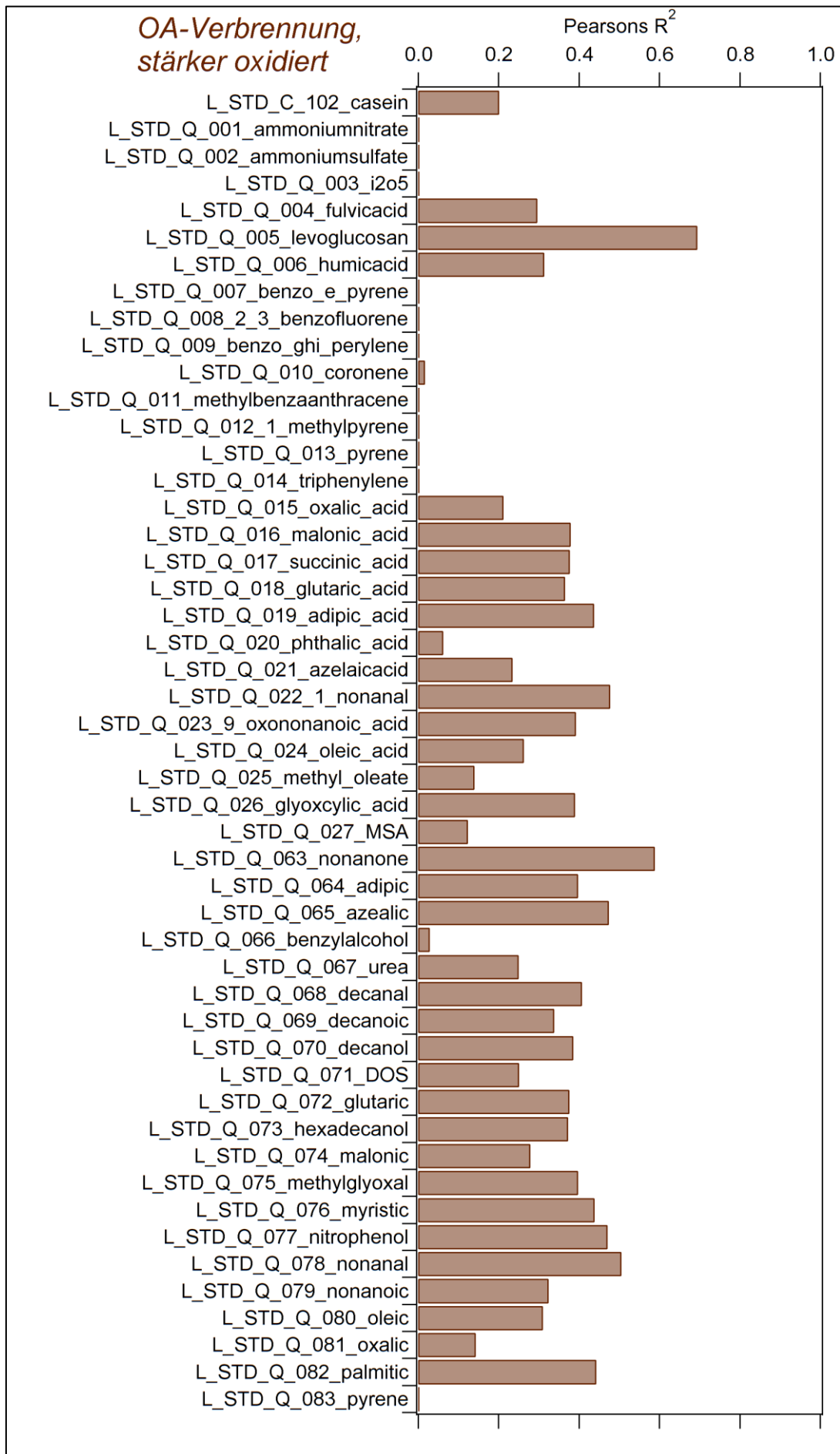
*OA-Verbrennung,  
schwach oxidiert*



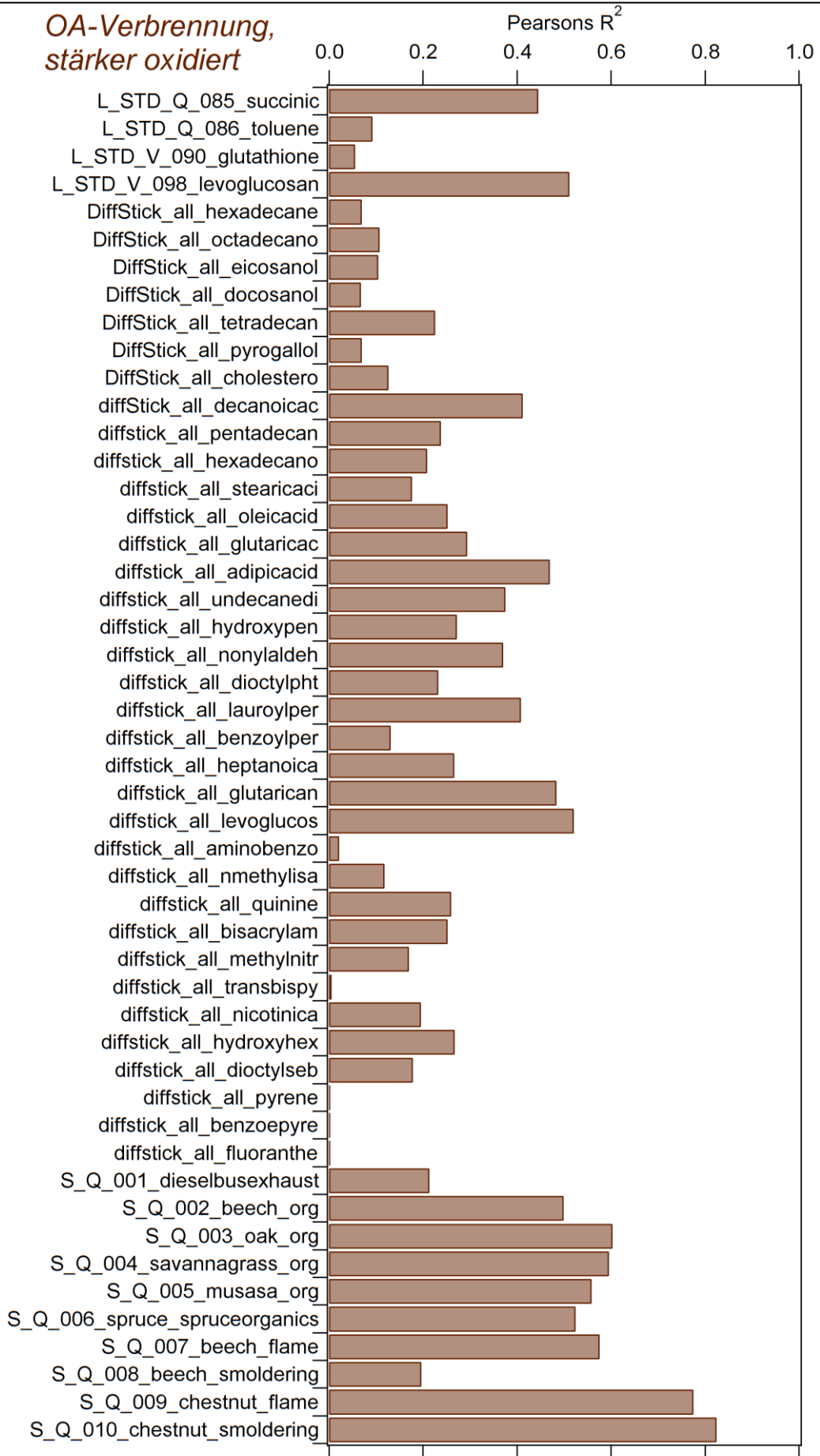


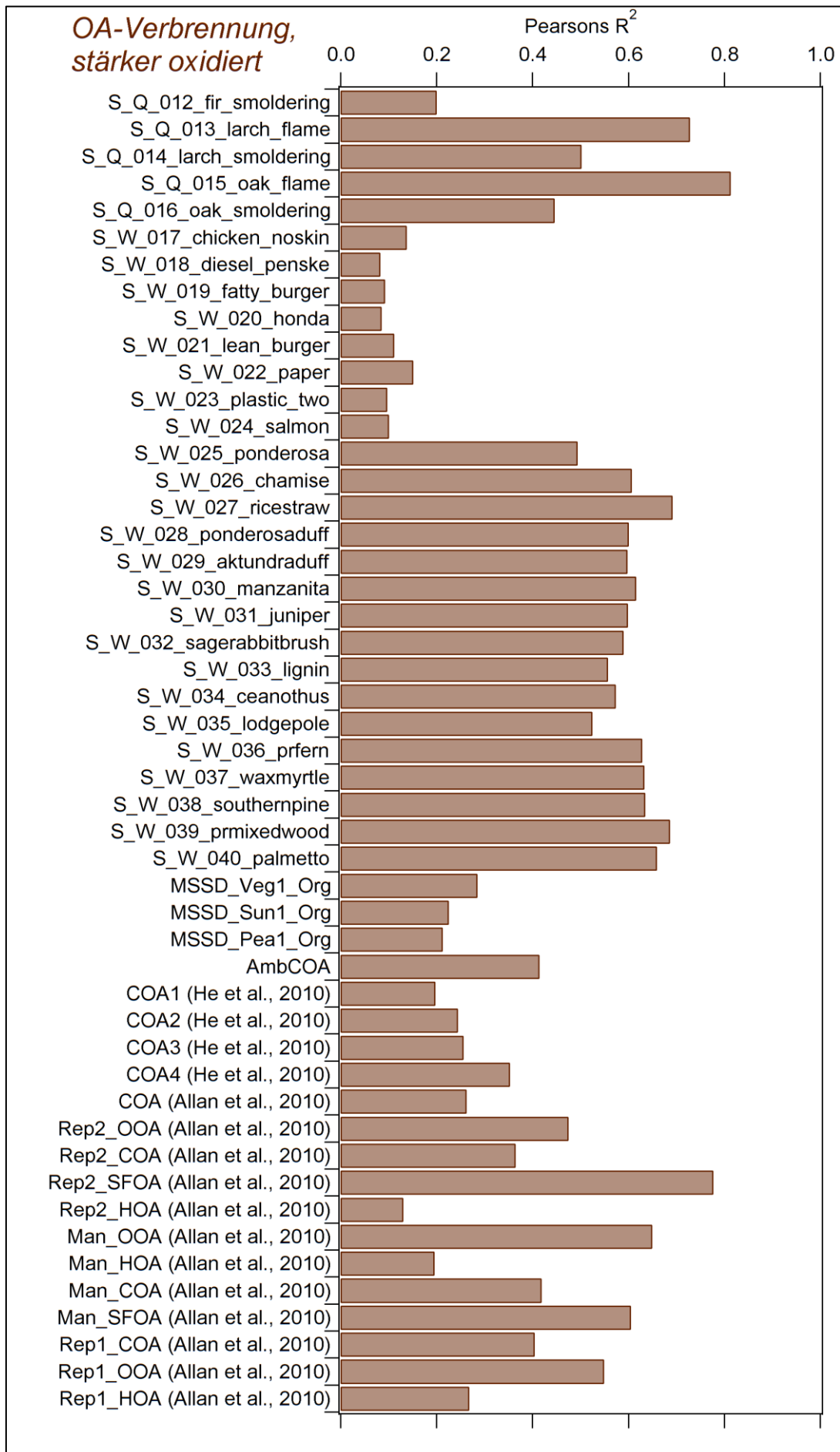


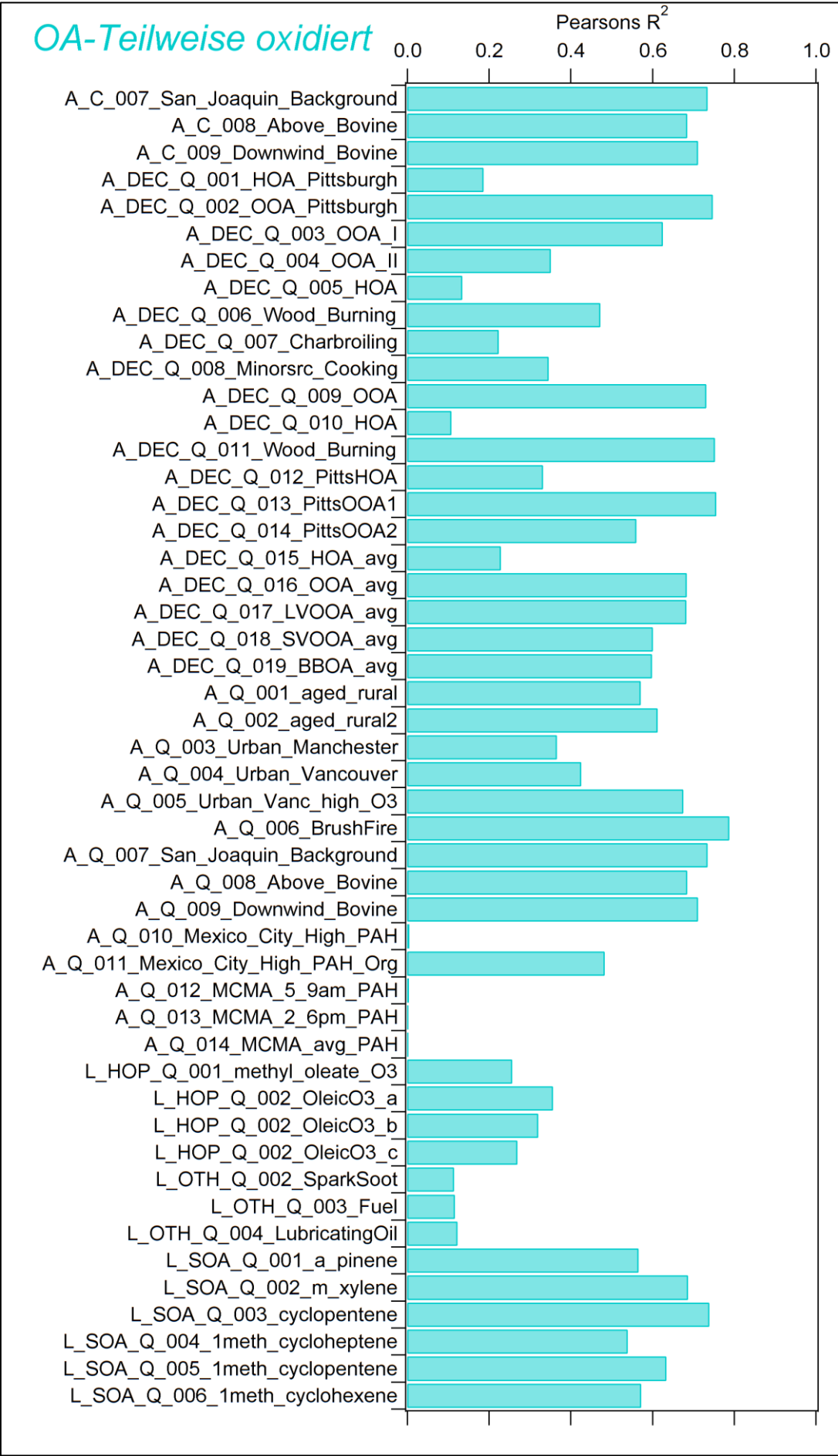


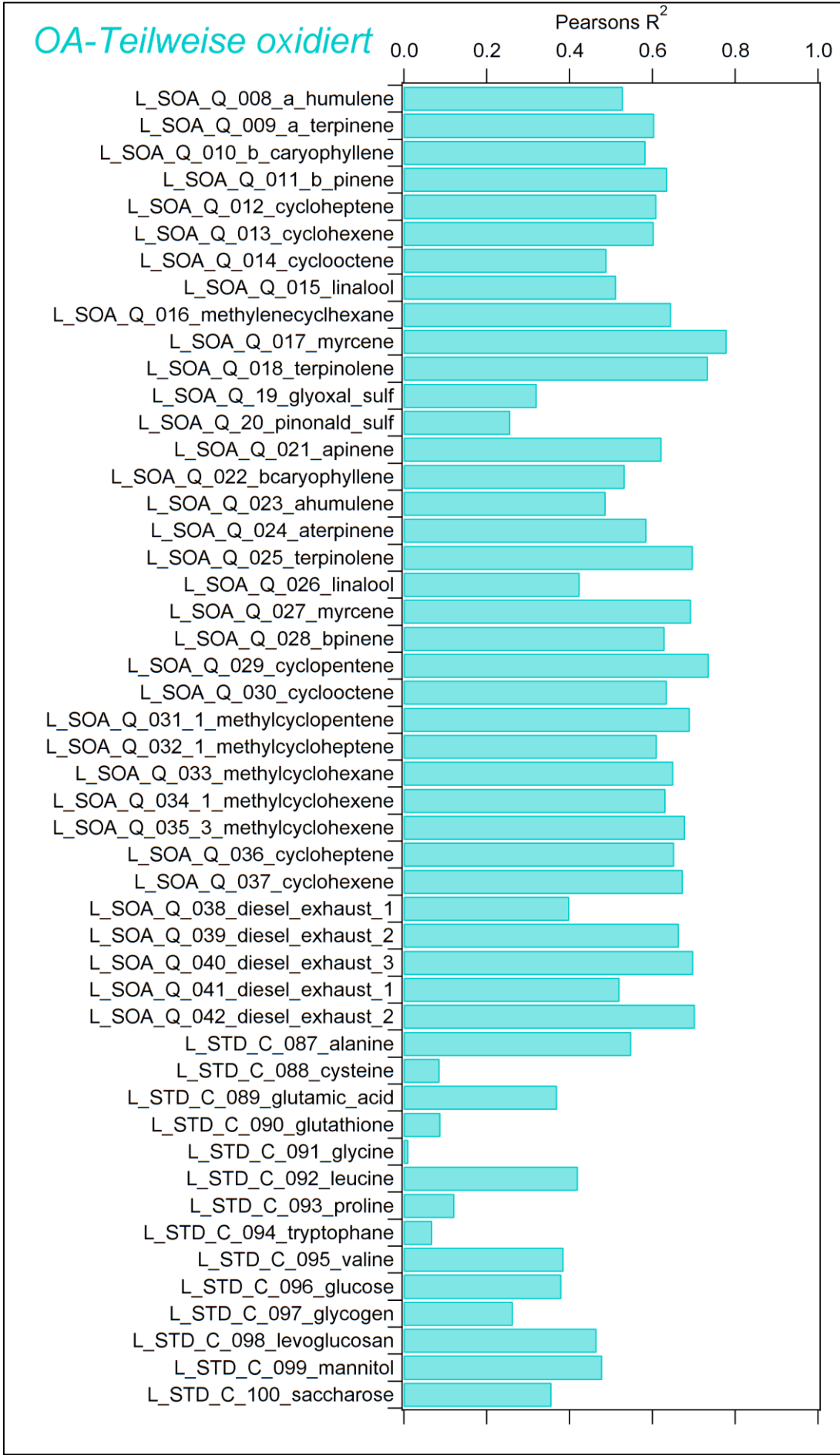


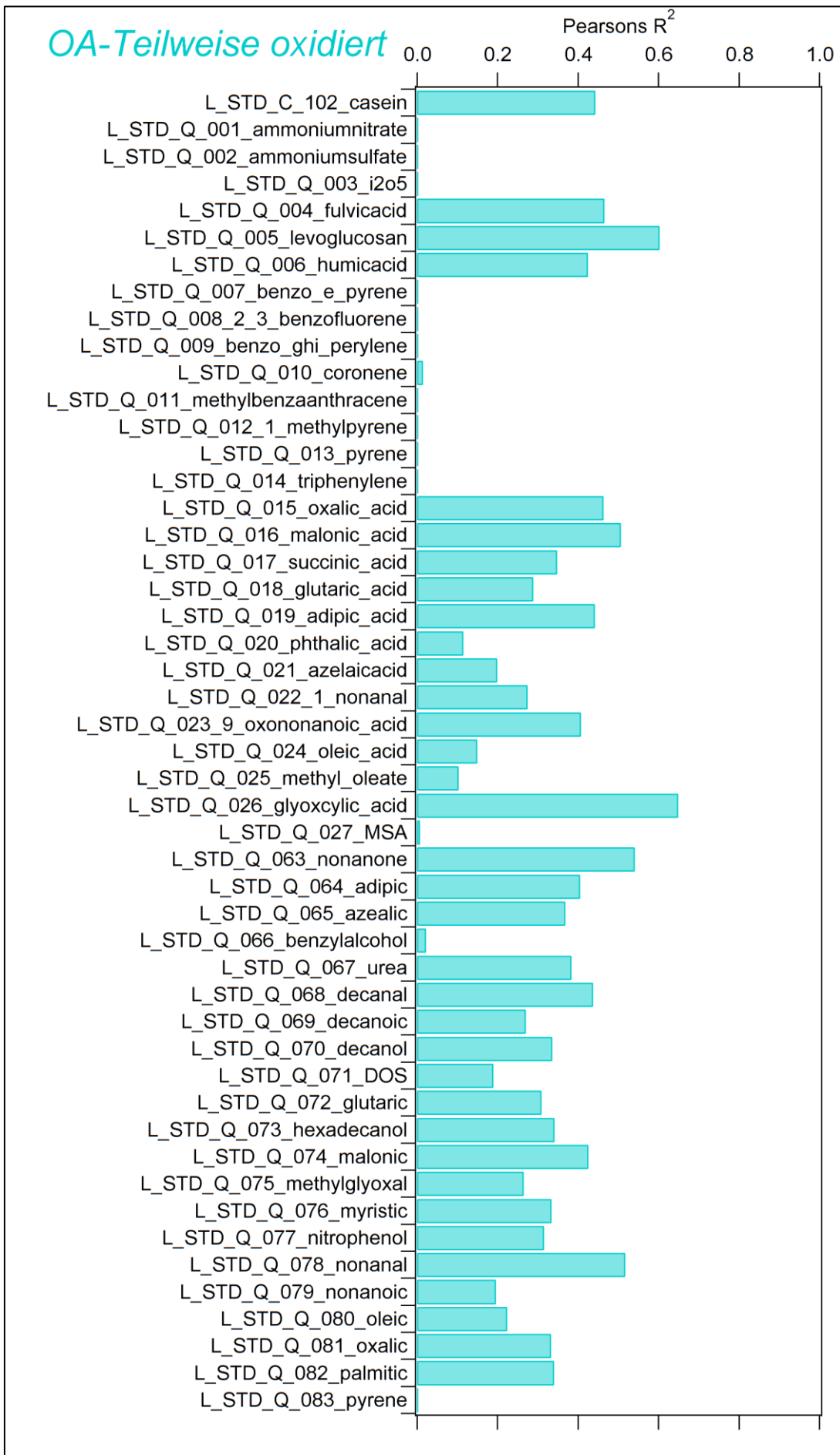
**OA-Verbrennung,  
stärker oxidiert**



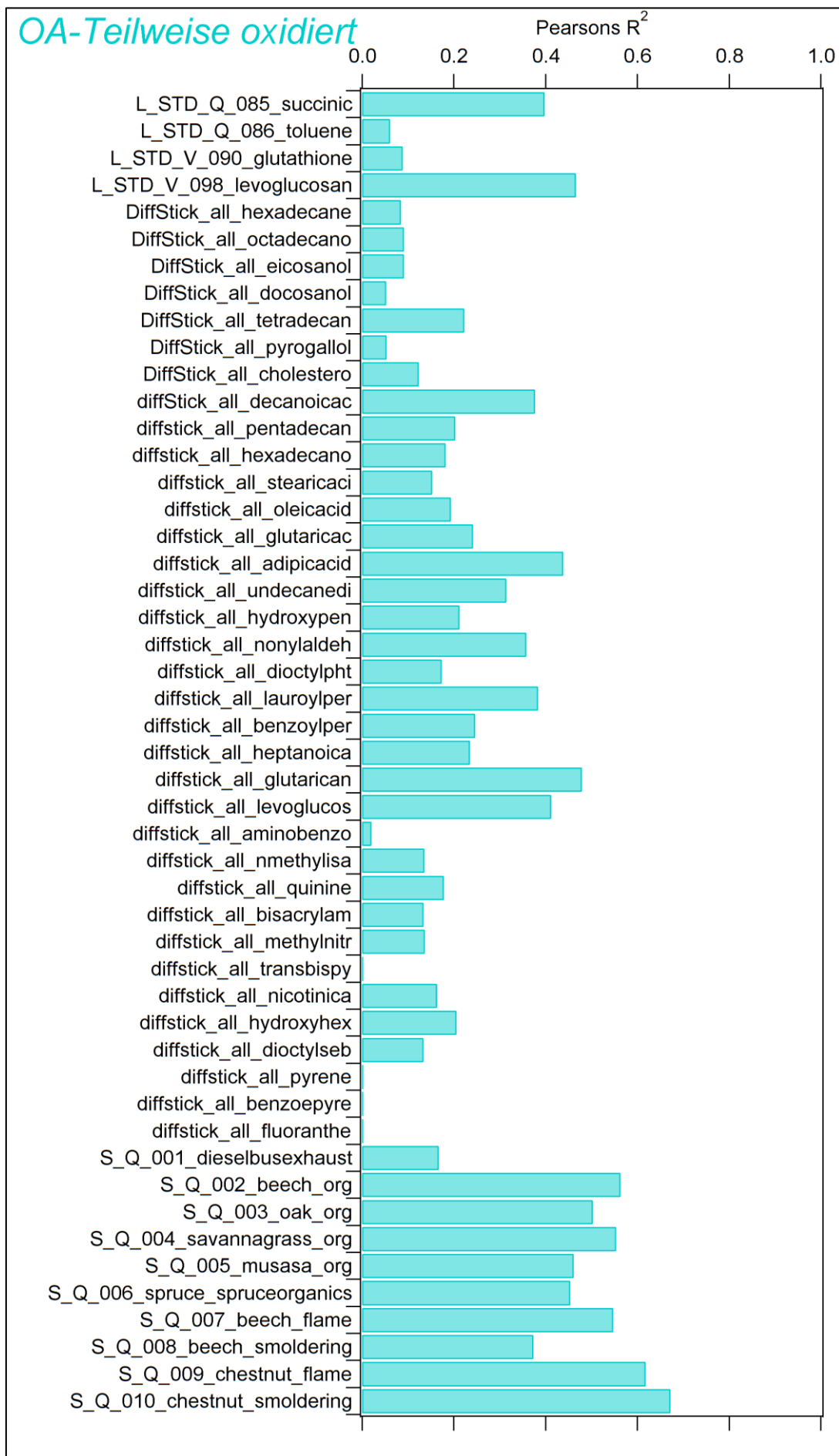


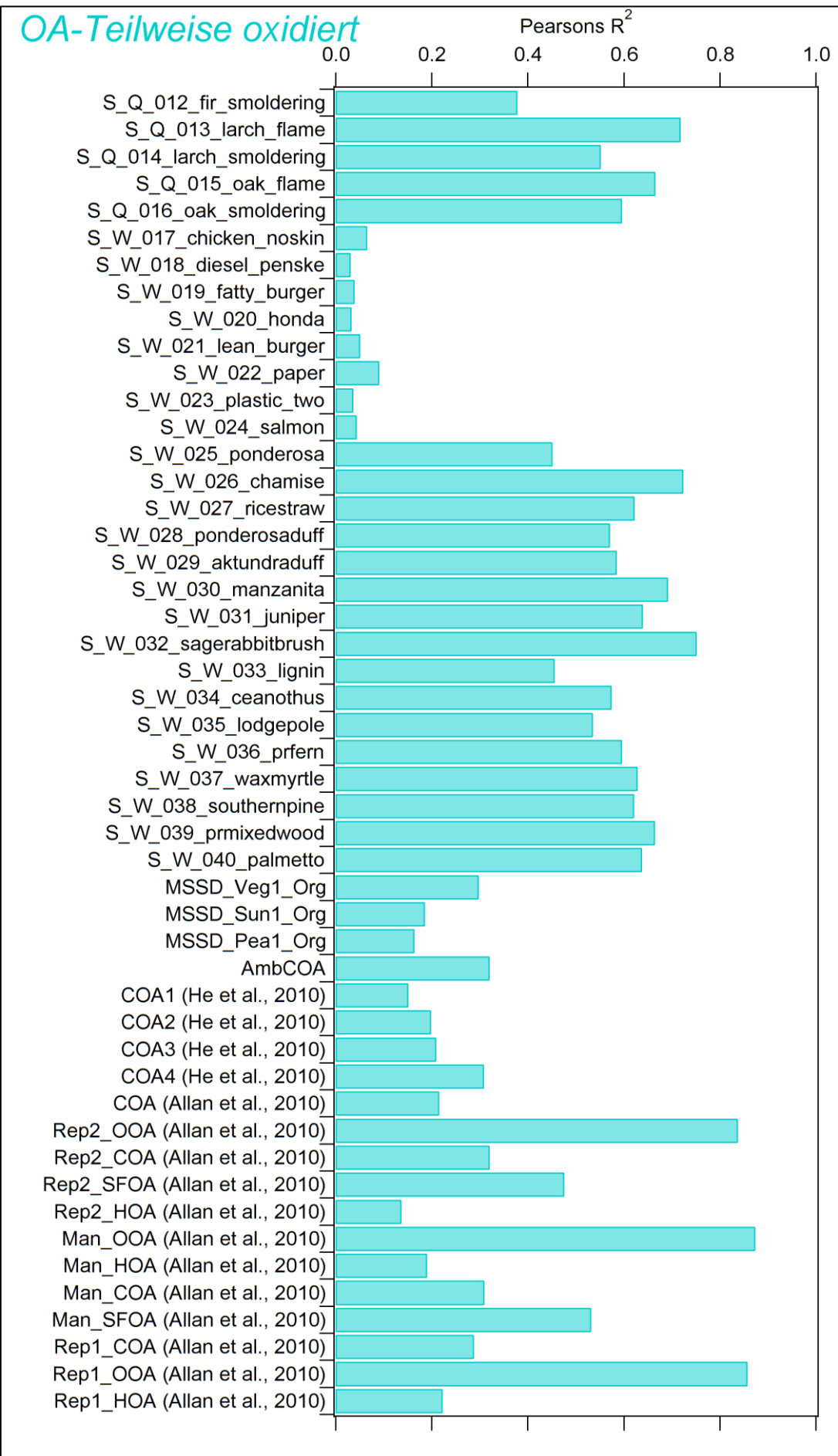




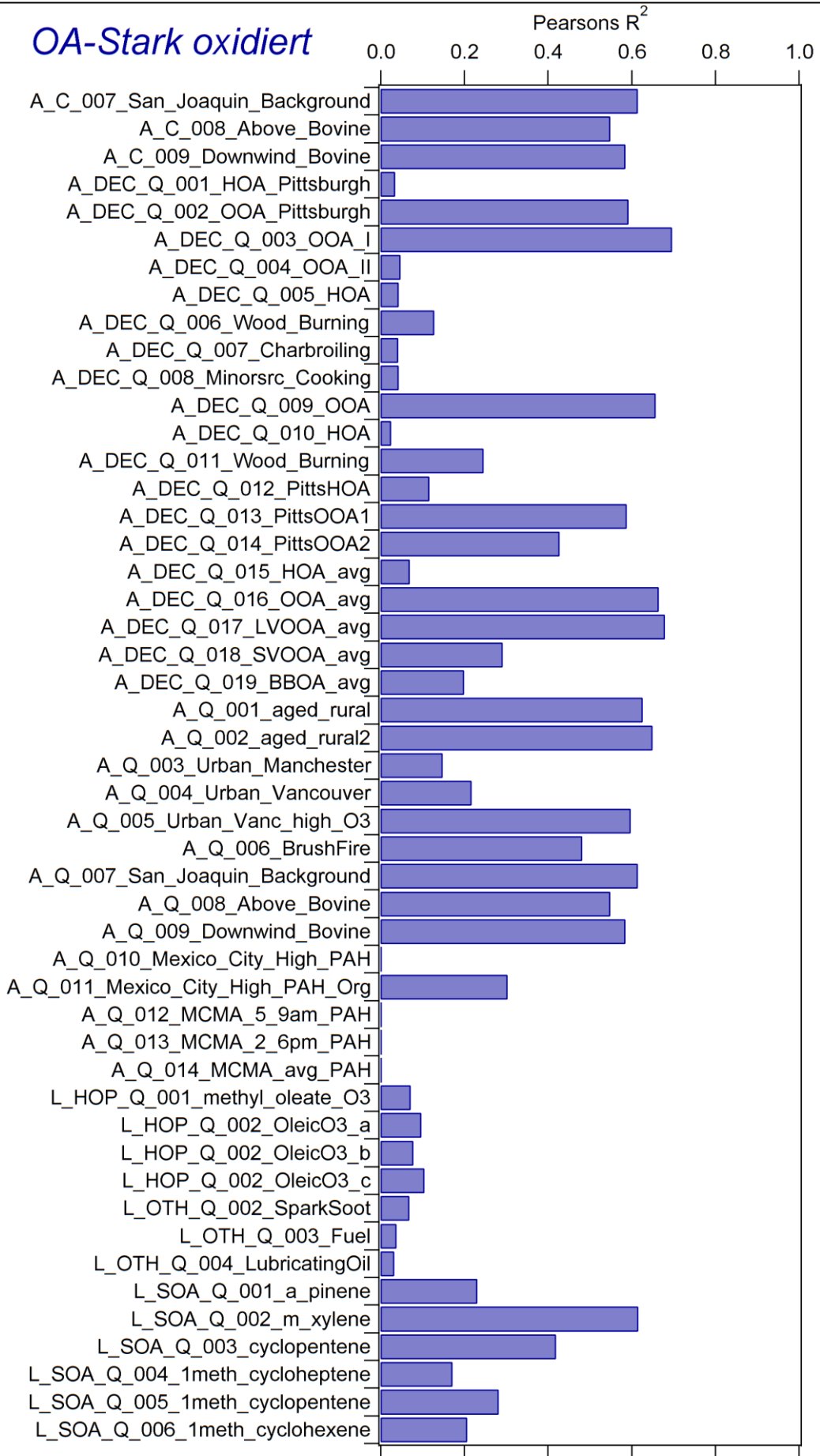


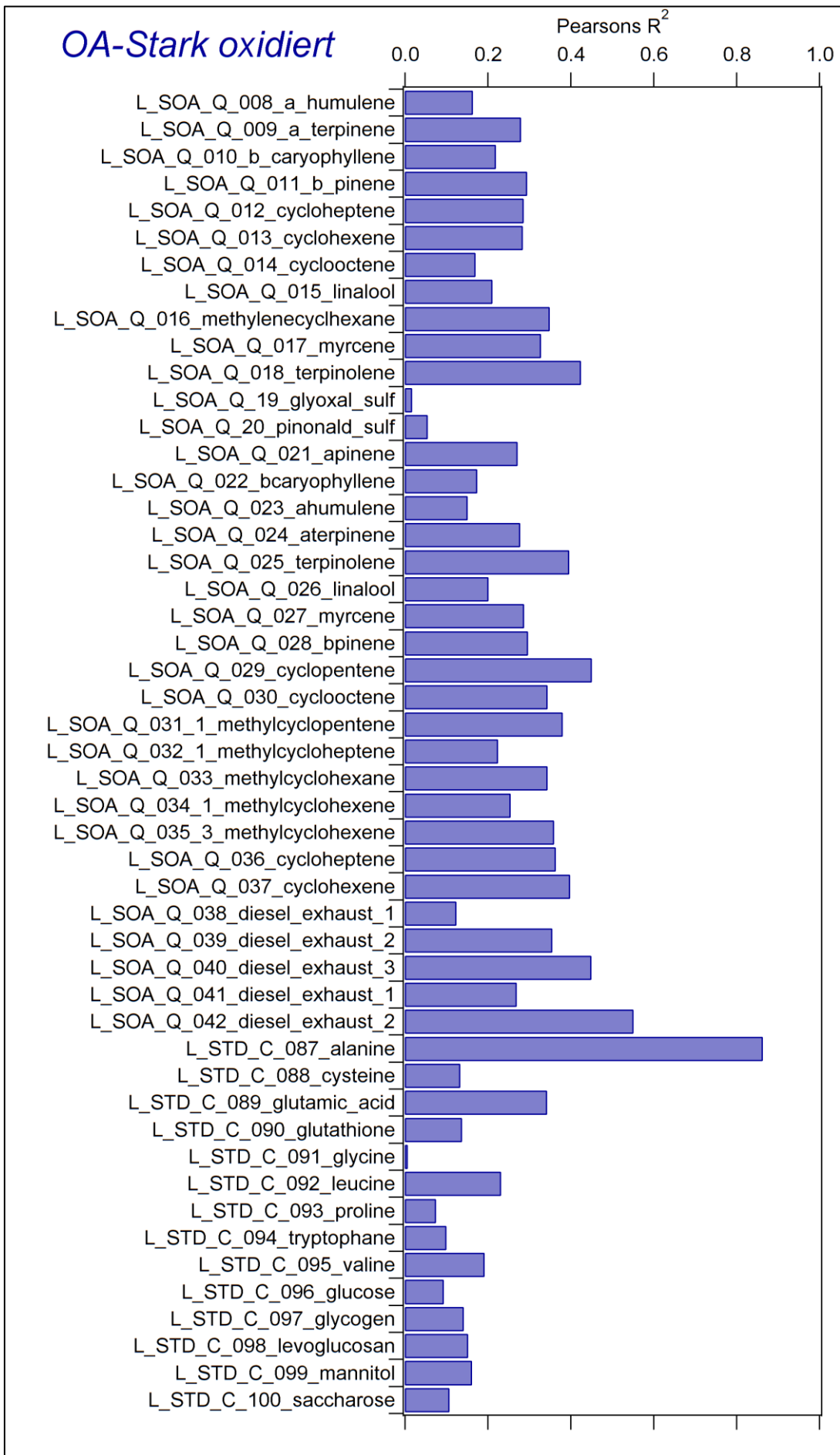
## OA-Teilweise oxidiert



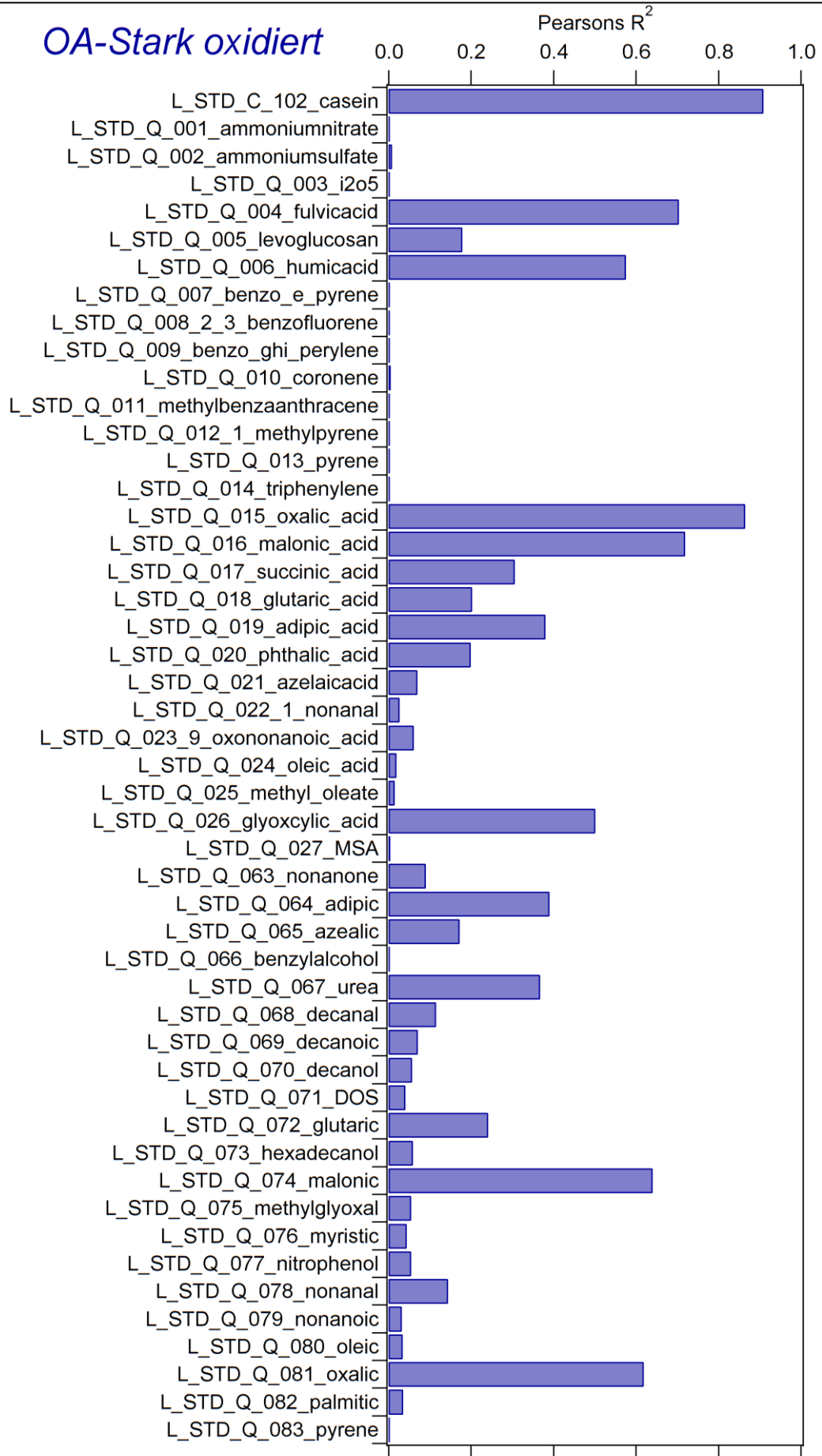


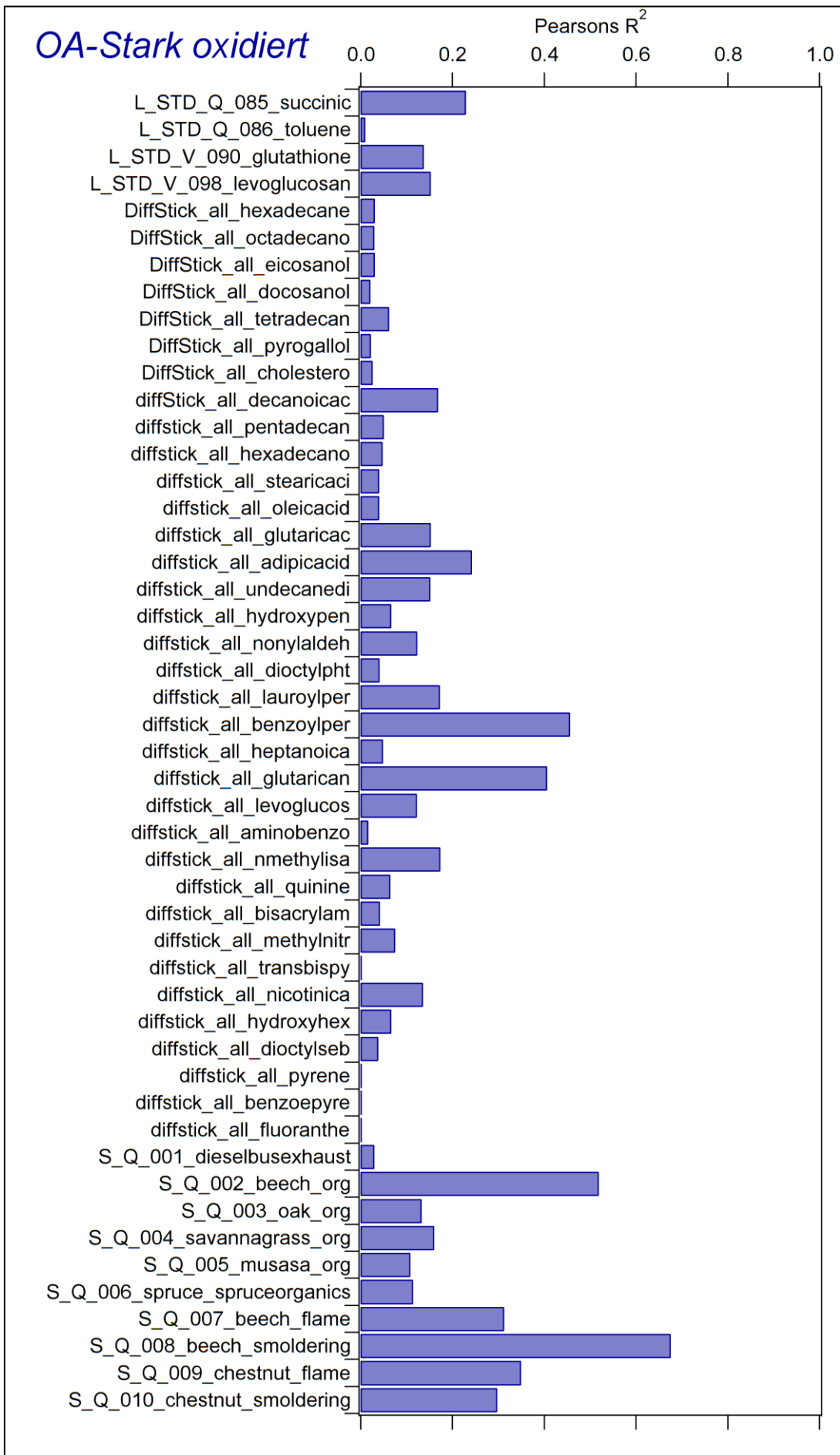
# OA-Stark oxidiert





## OA-Stark oxidiert





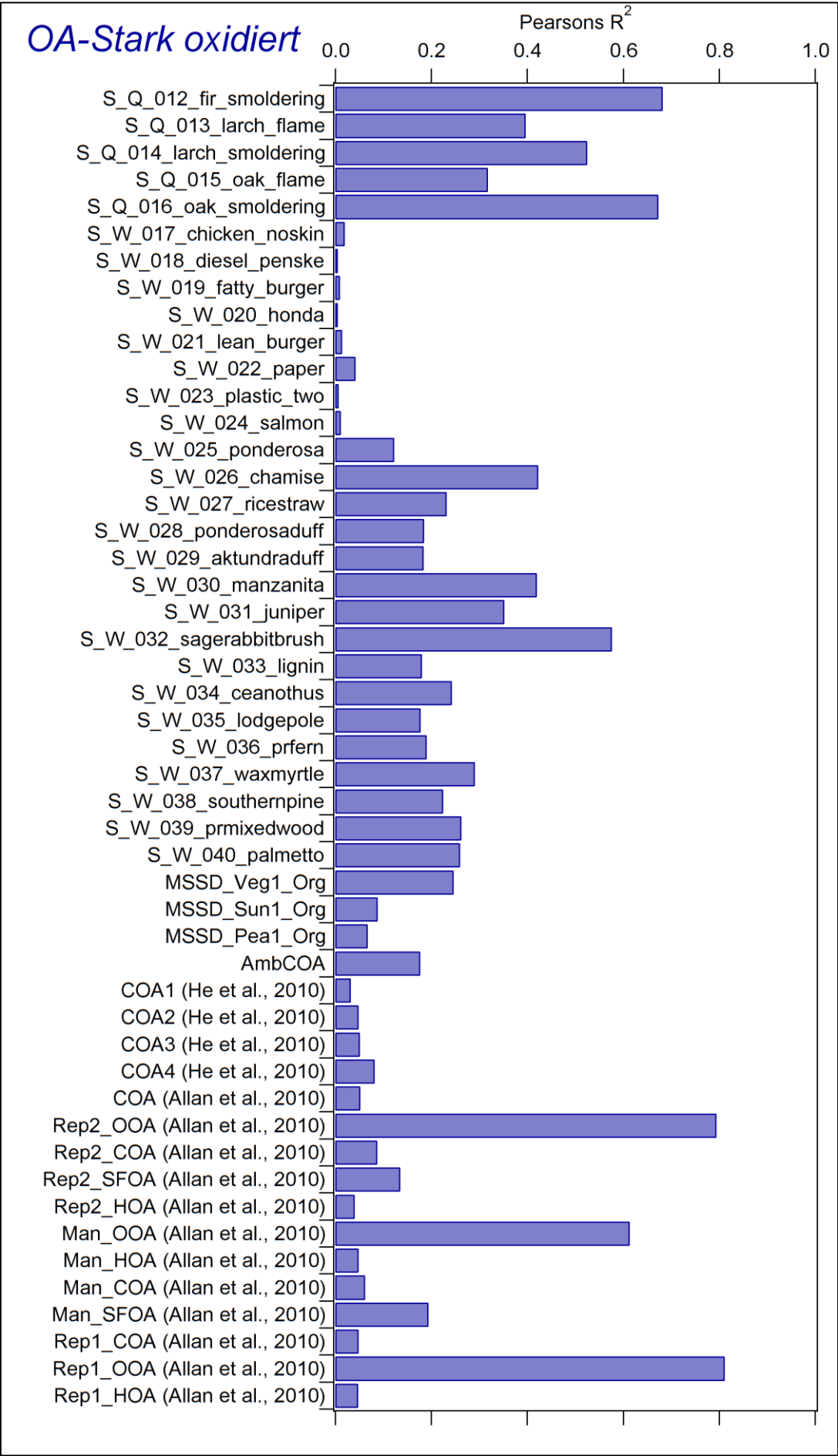


Tabelle E – 4: Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktor-Zeitreihen der 3-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes mit einigen Konzentrationszeitreihen der zusätzlich mit MoLa gemessenen Parameter. Alle Zeitreihen wurden von lokalen Kontaminationen bereinigt und enthalten 1 min-Mittelwerte.

<b><math>R^2</math></b>	<i>OA-Verkehr&amp; Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung</i>	<i>OA-Oxidiert</i>
<b>NO<sub>x</sub></b>	0.57	0.05	0.01
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.69	0.19	0.01
<b>Ruß</b>	0.56	0.16	0.08
<b>PAK</b>	0.57	0.06	0.01
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.04	0.01	< 0.01
<b>O<sub>3</sub></b>	0.15	0.16	< 0.01
<b>Sulfat</b>	0.02	0.03	0.59
<b>Nitrat</b>	0.13	0.12	0.61
<b>Chlorid</b>	0.14	0.22	0.05
<b>Ammonium</b>	0.09	0.09	0.68
<b>O/C-Verhältnis</b>	0.20	0.04	0.26

Tabelle E – 5: Korrelationskoeffizienten (Pearsons  $R^2$ ) des Vergleichs der PMF-Faktor-Zeitreihen der 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes mit einigen Konzentrationszeitreihen der zusätzlich mit MoLa gemessenen Parameter. Alle Zeitreihen wurden von lokalen Kontaminationen bereinigt und enthalten 1 min-Mittelwerte.

$R^2$	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<b>NO<sub>x</sub></b>	0.59	0.22	0.10	0.02	0.02	< 0.01
<b>CO<sub>2</sub></b>	0.66	0.41	0.26	0.08	0.13	0.04
<b>Ruß</b>	0.54	0.28	0.22	0.08	0.10	0.03
<b>PAK</b>	0.58	0.21	0.11	0.02	0.02	< 0.01
<b>SO<sub>2</sub></b>	0.03	0.02	0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
<b>O<sub>3</sub></b>	0.14	0.19	0.15	0.13	< 0.01	< 0.01
<b>Sulfat</b>	~ 0	0.06	0.07	0.03	0.68	0.40
<b>Nitrat</b>	0.08	0.17	0.21	< 0.01	0.76	0.31
<b>Chlorid</b>	0.13	0.13	0.26	0.13	0.10	< 0.01
<b>Ammonium</b>	0.05	0.14	0.18	< 0.01	0.83	0.38
<b>O/C-Verhältnis</b>	0.23	0.11	0.03	0.07	0.19	0.28

Tabelle E – 6: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Massenspektren 3-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes untereinander. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr&amp; Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung</i>	<i>OA-Oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr &amp; Kochen</i>	1	-	-
<i>OA-Verbrennung</i>	0.45	1	-
<i>OA-Oxidiert</i>	0.07	0.23	1

Tabelle E – 7: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Massenspektren 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes untereinander. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr</i>	1	-	-	-	-	-
<i>OA-Kochen</i>	0.40	1	-	-	-	-
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	0.53	0.38	1	-	-	-
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	0.14	0.37	0.49	1	-	-
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.11	0.23	0.60	0.72	1	-
<i>OA-Stark oxidiert</i>	0.03	0.01	0.35	0.44	0.76	1

Tabelle E – 8: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Zeitreihen der 3-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes untereinander. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr&amp; Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung</i>	<i>OA-Oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr &amp; Kochen</i>	1	-	-
<i>OA-Verbrennung</i>	0.12	1	-
<i>OA-Oxidiert</i>	0.07	0.16	1

Tabelle E – 9: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Zeitreihen der 6-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Winterdatensatzes untereinander. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

$R^2$	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<i>OA-Verkehr</i>	1	-	-	-	-	-
<i>OA-Kochen</i>	0.39	1	-	-	-	-
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	0.14	0.31	1	-	-	-
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	0.07	0.10	0.61	1	-	-
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.02	0.09	0.13	0.02	1	-
<i>OA-Stark oxidiert</i>	< 0.01	0.16	0.04	< 0.01	0.35	1

Tabelle E – 10: Vergleich (Korrelation) der PMF-Faktor-Massenspektren der 5-Faktoren-Lösung des MEGAPOLI-Sommerdatensatzes mit den 3- und 6-Faktoren-Lösungen des MEGAPOLI-Winterdatensatzes. Aufgelistet sind jeweils die Korrelationskoeffizienten Pearsons  $R^2$ .

	<b>5-Faktoren-Lösung (MEGAPOLI-Sommerdatensatz)</b>				
<b><math>R^2</math></b>	<i>OA-Verkehr</i>	<i>OA-Kochen</i>	<i>OA-Biogen</i>	<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	<i>OA-Stark oxidiert</i>
<b>3-Faktoren-Lösung (MEGAPOLI-Winterdatensatz)</b>					
<i>OA-Verkehr &amp; Kochen</i>	0.97	0.73	0.54	0.25	0.04
<i>OA-Verbrennung</i>	0.39	0.59	0.54	0.65	0.18
<i>OA-Oxidiert</i>	0.11	0.12	0.24	0.06	0.99
<b>6-Faktoren-Lösung (MEGAPOLI-Winterdatensatz)</b>					
<i>OA-Verkehr</i>	0.98	0.56	0.45	0.19	0.03
<i>OA-Kochen</i>	0.46	0.87	0.53	0.40	0.04
<i>OA-Verbrennung, schwach oxidiert</i>	0.60	0.40	0.51	0.35	0.39
<i>OA-Verbrennung, stärker oxidiert</i>	0.20	0.38	0.45	0.39	0.56
<i>OA-Teilweise oxidiert</i>	0.18	0.25	0.37	0.18	0.86
<i>OA-Stark oxidiert</i>	0.08	0.05	0.15	0.01	0.97



## F. MESSZEITRÄUME DER VERGLEICHSMESSUNGEN DES MOLA WÄHREND DER MEGAPOLI-FELDKAMPAGNEN

Während der MEGAPOLI-Sommer- und Winterfeldkampagne wurden regelmäßig Vergleichsmessungen des MoLa mit den anderen mobilen Laboren (inklusive dem Forschungsflugzeug) und den ortsfesten Stationen durchgeführt. Im Folgenden sind die Messzeiträume der einzelnen Vergleichsmessungen, sowie der jeweilige Messort und der / die Vergleichspartner aufgelistet.

Tabelle F – 1: Chronologische Auflistung der Messzeiträume der Vergleichsmessungen des MoLa. Die angegebenen Zeiten sind jeweils Lokalzeiten. Ebenfalls genannt sind der jeweilige Messort der Vergleichsmessung sowie der / die Vergleichspartner.

<b>Beginn</b>	<b>Ende</b>	<b>Messort</b>	<b>Vergleichspartner</b>
<u>Sommer:</u>			
01.07.2009 22:25	02.07.2009 11:00	Nord-Ost	Station Nord-Ost
02.07.2009 22:24	04.07.2009 10:47	Nord-Ost	Station Nord-Ost
04.07.2009 20:10	06.07.2009 09:50	Nord-Ost	Station Nord-Ost
06.07.2009 18:18	07.07.2009 14:25	Nord-Ost	Station Nord-Ost
07.07.2009 21:24	09.07.2009 10:20	Nord-Ost	Station Nord-Ost
10.07.2009 19:55	11.07.2009 09:20	Nord-Ost	Station Nord-Ost
11.07.2009 12:05	11.07.2009 17:39	Flughafen Pontoise	MOSQUITA Messwagen ATR42
11.07.2009 21:20	13.07.2009 08:50	Nord-Ost	Station Nord-Ost
13.07.2009 19:46	14.07.2009 07:47	Nord-Ost	Station Nord-Ost
14.07.2009 20:55	15.07.2009 09:29	Nord-Ost	Station Nord-Ost
17.07.2009 10:22	17.07.2009 18:30	Innenstadt	Station Innenstadt
17.07.2009 20:33	20.07.2009 10:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
22.07.2009 09:45	22.07.2009 14:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
23.07.2009 11:22	23.07.2009 19:00	Süd-West	Station Süd-West MOSQUITA

28.07.2009 20:00	29.07.2009 08:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
29.07.2009 15:28	30.07.2009 09:03	Nord-Ost	Station Nord-Ost
30.07.2009 10:51	30.07.2009 15:36	Flughafen Pontoise	ATR42
30.07.2009 17:34	31.07.2009 09:33	Nord-Ost	Station Nord-Ost
<u>Winter:</u>			
15.01.2010 22:08	16.01.2010 08:58	Nord-Ost	Station Nord-Ost
16.01.2010 15:33	17.01.2010 09:34	Nord-Ost	Station Nord-Ost
17.01.2010 16:19	18.01.2010 09:28	Nord-Ost	Station Nord-Ost
18.01.2010 20:00	19.01.2010 09:00	Nord-Ost	Station Nord-Ost
19.01.2010 18:47	21.01.2010 09:45	Nord-Ost	Station Nord-Ost
21.01.2010 20:58	22.01.2010 09:17	Nord-Ost	Station Nord-Ost
22.01.2010 15:20	23.01.2010 09:42	Nord-Ost	Station Nord-Ost
23.01.2010 17:38	24.01.2010 10:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
25.01.2010 09:52	25.01.2010 19:20	Innenstadt	Station Innenstadt
25.01.2010 21:25	26.01.2010 08:45	Nord-Ost	Station Nord-Ost
26.01.2010 22:15	27.01.2010 09:52	Nord-Ost	Station Nord-Ost
27.01.2010 22:00	28.01.2010 10:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
28.01.2010 18:00	30.01.2010 09:18	Nord-Ost	Station Nord-Ost
30.01.2010 20:31	31.01.2010 09:35	Nord-Ost	Station Nord-Ost
31.01.2010 21:46	01.02.2010 09:16	Nord-Ost	Station Nord-Ost
01.02.2010 18:41	02.02.2010 08:40	Nord-Ost	Station Nord-Ost
02.02.2010 14:15	04.02.2010 09:40	Nord-Ost	Station Nord-Ost
04.02.2010 18:20	05.02.2010 13:30	Nord-Ost	Station Nord-Ost
05.02.2010 18:37	06.02.2010 10:40	Nord-Ost	Station Nord-Ost
06.02.2010 17:41	07.02.2010 09:55	Nord-Ost	Station Nord-Ost
08.02.2010 22:56	09.02.2010 09:15	Nord-Ost	Station Nord-Ost
09.02.2010 11:42	09.02.2010 19:30	Süd-West	Station Süd-West MOSQUITA

11.02.2010 14:30	11.02.2010 17:18	Flughafen Pontoise	Piper Aztec
13.02.2010 19:40	14.02.2010 09:10	Nord-Ost	Station Nord-Ost
14.02.2010 20:12	15.02.2010 08:47	Nord-Ost	Station Nord-Ost



## G. METEOROLOGIE WÄHREND DER MEGAPOLI-MESSKAMPAGNEN

Neben der großräumigen Luftmassenherkunft haben auch andere meteorologische Parameter (unter anderem Temperatur, relative Feuchte, Strahlungsflussdichte, Niederschlag und die Höhe der planetarischen Grenzschicht) einen Einfluss auf die Luftqualität der beprobten Luftmassen. Im Folgenden wird ein allgemeiner Überblick über die meteorologische Situation während der MEGAPOLI-Sommer- und Wintermesskampagne gegeben. Hierfür wurden für jeden Tag 24 h-Mittelwerte der entsprechenden Größen berechnet. Zusätzlich gezeigt sind die Zeitreihen der 1h-Mittelwerte der Höhe der planetarischen Grenzschicht und der Niederschlagsrate. Ergänzend dazu ist dargestellt, an welchem Tag mit MoLa welche Luftmasse der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“, „Abluftfahne“ und „Maximum der Abluftfahne“ beprobt worden ist. Somit lässt sich ersehen, ob eine systematische Beeinflussung der berechneten Mittelwerte der Schadstoffkonzentrationen des beprobten atmosphärischen Hintergrunds oder der Abluftfahne auf Grund der Meteorologie zu erwarten ist. Die Parameter Temperatur, relative Feuchte, Luftdruck und Strahlungsflussdichte sind an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris aufgezeichnet worden (Freutel, 2012a). Die angegebenen Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar, die die Variation des jeweiligen Parameters am entsprechenden Messtag repräsentieren soll. Die Höhe der planetarischen Grenzschicht und die Niederschlagsrate sind an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris gemessen worden (MEGAPOLI-Datenbank, 2012).

MEGAPOLI-Sommermesskampagne:

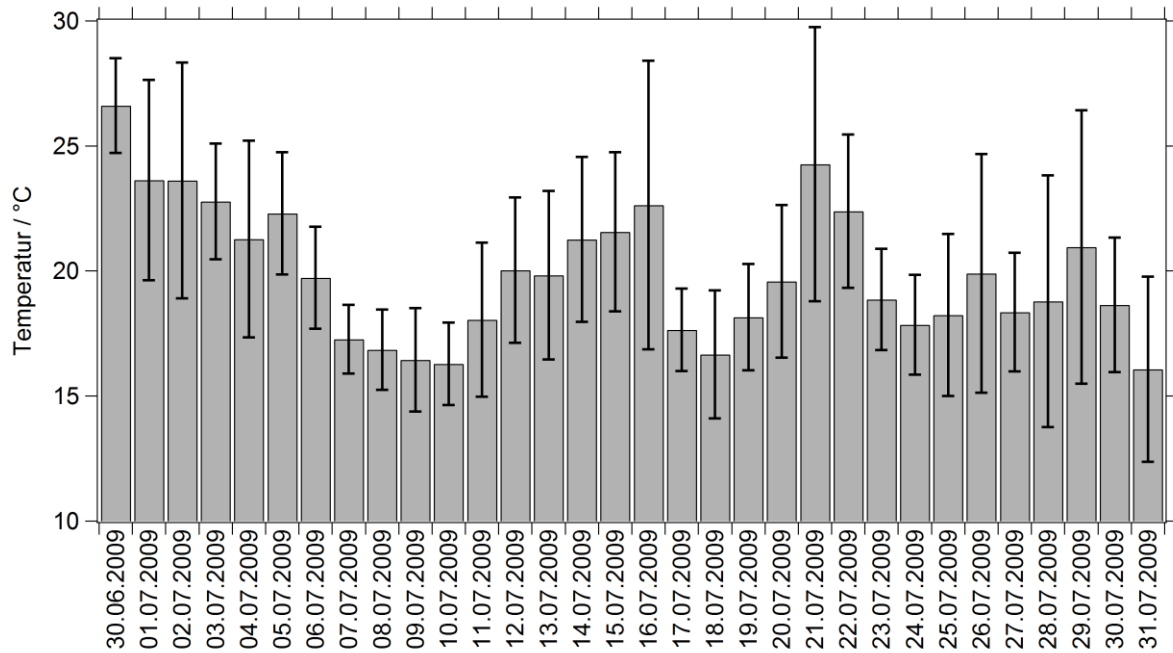


Abbildung G – 1: Tagesmittelwerte der Temperatur (MEGAPOLI-Sommermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar und repräsentieren die Variabilität der Temperatur am entsprechenden Tag.

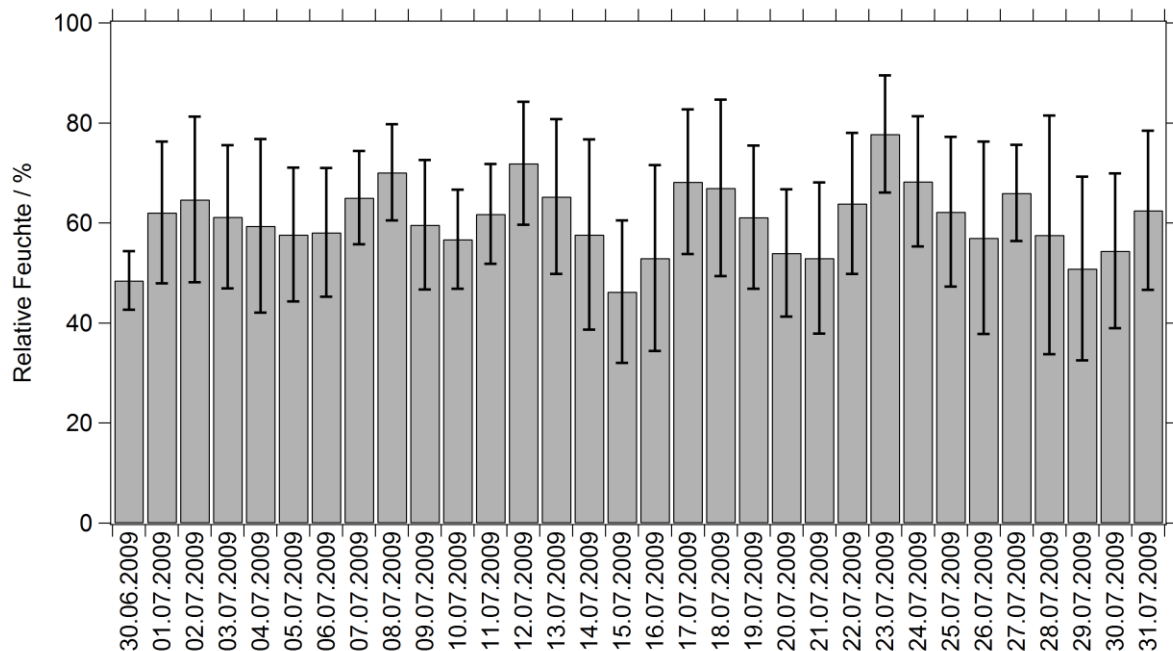


Abbildung G – 2: Tagesmittelwerte der relativen Feuchte (MEGAPOLI-Sommermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar und repräsentieren die Variabilität der relativen Feuchte am entsprechenden Tag.

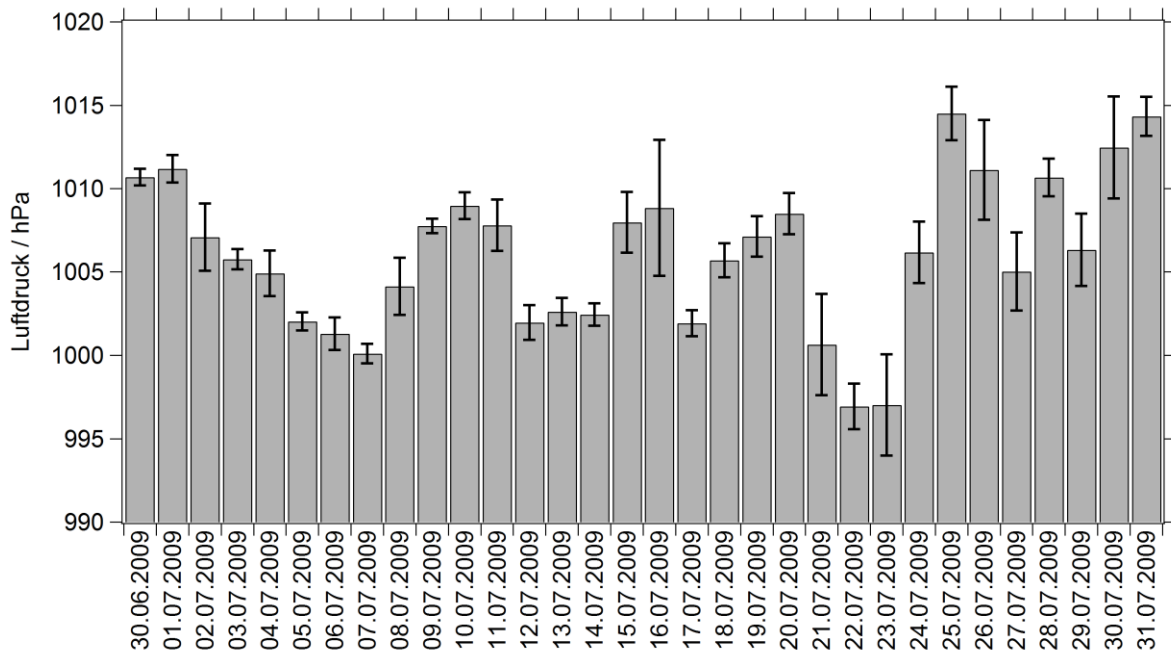


Abbildung G – 3: Tagesmittelwerte des Luftdrucks (MEGAPOLI-Sommermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar und repräsentieren die Variabilität des Luftdrucks am entsprechenden Tag.

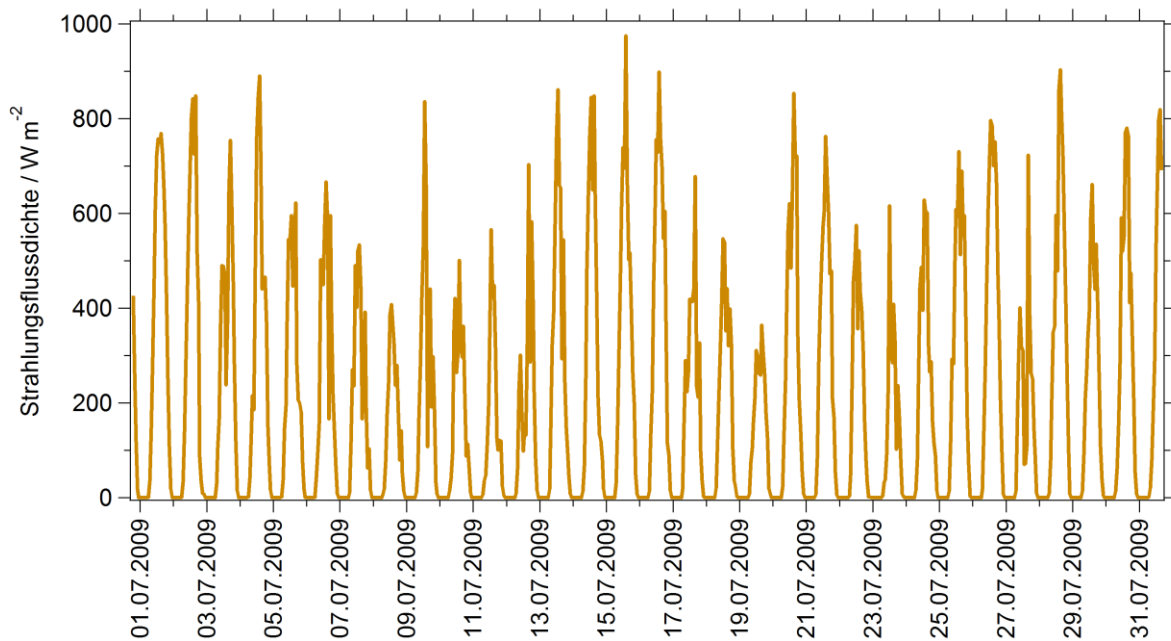


Abbildung G – 4: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Strahlungsflussdichte (MEGAPOLI-Sommermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris.

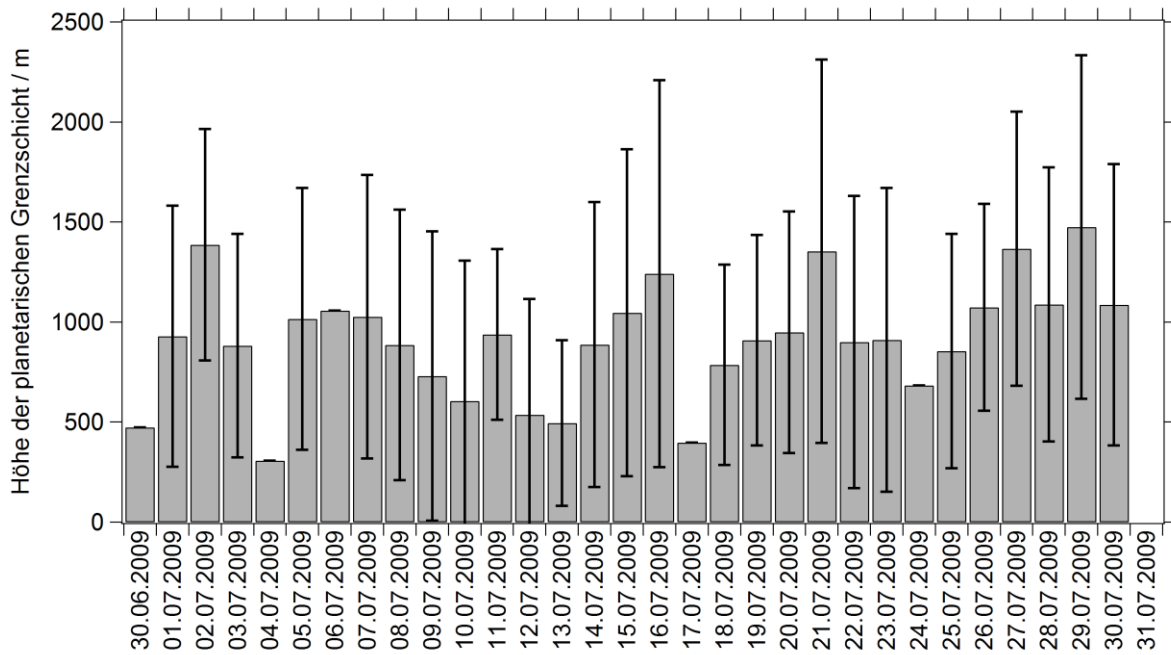


Abbildung G – 5: Tagesmittelwerte der Höhe der planetarischen Grenzschicht (MEGAPOLI-Sommernessungskampagne) über Paris. Gemessen wurde diese Größe mittels LIDAR-Technik an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar und repräsentieren die Variabilität der Grenzschichthöhe am entsprechenden Tag. Ist die Standardabweichung mit 0 angegeben, so liegt für diesen Tag nur eine einzige Messung der Grenzschichthöhe vor.

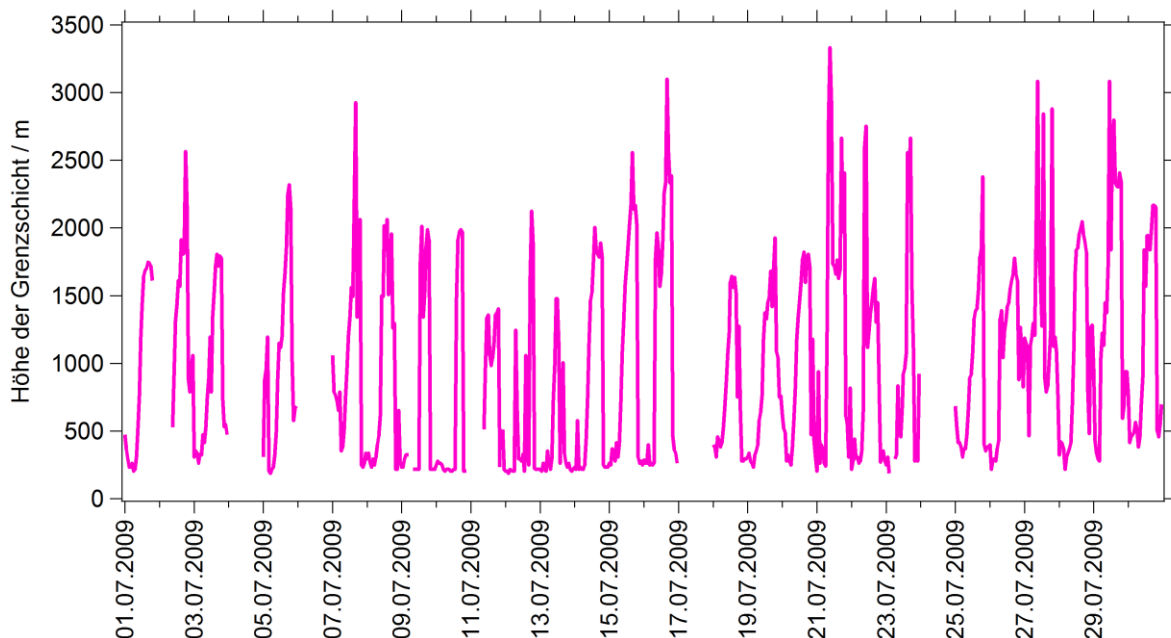


Abbildung G – 6: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Höhe der planetarischen Grenzschicht über Paris während der MEGAPOLI-Sommernessungskampagne. Gemessen wurde diese Größe mittels LIDAR-Technik in der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

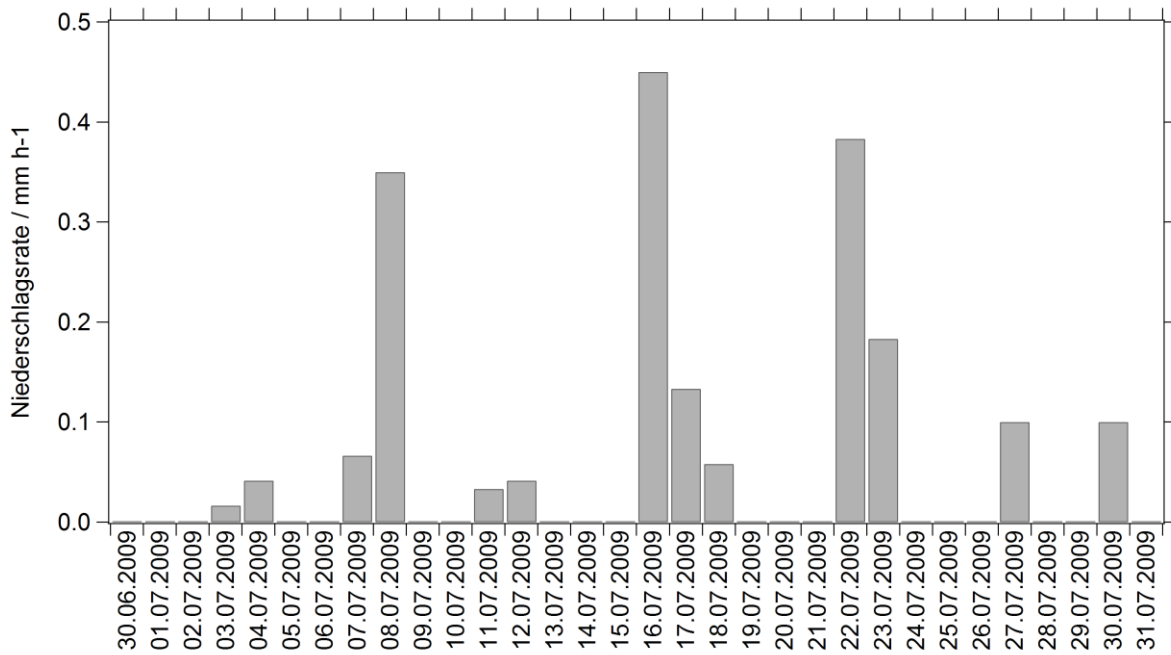


Abbildung G – 7: Tagesmittelwerte der Niederschlagsrate (MEGAPOLI-Sommermesskampagne) in Paris. Die Standardabweichung der Messwerte ist hier nicht angegeben, da durch die ausgeprägte zeitliche Variabilität dieser Messgröße eine sehr große Standardabweichung vorliegt. Gemessen wurde die Niederschlagsrate an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

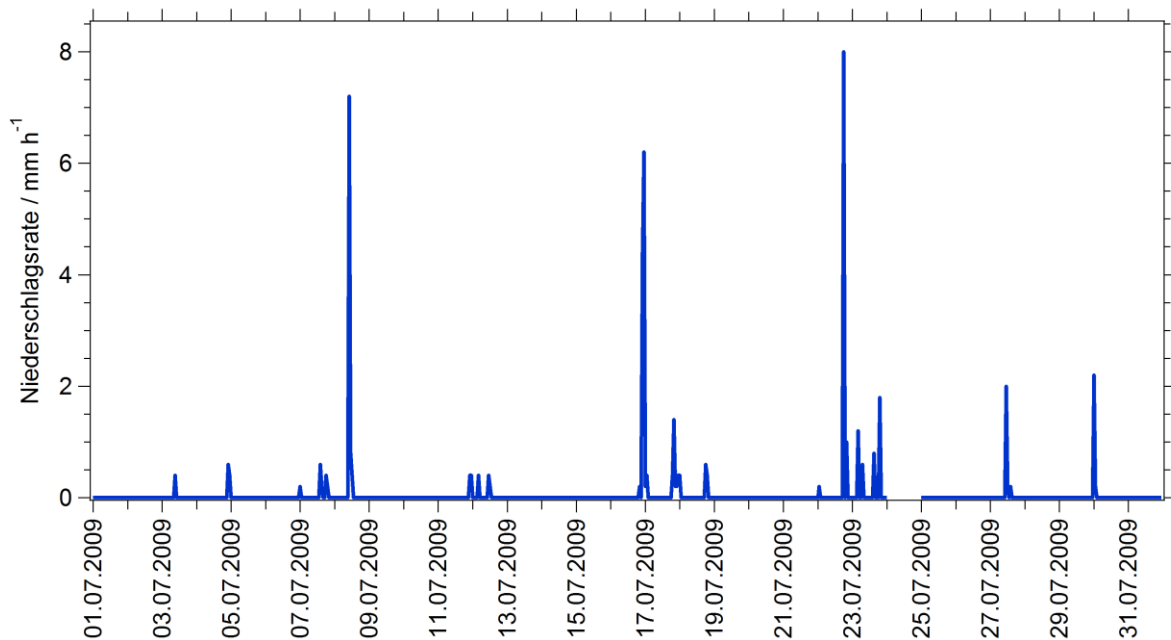


Abbildung G – 8: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Niederschlagsrate in Paris während der MEGAPOLI-Sommermesskampagne. Gemessen wurde diese Größe an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

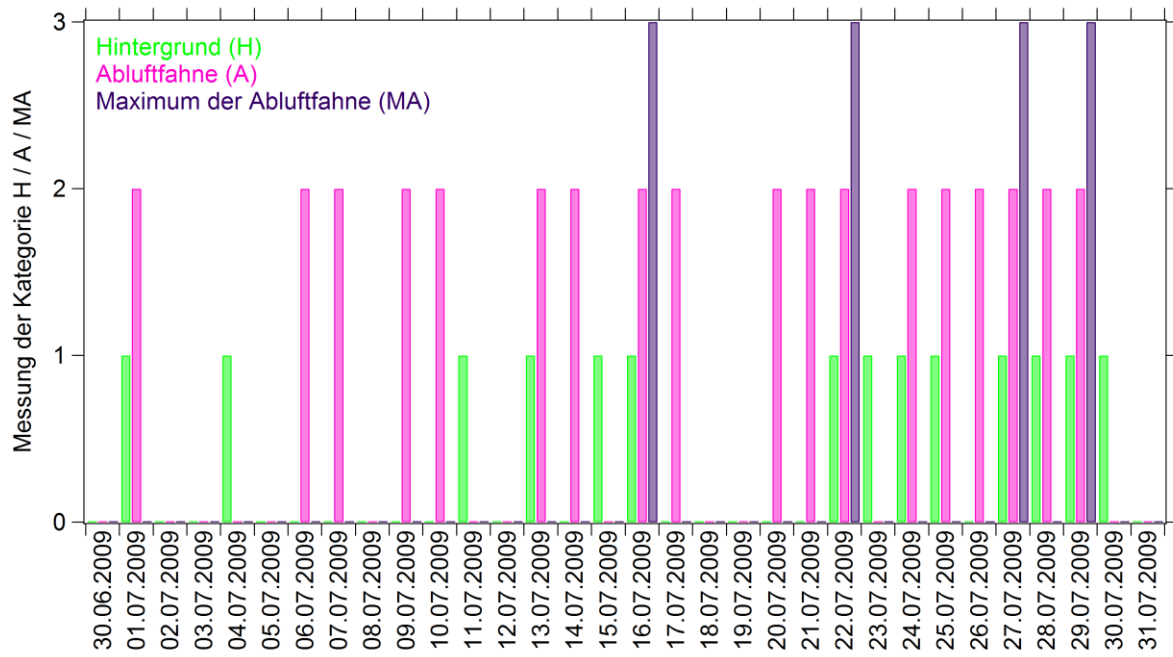


Abbildung G – 9: Zeitliche Verteilung der Messzeiträume der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ (grüne, kurze Balken), „Ablufffahne“ (rosa, mittellange Balken) und „Maximum der Ablufffahne“ (lila, lange Balken) während der MEGAPOLI-Sommernessungskampagne.

MEGAPOLI-Wintermesskampagne:

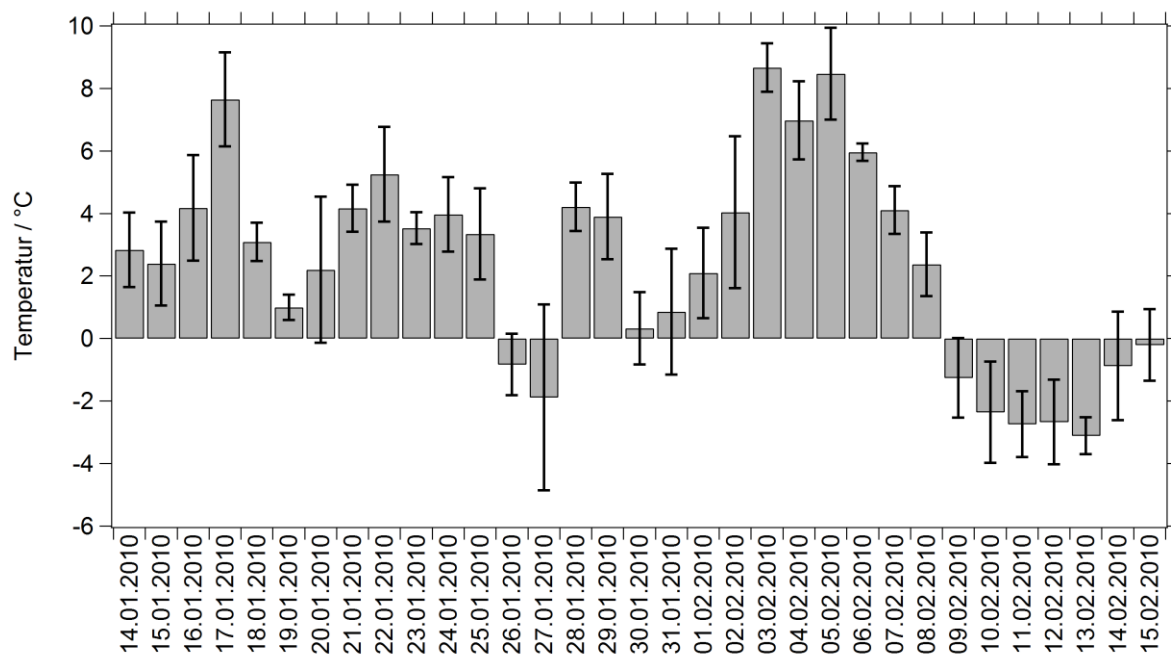


Abbildung G – 10: Tagesmittelwerte der Temperatur (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar und repräsentieren die Variabilität der Temperatur am entsprechenden Tag.

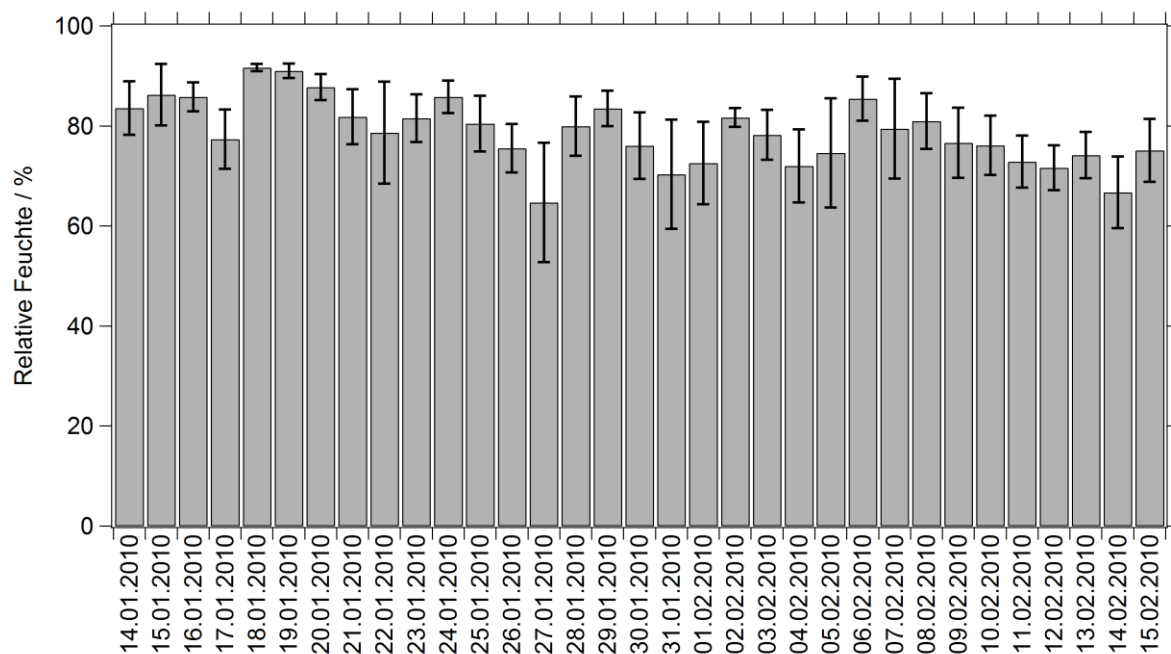


Abbildung G – 11: Tagesmittelwerte der relativen Feuchte (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar und repräsentieren die Variabilität der relativen Feuchte am entsprechenden Tag.

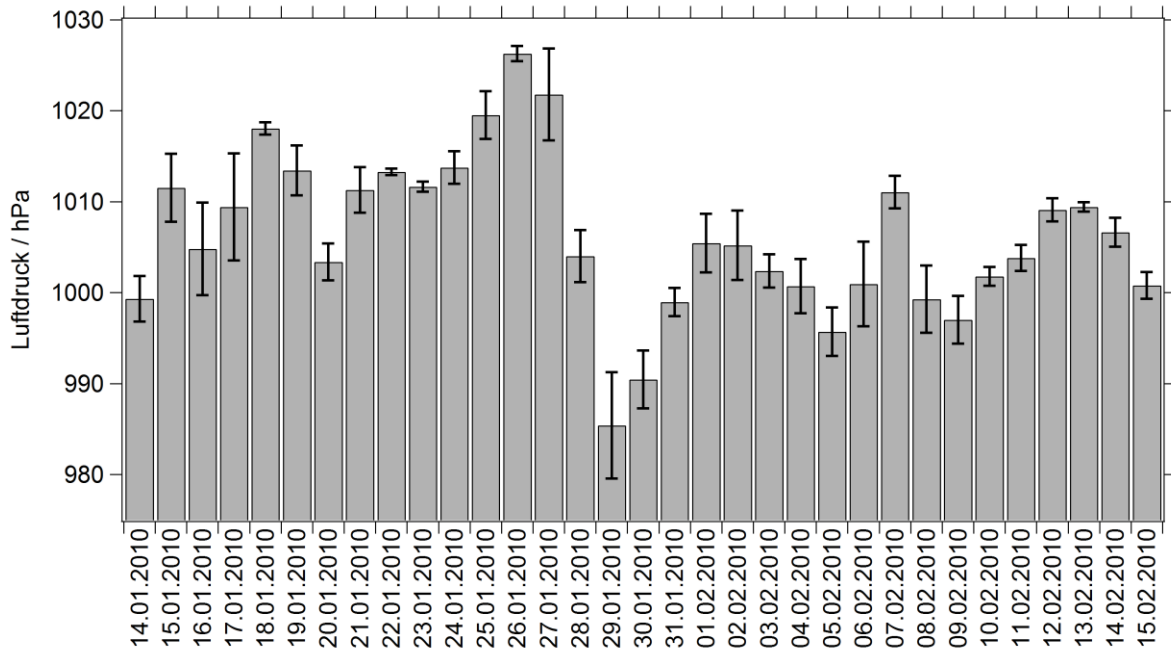


Abbildung G – 12: Tagesmittelwerte des Luftdrucks (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung dar und repräsentieren die Variabilität des Luftdrucks am entsprechenden Tag.

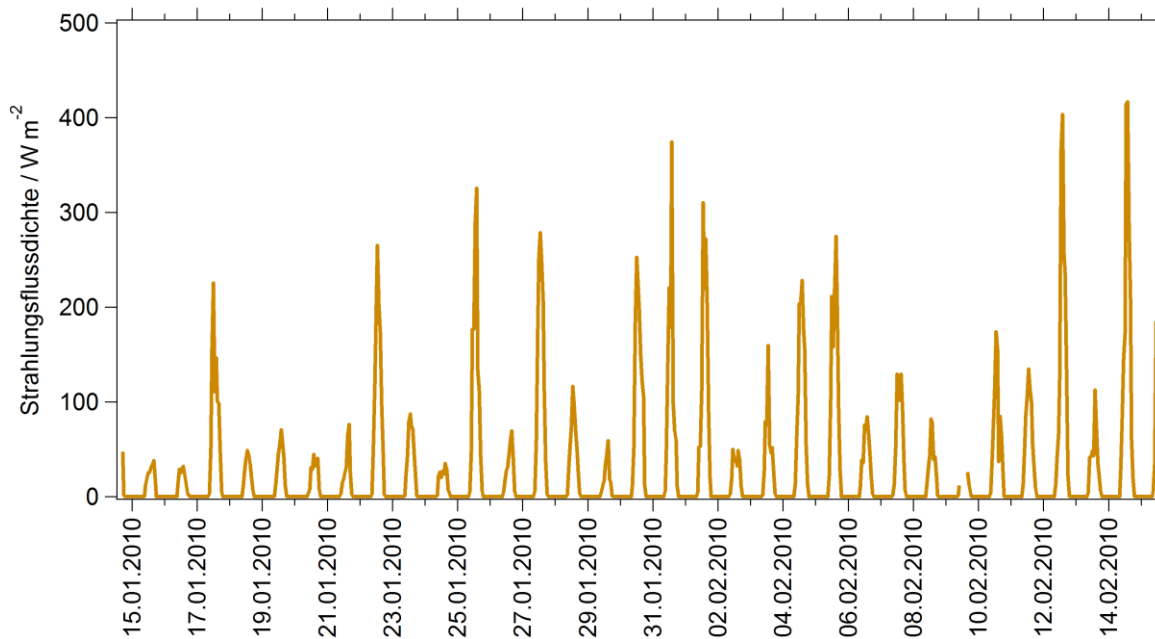


Abbildung G – 13: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Strahlungsflussdichte (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) gemessen an der ortsfesten Messstation im Nord-Osten von Paris.

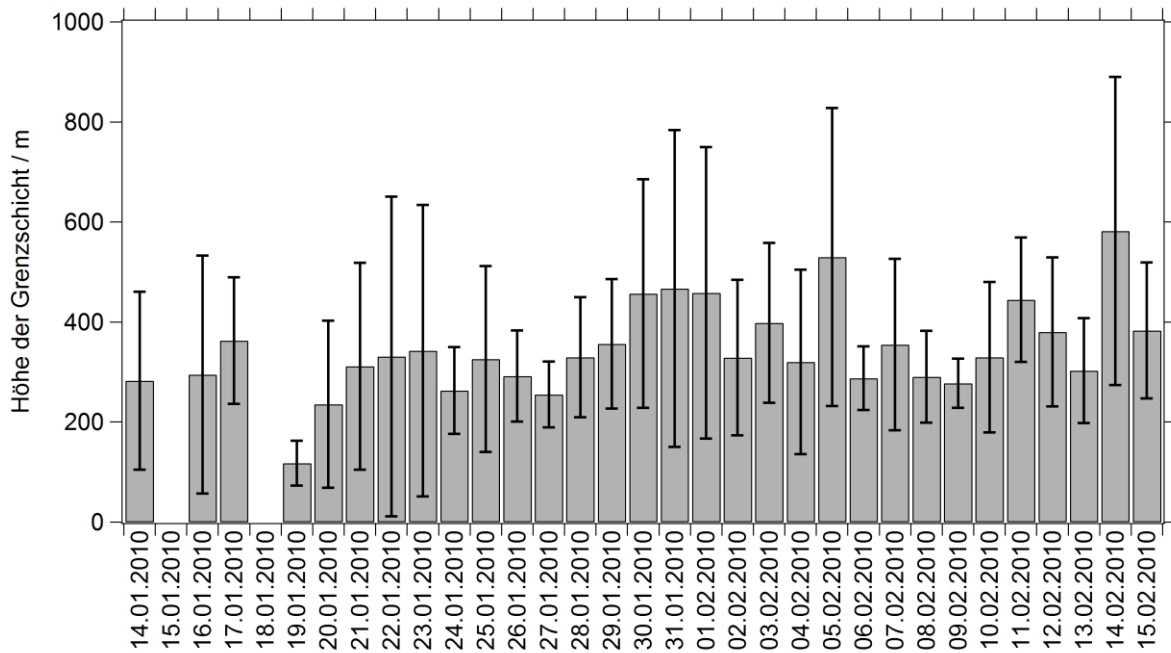


Abbildung G – 14: Tagesmittelwerte (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) der Höhe der planetarischen Grenzschicht über Paris. Gemessen wurde diese Größe mittels LIDAR-Technik an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Messwerte dar und repräsentieren die Variabilität der Grenzschichthöhe am entsprechenden Tag.

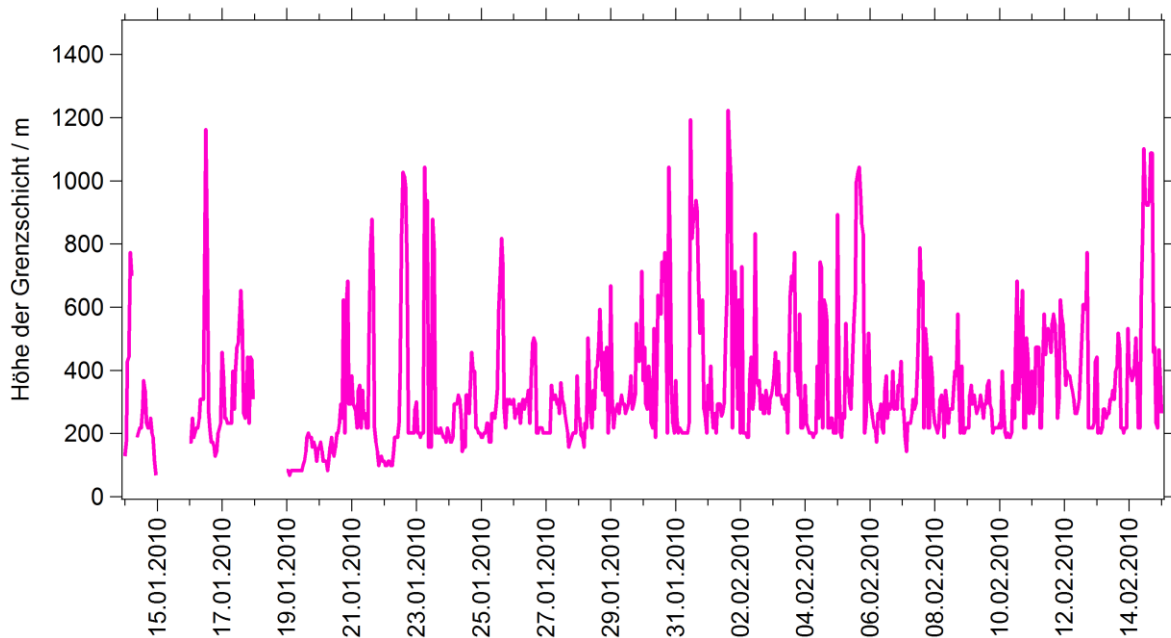


Abbildung G – 15: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Höhe der planetarischen Grenzschicht über Paris während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne. Gemessen wurde diese Größe mittels LIDAR-Technik an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

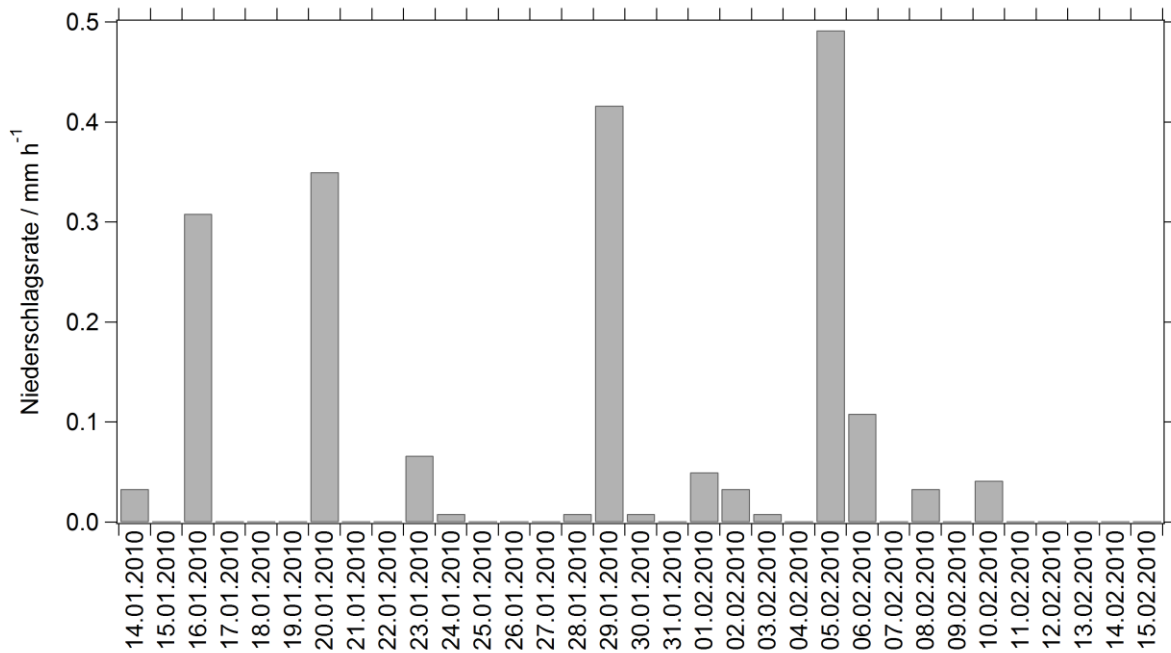


Abbildung G – 16: Tagesmittelwerte der Niederschlagsrate (MEGAPOLI-Wintermesskampagne) in Paris. Die Standardabweichung der Messwerte ist hier nicht angegeben, da durch die ausgeprägte zeitliche Variabilität der Messgröße eine sehr große Standardabweichung vorliegt. Gemessen wurde die Niederschlagsrate an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

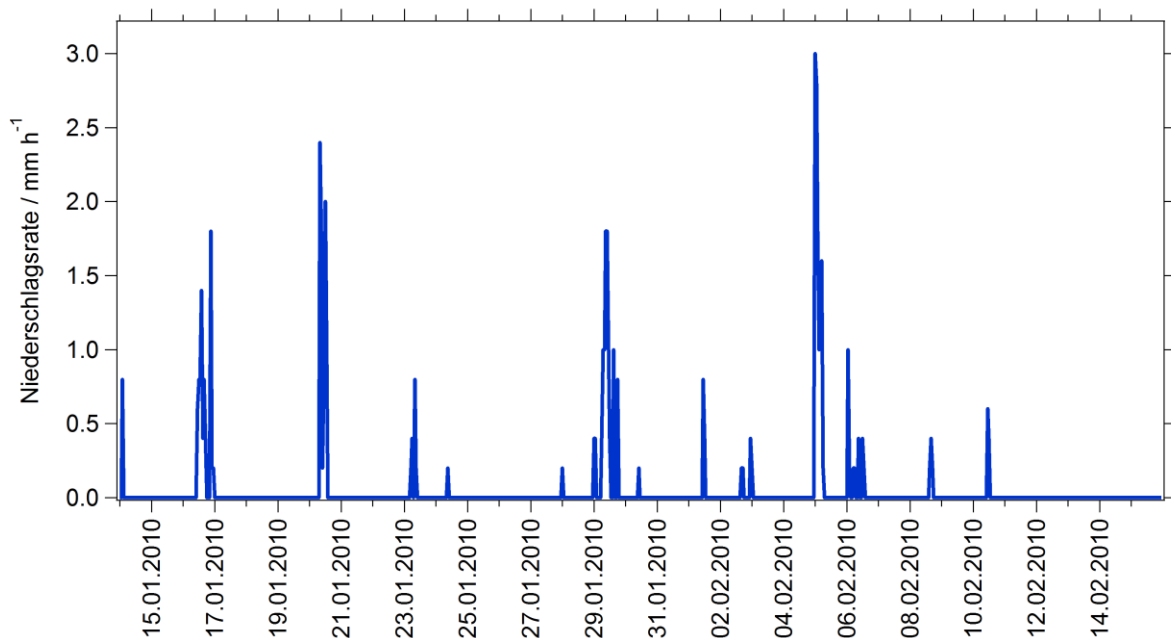


Abbildung G – 17: Zeitreihe der 1 h-Mittelwerte der Niederschlagsrate in Paris während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne. Gemessen wurde diese Größe an der ortsfesten Messstation im Süd-Westen von Paris.

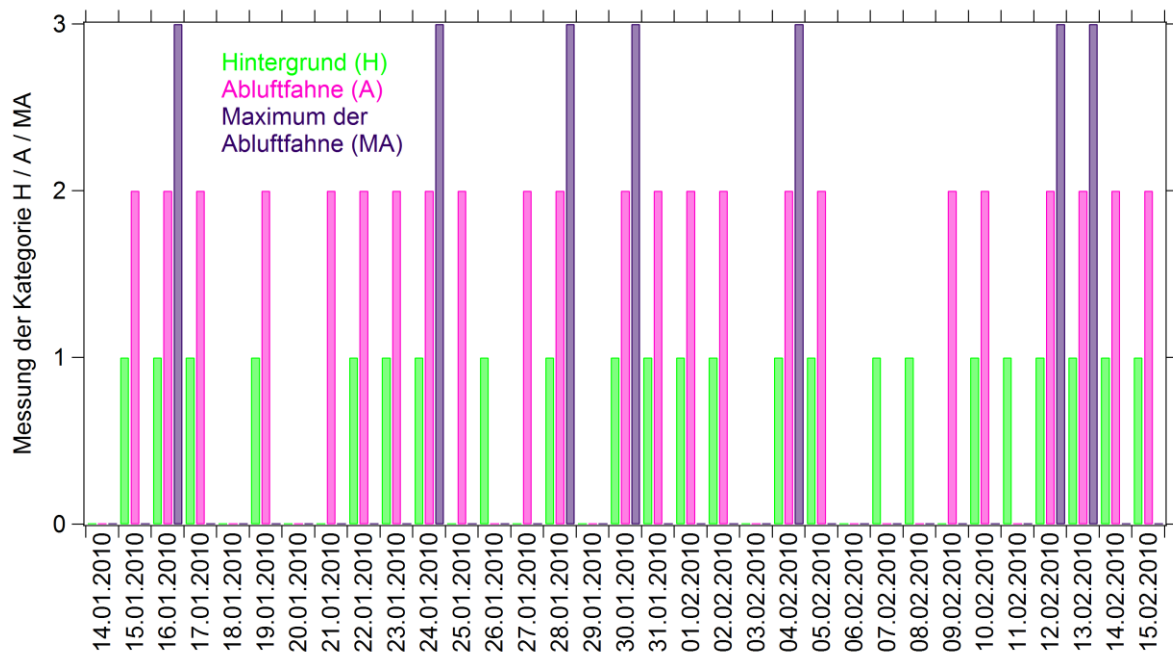


Abbildung F – 18: Zeitliche Verteilung der Messzeiträume der drei Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ (grüne, kurze Balken), „Ablufffahne“ (rosa, mittellange Balken) und „Maximum der Ablufffahne“ (lila, lange Balken) während der MEGAPOLI-Wintermesskampagne.

Aus diesen Abbildungen kann man erkennen, dass auf Grund der relativ gleichmäßigen Verteilung der Messzeiträume der einzelnen Kategorien (insbesondere der Kategorien „atmosphärischer Hintergrund“ und „Ablufffahne“) und der zeitlichen Variation der meteorologischen Situation während beider Messkampagnen nicht zu erwarten ist, dass die Kampagnenmittelwerte der Schadstoffkonzentrationen der drei Kategorien in hohem Maße von meteorologischen Gegebenheiten einseitig beeinflusst sind. Dies wäre beispielsweise dann der Fall gewesen, wenn ein Großteil der Hintergrundmessungen zu Zeiten mit deutlich höherer Sonneneinstrahlung oder häufigerem Niederschlag stattgefunden hätte als der Großteil der Ablufffahnen-Messungen. Zwar sind im Sommer wie im Winter Variationen der Meteorologie aufgetreten (erkennbar z. B. an Luftdruckschwankungen, die auf Wetterwechsel / Kalt- und Warmfrontendurchgänge hindeuten können), jedoch sind die drei Kategorien davon relativ gleichmäßig beeinflusst worden. Die Unterschiede des Wetters zwischen Sommer und Winter sind groß und haben, wie zu erwarten, einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Luftschadstoffbelastung der Atmosphäre. Details hierzu sind in Unterabschnitt 5.1.2 diskutiert worden.



## DANKSAGUNG

---

für Online-Version entfernt



## CURRICULUM VITAE

---

für Online-Version entfernt

