

# **GC/MS-Meßsystem für Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe**

—

## **Spurengasuntersuchungen im Tropopausenbereich und in der maritimen Grenzschicht**

Dissertation zur Erlangung des Grades  
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie der  
Johannes Gutenberg-Universität  
in Mainz

**Jens Mühle**

geb. in Wuppertal-Barmen

Mainz, den 05.03.2001

Tag der mündlichen Prüfung: 27.2.2002

*Für meine Eltern*



Die vorliegende Arbeit  
wurde in der Zeit vom Mai 1998 bis zum Oktober 2001  
am  
Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz  
und der  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
angefertigt.



Im Rahmen der internationalen Projekte CARIBIC („Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container“) und INDOEX („Indian Ocean Experiment“) wurde ein Gaschromatograph mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) zur Analyse von Luftproben auf leichte Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW) im unteren ppb- und ppt-Bereich entwickelt. Während INDOEX erfolgte die Probennahme auf dem Forschungsschiff Ronald Brown, im Rahmen des Projekts CARIBIC mit einem automatischen Probensammler an Bord eines Passagierflugzeuges (Boeing 767-ER, LTU).

Die NMKW-Meßergebnisse wurden zusammen mit den Ergebnissen anderer Messungen, wie CO einschließlich dessen Isotopenzusammensetzung, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> sowie Messungen von Aerosolpartikeln und meteorologischen Daten interpretiert.

Während der INDOEX-Fahrt des Forschungsschiffs Ronald Brown im Indischen Ozean (Februar - März 1999) wurde eine starke Variabilität diverser mittel- und langlebiger Spurengase beobachtet, die teilweise durch lokale Emissionen aus Indien und Südostasien hervorgerufen wurde. Die stärkste Verschmutzung über dem Indischen Ozean wurde jedoch durch Langstreckentransport von Luft aus den mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre verursacht. Aufgrund der vom klimatologischen Mittel abweichenden meteorologischen Situation kann angenommen werden, daß der Einfluß von lokalen Emissionen Indiens und Südasiens in der unteren Troposphäre normalerweise wesentlich stärker ist. Die INDOEX-Daten bestätigen die Einteilung des Indischen Ozean in meteorologische Luftmassenregime. Die starken Spurengasgradienten an der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) belegen, daß die ITCZ in erster Linie den Austausch von Luftmassen zwischen den beiden Hemisphären behindert.

Im Rahmen des Projekts CARIBIC, bei dem flugzeuggestützte Messungen von Spurengasen und Aerosoleigenschaften in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durchgeführt werden, wurden Messungen von NMKW auf Flügen zwischen dem Indischen Ozean oder dem südlichen Afrika und Deutschland durchgeführt (Februar 2000 - April 2001). Die NMKW-Messungen liefern wichtige Informationen, um die verschiedensten Luftmassen zu charakterisieren. Mit Hilfe der NMKW-Messungen können verschiedene Quellen von Spurengasen eindeutig identifiziert werden, oftmals kann das Alter einer Luftmasse abgeschätzt werden, schneller vertikaler Transport von bodennahen Luftmassen ist an den NMKW sichtbar. Während Flug 25 von Windhoek nach Deutschland wurden frische Abgase von Biomassenverbrennung in ~ 10 km Höhe nachgewiesen, die durch konvektive Prozesse in die obere Troposphäre transportiert wurden. Im weiteren Verlauf des Fluges wurde eine Luftmasse beobachtet, die durch Emissionen von Erdgas beeinflusst war. Gegen Ende des Fluges konnte ein starker stratosphärischer Einfluß nachgewiesen werden.



Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abkürzungs-, Akronym- und Formelverzeichnis

|             |  |    |
|-------------|--|----|
| I           | Einleitung   | 1  |
| I. 1        | Motivation und Zielsetzung                                       | 1  |
| I. 2        | Quellen und Senken diverser Spurengase                           | 6  |
| I. 3        | Bedeutung der Isotopenzusammensetzung von Kohlenmonoxid          | 8  |
| I. 4        | Wintermonsun und innertropische Konvergenzzone                   | 10 |
| II          | Experimenteller Teil   | 15 |
| II. 1       | Probennahme  | 15 |
| II. 1. 1    | Verwendete Probenbehälter  | 16 |
| II. 1. 2    | Probennahme der NMKW während des CARIBIC-Projekts                | 16 |
| II. 1. 3    | Probennahme der NMKW während des INDOEX-Projekts                 | 17 |
| II. 2       | Grundlagen der Gaschromatographie                                | 18 |
| II. 2. 1    | Theorie der Gaschromatographie                                   | 18 |
| II. 2. 2    | Auswahl der gaschromatographischen Säule zur Trennung der NMKW   | 20 |
| II. 2. 3    | Zur Messung der NMKW verwendete Detektoren                       | 21 |
| II. 2. 3. 1 | Flammenionisationsdetektor                                       | 21 |
| II. 2. 3. 2 | Quadrupol-Massenspektrometer                                     | 22 |
| II. 2. 3. 3 | Auswahl des Detektors für die NMKW                               | 23 |
| II. 3       | Aufbau des chromatographischen Systems zur Messung der NMKW      | 24 |
| II. 3. 1    | Einlaßsystem   | 26 |
| II. 3. 2    | Probenbehandlung, kryogene Anreicherung und Thermodesorption     | 26 |
| II. 3. 2. 1 | Behandlung der Probe zur Reduzierung von Wasser und Kohlendioxid | 27 |
| II. 3. 2. 2 | Kryogene Anreicherung  | 28 |
| II. 3. 2. 3 | Thermodesorption   | 29 |
| II. 3. 3    | Zeitlicher Ablauf der Steuervorgänge während einer Messung       | 30 |
| II. 3. 4    | Gaschromatographische Trennung                                   | 32 |
| II. 3. 4. 1 | Identifizierung der NMKW   | 33 |
| II. 3. 4. 2 | Stabilität der Retentionszeiten                                  | 36 |
| II. 4       | Quantifizierung der NMKW   | 36 |
| II. 4. 1    | Quantifizierung der NMKW im SIM-Modus                            | 37 |
| II. 4. 2    | Blindmessungen und Kalibrierung                                  | 39 |
| II. 4. 3    | Kalibrierfunktion und Mischungsverhältnisse in einer Luftprobe   | 41 |
| II. 4. 3. 1 | Bestimmung der Kalibrierfunktion                                 | 41 |
| II. 4. 3. 2 | Berechnung der Mischungsverhältnisse einer Luftprobe             | 43 |
| II. 4. 3. 3 | Bestimmung des Volumens einer Luftprobe                          | 43 |
| II. 4. 4    | Abschätzung der Nachweisgrenze                                   | 44 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| II. 4. 5     | Abschätzung der Unsicherheit der NMKW-Messungen  | 45  |
| II. 4. 5. 1  | Abschätzung der statistischen Unsicherheit   | 46  |
| II. 4. 5. 2  | Kalibrierfunktion und Analysenbereich  | 50  |
| II. 4. 5. 3  | Vergleich der Meßergebnisse mit anderen Laboratorien   | 52  |
| II. 4. 5. 4  | Stabilität der NMKW in den Edelstahlbehältern  | 57  |
| II. 4. 5. 5  | Abfüllen einer Probe aus einer Hochdruckflasche in Edelstahlbehälter   | 60  |
| II. 5        | Messungen anderer Spurengase und Bestimmung von Aerosoleigenschaften   | 62  |
| II. 5. 1     | Messungen von CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> O und SF <sub>6</sub> (CARIBIC, INDOEX)                           | 62  |
| II. 5. 2     | Messungen von CO, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ und $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ sowie <sup>14</sup> CO (INDOEX, CARIBIC)   | 63  |
| II. 5. 3     | Kontinuierliche Messungen von CO und O <sub>3</sub> (INDOEX)   | 64  |
| II. 5. 4     | Kontinuierliche Messungen von CO, O <sub>3</sub> und Aerosolpartikeln (CARIBIC)  | 64  |
| III          | Ergebnisse   | 65  |
| III. 1       | INDOEX-Projekt   | 65  |
| III. 1. 1    | Einleitung   | 65  |
| III. 1. 1. 1 | Spurengasmessungen im Indischen Ozean vor INDOEX   | 65  |
| III. 1. 1. 2 | Ziel der Teilnahme am INDOEX-Projekt   | 66  |
| III. 1. 2    | Probennahme und Fahrtroute der Ronald Brown während des INDOEX-Projekts  | 67  |
| III. 1. 3    | Meteorologie während INDOEX  | 70  |
| III. 1. 3. 1 | Dominierende Luftströme über dem Indischen Ozean   | 70  |
| III. 1. 3. 2 | Positionen der innertropischen Konvergenzzone während INDOEX   | 71  |
| III. 1. 4    | Ergebnisse der INDOEX-Meßkampagne und Diskussion   | 71  |
| III. 1. 4. 1 | Klassifizierung der Luftmassen aufgrund berechneter Rückwärtstrajektorien und der gemessenen Spurengaszusammensetzung              | 75  |
| III. 1. 4. 2 | Einfluß von Langstreckentransport auf die beobachtete Variabilität der Spurengaszusammensetzung                                    | 84  |
| III. 1. 4. 3 | Diskussion der Verwendung des C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /CO-Verhältnisses als Maß für atmosphärische Umsetzung einer Luftmasse | 89  |
| III. 1. 4. 4 | Vergleich mit anderen Meßkampagnen   | 92  |
| III. 1. 4. 5 | Schlußfolgerungen aus dem INDOEX-Projekt   | 95  |
| III. 2       | CARIBIC-Projekt  | 97  |
| III. 2. 1    | Einleitung   | 97  |
| III. 2. 2    | Evaluierung der Plausibilität des CARIBIC-Datensatzes  | 97  |
| III. 2. 2. 1 | Ethan-Mischungsverhältnisse  | 98  |
| III. 2. 2. 2 | Acetylen- und Propan-Mischungsverhältnisse   | 100 |
| III. 2. 2. 3 | NMKW vergleichbarer Reaktivität: Verhältnis von Isobutan und Butan   | 103 |
| III. 2. 2. 4 | NMKW verschiedener Reaktivität: Konzentrationsmuster der Alkane  | 106 |
| III. 2. 2. 5 | NMKW verschiedener Reaktivität: Konzentrationsmuster der Alkene  | 108 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| III. 2. 2. 6 | Zusammenfassung der Evaluierung des CARIBIC-Datensatzes        | 109 |
| III. 2. 3    | Biomassenverbrennung in Afrika                                 | 110 |
| IV           | Zusammenfassung und Ausblick                                   | 119 |
| V            | Literaturverzeichnis   | 123 |
| VI           | Anhang   | 141 |
| VI. 1        | Mischungsverhältnisse und Konzentrationen                      | 141 |
| VI. 2        | Anfertigung der Anreicherungs kapillare und Temperaturregelung | 141 |
| VI. 2. 1     | Temperaturregelung der Anreicherungs kapillare                 | 142 |
| VI. 3        | Referenzgasmischung (RGM)                                      | 143 |
| VI. 4        | Physikalische Eigenschaften einiger NMKW                       | 144 |

## Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

|   |     |
|---|-----|
| Abbildung 1. Innertropische Konvergenzzone und Luftströmungen der starken nördlichen Hadley-Zelle während des Wintermonsuns                               | 11  |
| Abbildung 2. Typische Positionen der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ)  | 12  |
| Abbildung 3. Verwendete 2,5 l Edelstahlprobenbehälter   | 16  |
| Abbildung 4. Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors   | 22  |
| Abbildung 5. Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers   | 23  |
| Abbildung 6. Schematische Darstellung des chromatographischen Systems   | 25  |
| Abbildung 7. Temperaturabhängigkeit der Anreicherung für C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> -NMKW   | 29  |
| Abbildung 8. Zeitlicher Ablauf der Steuervorgänge während einer Messung   | 30  |
| Abbildung 9. Funktion des zentralen Ventils im chromatographischen Prozeß   | 31  |
| Abbildung 10. Vergleich Blindmessung und Messung einer Probe  | 40  |
| Abbildung 11. Vergleich der Kalibrierungen mit normalem und erhöhtem Volumen der Referenzgasmischung  | 51  |
| Abbildung 12. Fahrtroute der Ronald Brown während INDOEX: Fahrtabschnitt 0, 11. Februar - 20. Februar 1999, Tage des Jahres 42 - 51                       | 68  |
| Abbildung 13. Fahrtroute der Ronald Brown während INDOEX: Fahrtabschnitte 1 - 3, 22. Februar - 30. März 1999, Tage des Jahres 53 - 89                     | 69  |
| Abbildung 14. Zeitreihen der Spurengase während Fahrtabschnitte 2 und 3   | 72  |
| Abbildung 15. Zeitreihen von <sup>14</sup> CO und δ <sup>18</sup> O(CO) während der Fahrtabschnitte 0 bis 3   | 74  |
| Abbildung 16. Luftmassenklassifizierung mit typischen 5-Tage Rückwärtstrajektorien für die Fahrtabschnitte 2 und 3 der Ronald Brown                       | 79  |
| Abbildung 17. Einfluß der Ursprungsbreite auf die <sup>14</sup> CO-Konzentrationen  | 85  |
| Abbildung 18. Einfluß der Ursprungsbreite auf Propan und Ethan  | 87  |
| Abbildung 19. Einfluß der Ursprungsbreite auf Methan  | 89  |
| Abbildung 20. Einfluß der Ursprungsbreite auf das C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /CO-Verhältnis  | 91  |
| Abbildung 21. Troposphärische und stratosphärische Ethan-Messungen (CARIBIC) - Vergleich mit dem erwarteten Minimum von 300 ppt in der Troposphäre der NH | 99  |
| Abbildung 22. Troposphärische und stratosphärische Acetylen-Messungen (CARIBIC)   | 102 |
| Abbildung 23. Troposphärische und stratosphärische Butan-Isomer-Messungen (CARIBIC) - Vergleich mit dem erwarteten Verhältnis in der Troposphäre der NH   | 104 |
| Abbildung 24. Konzentrationsmuster der Alkane (Verhältnisse Alkan zu Isobutan, CARIBIC) - Vergleich mit urbanen (bodennahen) Werten                       | 107 |
| Abbildung 25. Konzentrationsmuster der Alkene (Verhältnisse Alken zu Isobutan, CARIBIC) - Vergleich mit urbanen Werten                                    | 108 |
| Abbildung 26. Übersichtsdiagramm CARIBIC-Flug 25, Windhoek -> München, 28 Juli 2000   | 111 |
| Abbildung 27. ATSR Welt-Feuerkarte vom 26. - 28. Juli 2000  | 115 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabelle 1. Hauptquellen, ·OH-Reaktionsraten und Lebensdauern einiger Verbindungen (CH <sub>4</sub> , NMKW, CO), deren Hauptsenke die Reaktion mit dem OH-Radikal ist, unter typischen Bedingungen der mittleren Breiten und der Tropen im Februar/März | 7   |
| Tabelle 2. Hauptquellen, Hauptsenken und Lebensdauern einiger langlebiger Spurengase   | 8   |
| Tabelle 3. Isotopensignatur der stabilen Isotope <sup>13</sup> C und <sup>18</sup> O verschiedener CO-Hauptquellen im Vergleich zu den Referenzen V-SMOW und V-PDB   | 9   |
| Tabelle 4. Identifizierung der Substanzen in der Referenzgasmischung   | 35  |
| Tabelle 5. Substanzen mit Retentionszeiten und charakteristischen Ionen, sowie SIM-Zeitfenster mit Retentionszeiten und beobachtete Ionen.   | 38  |
| Tabelle 6. Mischungsverhältnisse und kombinierte Unsicherheit für drei CARIBIC-Proben  | 49  |
| Tabelle 7. Kalibrierter Bereich und Analysenbereich für NMKW mit höheren natürlichen Mischungsverhältnissen  | 50  |
| Tabelle 8. Mischungsverhältnisse in der Probe des NOMHICE-Experiments  | 52  |
| Tabelle 9. Mischungsverhältnisse in der Probe des ICG-3  | 54  |
| Tabelle 10. Mischungsverhältnisse in der Probe des ICG-3 nach <i>Gautrois</i> [1999]   | 56  |
| Tabelle 11. Erste Messung der INDOEX-Doppelproben nach 11 Monaten Lagerung bei - 18 °C   | 58  |
| Tabelle 12. Zweite Messung von INDOEX-Doppelproben nach weiteren 9 Monaten Lagerung und Messung einer Reinluftprobe vor und nach 11 Monaten Lagerung bei - 18 °C   | 59  |
| Tabelle 13. Vergleich der Messungen einer Hochdruckflasche und zwei daraus gefüllter Edelstahlbehälter (analog zur Abfüllung der CARIBIC-Proben aus dem WAS)   | 61  |
| Tabelle 14. Spurengaszusammensetzung der Luftmassentypen während der INDOEX-Fahrt der Ronald Brown   | 78  |
| Tabelle 15. Spurengaszusammensetzung der als NHcT klassifizierten Luftmassen während der INDOEX-Fahrt der Ronald Brown   | 82  |
| Tabelle 16. Abschätzung des Anteils von CO aus Biomassenverbrennung (biogenes CO) mit Hilfe der in Abbildung 17 beobachteten erhöhten <sup>14</sup> CO-Konzentrationen   | 86  |
| Tabelle 17. Spurengaszusammensetzung unterhalb von 2 km während PEM-West B (Februar/März 1994, westlicher Pazifischer Ozean)   | 94  |
| Tabelle 18. Vergleich der ER-Werte („enhancement ratios“) bezüglich CO für den CARIBIC-Flug 25 (Proben 4 - 6) mit Literaturangaben für frische Abgasfahnen von Biomassenverbrennung  | 114 |
| Tabelle 19. Mischungsverhältnisse und Unsicherheit der Referenzgasmischung   | 143 |
| Tabelle 20. Dampfdrücke einiger Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe bei 25 °C  | 144 |

## Abkürzungs-, Akronym- und Formelverzeichnis

|                                |   |
|--------------------------------|---|
| Acetylen                       | Ethin, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  |
| Acetonitril                    | Methylcyanid, CH <sub>3</sub> CN  |
| A.D.                           | Außendurchmesser  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Aluminiumoxid   |
| AMS                            | Beschleuniger-Massenspektrometrie („accelerator mass spectrometry“)                                       |
| AMOHA                          | „Accurate Measurement of Hydrocarbons in Air“   |
| ATSR                           | „Along Track Scanning Radiometer“   |
| Butan                          | <i>n</i> -Butan, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>   |
| CARIBIC                        | „Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container“         |
| CH <sub>4</sub>                | Methan  |
| CIO                            | „Centrum voor IsotopenOnderzoek“, Universität Groningen, NL   |
| CO                             | Kohlenmonoxid   |
| CO <sub>2</sub>                | Kohlendioxid  |
| CPC                            | Kondensationskernzähler („condensation particle counter“)   |
| CZ                             | Konvergenzzone („convergence zone“)   |
| EPC                            | elektronischer Druckregler („electronic pressure controller“)   |
| ER                             | „enhancement ratio“   |
| FID                            | Flammenionisationsdetektor („flame ionisation detector“)  |
| GC/MS                          | Kombination von Gaschromatographie und Massenspektrometrie  |
| GLC                            | gas-flüssig-Chromatographie („gas-liquid-chromatography“)   |
| GSC                            | gas-fest-Chromatographie („gas-solid-chromatography“)   |
| He                             | Helium  |
| Heptan                         | <i>n</i> -Heptan, C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>  |
| Hexan                          | <i>n</i> -Hexan, C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>   |
| HO <sub>x</sub>                | Summe der Radikale ·H, ·OH und HO <sub>2</sub> ·  |
| HYSPLIT                        | Programm zur Berechnung von Trajektorien<br>(„Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories“) |
| ICG                            | Instituts für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Forschungszentrum<br>Jülich                               |
| I.D.                           | Innendurchmesser  |
| INDOEX                         | Indischer Ozean Experiment („Indian Ocean Experiment“)  |

|                                    |   |
|------------------------------------|---|
| IR-MS                              | Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie<br>(„isotope ratio - mass spectrometry“)                   |
| Isobutan                           | 2-Methylpropan, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>  |
| Isobuten                           | 2-Methylpropen, C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>   |
| Isopentan                          | 2-Methylbutan, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>   |
| ITCZ                               | Innertropische Konvergenzzone („intertropical convergence zone“)                                  |
| IUP                                | Institut für Umweltphysik, Heidelberg   |
| JGOFS                              | „Joint Global Ocean Flux Study“   |
| KCl                                | Kaliumchlorid   |
| KNMI                               | Königliches Niederländisches Meteorologisches Institut, NL  |
| LiOH                               | Lithiumhydroxid   |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Magnesiumperchlorat   |
| MFC                                | Massenflußregler („mass flow controller“)   |
| MPI-C                              | Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz   |
| MS                                 | Massenspektrometer  |
| MSD                                | massenspektrometrischer Detektor  |
| m/z                                | Masse/Ladungs-Verhältnis  |
| N <sub>2</sub> O                   | Distickstoffmonoxid   |
| NCAR                               | „National Center for Atmospheric Research“, USA   |
| NH                                 | Nordhemisphäre  |
| NHcT                               | Nordhemisphärisch kontinental tropisch<br>(„Northern hemisphere continental tropical“)            |
| NHcX                               | Nordhemisphärisch kontinental extratropisch<br>(„Northern hemisphere continental extra-tropical“) |
| NHmE                               | Nordhemisphärisch maritim äquatorial<br>(„Northern hemisphere marine equatorial“)                 |
| NMKW                               | Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe<br>(„NMHC“, „non methane hydrocarbons“)                           |
| NIST                               | „National Institute of Standards and Technology“, USA   |
| NO <sub>x</sub>                    | Summe der Radikale ·NO und ·NO <sub>2</sub>   |
| ·NO <sub>3</sub>                   | Nitrat-Radikal  |
| NOAA                               | „National Oceanic and Atmospheric Administration“, USA  |
| NOAA/ARL                           | NOAA „Air Resources Laboratory“, USA  |
| NOAA/CMDL                          | NOAA „Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory“, USA   |

|                 |   |
|-----------------|---|
| NOMHICE         | „Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment“   |
| NPL             | „National Physical Laboratory“, UK  |
| NWG             | Nachweisgrenze  |
| O <sub>3</sub>  | Ozon  |
| ·OH             | Hydroxyl-Radikal  |
| PAN             | Anhydrid von Peressigsäure und Salpetersäure,<br>„peroxyacetyl nitrate“, CH <sub>3</sub> -C(=O)-OO-NO <sub>2</sub>                                    |
| PEM             | „Pacific Exploratory Missions“  |
| PEM-West A      | Meßkampagne im westlichen Pazifischen Ozean, September/Oktober 1991   |
| PEM-West B      | Meßkampagne im westlichen Pazifischen Ozean, Februar/März 1994  |
| Pentan          | <i>n</i> -Pentan, C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>  |
| PFTBA           | Perfluortributylamin, C <sub>12</sub> F <sub>27</sub> N   |
| PLOT            | Schichtkapillarsäule („porous-layer open-tubular column“)   |
| ppb             | Volumenmischungsverhältnis („parts per billion“) entspricht nmol/mol  |
| ppm             | Volumenmischungsverhältnis („parts per million“) entspricht µmol/mol  |
| ppt             | Volumenmischungsverhältnis („parts per trillion“) entspricht pmol/mol   |
| Propin          | Methylacetylen  |
| PVU             | Einheit der potentiellen Wirbelstärke („potential vorticity units“)<br>= 10 <sup>-6</sup> K · m <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> · kg <sup>-1</sup>     |
| RGM             | Referenzgasmischung   |
| SAGA            | „Second Soviet American Gases and Aerosol campaign“   |
| SATP            | Standard Umgebungsbedingungen („standard ambient pressure and temperature“), 25 °C (298,13 K) und 1000 hPa  |
| SCAN            | Betriebsmodus des Massenspektrometers in dem ein Bereich von Masse/Ladungs-Verhältnissen vollständig detektiert wird                                  |
| SF <sub>6</sub> | Schwefelhexafluorid   |
| SH              | Südhemisphäre   |
| SHmE            | Südhemisphärisch maritim äquatorial<br>(„Southern hemisphere marine equatorial“)  |
| SHmX            | Südhemisphärisch maritim extratropisch<br>(„Southern hemisphere marine extra-tropical“)   |
| SIM             | Einzel-Ionen-Messung („single-ion monitoring“), Betriebsmodus des Massenspektrometers bei dem nur wenige Masse/Ladungs-Verhältnisse detektiert werden |

|                 |   |
|-----------------|---|
| STP             | Standard Temperatur und Druck („standard temperature and pressure“),<br>0 °C (273,15 K) und 1013,25 hPa   |
| TDJ             | Tag des Jahres  |
| TIC             | Totalionen-Chromatogramm, Auftragung der Summe der Signalstärken<br>aller gemessenen Masse/Ladungs-Verhältnisse gegen die Analysenzeit            |
| TOMS            | „Total Ozone Mapping Spectrometer“  |
| TROPOZ          | „Tropospheric Ozone Experiment“   |
| Toluol          | Methylbenzol  |
| UD              | Unterdiagramm   |
| UEA             | „University of East Anglia“, UK   |
| V-PDB           | „Vienna Pee Dee Belemnite“, Standard auf die Messungen des stabilen<br>Isotops $^{13}\text{C}$ ( $^{13}\text{CO}$ ) bezogen werden                |
| V-SMOW          | „Vienna-Standard Mean Ocean Water“, Standard auf die Messungen des<br>stabilen Isotops $^{18}\text{O}$ ( $\text{C}^{18}\text{O}$ ) bezogen werden |
| WAS             | Luftprobensammler des CARIBIC-Projekts („whole air sampler“)  |
| WCOT            | Filmkapillarsäule („wall-coated open-tubular column“)   |
| WOCE            | „World Ocean Circulation Experiment“  |
| <i>m</i> -Xylol | 1,3-Dimethylbenzol  |
| <i>o</i> -Xylol | 1,2-Dimethylbenzol  |



# I Einleitung

## I.1 Motivation und Zielsetzung

Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW) sind allgegenwärtig sowohl in der belasteten als auch in der unbelasteten Troposphäre. Die durch natürliche und anthropogene Emissionen der NMKW in die Troposphäre eingebrachte Kohlenstoffmasse ist vergleichbar mit der, oder sogar größer als die, durch Emissionen von Methan ( $\text{CH}_4$ ) eingetragene Kohlenstoffmasse und bewegt sich in der Größenordnung von mehreren hundert Teragramm pro Jahr [Singh und Zimmerman, 1992; IPCC, 1995]. In der Troposphäre werden hunderte Verbindungen der verschiedenen Klassen von NMKW beobachtet, das sind Alkane, Alkene, Alkine und Aromaten. Darüber hinaus gibt es eine große Anzahl von Heteroverbindungen, z.B. oxydierte und halogenierte Kohlenwasserstoffe [Seinfeld und Pandis, 1997; Bassford et al., 1998; Warneck, 2000]. Die wichtigsten Quellen von NMKW sind Emissionen aus der Vegetation, Biomassenverbrennung, anthropogene Verbrennungsprozesse, Verlust von flüssigen Brennstoffen, Lösungsmitteln und Erdgas, sowie Emissionen aus den Ozeanen [Hough, 1991; Singh und Zimmerman, 1992; Guenther et al., 1995; Rudolph, 1995; Seinfeld und Pandis, 1997; Warneck, 2000]. In Tabelle 1 sind die wichtigsten leichten NMKW mit ihren Hauptquellen aufgelistet, da i. a. die Bedeutung innerhalb einer NMKW-Klasse mit zunehmendem Molekulargewicht abnimmt. Eine Klasse für sich sind Isopren und Terpene (hauptsächlich cyclische Alkene), die mit hohen Quellstärken von Bäumen und Pflanzen emittiert werden [Hough, 1991; Guenther et al., 1995; Seinfeld und Pandis, 1997; Warneck, 2000].

Der Abbau der NMKW erfolgt hauptsächlich in Reaktionsketten die durch das Hydroxyl-Radikal ( $\cdot\text{OH}$ ), dem wichtigsten Reaktionspartner vieler Spurengase, initiiert werden. Alkene und Alkine reagieren darüber hinaus mit Ozon ( $\text{O}_3$ ) [Atkinson, 1990; Sillman, 1999; Atkinson, 2000]. Demnach nehmen NMKW eine wichtige Rolle in der Chemie der Atmosphäre ein, da sie einen Einfluß auf die Oxidationskapazität der Atmosphäre haben, indem sie im Laufe ihres Abbaus das  $\text{HO}_x$ -Budget (Summe der Radikale  $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$  und  $\text{HO}_2\cdot$ ) beeinflussen [Seinfeld und Pandis, 1997; Warneck, 2000; von Kuhlmann, 2001 und Referenzen]. Seit einiger Zeit wird diskutiert, inwieweit andere Radikale, wie das Nitrat-Radikal ( $\cdot\text{NO}_3$ ) [Penkett et al., 1993; Seinfeld und Pandis, 1997; Warneck, 2000] und Halogen-Atome [Jobson et al., 1994a; Rudolph et al., 1997; Ariya et al., 1999; Ramacher et al., 1999; Wingenter et al., 1999; Boudries und Bottenheim, 2000] zum Abbau der NMKW beitragen [Atkinson, 2000].

Der photochemische Abbau anthropogen emittierter NMKW führt, bei gleichzeitig vorhandenen hohen Stickoxid-Konzentrationen ( $\text{NO}_x$ , Summe der Radikale  $\text{NO}\cdot$  und  $\text{NO}_2\cdot$ ), zur Bildung von troposphärischem  $\text{O}_3$ , und trägt somit zur Smog-Bildung in urbanen Gebieten bei [Haagen-Smit, 1952; Referenzen in Pitts, 1975]. Zusammen mit  $\text{NO}_x$  sind NMKW und andere flüchtige organische Verbindungen die wichtigsten  $\text{O}_3$ -Vorläufer in urbanen Gebieten. Durch Transport von NMKW und  $\text{NO}_x$  aus urbanen Gebieten und durch lokale Emissionen kurzlebiger, biogener NMKW tritt dieses Phänomen ebenfalls in ruralen Gebieten auf [Chameides et al., 1992; Singh und Zimmerman, 1992; Hagerman und Aneja, 1997 und die jeweils enthaltenen Referenzen]. Die Bildung von Anhydriden organischer Persäuren und Salpetersäure (der bekannteste Vertreter ist „peroxyacetyl nitrate“, PAN) im Zuge der Oxidation der NMKW und deren Transport in entlegene Gebiete beeinflusst die Ozonbildung gleichfalls, da diese Verbindungen ein Reservoir für  $\text{NO}_x$  sind [Roberts, 1990; Sandholm et al., 1992; Seinfeld und Pandis, 1997]. Modellrechnungen bestätigen, daß die Oxidation der NMKW zu einem signifikanten Anstieg des troposphärischen  $\text{O}_3$  führt [von Kuhlmann, 2001 und Referenzen]. Da troposphärisches  $\text{O}_3$  als Treibhausgas wirkt, beeinflusst die Oxidation der NMKW somit den Strahlungshaushalt und das Klima [Seinfeld und Pandis, 1997].  $\text{O}_3$  und viele der gebildeten NMKW-Oxidationsprodukte wirken toxisch auf Mensch und Umwelt [Altshuller, 1983; Hewitt et al., 1990]. Darüber hinaus können bestimmte NMKW bei ihrer Oxidation zur Bildung von Aerosolen beitragen und die Eigenschaften sowie die Bildung von Wolken beeinflussen, was sich ebenfalls auf den Strahlungshaushalt und das Klima auswirkt [Singh und Zimmerman, 1992; Warneck, 2000].

Letztendlich führt die photochemische Oxidation der NMKW zu Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ), welches weiter zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) oxidiert wird. Folglich beeinflusst die Oxidation von NMKW das globale  $\text{CO}$ -Budget [IPCC, 1995; Warneck, 2000]. Modellrechnungen in denen zusätzlich zu Methan NMKW berücksichtigt werden, zeigen einen signifikanten Anstieg der  $\text{CO}$ -Produktion und der  $\text{CO}$ -Konzentrationen in der Troposphäre [Granier et al., 2000; von Kuhlmann, 2001 und Referenzen]. Zugleich sind Emission und Abbau von NMKW ein Teil des globalen Kohlenstoffkreislaufs [Singh und Zimmerman, 1992].

Eine weitere wichtige Eigenschaft der NMKW sind die großen Unterschiede ihrer Reaktivität gegenüber den verschiedenen photochemischen Oxidanzien und der dadurch bedingten großen Spanne von Lebensdauern. Der Abbau eines NMKW oder eines anderen Spurengases X läßt sich mit Hilfe der Reaktionskinetik beschreiben [Atkins, 1990]. Unter Berücksichtigung der für die Substanzen in Tabelle 1 wichtigsten Oxidanzien, dem OH-Radikal und  $\text{O}_3$ , ergibt sich folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_{OH} \cdot [X] \cdot [\cdot OH] - k_{O_3} \cdot [X] \cdot [O_3] \quad (I-1)$$

mit  $\frac{d[X]}{dt}$  = Änderung der Konzentration der Substanz X mit der Zeit t,

$k_{OH}$  und  $k_{O_3}$  = Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von X mit  $\cdot OH$ , bzw. X mit  $O_3$ ,

$[X]$ ,  $[\cdot OH]$ ,  $[O_3]$  = Konzentrationen der Substanz X, des OH-Radikals und von  $O_3$ .

Die atmosphärische Lebensdauer einer Substanz, definiert als die Zeit für die Abnahme einer Ausgangskonzentration auf den e-ten Teil, läßt sich durch Integration von der Ausgangszeit 0 bis zur Zeit t und der Ausgangskonzentration  $[X]_0$  bis zur Endkonzentration  $[X]$  berechnen. Dabei wird angenommen, daß die Konzentrationen des OH-Radikals und von  $O_3$  gleich bleiben. Die Lebensdauer  $\tau_x$  der Substanz X ergibt sich dann zu

$$\tau_x = \frac{1}{k_{OH} \cdot [\cdot OH] + k_{O_3} \cdot [O_3]} \quad (I-2)$$

In Tabelle 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit dem OH-Radikal zusammen mit den daraus berechneten Lebensdauern für verschiedene Bedingungen angegeben. Bei Alkenen und Acetylen wurde zusätzlich die Reaktion mit Ozon berücksichtigt. Tendenziell nimmt die Lebensdauer innerhalb einer Klasse mit zunehmender Molekulargewicht ab, die Lebensdauern reichen von mehreren Wochen bis zu wenigen Minuten (höhere Alkene, z.B. viele Terpene) und sind erheblich geringer als die von Methan, siehe Tabelle 1. Trotz der, im Vergleich zu  $CH_4$ , wesentlich geringeren Konzentration der NMKW, kann daher der Umsatz der NMKW, auch in der wenig belasteten Atmosphäre, vergleichbar mit oder größer sein als der Umsatz von  $CH_4$  [Rudolph und Khedim, 1985; Seinfeld und Pandis, 1997].

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß viele Quellen von NMKW typische Emissionsmuster haben, an denen sie identifiziert werden können [z.B. Ehhalt et al., 1985; Blake et al., 1992; Singh und Zimmerman, 1992; Blake et al., 1994; Blake et al., 1996b]. NMKW mit kurzer Lebensdauer, wie die meisten biogen (z.B. Isopren und Terpene) [Guenther et al., 1995] und maritim emittierten NMKW (hauptsächlich Alkene) [z. B. Plass-Dülmer et al., 1995], werden eher lokal abgebaut und beeinflussen das lokale  $HO_x$ -Budget signifikant, während längerlebige NMKW zunehmend weit transportiert werden und als wichtige Marker für Transportprozesse in der Atmosphäre dienen [z. B. Ehhalt et al., 1985; Blake et al., 1996a; Gregory et al., 1996; Andreae et al., 2001]. Durch die unterschiedlichen Lebensdauern ändern sich die Emissionsmuster mit zunehmender Entfernung zur Quelle [z.B. Mauzerall et al., 1998]. Aufgrund des Zusammenhangs zwischen der Änderung der Konzentration eines NMKW und der Konzentration des OH-Radikals werden NMKW-Messungen dazu verwendet um Information

über die ·OH-Konzentration [z.B. Referenzen in *Singh und Zimmerman*, 1992; *Ehhalt et al.*, 1998; *Warneck*, 2000] zu erhalten. Hierbei muß jedoch berücksichtigt werden, daß die Mischung mit anderen Luftmassen ebenfalls entscheidenden Einfluß auf die Konzentration der NMKW hat [*McKeen und Liu*, 1993; *McKeen et al.*, 1996].

*Singh und Zimmerman* [1992] und *Bonsang und Boissard* [1999] geben in ihren Artikeln einen Überblick über frühere Meßreihen und Meßkampagnen bei denen NMKW gemessen wurden. *Bonsang und Boissard* [1999] fassen zusammen, daß wesentlich mehr Kampagnen an Land durchgeführt wurden, als auf See oder mit Hilfe von Flugzeugen. Etwa die Hälfte der kontinentalen Meßkampagnen wurden in Nordamerika, der Rest in Europa, tropischen und polaren Regionen durchgeführt. Grundlegende Informationen, wie meridionale (nordsüdliche) und vertikale Gradienten sowie saisonale Zyklen der NMKW, wurden während mehrerer Schiffs- [z. B. *Greenberg und Zimmerman*, 1984; *Rudolph und Johnen*, 1990; *Koppmann et al.*, 1992; *Donahue und Prinn*, 1993] und Flugzeugkampagnen [*Ehhalt et al.*, 1985; *Rudolph*, 1988; *Boissard et al.*, 1996] ermittelt.

*Bonsang und Boissard* [1999] resümieren, daß nur wenige Messungen in Asien durchgeführt wurden, das gleiche gilt (auch noch in jüngster Zeit) für den Indischen Ozean. Darüber hinaus gibt es nur wenige Messungen von NMKW und anderen Spurengasen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre, obwohl dort ablaufende Prozesse, wie der Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre, der Einfluß von Konvektion und die Auswirkungen des Flugverkehrs, nicht ausreichend erforscht sind. Dies liegt zum einen an den experimentellen Herausforderungen, wie der schwierigen Probennahme und den extrem niedrigen Konzentrationen. Zum anderen können, aufgrund der hohen Kosten von Forschungsflugzeugen, kaum regelmäßige Beobachtungen durchgeführt werden. Während des internationalen Projekts CARIBIC („Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container“) wird ein modifiziertes Passagierflugzeug verwendet, um verschiedene Regionen der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre regelmäßig und über mehrere Jahre hinweg, bei stark reduzierten Kosten, zu untersuchen. Hierbei wird, mit automatischen Meßgeräten und einem automatischen Probensammler, eine breite Palette von Spurengasen und Eigenschaften von Aerosolen gemessen, einschließlich NMKW, die als wichtige Marker für konvektive Prozesse, das Alter und den Ursprung einer Luftmasse dienen.

Ziel dieser Arbeit war es, im Rahmen des CARIBIC-Projekts, eine analytische Methode zur Messung von NMKW mit hinreichender Genauigkeit und Nachweisstärke für die, in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre erwarteten, extrem niedrigen Konzentrationen zu entwickeln und dort Messungen von NMKW durchzuführen. Darüber hinaus wurde, wäh-

rend des 1999 durchgeführten internationalen Projekts INDOEX („Indian Ocean Experiment“), die Verteilung von NMKW in der maritimen Grenzschicht des Indischen Ozeans untersucht. INDOEX fand während des Wintermonsuns statt, um die zeitliche und räumliche Entwicklung der im Zuge fortschreitender Industrialisierung stark ansteigenden Spurengas- und Aerosolemissionen Indiens und Südostasiens, während ihres Transports über dem Indischen Ozean über den Äquator hinweg nach Süden, zu beobachten. Des weiteren sollte das Zusammentreffen dieser kontinentalen Luftmassen der Nordhemisphäre mit sauberen Luftmassen der Südhemisphäre in der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ, „intertropical convergence zone“) untersucht werden. Die während CARIBIC und INDOEX ermittelten NMKW-Meßergebnisse sollten zusammen mit den Ergebnissen anderer Messungen (hauptsächlich CO einschließlich dessen Isotopenzusammensetzung, O<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>)) interpretiert werden.

Zunächst folgt in Kapitel I. 2 eine Übersicht über die Hauptquellen und -senken der in dieser Arbeit diskutierten Spurengase. In Kapitel I. 3 schließt sich eine kurze Erläuterung der Bedeutung der Isotopenzusammensetzung von CO an, da dieses Thema in den Standardwerken kaum behandelt wird. Aufgrund der Bedeutung des Wintermonsuns und der innertropischen Konvergenzzone für die untersuchten Regionen werden in Kapitel I. 4 deren grundlegende Eigenschaften sowie die damit verbundenen Luftzirkulationen skizziert.

In Kapitel II ist die Entwicklung der analytischen Methode zur Messungen von NMKW beschrieben. Hierbei wird auf Probennahme, Auswahl der Trennsäule und des Detektors, Aufbau des chromatographischen Systems, Trennung und Identifikation der NMKW, Quantifizierung der NMKW, Nachweisgrenzen, Unsicherheiten, Vergleichsmessungen und Tests der verwendeten Probenbehälter eingegangen. Der experimentelle Teil endet mit einer kurzen Beschreibung der Meßmethoden anderer in dieser Arbeit verwendeter Meßergebnisse.

Die Ergebnisse des INDOEX-Projekts werden in Kapitel III. 1 präsentiert. Nach einer kurzen Einleitung, wird auf die Probennahme und die Meteorologie während INDOEX eingegangen. Der Diskussionsteil enthält eine detaillierte Klassifizierung der Luftmassen, Untersuchungen zum Einfluß von Transportprozessen auf die Variabilität der verschiedenen Spurengase, eine Diskussion bezüglich der Verwendung des Verhältnisses von Acetylen zu CO als Maß für atmosphärische Umsetzung und einen Vergleich mit anderen Meßkampagnen.

In Kapitel III. 2 werden erste Ergebnisse des CARIBIC-Projekts präsentiert. Zunächst wird der CARIBIC-Datensatz auf Plausibilität untersucht und mit der Literatur verglichen, dann wird ein Meßflug von Windhoek und Deutschland detailliert analysiert.

In Kapitel IV folgen abschließend Zusammenfassung und Ausblick.

## I. 2 Quellen und Senken diverser Spurengase

An dieser Stelle soll eine kurze Übersicht über die Hauptquellen und -senken der in dieser Arbeit diskutierten Spurengase gegeben werden. In Tabelle 1 sind  $\text{CH}_4$ , NMKW und  $\text{CO}$  zusammengefaßt, Spurengase die hauptsächlich durch  $\text{OH}$  (und  $\text{O}_3$ ) abgebaut werden, siehe den entsprechenden Abschnitt in Kapitel I. 1. Bei der Berechnung der Lebensdauern wurden verschiedene Bedingungen der unteren Troposphäre der mittleren Breiten und der Tropen (INDOEX) während Februar/März angenommen. In Tabelle 2 sind Spurengase mit anderen Hauptsinken aufgelistet. Im Falle von  $\text{CO}_2$  kann nicht von einer Lebensdauer gesprochen werden, da es auf stark unterschiedlichen Zeitskalen zwischen seinen Reservoirs (z.B. Atmosphäre, Biosphäre, Ozeane, Gestein) ausgetauscht wird. Angegeben ist die Abklingzeit für das impulsartig eingebrachte  $\text{CO}_2$  aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe, die sich aus der Transferzeit von überschüssigem  $\text{CO}_2$  aus der Mischungsschicht der Ozeane in den tiefen Ozean ergibt. Die Prozesse, die zum Abbau von Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) und  $\text{SF}_6$  führen, sind nur in höheren Schichten der Atmosphäre von Bedeutung, speziell bei  $\text{SF}_6$  sind Abschätzungen der Lebensdauer sehr ungenau, sie reichen von 800 bis ~ 3200 Jahren. Im Fall von  $\text{O}_3$  läßt sich nur schwer eine Lebensdauer angeben, da Bildung und Abbau von sehr vielen Prozessen und Parametern abhängen.

Abschließend sollen einige typische Emissionsmuster skizziert werden:

Biomassenverbrennung ist durch erhöhte Mischungsverhältnissen (Definition in Kapitel VI. 1) diverser NMKW (Ethan, Ethen, Acetylen, Propan, Benzol, Propen) und  $\text{CO}$  charakterisiert, mit zunehmendem Alter werden die Verbindungen photochemisch abgebaut, wodurch in Gegenwart von Stickoxiden  $\text{O}_3$  produziert wird [z.B. *Mauzerall et al.*, 1998].

Urbane Emissionen sind eine Mischung verschiedener Quellen, wie anthropogene Verbrennungsprozesse, Verlust von flüssigen Brennstoffen, Lösungsmitteln, Erdgas und Emissionen aus industriellen Prozessen, einige eher charakteristische Substanzen sind Acetylen,  $\text{CO}$ , Butan, Isobutan [*Singh und Zimmerman*, 1992] und Isopentan [*Bottenheim und Shepherd*, 1995; *Winkler et al.*, 2001] sowie  $\text{SF}_6$ .

Erdgas enthält neben der Hauptkomponente Methan lediglich Alkane und anorganische Komponenten in signifikanten Mengen [*Chan und Wang*, 2000].

Stratosphärische Luft kann an deutlich niedrigeren Mischungsverhältnissen der meisten Spurengase, einschließlich der NMKW, identifiziert werden, während  $\text{O}_3$  erhöht ist.

Auch die Isotopenzusammensetzung von  $\text{CO}$ , die im nächsten Abschnitt behandelt wird, liefert wichtige Hinweise auf verschiedene Quellen.

Tabelle 1. Hauptquellen,  $\cdot\text{OH}$ -Reaktionsraten und Lebensdauern einiger Verbindungen ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NMKW}$ ,  $\text{CO}$ ), deren Hauptsenke die Reaktion mit dem  $\text{OH}$ -Radikal ist, unter typischen Bedingungen der mittleren Breiten und der Tropen im Februar/März

| Substanz                 | Hauptquellen  | $k_{\text{OH}}$ bei 298 K<br>und 1000 hPa<br>( $\text{cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) | Photochemische Lebensdauer<br>gegen $\cdot\text{OH}$ und $\text{O}_3$ (Tage)                       |  |
|--------------------------|---|---|--|--|
|                          |   |   | mittlere Breiten<br>$\cdot\text{OH}$ ( $\text{Moleküle cm}^{-3}$ )<br>$5 \cdot 10^5$ <sup>1)</sup> | Tropen<br>$\cdot\text{OH}$ ( $\text{Moleküle cm}^{-3}$ )<br>$3 \cdot 10^6$ <sup>2)</sup> |
| Methan <sup>3)4)</sup>   | anaerobe Bakterien<br>(Sumpfbereiche, Reisanbau,<br>Wiederkäuer, Mülldeponien), Erdgas und andere<br>fossile Brennstoffe, industrielle Prozesse, Biomassenverbrennung, Ozeane | $6,34 \cdot 10^{-15}$ <sup>5)</sup>   | 3650<br>(~ 10 Jahre)   | 608<br>(~ 1,7 Jahre)   |
| Ethan <sup>3)6)</sup>    | Erdgas, Biomassenverbrennung, Vegetation  | $2,40 \cdot 10^{-13}$ <sup>5)</sup>   | 96,5   | 16,1   |
| Propan <sup>3)7)</sup>   | Erdgas, Biomassenverbrennung, Ozeane, Vegetation  | $1,09 \cdot 10^{-12}$ <sup>5)</sup>   | 21,2   | 3,5  |
| Butan <sup>7)</sup>      | Erdgas, anthropogene +<br>natürliche Verbrennungsprozesse, Ozeane   | $2,39 \cdot 10^{-12}$ <sup>8)</sup>   | 9,7  | 1,6  |
| Isobutan <sup>7)</sup>   |   | $2,13 \cdot 10^{-12}$ <sup>9)</sup>   | 10,9   | 1,8  |
| Ethen <sup>3)7)</sup>    | anthropogene + natürliche<br>Verbrennungsprozesse,<br>Vegetation, Ozeane  | $8,15 \cdot 10^{-12}$ <sup>5)</sup>   | $2,2$ <sup>10)</sup> $1,7$ <sup>11)</sup>  | $0,45$ <sup>10)</sup>  |
| Propen <sup>3)7)</sup>   |   | $2,90 \cdot 10^{-11}$ <sup>8)</sup>   | $0,51$ <sup>10)</sup> $0,38$ <sup>11)</sup>  | $0,12$ <sup>10)</sup>  |
| Acetylen <sup>3)7)</sup> | anthropogene + natürliche<br>Verbrennungsprozesse   | $7,46 \cdot 10^{-13}$ <sup>5)</sup>   | $30,4$ <sup>10)</sup><br>$29,8$ <sup>11)</sup>   | $5,2$ <sup>10)</sup>   |
| Benzol <sup>7)</sup>     | anthropogene + natürliche<br>Verbrennungsprozesse   | $1,19 \cdot 10^{-12}$ <sup>12)</sup>  | 19,5   | 3,2  |
| CO <sup>3)4)</sup>       | anthropogene + natürliche<br>Verbrennungsprozesse,<br>Kohlenwasserstoffe + $\cdot\text{OH}$   | $(1,5 + 0,9 p_{\text{atm}}) \cdot 10^{-13}$ <sup>5)</sup>   | $96,5$ <sup>(1 atm)</sup>  | $16,1$ <sup>(1 atm)</sup>  |

1) Feb./Mär. [Spivakovsky et al., 2000] 2) INDOEX-Bedingungen [de Gouw et al., 2001] 3) [Hough, 1991] 4) [IPCC, 1995] 5) [DeMore et al., 1997] 6) [Rudolph, 1995] 7) [Singh und Zimmerman, 1992] 8) [Atkinson et al., 1999] 9) [Donahue et al., 1998] 10) 30 ppb  $\text{O}_3$  11) 60 ppb  $\text{O}_3$  12) [Semadeni et al., 1995]

Tabelle 2. Hauptquellen, Hauptsenken und Lebensdauern einiger langlebiger Spurengase

| Substanz                                       | Hauptquellen  | Hauptsenken   | Lebensdauer  |  |
|--|---|---|--|--|
| CO <sub>2</sub> <sup>1)2)</sup>                | fossile Brennstoffe, veränderte Landnutzung   | Ozeane, Aufforstung   | ~ 220 Jahre Abklingzeit <sup>3)</sup> für CO <sub>2</sub> aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe |  |
| N <sub>2</sub> O <sup>1)4)</sup>               | natürliche Böden, bewirtschaftete Böden (anthropogen), industrielle Prozesse, Ozeane  | Stratosphäre (UV-Photolyse) <sup>2)</sup>   | 120 ± 30 Jahre <sup>1)2)</sup>   |  |
| SF <sub>6</sub> <sup>5)</sup>                  | Stromversorgung (anthropogen, hauptsächlich in der NH <sup>5)</sup> )   | Ionenreaktionen und Photolyse in der Mesopause <sup>6)7)8)</sup>  | 800 <sup>5)</sup> bis ~ 3200 Jahre <sup>7)8)9)</sup>   |  |
| O <sub>3</sub> <sup>2)10)</sup><br>Troposphäre | <i>in-situ</i> photochemische Produktion (CH <sub>4</sub> , CO und Kohlenwasserstoffe + ·OH unter NO <sub>x</sub> -reichen Bedingungen), Transport aus der Stratosphäre | <i>in-situ</i> photochemischer Abbau (Photolyse in Gegenwart von H <sub>2</sub> O, Ozonolyse, Halogenchemie), trockene Deposition | mittlere Breiten (40 °N)   | Tropen (20 °N)                         |
|  |   |   | 3 Monate (Winter), einige Tage (Sommer)  | ½ Monat (Winter), einige Tage (Sommer) |

1) [IPCC, 1995] 2) [Seinfeld und Pandis, 1997] 3) Für CO<sub>2</sub> läßt sich keine Lebensdauer definieren, da es auf stark unterschiedlichen Zeitskalen zwischen seinen Reservoirs (z.B. Atmosphäre, Biosphäre, Ozeane, Gestein) ausgetauscht wird. Für das impulsartig eingebrachte CO<sub>2</sub> aus der Verbrennung fossiler Brennstoffe ist die Abklingzeit für den Transfer von überschüssigem CO<sub>2</sub> aus der Mischungsschicht der Ozeane in den tiefen Ozean von ~ 220 Jahren entscheidend [Warneck, 2000], siehe 1) und 2). 4) [Kroeze und Mosier, 2000] 5) [Morris et al., 1995] 6) [Maiss und Brenninkmeijer, 1998] 7) [Ko et al., 1993] 8) [Ravishankara et al., 1993] 9) [Geller et al., 1997] 10) [Brasseur et al., 1999]

### I. 3 Bedeutung der Isotopenzusammensetzung von Kohlenmonoxid

In dieser Arbeit werden Ergebnisse von Messungen der Isotopenzusammensetzung von Kohlenmonoxid (CO) benutzt, da die Isotopenzusammensetzung wichtige Informationen über die Quellen von CO liefern kann, die sich aus den Mischungsverhältnissen von CO alleine nicht ergeben. Der Gehalt der stabilen Isotope <sup>18</sup>O (C<sup>18</sup>O) und <sup>13</sup>C (<sup>13</sup>CO) wird am Max-Planck-Institut für Chemie (MPI-C) bestimmt, der Gehalt des radioaktiven Isotops <sup>14</sup>C (<sup>14</sup>CO) am CIO („Centrum voor IsotopenOnderzoek“, Universität Groningen, NL), weitere experimentelle Details sind in Kapitel II. 5. 2 angegeben.

Im Falle der stabilen Isotope  $^{18}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}$  wird die Isotopenzusammensetzung der Probe als  $\delta$ -Wert angegeben. Der  $\delta$ -Wert ist definiert als die relative Abweichung eines Isotopenverhältnisses von einem internationalen Standard in ‰ [Bräunlich, 2000].

$$\delta = \left( \frac{R_{\text{Probe}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \text{ ‰} \quad (\text{I-3})$$

Hierbei bezeichnen  $R_{\text{Probe}}$  bzw.  $R_{\text{Standard}}$  das Isotopenverhältnis in der Probe bzw. dem Standard, mit  $R = ^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  oder  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$  ist auf den Standard V-PDB („Vienna Pee Dee Belemnite“),  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$  auf V-SMOW („Vienna-Standard Mean Ocean Water“) bezogen.

Hohe  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte ( $\sim 23,5 \text{ ‰}$ ) sind mit der Verbrennung von fossilen Brennstoffen verbunden, während CO das bei der Verbrennung von frischer Biomasse entsteht mit 15 bis 18 ‰ weniger angereichert in  $^{18}\text{O}$  ist. Es wird angenommen, daß das bei der photochemischen Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen gebildete CO kleine  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte von unter 10 ‰ aufweist, siehe Tabelle 3. Daher läßt sich anhand der  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte der Einfluß von Verbrennungsprozessen (Biomasse und fossile Brennstoffe) abschätzen. Darüber hinaus ist von Bedeutung, daß die Fraktionierung durch Oxidation von CO mit  $\cdot\text{OH}$  zu Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) zu einer Abreicherung in CO führt, das heißt zu niedrigeren  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werten bei zunehmenden Alter einer Luftmasse [Brenninkmeijer et al., 1999b].

Tabelle 3. Isotopensignatur der stabilen Isotope  $^{13}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}$  verschiedener CO-Hauptquellen im Vergleich zu den Referenzen V-SMOW und V-PDB

|                                  | $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$<br>(‰ V-SMOW) | $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$<br>(‰ V-PDB) |
|----------------------------------|--|---|
| Verbrennung fossiler Brennstoffe | $\sim 23,5$                                    | $\sim - 27,5$                                 |
| Biomassenverbrennung             | ca. 15 bis 18                                  | ca. - 12 bis - 25                             |
| NMKW + $\cdot\text{OH}$          | ca. 0 oder negativ                             | $\sim - 32,2$                                 |
| Methan + $\cdot\text{OH}$        | ca. 0 bis 10                                   | $\sim - 52,6$                                 |

[Brenninkmeijer et al., 1999b; Kato et al., 1999][Gros, pers. Mitteilung][Brenninkmeijer, pers. Mitteilung]  
V-SMOW („Vienna-Standard Mean Ocean Water“), V-PDB („Vienna Pee Dee Belemnite“)

Die Reaktion von Methan mit  $\cdot\text{OH}$  führt zu stark abgereichertem CO mit  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werten von  $- 52,6 \text{ ‰}$ . Der photochemische Abbau von NMKW und die Verbrennung fossiler Brennstoffe führen zu deutlich höheren  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werten ( $- 32,2 \text{ ‰}$  bzw.  $- 27,5 \text{ ‰}$ ), Biomassenverbrennung führt zu den höchsten Werten ( $- 12 \text{ bis } - 25 \text{ ‰}$ ), siehe Tabelle 3. Daher läßt sich anhand der  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte oft die relative Bedeutung dieser Quellen im Vergleich zur

Methan-Oxidation abschätzen. Die Fraktionierung durch Oxidation von CO mit  $\cdot\text{OH}$  zu  $\text{CO}_2$  führt zu einer leichten Erhöhung der  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte [Brenninkmeijer et al., 1999b].

Die Konzentration von atmosphärischem  $^{14}\text{CO}$  wird in Molekülen pro  $\text{cm}^3$  (STP) angegeben. Es wird hauptsächlich durch kosmische Strahlung, bei mittleren bis höheren Breiten in der unteren Stratosphäre und oberen Troposphäre, erzeugt. Darüber hinaus gibt es einen kleinen biogenen Anteil an  $^{14}\text{CO}$  [maximal 25 % nach Jöckel, 2000], der durch unvollständige Oxidation organischer Materie entsteht, die  $^{14}\text{C}$  durch die Assimilation von  $^{14}\text{CO}_2$  enthält. Daher werden bei Biomassenverbrennung erhöhte  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen gemessen. Die Hauptsenke von  $^{14}\text{CO}$ , ist wie bei CO, Oxidation mit  $\cdot\text{OH}$  zu Kohlendioxid. Wichtig ist, daß CO aus der Verbrennung von fossilen Brennstoffen frei von  $^{14}\text{C}$  ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die beobachtete Isotopenzusammensetzung von CO, sowohl durch die Signatur der verschiedenen Quellen, als auch durch die Fraktionierung und die Verdünnung während des Transports, beeinflusst wird [Brenninkmeijer et al., 1999b; Jöckel, 2000 und Referenzen]. Sie liefert wichtige Anhaltspunkte über Quellen und Prozesse von denen eine Luftmasse beeinflusst wurde.

#### **I. 4 Wintermonsun und innertropische Konvergenzzone**

In dieser Arbeit werden Messungen diskutiert, die im Indischen Ozean während des Wintermonsuns auf beiden Seiten der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ, „intertropical convergence zone“) durchgeführt wurden (INDOEX). Des weiteren sind Meßflüge analysiert, bei denen über Afrika die ITCZ durchquert wurde (CARIBIC). Daher werden im folgenden die grundlegenden Eigenschaften des Wintermonsuns und der ITCZ erläutert.

Der Begriff Monsun wird für meteorologische Phänomene verwendet, bei denen sich die bodennahe Luftzirkulation im jahreszeitlichen Verlauf umkehrt [Details in Hastenrath, 1985; Das, 1986]. Im Falle des indischen Monsuns ändern sich die Windrichtung von südwestlich bzw. südlich im Sommer zu nordöstlich im Winter. Der indische Sommermonsun ist relativ gut untersucht, da er zu starken Regenfällen, Überflutungen und zur Entwicklung von tropischen Wirbelstürmen führt. INDOEX wurde während des Wintermonsuns durchgeführt, um die Bedeutung des indischen Wintermonsuns für den Transport von verschmutzten kontinentalen Luftmassen auf den Indischen Ozean hinaus, sowie die Auswirkungen auf den Strahlungshaushalt und die Chemie der Atmosphäre, zu untersuchen.

Der Monsun wird hauptsächlich durch die unterschiedliche Wärmekapazität von Land und Meer, sowie die verschieden starke Sonneneinstrahlung im Laufe eines Jahres, verursacht. Zum einen kühlt sich dadurch, während des Winters in der Nordhemisphäre, der Indi-

sche Subkontinent stärker ab als der Indische Ozean, so daß sich thermische, subtropische Hochdruckgebiete entlang  $\sim 20^\circ\text{N}$  über Arabien bis Südostasien ausbilden. Zum anderen führt die zunehmend starke Sonneneinstrahlung in der Südhemisphäre zu hohen Wassertemperaturen, wodurch es zu starker Aufwärtsbewegung feuchter Luftmassen, verbunden mit niedrigem Luftdruck, kommt. Das dort gebildete, in Satellitenbildern oft leicht erkennbare, Band konvektiver Wolken kennzeichnet die Lage der ITCZ. Der Wintermonsun wird hauptsächlich durch den meridionalen (nordsüdlichen) Druckgradienten zwischen den subtropischen Hochdruckgebieten ( $\sim 20^\circ\text{N}$ ) und der ITCZ ( $15^\circ\text{S}$  bis  $10^\circ\text{N}$ ) angetrieben. Unter dem Einfluß der Corioliskraft bildet sich die bodennahe, antizyklonale (nordöstliche) Luftströmung des Wintermonsuns aus, die kalte, kontinentale Luftmassen von Sibirien, Zentralasien und vom Indischen Subkontinent [Das, 1986] hinaus auf den Indischen Ozean zur ITCZ transportiert.

Dieser bodennahe südwärts gerichtete Transport kalter Luftmassen zur ITCZ (Passatwinde), wird durch in der ITCZ erwärmte, aufsteigende Luftmassen, die in der oberen Troposphäre nordwärts transportiert werden, ausgeglichen, siehe Abbildung 1. Durch absteigende Luft-

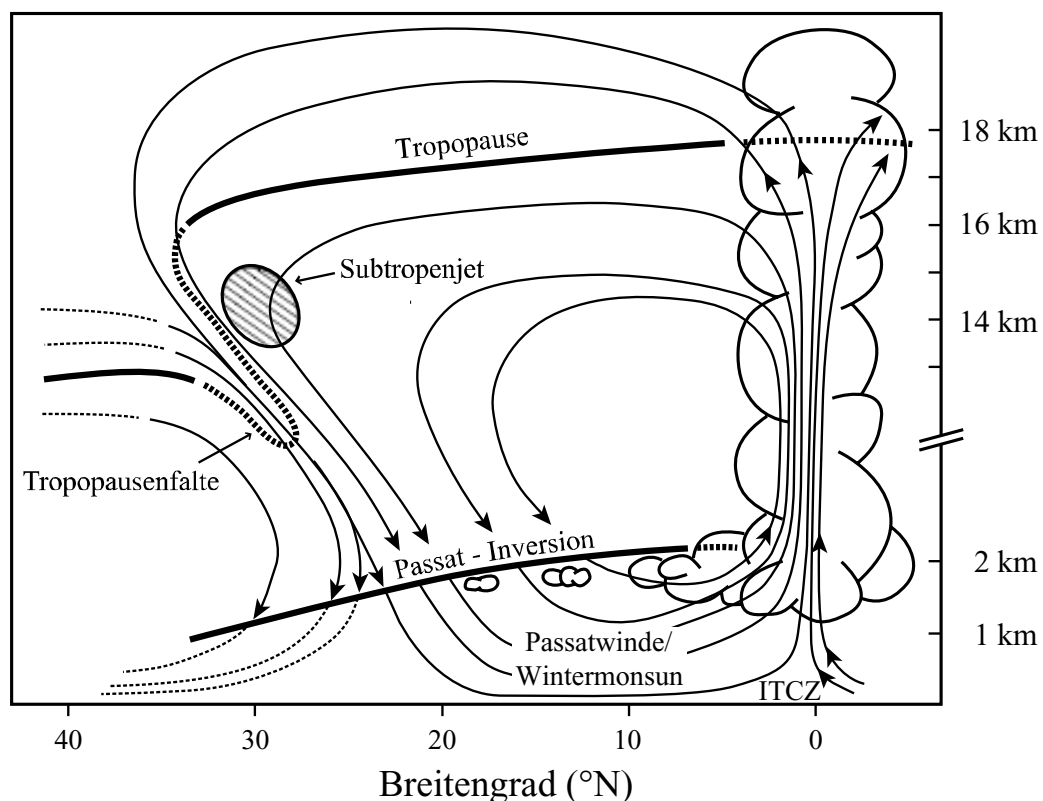


Abbildung 1. Innertropische Konvergenzzone und Luftströmungen der starken nördlichen Hadley-Zelle während des Wintermonsuns

Konvektion von Luftmassen in der Innertropischen Konvergenzzone, nordwärts gerichtete Luftströmung in der oberen Troposphäre/unteren Stratosphäre und Ausbildung des Subtropenjets bedingt durch die Corioliskraft, absinkenden Luftmassen bei  $\sim 30^\circ\text{N}$ , südwärts gerichtete Luftströmung in der unteren Troposphäre (Passatwinde bzw. Wintermonsun) [Roedel, 2000].

massen aus der oberen Troposphäre bei  $\sim 30^\circ\text{N}$  schließt sich ein Kreislauf, der als Hadley-Zelle bzw. Hadley-Zirkulation bezeichnet wird.

Darüber hinaus werden die, in der oberen Troposphäre nach Norden transportierten, Luftmassen durch die Corioliskraft nach „rechts“ abgelenkt, was zur Bildung des ostwärts gerichteten Subtropenjets führt ( $\sim 30^\circ\text{N}$ ) [Das, 1986]. Ebenfalls aufgrund von Druckgradienten strömen von der südlichen Seite der ITCZ Luftmassen aus der Südhemisphäre in Richtung der ITCZ. Analog bildet sich eine zweite, während des Wintermonsuns schwache, Hadley-Zelle südlich der ITCZ aus [Hastenrath, 1985].

Die Lage der ITCZ ist, bedingt durch die Position der Sonne, jahreszeitlich variabel, siehe Abbildung 2. Der Wintermonsun beginnt etwa im Oktober, wenn die ITCZ aus der nördlichen Hemisphäre nach Süden wandert, die ITCZ erreicht die südliche Hemisphäre etwa gegen Ende November. In Abbildung 2 sind die typischen Positionen der ITCZ für Januar (Wintermonsun, gepunktete Linie) und Juli (Sommermonsun, gestrichelte Linie, hier nicht diskutiert) eingezeichnet. Da die Wärmekapazität von Wasser größer ist als die von Erde, rea-

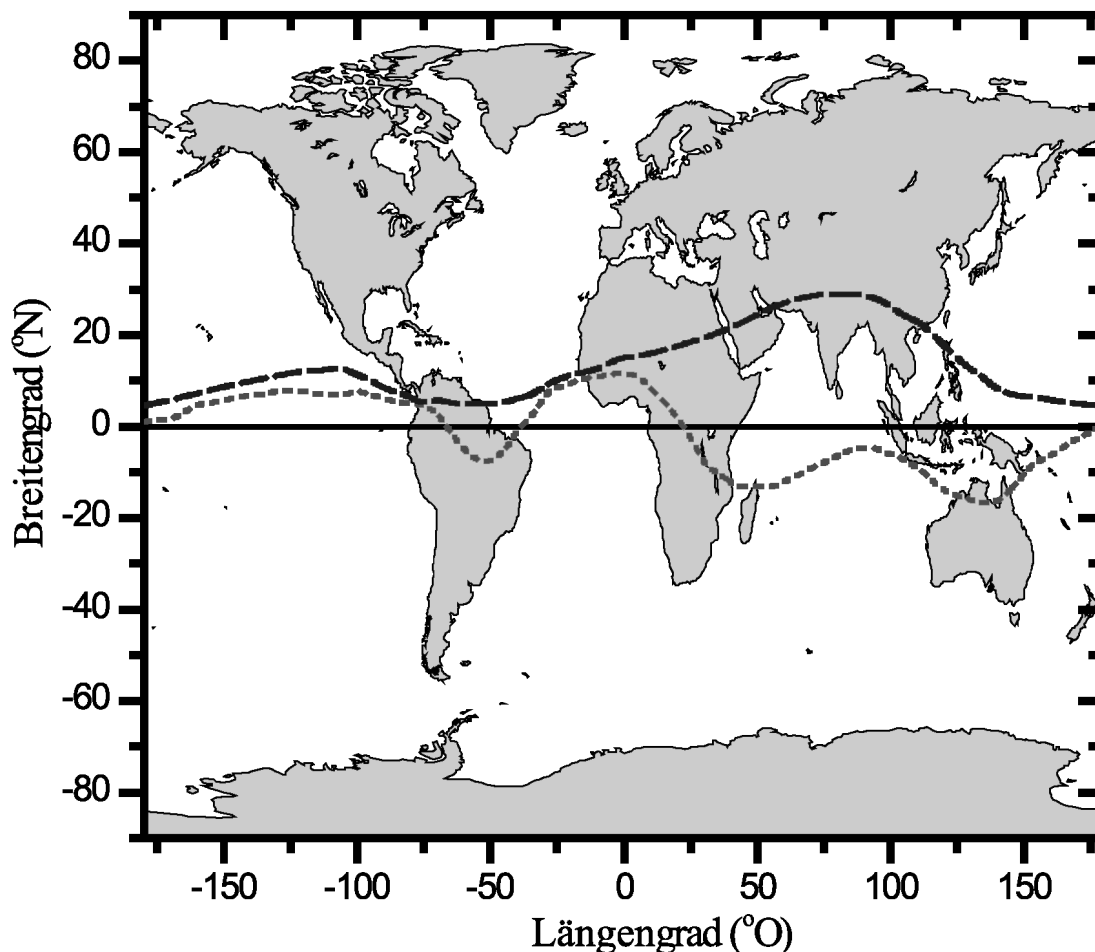


Abbildung 2. Typische Positionen der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ)

Durchschnittliche Positionen der Innertropischen Konvergenzzone (ITCZ, „intertropical convergence zone“) im Januar (gepunktete Linie) und im Juli (gestrichelte Linie).

giert das System Land-Luft schneller auf die Änderung des Einfallswinkels der Sonne als das System Meer-Luft. Das heißt, daß die Lage der ITCZ durch die Kontinente stärker modifiziert wird, da die Luft über den Kontinenten leichter erwärmt werden kann als über dem Meer. Daher wird die ITCZ über den Kontinenten jeweils zu den Polen der entsprechenden Hemisphäre hin verschoben. Entgegen der Erwartung, daß die ITCZ dort beobachtet wird, wo die Sonne am Mittag senkrecht steht, hinkt die ITCZ ca. 1 Monat dem Sonnenstand hinterher.

Aus dem vorhergehenden ist ersichtlich, daß der Wintermonsun eng mit der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) und der Hadley-Zirkulation verbunden ist. In der ITCZ strömen Luftmassen aus beiden Hemisphären zusammen, steigen auf und werden in der oberen Troposphäre polwärts transportiert. An dieser Stelle sei angemerkt, daß das Wissen über die ITCZ und die damit verbundenen Luft- und Meeresströmungen noch unvollständig ist [Zhang, 2001].



## II Experimenteller Teil

Im Rahmen der beiden internationalen Projekte CARIBIC und INDOEX wurde ein gaschromatographisches System zur Analyse von Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen (NMKW) entwickelt, um Luftproben im Tropopausenbereich (CARIBIC) sowie der maritimen Grenzschicht (INDOEX) auf deren Gehalt an NMKW zu untersuchen. Die Probennahme während beider Projekte erfolgte mit Hilfe von Edelstahlbehältern. Als hoch entwickelte, weit verbreitete Methode zur Trennung und Analytik von NMKW und anderen Spurengasen wurde die Gaschromatographie verwendet [Helmig, 1999]. Aus verschiedenen Gründen ist nach der Probenaufgabe auf das analytische System eine Probenvorbehandlung nötig, worauf kryogene Anreicherung, gaschromatographische Trennung und massenspektrometrische Detektion der NMKW folgen. Das entwickelte NMKW-Meßsystem und die Methodik wird in den folgenden Kapiteln detailliert beschrieben.

### II.1 Probennahme

In den untersuchten Regionen der Atmosphäre kommen NMKW lediglich im unteren ppb- (nmol/mol, Definition in Kapitel VI. 1) und ppt-Bereich (pmol/mol) vor, so daß für die NMKW-Analyse größere Luftvolumen gesammelt werden müssen. Neben der *in-situ* Messung der NMKW, die aufgrund des großen logistischen Aufwands nicht in Frage kam, bietet sich entweder die Probennahme auf Adsorbentien oder in Behältern an [des Tombe et al., 1991; Westberg und Zimmerman, 1993; Dewulf und Langenhove, 1999; Helmig, 1999].

Bei der Probennahme auf Adsorbentien wird die Luft durch ein mit Adsorbentien gefülltes Rohr gesaugt. Während bei leicht flüchtigen Komponenten (z.B. C<sub>2</sub>-NMKW) die quantitative Sammlung schwierig ist, ist bei schwer flüchtigen Verbindungen die vollständige Desorption limitierend, beides kann und muß durch Kombinationen verschiedener Adsorbentien optimiert werden. Die Temperatur der Desorption wird durch die thermische Stabilität von Adsorbentien und Analyten begrenzt. Einerseits kann es zu „Memory“-Effekten durch unvollständig desorbierte Proben kommen, andererseits können hohe Blindwerte durch thermische Zersetzung der Adsorbentien auftreten [Rudolph et al., 1990; Camel und Caude, 1995].

Im Gegensatz zu Adsorbentien werden in Edelstahlbehältern, Glasgefäßen oder Plastikbeuteln alle (stabilen) Bestandteile der Luft gesammelt. Generell treten Probleme bei schwer flüchtigen oder hoch polaren Verbindungen auf, da sie auf den Oberflächen der Gefäße adsorbiert werden. Proben in Plastikbeuteln werden leicht durch Ausgasen des Materials und die relativ hohen Gasdiffusionsraten kontaminiert. Glas ist aufgrund seiner Zerbrechlichkeit un-

günstig, des weiteren haben Plastikverschlüsse die gleichen Nachteile wie Plastikbeutel. Bei der Verwendung der hier eingesetzten Edelstahlbehälter mit Metallfaltenbalgventilen besteht, nach sorgfältiger Reinigung und Konditionierung, nur eine geringe Gefahr der Kontamination [Rudolph et al., 1990]. Des weiteren können größere Volumina gesammelt werden, am besten unter Verwendung von Metallfaltenbalgpumpen, da diese die geringste Gefahr der Kontamination aufweisen.

### II. 1. 1      **Verwendete Probenbehälter**

Die in dieser Arbeit verwendeten Probenbehälter (siehe Abbildung 3) sind aus zwei Edelstahl-Halbschalen hergestellt. Um die Oberflächenaktivität [Farmer et al., 1994] zu minimieren wurden sie elektropoliert und unter Argon Schutzgas mit einem Mikroplasma verschweißt. In der oberen Halbschale sind zwei ¼“ Edelstahlrohre eingeschweißt, das kürzere Rohr ist mit einer Rohrverschlußkappe versehen, das längere mit einem polymerfreien, waserdampfgereinigten Metallfaltenbalgventil (Nupro, SS-4H, Swagelok, USA).

Vor dem ersten Einsatz wurden die Behälter (2,5 l Volumen) mit synthetischer Luft (Kohlenwasserstoff-frei, Linde) auf 4 bar (alle Drücke absolut) befüllt und einem Lecktest unterzogen; schadhafte Behälter wurden ausgesondert. Darauf wurden die Behälter gereinigt, indem sie 24 h mit syn. Luft bei einem Fluß von 200 - 300 ml/min gespült wurden (Entfernung der Rohrverschlußkappe). Die Konditionierung der Behälter erfolgte durch dreimaliges Befüllen mit synthetischer Luft auf 4 bar und Entleerung (~ 1 bar). Schließlich wurden die Behälter bei 4 bar gelagert und vor der ersten Verwendung erneut auf Leckage überprüft.

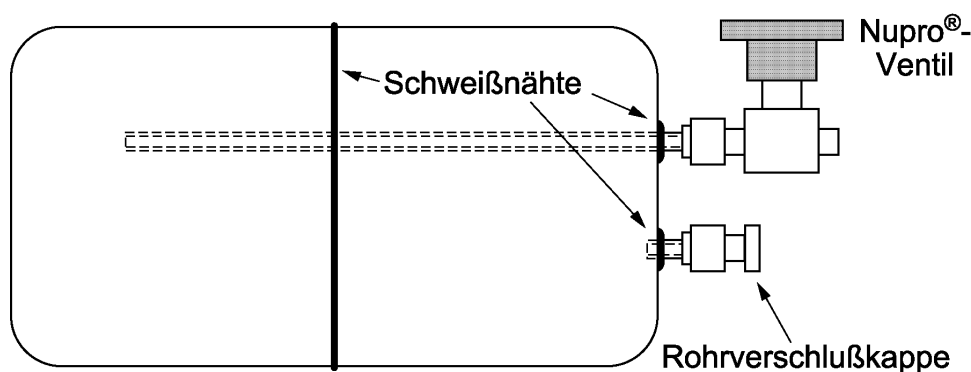


Abbildung 3. Verwendete 2,5 l Edelstahlbehälter

### II. 1. 2      **Probennahme der NMKW während des CARIBIC-Projekts**

Der Meßcontainer des CARIBIC Projekts enthält einen Sammler für große Luftproben (WAS, „whole air sampler“), da zur Isotopenanalyse von  $^{14}\text{CO}$  etwa 100 l Luft benötigt werden. Daher kam der Einbau eines zusätzlichen Systems zur *in-situ* Messung von NMKW nicht

in Frage. Eine detaillierte Beschreibung des WAS, des Lufteinlaßsystems am Flugzeugs, sowie der anderen Instrumente ist in *Brenninkmeijer et al.* [1999a] zu finden. In Kürze, das Lufteinlaßsystem des WAS ist direkt unter dem Meßcontainer angebracht, etwa 10 m von der Spitze und ~ 25 cm vom Rumpf des Flugzeugs entfernt, so daß die Probenluft unbeeinflußt vom Flugzeug ist. Generell kommen die Proben innerhalb des WAS mit Leitungen, Verbindungen und Metallfaltenbalgventilen aus Edelstahl, drei Membranpumpen (Betriebstemperatur < 50 °C) und Probenbehältern aus Edelstahl (22 l) in Kontakt.

Während des Meßfluges werden die 12 Probenbehälter des WAS jeweils 10 mal auf 2,5 bar (alle Drücke absolut) aufgedrückt und auf 0,9 bar abgelassen, bevor die endgültige Füllung auf 17 bar erfolgt (entspricht ~ 500.000facher Verdünnung der vorherigen Probe). Der Enddruck von 17 bar (Probenvolumen 370 L STP) wird in 17 - 20 min erreicht, während das Flugzeug ~ 250 bis 300 km zurücklegt. Die Proben des Hinflugs werden in der Regel verworfen und auf dem Rückflug durch neue Proben ersetzt, um die Lagerungszeit gering zu halten.

Nach Transport des kompletten WAS vom Flughafen (Düsseldorf oder München) ins Labor nach Mainz, wird jede der zwölf Luftproben eines Meßfluges über ein System aus Edelstahlleitungen in jeweils drei 2,5 l Edelstahlbehälter (siehe Kapitel II. 1. 1) abgefüllt. Die Edelstahlbehälter, die zunächst Luft eines alten Meßfluges enthalten, werden zweimal auf < 5 mbar evakuiert und mit Luft aus dem WAS auf 1,3 bar befüllt. Abschließend wird ein drittes Mal evakuiert und auf 5 bar befüllt (entspricht ~ 67.000.000facher Verdünnung der vorherigen Probe). An diesen Edelstahlbehältern werden die wichtigen Treibhausgase Methan (CH<sub>4</sub>), Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Distickstoffmonoxid (N<sub>2</sub>O) sowie Schwefelhexafluorid (SF<sub>6</sub>) vom MPI-C, halogenierte Kohlenwasserstoffe von der UEA („University of East Anglia“, UK) und NMKW vom MPI-C gemessen. Die Messungen der NMKW und der Treibhausgase erfolgen innerhalb weniger Tage nach der Probennahme.

Aufgrund der hohen Flüsse (~ 20 l/min) und Verdünnungen während der Spülphasen des WAS, der großen Probenvolumina und der schnellen Umfüllung und Aufarbeitung (~ 5 Tage) ist eine Beeinflussung der Proben durch den WAS unwahrscheinlich. Ein Test des gesamten Systems vom Lufteinlaß des WAS am Flugzeug bis zur Abfüllung im Labor ist aus logistischen Gründen nicht möglich und eine realitätsnahe Simulation im Labor ist nicht durchführbar. Der Einfluß des Abfüllens von Hochdruck-Luftproben in die verwendeten 2,5 l Niederdruck-Edelstahlbehälter auf die NMKW wird in Kapitel II. 4. 5. 5 beschrieben.

### **II. 1. 3 Probennahme der NMKW während des INDOEX-Projekts**

Die Probennahme auf dem Forschungsschiff Ronald Brown [*Parsons und Dickerson, 1999*] erfolgte während INDOEX in den selben 2,5 l Edelstahlbehälter die während des

CARIBIC-Projekts verwendet wurden. Mit Hilfe einer Metallfaltenbalgpumpe (Parker, USA, MB-158-E) wurde Luft von einem Bugturm (10 m Höhe) via eines 25 m langen Edelstahlrohrs (I.D. 4 mm) durch eine Eis-Wasser-Falle (0 °C, [Lewis et al., 1999]) gesaugt, wodurch das Mischungsverhältnis von Wasser auf etwa ~ 0,6 % reduziert wurde. Damit sollte sichergestellt werden, daß kein Wasser in den Behältern auskondensiert, da sonst die Mischungsverhältnisse des wasserlöslichen CO<sub>2</sub> beeinflußt würden. Die Betriebstemperatur der Pumpe wurde unterhalb von 65 °C gehalten, um thermisch labile Substanzen nicht zu zerstören. Nach mehrmaligem Spülen der Behälter wurden sie auf 3,7 bar (alle Drücke absolut) befüllt, entsprechend ~ 9 L Luft (STP). Mit Ausnahme des Transports nach Mainz (~ 6 Tage) wurden die Behälter bis zur Analyse bei - 18 °C gelagert, um Veränderungen der Proben zu minimieren. Die Edelstahlbehälter mußten etwa 11 Monate gelagert werden bis das NMKW-Meßsystem meßbereit war. Zwölf Stunden vor den gaschromatographischen Analyse wurden die Proben auf Raumtemperatur gebracht. Der Einfluß der Lagerung bei - 18 °C auf die NMKW wird in Kapitel II. 4. 5. 4 beschrieben.

## II. 2 Grundlagen der Gaschromatographie

Die Theorie und Praxis der Gaschromatographie sowie der verwendeten Detektoren ist ausführlich in der Literatur beschrieben [z.B. Schomburg, 1990; Rotzsche, 1991; Ettre et al., 1995; Rood, 1995], so daß nur die zur Auswahl der Trennsäule, des Detektors und die für die weitere Diskussion relevanten Aspekte erläutert werden.

### II. 2. 1 Theorie der Gaschromatographie

Grundprinzip der Gaschromatographie ist, daß ein Probengemisch mit einem Trägergas (der mobilen Phase) durch eine Säule transportiert wird, die eine stationäre Phase enthält, so daß es zu ständigen Wechselwirkungen zwischen Substanz und stationärer Phase kommt. Aufgrund verschieden starker Wechselwirkung der einzelnen Komponenten mit der stationären Phase eluieren die Komponenten zu verschiedenen Zeiten (Gesamtreentionszeit  $t_R$ , meist einfach Retentionszeit  $t_R$  genannt) von der Säule, d.h. sie sind mehr oder weniger getrennt. Die Retentionszeit  $t_R$  setzt sich dabei aus der Zeit zusammen, die das Trägergas ( $t_M$ ) benötigt, und der Zeit, die der Analyt ( $t_{R'}$ ) braucht, um die Säule zu durchqueren.

$$t_R = t_M + t_{R'} \quad (II-1)$$

mit  $t_R$  = Retentionszeit in min,

$t_M$  = Retentionszeit des Trägergases (Totzeit) in min und

$t_{R'}$  = Nettoretentionszeit in min.

Die wichtigsten Typen gaschromatographischer Säulen sind gepackte Säulen und Kapillarsäulen. Bei gepackten Säulen ist die stationäre Phase entweder ein festes Adsorbens oder eine zähe Flüssigkeit auf einem festen Trägermaterial. Die einige Millimeter dicken Säulen sind vollständig gefüllt und weisen relativ hohe Flußwiderstände auf, so daß sie nur wenige Meter lang sein können. Kapillarsäulen sind dagegen nur mit einer dünnen Schicht stationärer Phase auf der Innenseite beschichtet, so daß sie trotz kleinerer Innendurchmesser (0,05 - 0,7 mm I.D.) auch bei größerer Länge (10 - 100 m) relativ kleine Flußwiderstände aufweisen. Bei den weit verbreiteten Filmkapillarsäulen (WCOT, „wall-coated open-tubular column“) ist die stationäre Phase eine Flüssigkeit, bei Schichtkapillarsäulen (PLOT, „porous-layer open-tubular column“) ein Feststoff.

Im Falle flüssiger stationärer Phasen erfolgt die Trennung aufgrund der verschiedenen Verteilung der Analyten zwischen flüssiger und gasförmiger Phase, vereinfacht aufgrund der Löslichkeit (GLC, „gas-liquid-chromatography“). Bei festen stationären Phasen wird die Trennung durch die unterschiedliche Adsorption der Analyten auf der stationären Phase verursacht (GSC, „gas-solid-chromatography“).

Eine wichtige Kenngröße zur Beschreibung des Trennvermögens gaschromatographischer Trennsäulen ist, in Analogie zur theoretischen Bodenhöhe einer Destillationskolonne, das Höhenäquivalent eines theoretischen Bodens  $H$ , das von der linearen Strömungsgeschwindigkeit  $\bar{u}$  des Trägergases abhängt.

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \cdot \bar{u} \quad (\text{II-2})$$

mit  $H$  = theoretische Bodenhöhe in mm,

$$\bar{u} = \frac{L}{t_M} = \text{lineare Strömungsgeschwindigkeit in cm/s,}$$

$L$  = Länge der Säule in cm,

$t_M$  = Retentionszeit des Trägergases in s und

$A, B, C$  = Terme in Abhängigkeit vom Typ der Säule (gepackte oder Kapillarsäule) und Art der Wechselwirkung mit der stationären Phase (GSC oder GLC).

Diese nach van Deemter benannte Gleichung gilt für gepackte Säulen und vereinfacht sich im Fall von Kapillarsäulen unter Wegfall des A-Terms zur Golay Gleichung [Details zu Schichtkapillarsäulen in *de Nijs und de Zeeuw*, 1983; *de Zeeuw et al.*, 1987; *Rotzsche*, 1991; *Ettre et al.*, 1995]. Bei gegebener Säulenlänge  $L$  gilt, je kleiner die theoretische Bodenhöhe  $H$  desto höher ist die Zahl der theoretischen Böden  $N$  und damit das Trennvermögen einer Säule.

$$N = \frac{H}{L} \quad (II-3)$$

mit  $N$  = Zahl der theoretische Böden,

$L$  = Säulenlänge in cm und

$H$  = theoretische Bodenhöhe in cm.

Anhand der Zahl der theoretischen Böden kann das Trennvermögen verschiedener Säulen und Säulentypen verglichen werden. Darüber hinaus wurden diese Gleichungen verwendet, um die Trennleistung der für die Trennung der NMKW verwendeten Säule zu optimieren.

## II. 2. 2 Auswahl der gaschromatographischen Säule zur Trennung der NMKW

Bei der Auswahl der Säule zur Trennung der NMKW spielen verschiedene Aspekte eine Rolle. Gepackte Säulen haben ein relativ geringes Trennvermögen und sind in der NMKW-Analytik zunehmend durch die moderneren Kapillarsäulen verdrängt worden [Helmig, 1999]. Darüber hinaus eignen sich gepackte Säulen, aufgrund der relativ hohen Volumenströme des Trägergases und der Gefahr des Verlusts von Partikeln, nicht für die massenspektrometrische Bestimmung (vgl. Kapitel II. 2. 3. 2). Trotz der wesentlich höheren Trennleistung von Kapillarsäulen sind zur Trennung der C<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffe entweder Temperaturen unter - 40°C nötig, oder es müssen Säulen mit hoher Filmdicke verwendet werden, die wiederum nicht gut zur Trennung der höheren NMKW geeignet sind [Helmig, 1999].

Seit der Entwicklung der Schichtkapillarsäulen (PLOT) hat sich gezeigt, daß Aluminiumoxid-PLOT-Säulen besonders effektiv in der Trennung von leichten Kohlenwasserstoffen sind [de Zeeuw et al., 1987], da sie die Analyten wesentlich stärker retardieren als Säulen mit flüssigen Trennphasen [Heijmans et al., 1994; Helmig, 1999], so daß keine tiefen Temperaturen für die Analyse nötig sind. Des weiteren sind moderne PLOT Säulen für die massenspektrometrische Bestimmung geeignet, da sie keine Partikel verlieren.

Aus den genannten Gründen erfolgt die gaschromatographische Trennung der NMKW in dieser Arbeit auf einer Aluminiumoxid-PLOT-Säule (50 m, 0,32 mm I.D., 5 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, Chrompack, NL). Von Nachteil ist, daß Aluminiumoxid-PLOT-Säulen sehr wasserempfindlich sind [de Nijs und de Zeeuw, 1983; de Zeeuw et al., 1987], so daß der Wassergehalt des Trägergases (siehe Kapitel II. 3) und der Proben (siehe Kapitel II. 3. 2) reduziert werden muß.

## II. 2. 3 Zur Messung der NMKW verwendete Detektoren

### II. 2. 3. 1 Flammenionisationsdetektor

Das Funktionsprinzip des Flammenionisationsdetektors (FID, „flame ionisation detector“) basiert darauf, daß er organische Verbindungen unter Erzeugung von Ionen und Elektronen verbrennt und die entstandenen Ladungsträger mißt [Baars und Schaller, 1994; Rood, 1995]. Hauptbestandteile des Flammenionisationsdetektors (siehe Abbildung 4) sind eine Düse und ein Kollektor, zwischen denen eine Hochspannung angelegt ist. Am Ende der Düse brennt eine Flamme aus Wasserstoff und synthetischer Luft in die das Trägergas gelangt, das die chromatographische Säule verläßt. Organische Komponenten im Trägergasstrom werden in der Flamme verbrannt, wobei Ionen und Elektronen entstehen. Durch die angelegte Spannung werden die Elektronen zu dem Kollektor gezogen und ein kleiner Strom entsteht, der als Detektorsignal („response“) gemessen wird. Die Basislinie wird durch den geringen Strom bestimmt, der durch Ionen der reinen Wasserstoffflamme und Spuren von Verunreinigungen (z.B. Gase, Säulenbluten) verursacht wird.

Der FID ist empfindlich für Verbindungen die C-H-Bindungen enthalten, lediglich oxydierte Verbindungen werden weniger empfindlich detektiert. Obwohl voll halogenierte Kohlenwasserstoffe keine C-H-Bindungen haben, erzeugen sie ein schwaches Signal. Permanentgase, Stickoxide, Schwefelkomponenten, Kohlenoxide und Wasser lassen sich nicht mit dem FID bestimmen, aber die Basislinie und die Empfindlichkeit können durch größere Mengen dieser Verbindungen gestört werden. Die Nachweisgrenze (Definition in Kapitel II. 4. 4) des verwendeten FID (Hewlett Packard, USA) wird für Kohlenwasserstoffe als etwa 10 bis 100 pg angegeben (vgl. Kapitel II. 2. 3. 3), der lineare Bereich ist mit  $10^7$  (im Idealfall) einer der größten aller gaschromatographischen Detektoren [Rood, 1995]. Bei Kapillarsäulen reicht der kleine Trägergasfluß nicht aus, um Totvolumina des Detektors zu spülen, so daß ein „Makeup Gas“ (Stickstoff) benötigt wird.

Eine Besonderheit des FID ist, daß sein Signal in erster Näherung proportional zum Kohlenstoffgehalt der untersuchten Moleküle ist. Bei Kohlenwasserstoffen verschiedenster Struktur (ohne Heteroatome) ist das Signal des Detektors linear abhängig von dem Produkt aus Konzentration und Anzahl der Kohlenstoffatome. Abweichungen von diesem Zusammenhang sind meist kleiner als 10 %, so daß die Kalibrierung des FID oft mit Hilfe einer oder zweier zertifizierter Substanzen erfolgt [z.B. Greenberg und Zimmerman, 1984; Schomburg, 1990; Farmer et al., 1994].

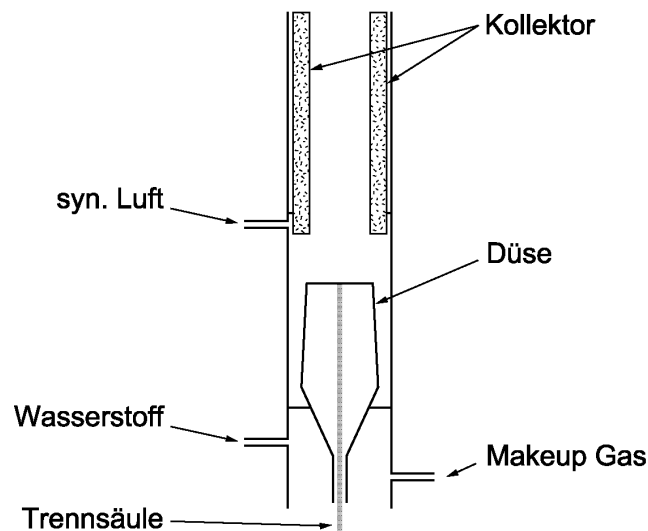


Abbildung 4. Schematischer Aufbau eines Flammenionisationsdetektors

### II. 2. 3. 2 Quadrupol-Massenspektrometer

Das Funktionsprinzip des Massenspektrometers [z.B. *McMaster und McMaster, 1998*] basiert darauf, daß es aus neutralen Molekülen in charakteristischer Weise Ionen erzeugt und diese detektiert. Bei der Kombination von Gaschromatographie mit Massenspektrometrie (GC/MS) werden die aus der chromatographischen Säule austretenden Moleküle in der Ionenquelle des Massenspektrometers ionisiert (siehe Abbildung 5). Bei der Elektronenstoßionisierung erfolgt die Ionisierung der Moleküle durch Kollision mit einem Elektronenstrahl. Dieser Elektronenstrahl entsteht dadurch, daß die aus einem geheizten Filament austretenden Elektronen in einem elektrischen Feld auf 70 eV (in der Regel) beschleunigt werden. Im allgemeinen haben die entstandenen, geladenen Moleküle soviel innere Energie, daß sie in ein für die Substanz charakteristisches Spektrum von kleineren Bruchstücken fragmentieren.

Die aus den Molekülen entstandenen positiv geladenen Fragmente werden, mit Hilfe des positiven Potentials des Ionenrepellers sowie einer Reihe elektrischer Blenden, beschleunigt und in den Massenfilter fokussiert. Im Falle des Quadrupols besteht der Massenfilter meist aus vier mit Metall beschichteten „fused-silica“ Quarz Stäben, die durch Anlegen einer Gleichspannung und eines Hochfrequenzsignals ein elektromagnetisches Feld aufbauen, das nur positiv geladene Ionen mit einem bestimmten Masse/Ladungs-Verhältnis ( $m/z$ ) passieren läßt. Nur diese positiv geladenen Ionen erreichen den Detektor bestehend aus Hochenergie-dynode und Sekundärelektronenverstärker. Andere positiv geladene Ionen kollidieren mit den Stäben des Quadrupols und werden neutralisiert.

Durch Änderung des Hochfrequenzfeldes wird der Massenfilter für verschiedene  $m/z$  durchlässig. Hierbei sind zwei verschiedene Operationsmodi zu unterscheiden. Im SCAN-

Modus wird in schneller Abfolge ein großer Bereich von  $m/z$  analysiert, so daß von einem chromatographischen Peak ein ganzes Massenspektrum entsteht. Durch Vergleich mit Literaturspektren, oder durch Analyse der Massenspektren [z.B. *McLafferty und Tureček, 1993*] kann zumindest die Zahl möglicher Verbindungen eingeschränkt werden, oft läßt sich die untersuchte Substanz exakt bestimmen. Im SIM-Modus („single-ion monitoring“) werden nur wenige ( $< 10$ )  $m/z$  gemessen, wodurch die Empfindlichkeit des Massenspektrometers steigt, aber auch weniger Informationen über die Identität der Substanzen ermittelt werden.

In der Ionenquelle (einige  $10^{-3}$  bis  $10^{-4}$  hPa) und im Massenfilter (einige  $10^{-5}$  hPa bis  $10^{-7}$  hPa) wird ein Vakuum erzeugt. Dadurch werden nicht ionisierte Teilchen aus der Ionenquelle entfernt, und es werden Wechselwirkungen zwischen den entstandenen Ionen und Molekülen oder Atomen verhindert, die die Massenselektion und -detektion stören würden. Um das Hochvakuum aufrechterhalten zu können, muß der Trägergasfluß auf wenige Milliliter pro Minute reduziert werden, weshalb gepackte Säulen nicht für die massenspektrometrische Bestimmung geeignet sind.

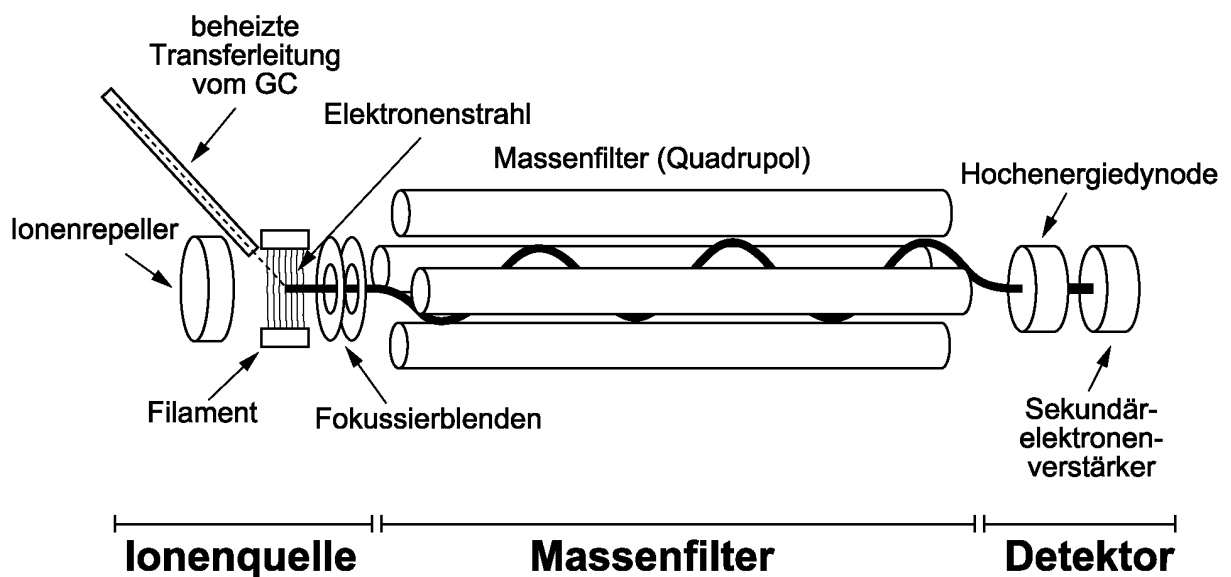


Abbildung 5. Schematischer Aufbau eines Quadrupol-Massenspektrometers

### II. 2. 3. 3 Auswahl des Detektors für die NMKW

Das Massenspektrometer hat gegenüber dem oft eingesetzten Flammenionisationsdetektor den entscheidenden Vorteil, daß es selektiver [*Rudolph et al., 1986*] ist und daß eine direkte Identifizierung der Substanzen anhand der Massenspektren möglich ist. Aufgrund der Vielzahl von Verbindungen die in Luftproben vorhanden sind, kann es bei der gaschromatographischen Trennung zur Koelution verschiedener Substanzen kommen. Im FID wird die Summe detektiert, mit Hilfe des Massenspektrometers können diese Substanzen meist, d.h.

wenn sie genügend verschiedene Massenspektren haben, unterschieden werden (siehe Kapitel II. 3. 4. 1).

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer (HP 6890, Hewlett Packard) ist, abhängig von der Größe des bei der Kalibrierung der Massenachse verwendeten Massenbereichs, in der Lage zwei Signale aufzulösen, die eine Differenz von 0,1 bis 1,0 atomare Masseneinheiten haben. Der lineare Bereich wird vom Hersteller mit etwa  $10^3$  bis  $10^4$  angegeben. Die Kapillarsäule mündet, über eine auf 205 °C geheizte Transferleitung, direkt in der Ionenquelle. Das Massenspektrometer ist mit einer Turbomolekularpumpe ausgestattet, so daß Trägergasflüsse bis etwa 4 ml/min möglich sind.

Das Massenspektrometer muß aufwendig mit einer Multikomponenten-Referenzgas Mischung kalibriert werden. Im Gegensatz dazu, wird der FID oft mit ein oder zwei zertifizierten Substanzen kalibriert, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen Anzahl der Kohlenstoffatome und dem Signal des FID angenommen wird. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur näherungsweise, beispielsweise wurden für mehrfach ungesättigte Verbindungen (Benzol, Alkine, Isopren) Abweichungen von mehr als 10 % beobachtet [Broadgate, 1995]. Daher ist auch beim FID die aufwendigere Kalibrierung mit einer Multikomponenten-Referenzgas Mischung anzuraten, so daß der Vorteil der einfacheren Kalibrierung entfällt.

Basierend auf einem Signal zu Rauschen Verhältnis von 3:1, wurden Nachweisgrenzen (Definition in Kapitel II. 4. 4) für Ethan von ca. 270 pg für den MSD im SCAN-Modus, ca. 20 pg für den FID und ca. 2 - 4 pg für den MSD im SIM-Modus abgeschätzt. Zusätzlich zu der höheren Selektivität des MSD im Vergleich zum FID hat der MSD somit eine fünf bis zehn mal höhere Empfindlichkeit. Bei einem Probenvolumen von ca. 350 ml entspricht dies einer MSD-Nachweisgrenze von ca. 5 - 10 ppt.

Der Flammenionisationsdetektor wurde lediglich bei der anfänglichen Zuordnung der Peaks in den Chromatogrammen der verwendeten Referenzgas Mischung eingesetzt (siehe Kapitel II. 3. 4. 1), da der beschriebene lineare Zusammenhang zwischen Zahl der Kohlenstoffatome und dem Signal des FID (vgl. Kapitel II. 2. 3. 1) die Zuordnung vereinfachte.

## II. 3 Aufbau des chromatographischen Systems zur Messung der NMKW

Das NMKW-Meßsystem (siehe Abbildung 6) basiert auf einem Gaschromatographen (HP 6890, Hewlett Packard) verbunden mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (HP 5973, Hewlett Packard) als Detektor, einer kryogenen Anreicherung sowie mehreren Ventilen. Über das Ventil zur Probenselektion (V2) werden Helium, das Einlaßsystem oder das Ventil zur Kalibrierung (V1) ausgewählt. An dem zentralen Ventil V3 sind das Ventil zur Probenselekti-

on (V2) mit Probenbehandlung, die kryogene Anreicherung, die chromatographische Trennsäule, die Vorsäule und die Trägergasversorgungen (Helium) angeschlossen. Die Trennsäule wird durch eine beheizte Transferleitung in das Massenspektrometer geführt und endet in der Ionenquelle. Die Ventile V4 und V5 dienen dazu, daß Volumen der zu analysierenden Probe mit Hilfe des Druckanstiegs in dem Referenzvolumen zu bestimmen (siehe Kapitel II. 4. 3. 3).

Die meisten Ventile des Systems werden mit Hilfe des Steuerprogramms des GC/MS-Systems (HP Chemstation, Hewlett Packard) angesteuert (V2 - V5), lediglich die Kalibrierung erfolgt manuell mit Ventil V1. Eine detaillierte Beschreibung des zeitlichen Ablaufs der Steuervorgänge während einer Messung (Ventile, Heizung und Kühlung der Anreicherungskapillaren, Ofentemperatur) erfolgt in Kapitel II. 3. 3.

Bis auf das Einlaßsystem und die Probenbehandlung ist das gesamte analytische System aus Edelstahlrohren und Edelstahl-Kompressionsverbindungen (Swagelok, USA und VICI, CH) aufgebaut, analog zu der Mehrzahl der in der Literatur beschriebenen NMKW-Meßsysteme. Die Ventile, mit denen Luftproben oder die Referenzgasmischung (RGM) vor der Analyse in Kontakt kommen, (V1 - V3) bestehen aus Edelstahl (VICI, Dichtmaterial Polyaryletherketon/PTFE). Alle Teile werden permanent auf ca. 60 °C geheizt, um eine Adsorption niedrig siedender Verbindungen zu verhindern [McClenny et al., 1984; Farmer et al., 1994].

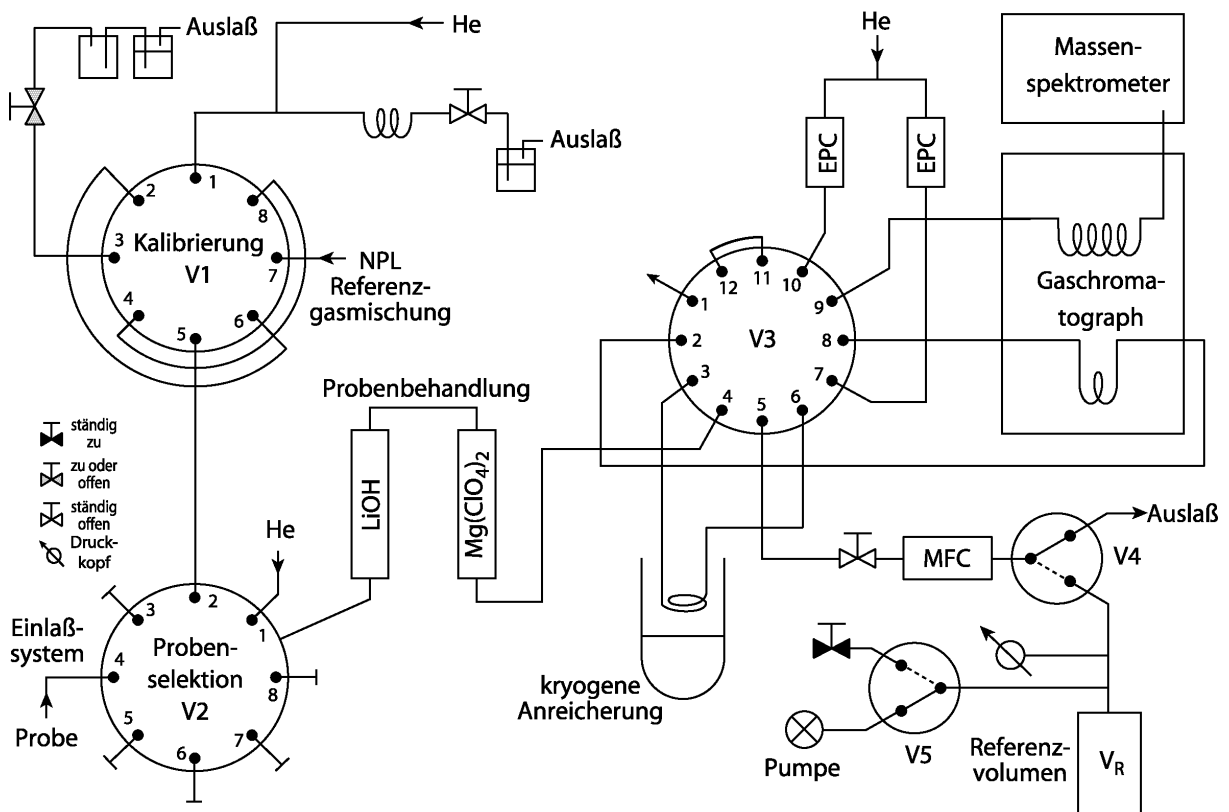


Abbildung 6. Schematische Darstellung des chromatographischen Systems

EPC = elektronischer Druckregler („electronic pressure controller“), MFC = elektronischer Massenflußregler („mass flow controller“), He = Helium

Als Alternative zu Edelstahl gibt es mit Glas und Quarz beschichtete Edelstahlröhre („glass-lined“ bzw. SilcoSteel (Restek, USA)), die nach Angaben des Herstellers eine höhere Inertheit aufweisen. Da die Beschichtung dieser Röhre sehr empfindlich gegen Verbiegen ist, so daß definierte Minimalradien eingehalten werden müssen, wurde lediglich das regelmäßig geöffnete Einlaßsystem aus SilcoSteel (siehe Kapitel II. 3. 1) aufgebaut.

Die Probenbehandlung (siehe Kapitel II. 3. 2. 1) besteht aus zwei Glasröhren mit angesetzten Edelstahlröhren, so daß eine visuelle Kontrolle der Chemikalien zur Reduktion von Wasser und Kohlendioxid erfolgen kann, ohne daß Verbinder aus Polymeren verwendet werden müssen. Polymere wurden so weit wie möglich vermieden, da sie durch Ausgasen und die relativ hohen Gasdiffusionsraten leicht zu Kontamination führen. Lediglich in der Spurenanalytik weit verbreitete Ventile (VICI), Druckminderer (Air Liquide) und die elektronischen Druckregler des Gaschromatographen (Hewlett Packard) enthaltenen Polymere ließen sich nicht vermeiden. Als Trägergas und Spülgas wurde Helium 6.0 (99,9999 % Reinheit, Messer Griesheim) verwendet, das zur Entfernung von Feuchtigkeit, Sauerstoff und Kohlenwasserstoffen mit einem 3-stufigen Gasreiniger (Hewlett Packard) und einer kryogenen Falle mit Aktivkohle (- 196 °C) weiter gereinigt wurde.

### **II. 3. 1 Einlaßsystem**

Das Einlaßsystem, an dem die Proben aus den verwendeten Probenbehältern aufgegeben werden, besteht aus einem ca. 40 cm langen, geheizten SilcoSteel-Rohr (Restek) an Ventil V2 (vgl. Abbildung 6). Im Gegensatz zu dem analytischen System wird das Einlaßsystem regelmäßig geöffnet und ist nicht permanent gespült. Um die Gefahr einer Kontamination durch eingetretene Außenluft oder vorher angeschlossene Proben hoher Konzentration zu minimieren, wurde anstatt eines geheizten Edelstahlröhres ein geheiztes (ca. 60 °C) SilcoSteel-Rohr (Restek) als Anschluß verwendet (vgl. Kapitel II. 3). Des weiteren wird das Einlaßsystem eine halbe Stunde vor der Analyse fünf mal mit der neuen Probe gespült und jeweils evakuiert. Dadurch können höher konzentrierte Proben (bzw. eingetretene Außenluft), später analysierte Proben niedriger Konzentration, nicht kontaminieren.

### **II. 3. 2 Probenbehandlung, kryogene Anreicherung und Thermodesorption**

Die Anreicherungs-kapillare, auf der die kryogene Anreicherung der kondensierbaren Komponenten erfolgt, besteht aus einer Edelstahlkapillare (30 cm, 1/16“ A.D., 0,03“ I.D.), die zur Vergrößerung der Oberfläche auf einer Länge von 10 cm mit porösen Kieselgel-Perlen (Unibeads 1S, 60/80 mesh, Alltech) gefüllt ist [McClenny *et al.*, 1984; Frank und Frank, 1990; Doskey, 1991] (Details in Kapitel VI. 2).

### II. 3. 2. 1 Behandlung der Probe zur Reduzierung von Wasser und Kohlendioxid

Die kondensierbaren Hauptkomponenten einer Luftprobe sind Wasser und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Zur Abschätzung des für die kondensierbaren Komponenten zur Verfügung stehenden Volumens in der Anreicherungskapillaren, können die Kieselgel-Perlen als ideale Kugeln betrachtet werden. Bei Annahme einer dichtesten Packung, verbleiben 26 % des Volumens [Holleman und Wiberg, 1985] der Anreicherungskapillaren für die kondensierbaren Komponenten der Probe. Unter Vernachlässigung der thermischen Ausdehnung ergibt sich:

$$V_{\text{kondensierbar}} = l_{\text{gepackt}} \cdot \pi \cdot \left(\frac{d}{2}\right)^2 \cdot \alpha_{\text{dichteste Packung}} = 0,0119(10^{-2} \text{ m})^3 \hat{=} 11,9 \mu\text{l} \quad (\text{II-4})$$

mit  $l_{\text{gepackt}} = \text{Länge der Packung der Anreicherungskapillare} = 10 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ ,

$d = \text{Durchmesser der Anreicherungskapillare} = 0,03'' = 0,0762 \cdot 10^{-2} \text{ m}$  und

$\alpha_{\text{dichteste Packung}} = 0,26 = \text{freibleibender Volumenanteil bei einer dichtesten Kugelpackung}$ .

Während INDOEX wurde der Wassergehalt der Proben auf etwa 6000 ppm (0,6 %) Wasser reduziert (siehe Kapitel II. 1. 3), das Mischungsverhältnis von  $\text{CO}_2$  betrug ca. 365 ppm, so daß bei einem typischen Probenvolumen von 350 ml etwa 1,6  $\mu\text{l}$  festes Wasser und 0,14  $\mu\text{l}$  festes  $\text{CO}_2$  ausfrieren.  $\text{CO}_2$  nimmt etwa 1 % des zur Verfügung stehenden Volumens von 11,9  $\mu\text{l}$  ein, das Volumen von Wasser beträgt dagegen ca. 13 % des Volumens der Anreicherungskapillare und kann die Anreicherungskapillare blockieren [Kurdziel, 1998]. Um dies zu verhindern, muß der Wassergehalt der Proben reduziert werden.

Obwohl die typischen Wassergehalte von Proben des CARIBIC-Projekts mit 120 ppm (0,012 %) bis 100 ppm (0,1 %) (- 40 °C bis - 20 °C Außentemperatur) geringer sind, ist auch bei diesen Proben eine Reduzierung des Wassergehalts nötig, da Spuren von Wasser bei der verwendeten Aluminiumoxid-PLOT-Säule starke Schwankungen der Retentionszeiten verursachen [de Nijs und de Zeeuw, 1983; de Zeeuw et al., 1987], was zu Problemen bei Qualifizierung und Quantifizierung führt (siehe Kapitel II. 4. 1).

Kohlendioxid ist ebenfalls problematisch, da es auf der Aluminiumoxid-PLOT-Säule im Bereich von Ethan und Ethen eluiert [vgl. Kurdziel, 1998]. Aufgrund des hohen Mischungsverhältnisses von ca. 365 ppm überlädt es die Säule und eluiert als sehr breiter, deformierter Peak. Dadurch wird sowohl die Trennung von Ethan und Ethen beeinflusst [vgl. Bonsang et al., 1995; Habram et al., 1998], als auch deren massenspektrometrische Detektion. Anscheinend kommt es durch die hohen Mischungsverhältnisse des Kohlendioxids zu einer starken Beeinflussung des Drucks in der Ionenquelle des Massenspektrometers.

Aus den diskutierten Gründen werden die Luftproben vor der kryogenen Anreicherung durch zwei Glasrohre (mit angesetzten Edlestahlenden 11 cm, 0,7 cm I.D.) geleitet, in denen Wasser und Kohlendioxid mit Hilfe von Lithiumhydroxid (für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) bzw. Magnesiumperchlorat (für H<sub>2</sub>O) entfernt werden. Lithiumhydroxid (LiOH) verringert das CO<sub>2</sub>-Mischungsverhältnis sehr effektiv [Boryta und Maas, 1971; Rasmussen et al., 1996], in Laborluft von über 500 ppm auf ~ 20 ppm. Magnesiumperchlorat entfernt Wasser bis zu einem Taupunkt von etwa - 70 °C [~ 2,5 ppm bei 1,5 mol Kristallwasser nach Trusell und Diehl, 1963]. Das Volumen der Luftprobe sowie die hier untersuchten gesättigten und ungesättigten C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-NMKW werden dadurch nicht signifikant verändert [Rasmussen et al., 1996; Habram et al., 1998; Kurdziel, 1998; Lewis et al., 1999; Namiesnik und Wardencki, 1999]. Höhere aromatische Verbindungen (mono- und disubstituierte Benzole) dagegen werden durch die Wasserentfernung beeinflusst [Kurdziel, 1998], so daß mit Problemen bei der Quantifizierung zu rechnen ist (vgl. Kapitel II. 4. 2).

### II. 3. 2. 2 Kryogene Anreicherung

Die nach der Entfernung von Kohlendioxid und Wasser enthaltenen kondensierbaren Komponenten der Luftprobe (N<sub>2</sub>O, NMKW sowie andere flüchtige organische und anorganische Verbindungen) werden kryogen in der Anreicherungskapillare angereichert, während die das Volumen ausmachenden Hauptbestandteile der Luft (Stickstoff, Sauerstoff, leichte Edelgase) unverändert durchströmen. Der gepackte Teil der Kapillare ist dabei waagrecht in einem Dewar installiert, der bis zu einem bestimmten Niveau mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Durch elektrische Heizung eines in den flüssigen Stickstoff eingebrachten Widerstands wird der Stickstoff verdampft, so daß der Gasraum die Kapillare auf eine definierte Temperatur abkühlt, Details in Kapitel VI. 2.

Abbildung 7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Anreicherung für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-NMKW, dargestellt ist die relative Empfindlichkeit von 4 Messungen bei - 140 °C und jeweils 2 Messungen bei - 150 °C, - 160 °C, - 170 °C sowie - 180 °C. Während für C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-NMKW im Temperaturbereich von - 140 °C bis - 180 °C keine signifikante Änderung der Empfindlichkeit beobachtet wird, zeigen die C<sub>2</sub>-NMKW eine deutliche Abhängigkeit. Ethan kondensiert weder bei - 140 °C noch bei - 150 °C vollständig aus, bis zu 40 % gehen verloren. Unterhalb von - 160 °C tritt keine signifikante Änderung mehr auf. Der Temperatureinfluß für Acetylen ist geringer, bis zu 10 % gehen verloren, für Ethen wird keine deutliche Änderung beobachtet. Demnach ist - 160 °C ausreichend für eine vollständige Anreicherung der NMKW [vgl. Doskey, 1991; Apel et al., 1994], sicherheitshalber wurden - 170 °C verwendet.

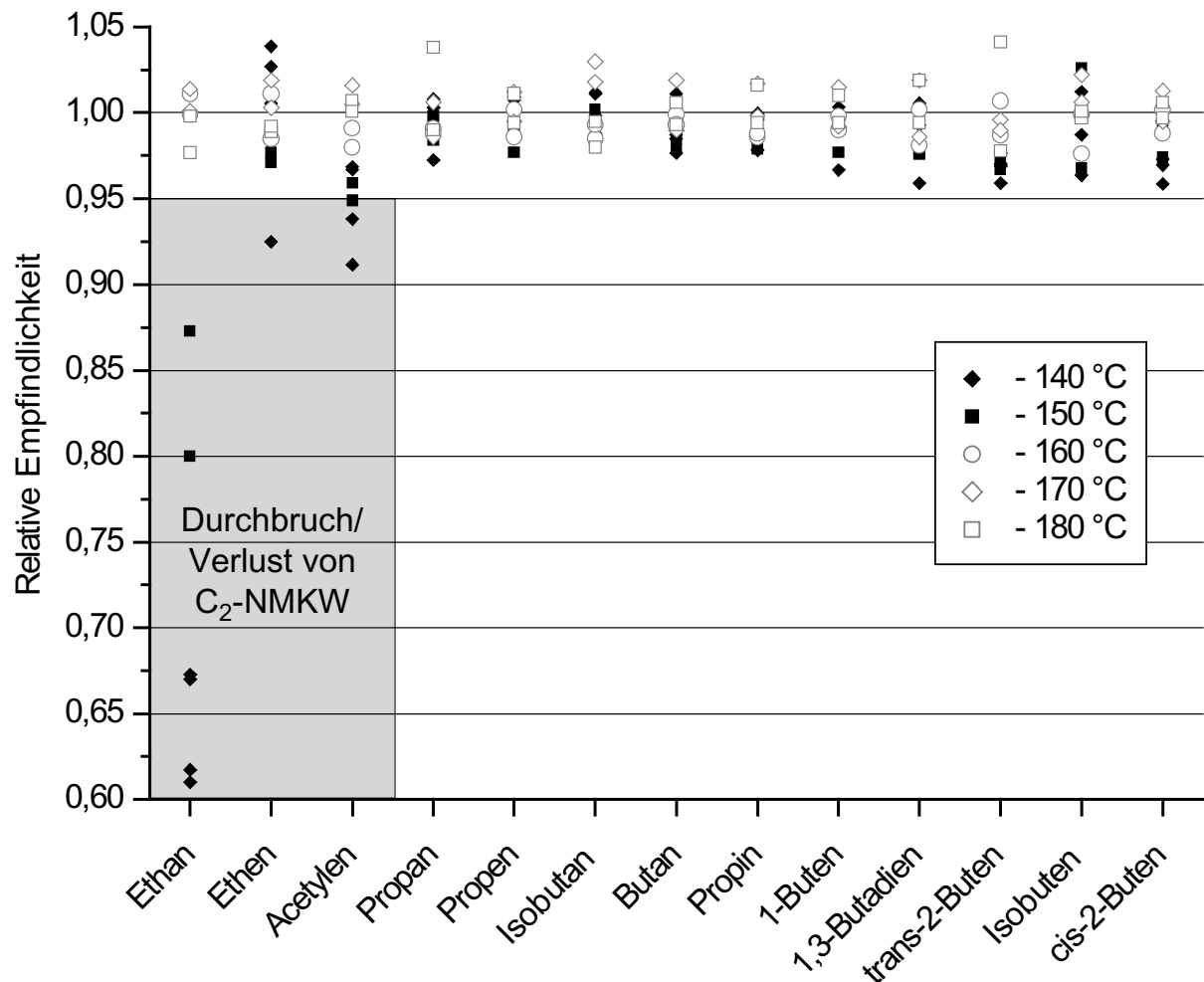


Abbildung 7. Temperaturabhängigkeit der Anreicherung für C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-NMKW

Relative Empfindlichkeiten bezogen auf die Mittelwerte der Empfindlichkeiten bei -160 °C bis -180 °C.

Es sollte angemerkt werden, daß bei Erniedrigung der Anreicherungstemperatur auf die Temperatur von flüssigem Stickstoff (-196 °C), größere Mengen Stickstoff angereichert werden, wodurch die weit niedriger konzentrierten Analyten aus der kleinvolumigen Anreicherungskapillare verdrängt werden.

Entsprechende Versuche bezüglich der Flußabhängigkeit der Anreicherung haben gezeigt, daß im Bereich von 37 ml/min bis 67 ml/min keine signifikante Veränderung der Anreicherung auftritt ( $\pm 5\%$ ), aus technischen Gründen wurden 45 ml/min gewählt.

Des weiteren wurde getestet, ob der Druck des angeschlossenen Probenbehälters einen Einfluß auf die Anreicherung hat. Zwischen 1 bar und 4 bar wurden keine signifikanten Unterschiede festgestellt.

### II. 3. 2. 3 Thermodesorption

Nach der Anreicherung wird die Anreicherungskapillare ca. 5 min bei -170 °C mit Helium durchspült, um die in den Poren festgehaltenen Spuren von Sauerstoff und Stickstoff zu

entfernen. Danach wird die Anreicherungs­kapillare mittels direkter Widerstands­heizung er­hitzt (Details zur Temperaturerfassung und -regelung siehe Kapitel VI. 2. 1), die Thermodesorption erfolgt bei 150 °C. Durch die hohe Heizrate von ca. 100 °C/s und das kleine Volumen der Anreicherungs­kapillaren (siehe Kapitel II. 3. 2. 1) werden die kryogen angereicherten Analyten in einem kleinen, schmalen Paket auf die Vorsäule transferiert. Dadurch kann auf eine Fokussierung der Analyten in einer zweiten Anreicherungs­kapillaren, wie sie bei vielen in der Literatur beschriebenen System durchgeführt wird [Helmig, 1999], verzichtet werden.

### II. 3. 3 Zeitlicher Ablauf der Steuervorgänge während einer Messung

In Abbildung 8 ist der zeitliche Ablauf der Schaltvorgänge während einer Messung dargestellt, im oberen Bereich ist der Beginn der einzelnen Phasen mit Buchstaben markiert. Die Ventilpositionen sowie die Zustände der Heizung und Kühlung der Anreicherungs­kapillaren sind am linken Rand erläutert, das Temperaturprogramm des gaschromatographischen Ofens ist unten angegeben. Zum besseren Verständnis der Funktionen der Ventile V3, V4 und V5 (vgl. Abbildung 6) sind die Ventilpositionen beim „Sammeln einer Probe“ und bei der „Injektion einer Probe“ in Abbildung 9 dargestellt.

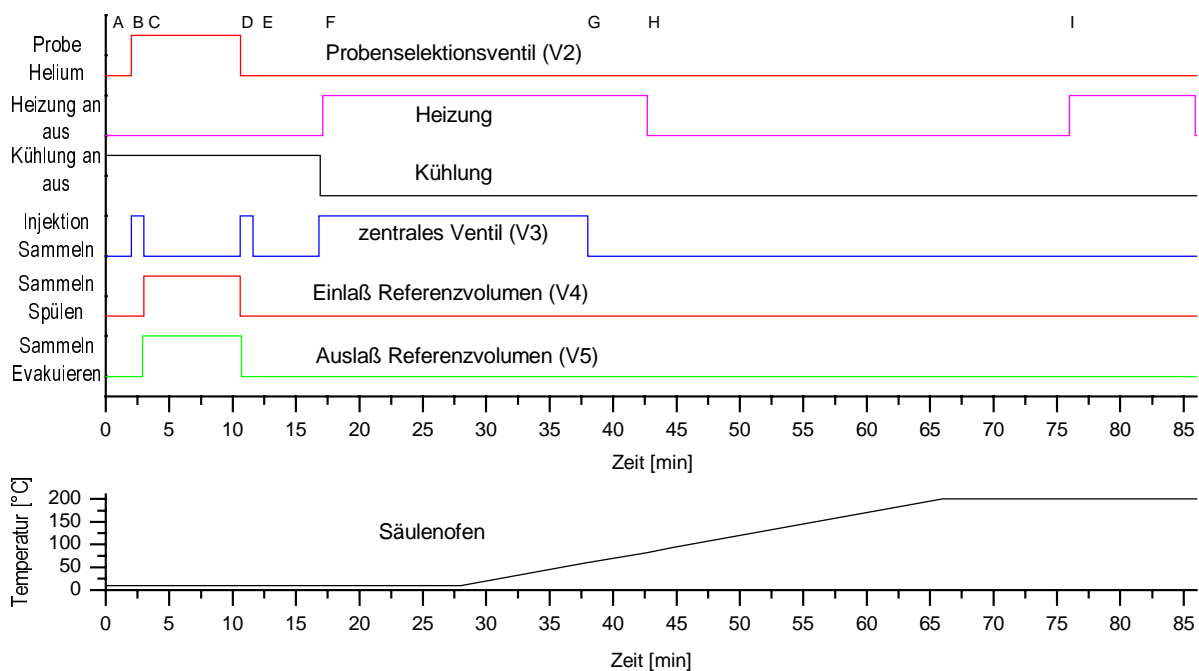


Abbildung 8. Zeitlicher Ablauf der Steuervorgänge während einer Messung

Im oberen Bereich ist der Beginn der einzelnen Phasen (siehe Text) mit Buchstaben markiert. Die Schaltpositionen der Ventile sowie die Zustände der Heizung und Kühlung der Anreicherungs­kapillaren sind am linken Rand erläutert, das Temperaturprogramm des gaschromatographischen Ofens ist unten angegeben.

Phase A: Zunächst wird der gesamte Probenweg einschließlich der Anreicherungs­kapillaren mit Helium gespült (2 min), V3 ist in Position „Sammeln“, V4 in Position „Spülen“ und

V5 in Position „Evakuieren“. Wenn keine Analysen durchgeführt werden, sind die Ventile ebenfalls so geschaltet.

Phase B: V3 wird in Position „Injektion“ geschaltet, mit V2 wird von Helium auf die Probe umgeschaltet, so daß der Probenweg ohne die Anreicherungskapillare mit der zu analysierenden Probe gespült wird (1 min). Bis zu diesem Zeitpunkt verläßt der Probenstrom über V4 das analytische System und das Referenzvolumen wird über V5 evakuiert.

Phase C: In schneller Abfolge werden V5, V3 und V4 in Position „Sammeln“ gebracht, so daß der Probenstrom durch die Anreicherungskapillare in das Referenzvolumen strömt, siehe linke Seite von Abbildung 9. Die kondensierbaren Analyten der Luftprobe werden in der Anreicherungskapillaren gesammelt und die Hauptkomponenten der Luftprobe gelangen über V4 in das Referenzvolumen. Der Druckanstieg des Referenzvolumens wird zur Berechnung des Volumens der gesammelten Probe aufgezeichnet (siehe Kapitel II. 4. 3. 3).

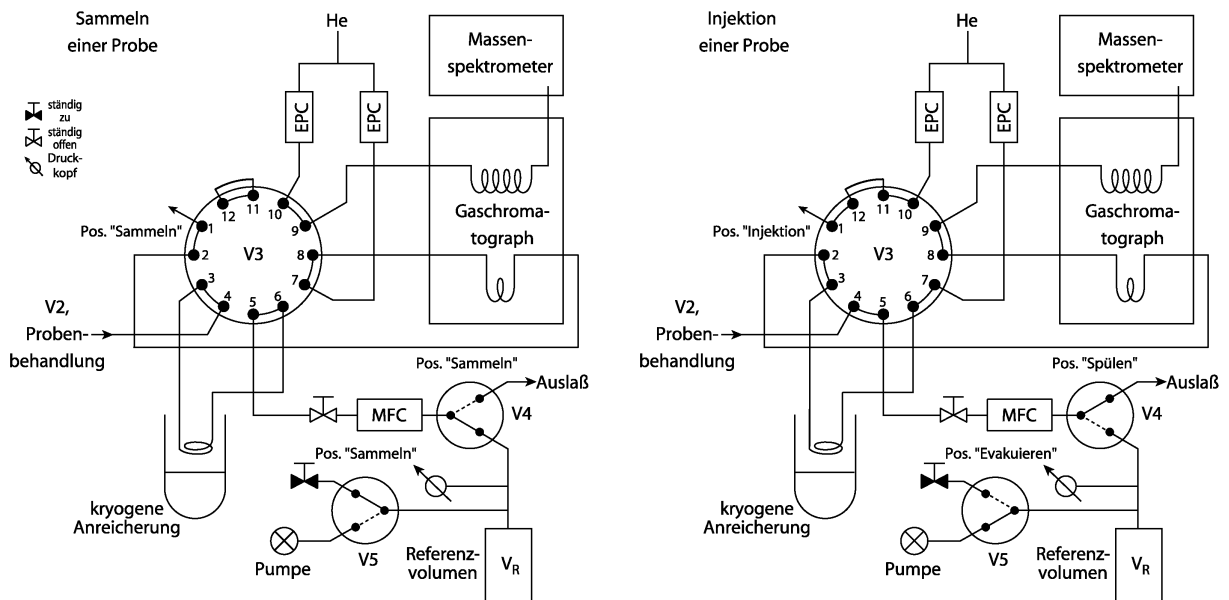


Abbildung 9. Funktion des zentralen Ventils im chromatographischen Prozeß

Sammeln einer Probe:

kryogene Anreicherung sowie Rückspülen der Vorsäule, V3, V4 und V5 sind in Pos. „Sammeln“.

Injektion einer Probe:

Thermodesorption der Probe auf die Vorsäule, V3 ist in Pos. „Injektion“, V4 in Pos. „Spülen“ und V5 in Pos. „Evakuieren“.

EPC = elektronischer Druckregler („electronic pressure controller“)

MFC = Massenflußregler („mass flow controller“)

Phase D: Nach dem Sammeln der Probe werden zunächst V4 in Position „Spülen“ und V3 in „Position“ Injektion geschaltet, worauf über V2 Helium selektiert wird. Der Probenweg wird mit Helium gespült, die Anreicherungsschleife wird mit Helium aus der Trägergasversorgung durchströmt (1 min). V5 wird in Position „Evakuieren“ geschaltet und das Referenzvolumen wird erneut evakuiert.

Phase E: V3 wird in Position „Sammeln“ geschaltet und die Anreicherungsschleife wird mit Helium durchspült, um Spuren von Stickstoff und Sauerstoff zu entfernen (5 min).

Phase F: In schneller Abfolge werden V3 in Position „Injektion“ gebracht, die Kühlung der Anreicherungs-falle aus- und die Heizung eingeschaltet. Die Analyten werden von der Anreicherungs-kapillaren auf die Vorsäule thermodesorbiert (21 min), siehe rechte Seite von Abbildung 9. Gleichzeitig wird der Probenweg, ohne die Anreicherungs-kapillare, mit Helium gespült. Vorsäule und Hauptsäule sind verbunden, so daß die Komponenten von der Vorsäule auf die Hauptsäule eluieren. In den ersten 9 min wird die Ofentemperatur auf 10 °C gehalten, um schwerer flüchtige Komponenten am Anfang der Hauptsäule zu fixieren. Danach wird das Temperaturprogramm gestartet.

Phase G: Nach Beendigung der Thermodesorption wird V3 zurück in Position „Sammeln“ gebracht, die Anreicherungs-kapillare wird unter Heliumfluß ausgeheizt (5 min). Die Vorsäule ist nun nicht mehr mit der Hauptsäule verbunden. Die hier beschriebene Säulenschaltung von Vorsäule und Hauptsäule ist so angepaßt, daß Substanzen, die nach Toluol eluieren würden, auf der Vorsäule verbleiben und in Phase G, H und I in umgekehrter Richtung von der Vorsäule gespült werden („backflush“), so daß nur die C<sub>2</sub>-C<sub>7</sub>-NMKW auf die Hauptsäule gelangen (vgl. nächstes Kapitel).

Phase H: In dieser Phase kann das System mit einer neuen Probe gespült werden. Dies geschieht manuell mit V2, V4 und V5 (nicht gezeigt).

Phase I: Die Anreicherungs-kapillare wird nach dem Spülen mit einer neuen Probe erneut unter Heliumfluß ausgeheizt.

### II. 3. 4 Gaschromatographische Trennung

Die aus der Anreicherungs-kapillaren transferierten NMKW und andere kryogen angereicherte Substanzen werden auf einer Aluminiumoxid-PLOT-Säule gaschromatographisch getrennt (50 m, 0,32 mm I.D., 5 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, Chrompack). Aus mehreren Gründen wurden die Vorsäule (1 m, 0,32 mm I.D., unbelegte „fused silica“, d.h. methyl-silyl-desaktiviert) und die Säulenschaltung so angepaßt, daß Verbindungen, die von der Vorsäule nach Toluol eluieren würden, nicht auf die Hauptsäule gelangen, sondern unter Umkehr des Trägergasfluß von der Vorsäule gespült werden (vgl. Kapitel II. 3. 3, Phase G). Erstens ist das Trockenmittel für höhere Aromaten nicht geeignet (Details in Kapitel II. 3. 2. 1). Zweitens wurde bei verzögerter Säulenschaltung beobachtet, daß die höheren Aromaten als stark deformierte Peaks mit nicht reproduzierbaren Peakflächen eluieren. Zusätzlich zu der mit zunehmendem Siedepunkt und abnehmendem Dampfdruck steigenden physikalischen Adsorption auf Oberflächen in-

nerhalb des analytischen Systems, ist die verwendete Trennsäule für diese Komponenten nur noch bedingt geeignet. Die hohen Retentionszeiten führen bereits zu breiten, schlecht aufgelösten Peaks [Ramacher, 1997], so daß NMKW größer C<sub>7</sub> nicht reproduzierbar gemessen werden konnten. Darüber hinaus wird durch Entfernung sehr hoch siedender Verbindungen die Lebensdauer der Trennsäule erhöht [de Zeeuw et al., 1987].

Die Ofentemperatur bleibt bis 11 min nach dem Start der Thermodesorption auf 10 °C (d.h. insgesamt 28 min), um mittel und höher siedenden Verbindungen am Anfang der chromatographischen Trennsäule zu fixieren. Danach wird mit 5 °C/min bis zur Endtemperatur von 200 °C geheizt. Diese Temperatur wird 20 Minuten beibehalten, um Spuren von Wasser zu eluieren.

Der Fluß wird bei einem anfänglichen Druck am Säulenkopf von 0,81 bar während des Temperaturprogramms automatisch konstant gehalten. Basierend auf dem Volumen der chromatographischen Trennsäule und der Retentionszeit des nicht retardierten Stickstoffs beträgt der Trägergasfluß ~ 1,3 bis 1,7 ml/min.

#### II. 3. 4. 1 Identifizierung der NMKW

Die Identifikation der in der verwendeten Referenzgasmischung (Details in VI. 3) vorhandenen NMKW wurde primär durch Vergleich mit Chromatogrammen aus der Literatur durchgeführt [de Nijs und de Zeeuw, 1983; de Zeeuw et al., 1987; Löfgren et al., 1991; Lai et al., 1993; Heijmans et al., 1994; Liaw et al., 1994; Östermark, 1995; Haunold et al., 1997]. Die Eluationsabfolge der hier untersuchten NMKW auf der verwendeten Aluminiumoxid-PLOT-Säule (50 m, 0,32 mm I.D., 5 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, Chrompack) ist in den acht überprüften Veröffentlichung nahezu identisch. Unterschiedliche Positionen in den Chromatogrammen wurden für Acetylen (vor Isobutan, zwischen Isobutan und Butan, oder nach Butan) und Propin (vor oder nach Pentan) berichtet. Während dieser Arbeit wurde beobachtet, daß in Abhängigkeit vom Alter der chromatographischen Trennsäule die Positionen von Acetylen und Propin wandern, so daß Butan und Acetylen sowie Pentan und Propin zeitweise koeluieren. Dies kann z.B. durch polare Substanzen (Alkohole, Aldehyde, Ketone) sowie höhermolekulare Verbindungen verursacht werden, die eine sehr hohe Retention aufweisen, so daß sie nicht mehr von der Aluminiumoxid-PLOT-Säule eluieren und die Trenneigenschaften im Laufe der Zeit irreversibel verändern [de Zeeuw et al., 1987]. Hierbei ist anzumerken, daß der Gehalt höherer Aldehyde durch LiOH reduziert wird [Rasmussen et al., 1996], was sich positiv auf die Lebensdauer der Aluminiumoxid-PLOT-Säule auswirken sollte.

Die hier gefundene Zuordnung (siehe Tabelle 4) stimmt, bis auf Acetylen und Propin, mit den Angaben aus der Literatur überein. Sie wurde sowohl mit Hilfe des FID als auch mit dem MS bestätigt, so daß auch im Fall von Acetylen und Propin die Zuordnung sicher ist.

a) Identifikation mit Hilfe des FID:

Ausgehend von der in der Literatur bekannten Zuordnung der untersuchten NMKW und unter Annahme des linearen Zusammenhangs zwischen FID-Signal („FID response“) und Kohlenstoffgehalt (vgl. Kapitel II. 2. 3. 1) wurden Responsfaktoren berechnet. Die Responsfaktoren sind proportional zum Signal des FID, d.h. zur ermittelten Peakfläche, dividiert durch das Produkt aus Zahl der Kohlenstoffatome des NMKW und dem Mischungsverhältnis des NMKW in der Referenzgas Mischung:

$$RF_{\text{FID,NMKW}} \propto \frac{PA_{\text{NMKW,RGM}}}{\text{Kohlenstoffzahl}_{\text{NMKW}} \cdot x_{\text{NMKW,RGM}}} \quad (\text{II-5})$$

mit  $RF_{\text{FID,NMKW}}$  = FID-Responsfaktor des NMKW,

$PA_{\text{NMKW,RGM}}$  = Peakfläche des NMKW aus der Referenzgas Mischung,

$\text{Kohlenstoffzahl}_{\text{NMKW}}$  = Zahl der Kohlenstoffatome in dem NMKW und

$x_{\text{NMKW,RGM}}$  = Mischungsverhältnis des NMKW in der Referenzgas Mischung.

Bereits anhand der Responsfaktoren der ersten vier Substanzen (Ethan, Ethen, Propan und Propen) konnten Acetylen/Butan und Propin/Pentan eindeutig zugeordnet werden. Für alle C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-NMKW (außer Isobuten) sowie Cyclohexan wurde für die in Tabelle 5 angegebene Eluationsabfolge eine relative Standardabweichung der Responsfaktoren von 4,6 % ermittelt. Durch Vertauschen von im Chromatogramm benachbarten Peaks wurden die Zuordnungen überprüft, wobei jeweils größere Standardabweichungen beobachtet wurden.

Bei diesem Verfahren mußten die höheren Kohlenwasserstoffe (C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>-NMKW, mit Ausnahme von Cyclohexan) unberücksichtigt bleiben, da ihr FID-Signal nicht reproduzierbar war. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß während dieser anfänglichen Tests noch nicht alle Leitungen des Meßsystems geheizt wurden, so daß diese relativ hoch siedenden Komponenten physikalisch auf Oberflächen adsorbiert wurden (vgl. Kapitel II. 3). Vergleichbare Beobachtungen wurden bei den ersten Kalibrierungen gemacht (siehe Kapitel II. 4. 2).

b) Identifikation mit Hilfe des MSD:

Die Substanzen wurden durch Vergleich der im SCAN-Modus (Definition in Kapitel II. 2. 3. 2) ermittelten Massenspektren mit einer Massenspektrenbibliothek (Wiley/NIST, 1990,

Hewlett Packard) identifiziert. Die *cis-trans*-Isomere von 2-Penten können nicht unterschieden werden, ebenso weisen die vier Isomere des Butens sehr ähnliche Massenspektren auf. Alle anderen Substanzen wurden eindeutig identifiziert.

Tabelle 4. Identifizierung der Substanzen in der Referenzgasmischung

| Pos.            | Substanz              | Zuordnung <sup>1)</sup>     | Pos.             | Substanz               | Zuordnung <sup>1)</sup>   |
|-----------------|-----------------------|-----------------------------|------------------|------------------------|---------------------------|
| 1               | Ethan                 | Lit., FID, MS               | 14 <sup>3)</sup> | Propin <sup>3)</sup>   | FID, MS                   |
| 2               | Ethen                 | Lit., FID, MS               | 15               | 1,3-Butadien           | Lit., MS                  |
| 3               | Propan                | Lit., FID, MS               | 16               | <i>trans</i> -2-Penten | Lit., FID <sup>5)</sup>   |
| 4               | Propen                | Lit., FID, MS               | 17               | <i>cis</i> -2-Penten   | Lit., FID <sup>5)</sup>   |
| 5               | Isobutan              | Lit., FID, MS <sup>2)</sup> | 18               | Cyclohexan             | Lit., FID, MS             |
| 6               | Butan                 | Lit., FID, MS <sup>2)</sup> | 19               | 2-Methylpentan         | Lit., MS <sup>6) 7)</sup> |
| 7 <sup>3)</sup> | Acetylen              | FID, MS <sup>3)</sup>       | 20               | 3-Methylpentan         | Lit., MS <sup>6) 7)</sup> |
| 8               | <i>trans</i> -2-Buten | Lit., FID <sup>4)</sup>     | 21 <sup>8)</sup> | Hexan                  | Lit., MS <sup>6)</sup>    |
| 9               | 1-Buten               | Lit., FID <sup>4)</sup>     | 22 <sup>8)</sup> | Isopren                | Lit., FID, MS             |
| 10              | Isobuten              | Lit., FID <sup>4)</sup>     | 23               | Heptan                 | Lit., MS <sup>6)</sup>    |
| 11              | <i>cis</i> -2-Buten   | Lit., FID <sup>4)</sup>     | 24               | Benzol                 | Lit., MS <sup>6)</sup>    |
| 12              | Isopentan             | Lit., FID, MS               | 25               | Toluol                 | Lit., MS <sup>6)</sup>    |
| 13              | Pentan                | Lit., FID, MS               | -                | höhere Aromaten        | <sup>6)</sup>             |

- 1) Lit.: Vergleich mit Chromatogrammen aus der Literatur (50 m, 0,32 mm I.D., 5 µm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl, Chrompack).  
FID: Identifikation über FID-Responsfaktoren und den Mischungsverhältnissen in der Referenzgasmischung.  
MS: Identifikation durch Vergleich der SCAN-Modus Massenspektren mit einer Massenspektrenbibliothek.
- 2) Die Massenspektren von Isobutan und Butan sind genügend verschieden für eine sichere Identifikation.
- 3) Abhängig vom Alter der Trennsäule koeluierten Acetylen und Butan sowie Propin und Pentan.
- 4) Die vier isomeren Butene sind anhand der Massenspektren nicht sicher unterscheidbar.
- 5) Die Stereoisomeren *trans*-2-Penten und *cis*-2-Penten sind anhand der Massenspektren nicht unterscheidbar.
- 6) Bei der Identifizierung von höher siedenden NMKW mittels FID traten Probleme auf, siehe oben.
- 7) Die isomeren Methylpentane sind nicht vollständig getrennt.
- 8) Nach Austausch der Trennsäule änderte sich die Abfolge von Isopren und Hexan, vgl. Tabelle 5.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Substanzen der Referenzgasmischung mit verschiedenen Methoden sicher identifiziert wurden. Während dieser Tests waren bis auf die isomeren Methylpentane alle Substanzen vollständig getrennt. Die Auswirkungen der zeitweisen Koelution von Butan und Acetylen sowie Pentan und Propin auf deren Quantifizierung werden in Kapitel II. 4. 1 besprochen.

Es sollte angemerkt werden, daß vor den quantitativen Messungen für INDOEX und CARIBIC die chromatographische Trennsäule erneuert wurde. Im Vergleich zu der alten Säule wurde für alle Substanzen, außer Ethan, ein Anstieg der Retentionszeiten um ca. 2 min beobachtet, darüber hinaus änderte sich die Abfolge von Isopren und Hexan.

#### **II. 3. 4. 2 Stabilität der Retentionszeiten**

Zusätzlich zu den diskutierten längerfristigen Änderungen der Positionen von Acetylen, Propin und Isopren in den Chromatogrammen wurde beobachtet, daß die Retentionszeiten während der Analyse eines kompletten CARIBIC-Meßfluges (12 Proben in 3 - 4 Tagen) typischerweise für alle Substanzen gleichförmig um 0,2 bis 0,4 min schwanken. Dies wird durch Spuren von Wasser und anderen Verbindungen verursacht, die im Laufe eines Meßtages bzw. einer Meßwoche auf die Trennsäule gelangen und nur sehr langsam bei 200 °C wieder eluieren (z.B. über Nacht oder am Wochenende), so daß die Trenneigenschaften der Säule leicht variieren. Über den Meßzeitraums von ca. 16 Monaten blieben die Retentionszeiten (siehe Tabelle 5) dennoch sehr stabil, es wurden Standardabweichungen zwischen 0,2 und 0,6 min ermittelt. Lediglich wenn die Effizienz des Trockenmittels sinkt (vgl. Kapitel II. 3. 2) wurden stärkere Variationen beobachtet.

#### **II. 4 Quantifizierung der NMKW**

Die Quantifizierung der NMKW erfolgte mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (HP 5973, Hewlett Packard, siehe Kapitel II. 2. 3. 2 und II. 2. 3. 3). Das Massenspektrometer wurde am Anfang jeder Meßwoche über eine automatische Prozedur neu eingestellt („Autotune“) um Einflüsse durch Driften der Massenskala, der Signalstärke, usw. zu vermeiden. Dabei werden die einzelnen Parameter des Massenspektrometers durch das Steuerprogramm mit Hilfe einer internen Kalibriersubstanz (Perfluortributylamin, PFTBA) bezüglich Sensitivität maximiert, wobei hinreichende Auflösung und richtige Massenzuweisung eingestellt werden.

Im Zuge der Kalibrierung wurden Responsfaktoren berechnet, um zu überprüfen wie stabil die Empfindlichkeit des Massenspektrometers während einer Meßreihe (3 - 5 Tage) ist. Für 17 Meßreihen wurden durchschnittliche Standardabweichungen der Empfindlichkeit von 5,0 % für Ethan und 4,8 % für Propan ermittelt, wobei im Mittel eine Abnahme der Empfindlichkeit um 5,8 % für Ethan und um 4,7 % für Propan beobachtet wurde. Demnach ist die Empfindlichkeit des Massenspektrometers während einer Meßreihe ausreichend konstant.

### II. 4. 1 Quantifizierung der NMKW im SIM-Modus

Zur Quantifizierung der NMKW wurde der massenspektrometrische Detektor (MS) im SIM-Modus („single-ion monitoring“) betrieben, bei dem einzelne  $m/z$  (Masse/Ladungs-Verhältnisse) detektiert werden, wodurch die Sensitivität für die einzelnen  $m/z$  gegenüber dem SCAN-Modus steigt (etwa um den Faktor 70 - 140), vgl. Kapitel II. 2. 3. 2 und II. 2. 3. 3.

Für jede untersuchte Substanz wurden charakteristische  $m/z$  unter Berücksichtigung von Untergrund, koelutierenden Substanzen und Sensitivität ausgewählt. Typische Substanzen, die Untergrund verursachen, sind Sauerstoff ( $m/z$  32), Stickstoff ( $m/z$  28), Argon ( $m/z$  40) und Kohlendioxid ( $m/z$  44, 28). Obwohl Kohlendioxid (durch LiOH, siehe Kapitel II. 3. 2. 1) vollständig und Stickstoff zum größten Teil (durch Spülen mit Helium, siehe Kapitel II. 3. 3, Phase E) entfernt werden, können Ethan und Ethen nicht auf ihrem intensivsten  $m/z$  28 detektiert werden. Distickstoffmonoxid ( $m/z$  44, 30, 28) wird bei jedem Lauf auf  $m/z$  30 detektiert, um sicherzustellen, daß es ausreichend von Ethan und Ethen getrennt ist, siehe oberes Chromatogramm in Abbildung 10.

Aus den in Frage kommenden charakteristischen  $m/z$  wurde das intensivste für die Quantifizierung verwendet („target ion“). Bis zu drei zusätzliche  $m/z$  („qualifier ions“) wurden benutzt, um die Identität der Verbindung mit Hilfe der relativen  $m/z$  zu überprüfen. Im Idealfall würde so für jede Substanz ein Zeitfenster definiert in dem lediglich die charakteristischen  $m/z$  dieser Substanz beobachtet würden (SIM-Zeitfenster). Da die Retentionszeiten der Substanzen leicht schwanken (siehe Kapitel II. 3. 4. 2), können die SIM-Zeitfenster nicht beliebig eng gesetzt werden, so daß jeweils mehrere Substanzen in insgesamt 10 SIM-Zeitfenster zusammengefaßt werden mußten, siehe Tabelle 5. Falls der Wassergehalts der Proben nicht reduziert wird, schwanken die Retentionszeiten so stark, daß einzelne Substanzen außerhalb der SIM-Zeitfenster eluieren, so daß weder Identifizierung noch Quantifizierung möglich sind.

Die Verhältnisse der charakteristischen  $m/z$  für jede einzelne Substanz sind aus den Messungen der Referenzgasmischung bekannt und variieren typischer Weise nur um einige Prozentpunkte. Kommt es im Falle einer Koelution (z.B. mit einer in der Luftprobe, aber nicht in der Referenzgasmischung vorhandenen Substanz) zu einer signifikanten Beeinflussung einer oder mehrerer  $m/z$  so wird dies an den relativen  $m/z$  sichtbar. Lediglich im unwahrscheinlichen Fall, daß alle  $m/z$  bei einer Koelution in gleichen Ausmaß beeinflußt werden, kann es zu einer falschen Identifizierung und Quantifizierung kommen.

Jedes Chromatogramm wurde mit Hilfe eines Programms (HP MSD Chemstation) automatisch integriert. Danach wurde jede einzelne Substanz unter Berücksichtigung von Peak-

form, Retentionszeit sowie der Verhältnisse der einzelnen m/z manuell überprüft und gegebenenfalls korrigiert oder zurückgewiesen.

Wie in Kapitel II. 3. 4 diskutiert, wurden die meisten analysierten Verbindungen chromatographisch getrennt, lediglich Butan und Acetylen, Pentan und Propin koeluierten zeitweise, 2-Methylpentan und 3-Methylpentan sind nicht vollständig getrennt. Aufgrund der verwendeten m/z zur Quantifizierung (siehe Tabelle 5) war diese Koelution für Butan und Acetylen sowie 2-Methylpentan und 3-Methylpentan unproblematisch. Propin dagegen konnte oft nicht quantifiziert werden, da m/z 40 durch Pentan gestört wurde. Neben m/z 39, daß ebenfalls durch Pentan gestört wird, weist Propin keine alternativen m/z auf, die intensiv genug sind.

Tabelle 5. Substanzen mit Retentionszeiten und charakteristischen Ionen, sowie SIM-Zeitfenster mit Retentionszeiten und beobachtete Ionen.

| SIM-Zeitfenster<br>Substanzen | $t_R$ <sup>1)</sup><br>(min) | Beobachtete m/z im SIM-<br>Zeitfenster | „target ion“ <sup>2)</sup> , „qualifier ions“ <sup>3)</sup><br>(relative Häufigkeit (%)) |
|-------------------------------|------------------------------|--|--|
| 1                             | 21,0                         | 26, 27, 29, 30                         |  |
| Ethan                         | 22,5                         |  | 27 (100), 30 (85), 26 (65)   |
| N <sub>2</sub> O              | 25,6                         |  | 30 (100)   |
| Ethen                         | 27,5                         |  | 27 (100), 26 (94)  |
| 2                             | 29,7                         | 27, 29, 43                             |  |
| Propan                        | 34,2                         |  | 29 (100), 43 (54), 27 (34)   |
| 3                             | 36,7                         | 39, 41, 42                             |  |
| Propen                        | 40,9                         |  | 41 (100), 39 (72), 42 (68)   |
| 4                             | 42,0                         | 26, 41, 43, 58                         |  |
| Isobutan                      | 43,2                         |  | 43 (100), 41 (48), 58 (3)  |
| Acetylen                      | 43,8                         |  | 26 (100)   |
| Butan                         | 44,0                         |  | 43 (100), 41 (34), 58 (15)   |
| 5                             | 44,7                         | 39, 41, 56                             |  |
| <i>trans</i> -2-Buten         | 47,8                         |  | 41 (100), 56 (81), 39 (42)   |
| 1-Buten                       | 48,0                         |  | 41 (100), 56 (63), 39 (40)   |
| Isobuten                      | 48,6                         |  | 41 (100), 56 (73), 39 (53)   |
| <i>cis</i> -2-Buten           | 49,2                         |  | 41 (100), 56 (83), 39 (42)   |

1) Während der Analyse eines kompletten Fluges schwanken die Retentionszeiten typischerweise für alle Substanzen gleichförmig um 0,2 bis 0,4 min.

2) „target ion“ (Ziel-Ion) wird zur Quantifizierung verwendet.

3) „qualifier ions“ (Qualifizierungs-Ionen) werden zur Qualifizierung verwendet.

Tabelle 5. Substanzen mit Retentionszeiten und charakteristischen Ionen, sowie SIM-Zeitfenster mit Retentionszeiten und beobachtete Ionen (fortg.)

| SIM-Zeitfenster<br>Substanzen | t <sub>R</sub> <sup>1)</sup><br>(min) | Beobachtete m/z im SIM-<br>Zeitfenster | „target ion“ <sup>2)</sup> , „qualifier ions“ <sup>3)</sup><br>(relative Häufigkeit (%)) |
|-------------------------------|---------------------------------------|--|--|
| 6                             | 49,7                                  | 39, 40, 42, 43, 54                     |  |
| Isopentan                     | 50,9                                  |  | 43 (100), 42 (87), 39 (23), 40 (3)   |
| Pentan                        | 51,6                                  |  | 43 (100), 42 (60), 39 (14), 40 (2)   |
| Propin                        | 51,6                                  |  | 40 (100), 39 (84)  |
| 1,3-Butadien                  | 52,4                                  |  | 54 (100), 39 (78), 40 (2)  |
| 7                             | 52,75                                 | 41, 42, 55, 70                         |  |
| <i>trans</i> -2-Penten        | 54,1                                  |  | 55 (100), 70 (50), 42 (26), 41 (20)  |
| <i>cis</i> -2-Penten          | 55,4                                  |  | 55 (100), 70 (50), 42 (28), 41 (19)  |
| 8                             | 56,0                                  | 43, 56, 57, 67, 68, 71, 84             |  |
| Cyclohexan                    | 57,4                                  |  | 84 (100), 56 (89), 43 (7), 67 (5)  |
| 2-Methylpentan                | 57,6                                  |  | 43 (100), 71 (59), 57 (17), 56 (9)   |
| 3-Methylpentan                | 57,8                                  |  | 57 (100), 56 (85), 43 (23), 71 (9)   |
| Isopren                       | 58,4                                  |  | 67 (100), 68 (69)  |
| Hexan                         | 58,5                                  |  | 57 (100), 56 (50), 43 (50), 71 (6)   |
| 9                             | 62,7                                  | 43, 56, 57, 71, 78                     |  |
| Heptan                        | 64,7                                  |  | 43 (100), 71 (86), 57 (66), 56 (40)  |
| Benzol                        | 65,7                                  |  | 78 (100)   |
| 10                            | 66,7                                  | 91, 92, 105, 106, 18                   |  |
| Toluol                        | 74,1                                  |  | 91 (100), 92 (60)  |
| Wasser                        | -                                     |  | 18 (100)   |

1) Während der Analyse eines kompletten Fluges schwanken die Retentionszeiten typischerweise für alle Substanzen gleichförmig um 0,2 bis 0,4 min.

2) „target ion“ (Ziel-Ion) wird zur Quantifizierung verwendet.

3) „qualifier ions“ (Qualifizierungs-Ionen) werden zur Qualifizierung verwendet.

## II. 4. 2 Blindmessungen und Kalibrierung

Während jedes Meßtags wurde mindestens eine Blindmessung („Blank“), das heißt ein vollständiger Analysenlauf bei dem lediglich Spülgas (Helium) gesammelt wird, durchgeführt. Im Idealfall sollten die zu analysierenden Substanzen nicht in den Blindmessungen auf-

treten, doch in dem Bereich von einigen ppt bzw. pg war dies für mehrere Verbindungen nicht realisierbar.

Abbildung 10 zeigt den Vergleich einer typischen Blindmessung (unten) und einer Messung aus dem CARIBIC-Projekt (oben). Die Blindwerte sind für die meisten Komponenten wesentlich kleiner als das Meßsignal der Probe. Tendenziell wird bei gleicher Zahl der Kohlenstoffatome für ungesättigte Verbindungen (Alkene, Acetylen, Benzol) ein höhere Blindwert beobachtet als für gesättigte Verbindungen (Alkane). Zum Beispiel wird für Ethan kein Blindwert beobachtet, während Ethen und Acetylen in den Blindmessungen auftreten. Hierbei sollte angemerkt werden, daß die Empfindlichkeit des Massenspektrometers für Ethan und Ethen vergleichbar ist, und daß die Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen in urbaner Luft in der gleichen Größenordnung liegen, so daß ausgeschlossen werden kann, daß die NMKW-Blindmessungen durch eintretende Laborluft verursacht wurden.

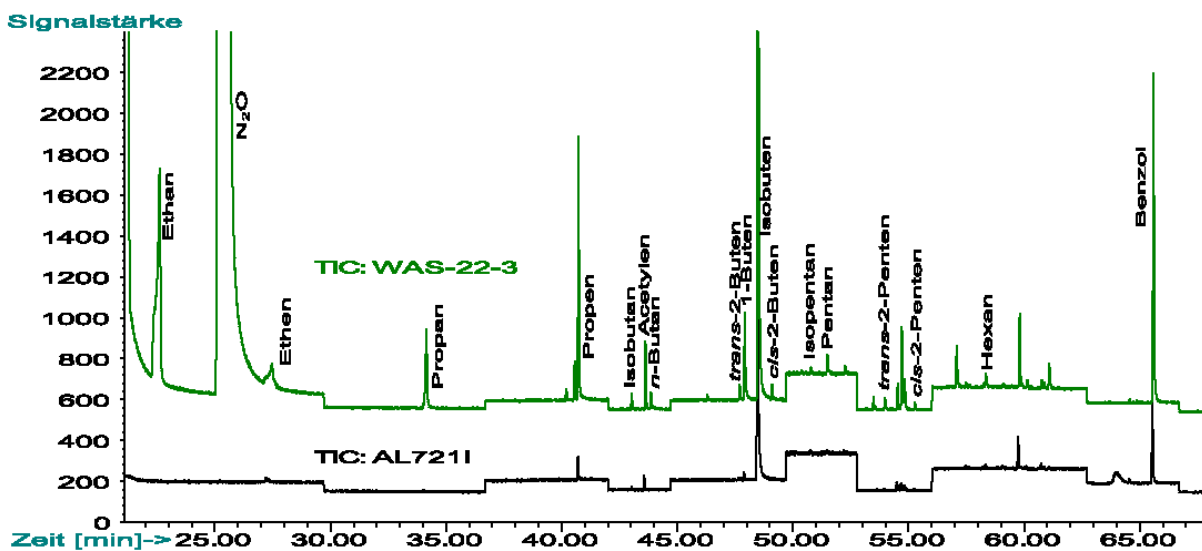


Abbildung 10. Vergleich Blindmessung und Messung einer Probe

Totalionen-Chromatogramme (TIC) einer Blindmessung (AL721I) und einer Probe des CARIBIC-Flugs 22 (WAS-22-3). Beide Chromatogramme sind um 400 Einheiten auf der Signalstärkeachse versetzt dargestellt. Die Sprünge in der Basislinie werden durch den unterschiedlichen Untergrund während der einzelnen SIM-Zeitfenster (vgl. Tabelle 5) verursacht.

Mit Hinblick auf die Quantifizierung der NMKW sind die Schwankungen der Blindwerte während einer Meßreihe wichtiger als die absoluten Blindwerte. Solange diese Schwankungen klein gegenüber den Meßwerten der Proben sind, können die Blindwerte bei der Berechnung der Konzentration einer Probe berücksichtigt werden (vgl. Kapitel II. 4. 3. 1), in einfachster Form durch Subtraktion der Peakflächen von Probe und Blindmessung.

Im Fall von Isobuten treten hohe (siehe Abbildung 10) und stark schwankende Blindwerte auf, so daß Isobuten nicht quantifiziert werden konnte. Ähnliche Beobachtungen bei anderen NMKW-Meßsystemen [Borchers, pers. Mitteilung][Blake et al., 1993] deuten darauf

hin, daß Komponenten des NMKW-Meßsystems Isobuten freisetzen. Die in den Druckmindernern, den Ventilen und den elektronischen Druckreglern enthaltenen Dichtungen bestehen aus verschiedenen Polymeren und könnten Quelle für diese und andere Monomere sein (z.B. Ethen, Propen und Butene), die in den Blindmessungen auftreten.

Die eigentliche Kalibrierung des NMKW-Meßsystems erfolgte mit Hilfe einer kommerziellen, zertifizierten Referenzgasmischung (RGM) des NPL („National Physical Laboratory“, UK). Die Referenzgasmischung wurde gravimetrisch hergestellt und besteht aus 30 Kohlenwasserstoffen in Stickstoff mit Mischungsverhältnissen zwischen 1 und 12 ppb und (siehe Kapitel VI. 3).

Durch Aufgabe verschiedener Volumina der Referenzgasmischung mittels der beiden Kalibrierschleifen (siehe Abbildung 6 an V1) wurden typischerweise zwei Kalibrierungen an jedem Meßtag durchgeführt. Unter Berücksichtigung der Blindmessungen wurde im Laufe jeder Meßreihe ein funktionaler (genauer ein linearer) Zusammenhang zwischen gemessener Peakfläche und dem Volumen der aufgegebenen Referenzgasmischung bzw. der absolut aufgegebenen Stoffmenge (in mol) der einzelnen NMKW ermittelt (siehe Kapitel II. 4. 3. 1).

Im Falle von Benzol, Heptan und Toluol waren die Kalibrierungen in der Entwicklungsphase des Systems nicht reproduzierbar. Bedingt durch die relativ niedrigen Dampfdrücke dieser Analyten (vgl. Tabelle 20) kam es zur physikalischen Adsorption innerhalb des analytischen Systems. Während die Kalibrierung von Benzol durch Erhöhung der Temperatur des gesamten Probenweges auf 60 °C wesentlich verbessert werden konnte, wurden für Toluol und Heptan weiterhin stark deformierte, schlecht integrierbarere Peaks und somit sehr schlechte Kalibrierungen erhalten. Wie in Kapitel II. 3. 4 diskutiert, traten bereits bei der Identifikation der anderen substituierten Benzole Probleme auf, so daß eine Kalibrierung nicht möglich war. Die Säulenschaltung wurde so angepaßt daß diese Substanzen nicht auf die Hauptsäule gelangten. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-NMKW quantifiziert werden konnten.

## **II. 4. 3 Kalibrierfunktion und Mischungsverhältnisse in einer Luftprobe**

### **II. 4. 3. 1 Bestimmung der Kalibrierfunktion**

Basierend auf den Mischungsverhältnissen der einzelnen NMKW in der Referenzgasmischung (RGM) sowie dem aufgegebenen Volumen der RGM ergibt sich ein funktionaler Zusammenhang zwischen absoluter Stoffmenge (in mol) der einzelnen aufgegebenen NMKW und den beobachteten Peakflächen. Die absolute Stoffmenge der einzelnen NMKW berechnet sich zu:

$$n_{\text{NMKW}} = \frac{\alpha_{\text{KS}} \cdot V_{\text{KS}} \cdot F_{\text{Aufgabe}} \cdot p_{\text{KS}}}{R \cdot T_{\text{KS}}} \cdot x_{\text{NMKW, RGM}} \quad (\text{II-6})$$

mit  $n_{\text{NMKW}}$  = absolute Stoffmenge des NMKW in mol,

$\alpha_{\text{KS}}$  = Ausdehnungskoeffizient der Kalibrierschleife

$$\approx 1 + 3 \cdot 1,73 \cdot 10^{-5} \frac{(t_{\text{KS}} - 23 \text{ } ^\circ\text{C})}{^\circ\text{C}} \quad [\text{Lide, 1995}],$$

$V_{\text{KS}}$  = gemittelttes Volumen der Kalibrierschleifen =  $(0,984 \pm 0,002) \cdot (10^{-2} \text{ m})^3$ ,

$F_{\text{Aufgabe}}$  = Anzahl der Aufgaben der RGM mit Hilfe der Kalibrierschleifen,

$T_{\text{KS}}, t_{\text{KS}}, p_{\text{KS}}$  = Temperatur bzw. Druck der Kalibrierschleife in K,  $^\circ\text{C}$  bzw. Pa,

$$R = \text{allgemeine Gaskonstante} = 8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \text{ und}$$

$x_{\text{NMKW, RGM}}$  = molares Mischungsverhältnis des NMKW in der Referenzgas Mischung in mol/mol.

Da die Kalibrierschleifen während des Spülens mit der RGM offen sind, wurde als Druck der Kalibrierschleife ( $p_{\text{KS}}$ ) der Atmosphärendruck im Labor angenommen, die Temperatur der Kalibrierschleife wurde auf  $60 \text{ } ^\circ\text{C}$  gehalten,  $V_{\text{KS}}$  wurde durch Auslitern bestimmt.

Für die Blindmessungen („Blanks“) ergibt sich aus  $F_{\text{Aufgabe}} = 0$  eine Stoffmenge von 0 mol. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurde ein linearer Zusammenhang zwischen der gemessenen Peakfläche und der absoluten Stoffmenge der einzelnen NMKW in der RGM ermittelt und als Kalibrierfunktion verwendet:

$$PA_{\text{NMKW}} = a_{\text{KF}} + b_{\text{KF}} \cdot n_{\text{NMKW}} \quad (\text{II-7})$$

mit  $PA_{\text{NMKW}}$  = Peakfläche des „target ion“ in Flächeneinheiten (FE),

$a_{\text{KF}}$  = Achsenabschnitt der Kalibrierfunktion in FE und

$b_{\text{KF}}$  = Steigung der Kalibrierfunktion in FE/mol.

Auf diese Weise wurde während jeder Meßwoche für jede Substanz eine Kalibriergerade ermittelt, typischerweise (bei 12 Proben) aus 3 Blindmessungen und 6 Kalibrierungen. Falls eine Kalibriergerade Auffälligkeiten aufwies (z.B.  $r^2 < 0,99$ ), wurden zunächst die einfließenden Parameter, z.B. die Integration, überprüft und gegebenenfalls wurde die untersuchte Substanz nicht berücksichtigt.

### II. 4. 3. 2 Berechnung der Mischungsverhältnisse einer Luftprobe

Zur Berechnung des molaren Mischungsverhältnisses  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  eines NMKW in einer Luftprobe wird die absolute Stoffmenge  $n_{\text{NMKW,Probe}}$  des NMKW durch die gesamte Stoffmenge  $n_{\text{Gesamt,Probe}}$  der Luftprobe dividiert:

$$x_{\text{NMKW,Probe}} = n_{\text{NMKW,Probe}} \cdot \frac{1}{n_{\text{Gesamt,Probe}}} \quad (\text{II-8})$$

Die absolute Stoffmenge  $n_{\text{NMKW,Probe}}$  wird mit Hilfe der Analysenfunktion berechnet, welche durch Auflösen der Kalibrierfunktion nach der Stoffmenge (vgl. Kapitel II. 4. 3. 1) erhalten wird:

$$n_{\text{NMKW,Probe}} = \frac{PA_{\text{NMKW,Probe}} - a_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \quad (\text{II-9})$$

Die gesamte Stoffmenge  $n_{\text{Gesamt,Probe}}$  der Luftprobe ergibt sich über das ideale Gasgesetz aus dem Volumen  $V_{\text{Probe}}$ , dem Druck  $p_o$  und der Temperatur  $T_R$  der Luftprobe sowie der allgemeinen Gaskonstante  $R$ :

$$n_{\text{Gesamt,Probe}} = \frac{p_o \cdot V_{\text{Probe}}}{R \cdot T_R} \quad (\text{II-10})$$

Damit ergibt sich das molare Mischungsverhältnis  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  eines NMKW in einer Luftprobe nach Einsetzen von II-9 und II-10 in II-8 zu:

$$x_{\text{NMKW,Probe}} = \frac{PA_{\text{NMKW,Probe}} - a_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \cdot \frac{R \cdot T_R}{p_o \cdot V_{\text{Probe}}} \quad (\text{II-11})$$

mit  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  = molares Mischungsverhältnis der Luftprobe in mol/mol,

$PA_{\text{NMKW,Probe}}$  = Peakfläche des NMKW der Probe in FE,

$a_{\text{KF}}$  und  $b_{\text{KF}}$  = Koeffizienten der Kalibrierfunktion in FE bzw. FE/mol,

$R$  = allgemeine Gaskonstante =  $8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ,

$T_R$  = Temperatur des Referenzvolumens in K,

$V_{\text{Probe}}$  = Volumen der Luftprobe in  $\text{m}^3$  und

$p_o$  = Standarddruck nach SATP = 1000 hPa.

### II. 4. 3. 3 Bestimmung des Volumens einer Luftprobe

Der Fluß der Probe durch das analytische System wird durch einen Massenflußregler (MKS, USA, Typ 1179A) kontrolliert, welcher nach der Anreicherungs-kapillare eingebaut ist,

um Kontaminationen auszuschließen. Prinzipiell läßt sich das Volumen der angereicherten Probe bestimmen, in dem der Fluß mit der Sammelzeit multipliziert wird. Da der Massenflußregler direkt nach dem Öffnen sehr ungenau regelt und temperaturabhängig ist, wurde ein besseres Verfahren zur Bestimmung des Probenvolumens gewählt. Während der Anreicherungsphase wird der Volumenstrom in ein zuvor evakuiertes, kalibriertes Referenzvolumen  $V_R = 2,5404 \text{ l} \pm 0,0006 \text{ l}$  geleitet und das Probenvolumen  $V_{\text{Probe}}$  wird über die Druckdifferenz bestimmt:

$$V_{\text{Probe}} = \frac{\Delta p_R \cdot V_R \cdot \alpha_R}{p_o} \quad (\text{II-12})$$

mit  $V_{\text{Probe}} = \text{Volumen der Luftprobe in m}^3$ ,

$\Delta p_R = \text{Druckdifferenz im Referenzvolumen} = p_{R,\text{max}} - p_{R,\text{min}}$  in Pa,

$p_{R,\text{max}} = \text{Druck im Referenzvolumen nach der Anreicherung in Pa}$ ,

$p_{R,\text{min}} = \text{Druck im Referenzvolumen vor der Anreicherung in Pa}$ ,

$V_R = \text{Volumen des Referenzvolumen} = (2,5404 \pm 0,0006) (10^{-1} \text{ m})^3$ ,

$\alpha_R = \text{Ausdehnungskoeffizient des Referenzvolumen}$

$$\approx 1 + 3 \cdot 1,73 \cdot 10^{-5} \frac{(t_R - 23 \text{ }^\circ\text{C})}{^\circ\text{C}} \quad [\text{Lide, 1995}],$$

$t_R = \text{Temperatur des Referenzvolumens} = \text{Umgebungstemperatur in } ^\circ\text{C}$  und

$p_o = \text{Standarddruck nach SATP} = 1000 \text{ hPa}$ .

Es sollte angemerkt werden, daß die Wahl des Standarddrucks  $p_o$  beliebig ist, da  $p_o$  nach Einsetzen von II-12 in II-11 bei der Berechnung von  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  gegen  $p_o$  gekürzt wird, so daß die endgültige Formel für  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  nicht von  $p_o$  abhängt:

$$x_{\text{NMKW,Probe}} = \frac{P_{\text{A}_{\text{NMKW,Probe}}} - a_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \cdot \frac{R \cdot T_R}{\Delta p_R \cdot V_R \cdot \alpha_R} \quad (\text{II-11a})$$

#### II. 4. 4 Abschätzung der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze (NWG) ist als die Konzentration definiert, die mit einer Sicherheit von 95 % von der Konzentration „null“ unterschieden werden kann. Die Berechnung erfolgt im allgemeinen basierend auf der Standardabweichung der Blindmessungen („Blank“). Dies erweist sich im vorliegenden Fall jedoch aus zwei Gründen als problematisch. Erstens läßt sich für Substanzen ohne Blindwert, z.B. Ethan, keine Standardabweichung des Blindwerts und folglich keine Nachweisgrenze berechnen. Zweitens sollte die Nachweisgrenze auf we-

sentlich mehr als drei Blindmessungen basieren, die typischerweise während der Analyse eines CARIBIC-Flugs durchgeführt werden.

Da die Unsicherheit des Achsenabschnitts der Kalibrierfunktion (vgl. Kapitel II. 4. 5. 1) als Maß für die Unsicherheit der Blindwerte anzusehen ist und typischerweise auf neun Messungen basiert (drei Blindwerten und sechs Kalibrierungen), wurde die Nachweisgrenze mit Hilfe der Unsicherheit des Achsenabschnitts der Kalibrierfunktion berechnet. Hierbei sollte angemerkt werden, daß diese Definition (teilweise) zu deutlich höheren aber plausibleren Nachweisgrenzen führt.

Um die Nachweisgrenze besser mit den Analysenergebnissen der Proben vergleichen zu können, wird sie ebenfalls als molares Mischungsverhältnis angegeben. Dies erfolgt durch Division der absoluten Stoffmenge durch die mittlere gesamte Stoffmenge der Luftproben der Meßperiode:

$$\begin{aligned} x_{\text{NWG, NMKW}} &= n_{\text{NWG, NMKW}} \cdot \frac{1}{\bar{n}_{\text{Gesamtprobe}}} & (II-13) \\ &= \frac{3 \cdot \delta a_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \cdot \frac{R \cdot \bar{T}_{\text{R}}}{\bar{V}_{\text{Probe}} \cdot p_0} \end{aligned}$$

mit  $x_{\text{NWG, NMKW}}$  = Nachweisgrenze des NMKW als molares Mischungsverhältnis in mol/mol,

$n_{\text{NWG, NMKW}}$  = Nachweisgrenze des NMKW als absolute Stoffmenge in mol,

$\bar{n}_{\text{Gesamtprobe}}$  = mittlere gesamte Stoffmenge der Luftproben der Meßperiode in mol,

$\delta a_{\text{KF}}$  = Unsicherheit des Achsenabschnitts  $a_{\text{KF}}$  der Kalibrierfunktion II-7 in FE,

$b_{\text{KF}}$  = Steigung der Kalibrierfunktion II-7 in FE/mol,

$R$  = allgemeine Gaskonstante =  $8,314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ ,

$\bar{T}_{\text{R}}$  = mittlere Temperatur des Referenzvolumens in K,

$\bar{V}_{\text{Probe}}$  = mittleres Volumen der Proben in  $\text{m}^3$  und

$p_0$  = Standarddruck = 1000 hPa.

## II. 4. 5 Abschätzung der Unsicherheit der NMKW-Messungen

Die Unsicherheit der NMKW-Messungen setzt sich aus einer statistischen Unsicherheit und einem systematischen Fehler zusammen. Während systematische Fehler im allgemeinen nur durch Vergleich mit unabhängigen Messungen aufgedeckt werden können, kann die statistische Unsicherheit mathematisch abgeschätzt werden.

### II. 4. 5. 1 Abschätzung der statistischen Unsicherheit

Ausgehend von Gleichung II-11a ergibt sich, mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung [Taylor, 1997], das Quadrat der relativen Unsicherheit von  $x_{\text{NMKW,Probe}}$  zu:

$$\left( \frac{\delta x_{\text{NMKW,Probe}}}{x_{\text{NMKW,Probe}}} \right)^2 = \left( \frac{1}{\text{PA}_{\text{NMKW,Probe}} - a_{\text{KF}}} \right)^2 \cdot \left( \delta \text{PA}_{\text{NMKW,Probe}}^2 + \delta a_{\text{KF}}^2 \right) + \left( \frac{\delta b_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \right)^2 + \left( \frac{\delta T_{\text{R}}}{T_{\text{R}}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \Delta p_{\text{R}}}{\Delta p_{\text{R}}} \right)^2 + \left( \frac{\delta V_{\text{R}}}{V_{\text{R}}} \right)^2 \quad (\text{II-14})$$

mit  $\delta \text{PA}_{\text{NMKW,Probe}}$  = Unsicherheit der Peakfläche  $\text{PA}_{\text{NMKW,Probe}}$  des NMKW der Probe in FE,

$\delta a_{\text{KF}}$  und  $\delta b_{\text{KF}}$  = Unsicherheiten der Koeffizienten  $a_{\text{KF}}$  und  $b_{\text{KF}}$  der Kalibrierfunktion II-7 in FE bzw. FE/mol,

$$\left( \frac{\delta T_{\text{R}}}{T_{\text{R}}} \right) \approx \left( \frac{1 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) \approx 0,3 \%$$

= rel. Unsicherheit der Temperatur des Referenzvolumens  $T_{\text{R}}$ ,

$$\left( \frac{\delta \Delta p_{\text{R}}}{\Delta p_{\text{R}}} \right) \approx \left( \frac{1 \text{ hPa}}{133 \text{ hPa}} \right) \approx 0,8 \%$$

= rel. Unsicherheit der Druckdifferenz des Referenzvolumens  $\Delta p_{\text{R}}$  und

$$\left( \frac{\delta V_{\text{R}}}{V_{\text{R}}} \right) \approx \left( \frac{0,0006 \text{ L}}{2,5404 \text{ L}} \right) \approx 0,02 \%$$

= rel. Unsicherheit des Volumens des Referenzvolumens  $V_{\text{R}}$ .

Die relativen Unsicherheiten der Temperatur  $T_{\text{R}}$  und des Volumens  $V_{\text{R}}$  des Referenzvolumens können im Vergleich zu der Unsicherheit der Peakfläche  $\text{PA}$ , der Unsicherheit der Druckdifferenz des Referenzvolumens  $\Delta p_{\text{R}}$  und den Unsicherheiten der Koeffizienten  $a_{\text{KF}}$  und  $b_{\text{KF}}$  der Kalibrierfunktion vernachlässigt werden. Somit vereinfacht sich Gleichung II-14 zu:

$$\left( \frac{\delta x_{\text{NMKW,Probe}}}{x_{\text{NMKW,Probe}}} \right)^2 = \left( \frac{1}{\text{PA}_{\text{NMKW,Probe}} - a_{\text{KF}}} \right)^2 \cdot \left( \delta \text{PA}_{\text{NMKW,Probe}}^2 + \delta a_{\text{KF}}^2 \right) + \left( \frac{\delta b_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}} \right)^2 + \left( \frac{\delta \Delta p_{\text{R}}}{\Delta p_{\text{R}}} \right)^2 \quad (\text{II-14a})$$

Die Koeffizienten  $a_{\text{KF}}$  und  $b_{\text{KF}}$  der Kalibrierfunktion II-7 wurden mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wie folgt abgeschätzt [Taylor, 1997]. Sind zwei Größen über einen linearen Zusammenhang verknüpft, z.B. die Kalibrierfunktion II-7,

$$\text{PA}_{\text{NMKW}} = a_{\text{KF}} + b_{\text{KF}} \cdot n_{\text{NMKW}} \quad (\text{II-7})$$

lassen sich mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate die besten Schätzwerte für  $a_{KF}$  und  $b_{KF}$  ermitteln:

$$a_{KF} = \frac{\sum n_i^2 \sum PA_i - \sum n_i \sum n_i \cdot PA_i}{\Delta} \quad (II-15)$$

$$b_{KF} = \frac{N \sum n_i \cdot PA_i - \sum n_i \sum PA_i}{\Delta} \quad (II-16)$$

$$\text{mit } \Delta = N \sum n_i^2 - (\sum n_i)^2,$$

$$n = n_{NMKW}, PA = PA_{NMKW},$$

$N$  = Zahl der Meßpaare  $(n_i, PA_i)$ , wobei die Summen jeweils von  $i = 1$  bis  $N$  laufen.

Des weiteren können die Unsicherheiten der Peakfläche  $PA_{NMKW}$  sowie die Unsicherheiten in  $a_{KF}$  und  $b_{KF}$  abgeschätzt werden zu:

$$\delta PA_{NMKW} = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum (PA_i - a_{KF} - b_{KF} \cdot n_i)^2} \quad (II-17)$$

$$\delta a_{KF} = \delta PA_{NMKW} \cdot \sqrt{\frac{\sum n_i^2}{\Delta}} \quad (II-18)$$

$$\delta b_{KF} = \delta PA_{NMKW} \cdot \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \quad (II-19)$$

mit  $N$  = Zahl der Meßpaare  $n, PA$ ,

wobei die Summen jeweils von  $i = 1$  bis  $N$  laufen.

Diese statistische Abschätzung erfolgt unter der Annahme, daß die Unsicherheit der Stoffmenge  $n_{NMKW}$  klein gegenüber der Unsicherheit der Peakfläche  $PA_{NMKW}$  ist [Details in *Taylor, 1997*], was im weiteren diskutiert wird. Ausgehend von Gleichung II-6 ergibt sich, mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung, das Quadrat der relativen Unsicherheiten der Stoffmenge  $n_{NMKW}$  zu:

$$\left( \frac{\delta n_{NMKW}}{n_{NMKW}} \right)^2 = \left( \frac{\delta V_{KS}}{V_{KS}} \right)^2 + \left( \frac{\delta p_{KS}}{p_{KS}} \right)^2 + \left( \frac{\delta T_{KS}}{T_{KS}} \right)^2 + \left( \frac{\delta x_{NMKW, RGM}}{x_{NMKW, RGM}} \right)^2 \quad (II-20)$$

mit  $\delta n_{NMKW}$  = Unsicherheit der aufgegebenen Stoffmenge  $n_{NMKW}$  in mol,

$$\left( \frac{\delta V_{KS}}{V_{KS}} \right) \approx \left( \frac{0,984 \text{ ml}}{0,002 \text{ ml}} \right) \approx 0,2 \%$$

= rel. Unsicherheit des Volumens der Kalibrierschleife  $V_{KS}$ ,

$$\left( \frac{\delta p_{KS}}{p_{KS}} \right) \approx \left( \frac{1,3 \text{ hPa}}{1000 \text{ hPa}} \right) \approx 0,1 \%$$

= rel. Unsicherheit des Drucks der Kalibrierschleife  $p_{KS}$ ,

$$\left( \frac{\delta T_{KS}}{T_{KS}} \right) \approx \left( \frac{1 \text{ K}}{298 \text{ K}} \right) \approx 0,3 \%$$

= rel. Unsicherheit der Temperatur der Kalibrierschleife  $T_{KS}$  und

$$\left( \frac{\delta x_{NMKW, RGM}}{x_{NMKW, RGM}} \right) \approx 2 \%$$

= rel. Unsicherheit des Mischungsverhältnis der RGM  $x_{NMKW, RGM}$  (siehe Tabelle 19).

Die relativen Unsicherheiten des Volumens  $V_{KS}$ , des Drucks  $p_{KS}$  und der Temperatur  $T_{KS}$  der Kalibrierschleife können im Vergleich zu der relativen Unsicherheit der Peakfläche  $PA$  vernachlässigt werden. Die relative Unsicherheit des Mischungsverhältnisses der Referenzgas Mischung  $x_{NMKW, RGM}$  ( $\approx 2 \%$ , siehe Tabelle 19) kann dagegen nicht vernachlässigt werden. Da diese Unsicherheit als vorgegebener systematischer Fehler angesehen werden kann, sollte sie nicht in den, durch die Messung bedingten, statistischen Fehler einbezogen werden, sondern erst abschließend berücksichtigt werden. Somit ist die Annahme, daß die Unsicherheit der Stoffmenge  $n$  klein gegenüber der Unsicherheit der Peakfläche  $PA$  ist, erfüllt und Gleichungen II-14a sowie II-15 bis II-19 können zur Abschätzung der statistischen Unsicherheit der relativen Unsicherheit von  $x_{NMKW, Probe}$  verwendet werden.

Die kombinierte relative Unsicherheit schließt, sowohl die durch die Messung bedingte Unsicherheit des Mischungsverhältnisses als auch, die Unsicherheit der Referenzgas Mischung ein. Analog zu ISO 17025 [ISO/IEC, 1999] ergibt sich das Quadrat der kombinierten relativen Unsicherheit des Mischungsverhältnisses als die quadratische Summe, der durch die Messung bedingten relativen Unsicherheit von  $x_{NMKW, Probe}$  und der Unsicherheit des Mischungsverhältnisses der RGM  $x_{NMKW, RGM}$ :

$$\left( \frac{\delta x_{\text{kombiniert}}}{x_{\text{kombiniert}}} \right)^2 = \left( \frac{\delta x_{NMKW, Probe}}{x_{NMKW, Probe}} \right)^2 + \left( \frac{\delta x_{NMKW, RGM}}{x_{NMKW, RGM}} \right)^2 \quad (II-21)$$

Hieraus ergibt sich nach Einsetzen von Gleichung II-14a das Quadrat der relativen kombinierten Unsicherheit zu:

$$\left(\frac{\delta x_{\text{kombiniert}}}{x_{\text{kombiniert}}}\right)^2 = \left(\frac{1}{PA_{\text{NMKW,Probe}} - a_{\text{KF}}}\right)^2 \cdot (\delta PA_{\text{NMKW,Probe}}^2 + \delta a_{\text{KF}}^2) + \left(\frac{\delta b_{\text{KF}}}{b_{\text{KF}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta \Delta p_{\text{R}}}{\Delta p_{\text{R}}}\right)^2 + \left(\frac{\delta x_{\text{NMKW,RGM}}}{x_{\text{NMKW,RGM}}}\right)^2 \quad (\text{II-21a})$$

mit  $\delta PA_{\text{NMKW,Probe}}$  = Unsicherheit der Peakfläche  $PA_{\text{NMKW,Probe}}$  des NMKW der Probe in FE,  $\delta a_{\text{KF}}$  und  $\delta b_{\text{KF}}$  = Unsicherheiten der Koeffizienten  $a_{\text{KF}}$  und  $b_{\text{KF}}$  der Kalibrierfunktion II-7 in FE bzw. FE/mol,

$\delta \Delta p_{\text{R}}$  = Unsicherheit der Druckdifferenz  $\Delta p_{\text{R}}$  des Referenzvolumens in Pa und

$\delta x_{\text{NMKW,RGM}}$  = Unsicherheit des Mischungsverhältnisses  $x_{\text{NMKW,RGM}}$  der RGM in mol/mol.

In Tabelle 6 sind, für die wichtigsten NMHC, die berechneten Mischungsverhältnisse und die abgeschätzten kombinierte Unsicherheit für drei CARIBIC-Proben angegeben. Bei Substanzen mit kleineren Mischungsverhältnissen (z.B. Butan und Isobutan) kann die abgeschätzte kombinierte Unsicherheit (in Prozent) relativ groß werden. Die durch die Unsicherheit der Peakfläche ( $\delta PA_{\text{NMKW,Probe}}$ ) bedingte kombinierte Unsicherheit beträgt dann 20 % und mehr, der Beitrag durch die Unsicherheit des Achsenabschnitts ( $\delta a_{\text{KF}}$ ) ist etwa halb so groß. Je größer die Mischungsverhältnisse sind, desto wichtiger werden die Beiträge die durch die Unsicherheiten der Steigung ( $\delta b_{\text{KF}}$ ) und des Mischungsverhältnisses der RGM ( $\delta x_{\text{NMKW,RGM}}$ ) verursacht werden. Bei Ethan dominieren diese beiden Unsicherheiten gegenüber den anderen. Die absoluten Unsicherheiten betragen wenige ppt bis einige 10 ppt.

Tabelle 6. Mischungsverhältnisse und kombinierte Unsicherheit für drei CARIBIC-Proben

|          | WAS-24-1   | WAS-28-1 | WAS-25-5 | WAS-24-1                              | WAS-28-1 | WAS-25-5 |
|----------|--|----------|----------|---------------------------------------|----------|----------|
|          | Mischungsverhältnis und kombinierte Unsicherheit (ppt) |          |          | kombinierte relative Unsicherheit (%) |          |          |
| Ethan    | 390 ± 9  | 372 ± 8  | 807 ± 18 | 2,4                                   | 2,2      | 2,3      |
| Ethen    | 311 ± 10   | 85 ± 6   | 139 ± 4  | 3,3                                   | 6,9      | 3,1      |
| Propan   | 41 ± 2   | 52 ± 2   | 151 ± 3  | 3,7                                   | 3,1      | 2,2      |
| Propen   | 218 ± 8  | 73 ± 4   | 74 ± 4   | 3,5                                   | 4,8      | 5,4      |
| Isobutan | 3,8 ± 1,1  | 17 ± 1   | 20 ± 1   | 30                                    | 7,1      | 4,1      |
| Butan    | 9 ± 2  | 11 ± 1   | 37 ± 3   | 23                                    | 7,8      | 7,1      |
| Acetylen | 94 ± 9   | 94 ± 5   | 369 ± 19 | 9,6                                   | 5,6      | 5,1      |
| Benzol   | 86 ± 8   | 73 ± 7   | 114 ± 8  | 8,8                                   | 9,1      | 6,8      |

### II. 4. 5. 2 Kalibrierfunktion und Analysenbereich

Die Linearität des Massenspektrometers innerhalb des kalibrierten Bereichs wurde während jeder Meßwoche anhand der ermittelten Kalibriergeraden und der Korrelationskoeffizienten bestätigt. Im Idealfall sollten die absoluten Stoffmengen der analysierten Luftproben (Analysenbereich) innerhalb des mit der Referenzgasmischung (RGM) kalibrierten Bereichs liegen. Im Gegensatz zu atmosphärischen Bedingungen, unter denen die Mischungsverhältnisse von Ethan und Propan größer sind, als die der meisten anderen NMKW, sind in der RGM alle NMKW mit vergleichbaren Mischungsverhältnissen enthalten. Daher liegen die absoluten Stoffmengen von Ethan und Propan für Luftproben oft oberhalb des kalibrierten Bereichs, siehe Tabelle 7. Die absoluten Stoffmengen anderer NMKW mit höheren natürlichen Mischungsverhältnissen (Ethen, Propen, Isobutan, Butan, Acetylen und Benzol) liegen größtenteils in dem kalibrierten Bereich, für NMKW mit niedrigeren Mischungsverhältnissen liegen die absoluten Stoffmengen am unteren Ende der Kalibrierung.

Die Abweichungen, die sich daraus für Ethan und Propan ergeben, wurden abgeschätzt, indem eine Kalibrierung mit der doppelten, dreifachen und vierfachen der sonst verwendeten maximalen Menge der RGM durchgeführt wurde. Hierbei wurden bis zu 40 ml RGM (anstatt 10 ml) aufgegeben, entsprechend 10,9 pmol Ethan und 4,12 pmol Propan.

*Tabelle 7. Kalibrierter Bereich und Analysenbereich für NMKW mit höheren natürlichen Mischungsverhältnissen*

|          | Kalibrierung             |                          | 90 % der CARIBIC-Meßwerte <sup>1)</sup> |                          |
|----------|--------------------------|--------------------------|---|--------------------------|
|          | n <sub>Min.</sub> (pmol) | n <sub>Max.</sub> (pmol) | n <sub>Min.</sub> (pmol)                | n <sub>Max.</sub> (pmol) |
| Ethan    | 0,27                     | 2,7                      | 4,6                                     | 19,2 <sup>2)</sup>       |
| Ethen    | 0,43                     | 4,3                      | 0,68                                    | 2,43                     |
| Propan   | 0,10                     | 1,0                      | 0,43                                    | 3,3 <sup>2)</sup>        |
| Propen   | 0,27                     | 2,7                      | 0,29                                    | 1,68                     |
| Isobutan | 0,12                     | 1,2                      | 0,03                                    | 0,48                     |
| Butan    | 0,10                     | 1,0                      | 0,07                                    | 0,91                     |
| Acetylen | 0,36                     | 3,6                      | 0,61                                    | 2,72                     |
| Benzol   | 0,14                     | 1,38                     | 0,39                                    | 1,36                     |

1) Nach Berücksichtigung der Nachweisgrenzen wurden die oberen und unteren 5 % der CARIBIC-Meßwerte verworfen, um das angegebene 90 % Intervall zu erhalten.

2) Die absoluten Stoffmengen von Ethan und Propan liegen oft oberhalb des kalibrierten Bereichs. Es wurde experimentell abgeschätzt, daß die ermittelten Ethan und Propan Mischungsverhältnisse um bis zu 4 % vermindert werden müssen.

Für alle C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-NMKW traten keine signifikanten Abweichungen von der Linearität auf, exemplarisch für Ethan und Propan in Abbildung 11 gezeigt, der schlechteste Korrelationskoeffizient wurde mit  $r^2 = 0,991$  für Benzol ermittelt. Dies belegt, daß innerhalb des linearen Bereichs des Massenspektrometers gemessen wurde.

Dennoch wurde, gegenüber der Kalibrierung mit dem normalen maximalen Volumen von 10 ml RGM, eine leichte Abnahme der berechneten Mischungsverhältnisse um bis zu 3,6 % für Ethan und 4,2 % für Propan festgestellt, siehe Abbildung 11. Basierend auf dieser Meßreihe, wurden Ethan und Propan bei der normalen Kalibrierung systematisch um bis zu ~ 4 % überschätzt. Die hierdurch zusätzlich verursachte Unsicherheit der Mischungsverhältnisse von Ethan und Propan hat die gleiche Größenordnung wie die in Kapitel II. 4. 5. 1 abgeschätzte Unsicherheit und ist daher signifikant.

Um die verschiedenen NMKW entsprechend ihrer stark unterschiedlichen, natürlichen Mischungsverhältnisse besser kalibrieren zu können, soll in Zukunft eine dynamischen Verdünnung der Referenzgasmischung entwickelt werden.

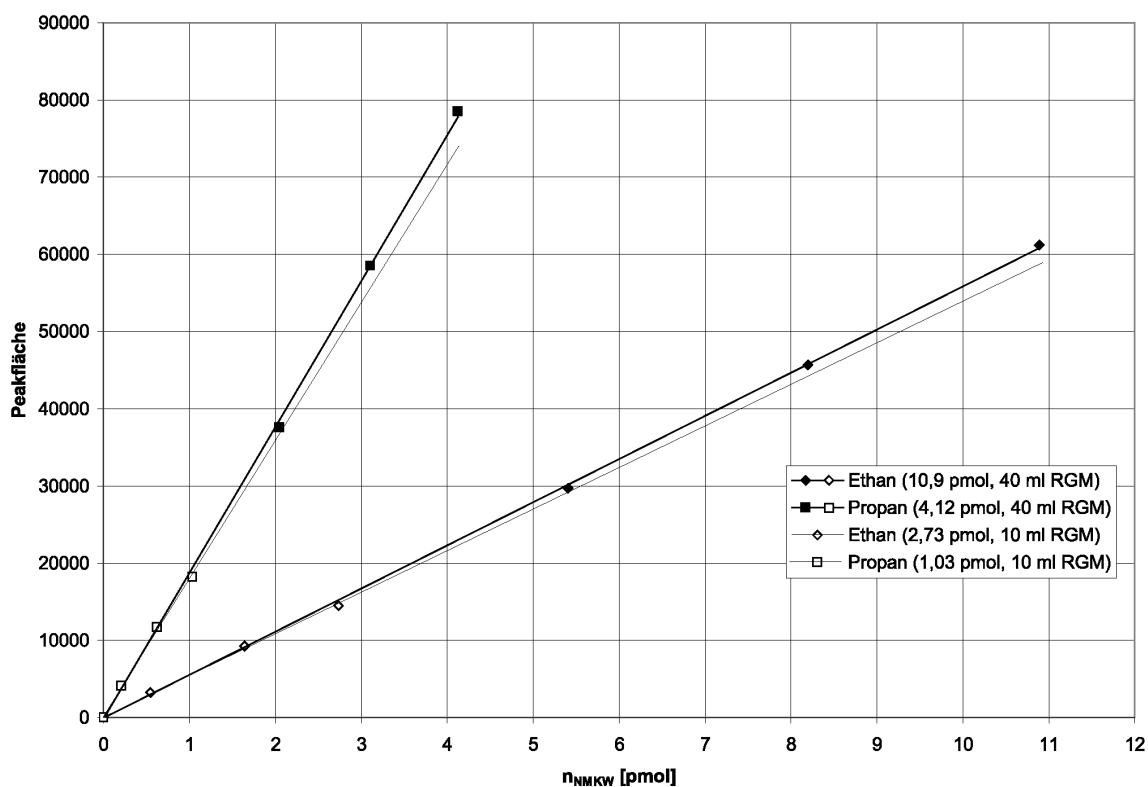


Abbildung 11. Vergleich der Kalibrierungen mit normalem und erhöhtem Volumen der Referenzgasmischung

Dargestellt sind die Regressionsgeraden für Ethan und Propan bei normalem und erhöhtem Volumen der RGM. Bei normaler Kalibrierung wurden bis zu 10 ml RGM aufgegeben (offene Symbole, dünne Linie). Bei erweiterter Kalibrierung wurden bis zu 40 ml RGM aufgegeben (offene und gefüllte Symbole, fette Linie). Darauf basierend wurden Ethan und Propan bei der normalen Kalibrierung um bis zu ~ 4 % überschätzt.

### II. 4. 5. 3 Vergleich der Meßergebnisse mit anderen Laboratorien

Die Richtigkeit der Meßergebnisse bzw. der gesamte systematische Fehler kann im allgemeinen nur durch Vergleich mit unabhängigen Meßmethoden überprüft werden, z.B. durch Austausch einer Probe mit anderen Laboratorien. Im Zeitraum dieser Arbeit war es nicht möglich, an allen Phasen eines internationalen Vergleichsexperiment wie NOMHICE [Apel und Calvert, 1994; Apel et al., 1994; Apel et al., 1999] („Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment“) oder AMOHA („Accurate Measurement of Hydrocarbons in Air“, EU-Projekt) mitzuwirken. Um dennoch eine Abschätzung für die Richtigkeit der in dieser Arbeit ermittelten Mischungsverhältnisse zu bekommen, wurde eine Probe des NOMHICE-Vergleichsexperiments vom NCAR („National Center for Atmospheric Research“, USA, E. Apel) und eine Probe des Instituts für Chemie und Dynamik der Geosphäre (ICG-3, Forschungszentrum Jülich, R. Koppmann) gemessen.

Die Probe aus dem NOMHICE-Experiment enthielt eine künstliche NMKW-Mischung im oberen ppb-Bereich, die bis zu 40 mal höhere Mischungsverhältnisse aufwies als die Referenzgasmischung des NPL (vgl. Tabelle 8 und Tabelle 19). Sie wurde wie eine normale Luftprobe analysiert, das Volumen wurde jedoch so weit wie möglich reduziert (164 ml bzw. 78 ml).

Tabelle 8. Mischungsverhältnisse in der Probe des NOMHICE-Experiments

|                         | Mischungsverhältnisse und Mittelwerte (ppb) |        |        |        |          |        |          |
|-------------------------|---|--------|--------|--------|----------|--------|----------|
|                         | Ethan                                       | Ethen  | Propan | Propen | Isobutan | Butan  | Acetylen |
| MPI-C <sup>1)</sup>     | 153,6                                       | 56,1   | 68,0   | 15,9   | 24,6     | 39,8   | 48,4     |
| MPI-C <sup>2)</sup>     | 153,6                                       | 55,6   | 67,5   | 15,5   | 24,1     | 38,5   | 46,8     |
| NCAR <sup>3)</sup>      | 137,6                                       | 48,2   | 58,7   | 13,8   | 20,0     | 29,7   | 42,9     |
| Differenz <sup>4)</sup> | + 12 %                                      | + 16 % | + 16 % | + 14 % | + 22 %   | + 32 % | + 11 %   |
|                         | Isopentan                                   | Pentan |        |        |          |        |          |
| MPI-C <sup>1)</sup>     | 63,7  | 28,5   |        |        |          |        |          |
| MPI-C <sup>2)</sup>     | 62,2  | 27,8   |        |        |          |        |          |
| NCAR <sup>3)</sup>      | 51,3  | 23,7   |        |        |          |        |          |
| Differenz <sup>4)</sup> | + 23 %                                      | + 19 % |        |        |          |        |          |

1) 164 ml Probe aufgegeben.

2) 78 ml Probe aufgegeben.

3) Angaben der Mischungsverhältnisse des NCAR.

4) Prozentuelle Differenz des Mittelwertes der zwei Messungen des MPI-C zu den Angaben des NCAR.

Tabelle 8 zeigt die ermittelten Mischungsverhältnisse und die Angaben des NCAR für die NOMHICE-Probe. Im Vergleich zu den Angaben des NCAR, wurden für alle NMKW höhere Mischungsverhältnisse gemessen (+ 11 bis + 32 %), was auf einen systematischen Fehler hindeutet.

Eine der möglichen Ursachen für eine systematische Abweichung ist, daß die Volumina der Probe oder der Kalibrierschleifen falsch bestimmt wurden. Die mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung ermittelten Unsicherheiten des Volumens des Referenzvolumens  $V_R$ , des Volumens der Kalibrierschleifen  $V_{KS}$ , sowie des Druckanstiegs  $\Delta p_R$  in dem Referenzvolumen sind jedoch zu klein, um dies zu erklären (siehe Kapitel II. 4. 5. 1).

Des weiteren können die Skalen des NPL (Referenzgasmischung) und des NCAR (NOMHICE-Probe) voneinander abweichen, doch die zertifizierte Unsicherheit der NPL Referenzgasmischung beträgt lediglich  $\sim 2\%$  (siehe Tabelle 19), die des NOMHICE-Experiments 2 bis 3 % [Apel und Calvert, 1994; Apel et al., 1994].

Eine Erklärung dieses systematischen Unterschieds kann die in Kapitel II. 4. 5. 2 gemachte experimentelle Beobachtung sein, daß die ermittelten NMKW-Mischungsverhältnisse systematisch zu groß sind, wenn die Messungen oberhalb des kalibrierten Bereichs erfolgen. Aufgrund der hohen Mischungsverhältnisse der NOMHICE-Probe ist es darüber hinaus sogar möglich, daß die Messungen außerhalb des linearen Bereichs des MSD durchgeführt wurden (laut Hersteller  $10^3 - 10^4$ ). Daß bei verschiedenen Volumina der NOMHICE-Probe (164 ml bzw. 78 ml) lediglich Abweichungen der berechneten Mischungsverhältnisse von bis zu 3 % auftraten, spricht jedoch dafür, daß auch bei den hohen Mischungsverhältnissen der NOMHICE-Probe im linearen Bereich des MSD gemessen wurde. Um diese potentielle Fehlerquellen auszuschließen, sollen in Zukunft vergleichbar hoch konzentrierte, zertifizierte Proben über eine zusätzliche Kalibrierschleife aufgegeben werden. Die NOMHICE-Probe des NCAR wurde nicht anstelle der RGM an dem Kalibrierventil V1 angeschlossen (vgl. Abbildung 6), um eine Kontamination der Kalibrierschleifen und des Kalibrierventils zu vermeiden.

Als weitere Vergleichsprobe wurde eine Probe eines Arbeitsstandards (ALU49965) aus dem ICG-3 (Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Forschungszentrum Jülich, R. Koppmann) gemessen. Dazu wurde der Arbeitsstandard am ICG-3 in einen SilcoSteel-Behälter abgefüllt. In Tabelle 9 sind die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse aus 9 Messungen (3 x 342 ml und 6 x 165 ml) am MPI-C, die Standardabweichungen (absolut, relativ) sowie die Angaben des ICG-3 aus 3 Messungen (Mischungsverhältnis, Reproduzierbarkeit) und die prozentuelle Differenz zwischen MPI-C und ICG-3 wiedergegeben.

Tabelle 9. Mischungsverhältnisse in der Probe des ICG-3

| Mittelwerte und Standardabweichungen der Mischungsverhältnisse (ppt) |                                    |            |                     |                |          |                       |                                      |
|--|------------------------------------|------------|---------------------|----------------|----------|-----------------------|--------------------------------------|
|  | Ethan                              | Ethen      | Propan              | Propen         | Isobutan | Butan                 | Acetylen                             |
| MPI-C <sup>1)</sup>  | 2750                               | 1488       | 1513                | 161            | 578      | 1075                  | 972                                  |
| $\sigma$   | 150                                | 82         | 76                  | 12             | 29       | 54                    | 61                                   |
| $\sigma_{\text{rel}}$  | 5,6 %                              | 5,5 %      | 5,0 %               | 7,5 %          | 4,9 %    | 5,0 %                 | 6,3 %                                |
| ICG-3 <sup>2)</sup>  | 2595                               | 1419       | 1349                | 130            | 499      | 1031                  | 792                                  |
| Reprod. <sup>2)</sup>  | 5 %                                | 2 %        | 1 %                 | 33 %           | 2 %      | 2 %                   | 5 %                                  |
| Differenz <sup>2)</sup>  | + 6,0 %                            | + 4,9 %    | + 12 %              | + 24 %         | + 16 %   | + 4,3 %               | + 23 %                               |
|  | <i>trans</i> -2-Buten              | 1-Buten    | <i>cis</i> -2-Buten | Isopentan      | Pentan   | 1,3-Butadien          | <i>trans</i> -2-Penten <sup>3)</sup> |
| MPI-C <sup>1)</sup>  | 13,0                               | 49,6       | 15,4                | 1006           | 606      | 18,8                  | 10,2                                 |
| $\sigma$   | 1,2                                | 3,6        | 1,8                 | 51             | 32       | 1,3                   | 0,6                                  |
| $\sigma_{\text{rel}}$  | 9,1 %                              | 7,3 %      | 12 %                | 5,1 %          | 5,4 %    | 6,8 %                 | 5,9 %                                |
| ICG-3 <sup>2)</sup>  | 8,2                                | 33         | 4,3                 | 1163           | 670      | 14                    | 3,9                                  |
| Reprod. <sup>2)</sup>  | 36 %                               | 5 %        | 36 %                | 1 %            | 1 %      | 14 %                  | 27 %                                 |
| Differenz <sup>2)</sup>  | + 62 %                             | + 50 %     | + 290 %             | - 14 %         | - 10 %   | + 35 %                | + 156 %                              |
|  | <i>cis</i> -2-Penten <sup>3)</sup> | Cyclohexan | 2-Methylpentan      | 3-Methylpentan | Hexan    | Isopren <sup>3)</sup> | Benzol                               |
| MPI-C <sup>1)</sup>  | 5,9                                | 75,3       | 236                 | 145,3          | 210      | 10,3                  | 555                                  |
| $\sigma$   | 0,3                                | 3,7        | 14                  | 7,5            | 19       | 0,3                   | 42                                   |
| $\sigma_{\text{rel}}$  | 5,6 %                              | 4,9 %      | 5,9 %               | 5,2 %          | 9,2 %    | 3,2 %                 | 7,6 %                                |
| ICG-3 <sup>2)</sup>  | 2,2                                | 92         | 255                 | 172            | 229      | 13                    | 432                                  |
| Reprod. <sup>2)</sup>  | 11 %                               | 3 %        | 2 %                 | 3 %            | 2 %      | 8 %                   | 2 %                                  |
| Differenz <sup>2)</sup>  | + 195 %                            | - 18 %     | - 7,5 %             | - 16 %         | - 8,1 %  | - 21 %                | + 29 %                               |

1) Die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse wurden aus 9 (3 x 342 ml und 6 x 165 ml) Messungen bestimmt

2) Angaben des ICG-3 für Mittelwert und prozentuelle Reproduzierbarkeit, sowie prozentuelle Differenz des Mittelwertes der 9 Messungen des MPI-C zu den Angaben des ICG-3.

3) Bei *trans*-2-Penten, *cis*-2-Penten und Isopren sind jeweils 3 Werte unter der Nachweisgrenze.

Im Gegensatz zu den Vergleichsmessungen an der NOMHICE-Probe bei der nur positive Differenzen auftraten, wurden hier auch negative Abweichungen von den Vorgaben beobachtet. Die Mischungsverhältnisse von Ethan, Ethen, Propan, Butan, Pentan, 2-Methylpentan und Hexan stimmen innerhalb von  $\pm 12$  % überein. Die Ergebnisse für Propan, Propen, Isobutan,

Acetylen, Isopentan, Cyclohexan, 3-Methylpentan und Isopren weisen Differenzen bis zu  $\pm 24\%$  auf. Für die verbleibenden Substanzen wurden teilweise sehr starke Abweichungen beobachtet.

Auffallend ist, daß hohe Differenzen für die Substanzen auftreten, bei denen das ICG-3 schlechte Reproduzierbarkeiten angibt. Die schlechten Reproduzierbarkeiten des ICG-3 sind im Fall der Butene auf hohe und stark variable Blindwerte des verwendeten Nafion-Trockners (DuPont, USA), sowie die relativ geringen Mischungsverhältnisse, zurückzuführen [Gautrois, pers. Mitteilung]. Der Grund für die schlechte Reproduzierbarkeit von Propen bei der Messung von ALU49965 am ICG-3 ist nicht bekannt. Andere Referenzgasmischungen, die in der selben Meßperiode am ICG-3 gemessen wurden, wiesen bessere Reproduzierbarkeiten auf [Gautrois, pers. Mitteilung]. Der Unterschied zwischen Ethen und Propen sowohl bei den Reproduzierbarkeiten des ICG-3 als auch bei den gefundenen Differenzen zwischen den beiden Laboratorien deutet eher auf Probleme des ICG-3 bei der Bestimmung von Propen hin.

Darüber hinaus kann davon ausgegangen werden, daß die relativ niedrigen Mischungsverhältnisse der höheren Alkene, sowohl zu den schlechten Reproduzierbarkeiten als auch zu den hohen Abweichungen beitragen. Es ist bekannt, daß gerade bei niedrigen Mischungsverhältnissen, Alkene oft deutlichen Veränderungen während längerer Lagerung unterliegen [Donahue und Prinn, 1993]. Dies könnte sowohl auf Probleme mit dem Arbeitsstandard, als auch mit der abgefüllten Probe hindeuten [Gautrois, pers. Mitteilung]. Dabei ist zu beachten, daß das ICG-3 den Probenbehälter nach der Abfüllung selbst nicht gemessen hat.

Auffallend ist, daß die in der Arbeit von Gautrois [1999] (ebenfalls ICG-3) früher bestimmten Mischungsverhältnisse des vom ICG-3 abgefüllten Arbeitsstandards (ALU49965) für viele Verbindungen besser übereinstimmen, siehe Tabelle 10. Für Propan, Isobutan, Butan, Isopentan, Pentan und im besonderen für Acetylen werden kleinere Differenzen beobachtet. Die Übereinstimmung für Ethan, Ethen und Benzol ist vergleichbar, im Falle von Propen und Hexan sind die Abweichungen jedoch größer. Andere NMKW wurden in der Arbeit von Gautrois [1999] nicht kalibriert.

Mögliche Erklärungen für die Differenzen zwischen den Angaben in der Arbeit von Gautrois und den neueren Angaben des ICG-3 sind, daß die neueren Messungen auf einem neuen noch unzureichend charakterisierten System durchgeführt wurden und daß dieses neue System anders kalibriert wurde [Gautrois, pers. Mitteilung]. So wurden bei dem neueren System die C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-NMKW über einen gekauften Standard im ppm-Bereich und dynamische Verdünnung kalibriert, die höheren NMKW über eine Diffusionsquelle. Dagegen wurden in der Arbeit von Gautrois [1999] alle Substanzen gegen einen gravimetrisch hergestellten Standard

kalibriert [Gautrois, pers. Mitteilung]. Darüber hinaus können der Arbeitsstandard (ALU49965) und/oder andere Standards des ICG-3 zwischen der Arbeit von Gautrois und den letzten Ergebnissen des ICG-3 Veränderungen unterlegen haben. Aufgrund der Vielzahl der Veränderungen des Meßsystems und der Art der Kalibrierung mit der die neuen Ergebnisse des ICG-3 ermittelt wurden, erscheinen die Daten aus der Arbeit von Gautrois [1999] zuverlässiger. Daß auch in der Arbeit von Gautrois [1999] eine relativ schlechte Reproduzierbarkeit für Propen erzielt wurde, deutet auf generelle Probleme des ICG-3 bei Propen-Messungen hin.

Tabelle 10. Mischungsverhältnisse in der Probe des ICG-3 nach Gautrois [1999]

|                        | Mittelwerte der Mischungsverhältnisse (ppt) |         |          |        |          |         |          |
|------------------------|---|---------|----------|--------|----------|---------|----------|
|                        | Ethan                                       | Ethen   | Propan   | Propen | Isobutan | Butan   | Acetylen |
| MPI-C <sup>1)</sup>    | 2750  | 1488    | 1513     | 161    | 578      | 1075    | 972      |
| $\sigma_{rel}$         | 5,6 %                                       | 5,5 %   | 5,0 %    | 7,5 %  | 4,9 %    | 5,0 %   | 6,3 %    |
| Gautrois <sup>2)</sup> | 2885  | 1544    | 1485     | 122    | 575      | 1081    | 1045     |
| Reprod. <sup>2)</sup>  | 5 %   | 5 %     | 3 %      | 25 %   | 6 %      | 3 %     | 6 %      |
|                        | Differenzen                                 |         |          |        |          |         |          |
| Gautrois <sup>3)</sup> | - 4,7 %                                     | - 3,6 % | + 1,9 %  | + 32 % | + 0,5 %  | - 0,6 % | - 7,0 %  |
| ICG-3 <sup>4)</sup>    | + 6,0 %                                     | + 4,9 % | + 12,2 % | + 24 % | + 16 %   | + 4,3 % | + 23 %   |
|                        | Isopentan                                   | Pentan  | Hexan    | Benzol |          |         |          |
| MPI-C <sup>1)</sup>    | 1006  | 606     | 210      | 555    |          |         |          |
| $\sigma_{rel}$         | 5,1 %                                       | 5,4 %   | 9,2 %    | 7,6 %  |          |         |          |
| Gautrois <sup>2)</sup> | 940   | 585     | 257      | 423    |          |         |          |
| Reprod. <sup>2)</sup>  | 5 %   | 5 %     | 5 %      | 8 %    |          |         |          |
|                        | Differenzen                                 |         |          |        |          |         |          |
| Gautrois <sup>3)</sup> | + 7,0 %                                     | + 3,6 % | - 18 %   | + 31 % |          |         |          |
| ICG-3 <sup>4)</sup>    | - 14 %                                      | - 10 %  | - 8,1 %  | + 29 % |          |         |          |

1) Die Mittelwerte der Mischungsverhältnisse wurden aus 9 (3 x 342 ml und 6 x 165 ml) Messungen bestimmt

2) Angaben aus der Arbeit von Gautrois [1999] für Mittelwert und relative Reproduzierbarkeit.

3) Prozentuelle Differenz des Mittelwertes der Messungen des MPI-C zu den Angaben aus Gautrois [1999].

4) Prozentuelle Differenz des Mittelwertes der 9 Messungen des MPI-C zu den Angaben des ICG-3.

Die am MPI-C ermittelten Reproduzierbarkeiten (siehe Tabelle 9) sind oft schlechter als die des ICG-3, aber im allgemeinen besser als 7 %. Die relativen Reproduzierbarkeiten liegen etwa in dem Bereich, der in Kapitel II. 4. 5. 1 als die statistische Unsicherheit der NMKW-

Messungen bestimmt wurde. Die schlechtesten Reproduzierbarkeiten von 9 bis 12 % traten für *trans*-2-Buten, *cis*-2-Buten und Hexan auf. Auffällig ist, daß die Reproduzierbarkeiten etwas größer sind, als die in Kapitel II. 4. 5. 5 bestimmten, was auf Probleme mit dem für die Probe verwendeten SilcoSteel-Behälter hindeuten könnte.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die wichtigsten NMKW (Ethan, Ethen, Propan, Propen, Butan, Isobutan, Acetylen und Benzol) bei akzeptabler Reproduzierbarkeit akzeptable Abweichungen zum NOMHICE-Experiment bzw. zu der Probe des ICG-3 aufweisen. Insbesondere zur Arbeit von *Gautrois* [1999] sind die meisten Abweichungen sehr gering. Es ist jedoch wichtig, die Richtigkeit der Analysen bei internationalen Vergleichsexperimenten weiter zu überprüfen um gegebenenfalls Fehlerquellen aufzudecken und zu korrigieren. Wie bereits erläutert, soll eine zusätzliche Kalibrierschleife in das System eingebaut werden um Proben mit hohen Mischungsverhältnissen, wie die NOMHICE-Probe, zuverlässiger analysieren zu können.

#### II. 4. 5. 4 Stabilität der NMKW in den Edelstahlbehältern

Wie in Kapitel II. 1. 3 beschrieben, mußten die INDOEX-Proben etwa 11 Monate lang bei - 18 °C gelagert werden bis die NMKW gemessen werden konnten. Um den Einfluß der Lagerung auf die NMKW-Mischungsverhältnisse abzuschätzen, sind in Tabelle 11 die Meßergebnisse von sechs Doppelproben wiedergegeben, die während INDOEX genommen wurden. Da diese Doppelproben nacheinander in einem Abstand von etwa 40 min abgefüllt wurden, können sich die Mischungsverhältnisse inzwischen geändert haben, so daß die Abweichungen der Doppelproben die obere Grenze der Reproduzierbarkeit darstellen.

Für Ethan wurden bei größeren Mischungsverhältnissen (IN43/IN44) stärkere Differenzen (10 %) beobachtet als bei niedrigen Mischungsverhältnisse (~ 2 bis 4 %). Bis auf sehr niedrige Mischungsverhältnisse wurde bei Propan und Butan ein ähnliches Verhalten beobachtet. Da durch die Lagerung eher die niedrigen Mischungsverhältnisse beeinflußt werden sollten, deutet dies auf natürliche Schwankungen zwischen den Proben IN43 und IN44 hin. Für alle Substanzen wurden bei Mischungsverhältnissen im Bereich von 10 ppt größere relative Differenzen beobachtet, die absoluten Differenzen betragen jedoch nur wenige ppt. Für Acetylen wurden relativ große Differenzen zwischen 8 und 15 % bei allen Doppelproben gemessen, was eventuell auf Veränderungen bei der Lagerung deutet. Bei Isobutan traten, nicht zuletzt aufgrund der niedrigen Mischungsverhältnisse sehr große Abweichungen zwischen 15 und 53 % auf. Die Alkene zeigen ein uneinheitliches Bild, teilweise mit niedrigen Differenzen von unter 5 %, teilweise aber auch bis zu 19 % Unterschied zwischen zwei Doppelproben.

Tabelle 11. Erste Messung der INDOEX-Doppelproben nach 11 Monaten Lagerung bei - 18 °C

|                       | Mischungsverhältnisse und Differenzen (ppt) |       |        |        |          |       |          |
|-----------------------|---|-------|--------|--------|----------|-------|----------|
|                       | Ethan                                       | Ethen | Propan | Propen | Isobutan | Butan | Acetylen |
| IN43 <sup>1)</sup>    | 1592  | 128   | 322    | 48     | 34       | 53    | 266      |
| IN44 <sup>1)</sup>    | 1441  | 124   | 289    | 50     | 29       | 45    | 229      |
| Differenz             | 152   | 3,1   | 33     | 2,4    | 4,8      | 7,7   | 37       |
| relativ <sup>2)</sup> | 10 %  | 3 %   | 11 %   | 5 %    | 15 %     | 16 %  | 15 %     |
| IN55c <sup>1)</sup>   | 603   | 54    | 31     | 19     | 1,7      | 3,5   | 139      |
| IN56d <sup>1)</sup>   | 627   | 65    | 29     | 19     | 2,8      | 3,3   | 150      |
| Differenz             | 23  | 12    | 2,0    | 0,2    | 1,1      | 0,2   | 11       |
| relativ <sup>2)</sup> | 4 %   | 19 %  | 7 %    | 1,3 %  | 51 %     | 6 %   | 8 %      |
| IN89 <sup>1)</sup>    | 285   | 68    | 14     | 26     | 7        | 2,5   | 99       |
| IN90f <sup>1)</sup>   | 290   | 65    | 11     | 22     | 12       | 1,3   | 110      |
| Differenz             | 5   | 3     | 2      | 4      | 5        | 1,2   | 11       |
| relativ <sup>2)</sup> | 1,9 %                                       | 4 %   | 19 %   | 16 %   | 53 %     | 61 %  | 10 %     |

1) Mischungsverhältnisse der Doppelproben (IN43/IN44, IN56/IN57, IN89/IN90).

2) Prozentuelle Differenz bezogen auf den Mittelwert der beiden Doppelproben.

Da die Doppelproben nacheinander abgefüllt wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Differenzen teilweise durch natürliche Schwankungen verursacht wurden. Daher wurde der Einfluß der Lagerung auf die NMKW direkt getestet, indem zwei INDOEX-Doppelproben (IN43/IN44, vgl. Tabelle 11) weitere 9 Monate und eine andere Reinluftprobe 11 Monate bei - 18 °C gelagert. Sie wurden analog zu den anderen INDOEX-Proben zwölf Stunden vor der Analyse auf Raumtemperatur gebracht (vgl. Kapitel II. 1. 3) und dann erneut gemessen. In Tabelle 12 sind jeweils die Ergebnisse vor und nach der (zusätzlichen) Lagerung sowie die absoluten und relativen Änderungen wiedergegeben.

Für die Alkane Ethan, Propan und Butan wurden lediglich bei niedrigen Mischungsverhältnissen signifikante Veränderungen beobachtet, ansonsten blieben die Änderungen kleiner oder gleich 7 %. Mit Hinblick auf den gesamten beobachteten Bereich der Mischungsverhältnisse aller INDOEX-Proben (siehe Tabelle 12) sind diese Änderungen nicht signifikant. Dies unterstützt die Vermutung, daß die relativ großen Differenzen der Doppelprobe IN43/IN44 (siehe Tabelle 11) für Ethan, Propan und Butan von bis zu 16 % natürlichen Ursprungs waren, da bei der Lagerung geringere Abweichungen auftraten. Bei Isobutan traten dagegen sehr große Schwankungen von bis zu + 53 % während der Lagerung auf.

Für Acetylen wurden Steigerungen zwischen 14 % und 23 % beobachtet, bei niedrigen Mischungsverhältnissen (IZA83) bis 28 %, was bei der Interpretation der Daten berücksichtigt werden muß, da Acetylen anscheinend in den Behältern gebildet wird.

Tabelle 12. Zweite Messung von INDOEX-Doppelproben nach weiteren 9 Monaten Lagerung und Messung einer Reinluftprobe vor und nach 11 Monaten Lagerung bei - 18 °C

|                       | Mischungsverhältnisse und Änderungen (ppt) |         |        |        |          |         |          |
|-----------------------|--|---------|--------|--------|----------|---------|----------|
|                       | Ethan                                      | Ethen   | Propan | Propen | Isobutan | Butan   | Acetylen |
| IN43a <sup>1)</sup>   | 1592                                       | 128     | 322    | 48     | 34       | 53      | 266      |
| IN43a-n <sup>2)</sup> | 1583                                       | 475     | 331    | 78     | 37       | 53      | 326      |
| Änderung              | - 9  | + 347   | + 9    | + 30   | + 3      | 0       | + 60     |
| relativ               | - 1 %                                      | + 272 % | + 3 %  | + 65 % | + 11 %   | + 0,6 % | + 23 %   |
| IN44 <sup>1)</sup>    | 1441                                       | 124     | 289    | 50     | 29       | 45      | 229      |
| IN44-n <sup>2)</sup>  | 1525                                       | 212     | 303    | 72     | 44       | 48      | 262      |
| Änderung              | + 84                                       | + 88    | + 14   | + 22   | + 15     | + 3     | + 33     |
| relativ               | + 6 %                                      | + 71 %  | + 5 %  | + 44 % | + 53 %   | + 7 %   | + 14 %   |
| IZA83-v <sup>3)</sup> | 428  | 60      | 29     | 57     | 13       | 13      | 40       |
| IZA83-n <sup>4)</sup> | 449  | 100     | 35     | 80     | 10       | 15      | 51       |
| Änderung              | + 11                                       | + 40    | + 6    | + 23   | + 3      | + 2     | + 11     |
| relativ               | + 5 %                                      | + 68 %  | + 20 % | + 39 % | - 24 %   | + 17 %  | + 28 %   |
|                       | Beobachter Bereich während INDOEX          |         |        |        |          |         |          |
| Min.                  | 178  | 29      | 6      | 10     | 1        | 1       | 31       |
| Max.                  | 1866                                       | 128     | 400    | 50     | 44       | 75      | 325      |

1) Mischungsverhältnisse der INDOEX-Proben vor der zusätzlichen Lagerung bei - 18 °C (vgl. Tabelle 11).

2) Mischungsverhältnisse der INDOEX-Proben nach zusätzlichen 9 Monaten Lagerung bei - 18 °C.

3) Mischungsverhältnisse der Reinluftprobe vor der Lagerung.

4) Mischungsverhältnisse der Reinluftprobe nach 11 Monaten Lagerung bei - 18 °C.

Bei den Alkenen wurde eine sehr deutliche Zunahme der Mischungsverhältnisse beobachtet. Dieses Phänomen wurde bereits von *Donahue und Prinn* [1993] und *Parrish et al.* [1998] bei der längeren Lagerung von Luftproben in Edelstahlbehältern beobachtet. Hierbei ist interessant, daß die Differenzen der Alkene bei den Doppelproben (vgl. Tabelle 11) wesentlich geringer waren. Darüber hinaus sind die Ethen- und Propen-Mischungsverhältnisse aller INDOEX-Proben gut miteinander korreliert. Es wurde ein Verhältnis von Ethen zu Propen von 2,7 ppt/ppt mit  $r^2 = 0,9$  beobachtet, was darauf hindeutet, daß die beiden Verbindun-

gen in den Behältern, zumindest bei - 18 °C, durch vergleichbare, relativ gut definierte Prozesse gebildet werden.

Aufgrund dieser Messungen ist klar, daß die Meßergebnisse der *n*-Alkane auch nach der Lagerung zuverlässig sind. Die ermittelten Mischungsverhältnisse von Isobutan und den Alkenen können dagegen nicht verwendet werden. Im Falle von Acetylen muß die zusätzliche Unsicherheit durch die Zunahme zwischen 14 % und 28 % bei der Interpretation berücksichtigt werden. Angesichts der Differenzen von ~ 25 bis ~ 40 % für Acetylen zwischen Instituten die NMKW-Referenzgasmischungen herstellen [Apel *et al.*, 1999] ist diese zusätzliche Unsicherheit akzeptabel. Bei der Interpretation müssen einzelne Ausreißer als nicht signifikant betrachtet werden.

#### II. 4. 5. 5 Abfüllen einer Probe aus einer Hochdruckflasche in Edelstahlbehälter

Eventuelle Veränderungen der NMKW-Mischungsverhältnisse beim Abfüllen der Luftproben aus den auf ~ 17 bar gefüllten Hochdruckbehältern des WAS (siehe Kapitel II. 1. 2) in die Edelstahlbehälter (siehe Kapitel II. 1. 1) wurden untersucht, indem eine Luftprobe, analog zu den Proben aus dem CARIBIC-Projekt, aus einer Hochdruckflasche in zwei Edelstahlbehälter abgefüllt wurde. Die Hochdruckflasche enthielt eine Reinluftprobe (Izaña) mit 20 bar Restdruck vergleichbar mit den 17 bar im Probensammler (WAS) des CARIBIC-Projekts.

Die verwendete Hochdruckflasche wurde zunächst mit Hilfe eines Druckminderers zweimal direkt analysiert, danach wurden die Edelstahlbehälter abgefüllt. Da in dieser Arbeit die Beobachtung gemacht wurde, daß Druckminderer zu Problemen, wie nicht reproduzierbaren Mischungsverhältnissen, führen können, wurde sowohl der Hochdruck- als auch der Niederdruckteil des verwendeten Druckminderers vor dem Test mehrfach gespült und über Nacht equilibriert. Die abgefüllten Edelstahlbehälter (IZ-Ea und IZ-Eb) wurden am selben (IZ-Ea) bzw. einen Tag später (IZ-Eb) je zweimal analysiert.

Zwischen den abgefüllten Edelstahlbehältern (IZ-Ea und IZ-Eb) und der Hochdruckflasche (IZ-A) bestand eine gute Übereinstimmung, selbst bei sehr geringen Mischungsverhältnissen, siehe Tabelle 13. Für Ethan, Ethen, Propan, Propen, Acetylen, den 2-Butenen (mit Ausnahme von Isobuten) und Hexan wurden Reproduzierbarkeiten zwischen 1 und 6 % ermittelt. Butan und Isobutan wiesen bei Mischungsverhältnissen um 10 ppt akzeptable Reproduzierbarkeiten von 11 % auf (entsprechend ~ 1,5 ppt). Die Reproduzierbarkeiten liegen in dem Bereich, der in Kapitel II. 4. 5. 1 als die statistische Unsicherheit der NMKW-Messungen bestimmt wurde. Die schlechtesten traten bei Isobuten auf, bedingt durch die in Kapitel II. 4. 2 diskutierten Probleme mit stark variablem Untergrund. Die absoluten Abweichungen liegen im Bereich von einigen ppt und sind besser als die bei der Probe des ICG-3 (siehe

Kapitel II. 4. 5. 3), was darauf hindeuten könnte, daß der dort verwendete SilcoSteel-Behälter Probleme verursachte. Aufgrund dieser Ergebnisse ist die Abfüllung der Proben des CARIBIC-Projekts in Edelstahlbehälter für die meisten untersuchten NMKW zuverlässig und hat keinen signifikanten Einfluß auf die Mischungsverhältnisse der NMKW.

*Tabelle 13. Vergleich der Messungen einer Hochdruckflasche und zwei daraus gefüllter Edelstahlbehälter (analog zur Abfüllung der CARIBIC-Proben aus dem WAS)*

|                      | Mischungsverhältnisse und Mittelwerte (ppt) |         |          |                     |           |        |                      |
|----------------------|---|---------|----------|---------------------|-----------|--------|----------------------|
|                      | Ethan                                       | Ethen   | Propan   | Propen              | Isobutan  | Butan  | Acetylen             |
| IZ-A <sup>1)</sup>   | 435   | 65,8    | 31,5     | 58,9                | 12,5      | 15,4   | 38,6                 |
| IZ-A1 <sup>1)</sup>  | 432   | 64,5    | 30,3     | 59,8                | 13,4      | 14,0   | 39,1                 |
| IZ-Ea <sup>2)</sup>  | 431   | 59,0    | 27,3     | 57,8                | 13,7      | 12,0   | 39,9                 |
| IZ-Ea1 <sup>2)</sup> | 430   | 58,7    | 29,0     | 58,9                | 15,7      | 12,5   | 41,7                 |
| IZ-Eb <sup>3)</sup>  | 433   | 59,0    | 29,0     | 58,5                | 11,7      | 11,8   | 39,0                 |
| IZ-Eb1 <sup>3)</sup> | 418   | 57,3    | 28,3     | 57,9                | 11,8      | 12,4   | 35,1                 |
| Mittelw.             | 430   | 60,7    | 29,2     | 58,6                | 13,1      | 13,0   | 38,9                 |
| $\sigma$             | 6   | 3,5     | 1,5      | 0,8                 | 1,5       | 1,4    | 2,2                  |
| $\sigma_{rel.}$      | 1,4 %                                       | 6 %     | 5 %      | 1,3 %               | 11 %      | 11 %   | 6 %                  |
|                      | <i>trans</i> -2-Buten                       | 1-Buten | Isobuten | <i>cis</i> -2-Buten | Isopentan | Pentan | Propin <sup>4)</sup> |
| IZ-A <sup>1)</sup>   | 4,3   | 32,9    | 139,4    | 4,1                 | 15,7      | 7,3    | -                    |
| IZ-A1 <sup>1)</sup>  | 4,4   | 33,1    | 125,2    | 3,9                 | 15,9      | 6,6    | -                    |
| IZ-Ea <sup>2)</sup>  | 4,2   | 31,1    | 153,7    | 4,3                 | 15,6      | 5,4    | -                    |
| IZ-Ea1 <sup>2)</sup> | 4,4   | 32,3    | 95,8     | 3,9                 | 17,0      | 5,1    | -                    |
| IZ-Eb <sup>3)</sup>  | 4,0   | 33,8    | 95,3     | 4,1                 | 14,0      | 6,1    | -                    |
| IZ-Eb1 <sup>3)</sup> | 4,4   | 33,8    | 99,5     | 4,2                 | 14,6      | 5,5    | -                    |
| Mittelw.             | 4,3   | 32,8    | 118,1    | 4,1                 | 15,5      | 6,0    | -                    |
| $\sigma$             | 0,2   | 1,0     | 25,0     | 0,2                 | 1,1       | 0,8    |                      |
| $\sigma_{rel.}$      | 4 %   | 3 %     | 21 %     | 4 %                 | 7 %       | 14 %   |                      |

- 1) Ergebnisse der Doppelmessung der Aluminiumflasche IZ-A (Scott-Marrin Inc., Riverside California) mit 20 bar Restdruck (Reinluftprobe Izaña).
- 2) Ergebnisse der Doppelmessungen des ersten 2,5 l Edelstahlbehälter IZ-Ea.
- 3) Ergebnisse der Doppelmessungen des zweiten 2,5 l Edelstahlbehälter IZ-Eb (einen Tag nach dem Edelstahlbehälter (IZ-Ea) und der Aluminiumflasche IZ-A gemessen).
- 4) Propin konnte nicht quantifiziert werden, da es mit Pentan koeluierte.

Tabelle 13. Vergleich der Messungen einer Hochdruckflasche und zwei daraus gefüllter Edelstahlbehälter (analog zur Abfüllung der CARIBIC-Proben aus dem WAS) (fortg.)

|                       | Mischungsverhältnisse und Mittelwerte (ppt) |                |       |               |                       |                      |  |
|-----------------------|---|----------------|-------|---------------|-----------------------|----------------------|--|
|                       | <i>cis</i> -2-Penten                        | 2-Methylpentan | Hexan | <sup>5)</sup> | Isopren <sup>6)</sup> | Benzol <sup>7)</sup> |  |
| IZ-A <sup>1)</sup>    | 1,1   | 5,0            | 28,1  | -             | < NWG                 | -                    |  |
| IZ-A1 <sup>1)</sup>   | 1,2   | 4,5            | 28,9  | -             | 3,9                   | -                    |  |
| IZ-Ea <sup>2)</sup>   | 1,4   | 4,3            | 28,0  | -             | 3,8                   | -                    |  |
| IZ-Ea1 <sup>2)</sup>  | 1,5   | 4,9            | 28,0  | -             | 4,5                   | -                    |  |
| IZ-Eb <sup>3)</sup>   | 1,2   | 4,2            | 26,5  | -             | 3,7                   | -                    |  |
| IZ-Eb1 <sup>3)</sup>  | 1,5   | 4,1            | 27,2  | -             | 5,1                   | -                    |  |
| Mittelw.              | 1,3   | 4,5            | 27,8  | -             | 4,1                   | -                    |  |
| $\sigma$              | 0,1   | 0,4            | 0,8   |               | 0,6                   | -                    |  |
| $\sigma_{\text{rel}}$ | 11 %  | 8 %            | 3 %   | -             | 14 %                  | -                    |  |

1) Ergebnisse der Doppelmessung der Aluminiumflasche IZ-A (Scott-Marrin Inc., Riverside California) mit 20 bar Restdruck (Reinluftprobe Izaña).

2) Ergebnisse der Doppelmessungen des ersten 2,5 l Edelstahlbehälter IZ-Ea.

3) Ergebnisse der Doppelmessungen des zweiten 2,5 l Edelstahlbehälter IZ-Eb (einen Tag nach dem Edelstahlbehälter (IZ-Ea) und der Aluminiumflasche IZ-A gemessen).

4) 1,3-Butadien, *trans*-2-Penten, Cyclohexan und 3-Methylbutan lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

5) Isopren lag knapp über der Nachweisgrenze (3,6 ppt).

6) Die Kalibrierung von Benzol war zu schlecht für eine Quantifizierung.

## II. 5 Messungen anderer Spurengase und Bestimmung von Aerosoleigenschaften

### II. 5. 1 Messungen von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> (CARIBIC, INDOEX)

Die in dieser Arbeit verwendeten Analysenergebnisse von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> wurden am MPI-C mit einem automatischen gaschromatographischen System (Hewlett Packard, HP 6890a) mit Flammenionisationsdetektor (FID) zur Detektion von CH<sub>4</sub>, Elektroneneinfangdetektor (ECD) zur Detektion von N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub>, sowie einem Nickelkatalysator (Hewlett Packard, HP 5970) zur Reduktion von CO<sub>2</sub> zu CH<sub>4</sub> ermittelt. CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> werden zunächst getrennt, worauf CH<sub>4</sub> und das durch Reduktion von CO<sub>2</sub> entstandene CH<sub>4</sub> mittels FID nacheinander bestimmt werden. Das System wurde von Atmospheric Environmental Service (Canada) aufgebaut und ist in *Bräunlich* [2000] beschrieben. CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sind gegen

NOAA-Standards („National Oceanic and Atmospheric Administration“, USA) kalibriert, SF<sub>6</sub> ist auf einem hoch präzisen gaschromatographischen System am Institut für Umweltphysik (IUP, Heidelberg, Gruppe I. Levin) kalibriert [Maiss *et al.*, 1996].

Die absoluten Unsicherheiten der INDOEX-Messungen betragen 3 ppb für Methan, 0,3 ppm für CO<sub>2</sub>, 2 ppb für N<sub>2</sub>O und 0,1 ppt für SF<sub>6</sub>. Die Analysen erfolgten an den 2,5 l Edelstahlbehältern an denen die NMKW-Messungen durchgeführt wurden.

Die Analysen von CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> während des CARIBIC-Projekts erfolgten an parallel zu den für die Analyse der NMKW gefüllten 2,5 l Edelstahlbehältern. Die absoluten Unsicherheiten der CARIBIC-Messungen betragen 3 ppb für Methan, 0,3 ppm für CO<sub>2</sub>, 1,5 ppb für N<sub>2</sub>O und 0,03 ppt für SF<sub>6</sub>.

## II. 5. 2 Messungen von CO, $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ und $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ sowie $^{14}\text{C}$ (INDOEX, CARIBIC)

Während der INDOEX-Meßkampagne wurden, zusätzlich zu den 2,5 l Edelstahlbehältern (9 L STP) für die Analyse von NMKW, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> (vgl. Kapitel III. 1. 2), 5 L Aluminiumflaschen (600 L STP) zur Analyse von CO und dessen Isotopenzusammensetzung ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ,  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) gefüllt, da für die Bestimmung von  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  mehrere hundert Liter Luft benötigt werden. Die Probenflaschen wurden ebenfalls von dem Bugturm über eine ½“ PFA Leitung (vgl. Kapitel III. 1. 2), mit einer verbesserten Version des in *Mak und Brenninkmeijer* [1994] beschriebenen Reinluftkompressors, gefüllt. Das Spülen und Füllen der Flaschen (Scott-Marrin Inc., Riverside, Kalifornien) auf den Enddruck von 120 bar (600 L STP) dauerte etwa 50 Minuten.

Diese INDOEX-Proben und die im Rahmen des CARIBIC-Projekts mit dem WAS gesammelte Luft (siehe Kapitel II. 1. 2), wurden auf die Konzentration an CO und dessen Isotopenzusammensetzung analysiert ( $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ ,  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ ,  $^{14}\text{C}$ ). Die Konzentration von CO wurde mit einer absoluten Meßmethode ermittelt, die auf der Umwandlung von CO in CO<sub>2</sub> und anschließender volumetrischer Messung des entstandenen CO<sub>2</sub> basiert. Die Isotopenverhältnisse  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  in dieser CO<sub>2</sub>-Probe wurden mittels Isotopenverhältnis- Massenspektrometrie (IR-MS, „isotope ratio mass spectrometry“) am MPI-C bestimmt. Der Gehalt an  $^{14}\text{C}$  wurde mit Beschleuniger-Massenspektrometrie (AMS, „accelerator mass spectrometry“) am CIO ermittelt [Brenninkmeijer, 1993; Brenninkmeijer *et al.*, 1999b; Brenninkmeijer *et al.*, 2001].

### II. 5. 3 Kontinuierliche Messungen von CO und O<sub>3</sub> (INDOEX)

Die kontinuierlichen Messungen von CO und O<sub>3</sub> während INDOEX [Stehr *et al.*, 2001] wurden mit einem TECO 48 CO-Meßgerät bzw. zwei TECO 49 O<sub>3</sub>-Meßgeräten durchgeführt (Thermo Environmental Instruments Inc., USA) und freundlicherweise von J. Stehr, R. R. Dickerson und J. E. Johnson als 30 min Mittelwerte zur Verfügung gestellt [Stehr *et al.*, 2001]. Die Übereinstimmung zwischen den aus den 600 L (STP) Proben bestimmten Mischungsverhältnissen von CO (vgl. Kapitel II. 5. 2) und den *in-situ* Messungen war im allgemeinen besser als 5 ppb, die Nachweisgrenze des kontinuierlichen CO-Meßgeräts für Mittelwerte über 60 min betrug 20 ppb. Eines der beiden O<sub>3</sub>-Meßgeräte wurde gegen NIST („National Institute of Standards and Technology“, USA) kalibriert und zeigte eine Abweichung von weniger als 1 %, die Differenz zwischen beiden Geräten betrug 1,6 ppb [Stehr *et al.*, 2001].

### II. 5. 4 Kontinuierliche Messungen von CO, O<sub>3</sub> und Aerosolpartikeln (CARIBIC)

Im Meßcontainer des CARIBIC-Projekts (siehe Kapitel II. 1. 2) sind, zusätzlich zum WAS, ein CO-Analysator, zwei kontinuierliche Ozonmeßgeräte und drei Partikelzähler eingebaut. Die Nachweisgrenze des CO-Meßgeräts (RGA3, modifiziert, Trace Analytical, USA) liegt etwas unter 3 ppb, bei einer Genauigkeit und einer Präzision von ~ 3 ppb, die Zeitauflösung beträgt 130 s bis 200 s. Ein schneller (8 Hz) auf Chemolumineszenz basierender Ozonsensor [Güsten und Heinrich, 1996] wird alle 17 s mittels eines konventionellen O<sub>3</sub>-Meßgeräts (Environnement 03 41M, F) kalibriert. Es wird eine Nachweisgrenze von ca. 3 ppb, bei einer absoluten Genauigkeit von 4 % bzw. 4 ppb bis April 1999 und 2,5 % bzw. 2 ppb danach erreicht. Die drei Kondensationskernzähler (CPC, „condensation particle counter“, TSI Model 7610, TSI Inc., USA) erlauben die Bestimmung der Partikelanzahlkonzentration in drei Größenbereichen (4 nm - 12 nm, 12 nm - 18 nm und > 18 nm) mit einer Zeitauflösung von 1 - 4 s [Hermann, 2000; Hermann *et al.*, 2001].

## III Ergebnisse

### III.1 INDOEX-Projekt

#### III.1.1 Einleitung

Die fortschreitende Industrialisierung vieler asiatischer Länder, wie Indien und China, geht einher mit starken, schnell ansteigenden Emissionen diverser Spurengase und Aerosole in die Atmosphäre. Insbesondere während des nordöstlichen Wintermonsuns (siehe Kapitel I. 4) ist der Indische Ozean eine einzigartige Region, um die zeitliche und räumliche Entwicklung kontinentaler Emissionen, hier Indiens und Südostasiens, zu beobachten. Dabei können der Transport kontinentaler Spurengas-/Aerosolemissionen der Nordhemisphäre durch den Wintermonsun nach Süden, der Transport saubererer Luftmassen der Südhemisphäre über den Äquator nach Norden, sowie deren Zusammentreffen an der innertropische Konvergenzzone (ITCZ, „intertropical convergence zone“) untersucht werden.

Ein wichtiges Ziel von INDOEX („Indian Ocean Experiment“) war das Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Wolken, Chemie und Klima zu verbessern. Besonderes Interesse galt der Bedeutung der ITCZ für den interhemisphärischen Austausch von Spurengasen und Aerosolen sowie dem Einfluß anthropogener Aerosole auf den Strahlungshaushalt. Von Februar bis März 1999 fand die intensive Meßkampagne von INDOEX statt, an der diverse Flugzeuge, Schiffe, Satelliten und Meßstationen im Gebiet des Indischen Ozeans beteiligt waren [<http://www-indoex.ucsd.edu>].

Eine Hauptaufgabe des Forschungsschiffes Ronald Brown (im weiteren Ronald Brown), betrieben von der NOAA („National Oceanic and Atmospheric Administration“, USA), war die Charakterisierung der Spurengas- und Aerosolzusammensetzung der kontinentalen Emissionen Indiens und Südostasiens sowie deren photochemische Veränderung über dem Indischen Ozean.

#### III.1.1.1 Spurengasmessungen im Indischen Ozean vor INDOEX

Vor INDOEX wurden nur wenige atmosphärische Spurengasmessungen im Indischen Ozean durchgeführt, zum Beispiel die SAGA II Kampagne („Second Soviet American Gases and Aerosol campaign“) im Juni 1987 von der N<sub>2</sub>O-, CH<sub>4</sub>-, CO<sub>2</sub>- [*Butler et al.*, 1988] sowie einige wenige NMKW- und O<sub>3</sub>-Meßergebnisse publiziert wurden [*Arlander et al.*, 1990; *Johnson et al.*, 1990]. Bei JGOFS („Joint Global Ocean Flux Study“) wurden N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> gemessen [*Bange et al.*, 1996; *Bange et al.*, 1998; *Goyet et al.*, 1998; *Upstill-Goddard et*

*al.*, 1999 und Referenzen darin]. Neuere Studien im Indischen Ozean bezüglich troposphärischem O<sub>3</sub>, unterstützt durch Modellrechnungen [*Baldy et al.*, 1996; *Gros et al.*, 1998; *Taupin et al.*, 1999], deuten auf einen erheblichen Einfluß kontinentaler Emissionen hin, sogar an sehr entlegenen Stationen wie Réunion und der Amsterdam-Insel. Dies wurde durch schiffsgestützte Spurengas- und Aerosol-Messungen im Jahr 1995 von *Rhoads et al.* [1997] (Messungen von CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> und Stickoxiden) während des WOCE-Experiments („World Ocean Circulation Experiment“) und darauf basierenden Modellrechnungen [*de Laat et al.*, 1999], sowie durch Messungen von CO, O<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> [*Lal et al.*, 1998], bestätigt.

Eine Übersicht über weitere Messungen im Indischen Ozean vor INDOEX (hauptsächlich bezüglich Aerosolen), kann in *Rhoads et al.* [1997], *Mitra* [1999] und im Internet [<http://www-indoex.ucsd.edu/databyevent.html>] gefunden werden. Neben den zitierten Kampagnen betreibt das NOAA/CMDL (NOAA „Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory“, USA) Stationen im Indischen Ozean an denen CO, CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub> gemessen werden [*Novelli et al.*, 1995; *Novelli et al.*, 1998].

Obwohl NMKW eine wichtige Rolle in der Atmosphärenchemie spielen, im besonderen mit Hinblick auf O<sub>3</sub>-Produktion, ist deren Budget über dem Indischen Ozean und der Einfluß kontinentaler Emissionen nur ungenügend bekannt. Dies gilt vor allem für den nördlichen Indischen Ozean während des Wintermonsuns (siehe Kapitel I. 4). Allgemeine Informationen über die globale Verteilung, die jahreszeitlichen Schwankungen und die Veränderungen von NMKW in der Atmosphäre können in *Singh und Zimmerman* [1992], *Rudolph* [1995] [weitere Details in *Rudolph et al.*, 1996] und [*Bonsang und Boissard*, 1999] gefunden werden. Selbst weit entlegene Gebiete in der Südhemisphäre (SH) werden durch Langstreckentransport von langlebigen NMKW aus kontinentalen Quellen beeinflusst [z.B. *Touaty et al.*, 1996; *Saito et al.*, 2000], während kurzlebigen NMKW durch Emissionen aus dem Ozean bestimmt werden [z.B. *Bonsang et al.*, 1993; *Plass-Dülmer et al.*, 1995; *Lewis et al.*, 1999].

### III. 1. 1. 2 Ziel der Teilnahme am INDOEX-Projekt

Ziel der Teilnahme an INDOEX war die Charakterisierung der Luftmassen, die die Ronald Brown kreuzte. Hierbei sollten die Ergebnisse der NMKW-Messungen mit weiteren Messungen des MPI-C (CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub>, CO einschließlich dessen Isotopenzusammensetzung <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C, <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C) und Messungen anderer Arbeitsgruppen (hauptsächlich CO und O<sub>3</sub> [*Stehr et al.*, 2001]) kombiniert werden [*Mühle et al.*, 2001a]. Diese Spurengase haben verschiedene Typen von Quellen (z.B. biogene, anthropogene, photochemische, maritime, kontinentale), Senken und unterschiedlichste Lebensdauern (zwischen Tagen und Jahrhunderten), siehe Tabelle 1 und Tabelle 2.

Zunächst werden in Kapitel III. 1. 2 die Positionen an denen die Luftproben während INDOEX genommen wurden erläutert. Darauf schließt sich in Kapitel III. 1. 3 eine Beschreibung der wichtigsten meteorologischen Gegebenheiten während INDOEX an, wobei auf die Abweichungen vom langjährigen Mittel eingegangen wird. In Kapitel III. 1. 4 werden die Zeitreihen der einzelnen Spurengase präsentiert, worauf sich in Kapitel III. 1. 4. 1 eine Klassifizierung der Luftmassen, denen die Ronald Brown begegnete, anschließt. In Kapitel III. 1. 4. 2 wird der Einfluß von Langstreckentransport auf die beobachtete Spurengaszusammensetzung analysiert, worauf sich in Kapitel III. 1. 4. 3 eine Diskussion über die Verwendung des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis als Maß für atmosphärische Umsetzung einer Luftmasse während INDOEX anschließt. Nach einem Vergleich mit Ergebnissen anderer Meßkampagnen in Kapitel III. 1. 4. 4, werden in Kapitel III. 1. 4. 5 die Schlußfolgerungen aus der INDOEX-Meßkampagne präsentiert.

### **III. 1. 2 Probennahme und Fahrtroute der Ronald Brown während des INDOEX-Projekts**

Die Probennahme für die Analyse von NMKW,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  und  $SF_6$  auf der Ronald Brown erfolgte in insgesamt 93 Edelstahlbehältern (Details in Kapitel II. 1. 3). Die Positionen der Probennahme der 2,5 L Edelstahlbehälter (Probenvolumen 9 L STP) sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 als offene Symbole angegeben, wobei jeweils für die erste Probe eines Tages der Tag des Jahres (TDJ) angegeben ist. Zusätzlich zu diesen Edelstahlbehältern wurden während der INDOEX-Meßkampagne 5 L Aluminiumflaschen (Probenvolumen 600 L STP) zur Analyse von CO und dessen Isotopenzusammensetzung ( $^{13}C/^{12}C$ ,  $^{18}O/^{16}O$ ,  $^{14}C/^{12}C$ ) gefüllt, siehe Kapitel II. 5. 2. Die Positionen der Probennahme sind in Abbildung 12 und Abbildung 13 mit gefüllten Punkten markiert und von 1 - 9 sowie 11 - 16 numeriert (Probe 10 ging bei der Analyse verloren).

Der Fahrtabschnitt 0 (11. - 20. Februar 1999, TDJ 42 - 51) wurde vor dem eigentlichen Beginn der INDOEX-Meßkampagne zurückgelegt. Die Ronald Brown startete in Kapstadt und steuerte in Richtung Mauritius (offene Rauten, Abbildung 12).

Nach zwei Tagen Aufenthalt in Mauritius startete die INDOEX-Meßkampagne am 22. Februar 1999 (TDJ 53). Der Fahrtabschnitt 1 (22. Februar - 1. März, TDJ 53 - 60) verlief von Mauritius nach Male (offene Kreise, Abbildung 13). Am 27. Februar (TDJ 58) fuhr die Ronald Brown in das Gebiet der ITCZ ein, begleitet von starkem Regenfall, ruhiger See, schwachen Winken und starker Konvektion [Dickerson, pers. Mitteilung]. Die Position der starken Konvergenzzone (siehe Kapitel III. 1. 3. 2) ist mit ITCZ markiert.

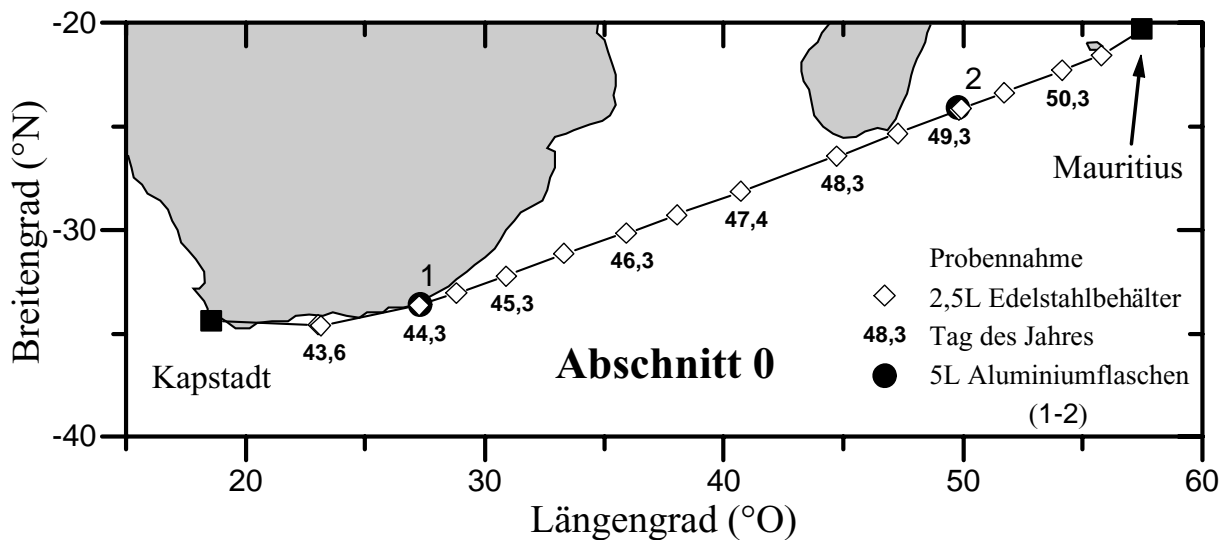


Abbildung 12. Fahrtroute der Ronald Brown während INDOEX:

*Fahrtabschnitt 0, 11. Februar - 20. Februar 1999, Tage des Jahres 42 - 51*

Die Positionen der Probennahme der 2,5 L Edelstahlbehälter (9 L STP) sind mit offenen Symbolen markiert. Fahrtabschnitt 0 (offene Rauten, 11. - 19. Februar, Tage des Jahres 43 - 51) von Kapstadt nach Mauritius. Tage des Jahres (TDJ) sind jeweils an der ersten Probe eines Tages als kleine Nummern angegeben. Die Positionen der Probennahme der 5 L Aluminiumflaschen (600 L STP) für die Analyse der Isotopenzusammensetzung von CO sind mit gefüllten Punkten markiert und von 1 - 2 numeriert.

Die Fahrt der Ronald Brown wurde nach einem dreitägigen Aufenthalt in Male fortgesetzt. Fahrtabschnitt 2a (offene Quadrate, 5. - 15. März, TDJ 64 - 74) verlief nördlich ins Arabische Meer, in etwa parallel zur Westküste Indiens. Die nördlichste Position ( $\sim 19^\circ\text{N}$ ) wurde am 11. März (TDJ 70) erreicht, worauf die Ronald Brown zunächst nach Süden (13. März, TDJ 72) und dann nach Osten zurück in Richtung Male fuhr.

Während des Fahrtabschnitts 2b (offene Quadrate, 16. - 23. März, TDJ 74 - 82) fuhr die Ronald Brown weit in die Südhemisphäre ( $\sim 13^\circ\text{S}$ , 19. März, TDJ 78). Etwa am 17. März (TDJ 76) kam sie in das Gebiet der schnell nach Süden wandernder ITCZ, was sich durch starken Regen bemerkbar machte [Dickerson, pers. Mitteilung]. Die Position der zu dieser Zeit deutlich ausgeprägten Konvergenzzone (siehe Kapitel III. 1. 3. 2) ist wiederum mit ITCZ markiert.

Nach einem dreitägigen Aufenthalt in Male führte Fahrtabschnitt 3 (offene Dreiecke, 26. - 30. März, TDJ 85 - 89) an Sri Lanka vorbei in die Bucht von Bengalen, zunächst nach Norden und am letzten Tag der Meßkampagne wieder ein kurzes Stück nach Süden.

Die Proben, die während der Fahrtabschnitte 0 und 1 genommen wurden, sind lediglich auf  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$  und CO (einschließlich dessen Isotopenzusammensetzung) analysiert worden, es erfolgten keine NMKW-Messungen. Dagegen wurden die Proben der Fahrtabschnitte 2 und 3 zusätzlich auf NMKW analysiert. Daher werden im weiteren hauptsächlich die Fahrtabschnitte 2 und 3 besprochen. Aufgrund der festgestellten Änderungen einiger

NMKW bei der Lagerung (siehe Kapitel II. 4. 5. 4) ist die Diskussion auf die in den verwendeten Behältern stabilen NMKW (Ethan, Propan, Butan und Acetylen) beschränkt.

Zusätzlich zu den oben beschriebenen Informationen sind in Abbildung 13 die vier dominierenden bodennahen Luftströmungen über dem Indischen Ozean angegeben. Sie sind mit  $F^1$ ,  $F^2$ ,  $F^3$  und  $F^4$  beschriftet und werden im nächsten Kapitel beschrieben.

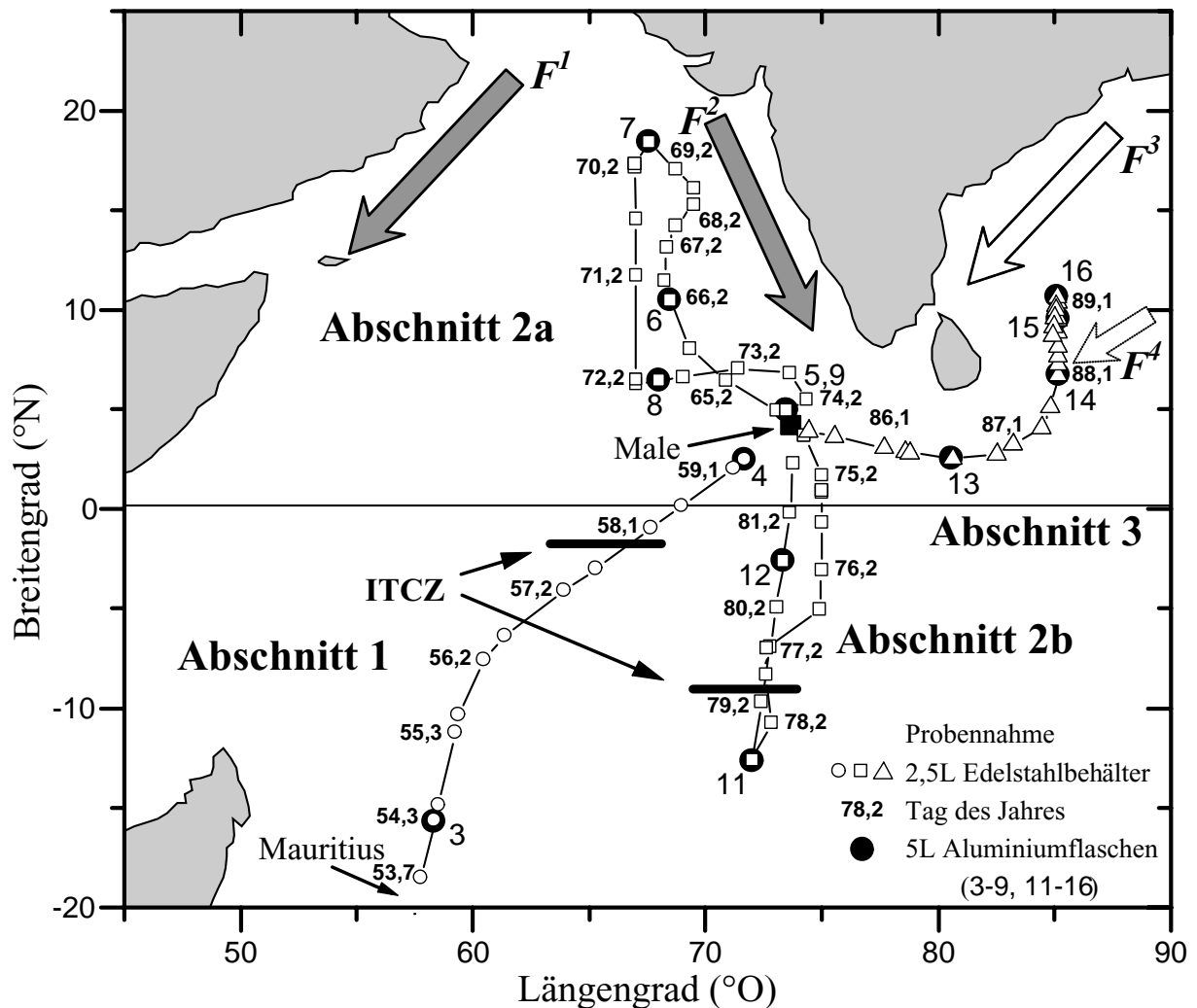


Abbildung 13. Fahrtroute der Ronald Brown während INDOEX:

Fahrtabschnitte 1 - 3, 22. Februar - 30. März 1999, Tage des Jahres 53 - 89

Die Positionen der Probennahme der 2,5 L Edelstahlbehälter (9 L STP) sind mit offenen Symbolen markiert. Fahrtabschnitt 1 (offene Kreise, 22. Februar - 1. März, Tage des Jahres 53 - 60) von Mauritius nach Male. Fahrtabschnitt 2a (offene Quadrate, 5. - 15. März, Tage des Jahres 64 - 74) von Male nördlich und zurück. Fahrtabschnitt 2b (offene Quadrate, 16. - 23. März, Tage des Jahres 74 - 82) von Male südlich und zurück. Fahrtabschnitt 3 (offene Dreiecke, 26. - 30. März, Tage des Jahres 85 - 89) von Male in die Bucht von Bengalen. Tage des Jahres (TDJ) sind jeweils an der ersten Probe eines Tages als kleine Nummern angegeben. Die Positionen der Probennahme der 5 L Aluminiumflaschen (600 L STP) für die Analyse der Isotopenzusammensetzung von CO sind mit gefüllten Punkten markiert und von 3 - 9 sowie 11 - 16 nummeriert. Die dominierenden Luftströmungen über dem Indischen Ozean (1000 hPa) sind mit  $F^1$ ,  $F^2$ ,  $F^3$  und  $F^4$  beschriftet. Die Positionen der starken Konvergenzzonen (siehe Kapitel III. 1. 3. 2) sind mit ITCZ markiert.

### III. 1. 3 Meteorologie während INDOEX

An dieser Stelle soll ein kurzer Überblick über die meteorologischen Gegebenheiten entlang der Fahrtroute der Ronald Brown sowie die wichtigsten bodennahen Luftströmungen im Indischen Ozean gegeben werden, da diese Informationen für die Interpretation der chemischen Zusammensetzung der beobachteten Luftmassen benötigt werden.

#### III. 1. 3. 1 Dominierende Luftströme über dem Indischen Ozean

In einer 10 Jahre umfassenden Klimatologie der Meteorologie im Indischen Ozean haben *Verver et al.* [2001] gezeigt, daß während des Wintermonsuns vier vorherrschende Luftströmungen in Bodennähe hauptsächlich kontinentale Luftmassen hinaus auf den Indischen Ozean transportieren. Diese vier Luftströmungen, in Abbildung 13 mit  $F^1$ ,  $F^2$ ,  $F^3$  und  $F^4$  beschriftet, sind

1. die nordöstlichen (NO) Passatwinde  $F^1$  über dem westlichen Arabischen Meer,
2. ein nordwestlicher bis nordöstlicher (NW, NO) Fluß  $F^2$  entlang der Westküste Indiens,
3. die nordöstlichen (NO) Passatwinde  $F^3$  in der Bucht von Bengalen und
4. ein nordöstlicher (NO) Fluß  $F^4$  aus Südostasien kommend.

Die Luftströmungen  $F^3$  und  $F^4$  laufen in der Bucht von Bengalen zusammen und strömen über Südindien in Richtung der Malediven. Verursacht werden die Luftströmungen hauptsächlich durch Druckdifferenzen, die sich zwischen subtropischen Hochdruckgebieten entlang 20 °N (von Arabien bis Südostasien) und der innertropischen Konvergenzzone (15 °S - 10 °N, siehe Kapitel I. 4) aufbauen. Nachdem diese Luftströmungen den Äquator überquert haben, ändert sich, aufgrund der Corioliskraft, die vorwiegend nordöstliche Richtung nach nordwestlich. Die Stärke der vier Luftströmungen variiert von Tag zu Tag und ist stark abhängig von der Großwetterlage [*Krishnamurti et al.*, 1997; *Verver et al.*, 2001]

Die aktivste Luftströmung während INDOEX war  $F^1$  über dem westlichen Arabischen Meer. Da sie jedoch außerhalb der während INDOEX untersuchten Region verläuft, kam die Ronald Brown nicht in ihren direkten Einflußbereich. Die außergewöhnlichen, starken Fluktuationen der Luftströmungen  $F^2$ ,  $F^3$  und  $F^4$  hatten entscheidenden Einfluß auf die Spurengaszusammensetzung der gesammelten Luftproben:

- (i) Die verschmutzten Luftmassen die bei ~ 2 °N, 70 °O gegen Ende des Fahrtabschnitts 1 (27. - 28. Februar, TDJ 58 - 59) und bei 5 - 6 °N, 70 - 73 °O zu Beginn des Fahrtabschnitts 2a (5. - 6. März, TDJ 64 - 65) beobachtet wurden, wurden mit größter Wahrscheinlichkeit von der Luftströmung  $F^3$  herantransportiert, die bis zum 6. März (TDJ 65) sehr aktiv war.

- (ii) Während des größten Teils von Fahrtabschnitt 2 (7. - 22. März, TDJ 66 - 81) und des ganzen Fahrtabschnitts 3 (26. - 30. März, TDJ 85 - 89) waren die beiden östlichen Luftströmungen  $F^3$  und  $F^4$  außergewöhnlich schwach. Daher wurden in der Bucht von Bengalen, entgegen der Erwartung, keine frisch verschmutzten kontinentalen Luftmassen beobachtet. Vielmehr wurden bereits gealterte, kontinentale Luftmassen gesammelt, die vorher vom Indischen Subkontinent und aus Südostasien advektiert wurden.
- (iii)  $F^2$  dagegen war, im Gegensatz zum Februar, im März sehr aktiv. Vom 9. bis 16. März (TDJ 68 - 75) transportierte  $F^2$  Luftmassen aus den mittleren Breiten (20 - 45 °N) zur Schiffsposition (2 - 19 °N, 68 - 75 °O) im Arabischen Meer.

### III. 1. 3. 2 Positionen der innertropischen Konvergenzzone während INDOEX

Von Februar bis März 1999 war die innertropische Konvergenzzone in zwei Konvergenzonen (CZ, „convergence zone“) geteilt [Verver *et al.*, 2001; Zhang, 2001]. Die nördliche CZ war im Februar ungewöhnlich aktiv, etwa im Bereich von ~ 1 °S bis 7 °N, zusammen mit einer atypisch schwachen südlichen CZ. Dagegen wurde die südliche CZ im März dominant, zwischen 10 °S, 60 °O und 5 °S, 100 °O, entlang der Region der höchsten Ozeanwassertemperaturen von 28 - 29 °C. Der Übergang der Ronald Brown von südhemisphärischer zu nordhemisphärischer Luft war eindeutig anhand des sprunghaften Anstiegs diverser Spurengase erkennbar. So stieg CO von  $\leq 65$  ppb in SH Luft bis auf  $\geq 95$  ppb in NH Luft an, während das Schiff die nördliche CZ am 26. Februar (Ende TDJ 57) bei ~ 1 °S, bzw. die südliche CZ am 19. - 20. März (TDJ 78 - 79) südlich von 9 °S kreuzte (siehe Abbildung 13).

### III. 1. 4 Ergebnisse der INDOEX-Meßkampagne und Diskussion

Wie in Abbildung 12 und Abbildung 13 sichtbar, sind die 93 Proben (2,5 L Edelstahlbehälter) relativ homogen über die Fahrtabschnitte verteilt, so daß eine Sammelfrequenz von ~ 2,3 Proben pro Tag erreicht wurde. Die Zeitreihen der mittel- und langlebigen Spurengase (siehe Abbildung 14) und der Isotopenzusammensetzung von CO (siehe Abbildung 15) zeigen starke Variationen. Die höchsten Mischungsverhältnisse der meisten Spurengase wurden am 10. März (TDJ 69) beobachtet, lediglich CO erreichte sein Maximum bereits am 6. März (TDJ 64.9). Die größten Werte für  $^{14}\text{CO}$  und  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$  traten, analog zu den meisten Spurengasen, um den 10. März auf (Probe 7, 11. März, TDJ 70 in Abbildung 15), und nicht während des Zeitraums in dem die höchsten CO-Mischungsverhältnisse auftraten. Alle Spurengase erreichten ihr Minimum vom 19. - 20. März (TDJ 78 - 79), während das Schiff südlich der, zu diesem Zeitpunkt stark ausgeprägten, südlichen Konvergenzzone war. Die Werte für  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$  und  $^{14}\text{CO}$  wiesen ebenfalls ein Minimum auf, jedoch traten während des Fahrtabschnitts 0, weit

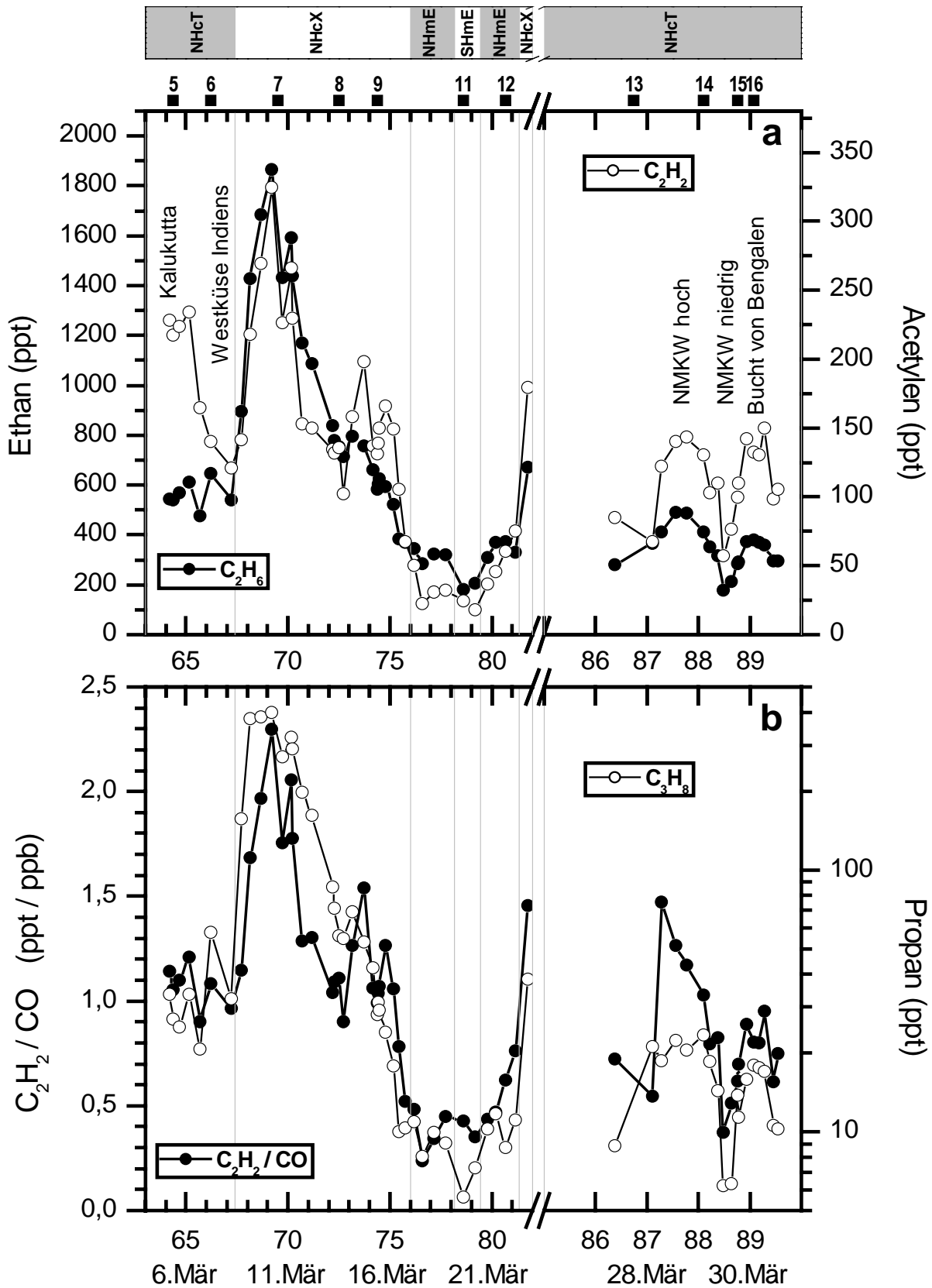


Abbildung 14. Zeitreihen der Spurengase während Fahrtabschnitte 2 und 3

Die Übergänge der Luftmassenregime (SHmE, NHmE, NHcT und NHcX) sind durch vertikale Linien markiert. Fette Zahlen oben (5 - 9 und 11 - 16) markieren die Probenahme zur Isotopenbestimmung an CO. Tage des Jahres (TDJ) und Datum sind am unteren Rand angegeben (Sprung zwischen Fahrtabschnitt 2 und 3).

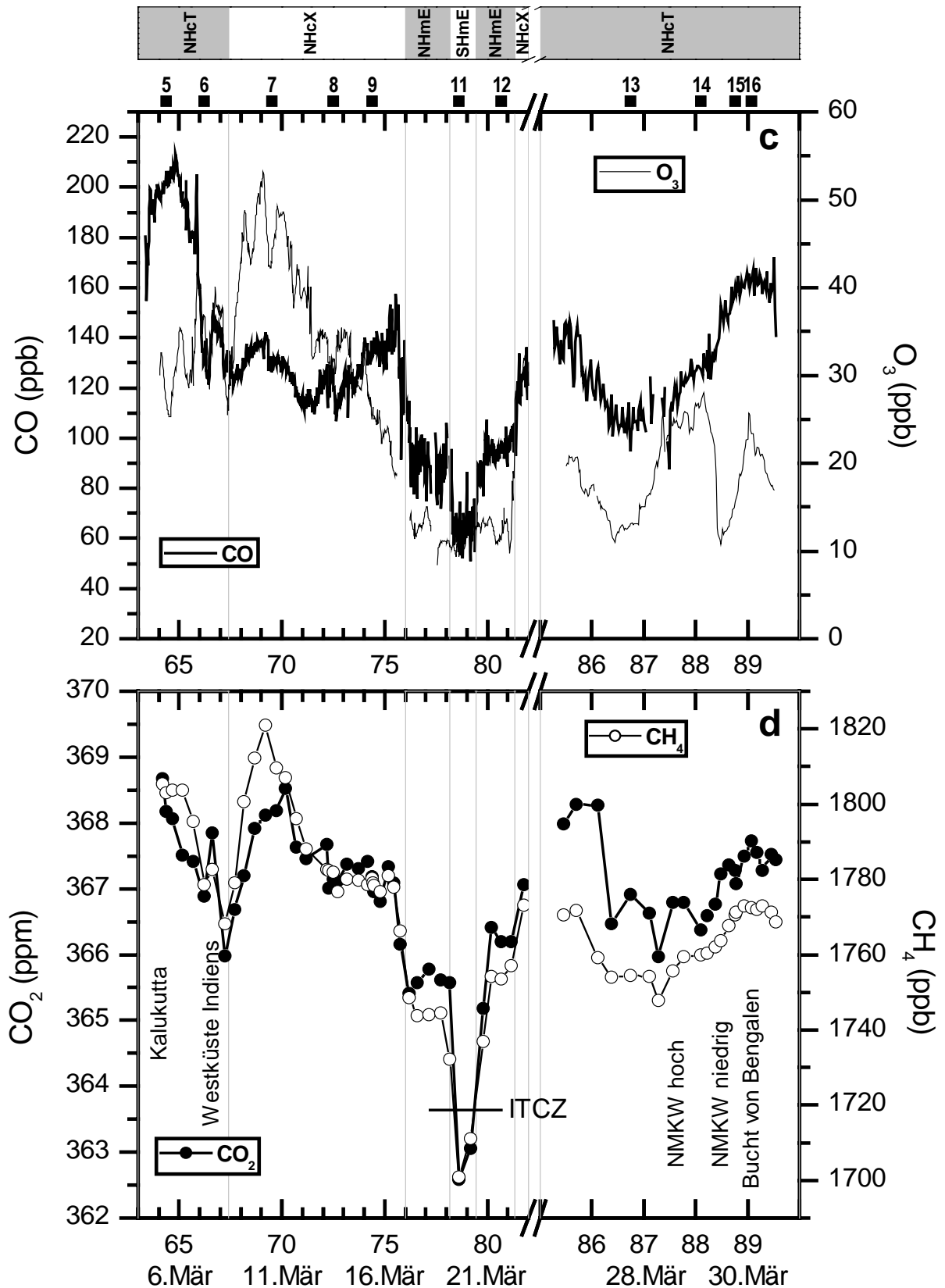


Abbildung 14. Zeitreihen der Spurengase während der Fahrtabschnitte 2 und 3 (fortg.)

Die Übergänge der Luftmassenregime (SHmE, NHmE, NHcT und NHcX) sind durch vertikale Linien markiert. Fette Zahlen oben (5 - 9 und 11 - 16) markieren die Probenahme zur Isotopenbestimmung an CO. Tage des Jahres (TDJ) und Datum sind am unteren Rand angegeben (Sprung zwischen Fahrtabschnitt 2 und 3). Die Überfahrt über die starke südliche Konvergenzzone (siehe Kapitel III. 1. 3. 2) ist mit ITCZ markiert.

in der SH, noch niedrigere  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte auf (Proben 1 - 3 in Abbildung 15). Ebenso wurden dort niedrige Mischungsverhältnisse von  $\text{CH}_4$  und  $\text{CO}_2$  beobachtet (nicht gezeigt). Aufgrund der deutlichen Sprünge der Mischungsverhältnisse im Bereich der (meteorologischen) ITCZ kann diese auch als chemische ITCZ bezeichnet werden.

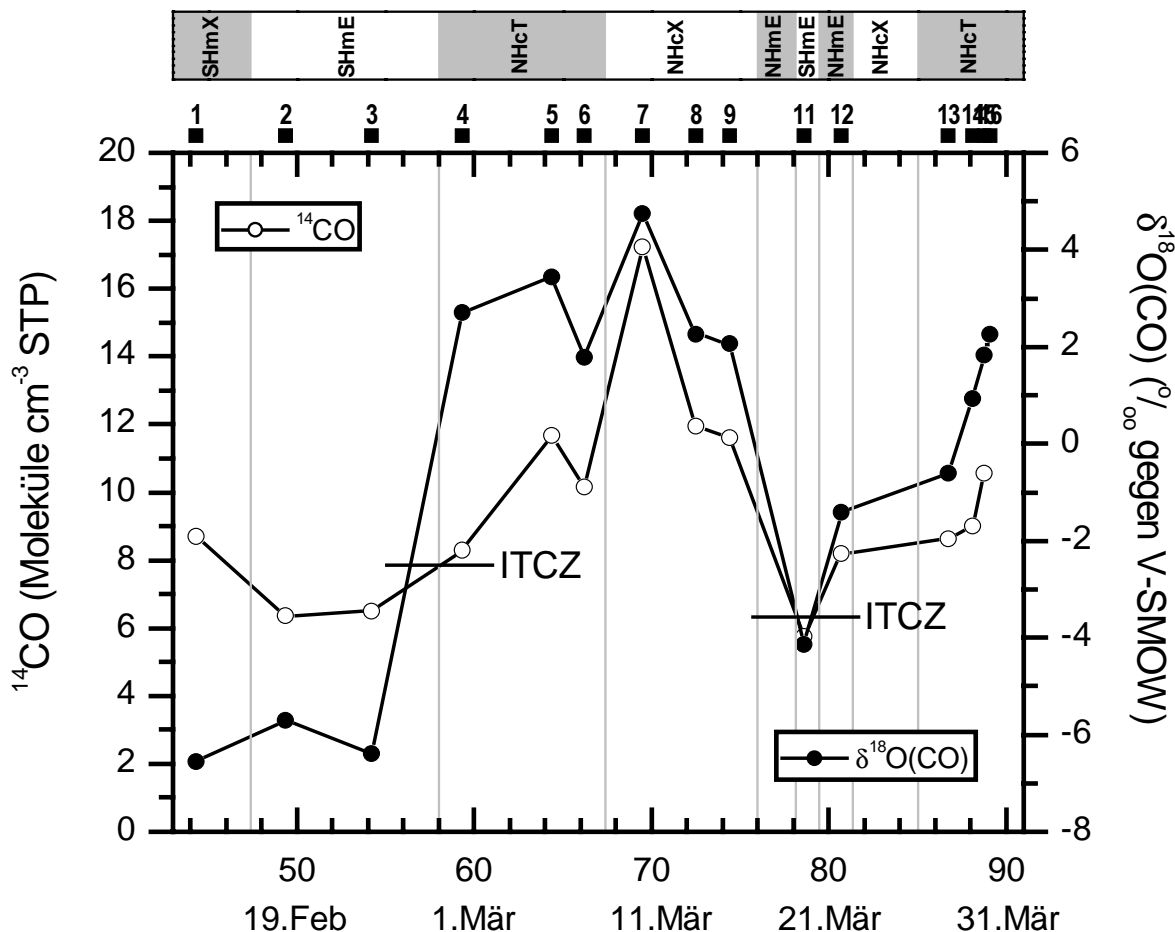


Abbildung 15. Zeitreihen von  $^{14}\text{CO}$  und  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$  während der Fahrtabschnitte 0 bis 3

Die Übergänge der Luftmassenregime (SHmX, SHmE, NHmE, NHcT und NHcX) sind durch vertikale Linien markiert, im Gegensatz zu Abbildung 14 sind auch die Fahrtabschnitte 0 - 1 vor dem 5. März (TDJ 64) dargestellt. Die Proben zur CO und Isotopenbestimmung sind mit fetten Zahlen oben (1 - 9 und 11 - 16) durchnummeriert. Tage des Jahres (TDJ) und Datum sind am unteren Rand angegeben.

Die Überfahrten über die starken Konvergenzzonen (nördliche CZ am 26. Februar, südliche CZ am 19. - 20. März, siehe Kapitel III. 1. 3. 2 und Abbildung 13) sind mit ITCZ markiert.

Die  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte sind nicht dargestellt, da im wesentlichen nur der Einfluß der  $\text{CH}_4$ - und NMKW-Oxidation in den SHmX - und SHmE-Regimem an stark negativen  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werten sichtbar ist, siehe Kapitel I. 3.

Es kann davon ausgegangen werden, daß die geschilderten Änderungen der Spurengaszusammensetzung hauptsächlich durch die unterschiedlichen Ursprünge der Luftmassen verursacht wurden, da die Zeitskala für Transportprozesse (ca. eine Woche) wesentlich kürzer als die chemische Lebensdauer der meisten gezeigten Spurengase ist (vgl. Tabelle 1 und Tabelle 2). Um dies zu belegen, wurden Rückwärtstrajektorien berechnet, mit deren Hilfe die Luftmassen klassifiziert wurden. Diese Luftmassenklassifizierung wird im folgenden erklärt und mit der Spurengaszusammensetzung der verschiedenen Luftmassen verglichen.

### III. 1. 4. 1 Klassifizierung der Luftmassen aufgrund berechneter Rückwärtstrajektorien und der gemessenen Spurengaszusammensetzung

Für jede Schiffsposition, an der eine Probe genommen wurde, wurden diabatische, dreidimensionale Rückwärtstrajektorien für 5 Tage mit dem Programm HYSPLIT („Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectories“) [Draxler und Hess, 1998] berechnet, die bei 950 hPa enden. Die meteorologischen Eingabedaten wurden vom NOAA/ARL (NOAA „Air Resources Laboratory“, USA) zur Verfügung gestellt [<http://www.arl.noaa.gov/ss/transport/archives.html>]. Die Rückwärtstrajektorien wurden verwendet, um den Ursprung der Luftmassen abzuschätzen.

Hält sich Luft über einem Gebiet längere Zeit auf, erhält sie bestimmte physikalische Eigenschaften (z. B. Schichtung, Temperatur, Feuchtigkeit, Aerosolgehalt) sowie eine homogene chemische Zusammensetzung: Es bildet sich eine „Luftmasse“ aus. Entsprechend ihrem Ursprung werden tropische (T), polare (P), arktische (A), antarktische (AA) und äquatoriale (E) Luftmassen unterschieden [Liljequist und Cehak, 1984]. Tropikluft (T) stammt aus den subtropischen Hochdruckgebieten. Dagegen entsteht Äquatorluft (E) in Gebieten nahe der ITCZ, in denen die Konvergenz schwach genug ist, so daß sich Luftmassen lange genug aufhalten, um Eigenschaften anzunehmen, die sie von Tropikluft (T) unterscheiden. Die Bezeichnung polar (P) ist historisch bedingt und leicht irreführend, da damit Luftmassen gemeint sind, die aus den mittleren Breiten und den subpolaren Gebieten stammen. Abweichend davon und in Analogie zu Rhoads *et al.* [1997] sowie Ball *et al.* [2001] wurden extratropische Luftmassen während INDOEX mit einem „X“ bezeichnet. Darüber hinaus werden die Luftmassen entsprechend ihrem Feuchtegehalt als maritim (m) oder kontinental (c) klassifiziert [Liljequist und Cehak, 1984] und zusätzlich kann die Hemisphäre spezifiziert werden, aus der die Luftmasse stammt, d.h. nördliche Hemisphäre (NH) oder südliche Hemisphäre (SH).

Basierend auf dieser Klassifizierung, kreuzte die Ronald Brown insgesamt fünf verschiedenen Luftmassentypen. Während der hauptsächlich diskutierten Fahrtabschnitte 2 und 3 wurden vier verschiedene Luftmassentypen angetroffen:

- NHcT: Nordhemisphärisch kontinental tropisch („Northern hemisphere continental tropical“)
- NHcX: Nordhemisphärisch kontinental extratropisch („Northern hemisphere continental extra-tropical“)
- NHmE: Nordhemisphärisch maritim äquatorial („Northern hemisphere marine equatorial“)

SHmE: Südhemisphärisch maritim äquatorial („Southern hemisphere marine equatorial“)

Darüber hinaus wurde am Anfang der Reise der Ronald Brown, d.h. während der Fahrtabschnitte 0 und 1 in der Südhemisphäre, ein weiterer Luftmassentyp beobachtet:

SHmX: Südhemisphärisch maritim extratropisch („Southern hemisphere marine extratropical“)

Die Identifizierung der einzelnen Luftmassen erfolgte, indem mit Hilfe der Startpunkte der Rückwärtstrajektorien das Quellgebiet der Luftmassen abgeschätzt wurde, wobei folgende Regeln angewendet wurden:

NHcX: Diese Luftmassen hatten ihren Ursprung in den Extratropen, hauptsächlich der Arabischen Halbinsel, dem Nahen Osten und Europa. Sie wurden von dort, südostwärts entlang der Küste Pakistans und Indiens Westküste, zu der Schiffsposition durch die Luftströmung  $F^2$  (siehe Abbildung 13) transportiert.

NHcT: Luftmassen, deren Rückwärtstrajektorien ihren Ursprung über dem Indischen Subkontinent hatten, wurden als NHcT klassifiziert. Sie erreichten die Ronald Brown auf dem Indischen Ozean meistens via  $F^3$  indem sie die Bucht von Bengalen passierten. Teilweise wurden Luftmassen von  $F^3$  über die Westküste Indiens südwestlich auf den Indischen Ozean und dann von  $F^2$  hin zu der Schiffsposition advektiert.

NHmE und SHmE: Luftmassen, deren Ursprung im Indischen Ozean lag und die keinen Kontakt mit Landmassen hatten, wurden als NHmE oder SHmE klassifiziert, entsprechend der Lage der ITCZ. Aufgrund der bekannten Unsicherheiten von Rückwärtstrajektorien [Stohl, 1998], im besonderen in Gebieten mit schwachen Winden oder in der Nähe von konvektiven Systemen, wurden zusätzlich Windfelder [verfügbar für die Fahrtabschnitte 0 bis 2 unter <http://www.joss.ucar.edu/indoex/catalog/>] verwendet, um besser zwischen SHmE und NHmE unterscheiden zu können.

SHmX: Luftpakete, deren Ursprung in der zonalen westlichen Luftströmung des Indischen Ozeans südlich von  $\sim 30^\circ\text{S}$  lag, wurden als SHmX klassifiziert.

Es kann davon ausgegangen werden, daß diese fünf verschiedenen Luftmassentypen stark unterschiedliche Spurengaszusammensetzungen aufweisen, da sie von bzw. über stark unterschiedlichen Quellgebieten advektiert wurden. Um dies zu untersuchen, wurden die Mittelwerte und die Standardabweichungen der Mischungsverhältnisse der Spurengase für die fünf Luftmassentypen berechnet. Für die Fahrtabschnitte 0, 1 und 2 wurde die Annahme bestätigt (33 Meßtage), siehe Tabelle 14 und die anschließende Diskussion. Während des Fahrtabschnitts 3, der lediglich 5 Meßtage umfaßte, wurden dagegen einige Abweichungen beobachtet, die im folgenden diskutiert werden. Abbildung 16 zeigt die Quellgebiete der verschiedenen Luftmassentypen mit typischen 5-Tage Rückwärtstrajektorien.

Luftmassentypen während des Fahrtabschnitts 2 (5. - 23. März, TDJ 64 - 82):

- (i) NHmE (17. - 18. März, TDJ 76,2 - 77,7 und 20. - 22. März, 79,8 - 81,2) und SHmE (19. - 20. März, TDJ 78,6 - 79,2):

Diese maritime Luftmassen waren mindestens 5 Tage über dem Indischen Ozean (siehe Trajektorien d und e in Abbildung 16), und die Mischungsverhältnisse der meisten Spurengase waren entsprechend niedrig (siehe Tabelle 14). Der Wechsel von NHmE nach SHmE (TDJ 78 - 79), d.h. das Kreuzen der chemischen ITCZ, ist deutlich an einem Abfall aller Spurengase außer  $O_3$  zu sehen. Obwohl der Übergang zwischen SHmE und NHmE während des Fahrtabschnitts 2b nicht an den Rückwärtstrajektorien sichtbar war, konnte anhand der Windfelder bestätigt werden, daß das Schiff in dem als SHmE klassifizierten Zeitraum unter starkem Einfluß südhemisphärischer Luft stand. Die SHmE-Luftmassen, die während des Fahrtabschnitts 0, zwischen Mauritius und dem Äquator, gesammelt wurden, waren jedoch noch sauberer als die SHmE-Luftmassen während des Fahrtabschnitts 2b. Dies ist unter anderem an den niedrigeren  $\delta^{18}O(CO)$ -Werten von - 6,6 ‰ bis - 5,7 ‰ während des Fahrtabschnitts 0 gegenüber - 4,2 ‰ sichtbar (siehe Abbildung 15). Zusammen mit dem starken Anstieg der  $\delta^{18}O(CO)$ -Werte vom SHmE- zum NHmE-Regime zeigt dies, daß während des SHmE-Regimes von Fahrtabschnitt 2b nicht nur, aber hauptsächlich, Südhemisphärenluft gesammelt wurde.

- (ii) NHcX (8. - 16. März, TDJ 67,7 - 75,7):

In diesen Luftmassen wurden für die meisten Spurengase die höchsten Mischungsverhältnisse während INDOEX beobachtet, so wiesen mehrere Kohlenwasserstoffe,  $CH_4$  und  $O_3$  sowie  $\delta^{18}O(CO)$  und  $^{14}CO$  ein Maximum auf. Während des NHcX-Regimes wurden bis zu 1866 ppt Ethan, 325 ppt Acetylen, 1821 ppb  $CH_4$ , 53 ppb  $O_3$ , 142 ppb CO beobachtet (siehe

Tabelle 14. Spurengaszusammensetzung der Luftmassentypen während der INDOEX-Fahrt der Ronald Brown

| Luftmassentyp   | SHmX         | SHmE          | NHmE         | NHcT                | NHcX          |
|---|--------------|---------------|--------------|---------------------|---------------|
| Tag des Jahres  | 43,5 - 47,4  | 48,3 - 57,6   | 76,2 - 77,7  | 58,1 - 67,2         | 67,7 - 75,7   |
| Datum   | 12. - 16.2.  | 17. - 26.2.   | 17. - 18.3.  | 27.2. - 8.3.        | 8. - 16.3.    |
| Tag des Jahres  |              | 78,6 - 79,2   | 79,8 - 81,2  | 85,5 - 89,5         | 81,8          |
| Datum   |              | 19. - 20.3.   | 20. - 22.3.  | 26. - 30.3.         | 22.3.         |
| Probenanzahl <sup>1)</sup>                                  | 0 (9)        | 2 (18)        | 8 (9)        | 25 (33)             | 24 (24)       |
| Ethan (ppt)   | -            | 193,5 ± 17,9  | 331,8 ± 30,1 | 402,9 ± 125,1       | 926,9 ± 429,0 |
| Propan (ppt)  | -            | 6,5 ± 1,2     | 10,0 ± 1,3   | 20,2 ± 11,0         | 132,5 ± 133,9 |
| Butan (ppt)   | -            | 1,3 ± 0,1     | 1,4 ± 0,3    | 6,4 ± 5,5           | 19,8 ± 24,1   |
| Acetylen (ppt)  | -            | 21,1 ± 4,6    | 44,2 ± 17,3  | 133,2 ± 48,8        | 169,3 ± 59,8  |
| CH <sub>4</sub> (ppb)                                       | 1688,8 ± 1,2 | 1694,8 ± 7,5  | 1746,1 ± 8,2 | 1774,0 ± 17,7       | 1787,3 ± 14,5 |
| CO <sub>2</sub> (ppm)                                       | 360,9 ± 0,3  | 361,2 ± 0,9   | 365,8 ± 0,4  | 367,1 ± 0,8         | 367,4 ± 0,7   |
| N <sub>2</sub> O (ppb)                                      | 312,5 ± 0,1  | 312,8 ± 0,3   | 314,2 ± 0,4  | 314,4 ± 0,5         | 314,3 ± 0,5   |
| SF <sub>6</sub> (ppt)                                       | 4,08 ± 0,02  | 4,13 ± 0,03   | 4,31 ± 0,03  | 4,33 ± 0,06         | 4,38 ± 0,04   |
| $\frac{C_2H_2}{CO} \left( \frac{ppt}{ppb} \right)$          | -            | 0,39 ± 0,06   | 0,48 ± 0,16  | 0,89 ± 0,26         | 1,31 ± 0,43   |
| CO (ppb) <sup>2)</sup>                                      | -            | 55,8 ± 9,0    | 92,8 ± 6,9   | 154,7 ± 30,8        | 127,1 ± 9,2   |
| O <sub>3</sub> (ppb) <sup>3)</sup>                          | -            | 11,8 ± 2,6    | 12,5 ± 1,3   | 24,4 ± 7,9          | 35,8 ± 8,6    |
| Probenanzahl  | 1            | 3             | 1            | 7 (6) <sup>4)</sup> | 3             |
| <sup>14</sup> CO<br>(cm <sup>-3</sup> Luft <sup>STP</sup> ) | 8,70         | 6,20 ± 0,40   | 8,19         | 9,72 ± 1,30         | 13,59 ± 3,15  |
| δ <sup>18</sup> O(CO) (‰)                                   | - 6,56       | - 5,41 ± 1,14 | - 1,41       | 1,76 ± 1,31         | 3,02 ± 1,50   |

Angegeben ist jeweils der Mittelwert der Meßergebnisse und die Standardabweichung.

- 1) Anzahl der NMKW-Messungen (nur Fahrtabschnitte 2 und 3). Die Anzahl der CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O und SF<sub>6</sub> Messungen ist in Klammern angegeben (Fahrtabschnitte 0 bis 3, MPI-C).
- 2) Die Ergebnisse der kontinuierlichen CO-Messungen wurden freundlicherweise von J. Johnson zur Verfügung gestellt [Stehr et al., 2001].
- 3) Die Ergebnisse der kontinuierlichen O<sub>3</sub>-Messungen wurden freundlicherweise von J. Stehr zur Verfügung gestellt [Stehr et al., 2001].
- 4) Die <sup>14</sup>CO-Probe Nummer 16 ging bei der Analyse (AMS) verloren.

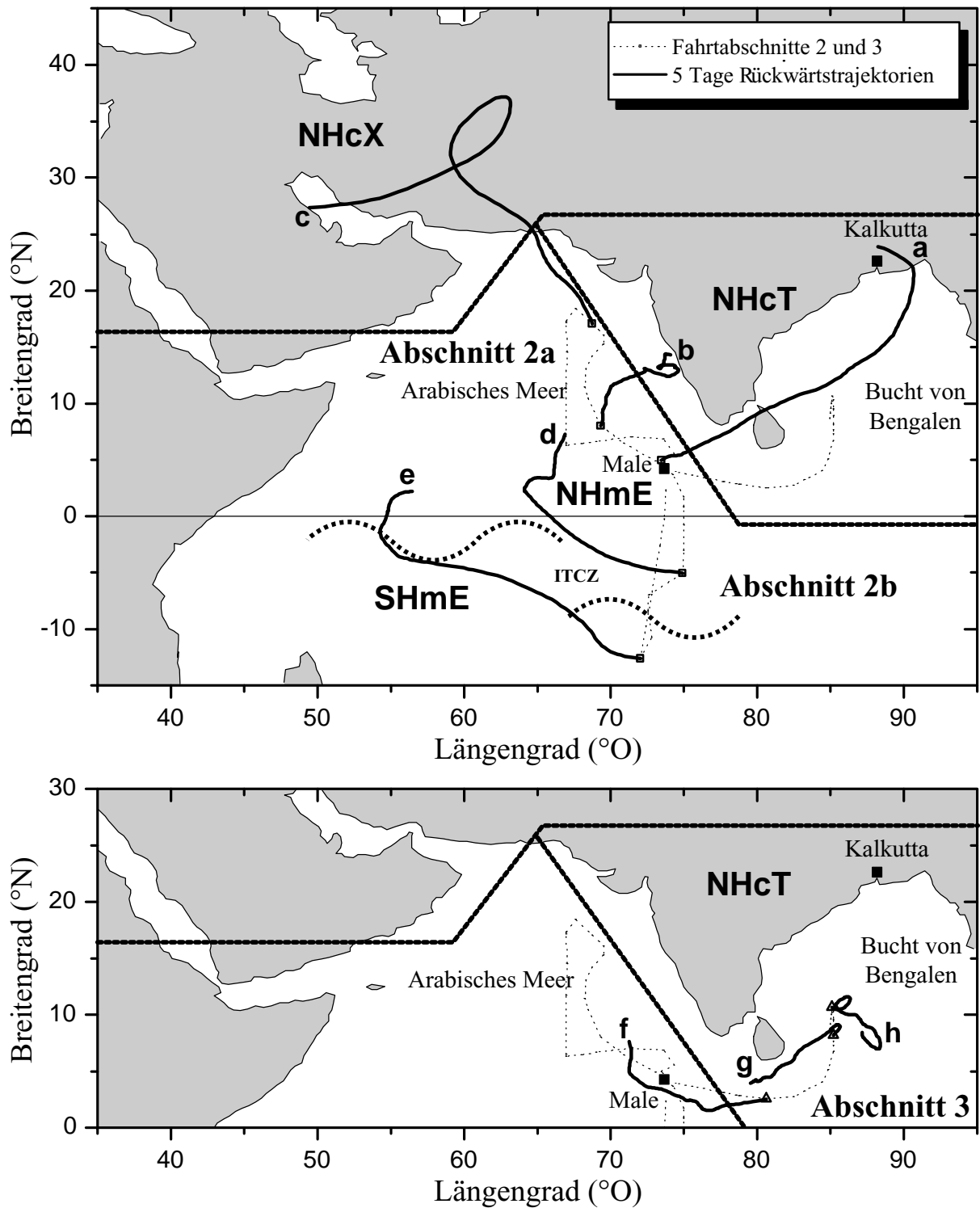


Abbildung 16. Luftmassenklassifizierung mit typischen 5-Tage Rückwärtstrajektorien für die Fahrtschnitte 2 und 3 der Ronald Brown

Typische Rückwärtstrajektorien für die Luftmassentypen NHcT (a, b, f, g, h), NHcX (c), NHmE (d), SHmE (e). Die Endpunkte der Rückwärtstrajektorien, d. h. die Positionen der Probenahme, sind für Fahrtschnitt 2 durch offene Vierecke und für Fahrtschnitt 3 durch offene Dreiecke gekennzeichnet.

Basierend auf dieser Luftmassenklassifizierung sind die typische Quellgebiete durch Linien getrennt.

(siehe Abbildung 14, TDJ 69,2) sowie 4,8 ‰  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$  und 17,2 Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  (STP)  $^{14}\text{CO}$  (siehe Abbildung 15, TDJ 69,7) gemessen. Diese Luftmassen hatten ihren Ursprung in der freien Troposphäre (< 550 hPa) der mittleren Breiten (Arabische Halbinsel, Naher Osten und Europa). An der Küstenlinie subsidierten sie schnell in die maritime Grenzschicht (Trajektorie c) und erreichten das Schiff durch die Luftströmung  $F^2$ . Es kann ausgeschlossen werden, daß diese Spurengaszusammensetzung durch Biomassenverbrennung verursacht worden ist, da die für Biomassenverbrennung typische Substanz Acetonitril ein Minimum in diesem Zeitraum aufwies [Wisthaler *et al.*, 2001]. Die Mischungsverhältnisse der meisten Spurengase verminderten sich mit zunehmender Entfernung zur Küste (~ TDJ 70 - 75,7). Die isolierten CO-Maxima gegen Ende des NHcX-Regimes wurden wahrscheinlich durch einströmende Luftmassen vom Indischen Subkontinent verursacht, da ein eindeutiger Anstieg der Acetonitril-Mischungsverhältnisse auftrat [Wisthaler *et al.*, 2001] und die Trajektorien teilweise sehr nahe an der Küste verliefen.

Verglichen mit der relativ einheitlichen Spurengaszusammensetzung der maritimen Regime und dem charakteristischen Luftmassenursprung der NHcX-Luftmassen wurden in dem NHcT-Regime mehrere diskrete Luftmassen beobachtet, weshalb eine detailliertere Unterteilung in Tabelle 15 vorgenommen wurde.

(iii) NHcT „Kalkutta“ (5. - 6. März, TDJ 64,2 - 65,2) und

NHcT „Westküste Indiens“ (6. - 8. März, TDJ 65,7 - 67,2):

Die Luftmassen, denen das Schiff im Zeitraum TDJ 64,2 - 65,2 begegnete, hatten das stark besiedelte und kultivierte Gebiet um Kalkutta (Trajektorie a, via  $F^3$ ) passiert. Dieser Einfluß ist eindeutig an den erhöhten Werten von CO,  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  sichtbar (siehe Abbildung 14 und Abbildung 15). Die hohen  $\text{CH}_4$ -Emissionen in diesem Gebiet hängen hauptsächlich mit Viehbestand und Reisanbau zusammen, sowie zu einem geringeren Umfang mit Verbrennung von Biomasse und städtischen Müllhalden. Emissionen von  $\text{CO}_2$  und anderen für Verbrennungsprozesse typischen Verbindungen (CO und  $\text{C}_2\text{H}_2$ ) sowie hohe  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte sind auf konventionelle Kraftwerke (hauptsächlich Kohle), hohen städtischen Ölverbrauch und auf Industrie in der Quellregion zurückzuführen [Garg *et al.*, 2001]. In diesen Luftmassen wurden die höchsten CO-Mischungsverhältnisse während INDOEX beobachtet, und es traten sehr hohe Mischungsverhältnisse von Acetonitril [Wisthaler *et al.*, 2001] auf, ein eindeutiges Anzeichen für Biomassenverbrennung. Weniger verschmutzte Luftpakete erreichten das Schiff über die Westküste Indiens (TDJ 65,7 - 67,2, Trajektorie b).

In diesem Gebiet sind sowohl die Emissionen von  $\text{CH}_4$  als auch die von  $\text{CO}_2$  niedriger [Garg *et al.*, 2001]. Ethan, Propan und auch das kurzlebige Butan blieben entsprechend ihren diversen kontinentalen Quellen etwa vergleichbar in beiden Perioden.

Luftmassentypen während des Fahrtabschnitts 3 (26. - 30. März, TDJ 85 - 89):

Basierend auf den Rückwärtstrajektorien wurden alle Luftmassen während des Fahrtabschnitts 3 (von Male in die Bucht von Bengalen) als NHmE eingeordnet, da die Luftmassen für mehr als 5 Tage keinen Kontakt mit Landmassen hatten. Die Spurengaszusammensetzung wies jedoch auf einen hohen Verschmutzungsgrad: CO lag zwischen 100 und 170 ppb, Acetylen zwischen 60 und 150 ppt. Eine meteorologische Analyse deutete auf synoptische Störungen mit geringen lokalen Windstärken [Dickerson, pers. Mitteilung], bei denen die Rückwärtstrajektorien weniger verlässlich sind. Aufgrund der Spurengaszusammensetzung kann vermutet werden, daß die meisten Luftmassen von Indien und Südostasien (via  $F^3$  und  $F^4$ ) vor dem Eintreffen des Schiffes hinaus in die Bucht von Bengalen transportiert wurden. Dementsprechend wurden alle Luftmassen während des Fahrtabschnitts 3 als NHcT klassifiziert, obwohl die Trajektorien auf NHmE hindeuteten. Verver *et al.* [2001] äußern die Vermutung, daß verschmutzte Luftmassen, aufgrund der außergewöhnlich starken nördlichen CZ im Februar, quasi in der Bucht von Bengalen eingesperrt wurden. Da es nach Verver *et al.* [2001] auch im März Anzeichen für eine nördliche CZ zwischen  $\sim 0^\circ\text{N}$  und  $7^\circ\text{N}$  gab, ist es durchaus möglich, daß sich ebenfalls im März gealterte, kontinentale Luftmassen in der Bucht von Bengalen angesammelt hatten.

(i) NHcT, „NMKW hoch“ (28. - 29. März, TDJ 87,3 - 88,1):

Verglichen mit NHmE-Luftmassen sind Acetylen und Ethan stark erhöht, zusammen mit leicht erhöhten Mischungsverhältnissen von CO und  $\text{O}_3$  (siehe Tabelle 14 und Tabelle 15). Diese Spurengaszusammensetzung deutet mit großer Sicherheit auf gealterte Abgase von Biomassenverbrennung hin [Mauzerall *et al.*, 1998; Singh *et al.*, 2000]. Ein Gewittersturm ( $3,5^\circ\text{N}$ ,  $83,5^\circ\text{O}$ ) zu Beginn von TDJ 87 kann verschiedenste Luftmassen vermischt haben, was Rückwärtstrajektorien in diesem Zeitraum unzuverlässig macht (Trajektorie f).

(ii) NHcT, „NMKW niedrig“ (29. März, TDJ 88,5 - 88,6):

Ein kurzes, aber ausgeprägtes Minimum aller NMKW und  $\text{O}_3$  (siehe Abbildung 14) deutet auf einen maritimen Ursprung dieser Luftmassen hin, was im Gegensatz zu den mäßig erhöhten Mischungsverhältnissen von CO,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  steht. Ethan-Mischungsverhältnisse von weit unter 300 ppt deuten sogar darauf hin, daß die Luftmassen aus der SH stammen, vgl.

Tabelle 15. Spurengaszusammensetzung der als NHcT klassifizierten Luftmassen während der INDOEX-Fahrt der Ronald Brown

| Luftmassentyp<br>NHcT                                       | Kalkutta     | Westküste<br>Indiens | NMKW<br>hoch | NMKW<br>niedrig | Bucht von<br>Bengalen |
|---|--------------|----------------------|--------------|-----------------|-----------------------|
| Fahrtabschnitt  | 2            |                      | 3            |                 |                       |
| Tag des Jahres  | 64,2 - 65,2  | 65,7 - 67,2          | 87,3 - 88,1  | 88,5 - 88,6     | 88,9 - 89,3           |
| Datum   | 5. - 6.3.    | 6. - 8.3.            | 28. - 29.3.  | 29.3.           | 29. - 30.3.           |
| Probenanzahl <sup>1)</sup>                                  | 4 (4)        | 3 (4)                | 4 (4)        | 2 (2)           | 4 (4)                 |
| Ethan (ppt)   | 565,6 ± 32,2 | 544,2 ± 86,6         | 450,3 ± 43,7 | 195,4 ± 24,6    | 370,3 ± 9,8           |
| Propan (ppt)  | 29,7 ± 4,3   | 36,9 ± 18,9          | 21,2 ± 2,1   | 6,3 ± 0,1       | 17,1 ± 0,9            |
| Butan (ppt)   | 4,4 ± 1,7    | 5,6 ± 4,1            | 5,8 ± 6,1    | < NWG           | < NWG                 |
| Acetylen (ppt)  | 225,7 ± 7,1  | 141,8 ± 21,9         | 134,0 ± 9,4  | 66,6 ± 13,7     | 138,5 ± 9,0           |
| CH <sub>4</sub> (ppb)                                       | 1804,0 ± 1,0 | 1781,2 ± 11,3        | 1755,7 ± 5,6 | 1765,7 ± 2,8    | 1772,5 ± 0,5          |
| CO <sub>2</sub> (ppm)                                       | 368,1 ± 0,5  | 367,0 ± 0,8          | 366,5 ± 0,4  | 367,3 ± 0,1     | 367,5 ± 0,2           |
| N <sub>2</sub> O (ppb)                                      | 315,4 ± 0,3  | 315,1 ± 0,4          | 314,0 ± 0,3  | 314,0 ± 0,0     | 314,4 ± 0,1           |
| SF <sub>6</sub> (ppt)                                       | 4,41 ± 0,02  | 4,36 ± 0,05          | 4,33 ± 0,06  | 4,28 ± 0,07     | 4,31 ± 0,06           |
| $\frac{C_2H_2}{CO} \left( \frac{ppt}{ppb} \right)$          | 1,13 ± 0,07  | 0,98 ± 0,09          | 1,23 ± 0,20  | 0,44 ± 0,08     | 0,86 ± 0,14           |
| CO (ppb) <sup>2)</sup>                                      | 203,1 ± 4,8  | 146,1 ± 18,9         | 119,0 ± 9,8  | 151,2 ± 2,6     | 162,9 ± 3,0           |
| O <sub>3</sub> (ppb) <sup>3)</sup>                          | 30,1 ± 3,4   | 35,9 ± 3,0           | 24,7 ± 0,5   | 12,2 ± 0,9      | 22,4 ± 1,5            |
| Probenanzahl  | 1            | 1                    | 1            | -               | 1 (0) <sup>4)</sup>   |
| <sup>14</sup> CO<br>(cm <sup>-3</sup> Luft <sup>STP</sup> ) | 11,68        | 10,14                | 9,00         | -               | -                     |
| δ <sup>18</sup> O(CO) (‰)                                   | 3,45         | 1,78                 | 0,93         | -               | 2,26                  |

Angegeben ist jeweils der Mittelwert der Meßergebnisse und die Standardabweichung.

- 1) Anzahl der NMKW-Messungen. Die Anzahl der CH<sub>4</sub>- CO<sub>2</sub>-, N<sub>2</sub>O- und SF<sub>6</sub>-Messungen ist in Klammern angegeben (MPI-C).
- 2) Die Ergebnisse der kontinuierlichen CO-Messungen wurden freundlicherweise von J. Johnson zur Verfügung gestellt [Stehr et al., 2001].
- 3) Die Ergebnisse der kontinuierlichen O<sub>3</sub>-Messungen wurden freundlicherweise von J. Stehr zur Verfügung gestellt [Stehr et al., 2001].
- 4) Die <sup>14</sup>CO-Probe Nummer 16 ging bei der Analyse (AMS) verloren.

*Parrish et al.* [1998] und Kapitel III. 2. 2. 1. An diesem Tag bildete sich ein Hochdrucksystem über der nördlichen Bucht von Bengalen aus, und ein antizyklonaler Fluß führte zu einer Änderung der Richtung der bodennahen Winde von westlich nach östlich [*Dickerson*, pers. Mitteilung]. Da lediglich zwei Proben in diesem Zeitraum genommen wurden und die Rückwärtstrajektorien sehr unterschiedlich sind (Übergang von Trajektorie g nach h), konnte der Ursprung dieser Luftmassen nicht bestimmt werden.

(iii) NHcT, „Bucht von Bengalen“ (29. - 30. März, TDJ 88,9 - 89,3):

Typische Marker für Verbrennungsprozesse wie CO,  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  sowie  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  waren relativ hoch (siehe Tabelle 15) zusammen mit erhöhten Werten anderer NMKW und  $\text{O}_3$ . Dies deutet auf gealterte, kontinentale Luftmassen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die fünf Luftmassentypen NHcT, NHcX, NHmE, SHmE und SHmX, denen die Ronald Brown begegnet, signifikant unterschiedliche Mittelwerte der Mischungsverhältnisse der gemessenen Substanzen aufwiesen (vgl. Tabelle 14), was die richtige Identifikation der einzelnen Luftmassen bestätigt. Die höchsten Mischungsverhältnisse der meisten langlebigen Spurengase ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SF}_6$ , Ethan, Propan, Acetylen) und das Maximum des Verhältnis von  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$  traten in NHcX-Luftmassen auf, gefolgt von NHcT, NHmE, SHmE und SHmX. Lediglich für CO wurde das Maximum in NHcT-Luftmassen beobachtet, hauptsächlich aufgrund der frischen Verschmutzung aus der Region um Kalkutta (siehe Tabelle 15). Für die langlebigsten und somit am besten gemischten Spurengase ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{SF}_6$ ) sind die Gradienten zwischen Nordhemisphäre und Südhemisphäre wesentlich größer als die Unterschiede in den einzelnen Luftmassentypen einer Hemisphäre. Mit abnehmender Lebensdauer wird die Entfernung zu den Quellen zunehmend wichtiger. Dies ist besonders gut sichtbar an Propan und Butan, hier sind, unabhängig von der Hemisphäre, in den maritimen Regimen Hintergrundbedingungen erreicht. Durch die starke Abnahme von Vorläufersubstanzen zur Bildung von  $\text{O}_3$  (speziell  $\text{NO}_x$ ), fällt  $\text{O}_3$  ebenfalls in beiden maritime Regimen auf Hintergrundbedingungen ab. Die am stärksten verschmutzten Luftmassen wurden in einem Zeitraum von acht Tagen beobachtet (TDJ 67,7 - 75,7), in dem die Luftmassen durch Langstreckentransport aus den Extratropen kamen, was im folgenden genauer untersucht wird.

### III. 1. 4. 2 Einfluß von Langstreckentransport auf die beobachtete Variabilität der Spurengaszusammensetzung

Die im Winter nach Norden stark abnehmende  $\cdot\text{OH}$ -Konzentration führt zu einer Anreicherung verschiedener mittel- und langlebiger Spurengase in der winterlichen nördlichen Hemisphäre (Kohlenwasserstoffe, CO, usw.) [Penkett und Brice, 1986; Novelli et al., 1998; Bonsang und Boissard, 1999]. Starke Gradienten treten in der NH für verschiedene NMKW [Ehhalt et al., 1985; Rudolph, 1988; Boissard et al., 1996],  $\text{CH}_4$  und CO [z.B. Novelli et al., 1995; Novelli et al., 1998] auf, wobei die Gradienten am stärksten im späten Winter und frühen Frühling sind [Blake und Rowland, 1986; Rudolph, 1995]. Im folgenden wird untersucht, ob diese starken meridionalen (nordsüdlichen) Gradienten, zumindest teilweise, für die beobachtete Variabilität der Spurengaszusammensetzung verantwortlich waren.

#### a) Untersuchung des Einflusses von Langstreckentransport auf die $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen

$^{14}\text{CO}$  ist ein idealer Indikator für die Ursprungsbreite einer Luftmasse, da seine Hauptquelle und seine Hauptsenke zu einem klaren meridionalen Gradienten in  $^{14}\text{CO}$  führen [Jöckel et al., 1999] und nur geringe zonale Unterschiede auftreten.  $^{14}\text{CO}$  wird hauptsächlich durch eine gut definierte diffuse Quelle, die kosmische Strahlung, gebildet. Die Produktionsrate variiert nur mit der geographischen Breite, mit einem Minimum in den Tropen (Änderungen der solaren Aktivität oder solare Protonenereignisse können in dem Zeitraum von INDOEX vernachlässigt werden). Die Konzentration des OH-Radikals, der Hauptsenke von  $^{14}\text{CO}$ , zeigt einen entgegengesetzten meridionalen Gradienten, mit einem Maximum in den Tropen. Typische  $^{14}\text{CO}$ -Hintergrundkonzentrationen in der NH im Februar/März sind  $\sim 20$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  in mittleren Breiten ( $47^\circ\text{N}$ ) [Gros et al., 2001] und  $\sim 9$  Moleküle  $\text{cm}^{-3}$  in den Tropen ( $13^\circ\text{N}$ ) [Mak und Southon, 1998].

Während INDOEX wurden in der Nordhemisphäre  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen von  $\sim 8$  bis 17 Molekülen  $\text{cm}^{-3}$  beobachtet (siehe Proben 4 - 9 und 13 - 15 in Abbildung 15). Dieser Bereich ist vergleichbar mit den zitierten Literaturangaben für Hintergrundkonzentrationen in der NH zwischen  $13^\circ\text{N}$  und  $47^\circ\text{N}$ , jedoch befuhr die Ronald Brown einen wesentlich kleineren Nord-Süd-Bereich in der NH ( $\sim 3^\circ\text{N}$  bis  $18^\circ\text{N}$ ), was darauf hindeutet, daß die großen Änderungen der  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen mit dem unterschiedlichen Ursprung der Luftmassen zusammenhängen. Tatsächlich wird in beiden Hemisphären eine gute Korrelation ( $r^2 \geq 0,99$ ) zwischen  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration und der Ursprungsbreite der 5-Tage Rückwärtstrajektorien beobachtet, siehe Abbildung 17, was den vermuteten Zusammenhang bestätigt (die Abweichungen der Proben 13 - 15 werden weiter unten diskutiert). Die Verwendung von

5-Tage Rückwärtstrajektorien ist dadurch begründet, daß 5 Tage einen Kompromiß zwischen der abnehmenden Zuverlässigkeit von Rückwärtstrajektorien mit zunehmender Zeit [Stohl, 1998] und der typischen Transportzeit von Rossby-Wellen darstellen. Rossby-Wellen sind hauptsächlich für den Transport extratropischer Luftmassen hinaus auf den Indischen Ozean verantwortlich. Die exzellente Übereinstimmung, zwischen den so ermittelten meridionalen  $^{14}\text{CO}$ -Gradienten und den Gradienten aus der  $^{14}\text{CO}$ -Klimatologie von Jöckel [2000] in beiden Hemisphären, bestätigt dies.

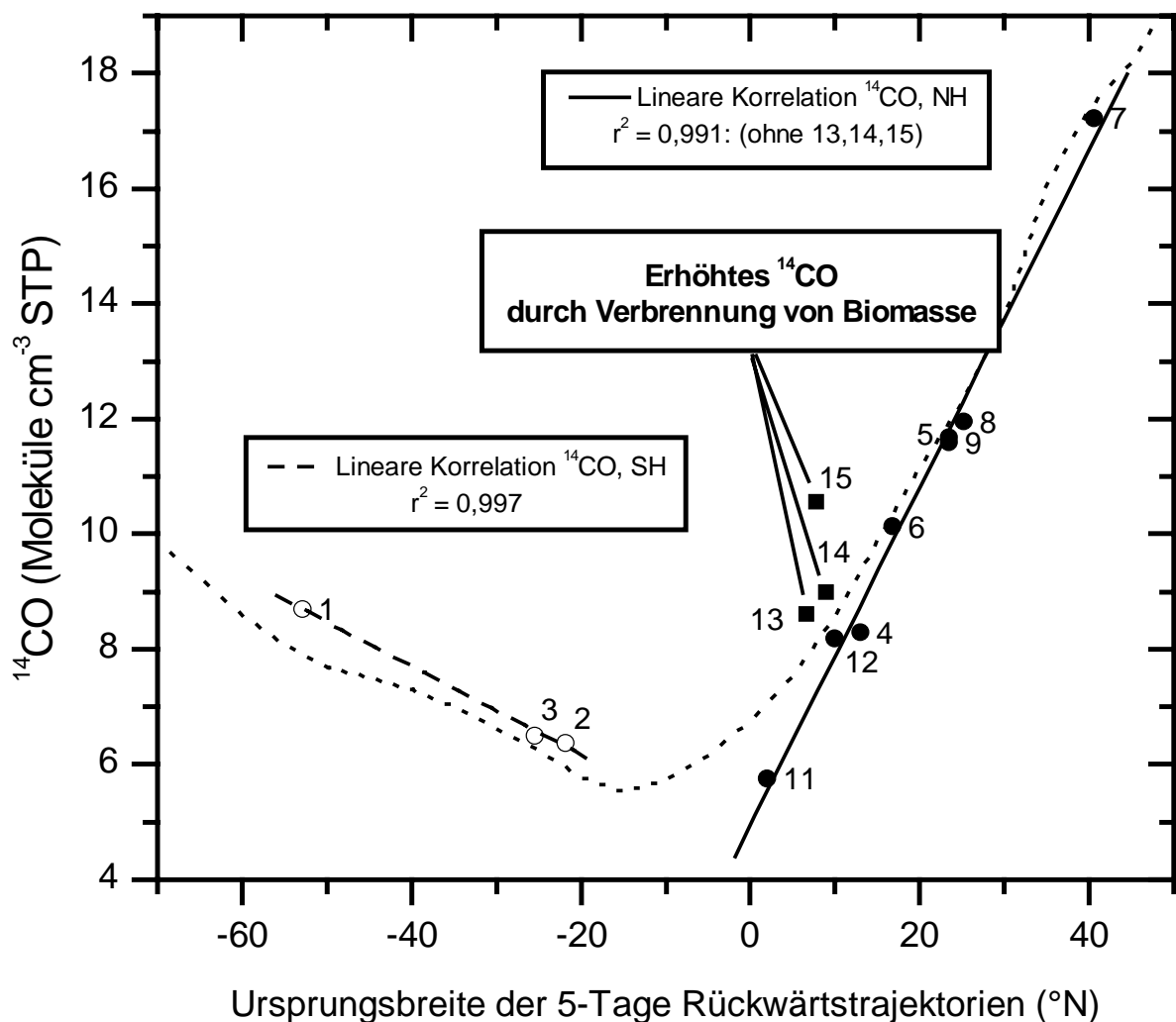


Abbildung 17. Einfluß der Ursprungsbreite auf die  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen

Zonal (westöstlich) gemittelte  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen aus einer, auf mehr als 1000 Messungen und 156 Kampagnen basierenden,  $^{14}\text{CO}$ -Klimatologie [Jöckel, 2000] sind als gepunktete Linie eingezeichnet.

Die linearen Regressionsgeraden von Ursprungsbreite und  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration sind für die SH als gestrichelte Gerade und für die NH als durchgezogene Gerade eingezeichnet.

NH :  $[^{14}\text{CO}] = (4,95 \pm 0,25) \text{ }^{14}\text{CO Moleküle cm}^{-3} + (0,29 \pm 0,01) \text{ }^{14}\text{CO Moleküle cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{N}^{-1} \cdot \text{Ursprung (}^\circ\text{N)}$ .

SH :  $[^{14}\text{CO}] = (4,63 \pm 0,16) \text{ }^{14}\text{CO Moleküle cm}^{-3} + (-0,077 \pm 0,004) \text{ }^{14}\text{CO Moleküle cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{N}^{-1} \cdot \text{Ursprung (}^\circ\text{N)}$ .

Die vorhergehenden Betrachtungen zeigen, daß die Variabilität der  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen hauptsächlich durch Langstreckentransport verursacht wurde und daß die verwendeten Trajektorien zuverlässig sind. Des weiteren belegt die hohe Konzentration von  $^{14}\text{CO}$  in Probe

7 auf eindrucksvolle Weise den extratropischen Ursprung der Luftmassen um den 10. März (TDJ 69).

Der Überschuß an  $^{14}\text{CO}$  in den Proben 13 bis 15 (siehe Abbildung 17) während des Fahrtabschnitts 3 deutet auf den Einfluß von  $^{14}\text{C}$  enthaltendem biogenem CO hin. Da Pflanzen bei ihrem Wachstum auch  $^{14}\text{CO}_2$  in die Zellen einbauen, entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Biomasse  $^{14}\text{CO}$ . Diese Behauptung wird, sowohl durch die relativ hohen  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte der drei Proben (vgl. Abbildung 15) als auch, durch die erhöhten Mischungsverhältnisse von Acetylen während der Proben 14 und 15 unterstützt.

Mit Hilfe des ermittelten linearen Zusammenhangs zwischen Ursprungsbreite und  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration wurden die erwarteten  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen abgeschätzt, siehe Spalte  $^{14}\text{CO}_{\text{erwartet}}$  in Tabelle 16. Da 10 ppb CO aus der Verbrennung von Biomasse den  $^{14}\text{CO}$ -Gehalt um etwa  $0,38 \text{ Moleküle cm}^{-3}$  (STP) erhöhen [Brenninkmeijer, 1993], kann aus der Differenz zwischen gemessener und erwarteter  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration  $\Delta(^{14}\text{CO}) = ^{14}\text{CO}_{\text{gemessen}} - ^{14}\text{CO}_{\text{erwartet}}$  der entsprechende Anteil an biogenem CO zu  $\text{CO}_{\text{biogen}} = \Delta(^{14}\text{CO}) / (0,38 \text{ Moleküle cm}^{-3}) \cdot 10 \text{ ppb CO}$  berechnet werden. Unter Annahme von 93 ppb CO in NHmE-Luftmassen als Hintergrundwert ( $\text{CO}_{\text{Hintergrund}}$ ) wurde aus den gemessenen CO-Mischungsverhältnissen der CO-Überschuß abgeschätzt zu  $\text{CO}_{\text{Überschuß}} = \text{CO}_{\text{gemessen}} - \text{CO}_{\text{Hintergrund}}$ . Im Rahmen der Ungenauigkeiten dieser Abschätzung stimmen  $\text{CO}_{\text{biogen}}$  und  $\text{CO}_{\text{Überschuß}}$  für die Proben 14 und 15 überein, was die Erklärung des  $^{14}\text{CO}$ -Überschusses mit dem Einfluß von biogenem CO, d.h. Biomassenverbrennung, unterstützt. Dies kann nicht anhand von Acetonitril, einem eindeutigen Marker für Biomassenverbrennung, überprüft werden, da für diesen Zeitraum keine Messungen von Acetonitril zur Verfügung stehen.

Tabelle 16. Abschätzung des Anteils von CO aus Biomassenverbrennung (biogenes CO) mit Hilfe der in Abbildung 17 beobachteten erhöhten  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen

| Probe | Breite | $^{14}\text{CO}_{\text{gemessen}}$ | $^{14}\text{CO}_{\text{erwartet}}$ | $\Delta(^{14}\text{CO})$ | $\hat{=} \text{CO}_{\text{biogen}}$ | $\text{CO}_{\text{gemessen}}$ | $\text{CO}_{\text{Überschuß}}$ |
|-------|--------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
|       | °N     | Moleküle $\text{cm}^{-3}$ (STP)    |                                    |                          | ppb                                 |                               |                                |
| 13    | 6,64   | 8,67                               | 6,91                               | 1,76                     | 46,3                                | 107,3                         | 14,3                           |
| 14    | 8,97   | 9,05                               | 7,58                               | 1,47                     | 38,7                                | 129,6                         | 36,6                           |
| 15    | 7,81   | 10,63                              | 7,24                               | 3,39                     | 89,2                                | 159,5                         | 66,5                           |

Mit Hilfe des in Abbildung 17 gezeigten Zusammenhangs zwischen Ursprungsbreite und  $^{14}\text{CO}$ -Konzentration in der NH wurden die erwarteten  $^{14}\text{CO}$ -Konzentrationen abgeschätzt. Aus der Differenz  $\Delta(^{14}\text{CO})$  von gemessenem und erwartetem  $^{14}\text{CO}$  wurde der biogene Anteil ( $\text{CO}_{\text{biogen}}$ ) berechnet [Brenninkmeijer, 1993]. Unter Annahme eines CO-Hintergrunds von 93 ppb (NHmE, siehe Tabelle 14) wurde der CO-Überschuß abgeschätzt und mit dem durch Biomassenverbrennung verursachten Anteil ( $\text{CO}_{\text{biogen}}$ ) verglichen.

## b) Untersuchung des Einflusses von Langstreckentransport auf Kohlenwasserstoffe

Die Analyse der Rückwärtstrajektorien hatte gezeigt, daß die beobachtete Variabilität der  $^{14}\text{C}$ O-Konzentration hauptsächlich durch Langstreckentransport verursacht wurde. Analog zu der Analyse von  $^{14}\text{C}$ O wird im folgenden das Verhalten von Propan, Ethan und Methan analysiert, wozu in Abbildung 18 und Abbildung 19 die Ursprungsbreite der 5-Tage Rückwärtstrajektorien gegen die Mischungsverhältnisse aufgetragen ist.

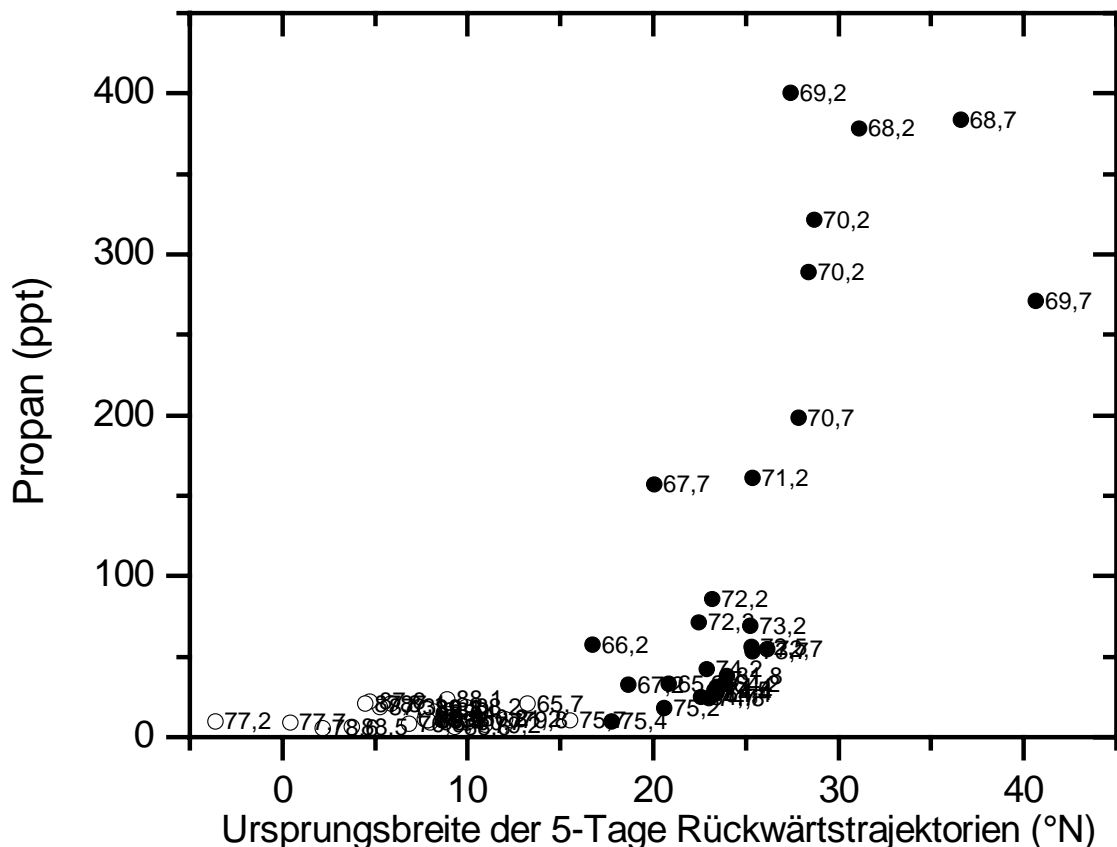


Abbildung 18. Einfluß der Ursprungsbreite auf Propan und Ethan

Tage des Jahres (TDJ) sind an jeder Proben als Zahl vermerkt.

Im Falle von Propan und Ethan werden zwei Regime sichtbar:

1. Niedrige Mischungsverhältnisse und keine signifikante Korrelation der Mischungsverhältnisse bei einem Ursprung südlich von  $\sim 15^\circ\text{N}$ . Im Falle von Propan ist besonders gut sichtbar, daß südlich von  $\sim 15^\circ\text{N}$  Hintergrundbedingungen erreicht sind, mit Mischungsverhältnissen von weniger als  $\sim 25$  ppt. Analoges Verhalten wird für Butan beobachtet.
2. Zunehmende Mischungsverhältnisse bei Ursprungsbreiten nördlich von  $\sim 15^\circ\text{N}$ . Dies bestätigt, daß die beobachtete Variabilität der Mischungsverhältnisse der Spurengase in erster Linie durch die verschiedenen Ursprungsbreiten der Luftmassen verursacht wird. Es scheint eine Grenze zwischen oft durch kontinentale Emissionen beeinflußten Gebieten und sauberen Regionen zu geben.

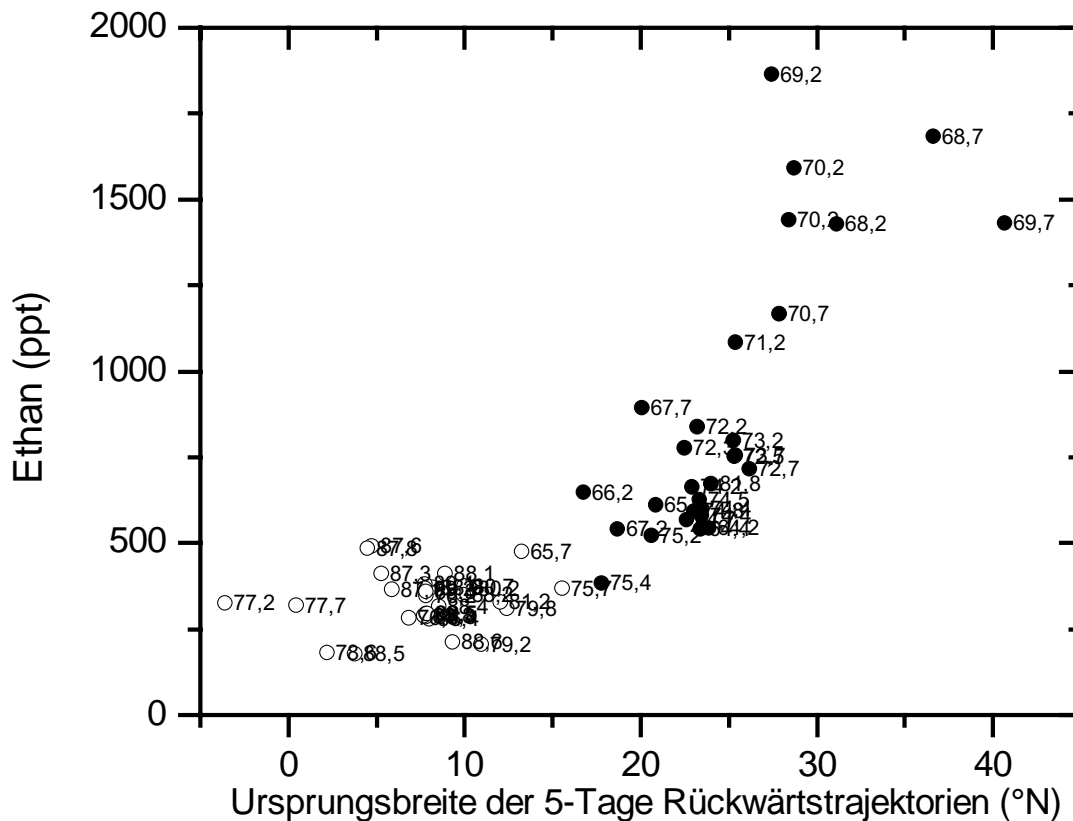


Abbildung 18. Einfluß der Ursprungsbreite auf Propan und Ethan (fortg.)

Tage des Jahres (TDJ) sind an jeder Proben als Zahl vermerkt.

Mit zunehmender Lebensdauer des Kohlenwasserstoffes wird der Unterschied zwischen den beiden Regimen kleiner, besonders deutlich ist dies bei Methan in Abbildung 19. Aufgrund der langen Lebensdauer von Methan (einige Jahre, siehe Tabelle 4) bilden sich keine Hintergrundbedingungen, mit nahezu konstanten Mischungsverhältnissen, aus.

Aus dem oben Diskutierten läßt sich schließen, daß während INDOEX ein großer Teil der über dem Indischen Ozean beobachteten Verschmutzung durch Langstreckentransport aus der extratropischen Nordhemisphäre verursacht wurde. In Übereinstimmung mit Modellrechnungen [Gupta et al., 1998] folgt daraus, daß ein signifikanter Anteil der in der Nordhemisphäre im Winter akkumulierten Spurengasen nach Transport zu niedrigeren Breiten, d.h. in den Tropen, photochemisch abgebaut wird.

Dennoch heißt dies nicht, daß die extratropische Nordhemisphäre via  $F^2$  die einzige Quelle von Verschmutzungen des Indischen Ozeans ist. Starke Luftverschmutzung von lokalen Quellen, im besonderen aus der Kalkutta-Region, wurde in der Nähe der Südspitze Indiens beobachtet, als  $F^3$  aktiv war (TDJ 58 - 59, 64 - 65). Wie bereits erwähnt sind  $F^3$  und  $F^4$  im allgemeinen wesentlich beständiger [Verver et al., 2001], so daß anzunehmen ist, daß lokale Quellen im Normalfall einen größeren Beitrag zu der Verschmutzung des Indischen Ozeans beitragen. Darüber hinaus kann angenommen werden, daß Luftmassen von lokalen Quellen

hohe Mischungsverhältnisse von Stickoxiden enthalten, die zusammen mit CO, CH<sub>4</sub> und NMKW zur photochemischen Produktion von Ozon führen.

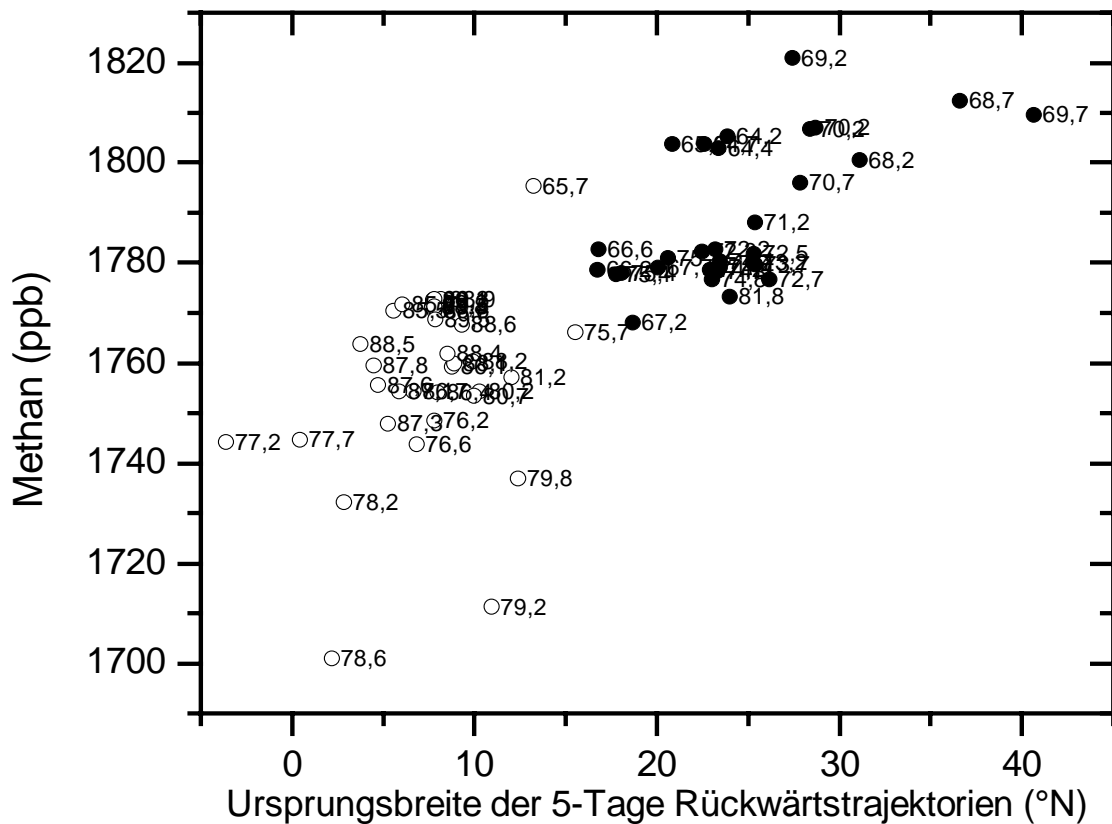


Abbildung 19. Einfluß der Ursprungsbreite auf Methan

Tage des Jahres (TDJ) sind an jeder Proben vermerkt, an den TDJ 78,6 und 79,2 wurde südhemisphärische Luft gesammelt.

### III. 1. 4. 3 Diskussion der Verwendung des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses als Maß für atmosphärische Umsetzung einer Luftmasse

Acetylen und CO durchlaufen vergleichbare atmosphärische Zyklen. Beide Spurengase werden hauptsächlich bei Verbrennungsprozessen gebildet und ihre Hauptsenke ist die Reaktion mit dem OH-Radikal. Die Lebensdauer von Acetylen, bestimmt durch die Reaktion mit ·OH, ist ca. 1/3 der Lebensdauer von CO (siehe Tabelle 1), so daß das photochemische Altern einer Luftmasse nach deren Emission zu einer Verringerung des C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Verhältnisses führt, da Acetylen schneller abgebaut wird als CO. Darüber hinaus wird das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis einer Luftmasse durch Mischen mit Luft mit unterschiedlichem C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis verändert, z.B. Hintergrundluft. Daher birgt das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis sowohl Informationen über Mischung als auch Photochemie [McKeen et al., 1996], zusammen „atmospheric processing“ (atmosphärische Umsetzung) genannt, was die Interpretation kompliziert. McKeen und Liu [1993] haben gezeigt, daß Verhältnisse von atmosphärischen Spezies, wie das C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CO-Ver-

hältnis, im allgemeinen signifikant durch Mischung mit anderen Luftmassen beeinflusst werden, so daß es ohne zusätzliche Informationen nicht möglich ist, ein eindeutiges Alter einer Luftmasse aus einem Verhältnis zweier atmosphärischer Spezies (z.B.  $C_2H_2/CO$ ), zu ermitteln. Zusätzlich muß bedacht werden, daß lokale Quellen das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis ebenfalls verändern [McKeen *et al.*, 1990].

Anhand des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis sind Smyth *et al.* [1996; 1999] für die PEM-West Kampagnen („Pacific Exploratory Mission“, siehe unten) zu dem Schluß gekommen, daß in der freien Troposphäre der Einfluß von Mischung wesentlich stärker war als photochemische Umsetzungen. Sie beobachteten schnell abnehmende  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisse mit Halbwertszeiten von 1 - 3 Tagen, was hauptsächlich durch Mischen mit Hintergrundluft verursacht wurde, so daß sie einen empirischen Zusammenhang zwischen dem  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis und dem Alter einer Luftmasse aufstellen konnten. Beide Kampagnen fanden über dem westlichen Pazifischen Ozean statt, PEM-West A von September bis Oktober 1991 und PEM-West B von Februar bis März 1994.

Aufgrund der bei INDOEX vorherrschenden Bedingungen, können die Schlußfolgerungen von Smyth *et al.* [1996; 1999] bezüglich des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisses nicht auf INDOEX angewendet werden.

1. In der extratropischen nördlichen Hemisphäre im Winter/Anfang Frühling sind  $C_2H_2$ -Mischungsverhältnisse stark erhöht, so daß das  $C_2H_2/CO$ -Hintergrundverhältnis wesentlich höher ist, als in der freien Troposphäre über dem Pazifischen Ozean mit typischen  $C_2H_2/CO$ -Verhältnissen kleiner als 0,5 ppt/ppb. Deshalb hat Mischen mit Hintergrundluft einen geringeren Einfluß auf die Abnahme des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisses verglichen mit der freien Troposphäre über dem Pazifischen Ozean. Dies wird unterstützt durch die Beobachtungen von Roths und Harris [1996] sowie von Boissard *et al.* [1996] die 100 ppb - 130 ppb CO und 300 - 400 ppt  $C_2H_2$  in der freien Troposphäre bei 30 - 45 °N im Januar beobachtet haben (TROPOZ II, „Tropospheric Ozone Experiment“), entsprechend einem  $C_2H_2/CO$ -Hintergrundverhältnis von 2,3 - 4,0 ppt/ppb.
2. Verglichen mit der freien Troposphäre ist das Ausmaß der Mischung zwischen Luftmassen in der maritimen Grenzschicht reduziert, was ebenfalls die Abnahme des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisses verringert. Hierbei sollte angemerkt werden, daß Smyth *et al.* [1996, 1999] Messungen in der Grenzschicht bei ihrer Analyse nicht berücksichtigt hatten.

Diese unterschiedlichen Bedingungen zwischen INDOEX und PEM spiegeln sich in den INDOEX-Daten wieder. Tatsächlich stammen die Luftmassen mit den höchsten  $C_2H_2/CO$ -Verhältnissen aus der extratropischen freien Troposphäre, siehe Abbildung 20 (vgl. NHcX-

Regime in Tabelle 14 und Abbildung 14b), da dort das  $C_2H_2/CO$ -Hintergrundverhältnis wesentlich höher ist als in den Tropen. Diese Luftmassen subsidierten erst in Küstennähe in die maritime Grenzschicht, in der es zu geringerer Mischung mit Hintergrundluft kommt als in der freien Troposphäre.

Dementsprechend wurde das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis während INDOEX weniger durch Mischung mit Hintergrundluft beeinflusst als in der freien Troposphäre über dem Pazifischen Ozean (PEM-West A und B), wo Mischung dominierend bezüglich der Beeinflussung des  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisses war. Deshalb kann die Beziehung zwischen dem  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis und dem Alter einer Luftmasse, die von *Smyth et al.* [1996; 1999] angegeben wurde, nicht auf INDOEX angewendet werden.

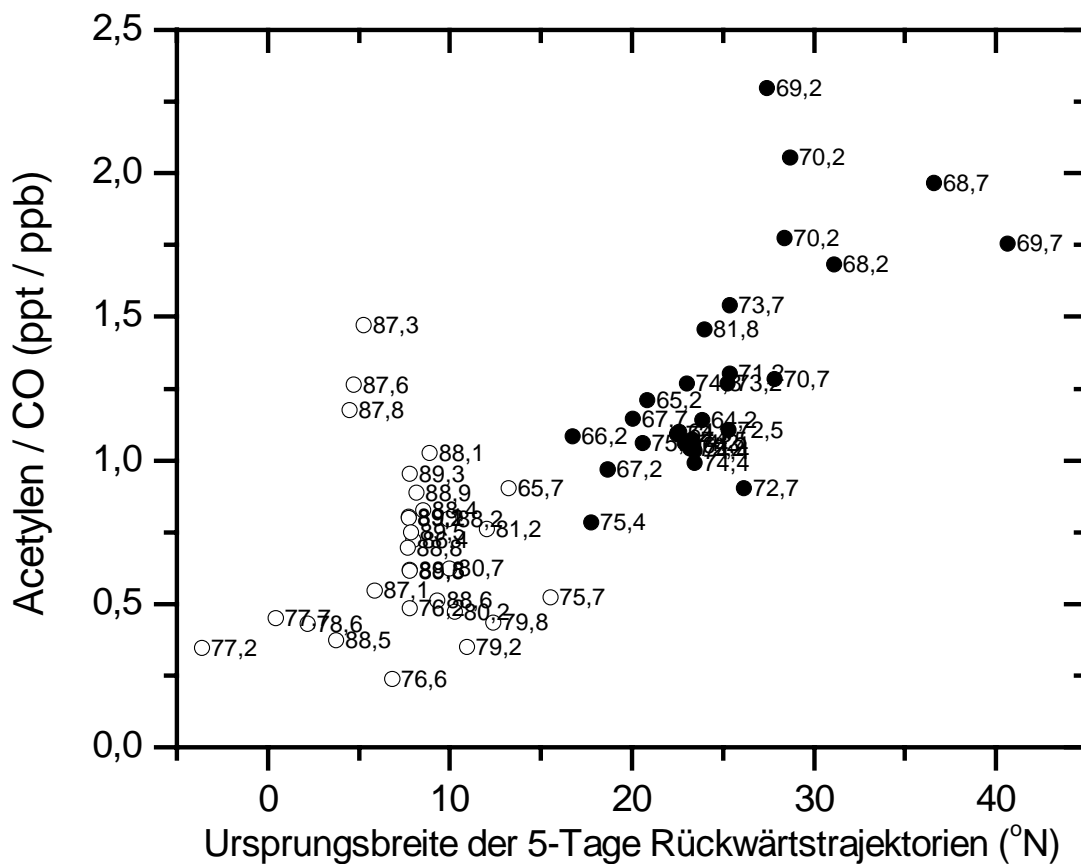


Abbildung 20. Einfluß der Ursprungsbreite auf das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis

Tage des Jahres (TDJ) sind an jeder Proben als Zahl vermerkt.

In Gebieten, die wenig von extratropischen Luftmassen beeinflusst wurden (südlich von  $\sim 15^\circ N$ ) kann das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis während INDOEX zumindest als Indikator dafür verwendet werden, ob eine Luftmasse kürzlich von Verbrennungsprozessen beeinflusst wurde. So wurden während des „NMKW hoch“ Ereignis (am TDJ 87), das mit gealterten Emissionen aus Biomassenverbrennung in Verbindung gebracht wurden (vgl. Kapitel III. 1. 4. 1, Fahrtabschnitt 3, (i)), auch erhöhte  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisse beobachtet (siehe Tabelle 15 und

Abbildung 20). Da Mischungsprozesse in der maritimen Grenzschicht gegenüber der freien Troposphäre reduziert sind, kann davon ausgegangen werden, daß photochemische Umsetzungen das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis einer Luftmasse ebenfalls signifikant beeinflussen, so daß sich die empirischen Abschätzungen von *Smyth et al.* [1996; 1999] nicht anwenden lassen.

Alles in allem sind die  $C_2H_2/CO$ -Verhältnisse im Vergleich zu PEM-West B wesentlich geringer (vgl. Tabelle 14 und Tabelle 17), was darauf hindeutet, daß die Luftmassen, die von der Ronald Brown untersucht wurden, weniger von frischen Emissionen aus Verbrennungsprozessen, d.h. kontinentalen Emissionen, beeinflusst wurden. Diese Schlußfolgerung wird durch Vergleich anderer Spurengase mit Literaturangaben im nächsten Kapitel unterstützt.

### III. 1. 4. 4 Vergleich mit anderen Meßkampagnen

Verglichen mit der INDOEX-Vorstudie von *Rhoads et al.* [1997] (März - April 1995) wurden während INDOEX stärker verschmutzte Luftmassen in den NH-Regimen gefunden, unter anderem sichtbar an den höheren  $CO$ - und  $O_3$ -Mischungsverhältnissen [*Stehr et al.*, 2001]. Die höchsten Mischungsverhältnisse für Verbrennungsprozesse typischer Verbindungen (siehe Tabelle 1) wurden im Arabischen Meer, in Einklang mit *Lal et al.* [1998] und *Naja et al.* [1999], und der Bucht von Bengalen beobachtet, also in Regionen die nicht von *Rhoads et al.* [1997] untersucht wurden. Diese Teile des Indischen Ozeans sind von stark besiedelten und intensiv genutzten Gebieten umgeben und werden zusätzlich durch Langstreckentransport von Emissionen aus den Extratropen beeinflusst.

Basierend auf  $CO$ -Mischungsverhältnissen und Nicht-Seesalz-Aerosolen fanden *Rhoads et al.* [1997] zwei maritime Regime in der Südhemisphäre, ohne daß sie einen entsprechenden Unterschied in den Rückwärtstrajektorien feststellen konnten. Die INDOEX- Spurengasdaten und die berechneten Rückwärtstrajektorien unterstützen die Existenz von zwei maritimen Regimen in der Südhemisphäre (SHmE und SHmX). Für das SHmX-Regime wurden die geringsten Variabilitäten und die kleinsten Mittelwerte aller gemessenen Spurengase ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  und  $SF_6$ ) beobachtet, siehe Tabelle 14. Mit Hinblick auf die meridionalen Gradienten in  $^{14}CO$  wird die Unterteilung in zwei SH-Regime durch die  $^{14}CO$ -Daten unterstützt. Das heißt, daß SHmX-Luftmassen stark von polaren Luftmassen mit hohen  $^{14}CO$ -Konzentrationen beeinflusst werden, während SHmE-Luftmassen entsprechend ihrem äquatorialen Ursprung, wesentlich niedrige  $^{14}CO$ -Konzentrationen aufweisen.

Alles in allem bestätigen die INDOEX-Daten die Einteilung der Luftmassen auf dem Indischen Ozean in meteorologische Regime durch *Rhoads et al.* [1997] und *Ball et al.* [2001]. Darüber hinaus belegen die INDOEX-Messungen die Beeinflussung entlegener Regionen des Indischen Ozeans durch Transports von anthropogenen Luftmassen. Die starken Spuren-

gasgradienten an der ITCZ bestätigen jedoch, daß die ITCZ in erster Linie den Austausch von Luftmassen zwischen den beiden Hemisphären behindert.

Die Mischungsverhältnisse von Ethan und Acetylen in dem NHcX-Regime sind vergleichbar mit früheren maritimen Messungen in den Tropen und Subtropen während des Frühjahrs [Rudolph und Ehhalt, 1981; Rudolph und Johnen, 1990; Atlas et al., 1993; Donahue und Prinn, 1993] und Ergebnissen aus der freien Troposphäre bei 30 - 40 °N (1 - 2 ppb bzw. 0,2 - 0,5 ppb) [Boissard et al., 1996], was die Advektion von Luftmassen aus der extratropischen NH in tropische Gebiete weiter belegt. Bonsang et al. [1988] berichteten vergleichbare Ethan-Mischungsverhältnisse in der Küstennähe von Afrika, während die Acetylen-Werte wesentlich geringer blieben (< 30 ppt). Die Ergebnisse der Propan- und Butan-Messungen sind vergleichbar mit mehreren früheren Meßkampagnen [Rudolph und Ehhalt, 1981; Rudolph und Johnen, 1990; Atlas et al., 1993; Donahue und Prinn, 1993].

Diverse NHcT- und die meisten NHmE-Messungen von Propan und Butan sind am unteren Ende bisher berichteter Meßergebnisse, was den entlegenen Charakter der beiden Regime bestätigt, der bereits an den Rückwärtstrajektorien sichtbar war. Das heißt, daß selbst die meisten NHcT-Trajektorien mehrere Tage keinen Kontakt mit Landmassen hatten. Nur Rudolph und Johnen [1990] und Atlas et al. [1993] haben von vergleichbar niedrigeren Propan-Mischungsverhältnissen berichtet. Vergleichbare Butan-Mischungsverhältnisse von wenigen ppt wurden durch Donahue und Prinn [1993] gemessen.

Die Mischungsverhältnisse von Ethan und Acetylen in SHmE-Luftmassen sind im Bereich früherer Beobachtungen im südlichen Indischen Ozean [Kanakidou et al., 1988; Bonsang et al., 1990; Touaty et al., 1996] und anderen tropischen Ozeanen [Blake und Rowland, 1986; Rudolph und Johnen, 1990] im späten Winter/Anfang Frühling. Rudolph [1995] ermittelte anhand einer Datenbank ~ 270 - 300 ppt Ethan für Februar mit einem graduellen Übergang von der NH zur SH. Im Gegensatz dazu wurde von Donahue und Prinn [1993] und ebenfalls während INDOEX (Abbildung 14, TDJ 79 und Abbildung 15, Probe 11) ein Sprung der Mischungsverhältnisse beim Übergang zwischen den beiden Hemisphären beobachtet. Wie bereits von Rudolph [1995] betont, wird dieser Unterschied zu den Beobachtungen (von Donahue und Prinn [1993]), durch die Bildung von Mittelwerten über verschiedene Datensätze, verursacht. Durch die stark veränderliche Position der (chemischen) ITCZ, südlich oder nördlich des Äquators, wird der scharfe Abfall bei der Mittelwertbildung der Daten, die von Rudolph [1995] durchgeführt wurde, stark geglättet. Saito et al. [2000] berichteten 3 - 6 mal höhere Acetylen-Mischungsverhältnisse im östlichen Indischen Ozean, aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen höheren Eintrag kontinentaler Emissionen von Australien, Indonesien

und Südostasien bedingt. Vergleichbare Mischungsverhältnisse von Propan wurden im entlegenen Atlantischen Ozean gefunden [Rudolph und Johnen, 1990].

Bei der PEM-West B Meßkampagne („Pacific Exploratory Mission West-B“) von Februar bis März 1994 wurde der Transport kontinentaler Emissionen Asiens auf den Pazifischen Ozean hinaus untersucht. Im Vergleich zu INDOEX traten unterhalb von 2 km Höhe wesentlich höhere Mischungsverhältnisse diverser Spurengase auf [Blake *et al.*, 1997; Talbot *et al.*, 1997]. Mit Ausnahme von CO<sub>2</sub> waren alle Spurengase signifikant höher in kontinental von Norden beeinflussten Luftmassen, vgl. Tabelle 14 und Tabelle 17. Hierbei wurden von Talbot *et al.* [1997] Luftmassen, die weniger als 2 Tage alt waren und einen Ursprung > 20 °N hatten, als kontinental Nord klassifiziert.

Tabelle 17. Spurengaszusammensetzung unterhalb von 2 km während der PEM-West B Meßkampagne (Februar/März 1994, westlicher Pazifischer Ozean)

| Luftmassentyp                                      | kontinental Nord<br>Alter < 2 Tage | kontinental Süd<br>Alter < 2 Tage | gealtert maritim |
|--|------------------------------------|-----------------------------------|------------------|
| Ethan (ppt)  | 2337 ± 377                         | 1063 ± 219                        | 525 ± 212        |
| Propan (ppt)                                       | 961 ± 314                          | 125 ± 56                          | 44 ± 17          |
| Butan (ppt)  | 330 ± 156                          | 28 ± 28                           | 5,1 ± 2,1        |
| Acetylen (ppt)                                     | 908 ± 356                          | 458 ± 177                         | 72 ± 38          |
| CH <sub>4</sub> (ppb) <sup>1)</sup>                | 1810 ± 24                          | 1756 ± 12                         | 1722 ± 31        |
| CO <sub>2</sub> (ppm) <sup>1)</sup>                | 364,0 ± 2,5                        | 359,9 ± 1,5                       | 358,5 ± 0,8      |
| $\frac{C_2H_2}{CO} \left( \frac{ppt}{ppb} \right)$ | 4,4 ± 0,67                         | 2,4 ± 0,55                        | 2,1 ± 2,4        |
| CO (ppb) <sup>2)</sup>                             | 206 ± 68                           | 182 ± 37                          | 92 ± 16          |
| O <sub>3</sub> (ppb) <sup>3)</sup>                 | 44 ± 9                             | 39 ± 15                           | 18 ± 6           |

1) In dem Zeitraum von 1994 bis 1999 wurde ein Anstieg von CO<sub>2</sub> um ~ 10 ppm und von CH<sub>4</sub> um ~ 31 ppb beobachtet [NOAA/CMDL, <http://www.cmdl.noaa.gov/info/ftpdata.html>].

Verglichen mit den frischen kontinentalen Emissionen, die bei der PEM-West B Meßkampagne generell unterhalb von 5 km Höhe beobachtet wurden, waren die meisten Luftmassen, die auf der Ronald Brown gesammelt worden, relativ alt, d.h. sie hatten vier und mehr Tage keinen Kontakt mit Landmassen. Selbst Luftmassen, die von Talbot *et al.* [1997] als kontinental Süd (Ursprung < 20 °N) eingestuft wurden, also aus der Südhemisphäre stammten, wiesen einen höheren Gehalt von Verschmutzung auf als NHcX-Luftmassen während INDOEX, z.B. waren CO und Acetylen wesentlich höher. Ebenso wurde in gealterten mari-

timen Luftmassen (PEM-West B) [Talbot *et al.*, 1997] höhere NMKW-Mischungsverhältnisse als in NHmE-Luftmassen (INDOEX) beobachtet, vgl. Tabelle 14 und Tabelle 17.

### III. 1. 4. 5 Schlußfolgerungen aus dem INDOEX-Projekt

Während der INDOEX-Fahrt des Forschungsschiffs Ronald Brown im Indischen Ozean (Februar/März 1999, siehe Abbildung 13) wurde eine starke Variabilität diverser mittel- und langlebiger Spurengase (z.B. NMKW, CH<sub>4</sub>, CO und CO<sub>2</sub>) beobachtet. Diese Variabilität wurde teilweise durch lokale Emissionen aus Indien und Südostasien via Luftströmungen  $F^3$  und  $F^4$  (siehe Abbildung 13) hervorgerufen, aber die stärkste Verschmutzung wurde durch Langstreckentransport aus der extratropischen nördlichen Hemisphäre (Naher Osten und sogar Europa) via  $F^2$  verursacht. Verglichen mit der PEM-West B Meßkampagne über dem Pazifischen Ozean (Februar/März 1994) wurden kaum frisch verschmutzte Luftmassen durch die Ronald Brown während INDOEX beobachtet, die meisten Luftmassen waren älter als 4 Tage. Dies wurde durch die vom klimatologischen Mittel abweichende meteorologische Situation während INDOEX [Verver *et al.*, 2001] verursacht, und es kann angenommen werden, daß der kontinentale Ausfluß von Indien und Südostasien via  $F^3$  und  $F^4$  in der unteren Troposphäre normalerweise stärker ist. Hierbei sollte angemerkt werden, daß bei flugzeuggestützten Messungen oberhalb der maritimen Grenzschicht (MBL, „marine boundary layer“) während INDOEX wesentlich stärkere Verschmutzung beobachtet wurde [Mayol-Bracero *et al.*, 2001; Sheridan *et al.*, 2001].

Alles in allem bestätigen die INDOEX-Daten die Einteilung der Luftmassen auf dem Indischen Ozean in meteorologische Regime durch Rhoads *et al.* [1997] und Ball *et al.* [2001]. Die starken Spurengasgradienten an der ITCZ bestätigen, daß die ITCZ in erster Linie beide Hemisphären gegeneinander abschirmt. Darüber hinaus zeigen die INDOEX-Daten den Einfluß von lokalen Emissionen Indiens und Südasiens auf die Spurengaszusammensetzung entlegener Regionen im nördlichen Indischen Ozean durch Transport. Weiterhin wurde der Langstreckentransport von kontinentalen Emissionen aus den mittleren Breiten auf den Indischen Ozean hinaus eindeutig durch die <sup>14</sup>CO-Messungen belegt. Basierend auf 5-Tage Rückwärtstrajektorien wurden meridionale Gradienten in <sup>14</sup>CO ermittelt ( $r^2 > 0,991$ ) mit Steigungen von  $(0,29 \pm 0,01)$  Molekülen cm<sup>-3</sup>/°N in der NH und  $(0,077 \pm 0,004)$  Molekülen cm<sup>-3</sup>/°S in der SH, in exzellenter Übereinstimmung mit der <sup>14</sup>CO-Klimatologie von Jöckel [2000]. Für die Kohlenwasserstoffe konnte ebenfalls ein signifikanter Einfluß durch Langstreckentransport nachgewiesen werden, der sich mit zunehmender Lebensdauer weiter nach Süden erstreckt.

Für Luftmassen, die von Breiten nördlich  $\sim 15^\circ\text{N}$  importiert wurden, stellte sich heraus, daß das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis nicht als quantitatives Maß für das Alter einer Luftmasse verwendet werden kann, im Gegensatz zu den PEM-West Kampagnen [Smyth *et al.*, 1996, 1999]. Dieser Unterschied wurde durch den geringeren Einfluß von Mischung auf das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis während INDOEX im Vergleich zu den PEM-West Kampagnen verursacht, bei denen Mischung dominierend war. Zum einen sammeln sich NMKW in der Nordhemisphäre im Winter an, was zu typischen  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Hintergrundverhältnissen von 2,3 - 4,0 ppt/ppb führt. Dies ist deutlich höher als der  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Hintergrund von  $\sim 0,5$  ppt/ppb während PEM-West B, so daß Mischung mit Hintergrundluft das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis wesentlich weniger erniedrigt. Deshalb wurden erhöhte  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse während INDOEX hauptsächlich durch Import von extratropischen Luftmassen verursacht. Zum anderen ist das Ausmaß der Mischung in der maritimen Grenzschicht im Vergleich zu der freien Troposphäre reduziert, so daß angenommen werden kann, daß photochemische Umsetzungen das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis ebenfalls signifikant beeinflussen.

In Gebieten, die wenig von extratropischen Luftmassen beeinflusst wurden, kann das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis während INDOEX zumindest als Indikator dafür verwendet werden, ob eine Luftmasse kürzlich von Verbrennungsprozessen beeinflusst wurde. So standen erhöhte  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Mischungsverhältnisse in Luftmassen mit einem Ursprung südlich von  $\sim 15^\circ\text{N}$  in Verbindung mit gealterten Emissionen von Biomassenverbrennung. Dies wird sowohl durch andere NMKW als auch durch die  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Isotopenverhältnisse des CO unterstützt.

## III. 2 CARIBIC-Projekt

### III. 2. 1 Einleitung

Im Rahmen des CARIBIC-Projekts („Civil Aircraft for the Regular Investigation of the atmosphere Based on an Instrument Container“) werden flugzeuggestützte Messungen von Spurengasen und physikalischen/chemischen Aerosoleigenschaften auf regulären Interkontinentalflügen mit einer Boeing 767-ER von LTU International Airways durchgeführt. Die hier diskutierten Flüge erfolgten zwischen Deutschland (Düsseldorf, 51 °N, 6 °O, oder München, 48 °N, 11 °O) und dem Indischen Ozean (Male, Malediven 4 °N, 73 °O, oder Colombo, Sri Lanka, 7 °N, 80 °O), oder dem südlichen Afrika (Windhoek, Namibia, 22 °S, 17 °O, oder Kapstadt, Südafrika, 33 °S, 18 °O). Seit Mai 2001 werden verschiedene Ziele im Karibischen Meer angefliegen. Ozon, CO und die Partikelanzahlkonzentration in drei Größenbereichen werden *in-situ* gemessen (siehe Kapitel II. 5. 4), zusätzlich werden während des Rückflugs nach Deutschland 12 Luftproben mit einem Luftprobensammler (WAS, „whole air sampler“, siehe Kapitel II. 1. 2) gesammelt. An diesen Proben werden NMKW, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, SF<sub>6</sub> (siehe Kapitel II. 5. 1), CO und dessen Isotopenzusammensetzung (<sup>14</sup>CO, δ<sup>13</sup>C(CO), δ<sup>18</sup>O(CO), siehe Kapitel II. 5. 2) am MPI-C, sowie halogenierte Kohlenwasserstoffe von der UEA gemessen. In einer Flughöhe von ~ 10 km benötigt der WAS 17 - 20 min für eine Probenahme. Bei einer Fluggeschwindigkeit von 850 - 900 km/h legt das Flugzeug währenddessen etwa 250 - 300 km zurück, so daß in einem Behälter eine Mischung verschiedener Luftmassentypen enthalten sein kann.

Im folgenden wird eine ausführliche Evaluierung der Plausibilität des CARIBIC-Datensatzes durchgeführt (Kapitel III. 2. 2). Danach wird der CARIBIC-Flug 25 von Windhoek nach Deutschland anhand sämtlicher zur Verfügung stehender Daten (Kapitel III. 2. 3) analysiert. Eine Zusammenfassung und Schlußfolgerungen sind in Kapitel IV enthalten.

### III. 2. 2 Evaluierung der Plausibilität des CARIBIC-Datensatzes

Eine direkte Überprüfung des gesamten analytischen Systems vom Lufteinlaß des Probensammlers am Flugzeug bis zur Abfüllung im Labor ist aus logistischen Gründen nicht möglich ist. Eine realitätsnahe Simulation (extrem niedrige Feuchte, Unterdruck, hohe Ozon- und extrem niedrige NMKW-Mischungsverhältnisse) im Labor ist nicht durchführbar (vgl. Kapitel II. 1. 2). Aus der Literatur ist ersichtlich, daß Messungen von Alkanen und Acetylen eher unproblematisch sind, während es bei Messungen von Alkenen und Aromaten oft größere Diskrepanzen zwischen verschiedenen Datensätzen gibt.

Daher wird im folgenden der CARIBIC-Datensatz auf Plausibilität geprüft. Basierend auf der Arbeit von *Parrish et al.* [1998], wird eine statistische Evaluierung des CARIBIC-Datensatz durchgeführt. Hierbei wurden 7 CARIBIC-Meßflüge nach Male, 3 Meßflüge nach Colombo, 2 Meßflüge nach Windhoek und 1 Meßflug nach Kapstadt im Zeitraum vom 9. Februar 2000 bis zum 1. April 2001 berücksichtigt. Somit enthält der CARIBIC-Datensatz hauptsächlich Messungen über Kontinentaleuropa, dem Nahen Osten, dem Indischen Ozean, sowie einige Messungen über Afrika, die bis in die Südhemisphäre gehen. Die Arbeit von *Parrish et al.* [1998] basiert auf mehreren Datensätzen über kontinental Nordamerika, was an entsprechender Stelle berücksichtigt wird.

### III. 2. 2. 1 Ethan-Mischungsverhältnisse

Aus der Literatur ist bekannt, daß bei der Messung von Ethan häufig zu niedrige Werte erhalten wurden [*Parrish et al.*, 1998], weil die Temperatur der kryogenen Anreicherung nicht niedrig genug für eine quantitative Anreicherung war [*Slemr et al.*, 2001b]. Entsprechende Tests sind in Kapitel II. 3. 2. 2 beschrieben. Daher haben *Parrish et al.* [1998] nach einer Möglichkeit gesucht, die Ethan-Messungen eines Datensatzes zu evaluieren. Die photochemischen Lebensdauern der meisten NMKW (vgl. Tabelle 1) sind klein gegenüber der Zeitskala auf der Mischung in der Troposphäre einer Hemisphäre abläuft (1 - 2 Monate [*Seinfeld und Pandis*, 1997]), so daß NMKW-Mischungsverhältnisse unterhalb der Nachweisgrenze von wenigen ppt auftreten. Ethan dagegen hat eine hinreichend lange photochemische Lebensdauer von einigen Wochen, so daß in der nördlichen Troposphäre ein gewisses Minimum an Ethan nicht unterschritten wird. Der Arbeit von *Rudolph* [1995], die auf mehr als ~ 1500 Ethan-Messungen basiert, kann entnommen werden, daß dieses Minimum in der nördlichen Troposphäre ~ 300 ppt Ethan beträgt [*Parrish et al.*, 1998].

In Abbildung 21 sind die Ethan-Messungen der CARIBIC-Meßflüge zusammen mit dem unteren Limit von 300 ppt aufgetragen. Die Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Messungen wurde, basierend auf der Arbeit von *Zahn et al.* [2001], anhand der O<sub>3</sub>-Daten durchgeführt. Danach weist O<sub>3</sub> an der chemischen Tropopause einen saisonalen Zyklus auf, mit  $O_3^{\text{Tropopause}} = 97 \text{ ppb} + 26 \text{ ppb} \cdot \sin((\text{Tag des Jahres} - 30) / 365 \cdot 2 \pi)$ . Proben mit O<sub>3</sub>-Werten unter diesem Grenzwert wurden als troposphärisch klassifiziert, Proben mit O<sub>3</sub>-Werten darüber als stratosphärisch.

Wie in Abbildung 21 sichtbar, liegen fast alle troposphärischen Ethan-Messungen (Kreise) über 300 ppt (durchgezogene Linie), die größte Abweichung wird für Probe WAS-26-1 mit 289 ppt beobachtet. Hierbei handelt es sich um eine bodennahe, maritime Luftmasse, die südlich der ITCZ, d.h. in der „chemischen“ Südhemisphäre, durch Konvektion auf Flug-

höhe gebracht wurde [Trajektorien von *van Velthoven*, Königliches Niederländisches Meteorologisches Institut (KNMI), NL), <http://www.knmi.nl/~velthove/CARIBIC/>]. Durch die starke Abnahme der Mischungsverhältnisse von Ethan (und anderen Spurengasen) an der ITCZ in der unteren Troposphäre [*Donahue und Prinn*, 1993; *Rudolph*, 1995] (vergleiche die entsprechende Diskussion in Kapitel III. 1. 4. 4) ist dies verständlich.

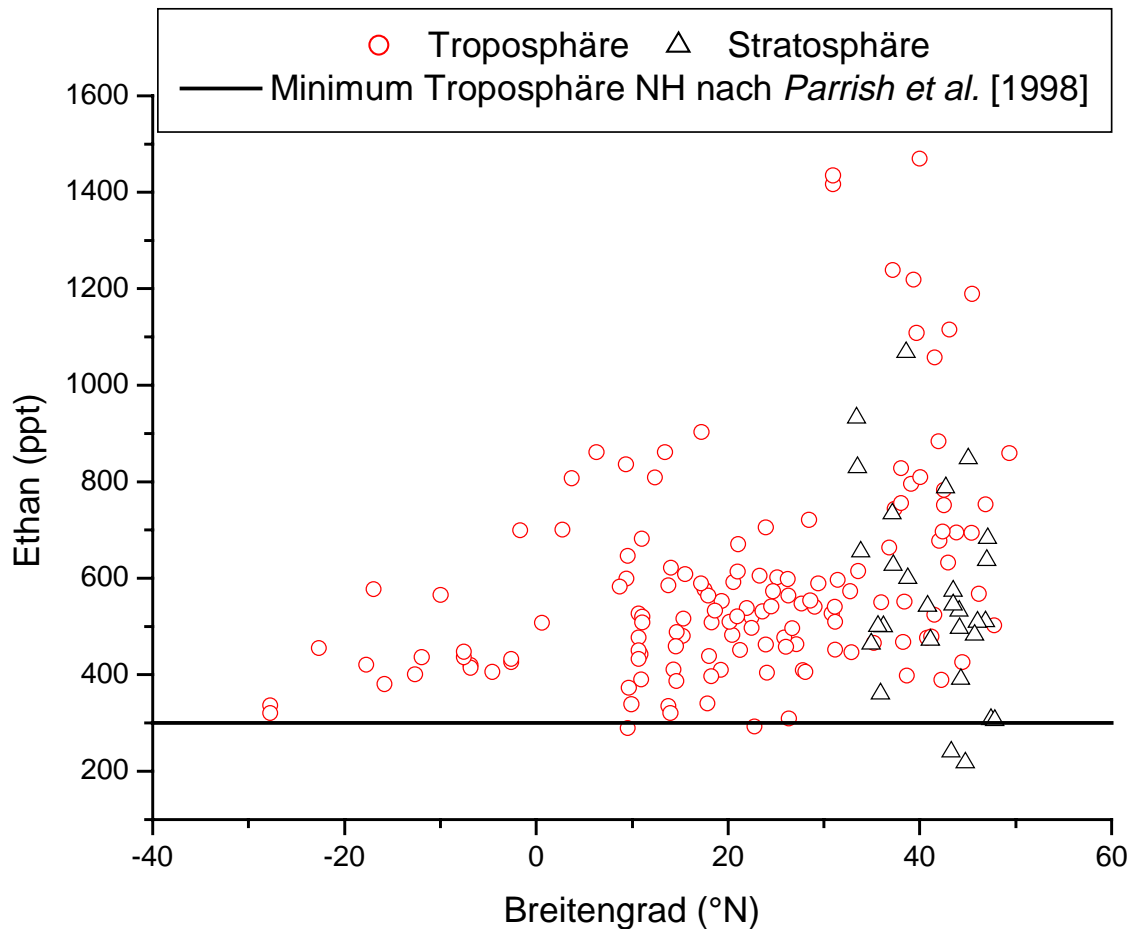


Abbildung 21. Troposphärische und stratosphärische Ethan-Messungen (CARIBIC) - Vergleich mit dem erwarteten Minimum von 300 ppt in der Troposphäre der NH

Die Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Messungen wurde basierend auf der Arbeit von *Zahn et al.* [2001] anhand der  $O_3$ -Daten durchgeführt.

Aufgrund der abnehmenden Höhe der Tropopause zu den Polen hin [*Roedel*, 2000] und den Tropopausenfalten in der Nähe des Subtropenjets bei  $\sim 30^\circ N$  (siehe Abbildung 1), gelangt das Flugzeug auf der Flughöhe von  $\sim 10$  km bei Breitengraden über  $\sim 30^\circ N$  zeitweise in die Stratosphäre. Die Lebensdauer von Ethan in der Stratosphäre beträgt mehrere Monate (z.B. 2,4 - 7,2 Monate bei  $[OH] = (15 - 5) \cdot 10^5$  Moleküle  $\cdot$   $cm^{-3}$ ,  $-30^\circ C$ , 300 hPa  $\approx$  10 km Höhe, [*DeMore et al.*, 1997; *Spivakovsky et al.*, 2000]), vergleichbar mit der Austauschzeit zwischen oberer Troposphäre und unterster Stratosphäre (mehrere Monate [*Salstein*, 1995; *Roedel*, 2000]). Da Ethan-Quellen nur am Boden zu finden sind (vgl. Tabelle 1), sollten in

stratosphärischer Luft Ethan-Mischungsverhältnisse prinzipiell geringer sein als in troposphärischer. In Nähe der Tropopause kann davon ausgegangen werden, daß auch in der Stratosphäre die Ethan-Mischungsverhältnisse nicht beliebig niedrig sind. Bei frisch eingemischter troposphärischer Luft ist sogar mit Ethan-Mischungsverhältnissen wie in der Troposphäre zu rechnen. Beides ist in Abbildung 21 (Dreiecke) sichtbar, es treten Ethan-Mischungsverhältnisse zwischen 220 ppt und 1,1 ppb in der Stratosphäre auf. In der Literatur sind mit 300 ppt bis 2 ppb Ethan in  $\sim 10$  km bei  $30 - 45^\circ\text{N}$  vergleichbare Werte angegeben [Rudolph *et al.*, 1981; Ehhalt *et al.*, 1985; Aikin *et al.*, 1987; Rinsland *et al.*, 1987; Rudolph, 1988; Greenberg *et al.*, 1990].

Erwartungsgemäß nehmen die Maxima der Ethan-Messungen von Norden nach Süden ab, d.h. es wird ein meridionaler (nordsüdlicher) Gradient [Rudolph, 1995] beobachtet, jedoch werden 300 ppt auch bei den drei Flügen in die Südhemisphäre (Windhoek bzw. Kapstadt) nicht unterschritten. Eine mögliche Erklärung dafür ist, daß im Gegensatz zur unteren Troposphäre, in der die ITCZ den Austausch von Luftmassen zwischen den Hemisphären größtenteils behindert, in der oberen Troposphäre verstärkt Luft zwischen der NH und der SH ausgetauscht wird. Ähnliche Beobachtungen wurden in der oberen Troposphäre für  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_3$  gemacht [Fishman und Seiler, 1983; Fraser *et al.*, 1984; Matsueda *et al.*, 1993; Roths und Harris, 1996], d.h. daß ein signifikanter Anteil von  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{O}_3$  in der oberen Troposphäre der SH aus der NH stammt. Darüber hinaus ist im Bereich der ITCZ, sowie über oder im Abwind von Biomassenverbrennung [z. B. Pickering *et al.*, 1996], damit zu rechnen, daß Luftmassen mit erhöhten Mischungsverhältnissen von Ethan (und anderen Spurengasen [Mauzerall *et al.*, 1998]) aus der unteren Troposphäre in die obere Troposphäre konvektiv transportiert werden. Hierbei sollte angemerkt werden, daß es bei allen drei Flügen in die Südhemisphäre Anzeichen für Biomassenverbrennung in Afrika gab. Die Beobachtung, daß bei den drei Flügen nach Afrika vergleichsweise hohe Ethan-Mischungsverhältnisse zwischen  $\sim 1^\circ\text{N}$  und  $\sim 9^\circ\text{N}$  auftreten, spricht für konvektiven Transport von Luftmassen mit relativ hohen Ethan-Mischungsverhältnissen in der ITCZ. Bestätigt wird dies dadurch, daß das Flugzeug über Afrika etwa entlang dem zehnten Längengrad ( $10^\circ\text{O}$ ) fliegt, und daß die ITCZ dort im Laufe des Jahres etwa zwischen  $5$  und  $15^\circ\text{N}$  wandert (siehe Abbildung 2).

### III. 2. 2. 2 Acetylen- und Propan-Mischungsverhältnisse

Für NMKW die reaktiver als Ethan sind, wurden in der Arbeit von Parrish *et al.* [1998] keine unteren Grenzen der Mischungsverhältnisse in der nördlichen Troposphäre angegeben. Abgesehen von dem „NMKW niedrig“ Ereignis (siehe Kapitel III. 1. 4. 1, Fahrtabschnitt 3, (ii)) wurde über dem äquatorialen Indischen Ozean während INDOEX das Minimum von

300 ppt Ethan in der NH lediglich in wenigen Fällen um bis zu 7 % unterschritten. Diese Abweichungen sind aufgrund der Nähe zur Südhemisphäre verständlich. Obwohl Acetylen und Propan bereits eine wesentlich kürzere Lebensdauer haben, lagen sie in allen CARIBIC-Proben über der Nachweisgrenze, in der Troposphäre wurden Minima von 35 ppt bzw. 26 ppt beobachtet. Die minimalen Acetylen-Mischungsverhältnisse während INDOEX waren in etwa vergleichbar, jedoch kann, aufgrund der Unsicherheit der Acetylen-Messungen während INDOEX (siehe Kapitel II. 4. 5. 4), keine definitive Aussage über eine untere Grenze der Acetylen-Mischungsverhältnisse in der NH getroffen werden. Die Mischungsverhältnisse von Propan während INDOEX lagen dagegen in etwa 60 % der Proben unterhalb des während CARIBIC beobachteten Minimums von 26 ppt, teilweise deutlich unter 10 ppt. Im Falle von Propan kann daher die Aussage von *Parrish et al.* [1998] bestätigt werden, daß für NMKW mit kürzerer Lebensdauer als Ethan keine unteren Grenzen der Mischungsverhältnisse in der NH angegeben werden können.

Abbildung 22 zeigt die Acetylen-Messungen während CARIBIC, die Unterteilung in troposphärische und stratosphärische Messungen erfolgte anhand der O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse (siehe Kapitel III. 2. 2. 1). Analog zu Ethan treten in der Stratosphäre prinzipiell niedrigere Acetylen-Mischungsverhältnisse als in der Troposphäre auf. In der Stratosphäre wurden Acetylen-Mischungsverhältnisse zwischen 29 und 150 ppt gemessen, vergleichbar mit Literaturangaben von 10 ppt bis 200 ppt in ~ 10 km Höhe bei 30 – 45 °N [*Rudolph et al.*, 1981; *Rudolph et al.*, 1984; *Ehhalt et al.*, 1985; *Aikin et al.*, 1987; *Rinsland et al.*, 1987; *Rudolph*, 1988; *Greenberg et al.*, 1990].

Im Vergleich zu Ethan ist für Acetylen ein schwächer ausgeprägter nordsüdlicher Gradient sichtbar, es wird eher eine kompaktere Verteilung beobachtet. Die niedrigsten Mischungsverhältnisse in der Troposphäre der Nord- und Südhemisphäre sind wiederum vergleichbar. Zwischen ~ 1 °N und ~ 9 °N treten stark erhöhte Mischungsverhältnisse auf, dieser Effekt ist wesentlich ausgeprägter als bei Ethan, und auch weiter in der Südhemisphäre werden erhöhte Acetylen-Werte beobachtet.

Neben den verschiedenen Lebensdauern, haben Acetylen und Ethan (abgesehen von Biomassenverbrennung) verschiedene Quellen (siehe Tabelle 1), so daß unterschiedliche Verteilungen verständlich sind. Im Gegensatz dazu haben Acetylen und CO mit Verbrennungsprozessen die selben Hauptquellen, so daß für CO eine ähnliche Verteilung wie für Acetylen erwartet wird. In der Tat wird zwischen Acetylen und CO eine wesentlich bessere Korrelationen in der Troposphäre beobachtet ( $r^2 = 0,63$ ) als zwischen Acetylen und Ethan ( $r^2 = 0,17$ ) oder Ethan und CO ( $r^2 = 0,34$ ).

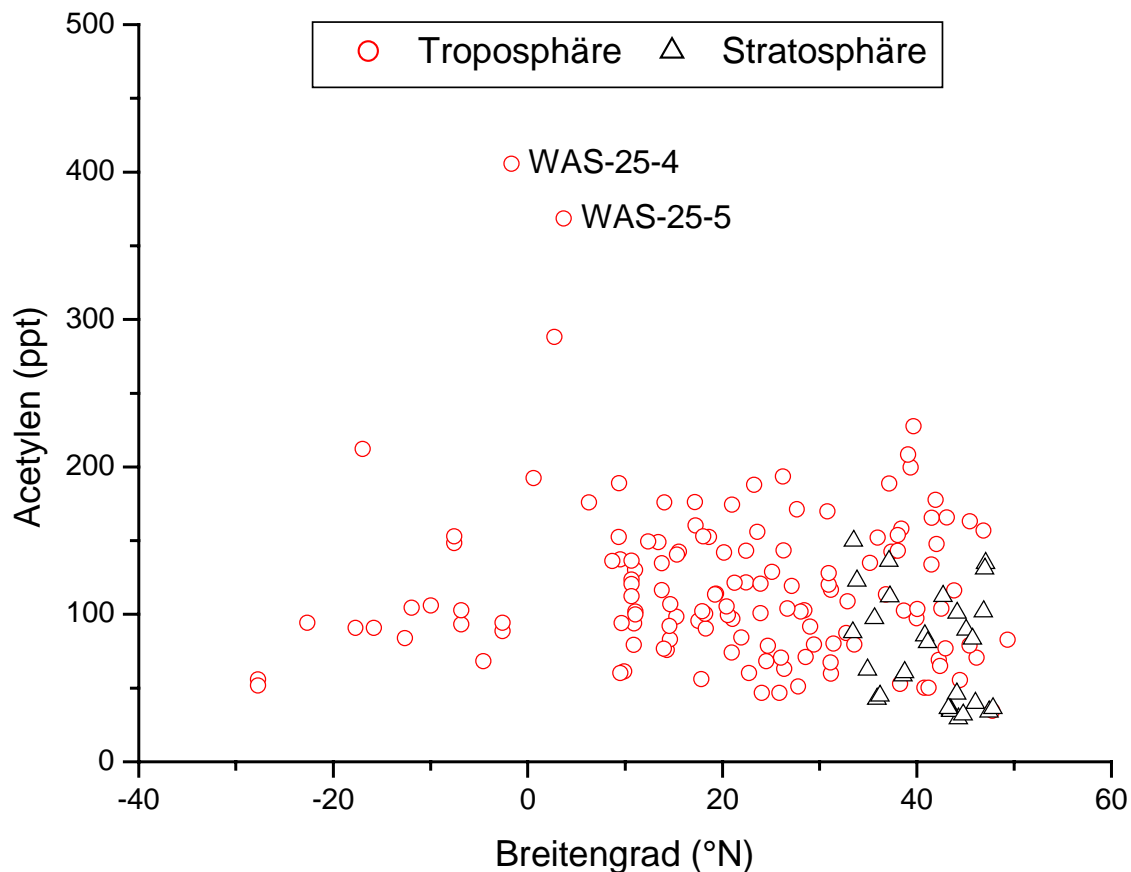


Abbildung 22. Troposphärische und stratosphärische Acetylen-Messungen (CARIBIC)

Die Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Messungen wurde basierend auf der Arbeit von Zahn *et al.* [2001] anhand der  $O_3$ -Daten durchgeführt.

Die Proben mit den höchsten Acetylen-Mischungsverhältnisse während CARIBIC sind markiert (WAS-25-4 und WAS-25-5), dieser Flug wird in Kapitel III. 2. 3 analysiert.

Auffällig ist, daß zwischen  $\sim 1^\circ N$  und  $\sim 9^\circ N$  sowohl höhere Ethan-, als auch leicht erhöhte CO- und stark erhöhte Acetylen-Mischungsverhältnisse beobachtet werden. Es ist nahelegend, daß dies mit einer gemeinsamen Quelle der drei Substanzen und den unterschiedlichen Lebensdauern zusammenhängt. Aufgrund der kürzeren Lebensdauer von Acetylen und den damit verbundenen geringeren Hintergrundmischungsverhältnissen, beeinflussen auf Flughöhe gebrachte, verschmutzte Luftmassen aus der unteren Troposphäre die Mischungsverhältnisse wesentlich stärker, als dies bei Ethan oder CO der Fall ist. Als gemeinsame Quelle kommt, zumindest in dieser Region, hauptsächlich Biomassenverbrennung in Frage (vgl. Tabelle 1). Dies wird in Kapitel III. 2. 3 für Flug 25 analysiert, bei dem die höchsten Acetylen- und CO-Mischungsverhältnisse auftraten (WAS-25-4 und -5 in Abbildung 22).

Aufgrund der zunehmenden Variabilität der Mischungsverhältnisse kurzlebiger Spezies in der Troposphäre soll an dieser Stelle nicht auf die Verteilung von Propan in der Troposphäre eingegangen werden. In der Stratosphäre wurden Propan-Mischungsverhältnisse zwischen 25 und 240 ppt beobachtet, vergleichbar mit Angaben in der Literatur von unter 50 ppt

bis 200 ppt in ~ 10 km Höhe bei 30 – 45 °N [Rudolph et al., 1981; Ehhalt et al., 1985; Aikin et al., 1987; Rudolph, 1988; Greenberg et al., 1990].

### III. 2. 2. 3 NMKW vergleichbarer Reaktivität: Verhältnis von Isobutan und Butan

Aufgrund der kurzen Lebensdauer der NMKW lassen sich, außer für Ethan, kaum untere Grenzen der Mischungsverhältnisse angeben. Auch Obergrenzen der Mischungsverhältnisse können mit abnehmender Lebensdauer nur schwer angegeben werden. Durch die niedrigen Hintergrundmischungsverhältnisse werden die Mischungsverhältnisse bereits durch geringe Einmischung frischer Luftmassen stark beeinflusst, was zu starker Variabilität führt, siehe Kapitel III. 2. 2. 2. Die erwarteten Verhältnisse verschiedener NMKW sind dagegen eher vorhersehbar. Viele Quellen emittieren Substanzen in typischen Verhältnissen, Änderungen dieser Verhältnisse nach der Emission einer Luftmasse werden durch Mischung mit Hintergrundluft sowie durch photochemische Reaktionen hervorgerufen [McKeen und Liu, 1993; McKeen et al., 1996].

Die photochemischen Lebensdauern der Butan-Isomere sind fast gleich (vgl. Tabelle 1), so daß photochemische Prozesse in einer Luftmasse das Verhältnis von Isobutan zu Butan nicht signifikant verändern. Es gibt eine Vielzahl verschiedener, weit verteilter Quellen (vgl. Tabelle 1), u. a. Verbrennung fossiler Brennstoffe und Biomasse, Emissionen von Erdgas, Petrochemie, anderen industriellen Prozessen und eventuell Emissionen aus dem Ozean [Singh und Zimmerman, 1992]. Obwohl die Verhältnisse in denen die beiden Butan-Isomere emittiert werden stark variieren, zeigen verschiedenste Datensätze relativ konstante Verhältnisse in der Troposphäre von ~ 0,5 ppt/ppt [Parrish et al., 1998]. Offensichtlich werden die Emissionen der verschiedenen Quellen hinreichend schnell durchmischt, um eine homogene Verteilung zu erhalten. Der in Parrish et al. [1998] untersuchte Datensatz von urbanen Messungen in Nordamerika weist ein geometrisches Mittel des Verhältnisses von Isobutan zu Butan von 0,40 auf, die Linie in Abbildung 23 entspricht diesem Verhältnis. Die anderen in Parrish et al. [1998] untersuchten Datensätze kontinentaler Messungen in Nordamerika weisen etwas höhere Verhältnisse von Isobutan zu Butan zwischen 0,4 und 0,6 auf, in neueren Arbeiten wurden vergleichbare Verhältnisse von Isobutan zu Butan gefunden [Slemr, pers. Mitteilung][Derwent et al., 2000]. Abbildung 23 zeigt die Abhängigkeit der beiden Butan-Isomere für den CARIBIC-Datensatz, die Klassifizierung nach troposphärischen und stratosphärischen Daten ist in Kapitel III. 2. 2. 1 beschrieben.

Die Verhältnisse der Butan-Isomere des CARIBIC-Datensatz entsprechen weitestgehend den Erwartungen, d.h. die Daten weichen über mehrere Zehnerpotenzen nur wenig von einem konstanten Verhältnis ab. In Übereinstimmung mit den in Parrish et al. [1998] untersuchten

Datensätzen liegen die Meßpunkte etwas über dem urbanen Verhältnis von 0,40, es treten geometrische Mittel von 0,50 in der Troposphäre und 0,45 in der Stratosphäre auf. Die Verhältnisse in der Stratosphäre sind gleichförmiger, da Luftmassen die die Stratosphäre erreicht haben prinzipiell gut durchmischt sein sollten.

Bei der Beurteilung der Abweichungen von dem konstanten Verhältnis sollte berücksichtigt werden, daß die Mischungsverhältnisse in dem CARIBIC-Datensatz um etwa ein bis zwei Zehnerpotenzen kleiner sind als in den von *Parrish et al.* [1998] untersuchten Datensätzen. Dies bedingt, daß bei den CARIBIC-Messungen prinzipiell höhere Abweichungen zu erwarten sind. Die gestrichelten Linien in Abbildung 23 sind eine Abschätzung des Einflusses der Meßunsicherheit auf die Verteilung der Meßpunkte. Insbesondere in der Nähe der Nachweisgrenze kann die durch die Meßunsicherheit bedingte Abweichung von dem erwarteten konstanten Verhältnis relativ groß sein.

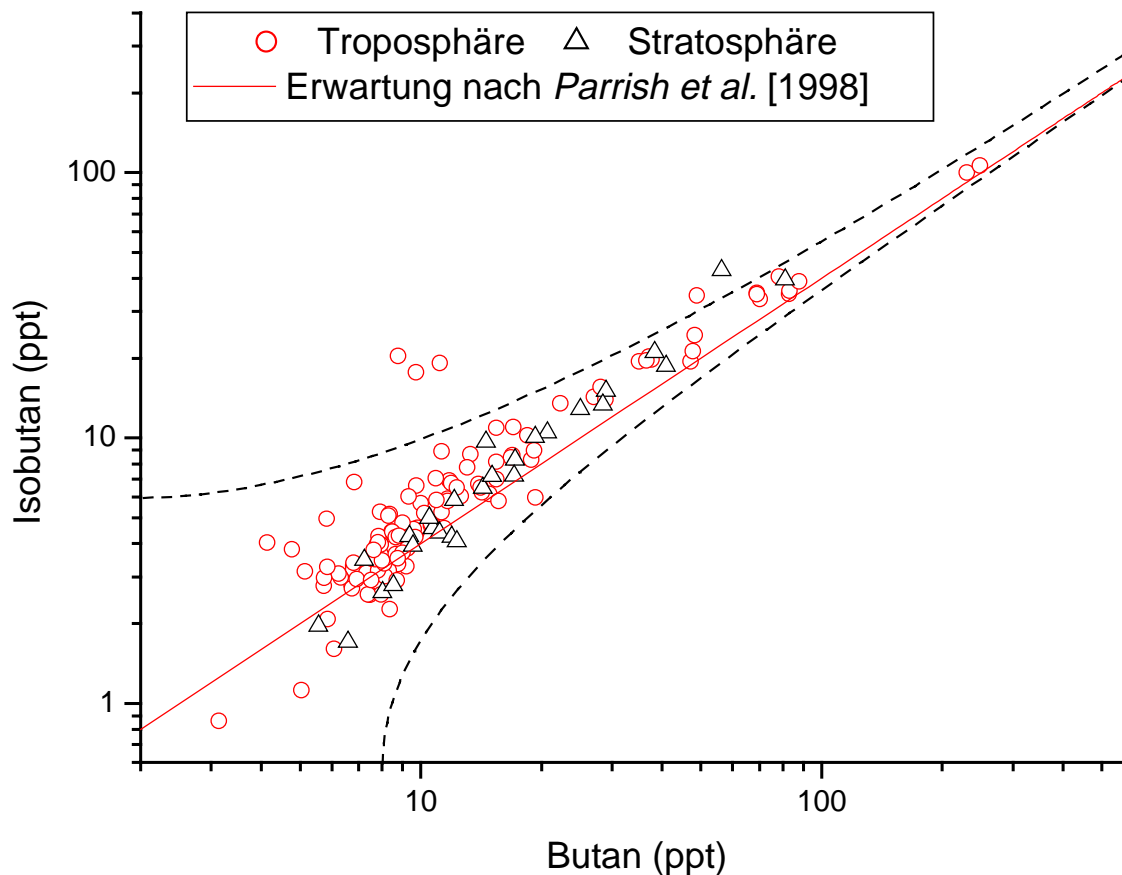


Abbildung 23. Troposphärische und stratosphärische Butan-Isomer-Messungen (CARIBIC) - Vergleich mit dem erwarteten Verhältnis in der Troposphäre der NH

Die durchgezogene Linie entspricht dem beobachteten urbanen Verhältnis von 4 ppb Isobutan pro 10 ppb Butan in Nordamerika [*Parrish et al.*, 1998]. Aufgrund der sehr ähnlichen Lebensdauer der beiden Butan-Isomere wird erwartet, daß das urbane Verhältnis auch weit entfernt von den Quellen beobachtet wird.

Die Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Messungen wurde basierend auf der Arbeit von *Zahn et al.* [2001] anhand der  $O_3$ -Daten durchgeführt.

Die gestrichelten Linien sind eine Abschätzung des Einflusses der Meßunsicherheit auf die Verteilung der Meßpunkte.

Die größten Abweichungen von einem konstanten Verhältnis von 0,4 - 0,6 ppt/ppt werden für die drei Proben WAS-28-1, WAS-28-2 und WAS-28-3 beobachtet, die Verhältnisse von Isobutan zu Butan liegen zwischen 1,7 und 2,3. Diese Proben stammen von Flug 28 und wurden sowohl direkt nacheinander gesammelt als auch nacheinander analysiert. Die Blindmessungen und die Kalibrierungen an dem entsprechenden Meßtag zeigen keine Auffälligkeiten, ebenso die Chromatogramme und die Vorgeschichten der verwendeten Edelstahlbehälter, so daß experimentelle Probleme unwahrscheinlich sind. Es ist auffällig, daß diese drei Proben ebenfalls ungewöhnlich hohe Mischungsverhältnisse anderer verzweigter Alkane (Isopentan (2-Methylbutan), 2-Methylpentan, 3-Methylpentan) aufwiesen. Isopentan ist ein Indikator für Emissionen aus Verbrennungsmotoren [Bottenheim und Shepherd, 1995]. Ebenso sind mit Acetylen, CO, Benzol, Propen und anderen Alkenen weitere für Verbrennungsprozesse typische Substanzen erhöht.  $^{14}\text{CO}$  ist mit 5 Molekülen  $\text{cm}^{-3}$  (STP) unbeeinflusst, so daß Biomassenverbrennung als Ursache ausgeschlossen werden kann. Auch der Aerosol-Index des TOMS-Satelliten („total ozone mapping spectrometer“) gibt für den 18.10.2000 keine Hinweise für Biomassenverbrennung in der Region [<http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols.html>]. Die Trajektorien (siehe Kapitel III. 2. 2. 1) zeigen, daß es sich um Luftmassen aus der unteren Troposphäre handelt, die vom Indischen Subkontinent, der Bucht von Bengalen und angrenzenden Gebieten Südostasiens advektiert wurden. Prinzipiell könnte es sich sowohl um kontinentale als auch ozeanische Emissionen handeln. Der Ozean wird jedoch als untergeordnete Quelle für Butan-Isomere angesehen [Singh und Zimmerman, 1992], auch sonst sind keine Quellen mit einem entsprechenden Verhältnis von Isobutan zu Butan bekannt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die meisten Verhältnisse von Isobutan zu Butan in dem von Parrish *et al.* [1998] genannten Bereich von 0,4 bis 0,6 liegen, wobei die Standardabweichungen 27 % in der Troposphäre (ohne WAS-28-1,2,3) und 23 % in der Stratosphäre betragen. Dies liegt nur knapp über dem Limit von 20 % und ist damit erklärbar, daß während des CARIBIC-Projekts Luftmassen aus sehr verschiedenen Quellgebieten gesammelt wurden [Parrish *et al.*, 1998].

Des weiteren geben Parrish *et al.* [1998] an, daß die Butan-Isomere über der Nachweisgrenze liegen sollten, wenn andere NMKW nachweisbar sind, mit der Einschränkung, daß dies in der freien Troposphäre nicht gültig sein könnte. Alle Butan-Messungen des gesamten CARIBIC-Datensatzes liegen über der Nachweisgrenze, sowie 88 % der Isobutan-Messungen in der Troposphäre und 93 % in der Stratosphäre. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die Nachweisgrenze für Isobutan i.a. über der von Butan liegt, so daß dieses Kriterium für einen konsistenten NMKW-Datensatz ebenfalls erfüllt ist.

### III. 2. 2. 4 NMKW verschiedener Reaktivität: Konzentrationsmuster der Alkane

Um die Daten der höheren Alkane zu evaluieren, haben *Parrish et al.* [1998] für die einzelnen Alkane die mittleren Verhältnisse Alkan zu Isopentan mit mittleren urbanen Verhältnissen verglichen. Da die Mischungsverhältnisse von Isobutan durchschnittlich um den Faktor 2,5 größer sind als die Mischungsverhältnisse von Isopentan und die Messungen von Isobutan nach der Diskussion im vorherigen Kapitel als plausibel anzusehen sind, werden hier die Alkane anhand der Verhältnisse zu Isobutan beurteilt. Im Falle der Alkane, die weniger reaktiv sind als Isobutan (Ethan und Propan) sind, sollte das Altern einer Luftmasse dazu führen, daß das Verhältnis Alkan zu Isobutan erhöht wird, während bei den reaktiveren Alkanen das Verhältnis abnehmen sollte.

In Abbildung 24 sind die Verhältnisse der verschiedenen Alkane zu Isobutan zusammen mit den Standardabweichungen der Verhältnisse aufgetragen (Quadrate mit Fehlerbalken). Die Reaktivität gegenüber dem OH-Radikal nimmt nach rechts zu (siehe Tabelle 1 und [Atkinson, 1986]), wobei die verschiedenen isomeren Alkane jeweils sehr ähnliche Reaktivität haben. Zusätzlich sind in Abbildung 24 die mittleren urbanen Verhältnisse Alkan zu Isobutan aus *Parrish et al.* [1998] und neueren Arbeiten angegeben [Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990; Hansen und Palmgren, 1996; Derwent et al., 2000; Slemr et al., 2001a; Winkler et al., 2001]. Da es keinen signifikanten Unterschied zwischen troposphärischen und stratosphärischen Daten gibt, liegen Abbildung 24 alle CARIBIC-Daten zugrunde.

Erwartungsgemäß wird eine Abnahme der Verhältnisse in Richtung zunehmender Reaktivität beobachtet, lediglich Hexan weicht von diesem Trend ab. Mögliche Erklärungen sind zusätzliche Hexan-Emissionen oder ein experimentelles Problem, insbesondere eine Kontamination der Behälter mit Hexan. Die relativ große Standardabweichung des Verhältnisses von Hexan zu Isobutan deutet ebenfalls auf ein derartiges Problem hin.

Wie erwartet, liegen die Verhältnisse der langlebigen NMKW bei CARIBIC (Ethan und Propan, siehe Tabelle 1) über den urbanen (bodennahen) Werten, da sich die Verhältnisse durch photochemische Alterung einer Luftmasse vergrößern. Butan hat nur eine etwas kürzere Lebensdauer als Isobutan, so daß das Verhältnis Butan zu Isobutan in etwa dem urbanen Wert entspricht. Bis auf Pentan und Hexan liegen die Verhältnisse der anderen kurzlebigen Alkane deutlich unterhalb den meisten urbanen Werten, entsprechend ihrer kurzen Lebensdauer. Angesichts der etwa gleichen Lebensdauer von Pentan und Isopentan ist das unterschiedliche Verhalten der CARIBIC-Daten gegenüber den urbanen Daten unverständlich. Die Isopentan-Daten erscheinen plausibler, da die Verhältnisse deutlicher unter dem urbanen Verhältnis liegen. Bei diesen Betrachtungen sollte jedoch berücksichtigt werden, daß die Literaturdaten



### III. 2. 2. 5 NMKW verschiedener Reaktivität: Konzentrationsmuster der Alkene

Analog zu den Betrachtungen im vorhergehenden Kapitel, werden im folgenden die Alken-Daten untersucht. In Abbildung 25 sind die Verhältnisse der verschiedenen Alkene zu Isobutan zusammen mit der Standardabweichung der Verhältnisse aufgetragen. Troposphärische (gefüllte Quadrate) und stratosphärischen Daten (offene Quadrate) sind getrennt dargestellt, da im Gegensatz zu den Alkanen ein Unterschied beobachtet wird. Die Reaktivität gegenüber dem OH-Radikal nimmt nach rechts zu (siehe Tabelle 1 und [Ohta, 1983; 1984; Atkinson, 1986; Grosjean und Williams, 1992]), wobei die cis- und trans-Isomere der beiden 2-Alkene sehr ähnliche Reaktivität haben.

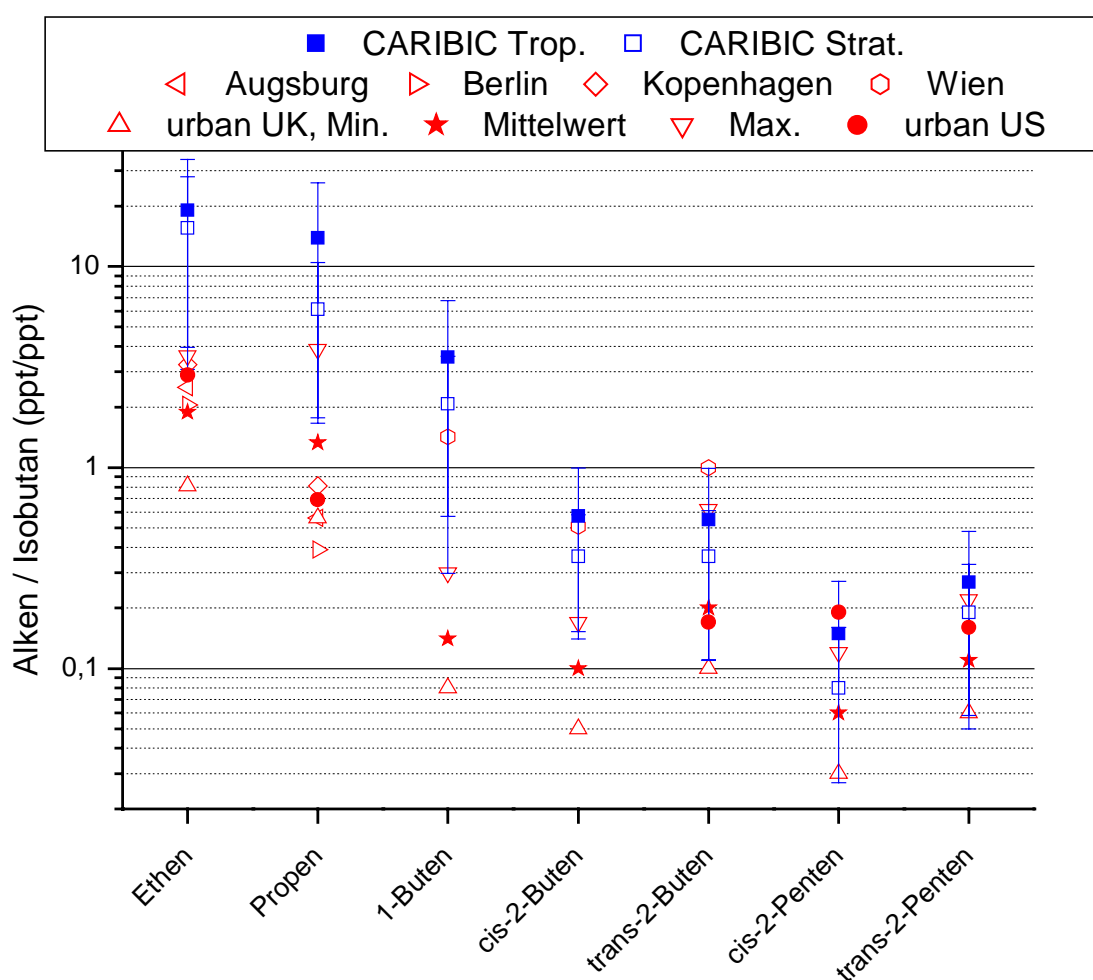


Abbildung 25. Konzentrationsmuster der Alkene (Verhältnisse Alken zu Isobutan, CARIBIC) - Vergleich mit urbanen Werten

Die Reaktivität der Alkene gegenüber dem OH-Radikal nimmt nach rechts zu (siehe Tabelle 1 und [Ohta, 1983; 1984; Atkinson, 1986; Grosjean und Williams, 1992]), wobei die cis- und trans-Isomere der beiden 2-Alkene sehr ähnliche Reaktivität haben. Als Vergleich sind die Verhältnisse Alken zu Isobutan urbaner Quellen angegeben: Augsburg [Slemr et al., 2001a], Berlin [Winkler et al., 2001], Kopenhagen [Hansen und Palmgren, 1996], Wien [Lanzerstorfer und Puxbaum, 1990], urban UK [Derwent et al., 2000], urban US [Parrish et al., 1998]. Es wird erwartet, daß durch photochemisches Altern die Verhältnisse der Alkene unter den urbanen Werten liegen. Die Unterscheidung zwischen troposphärischen und stratosphärischen Messungen wurde basierend auf der Arbeit von Zahn et al. [2001] anhand der O<sub>3</sub>-Daten durchgeführt.

Erwartungsgemäß wird eine Abnahme der Verhältnisse in Richtung zunehmender Reaktivität beobachtet. Da alle Alkene wesentlich kürzere photochemische Lebensdauern als Isobutan haben, sollten die Verhältnisse von Alken zu Isobutan unterhalb der urbanen Werte liegen. Wie auch bei den Datensätzen in *Parrish et al.* [1992] trifft dies jedoch nicht zu. Prinzipiell kann dies dadurch begründet sein, daß es neben urbanen weitere signifikante Quellen von Alkenen gibt [*Hough*, 1991], z.B. Vegetation [*Zimmerman et al.*, 1988], Ozeane [*Plass-Dümler et al.*, 1995; *Ratte et al.*, 1998; *Riemer et al.*, 2000] und Biomassenverbrennung [*Mauzerall et al.*, 1998]. Unverständlich ist jedoch, daß es zwar einen tendenziellen, aber keinen signifikanten Unterschied zwischen troposphärischen und stratosphärischen Daten gibt. Erstens sollte, aufgrund der langen Austauschzeit zwischen oberer Troposphäre und unterster Stratosphäre (mehrere Monate), stratosphärische Luft prinzipiell chemisch älter als troposphärische Luft sein. Zweitens sollten die hohen Ozon-Mischungsverhältnisse in der Stratosphäre, bedingt durch die Reaktion der Alkene mit Ozon, zu einer starken Abnahme der Lebensdauer der Alkene führen, während Isobutan nicht signifikant mit Ozon reagiert. Beide Effekte sollten dazu führen, daß die Verhältnisse von Alken zu Isobutan in der Stratosphäre signifikant kleiner als in der Troposphäre sind.

Diese Betrachtungen deuten darauf hin, daß die Alken-Daten systematisch zu hoch sind, was bei der Interpretation berücksichtigt werden muß (vgl. Kapitel III. 2. 3). Die Beobachtung, daß in dem ganzen CARIBIC-Datensatz kaum Messungen unterhalb von ~ 40 ppt Ethen bzw. ~ 15 ppt Propen vorkommen, unterstützt diese Schlußfolgerung, da die Substanzen sehr kurzlebig sind und Quellen nur am Boden zu finden sind. Vergleiche mit *in-situ* Messungen haben gezeigt, daß bei der Probennahme mit Edelstahlbehältern höhere Alken-Daten ermittelt werden, d.h. Alken-Daten im unteren ppt-Bereich werden verfälscht [*Greenberg et al.*, 1992; *Donahue und Prinn*, 1993; *Greenberg et al.*, 1996; *Ramacher et al.*, 1997; *Young et al.*, 1997; *Parrish et al.*, 1998]. Trotzdem sind in der Literatur diverse Datensätze von international renommierter Arbeitsgruppen veröffentlicht, die mit Hilfe von Edelstahlbehältern in der oberen Troposphäre ermittelten wurden, bei denen Mischungsverhältnisse von mehreren hundert ppt Ethen und Propen berichtet wurden. Sofern es keine Anzeichen für schnelle, hochreichende Konvektion bodennaher Luftmassen gab, sind diese hohen Mischungsverhältnisse jedoch eher unwahrscheinlich.

### III. 2. 2. 6 Zusammenfassung der Evaluierung des CARIBIC-Datensatzes

Basierend auf den durchgeführten Tests und durch Vergleich mit Literaturangaben sind die Ethan-, Propan-, Butan-, Isobutan-, Isopentan- und Acetylen-Daten des CARIBIC-Datensatzes plausibel, während es bei Pentan und den höheren Alkanen Zweifel gibt. Im Falle der

Alkene gibt es Anzeichen dafür, daß die Messungen systematisch zu hoch sind, was mit Beobachtungen aus der Literatur übereinstimmt, daß Messungen mit Hilfe von Behältern oft systematisch höher sind als *in-situ* Messungen [Greenberg *et al.*, 1992; Donahue und Prinn, 1993; Greenberg *et al.*, 1996; Ramacher *et al.*, 1997; Young *et al.*, 1997; Parrish *et al.*, 1998]. Eine Überprüfung der aromatischen Verbindungen analog zu der Arbeit von Parrish *et al.* [1992] konnte nicht durchgeführt werden, da lediglich Benzol gemessen wurde. Bei mehreren Meßreihen zeigten Ausreißer bei den Kalibrierungen von Benzol jedoch, daß es experimentelle Probleme gab.

### III. 2. 3 Biomassenverbrennung in Afrika

Im folgenden wird exemplarisch Flug 25 anhand sämtlicher zur Verfügung stehender Daten analysiert. Abbildung 26 zeigt eine Übersicht des CARIBIC-Flugs 25 am 28. Juli 2000 von Windhoek (22 °S, 17 °O, Namibia) nach München (48 °N, 11 °O) [Mühle *et al.*, 2001b]. Im oberen Bereich ist die Flugroute zusammen mit den Probenahmeintervallen dargestellt. Darunter folgen fünf Unterdiagramme (UD), in denen Flugparameter (erstes UD), kontinuierliche Messungen (zweites UD), Isotope von Kohlenmonoxid (drittes UD), langlebige Spurengase (viertes UD) und Kohlenwasserstoffe (fünftes UD) dargestellt sind.

Der Flug erfolgte größtenteils in der normalen Flughöhe von 9 - 11 km (erstes UD), das heißt in der oberen Troposphäre, sichtbar an O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnissen von 50 - 80 ppb (zweites UD) und der niedrigen potentiellen Wirbelstärke („potential vorticity“, erstes UD). Der Begriff der potentiellen Wirbelstärke leitet sich aus der Kombination der Erhaltung der Wirbelstärke und der Erhaltung der Masse ab [Roedel, 2000], die Berechnung basiert auf meteorologischen Daten [van Velthoven, KNMI, NL, <http://www.knmi.nl/~velthove/CARIBIC/>]. Für die Troposphäre werden Werte deutlich kleiner als 3 PVU („potential vorticity units“) berechnet, in der Stratosphäre größer als 3 PVU.

In der Nähe des Äquator, traf das Flugzeug auf verschmutzte Luftmassen, sichtbar am Anstieg der kontinuierlichen Messungen von CO bis auf 208 ppb (zweites UD). Die hohe Anzahl von ultrafeinen Partikeln (4 nm - 12 nm) ist ein Indikator für die Bildung neuer Partikel aus Vorläufergasen, z.B. SO<sub>2</sub> aus Biomassenverbrennung [Warneck, 2000], mit großer Sicherheit aufgrund konvektiven Transports von Luftmassen im Bereich der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ). Da Partikel dieser Größe nur geringe Aufenthaltszeiten in der Größenordnung von wenigen Stunden bis zu einem Tag haben [Warneck, 2000], zeigt ihre Anwesenheit, daß der Aufwärtstransport der Luftmassen erst kurz vor oder während der Messung erfolgt sein muß. Der mehrfache Wechsel der Flughöhe (erstes UD) deutet auf Turbulenzen, die bei starker konvektiver Aktivität zu erwarten sind. Unterstützt wird dies durch die Analysen von

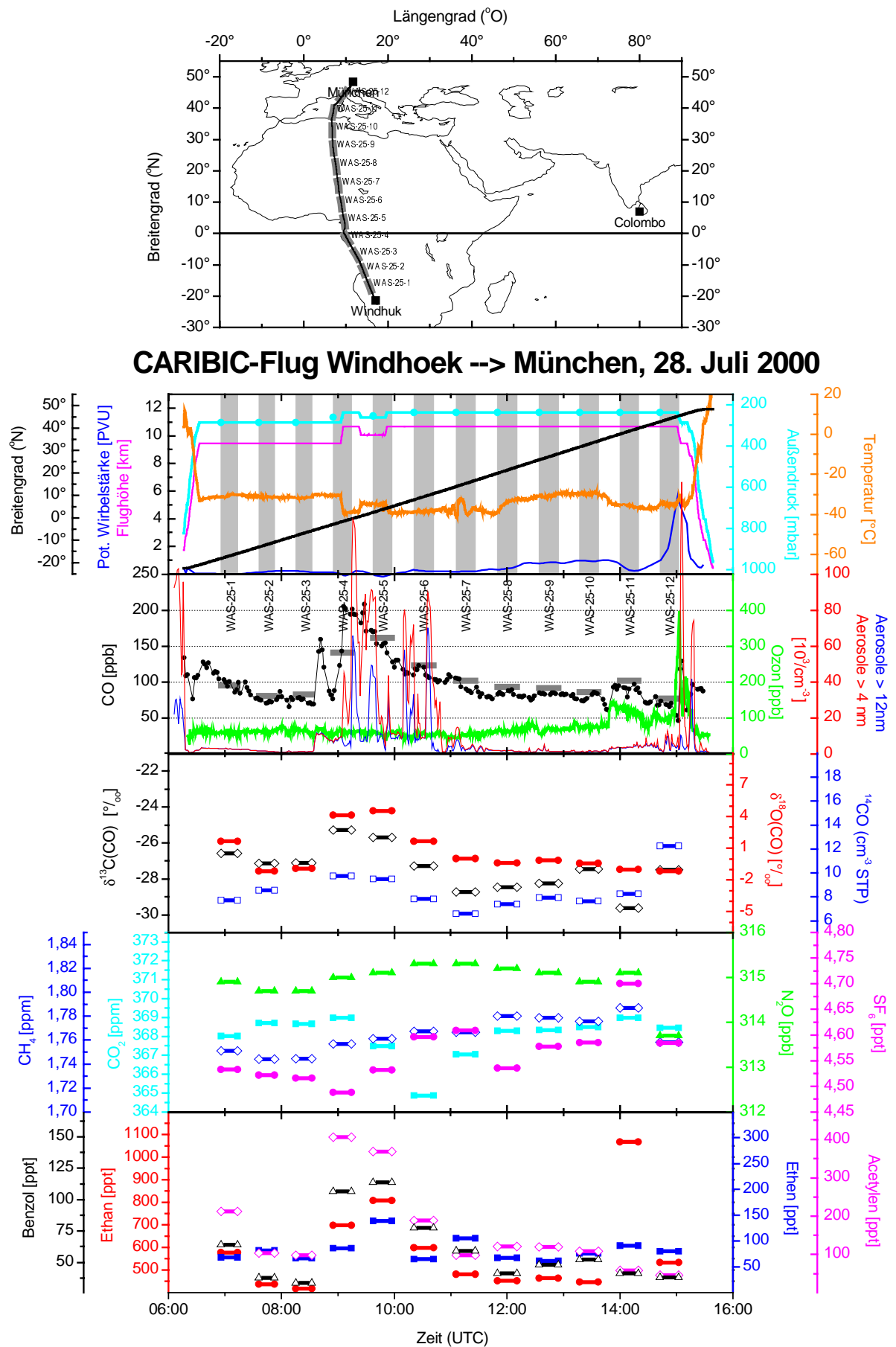


Abbildung 26. Übersichtsdiagramm CARIBIC-Flug 25, Windhoek -> München, 28 Juli 2000

[*Sultan und Janicot, 2000*] nach der die ITCZ im Juli/August in Westafrika quasi stationär bei  $\sim 10^\circ\text{N}$  positioniert ist, d.h. etwa im Bereich von Probe 6. Es sollte angemerkt werden, daß hochreichende Konvektion auch, unabhängig von der ITCZ, über oder im Abwind von Biomassenverbrennung auftreten kann [z. B. *Pickering et al., 1996*].

Die hohen *in-situ* CO-Messungen wurden durch die Laboranalysen der Proben 4 und 5 bestätigt, mit CO-Werten von 142 ppb bzw. 162 ppb (Balken im zweiten UD). Das für Verbrennungsprozesse charakteristische Acetylen [*Lobert und Warnatz, 1993*] war mit 369 ppt bis 406 ppt ebenfalls stark erhöht (fünftes UD). An der Variation der kontinuierlichen CO-Messungen ist sichtbar, daß während Probe 4 verschiedene Luftmassen gesammelt wurden, Probe 5 und 6 erscheinen dagegen gleichförmiger.

Die  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werte (drittes UD) der Proben 4 und 5 von 4,1 ‰ bis 4,6 ‰ liegen weit über typischen Werten für die obere Troposphäre der südlichen Hemisphäre (andere CARIBIC-Meßflüge zeigen  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO}) < 0$  ‰), was ebenfalls auf frische Verschmutzung durch Verbrennungsprozesse deutet [*Brenninkmeijer et al., 1999b*]. Darüber hinaus sind, zumindest bei Proben 4 und 5, die  $^{14}\text{C}$ -Werte stark erhöht, was zusammen mit den hohen CO- und  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Werten eindeutig auf Biomassenverbrennung hinweist. Auch die erhöhten  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werte (drittes UD) der Proben 4 und 5 von - 25,3 ‰ bzw. - 25,7 ‰ sind konsistent mit einer jungen Luftmasse die durch Biomassenverbrennung beeinflusst wurde, siehe Tabelle 3 in Kapitel I. 3. Der Einfluß von Biomassenverbrennung wird bestätigt durch die erhöhten Mischungsverhältnisse der Alkane (Ethan, Propan, Butan, usw.) und Benzol (fünftes UD) [*Mauzerall et al., 1998*].

Um diese qualitative Auswertung zu präzisieren, wurden für die verschiedenen Substanzen ER-Werte („enhancement ratios“) berechnet. Ein ER-Wert ist das Verhältnis der durch eine Quelle verursachten Erhöhung einer Substanz gegenüber Hintergrundbedingungen zur Erhöhung einer für die Quelle typischen Substanz. Die Berechnung von ER-Werten für Biomassenverbrennung ist dadurch begründet, daß in der lodernden Phase („flaming stage“) hauptsächlich oxidierte Verbindungen ( $\text{CO}_2$ , NO,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , ...) emittiert werden, während in der schwelenden Phase („smouldering stage“) eines Feuers hauptsächlich nicht- oder teilweise oxidierte Verbindungen (CO,  $\text{CH}_4$ , NMKW, ...) emittiert werden, was zu charakteristischen ER-Werte führt. Daher wird für Verbrennungsprozesse meist  $\text{CO}_2$  oder CO als Referenz verwendet. Für alle Verbindungen in Tabelle 18 (außer  $\text{O}_3$ , Acetylen) ist experimentell bestätigt, daß sie hauptsächlich in der schwelenden Phase eines Feuers gebildet werden. Acetylen dagegen wird mit einigen anderen Komponenten in allen Phasen eines Feuers freigesetzt [*Crutzen und Andreae, 1990; Lobert und Warnatz, 1993*].

Die zur Berechnung der ER-Werte nötigen Hintergrundbedingungen wurden anhand der Meßpunkte vor und nach dem Durchfliegen der verschmutzten Luftmasse abgeschätzt, die Unsicherheiten sind mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung abgeschätzt (Legende unter Tabelle 18). Da das SF<sub>6</sub>-Mischungsverhältnis von Probe 5 nach 6 signifikant anstieg (um 0,064 ppt, siehe Abbildung 26), kann davon ausgegangen werden, daß das Flugzeug zwischen den Proben von der SH in die NH flog [z.B. *Maiss et al.*, 1996]. Daher wurden die Hintergrundbedingungen für die Proben 4 und 5 (SH) anhand der Proben 1 - 3 und die Hintergrundbedingungen der Probe 6 (NH) anhand der Proben 7 - 9 abgeschätzt.

Es sollte darauf hingewiesen werden, daß bei dieser Vorgehensweise möglicherweise bodennahe, durch Abgase beeinflusste und dann auf Flughöhe gebrachte Luft, mit unbeeinflusster Hintergrundluft auf Flughöhe, d.h. ~ 10 km, und nicht mit unbeeinflusster bodennahe Hintergrundluft verglichen wird. Dieses generelles Problem, bei der Verwendung von ER-Werten und anderen Verhältnissen atmosphärischer Spezies, wird in *Mauzerall et al.* [1998] und *McKeen und Liu* [1993] diskutiert.

O<sub>3</sub> wird bei der Biomassenverbrennung nicht direkt emittiert, sondern entsteht erst bei der photochemischen Alterung [*Mauzerall et al.*, 1998] durch Abbau von Kohlenwasserstoffen und CO unter NO<sub>x</sub>-reichen Bedingungen. Während der Proben 4 - 6 des CARIBIC-Flugs 25 wurde keine Erhöhung von O<sub>3</sub> festgestellt, was darauf hindeutet, daß es sich um eine frische Abgasfahne mit einem Alter unter einem Tag handelte [*Mauzerall et al.*, 1998]. Mit Bezug auf die oben angesprochene Problematik der Hintergrundbedingungen, sollte angemerkt werden, daß die in *Mauzerall et al.* [1998] angegebenen Hintergrundbedingungen von 60 ppb O<sub>3</sub> und 102 ppb CO in etwa vergleichbar sind mit den hier beobachteten, siehe Legende unter Tabelle 18.

In Tabelle 18 werden die ermittelten ER-Werte mit Literaturangaben für frische Abgasfahnen verglichen, in Spalte 4 sind die Ergebnisse aus *Mauzerall et al.* [1998] und *Andreae et al.* [2001] zusammengefaßt, wobei letztere Arbeit sowohl auf *Mauzerall et al.* [1998] als auch auf weiteren Referenzen basiert, in Spalte 5 sind zwei weitere Arbeiten kombiniert [*Blake et al.*, 1996c; *Ferek et al.*, 1998].

Während die ER-Werte für CH<sub>4</sub> in der SH im Bereich der Literaturangaben liegen, konnte für die NH kein Wert berechnet werden, da, im Gegensatz zu den meisten anderen Verbindungen, kein Plateau der Mischungsverhältnisse nach der Abgasfahne auftrat (siehe Abbildung 26). Die ER-Werte von Ethan, Propan, Acetylen und Benzol sind für alle drei Proben mit den Literaturangaben vergleichbar und mit Ausnahme von Benzol gleich groß. In Probe WAS-25-5 ist der ER-Wert von Butan am oberen Ende der Angaben, Isobutan ist etwa

doppelt so hoch wie in der Literatur angegeben. Zum einen sind weniger Angaben über Isobutan vorhanden, und zum anderen könnte dies bedeuten, daß mit Probe 5 eine sehr junge Abgasfahne gesammelt wurde. Die ER-Werte der Butan-Isomere in den beiden anderen Proben liegen am unteren Ende der Literaturangaben.

Tabelle 18. Vergleich der ER-Werte („enhancement ratios“) bezüglich CO für den CARIBIC-Flug 25 (Proben 4 - 6) mit Literaturangaben für frische Abgasfahnen von Biomassenverbrennung

|                 | WAS-25-4<br>SH                                      | WAS-25-5<br>SH  | WAS-25-6<br>NH  | Literatur <sup>3)</sup>   | Literatur <sup>4) 5)</sup>              |
|-----------------|---|-----------------|-----------------|---------------------------|---|
| Substanz x      | ER = $\Delta x / \Delta CO$ (ppb/ppb) <sup>1)</sup> |                 |                 |                           |   |
| O <sub>3</sub>  | - <sup>2)</sup>                                     | - <sup>2)</sup> | - <sup>2)</sup> | 0 - 0,32 <sup>3)</sup>    |   |
| CH <sub>4</sub> | 0,210 ± 0,004                                       | 0,212 ± 0,003   | - <sup>2)</sup> | 0,16 - 0,37 <sup>3)</sup> | 0,08 <sup>4)</sup> - 0,12 <sup>5)</sup> |
|                 | ER = $\Delta x / \Delta CO$ (ppt/ppb) <sup>1)</sup> |                 |                 |                           |   |
| Ethan           | 4,6 ± 0,2   | 4,8 ± 0,2       | 4,9 ± 1,1       | 4 - 9 <sup>3)</sup>       | 5,2 <sup>4) 5)</sup>                    |
| Propan          | 0,9 ± 0,05  | 1,5 ± 0,04      | 0,7 ± 0,2       | 0,9 - 2,4 <sup>3)</sup>   | 1,0 <sup>4) 5)</sup>                    |
| Butan           | 0,09 ± 0,02   | 0,40 ± 0,02     | 0,09 ± 0,04     | 0,1 - 0,4 <sup>3)</sup>   | 0,16 <sup>4)</sup> - 0,21 <sup>5)</sup> |
| Isobutan        | 0,05 ± 0,01   | 0,23 ± 0,01     | 0,09 ± 0,02     | -                         | 0,04 <sup>4)</sup> - 0,07 <sup>5)</sup> |
| Ethen           | 0,23 ± 0,14   | 0,8 ± 0,1       | - <sup>2)</sup> | 1,3 - 12 <sup>3)</sup>    | 8,3 <sup>4)</sup> - 10,5 <sup>5)</sup>  |
| Propen          | - <sup>2)</sup>                                     | 0,21 ± 0,06     | - <sup>2)</sup> | 0 - 1,2 <sup>3)</sup>     | 1,0 <sup>4)</sup> - 3,9 <sup>5)</sup>   |
| Acetylen        | 5,1 ± 0,1   | 3,35 ± 0,07     | 2,8 ± 0,7       | 1 - 10 <sup>3)</sup>      | 2,4 <sup>5)</sup> - 4,5 <sup>4)</sup>   |
| Benzol          | 1,19 ± 0,06   | 0,98 ± 0,04     | 1,2 ± 0,3       | 0,8 - 1,5 <sup>3)</sup>   | 1,3 <sup>4)</sup> - 1,5 <sup>5)</sup>   |

1) Die Hintergrundbedingungen wurden anhand der Meßpunkte vor (SH) und nach (NH) der verschmutzten Luftmasse abgeschätzt.

SH: 80 - 83 ppb CO, 62 - 66 ppb O<sub>3</sub>, 1744,3 - 1744,4 ppb CH<sub>4</sub>, 413 - 440 ppt Ethan, 29 - 35 ppt Propan, 3,2 - 6,1 ppt Butan, 0,7 - 2,0 ppt Isobutan, 64 - 80 ppt Ethen, 52 - 62 ppt Propen, 97 - 106 ppt Acetylen und 33 - 39 ppt Benzol

NH: 90 - 101 ppb CO, 59 - 68 ppb O<sub>3</sub>, 450 - 480 ppt Ethan, 50 - 55 ppt Propan, 6,8 - 8,9 ppt Butan, 2,7 - 3,0 ppt Isobutan, 61 - 68 ppt Ethen, 38 - 48 ppt Propen, 100 - 126 ppt Acetylen und 40 - 50 ppt Benzol

2) Es konnte keine signifikante Erhöhung festgestellt werden. Für CH<sub>4</sub> in der NH ließ sich kein Hintergrundwert festlegen.

3) [Mauzerall et al., 1998] und [Andreae et al., 2001 und darin enthaltene Referenzen]

4) [Blake et al., 1996c]

5) [Ferek et al., 1998]

Die sehr niedrigen ER-Werte der Alkene erscheinen dagegen nicht plausibel. Nach Mauzerall et al. [1998] können in Abgasfahnen die etwa einen halben bis einen Tag alt sind zwar

sehr niedrige ER-Werte für Propen auftreten, jedoch sollten selbst dann die ER-Werte für Ethen wesentlich größer ( $\sim 1$  ppt/ppb) sein, was in Probe 4 und 6 nicht der Fall ist. Das Problem liegt wahrscheinlich bei den Hintergrundwerten für Ethen und Propen, die mit 60 ppt bis 80 ppt bzw. 40 - 60 ppt unplausibel hoch sind. So geben [Mauzerall *et al.*, 1998] 462 ppt Ethan, 17 ppt Propan, 80 ppt Acetylen und 13 ppt Benzol als Hintergrundbedingungen für die SH an, durchaus vergleichbar mit den hier ermittelten Werten. Die für Ethen und Propen angegebenen 5 ppt bzw. 2 ppt, sind jedoch mehr als 10 mal kleiner als die hier beobachteten Hintergrundwerte, was vermutlich auf Probleme bei Alken-Messungen im unteren ppt-Bereich zurückzuführen ist, vergleiche die Diskussion in Kapitel III. 2. 2. 5.

Abbildung 27 zeigt einen Ausschnitt der ATSR („Along Track Scanning Radiometer“) Welt-Feuerkarte vom 26. - 28. Juli 2000 [ESA/ESRIN, <http://shark1.esrin.esa.it/ionia/FIRE/AF/ATSR/>]. Da aus verschiedenen Gründen nur Nachtdaten zur Erstellung der Welt-Feuerkarte herangezogen werden, kann zwar kein direkter Zusammenhang zwischen Brandherd und gemessener Abgasfahne hergestellt werden, aber die Feuerkarte zeigt weitverbreitete Aktivität von Biomassenverbrennung von  $\sim 20^\circ\text{S}$  bis  $\sim 0^\circ\text{S}$  in Afrika, speziell am 28. Juli 2000 entlang der Flugroute.

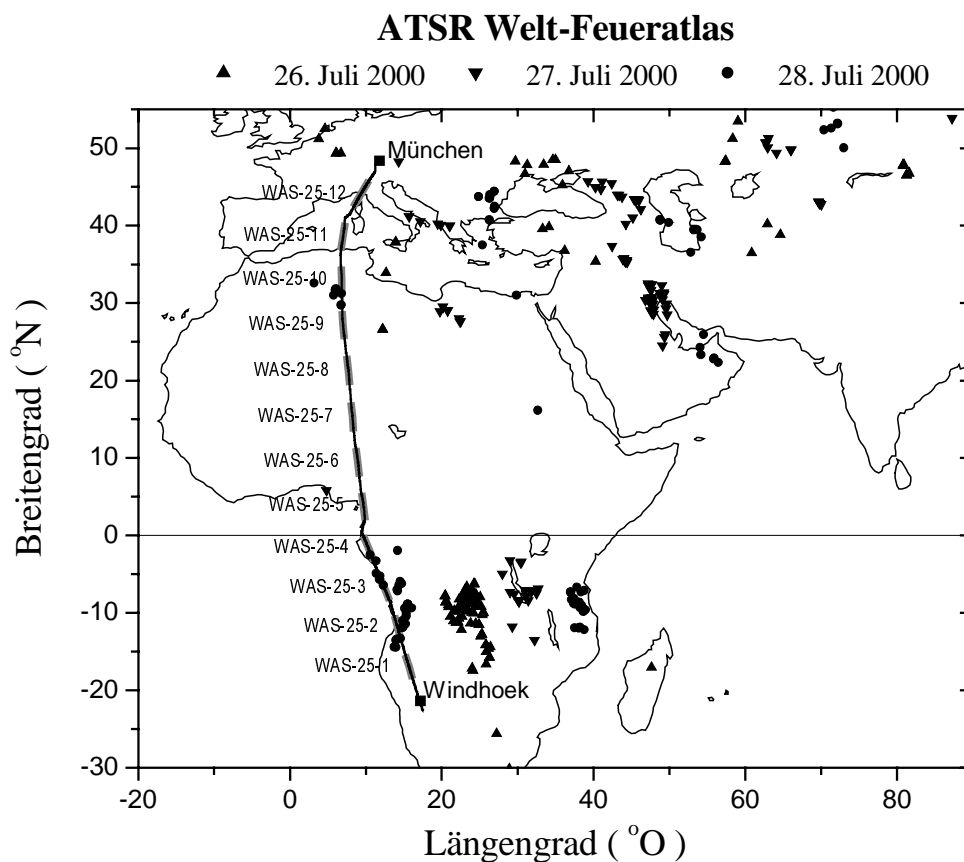


Abbildung 27. ATSR Welt-Feuerkarte vom 26. - 28. Juli 2000

Ebenso zeigen die TOMS-Satellitendaten („total ozone mapping spectrometer“) für den 28.07.2000 ausgedehnte Gebiete mit hohem Aerosol-Index [<http://toms.gsfc.nasa.gov/aerosols/aerosols.html>]. Aufgrund der geringen Windstärken in Äquatorgegend und dem Unvermögen kleinräumige konvektive Systeme zu erfassen, helfen Trajektorien bei der weiteren Interpretation, d.h. wo genau die Abgasfahne gebildet wurde, kaum weiter.

Abschließend läßt sich sagen, daß der Einfluß von Biomassenverbrennung auf die Proben 4 - 6 anhand der NMKW- und CO-Mischungsverhältnisse, der Isotopenanalyse von CO, sowie der ER-Werte von CH<sub>4</sub>, Ethan, Propan, Butan, Isobutan, Acetylen und Benzol und Satellitendaten belegt wurde.

Im weiteren Verlauf des Fluges fällt Probe 11 mit hohen Mischungsverhältnissen von Alkanen und SF<sub>6</sub> auf. Es wurden 1068 ppt Ethan, 187 ppt Propan, 14,3 ppt Butan, 6,5 ppt Isobutan und 4,70 ppt SF<sub>6</sub> gemessen, Methan war mit 1787 ppb ebenfalls erhöht. Auch wenn die relativ hohen O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnisse von ~ 120 bis 140 ppb und die Rückwärtstrajektorien [*van Velthoven*, KNMI, NL, <http://www.knmi.nl/~velthove/CARIBIC/>], die auf Druckniveaus um 200 hPa verlaufen, auf einen stratosphärischen Einfluß hindeuten könnten, zeigen die hohen Mischungsverhältnisse der höheren Alkane und SF<sub>6</sub>, daß es sich eindeutig um eine troposphärische Luftmasse handelt. Zum einen sind die höheren Alkane sehr kurzlebig (siehe Tabelle 1), zum anderen wurde in Probe 11 das höchste SF<sub>6</sub>-Mischungsverhältnis während des ganzen Fluges gemessen. Bedingt durch die lange Austauschzeit zwischen oberer Troposphäre und unterster Stratosphäre (mehrere Monate [*Salstein*, 1995; *Roedel*, 2000]) und dem kontinuierlichen Anstieg von SF<sub>6</sub> in der Troposphäre [*Maiss et al.*, 1996; *Geller et al.*, 1997], werden in der Troposphäre höhere SF<sub>6</sub>-Mischungsverhältnisse als in der Stratosphäre beobachtet. Sofern diese Luftmasse entsprechend hohe Mischungsverhältnisse von Stickoxiden enthielt, kann ein Teil des O<sub>3</sub> (~ 50 ppb) photochemisch gebildet worden sein [*Thompson et al.*, 1996; *Jonquière et al.*, 1998].

Der  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Wert von - 29,62 ‰ deutet ebenfalls auf eine troposphärische Luftmasse hin. Messungen auf Sonnblick (47 °N, 13 °O) zeigen, daß es Ende Juli in mittleren Breiten zu vergleichbar niedrigen  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ -Werten in Bodennähe kommen kann, weitestgehend unabhängig vom Luftmassenursprung wird ein gut definierter Jahresgang gemessen [*Gros et al.*, 2001]. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, daß die CARIBIC-Messungen zeigen, daß es (zumindest von Juni - August) zwischen ~ 25 °N und 45 °N so gut wie keinen meridionalen Gradienten in  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$  gibt.

Als Hauptquellen für die höheren Alkane kommen Erdgas, natürliche (Biomassenverbrennung) und anthropogene Verbrennungsprozesse, sowie die Vegetation und die Ozeane in

Frage, siehe Tabelle 1. Bei Verbrennungsprozessen wird Acetylen ebenfalls in signifikanten Mengen emittiert [*Singh und Zimmerman*, 1992; *Lobert und Warnatz*, 1993], sowohl in urbanen Gebieten als auch in Abgasfahnen von Biomassenverbrennung werden ähnliche Mischungsverhältnissen von Ethan und Acetylen beobachtet [*Mauzerall et al.*, 1998; *Derwent et al.*, 2000]. Da die Reaktionsrate von Acetylen gegenüber dem OH-Radikal zwischen denen von Ethan und Propan liegt (siehe Tabelle 1), sollte Acetylen auch bei zunehmendem Alter einer Luftmasse deutlich erhöht bleiben [*Mauzerall et al.*, 1998]. In Probe 11 treten jedoch lediglich 58 ppt Acetylen auf, so daß Verbrennungsprozesse als Quelle für die erhöhten Alkan-Mischungsverhältnisse ausgeschlossen werden können. Bestätigt wird dies durch die relativ geringen CO-Mischungsverhältnisse von ~ 95 ppb und den niedrigen  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ -Wert von - 1,0 ‰. Auch für rurale Gebiete, die nur wenig von urbanen Emissionen beeinflußt werden, sind 58 ppt Acetylen bei ~ 1 ppb Ethan ungewöhnlich niedrig [*Jobson et al.*, 1994b; *Bottenheim und Shepherd*, 1995; *Goldstein et al.*, 1995; *Hagerman und Aneja*, 1997]. Ebenso kann eine maritime Luftmasse, aufgrund der hohen Mischungsverhältnisse der höheren Alkane, ausgeschlossen werden (vgl. NHmE in Tabelle 14 und Tabelle 17). Da Erdgas neben der Hauptkomponente Methan lediglich Alkane und anorganische Komponenten in signifikanten Mengen enthält, also kaum ungesättigte Verbindungen (maximal 1 ‰ Alkene, Benzol und Acetylen) [*Chan und Wang*, 2000], ist es möglich, daß diese Luftmasse durch Emissionen von Erdgas beeinflußt worden ist. Ähnliche Beobachtungen wurden bei flugzeuggestützten Messungen in der Nähe der Azoren (~ - 22 °O, ~ 33 °N) von *Blake et al.* [1996a] gemacht und aufgrund von Rückwärtstrajektorien auf Emissionen von Erdgas in Nordamerika zurückgeführt. Die Rückwärtstrajektorien für Probe 11 reichen ebenfalls bis in den Golf von Mexiko zurück. Da die Trajektorien in der oberen Troposphäre bleiben, läßt sich der Ursprung der Luftmasse nicht bestimmen, da kleinskalige konvektive Prozesse, z.B. in hochreichenden Wolken, bei der Berechnung der Trajektorien nicht aufgelöst werden. Ausgedehnte Erdgasvorkommen gibt es jedoch sowohl in Algerien, das kurz vor Probe 11 überflogen wurde, als auch im Golf von Mexiko, über dem die Rückwärtstrajektorien enden. Letztendlich erscheint die Erklärung der Spurengaszusammensetzung von Probe 11 durch Emissionen von Erdgas und photochemische O<sub>3</sub>-Bildung in Gegenwart von erhöhten NO<sub>x</sub>-Konzentrationen (z.B. durch ein Gewitter) innerhalb einiger Tage plausibel [*Thompson et al.*, 1996; *Jonquière et al.*, 1998].

Gegen Ende des Fluges tritt das Flugzeug kurz in die Stratosphäre ein (Probe 12), sichtbar am Anstieg der potentiellen Wirbelstärke (erstes UD), den hohen O<sub>3</sub>-Mischungsverhältnissen (zweites UD), sowie dem Abfall von N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> und SF<sub>6</sub> (viertes UD). Der Abfall von

$\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  und  $\text{SF}_6$  in der Stratosphäre ist auf das größere Alter stratosphärischer Luft, bedingt durch die relativ lange Austauschzeit zwischen oberer Troposphäre und unterster Stratosphäre (mehrere Monate) zurückzuführen. Außerdem werden diese langlebigen Substanzen nur in Bodennähe emittiert. Darüber hinaus sind im Falle von  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{SF}_6$  die Hauptsinken in der Stratosphäre oder höheren Schichten der Erdatmosphäre zu finden, siehe Tabelle 2. Im Gegensatz dazu wird  $^{14}\text{CO}$  hauptsächlich bei mittleren bis höheren Breiten in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durch kosmische Strahlung gebildet (siehe Kapitel I. 3 und III. 1. 4. 2, Abschnitt a), so daß in der Stratosphäre ein Maximum von  $^{14}\text{CO}$  beobachtet wird.

## IV Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der internationalen Projekte CARIBIC und INDOEX wurde ein Labor-Gaschromatograph mit massenspektrometrischer Detektion (GC/MS) zur Analyse von Luftproben auf Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (NMKW) im unteren ppb- und ppt-Bereich entwickelt. Das System basiert auf der kryogenen Anreicherung der NMKW aus einer Luftprobe innerhalb einer kleinvolumigen Edelstahlkapillare, gepackt mit porösen Kieselgel-Perlen und anschließender balistischer Thermodesorption auf die chromatographische Trennsäule. Das Massenspektrometer wird im SIM-Modus betrieben, bei dem nur wenige Masse/Ladungsverhältnisse detektiert werden, um die Sensitivität zu steigern. Das System ermöglicht die Quantifizierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-NMKW, das heißt Alkane, Alkene, Acetylen und Benzol. Im allgemeinen betragen die Unsicherheiten der Messungen einige Prozent bzw. einige ppt, bei Nachweisgrenzen im unteren ppt-Bereich. Die Kalibrierung erfolgt durch Aufgabe verschiedener Volumina einer Multikomponenten-Referenzgas Mischung des NPL („National Physical Laboratory“, UK) im unteren ppb-Bereich über eine Kalibrierschleife. Im Falle von Benzol wurden bei mehreren Meßreihen Ausreißer bei der Kalibrierung beobachtet, was eine Auswertung dieser Meßreihen unmöglich machte. Bei einem Vergleich mit dem NCAR („National Center for Atmospheric Research“, USA) wurden systematisch höhere Mischungsverhältnisse zwischen + 11 bis + 32 % für eine synthetische Mischung aus C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-NMKW im oberen ppb-Bereich ermittelt. Dies wurde auf die sehr hohen Mischungsverhältnisse der Mischung im Vergleich zu einer Luftprobe zurückgeführt. Bei einem Vergleich mit dem ICG-3 (Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre, Forschungszentrum Jülich) traten Abweichungen von wenigen Prozent für die meisten C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-NMKW einer Luftprobe auf. Größere Differenzen wurden für Propan (+ 32 %), Hexan (- 18 %) und Benzol (+ 31 %) gemessen, wobei es im Falle von Propan Anzeichen für Meßprobleme des ICG-3 gab.

Während INDOEX (Februar/März 1999) erfolgte die Probennahme auf dem Forschungsschiff Ronald Brown direkt in elektropolierte Edelstahlbehälter (Probenvolumen 9 L STP); die Proben mußten vor der Messung mehrere Monate bei - 18 °C gelagert werden. Entsprechende Tests zeigen, daß die Ergebnisse der Messungen von Ethan, Propan und Butan trotz der langen Lagerung zuverlässig sind. Im Fall von Acetylen muß die zusätzliche Unsicherheit durch den Anstieg von Acetylen in den Behältern berücksichtigt werden, einzelne Ausreißer wurden als nicht signifikant erachtet. Die Alkene wurden zu stark durch die Lagerung beeinflusst, weswegen die Daten vollständig verworfen wurden.

Im Rahmen des Projekts CARIBIC wurden Luftproben mit einem automatischen Proben-sammler an Bord eines Passagierflugzeuges (Boeing 767-ER von LTU International Airways) in großvolumigen Edelstahlbehältern (Probenvolumen 370 L STP) gesammelt. Diese Luftproben wurden im Labor in kleinere elektropolierte Edelstahlbehälter umgefüllt. Direkte Analysen an Hochdruckflaschen und an daraus befüllten Edelstahlbehältern zeigen, daß das Abfüllen der Proben keinen signifikanten Einfluß auf die Mischungsverhältnisse der NMKW hat.

Die NMKW-Meßergebnisse wurden zusammen mit den Ergebnissen anderer Messungen, wie CO einschließlich dessen Isotopenzusammensetzung  $^{14}\text{CO}$ ,  $\delta^{13}\text{C}(\text{CO})$ ,  $\delta^{18}\text{O}(\text{CO})$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{SF}_6$  sowie Messungen von Aerosolpartikeln (nur bei CARIBIC) und meteorologischen Daten (Rückwärtstrajektorien) interpretiert.

Während der INDOEX-Fahrt des Forschungsschiffs Ronald Brown im Indischen Ozean (Februar/März 1999, siehe Abbildung 13 auf Seite 69) wurde eine starke Variabilität diverser mittel- und langlebiger Spurengase (z.B. NMKW,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$ ) beobachtet. Diese Variabilität wurde teilweise durch lokale Emissionen aus Indien und Südostasien hervorgerufen. Es wurde deutlich, daß lokale Emissionen die Spurengaszusammensetzung entlegenster Regionen im nördlichen Indischen Ozean beeinflussen. Die stärkste Verschmutzung über dem Indischen Ozean wurde jedoch durch Langstreckentransport von Luft aus den mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre verursacht. Dieser Langstreckentransport wurde eindeutig durch die  $^{14}\text{CO}$ -Messungen belegt, und war auch bei den Kohlenwasserstoffen eindeutig bemerkbar. Verglichen mit einer Meßkampagne über dem Pazifischen Ozean (PEM-West B, Februar/März 1994) begegnete die Ronald Brown jedoch kaum frisch verschmutzten Luftmassen, die meisten Luftmassen hatten für mehr als 4 Tage keinen Kontakt mit Landmassen. Dies wurde durch die vom klimatologischen Mittel abweichende meteorologische Situation während INDOEX verursacht, so daß angenommen werden kann, daß der Einfluß von lokalen Emissionen Indiens und Südasiens in der unteren Troposphäre normalerweise wesentlich stärker ist.

Die INDOEX-Daten bestätigen die Einteilung der Luftmassen über dem Indischen Ozean in durch die Meteorologie bestimmte Luftmassenregime. Die starken Spurengasgradienten an der innertropischen Konvergenzzone (ITCZ) bestätigen, daß die ITCZ in erster Linie den Austausch von Luftmassen zwischen den beiden Hemisphären behindert.

Für Luftmassen, die von Breiten nördlich  $\sim 15^\circ\text{N}$  importiert wurden, konnte das  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnis, im Gegensatz zu den PEM-West Kampagnen über dem Pazifischen Ozean, nicht als quantitatives Maß für das chemische Alter einer Luftmasse verwendet werden. Erhöhte  $\text{C}_2\text{H}_2/\text{CO}$ -Verhältnisse wurden hauptsächlich durch Import von extratropischen

Luftmassen verursacht. In Gebieten, die wenig von extratropischen Luftmassen beeinflusst wurden, wies das  $C_2H_2/CO$ -Verhältnis auf den Einfluß von Verbrennungsprozessen hin.

Im Rahmen des Projekts CARIBIC, bei dem flugzeuggestützte Messungen von Spurengasen und physikalischen/chemischen Aerosoleigenschaften in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre durchgeführt werden, wurde ein NMKW-Datensatz der 13 Meßflüge umfaßt, aufgebaut. Die Flugrouten verliefen zwischen Deutschland und dem Indischen Ozean oder dem südlichen Afrika. Basierend auf dem in Kapitel III. 2. 2 durchgeführten Plausibilitätstest und dem Vergleich mit Literaturangaben werden die Ethan-, Propan-, Butan-, Isobutan-, Isopentan- und Acetylen-Daten des CARIBIC-Datensatzes als zuverlässig erachtet, während es bei Pentan und den höheren Alkanen Zweifel gibt. Im Falle der Alkene deutet sowohl der durchgeführte Plausibilitätstest als auch die detaillierte Analyse von Flug 25 darauf hin, daß die Messungen systematisch zu hoch sind. Aus der Literatur sind mehrere Vergleiche mit *in-situ* Messungen bekannt, die zeigen, daß bei der Probennahme mit elektropolierten Edelstahlbehältern Alken-Daten im unteren ppt-Bereich verfälscht werden.

Während Flug 25 von Windhoek nach Deutschland wurden frische Abgase von Biomassenverbrennung in  $\sim 10$  km Höhe nachgewiesen, die durch konvektive Prozesse in die obere Troposphäre transportiert wurden. Diese Luftmassen waren gekennzeichnet durch erhöhte Mischungsverhältnisse von CO, Alkanen, Acetylen, Benzol sowie eine entsprechende Isotopensignatur von CO. Im weiteren Verlauf des Fluges wurde eine Luftmasse gemessen, die durch erhöhte Mischungsverhältnisse der Alkane,  $SF_6$  und Ozon sowie niedrige Mischungsverhältnisse von Acetylen charakterisiert war. Emissionen von Erdgas und photochemische  $O_3$ -Bildung innerhalb einiger Tage in Gegenwart von erhöhten  $NO_x$ -Konzentrationen sind hierfür eine wahrscheinliche Erklärung. Auch in diesem Fall kann davon ausgegangen werden, daß kleinskalige konvektive Prozesse, die bei der Berechnung von Trajektorien nicht aufgelöst werden können, für den schnellen Transport der Luftmassen in die obere Troposphäre verantwortlich waren. Gegen Ende des Fluges wurde ein starker stratosphärischer Einfluß nachgewiesen.

Eine weiterentwickelte Version des Probensammlers, der Ende des Jahres 2001 zum Einsatz kommt, wird die zeitliche und räumliche Auflösung der CARIBIC-Messungen erhöhen. Um die steigende Zahl von Proben schneller messen zu können, muß die Analysenzeit von zur Zeit eineinhalb Stunden verringert werden. Erfahrungsgemäß führt die Verwendung von Wasserstoff als Trägergas zu einer Verringerung der Analysenzeit bei vergleichbarer Trennung der einzelnen Komponenten. Wie bereits im experimentellen Teil angemerkt, sollte eine

dynamische Verdünnung entwickelt werden, um die verschiedenen NMKW entsprechend ihrer stark unterschiedlichen, natürlichen Mischungsverhältnisse besser kalibrieren zu können. Relativ leicht zu realisieren ist der Einbau einer zusätzlichen Kalibrierschleife, um hoch konzentrierte, zertifizierte Proben bei internationalen Vergleichsexperimenten zuverlässiger messen zu können. Um die Alkene zuverlässiger zu messen, muß die Probenstabilität in den Edelstahlbehältern weiter untersucht werden. Messungen in anderen Laboratorien haben gezeigt, daß das Anfeuchten der Probenbehälter hilfreich ist, und daß alte Behälter zuverlässiger sind als neue Behälter. Darüber hinaus muß die Ursache für die Ausreißer bei der Kalibrierung von Benzol gefunden werden. Aufgrund des hohen Siedepunkts bzw. des niedrigen Dampfdrucks von Benzol, könnte der Einbau der gesamten Edelstahlleitungen und der Ventile in ein geheiztes Gehäuse die Kalibrierung und die Messung von Benzol zuverlässiger machen.

Die NMKW-Messungen des kontinuierlich wachsenden CARIBIC-Datensatz liefern wichtige Informationen über die Luftmassen in der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre. Verschiedene Quellen von Luftverschmutzung können mit Hilfe der NMKW eindeutig identifiziert werden, oftmals kann das chemische Alter einer Luftmasse abgeschätzt werden und die chemische Zusammensetzung hochreichender Konvektion charakterisiert werden. In Zukunft sollen die Ergebnisse der Messungen der halogenierten Kohlenwasserstoffe der UEA („University of East Anglia“, UK) mit den hier verwendeten Daten, einschließlich der NMKW-Messungen, und einer detaillierten Analyse der Trajektorien kombiniert werden.

## V Literaturverzeichnis

- Aikin, A. C., C. C. Gallagher, C. W. Spicer und M. W. Holdren, Measurement of methane and other light-hydrocarbons in the troposphere and lower stratosphere, *J. Geophys. Res.*, **92**, 3135-3138, 1987.
- Altshuller, A. P., Review - Natural volatile organic-substances and their effect on air-quality in the United-States, *Atmos. Environ.*, **17**, 2131-2165, 1983.
- Andreae, M. O., P. Artaxo, H. Fischer, S. R. Freitas, J. M. Gregoire, A. Hansel, P. Hoor, R. Kormann, R. Krejci, L. Lange, J. Lelieveld, W. Lindinger, K. Longo, W. Peters, M. de Reus, B. Scheeren, M. Dias, J. Strom, P. F. J. van Velthoven und J. Williams, Transport of biomass burning smoke to the upper troposphere by deep convection in the equatorial region, *Geophys. Res. Lett.*, **28**, 951-954, 2001.
- Apel, E. C. und J. G. Calvert, Initial results from the nonmethane hydrocarbon intercomparison experiment, *J. Chin. Chem. Soc.*, **41**, 279-286, 1994.
- Apel, E. C., J. G. Calvert und F. C. Fehsenfeld, The nonmethane hydrocarbon intercomparison experiment (NOMHICE): Tasks 1 and 2, *J. Geophys. Res.*, **99**, 16651-64, 1994.
- Apel, E. C., J. G. Calvert, T. M. Gilpin, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish und W. A. Lonneman, The nonmethane hydrocarbon intercomparison experiment (NOMHICE): Task 3, *J. Geophys. Res.*, **104**, 26069-26086, 1999.
- Ariya, P. A., H. Niki, G. W. Harris, K. G. Anlauf und D. E. J. Worthy, Polar sunrise experiment 1995: Hydrocarbon measurements and tropospheric Cl and Br-atoms chemistry, *Atmos. Environ.*, **33**, 931-938, 1999.
- Arlander, D. W., D. R. Cronn, J. C. Farmer, F. A. Menzia und H. H. Westberg, Gaseous oxygenated hydrocarbons in the remote marine troposphere, *J. Geophys. Res.*, **95**, 16391-403, 1990.
- Atkins, P. W., *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- Atkinson, R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic-compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, **86**, 69-201, 1986.
- Atkinson, R., Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds - A review, *Atmos. Environ.*, **24 A**, 1 - 41, 1990.
- Atkinson, R., Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [Review], *Atmos. Environ.*, **34**, 2063-2101, 2000.

- Atkinson, R., D. L. Baulch, R. A. Cox, R. F. J. Hampson, J. A. Kerr, M. J. Ross und J. Troe, Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Supplement VII, organic species, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28, 191-393, 1999.
- Atlas, E., W. Pollock, J. Greenberg, L. Heidt und A. M. Thompson, Alkyl nitrates, non-methane hydrocarbons, and halocarbon gases over the equatorial Pacific Ocean during SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, 98, 16933-47, 1993.
- Baars, B. und H. Schaller, *Fehlersuche in der Gaschromatographie: Diagnose aus dem Chromatogramm*, VCH, Weinheim, 1994.
- Baldy, S., G. Ancellet, M. Bessafi, A. Badr und D. L. S. Luk, Field observations of the vertical distribution of tropospheric ozone at the Island of Reunion (southern tropics), *J. Geophys. Res.*, 101, 23835-23849, 1996.
- Ball, W. P., R. R. Dickerson, B. G. Doddridge, J. Stehr, T. Miller, D. Savoie und T. P. Carsey, Bulk and size-segregated aerosol composition: Continental impacts during INDOEX 1999, *J. Geophys. Res.*, in Prüfung, 2001.
- Bange, H. W., R. Ramesh, S. Rapsomanikis und M. O. Andreae, Methane in surface waters of the Arabian Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 3547-3550, 1998.
- Bange, H. W., S. Rapsomanikis und M. O. Andreae, Nitrous oxide emissions from the Arabian Sea, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3175-3178, 1996.
- Bassford, M. R., P. G. Simmonds und G. Nickless, An automated system for near-real-time monitoring of trace atmospheric halocarbons, *Anal. Chem.*, 70, 958-965, 1998.
- Blake, D. R., N. J. Blake, T. W. Smith, O. W. Wingenter und F. S. Rowland, Nonmethane hydrocarbon and halocarbon distributions during Atlantic Stratocumulus Transition Experiment Marine Aerosol and Gas Exchange, June 1992, *J. Geophys. Res.*, 101, 4501-4514, 1996a.
- Blake, D. R., T. Y. Chen, T. Y. Smith, C. J. L. Wang, O. W. Wingenter, N. J. Blake, F. S. Rowland und E. W. Mayer, Three-dimensional distribution of nonmethane hydrocarbons and halocarbons over the northwestern Pacific during the 1991 Pacific Exploratory Mission (PEM-West A), *J. Geophys. Res.*, 101, 1763-1778, 1996b.
- Blake, D. R., D. F. Hurst, T. W. Smith, Jr., W. J. Whipple, T. Y. Chen, N. J. Blake und F. S. Rowland, Summertime measurements of selected nonmethane hydrocarbons in the Arctic and sub-Arctic during the 1988 Arctic Boundary Layer Expedition (ABLE 3A), *J. Geophys. Res.*, 97, 16559-16588, 1992.
- Blake, D. R. und F. S. Rowland, Global atmospheric concentrations and source strength of ethane, *Nature*, 321, 231-3, 1986.

- Blake, D. R., T. W. Smith, T.-Y. Chen, W. J. Whipple und F. S. Rowland, Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian wetlands, *J. Geophys. Res.*, *99*, 1699-1719, 1994.
- Blake, N. J., D. R. Blake, T. Y. Chen, J. E. Collins, G. W. Sachse, B. E. Anderson und F. S. Rowland, Distribution and seasonality of selected hydrocarbons and halocarbons over the western Pacific basin during PEM-West A and PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, *102*, 28315-28331, 1997.
- Blake, N. J., D. R. Blake, B. C. Sive, T. Y. Chen, F. S. Rowland, J. E. Collins, G. W. Sachse und B. E. Anderson, Biomass burning emissions and vertical distribution of atmospheric methyl halides and other reduced carbon gases in the South Atlantic region, *J. Geophys. Res.*, *101*, 24151-24164, 1996c.
- Blake, N. J., S. A. Penkett, K. C. Clemitshaw, P. Anwyl, P. Lightman, A. R. W. Marsh und G. Butcher, Estimates of atmospheric hydroxyl radical concentrations from the observed decay of many reactive hydrocarbons in well-defined urban plumes, *J. Geophys. Res.*, *98*, 2851-64, 1993.
- Boissard, C., B. Bonsang, M. Kanakidou und G. Lambert, Tropoz II - Global distributions and budgets of methane and light hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, *25*, 115-148, 1996.
- Bonsang, B. und C. Boissard, Global distribution of reactive hydrocarbons in the atmosphere, in *Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere*, pp. 209-265, Academic Press, 1999.
- Bonsang, B., C. Boissard, M. F. L. Cloarec, J. Rudolph und J. P. Lacaux, Methane, carbon monoxide and light non-methane hydrocarbon emissions from African Savanna burnings during the FOS/DECAFE experiment, *J. Atmos. Chem.*, *22*, 149-162, 1995.
- Bonsang, B., M. Kanakidou und G. Lambert, NMHC in the marine atmosphere: Preliminary results of monitoring at Amsterdam Island, *J. Atmos. Chem.*, *11*, 169-178, 1990.
- Bonsang, B., M. Kanakidou, G. Lambert und P. Monfray, The marine source of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> aliphatic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.*, *6*, 3-20, 1988.
- Bonsang, B., C. Polle und G. Lambert, Production of non-methane hydrocarbons by seawater, *Ann. Inst. océanogr.*, *69*, 125-128, 1993.
- Boryta, D. A. und A. J. Maas, Factors influencing rate of carbon dioxide reaction with lithium hydroxide, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, *10*, 489-494, 1971.
- Bottenheim, J. W. und M. F. Shepherd, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbon measurements at 4 rural locations across Canada, *Atmos. Environ.*, *29*, 647-664, 1995.

- Boudries, H. und J. W. Bottenheim, Cl and Br atom concentrations during a surface boundary layer ozone depletion event in the Canadian high Arctic, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 517-520, 2000.
- Brasseur, G. P., J. J. Orlando und G. S. Tyndall, *Atmospheric Chemistry and Global Change*, Oxford University Press, New York, 1999.
- Bräunlich, M., Study of the atmospheric carbon monoxide and methane using isotopic analysis, Dissertation thesis, Rupertus Carola University, Heidelberg, Germany, 2000.
- Brenninkmeijer, C. A. M., Measurement of the abundance of  $^{14}\text{C}$  in the atmosphere and the  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio of atmospheric CO, with application in New-Zealand and Antarctica, *J. Geophys. Res.*, 98, 10,595-10,614, 1993.
- Brenninkmeijer, C. A. M., P. J. Crutzen, H. Fischer, H. Güsten, W. Hans, G. Heinrich, J. Heintzenberg, M. Hermann, T. Immelmann, D. Kersting, M. Maiss, M. Nolle, A. Pitscheider, H. Pohlkamp, D. Scharffe, K. Specht und A. Wiedensohler, CARIBIC - Civil aircraft for global measurement of trace gases and aerosols in the tropopause region, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, 16, 1373-1383, 1999a.
- Brenninkmeijer, C. A. M., C. Koepfel, T. Röckmann, D. S. Scharffe, M. Bräunlich und V. Gros, Absolute measurement of the abundance of atmospheric carbon monoxide, *J. Geophys. Res.*, 106, 10003-10010, 2001.
- Brenninkmeijer, C. A. M., T. Röckmann, M. Bräunlich, P. Jöckel und P. Bergamaschi, Review of progress in isotope studies of atmospheric carbon monoxide, *Chemosphere - Global Change Science*, 1, 33-52, 1999b.
- Broadgate, W. J., Non-methane hydrocarbons in the marine environment, Ph.D. thesis, University of East Anglia, Norwich, UK, 1995.
- Butler, J. H., J. W. Elkins, C. M. Brunson, K. B. Egan, T. M. Thompson, T. J. Conway und B. D. Hall, Trace gases in and over the West Pacific and East Indian Oceans during the El Nino-Southern Oscillation event of 1987, National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), Boulder, CO, 1988.
- Camel, V. und M. Caude, Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air, *J. Chromatogr. A*, 710, 3-19, 1995.
- Chameides, W. L., F. Fehsenfeld, M. O. Rodgers, C. Cardelino, J. Martinez, D. Parrish, W. Lonneman, D. R. Lawson, R. A. Rasmussen, P. Zimmerman, J. Greenberg, P. Middleton und T. Wang, Ozone precursor relationship in the ambient atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 97, 6037-6055, 1992.

- Chan, S. H. und H. M. Wang, Effect of natural gas composition on autothermal fuel reforming products, *Fuel Process. Technol.*, *64*, 221-239, 2000.
- Crutzen, P. J. und M. O. Andreae, Biomass burning in the Tropics - Impact on atmospheric chemistry and biogeochemical cycles, *Science*, *250*, 1669-1678, 1990.
- Das, P. K., *Monsoons*, World Meteorological Organization, 1986.
- de Gouw, J. A., C. Warneke, H. A. Scheeren, C. van der Veen, M. Bolder, M. P. Scheele, J. Williams, S. Wong, L. Lange, H. Fischer und J. Lelieveld, Overview of the trace gas measurements onboard the Citation aircraft during the intensive field phase of INDOEX, *J. Geophys. Res.*, *106*, 28453-28467, 2001.
- de Laat, A. T. J., M. Zachariasse, G. J. Roelofs, P. van Velthoven, R. R. Dickerson, K. P. Rhoads, S. J. Oltmans und J. Lelieveld, Tropospheric O<sub>3</sub> distribution over the Indian Ocean during spring 1995 evaluated with a chemistry-climate model, *J. Geophys. Res.*, *104*, 13881-13893, 1999.
- de Nijs, R. C. M. und J. de Zeeuw, Aluminium oxide-coated fused-silica porous-layer open-tubular column for gas-solid chromatography of C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons, *J. Chromatogr.*, *279*, 41-48, 1983.
- de Zeeuw, J., R. C. M. de Nijs und L. T. Henrich, Adsorption chromatography on PLOT (Porous-Layer Open-Tubular) columns: A new look at the future of capillary GC, *J. Chromatogr. Sci.*, *25*, 71-83, 1987.
- DeMore, W. B., S. P. Sander, D. M. Golden, R. F. Hampson, M. J. Kurylo, C. J. Howard, A. R. Ravishankara, C. E. Kolb und M. J. Molina, Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, Evaluation 12, NASA, JPL, Pasadena, CA, 1997.
- Derwent, R. G., T. J. Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrescu, P. D. Nason, B. M. R. Jones und S. A. Pepler, Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmos. Environ.*, *34*, 297-312, 2000.
- des Tombe, K., D. K. Verma, L. Stewart und E. B. Reczek, Sampling and analyses of light hydrocarbons (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) - A review, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, *52*, 134 -144, 1991.
- Dewulf, J. und H. V. Langenhove, Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements, *J. Chromatogr. A*, *843*, 163-177, 1999.
- Donahue, N. M., J. G. Anderson und K. L. Demerjian, New rate constants for ten OH alkane reactions from 300 to 400 K: An assessment of accuracy, *J. Phys. Chem.*, *102*, 3121-3126, 1998.

- Donahue, N. M. und R. G. Prinn, In situ nonmethane hydrocarbon measurements on SAGA 3, *J. Geophys. Res.*, 98, 16915-32, 1993.
- Doskey, P. V., The effect of treating air samples with magnesium perchlorate for water removal during analysis for non-methane hydrocarbons, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 14, 724-728, 1991.
- Draxler, R. R. und G. D. Hess, An overview of the HYSPLIT\_4 modelling system for trajectories, dispersion, and deposition, *Aust. Meteorol. Mag.*, 47, 295-308, 1998.
- Ehhalt, D. H., F. Rohrer, A. Wahner, M. J. Prather und D. R. Blake, On the use of hydrocarbons for the determination of tropospheric OH concentrations, *J. Geophys. Res.*, 103, 18981-97, 1998.
- Ehhalt, D. H., J. Rudolph, F. X. Meixner und U. Schmidt, Measurements of selected C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons in the background troposphere: vertical and latitudinal variations, *J. Atmos. Chem.*, 3, 29-52, 1985.
- ESA/ESRIN, ATSR World Fire Atlas, European Space Agency, via Galileo Galilei, CP 64, 00044 Frascati, Italy.
- Ettre, L. S., J. V. Hinshaw und L. Rohrschneider, *Grundbegriffe und Gleichungen der Gaschromatographie*, Hüthig, Heidelberg, 1995.
- Farmer, C. T., P. J. Milne, D. D. Riemer und R. G. Zika, Continuous hourly analysis of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> non-methane hydrocarbon compounds in urban air by GC-FID, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 238-245, 1994.
- Ferek, R. J., J. S. Reid, P. V. Hobbs, D. R. Blake und C. Liousse, Emission factors of hydrocarbons, halocarbons, trace gases and particles from biomass burning in Brazil, *J. Geophys. Res.*, 103, 32107-32118, 1998.
- Fishman, J. und W. Seiler, Correlative nature of ozone and carbon-monoxide in the troposphere - Implications for the tropospheric ozone budget, *J. Geophys. Res.*, 88, 3662-3670, 1983.
- Frank, W. und H. Frank, The micro-trap: An alternative to cryofocussing in capillary gas chromatography, *Chromatographia*, 29, 571-574, 1990.
- Fraser, P. J., M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen und L. P. Steele, Tropospheric methane in the mid-latitudes of the southern hemisphere, *J. Atmos. Chem.*, 1, 125-135, 1984.
- Garg, A., S. Bhattacharya, P. R. Shukla und W. K. Dadhwal, Regional and sectoral assessment of greenhouse gas emissions in India, *Atmos. Environ.*, 35, 2679-2695, 2001.

- Gautrois, M., Untersuchung organischer Spurengase in der Troposphäre: Globale Verteilungen, jahreszeitliche Variationen und langfristige Trends, Dissertation an der Universität - Gesamthochschule, Duisburg, 1999.
- Geller, L. S., J. W. Elkins, J. M. Lobert, A. D. Clarke, D. F. Hurst, J. H. Butler und R. C. Myers, Tropospheric SF<sub>6</sub>: Observed latitudinal distribution and trends, derived emissions and interhemispheric exchange time, *Geophys. Res. Lett.*, *24*, 675-678, 1997.
- Goldstein, A. H., S. C. Wofsy und C. M. Spivakovsky, Seasonal variations of nonmethane hydrocarbons in rural New England: Constraints on OH concentrations in northern mid-latitudes, *J. Geophys. Res.*, *100*, 21023-21033, 1995.
- Goyet, C., F. J. Millero, D. W. Osullivan, G. Eiseid, S. J. McCue und R. G. J. Bellerby, Temporal variations of Pco(2) in surface seawater of the Arabian Sea in 1995, *Deep-Sea Res., Part I*, *45*, 609 ff., 1998.
- Granier, C., G. Petron, J. F. Muller und G. Brasseur, The impact of natural and anthropogenic hydrocarbons on the tropospheric budget of carbon monoxide, *Atmos. Environ.*, *34*, 5255-5270, 2000.
- Greenberg, J. P., D. Helmig und P. R. Zimmerman, Seasonal measurements of nonmethane hydrocarbons and carbon monoxide at the Mauna Loa Observatory during the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment 2, *J. Geophys. Res.*, *101*, 14581-98, 1996.
- Greenberg, J. P. und P. R. Zimmerman, Nonmethane hydrocarbons in remote tropical, continental, and marine atmospheres, *J. Geophys. Res.*, *89*, 4767-78, 1984.
- Greenberg, J. P., P. R. Zimmerman und P. Haagenson, Tropospheric hydrocarbon and CO profiles over the US West coast and Alaska, *J. Geophys. Res.*, *95*, 14015-26, 1990.
- Greenberg, J. P., P. R. Zimmerman, W. F. Pollock, R. A. Lueb und L. E. Heidt, Diurnal variability of atmospheric methane, nonmethane hydrocarbons, and carbon monoxide at Mauna Loa, *J. Geophys. Res.*, *97*, 10395-413, 1992.
- Gregory, G. L., H. E. Fuelberg, S. P. Longmore, B. E. Anderson, J. E. Collins und D. R. Blake, Chemical characteristics of tropospheric air over the tropical South Atlantic Ocean: Relationship to trajectory history, *J. Geophys. Res.*, *101*, 23957-23972, 1996.
- Gros, V., M. Bräunlich, T. Röckmann, P. Jöckel, P. Bergamaschi, C. A. M. Brenninkmeijer, W. Rom, W. Kutschera, A. Kaiser, H. E. Scheel, M. Mandl, J. van der Plicht und G. Possnert, Detailed analysis of the isotopic composition of CO and characterization of air masses arriving at Mount Sonnblick (Austrian Alps), *J. Geophys. Res.*, *106*, 3179-3193, 2001.

- Gros, V., N. Poisson, D. Martin, M. Kanakidou und B. Bonsang, Observations and modeling of the seasonal variation of surface ozone at Amsterdam Island - 1994-1996, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28103-28109, 1998.
- Grosjean, D. und E. L. Williams, Environmental persistence of organic-compounds estimated from structure reactivity and linear free-energy relationships: Unsaturated aliphatics, *Atmos. Environ.*, *26*, 1395-1405, 1992.
- Guenther, A., C. N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W. A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor und P. Zimmerman, A global-model of natural volatile organic-compound emissions, *J. Geophys. Res.*, *100*, 8873-8892, 1995.
- Gupta, M. L., R. J. Cicerone, D. R. Blake, F. S. Rowland und I. S. A. Isaksen, Global atmospheric distributions and source strengths of light hydrocarbons and tetrachloroethene, *J. Geophys. Res.*, *103*, 28219-35, 1998.
- Güsten, H. und G. Heinrich, On-line measurements of ozone surface fluxes: Part I. Methodology and instrumentation, *Atmos. Environ.*, *30*, 897-909, 1996.
- Haagen-Smit, A. J., Chemistry and physiology of Los Angeles smog, *Ind. Eng. Chem.*, *44*, 1342, 1952.
- Habram, M., J. Slemr und T. Welsch, Development of a dual capillary column GC method for the trace determination of C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> hydrocarbons in ambient air, *J. High Resolut. Chromatogr.*, *21*, 209-214, 1998.
- Hagerman, L. M. und V. P. Aneja, Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States, *Atmos. Environ.*, *31*, 4017-4038, 1997.
- Hansen, A. B. und F. Palmgren, Voc air pollutants in Copenhagen, *Sci. Total Environ.*, *190*, 451-457, 1996.
- Hastenrath, S., *Climate and Circulation of the Tropics*, D. Reidel, Dordrecht, NL, 1985.
- Haunold, A., E. Rosenberg und M. Grasserbauer, An improved sampling strategy for the measurement of VOCS in air, based on cooled sampling and analysis by thermodesorption-GC-MS/FID, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *67*, 157-172, 1997.
- Heijmans, H., J. de Zeeuw, J. Buyten, J. Peene und M. Mohnke, The use of PLOT columns in gas-chromatography, *Am. Lab.*, *26*, 28C-28H, 1994.
- Helmig, D., Air analysis by gas chromatography, *J. Chromatogr. A*, *843*, 129-146, 1999.
- Hermann, M., Development and application of an aerosol measurement system for use on commercial aircraft, Ph. D. thesis, Universität Leipzig, Germany, 2000.

- Hermann, M., F. Stratmann, M. Wilck und A. Wiedensohler, Sampling characteristics of an aircraft-borne aerosol inlet system, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, *18*, 7-19, 2001.
- Hewitt, C. N., G. L. Kok und R. Fall, Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air-pollution damage to alkene emitters, *Nature*, *344*, 56-58, 1990.
- Holleman, A. F. und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985.
- Hough, A. M., Development of a 2-dimensional global tropospheric model - Model chemistry, *J. Geophys. Res.*, *96*, 7325-7362, 1991.
- IPCC, Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate change 1994: Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS 92 emission scenarios, edited by J. T. Houghton et al. Houghton, Cambridge Univ. Press, New York, 1995.
- ISO/IEC 17025, General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories, Genf, 1999.
- Jobson, B. T., H. Niki, Y. Yokouchi, J. Bottenheim, F. Hopper und R. Leitch, Measurements of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons during the Polar Sunrise 1992 Experiment: Evidence for Cl atom and Br atom chemistry, *J. Geophys. Res.*, *99*, 25355-25368, 1994a.
- Jobson, B. T., Z. Wu, H. Niki und L. A. Barrie, Seasonal trends of isoprene, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada, *J. Geophys. Res.*, *99*, 1589-1599, 1994b.
- Jöckel, P., Cosmogenic <sup>14</sup>C as tracer for atmospheric chemistry and transport, Dissertation thesis, Rupertus Carola University, Heidelberg, Germany, 2000.
- Jöckel, P., M. G. Lawrence und C. A. M. Brenninkmeijer, Simulations of cosmogenic <sup>14</sup>C using the three-dimensional atmospheric model MATCH: Effects of <sup>14</sup>C production distribution and the solar cycle, *J. Geophys. Res.*, *104*, 11733-11743, 1999.
- Johnson, J. E., R. H. Gammon, J. Larsen, T. S. Bates, S. J. Oltmans und J. C. Farmer, Ozone in the marine boundary layer over the Pacific and Indian Oceans: Latitudinal gradients and diurnal cycles, *J. Geophys. Res.*, *95*, 11847-11856, 1990.
- Jonquière, I., A. Marengo, A. Maalej und F. Rohrer, Study of ozone formation and transatlantic transport from biomass burning emissions over West Africa during the airborne tropospheric ozone campaigns TROPOZ I and TROPOZ II, *J. Geophys. Res.*, *103*, 19059-19073, 1998.
- Kanakidou, M., B. Bonsang, J. C. Le Roulley, G. Lambert, D. Martin und G. Sennequier, Marine source of atmospheric acetylene, *Nature*, *333*, 51-2, 1988.

- Kato, S., H. Akimoto, T. Röckmann, M. Bräunlich und C. A. M. Brenninkmeijer, Stable isotopic compositions of carbon monoxide from biomass burning experiments, *Atmos. Environ.*, *33*, 4357-4362, 1999.
- Ko, M. K. W., N. D. Sze, W. C. Wang, G. Shia, A. Goldman, F. J. Murcray, D. G. Murcray und C. P. Rinsland, Atmospheric sulfur-hexafluoride - Sources, sinks and greenhouse warming, *J. Geophys. Res.*, *98*, 10499-10507, 1993.
- Koppmann, R., R. Bauer, F. J. Johnen, C. Plass und J. Rudolph, The distribution of light nonmethane hydrocarbons over the Mid-Atlantic: Results of the *Polarstern* cruise ANT-VII/1, *J. Atmos. Chem.*, *15*, 215-234, 1992.
- Krishnamurti, T. N., B. Jha, P. J. Rasch und V. Ramanathan, A high resolution global reanalysis highlighting the Winter Monsoon - Part I, reanalysis fields, *Meteorol. Atmos. Phys.*, *64*, 123-150, 1997.
- Kroeze, C. und A. R. Mosier, New estimates for emissions of nitrous oxide, in *Non-CO<sub>2</sub> Greenhouse Gases: Scientific Understanding, Control and Implementation*, edited by J. van Ham, A. P. M. Baede, L. A. Meyer und R. Ybema, pp. 45-64, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- Kurdziel, M., The effect of different drying agents on the analytical data for non-methane hydrocarbon concentrations in ambient air samples, *Chem. Anal. (Warsaw)*, *43*, 387-397, 1998.
- Lai, J. Y. K., E. Matisová, D. He, E. Singer und H. Niki, Evaluation of capillary gas chromatography for the measurement of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons in urban air samples for air pollution research, *J. Chromatogr.*, *643*, 77-90, 1993.
- Lal, S., M. Naja und A. Jayaraman, Ozone in the marine boundary layer over the tropical Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, *103*, 18907-18917, 1998.
- Lanzerstorfer, C. und H. Puxbaum, Volatile Hydrocarbons in and around Vienna, Austria, *Water, Air, and Soil Pollution*, *51*, 345-355, 1990.
- Lewis, A. C., J. B. McQuaid, N. Carslaw und M. J. Pilling, Diurnal cycles of short-lived tropospheric alkenes at a north Atlantic coastal site, *Atmos. Environ.*, *33*, 2417-2422, 1999.
- Liaw, S.-J., T.-L. Tso und J.-G. Lo, Measurement of C<sub>2</sub> - C<sub>6</sub> nonmethane hydrocarbons in the background atmosphere of Taiwan by using the canister-gas chromatography method, *Anal. Sci.*, *10*, 325-331, 1994.
- Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC, Boca Raton, 1995.
- Liljequist, G. H. und K. Cihak, *Allgemeine Meteorologie*, Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft, Braunschweig/Wiesbaden, 1984.

- Lobert, J. M. und J. Warnatz, Emissions from the combustion process in vegetation, in *Fire in the Environment: The Ecological, Atmospheric, and Climate Importance of Vegetation Fires (Report of the Dahlem Workshop held in Berlin 15-20 March 1992)*, edited by J. G. Goldammer und P. J. Crutzen, pp. 15-37, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 1993.
- Löfgren, L., P. M. Berglund, R. Nordlinder, G. Petersson und O. Ramnäs, Selective assessment of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> alkenes in air by adsorption sampling and gas chromatography, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *45*, 39-44, 1991.
- Maiss, M. und C. A. M. Brenninkmeijer, Atmospheric SF<sub>6</sub> - Trends, sources, and prospects, *Environ. Sci. Technol.*, *32*, 3077-3086, 1998.
- Maiss, M., L. P. Steele, R. J. Francey, P. J. Fraser, R. L. Langenfelds, N. B. A. Trivett und I. Levin, Sulfur hexafluoride - A powerful new atmospheric tracer, *Atmos. Environ.*, *30*, 1621-1629, 1996.
- Mak, J. E. und C. A. M. Brenninkmeijer, Compressed air sample technology for isotopic analysis of atmospheric carbon monoxide, *J. Atmos. Oceanic Technol.*, *11*, 425-431, 1994.
- Mak, J. E. und J. R. Southon, Assessment of tropical OH seasonality using atmospheric <sup>14</sup>CO measurements from Barbados, *Geophys. Res. Lett.*, *25*, 2801-2804, 1998.
- Matsueda, H., H. Inoue und M. Ishii, Latitudinal distributions of methane in the upper troposphere and marine boundary air over the Pacific in 1990, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 695-698, 1993.
- Mauzerall, D. L., J. A. Logan, D. J. Jacob, B. E. Anderson, D. R. Blake, J. D. Bradshaw, B. Heikes, G. W. Sachse, H. Singh und B. Talbot, Photochemistry in biomass burning plumes and implications for tropospheric ozone over the tropical South Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *103*, 8401-23, 1998.
- Mayol-Bracero, O. L., T. W. Kirchstetter, T. Novakov, M. O. Andreae, R. Gabriel und D. G. Streets, Carbonaceous aerosol over the Indian Ocean during INDOEX: Chemical characterization, optical properties, and probable sources, *J. Geophys. Res.*, *in Druck*, 2001.
- McClenny, W. A., J. D. Pleil, M. W. Holden und R. N. Smith, Automated cryogenic preconcentration and gas chromatographic determination of volatile organic compounds, *Anal. Chem.*, *56*, 2974-2951, 1984.
- McKeen, S. A. und S. C. Liu, Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses, *Geophys. Res. Lett.*, *20*, 2363-2366, 1993.

- McKeen, S. A., S. C. Liu, E. Y. Hsie, X. Lin, J. D. Bradshaw, S. Smyth, G. L. Gregory und D. R. Blake, Hydrocarbon ratios during PEM-West A - A model perspective, *J. Geophys. Res.*, *101*, 2087-2109, 1996.
- McKeen, S. A., M. Trainer, E. Y. Hsie, R. K. Tallamraju und S. C. Liu, On the indirect determination of atmospheric OH radical concentrations from reactive hydrocarbon measurements, *J. Geophys. Res.*, *95*, 7493-7500, 1990.
- McLafferty, F. W. und F. Tureček, *Interpretation of Mass Spectra*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1993.
- McMaster, M. und C. McMaster, *GC/MS: A Practical User's Guide*, VCH, New York, 1998.
- Mitra, A. P., INDOEX (India): Introductory note, *Curr. Sci.*, *76*, 886-889, 1999.
- Morris, R. A., T. M. Miller, A. A. Viggiano, J. F. Paulson, S. Solomon und G. Reid, Effects of electron and ion reactions on atmospheric lifetimes of fully fluorinated compounds, *J. Geophys. Res.*, *100*, 1287-1294, 1995.
- Mühle, J., A. Zahn, C. A. M. Brenninkmeijer, V. Gros und P. J. Crutzen, Air mass classification during the INDOEX Ronald Brown cruise using measurements of non-methane hydrocarbons, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, <sup>14</sup>C and δ<sup>18</sup>O(CO), *J. Geophys. Res.*, *in Druck*, 2001a.
- Mühle, J., A. Zahn, C. Koeppel, T. S. Rhee und C. A. M. Brenninkmeijer, Passenger aircraft measurements project CARIBIC: Upper tropospheric non-methane hydrocarbon distributions in the northern hemisphere, in *European Geophysical Society XXVI General Assembly*, Nice, France, 2001b.
- Naja, M., S. Lal, S. Venkataramani, K. S. Modh und D. Chand, Variabilities in O<sub>3</sub>, NO, CO and CH<sub>4</sub> over the Indian Ocean during winter, *Curr. Sci.*, *76*, 931-937, 1999.
- Namiesnik, J. und W. Wardencki, Water vapour removal from gaseous samples used for analytical purposes. A review, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *73*, 269-280, 1999.
- Novelli, P. C., T. J. Conway, E. J. Dlugokency und P. P. Tans, Recent changes in atmospheric carbon dioxide, methane and carbon monoxide, and the implications of these changes on global climate, *WMO Bulletin*, *44*, 32-37, 1995.
- Novelli, P. C., K. A. Masarie und P. M. Lang, Distributions and recent changes of carbon monoxide in the lower troposphere, *J. Geophys. Res.*, *103*, 19015-19033, 1998.
- Ohta, T., Rate constants for the reactions of diolefins with OH radicals in the gas-phase - Estimate of the rate constants from those for monoolefins, *J. Phys. Chem.*, *87*, 1209-1213, 1983.
- Ohta, T., Rate constants for the reactions of OH radicals with alkyl substituted olefins, *Int. J. Chem. Kinet.*, *16*, 879-886, 1984.

- Östermark, U., Characterization of volatile hydrocarbons emitted from a cat-cracking refinery, *Chemosphere*, *30*, 1813-1817, 1995.
- Parrish, D. D., C. J. Hahn, E. J. Williams, R. B. Norton, F. C. Fehsenfeld, H. B. Singh, J. D. Shetter, B. W. Gandrud und B. A. Ridley, Indications of photochemical histories of Pacific air masses from measurements of atmospheric trace species at Point Arena, California, *J. Geophys. Res.*, *94*, 15883-15901, 1992.
- Parrish, D. D., M. Trainer, V. Young, P. D. Goldan, W. C. Kuster, B. T. Jobson, F. C. Fehsenfeld, W. A. Lonneman, R. D. Zika, C. T. Farmer, D. D. Riemer und M. O. Rodgers, Internal consistency tests for evaluation of measurements of anthropogenic hydrocarbons in the troposphere, *J. Geophys. Res.*, *103*, 22339-22359, 1998.
- Parsons, R. L. und R. R. Dickerson, NOAA ship Ronald H. Brown: Study global climate variability, *Sea Tech.*, *40*, 39-45, 1999.
- Penkett, S. A., N. J. Blake, P. Lightman, A. R. W. Marsh, P. Anwyl und G. Butcher, The seasonal variation of nonmethane hydrocarbons in the free troposphere over the north Atlantic Ocean: Possible evidence for extensive reaction of hydrocarbons with the nitrate radical, *J. Geophys. Res.*, *98*, 2865-85, 1993.
- Penkett, S. A. und K. A. Brice, The spring maximum in photo-oxidants in the Northern Hemisphere troposphere, *Nature*, *319*, 655-657, 1986.
- Pickering, K. E., A. M. Thompson, Y. S. Wang, W. K. Tao, D. P. McNamara, V. Kirchhoff, B. G. Heikes, G. W. Sachse, J. D. Bradshaw, G. L. Gregory und D. R. Blake, Convective transport of biomass burning emissions over Brazil during Trace A, *J. Geophys. Res.*, *101*, 23993-24012, 1996.
- Pitts, J. N., Mechanismen der photochemischen Luftverschmutzung, *Angew. Chem.*, *87*, 18-33, 1975.
- Plass-Dülmer, C., R. Koppmann, M. Ratte und J. Rudolph, Light nonmethane hydrocarbons in seawater, *Global Biogeochem. Cycles*, *9*, 79-100, 1995.
- Ramacher, B., Messung organischer Spurengase in der arktischen Troposphäre: Hinweise auf einen halogeninduzierten Ozonabbau, Doktorarbeit an der Gerhard-Mercator-Universität, Duisburg, 1997.
- Ramacher, B., J. Rudolph und R. Koppmann, Hydrocarbon measurements in the spring arctic troposphere during the Arctoc 95 campaign, *Tellus*, *49B*, 466-485, 1997.
- Ramacher, B., J. Rudolph und R. Koppmann, Hydrocarbon measurements during tropospheric ozone depletion events: Evidence for halogen atom chemistry, *J. Geophys. Res.*, *104*, 3633-3653, 1999.

- Rasmussen, R. A., C. W. Lewis, R. K. Stevens, W. D. Ellenson und S. L. Dattner, Removing CO<sub>2</sub> from atmospheric samples for radiocarbon measurements of volatile compounds, *Environ. Sci. Technol.*, *30*, 1092-1097, 1996.
- Ratte, M., O. Bujok, A. Spitzky und J. Rudolph, Photochemical alkene formation in seawater from dissolved organic carbon - Results from laboratory experiments, *J. Geophys. Res.*, *103*, 5707-5717, 1998.
- Ravishankara, A. R., S. Solomon, A. A. Turnipseed und R. F. Warren, Atmospheric lifetimes of long-lived halogenated species, *Science*, *259*, 194-199, 1993.
- Rhoads, K. P., P. Kelley, R. R. Dickerson, T. P. Carsey, M. Farmer, D. L. Savoie und J. M. Prospero, Composition of the troposphere over the Indian Ocean during the monsoonal transition, *J. Geophys. Res.*, *102*, 18981-96, 1997.
- Riemer, D. D., P. J. Milne, R. G. Zika und W. H. Pos, Photoproduction of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in seawater, *Mar. Chem.*, *71*, 177-198, 2000.
- Rinsland, C. P., R. Zander, C. B. Farmer, R. H. Norton und J. M. Russell, III, Concentrations of ethane (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) in the lower stratosphere and upper troposphere and acetylene (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) in the upper troposphere deduced from Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy/Spacelab 3 spectra, *J. Geophys. Res.*, *92*, 11951-64, 1987.
- Roberts, J. M., The atmospheric chemistry of organic nitrates., *Atmos. Environ.*, *24A*, 243-287, 1990.
- Roedel, W., *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, Springer, Berlin, 2000.
- Rood, D., *A Practical Guide to the Care, Maintenance, and Troubleshooting of Capillary Gas Chromatographic Systems*, Hüthig, Heidelberg, 1995.
- Roths, J. und G. W. Harris, The tropospheric distribution of carbon monoxide as observed during the TROPOZ II experiment, *J. Atmos. Chem.*, *24*, 157-188, 1996.
- Rotzsche, H., *Stationary Phases in Gas Chromatography*, Elsevier, 1991.
- Rudolph, J., Two-dimensional distribution of light hydrocarbons: Results from the STRATOZ III experiment, *J. Geophys. Res.*, *93*, 8367-8377, 1988.
- Rudolph, J., The tropospheric distribution and budget of ethane, *J. Geophys. Res.*, *100*, 11369-11381, 1995.
- Rudolph, J. und D. H. Ehhalt, Measurements of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbons over the North Atlantic, *J. Geophys. Res.*, *86*, 11959-11964, 1981.
- Rudolph, J., D. H. Ehhalt und A. Khedim, Vertical profiles of acetylene in the troposphere and stratosphere, *J. Atmos. Chem.*, *2*, 117-124, 1984.

- Rudolph, J., D. H. Ehhalt und A. Tonnissen, Vertical profiles of ethane and propane in the stratosphere, *J. Geophys. Res.*, *80*, 7267-7272, 1981.
- Rudolph, J. und F. J. Johnen, Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the Atlantic in regions of low biological activity, *J. Geophys. Res.*, *95*, 20583-91, 1990.
- Rudolph, J., F. J. Johnen und A. Khedim, Problems connected with the analysis of halocarbons and hydrocarbons in the non-urban atmosphere, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *27*, 97-122, 1986.
- Rudolph, J. und A. Khedim, Hydrocarbons in the non-urban atmosphere: Analysis, ambient concentrations and impact on the chemistry of the atmosphere, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, *20*, 265-282, 1985.
- Rudolph, J., R. Koppmann und C. Plass-Dülmer, The budgets of ethane and tetrachloroethene - Is there evidence for an impact of reactions with chlorine atoms in the troposphere, *Atmos. Environ.*, *30*, 1887-1894, 1996.
- Rudolph, J., K. P. Müller und R. Koppmann, Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels, *Anal. Chim. Acta*, *236*, 197-211, 1990.
- Rudolph, J., B. Ramacher, C. Plass-Dülmer, K. P. Müller und R. Koppmann, The indirect determination of chlorine atom concentration in the troposphere from changes in the patterns of non-methane hydrocarbons, *Tellus*, *49B*, 592-601, 1997.
- Saito, T., Y. Yokouchi und K. Kawamura, Distributions of C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> hydrocarbons over the western North Pacific and eastern Indian Ocean, *Atmos. Environ.*, *34*, 4373-4381, 2000.
- Salstein, D. A., Mean properties of the atmosphere, in *Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere*, edited by H. B. Singh, van Nostrand Reinhold, New York, 1995.
- Sandholm, S. T., J. D. Bradshaw, G. Chen, H. B. Singh, R. W. Talbot, G. L. Gregory, D. R. Blake, G. W. Sachse, E. V. Browell, J. D. W. Barrick, M. A. Shipham, A. S. Bachmeier und D. Owen, Summertime tropospheric observations related to N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> distributions and partitioning over Alaska - Arctic boundary - Layer expedition 3A, *J. Geophys. Res.*, *97*, 16481-16509, 1992.
- Schomburg, G., *Gas Chromatography: A Practical Course*, VCH, Weinheim, 1990.
- Seinfeld, J. H. und S. N. Pandis, *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- Semadeni, M., D. W. Stocker und J. A. Kerr, The temperature-dependence of the OH radical reactions with some aromatic-compounds under simulated tropospheric conditions, *Int. J. Chem. Kinet.*, *27*, 287-304, 1995.

- Sheridan, P., A. Jefferson und J. Ogren, Vertical distributions of aerosol radiative properties over the Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, in *Prüfung*, 2001.
- Sillman, S., The relation between ozone, NO<sub>x</sub> and hydrocarbons in urban and polluted rural environments [Review], *Atmos. Environ.*, *33*, 1821-1845, 1999.
- Singh, H. B., W. Viezee, Y. Chen, J. Bradshaw, S. Sandholm, D. Blake, N. Blake, B. Heikes, J. Snow, R. Talbot, E. Browell, G. Gregory, G. Sachse und S. Vay, Biomass burning influences on the composition of the remote South Pacific troposphere: Analysis based on observations from PEM-Tropics-A, *Atmos. Environ.*, *34*, 635-644, 2000.
- Singh, H. B. und P. B. Zimmerman, Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons, in *Advances in Environmental Science & Technology*, edited by J. O. Nriagu, Wiley, Burlington, Ontario, 1992.
- Slemr, F., G. Baumbach, P. Blank, U. Corsmeier, F. Fiedler, R. Friederick, M. Habram, N. Kalthoff, D. Klemp, J. Kühlwein, K. Mannschreck, M. Möllmann-Coers, K. Nester, H.-J. Panitz, P. Rabl, J. Slemr, U. Vogt und B. Wickert, Evaluation of modeled spatially and temporarily highly resolved emission inventories of photochemical precursors for the city of Augsburg: The experiment EVA and its major results, *J. Atmos. Chem.*, in *Druck*, 2001a.
- Slemr, J., F. Slemr, R. Partridge, H. D'Souza und N. Schmidbauer, Accurate measurements of non-methane hydrocarbons in air (AMOHA): Three European intercomparisons, *J. Geophys. Res.*, *eingereicht*, 2001b.
- Smyth, S., J. Bradshaw, S. Sandholm, S. Liu, S. McKeen, G. Gregory, B. Anderson, R. Talbot, D. Blake, S. Rowland, E. Browell, M. Fenn, J. Merrill, S. Bachmeier, G. Sachse, J. Collins, D. Thornton, D. Davis und H. Singh, Comparison of free tropospheric Western Pacific air mass classification schemes for the PEM-West A experiment, *J. Geophys. Res.*, *101*, 1743-1762, 1996.
- Smyth, S., S. Sandholm, B. Shumaker, W. Mitch, A. Kanvinde, J. Bradshaw, S. Liu, S. McKeen, G. Gregory, B. Anderson, R. Talbot, D. Blake, S. Rowland, E. Browell, M. Fenn, J. Merrill, S. Bachmeier, G. Sachse und J. Collins, Characterization of the chemical signatures of air masses observed during the PEM experiments over the western Pacific, *J. Geophys. Res.*, *104*, 16243-16254, 1999.
- Spivakovsky, C. M., J. A. Logan, S. A. Montzka, Y. J. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. B. A. Jones, L. W. Horowitz, A. C. Fusco, C. A. M. Brenninkmeijer, M. J. Prather, S. C. Wofsy und M. B. McElroy, Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation, *J. Geophys. Res.*, *105*, 8931-8980, 2000.

- Stehr, J. W., W. P. Ball, R. R. Dickerson, B. G. Doddridge, C. Piety und J. E. Johnson, Latitudinal gradients in O<sub>3</sub> and CO during INDOEX 1999, *J. Geophys. Res.*, *in Druck*, 2001.
- Stohl, A., Computation, accuracy and applications of trajectories - A review and bibliography [Review], *Atmos. Environ.*, *32*, 947-966, 1998.
- Sultan, B. und S. Janicot, Abrupt shift of the ITCZ over West Africa and intra-seasonal variability, *Geophys. Res. Lett.*, *27*, 3353-3356, 2000.
- Talbot, R. W., J. E. Dibb, B. L. Lefer, J. D. Bradshaw, S. T. Sandholm, D. R. Blake, N. J. Blake, G. W. Sachse, J. E. Collins, B. G. Heikes, J. T. Merrill, G. L. Gregory, B. E. Anderson, H. B. Singh, D. C. Thornton, A. R. Bandy und R. F. Pueschel, Chemical characteristics of continental outflow from Asia to the troposphere over the western Pacific Ocean during February-March 1994 - Results from PEM-West B, *J. Geophys. Res.*, *102*, 28255-28274, 1997.
- Talukdar, R. K., S. C. Herndon, J. B. Burkholder, J. M. Roberts und A. R. Ravishankara, Atmospheric fate of several alkyl nitrates.1. Rate coefficients of the reactions alkyl nitrates with isotopically labelled hydroxyl radicals, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, *93*, 2787-2796, 1997.
- Taupin, F. G., M. Bessafi, S. Baldy und P. J. Bremaud, Tropospheric ozone above the southwestern Indian Ocean is strongly linked to dynamical conditions prevailing in the tropics, *J. Geophys. Res.*, *104*, 8057-8066, 1999.
- Taylor, J. R., *An Introduction to Error Analysis*, University Science Books, Sausalito, California, 1997.
- Thompson, A. M., K. E. Pickering, D. P. McNamara, M. R. Schoeberl, R. D. Hudson, J. H. Kim, E. V. Browell, V. Kirchhoff und D. Nganga, Where did tropospheric ozone over Southern Africa and the tropical Atlantic come from in October 1992 - Insights from TOMS, GTE TRACE A, and SAFARI 1992, *J. Geophys. Res.*, *101*, 24251-24278, 1996.
- Touaty, M., B. Bonsang, M. Kanakidou und N. Poisson, Monitoring and model comparison of the seasonal variation of tropospheric light hydrocarbons at Amsterdam Island, in *EUROTRAC Symposium*, edited by P. M. Borrell, P. Borrell, T. Cvitaš, K. Kelly und W. Seiler, 1996.
- Trusell, F. und H. Diehl, Efficiency of chemical desiccants, *Anal. Chem.*, *35*, 674-677, 1963.
- Upstill-Goddard, R. C., J. Barnes und N. J. P. Owens, Nitrous oxide and methane during the 1994 SW monsoon in the Arabian Sea/northwestern Indian Ocean, *J. Geophys. Res.*, *104*, 30067-30084, 1999.

- Verver, G. H. L., D. R. Sikka, J. M. Lobert, G. Stossmeister und M. Zachariasse, Overview of the meteorological conditions and atmospheric transport processes during INDOEX 1999, *J. Geophys. Res.*, *106*, 28399-28413, 2001.
- von Kuhlmann, R., Tropospheric Photochemistry of Ozone, its Precursors and the Hydroxyl Radical: A 3D-Modelling Study Considering Non-Methane Hydrocarbons, Johannes-Gutenberg Universität, Mainz, 2001.
- Warneck, P., *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego, CA, US, 2000.
- Westberg, H. und P. R. Zimmerman, Analytical methods used to identify non-methane organic compounds in ambient atmospheres, *Adv. Chem. Ser.*, *232*, 275-290, 1993.
- Wingenter, O. W., D. R. Blake, N. J. Blake, B. C. Sive, F. S. Rowland, E. Atlas und F. Flocke, Tropospheric hydroxyl and atomic chlorine concentrations, and mixing timescales determined from hydrocarbon and halocarbon measurements made over the Southern Ocean, *J. Geophys. Res.*, *104*, 21819-21828, 1999.
- Winkler, J., P. Blank, K. Glaser, M. Habram, C. Jambert, W. Jaeschke, S. Konrad, R. Kurtenbach, P. Lenschow, P. Perros, M. Pesch, H.-J. Prümke, B. Rappenglück, T. Schmitz, F. Slemr, A. Volz-Thomas und B. Wickert, Nonmethane hydrocarbon measurements in BERLIOZ: Characterization of the ground-based measurement sites and emission ratios derived from airborne measurements, *J. Atmos. Chem.*, *in Druck*, 2001.
- Wisthaler, A., A. Hansel, R. R. Dickerson und P. J. Crutzen, Organic trace gas measurements by PTR-MS during INDOEX 1999, *J. Geophys. Res.*, *akzeptiert*, 2001.
- Young, V. L., B. N. Kieser, S. P. Chen und H. Niki, Seasonal trends and local influences on nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian boreal forest, *J. Geophys. Res.*, *102*, 5913-5918, 1997.
- Zahn, A., C. A. M. Brenninkmeijer, P. J. Crutzen, G. Heinrich, H. Fischer, J. W. M. Cuijpers und P. F. J. van Velthoven, Distributions and relationships of O<sub>3</sub> and CO in the upper troposphere: The CARIBIC aircraft results 1997-2001, *J. Geophys. Res.*, *in Kürze eingereicht*, 2001.
- Zhang, C. D., Double ITCZs, *J. Geophys. Res.*, *106*, 11785-11792, 2001.
- Zimmerman, P. R., J. P. Greenberg und C. E. Westberg, Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon boundary-layer, *J. Geophys. Res.*, *93*, 1407-1416, 1988.

## VI Anhang

### VI.1 Mischungsverhältnisse und Konzentrationen

In der Atmosphärenchemie wird oft das Mischungsverhältnis anstelle von Konzentrationsangaben verwendet. Das molare Mischungsverhältnis einer Substanz ist definiert als die Stoffmenge der Substanz (in mol) in einem gegebenen Volumen dividiert durch die gesamte Stoffmenge aller Substanzen (in mol) in dem Volumen. Bei gasförmigen Substanzen wird die Stoffmenge  $n_i$  einer Substanz  $i$  auf die Summe der Stoffmenge aller gasförmige Komponenten einschließlich Wasserdampf  $n_{\text{gesamt (gasf., Wasserdampf)}}$  bezogen:

$$x = \frac{n_i}{n_{\text{gesamt(gasf., Wasserdampf)}}} \quad (\text{VI-1})$$

Das Volumenmischungsverhältnis  $x_V$  ist definiert als das Verhältnis der molaren Konzentration  $c_i$  dividiert durch die gesamte molare Konzentration des Gases [Seinfeld und Pandis, 1997]:

$$x_V = \frac{c_i}{c_{\text{gesamt(gasf., Wasserdampf)}}} \quad (\text{VI-2})$$

Unter der Voraussetzung, daß das ideale Gasgesetz gilt, sind das Volumenmischungsverhältnis und das molare Mischungsverhältnis äquivalent, da  $c_i = n_i/V_{\text{gesamt}}$  und  $c_{\text{gesamt}} = n/V_{\text{gesamt}}$ .

$$x_V = \frac{c_i}{c_{\text{gesamt(gasf., Wasserdampf)}}} \hat{=} \frac{n_i/V_{\text{gesamt}}}{n_{\text{gesamt(gasf., Wasserdampf)}}/V_{\text{gesamt}}} = x \quad (\text{VI-3})$$

Der Vorteil von molaren Mischungsverhältnissen bzw. Volumenmischungsverhältnissen gegenüber Konzentrationsangaben ist, daß sie unabhängig von Druck und Temperatur. Konzentrationsangaben ( $\text{mol/m}^3$ ) hängen durch das ideale Gasgesetz von Druck und Temperatur ab. Molare Mischungsverhältnisse bzw. Volumenmischungsverhältnisse werden in ppm („parts per million“), ppb („parts per billion“) und ppt („parts per billion“) angegeben, in SI Einheiten entspricht dies  $\mu\text{mol/mol}$ ,  $\text{nmol/mol}$  und  $\text{pmol/mol}$ . Die in dieser Arbeit gemessenen Luftproben sind getrocknet, so daß die ermittelten Mischungsverhältnisse auf trockene Luft bezogen sind.

### VI.2 Anfertigung der Anreicherungs-kapillare und Temperaturregelung

Die Anreicherungs-kapillare wird aus einer 30 cm langen 1/16“ Edelstahlkapillare (I.D. 0,03“) hergestellt. Um die einzubringende Packung aus porösen Kieselgel-Perlen (Unibeads 1S, 60/80 mesh, Alltech) in der Edelstahlkapillare zu fixieren, wird zunächst ein kleiner Pfropfen Glaswolle 10 cm vom linken Ende der Kapillare entfernt plaziert. Dazu wird eine

kleine Menge silanisierte Glaswolle (ca. 20 Fäden) zwischen den Fingern gedreht und mit einer Schere abgeschnitten, so daß keine Glasfasern überstehen. Dieses Bündel wird in die 1/16“ Kapillare eingebracht, mit Hilfe zweier Federstahlröhre (A.D. 0,7 mm) leicht verdichtet und 10 cm vom linken Ende der Kapillare entfernt plaziert. Auf diese Weise werden 1 bis 2 weitere Bündel Glaswolle eingebracht, bis sich ein ca. 1 mm breiter Pfropfen gebildet hat. Durch Anlegen eines leichten Vakuums an der linken Seite der Kapillare und Einsaugen der Kieselgel-Perlen wird, unter leichtem Vibrieren der Kapillare, eine gleichmäßige, 10 cm breite Packung aufgebaut. Die rechte Seite der Packung wird darauf, analog zu der linken Seite, mit einem ca. 1 mm breiten Pfropfen aus Glaswolle fixiert. Um sicher zu stellen, daß keine Bestandteile der Packung austreten, wird die gepackte Kapillare, vor Einbau in das analytische System, abwechselnd in beide Richtungen gespült (He, 300 ml/min). Flüchtige Verunreinigungen werden bei ca. 200 °C desorbiert (gereinigtem He 6.0, 60 ml/min). Um den gepackten Teil der Kapillaren gleichmäßig in einem Dewar kühlen zu können, werden die mittleren 10 cm der Kapillaren zu einer waagerechten Schleife gebogen. Die beiden Enden (jeweils 10 cm) der Kapillare werden durch Löcher im Deckel des Dewar geführt (I.D. 4 mm, Abstand 35 mm) und thermisch durch Glaseinsätze gegen das Deckelmaterial (Teflon) isoliert. Ein am Rand des Deckels angebrachtes Loch (I.D. 8 mm) nimmt die Stromzufuhr der Kühlung sowie die Thermolemente auf und dient zum Druckausgleich.

### **VI. 2. 1    Temperaturregelung der Anreicherungskapillare**

Der gepackte Teil der Kapillare ist waagrecht in einem Dewar installiert, der bis zu einem bestimmten Niveau mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist. Durch elektrische Heizung eines in den flüssigen Stickstoff eingebrachten Widerstands wird der Stickstoff verdampft, so daß der Gasraum die Kapillare auf - 170 °C abkühlt. Die Thermodesorption erfolgt, indem die Kapillare mittels direkter Widerstandsheizung innerhalb von ~ 3 Sekunden von - 170 °C auf 150 °C erhitzt wird. Die benötigte Heizspannung (13 V~) wird mit zwei ~ 1 cm breiten Kupferklemmen auf die Kapillare übertragen. Der Eigenwiderstand der Anreicherungskapillaren ist kleiner als die Summe der Widerstände der Verschraubungen und Kapillaren, die diese mit dem analytischen System verbinden (A.D. 1/16“, SS, insgesamt ca. 80 cm), so daß nur die Anreicherungskapillare signifikant aufgeheizt wird. Zur Erfassung der Temperatur sind zwei Thermolemente (Typ K, A.D. 0,003“, Omega Engineering, USA) an der Anreicherungskapillare mit Weichlot und säurefreiem Flußmittel (um Korrosion zu vermeiden) angelötet. Die Masse dieser Thermolemente und des verwendeten Weichlots, ist gering im Verhältnis zur Masse der Kapillare, wodurch eine schnelle, präzise Erfassung und Regelung der Temperatur der

Anreicherungs-kapillare ermöglicht wird. Die Regelung der Kühlung ( $-170\text{ °C} \pm 0,6\text{ °C}$ ) und der Heizung ( $150\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ ) erfolgt mit zwei externen Steuergeräten die durch das Steuerprogramm des Gaschromatographen an- und ausgeschaltet werden.

### VI. 3 Referenzgasmischung (RGM)

Die zertifizierte Referenzgasmischung (Zylindernummer A003533) wurde vom NPL („National Physical Laboratory“, UK) hergestellt und besteht aus einer Mischung von 30 Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen in Stickstoff. Die Mischung wurde durch zwei aufeinanderfolgende gravimetrische Verdünnungen aus einem gravimetrischen Primärstandard (Zylindernummern 0637A) im Dezember 1998 hergestellt. Die Ausgangsmaterialien wurden gaschromatographisch auf ihre Reinheit getestet. Die erhaltene Referenzgasmischung wurde mit einer zweiten Mischung identisch hergestellten gaschromatographisch verglichen. Vom NPL wird mindestens eine zweijährige Stabilität garantiert.

Tabelle 19. Mischungsverhältnisse und Unsicherheit der Referenzgasmischung

| Substanz              | Konzentration und Unsicherheit (ppb) <sup>1)</sup> | Substanz               | Konzentration und Unsicherheit (ppb) <sup>1)</sup> |
|-----------------------|--|------------------------|--|
| Ethan                 | $7,55 \pm 0,15 \cong 2,0\%$                        | <i>trans</i> -2-Penten | $4,50 \pm 0,10 \cong 2,2\%$                        |
| Ethen                 | $11,80 \pm 0,20 \cong 1,7\%$                       | <i>cis</i> -2-Penten   | $1,71 \pm 0,03 \cong 1,8\%$                        |
| Acetylen              | $9,85 \pm 0,20 \cong 2,0\%$                        | Isopren                | $2,05 \pm 0,04 \cong 2,0\%$                        |
| Propan                | $2,86 \pm 0,05 \cong 1,7\%$                        | 2-Methylpentan         | $3,54 \pm 0,05 \cong 1,4\%$                        |
| Propen                | $7,45 \pm 0,15 \cong 2,0\%$                        | 3-Methylpentan         | $4,05 \pm 0,05 \cong 1,2\%$                        |
| Propin                | $3,21 \pm 0,05 \cong 1,6\%$                        | Cyclohexan             | $3,71 \pm 0,05 \cong 1,3\%$                        |
| Butan                 | $2,88 \pm 0,05 \cong 1,7\%$                        | Hexan                  | $1,97 \pm 0,04 \cong 2,0\%$                        |
| Isobutan              | $3,34 \pm 0,05 \cong 1,5\%$                        | Benzol                 | $3,81 \pm 0,05 \cong 1,3\%$                        |
| 1-Buten               | $3,70 \pm 0,05 \cong 1,4\%$                        | Heptan                 | $3,08 \pm 0,05 \cong 1,6\%$                        |
| Isobuten              | $3,17 \pm 0,05 \cong 1,6\%$                        | Toluol                 | $3,58 \pm 0,05 \cong 1,4\%$                        |
| <i>trans</i> -2-Buten | $2,47 \pm 0,05 \cong 2,0\%$                        | Ethylbenzol            | $1,97 \pm 0,04 \cong 2,0\%$                        |
| <i>cis</i> -2-Buten   | $2,64 \pm 0,05 \cong 1,9\%$                        | <i>o</i> -Xylol        | $1,11 \pm 0,02 \cong 1,8\%$                        |
| 1,3-Butadien          | $5,90 \pm 0,10 \cong 1,7\%$                        | <i>m</i> -Xylol        | $1,56 \pm 0,02 \cong 1,3\%$                        |
| Pentan                | $2,94 \pm 0,05 \cong 1,7\%$                        | 1,2,4-Trimethylbenzol  | $1,26 \pm 0,02 \cong 1,6\%$                        |
| Isopentan             | $1,32 \pm 0,02 \cong 1,5\%$                        | 1,3,5-Trimethylbenzol  | $1,03 \pm 0,02 \cong 1,9\%$                        |

1) Die angegebene Unsicherheit der Mischungsverhältnisse der NMKW basieren auf der Standardabweichung multipliziert mit einem Faktor, so daß ein Konfidenzintervall von etwa 95 % gewährleistet wird.

## VI. 4 Physikalische Eigenschaften einiger NMKW

Tabelle 20. Dampfdrücke einiger Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe bei 25 °C

| Substanz              | Dampfdruck (25 °C)<br>(hPa) | Substanz               | Dampfdruck (25 °C)<br>(hPa) |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|
| Ethan                 | 43.550                      | Pentan                 | 683                         |
| Ethen                 | > 40.000                    | Isopentan              | 917                         |
| Acetylen              | 50.930                      | <i>trans</i> -2-Penten | 674                         |
| Propan                | 9.390                       | <i>cis</i> -2-Penten   | 660                         |
| Propen                | 12.120                      | Isopren                | 734                         |
| Propin                | 5.810                       | 2-Methylpentan         | 282                         |
| Butan                 | 2.420                       | 3-Methylpentan         | 253                         |
| Isobutan              | 3.000                       | Cyclohexan             | 130                         |
| 1-Buten               | 2.960                       | Hexan                  | 202                         |
| Isobuten              | 3.480                       | Benzol                 | 127                         |
| <i>Trans</i> -2-Buten | 2.340                       | Heptan                 | 61                          |
| <i>cis</i> -2-Buten   | 2.140                       | Toluol                 | 38                          |
| 1,3-Butadien          | 2.970                       |                        |                             |

[Lide, 1995]