6 Ergebnisse – analytische Methodenentwicklung

6.1 Derivatisierung und gaschromatographische Analyse

6.1.1 Reaktion mit PFBHA / Identifizierung

Die Umsetzung von Carbonylverbindungen mit PFBHA hat gegenüber anderen Derivatisierungsmitteln (siehe Kapitel 3.1) folgende Vorteile:

- die Carbonylverbindungen reagieren ungeachtet weiterer Funktionalitäten (Doppelbindungen, Hydroxygruppen) gleichermaßen gut.
- bei der Reaktion mit Dicarbonylverbindungen entstehen keine Monoderivate (entsprechender Überschuß an PFBHA vorausgesetzt).

Dies führt dazu, daß man bei der Auswahl der Analyten keinerlei Einschränkungen unterworfen ist. Insgesamt wurden 51 Carbonylverbindungen als Standardkomponenten eingesetzt, die man anhand ihrer Retentionszeiten und MS-Daten identifizierten konnte.
In Abbildung 6-1 ist ein Chromatogramm mit 32 PFBHA-Carbonylverbindungen dargestellt:

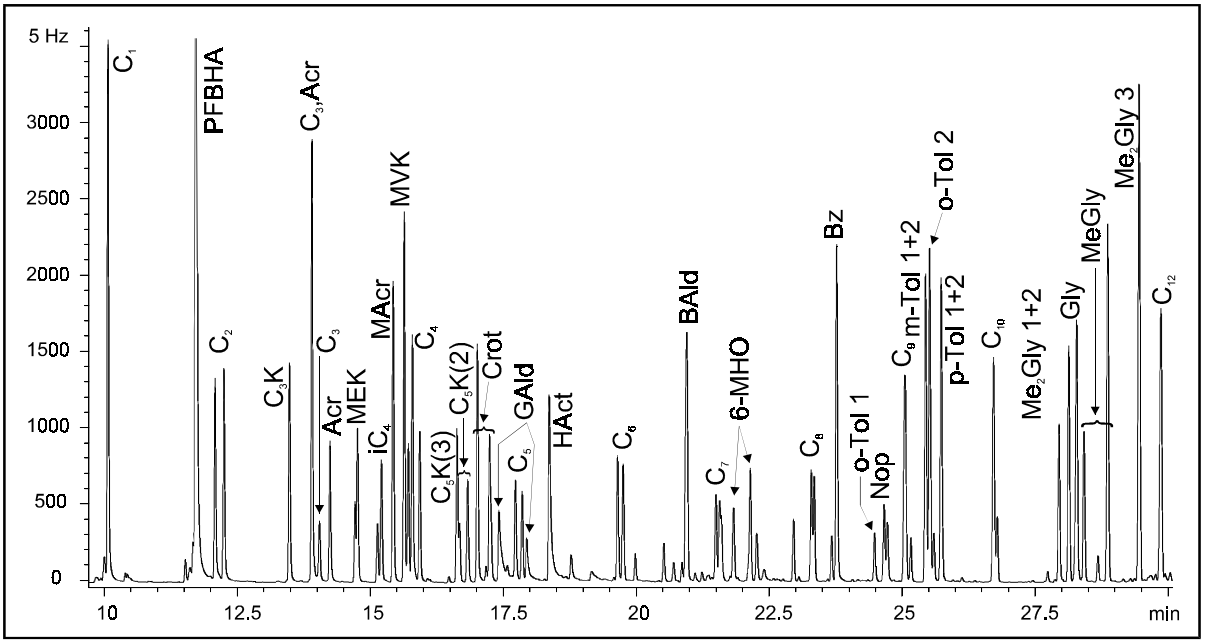


Abbildung 6-1: Chromatogramm PFBHA-Carbonylverbindungen

32 PFBHA-Derivate (Abkürzungen: siehe Tabelle 6-1)
GC-Konfiguration II, Methode SV-100
Reaktion: RCHO-Standard (1 ml, 250 nM) + PFBHA-Lösung (0.1 ml, 0.12 M) 70°C, 15 min
Extraktion: 4 x 0.5 ml Hexan, 3 x 1 ml HCl (0.1 M)

Die Standardkomponenten (plus Abkürzungen) sind ihrer Funktionalität nach in Tabelle 6-1 aufgelistet:

Tabelle 6-1: Standard-Carbonylverbindungen

Gruppe	Einzelkomponenten	Abkürzung
lineare Aldehyde	Formaldehyd bis Tetradecanal	C_1 – C_{14}
verzweigte Aldehyde	Isobutyraldehyd (2-),3-Methylbutyraldehyd 2-Methylvaleraldehyd 2-Methylundecanal	iC_4 $iC_5(2)$, $iC_5(3)$ $iC_6(2)$ $iC_{12}(2)$
Ketone	Aceton Methylethylketon 2-Pentanon, 3-Pentanon 2-Hexanon, 3-Hexanon	C_3K MEK $C_5K(2)$, $C_5K(3)$ $C_6K(2)$, $C_6K(3)$
ungesättigte Carbonyl-verbindungen	Acrolein Methacrolein Methylvinylketon Crotonaldehyd	Acr MAcr MVK Crot
Dicarbonylverbindungen	Glyoxal Methylglyoxal Biacetyl Acetylaceton Glutardialdehyd 2,3-Pentadion	Gly MeGly Me_2Gly --- --- ---
Hydroxycarbonyl-verbindungen	Glykolaldehyd Hydroxyaceton	GAld HAct
aromatische Carbonylver-bindungen und Chinone	Benzaldehyd o-, m-, p-Tolylaldehyd Dimethylbenzaldehyd Phenylacetaldehyd Acetophenon p-Benzochinon	Bz o-,m-,p-Tol --- $Ph\text{-}C_2$ AcAc p-Benz
biogene Aldehyde & Ketone	Blätteraldehyd 6-Methyl-5-hepten-2-on 4-Oxopentanal 4-Acetyl-1-methylcyclohexen Nopinon Pinonaldehyd	BAld 6-MHO 4-OPA 4-AMCH Nop PinonCHO
		Σ = 51

6.1.2 Probenvorbereitung

Um einen konstanten und möglichst vollständigen Umsatz zu erreichen, muß das Derivatisierungsmittel im Überschuß zu den Carbonylverbindungen vorliegen. Generell reagieren Ketone schlechter mit PFBHA als Aldehyde. In Abänderung zu früheren Untersuchungen [52] wurde daher die Reaktionstemperatur von 25°C auf 70°C erhöht.
Bei Reaktionen in der Flüssigphase beträgt das molare Verhältnis PFBHA/Carbonylverbindung mindestens 100:1; auf den PFBHA-Kartuschen liegt das Reagenz in etwa 800-fachem Überschuß vor.
(Annahmen: 10 ppb Gesamt-RCHO, 30 l Luft, 3 mg PFBHA/Kartusche).

Der hohe PFBHA-Anteil im Hexan-Extrakt (Flüssigreaktion) bzw. Hexan-Eluat (Kartuschenderivatvisierung) verschlechtert durch das Peaktailing des PFBHA die chromatographische Trennung. Dies trifft insbesondere auf die Signale von Acetaldehyd zu, die nicht mehr ausreichend genau quantifiziert werden können. Das Problem verschärft sich, wenn man zu größeren Injektionsvolumina übergeht.

Im Rahmen der analytischen Methodenentwicklung wurde das Probevolumen in der Reihe 5 µl → 25 µl → 100 µl erhöht. Dies erforderte eine Strategie, um den PFBHA-Gehalt im Meßextrakt zu verringern, ohne die Konzentrationen der PFBHA-Derivate zu verändern. Da das Reagenz die polarste Verbindung im Meßextrakt ist, konnte das Problem durch Rückextraktion(en) der Hexanphase mit 0.1 molarer Salzsäure gelöst werden (siehe Abbildung 6-2). Bei Flüssigphasenreaktionen wurde einmal, bei Kartuschenprobenahmen dreimal rückextrahiert.

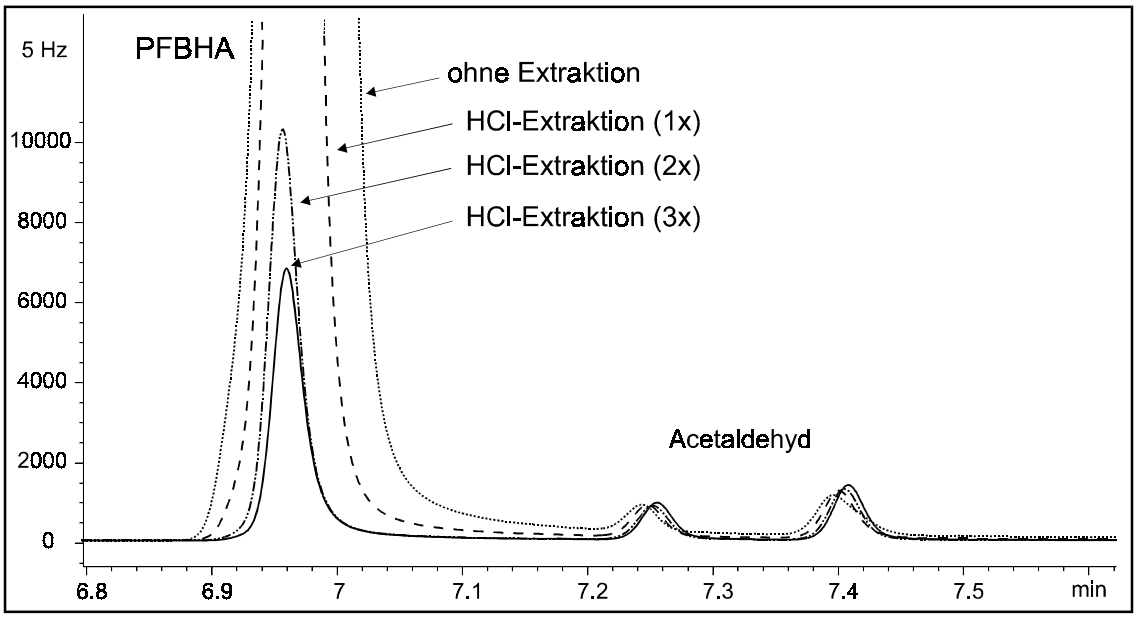


Abbildung 6-2: Rückextraktion von PFBHA mit HCl (0.1 M)

Mit zwei identischen Proben eines PFBHA-Carbonylkomponentenstandards sollte der Verlust von PFBHA-Derivaten überprüft werden. Während die eine Probe nicht extrahiert wurde, schüttelte man die andere Probe dreimal mit Salzsäure aus. Das Ergebnis ist in Abbildung 6-3 zu sehen:

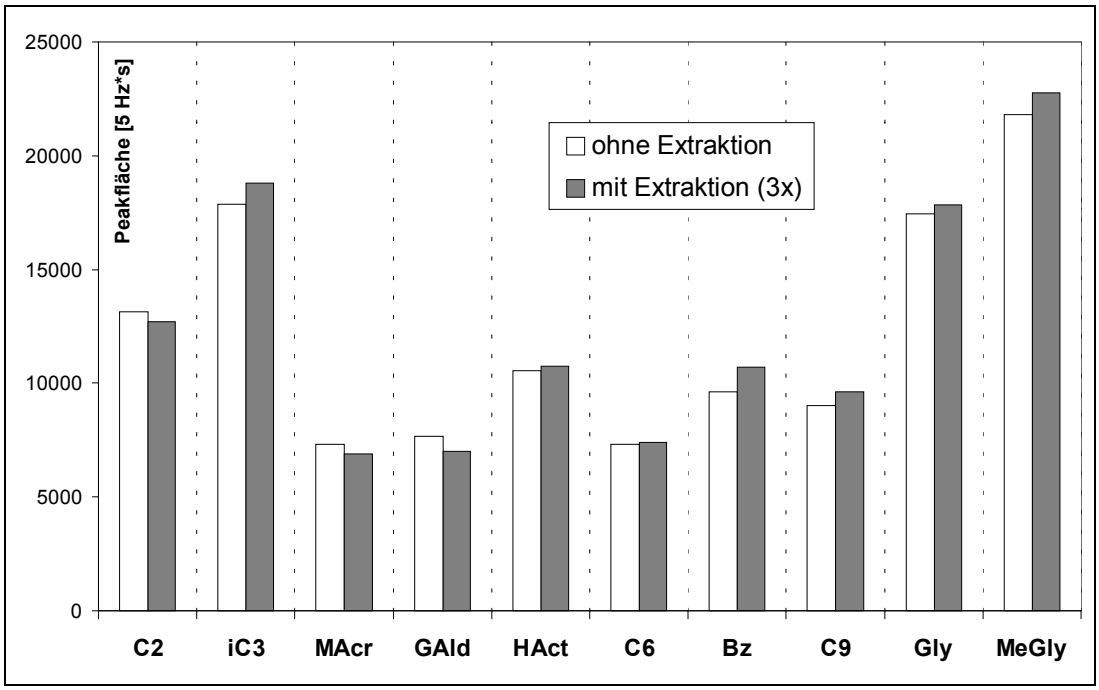


Abbildung 6-3: Extraktionsversuch

- Die Peakflächenunterschiede liegen zwischen 1-5 Prozent (GAld, Bz < 10%) bei allen PFBHA-Derivaten. Dies bedeutet, daß innerhalb der Meßunsicherheit kein Verlust von Analyten durch die Extraktion auftritt.

6.1.3 Injektion großer Probevolumina

Die Injektion großer Probevolumina hat den Zweck, die Nachweisempfindlichkeit des analytischen Verfahrens zu erhöhen. Durch die Probenvorbereitung fallen 1-2 ml Meßeluat bzw. Meßextrakt (Kartusche/Flüssigphasenreaktion) an. Dieses Volumen kann nur zu einem geringen Teil durch eine herkömmliche on-column-Injektion in den Gaschromatographen überführt werden.

Abhilfe schafft der Einsatz eines temperaturprogrammierbaren Injektors (PTV-Injektor ≡ programmed temperature vaporizing injector). Das Aufgabevolumen kann drastisch erhöht werden, da das Lösemittel nicht in die Trennsäule gelangt, sondern im Injektor unter kontrollierten Bedingungen verdampft wird. Das Prinzip dieser sogenannten "solvent split Einspritzung" ist in Abbildung 6-4 dargestellt:

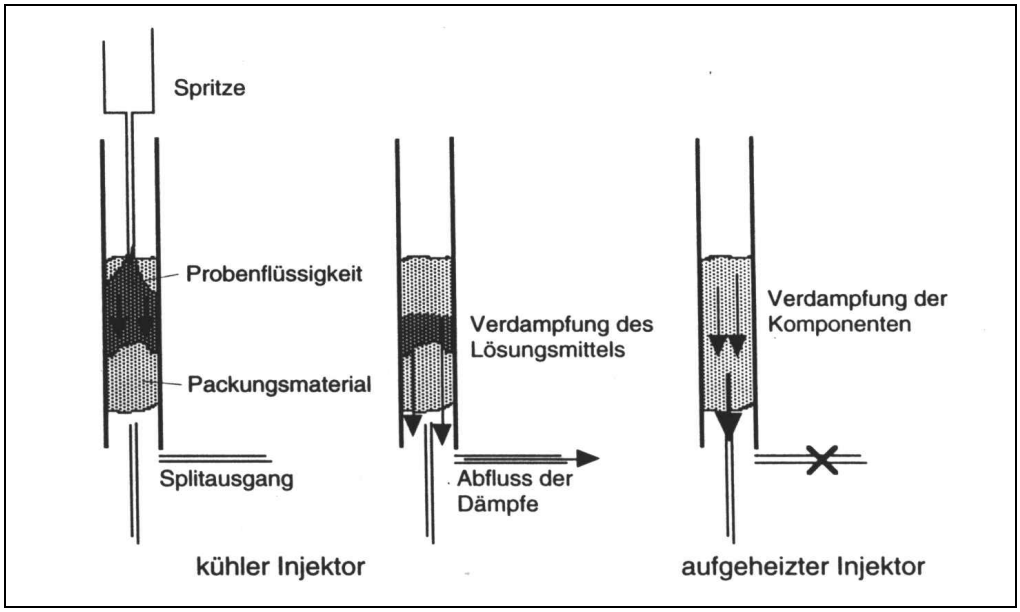


Abbildung 6-4: Konzept PTV solvent split Einspritzung, nach [219]

Der Injektionsvorgang gliedert sich in folgende Abschnitte:

- Injektion der Probe und Aufnahme durch das Packungsmaterial.
- Abdampfung des Lösemittels durch den geöffneten Splitausgang bei Injektoranfangs-temperatur.
- Thermodesorption der Analyten unter splitless-Bedingungen.

Bei dieser Art der Probeaufgabe können zwei **Extremzustände** auftreten, die durch eine sorgfältige Injektorsteuerung optimiert werden müssen:

1. Co-Verdampfung leichtflüchtiger Analyten

Bei der Abdampfung und Abführung des Lösemittels besteht die Gefahr, daß man leichtflüchtige Analyten verliert. Verluste treten auf, wenn die chromatographische Migration der Analyten durch die Injektorkammer, verursacht durch Trägergas und Lösemitteldämpfe, zu schnell ist.

Folgende Strategien erweisen sich als wirkungsvoll, um die Co-Verdampfung zu minimieren:

- Niedrige Lösemittelsiedetemperatur
- Tiefe Injektoranfangstemperatur und hoher Splitfluß
  Prinzipiell ist eine möglichst niedrige Injektortemperatur zu wählen. Man benötigt dann einen hohen Trägergasfluß, um die (stärker verdünnten) Lösemitteldämpfe abzuführen. Ein hoher Splitfluß vergrößert das Splitverhältnis, d.h. es gelangen weniger Lösemitteldämpfe in die Trennsäule.
- Packung der Verdampferkammer
  Durch eine Packung im Injektorinsert (z.B.: silanisierte Glaswolle, Tenax) erhöht sich die Retention der Probekomponenten. Die Packung ist außerdem in der Lage ein größeres Flüssigkeitsvolumen bei der Injektion aufzunehmen. Nachteilig sind die höheren Desorptionstemperaturen, die die thermische Belastung der Probe vergrößern.
- "Solvent-trapping"-Effekt
  Die Retention der Analyten im Injektor verringert sich schlagartig mit dem Verschwinden der letzten flüssigen Lösemittelanteile im Injektor in der Injektorpackung. Die Lösemittelausblendung darf daher nicht vollständig sein.

2. Lösemittelüberladung

Die positiven Eigenschaften des "Solvent-trapping"-Effektes kehren sich ins Negative, wenn zuviel Lösemittel in der Injektorkammer verbleibt. Beim anschließenden Aufheizen des Injektors für die Thermodesorption treten folgende Probleme auf:

- Rückschlag der Lösemitteldampfwolke in das Trägergassystem:
  Die schlagartige Aufheizung des Injektors bewirkt die sofortige Verdampfung des Lösemittels. Die relativ kleine Injektorkammer kann das Dampfvolumen nicht aufnehmen, so daß das Analyt/Lösemittelgemisch in andere Bereiche der Gaszuführungen ausweicht und dort kondensiert. Durch langsamere Wiederverdampfung kann es zu Störsignalen oder einem höherem Untergrund in den folgenden Chromatogrammen kommen.
- Peakdeformation durch raumkonstante Bandenverbreiterung:
  Die Probe wird durch die Thermodesorption in die Säule überführt und kondensiert dort. Gelangt zuviel Lösemittel in die Trennsäule, so spreitet dieses über einen weiten Bereich und vergrößert dadurch die Anfangsbanden der Analyten. Dieser Effekt wirkt sich auf die höhersiedenen Analyten stärker aus als auf die Leichtsieder.

In Abbildung 6-5 sind Chromatogramme abgebildet, die die Auswirkungen der Co-Verdampfung bzw. der Lösemittelüberladung im Vergleich zu einem optimierten Analysenlauf demonstrieren:

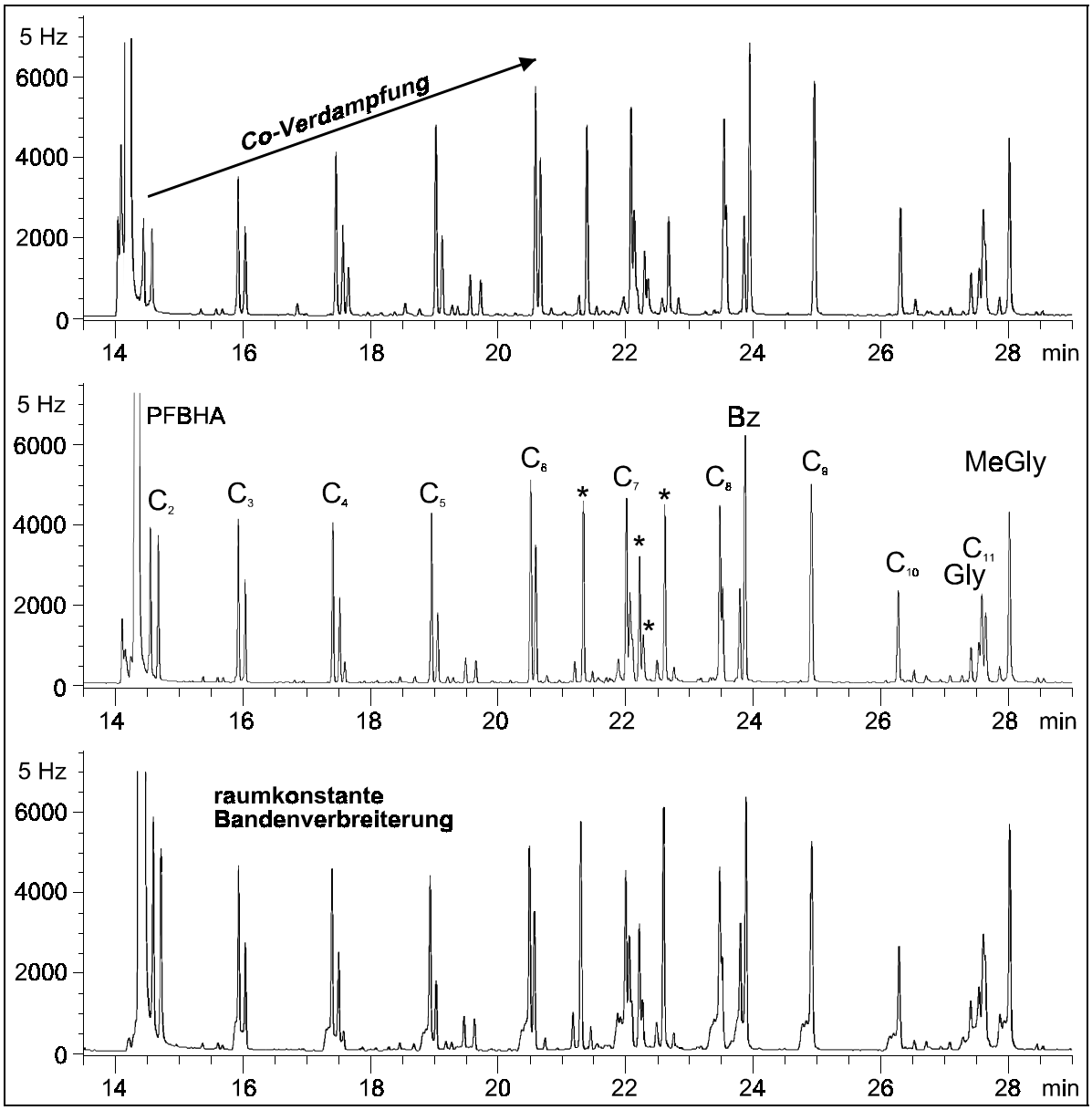


Abbildung 6-5: Injektionseffekte bei der PTV solvent split Einspritzung
Injektionsvolumen: Multiple Einspritzung mit 4 x 25 µl
Variation: Autosampler-Repetitionszeit (30/40/50 s)

Die Chromatogramme weisen Artefakte (*) auf, die durch die thermische Belastung bei der Desorption entstehen. Man beobachtet außerdem:

- oberes Chromatogramm: deutlicher Abblaseffekt bei den leichterflüchtigen PFBHA-Derivaten (C_2-C_5).
- mittleres Chromatogramm: "normale" Peakauflösung und -flächen durch optimierte Injektorsteuerung.
- unteres Chromatogramm: Auflösungsverlust durch Peakverbreiterung.

In Tabelle 6-2 sind alle Parameter aufgefürt, die für die Optimierung der Injektorsteuerung untersucht wurden:

Tabelle 6-2: Injektionsparameter

Injektionsparameter	Erläuterung
1. Injektionsvolumen	Maximales Injektionsvolumen ↔ Verhinderung Injektorinsert-Überladung
2. Injektoranfangstemperatur	Beeinflußung Co-Verdampfung, Lösemittelüberladung
3. Splitfluß und Splitzeit	Beeinflußung Co-Verdampfung, Lösemittelüberladung
4. Desorptionszeit und -temperatur, Aufheizrate Injektor	Vollständige Überführung der Probe unter schonenden Bedingungen. Verhinderung von Artefaktbildung
5. Ofenanfangstemperatur und Ofenanfangszeit	Refokussierung der Anfangsbanden durch Einstellung von on-column-Bedingungen
6. Autosampler-Repetitionszeit	Für Probevolumina > 25 µl muß der Autosampler multiple Injektionen durchführen. Der Zeitabstand zwischen den Einzelinjektionen muß mit Punkt 2 und 3 abgestimmt werden

Die **Optimierung** der Injektionsmethoden diente dazu, die Überführung der Analyten möglichst vollständig zu gestalten und gleichzeitig die Artefaktbildung durch die Thermodesorption zu minimieren.

Als Referenzverfahren diente eine 5 µl on-column Injektion. Im Ergebnis wurden drei Methoden entwickelt und validiert (Methodenreports siehe Anhang).

- Methode **PTV-25**: Einfachinjektion mit 25 µl.
- Methode **SV-100**: Multiple Injektion mit 4 x 25 µl.
- Methode **SV-200**: Multiple Injektion mit 8 x 25 µl.

Bewertung:

Die Methoden **SV-100** und **SV-200** ermöglichen die Analyse von wässrigen Carbonylkomponentenlösungen im nanomolaren Bereich (Abbildung 6-1, [RCHO] = 250 nmol/l).

Damit kann das entwickelte analytische Verfahren mit den nachweisstärksten HPLC-Methoden [32/48] konkurrieren.

Ein Vorteil des GC-Systems ist die (prinzipiell) höhere Trennleistung im Vergleich zu HPLC-Verfahren. Dies erlaubt die gleichzeitige Bestimmung einer höheren Anzahl von Analyten als es auf flüssigchromatographischem Wege möglich ist.

6.2 MS-Messungen

Die massenspektrometrischen Untersuchungen hatten das Ziel,

- die Identifizierung von Standardkomponenten abzusichern (Kapitel 6.1.1).
- die Identifizierung von unbekannten Analyten in Luftproben zu ermöglichen (Kapitel 6.3.1).

Zu diesem Zweck wurde eine Spektrenbibliothek aus 48 Einzelsubstanzen angelegt. Die Bibliothek (Dateiname: ***RCHO.b***) ist auf dem UNIX-System des GC/MS verfügbar. Bei den Bibliotheksspektren handelt es sich um kondensierte Spektren, die nur eine Auswahl der signifikanten Massen beinhalten. Die Kondensation der Spektren wird durch einen Algorithmus vorgenommen, der die massenbereichsbezogenen Intensitäten auswertet [220]. Will man die Fragmentierungsmuster in allen Details untersuchen, muß man auf die Orginalspektren zurückgreifen.

In der Literatur sind nur wenige massenspektroskopische Untersuchungen über PFBHA-Derivate zu finden. Neben einigen analytisch arbeitenden Gruppen, die das MS als chromatographischen Detektor einsetzen [221-225], gibt es nur die Gruppe um *Jeffries* [226/227], die die Fragmentierungsschemata der PFBHA-Derivate zur Strukturaufklärung von Carbonylverbindungen in Smogkammer-Experimenten nutzt.

In dieser Arbeit wurden die Fragmentierungsschemata der PFBHA-Derivate für die Identifizierung unbekannter Luftbestandteile herangezogen. Die Zerfallsmechanismen konnten durch den Vergleich mit strukturähnlichen Verbindungen erarbeitet werden. Zur weiteren Unterstützung wurde ein Computerprogramm benutzt (Mass Frontier, Version 1.0, Arbeitskreis Prof. Dr. Veith, TU Darmstadt). Zur Systematisierung waren die Aldehyde & Ketone in Gruppen eingeteilt. Durch die Analyse von strukturhomologen Verbindungen sollten gruppenspezifische Fragmentierungsmuster und/oder gruppenspezifische Fragment-Ionen identifiziert werden.

In den Spektren aller PFBHA-Derivate treten Massen auf, die vom Derivatisierungsmittel stammen. Diese Signale wurden bei den Auswertungen nicht miteinbezogen, da sie für keine funktionelle Gruppe spezifisch sind, sondern nur die Anwesenheit einer derivatisierten Carbonylverbindung anzeigen. Es handelt sich dabei um folgende Massenfragmente:

- m/z 195, 182, 181, 167, 161, 155, 131, 117, 99, 93, 81 und 69 (Abbildung 6-6).

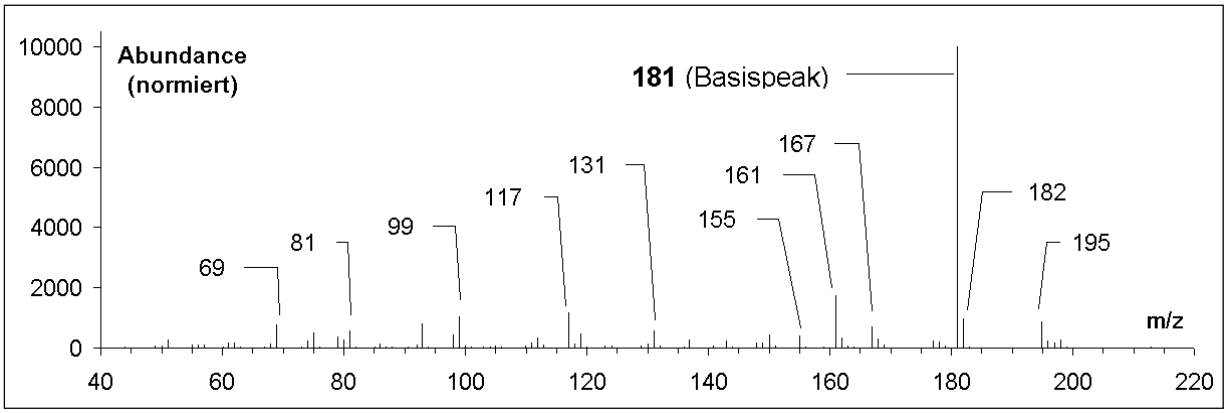
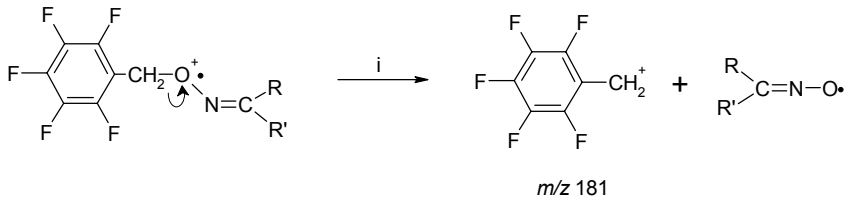
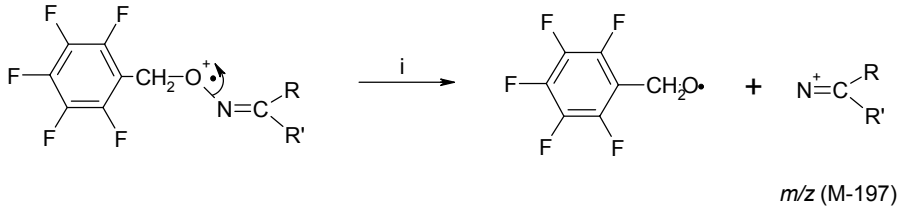


Abbildung 6-6: MS-Spektrum PFBHA

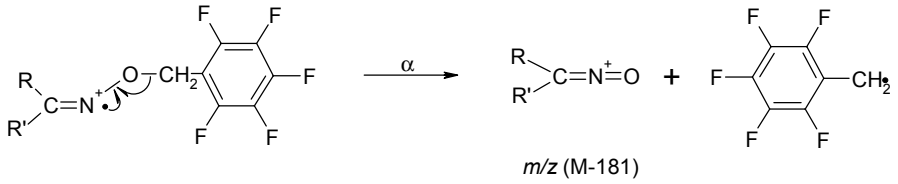
Bei allen Spektren tritt als **Basispeak** m/z 181 auf. Das Fragment-Ion ist das Ergebnis einer ladungsinduzierten Spaltung des PFBHA-Derivates:



Das Elektronenpaar kann auch auf die andere Seite des Sauerstoffs wandern. Dieses Fragment-Ion entsteht aber nur, wenn es entsprechend stabilisiert werden kann. (siehe Tabelle 6.3, Dicarbonylverbindungen)



Meistens ist im Spektrum auch das Fragment $(M\text{-}181)^+$ zu finden. Es entsteht durch eine α-Spaltung des Molekül-Ions. Die Intensität liegt im allgemeinen zwischen Null - 30 %.



- Im Ergebnis können die Massen m/z (M-197) und m/z (M-181) neben dem Molekülionen-peak zur Bestimmung der Molmasse und damit zur Identifizierung herangezogen werden.

Die gruppenspezifischen Zerfallsmuster bzw. Fragment-Ionen sind in Tabelle 6-3 aufgeführt:

Tabelle 6-3: Gruppenanalyse Fragmentierung

RCHO-Gruppe	Beobachtungen
n-Aldehyde	➢ n-RCHO mit n ≥ C_4 zeigen McLafferty-Umlagerung mit m/z 239, Vorkommen 20-30%, zunehmend mit M_R ➢ m/z (M-181) mit 5-10% ➢ σ-Spaltung der C-Kette im oberen und unteren Spektrumsbereich (m/z 41, 55, 69, etc.)
aromat. RCHO/RC(O)R	➢ ausgeprägter Molekükpeak (15-25%) ➢ häufige Abspaltung von Neutralteilchen: m/z (M-OH), m/z (M-NO) ➢ Abspaltung Carbonylwasserstoffatom: m/z (M-1) ➢ Aromatenmuster mit m/z 91, 77, 65, 51
Dicarbonyl-verbindungen	➢ m/z (M-197) mit 8-12% rel. Häufigkeit, zunehmend in der Reihe Gly > MeGly >Me_2Gly > AcAc
ungesättigte RCHO/RC(O)R	➢ gut sichtbarer Molekülpeak (4-8%). ➢ m/z 250 bei 2-Alkenalderivaten (z.B. Crotonaldehyd)
i-Aldehyde	➢ McLafferty-Umlagerung: m/z 253 (2-Methylaldehyd-Derivate) plus m/z 72 bei Abspaltung von $C_6F_5CH_2$ vom "McLafferty-Fragment" m/z 267 (2-Ethylaldehyd-Derivate). m/z 239 (3-, 4-, 5-, etc Alkylaldehyd-Derivate) ➢ σ-Spaltung mit m/z (M-CH_3) bei Methylaldehyd-Derivaten (< 1%)
Ketone	➢ McLafferty-Umlagerung: m/z 253 (2-Ketoderivate) plus m/z 72 bei Abspaltung von $C_6F_5CH_2$ vom "McLafferty-Fragment" m/z 267 (3-Ketoderivate) ➢ Abspaltung von Neutralteilchen: m/z (M-OH), m/z (M-NO) bei niedrigen Ketonen ➢ zunehmende Häufigkeit (C_6K(3) > C_6K(2) > C_6) des Molekülpeaks bei innenständiger Position der Carbonylgruppe

Die Kombination von Spektrenbibliothek und Fragmentierungsanalyse bewährte sich bei der Identifizierung unbekannter Analyten. In Verbindung mit der Retentionszeit ergibt sich eine Auswahl von möglichen Substanzen, die (wenn kommerziell erhältlich) mit Einzelstandards überprüft wurden. Eine Aufstellung der gefundenen Carbonylverbindungen in Luftproben findet sich in Kapitel 6.3.1.

6.3 Probenahme mit PFBHA-Kartuschen

Die Probenahme und -vorbereitung der PFBHA-Kartuschen beruht auf den Verfahrenshinweisen aus Kapitel 5.2. Die Analysen wurden, wenn nicht anders vermerkt, mit der Methode PTV-25 oder SV-100 durchgeführt.

6.3.1 Validierung I – Identifizierung

Die Identifizierung der Analyten erfolgt über ihre Retentionszeiten. Um diese Ergebnisse abzusichern, wurden einige Extrakte massenspektrometrisch vermessen. Da die Hexan-Eluate der beprobten PFBHA-Kartuschen zu niedrig konzentriert sind, um sie mit dem MS zu bestimmen, war eine Aufkonzentrierung der Proben notwendig.

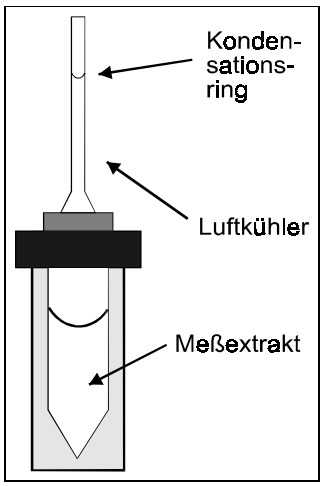


Abbildung 6-7: Probenvorbereitung für MS-Untersuchungen

Die Probenvorbereitung wird nach einer Methode von Dünges durchgeführt [228]. Dazu werden die vereinigten Kartuscheneluate in einem 5 ml Spitzbodengefäß mit aufgesetztem Luftkühler unter Rückfluß und Rühren auf ca. 50 µl eingeengt. Kritisch ist die Wahl der richtigen Temperatur. Als Indikator für die Einstellung dient die Ausbildung eines Kondensationsrings im oberen Drittel des Luftkühlers. (Abbildung 6-7). Der Eindampfvorgang dauert je nach Ausgangsmenge 12-24 h. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Art der Aufkonzentrierung keine Verluste, insbesondere von Leichtsiedern, zur Folge hat [229].

Es wurden drei verschiedene Realproben analysiert:

1. Luftprobenahme BERLIOZ-Meßkampagne, Lotharhof (31.7.98), 6 Kartuschenproben
2. Luftprobenahme BERLIOZ-Meßkampagne, Menz (20-21.7.98), 32 Kartuschenproben
3. Luftprobenahme Citytunnel, Darmstadt (9.11.98), 9 Kartuschenproben

Bei der Auswertung der Realproben trat eine Reihe unbekannter Peaks auf, die das Fragment-Ion m/z 181 aufwiesen und damit vermutlich eine Carbonylkomponente darstellen. Die Substanzen, die anhand der Spektrenbibliothek und der Orginalspektren zugeordnet werden konnten, sind in Tabelle 6-4 aufgeführt:

Die identifizierten Analyten konnten nicht alle in den Tagesprofil-Auswertungen berücksichtigt werden. Die Gründe dafür sind:

- niedrige Mischungsverhältnisse und sporadisches Auftreten der Analyten im Tagesverlauf.
- variierende Blindwertkonzentrationen oder mangelnde Sammeleffizienz auf den PFBHA-Kartuschen (siehe Kapitel 6.3.2 und 6.3.3).

Bei einigen Analyten ist die Identifizierung noch unsicher (siehe Tabelle 6-4). Durch die geringen Konzentrationen liefern die Massenspektren zu wenig Detailinformationen.

Tabelle 6-4: Identifizierte Carbonylverbindungen in Luftproben

Carbonylkomponente(n)	**BERLIOZ 31.07.98**	**BERLIOZ 20-21.07.98**	**Citytunnel 09.11.98**
lineare Aldehyde (C_1-C_6)	x	x	x
lineare Aldehyde (C_7-C_{10})	x	x	(x)
Isobutyraldehyd	x	x	x
2-Methylbutyraldehyd	x	x	---
3-Methylbutyraldehyd	x	x	---
Aceton	x	x	x
Methylethylketon	x	x	x
2-Pentanon	x	x	---
3-Pentanon	x	x	x
2-Hexanon	x	x	x
3-Hexanon	x	x	---
Acrolein	x	x	x
Methacrolein	x	x	x
Methylvinylketon	---	x	x
Crotonaldehyd	x	x	x
Glyoxal	x	x	x
Methylglyoxal	x	x	x
Biacetyl	x	x	x
Acetylaceton	---	---	x
Glykolaldehyd	(x)	x	---
Hydroxyaceton	(x)	x	x
Benzaldehyd	x	x	x
o-Toluylaldehyd	(x)		x
m-Toluylaldehyd	---	---	x
p-Toluylaldehyd	---	---	x
Dimethylbenzaldehyd	---	---	x[1]
Nopinon	---	(x)[2]	---
6-Methyl-5-hepten-2-on	(x)[2]	(x)[2]	---
4-Oxopentanal	---	(x)[3]	---
Blätteraldehyd	---	(x)[2]	---
Pinonaldehyd	---	x	---

Legende:

x	identifiziert	1	keine Isomerenunterscheidung
(x)	nur in Spuren vorhanden	2	Identifizierung noch unsicher
---	nicht gefunden	3	wahrscheinlichstes Isomer neben 2- und 3-Oxopentanal

6.3.2 Validierung II – Blindwerte

Für die Quantifizierung ist die Bestimmung der Analyt-Blindwertkonzentrationen auf den PFBHA-Kartuschen wichtig. In Abbildung 6-8 sind die Chromatogramme einer Luft- und einer Blindwertprobe dargestellt:

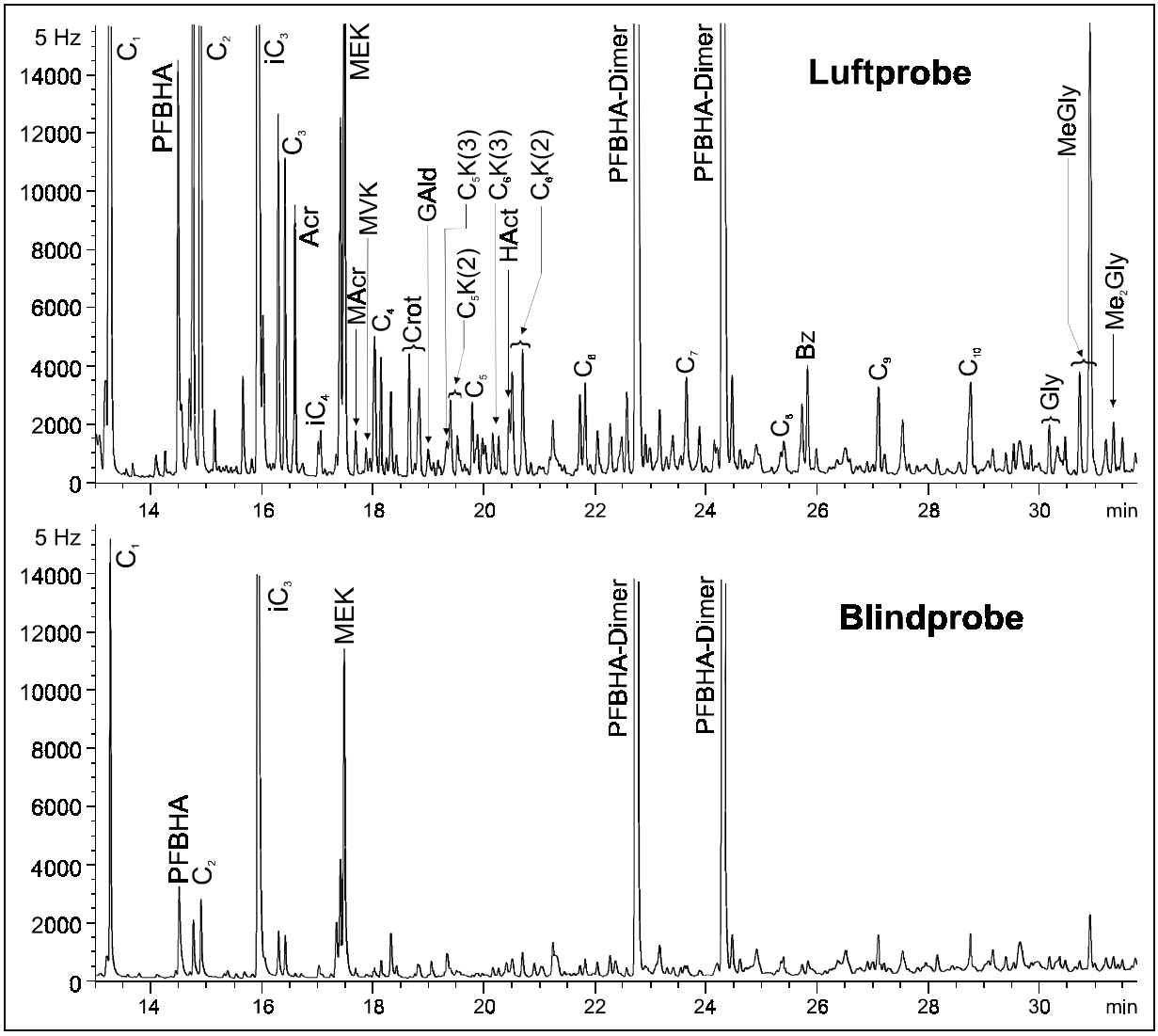


Abbildung 6-8: Vergleich Luftprobe/Blindprobe PFBHA-Kartusche
Luftprobenahme 16-17.10.98

Aus dem Vergleich beider Chromatogramme lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- Die hohen Blindwerte bei Aceton und Methylethylketon verhindern eine zuverlässige Quantifizierung. Die Blindwerte variieren zudem. Beide Substanzen werden daher bei der Auswertung der Luftprobenahmen nicht berücksichtigt.
- Bei den übrigen Analyten sind weniger große Störungen durch Blindwerte erkennbar. Die Substanzen sind problemlos quantifizierbar, die Störsignale limitieren das Verfahren aber bezüglich der Nachweisempfindlichkeit. In Tabelle 6-5 sind typische Nachweisgrenzen für einige Analyten aufgeführt. In der Praxis müssen die Blindwerte allerdings für jede belegte

Kartuschencharge separat ermittelt werden. da die eingesetzten Chemikalien und Gase variierende Gehalte an Carbonylverbindungen enthalten.

- Bei der Belegung der tC_{18}-Kartuschen dimerisiert das PFBHA. Dies ist vermutlich auf die hohe katalytische Aktivität der Oberfläche zurückzuführen, da dieser Effekt bei Flüssigphasenreaktionen nicht auftritt. Es bildet sich die Verbindung C_6F_5-CH=N-O-CH_2-C_6F_5 [52]. Für die chromatographische Trennung hat dies keine Konsequenzen. Es kommt zu keiner Überlagerung der beiden Peaks mit anderen interessierenden Analyten.

Bei der Kartuschenbelegung werden Hexan (46 µmol), Wasser (333 µmol), Methanol (62 µmol) und PFBHA (18 µmol) eingesetzt. Die Blindwertbelastung durch das PFBHA betrifft den gesamten Molekulargewichtsbereich, während das Methanol hauptsächlich mit niedrigen Carbonylkomponenten (siehe Merck-Spezifikation) verunreinigt ist. Ein Austausch von Methanol durch Acetonitril bei der Konditionierung der SPE-Kartuschen brachte keine Verbesserung. Die Blindwertbelastung durch Hexan und Wasser ist dagegen vernachlässigbar.

Tabelle 6-5: Nachweisgrenzen PFBHA-Kartuschen

RCHO	**NWG[1] [ppt]** (S/N=2)	**RCHO**	**NWG[1] [ppt]** (S/N=2)
Acetaldehyd	30	Pentanal	< 5
Propanal	20	Hydroxyaceton	< 5
Acrolein	< 5	Hexanal	10-15
Butanal	10	Benzaldehyd	5
Methacrolein	5	Nonanal	10
Methylvinylketon	< 5	Glyoxal	< 5
Glycolaldehyd	< 5	Methylglyoxal	10-15

[1] Berechnungsgrundlage: 30 l Sammelvolumen
1 ml Elutionsvolumen, 100 µl Injektionsvolumen

6.3.3 Validierung III – Sammeleffizienz

Um die Sammeleffizienz zu untersuchen, wurden drei PFBHA-Kartuschen mit unterschiedlichen Volumenflüssen (125/250/500 ml/min) 120 Minuten parallel beprobt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-9 dargestellt. Als Referenzwerte dienen die Ergebnisse der 500 ml/min-Beprobung.

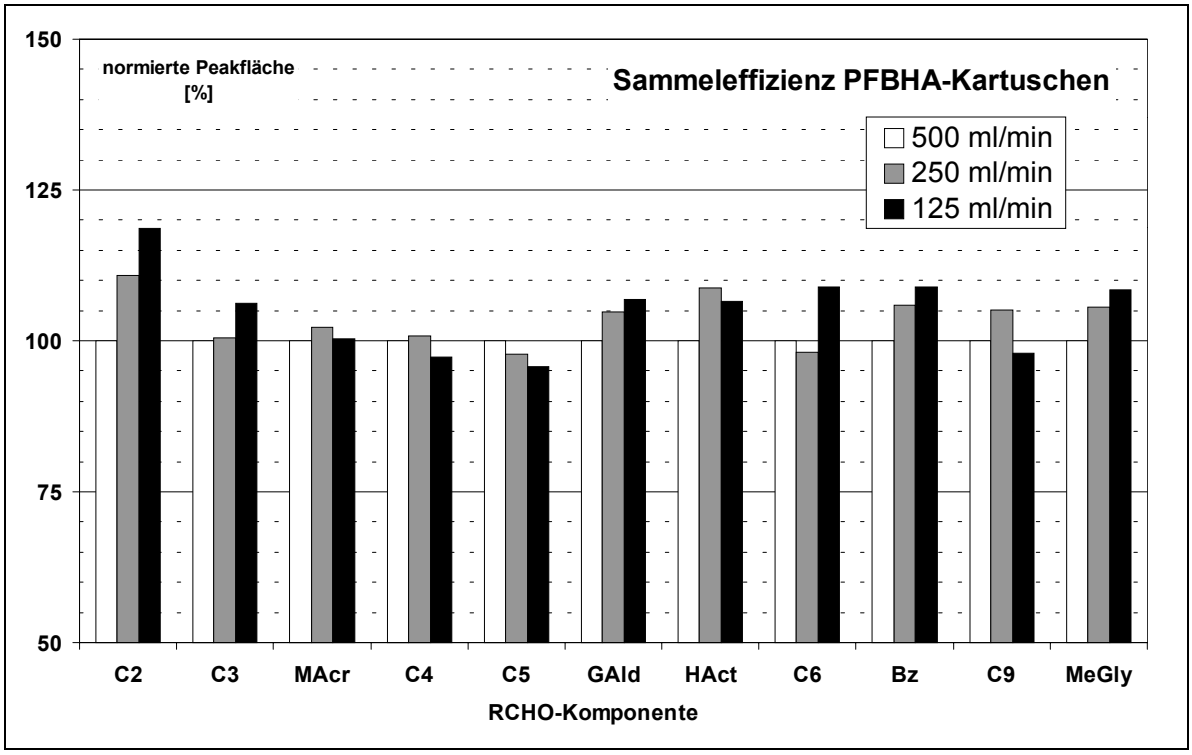


Abbildung 6-9: Kartuschenbeprobung mit 125/250/500 ml/min Luft

Aus der Versuchsreihe resultieren folgende Ergebnisse:

- Die PFBHA-Kartuschen weisen für alle Analyten ≥ C_3 die gleiche Sammeleffizienz auf; d.h. die Analyten werden vollständig auf den Probenahmeröhrchen angereichert.
- In der Beprobungsreihe 125→250→500 ml/min resultiert ein < 20%iger Abblasverlust beim Acetaldehyd. Hier muß berücksichtigt werden, daß die Probenahmen mit den niedrigen Volumenflüssen an der Nachweisgrenze des Verfahrens operieren. Für die Auswertung der atmosphärischen Messungen wurde daher keine Korrektur vorgenommen. Um eine stärkere Ausprägung dieses Effektes zu verhindern, gelten als Obergrenzen für die Luftprobenahmen mit PFBHA-Kartuschen ein Sammelvolumen von 60 Litern bzw. ein Volumenfluß von 500 ml/min.
- Formaldehyd kann unter diesen Bedingungen nicht gemessen werden, da das PFBHA-Derivat eine zu hohe Flüchtigkeit aufweist. Prinzipiell ist eine Bestimmung möglich; dies ginge allerdings zu Lasten der Verfahrensempfindlichkeit, da das Sammelvolumen bzw. der Sammelfluß stark erniedrigt werden müßte.

6.3.4 Validierung IV – Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit der PFBHA-Kartuschen sollte durch Parallelmessungen untersucht werden. Die Abbildung 6-10 zeigt die Chromatogramme zweier PFBHA-Kartuschen, die zur gleichen Zeit unter identischen Bedingungen beprobt wurden:

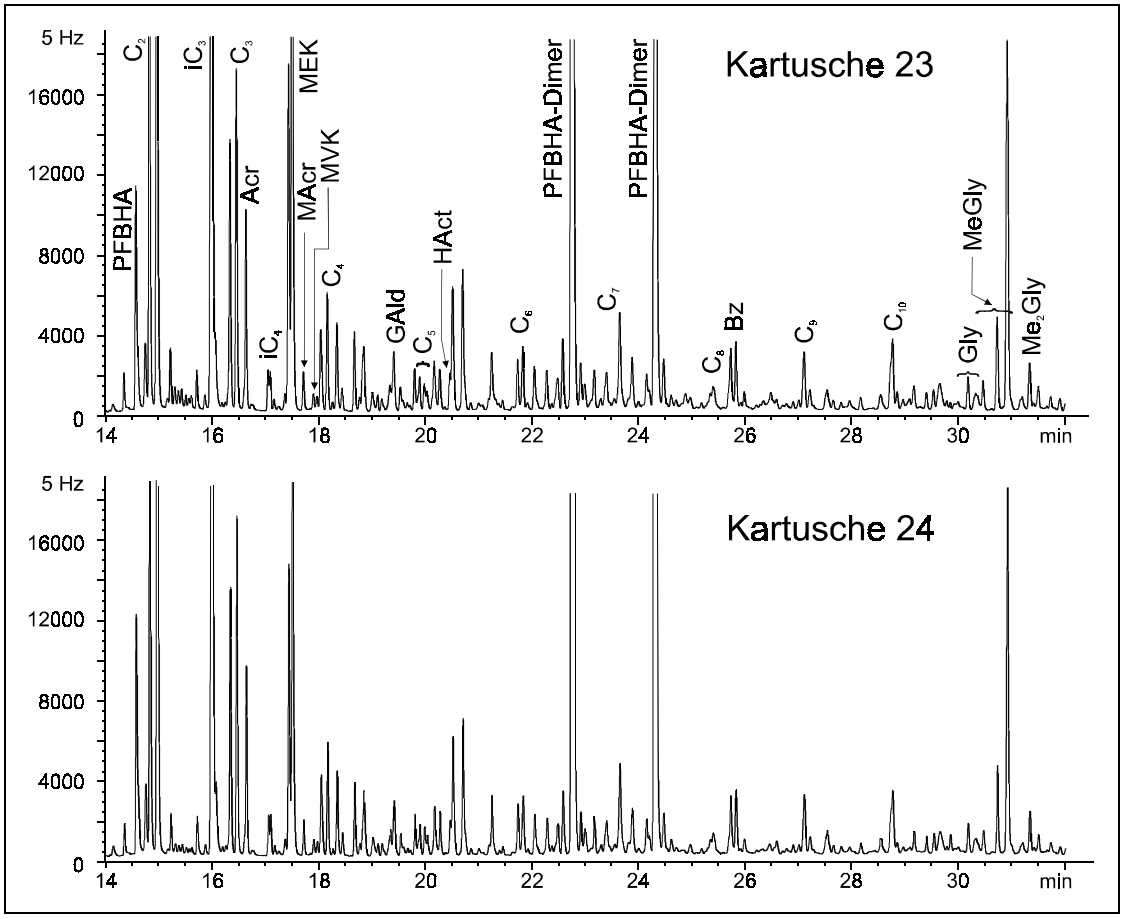


Abbildung 6-10: Reproduzierbarkeit PFBHA-Kartuschen
Luftprobenahme 16-17.10.98, Kartusche 23 & 24

- Die Peakflächen variieren im Bereich von ± fünf Prozent. Weitere Messungen dieser Art bestätigen das Ergebnis. Dies gilt auch für Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der Blindwertkonzentrationen auf den PFBHA-Kartuschen.

Die Schwankungen bei den Reproduzierbarkeits werden u.a. verursacht durch:

- Flußschwankungen bei der Probenahme
- unterschiedliche Elutions- und Injektionsvolumina
- Ungenauigkeiten bei der Peakintegration (automatisch/manuell)

Maßgeblich für die gute Reproduzierbarkeit der PFBHA-Kartuschen ist dabei die identische Vorbereitung der Festphasenadsorptionsröhrchen bei Belegung und Trocknung (siehe Kapitel 5.2.2).

6.3.5 Validierung V – Einfluß von Ozon

Da der Einfluß von Ozon auf die Probenahme von gasförmigen Aldehyden & Ketonen kontrovers diskutiert wird (siehe Kapitel 3.3), wurden eigene Versuche durchgeführt:

6.3.5.1 Ozon-Sensitivität von PFBHA-Kartuschen

Die Einwirkung von Ozon auf PFBHA-Kartuschen konnte mit einer O_3-Mischanlage simuliert werden (Abbildung 6-11):

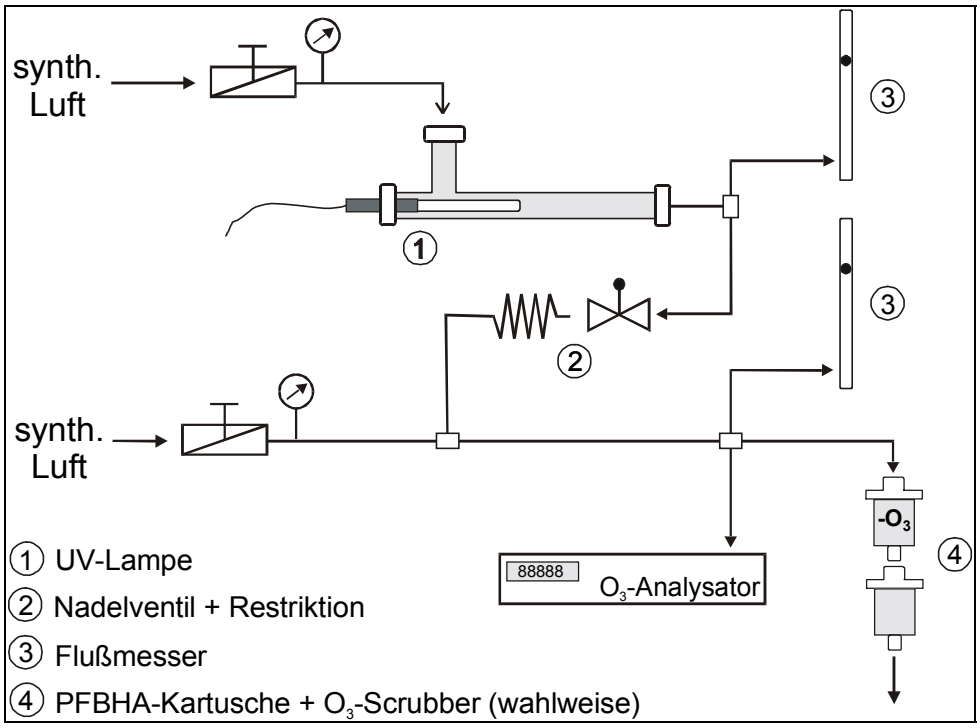


Abbildung 6-11: Ozon-Mischanlage

Das Ozon wird durch eine Quecksilberdampflampe hergestellt und mit synthetischer Luft verdünnt. Dieser regelbare Teilstrom kann in einer zweiten Verdünnungsstufe erneut mit synthetischer Luft vermischt werden. Die eingestellte O_3-Konzentration liegt an drei Ausgängen an: Ein Kanal dient der Versorgung des Ozonanalysators, der zweite wird für die Besaugung der PFBHA-Kartuschen verwendet und der dritte dient dem Druck- und Flußausgleich.

In einer Versuchsreihe wurden sechs PFBHA-Kartuschen mit unterschiedlichen Ozonkonzentrationen an Ozon (30, 45, 60, 120, 250, 2500 µg/m^3) 1h mit 500 ml/min begast und anschließend analysiert. In Abbildung 6-12 sind die Chromatogramme einer O_3-begasten Kartusche (120 µg/m^3) und einer Blindprobe zu sehen:

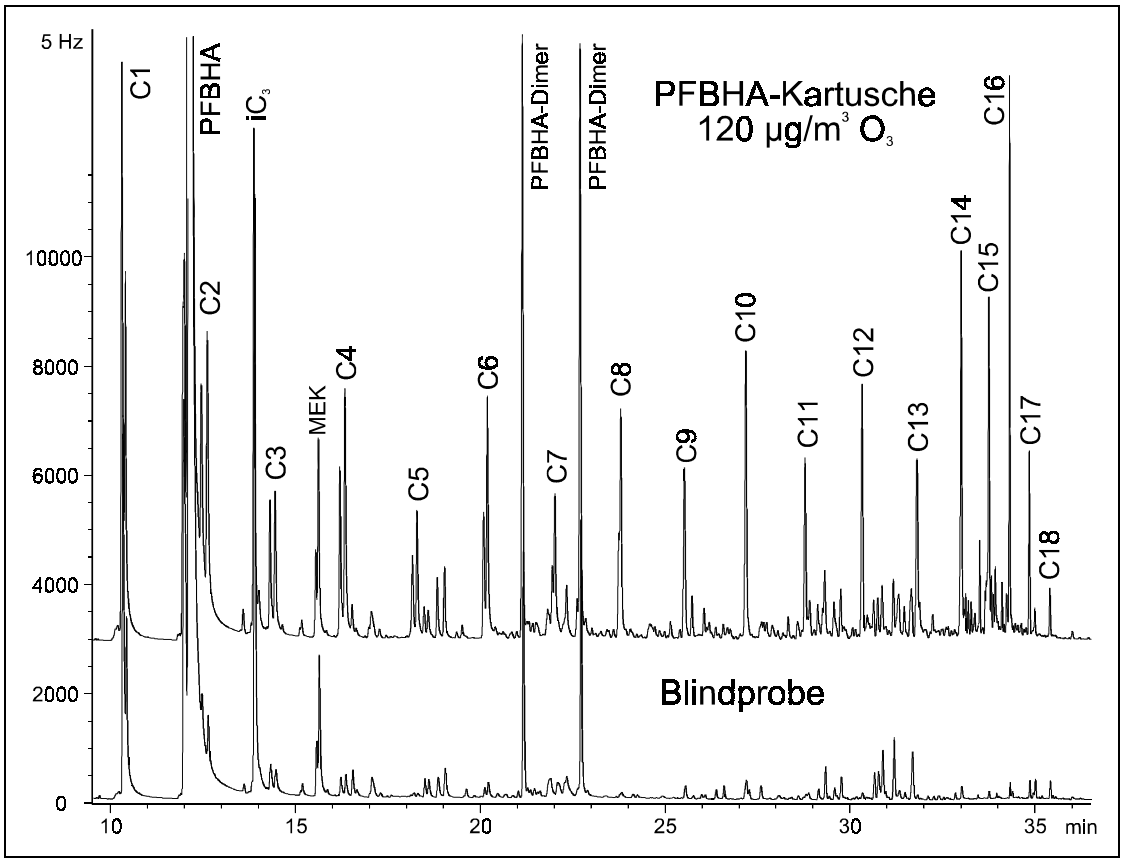


Abbildung 6-12: Ozon-Begasung PFBHA-Kartusche / Blindwert

Aus dem Vergleich der Chromatogramme wird deutlich:

- Bei der Begasung von PFBHA-Kartuschen mit Ozon entstehen Aldehyde von C_1-C_{18}. Die Peakflächen liegen weit über dem Blindwertniveau der belegten SPE-Kartuschen.
- Man beobachtet außerdem, daß die Derivate mit einer geraden Zahl an C-Atomen in höherer Konzentration auftreten als die ungeradzahligen PFBHA-Aldehyde.
- Das Spektrum der gefundenen Aldehyd-Artefakte ist vermutlich auf eine Mitwirkung des reversed-phase Packungsmaterials zurückzuführen.

In Abbildung 6-13 sind die Auswirkungen der verschiedenen Ozon-Konzentrationen auf die belegten Festphasenadsorptionsröhrchen verdeutlicht:

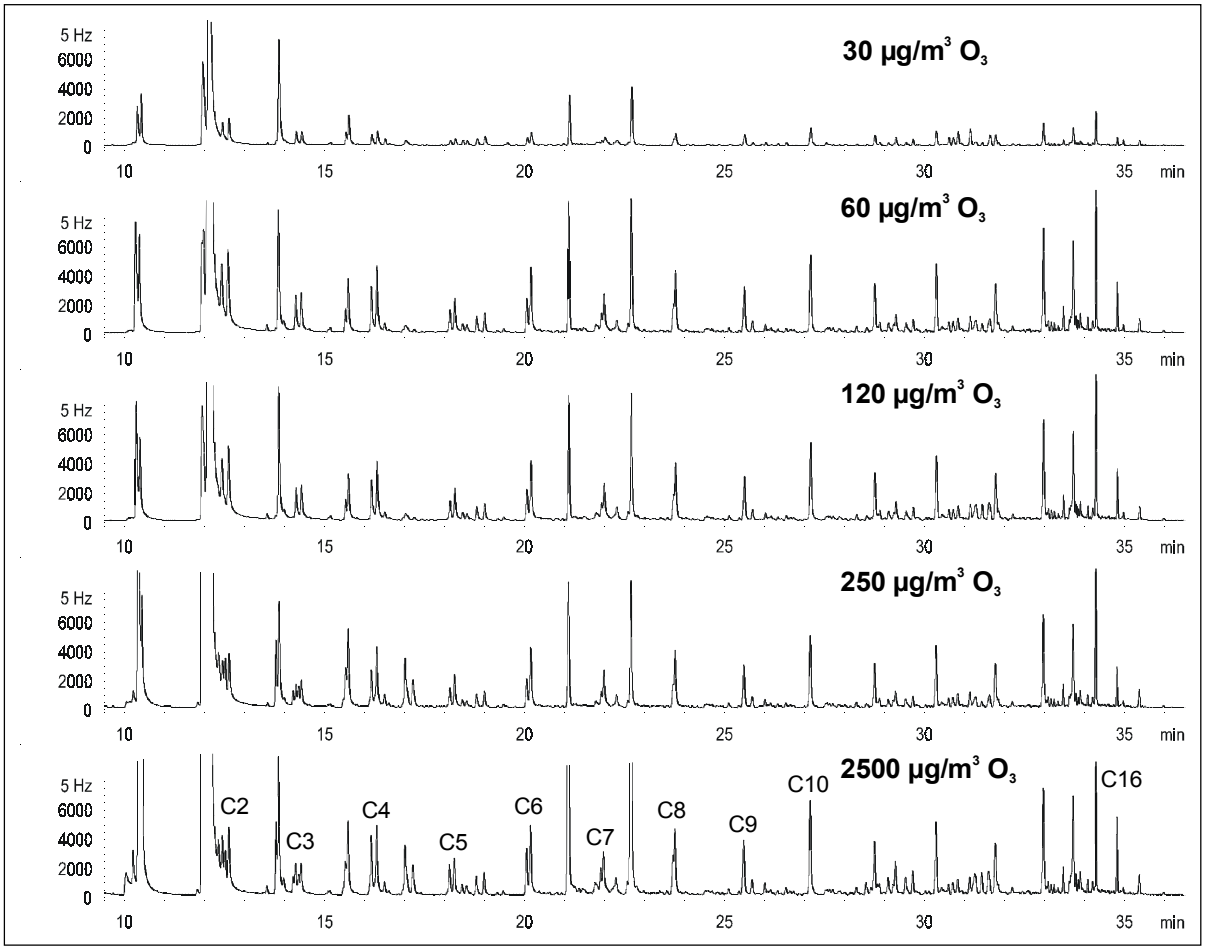


Abbildung 6-13: Ozon-Begasung PFBHA-Kartuschen (qualitativ)

- Die Auswirkungen von Ozon sind schon in der niedrigsten Verdünnung deutlich erkennbar. Die eingestellten Mischungsverhältnisse entsprechen dabei dem Bereich von atmosphärischen Ozonkonzentrationen (0-400 µg/m^3).
- Vereinfachend gilt, daß eine höhere Ozonkonzentration auch einen höheren Untergrund an Aldehyd-Artefakten zur Folge hat. Dieser Effekt verläuft allerdings nicht linear.

Eine detailliertere Darstellung des oben beschriebenen Experimentes liefert Abbildung 6-14. Die Flächenauswertung wurde an drei exemplarischen Analyten (C_2, C_6, C_{16}) vorgenommen:

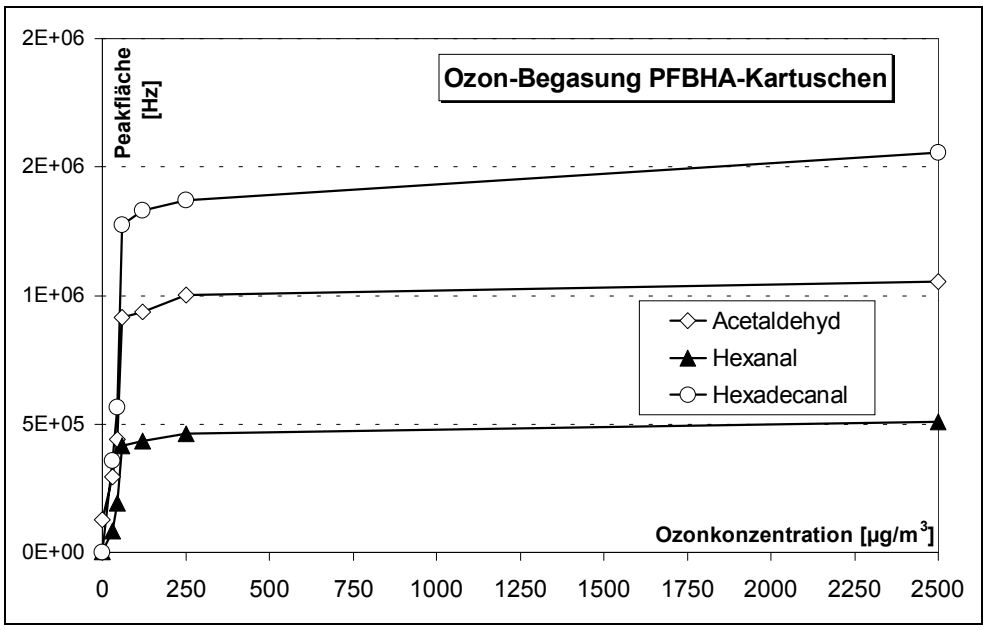


Abbildung 6-14: Ozon-Begasung PFBHA-Kartuschen (quantitativ)

- Man beobachtet, daß die Peakflächen von C_2, C_6 und C_{16} im Bereich von 0-60 (120) µg/m^3 O_3 stark ansteigen, um dann bei einer Konzentration von 60 (120) -2500 µg/m^3 O_3 in einen Sättigungsbereich überzugehen.

In einem weiteren Versuch wurde überprüft, inwieweit das Packungsmaterial oder die Kombination Packungsmaterial/Derivatisierungsmittel für die Entstehung der Aldehyd-Artefakte mitbestimmend ist. Zum Versuchsablauf:

1. Begasung einer unbelegten RP-tC_{18}-Kartusche mit Ozon (250 µg/m^3, 1h, 500 ml/min).
2. Belegung der Kartusche mit PFBHA und anschließende Trocknung.
3. Elution mit Hexan und Analyse.

- Im Ergebnis waren sämtliche Aldehyd-Artefakte von C_1-C_{18} zu verzeichnen, analog zur O_3-begasten PFBHA-Kartusche.
- Dies bedeutet, daß das tC_{18} Füllmaterial durch das Ozon abgebaut und oxidiert wird. Dabei wird die C_{18}-Kette vermutlich vom fused-silica-Körper abgelöst und zwischen allen C-Verknüpfungen gespalten. Die Abbauprodukte liegen dann (teilweise ?) als Aldehyde vor und können in der nachfolgenden Reaktion mit dem PFBHA zu den entsprechenden Derivaten reagieren.
- Der gleiche Versuch, durchgeführt mit einer RP-C_8 Kartusche, führte zu C_1-C_8 Aldehyd-Artefakten.

Die Beobachtungen und Interpretation werden gestützt durch Ergebnisse aus der Literatur [230]. Der Effekt ist bekannt unter der Bezeichnung *trockene Ozonisierung*. Man verwendet ihn zur Umsetzung von (gesättigten) Kohlenwasserstoffen mit Ozon. Beide Reaktionspartner sind dabei auf Kieselgel adsorbiert. Über den genauen Verlauf der Oxidation existiert noch keine Übereinstimmung. Bei gesättigten Kohlenwasserstoffen entstehen vermutlich Alkylradikale, die in weiteren Schritten zu Alkoholen und Carbonylverbindungen reagieren.

In der Literatur werden die Auswirkungen von Ozon bei der Luftprobenahme noch kontrovers diskutiert (siehe Kapitel 3.3.1). Die hier gemachten Beobachtungen lassen allerdings den Schluß zu, daß diese Problematik nicht nur Messungen mit PFBHA-Kartuschen betrifft, sondern alle Luftprobenahmen basierend auf Festphasenadsorptionsröhrchen mit reversed-phase Material als stationärer Phase. Ein großer Teil dieser Messungen wurde ohne Ozonabscheider vorgenommen, d.h. die hier vorgestellten Beobachtungen treffen auch auf diese Arbeiten zu. In letzter Konsequenz sind die Ergebnisse und atmosphärenchemischen Interpretationen der betroffenen Untersuchungen zumindest korrekturbedürftig. Bei den theoretischen Betrachtungen in dieser Arbeit wird die erwähnte Literatur nur unter Vorbehalt berücksichtigt.

6.3.5.2 Entwicklung Ozonabscheider

Für die Entwicklung eines Ozonabscheiders wurden zwei Materialen näher untersucht:

1. Kaliumiodid
   Als Ozonscrubber standen KI-Kartuschen der Fa. Supelco (1.5 g KI) sowie Eigenanfertigungen (1 g KI) zur Verfügung. Für die Eigenanfertigungen wurden leere SPE-Kartuschen mit Polyethylenfritten bestückt, zwischen denen das Kaliumiodid fixiert war.

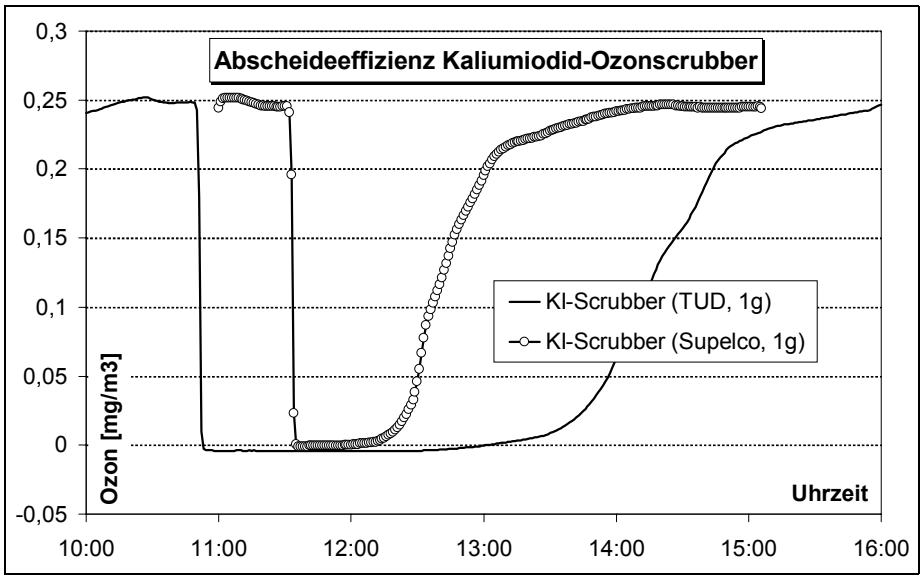
2. Polyphenylensulfidpolymer (noXon®)
   Das noXon-Material wurde als Granulat (Korndurchmesser: 0.5-0.8 mm, Porendurchmesser: 30 Å, spez.Oberfläche: 50 g/m^2) und als Stapelfaser (2.9 dtex, 6.4 mm) eingesetzt. Als Behältnis fungierten leere SPE-Kartuschen.

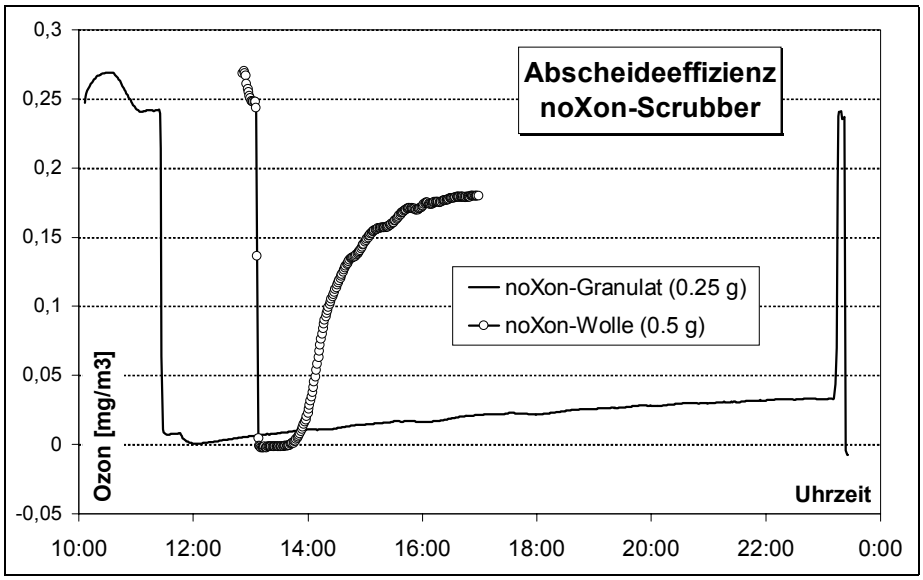
Die Abscheideeffizienz der verschiedenen Ozonscrubber konnte an der O_3-Mischanlage (siehe Abbildung 6-11) quantifiziert werden. Die Ozonscrubber wurden dazu mit einer fest eingestellten O_3-Konzentration begast. Durch den nachgeschalteten Ozonanalysator war es möglich, den Konzentrationsverlauf von Ozon und das Durchbruchsverhalten der Scrubber zu ermitteln:

- Die Kaliumiodid-Scrubber weisen eine schnelle und gleichmäßige Abscheidecharakteristik auf. Die O_3-Konzentration bleibt für 30 bzw. 120 min unter der Nachweisgrenze des Analysators. Dies entspricht einer Abscheidekapazität von 7.5 µg (Supelco) bzw. 30 µg Ozon (TUD).
- Das noXon-Granulat besitzt eine sehr große Kapazität für die O_3-Zerstörung, weist aber nur eine niedrige Abscheidegeschwindigkeit auf. Dies ist auf die hohe innere Oberfläche des Materials zurückzuführen.Das entgegengesetzte Verhalten findet man bei der noXon-Wolle, die wenig Kapazität mit einer schnellen Abscheidung verbindet.
- Der Multibett-Scrubber bestehend aus noXon-Granulat und noXon-Wolle kombiniert die Vorzüge beider Materialen. Die Abscheidekapazität beläuft sich auf 90 µg Ozon.

Aus den Versuchen folgt, daß für eine O_3-Abscheidung bei Luftprobenahmen die Kaliumiodidkartuschen oder der kombinierte noXon-Scrubber geeignet sind. Aus Kostengründen wurde bei den Folgeuntersuchungen nur noch das Kaliumiodid eingesetzt (Kosten Kaliumiodid/noXon: 16 DM/150 DM je 10 g).

In Abbildung 6-15 sind die Ergebnisse graphisch aufbereitet:





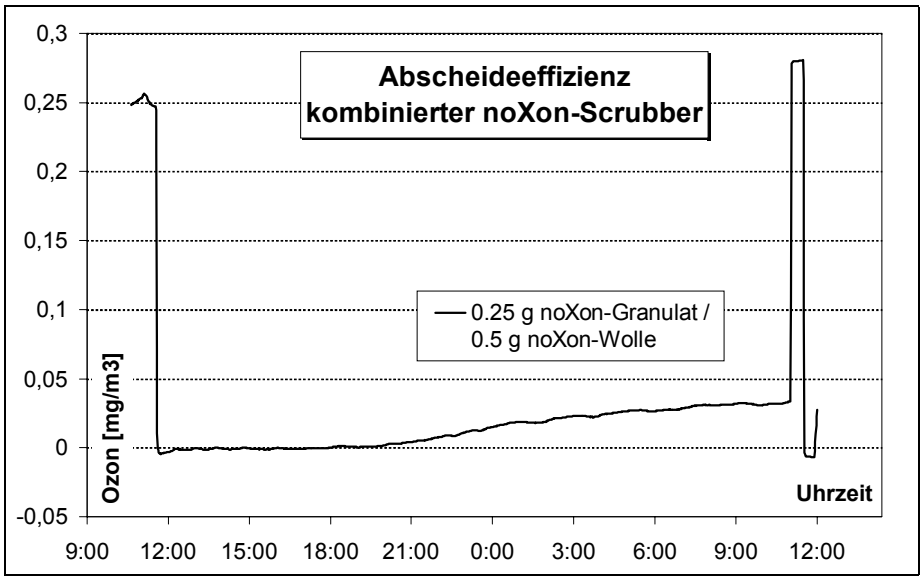


Abbildung 6-15: Abscheidecharakteristik verschiedener Ozonscrubber

In zwei weiteren Versuchsreihen wurde die Abscheideeffizienz der KI-Ozonscrubber in Verbindung mit PFBHA-Kartuschen überprüft:

In der **ersten Versuchsreihe** begaste man belegte SPE-Kartuschen mit Ozon (240 µg/m^3, 60 l). Den SPE-Kartuschen konnte wahlweise ein KI-Röhrchen vorgeschaltet werden. Die Experimente resultierten in folgenden Beobachtungen:

- ohne O_3-Scrubber: PFBHA-Kartuschen weisen erwartungsgemäß das gesamte Spektrum der Aldehyd-Artefakte von C_1-C_{18} auf.
- mit O_3-Scrubber: Aldehydkonzentrationen auf den PFBHA-Kartuschen entsprechen dem Blindwertniveau.

In einer **zweiten Versuchsreihe** wurden atmosphärische Parallelmessungen mit belegten SPE-Kartuschen durchgeführt, die mit und ohne O_3-Scrubber ausgestattet waren. Dies führte zu folgenden Ergebnissen:

- ohne O_3-Scrubber: Aldehyd-Artefakte von C_1-C_{18} auf den PFBHA-Kartuschen.
- mit KI-Scrubber: Deutlich verringerte Aldehydkonzentrationen auf den PFBHA-Kartuschen. Das Aldehydspektrum reduziert sich auf die Verbindungen von Formaldehyd bis Decanal. Die höheren Homologen sind nur noch in Höhe ihrer Blindwertkonzentrationen vertreten.

6.3.5.3 Validierung Ozonabscheider

Die Validierung der KI-Ozonabscheider besteht im wesenlichen aus der Überprüfung unerwünschter Adsorptionseffekte auf dem Scrubbermaterial. Hierzu wurde folgende Versuchsreihe durchgeführt:

1. Kaliumiodid/Luftprobe (1h/6h)

Um die Anreicherung von Aldehyden & Ketonen auf den KI-Kartuschen zu überprüfen, wurden diese mit Außenluft beprobt (1h/6h, 400 ml/min). Das Kaliumiodid (1 g) wurde in Wasser (1.5 ml) gelöst und mit PFBHA-Lösung (0.05%, 100 µl) versetzt. Nach der Reaktion wurde extrahiert und analysiert.

2. Kaliumiodid-Blindprobe

Das Kaliumiodid aus einer unbeprobten Kartusche wurde wie in Versuch 1 auf seinen Blindwertgehalt an Carbonylverbindungen untersucht.

3. Kaliumiodid + Carbonylkomponentenstandard

Um sicherzustellen, daß die Derivatisierung von Aldehyden & Ketonen auch in einem wässrigen KI-Medium abläuft, wurde zu einer Lösung von KI in Wasser (1 g/1.5 ml) ein RCHO-Standard (10 µM, 200 µl) und das Derivatisierungsmittel (0.05 %, 100 µl) gegeben. Nach der Reaktion wurde die Lösung aufgearbeitet und vermessen.

Die Versuchsreihen lieferten folgende Ergebnisse:

- Die 1h bzw. 6h beprobte KI-Kartusche weist keine nennenswerten Konzentrationen an Carbonylverbindungen auf. Dieses zeigt auch der Vergleich mit der Kaliumiodid-Blindprobe. Der Gehalt an Carbonylverbindungen bei den beprobten und der unbeprobten Kartusche ist nahezu identisch. Das Ergebnis wird auch durch Untersuchungen aus der Literatur bestätigt (siehe Kapitel 3.3.1)
- Die Derivatisierung des Carbonylkomponentenstandards mit PFBHA wird durch die Anwesenheit des gelösten Kaliumiodids nicht beeinflußt.

Die Adsorptivität der Ozon-Scrubber wurde in einem weiteren Versuch überprüft.
Als Probenahmeort diente der Darmstädter Citytunnel. Der Tunnel wird zwar mit (ozonhaltiger) Außenluft versorgt, durch die hohe Konzentration an Stickoxiden wird Ozon aber schnell und vollständig umgesetzt. Dies bestätigte auch die gleichzeitig vorgenommene Messung mit einem Ozonanalysator.

Durch die Abwesenheit von Ozon konnten reale Außenluftproben mit und ohne Ozonscrubber gesammelt werden. Die PFBHA-Kartuschen wurden dazu parallel beprobt. In Tabelle 6-6 sind die Peakflächen einiger Analyten gegenübergestellt:

Tabelle 6-6: Luftproben DA-Citytunnel, ohne/mit Ozonscrubber

Carbonyl-komponente	**ohne** O_3-Scrubber	**mit** O_3-Scrubber	Abweichung [%]
	Peakfläche [5Hz*s]		
Acetaldehyd	193388	203824	+ 5.4
Propanal	26683	24890	- 6.7
Methacrolein	6647	6973	+4.9
Methylvinylketon	10854	10708	-1.3
Hexanal	11368	11813	+ 3.9
Benzaldehyd	51497	53204	+ 3.3
Glyoxal	44598	45306	+ 1.6

Aus Tabelle 6-6 wird folgendes deutlich:

- Die Peakflächenabweichungen der beiden Kartuschen liegen innerhalb der Reproduzierbarkeit, d.h. die Ozonscrubber weisen keine meßbare Adsorptivität auf.

Ein ähnliches Experiment ist in Kapitel 6.5.3 beschrieben. Statt Außenluft wurde ein Gasphasenstandard mit PFBHA-Kartuschen beprobt, die mit bzw. ohne O_3-Scrubber ausgestattet waren.

6.3.6 Validierung VI – Lagerfähigkeit

Bei länger andauernden Feldexperimenten ist es nicht möglich, die Kartuschen direkt nach der Probenahme zu analysieren. Daher wurde ein Test auf Lagerfähigkeit durchgeführt:
Nach einer Parallelbeprobung von drei PFBHA-Kartuschen mit Außenluft, wurde eine Kartusche sofort, die beiden anderen nach 10 bzw. 20 Tagen analysiert (Lagerung bei -20°C). Die Peakflächenauswertung ergab folgendes Resultat:

- Die Standardabweichung der Peakflächen liegt bei allen Analyten < 5 Prozent d.h. die PFBHA-Kartuschen zeigen innerhalb des untersuchten Zeitraums eine uneingeschränkte Lagerfähigkeit.

6.4 Kalibrierung

Für die Kalibration des Analysesystems kommen verschiedene Möglichkeiten in Betracht (siehe Kapitel 3.3). Um die PFBHA-Kartuschen in den Prozeß miteinzubeziehen, wurden diese mit wässrigen Carbonylkomponentenstandards verschiedener Konzentration versetzt und nach erfolgter Reaktion wie beschrieben aufgearbeitet. Als Standardverfahren bewährte sich folgende Prozedur:

1. Auswiegen der belegten SPE-Kartuschen.
2. Injektion des Carbonylkomponentenstandards (100 µl) auf das Kartuschenbett.
3. Injektion von Methanol (100 µl) zum Spülen des Kartuscheneingangs und Verteilung des Standards im Bettvolumen (ca. 400 µl).
4. Reaktionsphase (15 min, 70°C) nach Verschluß der Kartusche.
5. Kartuschentrocknung mit Stickstoff und Kontrolle des Endgewichts (= Anfangsgewicht).
6. Elution und Analyse.

Die Konzentration der Carbonylkomponentenstandards variierte von 1.25 bis 25 µM. Insgesamt wurden 29 Aldehyde & Ketone in die Kalibrierung aufgenommen. In Abbildung 6-16 sind die Meßwerte und Regressionsgeraden einzelner Analyten exemplarisch abgebildet.

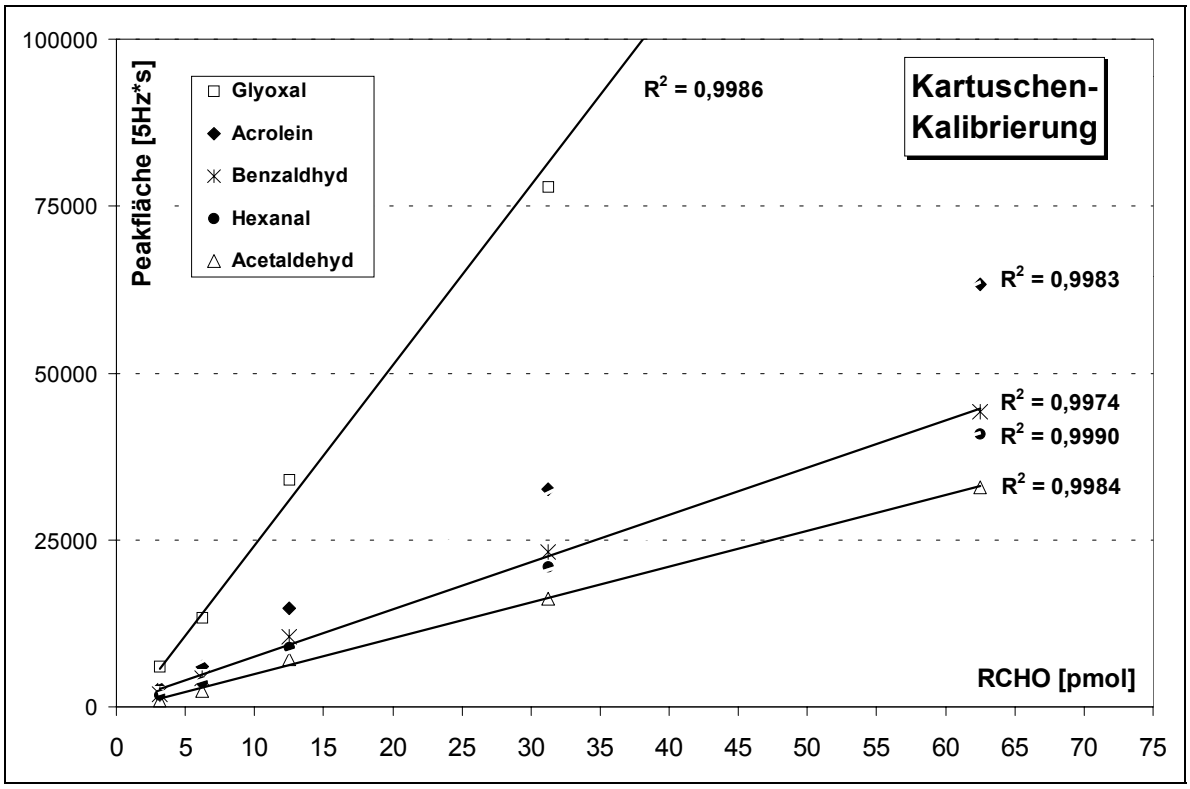


Abbildung 6-16: Kartuschenkalibrierung – Regressionsgeraden

Bei der Detektionsempfindlichkeit kann man Gruppentendenzen beobachten. Die Dicarbonylverbindungen weisen die höchste Empfindlichkeit auf, gefolgt von den ungesättigten und aromatischen Komponenten. Die niedrigsten Signalverhältnisse findet man bei den niedermolekularen sowie sterisch gehinderten Ketonen. Lineare oder verzweigte Aldehyde und höhere Ketone nehmen eine mittlere Position ein.

Diese Gruppentendenzen kann man dazu nutzen, die Kalibrierung auf Analyten zu übertragen von denen keine Reinsubstanz erhältlich ist. Für die Quantifizierung werden die Kalibrierdaten einer strukturell ähnlichen Substanz herangezogen. Ein erfolgreiches Beispiel einer solchen Vorgehensweise findet sich in Kapitel 6.5.3.

Die Verbindungen Glycolaldehyd und Hydroxyaceton lassen sich durch die oben beschriebene Methode nicht kalibrieren. Es findet keine Reaktion auf den Kartuschen statt. Für die Quantifizierung mußte man daher auf eine Flüssigphasenkalibrierung zurückgreifen. Die erhaltenen Daten konnten durch eine Vergleichsmessungen bestätigt werden (siehe Kapitel 6.5.3)
In Tabelle 6-7 sind alle Analyten zusammen mit ihren Regressionskoeffizienten aufgeführt:

Tabelle 6-7: Kartuschenkalibrierung – Analyten und Regressionskoeffizienten

Carbonyl-komponente	R^2	Carbonyl-komponente	R^2	Carbonyl-komponente	R^2
Acetaldehyd	0.9984	Glycolaldehyd[1]	0.9964	Nopinon	0.9983
Propanal	0.9978	Pentanal	0.9972	Nonanal	0.9976
Acrolein	0.9983	Hydroxyaceton[1]	0.9995	m-Toluylaldehyd	0.9988
iso-Butanal	0.9970	Hexanal	0.9990	p-Toluylaldehyd	0.9986
Methacrolein	0.9990	Blätteraldhyd	0.9994	Decanal	0.9929
Methylvinylketon	0.9981	Heptanal	0.9973	Biacetyl	0.9993
Butanal	0.9938	MHO	0.9990	Methylglyoxal	0.9987
3-Pentanon	0.9937	Oktanal	0.9975	Glyoxal	0.9986
2-Pentanon	0.9949	Benzaldhyd	0.9974	Dodecanal	0.9985
Crotonaldhyd	0.9989	o-Tolylaldehyd	0.9968	---	---

[1] Daten aus Flüssigkalibrierung

6.5 Qualitätssicherung

Alle Maßnahmen zur Qualitätssicherung fanden im Rahmen des Forschungsprojektes (TFS) statt. Die Begutachtung der Ergebnisse wurde von einer unabhängigen QS-Arbeitsgruppe vorgenommen, die die Ergebnisse mit den vorher vereinbarten Datenqualitätszielen verglich.

Für die Carbonylverbindungen galten folgende Datenqualitätsziele:

- Genauigkeit: 25 % (20 % für HCHO)
- Vergleichbarkeit: 20 % (10 % für HCHO)
- Bestimmungsgrenze: 100 ppt
- Vollständigkeit der Probenahme: 80 %

Die Ergebnisse aus den QS-Maßnahmen dienten zur Einstufung der feldexperimentellen BERLIOZ-Daten. Bei erfolgreich abgeschlosser Qualitätssicherung wurden die Rohdaten (Level-0-Daten) als qualitätsgesicherte Daten (Level-1-Daten) gekennzeichnet.

Unter Vorwegnahme der Ergebnisse aus den Kapiteln 6.5.1 und 6.5.2 ergab sich folgende Endeinstufung:

- Die Meßdaten der TU Darmstadt wurden erfolgreich qualitätsgesichert und auf Level-1-Niveau hochgestuft.
- Die Datensätze der beiden anderen Carbonylmeßgruppen konnten nicht qualitätsgesichert werden und verblieben daher auf Level-0-Niveau.

6.5.1 QS-Maßnahme I – IFU Garmisch-Partenkirchen 6/98

Das erste QS-Treffen fand im Juni 98 in Garmisch-Partenkirchen statt. Teilnehmer und analytische Verfahren sind in Tabelle 6-8 aufgeführt:

Tabelle 6-8: QS-Maßnahme I - Teilnehmer & analytische Verfahren

	IFU[1]	ZUF[2]	TUD
Anreicherung	kryogen	DNPH-Kartusche	PFBHA-Kartusche
Sammelvolumen	1 Liter	120 Liter	30 Liter
Ozon-Scrubber	KI	KI / (MnO_2)	KI (1 g)
Analysesystem	2D-GC	HPLC	GC
Säule	CP-WAX (10 m) CP-Sil 8 (50 m)	RP-C_{18}	HP-5 (60 m)
Detektion	FID / MS	UV	ECD
Meßbereich	C_2-C_5 (C_6)	C_1-C_4	C_2-C_{10}

[1] Fraunhofer-Institut für atmosphärische Umweltforschung
[2] Zentrum für Umweltforschung, Frankfurt

Das **Testprogramm** umfaßte die Messung eines Gasphasenstandards in unbekannten Verdünnungsstufen, die Aufnahme eines Tagesprofils sowie diverse Außenluftproben.

1. Bestimmung von Gasphasenstandards

Grundlage des Gasphasenstandards war ein Kalibriergas, hergestellt und zertifiziert von NCAR (Boulder, CO, USA) in einer Druckgasflasche. Das Kalibriergas enthielt unbekannte Konzentrationen an Aceton, Propanal, Methacrolein, Butanal, Methylethylketon, Pentanal sowie bekannte Konzentrationen an Hexan und Toluol. Zur Herstellung der Verdünnungsstufen wurde das Kalibriergas mit synthetischer Luft vermischt. Der Verdünnungsfaktor konnte über die Peakflächenverhältnisse von Hexan oder Toluol bestimmt werden.

Es wurden zwei niedrig konzentrierte (A1, A2) und eine hoch konzentrierte (C1) Verdünnungsstufe vermessen; davon jede jeweils dreimal. Dies diente zur Überprüfung der Mischungsanlage und der Kartuschenreproduzierbarkeit. Der Mittelwert ging in die QS-Wertung ein. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6-17 dargestellt.

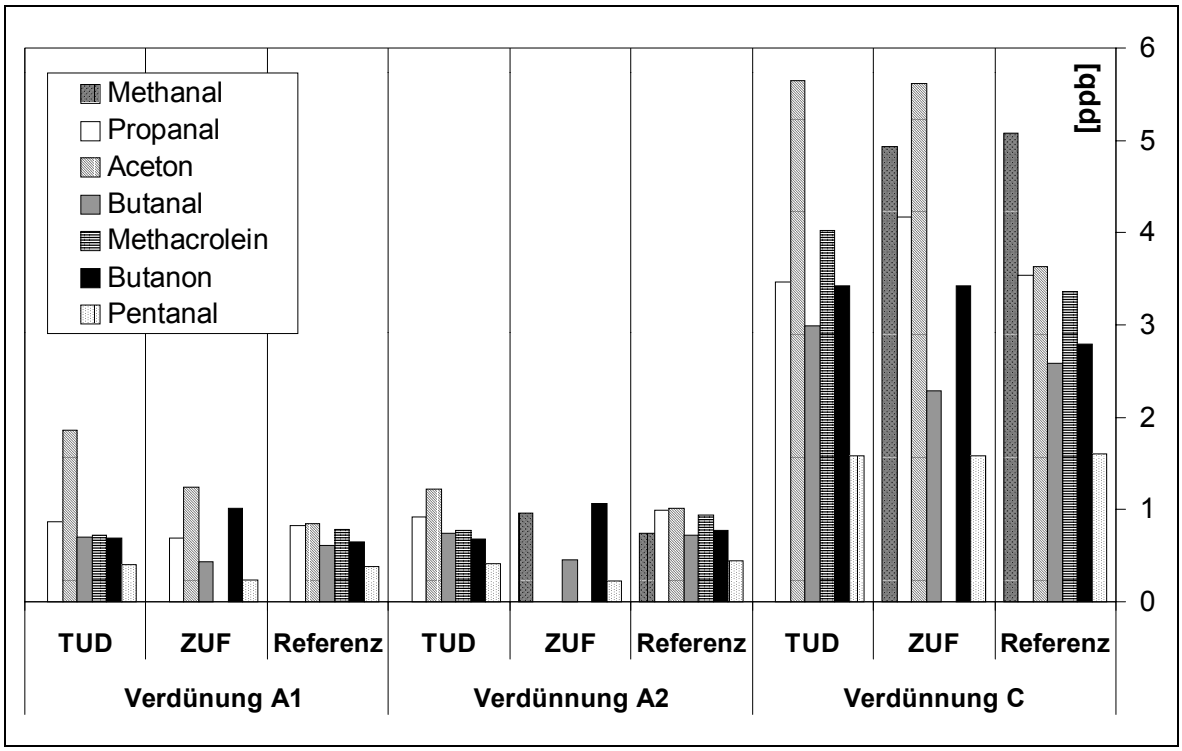


Abbildung 6-17: Gasphasenbeprobung QS 6/98

Aus dem Diagramm ergeben sich folgende Beobachtungen:

- Bei Propanal, Butanal, Methacrolein, Methylethylketon und Pentanal weichen die Meßwerte maximal 20 Prozent von den Bezugswerten ab. Damit wurden die Anforderungen der Qualitätssicherung für diese Analyten erfüllt. Als Grundlage für die Quantizierung diente eine Kartuschenkalibrierung mit Flüssigstandards (siehe Kapitel 6.4).
- Für Aceton liegen die Meßwerte systematisch zu hoch und erfüllen nicht die Qualitätsanforderungen. Dies ist vermutlich auf Kontamination durch Blindwerte zurückzuführen. Im Vergleich zu den anderen Analyten wird die Quantifizierung zudem durch eine große Standardabweichung unsicher. Dieses Problem war bekannt (siehe Kapitel 6.3.2); Aceton wurde daher während der BERLIOZ-Meßkampagne nicht gemessen.

Das DNPH/HPLC-Verfahren des Frankfurter ZUF erreichte die Datenqualitätsziele bei den Analyten Propanal sowie Butanal und Methylethylketon (*unter Vorbehalt*). Das GC-System des IFU fiel aufgrund trenntechnischer Probleme aus.

2. Außenluftmessungen

Für Außenluftproben wurde Luft über einen PFA-Schlauch vom Dach des Instituts angesaugt und über einem Teflon-Verteiler an die Probenahmeapparaturen geführt. In die Qualitätssicherung ging ein Konzentrationsprofil mit neun Meßpunkten ein.

Im Ergebnis fielen die Übereinstimmungen zwischen den PFBHA- und den DNPH-Kartuschen wenig befriedigend aus (Meßwerte: siehe Anhang). Die Analytkurven differieren sowohl in den Konzentrationen als auch im Verlauf. In diesem Zusammenhang erscheint die Meßstrategie des ZUF problematisch, da bei den Außenluftproben alternierend ein Kaliumiodid- bzw. ein Mangandioxidscrubber eingesetzt wurde. Das IFU-Analysesystem war nicht einsatzbereit.

- Bei der Bewertung der Tagesgänge durch die QS-Abteilung wurden die Ergebnisse der TUD als plausibel eingestuft. Konzentrationsbereiche und Kurvenverlauf entsprechen Erfahrungs- und Literaturwerten.

6.5.2 QS-Maßnahme II – BERLIOZ-Lotharhof 7/98

Eine weitere QS-Maßnahme wurde während der BERLIOZ-Feldmeßkampagne durchgeführt. Als Meßstandort diente die Station Menz (siehe Abbildung 5-4), da nur TUD und ZUF mit mobilen Sammlern ausgerüstet waren. Die Aufgabe bestand in der Aufnahme eines Tagesprofils. Durch die ländliche Lage der Meßstation sowie eine aus Norden gerichtete Anströmung waren nur sehr geringe Konzentrationen an Carbonylverbindungen vorhanden. Das gemessene Analytenspektrum der Teilnehmer variierte dementsprechend:

IFU: C_3 + iC_3, C_4, MAcr, MEK, C_5 (**Σ=2+4**), C_1 (Hantzsch-Gerät).

TUD: C_2-C_8, Acr, iC_4, MAcr, MVK, GAld, Bz, Gly, MeGly (**Σ=15**).

ZUF: C_1, C_2, Acr, C_4, MEK, Bz (**Σ=5**).

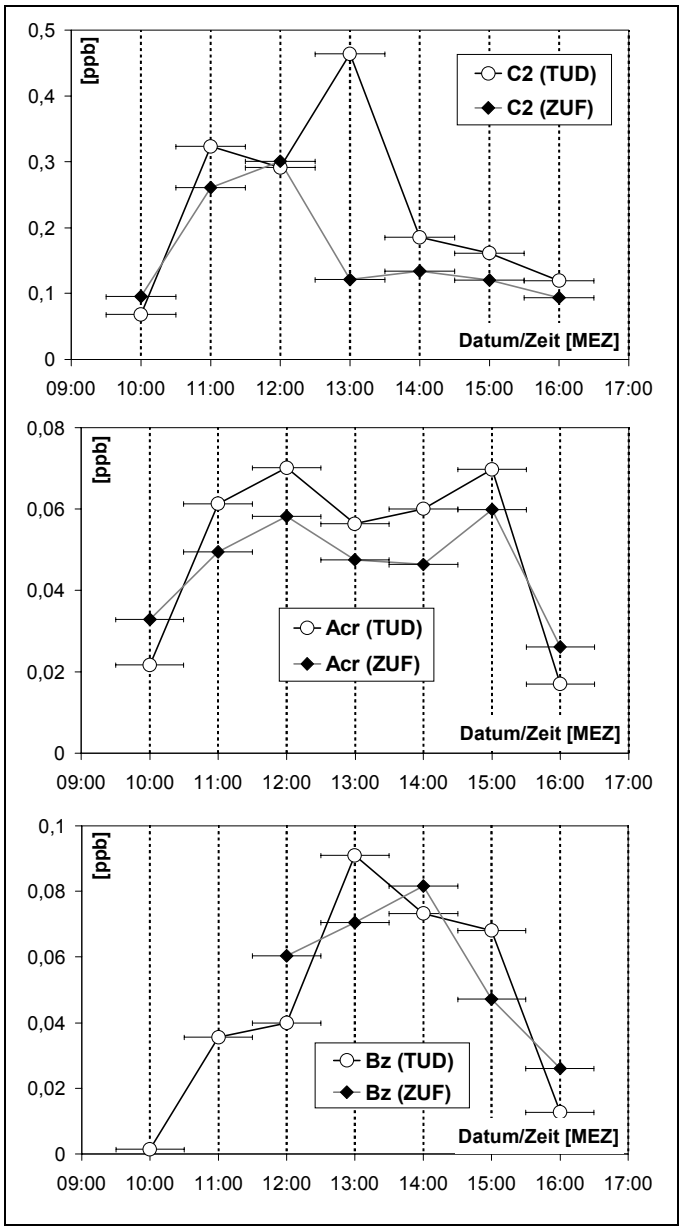


Abbildung 6-18: Tagesprofile QS-Lotharhof

Die Abbildung 6-18 zeigen einen Vergleich der Tagesprofile:

- Insgesamt verbesserte sich die Übereinstimmung bei den Tagesprofilen verglichen mit den Ergebnissen der QS-Maßnahme I.

Die Kartuschenmethoden zeigen eine gute Übereinstimmung bezüglich des gemessenen Konzentrationsbereichs. Dies läßt auf vergleichbare Kalibrierdaten schließen.

Der Kurvenverlauf wird annähernd gleich wiedergegeben mit der Einschränkung, daß Einzelwerte stark differieren und dadurch das Konzentrationsprofil modifizieren. Diese Situation tritt bspw. bei den Acetaldehyd-Meßwerten von 13:00 Uhr auf.

Die Ursache dieser Abweichungen ist bisher nicht geklärt.

6.5.3 QS-Maßnahme III – BUGH Wuppertal 4/99

Das QS-Experiment an der BUGH Wuppertal diente der Kalibrationsüberprüfung. Die Gasphasenstandards wurden mit drei Systemen gemessen:

1. FT-IR (BUGH-Wuppertal)
   Das FT-IR fungierte als Referenzsystem. Bei der Verdampfung der Carbonylkomponenten kann es zu Polymerisations- oder Wandadsorptionseffekten kommen, die die effektive Gasphasenkonzentration erniedrigen.
2. PFBHA-Kartuschen/GC (TUD)
3. DNPH-Kartuschen/HPLC (Universität Mailand, UMI)
   Das System wurde zu Vergleichszwecken mit in den Test aufgenommen. Die DNPH-Kartuschen der UMI wurden während einiger BERLIOZ-Intensivmeßphasen an der Station Menz beprobt, hatten aber zuvor keine Qualitätssicherung absolviert.

Der Ablauf der Experimente gestaltete sich wie folgt:

- Injektion der Analyten (Reinsubstanz/Lösung) in den evakuierten Reaktor
- Auffüllen mit synthetischer Luft, Vermischung (15 min)
- Dummy-Besaugung (15 min) zur Konditionierung der Sammelleitungen
- Meßphase (6 min)
- kombiniertes Abpumpen und Auffüllen des Reaktors für weitere Meßpunkte

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 6-19 dargestellt. Das FT-IR-System benötigte für die Messung Konzentrationen im ppb-Bereich. Für die Kartuschenbeprobung wurde daher das Ansauggemisch mit synthetischer Luft verdünnt. Die Kombination von Verdünnung, reduziertem Sammelfluß und reduzierter Sammelzeit entsprach einer Luftprobenahme im ppt-Bereich.

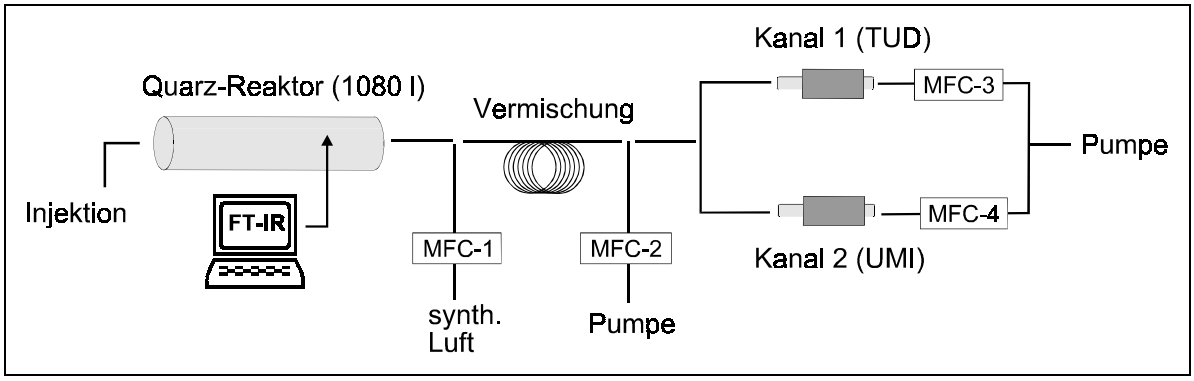


Abbildung 6-19: Gasphasenbeprobung QS-Maßnahme III

Für die Auswertung wurden die gemessen Kartuschenkonzentrationen auf die Konzentrationen im Reaktor hochgerechnet und mit den FT-IR-Werten verglichen (Abbildung 6-20):

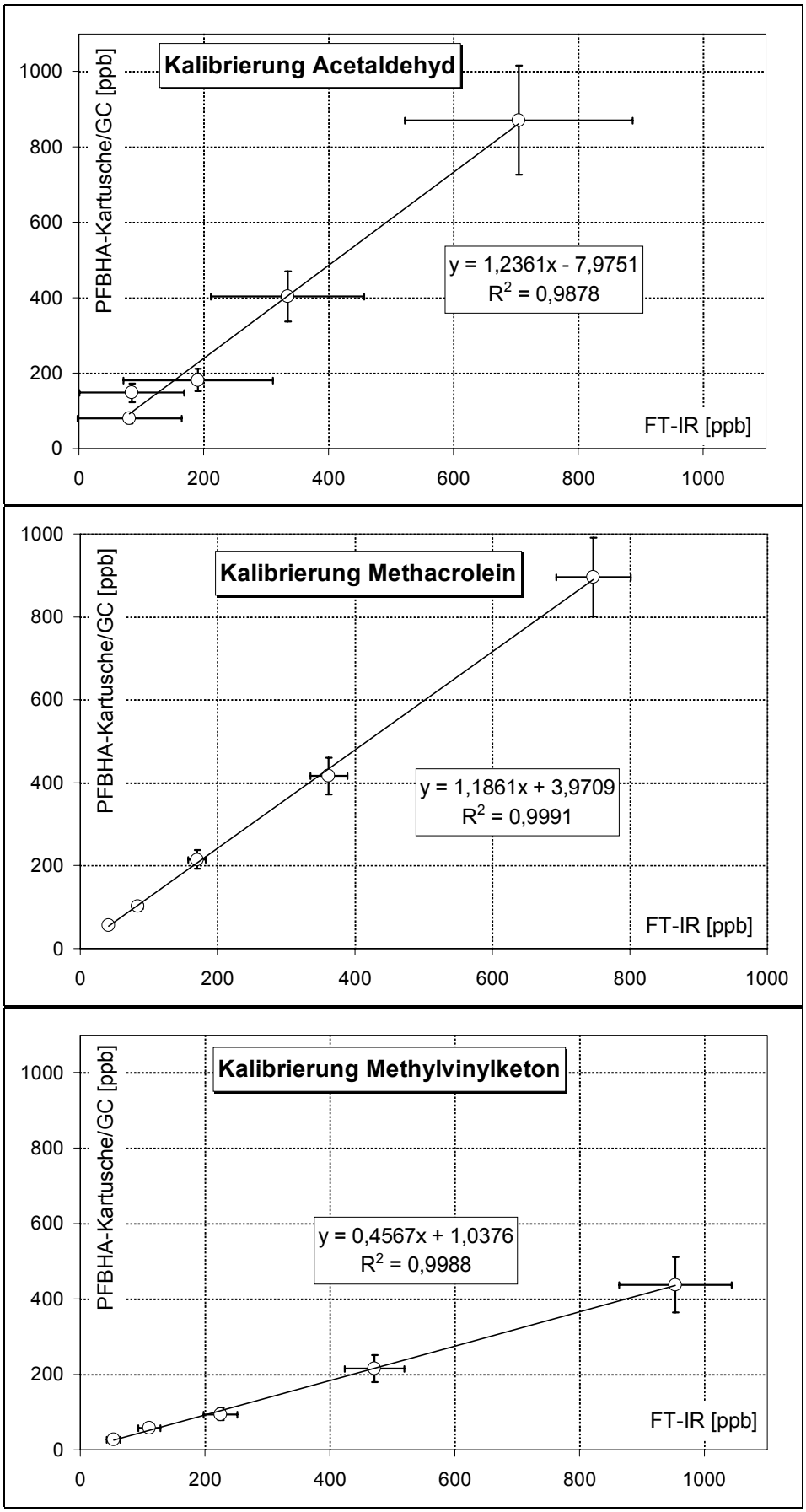


Abbildung 6-20: Kalibriervergleich FT-IR/PFBHA-Kartusche, QS-Maßnahme III

Alle Analyten sind mit ihren Kalibrierdaten in Tabelle 6-9 aufgelistet:

Tabelle 6-9: Kalibrierfaktoren

RCHO	Kalibrierfunktion	R^2	Bemerkungen
C_2	y= 1.236x - 7.9751	0.9878	☑
C_3	y= 1.237x + 21.56	0.9950	☑
C_6	y= 1.181x - 52.803	0.9933	☑
C_9	y= 0.673x - 14.112	0.9997	☑
Acr	y= 0.904x + 22.027	0.9995	☑
MAcr	y= 1.186x + 3.9709	0.9991	☑
MVK	y= 0.456x + 1.0376	0.9988	Korrektur um Faktor 2.2
GAld	y= 0.984x + 13.537	0.9944	☑
HAct	---	---	kein FT-IR Ref.Spektrum verfügbar
Bz	y= 1.576x - 35.032	0.9991	ohne Korrektur
p-Tol	y= 2.219x - 172.370	0.9976	ohne Korrektur
Gly	---	---	nur ein Meßpunkt verfügbar
Nopinon	---	---	kein FT-IR Ref.Spektrum verfügbar
PinonCHO	y= 0.770x - 71.722	0.9962	☑

Aus den Ergebnissen läßt sich folgendes ableiten:

- Die Streuung der Meßwerte liegt innerhalb der Fehlergrenzen beider Verfahren. Dies wird durch den Regressionskoeffizienten deutlich, der zwischen 0.9878 (Acetaldehyd) und 0.9995 (Acrolein) liegt.
- Für die meisten Analyten weisen das FT-IR und die GC-Methode eine ähnliche Kalibrierfunktion auf. Als Kriterium gilt die Steigung der Regressionsgeraden, die in einem Bereich von 0.75 und 1.25 liegen muß (siehe QS-Vorgaben).
  Dieses Ergebnis bestätigt auch die Resultate der Kartuschenkalibrierung mit Flüssigphasenstandards aus Kapitel 6.4. Die PFBHA-Kartuschen müssen nicht notwendigerweise mit einem Gasphasenstandard kalibriert werden.
- Die guten Ergebnisse beim Glycolaldehyd zeigen, daß man bei einzelnen Analyten ersatzweise auf eine Kalibrierung in der Flüssigphase zurückgreifen kann.
  Das Pinonaldehyd lag als Standardsubstanz nicht vor und wurde mit guten Resultaten über das funktionell verwandte Methylglyoxal kalibriert.
- Nonanal weist bei der Messung mit den PFBHA-Kartuschen systematisch niedrigere Konzentrationen als das FT-IR auf. Da dieser Effekt auch bei der Messung mit den DNPH-Kartuschen auftritt [231], sind vermutlich Adsorptionseffekte im Probenahmesystem die Ursache.
- Im Vergleich zum FT-IR-System sind die Konzentrationen bei der Bestimmung von Methylvinylketon mit den PFBHA-Kartuschen nur halb so hoch.
  Dies erklärt auch die zu niedrigen Konzentrationen an Methylvinylketon, die bei Realprobenahmen gefunden wurden. Vergleicht man gemessenen Konzentrationsverhältnisse von MVK zu MAcr, so liegen diese in der Größenordnung von 0.7-1. Die Literatur beschreibt allerdings Mischungsverhältnisse im Bereich von 1.4-2.5. Dies ist ein Hinweis auf

eine fehlerhafte Kalibrierfunktion. Die Ursache konnte nicht ermittelt werden. Für die folgenden Tagesprofile wurde eine korrigierte Kalibrierfunktion verwendet, die sich an den FT-IR Werten orientiert.

- Der umgekehrte Effekt bei der Konzentrationsermittlung trat bei den aromatischen Verbindungen auf. Die ermittelten Konzentrationen mit den PFBHA-Kartuschen lagen signifikant höher als die FT-IR Werte. Da die Benzaldehydwerte der PFBHA-Kartuschen bei Realproben eine gute Übereinstimmung mit parallel gemessenen DOAS-Werten aufweisen (BERLIOZ-Intensivmeßphase 20-21.7.98), wurde keine Korrektur der Kalibrierdaten vorgenommen.
- Für Glyoxal konnten keine nennenswerten Konzentrationen im Reaktor etabliert werden, da die Substanz beim Verdampfen polymerisiert.

In einem weiteren Versuch wurde ein Gasphasenstandard in Gegenwart von Ozon vermessen. Die Kartuschen wurden mit einem vorgeschalteten KI-Ozonscrubber beprobt. Das Ergebnis der zweimal durchgeführten Messung (A, B) ist in Abbildung 6-21 dargestellt:

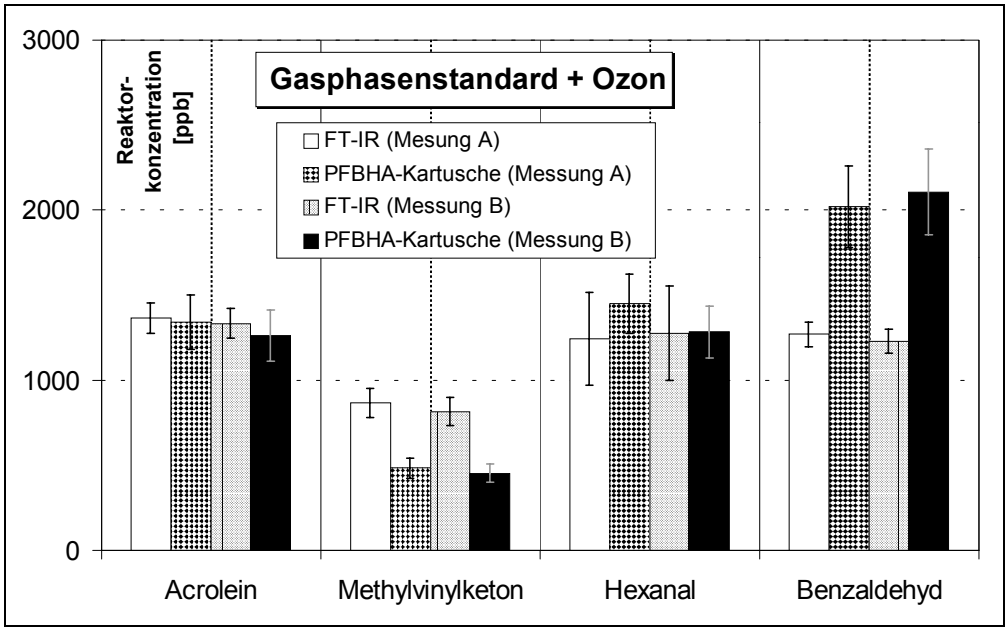


Abbildung 6-21: Gasphasenstandard mit Ozon

Aus dem Diagramm wird ersichtlich:

- Acrolein und Hexanal weisen innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Konzentrationen auf.
- Die Konzentrationsdifferenzen von Methylvinylketon und Benzaldehyd beruhen auf den unterschiedlichen Kalibrierfunktionen der beiden Verfahren. Die Unterschiede in den Konzentrationsverhältnissen sind reproduzierbar.
- Es sind keine adsorptiven Eigenschaften der Ozonscrubber erkennbar.

7 Ergebnisse – atmosphärischenchemische Untersuchungen

7.1 Labormessungen an der BUGH Wuppertal

Die Messungen an der BUGH Wuppertal dienten zur Ermittlung von Produktspekten und -Kinetiken beim Abbau von Kohlenwasserstoffen mit OH-Radikalen. Als Edukte wurden α-Pinen, Toluol und Dodecan eingesetzt. Der Versuchsaufbau ist in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Für die Umsetzung wurden der Kohlenwasserstoff sowie Methylnitrit und Stickstoffmonoxid in den evakuierten Reaktor injiziert und mit synthetischer Luft aufgefüllt. Mit dem Einschalten der Lampen begann die Kartuschenbeprobung. Die Reaktionen zur Erzeugung der OH-Radikale zeigt Abbildung 7-1:

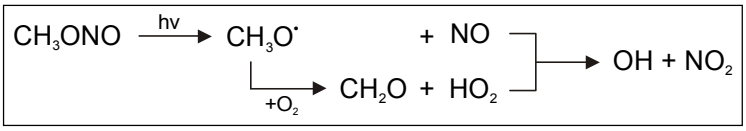


Abbildung 7-1: Erzeugung von OH-Radikalen

7.1.1 OH-Abbau von α-Pinen

Die Versuche zum OH-Abbau von α-Pinen hatten folgendes zum Ziel:

- Anreicherung und Identifizierung von Pinonaldehyd auf PFBHA-Kartuschen.
- Ermittlung der Abbaugeschwindigkeit von Pinonaldehyd durch OH-Radikale.

Pinonaldehyd ist das Hauptprodukt des OH-Abbaus von α-Pinen. Neben OH-Radikalen können auch NO_3 oder Ozon als Oxidantien wirken. Da α-Pinen ausschließlich von Pflanzen (hauptsächlich Nadelbäumen) emittiert wird, steht mit Pinonaldehyd eine sekundäre Leitsubstanz zur Verfügung, die ausschließlich primär biogene Quellen hat. Die Verbindung konnte bislang nicht in atmosphärischen Proben bestimmt werden. Dies ist vermutlich auf den schnellen Abbau durch OH- und NO_3-Radikale zurückzuführen, der zu einem komplizierten Produktspektrum führt. In Abbildung 7-2 ist der Reaktionsweg dargestellt:

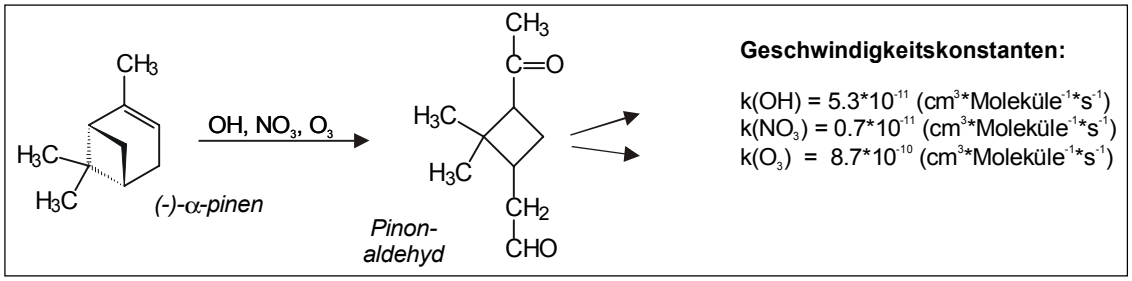


Abbildung 7-2: Abbau von α-Pinen in der Atmosphäre und Geschwindigkeitskonstanten

Abbildung 7-3 zeigt das Chromatogramm einer 30 minütigen Beprobung:

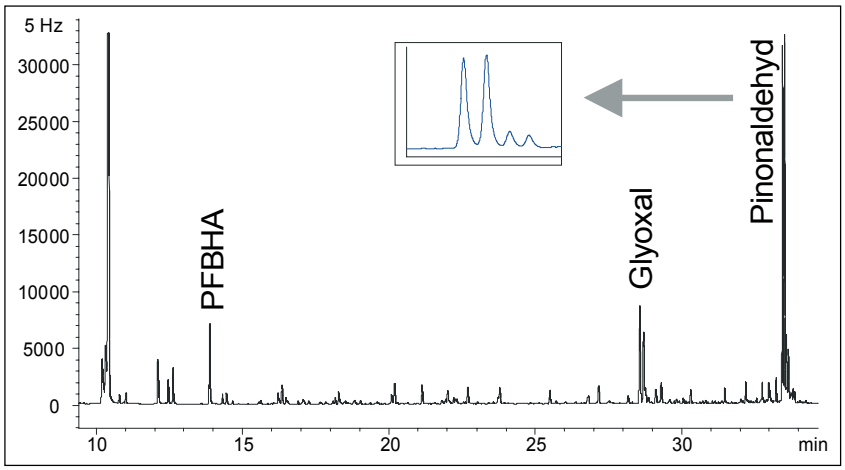


Abbildung 7-3: Chromatogramm OH-Abbau α-Pinen

- Pinonaldehyd kann auf PFBHA-Kartuschen angereichert werden. Für die Identifikation wurden die Retentionszeiten der Reinsubstanz und das MS-Spektrum herangezogen. Die Ergebnisse führten dazu, daß während der BERLIOZ Meßkampagne (siehe Kapitel 7.4) die erste atmosphärische Bestimmung dieser Substanz gelang.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Kinetik des Pinonaldehyd-Abbaus untersucht. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erfolgte nach nach einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung. Die Konzentration an OH-Radikalen betrug $23.3*10^6$ Moleküle/cm^3 (1 ml CH_3ONO, [232]) und wurde als konstant angenommen. Die graphische Auftragung ist in Abbildung 7-4 zu sehen:

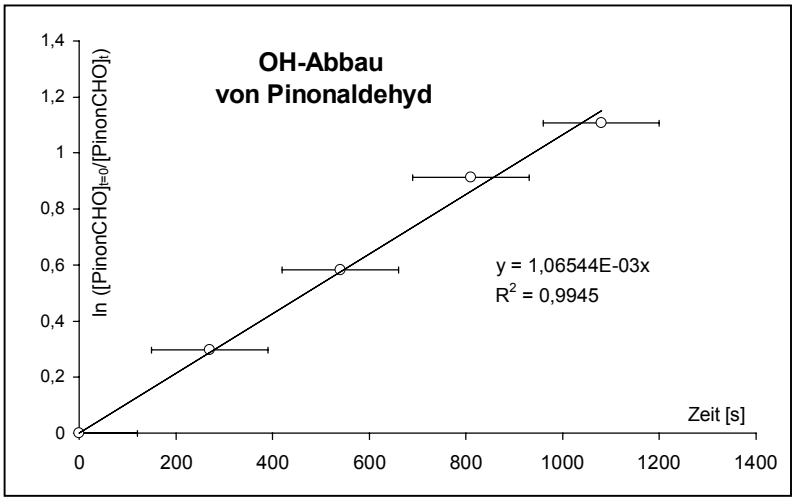


Abbildung 7-4: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von Pinonaldehyd mit OH-Radikalen

Die vertikalen Balken verdeutlichen das 4-min Sammelintervall.

- Die Geschwindigkeitskonstante errechnet sich zu $4.6*10^{-11}$ cm^3*$Moleküle^{-1}$*s^{-1}.
  Es existieren nur wenige Werte in der Literatur, die zwischen $2.4*10^{-11}$ [233] bzw. $9.1*10^{-11}$ cm^3*$Moleküle^{-1}$*s^{-1} [73] schwanken.
- Die Probenahme mit PFBHA-Kartuschen eignet sich damit auch für kinetische Untersuchungen in Smogkammerexperimenten.

7.1.2 OH-Abbau von Toluol

Die Untersuchungen zum OH-Abbau von Toluol hatten das Ziel anthropogene Leitsubstanzen zu identifizieren, die ausschließlich auf Sekundärproduktion zurückzuführen sind. Das Abbauschema von Toluol zeigt Abbildung 7-5.

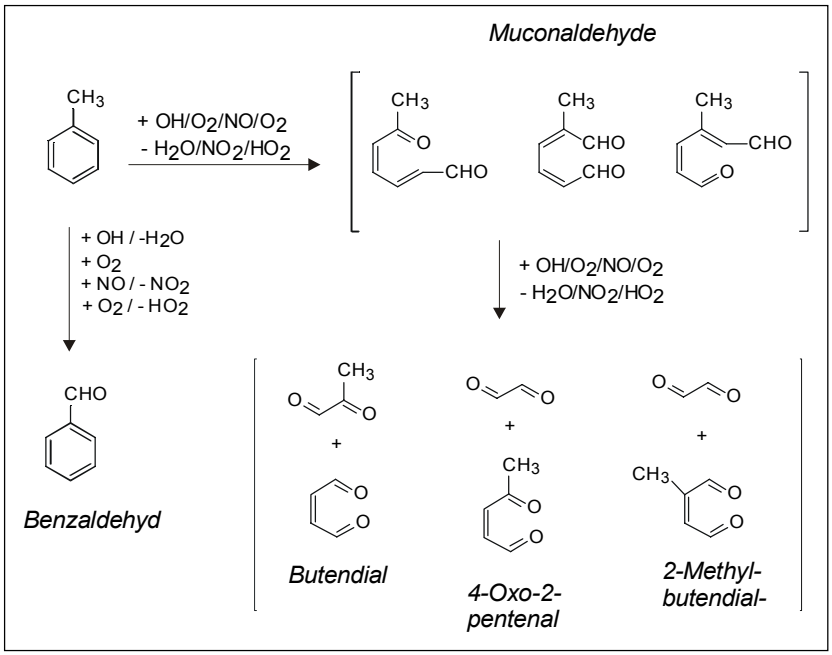


Abbildung 7-5: Abbau von Toluol durch OH-Radikale

Von den Produkten weisen Benzaldehyd (zusätzliche primäre Emissionen) sowie Glyoxal und Methylglyoxal (Entstehung durch Isoprenabbau) keine eindeutige Quellenzuordnung auf. Bei den Muconaldehyden sowie den 1,4-Dicarbonylverbindungen sind bislang keine alternativen Quellen oder Bildungswege bekannt. Durch die schnelle Reaktion mit OH-Radikalen ($k_{OH} \approx 10^{-10}$ cm^3*Moleküle^{-1}*s^{-1}) können die Muconaldehyde in der Atmosphäre vermutlich keine nennenswerten Konzentrationen aufbauen.

Bei der Beprobung der Reaktionsmischung wurden folgende Produkte identifiziert (siehe Abbildung 7-6):

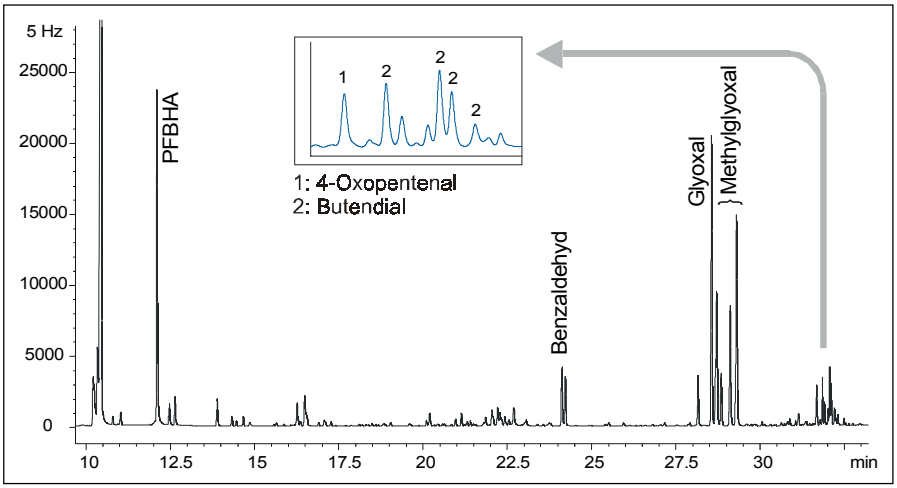


Abbildung 7-6: Chromatogramm OH-Abbau von Toluol

- Neben den unspezifischen Produkten (Benzaldehyd, Glyoxal und Methylglyoxal) konnten 4-Oxopentenal und Butendial festgestellt werden. Beide Verbindungen wurden bislang nicht in der Atmosphäre gefunden.
- Die Muconaldehyde sowie das 2-Methylbutendial konnten auf den Kartuschen nicht identifiziert werden.

Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchung zeigt Abbildung 7-7:

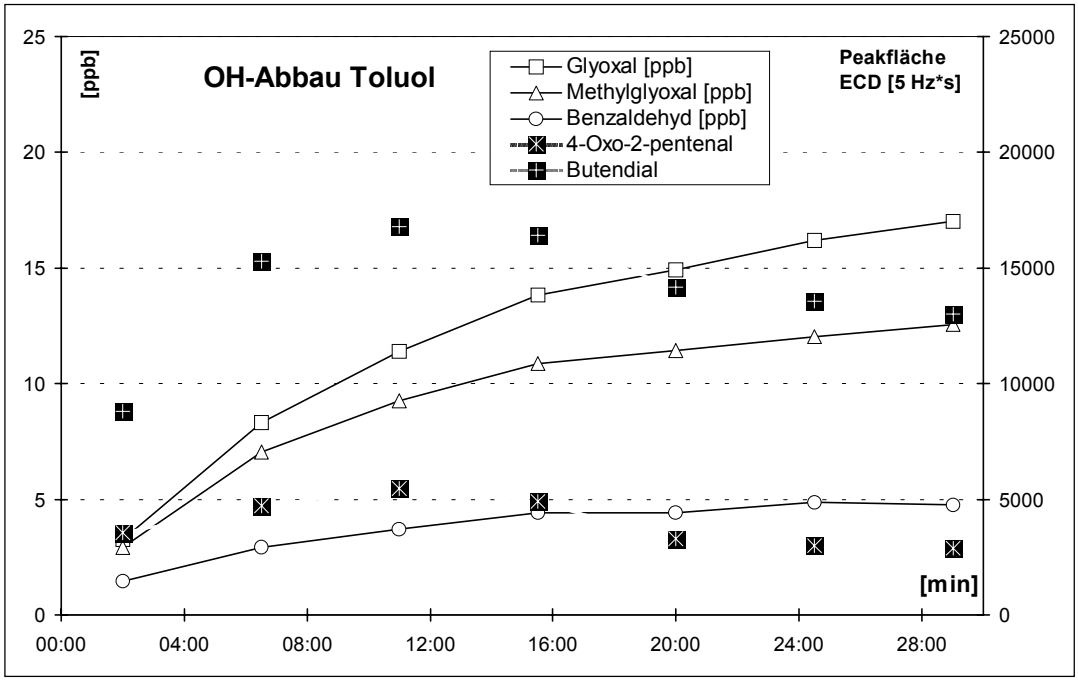


Abbildung 7-7: Konzentrationsverlauf Carbonylprodukte beim OH-Abbau von Toluol

- Das Konzentrationsverhältnis von Benzaldehyd zu Glyoxal und Methylglyoxal (5/28 ppb bei 28 min) entspricht den Erwartungen bzgl. der Reaktionswahrscheinlichkeit von Seitenkettenangriff und Ringaddition des OH-Radikals.
- Die 1,4-ungesättigten Dicarbonylverbindungen weisen ihr Konzentrationsmaximum nach 12-16 min Reaktion auf. Dies deutet auf eine relativ schnelle Reaktion mit OH-Radikalen hin. Neuere Untersuchungen von Becker et al. [196] messen Geschwindigkeitskonstanten von $2.4*10^{-11}$ und $5.5*10^{-11}$ $cm^3*Moleküle^{-1}*s^{-1}$ für Butendial und 4-Oxo-2-pentenal.

7.1.3 OH-Abbau von Dodecan

Die Versuche zum OH-Abbau von Dodecan sollten Erkenntnisse zu der Frage beitragen, wie hoch das Verhältnis von sekundär entstehenden Aldehyden zu Ketonen ist.

In der Literatur sind keine Untersuchungen bekannt, die das Produktspektrum von Carbonylverbindungen bei höheren Alkanen behandeln. Aus Abbauexperimenten mit KW $\leq C_6$ lassen sich folgende Ergebnisse ableiten:

- Durch den ersten Angriff eines OH-Radikales entsteht hauptsächlich die Ketoverbindung und nicht der Aldehyd. In Tabelle 7-1 sind Produktausbeuten aus Abbaustudien aufgeführt:

Tabelle 7-1: OH-Abbau KW - Produktausbeuten

KW	**Carbonylprodukte** (Ausbeute in %)	Literatur
Butan	Butanal (21/9), Methylethylketon (79/91) Butanal (4), 4-Hydroxy-1-butanal (11), Methylethylketon + Acetaldehyd (85)	[234]
Pentan	Pentanal (7), 2-Pentanon (48), 3-Pentanon (45)	[194]

- Bei Alkoxyradikalen nimmt mit steigender C-Zahl und abnehmender Verzweigung die Tendenz ab, mit Sauerstoff zur entsprechenden Carbonylverbindung zu reagieren. Das Alkoxyradikal isomerisiert oder dissoziiert stattdessen in einen Aldehyd und ein Alkylradikal (Abbildung 7-8). Dies erschwert die Bildung von höhermolelularen Folgeprodukten.

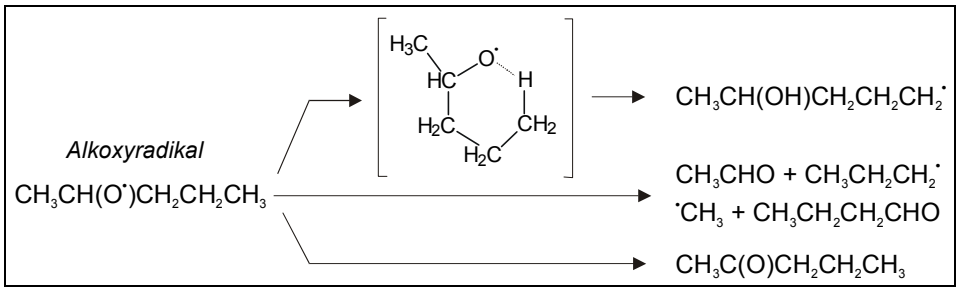


Abbildung 7-8: Reaktion von Alkoxyradikalen

Die primär entstandenen Carbonylverbindungen können auf verschiedene Weise durch OH-Radikale abgebaut werden und weitere Carbonylverbindungen bilden (siehe Kapitel 4.2.2):

- Die CO_2-Abspaltung führt bei Aldehyden zu einem primären Alkylradikal.
- Aus Ketonen entsteht die entsprechende Dicarbonylverbindung oder durch Zerfall je ein Aldehyd und Alkylradikal.

Das Ergebnis des Dodecan-Abbaus ist in Abbildung 7-9 zu sehen:

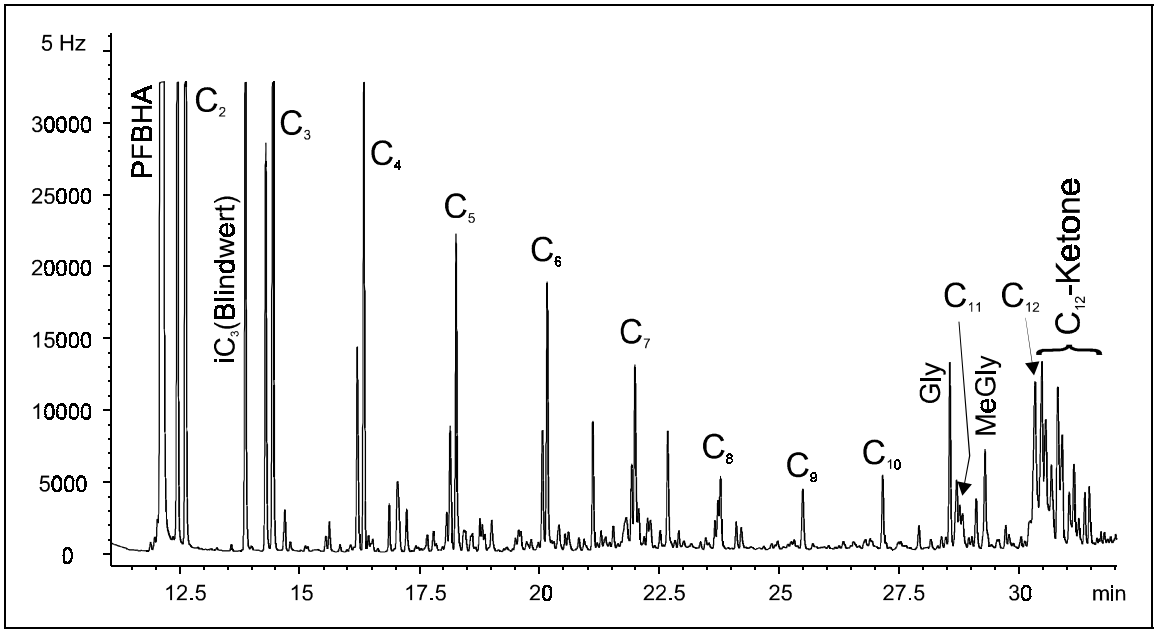


Abbildung 7-9: Chromatogramm OH-Abbau Dodecan

- Das Produktspektrum besteht hauptsächlich aus linearen Aldehyden von $C_{(1)\ 2}$ bis C_{12}. Während die Aldehyde von C_8-C_{12} die niedrigsten Flächenwerte aufweisen, nehmen die Konzentrationen der niedrigeren Homologen kontinuierlich zu. Dies entspricht Untersuchungen über die Verzweigungsverhältnisse bei Alkoxyreaktionen bzw. sind Ausdruck eines mehrfach durchlaufenden Oxidationszyklusses.
- Von den Ketonen bilden sich ausschließlich die C_{12}-Isomere, deren Signale um das Dodecanal gruppiert sind. Niedrigere Ketone konnten nicht nachgewiesen werden. Dies entspricht den mechanistischen Vorgaben beim OH-Abbau der primären Carbonylverbindungen.

Atmosphärenchemisch bedeutet das Ergebnis, daß beim OH Abbau von linearen gesättigten Kohlenwasserstoffen nur Ketone gebildet werden, die die gleiche Kettenlänge wie das Alkan aufweisen. Das Produktspektrum der Aldehyde umfaßt dagegen den gesamten Kettenlängenbereich mit einer überproportionalen Gewichtung der kürzerkettigen Homologen.

7.2 Emissionsmessungen DA-Citytunnel

Im Frühjahr 1998 wurden Emissionsmessungen im Darmstädter Citytunnel vorgenommen. Die Untersuchungen hatten zum Ziel:

- Erfassung des Analytenspektrums und der Konzentrationsverteilung von primären anthropogen emittierten Carbonylverbindungen und Identifizierung von Leitsubstanzen, die zum überwiegenden Teil aus dieser Quelle stammen.
- Abschätzung des primär emittierten Teils der Carbonylverbindungen bezogen auf die Gesamtkonzentrationen innerhalb der Atmosphäre. Die Verkehrsemissionen werden dabei als Modell für die Gesamtheit aller anthropogenen Emissionen angenommen. Da Kohlenmonoxid bei Verbrennungsvorgängen entsteht und in der Atmosphäre hinreichend unreaktiv ist ($\tau \approx$ 1-3 Monate), kann man es als Marker für Quellstärke und Verdünnung heranziehen.

Die Tunnelkonzentrationen sind in Tabelle 7-2 aufgelistet. Der Meßzeitraum betrug zwei Stunden bei einer gemittelten Kohlenmonoxid-Konzentration von 6500 ppb.

Tabelle 7-2: Konzentration von Carbonylverbindungen im Citytunnel
(Meßzeitraum: 2h, gemittelte CO-Konzentration: 6500 ppb)

Carbonylverbindung	Konzentration [ppb]	**Carbonylverbindung**	Konzentration [ppb]
Acetaldehyd	2.758	Oktanal	0.024
Propanal	0.681	Benzaldehyd	1.34
Acrolein	1.297	o-Toluylaldehyd	0.359
Isobutanal	0.057	m-Toluylaldehyd [1]	0.139
Methylethyketon	0.392	p-Toluylaldehyd	0.054
Methacrolein	0.063	Nonanal	0.025
Methylvinylketon	0.055	Phenylacetaldehyd [2]	---
Butanal	0.115	Decanal	0.014
Pentanal	0.96	Glyoxal	0.100
Hexanal	0.056	Methylglyoxal	0.073
Heptanal[1]	0.026		

[1] evtl. Blindwertüberlagerung, [2] nicht quantifiziert

Der Vergleich mit Außenluftmessungen resultiert in folgenden Beobachtungen:

- Im Tunnel findet man homologen Aldehyde von C_2-C_{10}. Die Konzentrationsverteilung unterscheidet sich aber von den Außenluftproben. Im Unterschied zu den (oft) erhöhten Mischungsverhältnissen von C_6 und C_9/C_{10} in der Atmosphäre fallen die Tunnelkonzentrationen in der Reihe C_2-C_{10} ab.
- Während das Mischungsverhältnis der höheren Homologen im Tunnel dem der Atmosphäre entspricht, weisen die niedrigen Homologen mit abnehmender Kettenlänge eine immer stärkere Konzentrationsüberhöhung auf. Am deutlichsten wird dies bei den gemessenen Konzentrationen von Acetaldehyd, Propanal, Acrolein und Methylethylketon.
- Im Gegensatz zu den Außenluftmessungen kann man alle Toluylaldehyde mit moderaten Konzentrationen im Tunnel nachweisen.
  Benzaldehyd ist in hohen Konzentrationen vorhanden; bei Phenylacetaldehyd ist die Identifizierung noch unsicher.
- Die Konzentration von Glyoxal im Tunnel ist leicht erhöht, die von Methylglyoxal entspricht weitgehend den atmosphärischen Mischungsverhältnissen. Dies gilt auch für Glycolaldehyd und Hydroxyaceton.

- Obwohl keine ausgesprochenen Leitsubstanzen identifiziert werden konnten, sind die hohen Tunnelkonzentrationen an Acrolein, Benzaldehyd oder den Toluylaldehyden am besten geeignet um den anthropogenen Emissionanteil zu identifizieren. Acetaldehyd kommt zwar auch in hohen Konzentrationen im Tunnel vor, ist aber durch die vielfältigen Entstehungsprozesse in der Atmosphäre nur schwer auf eine Quelle zu reduzieren.

Für die Ermittlung der Emissionskonzentrationen werden die gemessenen Tunnelkonzentrationen um die Außenluftkonzentrationen korrigiert. Es gilt:

$$\frac{[\mathrm{RCHO}]_{\mathrm{Emission}}}{[\mathrm{CO}]_{\mathrm{Emission}}} = \frac{[\mathrm{RCHO}]_{\mathrm{Tunnel}} - [\mathrm{RCHO}]_{\mathrm{Außenluft}}}{[\mathrm{CO}]_{\mathrm{Tunnel}} - [\mathrm{CO}]_{\mathrm{Außenluft}}} \qquad \text{(Gl. 7-1)}$$

In Kapitel 7.3.2 findet sich ein Beispiel für eine Korrelation einer anthropogen emittierten Carbonylverbindung und seiner Atmosphärenkonzentration.

7.3 Feldmessungen an der TU Darmstadt

Im folgenden werden vier Tagesprofile vorgestellt, die in Darmstadt aufgenommen wurden. Die Beschreibung der Meßstandortes findet sich in Kapitel 5.3.2.

Bei der Vorstellung der Tagesprofile wird auf eine phänomenologische Beschreibung weitgehend verzichtet. Stattdessen werden die Tagesprofile auf besondere atmosphärenchemische Effekte hin untersucht, die eine weitergehende Interpretation erlauben.
Dabei ist zu beachten, daß sich die gemessenen Konzentrationen aus (aktueller) Photochemie, primären Quellen, Transportprozessen und physikalischen Verlustvorgängen zusammensetzen. Ziel ist es, die Auswirkungen dieser verschiedenen Einflußgrößen in den Tagesgängen zu identifizieren und wenn möglich zu parametrisieren. Die Untersuchungen aus Kapitel 7.1 und 7.2 liefern dabei wertvolle Anhaltspunkte.

Tagesprofile und schwerpunktmäßige Untersuchungen sind im folgenden aufgeführt:

- Tagesprofil I (16-17.10.98)
  Vorstellung des gesamten Datensatzes, Verteilungsmuster Carbonylverbindungen
- Tagesprofil II (12-13.3.99)
  Einfluß anthropogener primärer Emissionen, CO-Korrelation
- Tagesprofil III (27-28.5.99)
  Biogene Emissionen und Isopren-Folgeprodukte, meteorologische Effekte (Bodeninversion)
- Tagesprofil IV (26-27.7.99)
  Biogene Emissionen und Terpen-Folgeprodukte, meteorologische Effekte (Bodeninversion), schnelle Photochemie

In Kapitel 7.3.5 findet sich eine vergleichende Betrachtung der gemessenen Tagesgänge.

7.3.1 Tagesprofil I – 16-17.10.98

Das Tagesprofil vom 16-17. Oktober ist gekennzeichnet durch moderate Ozon-, Kohlenmonoxid- und Strahlungswerte. Temperatur und Luftfeuchte weisen keine große Variation auf. Bei niedrigen Geschwindigkeiten dreht der Wind im Laufe des Tages von Ost nach Südwest (Abbildung 7-10).

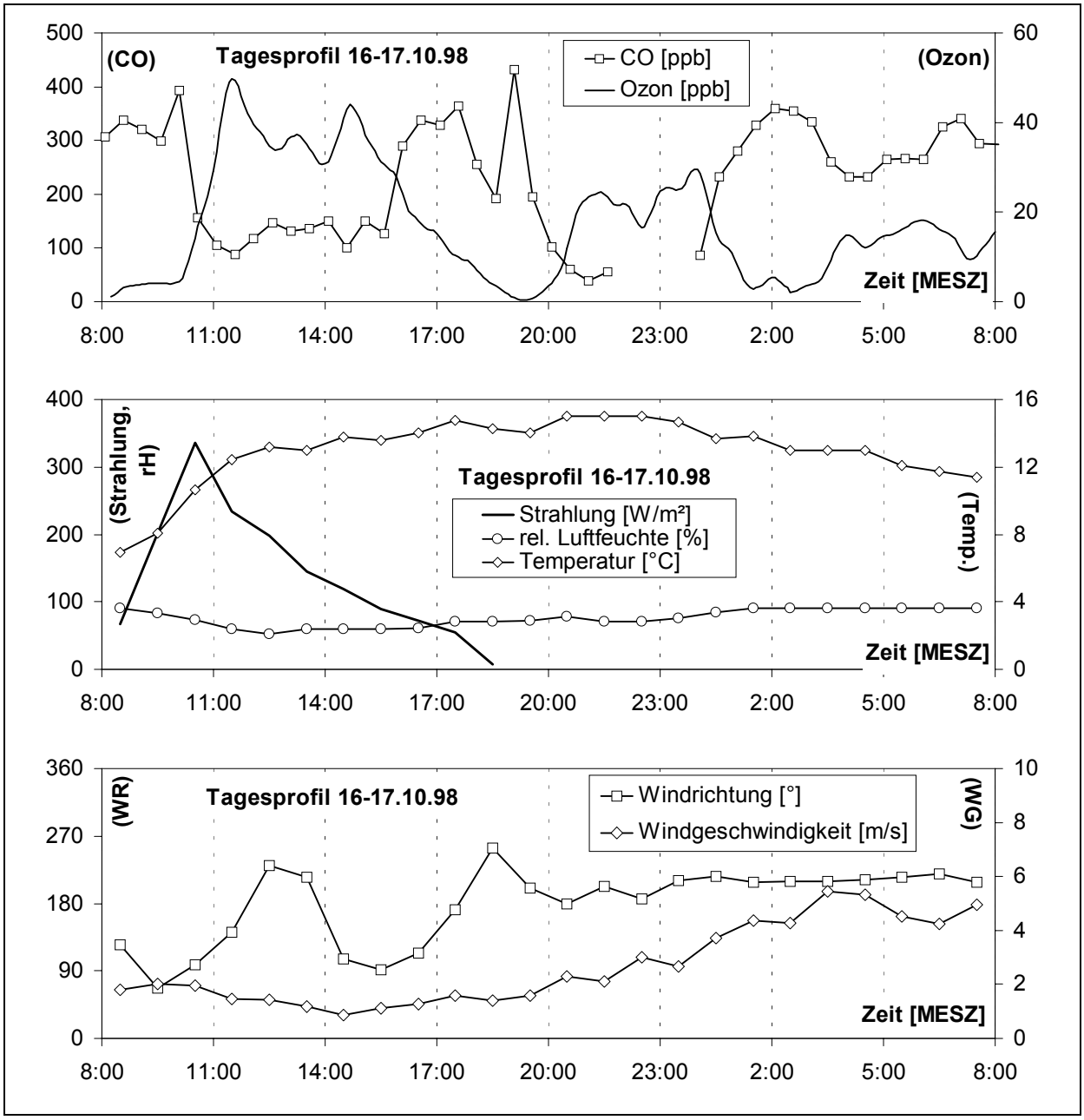


Abbildung 7-10: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 16-17.10.98

Die Meßwerte der HLfU für Kohlenmonoxid, NO und NO_2 von den Standorten Hügelstaße und Rudolf-Müller-Anlage (hier nicht gezeigt) dienen zur Abschätzung des Verkehrsaufkommens in Darmstadt.

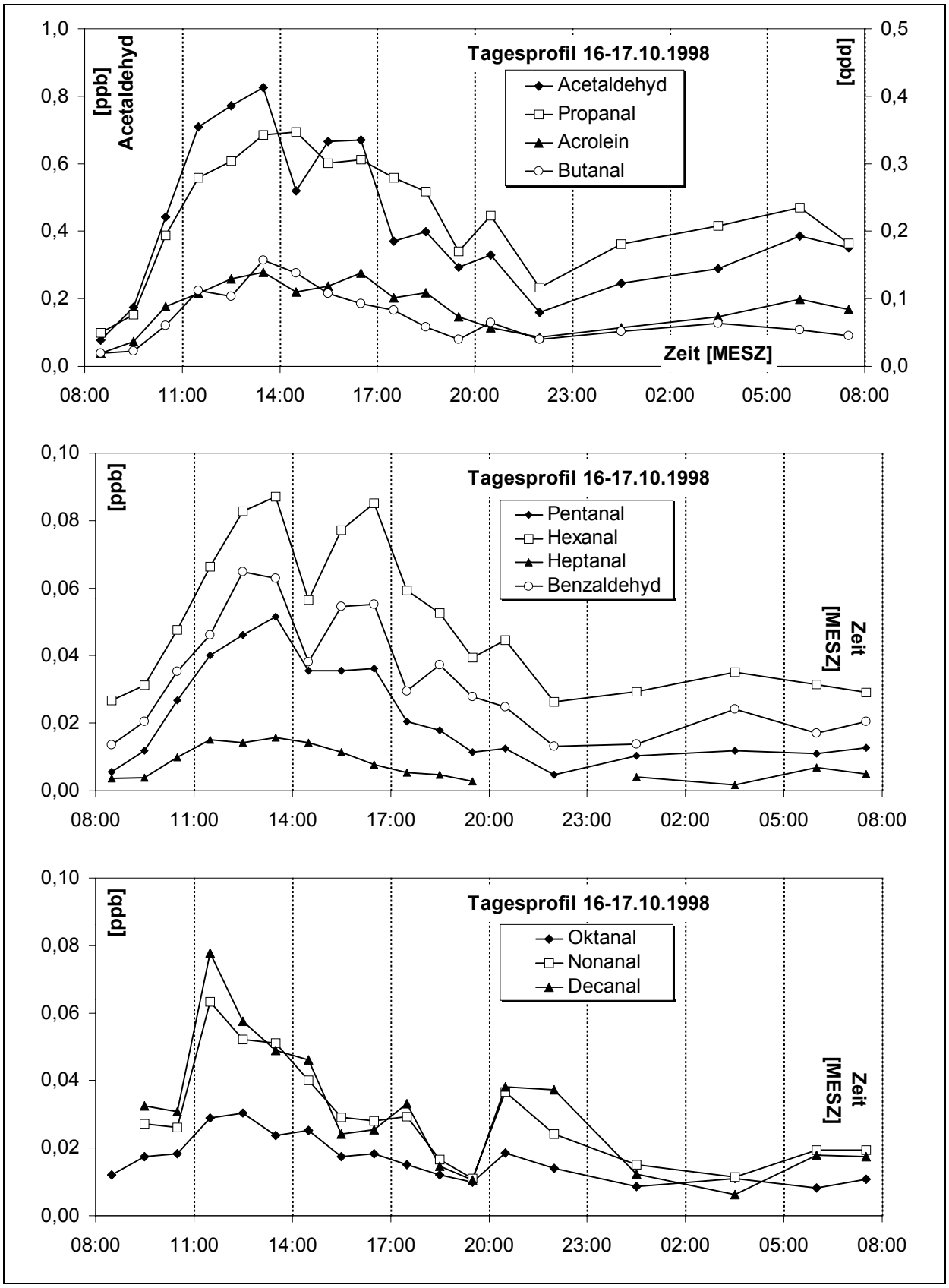


Abbildung 7-11: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 16-17.10.98

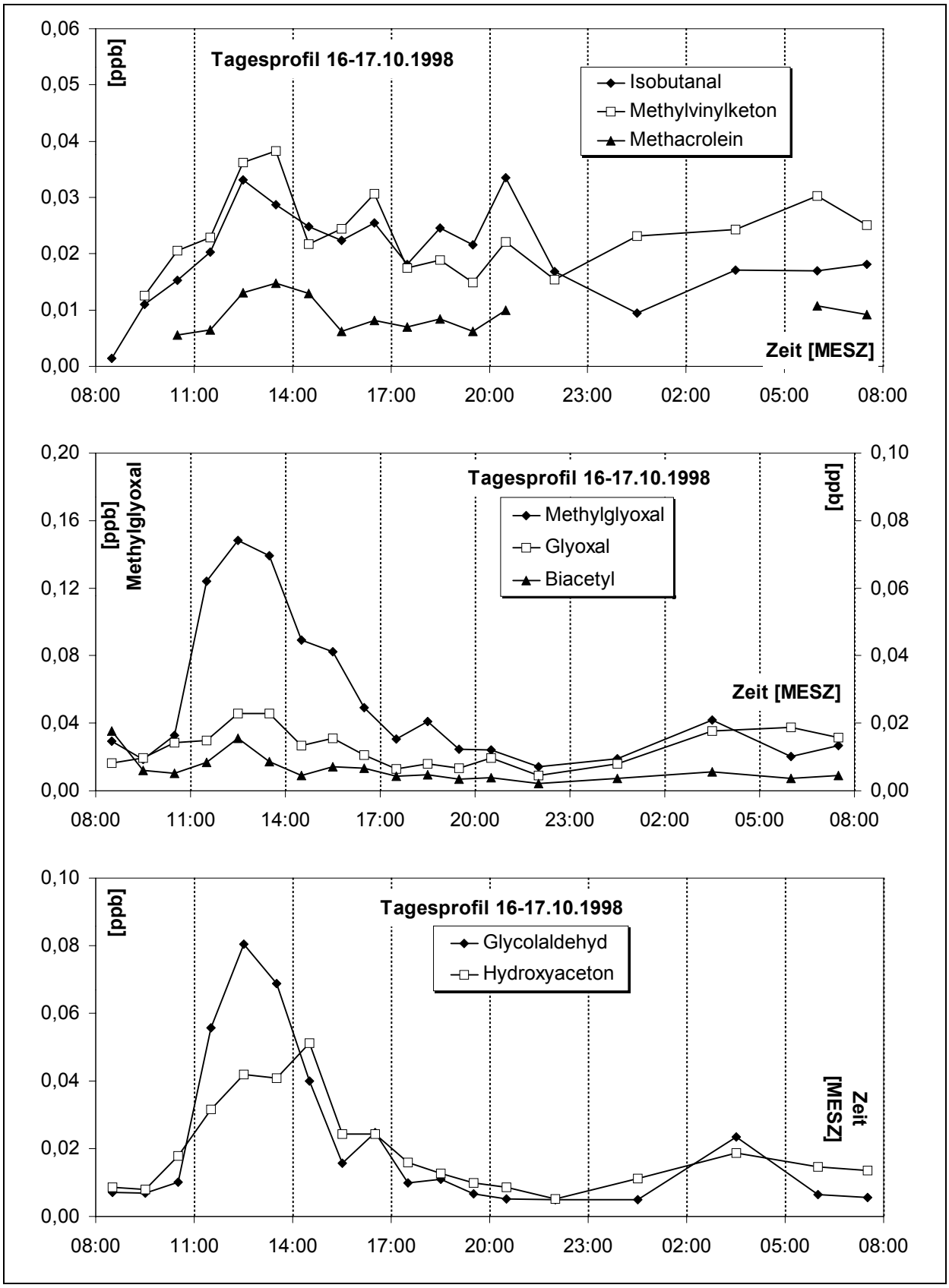


Abbildung 7-11: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 16-17.10.98 (Fortsetzung)

➢ Neben Formaldehyd (nicht quantifiziert) können die n-Aldehyde Acetaldehyd bis Decanal nachgewiesen werden. Undecanal und Dodecanal treten nur sporadisch auf, mit Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze. Im Allgemeinen gilt, daß die Mischungsverhältnisse vom Acetaldehyd zum Dodecanal hin abnehmen (Abbildung 7-12).

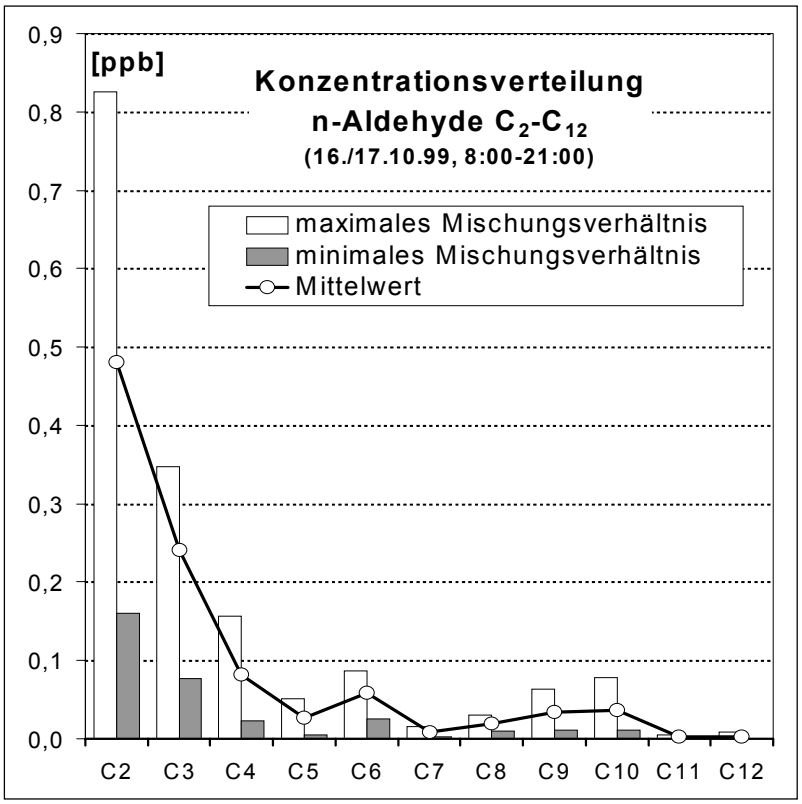


Abbildung 7-12: Konzentrationsverteilung n-Aldehyde von C_2-C_{12}

➢ Die Aldehyde Hexanal, Nonanal und Decanal folgen nicht diesem Trend und sind mit höheren Konzentrationen in der Atmosphäre vertreten. (siehe Abbildung 7-12). Ähnliche Beobachtungen werden von *McClenny et al.* [210], *Ciccioli et al.* [118] und *Yokouchi et al.* [113] beschrieben (siehe Kapitel 4.3).

Als Ursache für die höheren Konzentrationen vermutet man biogene Quellen. Die primären Emissionen von Hexanal, Nonanal und Decanal sind durch Messungen in Pflanzenkammern und an vegetationsreichen Standorten aus der Literatur bekannt (siehe Kapitel 4.1.2).
Als sekundären Bildungsmechanismus, der für die hohen Konzentrationen an Nonanal verantwortlich ist, schlagen *Yokouchi et al.* [113] die Ozonolyse von ubiquitär in der Atmosphäre vorkommender Ölsäure vor (Abbildung 7-13):

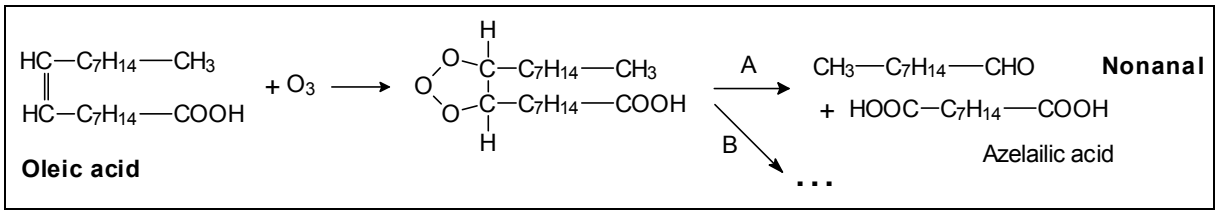


Abbildung 7-13: Sekundäre Bildung von Nonanal durch Ozonolyse von Ölsäure

- Neben den n-Aldehyden konnten ungesättigte, verzweigte und aromatische Verbindungen (Methacrolein, Methylvinylketon, Isobutanal, Benzaldehyd) sowie Dicarbonylverbindungen (Glyoxal, Methylglyoxal, Biacetyl) und hydroxylierte Aldehyde & Ketone (Glycolaldehyd, Hydroxyaceton) in die Tagesprofile mitaufgenommen werden.
Weitere Analyten, die bei Einzelmessungen auftraten, waren Toluylaldehyde sowie verschiedene Ketoverbindungen (2-, 3-Pentanon, 2-, 3-Hexanon).

- Betrachtet man das Konzentrationsprofil der Carbonylverbindungen so zeigt sich ein typischer Verlauf mit einem Tagesmaximum um die Mittagszeit und einem nächtlichen Konzentrationsminimum. Die maximalen Mischungsverhältnisse werden zwischen 11:00 und 16:00 Uhr erreicht und entsprechen damit den höchsten Ozonkonzentrationen. Zieht man die Ozonwerte (tagsüber) als Indikator für die photochemische Aktivität heran, wird der damit verbundene Stoffumsatz auch in den Konzentrationsprofilen der Aldehyde & Ketone deutlich.

Das kleinere nächtliche Ozonmaximum (20:00 - 01:00 Uhr) spiegelt sich nicht in den Analytkurven wieder und ist mangels photochemischer Aktivität vermutlich auf einen Transporteffekt zurückzuführen. Diese Beobachtung betont nochmals die Schwierigkeit kausale Zusammenhänge (bspw. hohe Ozonkonzentrationen = hohe Konzentrationen an Carbonylverbindungen) zwischen atmosphärischen Größen zu identifizieren.

- Für das allmähliche Ansteigen der Carbonylkonzentrationen nach 24:00 Uhr ist u. U. ein meteorologischer Effekt verantwortlich, da um diese Zeit der Wind auffrischt, auf Richtung Südwest (Darmstadt/DA-Eberstadt) dreht und damit stärker belastete Luft herantransportiert.

Die gesammelten Daten des Tagesprofils I sind dem Anhang beigefügt.

7.3.2 Tagesprofil II – 12-13.3.99

Das Tagesprofil vom 12-13. März weist die höchsten Kohlenmonoxid- und die niedrigsten Ozonkonzentrationen aller vier gemessenen Tagesgänge auf (Abbildung 7-14).

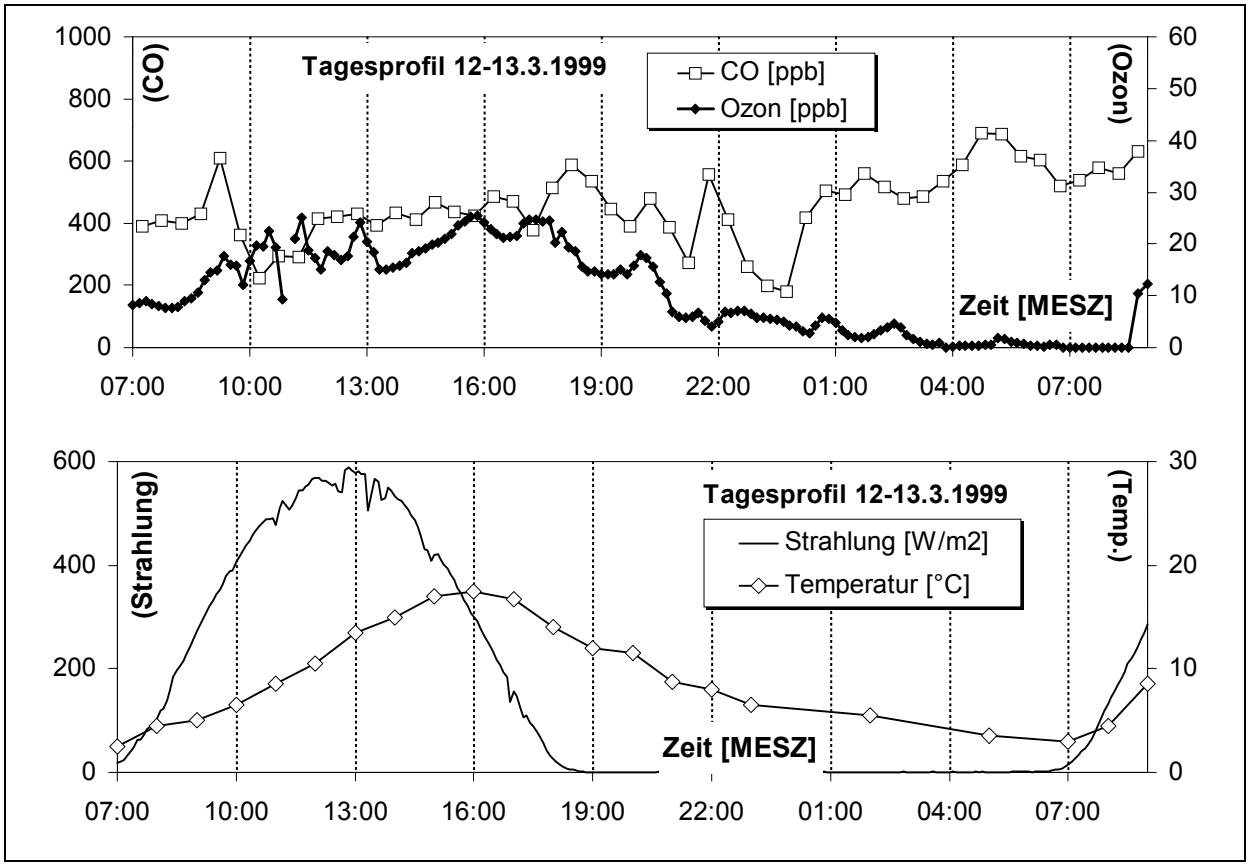


Abbildung 7-14: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 12-13.3.1999

Die Kombination aus niedrigen Ozonwerten (= geringe photochemische Aktivität), geringer pflanzlicher Aktivität und hohen Kohlenmonoxidkonzentrationen lassen einen hohen Anteil von primären anthropogenen Emissionen an der Gesamtkonzentration der Aldehyde & Ketone erwarten.

Grundlage für eine Abschätzung sind die Messungen im Darmstädter Citytunnel.
Zur Berechnung des primären anthropogenen Anteils einzelner Carbonylverbindungen bildet man den Quotienten der gemessenen CO-Konzentration während des Feldexperimentes mit dem (Außenluft-korrigierten) CO-Wert der Tunnelmessung. Dieses Verhältnis spiegelt den anthropogenen Anteil (Immissionsanteil) der Luftmasse wieder. Durch Multiplikation mit dem gemessenen Emissionswerten aus dem Tunnel können die primär anthropogenen Immissionskonzentrationen der Carbonylverbindungen berechnet werden (siehe Gl. 7-2):

$$[\mathrm{RCHO}]_{\text{primär anthropogener Immissionsanteil}} = \frac{[\mathrm{CO}]_{\text{Feldmessung}}}{[\mathrm{CO}]_{\text{Emission}}} \times [\mathrm{RCHO}]_{\text{Emission}} \qquad \text{(Gl. 7-2)}$$

Basierend auf den mittleren Tageskonzentrationen (8:00 - 21:00 Uhr) der Carbonylverbindungen und Kohlenmonoxid wurden die primär anthropogenen Immissionskonzentrationen nach Gl. 7-2 berechnet und mit diesen verglichen (Abbildung 7-15):

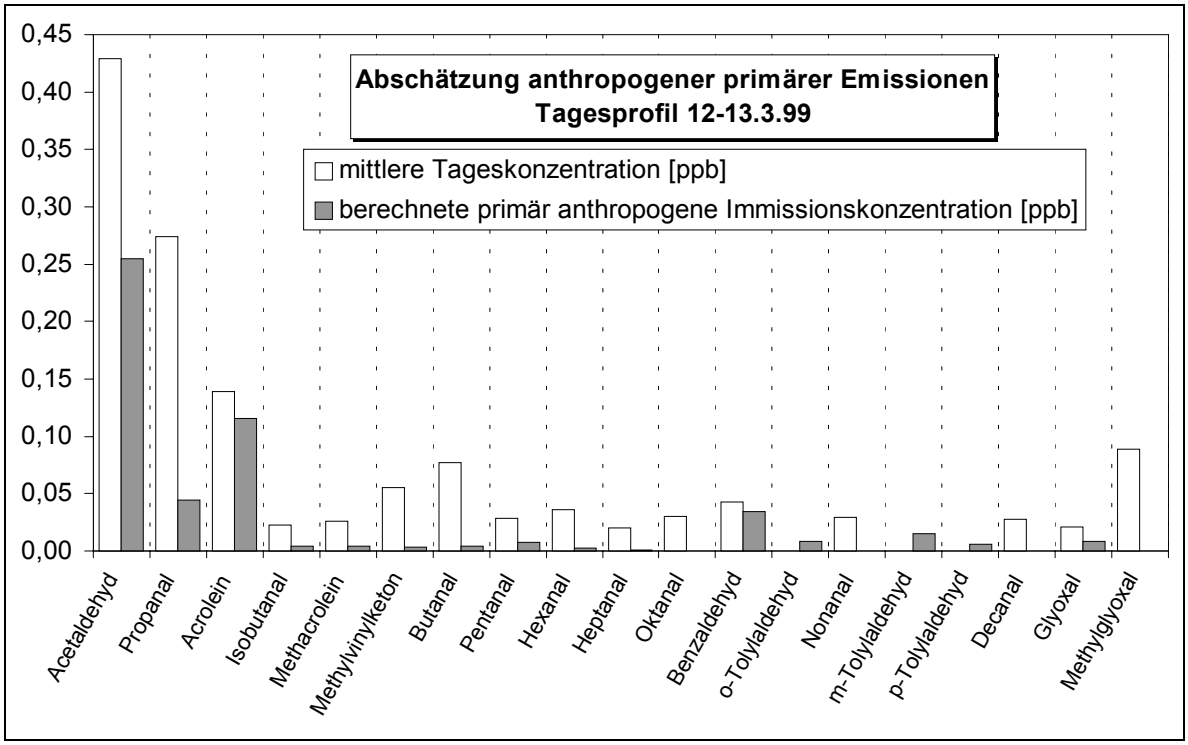


Abbildung 7-15:
Vergleich von atmosphärischen und berechneteten primär anthropogenen Konzentrationen

Aus Abbildung 7-15 wird folgendes deutlich:

- Die Carbonylverbindungen Acetaldehyd, Acrolein und Benzaldehyd weisen einen hohen berechneten primär anthropogenen Emissionsanteil von 59/83/81 Prozent auf.
- Die Toluylaldehyde weisen ebenfalls berechnete hohe Emissionsanteile auf, konnten aber in den Tagesprofil-Messungen nicht nachgewiesen werden.
- Bei allen weiteren Carbonylverbindungen liegt der Anteil von primären anthropogenen Emissionen bei < 25 Prozent (Glyoxal 40 %) der Gesamtkonzentration. Dieser Anteil verringert sich weiter bei niedrigeren CO-Konzentrationen und gleichzeitig höheren Mischungsverhältnissen der Analyten (Tagesprofile I, III und IV).

Die Berechnung der Emissionsanteile über Tagesmittelwerte ist eine bilanzierende Betrachtung, um zu entscheiden, ob eine maßgebliche Beeinflussung der Atmosphärenkonzentration von einzelnen Aldehyden & Ketonen durch primär anthropogene Emissionsanteile überhaupt vorliegt.

Eine real vorliegende Korrelation zwischen Emissionen und Atmosphärenkonzentration muß sich zusätzlich in einer ähnlich gearteten Konzentrationskurve der entsprechenden Carbonylverbindung und Kohlenmonoxid wiederspiegeln. Dies wird im folgenden für die Ver-

bindungen Acetaldehyd, Acrolein und Benzaldehyd überprüft. In Abbildung 7-16 ist der Verlauf ihrer Mischungsverhältnisse dargestellt:

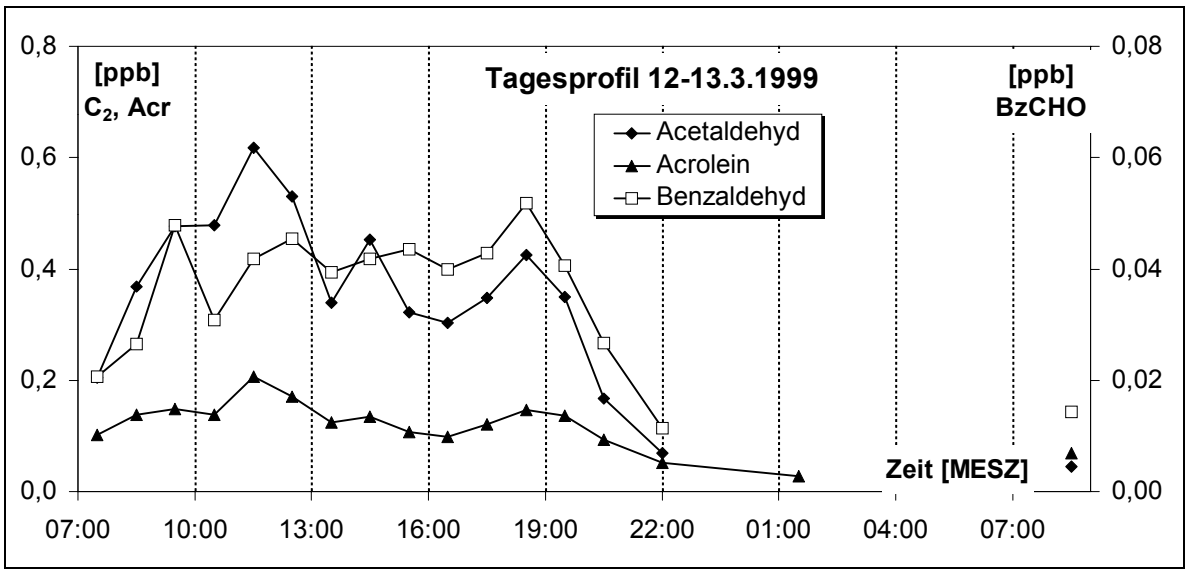


Abbildung 7-16: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 12-13.3.99

- Beim Vergleich der Kurven mit dem Konzentrationsprofil von Kohlenmonoxid (Abbildung 7-14) weist insbesondere die Benzaldehyd-Kurve einen ähnlichen Verlauf auf.

Aus diesem Grund werden die Berechnungen zur Ermittlung des primären anthropogenen Emissionsanteils für jeden Punkt der Kohlenmonoxid-Kurve wiederholt und den gemessenen Atmosphärenkonzentrationen von Benzaldehyd gegenübergestellt (Abbildung 7-17).
Die Meßintervalle betrugen 30 bzw. 60 Minuten für Kohlenmonoxid und die Carbonylverbindungen in der Zeit von 7:00 - 21:00 Uhr. Dies entspricht auch dem Berechnungszeitraum.

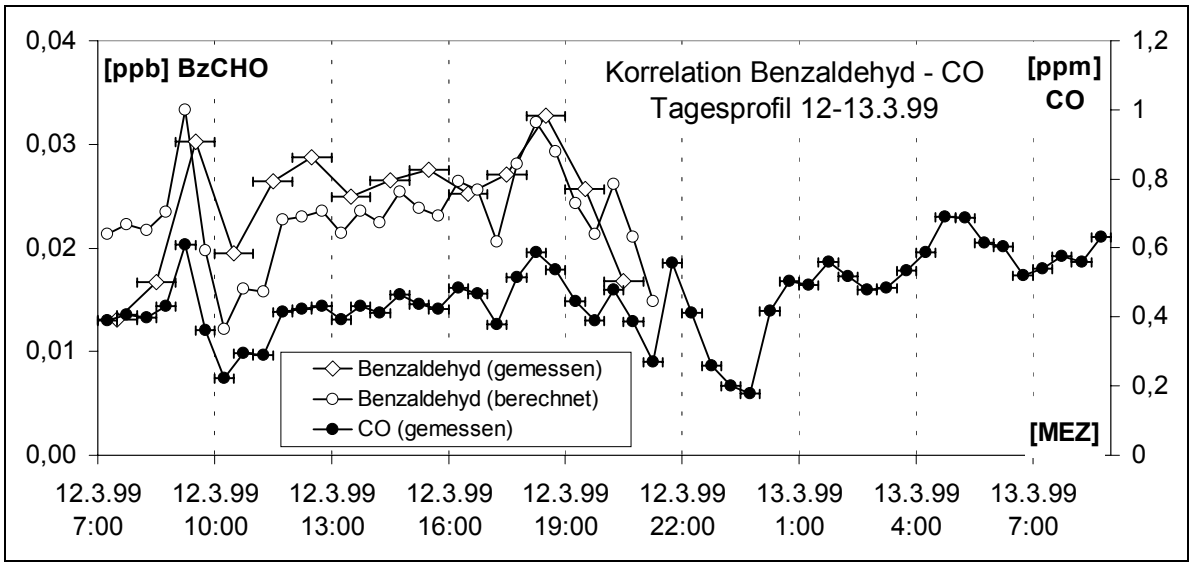


Abbildung 7-17: Vergleich Benzaldehyd (gemessen/berechnet über CO-Korrelation)

- Aus Abbildung 7-17 wird der hohe Grad an Übereinstimmung deutlich, der zwischen der gemessenen und der über die CO-Korrelation berechneten Benzaldehyd-Kurve besteht. Da die Kurven auf unterschiedlichen Meßintervallen beruhen, kann man keine Korrelation durchführen, um eine quantitative Aussage zu erhalten.
- Als Ergebnis kann man festhalten, daß die atmosphärische Benzaldehyd-Konzentration am 12.3.99 zum größten Teil aus primären anthropogenen Emissionen gespeist wird. Dieses betrifft sowohl die Bilanzierung als auch den Konzentrationsverlauf während des Tages.
- Für die Verbindungen Acetaldehyd und Acrolein deutet zwar die Bilanzierung auf einen maßgeblichen Einfluß der anthropogenen Emissionen hin, die Konzentrationskurven korrelieren aber weniger gut mit der des Kohlenmonoxids. Die Ursachen liegen vermutlich in einer quantitativ (OH-Reaktivitäten, Photolyseraten, Deposition & Wasserlöslichkeit) und qualitativ (Acrolein: Reaktion mit Ozon) unterschiedlichen Modifizierung der atmosphärischen Konzentrationen.

- Im Vergleich zum Tagesprofil I weisen die Konzentrationen von Hexanal, Nonanal und Decanal eine weniger starke Konzentrationsüberhöhung im Vergleich zu den benachbarten Homologen auf. Die reduzierte pflanzliche Aktivität im Winter stützt damit die Annahme, daß diesen Verbindungen starke biogene Quellen zugrunde liegen. Ob es sich dabei um primäre biogene Emissionen handelt oder um sekundär entstandene Produkte kann nicht beantwortet werden.

Der vollständige Datensatz des Tagesprofil II (12-13.3.99) ist dem Anhang beigefügt.

7.3.3 Tagesprofil III – 27-28.5.99

Die Ozonwerte vom 27-28.5.99 markieren die höchsten Konzentrationen, die während der vier Tagesprofile gemessen wurden. Zusammen mit der hohen Sonneneinstrahlung treten Temperaturen bis 30 Grad auf, außerdem variiert die relative Feuchte sehr stark. Bemerkenswert sind die sehr niedrigen Kohlenmonoxid-Konzentrationen, die tagsüber bis auf eine Hintergrundkonzentration von etwas mehr als 100 ppb zurückgehen. (Abbildung 7-18).

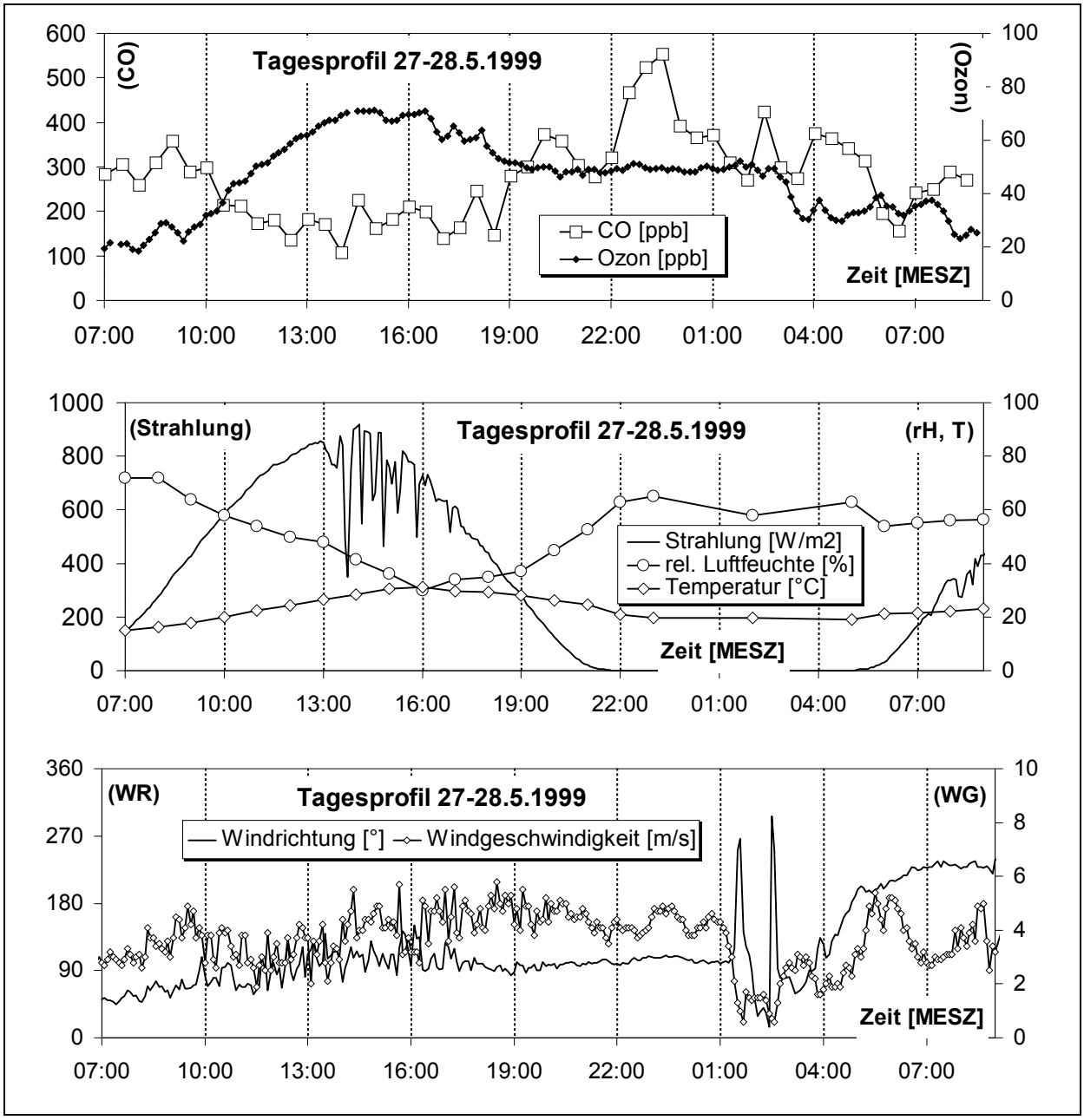


Abbildung 7-18: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 27-28.5.99

Im Mittel weist das Tagesprofil III die höchsten Mischungsverhältnisse an Carbonylverbindungen auf.

➢ Die niedrigen CO-Konzentrationen deuten darauf hin, daß der Konzentrationsanteil von primär anthropogenen Emissionen zu vernachlässigen ist.

Dies gilt nicht für die biogenen Emissionen. Neben hohen Konzentrationen an Hexanal, Nonanal und Decanal findet man auch erhöhte Mischungsverhältnisse von Glycolaldehyd, Hydroxyaceton und Methylglyoxal. Alle drei Verbindungen entstehen beim photochemischen Abbau von Isopren (Abbildung 7-19) und konnten in dieser Kombination erstmalig in Form von Tagesgängen gemessen werden.

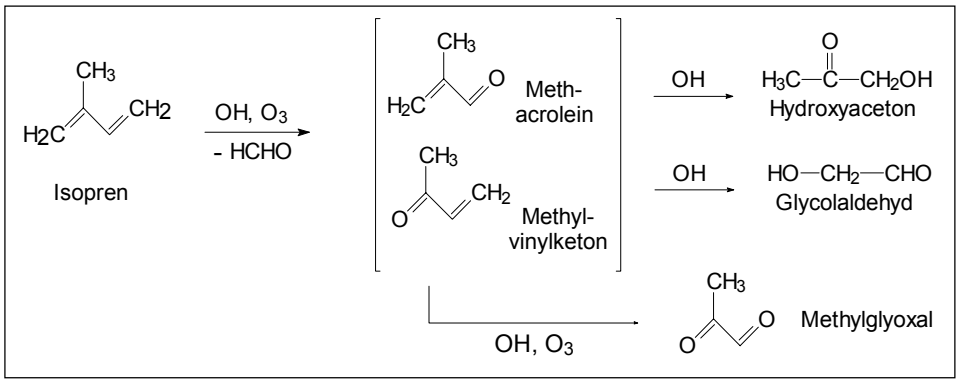


Abbildung 7-19: Photochemischer Abbau von Isopren

Isopren gilt als eine/die Hauptquelle für Hydroxyaceton und Glycolaldehyd während der pflanzlichen Wachstumsmonate. Für Methylglyoxal ist die Zuordnung schwieriger, da es durch vielfältigere Reaktionsprozesse gebildet werden kann.

Die gemeinsame Herkunft von Glycolaldehyd und Hydroxyaceton sowie ihrer Vorläufersubstanzen Methylvinylketon und Methacrolein sollte sich in einem ähnlichen Kurvenverlauf wiederspiegeln (Abbildung 7-20). Für Methylvinylketon und Methacrolein sind entsprechende Beobachtungen aus der Literatur bekannt [111/210].

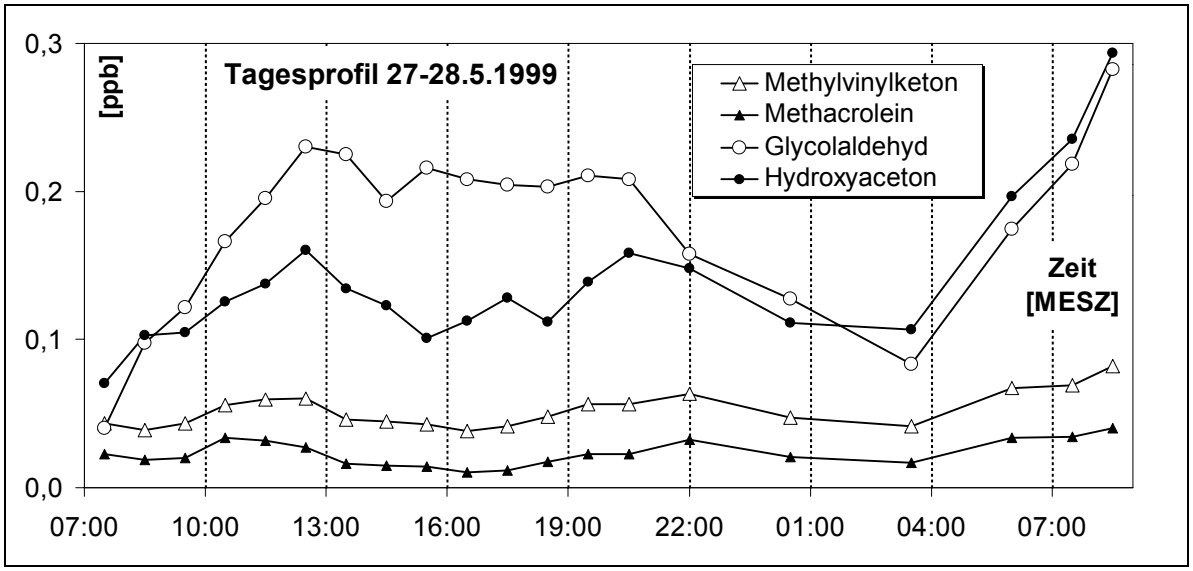


Abbildung 7-20: Konzentrationsverlauf Isopren-Folgeprodukte, 27-28.5.99

➢ Die Übereinstimmung des Konzentrationsverlaufs wird durch den Korrelatioskoeffizienten wiedergegeben, der 0.91 bzw. 0.65 für die Verbindungspaare Methylvinylketon/Methacrolein und Glycolaldehyd/Hydroxyaceton beträgt. Die Konzentrationen von Glycolaldehyd und Hydroxyaceton liegen höher als die ihrer Vorläufer, da sie relativ langsam mit OH reagieren und im Gegensatz zu Methylvinylketon und Methacrolein keiner Ozonolyse unterliegen.

➢ Durch die ungleiche Produktausbeute (≈ 1.4:1) beim Isoprenabbau und die unterschiedlichen Reaktivitäten mit OH und Ozon, liegt Methylvinylketon in höheren Mischungsverhältnissen in der Atmosphäre vor als Methacrolein. Das mittlere Konzentrationsverhältnis beträgt 2.3 und entspricht damit Messungen an anderen Standorten [111].
Für die Sekundärprodukte Glycolaldehyd und Hydroxyaceton sinkt das Konzentrationsverhältnis auf einen Wert von 1.3. Auch dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen Reaktivitäten gegenüber dem OH-Radikal zurückzuführen ($k_{OH,GAld} > k_{OH,HAct}$, siehe Tabelle 4-4)

Trotz der hohen Ozonwerte und des Ozonmaximums von 11:00 - 19:00 Uhr unterscheiden sich die Konzentrationsprofile der meisten Carbonylverbindungen von dieser "photochemischen Vorgabe" und zeigen tagsüber ein ausgeprägtes Konzentrationsminimum (Abbildung 7-21):

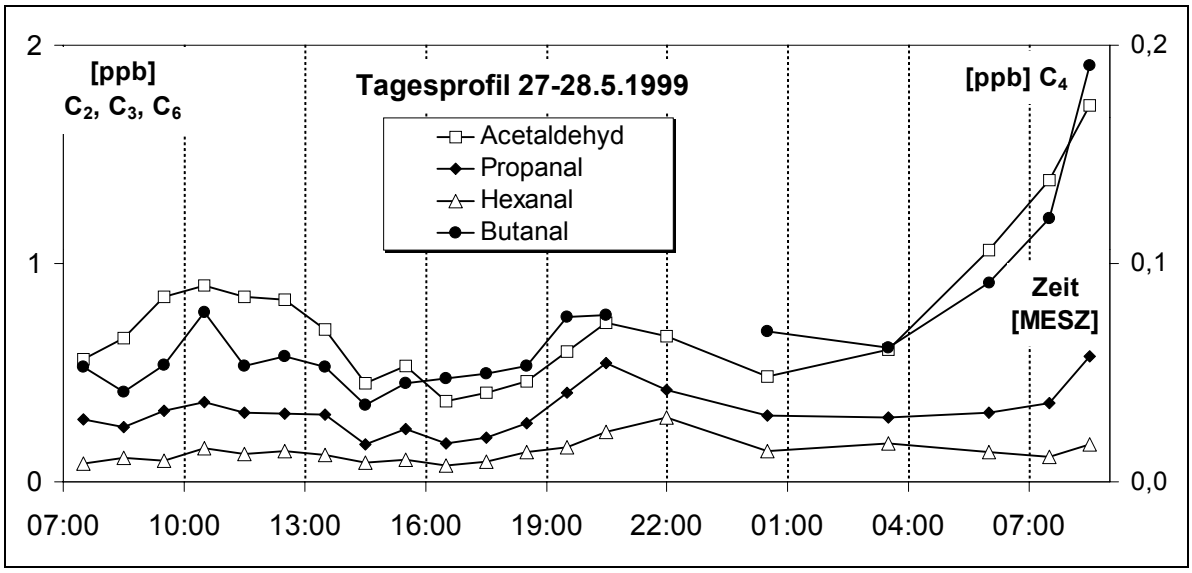


Abbildung 7-21: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 27-28.5.99

➢ Für dieses Verhalten ist vermutlich ein meteorologischer Effekt verantwortlich. Unter der Annahme vernachlässigbarer anthropogener Emissionen deutet das Konzentrationsprofil von Kohlenmonoxid darauf hin, daß am 27. Mai eine Bodeninversion bestand, die sich im Laufe des Tages auflöste und gegen Abend wieder einsetzte.
Als Indiz können die morgendlichen (niedrigen) CO-Werte dienen, die gegen Mittag auf eine Hintergrundkonzentration absinken (Verdünnung der bodennahen Luft mit sauberer Luft aus größeren Höhen, Ausbildung der turbulenten Mischungsschicht) und anschließend gegen Abend wieder ansteigen (Bildung der Bodeninversion). Ähnliche Konzentrationsverläufe und

die damit verbundenen meteorologischen Situationen konnten in der Feldmeßkampagne BERLIOZ durch Vertikalaufstiege mit Ballonsonden gemessen werden.
Die Verdünnung der bodennahen Luftschichten durch das Aufbrechen der Inversion wird auch in den Konzentrationsprofilen der meisten Carbonylverbindungen deutlich. Dies bedeutet, daß trotz intensiver Photochemie (hohe Ozonwerte) die Konzentrationszunahme der Carbonylverbindungen durch die beschriebene meteorologische Situation kompensiert wird.

➢ Bei den Verbindungen Nonanal und Decanal sowie Hydroxyaceton (und Glycolaldehyd) tritt dieser Effekt weniger ausgeprägt auf (Abbildung 7-22). Dies deutet auf sehr starke biogene Quellen hin, die entweder primären oder sekundären Ursprungs (Isopren) sind.

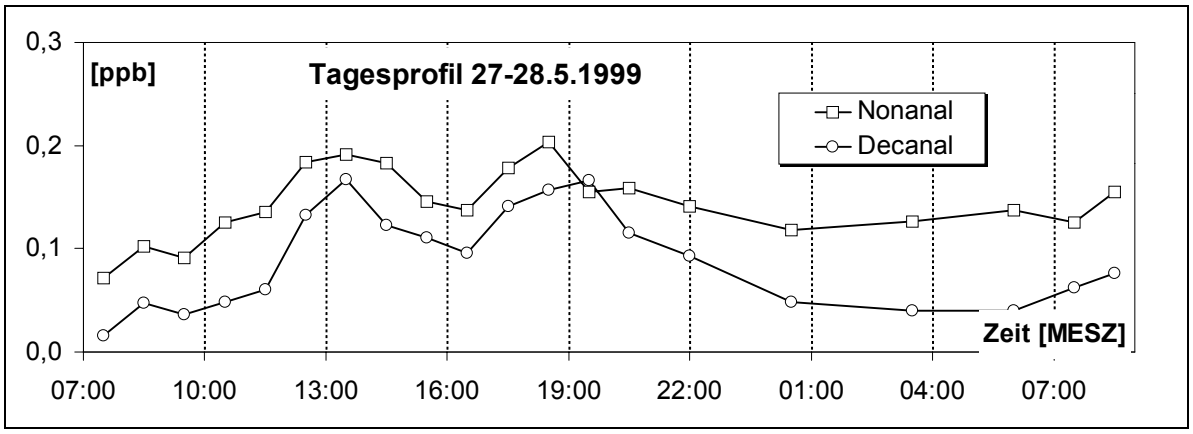


Abbildung 7-22: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 27-28.5.99

➢ Am Morgen des 28.5.99 nehmen die Konzentrationen fast aller Carbonylverbindungen zu. Parallel dazu dreht der Wind von Ost nach Südwest (Richtung Darmstadt/Darmstadt-Eberstadt) und transportiert vermutlich stärker belastete Luftmassen an die Meßstelle. Der gleiche Effekt wurde in einer ähnlichen meteorologischen Situation während des Tagesprofils I beobachtet.

Die vollständigen Daten des Tagesprofil III finden sich im Anhang.

7.3.4 Tagesprofil IV – 26-27.7.99

Das Tagesprofil IV weist von den atmospärenchemischen und meteorologischen Parametern Ähnlichkeiten mit dem Tagesprofil III auf (Abbildung 7-23). Im Vergleich zu den Werten im Mai sind die Ozonkonzentrationen geringer (10-15 ppb), außerdem werden die niedrigsten CO-Mischungsverhältnisse gemessen.

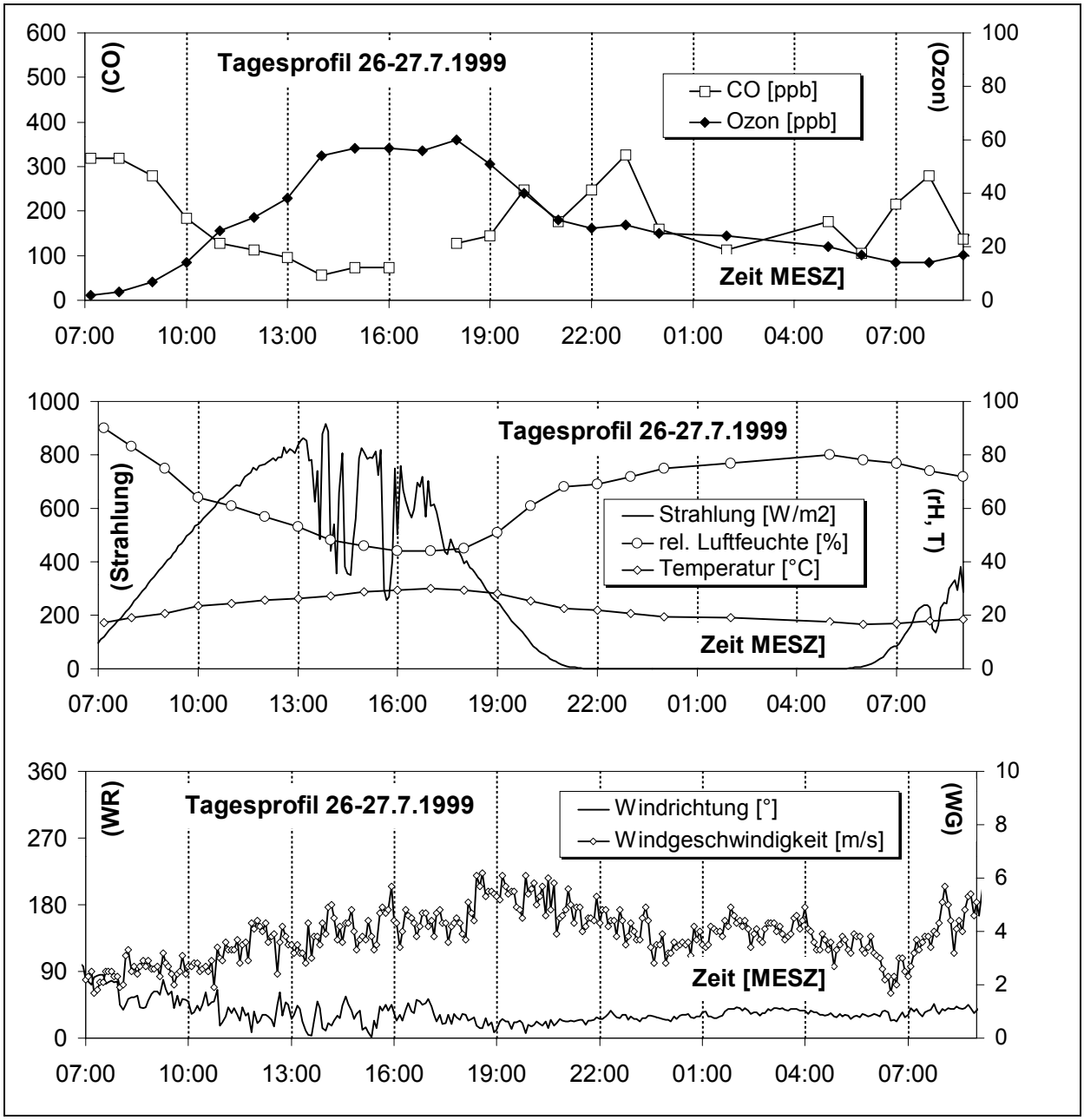


Abbildung 7-23: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter, 26-27.6.99

Insgesamt ereichen die mittleren Konzentrationen der Aldehyde & Ketone im Juli nicht die hohen Mischungsverhältnisse der Mai-Messung.

➢ Die sehr niedrigen CO-Werte in Zusammenhang mit dem aus Ost bis Nordost wehenden Wind weisen auf geringe primäre anthropogene Emisionen hin. In Analogie zum Tagesprofil III läßt der Konzentrationsverlauf der Kohlenmonoxidkurve die Vermutung zu, daß sich am 26.7. eine Bodeninversion aufgelöst hat, die sich im Laufe des späten Abends wieder etabliert. Die damit verbundene Verdünnung der bodennahen Luftschichten mit sauberer Luft aus größeren Höhen macht sich im Konzentrationsprofil der meisten Carbonylverbindungen bemerkbar (Abbildung 7-24):

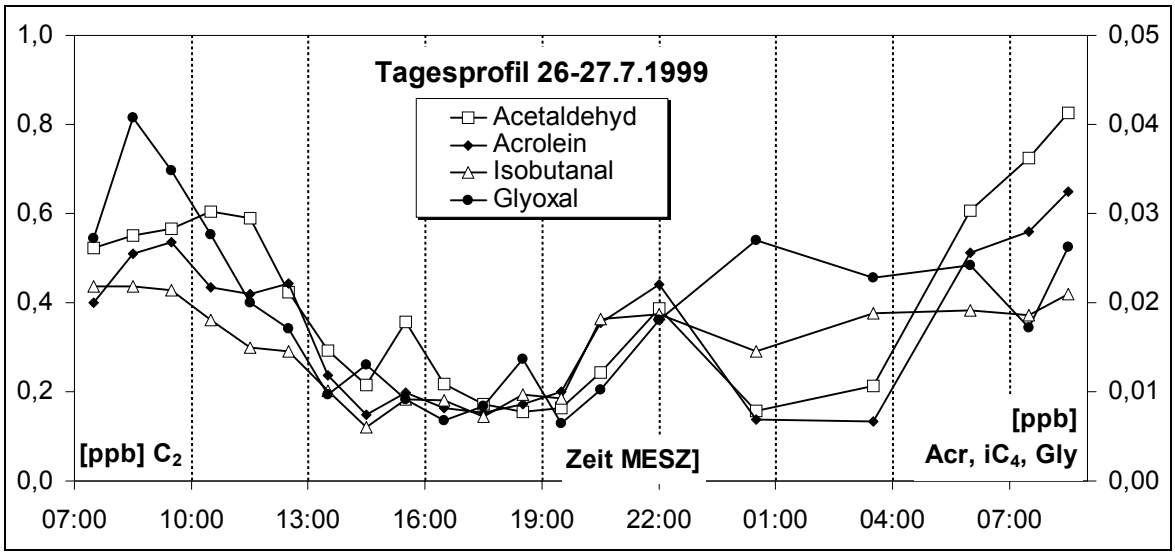


Abbildung 7-24: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 26-27.7.99

➢ Der oben beschriebene Verdünnungseffekt wird nicht bei allen Verbindungen deutlich. Dies sind hauptsächlich Analyten, für die man starke biogene Quellen annehmen kann. Dies sind z.B. (primär emittiertes) Nonanal und Decanal sowie die relativ stabilen Sekundärprodukte Glycolaldehyd und Hydroxyaceton (Abbildung 7-25).

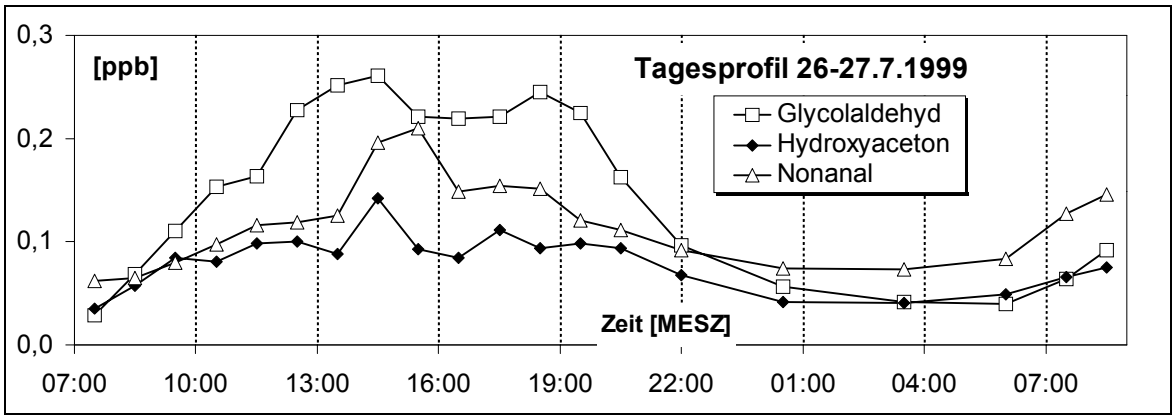


Abbildung 7-25: Konzentrationsverlauf Carbonylverbindungen, 26-27.7.99

➢ Ein weiteres Indiz für die hohe biogene Aktivität ist die Detektion von Pinonaldehyd in den Luftproben. Pinonaldehyd entsteht als biogenes Sekundärprodukt durch die Photooxidation von α-Pinen (siehe Kapitel 7.1.1).

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Emission von Terpenen positiv mit Lichtstärke und Temperatur korreliert ist [181]. Dies sollte tagsüber zu hohen Quellstärken an α-Pinen führen, das in einer schnellen Abbaureaktion mit OH-Radikalen oder Ozon zum Pinonaldehyd weiterreagiert. Das gemessene Konzentrationsprofil des Pinonaldehyds ist in Abbildung 7-26 dargestellt:

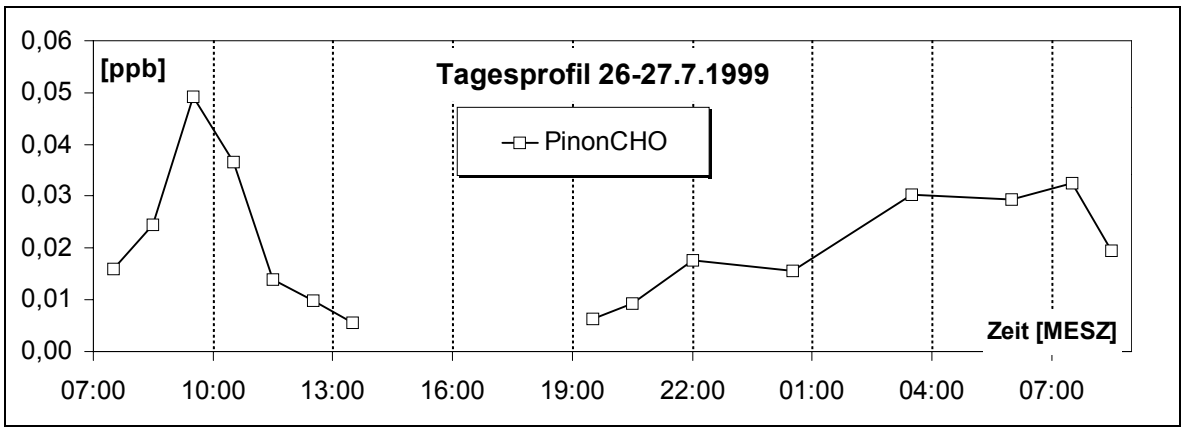


Abbildung 7-26: Konzentrationsverlauf Pinonaldehyd, 26-27.7.99

➢ Der Kurvenverlauf zeigt, daß sich tagsüber nur niedrige Konzentrationen an Pinonaldehyd aufbauen können. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen bei den ebenfalls sekundär gebildeten biogenen Verbindungen Glycolaldehyd und Hydroxyaceton.

Dieser scheinbar widersprüchliche Verhalten löst sich auf, wenn man berücksichtigt, daß Pinonaldehyd 10- bzw. 30-Mal schneller mit OH-Radikalen abgebaut wird als die Isopren-Folgeprodukte. Als Folge dieser schnellen Reaktion liegt die durchschnittliche Lebensdauer von Pinonaldehyd im Sommer bei etwa 30-120 Minuten.

➢ Die Identifizierung von weiteren biogenen Verbindungen gelang nur teilweise.

In einigen Einzelmessungen des Tagesprofils IV konnten Blätteraldehyd (trans-2-Hexenal) und 6-Methyl-5-hepten-2-on (6-MHO) über den Vergleich mit Standardmessungen bestimmt werden. Bei den Analyten 4-Acetyl-1-Methylcyclohexen und Nopinon ist der Nachweis noch unsicher. Problematisch sind die geringen Konzentrationen in denen die Verbindungen vorkommen (< 10-20 ppt), so daß eine weitere Verifizierung mit dem Massenspektrometer nur sehr schwer zu realisieren ist (Langzeitprobenahmen plus Voranreicherung nach Dünges, siehe Kapitel 6.2).

Außer Blätteraldehyd, das primär emittiert wird, sind die anderen Verbindungen sekundären Ursprungs (siehe Abbildung 7-27):

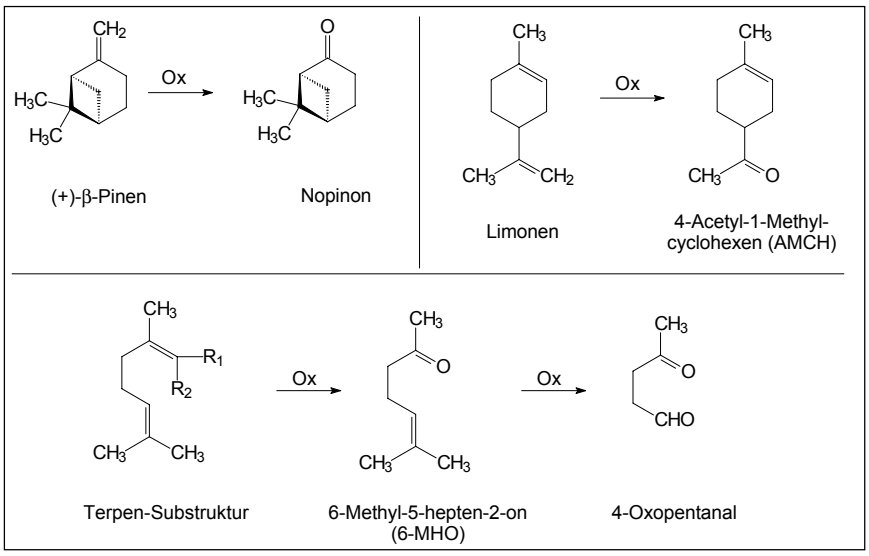


Abbildung 7-27: Sekundär biogene Carbonylverbindungen

Die niedrigen Mischungsverhältnisse dieser Verbindungen sind vermutlich Ausdruck der sehr schnellen Reaktion mit Radikalen und Ozon (siehe Tabelle 4-4). Gleichzeitig bedeutet dies, daß die genannten Analyten (trotz der geringen Konzentrationen) für den Stoffumsatz in der Atmosphäre und die Radikalbilanzen (Oxidationskapazität) von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind.

Die weiteren Meßdaten des Tagesprofils IV sind im Anhang aufgeführt.

7.3.5 Gemeinsame Betrachtung

Faßt man die vier gemessenen Tagesprofile zusammen, erhält man eine über das Jahr gemittelte Konzentrationsverteilung der Aldehyde & Ketone. Die Berechnung beruht auf insgesamt 78 Meßpunkten und bezieht sich auf den Standort Darmstadt (Abbildung 7-28).

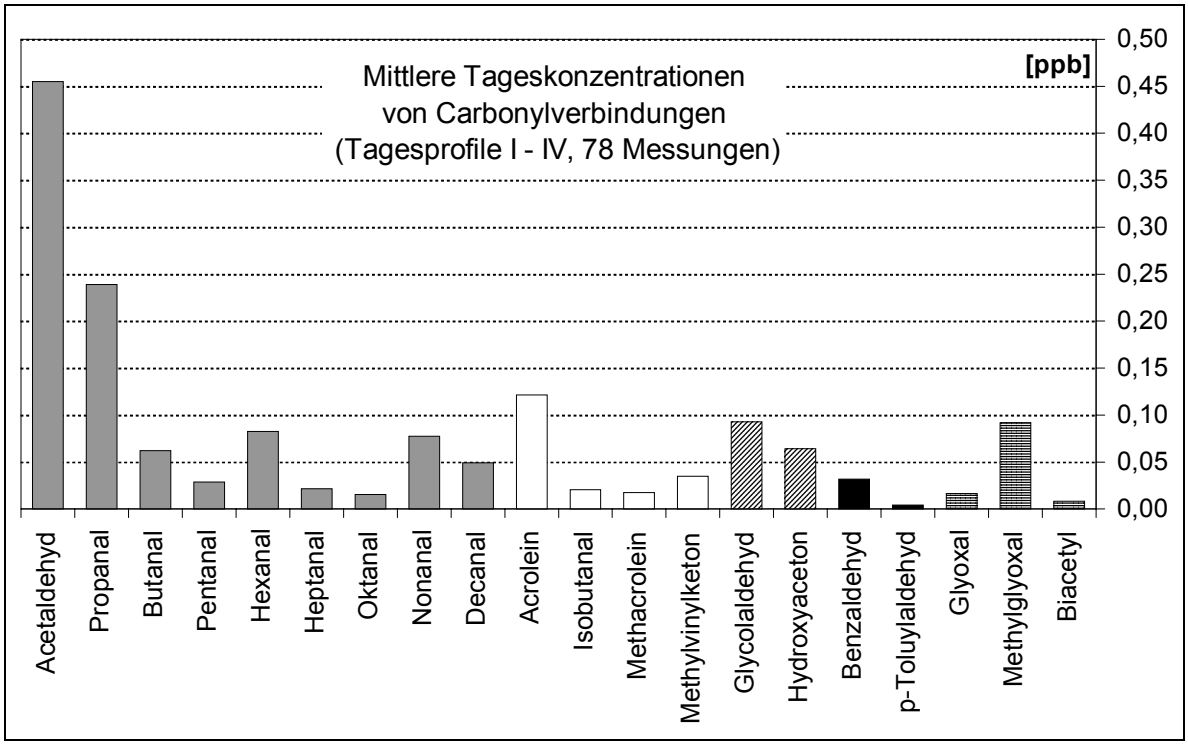


Abbildung 7-28: Tageskonzentrationen von Carbonylverbindungen im Jahresmittel

- Die Konzentrationsverteilung der homologen n-Aldehyde wurde bereits im Kapitel 7.3.1 diskutiert. Die dort gemachten Beobachtungen treffen auch auf die Jahresmittelwerte zu.
- Von den ungesättigten und verzweigten Carbonylverbindungen weist Acrolein die höchsten Konzentrationen auf. In einigen Fällen konnte zusätzlich Crotonaldehyd nachgewiesen werden.
- Bei den hydroxylierten Carbonylverbindungen Glycolaldehyd und Hydroxyaceton existiert bislang kaum Datenmaterial über atmosphärische Mischungsverhältnisse und Tagesgänge. Die wenigen (Einzel-)Messungen stammen von *Lee et al.* [98/99] und *Spaulding et al.* [235]. Die Verbindungen kommen in relativ hohen Konzentationen vor und sind vermutlich Sekundärprodukte des Isoprenabbaus.
- Neben Benzaldehyd konnte ausschließlich p-Toluylaldehyd in Luftproben detektiert werden. Beide Verbindungen entstehen durch den photochemischen Abbau von Toluol bzw. o-Xylol und werden von Kraftfahrzeugen emittiert.
- Die drei nachgewiesen Dicarbonylverbindungen entstehen durch den photochemischen Abbau von Aromaten. Die atmosphärischen Konzentrationen sind niedrig, außer beim Methylglyoxal, das als Sekundärprodukt aus dem Isopren entsteht.

Ein Vergleich der einzelnen Tagesgänge hinsichtlich ihres Gesamtgehaltes an Aldehyden & Ketonen ist in Abbildung 7-29 dargestellt. Die Mischungsverhältnisse von 23 Carbonylverbindungen wurden über ein 24-stündiges Meßintervall aufsummiert und in ppbC umgerechnet (1 ppb Acetaldehyd = 2 ppbC, 1 ppb Nonanal = 9 ppbC).

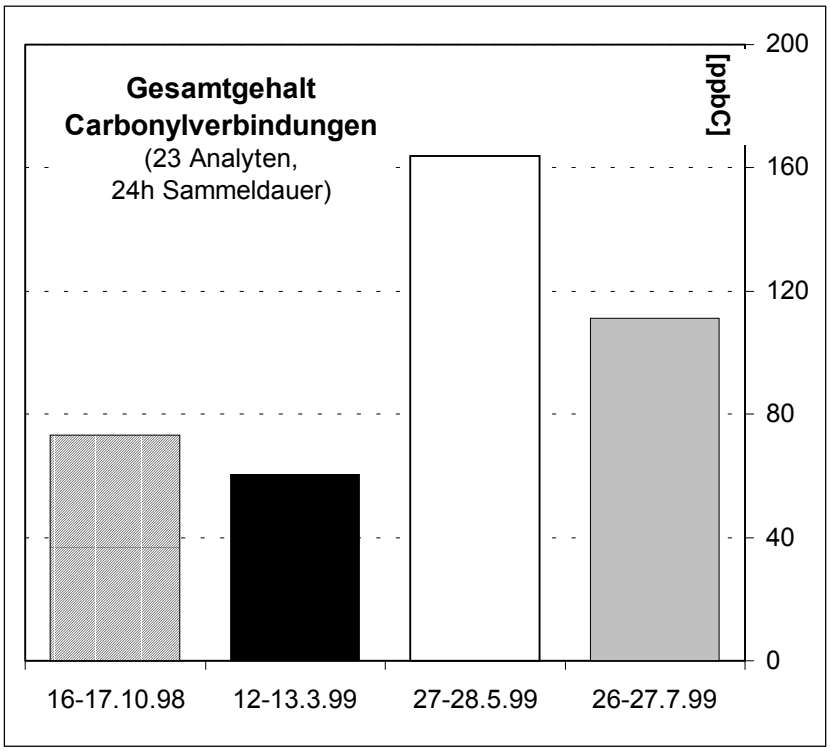


Abbildung 7-29: Aufsummierter Gesamtgehalt [ppbC] an Carbonylverbindungen in den vier Tagesprofilen

In der Abbildung spiegeln sich folgende Sachverhalte wieder:

- Die Messungen im Frühjahr und Sommer weisen die höchsten Mischungsverhältnisse an Carbonylverbindungen auf. Im Vergleich dazu, liegen die Konzentrationen bei der Wintermessung um den Faktor 2-3 niedriger.
- Die anthropogenen Quellen scheinen einen geringeren Anteil an der Gesamtkonzentration zu haben als die biogenen Quellen. Dies gilt insbesondere für die hohen Mischungsverhältnisse an Carbonylverbindungen in der Frühjahrs- und Sommermessung. Die niedrigen CO-Konzentrationen am 27-28.5.99 und 26-27.7.99 deuten auf geringe anthropogene Quellen hin. Dies betrifft die primären Emissionen von Aldehyden & Ketonen als auch die anthropogenen KW-Vorläufersubstanzen.
- Die niedrigen Konzentrationen der Wintermessung sind ein Ausdruck der reduzierten pflanzlichen Aktivität. Die biogen verursachten Carbonylverbindungen (primär und sekundär) sind unterproportional in der Konzentrationsverteilung repräsentiert. In Verbindung mit hohen CO-Konzentrationen, sind primäre anthropogene Emissionen bei bestimmten Analyten für einen Großteil der atmosphärischen Konzentration verantwortlich.

7.4 Feldmeßkampagne BERLIOZ

Die BERLIOZ-Meßkampagne wurde vom 5.7. bis 7. 8.1998 durchgeführt. Für diesen Zeitraum waren 4 Intensivmeßtage vorgesehen, die entsprechend der meteorologischen Situation anberaumt wurden. Die idealen Meßbedingungen sahen geringe Bewölkung und Südostwind vor. Ersatzweise wurde auch bei anderen Wetterbedingungen (z.B. Wind aus Nordwest, Umkehrung der Fahnenachse) gemessen.

Die Intensivmeßphasen sind im folgenden aufgeführt:

- 20.7.98, 6:00 Uhr - 21.7.98 18:00 Uhr **(Intensivmeßphase I)**
  Abbruch nach 36h. Gewittergefahr.
- 27.7.98, 6:00 - 9:00 Uhr
  Abbruch nach 3h durch aufziehende Bewölkung und Niederschläge
- 3.8.98, 6:00 - 18:00 Uhr **(Intensivmeßphase II)**
  Abbruch nach 12h. Windrichtungswechsel von Nordwest auf Süd
- 5.8.98, 6:00 - 12:00 Uhr **(Intensivmeßphase III)**
  Abbruch nach 6h. Aufziehende Bewölkung.

Die oben genannten idealen Meßbedingungen traten nur in der Intensivmeßphase I auf. Einschränkend kommt allerdings dazu, daß die Meßstationen im Lee von Berlin trotz des Südostwindes für einen überwiegenden Teil der Zeit unterschiedliche Luftmassen vermessen haben. Dies geht aus vorläufigen Abschätzungen der Windtrajektorien hervor. Lediglich für einen kurzen Meßzeitraum am Vormittag des 20.7. bestand eine Beziehung der Stationen bzgl. der Luftmassenbewegung. Die exakten Berechnungen über die Herkunft der Luftpakete an den einzelnen Meßstationen sind zur Zeit noch nicht verfügbar.
Im Ergebnis bedeutet dies, daß sich die Lagrange'sche Konzeption des Experimentes, d.h. die Untersuchung der Photochemie eines Luftpaketes entlang seiner Trajektorie, für den größten Teil der Intensivmeßphase I und aller anderen Intensivmeßphasen nicht erfüllte.

Für die Messungen von Carbonylverbindungen mit PFBHA-Kartuschen in Pabstthum und Menz hat dies zur Konsequenz, daß die Ergebnisse der beiden Stationen weitgehend unabhängig voneinander sind.

Insgesamt wurden 160 Messungen vorgenommen, davon 110 in Pabstthum und 50 in Menz. Für die Auswertung und Interpretation werden hauptsächlich die Ergebnisse aus Pabstthum herangezogen, die als größte Station das umfangreichste Meßprogramm absolvierte. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der Intensivmeßphase I. Alle anderen Meßphasen sind kürzer und/oder externe Daten liegen nur unvollständig vor.

Eine Auflistung der externen Daten und ihrer Erzeuger ist in Tabelle 7-3 zu finden. Die gesammten BERLIOZ-Meßwerte sind zusammen mit ihren Qualitätseinstufungen und den dazugehörigen Metadateien in der Zentralen Datenbank abrufbar. Die Datenbank ist unter der Adresse *http:\\www.zdb-imk.physik.uni-karlsruhe* im Internet zu finden. Die Daten sind zur Zeit nur den Projektteilnehmern zugänglich und werden erst nach Abblauf des Projektes der Öffentlichkeit zur Verfügung gestellt.

Tabelle 7-3: Quellennachweis externe Daten

Daten	Station	Quelle
Kohlenwasserstoffe	Pabstthum (+2)	FZ Jülich, ICG-2
NO, NO_2, O_3, CO	+2	FZ-Jülich, ICG-2
PAN	+2	FZ-Jülich, ICG-2
HCHO	+2	FZ-Jülich, ICG-2
OH, HO_2	+2	FZ-Jülich, ICG-3
H_2O_2, Peroxide	+2	MPI Mainz
NO_3	+2	Uni Heidelberg, IUP
Meteorologie, Strahlung	+2	FZ Jülich, ICG-2
Kohlenwasserstoffe	Menz (+3B)	BUGH Wuppertal
HCHO	+3B	BUGH Wuppertal

Im folgenden werden wichtige atmosphärenchemische Fragestellungen und Ergebnisse der Feldmeßkampagne vorgestellt.
Auf die phänomenologische Beschreibung der Tagesprofile wird weitgehend verzichtet. Die Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit der Identifizierung von Quellprozessen und Bilanzierungsfragen anhand einzelner Edukt-Produkt-Reaktionsketten.
Von besonderem Interesse ist der sekundäre Bildungsanteil der Carbonylverbindungen, da dieser unter Radikal- und Ozonbeteiligung zustande kommt. Die primären Bildungsanteile sind dagegen "einfacher" zu erfassen (z.B. Emissionsmessungen in Tunneln oder Pflanzenkammern). Auf Grundlage eines Emissionskatasters können dann Vorhersagen über Quellstärken und Immissionsbelastungen gemacht werden. Im Vergleich zu anthropogenen Emissionen sind die Abschätzungen bei biogenen Emissionen allerdings schwieriger.

Der vollständige Datensatz der BERLIOZ-Messungen befindet sich im Anhang.

7.4.1 Meteorologie und Standardparameter

Meteorologische Parameter und wichtige atmosphärenchemische Leitsubstanzen sind in Abbildung 7-30 dargestellt:

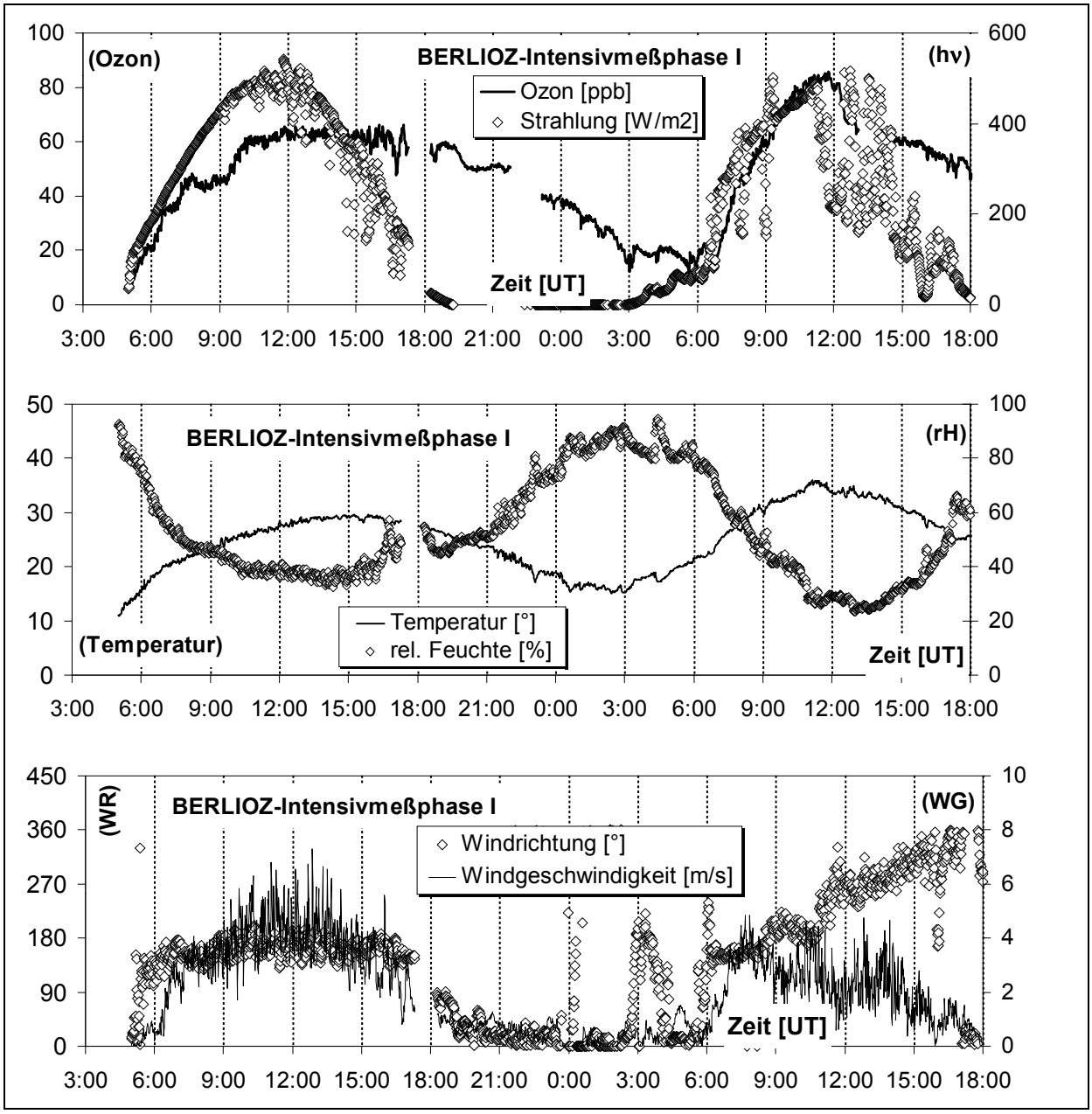


Abbildung 7-30: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter Pabstthum, 20-21.7.98

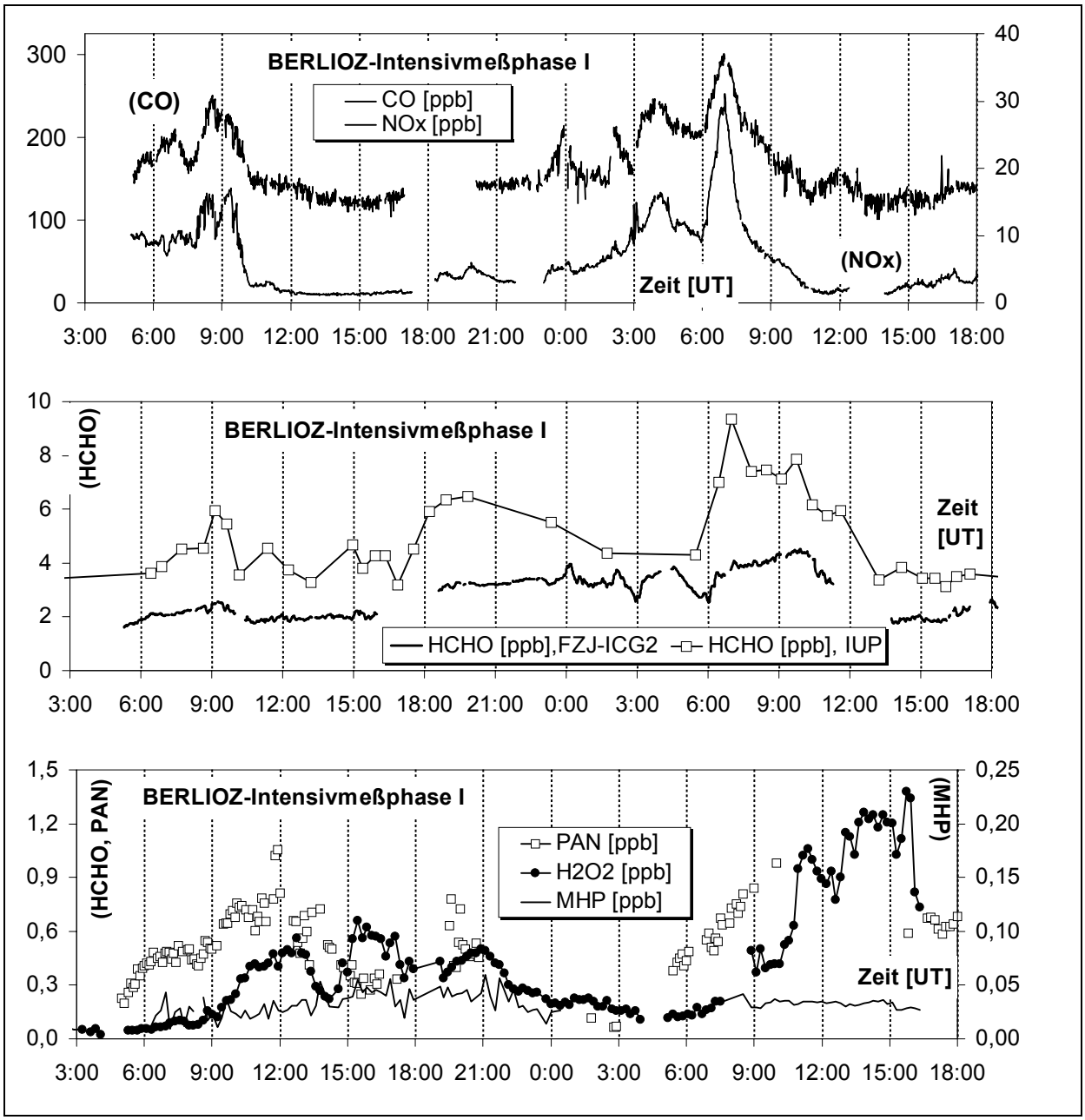


Abbildung 7-30: Atmosphärenchemische und meteorologische Parameter Pabstthum, 20-21.7.98 (Fortsetzung)

Das mittlere Bild zeigt zwei Formaldehydkurven, die mittels Hantzsch-Analysator und DOAS-Spektroskopie gemessen wurden (siehe Kapitel 3.4). Die Diskrepanzen in den Absolutkonzentrationen und im Kurvenverlauf sind Gegenstand von aktuellen Untersuchungen im Rahmen der Qualitätssicherung.

7.4.2 Tagesprofile – Carbonylverbindungen & Kohlenwasserstoffe

Im Vergleich zu homologen Kohlenwasserstoffen weisen die Aldehyde & Ketone im Allgemeinen eine größere Variabilität beim Konzentrationsverlauf auf (Abbildung 7-31):

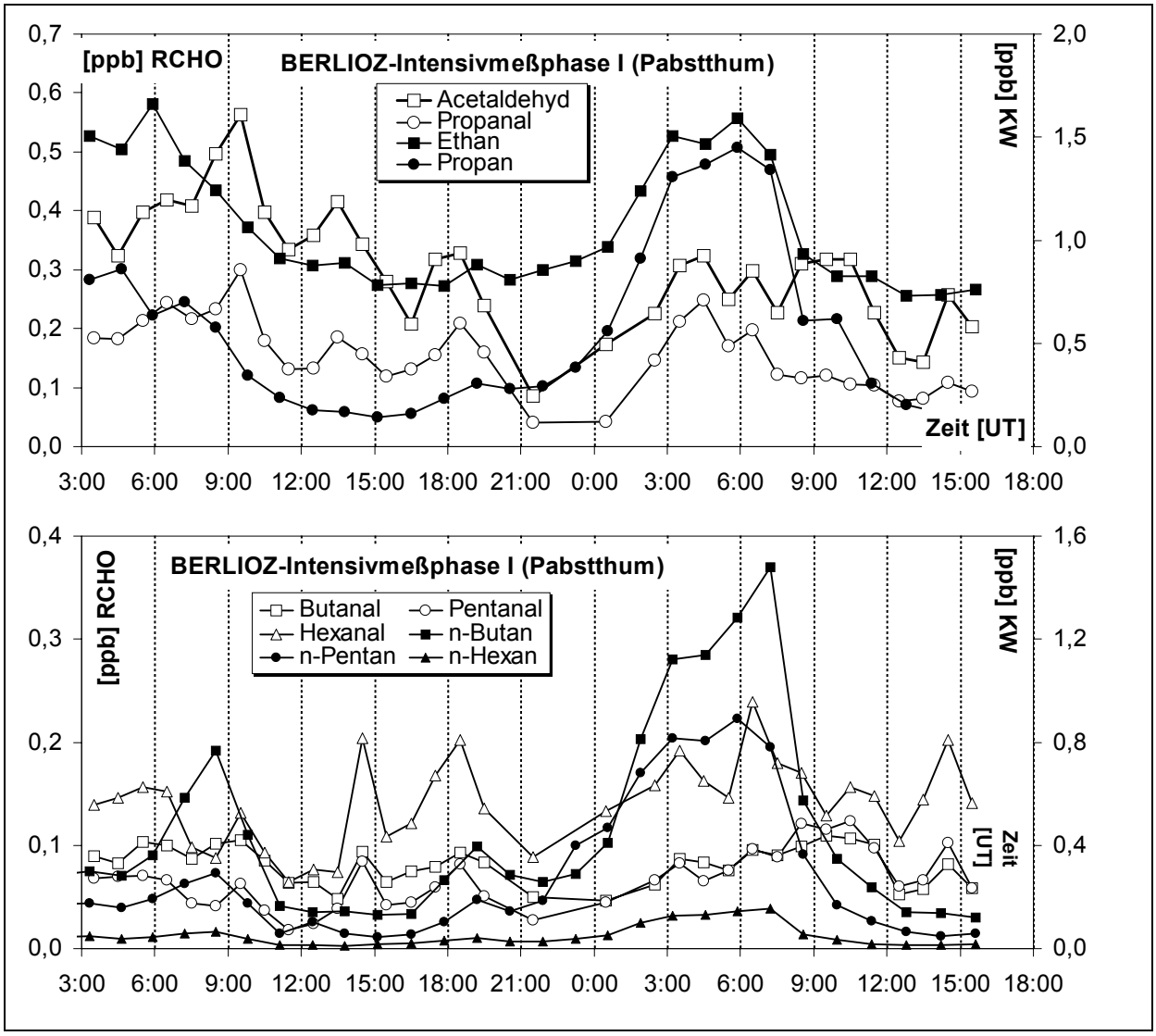


Abbildung 7-31: Konzentrationsverlauf Aldehyde und Kohlenwasserstoffe, 20-21.7.98

➢ Die Ursachen liegen in der vielfältigeren Konzentrationsmodifizierung von Carbonylverbindungen im Vergleich zu Kohlenwasserstoffen. Dies betrifft primäre und sekundäre Quellen sowie photochemische und physikalische Senkenprozesse.

➢ Während die Kohlenwasserstoffe ausschließlich durch Emissionen in die Atmosphäre gelangen, sind die Carbonylverbindungen zu einem großen Teil photochemischen Ursprungs. Betrachtet man die Senkenprozesse, kommen neben den Abbaureaktionen durch Radikale und Ozon bei den Carbonylverbindungen zusätzlich Photolyseverluste hinzu.

Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen sind die Aldehyde & Ketone bei den physikalischen Verlusten durch Deposition und Phasenübergang stärker betroffen, da sie eine größere Wasserlöslichkeit und Polarität aufweisen.

7.4.3 Untersuchung photochemischer Quellprozesse

Um den photochemischen Konzentrationsanteil der Aldehyde & Ketone von den primär anthropogenen Emissionen und den meteorologischen Verhältnissen zu trennen, schlagen *Possanzini et al.* [14] und *Christensen et al.* [18] eine Normalisierung der Mischungsverhältnisse mit dem unreaktiven Kohlenwasserstoff Acetylen vor (Abbildung 7-32):

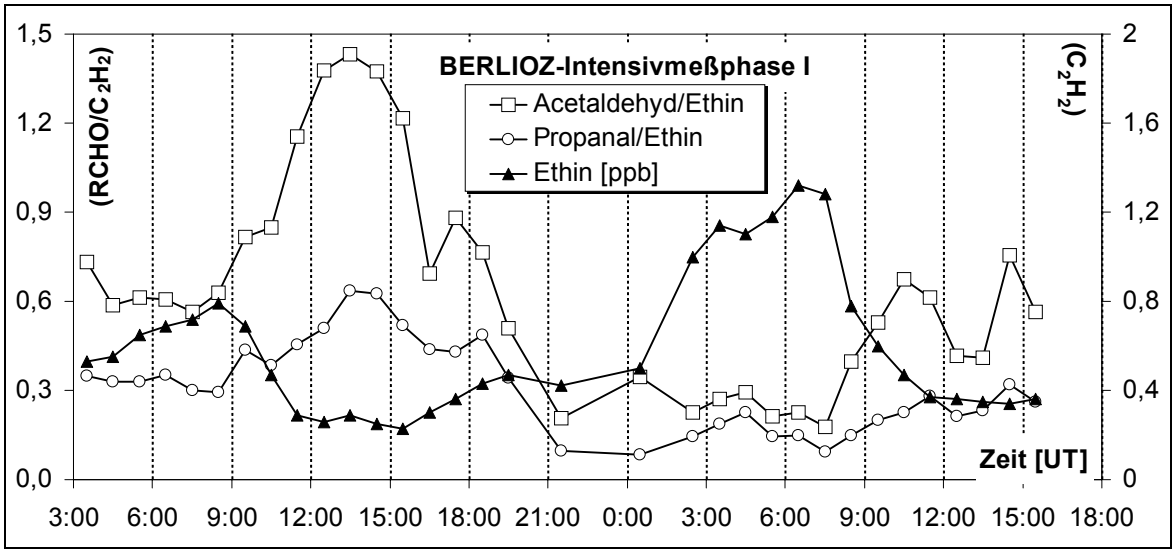


Abbildung 7-32: normalisierte Aldehyd-Konzentrationsprofile, 20-21.7.98

- Man erkennt aus der Abbildung, daß Acetaldehyd und Propanal deutliche Maximumskurven tagsüber zwischen 9:00 - 21:00 Uhr aufweisen. Der Ansatz vernachlässigt biogene Emissionen d.h. die Konzentrationsmaxima können nicht ausschließlich auf photochemische Quellen zurückgeführt werden.
- Ähnliche Kurvenverläufe erhält man auch für die übrigen Carbonylverbindungen.

Eine andere Möglichkeit, Ausagen über den Ursprung von Carbonylverbindungen zu machen, ist die Betrachtung des photochemischen Alters einer Luftmasse.
Man beobachtet, daß mit fortschreitender Alterung einer Luftmasse NO_x zunehmend zu NO_y-Verbindungen (NO_x + HNO_3, Peroxyacylnitate, HONO, NO_3, N_2O_5, Alkylnitrate, Peroxyalkylnitrate) reagiert [154]. In jungen Lufmassen ist $[NO_x] \sim [NO_y]$.

Das Verhältnis NO_x/NO_y kann damit als Indikator herangezogen werden, um einen Wert für das photochemische Alter (PCA= photochemical age) zu ermitteln [18]. Es gilt:

$$PCA = 1- [NO_x] / [NO_y] \qquad \text{(Gl. 7-3)}$$

Korreliert nun eine Verbindung zum PCA-Wert, so ist dies ein Indiz für ihre überwiegend photochemische Entstehung. Die Korrelation verschlechtert sich, je größer der Einfluß von primären Emissionen ist und/oder die Verbindung eine kurze Lebensdauer aufweist.

Für die Untersuchung werden die Primär- und Sekundärprodukte des Isoprenabbaus herangezogen, von denen man vermutet, daß sie in den Sommermonaten überwiegend photochemisch gebildet werden (siehe Kapitel 7.3.3 und Abbildung 7-33).

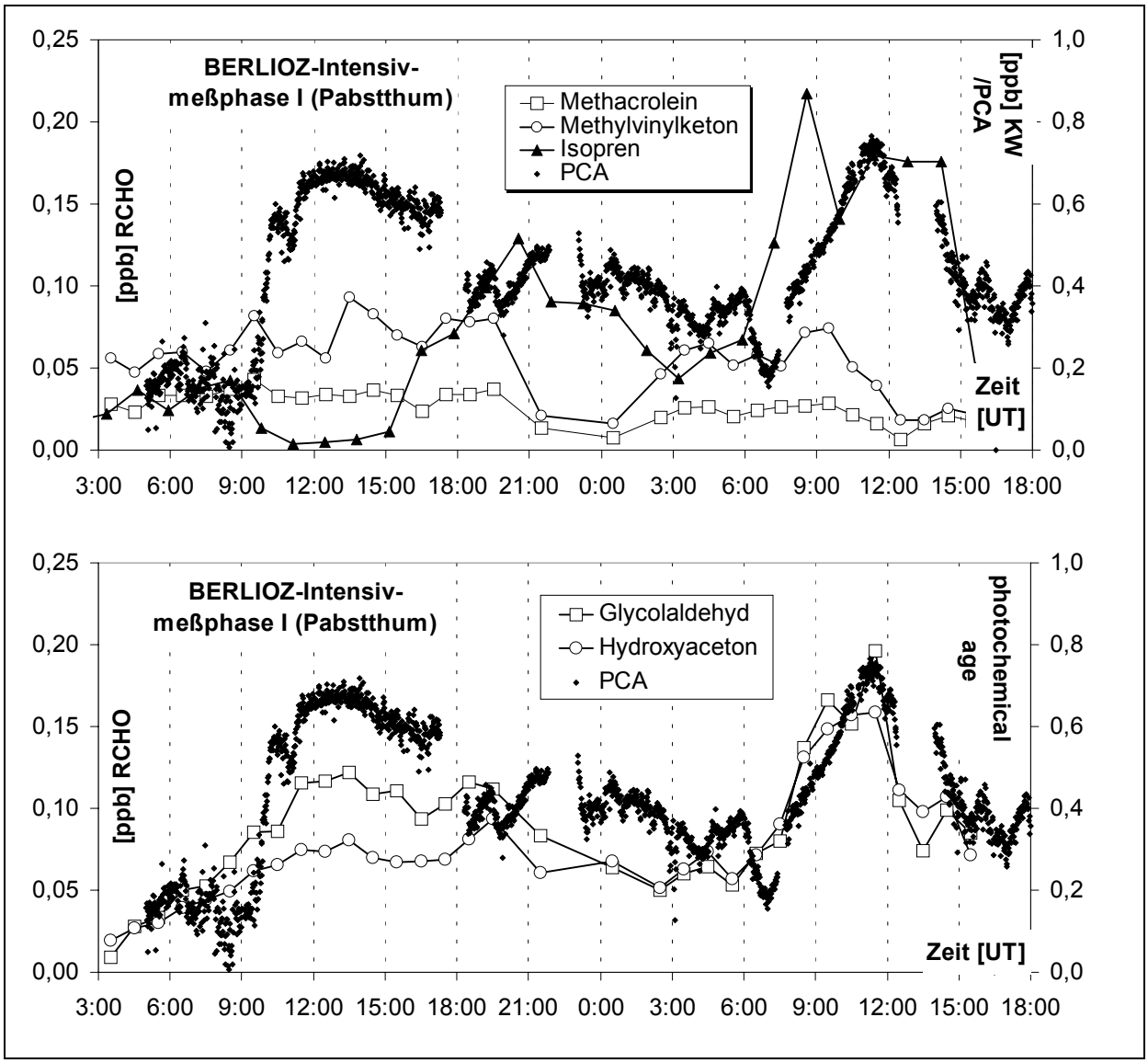


Abbildung 7-33: Konzentrationsverlauf Isopren und Folgeprodukte/PCA-Wert, 20-21.7.98

➢ Die Primär- (Methacrolein, Methylvinylketon) und Sekundärprodukte (Glycolaldehyd, Hydroxyaceton) weisen gute Korrelationskoeffizienten (0.85 bzw. 0.88) untereinander auf. Dies deutet auf gleiche Quellen (Isopren) und Abbaumechanismen hin.

➢ Die Konzentrationsprofile der Sekundärprodukte stimmen gut mit dem Verlauf der PCA-Werte überein. Dies bestätigt die Vermutung einer überwiegend sekundären Bildung. Für die Primärprodukte sollte dieser Zusammenhang auch zutreffen, läßt sich aber in Abbildung 7-33 nicht wiederfinden. Die Ursache liegt wahrscheinlich in der kurzen Lebensdauer beider Verbindungen begründet (τ_{MVK} = 2.5h, τ_{MAcr} = 1.3h bei $6x10^6$ OH-Radikale/cm^3).

7.4.4 Edukt-Produkt-Relationen I

Um Aussagen über atmosphärenchemische Reaktionswege und deren Auswirkung auf die gemessenen Konzentrationskurven zu gewinnen, kann man definierte Edukt-Produkt-Beziehungen untersuchen.

Eine definierte Reaktionsbeziehung besteht zwischen den Substanzen α-Pinen und Pinonaldehyd (siehe Kapitel 7.1.1). Beide Substanzen konnten in dieser Kombination erstmalig gemessen werden (Abbildung 7-34):

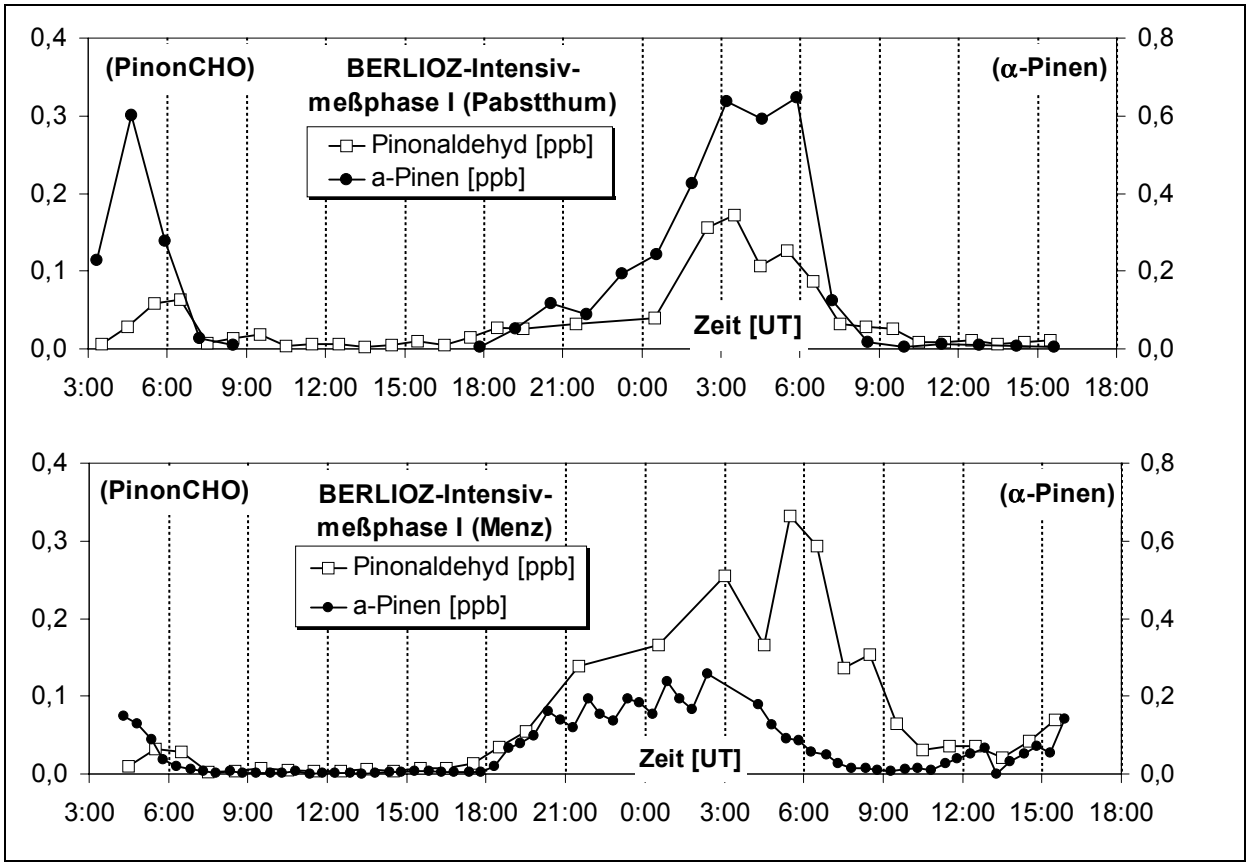


Abbildung 7-34: Konzentrationsprofil α-Pinen/Pinonaldehyd, 20-21.7.98

➢ Aus der Abbildung sieht man, daß sowohl α-Pinen als auch Pinonaldehyd an beiden Standorten ein Nachtmaximum aufweisen. Tagsüber können sich keine nennenswerten Mischungsverhältnisse ausbilden. Dies ist vermutlich auf die schnelle Reaktion beider Substanzen mit dem OH-Radikal zurückzuführen, das an beiden Tagen in sehr hohen Konzentrationen (ca. $8*10^6$ Moleküle/cm^3) vorkommt.

In einer rechnerischen Abschätzung sollte versucht werden, die Konzentrationen und den Kurvenverlauf von Pinonaldehyd anhand der α-Pinen-Werte zu simulieren. Dazu wurden folgende Annahmen gemacht:

- Für die Simulation wird der Zeitraum von 18:00 - 9:00 Uhr herangezogen. Durch die stagnierende Luftmassenbewegung (Ausbildung Bodeninversion, Abnahme Windgeschwindigkeit) kann man einen quasistationären Zustand, nach Art eines Photoreaktors, annehmen.
- Die berechneten Pinonaldehydkonzentrationen ergeben sich als Differenz aus dem photochemischen Abbau von α-Pinen (Quellprozeß) und dem photochemischen Abbau der Verbindung selbst (Senkenprozeß). Es gilt:

$$[\text{PinonCHO}]_t = [\text{Abbau } \alpha - \text{Pinen}]_{OH,NO_3,O_3} - [\text{Reaktion PinonCHO}]_{OH,NO_3,O_3}$$

- Die Berechnung wird in 60 min Mittelwert-Intervallen durchgeführt, basierend auf einer Geschwindigkeitsgleichung pseudo-1.Ordnung, in die die gemessenen α-Pinen-Werte sowie die gemittelten Radikal- und Ozonkonzentrationen eingesetzt werden.

In Abbildung 7-35 sind die gemessenen Kurven von α-Pinen und Pinonaldehyd sowie das berechnete Pinonaldehyd-Profil dargestellt:

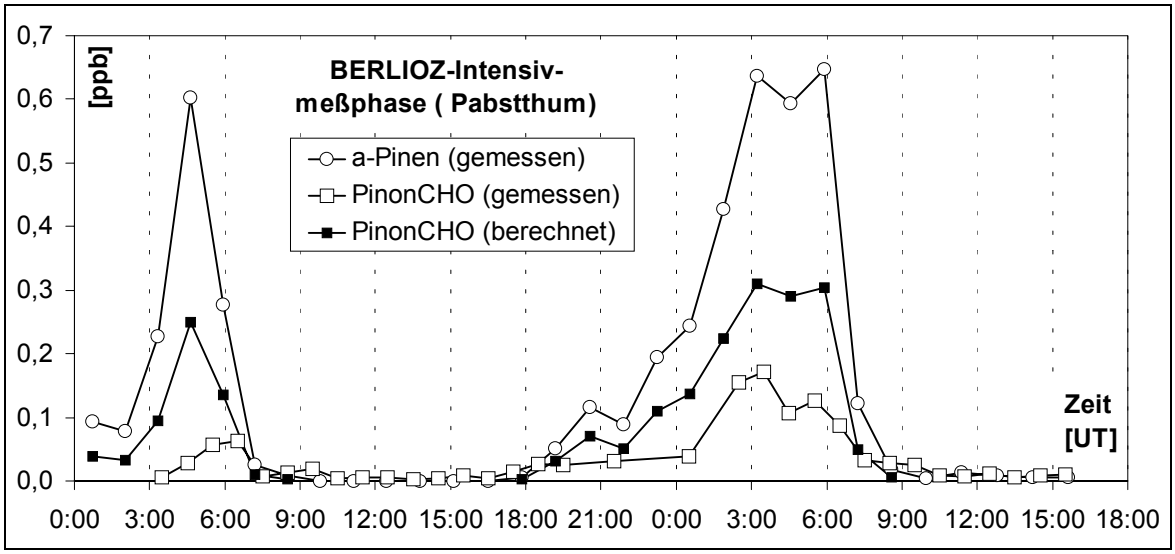


Abbildung 7-35: Simmulation Pinonaldehyd-Konzentration, 20-21.7.87

- Die Abbildung zeigt, daß das berechnete Konzentrationsprofil des Pinonaldehyds über den gemessenen Mischungsverhältnissen liegt. Obwohl die Differenz den Faktor 2-3 beträgt, kann man dieses Ergebnis als gute Übereinstimmung werten.
- Für die gemessenen niedrigeren Konzentrationen kommen mit hoher Wahrscheinlichkeit physikalische Senkenprozeße in Betracht. Dies sind Depositionsverluste oder Phasenübergang auf flüssige oder feste Aerosolteilchen. An beiden Tagen konnte bspw. Bodennebel in den frühen Morgenstunden beobachtet werden. Eine weitere Unsicherheit bei der Berechnung sind außerdem die Ausbeuten bei der OH- und NO_3-Reaktion.
- Im Ergebnis bedeutet dies, daß die Konzentrationen von α-Pinen und Pinonaldehyd umgekehrt dazu verwendet werden können, um Radikalkonzentrationen abzuschätzen. Dies würde eine erhebliche Vereinfachung des zur Zeit noch sehr aufwendigen Instrumentariums für Radikalmessungen zur Folge haben.

7.4.5 Edukt-Produkt-Relationen II

Ein weiterer definierter Edukt-Produkt Zusammenhang besteht zwischen den Vorläufersubstanzen Toluol/Styrol und Benzaldehyd. Die Reaktionsbeziehung ist in Abbildung 7-36, die Konzentrationsprofile aus Pabstthum und Menz sind in Abbildung 7-37 dargestellt:

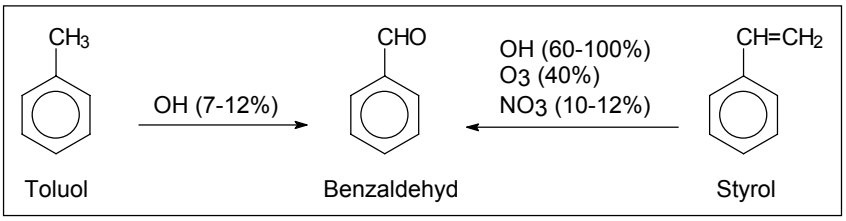


Abbildung 7-36: Photochemische Bildung von Benzaldehyd (Reaktionsausbeuten in Klammern)

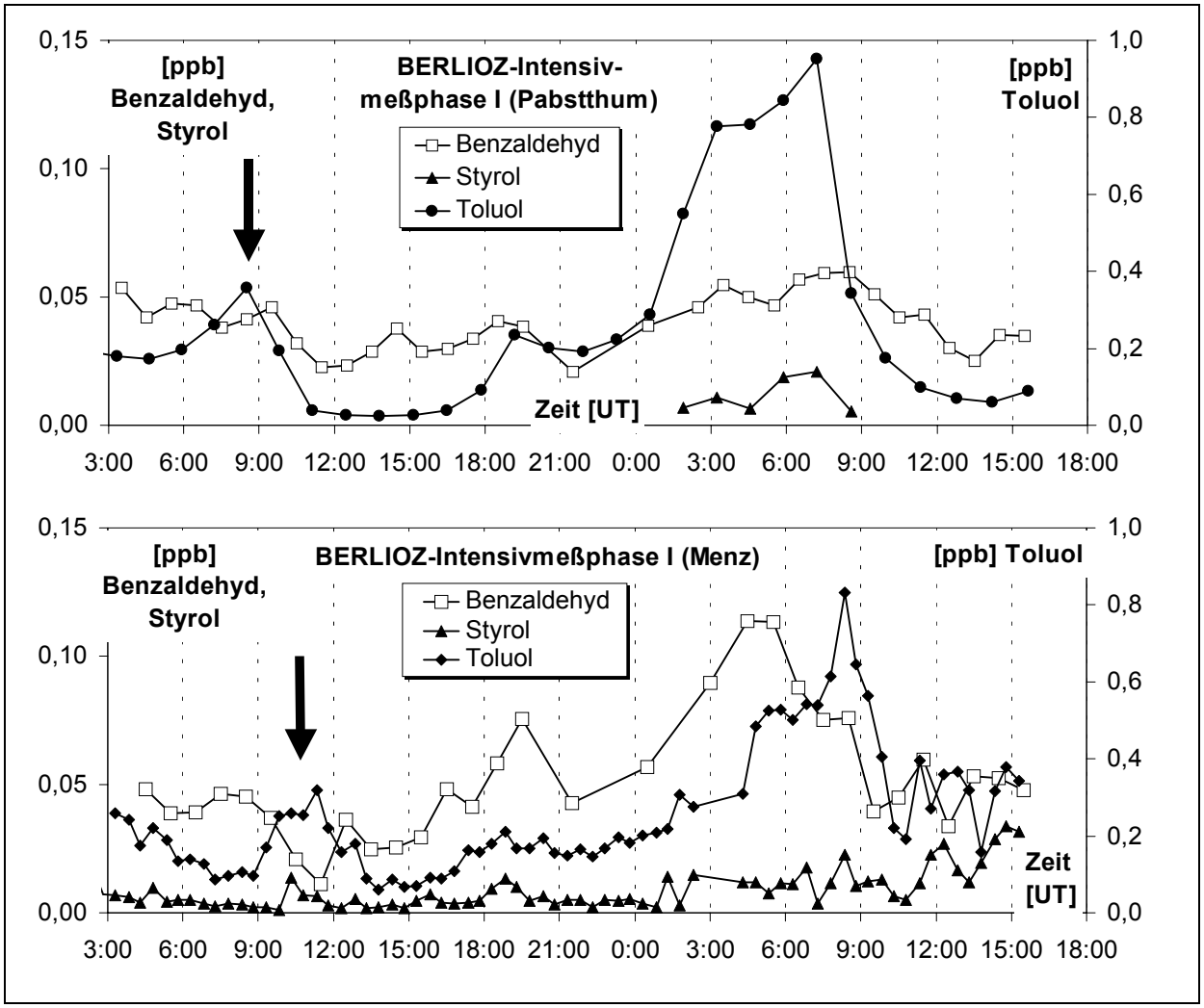


Abbildung 7-37: Konzentrationsprofil Toluol/Styrol/Benzaldehyd, 20-21.7.98
(der Pfeil deutet ein lokales Konzentrationsmaximum an, das Trajektorien abschätzungen zufolge, durch Emissionen aus Berlin verursacht ist)

➢ Aus Abbildung 7-37 erkennt man, daß am Morgen des 20.7. erhöhte Toluol-Emissionen um 8:30 Uhr in Pabstthum und zwischen 10:00 und 11:00 Uhr in Menz auftreten.
Gleichzeitig erhöhte CO- und NO_x-Werte sowie erste Trajektorienberechnungen lassen die Deutung zu, daß die Luftmassen aus Berlin stammen und die beiden Stationen nacheinander passiert haben.

➢ Die Konzentrationsüberhöhung des Toluols findet sich nicht in den Benzaldehyd-Kurven wieder. Zwei Gründe lassen sich anführen:

- die große Entfernung nach Berlin verursacht eine zu hohe Verdünnung der Luftmasse.
- durch die Reaktion mit OH-Radikalen wird anthropogen emittierter Benzaldehyd auf dem Transport abgebaut. Im Vergleich zu Toluol reagiert Benzaldehyd doppelt so schnell.

Beide Prozesse haben zur Folge, daß der in Berlin primär emittierte Benzaldehyd vor dem größeren sekundär entstandenen Konzentrationsanteil nicht mehr sichtbar ist.

➢ Der Verlauf der Konzentrationsprofile von Toluol/Styrol und Benzaldehyd zeigt im Ergebnis keinen erkennbaren Zusammenhang. Ingesamt gesehen befinden sich in Pabstthum die höheren Toluol- und in Menz die höheren Benzaldehyd-Mischungsverhältnisse. Ob dies eine Folge des beschriebenen photochemischen Sekundärprozesses ist, kann nicht eindeutig geklärt werden. Unsicher ist außerdem die Größenordnung der biogenen Emissionen.

7.4.6 Edukt-Produkt-Relationen III

In einer weiteren Edukt-Produkt-Untersuchung soll eine Bilanzierung von Isopropanal anhand der Mischungsverhältnisse der Vorläufersubstanzen vorgenommen werden.
An der Station Pabstthum wurden insgesamt 63 Kohlenwasserstoffe meßtechnisch erfaßt, von denen die folgenden acht Verbindungen strukturell in der Lage sind, durch Reaktion mit OH-, NO_3-Radikalen oder Ozon Isobutanal zu bilden (Abbildung 7-38):

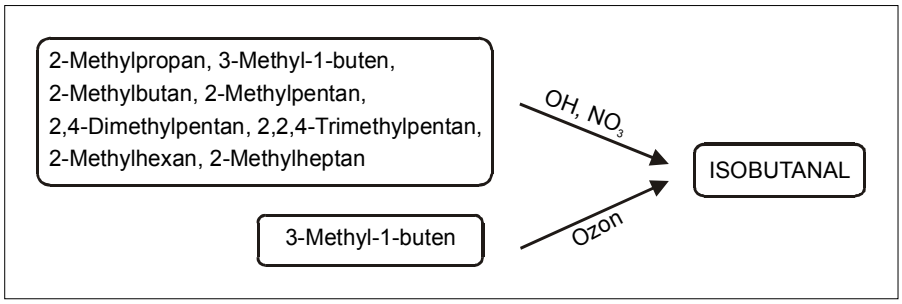


Abbildung 7-38: Vorläufersubstanzen von Isobutanal in der Atmosphäre

Die Konzentrationsprofile der angesprochenen Verbindungen zeigt Abbildung 7-39:

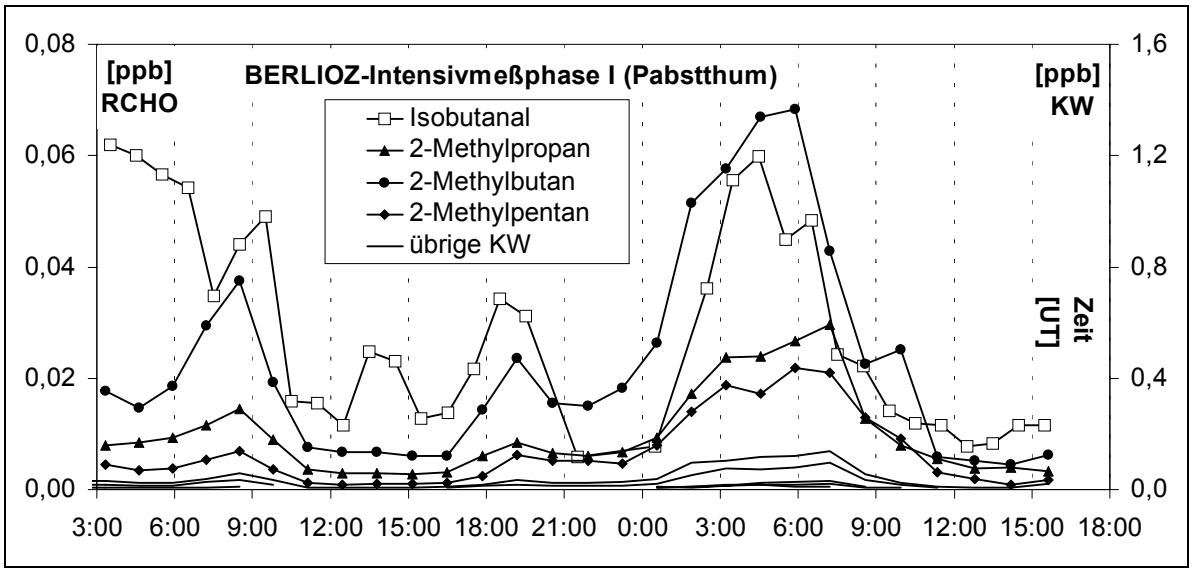


Abbildung 7-39: Konzentrationsverlauf Isobutanal und Vorläufersubstanzen, 20-21.7.98

➢ Insgesamt weisen die Kurven von Isopropanal und den Vorläufersubstanzen einen ähnlichen Verlauf auf. Isopropanal zeigt darüberhinaus ein ausgeprägtes Tagesmaximum von 12:00-15:00 Uhr.

Um Übereinstimmungen und Differenzen zwischen der Isobutanalkurve und den Vorläufersubstanzen zu erklären, müssen im ersten Schritt die bekannten Quellen und Senkenvorgänge bilanziert werden. Dies soll sicherstellen, daß alle wesentlichen Prozeße, die eine signifikante Änderung der Isobutanalkonzentration verursachen könnten, bekannt sind.

Die Berechnung der einzelnen Anteile an den Quell- und Senkenprozessen beruht auf folgenden Annahmen:

- Für die Mischungsverhältnisse von Isobutanal und den KW-Verbindungen werden gemittelte Tag- und Nachtkonzentrationen angenommen, die auf den Messungen in Pabstthum am 20-21.7.98 beruhen.
- Für die Quell- und Senkenprozesse wird tagsüber nur die Reaktion mit OH-Radikalen angenommen. Diese Vereinfachung ist zulässig, da die OH-Reaktion bei allen Verbindungen um einige Größenordungen schneller ist als die Reaktion mit NO_3 oder Ozon. Die einzige Ausnahme liegt beim 3-Methyl-1-buten vor, das tagsüber in nicht meßbaren Konzentrationen vorkommt. Die Photolyseverluste von Isobutanal können mangels Literaturdaten nicht beziffert werden.
- Nachts wird ausschließlich die Ozon- und NO_3-Reaktion betrachtet.
- Die Radikalkonzentrationen werden als Mittelwerte in die Berechnungen eingesetzt (OH: $4.5*10^6$ Moleküle/cm^3, Ozon: 30 ppb, NO_3: 1.7 ppt).
  Die Berechnungen beruhen auf einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung mit einem Zeitintervall von 3600 Sekunden sowie einer geschätzen mechanistischen Reaktionsausbeute.

In Abbildung 7-40 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt:

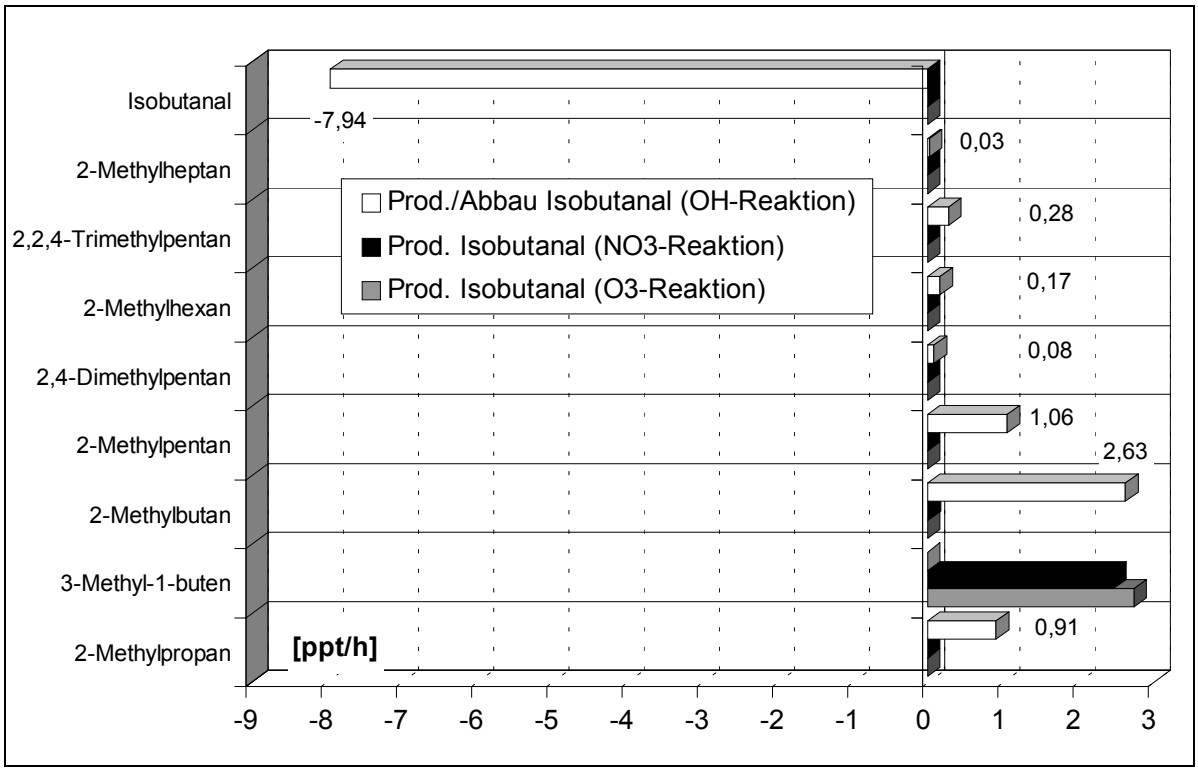


Abbildung 7-40: Quellen- und Senkenprozesse Isobutanal und Vorläufersubstanzen
(Grundlage: Messungen in Pabstthum, 20-21.7.98)

- Man erkennt aus Abbildung 7-40 daß der Abbau von Isobutanal durch OH-Radikale einen Senkenprozeß von ca. 8 ppb/h darstellt. Dieser Verlust kann nicht durch den Abbau von KW-Vorläufersubstanzen mit einer Quellstärke von ca. 5 ppt/h ausgeglichen werden.
Dies bedeutet, daß in der Bilanzierung von Isobutanal maßgebliche Quellen nicht enthalten sind. In Frage kommen primäre biogene Emissionen oder weitere sekundäre Bildungsprozesse durch unbekannte Vorläufersubstanzen.

- In der Nacht überwiegen die Quellen die möglichen Senkenprozesse. Einen nennenswerten Beitrag liefert nur die Ozonolyse und die schnelle Reaktion von 3-Methyl-1-buten mit NO_3-Radikalen. Dies unterstreicht die Bedeutung von ungesättigten Verbindungen (selbst bei niedrigen Mischungsverhältnissen) als Quelle von Carbonylverbindungen. Als nächtliche Senken für Isobutanal kommen hauptsächlich physikalische Prozesse (Deposition, Übergang in die Partikelphase) in Frage. Im Vergleich zu den Kohlenwasserstoffen ist die Verlustrate der Carbonylverbindung, bedingt durch die bessere Wasserlöslichkeit, höher.

- Im Ergebnis kann man feststellen, daß die unzureichende Quellen- und Senkenkenntnis die Untersuchung und Interpretation des Konzentrationsprofils von Isobutanal erschwert. Ähnliches gilt für alle Carbonylverbindungen, die durch den photochemischen Abbau einer Reihe von Vorläufersubstanzen gebildet werden können.

7.4.7 Bilanzierung – Carbonylverbindungen & Kohlenwasserstoffe

Vergleicht man die Mischungsverhältnisse von homologen Alkanen und Aldehyden, so erhält man Abbildung 7-41:

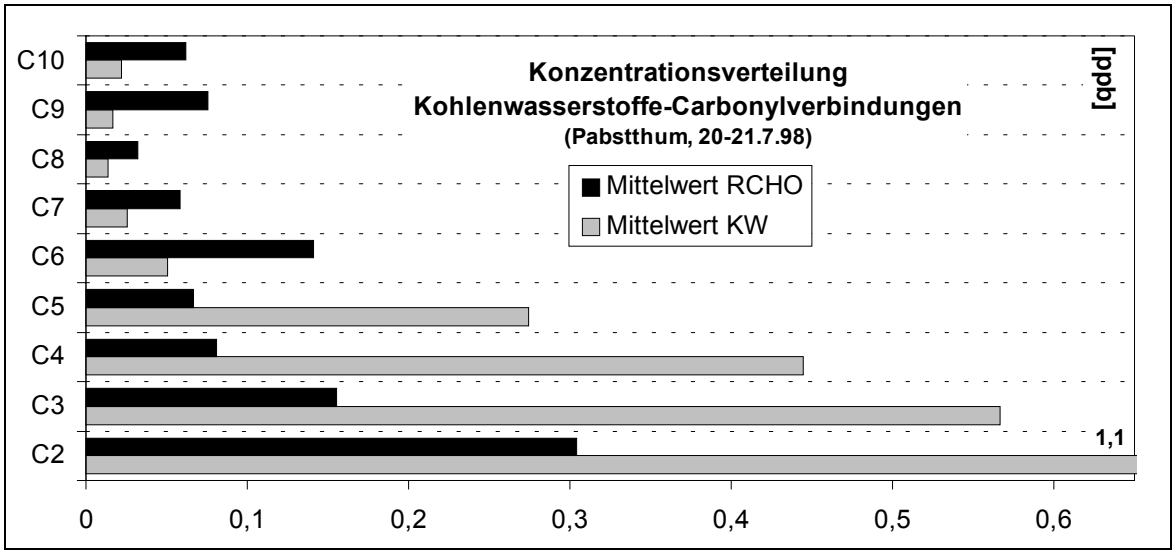


Abbildung 7-41: Konzentrationsverteilung Alkane-Carbonylverbindungen von C_2-C_9

➢ Die Alkankonzentrationen nehmen vom Ethan zum Oktan um den Faktor 80 ab, um dann wieder leicht anzusteigen. Das Konzentrationsprofil der Aldehyde zeigt die aus Kapitel 7.3 bekannte Struktur. Der maximale Konzentrationsunterschied zwischen Acetaldehyd und Oktanal fällt weniger groß aus und beträgt den Faktor 10.

➢ Bei den Absolutkonzentrationen gibt es einen Wechsel und die Aldehyde ab Hexanal liegen in höheren Konzentrationen vor als die entsprechenden Alkane. Versucht man eine Bilanzierung der höheren Aldehyde analog den Untersuchungen beim Isobutanal, stellt man fest, daß die Konzentrationen der Kohlenwasserstoffvorläufer bei weitem nicht ausreichen, um die Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen zu erklären. Am Beispiel des Decanal wird diese Diskrepanz näher erläutert:

Das Decanal liegt in einer durchschnittlichen Konzentration von 62 ppt vor. Der einzige gemessene Kohlenwasserstoff, der als Vorläufer für Decanal dienen könnte, ist das Decan mit einem durchschnittlichen Mischungsverhältnis von 22 ppt. Nur ein Bruchteil des Decans (< 5%) reagiert zu Decanal, das wiederum doppelt so schnell mit OH-Radikalen abgebaut wird wie der Kohlenwasserstoff. Die (relativ viel zu hohe) Konzentration von Decanal ist daher nur zu erklären, wenn man starke biogene Primäremissionen annimmt oder sekundäre Bildung aus biogen emittierten Vorläufersubstanzen, die nicht im erfassten Analytenspektrum enthalten sind.

In Frage kommen z.B. höhere Kohlenwasserstoffe (C>10) oder langkettige ungesättigte Fettsäuren. Die Ausgangssubstanzen müssen dabei nicht zwangsläufig in der Gasphase vorliegen, sondern können auch partikelgebunden mit OH-Radikalen oder Ozon reagieren. Die dabei entstehenden niedermolekulareren (oxidierten) Verbindungen wechseln zurück in die Gasphase. In der Literatur sind diese heterogen ablaufenden Prozesse bekannt. In einer Untersuchung von *Fruehkilde et al.* [236] entstehen bspw. bei der heterogenen Ozonolyse von Squalan (Triterpen, Pflanzenwachs) mehrere flüchtige Carbonylverbindungen (Aceton, 4-Oxopentanal, 6-Methyl-5-hepten-2-on, Geranylaceton).

7.4.8 Schlußbetrachtung

Aufgrund der ungünstigen meteorologischen Situation während der Feldmeßkampagne, ergab sich nur für eine kurze Zeit die Gelegenheit Carbonylverbindungen, gemäß der Lagrange'schen Konzeption des Experimentes, zeitversetzt an zwei Stationen zu messen.

Trotz dieser Einschränkung konnten wichtige Informationen über Quellen von Carbonylverbindungen und die Verbindungen zu Kohlenwasserstoffvorläufern gewonnen werden.
Hervorzuheben ist z.B. die erstmalig gelungene parallele Messung von α-Pinen und Pinonaldehyd. Durch die definierte Edukt-Produkt-Beziehung beider Verbindungen zueinander, kann man unter bestimmten Voraussetzungen, Abschätzungen von Radikalkonzentrationen vornehmen.
Ein weiteres wichtiges Ergebnis betrifft die Diskrepanz in der Bilanzierung von Carbonylverbindungen und ihren speziellen Vorläufersubstanzen. Ein Ansatz für weitere Untersuchungen ist, ob die überproportionalen Mischungsverhältnisse der Carbonylverbindungen im Vergleich zu den gemessenen Kohlenwasserstoffen, auf sekundärem Wege durch bisher nicht identifizierte Vorläufersubstanzen oder durch biogene Emissionen verursacht werden.

Der gesamte BERLIOZ-Datensatz (Carbonylverbindungen) ist zudem wichtig, um die im Forschungsprojekt eingesetzten Modelle zur Schadstoffprognose mit Meßwerten zu versorgen.
Die Daten werden in Chemiemodule eingespeist, die sich aus einem mehr oder weniger großen Satz von Reaktionsgleichungen aufbauen und in übergeordneten Chemie-Transportmodellen die Atmosphärenchemie repräsentieren. Je mehr Daten ein Chemiemodul zur Verfügung gestellt bekommt, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, die realen Verhältnisse wiederzugeben. Als Beispiel soll der Isopren-Abbau angeführt werden, der innerhalb des RADM-E-Mechanismus (*regional acid deposition model*) mit 39 Verbindungen und 153 Reaktionsmechanismen (plus Kinetik) abgebildet wird [237].

Derartige Untersuchungen können in dieser Arbeit nicht vorgestellt werden, die Daten sind aber in einigen Projektgruppen Gegenstand von laufenden Modellierungsexperimenten [238-240].

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein analytisches Verfahren entwickelt, das die Bestimmung von 20-30 Carbonylverbindungen in der Atmosphäre ermöglicht. Die Zeitauflösung der Messungen beträgt eine Stunde mit Nachweisgrenzen im unteren pptv-Bereich.

Die analytischen Grundlagen des Verfahrens beruhen auf einer Derivatisierung der Carbonylverbindungen mit O-(2,3,4,5,6-Pentafluorbenzyl)-Hydroxylamin (PFBHA) und der anschließenden Trennung und dem Nachweis der Derivate mittels Gaschromatographie/ ECD-Detektion. Insgesamt wurden 51 Carbonylverbindungen als Standardkomponenten eingesetzt. Die Entwicklung eines Injektionsverfahrens zur großvolumigen Probenaufgabe erlaubt die Analyse von Proben in Konzentrationsbereichen von 10^{-9} mol/Liter.
In Kombination mit dem breiten Analytenspektrum stellt die hier vorgestellte Technik das zurzeit beste System zur Analyse von Carbonylverbindungen dar.

Zur Unterstützung der Identifizierung wurden die Standardkomponenten massenspektrometrisch untersucht und in eine eigens aufgebaute Datenbank eingespeist. Dies führte zur Identifizierung von mehr als 30 Aldehyden und Ketonen in atmosphärischen Proben. Die Erarbeitung gruppenspezifischer Fragmentierungsschemata erlaubt außerdem Hinweise auf bisher unbekannte Carbonylverbindungen.

Die Probenahme mit PFBHA-Kartuschen wurde hinsichtlich aller relevanten Parameter (Sammeleffizienz, Reproduzierbarkeit, Nachweisgrenzen, Blindwerte, Ozoninterferenz, Lagerfähigkeit) validiert und kalibriert. Im Ergebnis konnten alle externen Qualitätsicherungsmaßnahmen im Rahmen des Forschungsprojektes erfolgreich absolviert werden.

Zur Aufklärung atmosphärenchemischer Fragestellungen wurden Experimente in Smogkammern durchgeführt und Emissionsmessungen und Außenluftproben an der TU Darmstadt vorgenommen. Im Mittelpunkt der atmosphärenchemischen Untersuchungen stand die Feldmeßkampagne BERLIOZ, in der an zwei Standorten Carbonylverbindungen gemessen wurden.

Bei den Untersuchungen an der BUGH Wuppertal konnten Geschwindigkeitskonstanten (OH-Abbau von Pinonaldehyd) und Produktspektren ermittelt (OH-Abbau von Toluol) werden. Ein wichtiges Ergebnis betraf den OH-Abbau von Dodecanal. Es konnte gezeigt werden, daß neben der gesamten homologen Reihe an n-Aldehyden, Ketone mit einer ausschließlichen Kettenlänge von C_{12} entstehen. Dieses Resultat kann dazu dienen, die beobachtete Dominanz von Aldehyden gegenüber Ketoverbindungen in der Atmosphäre zu erklären.

Die Tagesprofilmessungen an der TU Darmstadt dienten dazu, die verschiedenen Einflussfaktoren auf den Konzentrationsverlauf der Carbonylverbindungen in der Atmosphäre zu identifizieren. Durch die Parallelität von Emissionen, Photochemie, Transportvorgängen und physikalischen Senkenprozessen kann man nur unter bestimmten Voraussetzungen und mit ausgesuchten Analyten kausale Zusammenhänge erkennen. Es konnte beispielsweise gezeigt werden, daß die Mischungsverhältnisse von Benzaldehyd während einer Wintermessung zum größten Teil auf anthropogene Emissionen zurückzuführen waren.

Die aufgeführten Prozesse wirken in unterschiedlicher Größe auf die Kurvenverläufe der einzelnen Carbonylverbindungen ein. So lassen sich die sommerlichen Tagesmaxima von Verbindungen wie Glycolaldehyd, Hydroxyaceton, Nonanal oder Decanal nur erklären, wenn man starke biogene Quellen annimmt, die den Verdünnungseffekt, verursacht durch Auflösung einer Bodeninversion, kompensieren.

Die Messungen während der BERLIOZ-Kampagne sind durch ihren umfangreichen Datensatz dazu geeignet, Quellen- und Senkenprozesse zu identifizieren sowie Fragen der Bilanzierung zwischen Carbonylverbindungen und KW-Vorläufersubstanzen zu untersuchen.

Durch Korrelationsuntersuchungen (Normalisierung der Carbonylkonzentrationen mit Acetylen, Vergleich mit PCA-Werten) konnten Rückschlüsse auf die Größenordnung des sekundären Bildungsanteils von einzelnen Aldehyden & Ketonen vorgenommen werden.

Die Simulation der atmosphärischen Konzentration von Pinonaldehyd, hervorgegangen aus dem photochemischen Abbau von α-Pinen, erbrachte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Im Umkehrschluß kann dies unter bestimmten Voraussetzungen, die Bestimmung von Radikalkonzentrationen ermöglichen und zwar ohne das bisher sehr aufwendige Meßinstrumentarium.

Bei der Bilanzierung von speziellen Carbonylverbindungen (Isobutanal, Decanal) stellt man fest, daß den Aldehyden (und Ketonen) nicht die entsprechende Menge an KW-Vorläufersubstanzen gegenüber steht. Diese Diskrepanz vergrößert sich, betrachtet man höhermolekulare Verbindungen. Die Ursache liegt entweder in der unvollständigen meßtechnischen Erfassung von Vorläufersubstanzen oder an entsprechend hohen biogenen Quellstärken dieser Carbonylverbindungen. Die Beantwortung dieser Frage wäre für zukünftige Untersuchungen wichtig, um Gesamtreaktivitäten von Substanzgruppen mit Radikalen und Ozon, abzuschätzen.

Der gesamte, während des BERLIOZ-Experimentes gemessene, Datensatz geht in Modellierungsexperimente ein, die für eine verbesserte Schadstoffprognostizierung in Chemie-Transportmodellen eingesetzt werden.

9 Literatur

[1] Leighton P.A., Photochemistry of air pollution, **1961**, Academic Press, New York.

[2] Rezetti N. A., Bryan R. J.; *J. Air Pollut. Control Ass.*, **1961**, *11*, 421-424.

[3] Altshuller A. P., McPershon S. P.; *J. Air Pollut. Control Ass.*, **1963**, *13*, 109-111.

[4] Otson R., Fellin P.; *Sci. Total Envir.*, **1988**, *77*, 95-131.

[5] Vairavamurthy A., Roberts J. M., Newman L.; *Atmos. Environ.*, **1992**, *26A*, 1965-1993.

[6] Nishikawa H., Sakai T.; *J. Chromatogr.*, **1995**, *710*, 159-165.

[7] Helmig D., *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (21)*, 3635-3651.

[8] Tejada S.B.; Intern. *J. Environ. Anal. Chem.*, **1986**, *26*, 167-185.

[9] Sesana G., Nano G., Bay A., Balestri S.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**, *339*, 485-487.

[10] Slemr J.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**, *340*, 672-677.

[11] Shepson P. B., Hastie D. R., Schiff H. I., Polizzi M., Bottenheim J. W., Anlauf K., Mackay G. I., Karecki D. R.; *Atmos. Environ.*, **1991**, *25A (9)*, 2001-2015.

[12] Lehotay J., Halmo F.; *J. Liq. Chromatogr.*, **1994**, *17(4)*, 847-854.

[13] Slemr J., Junkermann W.; *Transport and Chemical Tranformation of Pollutants in the Troposphere*, **1997**, Tropospheric ozone research, 357-364.

[14] Possanzini M., di Palo V., Petricca M., Fratarcangeli R., Brocco D.; *Atmos. Environ.*, **1996**, *30 (22)*, 3757-3764.

[15] Müller K.; *Chemosphere*, **1997**, *35 (9)*, 2093-2106.

[16] Granby K., Christensen C. S., Lohse C.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (10)*, 1403-1415.

[17] Solberg S., Dye C., Schmidbauer N., Herzog A., Gehrig R. ; *J. Atmos. Chem.*, **1996**, *25*, 33-66.

[18] Christensen C. S., Skov H., Nielsen T., Lohse C.; *Atmos. Environ.*, **2000**, *34*, 287-296.

[19] Beasley R. K., Hoffmann C. E., Rueppel M. L., Worley J. W.; *Anal. Chem*. ,**1980**, *52*, 1110-1114.

[20] Vairavamurthy A., Roberts J. M., Newman L.; in: *Sampl. Anal. Airborne Pollut.*, **1993**, 149-174, Lewis Publ., Fla., Boca Raton.

[21] Foster P., Ferrari C., Jacob V., Roche A., Baussand P., Delachaume J. C.; *Analusis*, **1996**, *24*, 71-73.

[22] Kuwata K., Uebori M., Yamasaki H., Kuge Y; *Anal. Chem.*, **1983**, *55*, 2013-2016.

[23] Kirschmer P., *Staub - Reinhaltung der Luft*, **1989**, *49*, 263-266.

[24] Kirschmer P., Buck M.; *Clean Air*, **1990**, *24(1)*, 27-30.

[25] Druzik C. M., Grosjean D., van Neste A., Parmar S. S.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1990**, *38*, 495-512.

[26] Grosjean D., Miguel A. H., Tavares T. M.; *Atmos. Environ.*, **1990**, *24 (1)*, 101-106.

[27] Zhou X., Mopper K.; *Environ. Sci. Technol.*, **1990**, *24(10)*, 1428-1485.

[28] Grosjean D., *Environ. Sci. Technol.*, **1991**, *25(4)*, 710-715.

[29] Dye C., Oehme M.; *J. High Res. Chromatogr.*, **1992**, *15*, 5-8.

[30] Zhang J., Quigci H., Lioy P.J.; *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28*, 146-152.

[31] Grosjean E., Grosjean D.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1995**, *61*, 47-64.

[32] Kootstra P.R., Herbold H.A.; *J. Chromatogr.*, **1995**, *697*, 203-211.

[33] Arlander D. W., Brünning D. Schmidt U., Ehhalt D. H.; *J. Atmos. Chem.*, **1995**, *22*, 251-268.

[34] Arlander D. W., Brünning D., Schmidt U., Ehhalt D. H.; *J. Atmos. Chem.*, **1995**, *22*, 243-249.

[35] Satsumabayashi H., Kurita K., Chang Y.-S., Carmichael G. R.; *Atmos. Environ.*, **1995**, *29 (2)*, 255-266.

[36] Grosjean E., Grosjean D.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1995**, *61*, 343-360.

[37] Tanner R. L., Zielinska B., Uberna E., Harshfield G.; *J. Geophys. Res.*, **1996**, *101 (D22)*, 28961-28970.

[38] Possanzini M., di Palo V.; *Chromatographia*, **1995**, *40 (3/4)*, 134-138.

[39] Grosjean E., Grosjean D., Fraser M., Cass G. R.; *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30 (9)*, 2687-2703.

[40] Grosjean D., Fung K.; *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1221-1224.

[41] Grosjean D., *Atmos. Environ.*, **1988**, *22 (8)*, 1637-1648.

[42] Antrade J. B. de, Pinheiro H. L. C., Antrade M. V.; *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **1993**, *52*, 49-56.

[43] Lipari F., Swarin S. J.; *Environ. Sci. Technol.*, **1985**, *19*, 70-74.

[44] Ciccioli P., Draisci R., Cecinato A., Liberti A.; *Physico-chemical behaviour of Atmospheric Pollutants*; Proc. 4th European Symposium, **1988**, 100-108.

[45] Grömping A., Cammann K.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1989**, *335*, 796-801.

[46] Grömping A. H. J., Karst U., Cammann K.; *J. Chromatogr.*, **1993**, *653*, 341-347.

[47] Pötter W., Karst U.; *Anal. Chem.* , **1996**, *68*, 3354-3358.

[48] Nondek L, Milofsky R. E., Birks J. W.; *Chromatographia*, **1991**, *32(1/2)*, 33-39.

[49] Nondek L., Rodier D. R., Birks J. W.; *Environ. Sci. Technol.*, **1992**, *26*, 1174-1178.

[50] Schmied W.; Przewosnik M., Bächmann K.; Fresenius J. Anal. Chem., 1989, 335, 464-468.

[51] Rodier D. R., Nondek L., Birks J. W.; *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 2814-2820.

[52] Schlomski S., *Diplomarbeit*, **1995**, TH Darmstadt

[53] Schlomski S., Kibler M., Ebert P., Mainka A., Prokop T., Tenberken B., Bächmann K.; *Proc. 7th Symp.Phys. Chem. Behav. Atmos. Pollut.*, Venice, Italy, **1996**, 557-561.

[54] Schlomski S., Bächmann K.; *20th Int. Symp. Capillary Chromotogr.*, Riva del Garda, Italy, **1998**, *D17*.

[55] Kibler M., Schlomski S., Bächmann K.; *Proc. EUROTRAC Symp. 98*, Garmisch-Partenkirchen, Germany, **1998**, 350-355.

[56] Lehmpuhl D. W., Birks J. W.; *J. Chromatogr.*, **1996**, *740*, 71-81.

[57] Büldt A., *Diplomarbeit*, **1996**, Westfälische Wilhelms-Universität Münster.

[58] Kennedy E.R., Gagnon Y.T., Okenfuss J.R.; Teass A. W.; *Appl. Ind. Hyg.*, **1988**, *3(10)*, 274-279.

[59] Muntuta-Kinyanta C., Hardy J.K.; *Talanta*, **1991**, *38(12)*, 1381-1386.

[60] Johnson B.J., Dawson G.A.; Environ. Sci. Technol., 1990, 24(6), 898-902.

[61] Antrade J. B. de, Tanner R. L.; *Atmos. Environ.*, **1992**, *26A*, 819-825.

[62] Schlitt H., *J. Chromatogr.*, **1997**, *762*, 187-192.

[63] Baez A. P., Belmont R., Padilla H.; *Envir. Pollut.*, **1995**, *89 (2)* , 163-167.

[64] Kalabokas P., Carlier P., Fresnet P., Mouvier G., Toupance G.; *Atmos. Environ.*, **1988**, *22 (1)*, 147-155.

[65] Crump D. R., Gardiner D.; *Environ. Int.*, **1989**, *15*, 455-462.

[66] Lange J., Eckhoff S.; *Fres. J. Anal. Chem.* , **1996**, *356*, 385-389.

[67] Zweidinger R. B., Sigsby J. E., Tejada B. J., Stump F. D., Dropkin D. L., Ray W. D., Duncan J. W.; *Environ. Sci. Technol.*, **1988**, *22 (8)*, 956-962.

[68] Rutten G. A., Burtner C. W. J., Visser H., Rijks J.A.; *Chromatographia*, **1988**, *26*, 274-280.

[69] Risner C. H., Martin P.; *J. Chromatogr. Sci.*, **1994**, *32*, 76-82.

[70] Risner C.H., *J. Chromatogr. Sci.*, **1995**, *33*, 168-176.

[71] Yu J., Jeffries H. E., Le Lacheur R. M.; *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29 (8)*, 1923-1932.

[72] Yu J., Jeffries H. E., Sexton K. G.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (15)*, 2261-2280.

[73] Calogirou A., Jensen C. J., Kotzias N. R., Hjorth J.; *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, *33 (3)*, 453-460.

[74] Wölfel G., Müller J., Schaller K.-H.; *Staub - Reinhaltung der Luft*, **1985**, *45*, 550-552.

[75] Yasuhara A., Shibamoto T.; *J. Chromatogr.*, **1991**, *547*, 291-298.

[76] Yasuhara A., Shibamoto T.; *J. Chromatogr.*, **1994**, *672*, 261-266.

[77] Levine S.P., Harvey T. M.; *Anal. Chem.*, **1981**, *53*, 805-809.

[78] Grömping A. H. J., Cammann K.; *Chromatographia*, **1993**, *35(3/4)*, 142-148.

[79] Khwaja H. A., *Atmos. Environ.*, **1995**, *29 (1)*, 127-139.

[80] Slanina J., de Wild P. J., Wyers G. P.; in: *Gaseous Pollutants: Characterisation and Cycling*, **1992**, 129-155, John Wiley, New York.

[81] Namiesnik J., Pilarczyk M.; *Toxic. Environ. Chem.*, **1997**, *64*, 203-229.

[82] Possanzini P., Ciccioli P., di Palo V., Draisci R.; *Chromatographia*, **1987**, *23 (11)*, 829-833.

[83] Possanzini M., di Palo V.; *Chromatographia*, **1988**, *25(10)*, 895-898.

[84] Schilling M., *Dissertation*, **1988**, Universität Dortmund.

[85] Stöckle T., *Diplomarbeit*, **1995**, TH Darmstadt.

[86] Häger B., *Dissertation*, **1995**, Universität Dortmund.

[87] Kallinger G., Niessner R.; *Fres. J. Anal. Chem.*, **1997**, *358*, 687-693.

[88] Karpf O., *Diplomarbeit*, **1998**, TU Darmstadt.

[89] Komazaki Y., Hiratsuka M., Narita Y., Tanaka S., Fujita T.; *Fres. J. Anal. Chem.*, **1999**, *363*, 686-695.

[90] Fan Q., Dasgupta P. K.; *Anal. Chem.*, **1994**, *66*, 551-556.

[91] Dasgupta P. K., Dong S., Hwang H., Yang H. C., Genfa Z.; *Atmos. Environ.*, **1988**, *22*, 949-963.

[92] Serves C. de, *J. Geophys. Res.*, **1994**, *99 (D12)*, 25391-25398.

[93] Dong S., Dasgupta P.K.; *Environ. Sci. Technol.*, **1987**, *21*, 581-588.

[94] Cofer W R., Edahl R. A.; *Atmos. Environ.*, **1986**, *20(5)*, 979-984.

[95] Munger J. W., Jacob D. J.,Daube B. C., Horowitz L. W., Keene W. C., Heikes B. G.; J. *Geophys. Res.*, **1995**, *100 (D5)*, 9325-9333.

[96] Possanzini M., di Palo V.; *Chromatographia*, **1996**, *43 (7/8)*, 433-435.

[97] Schlomski S., *unveröffentlichte Ergebnisse*, **1997**, TU Darmstadt.

[98] Lee Y. N., Zhou X.; *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 749-756.

[99] Lee Y.-N., Zhou X., Leaitch W. R., Banic C. M.; *J. Geophys. Res.*, **1996**, *101 (22)*, 29075-29080.

[100] Otson R., Fellin P., Tran Q., Stoyanoff R.; *Analyst*, **1993**, *118*, 1253-1259.

[101] Lindahl R., Levin J.-O., Martensson M.; *Analyst*, **1996**, *121*, 1177-1181.

[102] Binding N., Wittig U.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1991**, *339*, 218-222.

[103] Grosjean D., Williams E. L.; *Atmos. Environ.*, **1992**, *26A (16)*, 2923-2928.

[104] Brown V.M., Crump D. R., Gardiner D., Gavin M.; *Environ. Technol.*, **1994**, *15*, 679-685.

[105] Uchiyama S., Hasegawa S.; *Atmos. Environ.*, **1999**, *33*, 1999-2005.

[106] Goelen E., Lambrechts M., Geyskens F.; *Analyst*, **1997**, *122*, 411-419.

[107] Drägerwerk AG, *Dräger-Röhrchen Handbuch*, **1997**, S. 297, 11. Auflage, Lübeck.

[108] Klockow W.; *Fres.J. Anal. Chem.*, **1987**, *326*, 5-24.

[109] Rudolph J., Müller K. P., Koppmann R.; *Anal. Chim. Acta*, **1990**, *236*, 197-211.

[110] Camel V., Caude M.; *J. Chromatogr.*, **1995**, *710*, 3-19.

[111] Biesenthal T. A., Wu Q., Shepson P. B., Wiebe H. A., Anlauf K. G., Mackay G. I.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (14)*, 2049-2058.

[112] Li S.-H., Anlauf K. G., Wiebe H. A., Bottenheim J. W., Shepson P. B., Biesenthal T.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (14)*, 2037-2048.

[113] Yokouchi Y., Mukai H., Nakajima K., Ambe Y.; *Atmos. Environ.*, **1990**, *24A*, 439-442.

[114] Bortoli M. de, Knöppel H., Pecchio E., Peil A., Rogora L., Schauenburg H.,Schlitt H., Vissers H.; *Environ. Int.*, **1986**, *12*, 343-350.

[115] Jüttner F., *Chemosphere*, **1986**, *15(8)*, 985-992.

[116] Helmig D., Müller J., Klein W.; *Chemosphere*, **1989**, *19 (8/9)*, 1399-1412.

[117] Ciccioli P., Cecinato A., Branccaleoni E., Frattoni M.; *Fresenius Envir. Bull.*, **1992**, *1*, 73-78.

[118] Ciccioli P., Brancaleoni E., Frattoni M., Cecinato A., Brachetti A.; *Atmos. Environ.*, **1993**, *27A(12)*, 1891-1901.

[119] Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Sparapani R., Frattoni M.; *J. Chromatogr.*, **1993**, *643*, 55-69.

[120] Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Brachetti A., Frattoni M., Sparapani R.; *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, Comm. Eur. Communities, **1994**, *Vol.1*, 549-568.

[121] Biesenthal T. A., Shepson P. B.; *Geophys. Res. Lett.*, **1997**, *24 (11)*, 1375-1378.

[122] Grosjean E., Rasmussen R. A., Grosjean D.; *Atmos. Environ.*, **1998**, *32 (20)*, 3371-3379.

[123] Goldan P. D., Kuster W.C., Fehsenfeld F.C.; *J. Geophys. Res.*, **1997**, *102 (D5)*, 6315-6324.

[124] Berg S., Jonsson A.; *J. High Res. Chromatogr.*, **1984**, *7*, 687-695.

[125] Pierotti D., *J. Atmos. Chem.*, **1990**, *10*, 373-382.

[126] Leibrock E., *Dissertation*, **1996,** Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung, Garmisch-Partenkirchen.

[127] Leibrock E., Slemr J.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31(20)*, 3329-3339.

[128] Arnts R. R., Tejada S. B.; *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23(11)*, 1428-1430.

[129] Smith D. F., Kleindienst T. E., Hudgens E. E.; *J. Chromatogr.*, **1989**, *483*, 431-436.

[130] Kleindienst T. E., Corse E. W., Blanchard F. T.; *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, *32 (1)*, 124-130.

[131] Parmar S. S., Ugarowa L. ; *Measurement of toxic and related air pollutants*, in: Proceedings of an international Symposium, **1995**, Research Triangle Park, NC, 16-18 May, Pittsburgh PA, 306-315.

[132] Trapp D., *Dissertation*, **1995**, Universität Heidelberg.

[133] Ciccioli P., Brancaleoni E., Possanzini M., Brachetti A., diPalo C.; *Physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants*, Proc. Third Eur. Symp., **1994**, 62-73.

[134] Cao X.-L., Hewitt C. N.; *Environ. Sci. Technol.*, **1994**, *28(5)*, 757-762.

[135] Clausen P. A., Wolkoff P.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31(5)*, 715-725.

[136] Parmar S. S., Grosjean D., *Atmos. Environ.*, **1990**, *24*, 2695-2698.

[137] Calogirou A., Duane M., Kotzias D., Lahaniati M., Larsen B. R.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31(17)*, 2741-2751.

[138] Karst U., Binding N., Cammann K., Witting U.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1993**, *345*, 48-52.

[139] Jachmann N., Büldt A., Karst U.; *GIT*, **1999**, *9*, 926,928-929.

[140] Grosjean D., *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16(5)*, 254-262.

[141] Antrade J. B. de, Pinheiro H. L. C., Antrade M. V., *J. Braz. Chem. Soc.*, **1995**, *6(3)*, 287-290.

[142] Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L. M., Cass G. R., Simoneit B. R.; *Atmos. Environ.*, **1993**, *27A (8)*, 1309-1330.

[143] Seinfeld J. H., Pandis S. N.; *Atmospheric Chemistry and Physics*, 1998, John Wiley & Sons, New York.

[144] Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (13)*, 1953-1964.

[145] Denis I., Foster P., Ferronato C., Jacob V., Kaluzny P., Coeur C., Ferrari C.; *Proc. Eurotrac Symp.: Transport and transformation of pollutants in the troposphere*, **1996**, *Vol. 2*, 241-247.

[146] Pickle T., Allen D. T., Pratsinis S. E.; *Atmos. Environ.*, **1990**, *24A (8)*, 2221-2228.

[147] Kleindienst T.E., Shepson P. B., Nero C.M., Arnts R. R., Tejada S.B., MacKay G.I., Mayne L. K., Schiff H. I., Lind J. A., Kok G. L., Lazrus A. L., Dasgupta P. K., Dong S.; *Atmos. Environ.*, **1988**, *22(9)*, 1931-1939.

[148] Lawson D. R., Biermann H. W., Tuazon E. C., Winer A. M., Kok G. L., Dasgupta P. K., Fung K.; *Aerosol Sci. Technol.* , **1990**, *12*, 64-76.

[149] Olson K. L., Swarin S.J.; *J. Chromatogr.*, **1985**, *333*, 337-347.

[150] Binding N., Kläning H., Karst U., Pötter W., Czeschinski P. A., Witting U.; *Fres. J. Anal. Chem.*, **1998**, *362*, 270-273.

[151] Namiesnik J., Konieczka P., Chrzanowski W., Biernat J. F.; *Chem. Anal.*, **1994**, *39*, 245-262.

[152] Klotz B., persönliche Mitteilung, **1999**, Universität Wuppertal.

[153] Batterman S. A., Zhang G.-Z-, Baumann M.; *Atmos. Environ.*, **1998**, *32 (10)*, 1647-1655.

[154] Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N.; *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and experimental techniques*, **1986**, John Wiley & Sons, New York.

[155] Carlier P., Hannachi H., Mouvier G.; *Atmos. Environ.*, **1986**, *20(11)*, 2079-2099.

[156] Hoffmann T., Klockow D.; *Chemie in unserer Zeit*, **1998**, *4*, 182-191.

[157] Lange J., *Fortschrittsberichte VDI Reihe 15*, **1996**, *61*.

[158] Kersten W., *Dissertation*, Universität Hamburg, **1988**.

[159] Lies K.-H.; *Staub - Reinhaltung der Luft*, **1986**, *46*, 136-139.

[160] Coutrim M. X., Nakamura L. A., Collins C. H.; *Chromatographia*, **1993**, *37(3-4)*, 185-190.

[161] Geng A. C.; Chen Z. L.; *Anal. Chim. Acta*, **1992**, *257*, 99-104.

[162] Zielinska B., Sagebiel J. C., Harshfield G., Gertler A. W., Pierson W. R.; *Atmos. Environ.,* **1996**, *30(12)*, 2269-2286.

[163] Staehelin J., Keller C., Staehl W., Schläpfer K., Wunderli S.; *Atmos. Environ.* , **1998**, *32 (6)*, 999-1009.

[164] Klingenberg H., *Automobile exhaust emission testing*, **1996**, Springer-Verlag, Heidelberg.

[165] Guerin M. R., in *Organic Chemistry in the Atmosphere*, ed.: Hansen L. D., Eatough D. J.; **1995**, S. 79-120, CRC Press, Boca Raton.

[166] Houlgate P. R., Dhingra K. S., Nash S. J., Evans W. H.: *Analyst*, **1989**, *114*, 355-360.

[167] Die ZEIT, **1998**, *10*, 36.

[168] Kostiainen R., *Atmos. Environ.*, **1995**, *29(6)*, 693-702.

[169] Daisey J. M., Hodgson A. T., Fisk J. W., Mendell M. J., Ten Brinke J.; *Atmos. Environ.*, **1994**, *28(22)*, 3557-3562.

[170] Salthammer T., *Chemie in unserer Zeit*, **1994**, *6*, 280-290.

[171] Englert N., *Staub - Reinhaltung der Luft*, **1994**, *54*, 129-136.

[172] Lohrer W., Nantke H.-J., Schaaf R., *Staub-Reinh. Luft*, **1985**, *45 (5)* 239-247.

[173] http://www.umweltbundesamt.de/uba-info-daten/daten/innenraumbelastung.htm

[174] http://www.bayern.de/stmlu/umwberat/ubbfor.htm

[175] Ghoos Y., Hiele M., Rutgeerts P., Vantrappen G.; *Bomed. Environ. Mass Spectrometry*, **1989**, *18*, 613-616.

[176] Mondello L., Bartle K. D., Dugo G., Dugo P.; *J. High Res. Chromatogr.*, **1994**, *17*, 312-314.

[177] Munari F., Dugo F., Cotroneo A.; *J. High Res. Chromatogr.*, **1990**, *13*, 56-61.

[178] Kotzias D., Konidari C., Sparta C.; in: *Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere*, ed. Helas G., Slanina J., Steinbrecher R., SPC Academic Publishing bv, Amsterdam, **1997**, 67-78.

[179] Puxbaum H., in: *Biogenic volatile organic compounds in the atmosphere*, ed. Helas G., Slanina J., Steinbrecher R., SPC Academic Publishing bv, Amsterdam, **1997**, 79-100.

[180] Isidorow V. A., Zenkevich I. G., Ioffe B. V.; *Atmos. Environ.*, **1985**, *19 (1)*, 1-8.

[181] Kesselmeier J., Bode K., Hofmann U., Müller H., Schäfer L., Wolf A., Ciccioli P., Brancaleoni E., Cecinato A., Frattoni M., Foster P., Ferrari C., Jacobs V., Fugit J. L., Dutaur L., Simon V., Torres L.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31*, 1997.

[182] Latraisse A., Semon E., Le Quere J.-L.; *J. High. Res. Chromatogr.*, **1991**, *14*, 549-553.

[183] Owen S., Boissard C., Street R. A., Duckham S. C., Csiky O., Hewitt C. N.; *Atmos. Environ.* , **1997**, *31(SI)*, 101-117.

[184] Arey J., Winer A. M., Atkinson R., Aschmann S. M., Long W. D., Morrison C. L; *Atmos. Environ.*, **1991**, *25(5/6)*, 1063-1075.

[185] König G., Brunda M., Puxbaum H., Hewitt C. N., Duckham S. C., Rudolph J., *Atmos. Environ.*, **1995**, *29 (8)*, 861-874.

[186] Tatsuka K., Suekane S.,Sakai Y., Sumitani H.; *J. Agric. Food Chem.*, **1990**, *38*, 2176-2180.

[187] Mensch und Umwelt, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, **1996**, *1*, 4.

[188] Heldt H. W., *Pflanzenbiochemie*, **1996**, Spektrum Lehrbuch, Spektrum-Verlag.

[189] Atkinson R., *Atmos. Environ.*, **1990**, *24A (1)*, 1-41.

[190] Atkinson R., Carter W. L.; *J. Atmos. Chem.*, **1991**, *13*, 195-210.

[191] Zellner R., Hoffmann A., Malms W., Mörs V.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 241-246.

[192] Sahetchian K., Heiss A.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 192-199.

[193] Kerr J. A., Stocker D. W., Semadeni M., Eberhard J., Müller C.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 128-134.

[194] Warneck P., Benckelberg H.-J., Heimann G., Seuwen R.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 225-231.

[195] Chebbi A., Carlier P.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *24*, 4223-4249.

[196] Becker K.-H., Barnes I., Bierbach A., Brockmann K. J., Kirchner F., Klotz B., Libuda H. G., Mayer-Figge A., Mönninghof S., Ruppert L., Wiesen E., Wirtz K., Fabel F.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 79-90.

[197] Wayne R. P., Barnes I., Biggs P., Burrows J. P., Canosa-Mas C. E., Hjorth J., Le Bras G., Moortgat G. K., Perner D., Poulet G., Restelli G., Sidebottom H.; *Atmos. Environ.*, **1991**, *25(1)*, 1-203.

[198] Grosjean E., Grosjean D.; *Atmos. Environ.*, **1998**, *32 (20)*, 3393-3402.

[199] Altshuller A. P., *Atmos. Environ.*, **1993**, *27 (1)*, 21-32.

[200] Kawamura K., Steinberg S., Kaplan I. A., *Atmos. Environ.*, **1996**, *30 (7)*, 1035-1052.

[201] Singh H. B., O'Hara D., Herlth D., Sachse W., Blake D. R., Bradshaw J. D., Kanakidou M., Crutzen P. J.; *J. Geophys. Res.*, **1994**, *99(1)*, 1805-1819.

[202] Sakaguwa H., Kaplan I. R., Shepard L. S.; *Atmos. Environ.*, **1993**, *27(2)*, 203-219.

[203] Atkinson R., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1994**, *2*, 1-216.

[204] Plagens H., *persönliche Mitteilung*, BUGH Wuppertal, **1999**.

[205] Moortgat G. K., Bauer D., Burrows J. P., Crowley J., Helleis F., Horie O., Koch S., Limbach S., Neeb P., Raber W., Sauer F., Schäfer C., Schmeider W., Simon F., Zahn C.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 79-90.

[206] Chebbi A., Carlier P.; *Atmos. Environ.*, **1996**, *30(24)*, 4233-4249.

[207] Zhou X., Mopper K.; *J. Geophy. Res.*, **1993**, *98 (C2)*, 2385-2392.

[208] Sanhueza E., Santana M., Trapp D., de Serves C.; *Geophys. Res. Lett.*, **1996**, *23(9)*, 1045-1048.

[209] O'Brien J. M., Shepson P. B., Wu Q., Biesenthal T., Bottenheim J. W., Wiebe H. A., Anlauf K. G., Brickell P.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31(14)*, 2059-2069.

[210] McClenny W. A., Daughtrey Jr., E. H., Adams J. R., Oliver K. D., Kronmiller K. G.; *J. Geophys. Res.*, **1998**, *103 (D17)*, 22509-22518.

[211] Arlander D. W., Cronn D. R., Farmer J. C., Menzia F. A., Westberg H. H.; *J. Geophys. Res.*, **1990**, *95 (D10)*, 16391-16403.

[212] Slemr J., Junkermann W., Volz-Thomas A.; *Atmos. Environ.*, **1996**, *30 (21)*, 3667-3676.

[213] Shepson P. B., Hastie D. R., Schiff H. I., Polizzi M., Bottenheim J. W., Anlauf K., Mackay G. I., Karecki D. R.; *Atmos. Environ.*, **1991**, *25A (9)*, 2001-2015.

[214] Finlayson-Pitts B. J:, Pitts Jr. J. N.; *Science*, **1997**, *276*, 1045-1052.

[215] Bras G. le (Ed.), *Transport and chemical transformation of pollutants in the troposphere*, **1997**, *Vol. 3*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1-12.

[216] Warneck P., *Chemistry of the natural atmosphere*, **1988**, Academic Press Inc., San Diego.

[217] Bowmann F. M., Seinfeld J. H.; *Atmos. Environ.*, **1994**, *28 (20)*, 3359-3368.

[218] Bowmann F. M., Pilins Ch., Seinfeld J. H.; *Atmos. Environ.*, **1995**, *29 (5)*, 579-589.

[219] Grob K, *Einspritztechniken in der Kapillargaschromatographie*, **1995**, Hüthig-Verlag, 1. Auflage, Heidelberg.

[220] Oehme M., *Praktische Einführung in die GC-MS-Analytik mit Quadrupolen*, **1995**, Hüthig-Verlag, 1. Auflage, Heidelberg.

[221] Le Lacheur R. M., Charles M. J., Christmann R. F., Singer P. C., *Proc. Water Qual. Technol. Conf.*, **1992**, 379-397.

[222] Cancilla D. A., Hee S. S. Q.; *J. Chromatogr.*, **1992**, *627*, 423-470.

[223] Glaze W. H., Koga M., Cancilla D.; *Environ. Sci. Technol.*, **1989**, *23(7)*, 838-847.

[224] Ojala M., Kotiaho T., Siirila J.,Sihvonen M.-L.; *Talanta*, **1994**, *41(8)*, 1297-1309.

[225] Le Lacheur R. M., Sonnenberg L. B., Singer P. C., Christmann R. F., Charles M. J.; *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, *27*, 2745-2753.

[226] Yu J., Jeffries H. E., Le Lacheur R. M.; *Environ. Sci. Technol.*, **1995**, *29 (8)*, 1923-1932.

[227] Yu J., Jeffries H. E., Sexton K. G.; *Atmos. Environ.*, **1997**, *31 (15)*, 2261-2280.

[228] Dünges W., *Prächromatographische Mikromethoden*, **1979**, Hüthig-Verlag, Heidelberg.

[229] Kusserow B., *persönliche Mitteilung*, TU Darmstadt (1998).

[230] Meijere A. de, *Nachr. Chemie Tech. Lab.*, **1979**, *27*, 177-181.

[231] Bolzacchini E., *persönliche Mitteilung*, Universität Mailand, **1999**.

[232] Sörensen S., *persönliche Mittteilung*, BUGH Wuppertal, **1997**.

[233] Grosjean D., Williams E. L., Seinfeld J. H.; *Environ. Sci. Technol.*, 1992, *26*, 1526-1533.

[234] Bächmann K., Kusserow B., Polzer J., Hauptmann J., Hartmann M.; in: *Transport and chemical transformation of pollutants in the atmosphere*, **1997**, *Vol. 3.* Springer-Verlag, Heidelberg, 73-78.

[235] Spaulding R. S., Frazey P., Rao X., Charles M. J.; *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3420-3427.

[236] Fruekilde P., Hjorth J., Jensen N. R., Kotzias D., Larsen B.; *Atmos. Environ.*, **1998**, *32* (11), 1893-1902.

[237] Zimmermann J., Poppe D.; *Atmos. Environ.*, **1996**, *30 (8)*, 1255-1269.

[238] Geier A., *persönliche Mitteilung*, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg, **1999**.

[239] Wolf A., *persönliche Mitteilung*, Zentrum für Umweltforschung, Universität Frankfurt, **1999**.

[240] Mihelcic D., *persönliche Mitteilung*, Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 2, Forschungszentrum Jülich, **2000**.

10 Anhang

Physikalische Eigenschaften der untersuchten Carbonylverbindungen:

RCHO	(*Trivial*)-name	M_R [g/mol]	Sdp [°C]	Löslichkeit in Wasser [g/l]	Henrykonst. K_H' [M/atm] /25°C	Dampfdruck [hPa/20°C]
Aldehyde (Homologe)						
C_1	*Formaldehyd*	30,03	-21	∞	2970	
C_2	*Acetaldehyd*	44,05	20,8	∞	13,4	1000
C_3	*Propionaldehyd*	58,08	48,8	340	12,2	343
C_4	*Butyraldehyd*	72,11	74,7	71	8,7	148
C_5	*Valeraldehyd*	86,14	100-103	14	6,5	26
C_6	*Capronaldehyd*	100,16	119-124	wenig	5,2	
C_7	*Oenanthaldehyd*	114,19	153	wenig	3,4	3
C_8	*Caprylaldehyd*	128,22	168	---	2,3	66hPa/90°C
C_9	*Pelargonaldehyd*	142,24		---	1,2	
C_{10}	*Caprinaldehyd*	156,27		---	0,63	
C_{11}	Undecanal	170,30		---		
C_{12}	*Laurinaldehyd*	184,32		---		
C_{13}	*Tridecylaldehyd*	198,35		---		
C_{14}	*Myristinaldehyd*	212,38		---		
Aromatische Aldehyde						
Bz	Benzaldehyd	106,13	179	4	44,4	< 1
o-Tol	o-Toluylaldehyd	120,15	197-202	wenig		
m-Tol		120,15	199-200	wenig		
p-Tol		120,15	204	wenig		
Ph-C_2	Phenylacetaldehyd	120,15	195			
Verzweigte Aldehyde						
iC_4	*Isobutyraldehyd*	72,11	60-64	61		640hPa/50°C
iC_5	*2-Methylbutyraldehyd*	86,13	90-92			
	3-Methylbutyraldehyd	83,13	90	20		
iC_6	*2-Methylvaleraldehyd*	100,16	119-120			
iC_{11}	*2-Methylundecanal*	184,32	171			

Physikalische Eigenschaften der untersuchten Carbonylverbindungen (Fortsetzung):

RCHO	(*Trivial*)-name	M_R [g/mol]	Sdp [°C]	Löslichkeit in Wasser [g/l]	Henrykonst. K_H' [M/atm] /25°C	Dampfdruck [hPa/20°C]
Dicarbonylverbindungen						
Gly	*Glyoxal*	58,04		∞	360000	378hPa/26°C
MeGly	*Methylglyoxal*	72,06		∞	32000	
Me_2Gly	*Biacetyl*	86,09	88-90	250	74	52
Ungesätt. + hydroxyl. RCHO						
Acr	Acrolein	56,06	52	267	4900	286
MAcr	Methacrolein	70,09	69			
GAld	Glykolaldehyd	60,05	80-90	100	40000	
Crot	Crotonaldehyd	70,09	101-102	180		43
BAld	Blätteraldehyd	98,15	146-149	---	20	
Ketone						
C_3K	Aceton	58,08	57	∞	34,6	233
MEK	Methylethylketon	72,11	79	290	22	105
MVK	Methylvinylketon	70,09	81	mischbar		160
HAct	Hydroxyaceton	74,08	145	∞		20hPa/40°C
$C_5K(2)$	2-Pentanon	86,14	100-103	60	16	157hPa/50°C
$C_5K(3)$	3-Pentanon	86,13	102	47		38
$C_6K(2)$	2-Hexanon	100,16	127	35		3,6
$C_6K(3)$	3-Hexanon	100,16	123	begrenzt		
p-Benz	p-Benzochinon	108,10		10		15/5°C
MPhK	Acetophenon	120,15	202	5,5		0,6/25°C
6-MHO	6-Methyl-5-hepten-2-on	126,20				
AMCH	4-Acetyl-1-methylcyclohexen	138,21	205-206			
Nop	Nopinon	138,21	209			

Kapitel 6.1.3

HP6890 GC METHOD: **PTV-25**

OVEN

Initial temp:	40 'C (On)
Maximum temp:	320 'C
Initial time:	2.15 min
Equilibration time:	0.50 min

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	6.00	220	0.00
2	30.00	280	5.00
3	0.0 (Off)		

Post temp:	0°C
Post time:	0.00 min
Run time:	39.15 min

FRONT INLET (HP PTV)

Mode	Solvent Vent
Initial temp:	0 'C (On)
Initial time:	0.50 min
Gas type:	Hydrogen

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	600.00	250	1.25
2	600.00	350	15.00
3	0.0 (Off)		

Cryo:	On
Cryo use temp:	175 'C
Cryo Timeout:	10.00 min (On)
Cryo Fault:	On
Pressure:	1.36 bar (On)
Vent time:	0.49 min
Vent flow:	75.0 mL/min
Vent Pressure:	0.00 bar
Purge flow:	90.0 mL/min
Purge time:	2.15 min
Total flow:	103.5 mL/min
Gas saver:	On
Saver flow:	20.0 mL/min
Saver time:	20.00 min
Gas type:	Hydrogen

COLUMN 1

Capillary Column

Model Number:	HP 19091M-416
HP-5 Trace Analysis	5% Phenyl Methyl
Max temperature:	325 'C
Nominal length:	60.0 m
Nominal diameter:	320.00 µm
Nominal film thickness:	0.25 µm
Mode:	constant flow
Initial flow:	6.0 mL/min
Nominal init pressure:	1.36 bar
Average velocity:	75 cm/sec
Inlet:	Front Inlet
Outlet:	Front Detector
Outlet pressure:	ambient

FRONT DETECTOR (ECD)

Temperature:	320 'C (On)
Anode purge flow:	5.5 mL/min (On)
Mode	Constant makeup flow
Makeup flow:	55.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type:	Nitrogen
Adjust offset:	60.00
Electrometer:	On

HP GC Injector (Front Injector)

Sample Washes:	2
Sample Pumps:	0
Injection Volume:	25.0 microliters
Syringe Size:	50.0 microliters
Nanoliter Adapter:	Off
PreInj Solvent A Washes:	1
PreInj Solvent B Washes:	2
PostInj Solvent A Washes:	2
PostInj Solvent B Washes:	1
Viscosity Delay:	0 seconds
Plunger Speed:	Slow
PreInjection Dwel:	0.00 minutes
PostInjection Dwell:	0.00 minutes
Sampling Depth:	-2.0 mm

Kapitel 6.1.3

HP6890 GC METHOD: **SV-100**

OVEN

Initial temp:	40 'C (On)
Maximum temp:	320 'C
Initial time	4.15 min
Equilibration time:	0.50 min

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	6.00	210	0.00
2	30.00	280	10.00
3	0.0 (Off)		

Post temp:	0 'C
Post time:	0.00 min
Run time:	44.82 min

FRONT INLET (HP PTV)

Mode:	Solvent Vent
Initial temp:	0°C (On))
Initial time:	2.50 min
Gas type:	Hydrogen

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	600.00	250	1.25
2	150.00	300	15.00
3	0.0 (Off)		

Cryo:	On
Cryo use temp:	125 'C
Cryo Timeout:	15.00 min (On)
Cryo Fault:	On
Pressure:	1.35 bar (On)
Vent time:	2.49 min
Vent flow:	100.0 mL/min
Vent Pressure:	0.00 bar
Purge flow:	100.0 mL/min
Purge time:	4.15 min
Total flow:	113.5 mL/min
Gas saver:	On
Saver flow:	20.0 mL/min
Saver time:	22.00 min
Gas type:	Hydrogen

COLUMN 1

Capillary Column)

Model Number:	HP 19091M-416
HP-5 Trace Analysis	5% Phenyl Methyl
Max temperature:	325 'C
Nominal length	60.0 m
Nominal diameter:	320.00 µm
Nominal film thickness:	0.25 µm
Mode:	constant flow
Initial flow:	6.0 mL/min
Nominal init pressure:	1.35 bar
Average velocity:	75 cm/sec
Inlet:	Front Inlet
Outlet:	Front Detector
Outlet pressure:	ambient

FRONT DETECTOR (ECD)

Temperature:	320 'C (On)
Anode purge flow:	5.5 mL/min (On)
Mode:	Constant makeup flow
Makeup flow:	55.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type:	Nitrogen
Adjust offset:	60.00
Electrometer:	On

HP GC Injector

Front Injector:	
Sample Washes:	1
Sample Pumps:	0
Injection Volume:	25.0 microliters
Repeat Injection:	4 times
Delay between repeats:	25 seconds
Total Injection Volume:	100.0 microliters
Syringe Size:	50.0 microliters
Nanoliter Adapter:	Off
PreInj Solvent A Washes:	1
PreInj Solvent B Washes:	2
PostInj Solvent A Washes:	2
PostInj Solvent B Washes:	1
Viscosity Delay:	0 seconds
Plunger Speed:	Slow
PreInjection Dwell:	0.00 minutes
PostInjection Dwell:	0.00 minutes
Sampling Depth:	-2.0 mm

Kapitel 6.1.3

HP6890 GC METHOD: **SV-200**

OVEN

Initial temp:	40 'C (On)
Maximum temp:	320 'C
Initial time	9.42 min
Equilibration time:	1.50 min

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	6.00	210	0.00
2	30.00	280	05.00
3	0.0 (Off)		

Post temp:	0 'C
Post time:	0.00 min
Run time:	45.09 min

FRONT INLET (HP PTV)

Mode:	Solvent Vent
Initial temp:	-20°C (On))
Initial time:	7.82 min
Gas type:	Hydrogen

Ramps:

	Rate	Final temp	Final time
1	600.00	250	1.25
2	150.00	300	15.00
3	0.0 (Off)		

Cryo:	On
Cryo use temp:	125 'C
Cryo Timeout:	15.00 min (On)
Cryo Fault:	On
Pressure:	1.34 bar (On)
Vent time:	7.80 min
Vent flow:	250.0 mL/min
Vent Pressure:	0.00 bar
Purge flow:	90.0 mL/min
Purge time:	9.42 min
Total flow:	103.4 mL/min
Gas saver:	On
Saver flow:	15.0 mL/min
Saver time:	25.00 min
Gas type:	Hydrogen

COLUMN 1

Capillary Column)

Model Number:	HP 19091M-416
HP-5 Trace Analysis	5% Phenyl Methyl
Max temperature:	325 'C
Nominal length	60.0 m
Nominal diameter:	320.00 µm
Nominal film thickness:	0.25 µm
Mode:	constant flow
Initial flow:	6.0 mL/min
Nominal init pressure:	1.34 bar
Average velocity:	74 cm/sec
Inlet:	Front Inlet
Outlet:	Front Detector
Outlet pressure:	ambient

FRONT DETECTOR (ECD)

Temperature:	320 'C (On)
Anode purge flow:	5.5 mL/min (On)
Mode:	Constant makeup flow
Makeup flow:	55.0 mL/min (On)
Makeup Gas Type:	Nitrogen
Adjust offset:	60.00
Electrometer:	On

HP GC Injector

Front Injector:	
Sample Washes:	1
Sample Pumps:	0
Injection Volume:	25.0 microliters
Repeat Injection:	8 times
Delay between repeats:	50 seconds
Total Injection Volume:	200.0 microliters
Syringe Size:	50.0 microliters
Nanoliter Adapter:	Off
PreInj Solvent A Washes:	1
PreInj Solvent B Washes:	2
PostInj Solvent A Washes:	2
PostInj Solvent B Washes:	1
Viscosity Delay:	0 seconds
Plunger Speed:	Slow
PreInjection Dwell:	0.00 minutes
PostInjection Dwell:	0.00 minutes
Sampling Depth:	-2.0 mm

Kapitel 6.5.1

QS-Maßnahme I: Messungen des Gasphasenstandards

Verdünnungsstufe A1:

	Konzentration [ppb]			
Analyt	**IFU**	**TUD**	**ZUF**	**Bezugswert**
Methanal	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.
Propanal	k.A.	0,87	0,69	0,83
Aceton	k.A.	1,86	1,24	0,85
Butanal	k.A.	0,7	0,43	0,61
Methacrolein	k.A.	0,72	k.A.	0,79
Butanon	k.A.	0,69	1,01	0,65
Pentanal	k.A.	0,4	0,24	0,38

Verdünnungsstufe A2:

	Konzentration [ppb]			
Analyt	**IFU**	**TUD**	**ZUF**	**Bezugswert**
Methanal	k.A.	k.A.	0,96	0,75
Propanal	k.A.	0,92	k.A.	0,99
Aceton	k.A.	1,22	k.A.	1,01
Butanal	k.A.	0,74	0,46	0,72
Methacrolein	k.A.	0,78	k.A.	0,94
Butanon	k.A.	0,68	1,07	0,78
Pentanal	k.A.	0,41	0,23	0,45

Verdünnungsstufe C:

	Konzentration [ppb]			
Analyt	**IFU**	**TUD**	**ZUF**	**Bezugswert**
Methanal	k.A.	k.A.	4,93	5,08
Propanal	k.A.	3,47	4,17	3,54
Aceton	k.A.	5,65	5,62	3,63
Butanal	k.A.	2,99	2,29	2,59
Methacrolein	k.A.	4,02	k.A.	3,36
Butanon	k.A.	3,42	3,42	2,79
Pentanal	k.A.	1,58	1,58	1,6

Kapitel 6.5.1

QS-Maßnahme I: Tagesprofil 10. Juni 98

Zeit	C2	C3	Acr	MAcr	MVK	C4	GAld	C5
10:30	0,822	0,215	0,187	0,161	0,138	0,131	0,000	0,176
11:30	0,958	0,307	0,212	0,191	0,207	0,165	0,000	0,192
12:30	0,952	0,313	0,216	0,225	0,248	0,229	0,000	0,134
13:30	0,400	0,293	0,185	0,231	0,243	0,273	0,000	0,132
14:30	0,772	0,309	0,212	0,208	0,226	0,264	0,000	0,145
15:30	0,464	0,352	0,173	0,188	0,135	0,251	0,000	0,140
16:30	0,502	0,324	0,168	0,148	0,095	0,233	0,000	0,134
17:30	0,444	0,265	0,177	0,124	0,089	0,220	0,000	0,114

Zeit	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	C10	Gly
10:30	0,000	0,235	0,075	0,113	0,000	0,148	0,110	0,000
11:30	0,000	0,245	0,061	0,109	0,000	0,178	0,145	0,000
12:30	0,000	0,204	0,069	0,101	0,000	0,157	0,117	0,000
13:30	0,000	0,244	0,068	0,087	0,000	0,140	0,079	0,000
14:30	0,000	0,302	0,070	0,121	0,000	0,172	0,085	0,000
15:30	0,000	0,312	0,118	0,123	0,000	0,220	0,150	0,000
16:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
17:30	0,000	0,244	0,083	0,075	0,000	0,140	0,013	0,000

Anmerkung Tagesprofile:

- Die Angabe des Mischungsverhältnisses erfolgt in [ppb].
- Die Situation [Anayt] < NWG wird durch die Angabe "0,000" codiert.
- Die Zeitangabe bezeichnet den Mittelwert des Sammelintervalls und ist in Ortszeit angegeben (Ausnahme: Alle BERLIOZ-Daten sind in UT-Zeitformat).

Kapitel 7.3.1

Tagesprofil 16-17.10.98 (TUD)

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
8:30	0,077	0,049	0,020	0,001	0,000	0,000	0,019	0,006
9:30	0,175	0,077	0,036	0,011	0,000	0,013	0,023	0,012
10:30	0,442	0,194	0,089	0,015	0,006	0,021	0,061	0,027
11:30	0,709	0,279	0,108	0,020	0,006	0,023	0,112	0,040
12:30	0,772	0,304	0,129	0,033	0,013	0,036	0,104	0,046
13:30	0,826	0,343	0,139	0,029	0,015	0,038	0,157	0,051
14:30	0,519	0,347	0,110	0,025	0,013	0,022	0,138	0,036
15:30	0,665	0,301	0,119	0,022	0,006	0,024	0,108	0,036
16:30	0,671	0,306	0,138	0,026	0,008	0,031	0,093	0,036
17:30	0,371	0,279	0,101	0,018	0,007	0,017	0,083	0,020
18:30	0,399	0,258	0,108	0,025	0,008	0,019	0,058	0,018
19:30	0,294	0,170	0,073	0,022	0,006	0,015	0,040	0,011
20:30	0,331	0,223	0,057	0,033	0,010	0,022	0,064	0,013
22:00	0,160	0,116	0,043	0,017	0,000	0,015	0,040	0,005
0:30	0,245	0,181	0,057	0,009	0,000	0,023	0,051	0,010
3:30	0,289	0,208	0,074	0,017	0,000	0,024	0,064	0,012
6:00	0,387	0,234	0,099	0,017	0,011	0,030	0,053	0,011
7:30	0,352	0,182	0,084	0,018	0,009	0,025	0,045	0,013

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
8:30	0,007	0,009	0,027	0,004	0,012	0,014	0,000	0,000
9:30	0,007	0,008	0,031	0,004	0,017	0,021	0,027	0,000
10:30	0,010	0,018	0,048	0,010	0,018	0,035	0,026	0,000
11:30	0,056	0,032	0,066	0,015	0,029	0,046	0,063	0,000
12:30	0,081	0,042	0,083	0,014	0,030	0,065	0,052	0,021
13:30	0,069	0,041	0,087	0,016	0,024	0,063	0,051	0,000
14:30	0,040	0,051	0,056	0,014	0,025	0,038	0,040	0,000
15:30	0,016	0,024	0,077	0,012	0,017	0,055	0,029	0,000
16:30	0,025	0,024	0,085	0,008	0,018	0,055	0,028	0,000
17:30	0,010	0,016	0,059	0,005	0,015	0,030	0,029	0,000
18:30	0,011	0,013	0,052	0,005	0,012	0,037	0,017	0,000
19:30	0,007	0,010	0,039	0,003	0,010	0,028	0,011	0,000
20:30	0,005	0,009	0,045	0,000	0,018	0,025	0,037	0,000
22:00	0,005	0,005	0,026	0,000	0,014	0,013	0,024	0,000
0:30	0,005	0,011	0,029	0,004	0,009	0,014	0,015	0,000
3:30	0,023	0,019	0,035	0,002	0,011	0,024	0,012	0,000
6:00	0,006	0,015	0,031	0,007	0,008	0,017	0,019	0,000
7:30	0,006	0,014	0,029	0,005	0,011	0,020	0,019	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	---	---
8:30	0,000	0,013	0,000	0,008	0,029	0,018		
9:30	0,000	0,001	0,033	0,010	0,019	0,006		
10:30	0,000	0,001	0,031	0,014	0,033	0,005		
11:30	0,000	0,001	0,078	0,015	0,124	0,008		
12:30	0,000	0,016	0,058	0,023	0,148	0,016		
13:30	0,000	0,013	0,049	0,023	0,139	0,009		
14:30	0,000	0,001	0,046	0,013	0,089	0,005		
15:30	0,000	0,001	0,024	0,016	0,082	0,007		
16:30	0,000	0,001	0,025	0,011	0,049	0,007		
17:30	0,000	0,001	0,033	0,007	0,031	0,004		
18:30	0,000	0,001	0,015	0,008	0,041	0,005		
19:30	0,000	0,001	0,011	0,007	0,025	0,003		
20:30	0,000	0,001	0,038	0,010	0,024	0,004		
22:00	0,000	0,001	0,037	0,005	0,014	0,002		
0:30	0,000	0,001	0,012	0,008	0,019	0,004		
3:30	0,000	0,001	0,006	0,018	0,042	0,006		
6:00	0,000	0,001	0,018	0,019	0,020	0,004		
7:30	0,000	0,001	0,017	0,016	0,027	0,004		

Kapitel 7.3.2

Tagesprofil 12-13.3.99 (TUD)

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
7:30	0,205	0,205	0,101	0,015	0,009	0,008	0,056	0,018
8:30	0,368	0,278	0,137	0,019	0,015	0,010	0,075	0,023
9:30	0,477	0,310	0,148	0,028	0,019	0,013	0,089	0,031
10:30	0,478	0,265	0,137	0,020	0,011	0,011	0,072	0,025
11:30	0,618	0,340	0,206	0,023	0,028	0,015	0,084	0,029
12:30	0,530	0,338	0,171	0,030	0,033	0,014	0,091	0,031
13:30	0,339	0,263	0,123	0,016	0,012	0,010	0,065	0,027
14:30	0,452	0,321	0,134	0,025	0,019	0,012	0,083	0,036
15:30	0,321	0,205	0,107	0,023	0,037	0,012	0,086	0,031
16:30	0,302	0,205	0,098	0,017	0,036	0,010	0,076	0,022
17:30	0,348	0,266	0,120	0,019	0,031	0,012	0,079	0,020
18:30	0,425	0,228	0,147	0,021	0,034	0,015	0,048	0,031
19:30	0,349	0,194	0,136	0,020	0,022	0,012	0,044	0,026
20:30	0,166	0,125	0,093	0,016	0,013	0,009	0,026	0,023
22:00	0,069	0,052	0,051	0,006	0,000	0,003	0,005	0,010
0:30	0,000	0,032	0,028	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
8:30	0,045	0,087	0,069	0,014	0,000	0,004	0,021	0,012

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
7:30	0,004	0,008	0,032	0,017	0,020	0,021	0,027	0,000
8:30	0,010	0,014	0,033	0,018	0,025	0,026	0,019	0,000
9:30	0,031	0,032	0,041	0,031	0,040	0,048	0,023	0,000
10:30	0,023	0,017	0,041	0,018	0,024	0,031	0,025	0,000
11:30	0,041	0,030	0,046	0,017	0,025	0,042	0,023	0,000
12:30	0,044	0,030	0,051	0,019	0,042	0,045	0,030	0,000
13:30	0,036	0,023	0,034	0,021	0,031	0,039	0,033	0,000
14:30	0,052	0,032	0,041	0,030	0,035	0,042	0,034	0,000
15:30	0,049	0,029	0,040	0,025	0,037	0,043	0,035	0,000
16:30	0,041	0,020	0,025	0,020	0,021	0,040	0,039	0,000
17:30	0,038	0,024	0,026	0,000	0,024	0,043	0,033	0,000
18:30	0,034	0,024	0,016	0,020	0,024	0,052	0,020	0,000
19:30	0,029	0,022	0,018	0,014	0,021	0,041	0,018	0,000
20:30	0,016	0,013	0,017	0,013	0,018	0,027	0,013	0,000
22:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011	0,000	0,000
0:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6:00	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
7:30	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
8:30	0,013	0,015	0,002	0,000	0,000	0,014	0,000	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	---	---
7:30	0,000	0,001	0,022	0,022	0,036	0,004		
8:30	0,000	0,021	0,020	0,026	0,057	0,004		
9:30	0,000	0,025	0,027	0,026	0,084	0,008		
10:30	0,000	0,017	0,028	0,018	0,077	0,004		
11:30	0,000	0,019	0,023	0,024	0,101	0,007		
12:30	0,000	0,016	0,032	0,028	0,099	0,006		
13:30	0,000	0,012	0,034	0,024	0,082	0,006		
14:30	0,000	0,015	0,025	0,029	0,099	0,006		
15:30	0,000	0,011	0,030	0,021	0,079	0,006		
16:30	0,000	0,010	0,032	0,011	0,080	0,005		
17:30	0,000	-0,003	0,029	0,012	0,084	0,005		
18:30	0,000	0,009	0,016	0,017	0,105	0,012		
19:30	0,000	0,011	0,010	0,015	0,087	0,008		
20:30	0,000	0,008	0,010	0,015	0,046	0,006		
22:00	0,000	0,005	0,000	0,010	0,019	0,003		
0:30	0,000	0,003	0,000	0,008	0,010	0,003		
3:30	0,000	0,001	0,000	0,007	0,005	0,002		
6:00	0,000	0,002	0,000	0,007	0,000	0,001		
7:30	0,000	0,006	0,000	0,009	0,002	0,001		
8:30	0,000	0,009	0,000	0,024	0,030	0,003		

Kapitel 7.3.3

Tagesprofil 27-28.5.99 (TUD)

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
7:30	0,561	0,286	0,339	0,027	0,023	0,043	0,052	0,040
8:30	0,656	0,249	0,356	0,027	0,019	0,039	0,041	0,037
9:30	0,846	0,324	0,431	0,034	0,020	0,043	0,054	0,036
10:30	0,898	0,363	0,379	0,031	0,034	0,056	0,078	0,039
11:30	0,848	0,314	0,316	0,026	0,032	0,060	0,053	0,037
12:30	0,835	0,313	0,269	0,028	0,027	0,060	0,057	0,038
13:30	0,696	0,308	0,249	0,023	0,016	0,046	0,053	0,036
14:30	0,454	0,172	0,142	0,015	0,015	0,045	0,035	0,023
15:30	0,529	0,242	0,162	0,017	0,014	0,043	0,045	0,030
16:30	0,367	0,174	0,114	0,014	0,011	0,038	0,047	0,025
17:30	0,407	0,202	0,113	0,012	0,012	0,042	0,050	0,022
18:30	0,460	0,268	0,155	0,018	0,018	0,048	0,053	0,031
19:30	0,598	0,409	0,192	0,031	0,022	0,056	0,076	0,041
20:30	0,730	0,544	0,243	0,049	0,022	0,056	0,076	0,082
22:00	0,668	0,420	0,281	0,045	0,032	0,063	0,000	0,069
0:30	0,482	0,303	0,229	0,029	0,021	0,047	0,069	0,046
3:30	0,606	0,292	0,250	0,032	0,017	0,042	0,061	0,052
6:00	1,063	0,315	0,375	0,040	0,034	0,067	0,091	0,043
7:30	1,382	0,361	0,464	0,051	0,034	0,069	0,121	0,050
8:30	1,722	0,577	0,632	0,055	0,040	0,082	0,191	0,081

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
7:30	0,040	0,071	0,085	0,022	0,027	0,026	0,071	0,000
8:30	0,098	0,103	0,109	0,023	0,004	0,044	0,102	0,000
9:30	0,122	0,105	0,096	0,026	0,008	0,043	0,091	0,000
10:30	0,166	0,126	0,154	0,033	0,015	0,059	0,125	0,000
11:30	0,195	0,137	0,127	0,026	0,010	0,048	0,135	0,000
12:30	0,230	0,161	0,140	0,031	0,022	0,051	0,184	0,000
13:30	0,225	0,134	0,123	0,027	0,022	0,031	0,191	0,000
14:30	0,194	0,123	0,087	0,030	0,024	0,027	0,183	0,000
15:30	0,216	0,101	0,099	0,038	0,035	0,022	0,146	0,000
16:30	0,208	0,112	0,073	0,019	0,009	0,018	0,137	0,000
17:30	0,204	0,128	0,093	0,021	0,015	0,022	0,179	0,000
18:30	0,203	0,112	0,134	0,051	0,048	0,031	0,203	0,000
19:30	0,211	0,139	0,159	0,045	0,019	0,043	0,155	0,000
20:30	0,208	0,158	0,230	0,059	0,020	0,065	0,159	0,000
22:00	0,158	0,148	0,293	0,070	0,032	0,064	0,141	0,000
0:30	0,128	0,111	0,141	0,051	0,014	0,043	0,118	0,000
3:30	0,084	0,107	0,175	0,064	0,014	0,052	0,126	0,000
6:00	0,175	0,196	0,137	0,045	0,017	0,077	0,137	0,000
7:30	0,219	0,235	0,115	0,043	0,012	0,078	0,125	0,000
8:30	0,283	0,294	0,172	0,079	0,020	0,127	0,155	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	Crot	---
7:30	0,000	0,002	0,016	0,013	0,074	0,015	0,038	
8:30	0,000	0,002	0,048	0,017	0,129	0,009	0,042	
9:30	0,000	0,003	0,036	0,019	0,127	0,009	0,041	
10:30	0,000	0,009	0,048	0,020	0,166	0,012	0,049	
11:30	0,000	0,000	0,061	0,020	0,152	0,011	0,048	
12:30	0,000	0,000	0,133	0,025	0,157	0,013	0,054	
13:30	0,000	0,000	0,167	0,017	0,086	0,012	0,051	
14:30	0,000	0,000	0,123	0,020	0,108	0,010	0,039	
15:30	0,000	0,000	0,111	0,017	0,105	0,011	0,041	
16:30	0,000	0,000	0,095	0,016	0,094	0,009	0,036	
17:30	0,000	0,000	0,141	0,015	0,108	0,008	0,035	
18:30	0,000	0,005	0,157	0,016	0,104	0,009	0,044	
19:30	0,000	0,000	0,166	0,015	0,112	0,011	0,060	
20:30	0,000	0,000	0,115	0,014	0,128	0,013	0,086	
22:00	0,000	0,004	0,093	0,015	0,160	0,017	0,057	
0:30	0,000	0,000	0,049	0,022	0,142	0,011	0,043	
3:30	0,000	0,000	0,040	0,016	0,148	0,012	0,048	
6:00	0,000	0,005	0,040	0,015	0,286	0,012	0,046	
7:30	0,000	0,000	0,062	0,016	0,269	0,010	0,057	
8:30	0,000	0,003	0,076	0,028	0,337	0,014	0,066	

Kapitel 7.3.4

Tagesprofil 26-27.7.99 (TUD)

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
7:30	0,523	0,156	0,020	0,022	0,022	0,041	0,025	0,025
8:30	0,550	0,193	0,026	0,022	0,020	0,044	0,039	0,030
9:30	0,565	0,221	0,027	0,021	0,027	0,054	0,043	0,034
10:30	0,604	0,226	0,022	0,018	0,031	0,057	0,067	0,027
11:30	0,590	0,229	0,021	0,015	0,030	0,064	0,063	0,029
12:30	0,423	0,247	0,022	0,015	0,047	0,074	0,080	0,030
13:30	0,293	0,169	0,012	0,010	0,029	0,066	0,076	0,020
14:30	0,215	0,131	0,007	0,006	0,019	0,049	0,055	0,029
15:30	0,356	0,224	0,010	0,009	0,019	0,052	0,093	0,031
16:30	0,216	0,224	0,008	0,009	0,017	0,045	0,098	0,025
17:30	0,172	0,218	0,008	0,007	0,018	0,050	0,076	0,023
18:30	0,154	0,281	0,009	0,010	0,020	0,051	0,123	0,027
19:30	0,162	0,214	0,010	0,009	0,017	0,044	0,000	0,021
20:30	0,242	0,396	0,018	0,018	0,022	0,050	0,120	0,030
22:00	0,388	0,306	0,022	0,019	0,022	0,048	0,062	0,032
0:30	0,156	0,219	0,007	0,014	0,010	0,030	0,035	0,027
3:30	0,212	0,209	0,007	0,019	0,009	0,028	0,033	0,029
6:00	0,606	0,264	0,026	0,019	0,018	0,038	0,064	0,030
7:30	0,724	0,253	0,028	0,019	0,021	0,039	0,071	0,034
8:30	0,826	0,295	0,032	0,021	0,022	0,040	0,082	0,040

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
7:30	0,029	0,035	0,115	0,000	-0,003	0,015	0,062	0,000
8:30	0,069	0,057	0,121	0,009	-0,004	0,025	0,065	0,000
9:30	0,110	0,085	0,146	0,028	0,017	0,027	0,080	0,000
10:30	0,154	0,081	0,107	0,024	0,002	0,023	0,097	0,000
11:30	0,163	0,099	0,114	0,025	0,004	0,026	0,116	0,000
12:30	0,228	0,101	0,099	0,027	0,008	0,024	0,119	0,000
13:30	0,252	0,088	0,080	0,015	0,004	0,014	0,126	0,000
14:30	0,261	0,142	0,103	0,025	0,016	0,015	0,196	0,000
15:30	0,221	0,093	0,088	0,023	0,019	0,011	0,210	0,000
16:30	0,220	0,084	0,075	0,021	0,007	0,008	0,148	0,000
17:30	0,221	0,112	0,101	0,018	0,005	0,011	0,154	0,000
18:30	0,245	0,093	0,112	0,032	0,006	0,016	0,151	0,000
19:30	0,224	0,098	0,099	0,020	-0,001	0,011	0,120	0,000
20:30	0,163	0,094	0,130	0,025	0,001	0,016	0,111	0,000
22:00	0,097	0,068	0,158	0,034	0,020	0,024	0,092	0,000
0:30	0,056	0,042	0,161	0,031	0,004	0,019	0,074	0,000
3:30	0,042	0,041	0,183	0,034	0,008	0,019	0,073	0,000
6:00	0,040	0,049	0,154	0,040	0,023	0,022	0,083	0,000
7:30	0,064	0,066	0,131	0,032	0,009	0,026	0,127	0,000
8:30	0,092	0,076	0,171	0,034	0,014	0,026	0,146	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	Crot	PinonCHO
7:30	0,000	0,000	0,014	0,027	0,041	0,010	0,000	0,016
8:30	0,000	0,000	0,000	0,041	0,068	0,010	0,000	0,025
9:30	0,000	0,010	0,043	0,035	0,115	0,011	0,000	0,049
10:30	0,000	-0,001	0,053	0,028	0,104	0,012	0,000	0,037
11:30	0,000	0,002	0,069	0,020	0,103	0,010	0,000	0,014
12:30	0,000	0,013	0,063	0,017	0,128	0,013	0,000	0,010
13:30	0,000	-0,002	0,049	0,010	0,120	0,010	0,000	0,006
14:30	0,000	0,004	0,171	0,013	0,139	0,012	0,000	0,000
15:30	0,000	0,005	0,102	0,009	0,132	0,009	0,000	0,000
16:30	0,000	-0,002	0,089	0,007	0,121	0,009	0,000	0,000
17:30	0,000	0,002	0,080	0,008	0,131	0,015	0,000	0,000
18:30	0,000	0,012	0,069	0,014	0,147	0,020	0,000	0,000
19:30	0,000	0,000	0,051	0,006	0,127	0,014	0,000	0,006
20:30	0,000	0,001	0,049	0,010	0,113	0,011	0,000	0,009
22:00	0,000	0,011	0,024	0,018	0,108	0,012	0,000	0,018
0:30	0,000	-0,001	0,017	0,027	0,084	0,009	0,000	0,016
3:30	0,000	0,000	0,047	0,023	0,091	0,011	0,000	0,030
6:00	0,000	0,007	0,020	0,024	0,089	0,012	0,000	0,029
7:30	0,000	0,004	0,085	0,017	0,086	0,016	0,000	0,033
8:30	0,000	0,001	0,100	0,026	0,094	0,013	0,000	0,019

Kapitel 7.4

BERLIOZ-Tagesprofil 20-21.7.98, Pabstthum

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
3:30	0,389	0,184	0,078	0,062	0,028	0,056	0,089	0,068
4:30	0,323	0,182	0,070	0,060	0,023	0,047	0,083	0,069
5:30	0,398	0,214	0,078	0,057	0,034	0,059	0,103	0,071
6:30	0,418	0,244	0,076	0,054	0,033	0,060	0,100	0,067
7:30	0,407	0,217	0,064	0,035	0,033	0,048	0,087	0,044
8:30	0,496	0,233	0,058	0,044	0,037	0,061	0,101	0,041
9:30	0,563	0,300	0,101	0,049	0,043	0,082	0,105	0,063
10:30	0,398	0,180	0,062	0,016	0,033	0,059	0,085	0,037
11:30	0,335	0,132	0,049	0,015	0,031	0,066	0,064	0,018
12:30	0,359	0,133	0,048	0,011	0,034	0,056	0,064	0,024
13:30	0,416	0,185	0,085	0,025	0,033	0,093	0,048	0,039
14:30	0,344	0,157	0,063	0,023	0,037	0,083	0,094	0,084
15:30	0,280	0,120	0,048	0,013	0,034	0,070	0,064	0,042
16:30	0,208	0,132	0,043	0,014	0,024	0,063	0,075	0,045
17:30	0,317	0,155	0,051	0,022	0,034	0,080	0,079	0,060
18:30	0,329	0,209	0,050	0,034	0,034	0,078	0,093	0,082
19:30	0,240	0,160	0,043	0,031	0,037	0,080	0,083	0,051
21:30	0,086	0,040	0,012	0,006	0,014	0,021	0,050	0,028
0:30	0,172	0,042	0,012	0,008	0,008	0,016	0,046	0,045
2:30	0,226	0,146	0,038	0,036	0,020	0,046	0,062	0,067
3:30	0,308	0,212	0,057	0,056	0,026	0,061	0,087	0,083
4:30	0,323	0,248	0,055	0,060	0,027	0,065	0,083	0,066
5:30	0,250	0,171	0,041	0,045	0,020	0,052	0,075	0,076
6:30	0,298	0,198	0,050	0,048	0,024	0,058	0,095	0,097
7:30	0,227	0,122	0,033	0,024	0,026	0,051	0,090	0,089
8:30	0,310	0,115	0,043	0,022	0,027	0,071	0,099	0,121
9:30	0,317	0,120	0,038	0,014	0,028	0,074	0,109	0,115
10:30	0,317	0,106	0,043	0,012	0,021	0,051	0,107	0,124
11:30	0,227	0,104	0,037	0,011	0,016	0,039	0,101	0,097
12:30	0,150	0,077	0,027	0,008	0,006	0,018	0,052	0,060
13:30	0,143	0,081	0,032	0,008	0,016	0,018	0,057	0,066
14:30	0,257	0,109	0,046	0,012	0,021	0,025	0,082	0,103
15:30	0,203	0,094	0,036	0,011	0,018	0,022	0,058	0,058

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
3:30	0,009	0,019	0,139	0,076	0,029	0,054	0,000	0,000
4:30	0,028	0,027	0,146	0,094	0,034	0,042	0,088	0,000
5:30	0,033	0,030	0,156	0,078	0,026	0,047	0,068	0,000
6:30	0,050	0,039	0,153	0,073	0,034	0,047	0,073	0,000
7:30	0,053	0,044	0,098	0,050	0,034	0,038	0,000	0,000
8:30	0,067	0,049	0,088	0,038	0,027	0,041	0,072	0,000
9:30	0,085	0,062	0,132	0,044	0,027	0,046	0,068	0,000
10:30	0,086	0,066	0,093	0,050	0,030	0,032	0,000	0,000
11:30	0,116	0,075	0,064	0,044	0,031	0,023	0,077	0,000
12:30	0,117	0,073	0,077	0,051	0,019	0,023	0,058	0,000
13:30	0,122	0,081	0,074	0,058	0,019	0,029	0,077	0,000
14:30	0,109	0,070	0,204	0,061	0,023	0,038	0,072	0,000
15:30	0,111	0,067	0,108	0,041	0,029	0,029	0,051	0,000
16:30	0,093	0,068	0,121	0,054	0,034	0,030	0,000	0,000
17:30	0,103	0,069	0,168	0,044	0,032	0,034	0,065	0,000
18:30	0,116	0,081	0,202	0,097	0,029	0,041	0,069	0,000
19:30	0,112	0,094	0,136	0,082	0,032	0,038	0,000	0,000
21:30	0,083	0,061	0,089	0,046	0,019	0,021	0,074	0,000
0:30	0,064	0,068	0,134	0,036	0,025	0,039	0,000	0,000
2:30	0,050	0,052	0,158	0,089	0,033	0,046	0,098	0,000
3:30	0,060	0,063	0,192	0,089	0,028	0,055	0,081	0,000
4:30	0,065	0,074	0,163	0,065	0,038	0,050	0,167	0,009
5:30	0,053	0,057	0,146	0,061	0,031	0,047	0,097	0,000
6:30	0,073	0,071	0,239	0,060	0,035	0,057	0,089	0,000
7:30	0,080	0,090	0,180	0,056	0,037	0,059	0,128	0,000
8:30	0,137	0,131	0,170	0,057	0,047	0,060	0,000	0,000
9:30	0,166	0,148	0,129	0,041	0,038	0,051	0,100	0,000
10:30	0,151	0,157	0,156	0,051	0,050	0,042	0,000	0,000
11:30	0,196	0,159	0,148	0,052	0,052	0,043	0,118	0,000
12:30	0,105	0,111	0,104	0,036	0,039	0,030	0,113	0,000

13:30	0,074	0,098	0,145	0,042	0,041	0,025	0,000	0,000
14:30	0,099	0,107	0,202	0,055	0,037	0,035	0,094	0,000
15:30	0,085	0,072	0,141	0,055	0,031	0,035	0,083	0,000

Zeit	**m-Tol**	**p-Tol**	**C10**	**Gly**	**MeGly**	**Me_2Gly**	**PinonCHO**	**---**
3:30	0,000	0,000	0,000	0,013	0,028	0,038	0,007	
4:30	0,000	0,000	0,071	0,016	0,050	0,033	0,028	
5:30	0,000	0,000	0,047	0,032	0,055	0,038	0,058	
6:30	0,000	0,000	0,069	0,016	0,073	0,042	0,063	
7:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,069	0,028	0,007	
8:30	0,000	0,000	0,076	0,013	0,084	0,025	0,014	
9:30	0,000	0,000	0,078	0,012	0,111	0,042	0,019	
10:30	0,000	0,000	0,000	0,015	0,085	0,032	0,004	
11:30	0,000	0,000	0,072	0,011	0,107	0,022	0,006	
12:30	0,000	0,000	0,068	0,010	0,109	0,032	0,006	
13:30	0,000	0,000	0,057	0,008	0,090	0,032	0,002	
14:30	0,000	0,000	0,064	0,009	0,088	0,036	0,005	
15:30	0,000	0,000	0,054	0,007	0,097	0,028	0,010	
16:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,071	0,025	0,005	
17:30	0,000	0,000	0,041	0,008	0,106	0,032	0,015	
18:30	0,000	0,000	0,052	0,016	0,142	0,038	0,028	
19:30	0,000	0,000	0,000	0,023	0,150	0,032	0,026	
21:30	0,000	0,000	0,041	0,109	0,141	0,019	0,032	
0:30	0,000	0,000	0,000	0,123	0,153	0,024	0,040	
2:30	0,000	0,000	0,071	0,100	0,124	0,030	0,156	
3:30	0,011	0,000	0,040	0,098	0,134	0,032	0,172	
4:30	0,021	0,000	0,098	0,054	0,139	0,028	0,106	
5:30	0,000	0,000	0,089	0,092	0,101	0,032	0,127	
6:30	0,000	0,000	0,065	0,079	0,131	0,032	0,087	
7:30	0,000	0,000	0,097	0,036	0,123	0,023	0,033	
8:30	0,000	0,000	0,000	0,052	0,167	0,046	0,028	
9:30	0,000	0,000	0,115	0,030	0,191	0,028	0,026	
10:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,172	0,026	0,008	
11:30	0,000	0,000	0,111	0,016	0,154	0,034	0,008	
12:30	0,000	0,000	0,127	0,018	0,118	0,020	0,012	
13:30	0,000	0,000	0,000	0,013	0,096	0,020	0,006	
14:30	0,000	0,000	0,086	0,018	0,123	0,045	0,008	
15:30	0,000	0,000	0,070	0,012	0,105	0,030	0,011	

Kapitel 7.4

BERLIOZ-Tagesprofil 20-21.7.98, Menz

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
4:30	0,300	0,105	0,049	0,037	0,014	0,009	0,032	0,056
5:30	0,333	0,118	0,067	0,050	0,022	0,016	0,041	0,042
6:30	0,539	0,164	0,077	0,037	0,033	0,019	0,057	0,061
7:30	0,824	0,295	0,143	0,043	0,065	0,042	0,079	0,051
8:30	0,573	0,210	0,097	0,035	0,033	0,024	0,084	0,094
9:30	0,561	0,174	0,071	0,038	0,038	0,028	0,065	0,039
10:30	0,270	0,132	0,026	0,016	0,020	0,018	0,041	0,020
11:30	0,189	0,091	0,010	0,012	0,033	0,018	0,028	0,006
12:30	0,469	0,204	0,088	0,029	0,050	0,029	0,080	0,084
13:30	0,559	0,176	0,067	0,021	0,049	0,030	0,055	0,031
14:30	0,504	0,144	0,056	0,015	0,049	0,031	0,043	0,026
15:30	0,495	0,187	0,075	0,016	0,050	0,042	0,059	0,040
16:30	0,416	0,212	0,076	0,026	0,069	0,054	0,101	0,078
17:30	0,792	0,336	0,116	0,067	0,081	0,073	0,115	0,080
18:30	0,695	0,496	0,161	0,074	0,106	0,097	0,174	0,124
19:30	0,637	0,512	0,123	0,075	0,116	0,098	0,153	0,099
21:30	0,329	0,147	0,044	0,029	0,046	0,041	0,067	0,070
0:30	0,272	0,140	0,049	0,032	0,044	0,040	0,065	0,078
3:00	0,681	0,456	0,120	0,121	0,088	0,075	0,140	0,124
4:30	0,707	0,709	0,218	0,157	0,114	0,091	0,193	0,165
5:30	0,561	0,600	0,147	0,124	0,107	0,069	0,174	0,163
6:30	0,555	0,600	0,143	0,129	0,095	0,068	0,181	0,151
7:30	0,519	0,571	0,095	0,094	0,087	0,061	0,176	0,088
8:30	0,603	0,446	0,112	0,079	0,125	0,077	0,177	0,093
9:30	0,187	0,189	0,010	0,034	0,104	0,042	0,109	0,031
10:30	0,245	0,199	0,043	0,022	0,098	0,057	0,106	0,042
11:30	0,684	0,324	0,114	0,054	0,118	0,078	0,167	0,101
12:30	0,442	0,235	0,041	0,051	0,105	0,076	0,171	0,062
13:30	0,270	0,219	0,037	0,048	0,074	0,036	0,160	0,072
14:30	0,488	0,349	0,090	0,071	0,099	0,052	0,183	0,104
15:30	0,261	0,276	0,041	0,049	0,077	0,038	0,134	0,059

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
4:30	0,010	0,000	0,130	0,054	0,014	0,048	0,036	0,000
5:30	0,011	0,003	0,090	0,045	0,032	0,039	0,053	0,000
6:30	0,025	0,001	0,122	0,013	0,011	0,039	0,025	0,000
7:30	0,033	0,008	0,092	0,053	0,018	0,047	0,086	0,000
8:30	0,029	0,004	0,214	0,069	0,014	0,045	0,039	0,000
9:30	0,040	0,010	0,087	0,046	0,016	0,037	0,033	0,000
10:30	0,048	0,013	0,063	0,062	0,026	0,021	0,102	0,000
11:30	0,046	0,018	0,045	0,033	0,007	0,011	0,032	0,000
12:30	0,053	0,023	0,196	0,039	0,017	0,036	0,086	0,007
13:30	0,057	0,025	0,060	0,027	0,006	0,025	0,027	0,000
14:30	0,064	0,030	0,051	0,029	0,005	0,026	0,030	0,000
15:30	0,068	0,038	0,085	0,050	0,007	0,029	0,038	0,000
16:30	0,108	0,093	0,186	0,019	0,033	0,048	0,192	0,000
17:30	0,121	0,071	0,171	0,016	0,037	0,041	0,109	0,000
18:30	0,110	0,102	0,250	0,039	0,021	0,058	0,085	0,000
19:30	0,096	0,114	0,253	0,106	0,033	0,075	0,171	0,000
21:30	0,079	0,112	0,232	0,000	0,019	0,043	0,119	0,000
0:30	0,066	0,121	0,252	0,000	0,031	0,057	0,177	0,000
3:00	0,078	0,109	0,320	0,000	0,054	0,090	0,264	0,000
4:30	0,053	0,072	0,405	0,042	0,046	0,114	0,206	0,000
5:30	0,066	0,080	0,394	0,041	0,038	0,113	0,165	0,000
6:30	0,085	0,075	0,370	0,046	0,042	0,088	0,166	0,000
7:30	0,081	0,075	0,248	0,046	0,046	0,075	0,206	0,008
8:30	0,113	0,092	0,223	0,039	0,035	0,076	0,140	0,000
9:30	0,090	0,049	0,089	0,030	0,033	0,040	0,121	0,000
10:30	0,104	0,071	0,132	0,033	0,040	0,045	0,220	0,000
11:30	0,130	0,106	0,227	0,034	0,026	0,060	0,095	0,000
12:30	0,128	0,125	0,197	0,018	0,025	0,034	0,110	0,000
13:30	0,121	0,099	0,241	0,075	0,000	0,053	0,441	0,011
14:30	0,085	0,079	0,269	0,052	0,054	0,052	0,165	0,000
15:30	0,087	0,074	0,176	0,042	0,038	0,048	0,123	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	PinonCHO	---
4:30	0,000	0,000	0,000	0,003	0,023	0,022	0,009	
5:30	0,000	0,000	0,034	0,014	0,042	0,029	0,032	
6:30	0,000	0,000	0,010	0,006	0,038	0,029	0,028	
7:30	0,000	0,000	0,018	0,008	0,035	0,041	0,003	
8:30	0,000	0,000	0,011	0,005	0,036	0,030	0,004	
9:30	0,000	0,000	0,017	0,010	0,054	0,027	0,008	
10:30	0,000	0,000	0,079	0,011	0,060	0,012	0,005	
11:30	0,000	0,000	0,019	0,006	0,078	0,007	0,004	
12:30	0,000	0,000	0,032	0,006	0,061	0,044	0,004	
13:30	0,000	0,000	0,012	0,009	0,092	0,024	0,007	
14:30	0,000	0,000	0,022	0,007	0,080	0,020	0,003	
15:30	0,000	0,000	0,027	0,013	0,111	0,028	0,007	
16:30	0,000	0,000	0,090	0,012	0,144	0,040	0,008	
17:30	0,000	0,000	0,059	0,017	0,143	0,050	0,013	
18:30	0,000	0,000	0,011	0,014	0,223	0,065	0,035	
19:30	0,000	0,000	0,048	0,014	0,260	0,073	0,055	
21:30	0,000	0,000	0,005	0,062	0,300	0,042	0,139	
0:30	0,000	0,000	0,058	0,087	0,324	0,051	0,166	
3:00	0,000	0,000	0,078	0,061	0,372	0,079	0,255	
4:30	0,000	0,000	0,067	0,037	0,229	0,101	0,167	
5:30	0,000	0,000	0,058	0,065	0,276	0,106	0,332	
6:30	0,000	0,000	0,098	0,064	0,261	0,107	0,293	
7:30	0,000	0,000	0,109	0,040	0,293	0,057	0,136	
8:30	0,000	0,012	0,107	0,036	0,350	0,078	0,154	
9:30	0,000	0,000	0,116	0,034	0,312	0,019	0,064	
10:30	0,000	0,000	0,123	0,023	0,244	0,048	0,031	
11:30	0,000	0,000	0,060	0,022	0,291	0,074	0,037	
12:30	0,000	0,000	0,062	0,021	0,194	0,028	0,036	
13:30	0,000	0,000	0,322	0,024	0,257	0,043	0,021	
14:30	0,000	0,000	0,164	0,020	0,217	0,061	0,042	
15:30	0,000	0,000	0,000	0,019	0,257	0,040	0,069	

Kapitel 7.4

BERLIOZ-Tagesprofil 3.8.98, Pabstthum

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
3:30	0,112	0,064	0,030	0,018	0,019	0,016	0,029	0,036
4:30	0,097	0,061	0,028	0,016	0,016	0,015	0,025	0,028
5:30	0,091	0,059	0,025	0,015	0,017	0,014	0,030	0,045
6:30	0,069	0,043	0,009	0,007	0,013	0,010	0,026	0,022
7:30	0,064	0,051	0,010	0,005	0,011	0,014	0,022	0,022
8:30	0,123	0,081	0,037	0,018	0,023	0,021	0,033	0,034
9:30	0,091	0,075	0,033	0,016	0,020	0,017	0,037	0,054
10:30	0,140	0,086	0,033	0,016	0,022	0,021	0,046	0,055
11:30	0,124	0,099	0,031	0,021	0,026	0,021	0,059	0,082
12:30	0,142	0,083	0,021	0,022	0,019	0,018	0,038	0,034
13:30	0,202	0,112	0,035	0,017	0,027	0,023	0,047	0,042
14:30	0,216	0,101	0,030	0,018	0,025	0,023	0,048	0,033
15:30	0,125	0,077	0,023	0,009	0,021	0,020	0,036	0,020
16:30	0,132	0,081	0,016	0,010	0,018	0,018	0,041	0,023
17:30	0,128	0,088	0,024	0,014	0,019	0,018	0,039	0,028
18:30	0,200	0,103	0,027	0,017	0,025	0,018	0,043	0,030

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
3:30	0,005	0,004	0,068	0,025	0,018	0,028	0,000	0,000
4:30	0,006	0,005	0,043	0,022	0,010	0,023	0,036	0,000
5:30	0,011	0,007	0,084	0,022	0,008	0,030	0,029	0,000
6:30	0,039	0,030	0,039	0,025	0,020	0,010	0,040	0,000
7:30	0,021	0,026	0,041	0,026	0,021	0,020	0,000	0,000
8:30	0,025	0,030	0,064	0,033	0,014	0,028	0,053	0,000
9:30	0,020	0,025	0,111	0,024	0,013	0,032	0,032	0,000
10:30	0,021	0,029	0,115	0,025	0,019	0,038	0,000	0,000
11:30	0,021	0,028	0,154	0,046	0,028	0,040	0,078	0,000
12:30	0,029	0,036	0,055	0,024	0,027	0,020	0,063	0,000
13:30	0,024	0,048	0,079	0,030	0,025	0,030	0,000	0,000
14:30	0,019	0,025	0,066	0,026	0,018	0,032	0,044	0,000
15:30	0,018	0,023	0,044	0,025	0,024	0,025	0,065	0,000
16:30	0,019	0,024	0,058	0,029	0,025	0,030	0,000	0,000
17:30	0,018	0,017	0,066	0,029	0,016	0,024	0,040	0,000
18:30	0,018	0,013	0,074	0,031	0,013	0,026	0,036	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	PinonCHO	---
3:30	0,000	0,000	0,000	0,007	0,016	0,027	0,004	
4:30	0,000	0,000	0,023	0,005	0,015	0,020	0,011	
5:30	0,000	0,000	0,009	0,004	0,022	0,027	0,012	
6:30	0,000	0,000	0,016	0,006	0,031	0,013	0,010	
7:30	0,000	0,000	0,000	0,006	0,031	0,019	0,000	
8:30	0,000	0,000	0,057	0,007	0,046	0,032	0,007	
9:30	0,000	0,000	0,022	0,005	0,042	0,031	0,005	
10:30	0,000	0,000	0,000	0,004	0,041	0,035	0,000	
11:30	0,000	0,000	0,101	0,008	0,052	0,042	0,000	
12:30	0,000	0,000	0,065	0,007	0,050	0,032	0,000	
13:30	0,000	0,000	0,000	0,006	0,060	0,038	0,000	
14:30	0,000	0,000	0,034	0,007	0,053	0,047	0,000	
15:30	0,000	0,000	0,082	0,008	0,050	0,031	0,000	
16:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,045	0,030	0,000	
17:30	0,000	0,000	0,028	0,005	0,044	0,027	0,000	
18:30	0,000	0,000	0,025	0,005	0,041	0,033	0,000	

Kapitel 7.4

BERLIOZ-Tagesprofil 3.8.98, Menz

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
4:30	0,225	0,147	0,074	0,044	0,048	0,025	0,090	0,111
5:30	0,233	0,172	0,099	0,052	0,046	0,024	0,109	0,171
6:30	0,307	0,216	0,099	0,047	0,045	0,025	0,104	0,140
7:30	0,276	0,180	0,064	0,046	0,041	0,019	0,081	0,077
8:30	0,237	0,178	0,062	0,056	0,040	0,017	0,086	0,068
9:30	0,235	0,164	0,061	0,037	0,033	0,020	0,083	0,079
10:30	0,061	0,130	0,009	0,023	0,014	0,012	0,080	0,026
11:30	0,153	0,111	0,022	0,021	0,030	0,015	0,073	0,045
12:30	0,170	0,143	0,025	0,032	0,035	0,019	0,078	0,037
13:30	0,627	0,373	0,200	0,070	0,078	0,048	0,156	0,098
14:30	0,580	0,335	0,140	0,061	0,077	0,040	0,155	0,092
15:30	0,476	0,330	0,115	0,051	0,066	0,043	0,142	0,058

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
4:30	0,004	0,016	0,223	0,034	0,022	0,046	0,000	0,000
5:30	0,006	0,013	0,371	0,035	0,023	0,111	0,064	0,000
6:30	0,010	0,011	0,325	0,041	0,021	0,084	0,055	0,000
7:30	0,020	0,022	0,162	0,031	0,035	0,067	0,000	0,000
8:30	0,054	0,006	0,143	0,048	0,029	0,057	0,078	0,000
9:30	0,031	0,006	0,159	0,045	0,019	0,062	0,054	0,000
10:30	0,023	0,005	0,063	0,000	0,021	0,017	0,000	0,000
11:30	0,028	0,004	0,091	0,000	0,012	0,038	0,055	0,000
12:30	0,018	0,001	0,095	0,000	0,011	0,019	0,042	0,000
13:30	0,029	0,017	0,191	0,000	0,021	0,092	0,000	0,007
14:30	0,032	0,011	0,146	0,000	0,013	0,053	0,065	0,000
15:30	0,030	0,013	0,106	0,000	0,014	0,044	0,061	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	PinonCHO	---
4:30	0,000	0,000	0,050	0,008	0,027	0,051	0,013	
5:30	0,000	0,000	0,048	0,009	0,036	0,061	0,014	
6:30	0,000	0,000	0,041	0,009	0,046	0,052	0,016	
7:30	0,000	0,000	0,000	0,012	0,054	0,041	0,014	
8:30	0,000	0,000	0,057	0,014	0,046	0,040	0,017	
9:30	0,000	0,000	0,046	0,012	0,043	0,042	0,016	
10:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,041	0,007	0,013	
11:30	0,000	0,000	0,046	0,012	0,053	0,026	0,016	
12:30	0,000	0,000	0,045	0,010	0,044	0,022	0,011	
13:30	0,000	0,000	0,039	0,007	0,045	0,060	0,009	
14:30	0,000	0,000	0,038	0,009	0,053	0,049	0,011	
15:30	0,000	0,000	0,060	0,008	0,060	0,046	0,013	

Kapitel 7.4

BERLIOZ-Tagesprofil 5-6.8.98, Pabstthum

Zeit	C2	C3	Acr	iC4	MAcr	MVK	C4	C5
3:30	0,117	0,048	0,022	0,009	0,011	0,009	0,015	0,020
4:30	0,367	0,151	0,083	0,038	0,035	0,028	0,054	0,064
5:30	0,395	0,151	0,069	0,038	0,029	0,024	0,054	0,056
6:30	0,222	0,150	0,053	0,029	0,026	0,017	0,066	0,087
7:30	0,207	0,112	0,031	0,013	0,020	0,016	0,042	0,028
8:30	0,302	0,160	0,067	0,040	0,029	0,025	0,063	0,071
9:30	0,215	0,145	0,044	0,032	0,020	0,018	0,052	0,051
10:30	0,253	0,134	0,035	0,016	0,023	0,017	0,048	0,032
11:30	0,346	0,131	0,043	0,023	0,029	0,019	0,042	0,039
12:30	0,323	0,109	0,018	0,015	0,023	0,016	0,038	0,025
13:30	0,299	0,135	0,034	0,014	0,022	0,017	0,039	0,029
14:30	0,321	0,123	0,031	0,019	0,023	0,018	0,034	0,030
15:30	0,346	0,152	0,045	0,023	0,027	0,023	0,051	0,040
16:30	0,419	0,157	0,046	0,026	0,032	0,025	0,060	0,058
17:30	0,407	0,168	0,058	0,028	0,031	0,027	0,068	0,060
18:30	0,350	0,177	0,090	0,032	0,038	0,035	0,067	0,057
19:30	0,312	0,146	0,061	0,022	0,031	0,027	0,044	0,037
21:30	0,085	0,062	0,010	0,009	0,010	0,007	0,022	0,020
0:30	0,094	0,067	0,018	0,013	0,012	0,009	0,023	0,023
2:30	0,312	0,136	0,052	0,024	0,027	0,021	0,046	0,043
3:30	0,368	0,134	0,044	0,023	0,030	0,020	0,050	0,036
4:30	0,491	0,176	0,077	0,028	0,033	0,026	0,055	0,049
5:30	0,586	0,189	0,085	0,026	0,034	0,030	0,070	0,053
6:30	0,653	0,193	0,085	0,030	0,041	0,034	0,073	0,054
7:30	0,489	0,168	0,050	0,023	0,040	0,025	0,052	0,051
8:30	0,388	0,154	0,049	0,020	0,034	0,023	0,056	0,047
9:30	0,235	0,197	0,047	0,027	0,039	0,020	0,098	0,032
10:30	0,201	0,196	0,089	0,041	0,043	0,027	0,114	0,137
11:30	0,324	0,182	0,073	0,035	0,042	0,029	0,096	0,091
12:30	0,175	0,121	0,019	0,022	0,030	0,018	0,075	0,025

Zeit	GAld	HAct	C6	C7	C8	Bz	C9	o-Tol
3:30	0,000	0,000	0,040	0,000	0,015	0,017	0,000	0,000
4:30	0,000	0,000	0,125	0,000	0,019	0,041	0,000	0,000
5:30	0,003	0,004	0,114	0,000	0,021	0,034	0,000	0,000
6:30	0,006	0,008	0,203	0,000	0,024	0,045	0,000	0,000
7:30	0,006	0,012	0,062	0,000	0,024	0,030	0,000	0,000
8:30	0,006	0,015	0,148	0,000	0,028	0,061	0,000	0,000
9:30	0,007	0,015	0,103	0,000	0,024	0,040	0,000	0,000
10:30	0,007	0,016	0,076	0,000	0,022	0,030	0,000	0,000
11:30	0,006	0,014	0,070	0,000	0,017	0,038	0,000	0,000
12:30	0,008	0,018	0,047	0,000	0,014	0,026	0,000	0,000
13:30	0,007	0,016	0,064	0,000	0,028	0,036	0,000	0,000
14:30	0,006	0,010	0,056	0,000	0,016	0,033	0,000	0,000
15:30	0,006	0,012	0,079	0,000	0,017	0,047	0,000	0,000
16:30	0,010	0,016	0,120	0,000	0,034	0,054	0,000	0,000
17:30	0,007	0,010	0,134	0,000	0,025	0,066	0,000	0,000
18:30	0,004	0,006	0,111	0,000	0,021	0,058	0,000	0,000
19:30	0,005	0,006	0,077	0,000	0,020	0,048	0,000	0,000
21:30	0,002	0,002	0,050	0,000	0,011	0,026	0,000	0,000
0:30	0,001	0,002	0,063	0,000	0,019	0,024	0,000	0,000
2:30	0,003	0,002	0,089	0,000	0,018	0,041	0,000	0,000
3:30	0,002	0,000	0,083	0,028	0,023	0,037	0,000	0,000
4:30	0,008	0,003	0,099	0,079	0,031	0,056	0,000	0,000
5:30	0,015	0,007	0,102	0,083	0,027	0,049	0,000	0,000
6:30	0,019	0,016	0,113	0,078	0,028	0,051	0,000	0,000
7:30	0,013	0,016	0,106	0,053	0,039	0,055	0,000	0,000
8:30	0,014	0,015	0,096	0,044	0,022	0,051	0,000	0,000
9:30	0,025	0,031	0,073	0,062	0,034	0,031	0,000	0,000
10:30	0,022	0,025	0,351	0,054	0,041	0,071	0,000	0,000
11:30	0,024	0,033	0,191	0,051	0,033	0,078	0,000	0,000
12:30	0,022	0,030	0,064	0,013	0,028	0,029	0,000	0,000

Zeit	m-Tol	p-Tol	C10	Gly	MeGly	Me_2Gly	PinonCHO	6-MHO
3:30	0,000	0,000	0,000	0,003	0,012	0,017	0,001	0,031
4:30	0,000	0,000	0,000	0,010	0,030	0,054	0,010	0,048
5:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,040	0,054	0,017	0,035
6:30	0,000	0,000	0,000	0,006	0,043	0,045	0,017	0,055
7:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,051	0,032	0,004	0,045
8:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,055	0,065	0,000	0,047
9:30	0,000	0,000	0,000	0,010	0,062	0,048	0,000	0,046
10:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,063	0,033	0,000	0,052
11:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,062	0,047	0,000	0,035
12:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,073	0,039	0,000	0,048
13:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,067	0,036	0,000	0,051
14:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,061	0,041	0,000	0,033
15:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,063	0,050	0,000	0,047
16:30	0,000	0,000	0,000	0,006	0,067	0,057	0,000	0,046
17:30	0,000	0,000	0,000	0,012	0,048	0,063	0,000	0,063
18:30	0,000	0,000	0,000	0,010	0,045	0,067	0,000	0,039
19:30	0,000	0,000	0,000	0,007	0,040	0,045	0,004	0,051
21:30	0,000	0,000	0,000	0,005	0,026	0,024	0,012	0,024
0:30	0,000	0,000	0,000	0,004	0,021	0,024	0,006	0,025
2:30	0,000	0,000	0,000	0,005	0,027	0,042	0,016	0,035
3:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,028	0,038	0,016	0,000
4:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,033	0,048	0,009	0,000
5:30	0,000	0,000	0,000	0,009	0,044	0,051	0,014	0,000
6:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,058	0,055	0,015	0,000
7:30	0,000	0,000	0,000	0,007	0,048	0,056	0,010	0,000
8:30	0,000	0,000	0,000	0,007	0,046	0,048	0,006	0,000
9:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,053	0,036	0,000	0,000
10:30	0,000	0,000	0,000	0,008	0,058	0,058	0,000	0,000
11:30	0,000	0,000	0,000	0,011	0,085	0,081	0,000	0,000
12:30	0,000	0,000	0,000	0,010	0,083	0,035	0,000	0,000