

Vorkommen und Entstehung von Dicarbonsäuren in troposphärischen Aerosolen unterschiedlicher Prägung

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von
Andreas Röhl
aus Hamburg

Hamburg 2000

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Dannecker

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Klar

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 30. Oktober 2000

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis September 2000 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg sowie am Max-Planck-Institut für Meteorologie in Hamburg angefertigt.

Herrn Prof. Dr. W. Dannecker danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas sowie seine immer wohlwollende Unterstützung und Förderung.

Ebenso danke ich Herrn PD Dr. G. Lammel sehr herzlich für seine Betreuung und Förderung dieser Arbeit innerhalb von Projekten und seine stets vorhandene Diskussionsbereitschaft.

Mein Dank gilt weiterhin den Kolleginnen und Kollegen am Institut für Troposphärenforschung in Leipzig, an den Instituten für Chemie, für Physik und für Lebensmittelchemie der Universität Hohenheim, am Institut für Ostseeforschung Warnemünde und am Institut für Spektrochemie und Angewandte Spektroskopie in Dortmund für die gute Zusammenarbeit, sowie der Umweltbehörde Hamburg für die Ermöglichung von Messungen an einer ihrer Messstellen.

Außerdem bedanke ich mich besonders herzlich bei den Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Dannecker für die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft und das gute Arbeitsklima.

In Teilen wurde diese Arbeit durch eine Finanzierung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) im Forschungsprojekt „Charakterisierung von Aerosolen in der stark anthropogen geprägten Industrie- und Agrarregion“ des Aerosolforschungsschwerpunktes (AFS) gefördert.

Abkürzungsverzeichnis

BERLIOZ	Berliner Ozonexperiment, Sommer 1998
CPI	carbon preference index
DCA	Dicarbonsäuren
DCM	Dichlormethan
DNPH	Dinitrophenylhydrazin
DWD	Deutscher Wetterdienst
EC	„elementarer“ Kohlenstoff (genauer: nicht volatisierbarer Kohlenstoff)
EIC	Probenbezeichnung für Eichstädt bei Berlin
FAL	Probenbezeichnung für Falkenberg in Brandenburg
HHD	Probenbezeichnung für Hamburg-Dulsberg
IfT	Institut für Troposphärenforschung
KAP	Probenbezeichnung für Kap Arkona auf Rügen
LEJ	Probenbezeichnung für Leipzig (Sommer 1999)
LS	Linnéstraße (in Leipzig)
MER	Probenbezeichnung für Merseburg
MSA	Methansulfonsäure
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration
OC	organisch gebundener Kohlenstoff
REU	Probenbezeichnung für Unterer Lindenhof bei Reutlingen
UBA	Umweltbundesamt
VOC	Flüchtige organische Verbindungen

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Problemstellung	1
2	Organische Substanzen im troposphärischen Aerosol	3
2.1	Einzelkomponenten	4
2.2	Kohlenstoffhaltige Fraktion	6
2.3	Wasserlösliche organische Bestandteile	7
2.4	Mehrfunktionale Säuren	8
2.5	Andere polare Substanzen	24
3	Analytische Methoden und Vorversuche	26
3.1	Probenahme	26
3.2	Messung der Partikelkonzentration	29
3.3	Chromatographische Methoden	30
3.4	Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie	40
3.5	Flüssigchromatographie-Kernresonanzspektrometrie	42
3.6	Elementbestimmung mit Röntgenfluoreszenz	42
3.7	Kohlenstoffbestimmung	44
3.8	Ionenchromatographie anorganischer Anionen	44
3.9	Bestimmung der Staubmasse	44
3.10	Löslichkeitsexperimente	44
3.11	Wasseraufnahme des Aerosols	50
4	Feldmessungen	54
4.1	Probenahme und Ergebnisse von Kap Arkona auf Rügen	55
4.2	Probenahme und Ergebnisse von Eichstädt bei Berlin	58
4.3	Probenahme und Ergebnisse von Falkenberg	62
4.4	Probenahme und Ergebnisse aus Leipzig im Sommer	64
4.5	Zeitgleiche Probenahme in Merseburg und Leipzig im Winter	66
4.6	Probenahme und Ergebnisse von Hamburg-Dulsberg	69
4.7	Probenahme am Unteren Lindenhof im Arbachtal bei Reutlingen	70

5	Ergebnisse und Interpretation der Daten	73
5.1	Einfluss der Jahreszeit	73
5.2	Einfluss von Oxidationskapazität und Strahlungsintensität	75
5.3	Transport über kurze Strecken, LAGRANGE-Experimente	84
5.4	Variabilität der Aerosolzusammensetzung innerhalb Leipzig	91
5.5	Tageszeitliche Unterschiede	92
5.6	Klassierung der Proben nach Luftmassenherkunft	96
6	Zusammenfassung	107
	Summary	110
7	Literatur	112

1 Einleitung und Problemstellung

Organische Substanzen in der Troposphäre werden sowohl gasförmig als auch partikulär in großen Mengen aus verschiedenartigen Prozessen emittiert. So werden weltweit jährlich etwa $1150 \cdot 10^{12}$ g flüchtige organische Substanzen (VOC) biogen, im Wesentlichen in Wäldern, sowie $517 \cdot 10^{12}$ g anthropogen in die Atmosphäre abgegeben (SEINFELD und PANDIS, 1998). Die anthropogene Menge besteht zu 72 % aus Methan, wobei Reisanbau und Tierhaltung die größten Quellen sind. Die gasförmig emittierten organischen Stoffe können photochemisch im Aerosol oxidiert werden und gelangen dann häufig in die partikuläre Phase (sekundäre Aerosolbestandteile). Dieser Anteil an den globalen Emissionen beträgt 5 bis $25 \cdot 10^{12}$ g (anthropogen) und 40 bis $200 \cdot 10^{12}$ g (biogen; SEINFELD und PANDIS, 1998). Dazu kommen die partikulär emittierten Mengen Kohlenstoff, hauptsächlich aus Bränden biogener (natürlich und anthropogen verursacht, 53 bis $340 \cdot 10^{12}$ g) und fossiler (anthropogen, 10 bis $30 \cdot 10^{12}$ g) Brennstoffe (BRASSEUR et al., 1999). Die globalen Emissionen von Aerosolen aus Verbrennungen von Biomasse und in industriellen Prozessen (hauptsächlich fossile Brennstoffe) werden auf 13 bis $130 \cdot 10^{12}$ g geschätzt (CACHIER, 1998).

Insbesondere die hoch oxidierten organischen Aerosolbestandteile stehen zur Zeit vor allem aus drei Gründen im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses: Sie sind sehr polar und haben deshalb meistens eine hohe Wasserlöslichkeit. Bei der Oxidation nimmt die Hygroskopizität zu, wodurch die Fähigkeit zur Wasseraufnahme der Aerosolpartikel insgesamt erhöht wird. Dies führt zu einer vermehrten Bildung von Wolkenkondensationskernen, so dass die Emissionen organischer Substanzen das Wetter- und Klimageschehen verändern (NOVAKOV und PENNER, 1993). Weiterhin werden durch die organischen Aerosolbestandteile die Strahlungseigenschaften der Atmosphäre mitbestimmt (HOBBS, 1993), was Folgen für die Temperaturverteilung innerhalb der Atmosphäre mit sich bringt. Außerdem sind die (chemisch) polaren organischen Aerosolbestandteile für einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des kanzerogenen Potentials des Luftstaubs verantwortlich (ERDINGER et al., 1997; GUNDEL et al., 1993). Darüber hinaus besteht natürlich ein grundlegendes Interesse, die Oxidationsmechanismen dieser Substanzen in der Atmosphäre aufzuklären.

Viele organische Spurenbestandteile des troposphärischen Aerosols, insbesondere die aufgrund ihrer Toxizität und Persistenz beachteten Stoffgruppen der polyzyklischen Aromaten, polychlorierten Biphenyle, Dioxine und Furane sind seit einiger Zeit intensiv untersucht worden (HARRAD, 1998; SMITH und HARRISON, 1998). Sie machen allerdings mengenmäßig nur einen sehr geringen Anteil der Partikelmasse aus, weit unter ein Prozent bezogen auf die Staubmasse. Diese Stoffe sind nicht sehr polar und damit wenig wasserlöslich und unterliegen in der Troposphäre keinen chemischen Veränderungen.

Für die weiter oben angesprochenen, sehr polaren organischen Aerosolbestandteile liegen nur sehr wenige Daten vor, insbesondere aus Europa. Die vorhandenen Studien haben bisher meist den Charakter einer Bestandsaufnahme, ohne die Reaktionswege aufklären zu können; vereinzelt sind allerdings auch schon gute Detailkenntnisse vorhanden. Mit der vorliegenden Arbeit wird versucht, den Datenbestand um Datensätze mit Konzentrationen bestimmter polarer organischer Aerosolbestandteile, nämlich einiger einfacher und mehrfunktionaler Mono- und Dicarbonsäuren aus verschiedenen für Europa typischen Gebieten zu erweitern. Durch umfassende Untersuchungen auch anderer chemischer (Element-, Ionen-, Kohlenstoffgehalte) und physikalisch-meteorologischer Parameter soll zur Aufklärung der Bildungswege dieser Säuren beigetragen werden.

2 Organische Substanzen im troposphärischen Aerosol

Seit den 70er Jahren werden die Bestandteile der partikulären Phase des Aerosols untersucht (HEINTZENBERG, 1989; DUCE et al., 1983; ROGGE et al., 1993; WINKLER, 1974), die Zusammensetzung der anorganischen Hauptkomponenten (etwa 40-70 % Massengehalt) kann heutzutage als geklärt gelten (HEINTZENBERG, 1989), obwohl auch dort noch viele Detailfragen unbeantwortet sind. Während es sich bei den wasserlöslichen anorganischen Salzen um eine überschaubare Anzahl von chemischen Verbindungen handelt, setzt sich die organische Phase aus einer großen Anzahl unterschiedlicher Einzelstoffe zusammen.

Die im Aerosol auftretenden Stoffe gelangen prinzipiell auf einem von zwei Wegen dorthin. Sie können entweder direkt emittiert werden, beispielsweise aus Verbrennungsprozessen, und befinden sich aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften in der partikulären Phase (primäre Bestandteile); oder sie werden in der Luft aus gasförmigen Vorläufersubstanzen gebildet (sekundäre Bestandteile). Als Quellen kommen sehr viele Vorgänge in Frage; aufgrund der Natur der typischen Emissionen und der emissionsminderungs-bezogenen Fragestellungen werden oft Quellen zusammengefasst zu einer Gruppe anthropogener und einer Gruppe biogener Quellen. Von den anthropogenen Quellprozessen ist hauptsächlich die Verbrennung von Kraftstoffen in Kraftfahrzeugen zu nennen, die auch zumindest in Mitteleuropa die Hauptquelle für atmosphärischen Ruß ist. Die organischen Komponenten stammen neben den Verbrennungsvorgängen auch aus biogenen Quellen, beispielsweise der Oxidation von pflanzlich emittierten Terpenen. Ihre Konzentrationen liegen zwischen 0,4 und 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, berechnet auf organisch gebundenen Kohlenstoff (HEINTZENBERG, 1989).

Es existiert vor allem bei den Emissionen aus Verbrennungen ein fließender Übergang von aus chemischer Betrachtungsweise einzelnen, niedermolekularen Substanzen, die prinzipiell in chemisch reine Stoffe auftrennbar sind, hin zu makromolekularen Substanzen, deren Unterschiede von Molekül zu Molekül so gering sind, dass sie nicht mehr adäquat durch eine Strukturformel, sondern nur noch durch (statistische) Gruppeneigenschaften wie Molmasse, Größe, Polarität, chromatographisches Verhalten beschrieben werden können (ZAPPOLI et al., 1999; HAVERS et al., 1998; KUNIT und PUXBAUM, 1996). Nicht beantwortet ist in diesem Fall jedoch die Frage, wie diese

Substanzen in das feine Aerosol gelangen oder dort entstehen, da bisher davon ausgegangen wird, dass die organischen Bestandteile des Feinaerosols aus der Gasphase ggf. nach Oxidation durch Kondensation, Nukleation, Adsorption oder ähnliche Prozesse in die partikuläre Phase gelangen. Das setzt eine anfängliche Volatilität voraus, die nur niedermolekularen Stoffen zugeschrieben werden kann (SAXENA und HILDEMANN, 1996). Allerdings könnten Verbrennungsvorgänge mit ihrem (aus klassisch chemischer Sicht) nicht definierbaren Spektrum unterschiedlicher Prozesse gerade diese kleinen ($< 0,1 \mu\text{m}$) kohlenstoffhaltigen Partikel hervorbringen. Als unscharfe Grenze zwischen Ruß (vorwiegend elementarer Kohlenstoff/Graphit) und „typischen“ Polymeren bzw. Makromolekülen sind an der Oberfläche teilweise oxidierte Partikel mit einem Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis nahe dem von polyfunktionalen Polymeren denkbar.

In diesem Kapitel soll der Kenntnisstand bezüglich der oben angesprochenen Fragen aufgezeigt werden. Obwohl nicht klar einteilbar, soll im Folgenden eine Übersicht gegeben werden über die Fragen:

- 1) Was ist an Einzelkomponenten bekannt?
- 2) Welche Aussagen lassen sich über die kohlenstoffhaltigen Bestandteile als Ganzes machen?
- 3) Welcher Wissensstand bezüglich der in dieser Arbeit im Mittelpunkt stehenden niedermolekularen wasserlöslichen Bestandteile ist vorhanden?

2.1 Einzelkomponenten

Frühere Übersichtsarbeiten zu diesem Gebiet liefern vor allem KETSERIDIS et al. (1976), LAMB et al. (1980), GRAEDEL et al. (1986) und DUCE et al. (1983). Die Kenntnis der Einzelkomponenten war im Wesentlichen durch die chemische Analytik begrenzt: Die Anzahl der in einer bestimmten Konzentration in einem Umweltkompartiment vorkommenden Stoffe lässt sich prinzipiell abschätzen. So können beispielsweise maximal 10 Substanzen mit einer Konzentration von jeweils 10 % (m/m oder v/v) in einem Kompartiment koexistieren. Die maximal mögliche Anzahl ist natürlich höher als die in der Natur vorgefundenen Anzahl, aber es lässt sich ein „typischer“ Bereich angeben, der die reale Situation andeutet (Abb. 2-1). Für die Analytik - insbesondere von organischen Bestandteilen - bedeutet dies, dass die Untersuchung von gering konzentrierten Bestandteilen nicht nur durch ein schwächer

werdendes Signal erschwert wird, sondern auch die Trennung der einzelnen Komponenten voneinander und von der aus höher konzentrierten Stoffen bestehenden Matrix immer schwieriger wird.

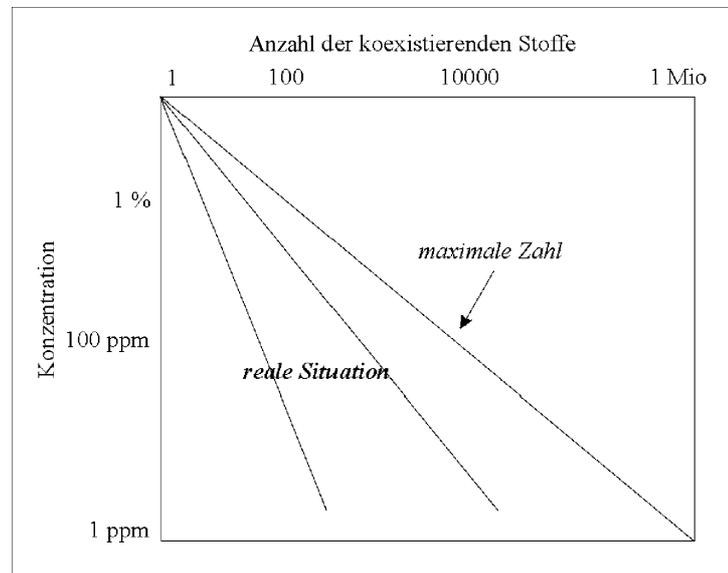


Abb. 2-1: Mögliche Anzahl koexistierender Substanzen in Umweltkompartimenten

Seit einiger Zeit werden Spurenbestandteile des Aerosols durch gaschromatographische Analytik untersucht. Die so zu erfassenden Substanzen sind wegen der erforderlichen Verdampfbarkeit ohne Zersetzung auf einige chemische Stoffgruppen beschränkt: Alkane (auch halogenierte), Alkene, aber auch einige Alkohole, mono- und polyaromatische Kohlenwasserstoffe. Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren und Amine sind ebenso analysierbar, müssen aber erst derivatisiert werden, wodurch das zugängliche Stoffspektrum weiter eingeschränkt wird. Außer der Trennbarkeit in Einzelsubstanzen muss auch die Detektion entsprechend geringer Mengen möglich und aussagekräftig sein. Diese Forderung lässt sich heutzutage recht gut durch den weit verbreiteten Einsatz der massenspektrometrischen Detektion erfüllen. So ist es verständlich, dass die meisten bisher identifizierten Aerosolbestandteile eher unpolare Stoffe sind und/oder solche, die sich gut detektieren lassen (Polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Polychlorierte Biphenyle, langkettige Alkane, Fettalkohole, etc.). Trotz der gelungenen Identifizierung von hunderten solcher Einzelsubstanzen (GRAEDEL, 1978; GRAEDEL et al., 1986) in unterschiedlichen Aerosoltypen stellen sie nur einen geringen Anteil an der Masse der organischen Bestandteile, wie deutlich von ROGGE et al. (1993) gezeigt.

2.2 Kohlenstoffhaltige Fraktion

Der Kohlenstoffgehalt der partikulären Phase wird grob in drei Klassen eingeteilt: elementarer Kohlenstoff, organisch gebundener Kohlenstoff und carbonatischer Kohlenstoff. Je nach Bestimmungsmethode werden etwas voneinander abweichende Ergebnisse erzielt: Elementarer Kohlenstoff wird aufgrund seiner optischen Eigenschaften quantifiziert („black carbon“) oder durch Verbrennung zu CO₂ nach Entfernung des organischen Kohlenstoffs. Letzterer wird bestimmt durch Verbrennung unter milden Bedingungen mit anschließender CO₂-Messung oder Reduktion und CH₄-Messung, bei denen Ruß noch nicht oxidiert wird (CACHIER et al., 1989; CADLE et al., 1980; GRAY et al., 1986). Durch die unterschiedlichen Temperaturen, bei denen oxidiert wird, die verschiedenen Geschwindigkeiten, nach denen diese erreicht sind, und gemäß ihrer Pyrolysetendenz werden – je nach Gerät – kohlenstoffhaltige Substanzen der einen oder anderen Gruppe zugeordnet. Beide Methoden, thermische und optische, lassen sich kombinieren, so dass die Menge „black carbon“ während der Verbrennung kontinuierlich verfolgt werden kann.

Der carbonatische Anteil spielt meist eine untergeordnete Rolle, er lässt sich durch Behandlung der Proben mit Säuredämpfen ermitteln (CACHIER, 1998; WASSMANN, 1995). Bei kontinuierlicher Oxidation durch Verwendung eines langsamen Temperaturgradienten lassen sich Thermogramme erhalten, die mehrere Fraktionen erkennen lassen (NOVAKOV 1981; NOVAKOV et al., 1997). Teilweise lassen sich die Bereiche einzelnen Stoffgruppen zuordnen, beispielsweise biologischem Material wie Pollen (WASSMANN, 1995).

Üblicherweise werden Aerosoltypen nach der Lage des Beprobungsortes definiert: kontinentale, marine, städtische, ländliche, polare, tropische usw., da diese unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften aufweisen. Der Gehalt an elementarem und organischem Kohlenstoff ist in den verschiedenen Aerosolen unterschiedlich und beträgt typischerweise 14 bis 40 % der Masse der Partikel mit einem aerodynamischen Durchmesser unter 1 µm (HEINTZENBERG, 1989). Für städtische, nicht-städtisch kontinentale Aerosole und solche in Reinluftgebieten liegt der mittlere Anteil des submikronen organischen Kohlenstoffs bei 31 %, 24 % bzw. 11 % der Gesamtmasse der Partikelphase. Die Umrechnung von organischem Kohlenstoff in organisches Material inklusive Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff u.a. wird mit einem Faktor zwischen

1,2 und 1,6 - entspricht etwa C_5H_{12} (Pentan) bis $C_5H_4O_2$ (Furfural) - durchgeführt (SEINFELD und PANDIS, 1998).

2.3 Wasserlösliche organische Bestandteile

Zu den wasserlöslichen organischen Anteilen der partikulären Aerosolphase gehören insbesondere die bisher untersuchten niedermolekularen Säuren, mehrwertige Alkohole, Amine sowie alle Arten multifunktionaler Substanzen. Diese wasserlöslichen Substanzen werden zur Zeit insbesondere deswegen intensiv untersucht, weil sie

- 1) die Hygroskopizität des Aerosols beeinflussen und damit indirekt über die Bildung von Wolkenkondensationskernen in das Wetter- und Klimageschehen eingreifen (NOVAKOV und PENNER, 1993),
- 2) die Strahlungseigenschaften der Atmosphäre mitbestimmen (HOBBS, 1993) und
- 3) für einen nicht zu vernachlässigenden Anteil des kanzerogenen Potentials des Luftstaubs verantwortlich sind (ERDINGER et al., 1997; GUNDEL et al., 1993).

Aus diesen Gründen wird verstärkt die Qualität und Quantität der wasserlöslichen organischen Fraktion vom partikulären Aerosolmaterial untersucht. Daneben besteht ein grundlegendes Forschungsinteresse, die Abbauewege der Kohlenwasserstoffe in der Troposphäre kennenzulernen. Die dabei bestehenden Probleme sind vielfältig: Die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden sind nicht universell einsetzbar, die Probenahme und vor allem die Probenaufbereitung sind auf die jeweiligen Analyten abzustimmen, die zeitliche und räumliche Variabilität ist - sogar direkt an den Quellen - unbekannt und lässt deshalb oft auch bei gut bestimmbar Substanzen Verallgemeinerungen und Schlussfolgerungen schwierig werden.

Die Untersuchung der organischen Bestandteile beginnt mit deren Extraktion aus der festen Phase. So sind schon frühzeitig Lösungsexperimente mit verschiedenen Lösemitteln an auf Filtern gesammelten Stäuben unternommen worden (WINKLER, 1974; MORISKE, 1986; GUNDEL und NOVAKOV, 1984). Schwer abzuschätzen ist bei diesen Experimenten der mit verschiedenen Lösemitteln extrahierbare Anteil. Nur bei sequentieller Extraktion der selben Probe können Ergebnisse erwartet werden, und auch dann nur bei der Annahme, dass der mit einem Lösemittel extrahierbare Anteil eine Zustandsgröße ist, also nicht von der Vorbehandlung der Filter abhängt (beispielsweise von Fetten oder Ruß umschlossener Salzkern, der erst nach dem Entfernen der hydrophoben Hülle mit unpolarem Solvens durch Wasser extrahierbar wird).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass polare und unpolare Solventien unterschiedliche, sich aber überschneidende Anteile des partikulären Materials extrahieren können. Außerdem ist Einwirkung von Ultraschall auf den Extraktionsvorgang kritisch zu betrachten, da sich einzelne Bestandteile ggf. zersetzen oder bilden können, wie von CARVALHO et al. (1995) für Formiat, Nitrit und Nitrat gezeigt. Der fließende Übergang vom wirklichen Lösen niedermolekularer oder ionischer Bestandteile über kolloidal „gelöste“ Partikel hin zum unlöslichen, d.h. filtrierbaren oder zentrifugierbaren Rückstand sollte bei Bestimmung der extrahierbaren Massen eine untergeordnete Rolle spielen, da die kolloidalen Partikel (bis 100 nm Durchmesser) zwar an der Anzahl, nicht jedoch an der Masse des Staubs großen Anteil haben (JAENICKE, 1998). Bei Untersuchung einzelner Substanzen, die unter Umständen bevorzugt an kleinen Partikeln angereichert sind, ist dieser Effekt jedoch zu beachten.

2.4 Mehrfunktionelle Säuren

Die mehrfunktionalen Säuren sind als Oxidationsprodukte von weniger hoch oxidierten, meist flüchtigen Kohlenwasserstoffen vor allem Dicarbonsäuren, Aldehyd- und Ketocarbonsäuren sowie Keto- und Hydroxycarbonsäuren und -dicarbonsäuren. Eine Übersicht über diese Stoffgruppe wird in Abb. 2-2a und 2-2b strukturiert nach der Oxidationsstufe gegeben. Als Oxidationsstufe ist die mittlere formale Oxidationszahl der Kohlenstoffatome angegeben. Von den jeweiligen Isomeren ist immer nur eine Struktur und die Anzahl der Isomeren aufgeführt. Außerdem wurden nur die möglichen Substanzen aus zwei bis fünf Kohlenstoffatomen mit mindestens einer Carboxylgruppe und einer unverzweigten Kohlenstoffkette sowie beliebigen Hydroxyl- und Carbonylgruppen (jedoch nur maximal eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom gebunden) aufgeführt. Die Anzahl der gesättigten Isomere (unbeachtet ihrer chemischen Stabilität) ist in Tab. 2-1 angegeben. Die in dieser Arbeit verwendeten Trivialnamen der Säuren sind in den Abb. 2-2a und 2-2b als Referenz zusammengefasst.

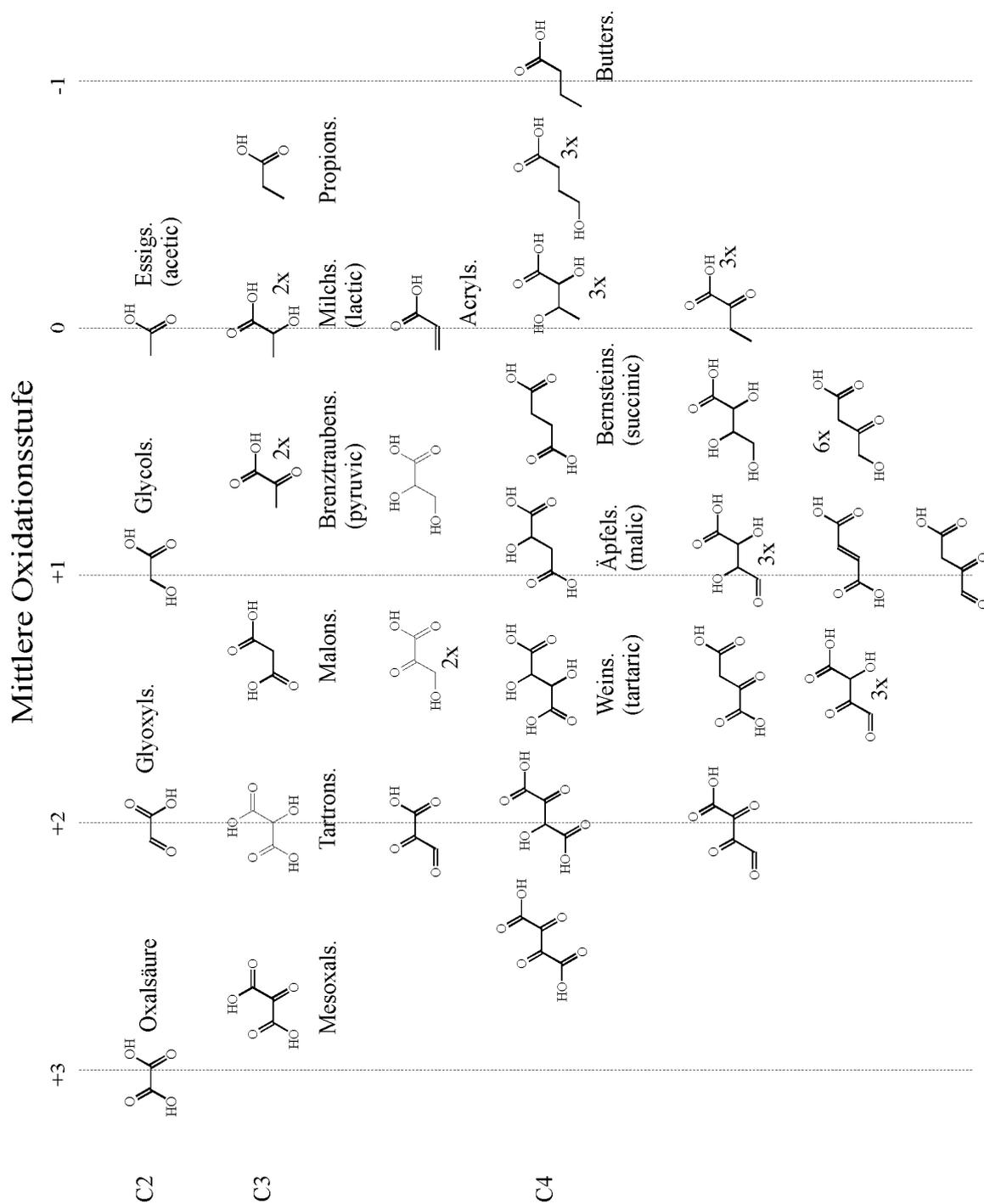


Abb. 2-2a: Polyfunktionale, wasserlösliche Carbonsäuren mit Trivialnamen (in Klammern: englisch), sortiert nach mittleren Oxidationsstufen. Erläuterungen: nx = n Strukturisomere.

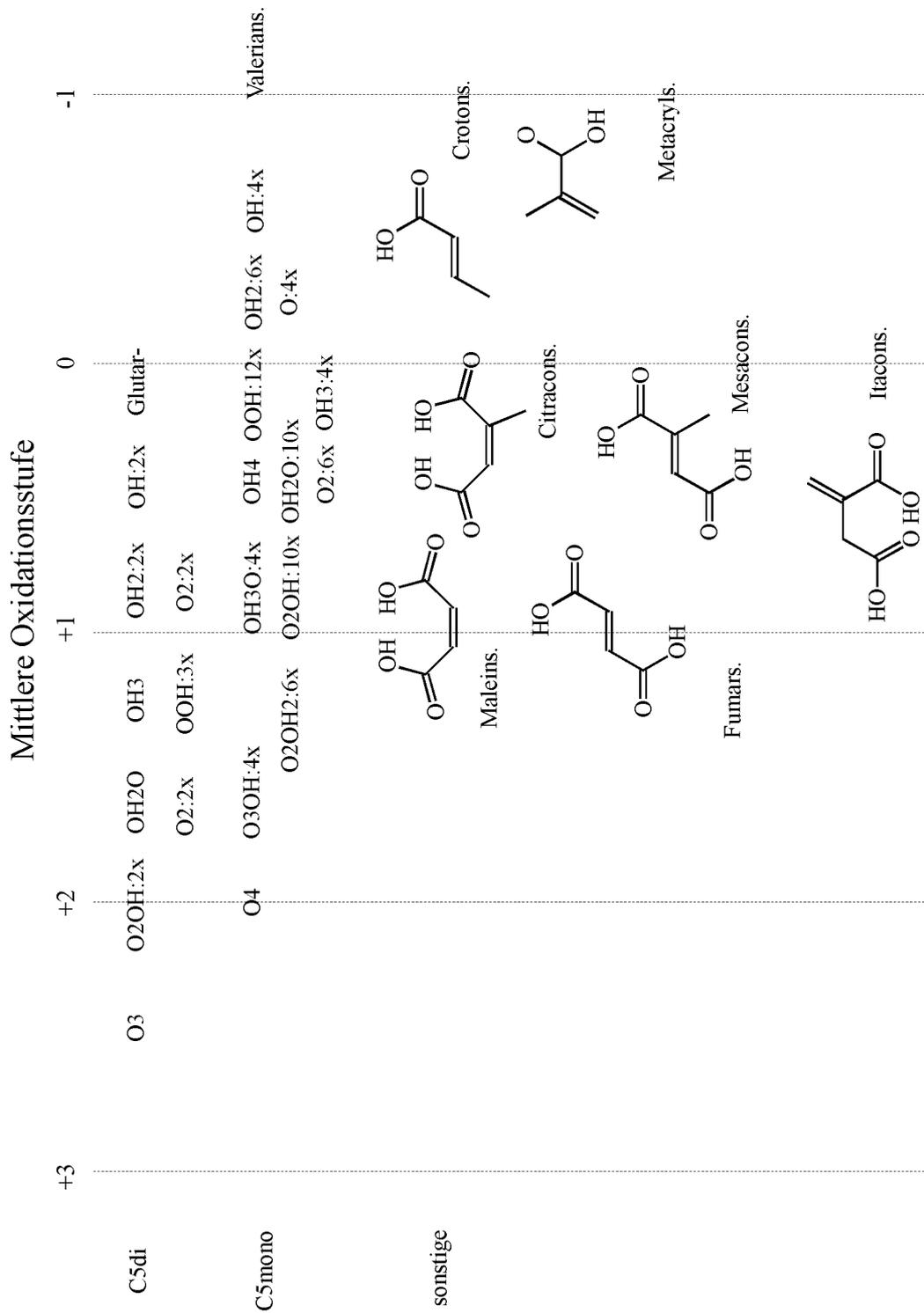


Abb. 2-2b: Polyfunktionale, wasserlösliche Carbonsäuren mit Trivialnamen (in Klammern: englisch), sortiert nach mittlerer Oxidationsstufen. Erläuterungen zu C5-Säuren: On = n Carbonylgruppen; OHn = n Hydroxylgruppen; nx = n Isomere.

Tab. 2-1: Anzahl gesättigter oxidierter C2- bis C5-Carbonsäuren mit unverzweigter Kette

Anzahl C-Atome	Dicarbonsäuren	Monocarbonsäuren
2	1	3
3	3	9
4	6	27
5	18	77

Bei der Untersuchung der organischen Aerosolbestandteile ist mit den bisherigen Methoden immer nur ein massenmäßig geringer Anteil bestimmbar gewesen: ROGGE et al. (1993) können nur 10 % der organischen Stoffe, gemessen an der Masse, in Aerosolen aus Los Angeles identifizieren und quantifizieren. Auch SCHRÖDER (1991) konnte nur weniger als 3 % der Staubmasse (berechnet mit Staubmassen nach BEHLEN et al., 1999) identifizieren. Auf organische Stoffe bezogen entspricht das genau dem Befund von ROGGE et al. (1993). Da die multifunktionalen Säuren wichtige Oxidationsprodukte sind, sie aber aufgrund der Schwierigkeiten bei ihrer Analytik bisher selten untersucht und deshalb Thema dieser Arbeit sind, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die analytischen Methoden, die in der Literatur verfügbaren Ergebnisse von Feldmessungen sowie über Laborexperimente zur Bildung oxidierter Stoffe gegeben.

2.4.1 Analysemethoden für Carbonsäuren

Die Analytik der Mono- und Dicarbonsäuren geschieht meistens mit chromatographischen Methoden nach wässriger Extraktion und unterschiedlich intensiver Probenaufbereitung. Die Methoden lassen sich in flüssigchromatographische (JAFFREZO et al., 1998; KERMINEN et al., 1999, 2000) und, nach Derivatisierung der Analyten zu verflüchtigbaren Estern, gaschromatographische (WAUTERS et al., 1979; KAWAMURA und KAPLAN, 1987; SCHRÖDER, 1991; KAWAMURA, 1993; LIMBECK und PUXBAUM, 1999) einteilen. In neuerer Zeit wird auch die Kapillarelektrophorese (TENBERKEN und BÄCHMANN, 1997; NEUSÜSS, 2000; KRIVACSY et al., 1997) verwendet. Die Vor- und Nachteile der Methoden sind in Tab. 2-2 gegenübergestellt. Im Wesentlichen stehen den besseren Trenn- und Detektionsmöglichkeiten der Gaschromatographie deren Fixierung auf eine Stoffgruppe (durch Wahl des Derivatisierungsmittels) und der sehr hohe Arbeitsaufwand entgegen.

Eine weitere Einschränkung ist hier auch die Verfügbarkeit von Standards. Zur positiven Identifizierung einer Substanz ist entweder die Substanz selbst als Standard nötig oder ein aussagekräftiges Massenspektrum. Viele der oben beschriebenen Stoffe sind nicht kommerziell erhältlich. Außerdem lassen sie sich schlecht für eine massenspektrometrische Detektion ionisieren (AHRER und BUCHBERGER, 1999). Ferner sind Massenspektren von Molekülen kleiner Molmassen, wie sie hier vorliegen, oft wenig brauchbar, da sie Signale in einem stark vom Untergrund überdeckten Massenbereich liefern.

Tab. 2-2: Analysemethoden für wasserlösliche organische Säuren

Methode	Vorteile	Nachteile
Gaschromatographie	hohe Trennleistung, MS-Detektion	Beschränkung auf best. Substanzgruppe nötig
Flüssigchromatographie	keine Probenvorbereitung, universell	geringere Trennwirkung, keine routinemäßige MS-Detektion
Kapillarelektrophorese	hohe Trennleistung	nur ionische Analyten

2.4.2 Übersicht über Säuren im Aerosol aus Feldmessungen

Mono- und Dicarbonsäuren sowie multifunktionelle Säuren im Aerosol werden seit einiger Zeit in verschiedenen Regionen untersucht, vor allem in außereuropäischen Ballungszentren (SOUZA et al. 1999, in Sao Paulo; ROGGE et al., 1993, in Los Angeles; KAWAMURA und KAPLAN, 1987, in Los Angeles; KAWAMURA und IKUSHIMA, 1993; SEMPERE und KAWAMURA, 1994, in Tokio), in der Arktis (KERMINEN et al., 1999; KAWAMURA et al., 1996a; LI und WINCHESTER, 1993), in der Antarktis (KAWAMURA et al., 1996b) und im Pazifik (MATSUMOTO et al., 1998). Aus europäischen Regionen liegen nur wenige Daten vor (KERMINEN et al., 2000; LIMBECK und PUXBAUM, 1999; MESZAROS et al., 1997; SCHRÖDER, 1991), obwohl gerade hier andere Besiedelungs-, Landwirtschafts- und Vegetationsformen vorkommen als an den sehr speziell exponierten Messorten der zuerst erwähnten Arbeiten. Speziell für Ergebnisse aus Feldmessungen der Monocarbonsäuren sind CHEBBI und CARLIER (1996) und GRANBY et al. (1997a, 1997b) neuere Beispiele.

Im Folgenden wird ein Überblick über die bisher zugängliche Literatur gegeben, die Feldmessungen von Dicarbonsäuren beschreibt: Es werden die qualitativen Ergebnisse

beschrieben und die gemessenen Konzentrationen in Tab. 2-3 zusammengefasst. Erste Berichte über Dicarbonsäuren in der bodennahen Atmosphäre stammen aus den siebziger Jahren (SCHUETZLE et al., 1975; GROSJEAN et al., 1978). Seitdem ist gerade in jüngerer Zeit am meisten von KAWAMURA und Mitarbeitern publiziert worden, die an vielen, teilweise entlegenen Gegenden der Erde Untersuchungen durchgeführt haben.

1984 wurden im Westen und im Zentrum von Los Angeles Stadt-Aerosolproben sowie in einem Gewächshaus und von Abgasen an je einem Diesel- und Benzinmotor Aerosolproben auf Filtern erhalten (KAWAMURA und KAPLAN, 1987). Außerdem wurden je zwei Boden-, Sediment- und Staubproben (auf Oberflächen abgelagerter Staub) untersucht. Damit wollen die Autoren den direkten Beitrag einzelner Quellen gegenüber der photochemischen Bildung abschätzen. Der Beitrag der biogenen Quellen (Pflanzen und Bodenorganismen) zur Bildung von atmosphärischen Aerosolen wird als gering eingeschätzt: Die Gewächshausluft enthält nur etwa 30 % der in Außenluft vorhandenen Säuren (und es wird von den Autoren nicht ausgeschlossen, dass auch diese von außen stammen), und die Boden- und Sedimentproben (gebildet aus abgestorbenem Pflanzenmaterial) zeigen ein anderes Verteilungsmuster der Säuren als die Staub- und Stadt-Aerosolproben. Die Autoabgase weisen ein Verteilungsmuster der Säuren wie die Aerosole auf und die Säuren sind 30- bis 140-fach konzentrierter als in Umgebungsluft. So kommen die Autoren zu dem Schluss, dass Verbrennungsprozesse wie in Automotoren signifikante primäre Quellen für Dicarbonsäuren sind, ohne jedoch deren Beitrag im Vergleich zur sekundären Bildung angeben zu können. Schließlich wird die Bildung von Malein- und Methylmaleinsäure aus Benzol und Toluol durch Photooxidation postuliert.

Eine weitere Untersuchung von Luftstaubproben aus urbaner Umgebung (SEMPERE und KAWAMURA, 1994) beschreibt die Existenz von Dicarbonsäuren in je zwei Aerosolproben aus dem Sommer und dem Winter 1992 in Tokio sowie deren Auswaschung durch Niederschlag. Zur Einordnung der Säuregehalte wurden auch der gesamte und der wasserlöslich gebundene Kohlenstoff bestimmt. Die Abnahme des Verhältnisses von partikulärem (ungelöstem) zu „gelöstem“ Kohlenstoff im Regen während eines Regenereignisses zeigte, dass generell Aerosolpartikel effektiver ausgewaschen werden als Gase, wenn man davon ausgeht, dass als „partikulär“ erfasster Kohlenstoff wirklich nur aus Partikeln stammt, während „gelöster“ Kohlenstoff sowohl

aus Partikeln als auch aus der Gasphase stammen kann. Da die Aerosolproben aus Bodennähe stammen, während die Niederschlagsproben Säuren aus großen Teilen der Troposphäre enthalten, wird aus den unterschiedlichen Verteilungsmustern der Säuren in Aerosol- und Niederschlagsproben auf deren vertikales Konzentrationsprofil in der Troposphäre geschlossen. Vor allem Oxal-, aber auch Malonsäure würden demnach nahe des Bodens gebildet, während das für Bernsteinsäure nicht gezeigt werden kann. Dies deutet darauf hin, dass Oxalsäure bodennah verstärkt emittiert oder gebildet wird, oder in höheren Luftmassen schneller (photochemisch) abgebaut wird. Auf jeden Fall ist aber die vertikale Verteilung der Säuren inhomogen. Nach abnehmender Konzentration im Aerosol sortiert, ergibt sich im Winter die Folge Oxal-, Bernstein-, Malonsäure, während im Sommer die Abfolge Oxal-, Malon-, Bernsteinsäure beobachtet wird. Diese Änderung der Konzentrationsfolgen wird als Hinweis auf die Bedeutung der Photochemie für die Bildung von Oxal- und Malonsäure angesehen.

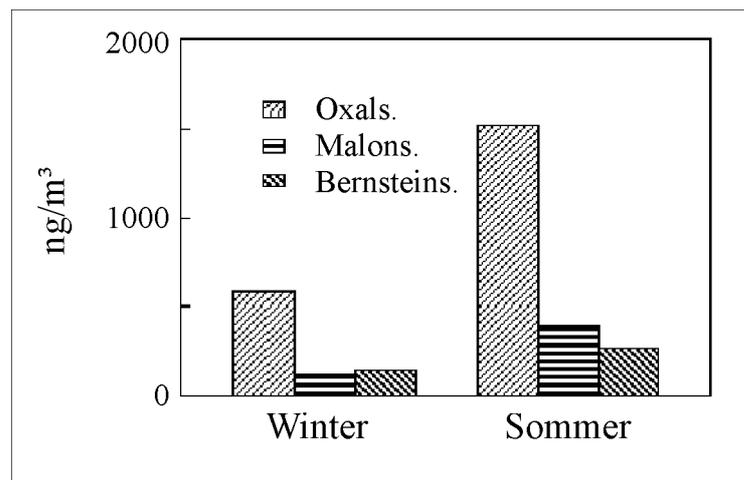


Abb. 2-3: Vergleich von Oxal-, Malon- und Bernsteinsäure zwischen Sommer und Winter, nach SEMPERE und KAWAMURA (1994).

LIMBECK und PUXBAUM (1999) haben je drei Filterproben aus Wien, vom Sonnblick-Observatorium in den Kärntner Alpen sowie aus der südafrikanischen Savanne untersucht. Das Verhältnis der Konzentrationen von Malon-, Bernstein- und Glutarsäure zwischen den Wiener Proben auf der einen Seite und den Sonnblick-Proben andererseits entspricht dem von Ammonium- und Sulfatkonzentrationen in Wien zu dem auf dem Sonnblick, was durch Verdünnung beim Transport von der Stadt in die Alpen plausibel erklärbar ist. Dagegen weisen Oxal- und Glyoxylsäure einen deutlich

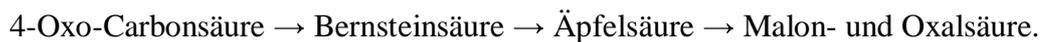
geringeren Konzentrationsunterschied (Faktor 5) auf, ein Indiz für die Bildung in der Atmosphäre.

Auf einer 1000 km südlich von Japan liegenden nordwestpazifischen Insel wurde von Dezember 1994 bis Januar 1997 zwei- bis dreimal monatlich unter anderem Oxalat im Aerosol untersucht, das je nach Wetterlage aus marinen oder von ostasiatischen Industrieregionen stammte (MATSUMOTO et al., 1998). Alle Tagesproben wurden an trockenen Tagen erhalten, Windrichtungen aus der lokalen Siedlung wurden ausgeschlossen. Oxalat ist zur Hälfte in feinen Partikeln (unter 2 μm Durchmesser) und in guter Korrelation zu Radon als Leitsubstanz für kontinentale Luftmassen gefunden worden, so dass Ferntransport aus industrialisierten Gegenden angenommen werden kann. Der Jahresgang zeigt hohe Konzentrationen von November bis Mai; im Gegensatz dazu weist der Jahresgang der photochemischen Produktion hohe Aktivität während Frühjahr und Sommer auf. Würde für Oxalsäure ein photochemischer Prozess als Quelle angenommen, sollte sie entsprechend im Frühjahr/Sommer ihre höchsten Konzentrationen aufweisen. Die an dem in dieser Studie gewählten Messort vorherrschenden meteorologischen Bedingungen haben jedoch selbst einen ausgeprägten Jahresgang (kontinentale Anströmung im Winter, indiziert durch hohe Radon- und Ozonkonzentrationen). Deshalb kann über den Anteil an photochemischer Bildung als Quelle für Oxalsäure nichts ausgesagt werden.

LUDWIG und KLEMM (1988) haben mit einem fünfstufigen BERNER-Impaktor das Aerosol in Bayreuth (städtisch), Rotmain („suburban“) und Wülfersreuth (ländlich) im Winter 1986/87 untersucht. Aus methodischen Gründen konnten sie Oxalsäure nicht messen, auch von Malonsäure wird nicht berichtet. Bernsteinsäure wird in der Feinaerosolfraktion (hier $d < 1,35 \mu\text{m}$) gefunden. Als Indiz für die Anwesenheit nicht identifizierter und quantifizierter Säuren wird die pH-Abhängigkeit der Pufferkapazität ($\beta(\text{pH}) = \text{dc}_{\text{zugegebene Base}} / \text{dpH}$) des wässrigen Aerosolextraktes verwendet. Eine während einer Smogepisode gewonnene Probe zeigt bei pH 4,2 eine höhere Pufferkapazität als die aus den identifizierten Säuren (organische Säuren, HSO_4^- , NH_4^+ , Al^{3+}) berechnete. Da die üblicherweise als am höchsten konzentrierte Dicarbonsäure vorkommende Oxalsäure in die Berechnung nicht mit eingegangen ist, kann auf diese Weise leider nicht die Anwesenheit weiterer Säuren über Oxalsäure hinaus postuliert werden.

Die Zusammensetzung antarktischen Aerosols wird durch biologische Quellen sowie Photochemie bestimmt, aber nur unwesentlich durch den Ferntransport aus

anthropogenen Quellen (KAWAMURA et al., 1996b). Die Autoren berichten über vier Proben aus verschiedenen Jahreszeiten von der Syowa-Station in der Antarktis. In der Probe aus dem Sommer (Dezember) ist Bernsteinsäure sehr hoch konzentriert (61,5 ng/m³, entspr. 69 % der untersuchten Säuren), was auf photochemische Bildung aus marinen biogenen Vorläufersubstanzen zurückgeführt wird. Die ebenfalls zur Begründung einer photochemischen Bildung herangezogenen Vergleiche der Säurekonzentrationen mit der Solarstrahlung zeigt allerdings für Bernsteinsäure eine schlechtere (wenn auch hohe positive) Korrelation als für C2-, C3- und C5-Dicarbonsäuren. Ein weiterer Hinweis auf die Quelle(n) sind die von den Autoren zitierten Berichte von in antarktischen Aerosolen gefundenen 4-Oxocarbonsäuren. Das Überwiegen von Oxalsäure in den Proben, die nicht aus dem Sommer stammen, führen die Autoren jedoch auf aus mittleren Breiten ferntransportierte Aerosole zurück. Sie schlagen die folgende Abbaukette vor:



In arktischen Aerosolen und in Schneeproben aus Alaska haben LI und WINCHESTER (1993) im Frühjahr 1989 unter anderem die Konzentration von Oxalsäure untersucht. Zu dieser Jahreszeit ist der anthropogene Transport von nicht aus dem Seesalz stammenden Sulfat (nss-Sulfat für „non-sea-salt“-Sulfat) aus mittleren Breiten am stärksten. Oxalat ist in den untersuchten Größenklassen (kleiner bzw. größer 1 µm) in der größeren etwas höher konzentriert, das Verhältnis zu nss-Sulfat ist in den feinen Partikeln daher geringer als in den gröbereren. Der Anteil schwankt beträchtlich aufgrund stark unterschiedlicher nss-Sulfatgehalte. Im Schnee ist das Verhältnis $c_{\text{Oxalat}}/c_{\text{nss-Sulfat}}$ deutlich höher als im Aerosol.

KAWAMURA et al. (1996a) haben rund 50 Wochenproben während eines Jahres (1987 - 1988) in Alert, einem arktischen Standort in Kanada, erhalten. Mit diesem Datensatz untersuchen sie anhand der jahreszeitlichen Variabilität sowie des Verteilungsmusters einzelner Säuren die photochemische Bildung sowie den Ferntransport. Hier machen auch C2-, C3- und C4-Dicarbonsäuren den Hauptanteil (80 %) der Dicarbonsäuren aus. Die ungesättigten Malein-, Fumar- und Methylmaleinsäuren waren deutlich geringer konzentriert als die entsprechenden gesättigten Säuren. Maleinsäure und auch Glyoxylsäure und Glyoxal waren jedoch im Winter (bis Frühling) relativ hoch konzentriert. Glyoxal wird allerdings auch in der Gasphase erwartet, so dass die gefundenen Werte nicht zwingend der

Gesamtkonzentration entsprechen. Die Dicarbonsäuren sind im Herbst und Frühling besonders hoch konzentriert, während die Konzentrationen von ω -Oxo-Säuren und Dialdehyden nur im Frühjahr ansteigen. Während des Frühlings sinkt der relative Anteil von Oxalsäure stark ab (52 % gegenüber 85 % im Herbst, im Mittel 66 % bezogen auf C2- bis C5-Dicarbonsäuren). Die dreiwöchige Verzögerung der Frühjahrsspitze von Bernsteinsäure gegenüber Malon- und Glutarsäure wird auf unterschiedliche Quellen zurückgeführt. In Proben von Anfang Oktober steigt der Gehalt der C7- bis C11-Dicarbonsäuren auf Werte wie die von Bernstein- und Glutarsäure an, gleichzeitig mit einer Erhöhung des „carbon-preference-index“ (CPI). Dieser als der Quotient aus den Konzentrationen der Säuren mit ungeradzahlgiger Anzahl Kohlenstoffatome und denen mit geradzahlgiger Anzahl definierte Index ist ein Maß für den biogenen Anteil an den Fettsäuren und deutet so auf einen starken Einfluss biologischer Quellen hin. Der Jahresgang von verzweigten Säuren entspricht dem bisher beschriebenen, aber interessanterweise zeigen Malein- und Fumarsäure ein völlig anderes Verhalten: Die Maleinsäurekonzentration hat einen Jahresgang, der langsam zum Winter zu- und zum Sommer abnimmt, Fumarsäure ist in wenigen Augustproben hoch konzentriert. Glyoxylsäure weist ein Maximum im Frühling auf, die Zu- und Abnahme streckt sich über einige Wochen bis Monate. Die Konzentration von Glyoxylsäure steigt zwei Monate früher an als die von Malon- und Bernsteinsäure, das Maximum erreicht erstere zwei Wochen eher. Die Autoren schlussfolgern daraus eine Produktion von Glyoxylsäure in belasteten Luftmassen aus mittleren Breiten bei geringer Strahlungsintensität sowie deren Weiteroxidation zu Oxalsäure, die tatsächlich zwei Wochen später als Glyoxylsäure ihre höchste Konzentrationen erreicht. Glyoxal und Methylglyoxal haben einen ähnlichen Jahresgang wie Glyoxylsäure, sind jedoch etwa fünffach schwächer konzentriert. Insgesamt wird vermutet, dass die Säuren aus herantransportierten Vorläufern photochemisch gebildet werden, da ihr Auftreten mit dem von Sulfat, das auch photochemisch gebildet wird, jedoch nicht mit anthropogenen Stoffen wie Vanadium und Blei zusammenfällt. Die Divergenz zwischen Maleinsäure (Maximum im Winter) einerseits und Oxal- und Glyoxylsäure (Maximum im Sommer) andererseits wird begründet mit einem Herantransport von Produkten aus anthropogenen Emissionen, der im Winter nur zu Malein-, im Sommer jedoch weiter bis zu C2-Säuren führt.

In und um Helsinki haben KERMINEN et al. (2000) ein Jahr lang (Mai 1996 bis Juni 1997) Ein- und Zweitagesproben mit einem BERNER- und einem virtuellen Impaktor (Partikel impaktieren nicht auf Prallplatten, sondern werden mittels unterschiedlich schneller Luftströme nach ihrer Größe klassiert) gesammelt. In dem Zeitraum wurden 23 direkte Vergleichsmessungen mit beiden Impaktoren nebeneinander durchgeführt. Der virtuelle Impaktor zeigte stets eine erhöhte Menge Dicarbonsäuren (Faktor 1,2 bis 4,8) im Vergleich zum BERNER-Impaktor, während die Massen und Natrium, Sulfat sowie Methansulfonat (MSA) auf beiden Impaktoren vergleichbar abgeschieden wurden (Faktor 1,0 bis 1,5), allerdings wurde in einigen Sommerproben im virtuellen Impaktor mehr Sulfat und MSA gefunden. Als Erklärung schlagen die Autoren vor:

- 1) evaporative Verluste an Dicarbonsäuren im BERNER-Impaktor, weil die nicht-flüchtigen Ionen in den in Frage kommenden Proben im BERNER-Impaktor nicht verringert auftraten und
- 2) Bildung der Schwefel-haltigen Komponenten (Sulfat, MSA) im Sommer im virtuellen Impaktor durch (Oxidations-)Reaktionen (aus Schwefeldioxid bzw. Dimethylsulfid/Dimethylsulfoxid), da ein inniger Kontakt zwischen gesammelter partikulärer Phase und zu sammelnder Luft an der Filteroberfläche besteht.

Kein Jahresgang kann bei Natrium und Sulfat festgestellt werden, MSA zeigt im Sommer höhere Konzentrationen. Die Dicarbonsäuren haben im Winter ein Konzentrationsminimum, Oxal- und Malonsäure zeigen Maxima in Frühjahr und Herbst, während der Jahresgang von Bernsteinsäure dem von MSA ähnelt, wenn der zeitliche Verlauf betrachtet wird. Korrelationsrechnungen ergeben davon etwas abweichend eine hohe Korrelation zwischen den Säuren (besonders zwischen Malon- und Bernsteinsäure) und eine schwache bis verschwindende Korrelation der Säuren mit MSA ($r^2 \leq 0,40$). Für die Entstehungsgeschichte bzw. Quellenzuordnung werden die zeitgleich erhaltenen Proben aus den unterschiedlichen Beprobungsorten verglichen: im Großen und Ganzen sind keine starken Unterschiede festzustellen, Oxal- und Malonsäure haben an der innerstädtischen Station (Helsinki) etwas höhere Konzentrationen als an der 25 km nordwestlich von Helsinki in einem Wald betriebenen Station (Faktor 1,3 - 1,6). Die Zusammensetzung scheint also eher durch meteorologische und während des Ferntransports wirkende Einflüsse bestimmt. Die Impaktormessungen zeigen, dass der größte Anteil der Dicarbonsäuren, wie auch von Sulfat und MSA, in Partikeln mit Durchmessern unter $2,3 \mu\text{m}$ enthalten sind (67 - 90 %). Konkrete Aussagen über

Beiträge einzelner Quellen oder Reaktionswege halten die Autoren auch hier für schwierig, das Auftreten des Maximums vom Verhältnis $c_{\text{Bernsteinsäure}}/c_{\text{Malonsäure}}$ im Frühjahr interpretieren sie als Widerspruch zu dem von KAWAMURA und IKUSHIMA (1993) für Phasen hoher photochemischer Aktivität postulierten Reaktionsweg



SCHRÖDER (1991) hat in vier Feldkampagnen Filterproben gesammelt (Duisburg, Freiburg, Birkenfeld, Holzkirchen) und u.a. wasserlösliche Dicarbonsäuren untersucht. Aufgrund der jahreszeitlichen Variabilität (hohe Konzentrationen im Sommer, allerdings an unterschiedlichen Standorten) vermutet die Autorin einen Zusammenhang mit Oxidantien. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt auf der Quellenzuordnung anhand des schon früher erwähnten „carbon preference index“ (CPI, S. 17), um den biogenen Anteil an den Fettsäuren abzuschätzen.

Insbesondere mit Fragen der zeitlichen Variabilität und des Ferntransports von Dicarbonsäuren haben sich SATSUMABAYASHI et al. (1990) beschäftigt. Sie untersuchten in den Sommern 1983 und 1986 die Aerosolzusammensetzung an zwei Stationen, die bei bestimmten charakteristischen Wetterlagen in Lee des Großraums Tokio liegen, etwa 100 und 150 km entfernt von dort (Trajektorie). Während der Experimente wurde an 16 Stationen entlang der Trajektorie Spurengase und meteorologische Parameter erfasst. Die Autoren finden einen Tagesgang bei den Konzentrationen von Malon-, Bernstein- und Glutarsäure, der zeitlich dem von Ozon entspricht (also Maximum am Nachmittag und Minimum in den frühen Morgenstunden). Der Tagesgang unterscheidet sich von dem der CO- und NO_x-Konzentrationen, so dass Primäremissionen von Kraftfahrzeugen als Quelle nicht in Frage kommen. Weiterhin machen die Autoren die Annahme, dass die Säuren aus Vorläufern gebildet werden, die im Wesentlichen aus Verbrennungsabgasen stammen, und dort im konstanten Verhältnis zum quasi inerten Acetylen emittiert werden. So können sie berechnen, dass rund 80 % der Säuren während des Transportes über 150 km photochemisch gebildet werden. Allerdings wird dann davon ausgegangen, dass lokale Emissionen keine Rolle spielen.

In Tab. 2-3 sind die verfügbaren Literaturwerte zusammengestellt. Neben den geographischen und jahreszeitlichen Angaben sind auch die gefundenen Konzentrationen und Massenbrüche sowie die verwendeten Sammel- und Analysenmethoden aufgeführt. Es ist die Tendenz zu hohen Konzentrationen in den dicht besiedelten und

industrialisierten Gegenden sowie zu einem Jahresgang mit Maxima in den Monaten mit hoher biologischer Aktivität und Sonnenscheindauer zu erkennen.

Gerade durch die enorme Vielzahl im Aerosol existierender organischer Stoffe liegt der Gedanke nahe, diese als Hinweise auf einzelne Quellen zu verwenden. Die in dieser Arbeit untersuchten Dicarbonsäuren eignen sich jedoch nur indirekt für solche Zuordnungsstudien, da sie sich während des Transportes nicht konservativ verhalten, sondern in unterschiedlichem Maße gebildet werden (SCHAUER et al., 1996). Ziel der Untersuchungen ist nicht nur eine Bestandsaufnahme, sondern eine Klärung der luftchemischen Mechanismen, die zur Bildung der Dicarbonsäuren führen.

Tab. 2-3: Feldmessungen von niedermolekularen Dicarbonsäuren gemäß Literatur

Ort	Mess- periode ²⁾	n	c (ng/m ³)	x (mg/g)	Bemerkungen ¹⁾	Quelle ³⁾
<u>städtisch/industriell</u>						
Leipzig	6-7	24	420	14	F, IC	diese Arbeit
Eichstädt	7-8	22	359	13	F, IC	diese Arbeit
Tokio	4-2	13	480	7,1	F, GCbutyl	KaIk93
Tokio	S	2	2250	12,8	F, GCbutyl	SeKa94
Tokio	W	5	530	3,4	F, GCbutyl	KaIk93
Tokio	W	2	890	5,0	F, GCbutyl	SeKa94
Duisburg	1-2	28	518	n.b.	F, GC	Sch91
Freiburg	3-4	27	951	n.b.	F, GC	Sch91
Helsinki	5-5	63	ca. 150	n.b.	I, IC <2,3 >2,3	Ker00
<u>ländlich/kontinental</u>						
Merseburg	11-12	22	73	3,9	F, IC	diese Arbeit
Eningen	3	7	44	1,8	F, IC	diese Arbeit
Falkenberg	7-8	21	513	23	F, IC	diese Arbeit
Birkenfeld	4-5	15	1012	n.b.	F, GC	Sch91
Holzkirchen	6-7	17	624	n.b.	F, GC	Sch91
Helsinki	5-5	60	ca. 100	n.b.	I, IC <2,3 >2,3	Ker00
<u>ländlich/marin</u>						
Kap Arkona	2-3	20	195	9,3	F, IC	diese Arbeit
<u>marin/entlegen</u>						
zentr. N-Pazifik	S	6	233	0,6		KaUs93
<u>Hintergrund</u>						
Arktis (Alert, Kanada)	7-7	47	25	n.b.	F, GCbutyl	KaKaBa96
Arktis (Finnland)	S	12	ca. 40	n.b.	I, IC	Ker99
Antarktis (Syowa)	3-12	4	6-89	n.b.	F, GCbutyl <0,7	KaSe96
Sonnblick, Kärntner Alpen	S	3	172	n.b.	GCpropyl	LiPu99
Barrow, Alaska	3-4	70	156	n.b.	F, IC <1 >1	LiWi93

1) F-Filter, I-Impaktor; IC-Ionenchromatographie, GCpropyl/butyl-Gaschromatographie nach Derivatisierung mit Propanol/Butanol, <n/>n-Partikel < bzw. > n µm aerodyn. Durchmesser

2) Monate oder S - Sommer, W - Winter

3) Quellen: KaKaBe96 – KAWAMURA et al., 1996; Ker99 – KERMINEEN et al. 1999; KaSe96 – KAWAMURA et al., 1996b; KaUs93 – KAWAMURA und USUKURA, 1993; LiPu99 – LIMBECK und PUXBAUM, 1999; Kalk93 – KAWAMURA und IKUSHIMA, 1993; SeKa94 – SEMPERE und KAWAMURA, 1994; Sch91 – SCHRÖDER, 1991; LiWi93 – LI und WINCHESTER, 1993; Ker00 – KERMINEEN et al., 2000

Dazu gehört die Identifizierung von den Quellen, die die Säuren primär emittieren, sowie solcher, die die Vorläufersubstanzen für die sekundäre photochemische Bildung der Säuren emittieren. Im Gegensatz zur relativ einfachen Messung primärer Emissionen ist die Zuordnung einzelner Produkte photochemischer Prozesse in der Umwelt zu einzelnen Edukten und Quellen schwierig. Gerade wegen der enormen Vielzahl im Aerosol existierender organischer Stoffe liegt der Gedanke nahe, diese als Hinweise auf einzelne Quellen zu verwenden. Die in dieser Arbeit untersuchten Dicarbonsäuren eignen sich jedoch nur indirekt für solche Zuordnungsstudien, da sie sich während des Transportes nicht konservativ verhalten, sondern in unterschiedlichem Maße gebildet werden (SCHAUER et al., 1996).

2.4.3 Bildung und Reaktionen von Säuren in Laborexperimenten

Die Bildung der Säuren in der Atmosphäre wird hauptsächlich in Smogkammern untersucht, in denen Spurengase in der Zusammensetzung bekannter Emissionsmuster einzelner Quellen (z.B. Kraftfahrzeuge) nachempfunden werden. Diese Mischungen werden dann Sonnen- und/oder UV-Strahlung und Oxidantien (NO_x , O_3 , OH, H_2O_2) ausgesetzt. Nach einer gewissen Bestrahlungs- und Reaktionszeit werden die entstandenen Produkte analysiert. Für eine umfassende Charakterisierung der Produkte ist eine aufwendige Analytik notwendig, die sowohl die Gas- als auch Partikelphase berücksichtigt. Die meisten Untersuchungen beziehen sich entweder auf für Kraftstoffe typische Aromaten (DUMDEI und O'BRIEN, 1984; YU et al., 1997; BIERBACH et al., 1994; SMITH et al., 1998) oder auf die aus biologischen Quellen emittierten Isoprene (GROSJEAN und GROSJEAN, 1999; HOFFMANN et al., 1997; YU et al., 1995).

Die Oxidation der hauptsächlich aus Kraftstoffen stammenden BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol und andere Alkylbenzole) wird durch das OH-Radikal initiiert (YU et al., 1997; SMITH et al., 1998). Dabei entstehen nach mehreren Reaktionsschritten einige Produkte unter Ringöffnung und andere unter Beibehaltung der Ringstruktur. Wird die aromatische Struktur beibehalten, entstehen substituierte Benzaldehyde und Phenole sowie Nitroaromaten und -phenole als stabile Produkte (DUMDEI und O'BRIEN, 1984; KLOTZ und BECKER, 1998). Die Ringöffnung führt meist zu einem Produkt, das zwei ehemalige Ringatome enthält, sowie zu einem aus den übrigen vier Atomen gebildeten Produkt (DUMDEI und O'BRIEN, 1984). Durch die unterschiedlichen Substituenten

und Angriffsstellen der primären Oxidantien entstehen verschiedene primäre und sekundäre oxidierte Produkte, wie in Tab. 2-4 zusammengefasst.

In zwei der aufgeführten Studien wurde auch die partikuläre Phase nach Sammlung auf Filtern beprobt (FORSTNER et al., 1997; KLEINDIENST et al., 1999). DUMDEI und O'BRIEN (1984) sammelten die kondensierten Produkte durch Spülung des Reaktionsgefäßes. YU et al., (1997) und SMITH et al., (1998) führten die Luft mit den Reaktionsprodukten durch die Reagenzlösung zum Derivatisieren. Auch hier sollten aufgrund der Versuchsdurchführung die kondensierten Substanzen erfasst worden sein. Die bei Ringspaltung als Primärprodukte entstehenden ungesättigten 1,4-Dicarbonylverbindungen werden weiter in der Gasphase oxidiert (BIERBACH et al., 1994). Die dabei auftretenden Produkte sind 3H-Furan-2-on (2 h, 4h), 5-Methyl-3H-furan-2-on (< 1 h, 3 h) und Maleinsäureanhydrid (-, 5 d). In Klammern angegeben ist die Lebensdauer für Oxidation durch NO₃- und OH-Radikale. Maleinsäure(anhydrid) ist also das einzige über mehrere Stunden stabile (gasförmige) Produkt bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Da für die ungesättigten 1,4-Dialdehyde keine anderen Vorläufer als BTX-Aromaten bekannt sind, schlagen die Autoren Maleinsäure als Hinweis und Maß für solche Emissionen vor. Wird die Kammer UV-Strahlung ausgesetzt, werden auch die weiteren Oxidationsprodukte Kohlenmonoxid und -dioxid sowie Ameisensäure gefunden.

Bei der Oxidation von Terpenen bilden sich neben den Hauptprodukten Formaldehyd, Methacrolein, Methylvinylketon und 3-Methylfuran, die 55 - 65 % der Eduktmasse (bezogen auf C) darstellen, multifunktionelle Di- und Hydroxycarbonylverbindungen (YU et al., 1995). Die Proben wurden gewonnen, indem Teile der Kammerluft durch Wasser gesogen wurden. Es wurden also gasförmige und partikulär gebundene wasserlösliche Produkte extrahiert. Die gasförmigen Terpene α - und β -Pinen, Camphen, Caren und Limonen werden innerhalb weniger Stunden hauptsächlich durch OH-Radikale oxidiert (SEINFELD und PANDIS, 1998). Einige primäre Oxidationsprodukte sind in Kammerexperimenten identifiziert worden (HOFFMANN et al., 1997). Das Bildungspotential für organische Sekundäraerosole mehrerer biogen emittierter Stoffe nach Oxidation mit O₃, NO₃ bzw. OH wurde in Kammerstudien untersucht (GRIFFIN et al., 1999), allerdings ohne einzelne Produkte zu identifizieren. Die Autoren arbeiten teilweise mit Ammoniumsulfataerosolen, um Kondensationskerne für die organischen Oxidationsprodukte zur Verfügung zu stellen.

Tab. 2-4: Produkte der Photooxidation von Toluol, nach Literaturangaben

	Struktur ¹⁾	Smi98 ²⁾	Yu97 ³⁾	Dum84 ⁴⁾	For ⁵⁾	Kle ⁶⁾
Glycolaldehyd	c2O		+			
Glyoxal	c2O2	+	+	+		
Hydroxyaceton	c3OOH		+			
Methylglyoxal	c3O2	+	+	+		
Buten-3-on	c4OE			+		
Butendial	c4O2E	+	+	+		+
Butandion	c4O2		+	+		
Hydroxy-3-oxobutanal	c4O2OH		+	+		
Hydroxybutendial	c4O3			+		
4-Oxo-2-pentenal	c5O2E	+	+	+		+
5-Oxo-1,3-hexadien	c6OE2			+		
1-Hexen-4,5-dion	c6O2E			+		
3-Hexen-2,5-dion	c6O2E					
4,5-Dioxohexenal	c6O3E			+		
6-Oxo-2,4-heptadienal	c7O2E2			+		
2-Heptenal-5,6-dion	c7O3E			+		
Essigsäure	c2A	+		+		
Benzaldehyd		+		+		+
Benzoessäure		+		+	+	
Hydroxybenzaldehyd				+		
Kresol		+		+		+
Nitrokresol						+
Phenol						
Dihydroxytoluol				+		
Nitrotoluol		+		+		+
Dinitrotoluol				+		
Nitrophenol				+		
Methylnitrophenol					+	
Nitrobenzaldehyd				+		
Nitrokresol				+		
Benzylnitrat				+		
3-Methyl-5(2H)-furanon		+				
Acetylfuran		+				
Furfural						+
5-Methylfural		+				
2,5-Furandion					+	
3-Methyl-2,5-furandion					+	
Dihydro-2,5-furandion					+	
2-Methylfuran						
Oxalsäure						+
Maleinsäure						+
Methylmaleinsäure						+

1) angegeben ist Anzahl von Kohlenstoffatomen nach c, von Carbonylgruppen nach O, von Hydroxygruppen nach OH, von Carboxylgruppen nach A, Doppelbindungen nach E

2) SMITH et al., 1998; Primärprodukte der Toluoloxidation

3) YU et al., 1997; Ergebnisse des Toluol-Experiments aufgeführt

4) DUMDEI und O'BRIEN, 1984

5) FORSTNER et al., 1997; Ergebnisse des Toluol-Experiments aufgeführt, nur Stoffe mit > 5 % Ausbeute

6) KLEINDIENST et al., 1999; Ergebnisse des Toluol-Experiments aufgeführt

Weiterhin wurden theoretische Überlegungen angestellt, welche Stoffe aufgrund ihrer physiko-chemischen Eigenschaften (Wasserlöslichkeit, Dampfdruck) in der partikulären Phase überhaupt erwartet werden können (SAXENA und HILDEMANN, 1996) und welche möglichen Vorläufersubstanzen aufgrund bekannter Gasphasenreaktionen (bei Annahme einer Gasphasenoxidation mit anschließender Kondensation) die experimentell gefundenen Stoffe im Sekundäraerosol erklären können (PUN et al., 2000). Die erste Arbeit findet einige Gruppen von Substanzen, die als Bestandteile der wasserlöslichen Aerosolfraction in Frage kommen: mehrwertige Carbonsäuren und Alkohole, Ketocarbonsäuren, Aminosäuren sowie „verschiedene multifunktionelle Stoffe“. Nicht erwartet werden dagegen einwertige Carbonsäuren und Alkohole, Carbonylverbindungen, Ether und Alkylnitrate. In der Arbeit von PUN et al. (2000) werden aus der ersten Gruppe die Amine nicht untersucht, da sie vermutlich nicht photochemisch, sondern biochemisch synthetisiert werden. Für Dicarbonsäuren kann kein bekannter Vorläufer benannt werden, aus dem sie in einem Schritt gebildet werden könnten (Produkte der ersten Generation). Aus den kinetischen (und thermodynamischen) Daten der einzelnen Reaktionen wird die relative Bedeutung einzelner Reaktionswege abgeleitet: es wird ein Index (SFI für: „secondary-aerosol formation index“) für die Fähigkeit, organische Sekundäraerosole zu bilden, aus Geschwindigkeitskonstante, Stöchiometrie und Oxidantienkonzentration gebildet, der ein Maß für den Anteil einzelner Bildungswege in unterschiedlichen Umgebungen (Oxidantienmenge) ist. Wegen mangelnder Daten können auf diese Weise Aussagen nur für Substanzgruppen getroffen werden, nicht aber für einzelne Stoffe. Von den partikulär zu erwartenden Gruppen (nach SAXENA und HILDEMANN, 1996) haben Polyhydroxycarbonylverbindungen den höchsten SFI, gefolgt von Ketosäuren und Polyhydroxysäuren.

2.5 Andere polare Substanzen

Außer den Säuren sind ferner aufgrund primärer oder sekundärer Bildung folgende Substanzgruppen im Aerosol vorhanden oder zu erwarten: Polyole (WAUTERS et al., 1979; SAXENA und HILDEMANN, 1996), Aminosäuren (MILNE und ZIKA, 1993), Phenole, Nitroaromaten, Nitrophenole (BELLOLI et al., 1999), Nitroalkane (WERNER et al., 1999; KASTLER und BALLSCHMITER, 1999). Die in der Luft vorhandenen Mengen dieser Stoffgruppen können aufgrund spärlicher Messungen nur für wenige Einzelfälle angegeben werden. Jedoch sind einzelne Stoffe in sehr hohen, mit Oxalsäure

vergleichbaren Konzentrationen gefunden worden: Phenol und p-Nitrophenol mit 400 und 300 ng/m³ im Frühsommer in Mailand (BELLOLI et al., 1999). Als Summe verschiedener Aminosäuren wird vereinzelt bis zu etwa 200 ng/m³ angegeben (MILNE und ZIKA, 1993).

Makromolekulare Substanzen wurden von KUNIT und PUXBAUM (1996) in Wiener Luft gefunden: sie haben enzymatisch Zellulose in Konzentrationen zwischen 100 und 900 µg/m³ im Zeitraum September bis November 1994 bestimmt. Diese Werte entsprechen 0,6 % der Aerosolmasse, liegen also in der gleichen Größenordnung wie die in vergleichbaren Proben gefundenen Anteile von Dicarbonsäuren im Aerosol. In Proben aus eher ländlichen Gegenden fanden die Autoren im Winter 6 % Zellulose, so dass man hier von einer Hauptkomponente sprechen könnte, wenn sich diese bisher nur in dieser Arbeit kurz erwähnten Werte bestätigten. Die enzymatische Bestimmung ist ein Beispiel für eine Analysemethode, mit der nicht einzelne Substanzen, wie bei den chromatographischen Verfahren, erfasst werden, sondern eine ganze Gruppe anhand einer speziellen Bindungsart detektiert wird.

HAVERS et al. (1998) haben eine sogenannte Huminstoff-ähnliche Fraktion aus Aerosolproben aus Dortmund und dem Sauerland isoliert und mit IR- und NMR-Spektroskopie charakterisiert. Diese Fraktion stellt 1,5 bis 2 % des insgesamt vorhandenen Kohlenstoffs dar, entsprechend 0,2 bis 0,5 % der Gesamtaerosolmasse. Diese Fraktion besteht in Standardmaterial (SRM1648, Luftstaub aus St. Louis, USA) zum großen Teil (> 80 %) aus Molekülen mit Molmassen kleiner als 1000 g/mol, über deren Identität aber nur spekuliert werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die organische Partikelfraktion troposphärischer Aerosole zu jeweils bis zu einigen Prozent aus Dicarbonsäuren, Alkanen/Paraffinen, Alkoholen, Phenolen sowie makromolekularen Substanzen besteht. Unbekannt ist immer noch etwa 80 % der organischen Fraktion, bezogen auf die Masse. Die organische Fraktion ist zu 50 bis 80 % wasserlöslich.

3 Analytische Methoden und Vorversuche

Die während der Feldmessungen gesammelten Proben sind mit vielen unterschiedlichen Methoden untersucht worden. Einige der Methoden sind bereits etablierte Verfahren gewesen, andere wurden im Rahmen dieser Arbeit weiterentwickelt. Im Folgenden werden alle verwendeten Methoden und gegebenenfalls die für die Entwicklung nötigen Vorversuche beschrieben.

3.1 Probenahme

Praktisch jeder analytische Prozess beginnt mit der Probenahme. Sie ist wesentlich für Aussagekraft der analytischen Methode und muss von Beginn an bedacht und in Hinblick auf die Fragestellung ausgewählt werden. In diesem Abschnitt werden die für die Aerosol-Probenahme verwendeten Geräte und Prozeduren beschrieben.

3.1.1 Aerosol-Probenahme auf Filtern

Die Filterprobenahme wurde mit einem Staub-Sammelgerät („high-volume“, DHA-80, Riemer) durchgeführt. Das Gerät ist mit einer Durchflussregelung sowie einem automatischen Probenwechsler ausgestattet. Der Ansaugkopf befindet sich in 250 cm Höhe über dem Boden. Kreisförmige Quarzfaserfilter (MK360, Munktell, Schweden) mit 15 cm Durchmesser wurden mit Flussraten zwischen 300 und 800 L/min beprobt. Der Unterdruck am Filter beträgt dabei typischerweise 50 bis 150 mbar. Diese Filtersorte wurde verwendet, da sie bezüglich der organischen Säuren die geringsten Blindwerte aufweist und da sie auch für die Elementanalytik mit Röntgenfluoreszenz (HAUPT, 1999) sowie für die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung (u.a. WASSMANN, 1995) geeignet ist. Die obere Abscheidegrenze des Gerätes liegt bei 23 μm aerodynamischem Partikeldurchmesser (RIEMER, 1999). Die Homogenität der Filterbelegung wurde untersucht, die Ergebnisse sind im Abschnitt 3.6 dargestellt.

3.1.1.1 Abhängigkeit der Beprobungseffizienz von der Windgeschwindigkeit

Für die Beprobung von Aerosolen ist eine iso-kinetische Probenahme einzuhalten, damit nicht nach Partikelgröße diskriminiert wird (BERGER, 1990, und darin zitierte Literatur). Da zur Überprüfung der verwendeten Ansaugsonde keine Prüfaerosole zur Verfügung standen, wird anhand der abgeschiedenen Elementmengen in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit untersucht, ob bestimmte, für den Fein- und insbesondere

den Grobstaub typische Elemente eine Abhängigkeit vom Wind zeigen. Als Feinstaubelemente werden in Leipzig (Sulfat-)Schwefel und Blei verwendet, als Grobstaubelemente Eisen, Kalium, Calcium und Titan.

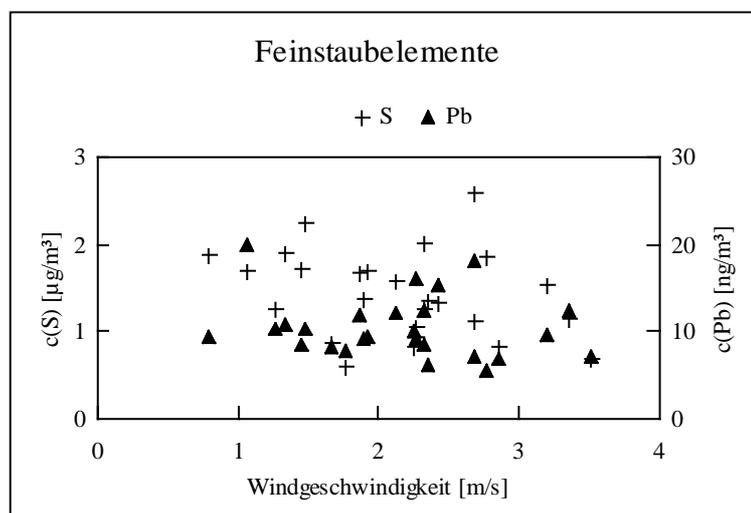


Abb. 3-1a: Abhängigkeit der in Leipzig gemessenen Feinstaub-Elementkonzentrationen von der Windgeschwindigkeit

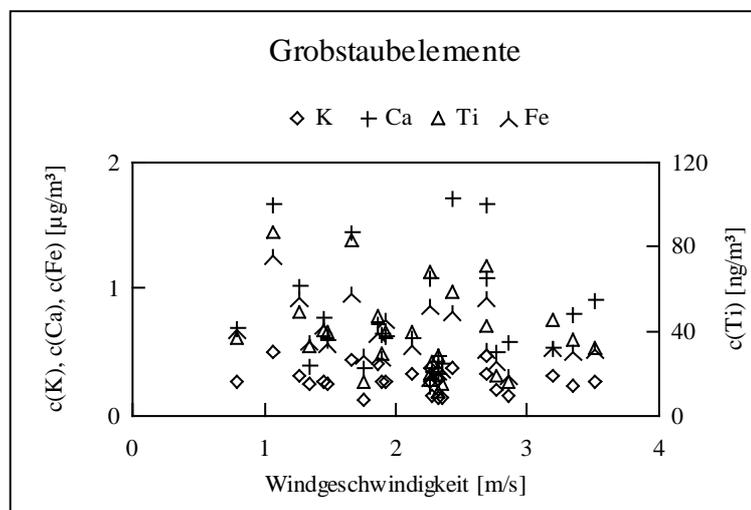


Abb. 3-1b: Abhängigkeit der in Leipzig gemessenen Grobstaub-Elementkonzentrationen von der Windgeschwindigkeit

Die Diagramme in Abb. 3-1a-b zeigen die gefundenen Elementkonzentrationen in Leipzig im Sommer 1999, aufgetragen gegen die jeweilige Windgeschwindigkeit. Es ist zu sehen, dass keine Diskriminierung nach Partikelgröße stattfindet. Diese Abschätzung ist zwar nicht so aussagekräftig wie eine Untersuchung mit Prüfaerosolen definierter Größe, aber sie zeigt, dass keine gravierenden Einflüsse durch die Windgeschwindigkeit

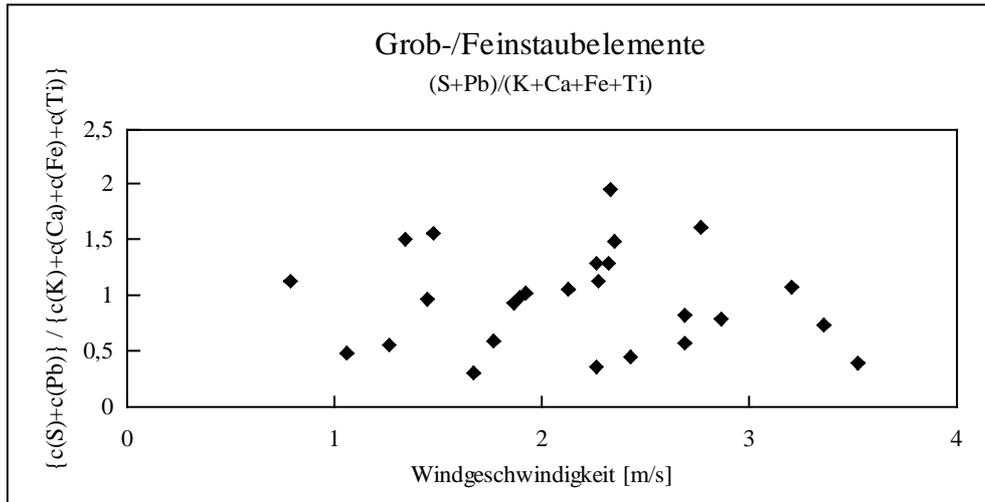


Abb. 3-1c: Abhängigkeit der in Leipzig gemessenen Elementkonzentrationen von der Windgeschwindigkeit

bestehen. Bei hohen Windgeschwindigkeiten zeichnen sich sowohl für die Fein- als auch die Grobstaubelemente etwas geringere Konzentrationen ab. Diese Verringerung ist für beide Gruppen vergleichbar, wie das Verhältnis in Abb. 3-1c zeigt. Dies könnte auf eine generell geringere Sammeleffizienz des Sammlers deuten. Da diese Aussage aber nur auf drei Proben bei Windgeschwindigkeiten über 3 m/s basiert, ist sie zunächst hypothetisch.

3.1.1.2 Aufbereitung der Filterproben für organische Säuren

Ein Viertel der beprobten Filter - der exakte Anteil wird durch Wägung bestimmt - wird mit Pinzetten aus Metall in kleine Stücke zerteilt. Die Filterschnipsel werden in einer mit einem Teflonstopfen verschlossenen Einmal-Spritze aus Polypropylen (mit Kautschuk-Stempel) mit 5 mL Wasser (Seralpur) bzw. 5 mL einer Lösung von 5 mg/L Trifluor-essigsäure (Merck, Uvasol) in Wasser versetzt und 15 bis 30 Minuten mit Unterstützung von Ultraschall extrahiert. Die Extrakte werden zur Entfernung von Filtermaterial und unlöslichen Rückständen sowie eventuellem mikrobiellen Befall durch Filter aus Cellulose-Mischester (CS, Langerwehe, Typ Multoclear) mit der Porenweite 0,2 µm in Glasgefäße mit Deckeldichtungen aus teflonkaschiertem Butylkautschuk filtriert. Die beschriebene Probenaufbereitung gewährleistet eine weitgehend kontaminationsfreie Arbeitsweise, da sie mit nur wenigen Arbeitsschritten auskommt. Die beprobten Filter werden von der Probenahme bis zur Aufarbeitung und die aufgearbeiteten Proben bis zur

eigentlichen Analyse bei -30°C gelagert. Experimente zur Wiederfindung sind unter Kapitel 3.3.7 beschrieben.

3.1.2 Probenahme mittels Denuder und Filterkaskade

Die Probenahme für gas- und partikelförmige Stickstoffverbindungen ist detailliert bei SCHWIKOWSKI-GIGAR (1991), SCHMOLKE (1994), BEHLEN (1996) und PLATE (2000) beschrieben. Es werden jeweils ein mit Citronensäure und ein mit Natriumchlorid beschichteter Denuder für basische bzw. saure Gase sowie eine dreistufige Filterkaskade parallel verwendet. Die Filterkaskade besteht aus einem Membranfilter aus Teflon, einem Filter aus Polyamid sowie einem mit Phosphorsäure beschichteten Papierfilter. Bei der Probenahme wurde über mehrere Stunden Luft mit einem Fluss von $1,1 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\pm 10\%$) durch die Filterkaskade und einem Fluss von $0,42 \text{ m}^3/\text{h}$ ($\pm 5\%$) durch die Denuder gesogen. Der Luftfluss wurde mit einer nachgeschalteten Gasuhr kontrolliert.

3.1.3 Impaktor-Probenahme

Für die größenklassierte Beprobung wird ein zehnstufiger Impaktor nach BERNER (1979) verwendet, wie u.a. bei SCHMOLKE (1994) beschrieben. Für erste Versuche wurden Folien aus Polycarbonat (Nucleopore PC, Costar, USA) verwendet, in späteren Experimenten Aluminiumfolie. Die Aluminiumringe werden aus Scheiben von 80 mm Durchmesser und 0,03 mm Dicke (neoLab, Heidelberg) ausgestanzt. Die Aluminiumscheiben werden vor und nach der Beprobung zur Ermittlung der Partikelmasse in den einzelnen Größenklassen gewogen. Von den beprobten Folien wird ungefähr ein Viertel (der genaue Bruchteil wird durch Abzählen der Aerosolflecken bzw. gravimetrisch bestimmt) abgeschnitten und in einem PE-Gefäß mit 1 mL Wasser (Seralpur) 30 min im Ultraschallbad extrahiert. Blindwertuntersuchungen ergaben, dass keine nachweisbaren Mengen an Chlorid, Nitrat, Sulfat und Oxalat vorliegen. Die Folien der beiden untersten Stufen werden nicht untersucht, da auf ihnen bei den verwendeten kurzen Beprobungsintervallen zu geringe Mengen an Analyten abgeschieden werden. Mit dieser Probenahmeeinrichtung liegt der untersuchte Bereich zwischen 60 nm und $16 \mu\text{m}$ aerodynamischem Partikeldurchmesser.

3.2 Messung der Partikelkonzentration (Anzahl-Konzentration)

Die Partikelkonzentration wurde bei emissionsnahen Messungen mit einem Kondensationskernzähler (TSI, Typ 3022) untersucht. Die angesaugte Luft wird durch

einen mit n-Butanol (Merck, zur Synthese) gesättigten, temperierten Raum geleitet und danach die Anzahl der Kondensationskeime anhand der Reflexionsimpulse im Laserlicht gezählt. Auf diese Weise können Partikel ab einer Größe von etwa 20 nm detektiert werden. Die obere Grenze ist nicht spezifiziert. Sie liegt jedoch so hoch, dass die Anzahl der größeren Partikel gegenüber der der Partikel mit Durchmessern unter 1 μm bei den in troposphärischen Aerosolen üblichen Größenverteilungen nicht ins Gewicht fällt.

3.3 Chromatographische Methoden

Wie bereits oben beschrieben, müssen komplexe Gemische aus ähnlichen Substanzen aufgetrennt werden, um einzelne Inhaltsstoffe der störungsfreien Detektion zugänglich zu machen. Im Folgenden werden die verwendeten chromatographischen Methoden beschrieben.

3.3.1 Umkehrphasen-Chromatographie

Für die flüssigchromatographische Untersuchung von Carbonsäuren sind prinzipiell drei Trennmechanismen möglich: Wechselwirkung der Säure in neutraler Form in sauren wässrigen mobilen Phasen an eher unpolaren stationären Phasen (Umkehrphasen-Chromatographie, dieser Abschnitt) oder an Ionen-Ausschluss-Phasen (Abschnitt 3.3.2) sowie Wechselwirkung der Anionen in wässriger basischer mobiler Phase an Ionenaustausch-Phasen (Abschnitt 3.3.4). Die Experimente zur Umkehrphasen-Chromatographie wurden mit Trennsäulen mit 4 mm Durchmesser und 25 cm Länge durchgeführt. Die stationäre Phase besteht aus LiChroSpher 100RP18EC-5 (CS, Langerwehe) und zeichnet sich durch einen hohen Kohlenstoffanteil sowie eine zweistufige Deaktivierung der Oberfläche aus. Als mobile Phase wurden die verdünnten Säuren Phosphorsäure, Schwefelsäure, Ameisensäure und Trifluoressigsäure für die Methodenentwicklung verwendet. Es wird photometrisch bei 210 nm bzw. mit einem Dioden-Array-Detektor im gesamten UV-Bereich detektiert. Die aus Aerosolextrakten erhaltenen Chromatogramme zeigen zu Beginn ein sehr starkes Signal, das auf in der Probe vorhandenes Nitrat und Sulfat zurückzuführen ist, wie ionenchromatographische Messungen mit der in Abschnitt 3.8 beschriebenen Methode ergeben haben. Bei höheren Retentionszeiten sind eine Vielzahl von mehr oder weniger gut getrennten Signalen zu finden, von denen einige gleiche Retentionszeiten aufweisen wie Referenzsubstanzen (Malon-, Bernstein-, Fumar-, Maleinsäure). Aufgrund des starken „tailing-Effektes“ (von der idealen Signalform abweichend langsames Abklingen des Signals) bei der

Elution von Nitrat ist eine Zuordnung jedoch fraglich. Es wurde deshalb erstens versucht, die anorganischen Anionen abzureichern, und zweitens, andere chromatographische Systeme zu verwenden.

3.3.1.1 Abreicherung der anorganischen Anionen

Als erstes wurde versucht, das hauptsächlich störende Nitrat durch Reduktion zu entfernen. Als Reduktionsmittel wurden Zink/Kupfer (CARLSON, 1986) und die Legierung nach Devarda (Merck; Cu-Al-Zn; MERTENS et al., 1975) eingesetzt. Je 5 mL einer Lösung aus 150 mg/L Nitrat und 1 bis 10 mg/L Malon-, Bernstein-, Wein-, Milch- und Fumarsäure als Referenzsubstanzen für organische Säuren wurde 30 min mit Reduktionsmittel und Natronlauge (pH = 13) gerührt. Anschließend wurde filtriert, mit Phosphorsäure neutralisiert und mit Phosphat-Eluent (pH = 2,5) chromatographisch getrennt. Das Nitratsignal wurde deutlich verringert, so dass die Säure-Signale besser vom Nitratsignal trennbar waren. Jedoch zeigen die aus den Signalflächen ermittelten und in Abb. 3-2 und Abb. 3-3 wiedergegebenen Ergebnisse, dass diese Methoden nicht geeignet sind, da sie die organischen Analyten verändert: Ein Chromatogramm der eingesetzten Lösung zeigt die starke Überlagerung der Säuren durch Nitrat bei frühen Retentionszeiten (Abb. 3-2a). Nach der Reduktion mit Zink/Kupfer (Abb. 3-2b) und besonders mit der Legierung nach Devarda (Abb. 3-2c) ist das vom Nitrat stammende Signal zwar verringert, die Zusammensetzung der Probe an den übrigen Bestandteilen aber auch verändert. Da das starke Matrixsignal bei frühen Retentionszeiten nach der Reduktion deutlich verkleinert ist, können im Einzelfall bestimmte Substanzen mit dieser Methode gut bestimmbar sein. Für diese Arbeit ist die Methode jedoch ungeeignet, da die Auswirkung der Reduktionsmittel auf die organischen Bestandteile nicht für alle etwaigen Analyten bekannt ist.

Weiterhin wurde die Abreicherung der anorganischen Anionen an Säulen zur Festphasen-Extraktion getestet. Ausgehend von einer Analysenvorschrift des Herstellers für Fruchtsäuren in Saft und Wein wurden wässrige Aerosolextrakte mit einem mit unpolaren Octadecyl-Gruppen inertisiertem Kieselgel im Festbett zur Entfernung unpolarer Matrixbestandteile behandelt. Die aus dieser aufgereinigten Probe erhaltenen Chromatogramme zeigten keine wesentliche Verbesserung bezüglich der nach dem Totvolumen eluierenden Stoffe.

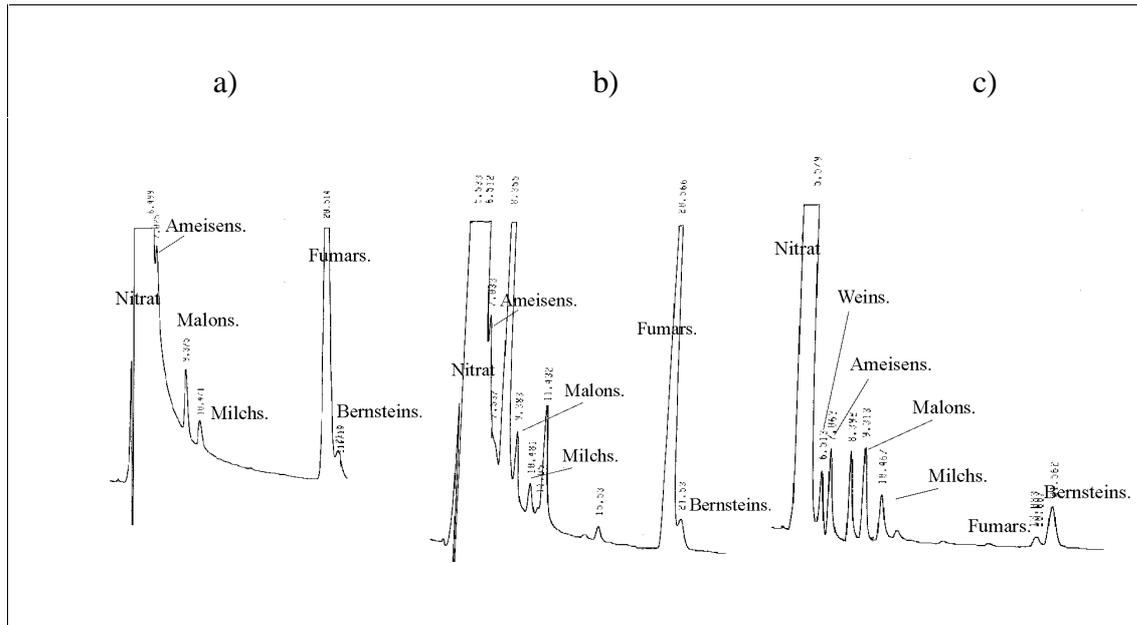


Abb. 3-2: Reduktion von Nitrat - a) Standard; b) Zn/Cu; c) Devarda; Details im Text

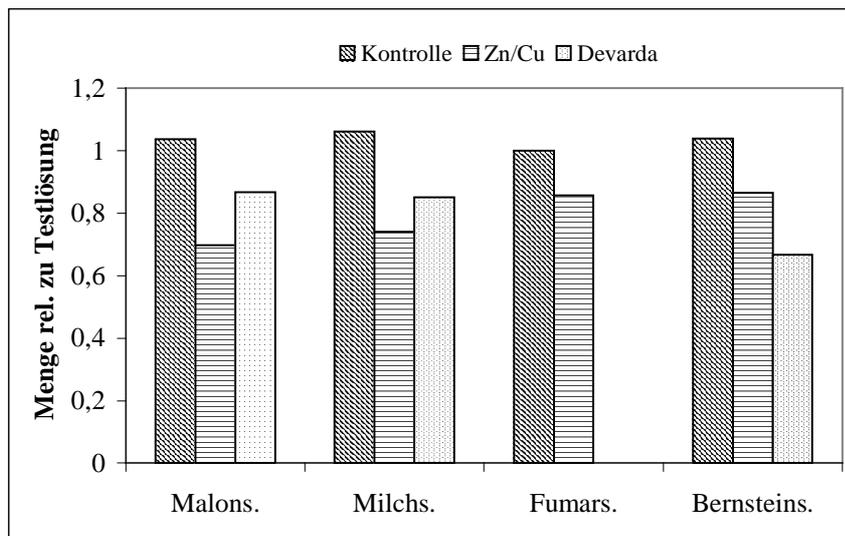


Abb. 3-3: Veränderung einiger Säurekonzentrationen nach Reduktion mit Zn/Cu bzw. Legierung nach Devarda

Eine anschließend an die oben beschriebene Prozedur durchgeführte Aufreinigung an einem Festbett aus mit starken Anionenaustauschern belegtem Kieselgel zeigte auch keine Verbesserung. Möglicherweise sind wasserlösliche huminsäureartige Stoffe, wie sie in wässrigen Aerosolextrakten jüngst beschrieben worden sind (HAVERS et al., 1999; LIKENS et al., 1983: makromolekularer ($M > 1000$ g/mol) Kohlenstoff in Regen),

die Ursache. Mit deren eigenen ionenaustauschenden Wirkungen können sie im Extrakt die Austauschwirkung des Anionenaustauschers bezüglich der chromatographischen Trennung aufgrund nahe beieinander liegender Säurestärken von Schwefelsäure (pK_a : <0 in der ersten Stufe; 1,96 in der zweiten Stufe), Salpetersäure (-1,37), Oxalsäure (1,2; 4,2), Malonsäure (2,8; 5,8), Brenztraubensäure (2,49), Maleinsäure (1,9; 6,5) beeinflussen.

3.3.2 Ionen-Ausschluss-Chromatographie

Die Ionen-Ausschluss-Chromatographie wird mit saurem Eluenten, hier mit verdünnter Schwefelsäure durchgeführt. Es wird eine Säule vom Typ ION300 (Interaction, USA) verwendet. Auch hier weisen die Chromatogramme ein sehr starkes Signal bei niedrigen Retentionszeiten auf. Diese bestehen aus Nitrat und Sulfat, das viele der nachfolgenden Substanzen überlagert und deren Bestimmung unmöglich macht. Deshalb wurde auch diese Methode nicht weiterverfolgt, sondern nach besser geeigneten Alternativen gesucht.

3.3.3 Isokratische Ionenchromatographie

Die verwendete Anlage besteht aus einer isokratischen Pumpe (tsp, Typ 3200), einer automatischen Probenaufgabe (Biotronic), einem elektrischen Injektionsventil (Rheodyne) und einer Leitfähigkeitsdetektion nach Anionensuppression (ASRS-ultra, Dionex). Die Proben werden in Gefäßen aus Polyethylen (Eppendorf) vorgelegt. Zur Trennung organischer Anionen werden an der Trennsäule AS10 (Dionex, mit Vorsäule AG10) relativ schwache Eluenten verwendet. Hier wurde der bezüglich der eingesetzten Ionenaustauscher schwache Eluent Natriumhydroxid in Konzentrationen von 50, 80 und 100 mmol/L eingesetzt. Alle mit dem Eluenten in Kontakt stehenden Bauteile bis auf eine wenige Mikroliter große Kammer im Injektionsventil sind metallfrei, um die sonst bei Verwendung von Natronlauge als Eluent beobachteten Veränderungen der Trennwirkung der Säulenmaterialien (DORN, 2000) zu vermeiden. Mit dieser Methode konnte experimentell gezeigt werden, dass organische Mono- und Dicarbonsäuren von Nitrat und Sulfat getrennt werden können. Die Säuren können aber nicht voneinander getrennt werden, so dass die im folgenden Abschnitt beschriebene Methode entwickelt und verwendet werden musste.

3.3.4 Ionenchromatographie mit Gradienten-Elution

Das Gradientensystem besteht aus einer Gradientenanlage vom Typ 4000i (Dionex) mit automatischer Probenaufgabe und pneumatische geschaltetem Injektionsventil. Die Probengefäße bestehen aus Polyethylen. Der Eluent, hergestellt aus handelsüblichem Natriumhydroxid (Merck, p.a.) wird durch einen Ionenaustauscher hoher Kapazität (ATC-1, Dionex) geleitet, um ihn von störenden Anionen zu befreien. Dieser Ionenaustauscher wird regelmäßig nach jeweils etwa 50 Proben mit Natronlauge (0,5 bis 1 mol/L) regeneriert. Die Trennung geschieht an einer Kombination aus Vor- und Hauptsäule (AG11-HC und AS11-HC, Dionex). Beide Säulen sind bei 30°C temperiert, um Verschiebungen der Retentionszeiten zu minimieren. Die Detektion findet über die Leitfähigkeit nach Suppression mit einem selbstregenerierenden Anionensuppressor (ASRS-ultra, Dionex) statt. Alle Bauteile, mit denen der Eluent Kontakt hat, sind metallfrei.

Auf Methanol als eine vom Hersteller empfohlene Komponente für die Zusammensetzung des Gradienten sollte wegen der damit verbundenen Probleme (Giftigkeit und daraus resultierende apparative Gegebenheiten, Ersatzstoffprüfung nach GefStoffV und ChemG) analog zur Literatur (KERMINEN et al., 1999) nach Möglichkeit verzichtet werden. Deshalb wurde zur Entwicklung eines Gradientenprogramms zur Trennung von wässrigen Aerosolextrakten verschiedene Gradienten im Hinblick darauf untersucht, bei welchem Programm sich organische Säuren (bzw. deren Anionen) am besten voneinander und von einer hoch konzentrierten Nitrat-/Sulfatmatrix trennen lassen. Der Eluent ist in allen Gradientenprogrammen immer Natronlauge, die verschiedenen Gradienten unterscheiden sich in der Konzentration und der zeitlichen Änderung der Konzentration des Natronlauge-Eluenten. Als am besten geeignet hat sich das folgende Eluentenprogramm herausgestellt (Tab. 3-1).

Tab. 3-1: Gradientenprogramm für AS11-HC, Methanol-frei

Zeit [min]	c(NaOH) [mmol/L]	Bemerkungen
0	0,5	Beginn isokrat.
5	0,5	Beginn Gradient
35	16,2	NaOH max.
39	16,2	Ende Gradient
39,1	0,5	Ausgangszustand herst.
45	0,5	Ende

Zur Bestimmung des linearen Bereichs wurden zu Beginn wiederholte Kalibrationen mit Multikomponentenstandards im Bereich von 0,2 bis 10 mg/L Säure durchgeführt. Während der Messungen werden nach etwa jeder achten Probe eine Kalibrierung mit einem Multikomponentenstandard im Konzentrationsbereich 0,5 bis 5 mg/L vorgenommen. Die Ergebnisse von beiden Kalibrationen sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

Tab. 3-2: Kenndaten der Kalibration der Gradientenmethode bei der Ionenchromatographie

	0,2-10 mg/L			0,5-5 mg/L		
	r ²	Stdabw.	n	r ²	Stdabw.	n
Oxalsäure	0,999	0,2%	15	0,991	0,6%	5
Malonsäure	0,999	0,3%	15	0,997	0,2%	5
Bernsteinsäure	0,998	0,4%	15	0,995	0,5%	5
Glutarsäure	0,998	0,4%	15	0,997	0,2%	2
Glyoxylsäure	0,997	0,5%	15	0,982	1,4%	3

3.3.4.1 Reproduzierbarkeit wiederholter Messungen

Die Reproduzierbarkeit der Bestimmungen wurde an exemplarischen Testlösungen durchgeführt. Die relativen Standardabweichungen der Messsignale liegt bei fünffacher Messung mit jeweils 11 dazwischenliegenden Messungen bei < 5 % für Oxalsäure, bei ≤ 2 % für Malon-, Bernstein- und Glutarsäure und bei < 10 % für Glyoxylsäure. Für Probenextrakte ist die Reproduzierbarkeit bei dreifach wiederholter Messung in Abb. 3-4 dargestellt, die relative Standardabweichung bei Auswertung über die Fläche des Messsignals beträgt für die Dicarbonsäuren zwischen 2 % und 10 %.

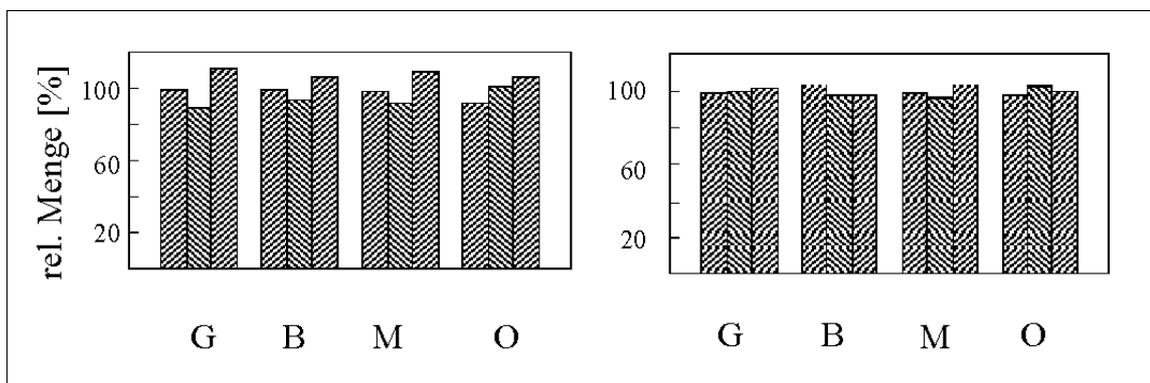


Abb. 3-4: Reproduzierbarkeit bei jeweils dreifacher Messung von zwei Proben. Erklärung: G - Glutarsäure, B - Bernsteinäure, M - Malonsäure, O - Oxalsäure

3.3.5 Blindwerte

Blindwerte von verwendeten Gefäßen und Reagenzien sind für die untersuchten Säuren nicht nachweisbar, die Methodenblindwerte wurden bei jeder Kampagne aus Filtern ermittelt, die gleich behandelt wurden wie alle anderen Filter, die jedoch, anstatt beprobt zu werden, offen (im Gerät) auslagen. Sie betragen für die untersuchten Säuren zwischen 0,03 und 0,4 mg/L Messlösung. Die entsprechenden Feld-Blindwerte der einzelnen Kampagnen werden von jedem aus Proben erhaltenen Messwert subtrahiert.

3.3.6 Standard-Addition zur Identifizierung

Zur Bestätigung der Identität einzelner Signale bei der Leitfähigkeitsdetektion werden Referenzsubstanzen zur Probe gegeben und die Signalform beobachtet. Ändert sich die Signalform symmetrisch, ändert sich also nur die Fläche im Chromatogramm, ist die Wahrscheinlichkeit sehr hoch, dass es sich bei dem zugesetzten Stoff um den gleichen wie in der Probe handelt. Diese Experimente wurden mit den untersuchten Säuren an ausgewählten Proben durchgeführt und so die korrekte Zuordnung der Signale zu Substanzen bestätigt.

3.3.7 Wiederfindung von Säuren nach Extraktion von Quarzfaserfiltern

Die Wiederfindungsrate der untersuchten Säuren nach der Probenaufbereitung wurde ermittelt, in dem die wässrig gelösten Säuren auf Quarzfaserfilter aufgetragen wurden. Die so präparierten Filter wurden auf die übliche Weise aufgearbeitet und jeweils die Wiederfindung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-3 dargestellt; es ist zu erkennen, dass die sehr guten Wiederfindungsraten zwischen 94 und 101 % liegen.

Tab. 3-3: Wiederfindungsraten nach Extraktion der Quarzfaserfilter, n = 4

Säure	c(ist)/c(soll)	rel. Stdabw.
Oxalsäure	101 %	3 %
Malonsäure	100 %	3 %
Bernsteinsäure	100 %	3 %
Glutarsäure	99 %	3 %
Brenztraubensäure	99 %	3 %
Glyoxylsäure	94 %	6 %

3.3.8 Wiederfindung von Säuren in einer realen Aerosolmatrix

Die Konzentration von Dicarbonsäurestandards in einer wässrigen filtrierten Lösung von Standardreferenzmaterial SRM1649a (Aerosolpartikel aus der Luft von Washington D.C.) wurde untersucht, um einen Einfluss der Matrix auf die Bestimmung der Säuren auszuschliessen. Dazu wurde der wässrige Extrakt (15 min Ultraschall) des Referenzmaterials filtriert und mit gelösten Dicarbonsäuren bekannter Konzentration versetzt. Die Konzentrationen betragen dann 2 bis 5 mg/L Dicarbonsäuren und 500 bis 800 mg eingesetzter Staub pro Liter unfiltrierter Lösung; so wurden bei der Behandlung anderer Proben typische Verhältnisse nachgebildet. Die Wiederfindungsraten betragen 82 bis 104 % und sind in Tab. 3-4 dargestellt.

Tab. 3-4: Wiederfindungsraten aus Lösung mit Aerosolmatrix

Säure	c(ist)/c(soll)
Oxalsäure	102 %
Malonsäure	103 %
Bernsteinsäure	104 %
Äpfelsäure	98 %
Glutarsäure	97 %
Glyoxylsäure	82 %

3.3.9 Einschränkungen der Methode Gradienten-IC

Zur bisher verwendeten Methodik der Dicarbonsäureanalytik muss bemerkt werden, dass Bernsteinsäure zusammen mit Äpfelsäure koeluiert und deshalb als Summe der beiden Säuren erfasst wird. Zur Einschätzung des Beitrags von Äpfelsäure an der Summe beider wurde anhand von Literaturwerten das Verhältnis von Äpfel- zu Bernsteinsäure in Aerosol- und Regenproben untersucht. Dazu wurden die verfügbaren Ergebnisse herangezogen (SEMPERE und KAWAMURA, 1996; KAWAMURA et al., 1996a, 1996b; KAWAMURA und IKUSHIMA, 1993; SEMPERE und KAWAMURA, 1994). Die Ergebnisse waren mit einer anderen Methode erhalten worden (GC der Butylester). In der folgenden Tabelle (Tab. 3-5) sind die Verhältnisse der Äpfelsäure-zur Bernsteinsäurekonzentration (Mittelwert und Spanne) dargestellt. In entlegenen Gegenden spielt Äpfelsäure meist nur eine untergeordnete Rolle, während in der Stadt, und dort insbesondere in der Partikelphase, der Anteil von Äpfelsäure an der Summe beider Säuren 20 – 44 % beträgt. Bei solchen Proben ist also zu beachten, dass bei der Bestimmung von „Bernsteinsäure“ mit der oben beschriebenen ionenchromatog-

raphischen Methode Äpfelsäure mitbestimmt wird. In KAWAMURA et al. (1996c; Regen in und bei Los Angeles) und KAWAMURA und KAPLAN (1987; Aerosol in Los Angeles) wird nicht über das Auftreten von Äpfelsäure berichtet. Weitere Koelutionen wurden bei Malon- und Weinsäure festgestellt, über Weinsäure ist in der Literatur in diesem Zusammenhang jedoch nicht berichtet worden.

Tab. 3-5: Anteil Äpfel- zu Bernsteinsäure im Aerosol gemäß Literatur

Medium	Ort	Mittelwert c(Äpfelsäure)/c(Bernsteinsäure)	Spanne	n	Quelle
Aerosol	Tokio	0,24	0,12-0,33	4	SeKa91
Aerosol	Tokio	0,62 *)	0,25-0,8 #)	21	KaIk93
Aerosol	Arktis	0,007 *)	0-0,27 *)	47	KaKaBa96
Aerosol	Antarktis	0,064	0-0,24	4	KaSeImFuHa96
Regen	Tokio	0,093	0-0,28	9	SeKa94
Regen	Pazifik	0,039	0-0,24	15	SeKa96

*) berechnet aus den Angaben für Mittelwert und Spanne der Konzentrationen der einzelnen Säuren

#) aus Grafik abgelesen, ein Wert $c(\text{Äpfels.})/c(\text{Bernsteins.}) = 1,35$!

3.3.10 Gradientenmethode für den Säulentyp AS11 mit Methanol

Eine Methode zur Trennung insbesondere von Bernstein- und Äpfelsäure ist durch Verwendung eines Methanol-haltigen Eluenten, der mit einem Gradientenprogramm eingesetzt wurde, entwickelt worden. Als erfolgreich hat sich das in Tab. 3-6 gezeigte Gradientenprogramm erwiesen.

Die Auftrennung von Bernstein- und Äpfel- sowie Malon- und Weinsäure sind in Abb. 3-5 dargestellt. Sie ist im Fall Malon-/Weinsäure weniger geeignet, um diese beiden Substanzen nebeneinander zu bestimmen, jedoch kann gut beurteilt werden, ob beide in vergleichbaren Mengen vorkommen oder eine von beiden keine Rolle spielt. Außerdem koeluiieren Malonsäure und Carbonat, so dass ein hoher oder stark schwankender Carbonatgehalt die Bestimmung von Malonsäure erschwert.

Tab. 3-6: Gradientenprogramm mit Methanol für den Säulentyp AS11

Zeit (min)	Anteil Wasser	Anteil 5 mM NaOH	Anteil 60 mM NaOH	Anteil Methanol	Bemerkungen
0	90	10	0	0	Beginn isokrat.
8	90	10	0	0	Beginn Gradient
18	65	0	15	20	Methanol max.
28	50	0	30	20	NaOH max.
38	70	0	30	0	Ende Gradient
38,1	90	10	0	0	Ausgangszustand herst.
45	90	10	0	0	Ende

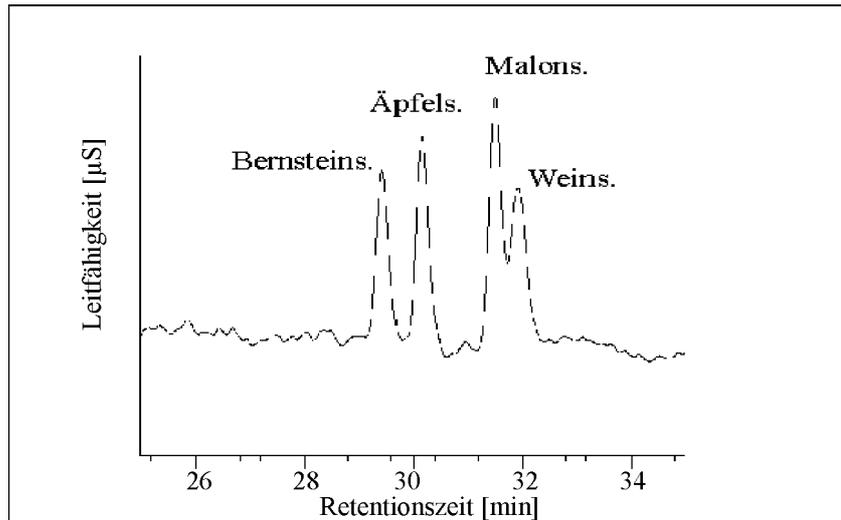


Abb. 3-5: Trennung von Bernstein-, Äpfel-, Malon- und Weinsäure mittels Gradienten-IC mit Methanol-haltigem Gradienten

3.3.10.1 Kalibration und Reproduzierbarkeit

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem Methanol-haltigen Gradienten wurden Multikomponentenstandards wiederholt analysiert, jeweils abwechselnd mit anderen Lösungen. Die relativen Standardabweichungen solcher Wiederholungsmessungen sind in Tab. 3-7 dargestellt. Es wird daraus deutlich, dass für alle untersuchten Säuren außer Ameisensäure die Reproduzierbarkeiten sehr gut sind. Außerdem sind die Kennwerte von einer typischen 6-Punkt-Kalibration für den Bereich 0,2 bis 10 mg/L zusammengefasst. Diese wurden erhalten aus Multikomponenten-Standards der Konzentrationen 0,2; 0,5; 1; 2; 5 und 10 mg/L und linearer bzw. quadratischer Regressionsrechnung. Aus den Verfahrenskennwerten ist die hohe Linearität auch bei gleichzeitiger Bestimmung aller Komponenten über fast zwei Größenordnungen zu erkennen. Für Konzentrationsberechnungen wurde generell die lineare Regressionsgerade verwendet, da der Unterschied zur quadratischen Funktion nicht ins Gewicht fällt.

Diese Methode wurde zur Bestimmung von Äpfelsäure neben Bernsteinsäure und Weinsäure neben Malonsäure an ausgewählten Proben angewandt. Dabei ist zu beachten, dass Malonsäure mit Carbonat koeluiert.

Tab. 3-7: Kenndaten für Methanol-haltigen Gradienten

Substanz	Std.abw. (n=8)	r ² (linear)	r ² (quadr.)
Acetat	2,8%	0,992	0,9998
Formiat	26,2%	0,997	0,9981
Methylsulfonat	1,0%	0,996	0,9997
Pyruvat	1,9%	0,999	0,9994
Crotonat	0,9%	0,996	0,9979
Glyoxylat	7,8%	0,998	0,9994
Chlorid	5,9%	0,9997	0,9998
Trifluoracetat	2,9%	0,997	0,9975
Nitrat	2,3%	0,999	0,9992
Glutarat	2,5%	0,998	0,9993
Succinat	2,3%	0,998	0,9994
Malat	1,9%	0,999	0,9998
Malonat	3,4%	0,9997	0,9999
Tartrat	5,0%	0,9997	0,9998
Maleat	2,2%	0,999	0,9995
Fumarat	1,8%	0,999	0,9995
Sulfat	2,5%	0,999	0,9999
Oxalat	6,9%	0,993	0,9982

3.4 Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS)

Zur Identifizierung unbekannter Substanzen sind Leitfähigkeits- und photometrische Detektion nicht geeignet. Deshalb ist zur Aufklärung der Identität unbekannter Probenbestandteile eine qualifizierende Detektion wie Massenspektrometrie und/oder NMR notwendig. Eine emissionsnah erhaltene Probe aus Hamburg-Dulsberg, ein hochkonzentrierter wässriger Extrakt, wurde mit einer LC-MS-Apparatur untersucht (Universität Hohenheim). Abb. 3-6 zeigt die für Malon-, Bernstein- und Glutarsäure charakteristischen Massenspuren. Diese homologen Dicarbonsäuren (C3, C4, C5) sind anhand von Massenspektren und durch den Vergleich mit Standardsubstanzen identifiziert worden. Über die Identität weiterer Carbonsäuren lassen sich vorläufig anhand der Massenspektren Hinweise finden (Tab. 3-8). Weitere niedrigmolekulare Substanzen ($M < 250$ g/mol) konnten getrennt, jedoch noch nicht anhand der erhaltenen Massenspektren identifiziert werden. Äpfelsäure sollte bei $m/z = 133$ ($M - 1$) und eventuell bei $m/z = 89$ ($M - 1 - 44$ durch CO_2 -Abspaltung) ein Signal zeigen. Solche Signale konnten nicht gefunden werden.

Tab. 3-8: In emissionsnaher Probe (Dulsberg) identifizierte Säuren

RT (min)	-COOH vorhanden (d=44)	Molekülpeak DCA vorh.	Ident. durch Std.
4,4			Malonsäure
5,7			Bernsteinsäure
9,3			Glutarsäure
9,8	131 (C5-DCA)		
11,9	159 (C6-DCA m. Carbonylgruppe)		
14,5	145 (C6-DCA)		
19,0		159 (C7-DCA)	
21,5		173 (C8-DCA)	
24,1		187 (C9-DCA)	
26,2		201 (C10-DCA)	
28,7	137		

RT: Retentionszeit
DCA: Dicarbonsäure

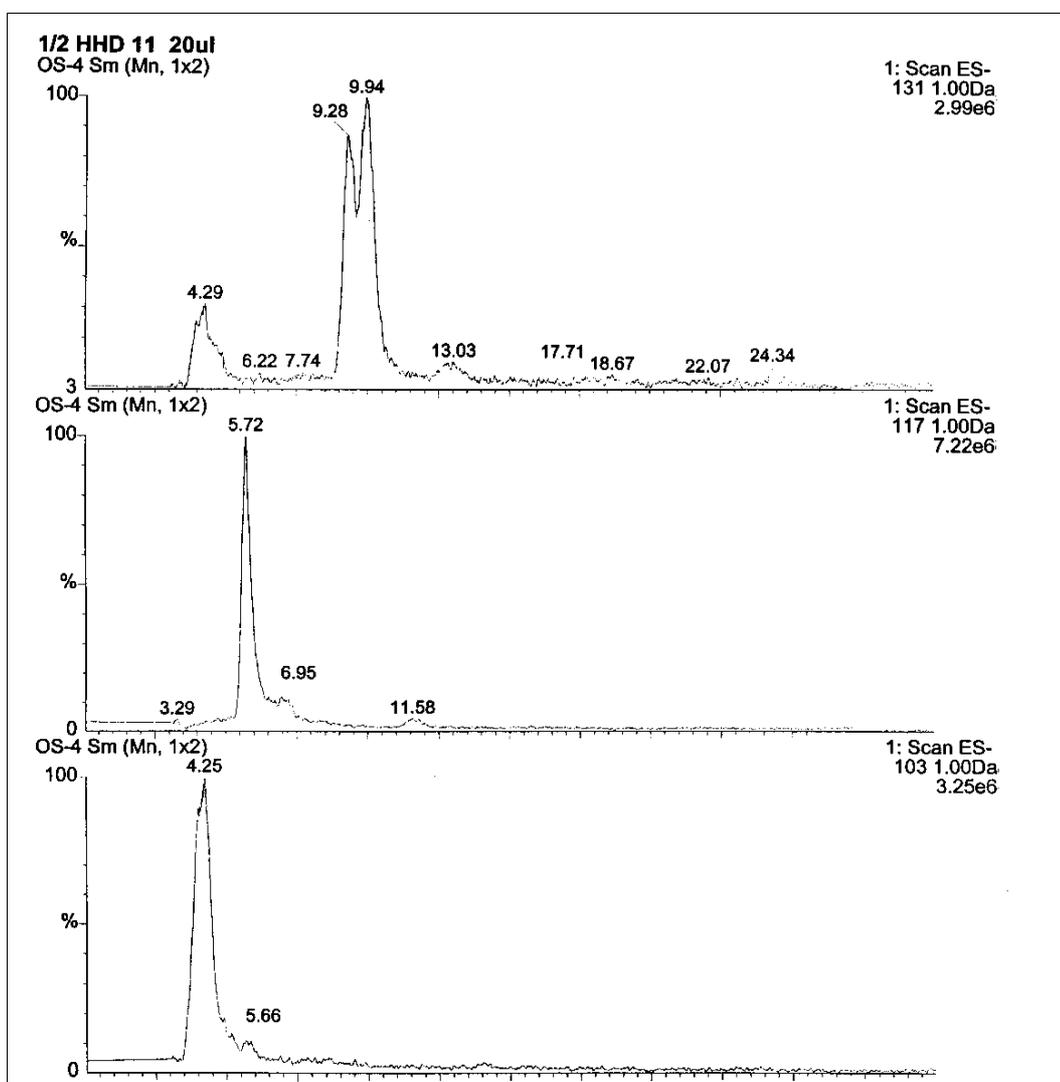


Abb. 3-6: LC-MS emissionsnaher Proben

3.5 Flüssigchromatographie-Kernresonanzspektrometrie (LC-NMR)

Vom gleichen emissionsnahen Probenahmeort konnte eine weitere Probe mit einer LC-NMR-Kopplung (Fa. Varian, 500 MHz, Universität Hohenheim) untersucht werden. Der konzentrierte wässrige Extrakt zeigte bei chromatographischer Auftrennung an einer Umkehrphase eine große Anzahl von UV-aktiven Einzelstoffen. Bei sehr geringen Retentionszeiten sind magnetische Resonanzen (^1H) im für Aromaten typischen Bereich (7,1 ppm, 1:1:1-Triplett aus 1:2:1-Tripletts) sowie bei geringeren chemischen Verschiebungen teilweise gekoppelte Signale (2,6 bis 4,4 und 5,4 ppm), wie in Abb. 3-7 gezeigt, vorhanden. Aufgrund der chromatographischen Bedingungen kann auf eine sehr hohe chemische Polarität der Substanzen geschlossen werden. Für weitere Untersuchungen bei höheren Retentionszeiten eluierender Einzelsubstanzen sind die Konzentrationen im Staubextrakt zu gering.

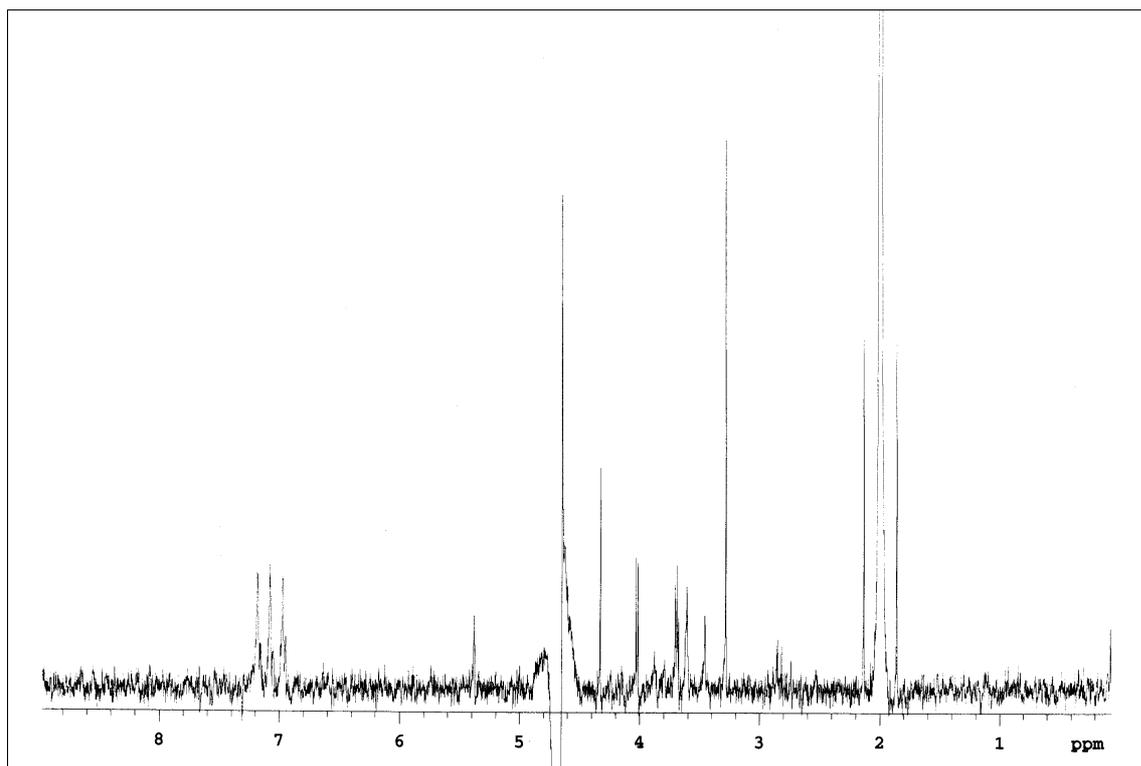


Abb. 3-7: ^1H -NMR-Spektrum aus einem Umkehrphasen-Chromatogramm einer emissionsnahen städtischen Probe

3.6 Elementbestimmung mit Röntgenfluoreszenzspektrometrie

Die Elementbestimmungen wurden von den auf Quarzfaserfiltern abgeschiedenen Aerosolproben durchgeführt. Die Belegung der Filter ist etwas inhomogen, wobei in der

Filtermitte vor allem die für Grobstaub typischen Elemente etwas angereichert sind (Abb. 3-8, und auch: STEINHOFF et al., 1999). Die Belegungsdichte typischer Fein- und Grobstaubelemente werden als Funktion des Abstands von Zentrum dargestellt. Im Zentrum sind etwa, je nach Element, 10 bis 20 % höhere Flächenbelegungen abgeschieden. Durch die aus dem Zentrum gewonnene Kreisscheibe ist bei der Beprobung jedoch nur 1/20 der Luft geströmt. Der Fehler bei Untersuchung einer sich nicht im Zentrum befindlichen Scheibe (Minderbefund) beträgt deshalb auch nur etwa 1/20 von den erwähnten 10 bis 20 %. Deshalb wurden jeweils kreisförmige Ausschnitte von 32 mm Durchmesser aus der Mitte zwischen Filterzentrum und Filterrand ausgestanzt. Sie wurden mit einem energiedispersivem Röntgenfluoreszenzspektrometer (X-LAB 20, Spectro A. I., Kleve), wie bei HAUPT (1999) beschrieben, analysiert. Von den so erhaltenen Flächenkonzentrationen wurden die Blindwerte der selben Filtercharge subtrahiert. Aus der Volumenmessung bei der Beprobung wurde die Massenkonzentration (ng/m^3) in der Luft sowie nach Filterwägung der Massenbruch von der partikulären Phase (mg/kg) errechnet. Die Nachweisgrenzen wurden für jede Filtercharge ermittelt als a) Blindwert plus dreifacher Standardabweichung bei der Blindwertbestimmung oder, wenn kein Blindwert messbar war, als b) der von der X-LAB-Auswerte-Routine angegebene Wert, der aus der dreifachen Standardabweichung der Intensität der intensivsten koinzidenzfreien Linie ermittelt wird (z.B. $< 10 \text{ ng}/\text{cm}^2$, umgerechnet mit dem beprobten Luftvolumen in eine Massenkonzentration in ng/m^3).

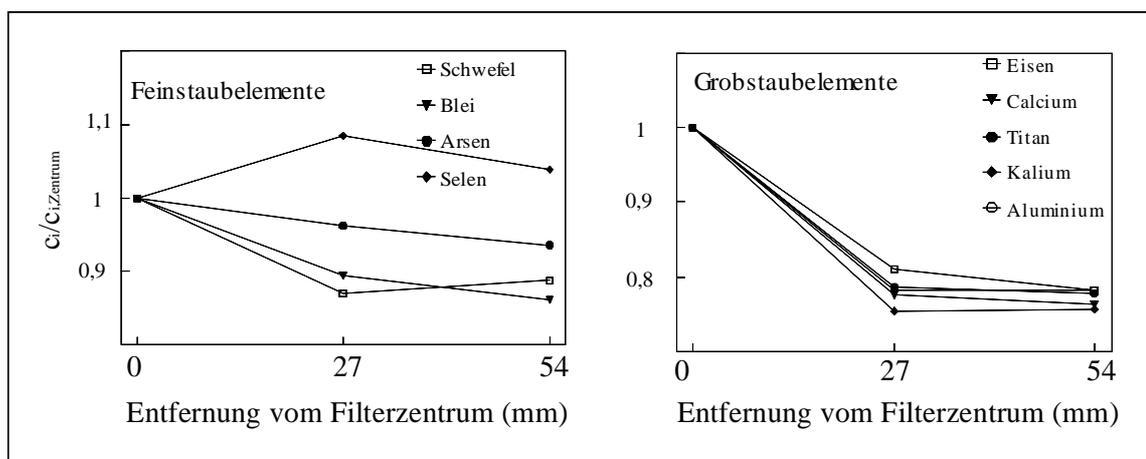


Abb. 3-8: Elementverteilung auf Quarzfaserfiltern nach Beprobung mit Digital DHA-80

3.7 Kohlenstoffbestimmung

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurde von den Quarzfaserfiltern am Institut für Troposphärenforschung, Leipzig (IfT), durchgeführt. Verwendet wurde ein Kohlenstoffanalysator (Ströhlein, Kerst) mit einem zweistufigen Temperaturprogramm zur Unterscheidung des bei 590°C im Stickstoffstrom volatilisierten Kohlenstoffs („OC“ = „organischer Kohlenstoff“) von bei 690°C mit Sauerstoff verbrennbarem Kohlenstoff („EC“ = „elementarer Kohlenstoff“) (GNAUK, 1999). Die Methode ist so optimiert, dass die Referenzsubstanzen Oxal- und Bernsteinsäure vollständig als „OC“ erfasst werden, während Modell-Ruß als „EC“ bestimmt wird. Diese Differenzierung ist willkürlich gewählt, so dass die bestimmten Werte von der verwendeten Methode abhängen.

3.8 Ionenchromatographie anorganischer Anionen

Zur Bestimmung der Anionen Chlorid, Sulfat und Nitrat wurden kreisförmige Teile der Quarzfaserfilter, wie unter 3.6 beschrieben, ausgestanzt und mit 10 mL Wasser (Seralpur) 30 min im Ultraschallbad extrahiert. Aus den Extrakten nach deren Filtration und aus den aus Denuder- und Filterkaskadenprobenahme erhaltenen Lösungen wurden mit einem Ionenchromatographie-System (Dionex) an einer Trennsäule AS-9 (mit Vorsäule AG-9, Dionex) isokratisch mit Leitfähigkeits- und UV-Detektion, wie zuletzt bei PLATE (2000) beschrieben, analysiert.

3.9 Bestimmung der Staubmasse

Die Masse des auf dem Filter abgeschiedenen Materials wird durch Differenzwägung ermittelt. Die Filter werden vor und nach der Exposition jeweils 24 Stunden bei relativen Luftfeuchten um 50 % (+/- 5 %) konditioniert. Bei diesen Feuchten beträgt der empirische ermittelte Wasseranteil im Aerosol zwischen 5 und 10 %, je nach Aerosolzusammensetzung und -herkunft (WINKLER, 1988). Eigene Untersuchungen zur Stabilität der Aerosolproben auf den Filtern und ihrer Massenänderung bei variierender Feuchte sind unten (Abschnitt 3.11) beschrieben.

3.10 Löslichkeitsexperimente

Die Fraktionierung von Aerosolbestandteilen durch flüssig-flüssig-Extraktion mit verschiedenen polaren Lösemitteln ist an ausgewählten Proben in einer Apparatur nach Soxhlet durchgeführt worden. Aus den eingetrockneten Extrakten sowie den

zurückbehaltenen unlöslichen Aerosolbestandteilen können die Anteile verschieden polarer Aerosolbestandteile gravimetrisch bestimmt werden. Außerdem wurden die mit unterschiedlichen Lösemitteln extrahierten Fraktionen flüssigchromatographisch untersucht.

3.10.1 Gravimetrische Charakterisierung der Fraktionen

Von drei in Hamburg erhaltenen Filterproben wurden die Massen der in Aceton, Dichlormethan und Wasser löslichen Anteile untersucht. Zwei Proben, eine emissionsnah und eine auf dem in Hamburgs Zentrum gelegenen Universitätsgelände erhalten, wurden für die Untersuchung der unterschiedlich polaren Fraktionen ausgewählt. Die Extraktion der Filter mit Aceton nach Soxhlet macht eine andere Teilmenge der Probe für die Analytik zugänglich als die Extraktion mit Wasser. Dabei werden tendenziell die sehr polaren (und anorganischen) Stoffe weniger stark in der Probe vertreten sein, und es werden mehr schwächer polare Stoffe extrahiert. Solche Extrakte können weiter fraktioniert werden, indem sie mit anderen Lösemitteln extrahiert werden. In Anlehnung an GUNDEL et al. (1993) wird der acetonische Auszug der Proben eingengt und Lösemittelreste mit Stickstoff bis zur Trockene abgeblasen (Abb. 3-9). Der Rückstand wird mit Dichlormethan (DCM) aufgenommen. Nach Abtrennung dieser sowohl in Aceton als auch Dichlormethan löslichen Fraktion („polar“), in der die mäßig polaren Stoffe zu erwarten sind, wird der nur in Aceton, aber nicht in Dichlormethan lösliche Anteil, der bei der Dichlormethan-Extraktion zurückblieb, mit Aceton aufgenommen („DCM-unlöslich“). In dieser Fraktion („sehr polar“ in Abb. 3-9) sind die sehr polaren Stoffe wiederzufinden. Die so gewonnenen Extrakte werden durch Abblasen mit Stickstoff eingetrocknet (Tab. 3-9).

Die „sehr polaren“ Substanzen machen nur einen sehr geringen Anteil der Aerosolmasse aus: 1,4 bzw. 5,3 % der Gesamtmasse. GUNDEL et al. (1993) finden bei der Extraktion vom Standardmaterial SRM1649 (Luftstaub aus Washington/D.C.) 2,8 % „sehr polare“ Substanz, die dort 33 % der organischen - mit Cyclohexan, Dichlormethan und Aceton nacheinander - extrahierbaren Masse ausmachen. Auf den in New Jersey belegten Filtern wurden Partikel unter 15 µm aerodynamischer Durchmesser abgeschieden, während das Standardmaterial SRM1649 nach der Sammlung durch Siebe der Maschenweite 125 µm filtriert wurde, also auch größere Partikel enthält: der mittlere Durchmesser beträgt 35, 13 bzw. 1,5 µm, wenn Volumen-, Oberflächen- bzw. Anzahlverteilungen zugrunde gelegt werden.

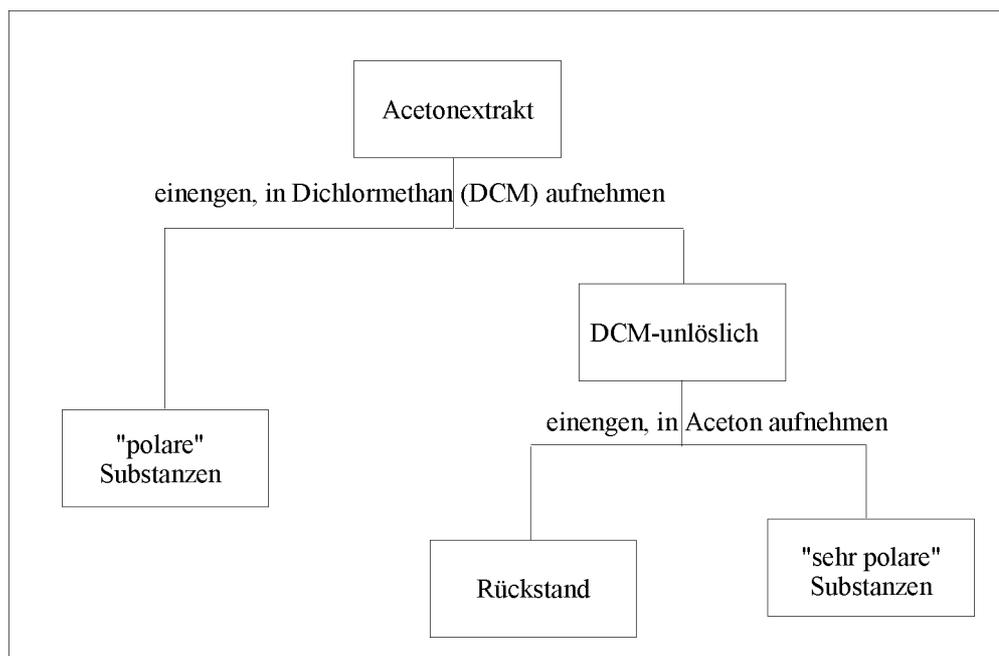


Abb. 3-9: Extraktionsschema, nach GUNDEL et al. (1993)

Tab. 3-9: Aceton- und Dichlormethan-lösliche Anteile im Stadtaerosol

vom partikulären Material...	emissions- nah	Univ.- gelände	SRM- 1649 ¹⁾	New Jersey ¹⁾
in Aceton löslicher Anteil	19,2 %	73,7 %		20,5 %
auch in Dichlormethan löslicher Anteil, "polar"	17,0 %	66,7 %	5,7 %	10,3 %
nur in Aceton löslicher Anteil, "sehr polar"	1,4 %	5,3 %	2,8 %	4,9 %

1) GUNDEL et al., 1993

Die mäßig polaren Stoffe (der in Aceton lösliche Anteil) machen 1/5 bis 3/4 der Masse aus. Im Aceton-Extrakt sind die anorganischen Anionen (H^+ , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) abgereichert: sie machen 18,4 % der Masse der New Jersey-Proben und 6,9 % des SRM1649 aus (GUNDEL et al., 1993). Für das Standardmaterial kann das Maß der Abreicherung angegeben werden. Ausgehend von im Standard SRM1649a, der aus dem selben, lediglich neu abgefüllten Material besteht, wurden die Anionen Cl^- , NO_3^- und SO_4^{2-} ionenchromatographisch bestimmt. Unter der Annahme, dass für die Kationen eine Molmasse von 20 g/mol bei einfacher Ladung gilt, bilden die erwähnten anorganischen Ionen 11,3 % der Partikelmasse. Sie wurden also im acetonischen Extrakt auf 61 % abgereichert.

Weiterhin wurden von einem emissionsnah beprobten Filter die in Aceton und die in Wasser löslichen Anteile bestimmt. Dazu wurde ein Teil des Filters 24 Stunden in einer Petrischale mit dem Lösemittel gelagert und ab und zu geschwenkt. Nach der Trocknung wurden die jeweils unlöslichen Anteile gravimetrisch bestimmt. Die jeweiligen Portionen sind in Tab. 3-10 dargestellt.

Tab. 3-10: Lösliche Anteile in emissionsnahe partikulärem Material

vom partikulären Material...	Masse	Sulfat	Chlorid
in Aceton löslicher Anteil	55 %	33 %	91 %
in Wasser löslicher Anteil	54 %	94 %	94 %

Der in Aceton lösliche Anteil ist vergleichsweise hoch (s.o.), liegt aber noch im plausiblen Bereich, d.h. bei Einrechnung typischer Mengen weiterer Bestandteile wird nicht 100 % der Masse überschritten. Dagegen ist der wasserlösliche Anteil relativ niedrig, denn er sollte auf jeden Fall die anorganischen Ionen sowie im Aerosol vorhandenes Wasser und zusätzlich die wasserlöslichen organischen Bestandteile enthalten. Sicherlich ist in diesem von Verkehrsemissionen geprägten Aerosol ein großer Anteil Ruß und anderer hydrophober Substanzen vorhanden (die Filter sind tiefschwarz), so dass der wasserlösliche Anteil an der Masse gering ist. Da die Gesamtmasse dieser Probe nicht bekannt ist, kann der Anteil Sulfat nicht angegeben werden. Die Vermutung, dass durch Ruß eigentlich wasserlösliche Salze umschlossen und dadurch unlöslich werden, kann jedoch durch die Messung des extrahierten Anteils vom Sulfat widerlegt werden: 93,5 % des Sulfats lassen sich mit Wasser extrahieren, bei Chlorid liegt der Anteil genau so hoch.

Die durch die oben beschriebenen Vorversuche bestimmten, unterschiedlich polaren Anteile am partikulären Material sind, obwohl teilweise mit anderen Arbeiten vergleichbar, für die in dieser Arbeit gewählten Schwerpunkte insgesamt nicht weiterführend. Sie sind auch nicht für die Abschätzung des sekundär gebildeten organischen Aerosolanteils geeignet (GUNDEL und NOVAKOV, 1984). Um darüber etwas aussagen zu können, müssten analoge Experimente an Smogkammern durchgeführt werden.

3.10.2 Chromatographische Charakterisierung der Fraktionen

Für die chromatographische Untersuchung werden alle Fraktionen, die wie im Abschnitt 3.10.1 beschrieben erhaltenen worden sind, eingengt und in Methanol aufgenommen,

da sich Aceton für die Chromatographie als ungeeignet erwies. Ein Beispiel für die so erhaltenen Chromatogramme, detektiert bei je drei Wellenlängen, zeigt Abb. 3-10. Es wird deutlich, dass sich fast alle absorbierenden Stoffe in der Fraktion „polar“ (in Dichlormethan löslich) befinden. Sogar das Signal nach 17 min von der Fraktion „sehr polar“ ist vermutlich ein nicht vollständig in die Fraktion „polar“ extrahierter Rest, der aber der Fraktion „polar“ zugerechnet werden muss. Insbesondere fallen hier die starken Absorptionen bei 255 nm und sogar bei 330 nm auf. Sie sind ein Hinweis auf aromatische (255 nm) und polyaromatische oder substituiert monoaromatische (330 nm, z.B. Nitrophenole) Substanzen.

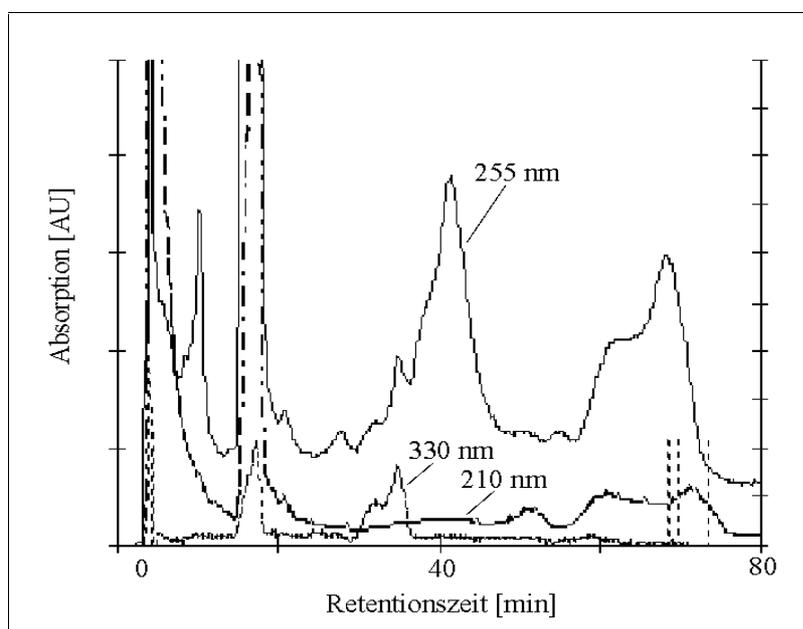


Abb. 3-10: Umkehrphasen-Chromatogramm der „polaren“ Fraktion mit UV-Detektion

Einige UV-Vis-Spektren sind in Abb. 3-11 wiedergegeben. Im Gegensatz zu den bei anderen Retentionszeiten oft erhaltenen Spektren, die ein unspezifisches Maximum an der unteren Messbereichsgrenze aufweisen, sind in den ausgewählten Spektren Maxima bei 235, 260 bzw. 275 nm zu erkennen. Dies deutet auf Substanzen mit konjugierten Carbonylgruppen (235 nm) und (substituierte) Aromaten (260 nm, 275 nm) hin. Da UV-Spektren von den Versuchsbedingungen abhängen, sind keine allgemeingültigen Spektrensammlungen nutzbar; die Stoffe müssen durch Vergleichsmessungen an Standards identifiziert werden.

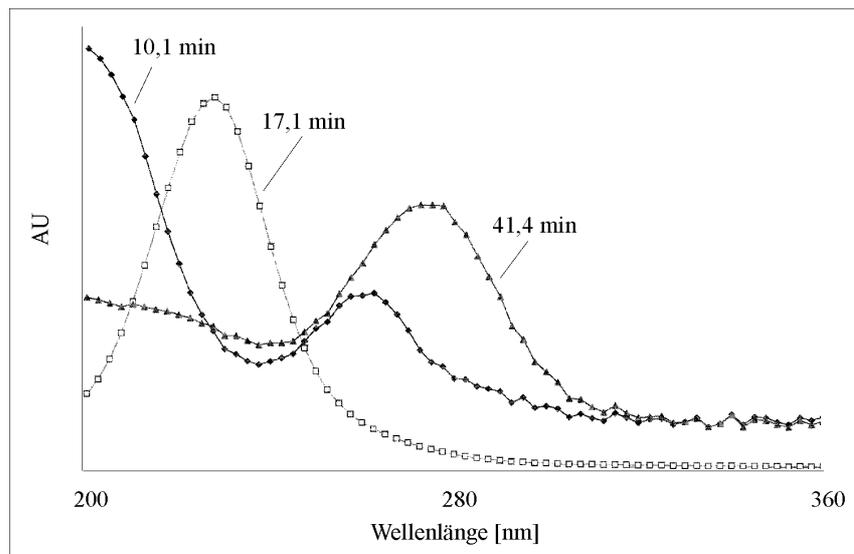


Abb. 3-11: UV-Spektren bei Retentionszeit 10, 17 und 41 min in Abb. 3-10. Erklärung: AU - willkürliche Absorptionseinheiten

3.10.3 Kohlenstoffgehalt einzelner löslicher Fraktionen

Von drei im Berliner Raum exponierten Filter wurden neben dem Gehalt an organischem und elementarem Kohlenstoff am Gesamtmaterial diese beiden Parameter auch der wasserlöslichen Fraktionen bestimmt. Dazu wurden Teile der beprobten Filter der Verbrennungsanalyse unterzogen (GNAUK, 1999). Weitere Teile der gleichen Filter wurden 24 Stunden in einer Petrischale unter gelegentlichem Schwenken mit Wasser extrahiert. Die so von wasserlöslichen Anteilen befreiten Filter wurden getrocknet und verbrennungsanalytisch untersucht (GNAUK, 1999). In Tab. 3-11 und Abb. 3-12 sind die Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 3-11: Gesamter und wasserlöslicher Kohlenstoffanteil am partikulären Material

vom partikulären Material sind...	Eichstädt 1	Eichstädt 2	Falkenberg
Kohlenstoff (C)	9,3 %	7,1 %	10,8 %
organisch gebundener C	5,1 %	4,2 %	5,8 %
“elementarer” C	4,2 %	2,9 %	5,1 %
wasserlöslicher C	5,5 %	4,1 %	7,3 %
wasserlösl. org. geb. C (WOC)	2,8 %	2,2 %	3,8 %
wasserlösl. “element.” C (WEC)	2,7 %	2,0 %	3,4 %

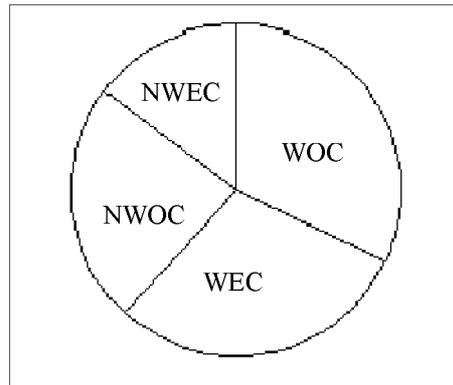


Abb. 3-12: Mittlerer Anteil wasserlöslichen und nicht-wasserlöslichen Kohlenstoffs am Gesamtkohlenstoff in drei Aerosolproben. Erklärung: WOC - wasserlösl. org. gebund. C, WEC - wasserlösl. „element.“ C, NWOC und NVEC - entsprechend nicht wasserlöslich

3.11 Wasseraufnahme des Aerosols

Der Wassergehalt des Aerosols hängt von der Umgebungsfeuchte ab: Wasser kann an der Oberfläche der Partikel adsorbieren und von hygroskopischen Salzen abhängig von deren Deliqueszenzeigenschaften aufgenommen werden. Die Massenzunahme bei erhöhter Feuchte ist keine lineare Funktion. Neben nicht-linearem Verhalten zeigt die Funktion auch Hysterese-Eigenschaften, wie sie typisch sind für Wasseraufnahme von Salzen (TANG und MUNKELWITZ, 1993; KLEINDIENST et al., 1999). Aus diesem Grund ist die relative Feuchte bei der Wägung zur Bestimmung der Staubmasse zu beachten. Um die Stärke des Feuchteinflusses auf die Masse des auf einem Quarzfaserfilter abgeschiedenen Aerosols abzuschätzen, wurden drei Proben bei unterschiedlichen Luftfeuchten gewogen. Zwei der Filter sind Immissionsproben, eine Tagesprobe aus Eichstädt bei Berlin vom Juli 1998 und eine Wochenprobe aus Melpitz bei Leipzig vom März 1998. Der dritte Filter ist eine emissionsnah in Hamburg im Dezember 1998 erhaltene Probe, die vermutlich stark vom Kfz-Verkehr beeinflusst ist. Die Abhängigkeit der Aerosolmasse von der im Waagenraum vorhandenen relativen Feuchte ist in Abb. 3-13 dargestellt. Zur Quantifizierung wurde jeweils eine lineare Regression durchgeführt, die für den eingeschränkten Bereich zwischen 30 und 60 % relativer Luftfeuchte, wie aus der Abbildung ersichtlich, angenommen werden kann. Die Immissionsproben zeigen eine Zunahme der Masse von 52 bzw. 85 μg je Prozentpunkt Feuchteerhöhung. Ein Messpunkt fällt bei allen untersuchten Proben heraus: Bei 2 - 3 %

Feuchte liegen die Massen deutlich erhöht. Diese geringen Feuchten wurden in einem Exsikkator erzeugt, die Waagschale ist jedoch der Raumfeuchte ausgesetzt. Wahrscheinlich war das abgeschiedene partikuläre Material nicht mit der trockenen Exsikkator-Atmosphäre im Gleichgewicht oder hat nach der Entnahme sehr schnell Wasser aufgenommen, so dass die gefundene Masse nicht der geringen Feuchte im Exsikkator entspricht. Für die Regressionsrechnung wurde daher der entsprechende Messwert eliminiert.

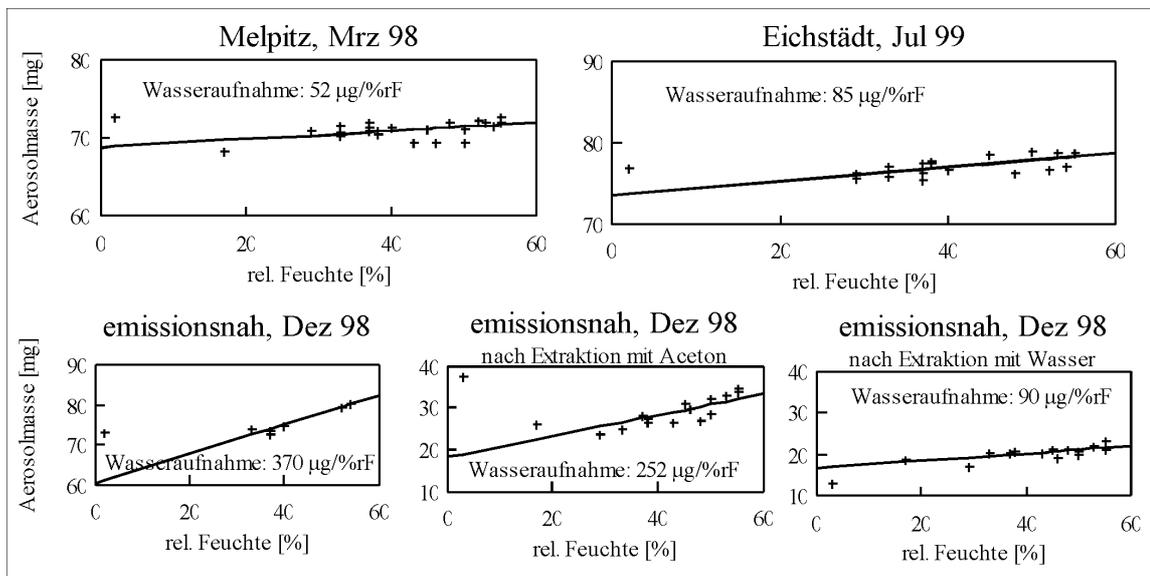


Abb. 3-13: Einfluss der Feuchte auf die Masse abgeschiedenen Aerosols, Details siehe Text

Bei der emissionsnah erhaltenen Probe war die Wasseraufnahme deutlich höher ($370 \mu\text{g}/\%rF$). Dies deutet auf einen hohen Anteil hygroskopischer Bestandteile, also Salze oder sehr polare organische Substanzen hin. Dieser Befund widerspricht jedoch den unter Abschnitt 3.10.1 beschriebenen Ergebnissen der Löslichkeitsuntersuchungen. Interessant ist die Abnahme der Hygroskopizität der Proben nach Extraktion mit Aceton und Wasser: Jeweils ein Teil des Filters wurde wie oben beschrieben extrahiert und der zurückgebliebene unlösliche Anteil bei verschiedenen Umgebungsfeuchten gewogen. Das mit Aceton behandelte Filterstück wies eine deutlich verringerte Fähigkeit zur Wasseraufnahme auf ($252 \mu\text{g}/\%rF$), das mit Wasser behandelte Stück nahm sogar nur noch $90 \mu\text{g}/\%rF$ auf. Daran lässt sich verfolgen, wie mit zunehmender Polarität des Extraktionsmittels tatsächlich ein zunehmender Anteil polarer Bestandteile aus dem partikulären Material extrahiert wird. Die verbleibende Fähigkeit zur Wasseraufnahme

von 90 $\mu\text{g}/\%rF$ liegt nahe bei denen, die für die Immissionsproben gefunden wurden. Das überrascht, da in den unbehandelten Immissionsproben noch alle Salze vorhanden sind, die den größeren Anteil an der Hygroskopizität ausmachen (KLEINDIENST et al., 1999). Ein Grund für den geringen Anteil hygroskopischen Materials in den Proben aus Melpitz und Eichstädt könnte sein, dass die beprobten Luftmassen durch Niederschlag bereits ausgewaschen worden waren. Für die Melpitzer Probe ist der Einfluss von Niederschlag schwierig zu ermitteln, da es sich um eine Wochenprobe handelt, die zu unterschiedlichen Tageszeiten während sieben Perioden von je 3,5 Stunden Dauer erhalten wurde. Die Staubkonzentration der Probe liegt jedoch mit 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ am oberen Rand der in Melpitz und Leipzig beobachteten Staubmengen, so dass ein Verlust durch Auswaschung unwahrscheinlich ist. Während der Beprobung der Eichstädter Probe gab es während der zweiten Hälfte der Beprobung vereinzelt starke schauerartige Niederschläge im Berliner Raum. Die erste Hälfte der Beprobungszeit war in diesem Raum und westlich von Berlin entlang der Rückwärts-Trajektorie (DWD) bis zur Deutschen Bucht niederschlagsfrei (BERLINER WETTERKARTE). Auch hier spricht die hohe Staubbelastung von 52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ gegen eine Auswaschung von partikulärem Material vor der Beprobung.

Die oben beschriebenen Messungen waren ursprünglich zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Massenbestimmung auch nach längerer Lagerung der Filter durchgeführt worden und erstrecken sich daher über einen Zeitraum von insgesamt 18 Monaten. Während dieser Zeit waren die Filter abgedeckt, aber durch Öffnungen in der Abdeckung der Umgebungsluft ausgesetzt, bei Raumtemperatur gelagert. Um sicherzustellen, dass nicht Veränderungen über den langen Zeitraum durch Zersetzung oder andere Vorgänge die Ergebnisse beeinflussen, sind in Abb. 3-14 die Massen und entsprechenden Luftfeuchten in einer Zeitreihe dargestellt. Die Massen wurden dafür mit den oben genannten Faktoren f auf eine Feuchte von 30 % normiert (m_i ist die Masse bei einer relativen Feuchte i , f ist die oben genannte Steigung der entsprechenden Regressionsgeraden):

$$m_{30} = m_i + (30 - i) \cdot f \quad \text{Gl. 3-1}$$

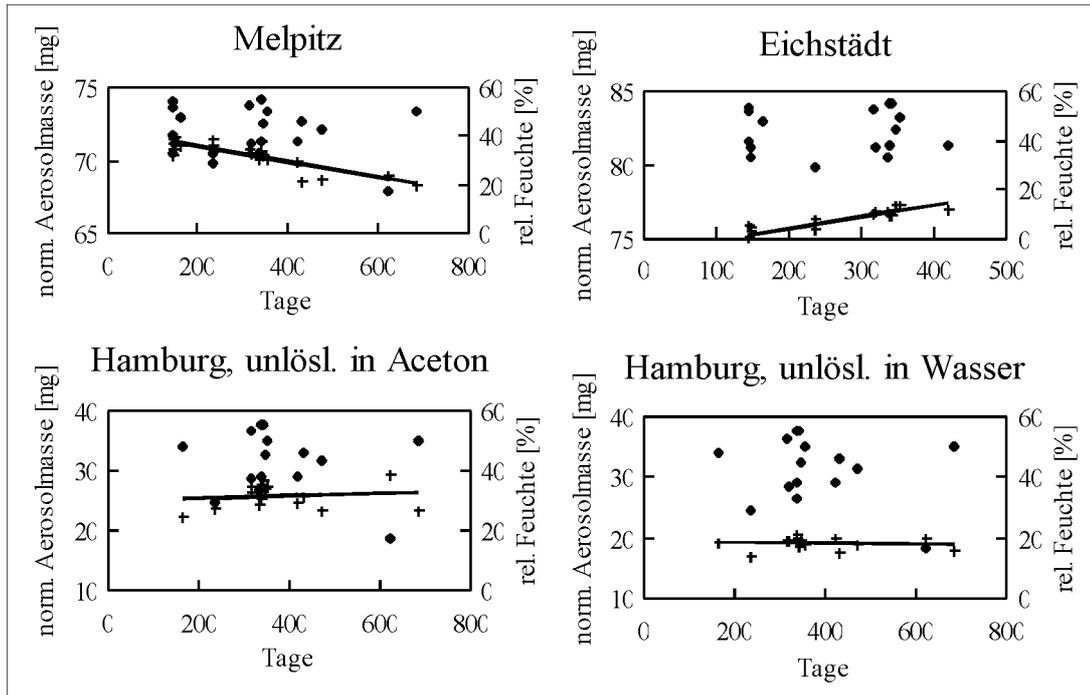


Abb. 3-14: Zeitreihen von Aerosolmasse (+) mit Regressionsgerade und Luftfeuchte (◆) in Melpitz bei Leipzig, Eichstätt bei Berlin und Hamburg

Die Luftfeuchte zeigt keinen zeitlichen Trend, die Messtage wurden statistisch verteilt ausgewählt. Bei den Hamburger Filter lässt sich keine systematische Änderung der Masse feststellen. Der in Melpitz beprobte Filter verliert während der Untersuchungszeit etwa 4 % seiner anfänglichen Masse, der Eichstädter Filter nimmt um knapp 3 % zu. Ob diese Massenänderung durch Verdampfung, Zersetzung, biologischen Umsetzungen o.ä. zustande kommt, kann hier nicht geklärt werden. Da die Feuchte keinen zeitlichen Trend aufweist, sind jedenfalls die oben gemachten Aussagen zur Feuchteabhängigkeit der Aerosolmasse nicht auf die (geringe) Veränderung der Probenmasse zurückzuführen. Diese führt lediglich zu einer stärkeren statistischen Streuung der Messpunkte in Abb. 3-13.

Das oben beschriebene Verhalten gilt für das auf Quarzfaserfiltern abgeschiedene partikuläre Material und kann anders sein als das der frei im troposphärischen Aerosol suspendierten Partikel. Solche Experimente haben einen hohen Probenmaterial- und Zeitbedarf. Außerdem lassen sich von den gewonnenen Ergebnissen keine Rückschlüsse auf einzelne Stoffe ziehen. Deshalb und wegen der Abhängigkeit der Ergebnisse von dem genauen Vorgehen bei der Extraktion - und damit dem Fehlen der Vergleichbarkeit - wurden diese Versuche nicht weiterverfolgt.

4 Feldmessungen

Im Folgenden werden die Ergebnisse der chemischen Untersuchungen an Proben vorgestellt, die in den fünf Immissionsmesskampagnen und den zwei „Emissionsmesskampagnen“ erhalten worden sind (Tab. 4-1). In den sog. Emissionsmesskampagnen sind keine Emissionen gemessen worden, sondern es wurde an sehr emissionsnahen Standorten (Straßenkreuzung bzw. Stallung) beprobt. Der an einem Ort zu einer Zeit beobachtete Zustand der Luft ist sowohl durch chemische als auch durch meteorologische Prozesse (Phasenverteilung, Auswaschung und trockene Deposition, Transport und Durchmischung) bestimmt. Deshalb werden die einzelnen Messkampagnen im Folgenden hinsichtlich der untersuchten Parameter sowie der meteorologischen Situation, d.h. Herkunft der untersuchten Luftmassen, beschrieben. Danach werden im folgenden Kapitel die erhaltenen Ergebnisse detailliert vorgestellt und interpretiert.

Tab. 4-1 Übersicht über die Feldmesskampagnen

Zeitraum	Kurzbezeichnung	Ort
10.11.98 - 8.1.99	HHD	Hamburg-Dulsberg, emissionsnah
20.3.00 - 30.3.00	REU	Arbachtal, Schwäbische Alb, emissionsnah
3.2.98 - 31.3.98	KAP	Kap Arkona / Rügen
13.7.98 - 6.8.98	EIC	Eichstädt bei Berlin
13.7.98 - 6.8.98	FAL	Falkenberg / Brandenburg
14.6.99 - 8.7.99	LEJ und Leipzig/S (vom IfT)	Leipzig - Sommer
15.11.99 - 10.12.99	MER und Leipzig/W (vom IfT)	Merseburg / Leipzig - Winter

Durch die jeweilige Angliederung an Forschungs-Verbundprojekte stehen zur Auswertung der selbst erhaltenen Daten eine große Anzahl Parameter zur ergänzenden Interpretation zur Verfügung. Im Wesentlichen sind das die meteorologischen Daten, die bei jeder Messkampagne lokal gemessen wurden, sowie die regionale Wetterlage und in den meisten Fällen auch die entsprechenden Rückwärtstrajektorien (Deutscher Wetterdienst, DWD, und FU Berlin für Eichstädt und Falkenberg, NOAA für Leipzig, Merseburg und Reutlingen). Außerdem wurden weitere chemische und physikalische Größen erfasst (Tab. 4-2): Stickstoffverbindungen gasförmig/partikulär (Denuder/Filterkaskade), Kohlenstoffgehalt (EC/OC), Größenverteilung ionischer Hauptbestand-

teile (Impaktor) und gasförmige organische Verbindungen (Aldehyde, Ketone) sowie anorganische Spurengase (Ozon, NO_x, SO₂).

Tab. 4-2: Übersicht über zur weiteren Auswertung herangezogene Studien und Daten

	KAP	EIC	FAL	LEJ	Leipzig/S	MER	Leipzig/W
EC/OC		(IFT)	(IFT)		IFT		IFT
N Den/FP	Pla	SLR	SLR	x	IFT	x	IFT
Impaktor		x	Neu	x	IFT	x	IFT
VOC		BER			IFT	LUA	IFT
O ₃ ,NO _x , SO ₂ ,CO	UBA	UBA, BER	UBA, BER		IFT	LUA	IFT
Meteorol. Daten	DWD	BER	BER	IFT, NOAA	IFT, NOAA	BeP, NOAA	IFT, NOAA

(IFT): eigene Proben (Quarzfaserfilter), am IFT Leipzig analysiert

IFT: Daten des IFT Leipzig

Pla: PLATE, 2000

SLR: SCHULZ, LAMMEL, RÖHRL, 1999

Neu: NEUSÜSS, 2000

BER: BERLIOZ-Datenbank, BMBF/TFS-Projektgruppe

x: durchgeführt, unveröffentlicht

UBA: Messungen des Umweltbundesamtes, Daten aus den jeweiligen "Monatsberichten"

LUA: Messungen des Landesumweltamtes Sachsen-Anhalt, pers. mitgeteilte Daten

DWD: Deutscher Wetterdienst

BeP: BEYER und PICT (1999): Messungen der Fachhochschule Merseburg, pers. mitgeteilte Daten

NOAA: HYSPLIT-Modell; FNL-Datendank des Air Resources Laboratory, National Oceanic and Atmospheric Administration, USA

4.1 Probenahme und Ergebnisse vom Kap Arkona auf Rügen

Die achtwöchige Kampagne fand während Februar und März 1998 statt. Es wurden Quarzfaserfilter im Staub-Sammelgerät beaufschlagt. Die Beprobungsintervalle waren 45 Stunden während der ersten 28 Tage, dann wurden 15 Halbtagesproben (tagsüber) sowie zu Ende der Kampagne zwei Wochenproben gesammelt. Insgesamt wurden so 28 Proben erhalten. Neben der Bestimmung der organischen wasserlöslichen Säuren wurden Gesamtstaub, Anionen (IC) sowie Elementgehalte (RFA) untersucht. Der lokale Wind hatte während der ersten fünf Wochen west-süd-westliche Richtung und war frisch bis stürmisch, danach folgten mehrere Perioden mit schwankender, oft nord-westlicher bis nord-östlicher Anströmung. Die Temperatur lag zwischen 0 - 8 °C, es gab drei Phasen mit Niederschlagstätigkeit, meistens Regen oder Schneeregen. Die relative Luftfeuchte lag selten unter 80 % (Abb. 4-2). Eine Übersicht über die gemessenen chemischen Parameter sind in Tab. 4-3 zusammengefasst.

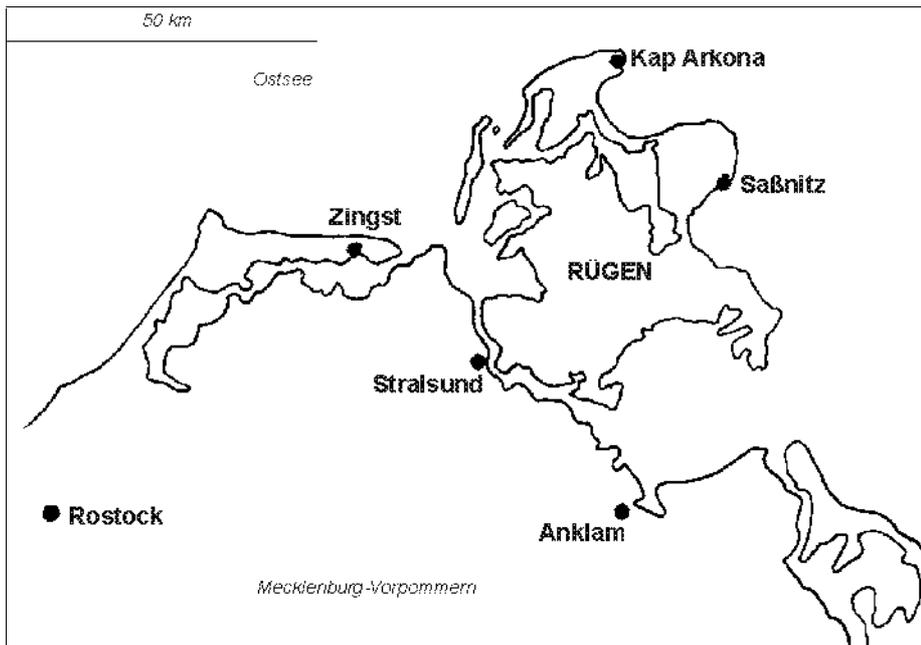


Abb. 4-1: Lage des Probenahmeortes Kap Arkona auf Rügen mit Umgebung

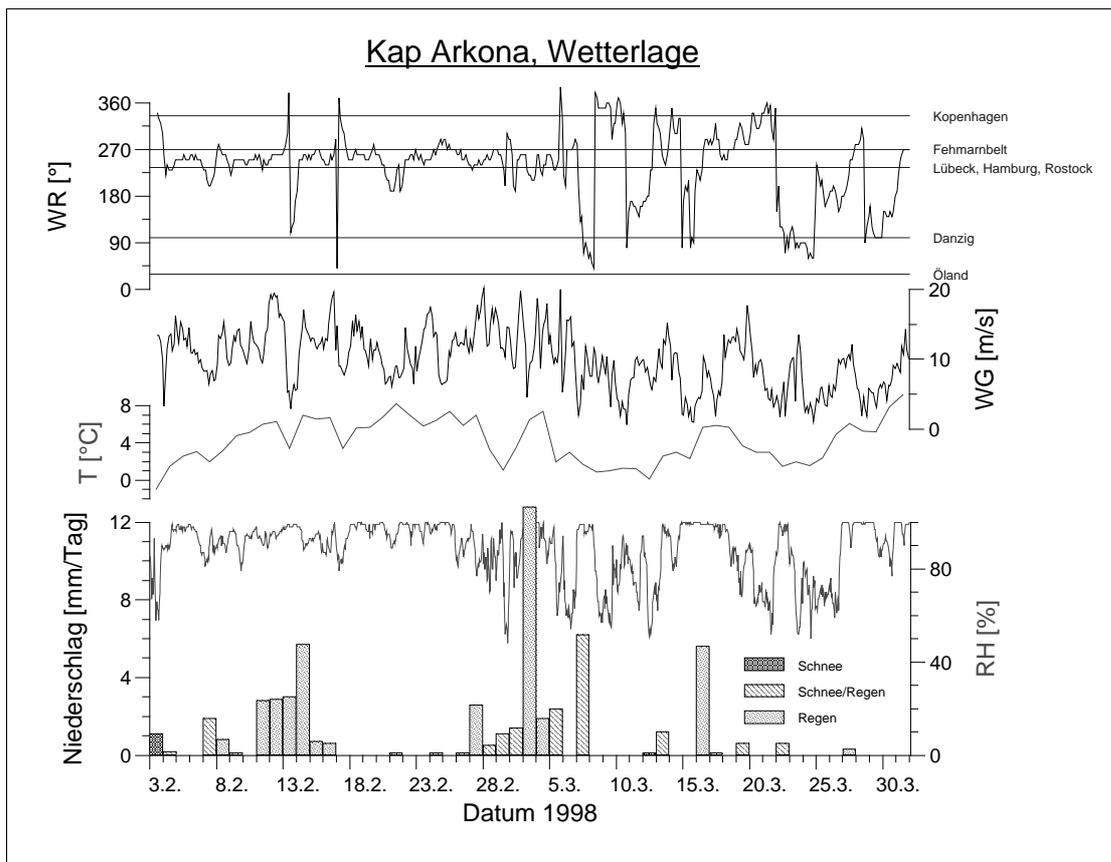


Abb. 4-2: Wetterdaten für Kap Arkona im Februar und März 1998 des DWD. Erklärung: WR - Windrichtung, WG - Windgeschwindigkeit, RH - relative Luftfeuchte, T - Temperatur

Tab. 4-3: zeitlich gewichtete Mittelwerte der in Kap Arkona untersuchten Parameter in ng/m^3 und relative Standardabweichungen sowie Massenbrüche der Dicarbonsäuren

n=20	Oxalsäure	Malonsäure	C4-Säuren ¹⁾	Glutarsäure
Mittelwert	148	19	19	11
rel. Stdabw. [%]	86	68	79	164
Minimum	23	< 4	< 3	< 5
Maximum	432	42	68	81
Anteil an Masse [ppm]	7000	970	980	670

1) Summe aus Bernstein- und Äpfelsäure

n=27	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Br	Pb
Mittelwert	727	438	78	171	8,3	3,3	109	21	9,4	10
rel. Stdabw. [%]	50	132	95	99	184	75	119	76	40	84
Minimum	213	97	34	72	1,7	0,3	25	4,0	3,0	1,6
Maximum	1640	2700	377	747	65	10	664	74	15	40

Die Proben lassen sich nach Windrichtung in die Gruppen marin ($270\text{-}100^\circ$) und kontinental ($100\text{-}270^\circ$) einteilen. Zur Gruppe marin können fünf Proben gezählt werden, zur Gruppe kontinental 11, nicht zugeordnet wurden 12 Proben. Die zeitlich gewichteten Mittelwerte der Konzentrationen organischen Säuren sind in Tab. 4-4 gezeigt. Kontinentale Luftmassen weisen einen deutlich höheren Gehalt an allen Säuren auf. Die Konzentrationen schwanken außer bei Oxalsäure in marinen Luftmassen erwartungsgemäß stark, jedoch sind die Unterschiede zwischen beiden Klassen statistisch signifikant (t-Test; $p = 0,95$). Die Zusammensetzung aus einzelnen Säuren wird von Oxalsäure dominiert, die übrigen untersuchten Säuren machen zusammen nur etwa ein Viertel aus. An der gesamten Partikelmasse haben die Säuren einen Anteil von 1 %. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass der Unterschied zwischen den beiden Klassen im Wesentlichen in der unterschiedlichen Staubbelastung besteht. Wenn man sich die Anteile einzelner Säuren relativ zum Gesamtsäuregehalt ansieht, wird deutlich, dass dort keine signifikanten Unterschiede auftreten.

Tab. 4-4: Konzentration organischer Säuren in Kap Arkona nach Windrichtung in ng/m³ sowie relativer Gehalt an Gesamtsäure und Partikelmasse in %

	Oxalsäure	Malonsäure	C4-Säuren ¹⁾	Glutarsäure
<u>marin n=5</u>	52	8,0	8,1	4,2
rel. Stdabw.	31%	50%	54%	92%
Anteil an Säuren	73%	11%	11%	6,7%
rel. Stdabw.	10%	38%	30%	59%
Anteil an Masse	0,70%	0,11%	0,11%	0,06%
rel. Stdabw.	28%	15%	44%	84%
<u>kontinental n=11</u>	216,1	21,7	26,5	17,2
rel. Stdabw.	60%	63%	64%	114%
Anteil an Säuren	77	8,4%	8,6%	5,8%
rel. Stdabw.	9%	43%	38%	71%
Anteil an Masse	0,82%	0,09%	0,09%	0,06%
rel. Stdabw.	51%	70%	53%	104%
t-Test f. abs. Werte	0,002	0,010	0,030	0,013
t-Test f. rel. Werte	0,363	0,540	0,114	0,799

1) Summe aus Bernstein- und Äpfelsäure

4.2 Probenahme und Ergebnisse von Eichstädt bei Berlin

Die vierwöchige Kampagne fand Mitte Juli bis Mitte August 1998 in Eichstädt, etwa 25 km nordwestlich von Berlin-Mitte, nahe der Besiedlungsgrenze statt. Die Messstation befand sich am Rand eines landwirtschaftlichen Betriebes in der Nähe zur Berliner Ringautobahn A10. An wenigen Tagen wurden Erntearbeiten durchgeführt. Es wurden Quarzfaserfilter (QF-Filter) mit einem Staub-Sammler (Digitel), Denuder mit Filterkaskaden sowie Impaktorfolien mit einem BERNER-Impaktor beprobt. Die Sammelintervalle lagen bei 3 - 24 Stunden für QF-Filter, 3 Stunden für Denuder/Filterkaskade und 12 Stunden für den BERNER-Impaktor. Von den QF-Filtern wurden außer den organischen Säuren noch Elementgehalte (RFA), Kohlenstoffgehalt (Verbrennung, EC/OC) und Gesamtstaub bestimmt. Aus den Denuder/Filterkaskade-Proben wurden anorganische Stickstoff-Verbindungen sowie Anionen (IC) und Kationen (AAS, photometrisch) analysiert. Aus den BERNER-Impaktor-Proben wurde die Größenverteilung der Anionen (IC) bestimmt. Einen Überblick über die Wetterlage gibt Abb. 4-4. Es sind verschiedene Episoden erkennbar, in denen der Wind aus westlichen (21. - 22. Juli, 24. - 26. Juli, 29. Juli - 2. August, 4. - 7. August) bzw. östlichen (22. - 23. Juli, 26. - 28. Juli, 2. - 3. August) Richtungen weht. Es war generell schwach windig.

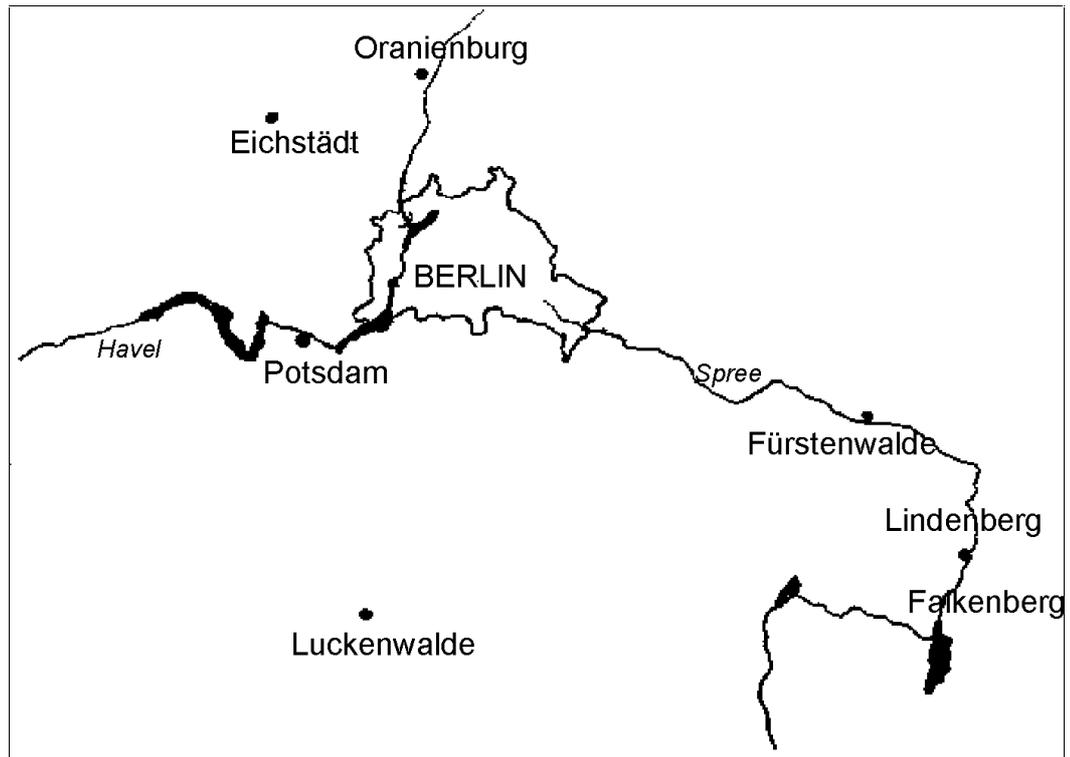


Abb. 4-3: Berlin mit Lage der Probenahmeorte Eichstädt und Falkenberg/Lindenberg

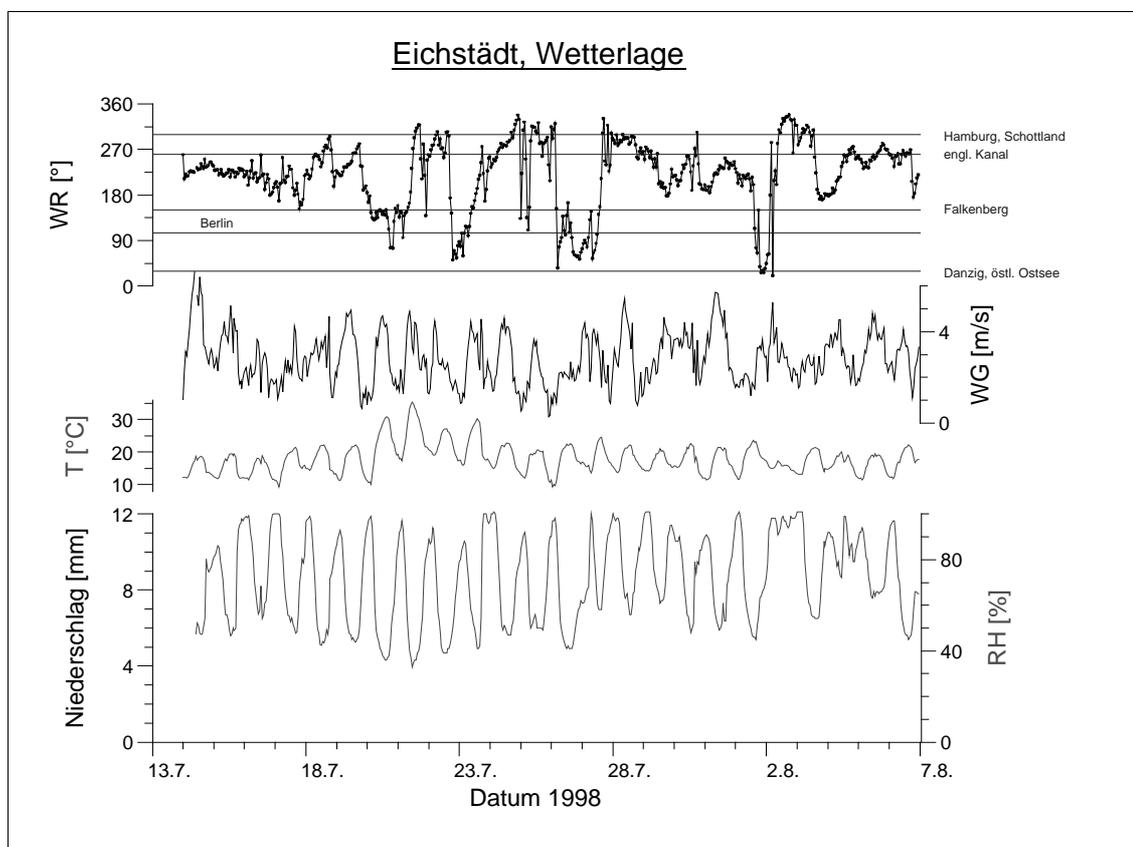


Abb. 4-4: Wetterdaten für Eichstädt im Juli und August 1998. Erklärung: WR - Windrichtung, WG - Windgeschwindigkeit, RH - relative Luftfeuchte, T - Temperatur

Bei der Betrachtung der Trajektorien der in Eichstätt (genauer: Berlin-Mitte) während der Beprobungszeiträume der QF-Filter lassen sich im Wesentlichen drei typische Muster erkennen:

- 1) „marine“ Luftmassen aus nördlichen Richtungen (Skandinavien, Nord-Atlantik, Schottland),
- 2) „marin-kontinental“ Luftmassen aus westlichen Richtungen, die über England und die BeNeLux-Länder geströmt sind, und
- 3) „zirkulierende“ Luftmassen, die sich aus nordwestlichen Richtungen kommend über Polen, den Ostseeraum und Ostdeutschland geführt wurden.

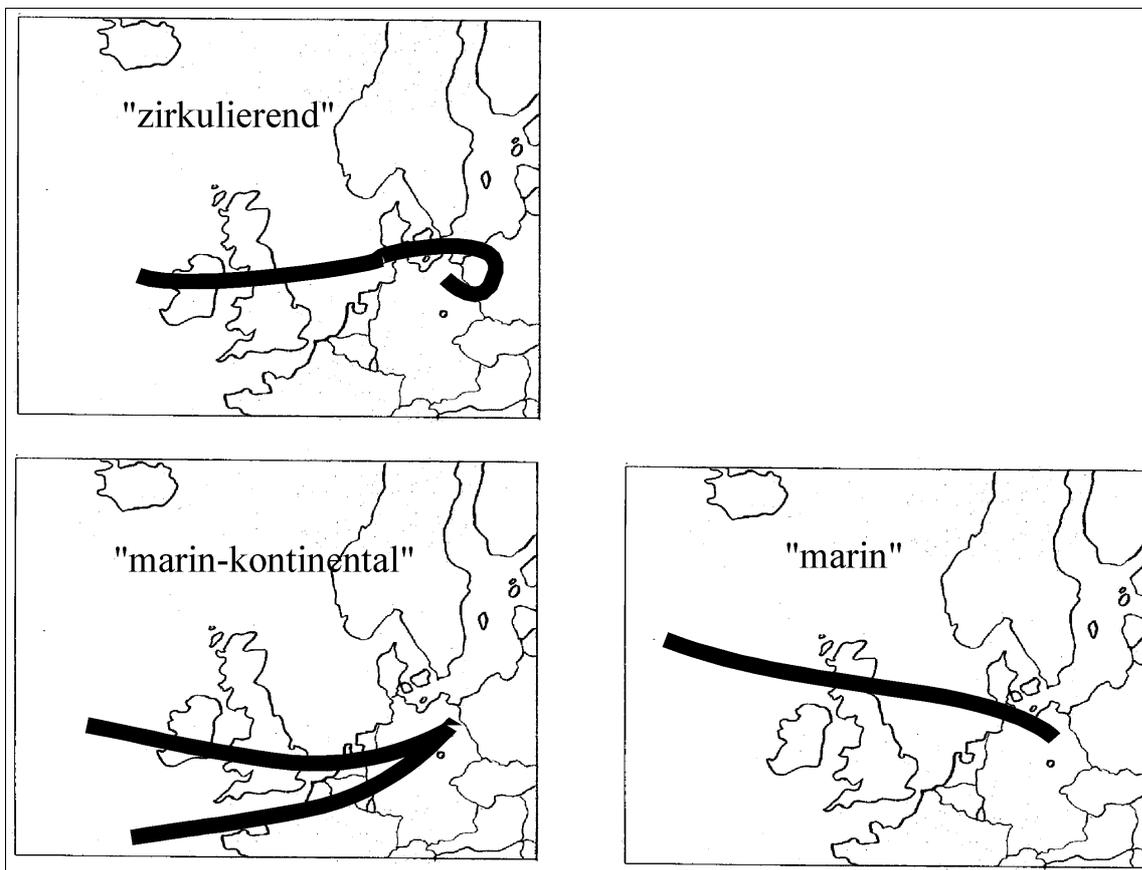


Abb. 4-5: Charakteristische Rückwärts-Trajektorien von im Sommer 1998 in Berlin eintreffenden Luftmassen bei den für die Eichstädter und Falkenberger Messungen typischen Wetterlagen

Die drei typischen Fälle sind in Abb. 4-5 skizziert. Sie gelten für die Messungen in Eichstätt und die zeitgleich in Falkenberg erhaltenen Proben. Die Mittelwerte aller

Proben sind in Tab. 4-5 wiedergegeben, die nach den drei Luftmassen sortierten Werte in Tab. 4-6.

Tab. 4-5: zeitlich gewichtete Mittelwerte der in Eichstädt untersuchten Parameter in ng/m³ mit Extremwerten und Abweichungen

n=22	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutars.	OC ¹⁾	EC ¹⁾
Mittel	251	56	18	30	10	2,6	2,2
rel. Stdabw [%]	51	50	64	56	69	47	48
Min	76	< 2,2	< 14	< 14	< 2,8	0,5	0,5
Max	637	104	51	58	31	5,6	5,2
Anteil an Masse [ppm] ¹⁾	8700	2000	640	1100	470	8,4	9,3

1) OC und EC wurden bestimmt vom IfT Leipzig, angegeben sind Konzentrationen in µg/m³ und Anteil an der Masse in %

n=25	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	277	974	158	238	390	26	1,7	11	267	2,1	2,2	3,4	30	3,7	6,4
rel. Std-abw. [%]	80	44	147	56	58	80	89	65	62	77	115	70	127	56	56
Min	49	194	16	66	59	3,1	0,7	0,0	24	0,4	0,0	0,1	2,5	0,8	0,7
Max	765	1950	801	606	800	77	7,4	24	605	6,0	12	11	201	11	13

Tab. 4-6: Mittlerer Konzentration und Extremwerte organischer Säuren in Proben aus Eichstädt in ng/m³, sortiert nach Luftmasse, sowie deren Anteil an Gesamtsäure (organisch), Kohlenstoff¹⁾ und Partikelmasse

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutars.	Glyoxyls.
<u>marin n=3</u>	148	15	< 25	< 25	< 11	< 6
Min - Max	120-180	< 5-35				
Anteil an Säuren [%]	85	15				
Anteil an OC [%]	7,0	1,2				
Anteil an Masse [ppm]	7500	660				
<u>marin/kont. n=11</u>	220	58	19	29	12	< 6
Min - Max	76-473	26-104	10-51	18-54	< 3-31	
Anteil an Säuren [%]	55	16	4,1	6,4	4,1	
Anteil an OC [%]	9,6	2,6	0,6	0,9	0,9	
Anteil an Masse [ppm]	7700	2000	600	1000	510	
<u>zirkulierend n=3</u>	377	70	14	34	6,5	< 6
min. - max.	189-637	51-92	13-14	18-48	3-10	
Anteil an Säuren [%]	72	15	4,1	10	1,8	
Anteil an OC [%]	6,4	1,4	0,3	1,0	0,2	
Anteil an Masse [ppm]	12000	2400	690	1500	470	

1) Bestimmung von „OC“ wurde vom IfT Leipzig, durchgeführt

4.3 Probenahme und Ergebnisse von Falkenberg

Die Kampagne in Falkenberg fand zeitgleich mit der in Eichstädt statt. Es wurden die gleichen Geräte eingesetzt, außer dem BERNER-Impaktor. Falkenberg befindet sich in ländlicher Umgebung ohne industrielle Ansiedlungen und mit wenigen Straßen in der näheren Umgebung (Abb. 4-3). An einigen Tagen wurden Erntearbeiten während der Messungen durchgeführt. Die Wetterlage ist in Abb. 4-6 dargestellt. Sie unterscheidet sich naturgemäß nicht stark von der in Eichstädt, die Entfernung zwischen beiden Orten beträgt 100 km. Es sind vereinzelt kurze, zum Teil heftige Regenfälle erkennbar.

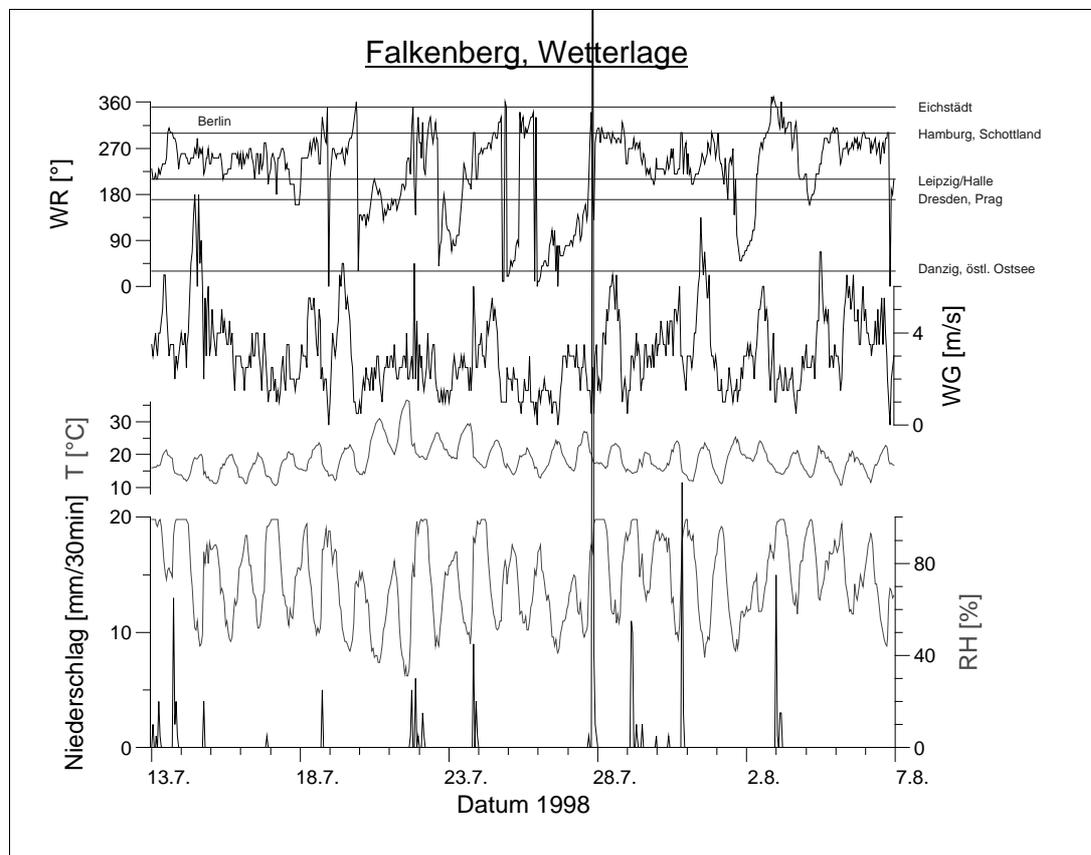


Abb. 4-6: Wetterdaten für Falkenberg im Juli und August 1998. Erklärung: WR - Windrichtung, WG - Windgeschwindigkeit, RH - relative Luftfeuchte, T - Temperatur

Tab. 4-7: zeitlich gewichtete Mittelwerte der in Falkenberg untersuchten Parameter in ng/m³

n=17	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutarsäure	OC ¹⁾	EC ¹⁾
Mittel	343	64	25	64	21	3,0	2,3
rel. Stdabw. [%]	43	49	86	63	68	35	41
Min	173	15	8,7	30	6,5	1,7	4,1
Max	699	128	100	190	70	6,0	0,5
Anteil an Masse [ppm] ¹⁾	16000	3000	1100	2900	980	14	11

1) Bestimmung von „OC“ und „EC“ wurde vom IfT Leipzig durchgeführt; angegeben sind die Konzentrationen in µg/m³ sowie der Anteil an der Masse in %

n=20	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	1090	49	156	217	13	1,0	6,9	169	0,8	0,9	3,3	21	3,5	9,0
Min	529	1,7	66	47	1,2	0,2	1,6	56	0,0	0,2	1,1	7,3	1,4	3,0
Max	1970	256	405	542	65	2,3	19	513	2,2	3,3	13	81	6,1	35
Stdabw [%]	37	111	63	72	129	61	73	84	81	73	78	78	32	90

Tab. 4-8: Konzentration organischer Säuren in Proben aus Falkenberg in ng/m³, sortiert nach Luftmasse, sowie deren Anteil an Gesamtsäure (organisch), organisch gebundenem Kohlenstoff¹⁾ und Partikelmasse

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutarsäure
<u>marin/kont. n=10</u>	284	50	17	51	17
Min - Max	170-460	15-84	8,7-24	32-79	6,5-29
Anteil an Säuren [%]	67	13	3,8	12	4,4
Anteil an OC [%]	12	2,1	0,6	1,9	0,7
Anteil an Masse [ppm]	16000	2800	900	2800	960
<u>zirkulierend n=3</u>	453	94	30	79	24
Min - Max	445-465	80-104	24-39	65-86	22-27
Anteil an Säuren [%]	67	14	4	12	4
Anteil an OC [%]	40	9	3	6	2
Anteil an Masse [ppm]	16100	3300	1100	2800	860

1) Bestimmung von „OC“ wurde vom IfT Leipzig durchgeführt

Entsprechend den Eichstädter Ergebnissen sind die Durchschnittswerte in Tab. 4-7 und Tab. 4-8 angegeben. Die Einteilung der Luftmassen in Herkunftsklassen entspricht der von Eichstädt. Außer den aufgeführten Luftklassen fällt eine Probe in eine als „kontinental“ bezeichnete Klasse. Diese Probe enthält Aerosol aus Luft, die sich in den vergangenen 72 Stunden nur über Mitteleuropa bewegt hat. Sie weist die höchsten Konzentrationen an Säuren (Summe der Säuren: 1,2 µg/m³) und Kohlenstoff (EC + OC: 10 µg/m³) auf. Da es sich nur um eine einzelne Probe handelt, wird diese Luftmasse oben nicht dargestellt.

4.4 Probenahme und Ergebnisse aus Leipzig im Sommer

Im Zeitraum Mitte Juni bis Mitte Juli 1999 wurden in der Leipziger Innenstadt auf dem Dach eines Universitätsgebäudes (6. Etage, Linnéstr.) ein Staub-Sammler (Digitel) und ein BERNER-Impaktor eingesetzt. Der Standort liegt wenige Kilometer südöstlich des Zentrums und etwa 4 km vom Institut für Troposphärenforschung (IfT) entfernt, das sich am östlichen Stadtrand befindet und auf dessen Dach zeitgleich Beprobungen durchgeführt wurden. Die Probenahme dauerte jeweils 12 bis 24 h. Es wurden gleichartige Analysen durchgeführt wie bei den vorherigen Kampagnen. Die Wetterdaten sind in Abb. 4-7 wiedergegeben. Der Wind war schwach, es sind einige Tage mit einheitlicher Windrichtung erkennbar (18. - 23. Juni westliche, 25. - 27. Juni östliche Richtungen). Es gab einige Regenschauer sowie zwei länger anhaltende Regenereignisse (18. Juni und 7. Juli).

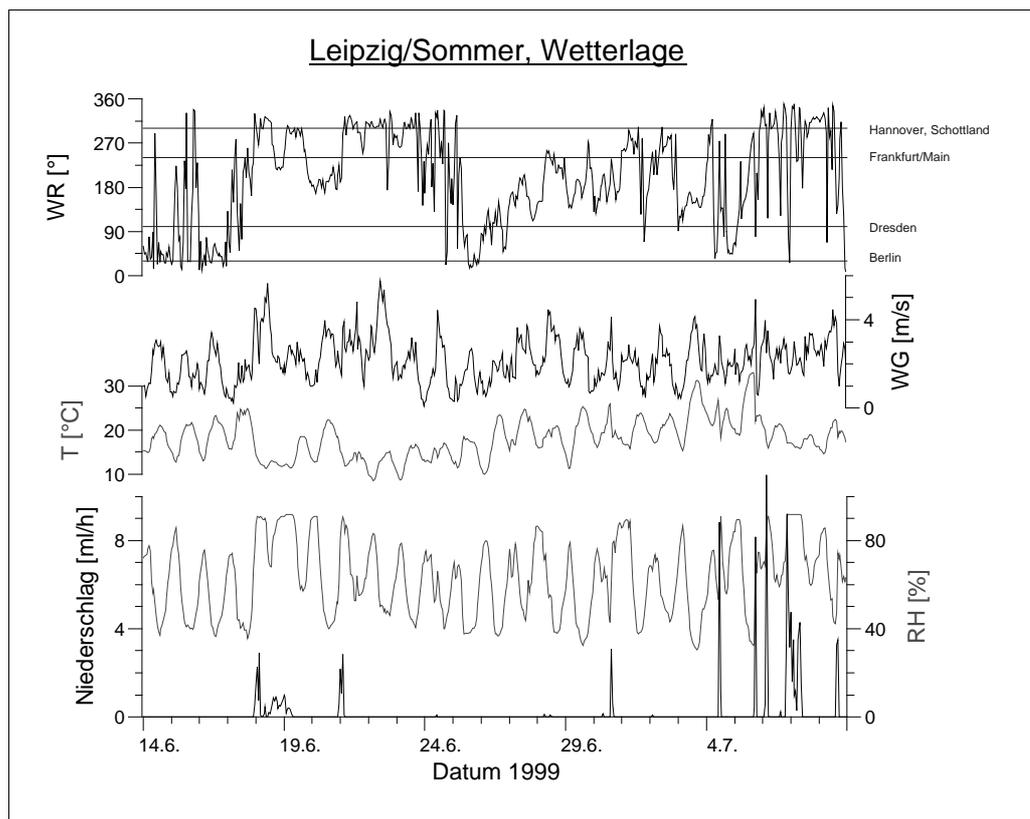


Abb. 4-7: Wetterdaten für Leipzig im Sommer 1999. Erklärung: WR - Windrichtung, WG - Windgeschwindigkeit, RH - relative Luftfeuchte, T - Temperatur

Die zusammengefassten Ergebnisse der QF-Filter-Analysen sind in Tab. 4-9 und Tab. 4-10 dargestellt. Es wurden nur die Parameter aufgeführt, bei denen über 75 % der Werte größer als die Nachweisgrenze sind. Die eintreffenden Luftmassen während der

Messzeit lassen sich ähnlich wie im Sommer 1998 bei Berlin in drei Kategorien einteilen: 1) überwiegend marin, 2) marin-kontinental und 3) stark kontinental (Luftmassen befanden sich mindestens drei Tage über Zentral- und Osteuropa). Die Ergebnisse der Impaktormessungen werden im folgenden Abschnitt 5 vorgestellt und erläutert.

Tab. 4-9: Zeitlich gewichtete Mittelwerte der in Leipzig (Sommer) untersuchten Säuren in ng/m^3 mit Extremwerten und Standardabweichungen, sowie Anteil an der Masse der Partikel

n=24	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutars.	Glyoxylsäure
Mittel	229	66	35	53	30	8,4
rel. Stdabw. [%]	62	36	59	73	72	60
Min	65	14	11	12	< 9,0	< 4,8
Max	497	110	94	165	74	20
Anteil an Masse [ppm]	8000	2200	1200	1700	1300	340

Tab. 4-10: Zeitlich gewichtete Mittelwerte der Elementkonzentrationen (ng/m^3) in Proben aus Leipzig (Sommer)

n=26	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Mn	Fe	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	350	1390	111	284	762	39	1,2	12	598	9,9	43	3,7	10
rel. Stdabw [%]	54	36	116	35	57	52	68	43	40	32	57	21	35
Min	65	590	18	133	239	11	0,0	4,9	302	5,5	18	2,3	5,5
Max	768	2580	596	496	1714	87	4,2	27	1264	19	138	5,1	20

Tab. 4-11: Konzentration organischer Säuren in Proben aus Leipzig (Sommer) in ng/m^3 , nach Luftmasse sortiert, sowie rel. Gehalt an Gesamtsäure und Partikelmasse

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutars.	Glyoxyls.
<u>marin n=5</u>	98	42	12	14	17	6,0
Min - Max	65-170	11-74	<10-17	<10-17	<9,8-42	<5,3-8,6
Anteil an Säuren [%]	54	20	7,1	7,8	8,4	3,3
Anteil an Masse [ppm]	4200	1500	500	610	760	290
<u>marin/kont. n=8</u>	240	76	37	57	26	9,8
Min - Max	82-490	44-110	16-94	17-160	<9,0-74	<4,8-20
Anteil an Säuren [%]	53	20	8,0	12	5,0	2,5
Anteil an Masse [ppm]	6800	2200	1000	1600	1100	360
<u>kontinental n=2</u>	427	86	53	110	59	11
Min - Max	23	10	43-63	84-135	3	9
Anteil an Säuren [%]	57	11	7,1	15	8,2	1,5
Anteil an Masse [ppm]	14000	2900	1800	3600	2000	360

4.5 Zeitgleiche Probenahme in Merseburg und Leipzig im Winter 1999/2000

In Merseburg wurden die Probenahmen auf dem Dach eines vierstöckigen Institutsgebäudes der Hochschule Merseburg/Halle im Westen der Stadt im Spätherbst durchgeführt. Der Standort zeichnet sich bei westlicher Anströmung durch mutmaßlich geringe, d.h. ländliche Quellen in Luv aus; er liegt dann etwa 30 km vor der Station des IFT in Leipzig, an der zeitgleiche Beprobungen durchgeführt wurden (Abb 4-8). Die Messmethoden und Beprobungsintervalle sind die gleichen wie in der Leipziger Sommerkampagne. Wetterdaten sind von der FH Merseburg (BEYER und PICHT, 1999) zur Verfügung gestellt worden, kontinuierliche Spurengas- und Staubmessungen wurden vom Landesumweltamt Sachsen-Anhalt in Merseburg (CO, O₃, NO, NO₂, SO₂, Staub) und Leuna (zusätzlich Benzol, Toluol, Xylol) durchgeführt. Die meteorologische Situation ist in Abb. 4-9 dargestellt.

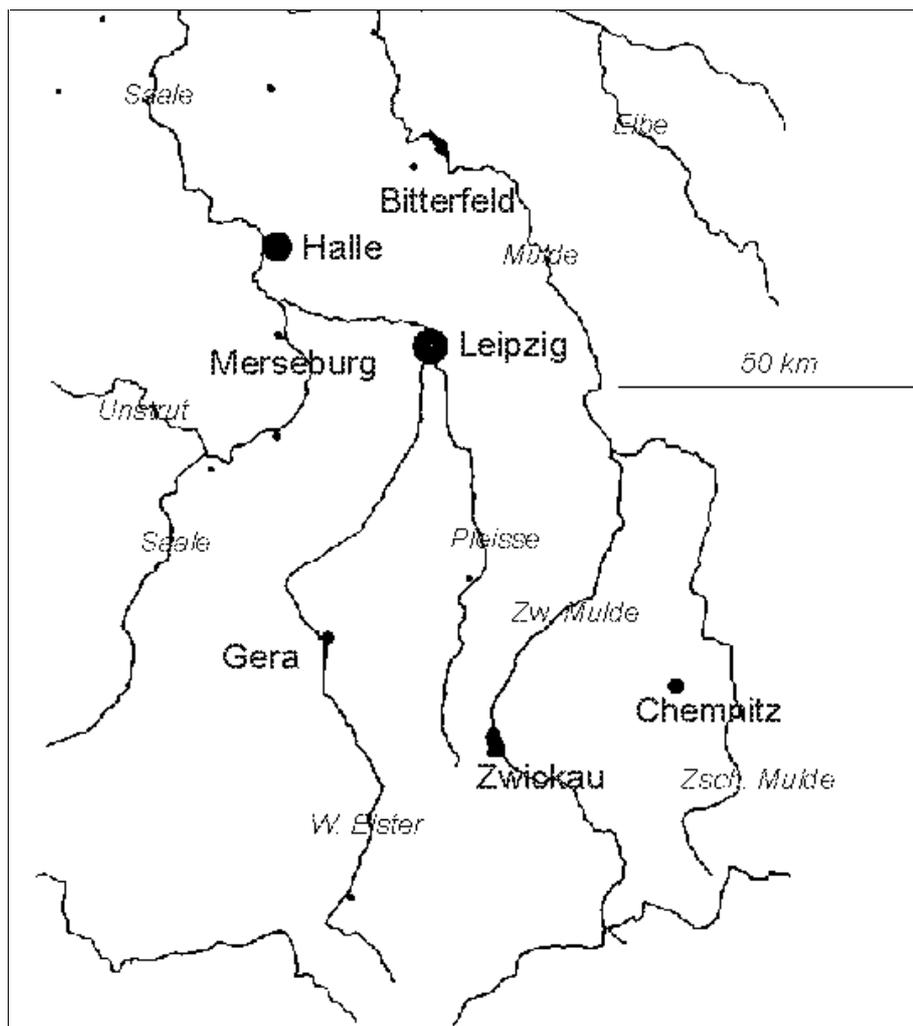


Abb. 4-8: Lage der Probenahmeorte Leipzig und Merseburg mit Umgebung

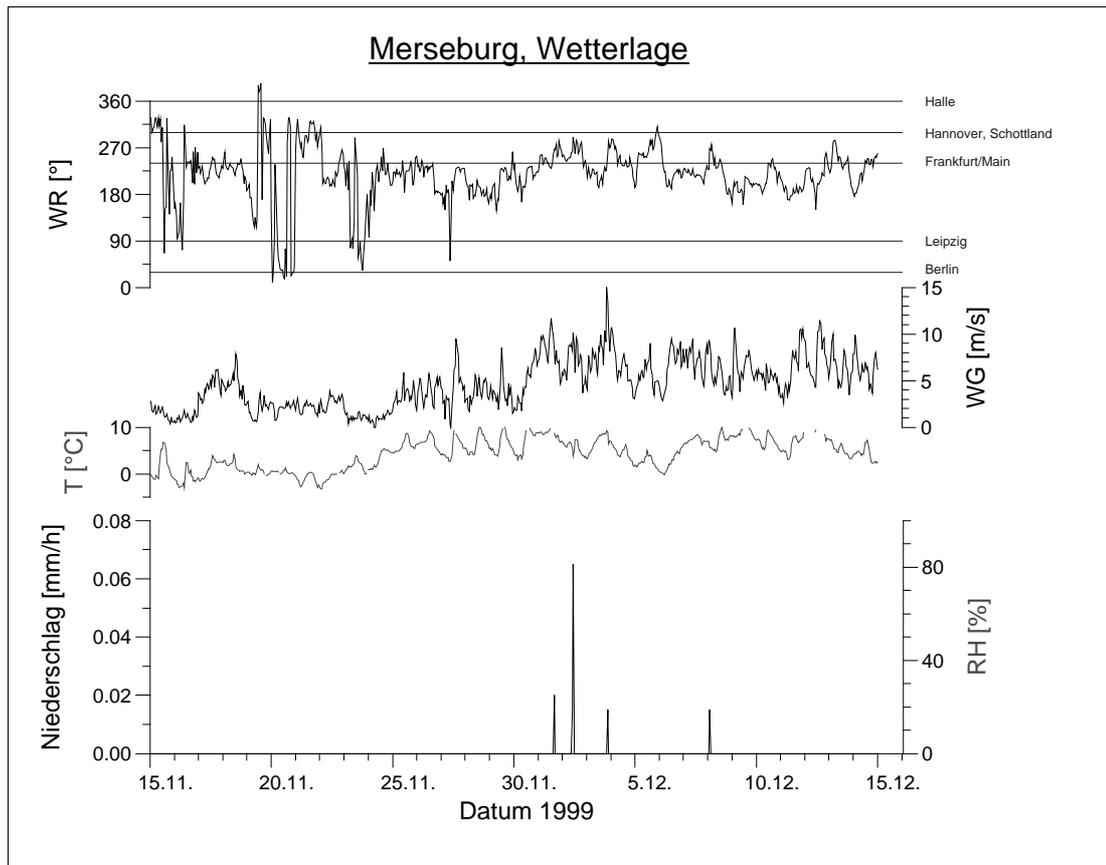


Abb. 4-9: Wetterdaten für Merseburg von BEYER und PICT (1999), FH Merseburg. Erklärung: WR - Windrichtung, WG - Windgeschwindigkeit, RH - relative Luftfeuchte, T - Temperatur

Die Wetterlage ist charakterisiert durch milde Temperaturen von 0 bis 10°C und während der ersten Hälfte der Kampagne schwachen, teils drehenden, in der zweiten Hälfte frischen Wind aus meist westlichen Richtungen. Im Wesentlichen war es trocken, einige Regenereignisse wurden Anfang Dezember registriert. Anhand der Rückwärts-Trajektorien der Luftmassen können die Proben nach Luftmassenherkunft gruppiert werden. Die typischen Situationen sind in Abb. 4-10 skizziert. Die drei Gruppen sind bestimmt durch Luftmassen aus

- atlantischen Gebieten, als „marin“ (nördliche Trajektorie in Abb. 4-10a) oder „marin-kontinental“ (südliche, BeNeLux und England streifende Trajektorie in Abb. 4-10a) bezeichnet,
- dem Ostseeraum und Baltikum („zirkulierend“) (Abb. 4-10b) sowie
- Frankreich und dem Mittelmeerraum, hier als „kontinental“ bezeichnet (Abb. 4-10c).

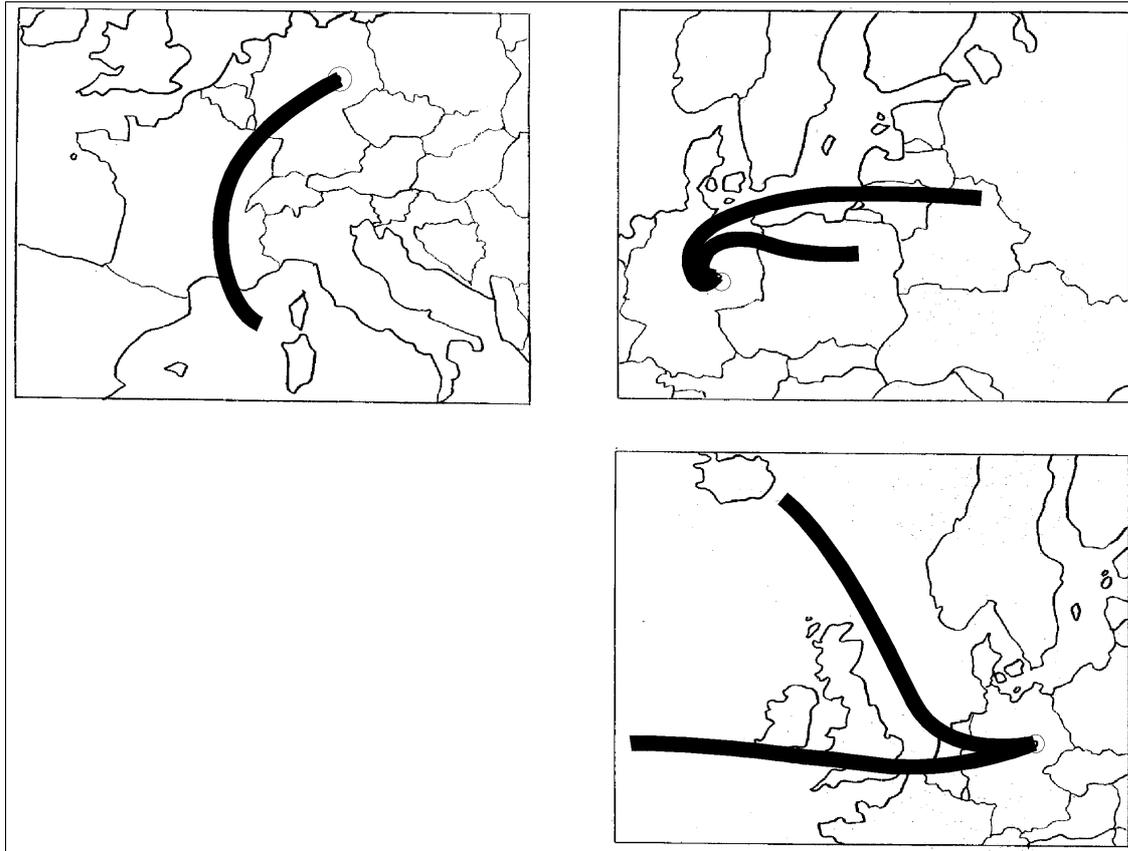


Abb. 4-10: Typische Rückwärts-Trajektorien während der Merseburger Kampagne

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 4-12 und Tab. 4-13 und nach Luftmassenherkunft klassiert in Tab. 4-14 dargestellt. Die Säuren lagen generell, wie auch schon in anderen Wintermessungen (Kap Arkona und Reutlingen, siehe unten), in geringen Konzentrationen vor. Während insgesamt sechs 12-Stunden-Perioden wurden Gesamt- sowie größen aufgelöstes Aerosol getrennt in Tag- und Nachtproben erhalten. Die daraus erhaltenen Ergebnisse werden im nächsten Kapitel vorgestellt und diskutiert.

Tab. 4-12: Mittlere Elementkonzentrationen in ng/m^3 , zeitlich gewichtete Mittel für Proben aus Merseburg ($n=22$)

	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	1070	243	127	309	10	1,3	5,0	180	1,2	4,5	42	5,7	16
rel. Std-abw. [%]	51	105	63	79	116	63	68	70	43	81	57	46	67
Min	375	31	53	54	1,5	0,4	1,3	54	0,6	1,1	16	1,8	4,9
Max	2390	974	370	1010	51	3,9	13	480	2,2	14	103	12	44

Tab. 4-13: Mittlere Konzentrationen organischer Säuren in Proben aus Merseburg in ng/m³ (n=22)

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Glutars.	Äpfelsäure
Mittel	60	4,8	4,2		3,4
rel. Stdabw. [%]	65				
Min	< 4,4	< 7,5	< 4,4	< 4,2	< 4,2
Max	157	21	18	< 9,6	17
n(>NWG); n(gesamt)	21	1	5	0	3
Anteil an Masse [ppm]	3000	270	210		170

Tab. 4-14: Konzentrationen organischer Säuren in Proben aus Merseburg in ng/m³, nach Luftmassenherkunft sortiert

	Oxalsäure	Malonsäure	Bernsteins.	Äpfelsäure
marin n=2	26 n=1;1	<8,2 n=0;2	<4,6 n=0;2	<4,7 n=0;2
marin/kont. n=10	49 n=10;0	<8,1 n=0;10	3,4 n=2;8	<4,6 n=0;10
kont./zirk. n=10	81 n=10;0	21 n=1; <6,2 n=9	6,5 n=3;7	5,9 n=3;7

Angaben nach n= gibt Anzahl der Werte >NWG bzw. <NWG an

4.6 Probenahme und Ergebnisse von Hamburg-Dulsberg

Die Kampagne in Hamburg unterscheidet sich von den übrigen, da die Messstation sehr verkehrs-emissionsnah war: Der Abstand zur Hauptverkehrsstrasse betrug 2 m und lag in etwa 30 m Entfernung zu einer sehr befahrenen Kreuzung. Da es sich um eine Durchgangsstraße handelt, ist ein recht großer Anteil der uftbelastung auf Lastkraftfahrzeuge und Busse zurückführbar. Durch diese Proben sollte die innerstädtische, von Verkehrsemissionen geprägte Zusammensetzung des Aerosols untersucht werden. Es wurde auf Quarzfaserfiltern mit dem Digital-Sammler beprobt. Die Probenahmeintervalle waren zwei bis fünf Tage. Die Ergebnisse der verschiedenen Fraktionierungsexperimente sind schon im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt worden, die Elementkonzentrationen sind in Tab. 4-15 zusammengefasst. Es fallen besonders die hohen Blei-Konzentrationen auf.

Tab. 4-15: Elementkonzentrationen in Hamburg-Dulsberg, emissionsnah, in ng/m³, zeitlich gewichtetes Mittel aus drei Proben

	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	3400	750	228	128	7,7	1,7	8,4	326	1,5	24	100	11	48

4.7 Probenahme am Unteren Lindenhof im Arbachtal bei Reutlingen

Die Untersuchungen am unteren Lindenhof dienen der Charakterisierung von für den ländlichen Raum typischen Emissionen: Dort werden etwa 170 Kühe, 1200 Schweine und 17000 Hühner gehalten. Messungen wurden an verschiedenen Stellen in Entfernungen von wenigen Metern von den Tieren bis zu einigen hundert Metern vom Hof durchgeführt. Außer der Filterprobenahme (Quarzfaser) wurden Partikelzähler (Kondensationskernzähler TSI 3022 sowie zwei optische Partikelzähler (Grimm) mit je 15 Kanälen im Bereich über $0,3 \mu\text{m}$, siehe: SCHNEIDER, 2000), BERNER-Impaktoren und kombinierte Denuder/Filterkaskaden eingesetzt. Der Hof liegt etwa einen Kilometer vor dem Ende eines eher breiten, sich von nordwestlicher nach südöstlicher Richtung erstreckenden Tales (Abb. 4-11). Während der Nächte herrschte eine stetige östliche Luftströmung vor, während es tagsüber meist windstill war und sonst wechselnde Winde beobachtet wurden. Gemäß der Jahreszeit hatte die Vegetationsperiode noch nicht begonnen, so dass die von Pflanzen stammenden Emissionen eher dem Zustand im Winter entsprachen.

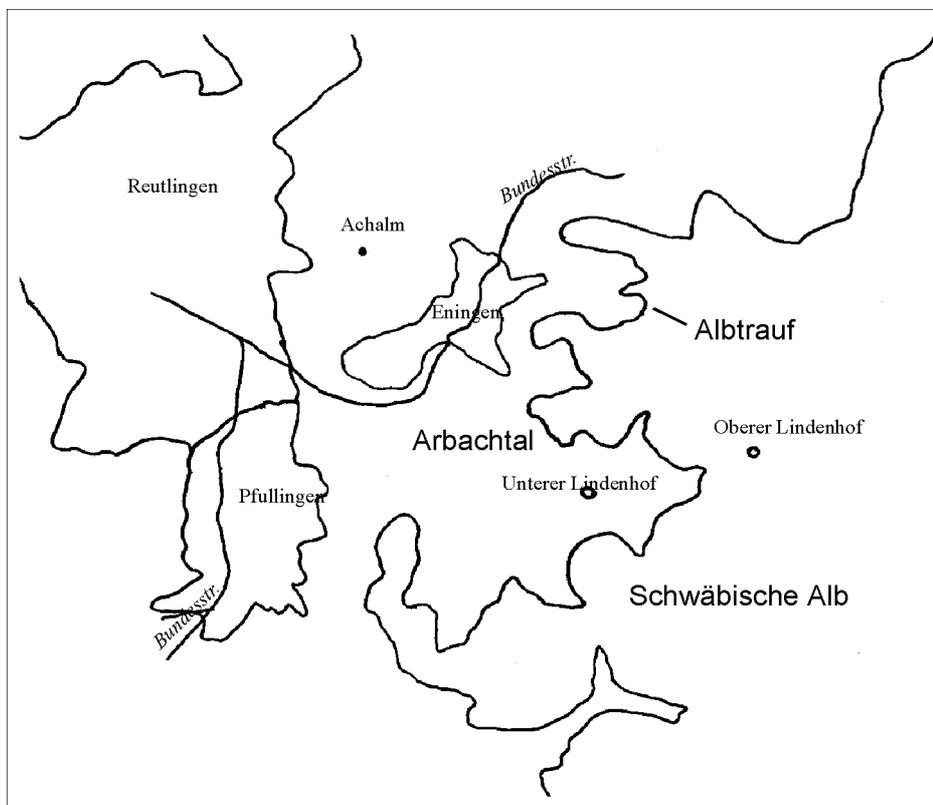


Abb. 4-11: Lage des Probenahmeortes Unterer Lindenhof im Arbachtal bei Reutlingen

Die Filter-Probenahme fand an sechs Tagen an der Station westlich des Hofes statt, dort wurde auch der 10-stufige BERNER-Impaktor eingesetzt. Östlich des Gutes wurde der fünfstufige Impaktor des IfT Leipzig verwendet. Außerdem wurde eine 2,5-tägige Beprobung mit Quarzfaserfiltern, Filterkaskaden und Denudern in unmittelbarer Nähe zum Rinder- und Schweinestall durchgeführt. In Tab. 4-16 sind die mittleren Elementkonzentrationen aus den Messungen westlich des Gutes zusammengefasst. Ohne an dieser Stelle weiter darauf einzugehen, soll hier schon die Messung der Elemente in direkter Emissionsnähe mit den sechs westlich des Bauernhofes erhaltenen Proben verglichen werden: In Abb. 4-12 sind die Massenbrüche der Elemente dargestellt (logarithmisch), wie sie emissionsnah („Stall“) und westlich des Gutes („Land“, entspricht Hintergrundwerten) gemessen wurden. Außerdem ist das Verhältnis aus beiden Werten markiert. Auf den ersten Blick fallen die geringeren Anteile der Elemente an der Partikelmasse nahe des Stalls auf. Sie sind ein Hinweis auf einen in dieser Probe enthaltenen größeren Anteil nicht mit der RFA erfassbaren Substanzen, verglichen mit den anderen Proben. Angereichert sind in dem „Stall“-Aerosol lediglich Zink und Chlorid.

Tab. 4-16: Zeitlich gewichtete Elementkonzentrationen in ng/m³ in emissionsnah gewonnenen Proben vom Unteren Lindenhof, n=6

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
Mittel	677	764	65	346	1230	52	1,9	2,1	14	487	1,3	2,3	7,0	21	5,0	5,5
rel. Std-abw. [%]	75	39	50	65	87	78	51	78	50	80	57	46	79	58	41	45
Min	104	254	16	37	80	2,0	1,0	0,4	9,1	27	0,3	0,8	1,8	3,2	1,3	1,4
Max	1710	1130	118	750	3760	123	4,3	6,3	25	1200	2,8	3,9	22	47	7,5	9,1

Tab. 4-17: Mittelwert (zeitlich gewichtet) und Extremwerte der Konzentrationen organischer Säuren am Unteren Lindenhof in ng/m³ sowie relative Standardabweichung und Anteil an der Partikelmasse, n=6

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Glutars.	Äpfelsäure
Mittel	24	15	2,3	< 2	3,0
rel. Stdabw. [%]	48	72	59		60
Min	12	4,4	< 1,1		< 1,1
Max	49	37	4,9		6,2
Anteil an Masse [ppm]	1100	500	81	< 60	100

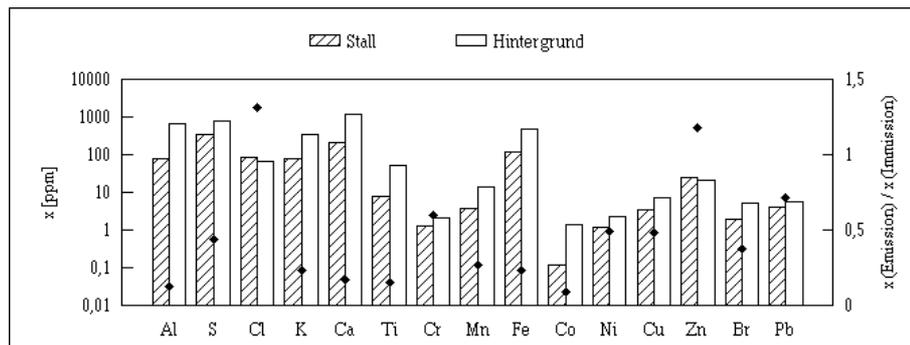


Abb. 4-12: Vergleich der Element-Massenbrüche direkt am Stall und in einiger Entfernung („Hintergrund“). ♦ - Verhältnis beider Massenbrüche

Die in diesem Kapitel vorgestellten Feldmesskampagnen wurden in unterschiedlichen, für Mitteleuropa typischen Regionen und zu unterschiedlichen Jahreszeiten durchgeführt. So lassen sich von der Jahreszeit und dem Standort abhängige Aussagen ableiten. Außer den Dicarbonsäure- und Elementgehalten der partikulären Aerosolfraction wurden meteorologische Daten erfasst, um den Zustand des Aerosols bei der Beprobung zu verstehen. Zusätzlich zu den in diesem Abschnitt vorgestellten Werten sind von den Feldkampagnen bei Berlin, bei Leipzig und in der Schwäbischen Alb Rückwärtstrajektorien der beprobten Luftmassen berechnet worden. Sie sind hier nicht einzeln aufgeführt, ihre Auswertung aber oben und im folgenden Kapitel beschrieben.

5 Ergebnisse und Interpretation der Daten

Im vorangegangenen Kapitel sind die durchgeführten Messkampagnen mit den Durchschnittswerten der Element- und Säure-Konzentrationen vorgestellt worden. In dem folgenden Abschnitt werden die Daten interpretiert und die möglichen Aussagen abgeleitet. Dabei soll der im Hintergrund stehenden Frage nach der Herkunft und dem luftchemischen Verhalten der untersuchten Bestandteile nachgegangen werden. Sekundär gebildete Aerosolbestandteile reflektieren immer die Überlagerung verschiedener Bildungsprozesse. Die auf Immissionsdaten basierende Analyse kann zur Aufklärung der Fragen Beiträge liefern, sofern weitere, die Luftchemie und Emissionsquellen charakterisierende Parameter herangezogen werden können. Außerdem wird die Variabilität des Aerosols in LAGRANGE-Experimenten untersucht. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluß der Jahreszeiten vorgestellt und untersucht, ob ein Zusammenhang der Säurekonzentrationen mit der Oxidationskapazität der jeweiligen Luftmasse und mit der Strahlungsintensität besteht. Diese beiden Einflüsse werden verglichen. Danach wird die Variabilität des Aerosols innerhalb von kleinen zeitlichen und räumlichen Abständen zwischen wenigen Kilometern bzw. Minuten und bis zu 100 km bzw. Zeiten in der Größenordnung von Stunden charakterisiert. Schließlich wird der Einfluß unterschiedlicher geographischer Regionen auf die Zusammensetzung der sie überstreifenden Luftmassen in Hinsicht auf das Aerosol analysiert.

5.1 Einfluss der Jahreszeit

Die Konzentration der Säuren und anderer Aerosolbestandteile wird in komplexer Weise von vielen physikalischen und chemischen Parametern bestimmt. Demzufolge ist es unmöglich, monokausale Zusammenhänge zu einzelnen physikalischen oder chemischen Größen wie Temperatur, Strahlung, Elementkonzentration o.ä. herzustellen. Um Erkenntnisse über Quellen und chemische Prozesse zu erhalten, ist es daher sinnvoll, die Konzentrationen einzelner Substanzen mit Parametern zu vergleichen, die schon selbst viele andere physikalische Größen in geeigneter Form enthalten. Ein nahe liegender Parameter ist die Jahreszeit. In dem Merkmal „Jahreszeit“ sind vor allem die Größen Temperatur, Strahlungsintensität und Oxidationskapazität der Troposphäre, Emissionsmuster sowie Depositionsverhalten vereinigt, wenn auch nicht genau

bekannter Kombination. In diesem Abschnitt werden die gefundenen Säurekonzentrationen aus der vorliegenden Arbeit sowie die aus der Literatur verfügbaren Werte aus Messungen in Zentraleuropa in einen jahreszeitlichen Zusammenhang gestellt. In Abb. 5-1 sind die Konzentrationen von Oxal-, Malon-, Bernstein- und Glutarsäure sowie in Abb. 5-2 die Verhältnisse der C3-, C4- und C5-Dicarbonsäuren zur Oxalsäure dargestellt. Aus den in dieser Arbeit beschriebenen Meßkampagnen und aus denen von SCHRÖDER (1991) sowie LIMBECK und PUXBAUM (1999) durchgeführten sind die zeitlich gewichteten Mittelwerte über jeweils eine Kampagne aufgeführt. Mittelwerte wurden nur aus denjenigen Säurekonzentrationen gebildet, bei denen mehr als 66 % der Proben oberhalb der Nachweisgrenze lagen. Die unter der Nachweisgrenze liegenden Konzentrationen wurden dann mit der halben Nachweisgrenze in die Mittelwertbildung einbezogen.

Alle dargestellten Säuren weisen ein Maximum im Frühjahr auf. Die Konzentrationen steigen in diesen Zeiten auf etwa das Doppelte ihres Wertes außerhalb dieser Saison; daran kann abgeschätzt werden, dass biogene Quellen dann einen merklichen Anteil haben. Die Verhältnisse der drei ersten homologen Dicarbonsäuren zur Oxalsäure weisen auch im Frühsommer die höchsten Werte auf. Eine Ausnahme bilden die Messungen im Januar/Februar in Duisburg.

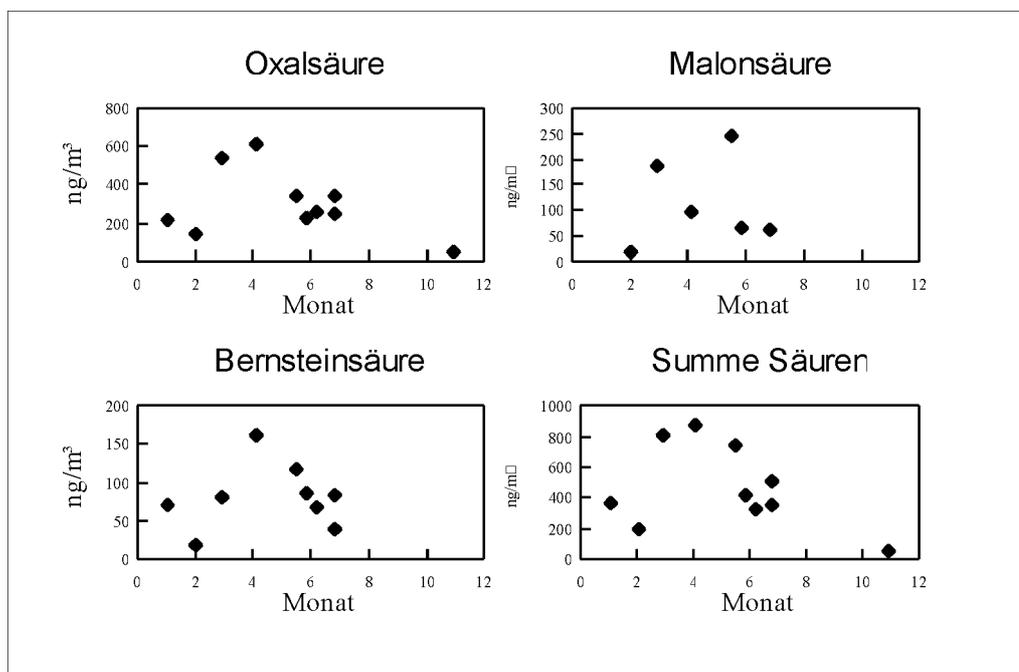


Abb. 5-1: Säuren in ng/m^3 , aufgetragen gegen die Jahreszeit; jeweils zeitlich gewichtete Mittelwerte der Konzentrationen einzelner Säuren während einer Kampagne

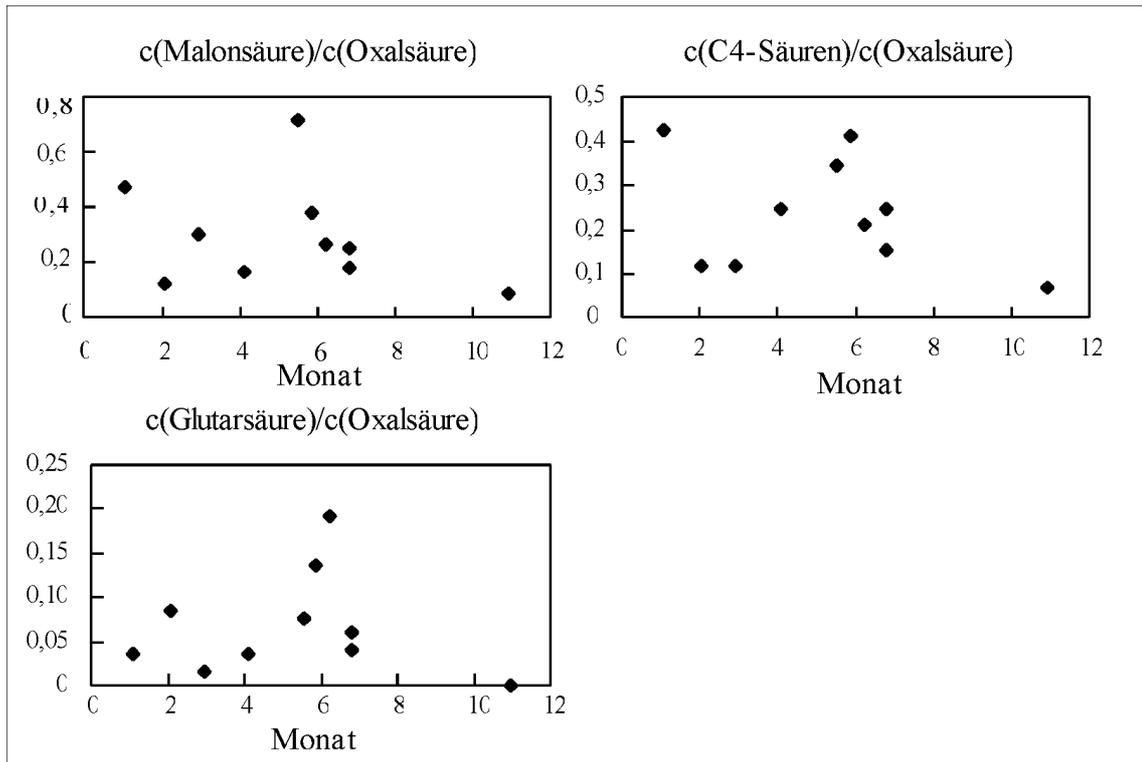


Abb. 5-2: Zusammensetzung der Dicarbonsäuren in Abhängigkeit von der Jahreszeit, jeweils Verhältnisse der zeitlich gewichtete Mittelwerte von Konzentrationen einzelner Säuren während einer Messkampagne

5.2 Einfluss von Oxidationskapazität und Strahlungsintensität

Die oxidierten Säuren können entweder direkt als Säure beispielsweise aus Verbrennungen oder biogenen Emissionen in die Luft gelangen, oder sie können aus Vorläuferstoffen (Aldehyden, Ketonen etc.) in der Luft photochemisch sowie in der Partikelphase oxidativ gebildet werden. Zur genaueren Klärung der Vorgänge werden die Säurekonzentrationen mit der gleichzeitig vorhandenen Menge O_x , der Summe aus Ozon und NO_2 verglichen:

$$c(O_x) = c(O_3) + c(NO_2) = c(O_3) + c(NO_x) - c(NO) \quad \text{Gl. 5-1}$$

Der Vergleich mit O_x als Maß für die Oxidationskapazität der Atmosphäre hat gegenüber der Strahlungsintensität den Vorteil, dass die „Vorgeschichte“ des Aerosols bezüglich der Strahlungsintensität durch O_x besser repräsentiert wird als durch die „momentane“, nicht zeitintegrierende Größe Strahlungsintensität. Die Ergebnisse dieses Vergleichs für die einzelnen Säuren aus der Leipziger Sommerkampagne sind in Abb. 5-3 dargestellt. Es ist in allen Fällen ein positiver Zusammenhang zu erkennen.

Ab einer „Schwellenkonzentration“ an O_x von etwa 20 ppb steigen die Säurekonzentrationen mit zunehmendem $c(O_x)$ erkennbar an. Die Daten einer linearen Regressionsanalyse aller nach Kampagnen sortierten Daten sind in Tab. 5-1 zusammengefasst.

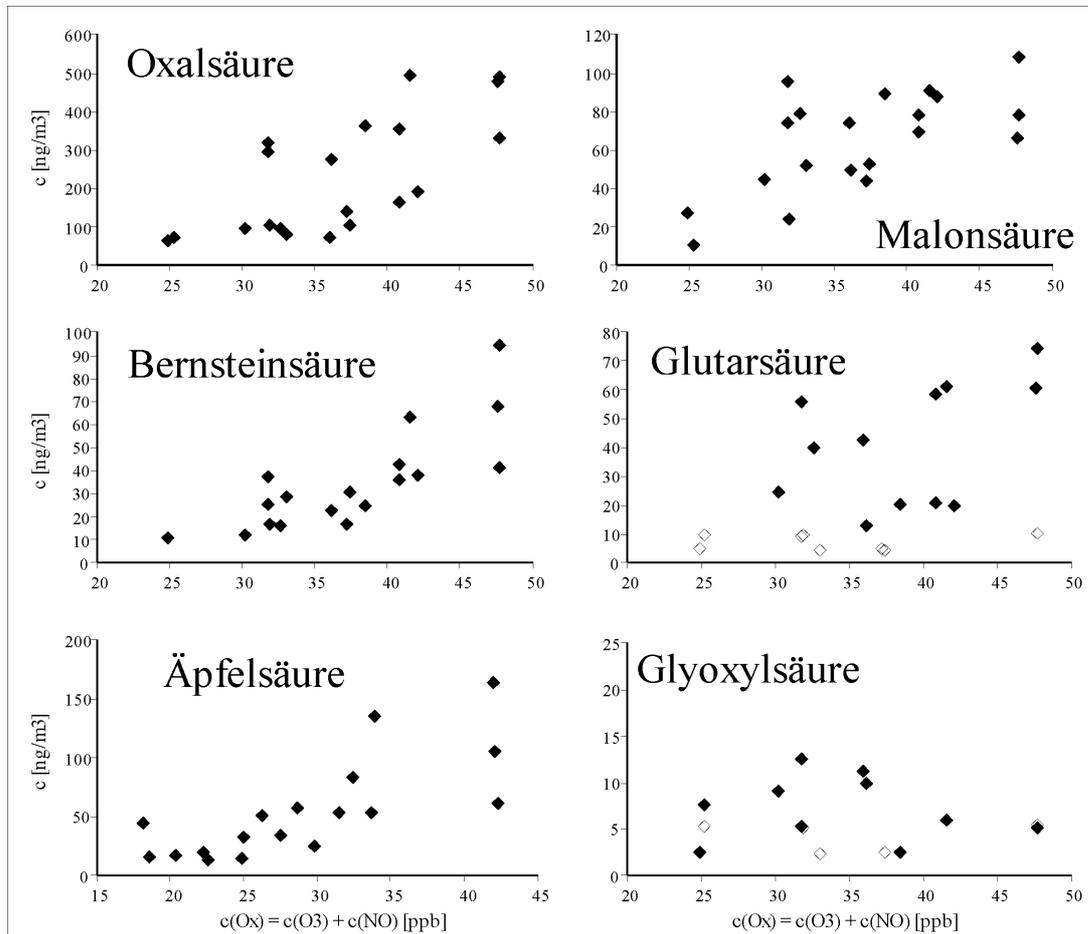


Abb. 5-3: Vergleich einzelner Säuren mit der Oxidantienmenge in Leipzig (Sommer), Daten O_3 , NO_2 : IfT Leipzig. Offene Symbole kennzeichnen 50 % der Nachweisgrenze bei Werten, die darunter liegen.

An den Werten fällt auf, dass in den Wintermessungen (Kap Arkona, Merseburg, Duisburg, Freiburg) eine äußerst geringe Korrelation zwischen Säurekonzentration und Oxidationskapazität zu beobachten ist. In den Reinluft-Orten Holzkirchen und Birkenfeld, von denen Daten aus dem Frühjahr und Frühsommer vorliegen, sind die Korrelationen etwas ausgeprägter. Bei den Sommermessungen (Falkenberg, Eichstädt und Leipzig) ist, abgesehen von den in Eichstädt gefundenen Werten, eine deutliche Korrelation zu beobachten. Der Zusammenhang der Säurekonzentrationen mit denen von O_x und Ozon zeigt also einen Jahresgang mit Maximum im Sommer.

Für Falkenberg liegen aus dem BERLIOZ-Datensatz nur Werte für Ozon vor, nicht für Stickoxide. Die in Tab. 5-1 angegebene Regressionsrechnung wurde mit diesen Ozondaten durchgeführt (aus Stundenmitteln berechnete Mittel für den Aerosolbeprobungszeitraum). Die Werte für O_x wurden aus Ozon- und Stickoxidaten des Umweltbundesamtes (UBA) (UMWELTBUNDESAMT, 1998) ermittelt. Dabei handelt es sich um von 0 bis 24 Uhr erhobene Tagesmittelwerte, die mit den Aerosolbeprobungszeiträumen (von 8 bis 8 Uhr) nicht genau übereinstimmen. Da Ozon und Stickoxide einen ausgeprägten Tagesgang aufweisen, sind die Datensätze nicht ungeprüft austauschbar. Durch die zeitversetzte Messung wird jeder um 8 Uhr beginnenden Aerosolprobe auch der O_x -Gehalt in den frühen Morgenstunden gegenübergestellt, obwohl dieses erste Drittel der Messzeit eigentlich zur vorigen Aerosolprobe gehört. Der dadurch entstehende Fehler entspricht dem Unterschied der O_x -Konzentrationen in den Stunden zwischen 0 und 8 Uhr von einem Tag zum nächsten. Die Größe dieses Fehlers kann abgeschätzt werden, indem die $c(O_x)$ -Werte aus beiden zeitversetzten Datensätzen verglichen werden. Da nur der UBA-Datensatz die Berechnung von $c(O_x)$ erlaubt, wird ersatzweise $c(O_3)$ aus beiden Datensätzen verglichen. Dies ist zulässig, da in diesem konkreten Fall O_x im Mittel zu 93 % (87 - 97 %) aus O_3 besteht, der NO_2 -Anteil also keine große Rolle spielt. Als einen weiteren, eine Luftmasse charakterisierenden Parameter werden neben den Ozonkonzentrationen auch die Staubmassen aus beiden Beprobungsorten verglichen. Abb. 5-4 zeigt, dass der Unterschied zwischen den beiden Datensätzen (Mittelwert über Beprobungszeitraum gegenüber Tagesmittel von 0 bis 24 Uhr) gering ist und deshalb die UBA-Werte für die Interpretation der eigenen Werte herangezogen werden dürfen.

Da für die Station Kap Arkona keine Ozon- und Stickoxidaten vorliegen, wurden diese Werte aus den Tagesmittelwerten der UBA-Station Zingst verwendet, die 50 km südwestlich vom Probenahmeort liegt (das entspricht 1-2 h Versatz bei frischem Wind der Stärke 5). Die Zulässigkeit dieser Näherung wird in Abb. 5-5 demonstriert, hier werden die Ozonkonzentrationen der UBA-Stationen in Mecklenburg-Vorpommern und NW-Brandenburg verglichen. Es fällt auf, dass an allen betrachteten Stationen im Wesentlichen sehr ähnliche Ergebnisse gefunden wurden. So kann man davon ausgehen, dass auch in Kap Arkona die Werte von Zingst angesetzt werden dürfen, zumindest wenn ablandiger Wind weht.

Tab. 5-1: Vergleich der Säurekonzentration mit der von O_x

	1)	Oxal- säure	Malon- säure	Bernstein- säure	Äpfel- säure	Glutar- säure	Glyoxyl- säure	Oxoglutar- säure
Kap Arkona (Feb/Mrz)	r(O ₃) ⁸⁾							
	r(O _x) ⁸⁾	0,234	0,231	0,272 ⁹⁾		0,338		
	m	1,0	8,5	1,1 ⁹⁾		1,9		
	b	-12	-75	-17 ⁹⁾		-43		
Leipzig ¹⁰⁾ (Jun/Jul)	n	9	9	9 ⁹⁾		9		
	r(O ₃)	0,714	0,524	0,828	0,761	0,464	0,416	
	r(O _x)	0,705	0,649	0,788	0,741	0,448	0,546	
	m	16	2,5	2,6	4,9	1,6	0,45	
Merseburg ⁶⁾ (Nov/Dez)	b	-354	-25	-64	-128	-32	-6,6	
	n	20	20	18	18	19	15	
	r(O ₃)	0,376						
	r(O _x)	0,297						
Eichstädt ²⁾ (Jul/Aug)	m	-0,26						
	b	58						
	n	21						
	r(O ₃)	0,230	0,125	0,138	0,164	0,202		
Falkenberg ^{3),4)} (Jul/Aug)	r(O _x)	0,346	0,007	0,091	0,219	0,165		
	m	6,5	0,023	-0,18	0,59	-0,17		
	b	45	63	25	14	14		
	n	17	17	14	14	13		
Holzkirchen ⁵⁾ (Jun/Jul)	r(O ₃) ⁷⁾	0,776	0,721	0,740	0,762	0,666		
	r(O _x) ⁷⁾	0,791	0,738	0,729	0,764	0,664		
	m	13	2,5	1,7	3,3	1,0		
	b	-158	-35	-41	-64	-19		
Birkenfeld ⁵⁾ (Apr/Mai)	n	17	17	15	15	17		
	r(O ₃)	0,312	0,074	0,424		0,294		0,504
	r(O _x)	0,133	0,434	0,205		0,142		0,543
	m	1,4	5,9	-0,74		0,26		6,0
Duisburg ⁵⁾ (Jan/Feb)	b	208	-183	173		44		-202
	n	12	5	11		14		6
	r(O ₃)	0,360	0,462	0,084		0,213		
	r(O _x)	0,365	0,448	0,088		0,249		
Freiburg ⁵⁾ (Mrz/Apr)	m	7,4	2,0	-0,65		0,29		
	b	44	-33	239		17		
	n	14	11	13		6		
	r(O ₃)	0,156	0,015	0,456		0,277	0,369	0,095
Leipzig ¹⁰⁾ (Entfernung ca. 4 km)	r(O _x)	0,001	0,038	0,186		0,335	0,238	0,065
	m							
	b							
	n	24	17	8		8	15	20
Leipzig ¹⁰⁾ (Entfernung ca. 4 km)	r(O ₃)	0,081	0,008	0,027		0,256	0,017	0,389
	r(O _x)	0,143	0,071	0,076		0,017	0,099	0,337
	m							
	b							
Leipzig ¹⁰⁾ (Entfernung ca. 4 km)	n	27	24	16		8	9	14

1) Regressionsrechnung bzgl. c(O_x): r = Koeffizient; m = Steigung [ng/(m³ppb)]; b = Achsenabschnitt [ng/m³]; n = Anzahl der Werte

2) Daten Ozon, NO₂ von WIEPRECHT und NEUENDORF, BERLIOZ-Datenbank

3) Daten Ozon vom UMWELTBUNDESAMT, 1998

4) Vergleich mit Ozon, nicht O_x, da keine NO₂-Daten zur Verfügung

5) Daten aus BEHLEN, 1996 (Ozon, NO₂), SCHRÖDER, 1991 (Säuren)

6) Daten Ozon, NO₂ vom Landesamt für Umweltschutz Sachsen-Anhalt, Halle

7) Daten Ozon, NO₂ vom Umweltbundesamt, siehe Text

8) Daten Ozon, NO₂ vom Umweltbundesamt für Zingst (ca. 50 km SW), Tagesmittel, siehe Text

9) inkl. Äpfelsäure

10) Daten Ozon, NO₂ vom IFT, Leipzig (Entfernung ca. 4 km)

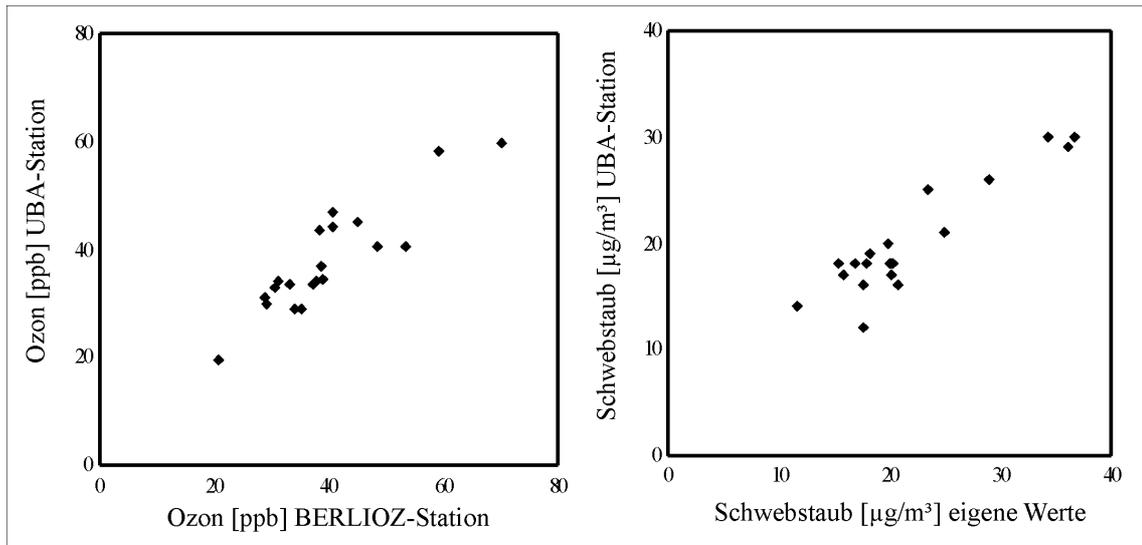


Abb. 5-4: Vergleich der Ozon- und Staubwerte BERLIOZ vs. UBA für Falkenberg

Es werden die Säurekonzentrationen aller Proben betrachtet, bei denen die Windrichtung zwischen 180° und 270° lag (Abb. 5-6). Dabei ist kein klarer Zusammenhang festzustellen, aber auch hier werden nur bei hoher Oxidationskapazität hohe Säurekonzentrationen gefunden. Allerdings sind auch einige Proben erkennbar, die bei hohen Konzentrationen von O_x nur geringe Mengen an Säure aufweisen. Bei diesen im Winter durchgeführten Messungen ist die photochemische Oxidation nicht der dominierende Faktor bei der Bildung der Säuren.

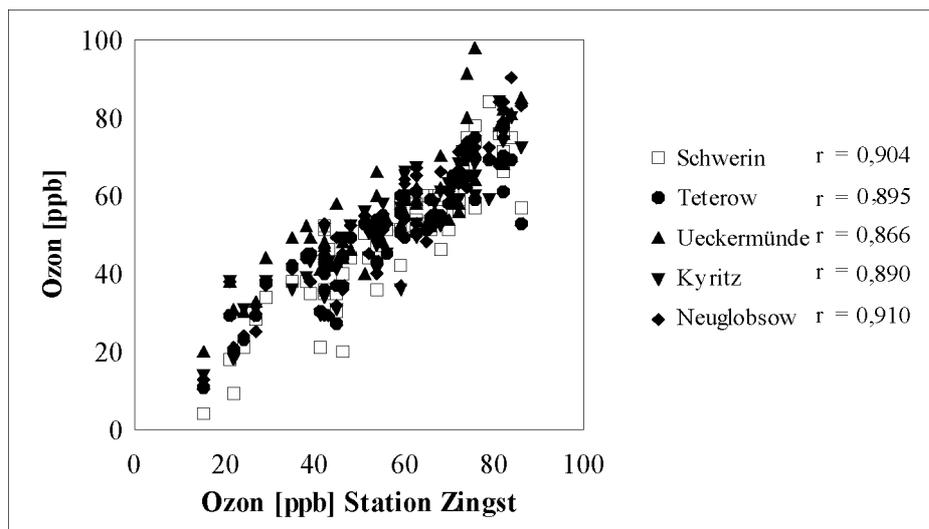


Abb. 5-5: Ozon in Mecklenburg-Vorpommern und NW-Brandenburg in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sowie Regressionskoeffizienten aus Regressionsrechnungen mit entsprechenden Datensätzen unterschiedlicher Stationen

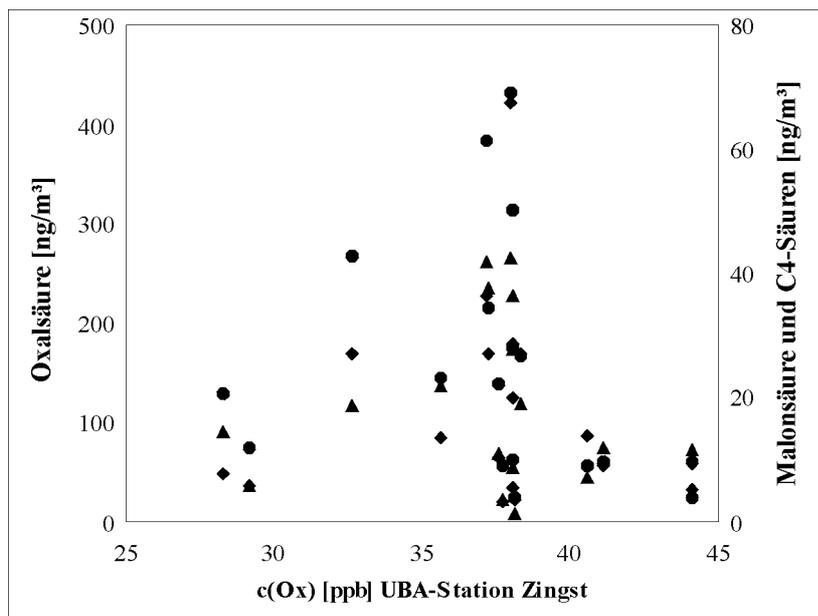


Abb. 5-6: Organische Säuren im Vergleich zu $c(\text{O}_x)$ in Kap Arkona. • - Oxalsäure, ▼ - Malonsäure, ◆ - Summe aus Bernstein- und Äpfelsäure

5.2.1 Vergleich mit Messungen in Tokio

Wird die Konzentration der Einzelkomponenten auf den partikulären Kohlenstoff (TPC) bezogen, lassen sich weitere Rückschlüsse auf die Bildungsmechanismen einzelner Säuren ziehen. In Tokio (KAWAMURA und IKUSHIMA, 1993) zeigte der Vergleich von auf TPC bezogenen Säuregehalten mit der Oxidantienkonzentration eine stärkere Korrelation sowie eine größere positive Steigung der Regressionsgeraden bei kurzkettigen Dicarbonsäuren (DCA), abnehmend zu längeren Dicarbonsäuren hin. Die Proben ($n = 21$) wurden während eines Jahres erhalten. Das Verhältnis $c(\text{DCA})/c(\text{TPC})$ zeigte für die einzelnen Säuren als auch für deren Summe einen Jahresgang mit Maximum in den Sommermonaten Juli bis September. Der Jahresgang war bei Betrachtung des Anteils der Dicarbonsäuren am Gesamtaerosol (ppm) sowie der Konzentration (ng/m^3) eher schwach ausgeprägt. Von den in dieser Arbeit erhaltenen Proben ist nur bei den Eichstädter und Falkenberger Datensätzen der Gesamtkohlenstoffgehalt verfügbar. Diese beiden Kampagnen werden deshalb auf gleiche Weise betrachtet wie die Daten aus Tokio.

Für die Eichstädter Proben ist nur eine sehr geringe (antikorrelierte) Abhängigkeit von $c(\text{Oxalsäure})/c(\text{TPC})$ mit $c(\text{O}_x)$ zu beobachten, ebenso wie für Malon-, Bernstein-, Äpfel- und Glutarsäure; die Korrelationskoeffizienten sind $r = -0,307, -0,470, -0,397,$

-0,160 und -0,349 für Oxal-, Malon-, Bernstein-, Äpfel- und Glutarsäure. Werden die Säurekonzentrationen auf organischen anstatt den gesamten Kohlenstoff bezogen, ergibt sich ein sehr ähnliches Bild. Für die Falkenberger Proben ist die Situation davon etwas unterschiedlich: der Anteil der Säuren an Gesamt- und auch organischem Kohlenstoff ist sehr schwach positiv mit $c(O_x)$ korreliert ($r = 0,180$ bis $0,545$ bzw. $r = 0,124$ bis $0,487$ als $c(DCA)/c(TPC)$ bzw. $c(DCA)/c(OC)$). Die größten Korrelationskoeffizienten werden bei den C4-Dicarbonsäuren gefunden.

Ein Unterschied zwischen den beiden Studien ist sicherlich der Beprobungsort: in Tokio wurde direkt in der Stadt gesammelt, während Eichstätt am Rand des Ballungsraumes Berlin liegt. Falkenberg liegt sogar weit außerhalb des Siedlungsgebietes und ist eher selten in der Abluftfahne Berlins. Die Tokioer Proben wurden außerdem während eines ganzen Jahres erhalten; die beiden Messkampagnen bei Berlin fanden im Sommer statt. Die Korrelation der japanischen Datensätze könnte also durch gleichläufige Jahrgänge der beiden verglichenen Größen hervorgerufen werden. Eine Rolle spielt sicherlich auch die im Winter generell höhere Menge an gesamtem partikulären Kohlenstoff.

5.2.2 Einfluss der direkten Strahlungsintensität, Vergleich mit Oxidantienmenge

Die Abhängigkeit der Säurekonzentrationen von der Strahlungsintensität am Probenahmeort während der Beprobung kann insbesondere im Vergleich zur Korrelation mit Oxidantien Auskunft über die Bildungsgeschwindigkeit der Säuren geben. Die am Probenahmeort gemessene Globalstrahlung ist ein Maß für die momentane lokale Wettersituation und zeigt mitunter eine relativ hohe Variabilität. Im Unterschied zu einem Maß für die (luftchemische) Vorgeschichte eines Luftpaketes (wie O_x oder auch die Herkunft/Trajektorie) sollte die Strahlungsintensität mit der Konzentration der Säuren im Aerosol gerade dann gut korrelieren, wenn die photochemische Bildung (und Kondensation/Adsorption) der Säuren sehr schnell geschieht. Bei höherer Korrelation mit der Strahlungsintensität als mit der Oxidantienmenge würde man also in erster Näherung von einer relativ schnellen (max. wenige Stunden dauernden) Oxidation der Vorläufer zu den Säuren ausgehen. Durch den Vergleich der Abhängigkeit einzelner Säuren von einer Größe wie O_x oder Trajektorien einerseits und der momentanen Strahlungsintensität andererseits können daher Rückschlüsse über die luftchemische Lebensdauer der Substanzen gezogen werden: Eine deutliche positive Korrelation mit O_x deutet auf eine photochemische

Bildung über einen Zeitraum von einigen zehn Stunden, während eine positive Korrelation mit der Strahlungsintensität auf Prozesse hinweist, die innerhalb weniger Stunden ablaufen.

Tab. 5-2: Vergleich Säurekonzentrationen mit $c(O_x)$ und Globalstrahlung

	Globalstrahlung Φ		$c(O_x)$	
	$r^{1)}$	$m/\mu^{2)}$	$r^{3)}$	$m/\mu^{4)}$
<u>Falkenberg (ländlich)</u>				
Oxalsäure	0,16	0,8	0,79	38
Malonsäure	0,12	0,7	0,74	39
Bernsteinsäure	0,53	5,4	0,73	62
Äpfelsäure	0,30	2,3	0,76	48
Glutarsäure	0,51	4,3	0,66	48
<u>Eichstadt (semi-urban)</u>				
Oxalsäure	0,15	-0,6	0,35	26
Malonsäure	0,05	-0,2	0,01	0,4
Bernsteinsäure	0,01	0,1	0,09	-10
Äpfelsäure	0,20	-0,8	0,22	19
Glutarsäure	0,49	2,7	-0,17	-17
<u>Leipzig (urban)</u>				
Oxalsäure	0,06	0,3	0,71	69
Malonsäure	0,04	0,1	0,65	38
Bernsteinsäure	0,13	0,6	0,79	76
Äpfelsäure	0,09	0,5	0,74	93
Glutarsäure	0,08	-0,4	0,45	54

1) Regressionskoeffizient aus dem Vergleich von $c(DCA)$ mit Φ

2) Steigung der Regressionsgeraden m bezogen auf den Mittelwert von $c(DCA)$, μ , aus Regressionsrechnung nach 1)

3) Regressionskoeffizient aus dem Vergleich von $c(DCA)$ mit $c(O_x)$

4) Steigung der Regressionsgeraden m bezogen auf den Mittelwert von $c(DCA)$, μ , aus Regressionsrechnung nach 3)

Dieser Vergleich wurde mit den Datensätzen aus Falkenberg und Eichstadt (Sommer 1998) und Leipzig (Sommer 1999) angestellt. Wie in Tab. 5-2 zu sehen, ist die Korrelation aller Säuren mit der Oxidantienmenge im entsprechenden Luftpaket gegeben. Mit der jeweils aktuellen Globalstrahlung kann keine Korrelation hergestellt werden. So wenig eine Korrelation ein Kausalzusammenhang (und schon gar nicht eine fehlende Korrelation der Beweis einer nicht bestehenden Kausalität) ist, kann das beschriebene Verhalten jedoch als starker Hinweis auf eine Bildungsgeschwindigkeit der untersuchten Säuren von vielen Stunden bis wenigen Tagen anstatt einer schnellen (≤ 3 Stunden) gelten.

Die Stärke der Abhängigkeit der Säurekonzentrationen von $c(O_x)$ hat interessanterweise für alle Säuren während der Falkenberger und Leipziger Messungen ein vergleichbares Maß; den höchsten Wert haben Äpfelsäure (Leipzig) und Bernsteinsäure (Leipzig,

Falkenberg), also die C4-Dicarbonsäuren. Um die Werte vergleichbar zu machen, wurde die Steigung der Regressionsgeraden auf den Mittelwert der Konzentration normiert. Diese Beobachtung legt nahe, dass die untersuchten Säuren durch ähnliche Mechanismen ins Aerosol gelangen. Diese Mechanismen sollten einen Bezug zur Oxidationskapazität des Luftpaketes haben, also nicht auf beispielsweise gleichartige primäre Emissionsquellen zurückgehen.

In den Falkenberger Proben zeigt der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff sowie Sulfat das gleiche Verhalten wie die oben vorgestellten Säurekonzentrationen: für $c(\text{OC})$ ergibt sich $r = 0,804$ und $m/\mu = 37$, für $c(\text{SO}_4^{2-})$ entsprechend $r = 0,700$ und $m/\mu = 33$. Die Staubmasse korreliert schlechter mit $c(\text{O}_x)$ ($r = 0,420$); die Regressionsgerade zeigt auch eine geringere Steigung ($m/\mu = 16$). Das heißt, die Säuren nehmen ebenso wie der organisch gebundene Kohlenstoff und Sulfat bezogen sowohl auf das Luftvolumen als auch auf die Masse zu.

Bei den Eichstädter Proben kann nur für Oxalsäure ein schwacher, sonst kein Zusammenhang mit $c(\text{O}_x)$ gefunden werden. Bei den Messungen dauerten die Beprobungsintervalle im Unterschied zu den anderen Kampagnen meist nicht 24 Stunden. Der fehlende Einfluß der Strahlungsintensität könnte dann durch die meteorologische Situation gegeben sein: Proben aus Perioden mit geringerer Strahlungsintensität bestehen bevorzugt aus nachts erhaltene Filter. Nachts ist die Durchmischungshöhe oft geringer, was zu einer Anreicherung der Substanzen in der Mischungsschicht führt, da ihnen ein geringeres Volumen zur Verfügung steht. Denkbar ist, dass die durch diesen Effekt nachts erhöhten Konzentrationen die eventuell vorhandene schnelle photochemische Bildung überdecken. Um diesen Einfluß auszuschließen, wird der Säuregehalt einzelner Proben als Funktion des Anteils Nachtstunden an dem jeweiligen Beprobungsintervall untersucht. Es zeigt sich für alle Säuren, dass kein eindeutiger Zusammenhang besteht. Bei linearer Regression wird in allen Fällen eine schwach negative Steigung der Ausgleichsgeraden erhalten. Ein hoher Anteil Nachtstunden führt also nicht zu hohen Säurekonzentrationen.

Weiterhin muß für die Eichstädter Proben ein möglicherweise signifikanter Einfluss diverser lokaler Emissionen in Betracht gezogen werden: Landwirtschaftliche Emissionen aus direkter Nachbarschaft könnten photochemische Effekte ebenso überlagern wie der Beitrag des starken Kraftfahrzeugverkehrs auf der nahe gelegenen Berliner Ringautobahn. Diese letztgenannten Verkehrsemissionen sollten allerdings

dann auch die Leipziger Proben in der gleichen Weise beeinflusst haben, was an den Ergebnissen nicht gesehen werden kann.

Der Einfluss der Oxidationskapazität einer Luftmasse auf die Konzentration der untersuchten Dicarbonsäuren ist stärker als der Einfluss der Strahlungsintensität während der Beprobung. Dies spricht gegen eine schnelle Bildung der Dicarbonsäuren aus den Vorläufersubstanzen. Die Oxidation zu den Säuren verläuft eher in Zeiträumen von vielen Stunden bis einigen Tagen, analog zur Ausbildung der Oxidationskapazität in dem Luftpaket, gemessen als die Konzentration von O_x .

5.3 Transport über kurze Strecken, LAGRANGE-Experimente

In einem LAGRANGE-Experiment können Luftmassen vor und nach deren Transport über urbane Zentren untersucht werden. Dabei sind die Beprobungsintervalle idealerweise so zeitversetzt, dass die gleichen Luftmassen untersucht werden, und so die in Luv erhaltenen Proben als „Hintergrundmessung“ mit den in Lee erhaltenen Proben verglichen werden können. Während zwei Meßkampagnen wurden Experimente mit einem LAGRANGE-Aufbau durchgeführt. Dabei erfolgte die Probenahmen an zwei 30 bzw. 100 km voneinander entfernten Orten während Windrichtungen entlang der Verbindungslinie der Orte herrschten. Zwischen den Probenahmestellen liegen die Stadtgebiete Berlin bzw. Leipzig mit entsprechenden Emissionen.

5.3.1 Transport von Eichstädt nach Falkenberg über Berlin

Vom 3. bis 6. August 1998 wurden Luftmassen aus nordwestlicher Richtung von Eichstädt kommend über Berlin nach Falkenberg transportiert. Eine Veränderung der Aerosolzusammensetzung durch den Einfluß des Großraumes Berlin wird anhand der untersuchten Parameter nachgewiesen. Für die Untersuchungen wurden die Proben, wie in Abb. 5-7 gezeigt, in Beziehung gesetzt. Der prognostizierte Zeitversatz betrug sieben Stunden, d.h. ein Luftpaket sollte Falkenberg sieben Stunden später passieren als Eichstädt. In Eichstädt wurde in kürzeren Intervallen beprobt, deshalb wurden entsprechend zeitgewichtete Mittelwerte gebildet. Die spätere Analyse der tatsächlichen Luftbewegungen ergab, dass der Zeitversatz bis zu 13 Stunden betragen hat, da drehende Winde die Luftmassen nicht immer auf direktem Wege befördert haben (ENGELHARDT et al., 2000). Für die nachfolgende Analyse müssen die aufgrund der Prognose mit 7-stündigem Zeitversatz erhaltenen Proben verwendet werden.

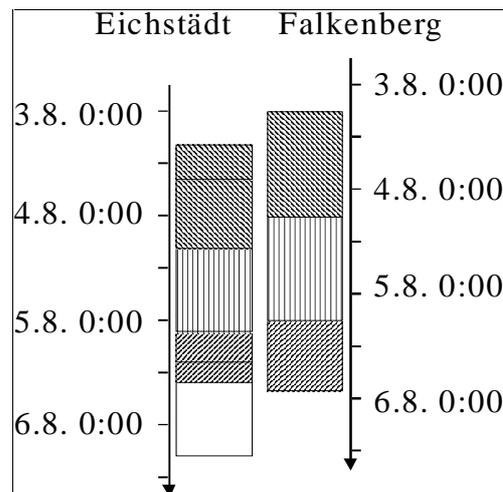


Abb. 5-7: Zeitversatz bei den LAGRANGE-Experimenten in Eichstätt/Falkenberg. Abgebildet sind die um 7 Stunden versetzten Zeitbalken für die drei Probeintervalle: „Intervall 1“ (diagonal schraffiert, oben), „Intervall 2“ (kariert), „Intervall 3“ (diagonal schraffiert, unten)

Beim Transport reichern sich die untersuchten Säuren und Elemente, bezogen auf die Gesamtaerosolmasse ($qx_i = x_{i,Falkenberg} / x_{i,Eichstadt}$), an, wie in Tab. 5-3 und

Tab. 5-4 dargestellt ist. In absoluten Konzentrationen angegeben ($qc_i = c_{i,Falkenberg} / c_{i,Eichstadt}$), findet eine Anreicherung der kohlenstoffhaltigen Bestandteile nur während Intervall 2 statt. Von den Elementen sind Schwefel, Zink und Blei sowie Brom angereichert, während die für marine und bodenoriginäre Quellen typischen Elemente Chlor, Kalium, Calcium, Titan und Eisen, wieder bezogen auf die Staubmasse, abgereichert sind. Insgesamt wird in Falkenberg weniger Staubmasse gefunden als in Eichstätt ($qm = m_{Falkenberg} / m_{Eichstadt}$).

Tab. 5-3: Anreicherung von organischer Säuren ($qx_{Säure}$), Masse (qm) und Kohlenstoff ($qx_{OC,EC}$) nach Transport über Berlin

	qm	qx_{Oxal}	qx_{Malon}	$qx_{Bernstein}$	qx_{Glutar}	$qx_{OC}^{1)}$	$qx_{EC}^{1)}$
Intervall 1	0,58	-	-	-	-	1,2	1,0
Intervall 2	0,74	2,9	1,9	2,2	3,3	1,8	1,6
Intervall 3	0,44	2,3	1,7	1,0	2,2	1,6	1,2

1) OC und EC bestimmt vom IfT Leipzig

Tab. 5-4: Anreicherung einiger Elemente (qx_i) nach Transport über Berlin

	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Br	Pb
Intervall 1	1,1	0,3	0,5	0,5	0,4	0,5	1,3	1,2	1,9
Intervall 2	1,6	0,1	0,8	0,9	0,4	0,9	2,2	1,1	1,6
Intervall 3	1,8	0,1	0,9	0,9	0,7	1,1	2,2	1,7	1,7

Es kann also in diesem Fall der Schluss gezogen werden, dass bei dem Transport über Berlin die unter anderem photochemisch entstehenden Bestandteile (DCA, OC, Sulfat), bezogen auf die Staubmasse, angereichert werden. Außerdem nimmt die Konzentration des auf Kraftfahrzeugemissionen zurückgehenden Bleis zu. Bezüglich der Volumen-Konzentration der organischen Stoffe findet keine Anreicherung statt. Solch ein Befund lässt sich wie folgt erklären (Abb. 5-8): Vom Ballungszentrum Berlin werden DCA und OC primär emittiert. Dadurch erhöht sich die Konzentration dieser Stoffe. Die partikulären Emissionen haben eine stark von OC und noch mehr von DCA dominierte Zusammensetzung als das herantransportierte Aerosol. So erhöht sich auch der Massenbruch von DCA und OC. Das gleiche gilt für Blei. Insgesamt ist aber auch die Deposition partikulären Materials hoch, so dass an der lee-seitigen Station in Falkenberg die Aerosolmasse pro Volumen abgenommen hat. Als Netto-Effekt ergibt sich dann eine Erhöhung des Massenbruchs der partikulär emittierten Stoffe bei gleichbleibender Konzentration. Darauf deuten auch die Abnahmen der Massenbrüche der nicht wesentlich in Berlin emittierten Elemente Chlor, Kalium, Calcium und Eisen hin.

Desweiteren werden auch flüchtige organische Stoffe als Vorläufer-Substanzen von DCA und OC abgegeben. Die Oxidation erfolgt jedoch so langsam, dass die Produkte nach einem Transport von wenigen Stunden noch nicht messbar entstanden sind. Dieses Verhalten steht im Einklang mit den Hinweisen aus anderen Untersuchungen, dass die Säuren in Zeiträumen von über zehn Stunden gebildet werden. Die Situation ist anders für Sulfat; hier beträgt die Bildungsrate aus Schwefeldioxid bei feuchter Luft bis zu 10 %/Stunde (am 3. August war es bewölkt, es war also genügend Wasser in der Luft vorhanden), so dass in Falkenberg schon auf Berliner SO_2 -Emissionen zurückgehendes Sulfat gefunden werden kann.

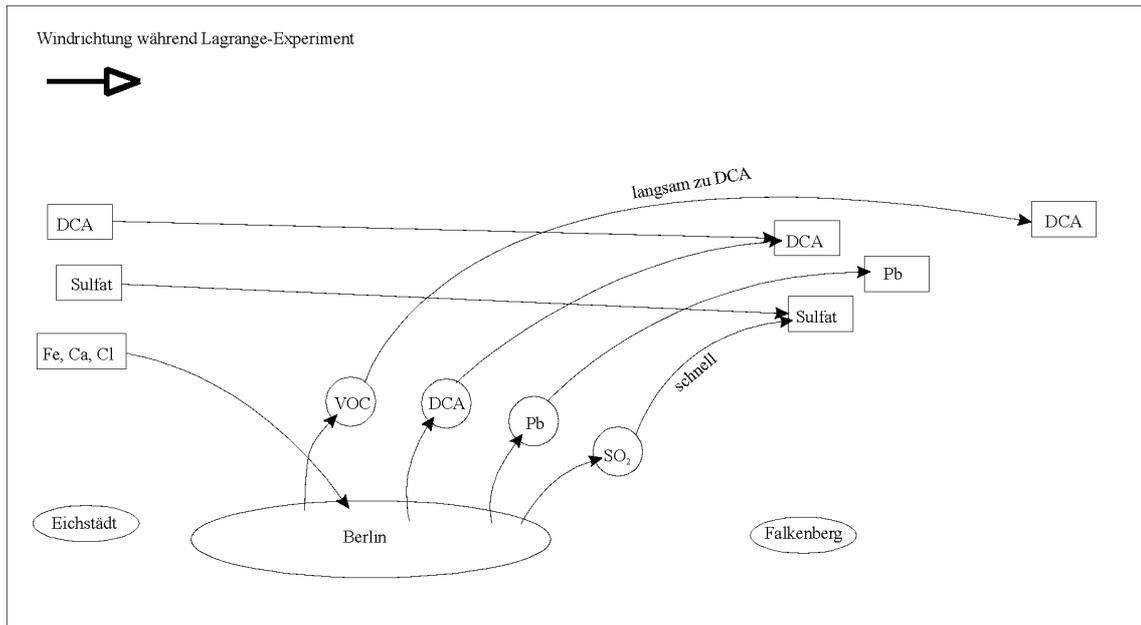


Abb. 5-8: Schematische Erklärung der Vorgänge beim Lufttransport über Berlin

5.3.2 Transport von Merseburg über Leipzig

Während der ersten zehn Tage der Feldkampagne herrschten schwache, drehende Winde vor (Abb. 4-5 in Kap. 4), die restlichen drei Wochen waren durch frische, meist südwestlichen Wind gekennzeichnet. Zum Vergleich der in Leipzig bzw. Merseburg beprobten Luftmassen wird als erster Parameter die Staubmasse an beiden Standorten verglichen. In der Darstellung der Partikelmassen während der Kampagne (Abb. 5-9, oben) ist zu erkennen, dass der zeitliche Verlauf an beiden Stationen übereinstimmt. Die Abweichung in einzelnen Proben ($\Delta m / \bar{m}$) beträgt dabei im Mittel 21 % (Abb. 5-9, unten). Es ist auch zu sehen, dass in Phasen mit drehendem schwachen Wind die Abweichung größer ist als bei frischem Wind während der letzten Wochen, wo an beiden Orten eher die gleichen Luftmassen eintrafen, auch wenn die Verbindungsachse Merseburg - Leipzig (annähernd 270°) nicht genau der Windrichtung entsprach (180 - 300°).

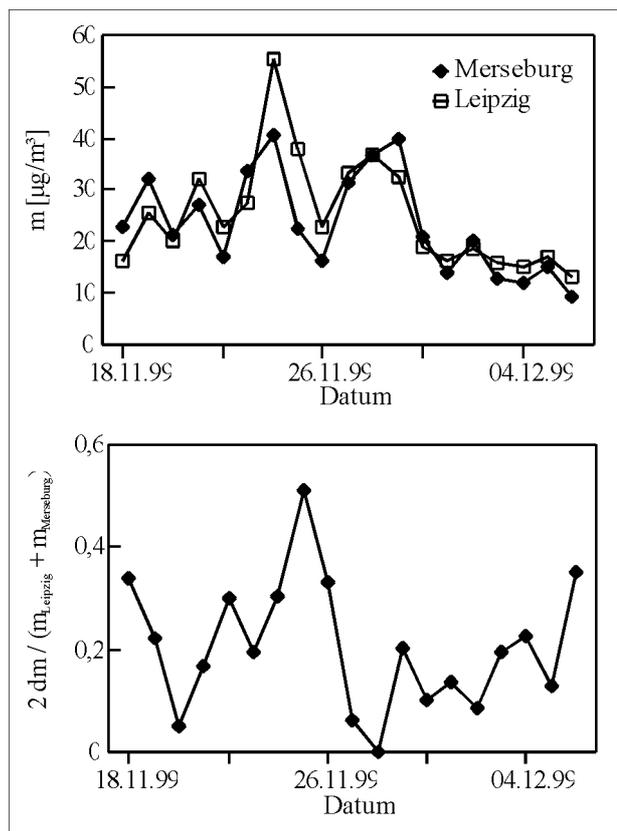


Abb. 5-9: Partikelmassen in einzelnen Proben in Merseburg und Leipzig im November und Dezember 1999. Unten ist die Abweichung der Massen in zeitgleich erhaltenen Proben gezeigt ($\Delta m / \bar{m}$)

Für einen Vergleich der Elementzusammensetzung an beiden Stationen werden die Proben nach der Windrichtung in drei Gruppen eingeteilt: jene, in denen westliche Anströmung vorherrschte und Merseburg dann in Luv lag, ferner jene, in denen bei östlichen Winden Merseburg in Lee lag, und solche, bei denen keiner der beiden Fälle auftrat. Eine Probe wurde in eine der ersten beiden Klassen gruppiert, wenn der Wind in mindestens 80 % der Zeit aus einem 120° großen Sektor um die Verbindungsachse der beiden Stationen wehen. Die Klasse „Lee“ ist nicht besetzt, in der Klasse „Luv“ befindet sich für die genannten Kriterien etwa die Hälfte der Proben. Die mittleren Elementkonzentrationen für die beiden Klassen an der Station Merseburg sind in Tab. 5-5 und Tab. 5-6 zusammengefaßt.

Tab. 5-5: Zeitlich gewichtete Elementkonzentrationen in Merseburg, sortiert nach Windrichtung

ng/m ³	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
„Luv“	970	227	108	224	4,1	127	34	12
„sonst.“	1170	260	146	393	5,9	234	49	19

Tab. 5-6: Zeitlich gewichtete Elementmassenbrüche in Merseburg, sortiert nach Windrichtung

ppm	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
„Luv“	55300	17700	6480	14000	247	7390	2130	693
„sonst.“	50500	13300	6570	18400	247	9910	2190	767

Es fällt sofort auf, dass alle Elemente bei nicht-westlicher Windrichtung höher konzentriert sind, der relative Gehalt jedoch unterschiedlich ist: bei westlichen Winden sind Schwefel und Chlor angereichert, in den anderen Proben vor allem Calcium, Eisen und Blei. Dies kann als Hinweis genommen werden, dass bei Westwind Luftmassen mit vorwiegend marinem Charakter beprobt wurden, während es sich sonst eher um kontinentale Luftmassen handelte. Die Betrachtung der Rückwärts-Trajektorien wird weiter unten beschrieben.

Für den direkten Vergleich der Merseburger und Leipziger Proben werden Proben aus den gleichen Zeitintervallen (12 bzw. 24 h) herangezogen. Der Zeitversatz beträgt für die ersten zehn Tage ca. zwei Stunden: die Probenahme in Merseburg hat zwei Stunden später begonnen und geendet als in Leipzig. In diesem Zeitraum herrschte schwacher Wind (im Mittel 2,5 m/s) aus wechselnden Richtungen vor. Die übrigen Proben wurden zeitgleich beprobt; in diesen Phasen betrug die Windgeschwindigkeit im Mittel 6,4 m/s. Es werden Anreicherungsfaktoren definiert als $c_i(\text{Leipzig})/c_i(\text{Merseburg})$. Um zu zeigen, dass der teilweise Zeitversatz von zwei Stunden die Betrachtung nicht wesentlich beeinflusst, sind die Anreicherungsfaktoren für die Proben mit zwei Stunden Versatz denen ohne Zeitversatz in Tab. 5-7 gegenübergestellt, zusätzlich noch die Mittelwerte. Die nach „Luv“ und „sonst.“ gruppierten Anreicherungsfaktoren sind in Tab. 5-8 dargestellt: eine Anreicherung von Elementen in den Leipziger Proben verglichen mit denen aus Merseburg kann für Chlor und Blei festgestellt werden.

Tab. 5-7: Anreicherungsfaktoren in Proben mit/ohne Zeitversatz (c_i/c_i)

	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
2 h	0,88	2,27	0,76	0,54	1,06	2,11	1,16	1,10
0 h	0,64	2,30	0,75	0,55	0,68	1,67	1,02	1,42
alle	0,75	2,29	0,75	0,54	0,93	1,88	1,09	1,27

Tab. 5-8: Anreicherungsfaktoren bei westlichen („Luv“) und sonstigen Windrichtungen
($qc_i = c_{i,Leipzig}/c_{i,Merseburg}$)

	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Zn	Pb
„Luv“	0,70	3,07	0,77	0,62	0,87	1,93	1,15	1,51
„sonst.“	0,81	1,42	0,73	0,44	0,96	1,83	1,02	1,00

Die Differenzen der Anreicherungsfaktoren zwischen den beiden Datensätzen (mit und ohne Zeitversatz) sind am stärksten ausgeprägt bei Schwefel, Blei, Eisen und Mangan. Das ist ein Hinweis auf eine höhere kurzfristige Variabilität dieser Stoffe, was wiederum ein Zeichen für relative Quellnähe sein könnte. Zum Teil könnten diese Unterschiede auch auf die unterschiedlichen Obergrenzen der Durchmesser der abgeschiedenen Partikeln in Leipzig gegenüber Merseburg zurückzuführen sein: In Leipzig lag die Obergrenze bei 10 μm aerodynamischem Partikeldurchmesser, in Merseburg bei 23 μm . Dieser Effekt würde eine scheinbare Abnahme der Konzentration hervorrufen, die umso größer ist, je mehr Menge eines Elementes sich in den großen Partikeln (zwischen 10 und 23 μm) befindet. Er sollte also systematisch vor allem bei Chlor, Kalium, Calcium und Eisen auftreten, nicht so sehr bei Schwefel und Blei. Die Daten zeigen, dass dieser Effekt keine deutliche Rolle gespielt haben kann. Generell ist ein Anreicherungsfaktor $qc_i < 1$ ein Hinweis auf Verluste, beispielsweise durch Deposition, zwischen Merseburg und Leipzig.

Beim Transport über urbane Zentren verändert sich die Aerosolzusammensetzung. Dies konnte für mehrere Substanzen in LAGRANGE-Experimenten gezeigt werden. Für die Messungen im Raum Berlin konnte die Anreicherung von Dicarbonsäuren in der Partikelphase durch vermutlich primär emittierte Säuren gezeigt werden. Die Messungen in und bei Leipzig ergaben eine Anreicherung der Elemente Chlor und Schwefel beim Transport von Merseburg nach Leipzig.

5.4 Variabilität der Aerosolzusammensetzung innerhalb Leipzig

Anhand von zeitgleich durchgeführten Filter- und Impaktormessungen in Leipzig an der Linnéstraße (LS) und der Permoser Straße (IfT) wird die innerstädtische Variabilität des Aerosols untersucht. Werden die aus der Untersuchung der BERNER-Impaktorfolien erhaltenen Daten verglichen, ist eine sehr große Übereinstimmung der zwei Datensätze bei allen sechs Proben zu sehen (Tab. 5-9).

Tab. 5-9: Vergleich zeitgleicher Impaktormessungen innerhalb Leipzig; angegeben sind die Konzentrationen der partikulären Masse, von Chlorid, Nitrat und Sulfat in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aus der Summe aller Impaktorstufen

	22./23.6.		23.6.		1./2.7.		2.7.		2./3.7.		3.7.	
	LS ¹⁾	IfT ²⁾	LS	IfT	LS	IfT	LS	IfT	LS	IfT	LS	IfT
m	13,7	8,8	19,9	27,0	26,7	30,5	26,9	25,5	24,1	22,9	19,2	13,4
Cl ⁻	0,00	0,17	0,19	0,22	0,00	0,01	0,00	0,005	0,00	0,007	0,00	0,00
NO ₃ ⁻	0,41	1,21	2,48	2,40	2,82	2,60	2,07	2,81	2,27	2,03	0,00	0,52
SO ₄ ²⁻	1,52	1,18	2,07	2,20	4,40	4,67	6,08	4,85	3,00	3,28	2,57	2,41

1) LS = Probenahme Linnéstr.

2) Daten des IfT, Probenahme IfT-Dach

Während der Sommerkampagne in Leipzig wurden am IfT auch gasförmige Aldehyde und Ketone (durch LC-UV nach Derivatisierung mit DNPH) analysiert: Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Propionaldehyd, Crotonaldehyd, Methylethylketon, Butyraldehyd, Benzaldehyd, Diethylketon, Pentanal, Methylglyoxal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal. Diese Verbindungen gelten als Vorläufersubstanzen, aus denen durch weitere Oxidation die Carbonsäuren entstehen. Die Bildung von Säuren braucht gewisse Zeit. Ein Anstieg der Konzentration von Vorläufersubstanzen sollte deshalb mit einer Zeitverzögerung zu einem Anstieg der Produkt-, hier Säurekonzentration führen, sofern Auswaschung ausgeschlossen werden kann. Bei dem hier gewählten experimentellen Aufbau werden an einem Ort sowohl Vorläufer als auch die Produkte untersucht. Dadurch werden aber Transportvorgänge nicht berücksichtigt. Ein direkter Vergleich beider Substanzklassen lässt also keine Schlussfolgerungen auf einen Kausalzusammenhang zu. Da die hier beobachtbare zeitliche Auflösung, bedingt durch die Probenahmedauer, nicht unter einem Tag liegen kann, sind Aussagen auch nur über entsprechend langsame Prozesse möglich. Es wurden aus dem Datensatz einzelne Säuren mit einzelnen Substanzen mit Carbonylfunktion korreliert, jeweils mit einem Zeitversatz von 0, 1, 2 und 3 Tagen. Dazu wurden die 12-Stunden-Werte der Aldehyd-/Ketonbestimmung zu Tageswerten gemittelt und so an die Intervalle der Säuredaten

angeglichen. Alle Proben, die nur aus Tag- oder Nachtmessung bestehen, wurden eliminiert, um Fehlinterpretationen durch einen Tagesgang der Aldehyd-/Ketonkonzentrationen zu vermeiden. Auf diese Weise konnten aber keine Zusammenhänge erkannt werden.

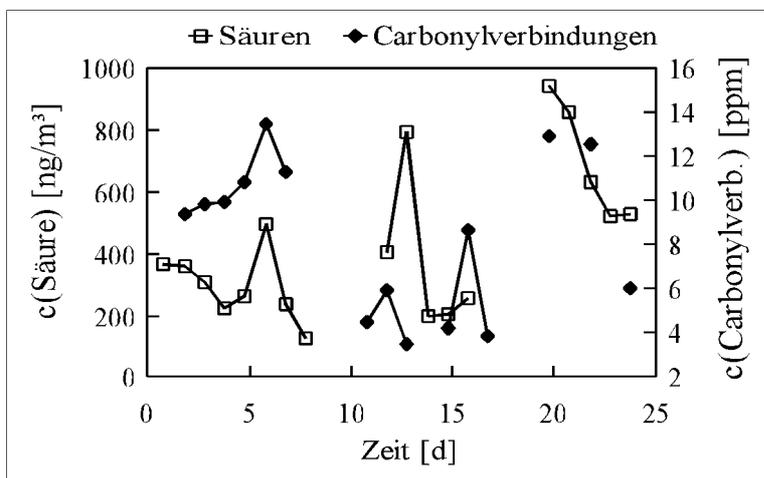


Abb. 5-10: Zeitlicher Verlauf der Summe der Konzentrationen der untersuchten Aldehyde und Ketone (c_{Carbonyl}) sowie Säuren ($c_{\text{Säuren}}$) in Leipzig; angegeben sind jeweils Tagesmittelwerte

In Abb. 5-10 ist der zeitliche Verlauf der Aldehyd-/Keton- und Säurekonzentrationen gezeigt. Ein Anstieg der Aldehyd-/Keton-Konzentrationen geht hier oft einem Anstieg der Säurekonzentrationen voraus. Für eine genauere Untersuchung der Zusammenhänge in natürlicher Umgebung wäre ein LAGRANGE-Experiment nötig, bei dem eine transportierte Luftmasse an mehreren Orten nach bestimmten Zeitintervallen beprobt wird.

5.5 Tageszeitliche Unterschiede

Zur Untersuchung, ob es einen Tagesgang für die Säuren gibt, werden die Proben nach Tag- und Nachtproben sortiert und die Konzentrationen in den Proben miteinander verglichen. Der Vergleich der Säurekonzentrationen mit dem Anteil Nachtstunden an dem Probenahmeintervall wurde für die Eichstädter Proben schon oben erwähnt. Es gab dort keinen systematischen Zusammenhang, allerdings zeigten die Proben mit hohem Anteil Nachtstunden eine leichte Tendenz zu niedrigen Konzentrationen. Dabei wurden aber Proben aus unterschiedlichen meteorologischen Situationen verglichen, was für die oben getätigte Aussage auch erlaubt ist.

Hier soll jetzt genauer untersucht werden, ob ein Unterschied zwischen Tages- und Nachtproben auftritt. Dafür werden aus der Leipziger Kampagne sechs und aus der Merseburger Kampagne vier jeweils aufeinander folgende 12-Stunden-Proben analysiert. Aus den Eichstädter Messungen stehen acht Proben unterschiedlicher Beprobungsdauer zur Verfügung, vier tagsüber und vier nachts beprobte.

Bei Gegenüberstellung der Mittelwerte aller Tagproben mit denen aller Nachtproben zeigt sich, dass sich die Konzentrationen bei keiner der untersuchten Säuren unterscheiden. Diese Art der Mittelwertbildung ignoriert aber die unterschiedlichen Wetterlagen bei der Beprobung. Deshalb werden nun aufeinanderfolgende Proben aus Perioden mit gleich bleibender meteorologischer Situation genauer untersucht.

In der Zeit vom 29. November abends bis 1. Dezember 1999 morgens erreichten Luftmassen aus Süd- und Südwestdeutschland Merseburg. 72 Stunden zurückverfolgt, stammen sie von der französischen Mittelmeerküste und Norditalien und nahmen ihren Weg über Zentral- bis Ostfrankreich und die Alpen. Der lokale Wind drehte während dieser Zeit von Süd nach West bei zunehmender Stärke. Es war in Merseburg bis kurz vor Ende der Probenahme trocken, dann setzte allmählich Niesel- bis Dauerregen ein. In der zweiten Nacht kühlte es nur wenige Grad ($^{\circ}\text{C}$) ab. Die Konzentration der Oxalsäure (nur diese lag bei allen Proben über der Nachweisgrenze) nahm in den vier Proben von 42 ng/m^3 auf 21 ng/m^3 kontinuierlich ab (Abb. 5-11). Hier kann also kein Zusammenhang mit der Tageszeit hergestellt werden.

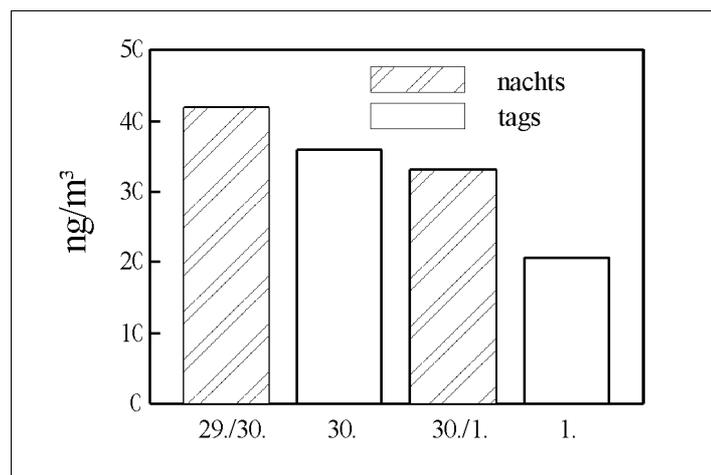


Abb. 5-11: Änderung von $c(\text{Oxalsäure})$ während vier 12-Stunden-Perioden in Merseburg

In Leipzig wurden vom 22. Juni abends bis 23. Juni 1999 abends zwei 12-Stunden-Proben gewonnen. Der Wind blies aus west- bis nordwestlichen Richtungen, sowohl lokal gemessen als auch anhand von Rückwärtstrajektorien, berechnet von der National Oceanic and Atmospheric Administration, USA (NOAA, Quellregion vor 72 Stunden: Nordatlantik), und es fiel kein Niederschlag. Die Konzentrationen von Oxal-, Malon- und Bernstein-/Äpfelsäure (C4-) stiegen tagsüber um den Faktor 1,3 bis etwa 2 an (Abb. 5-12).

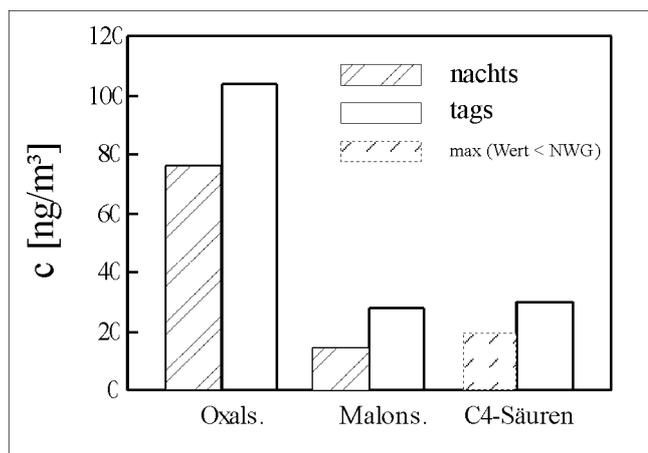


Abb. 5-12: Vergleich der Dicarbonsäurekonzentrationen nachts und tags am 22./23. Juni 1999 in Leipzig

In den Tagen vom 1. Juli abends bis 3. Juli abends wurden ebenfalls Tages- und Nachtproben gewonnen. Der Wind war nachts sehr schwach (etwa 1 m/s) und frischte tags bis über 4 m/s auf. In der ersten Nacht-Tag-Periode wehte er aus südwestlichen Richtungen, in der zweiten drehte er auf südöstlich. Bei genauer Betrachtung der Wettersituation fällt auf, dass am 2. Juli tagsüber das Hochdruckgebiet Paola mit seiner Kernzone über den Osten Deutschlands zog (BERLINER WETTERKARTE, 1999). In dieser Zeit zeigen die Windfelder, dass die Luft am Boden auseinander strömt (NOAA-Berechnung nach HYSPLIT-Modell (DRAXLER und HESS, 1997) mit FNL-Datensatz (STUNDER, 1997)), ein Zeichen dafür, dass Luft aus oberen Schichten nach unten gelangt ist. Gerade diese eine Probe (2. Juli tags) fällt aus den vier Proben heraus: Die Oxalsäure ist deutlich geringer konzentriert, obwohl die Gesamtaerosolmasse 37 % über der der anderen drei Proben liegt. Die übrigen untersuchten Säurekonzentrationen weichen nicht stark voneinander ab. Höher konzentriert als in den anderen drei Proben sind aber am 2. Juli tagsüber Sulfat (37 %), Chlorid (98 %), Eisen (55 %) und Blei (87 %). Ein Tages-Nacht-Unterschied kann aufgrund des durchziehenden Hochs also

nur an den übrigen drei Proben untersucht werden. Er wird für die untersuchten Säuren Oxal-, Malon-, Bernstein- und Äpfelsäure nicht erkennbar (Abb. 5-13).

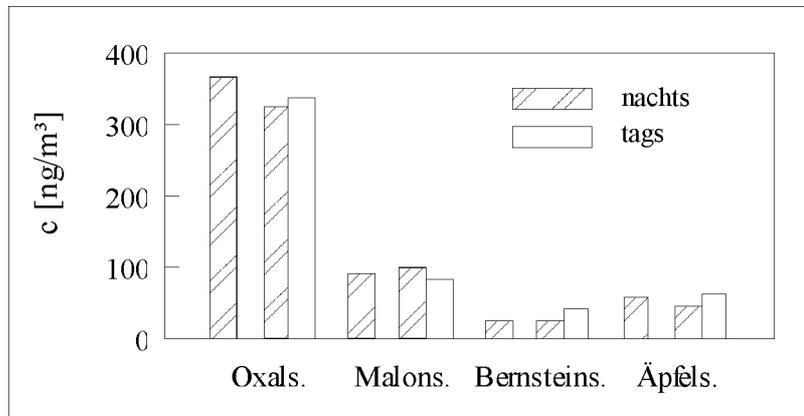


Abb. 5-13: Vergleich der Säurekonzentrationen zwischen Tag und Nacht vom 1. bis 3. Juli 1999 in Leipzig

Während der Messungen in Eichstädt im Sommer 1998 gab es zwei Perioden mit aufeinander folgenden Tag- und Nachtmessungen. Die erste war vom 24. Juli morgens bis zum 26. Juli morgens, die zweite bestand aus zwei Proben: am 5. August von 3 Uhr bis 9 Uhr und von 9 Uhr bis 15 Uhr lokaler Sommerzeit (MESZ). Anhand der lokalen Windmessungen und berechneter Rückwärts-Trajektorien (DWD) kann die Wetterlage während der ersten Periode als stabil charakterisiert werden. Es trafen atlantische Luftmassen ein, die über England, die Nordsee und Mecklenburg-Vorpommern geströmt waren. Der lokale Wind drehte von westlich auf nord-westlich. Wie in Abb. 5-14 dargestellt, ist Malonsäure tagsüber höher konzentriert als nachts, für Oxal-säure kann kein Tagesgang beobachtet werden.

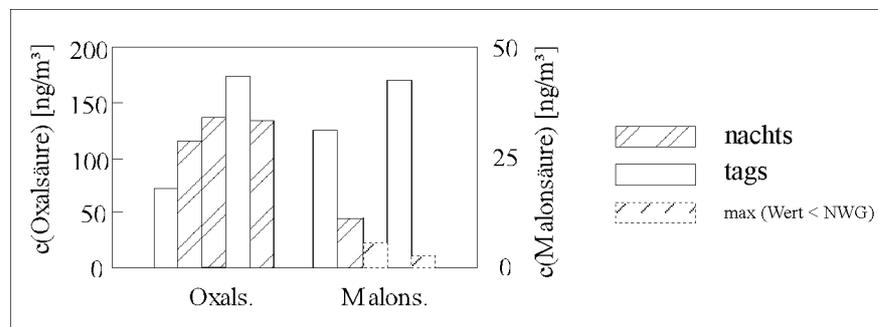


Abb. 5-14: Vergleich der Säurekonzentrationen zwischen Tag und Nacht in Eichstädt, 24. bis 26. Juli 1999, Legende siehe Abb. 5-12

Eine sehr ähnliche Wettersituation lag am 5. August vor. Die gemessenen Säurekonzentrationen sind in Abb. 5-15 abgebildet. Die Tagesproben weisen für Oxal-,

Malon- und Bernstein-/Äpfelsäure (C4-) deutlich höhere Konzentrationen auf, bei Glutarsäure gibt es keinen Unterschied.

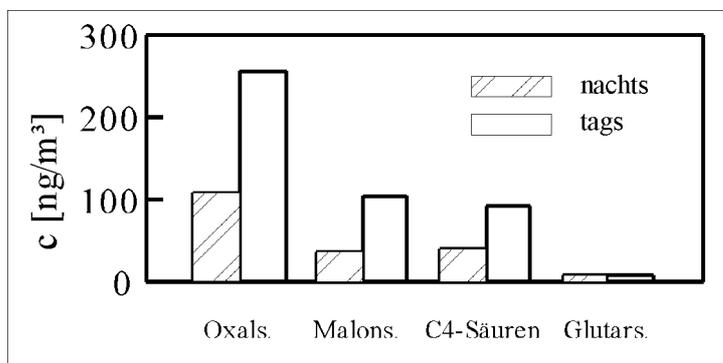


Abb. 5-15: Vergleich der Säurekonzentrationen am 5. August 1998 während der Nacht und am Tag in Eichstädt

Zusammenfassend läßt sich sagen, dass während der Messungen im Winter kein Tagesgang beobachtet werden konnte. Die Messungen im Sommer geben kein eindeutiges Ergebnis. Mehrere Beispiele geben einen Hinweis auf erhöhte Konzentrationen während des Tages, während es auch Gegenbeispiele gibt. Insgesamt stützen die Ergebnisse die These, dass die Konzentrationen der Säuren vor allem durch Emissionen und photochemische Reaktionen während eines mehrtägigen Zeitraums bestimmt werden. An Sommertagen (mit hoher Sonneneinstrahlung) könnte diesen Prozessen ein Tagesgang mit Maximum am Tag überlagert sein.

5.6 Klassierung der Proben nach Luftmassenherkunft

Die partikulären Aerosolbestandteile haben eine mittlere Lebensdauer in der Atmosphäre von bis zu einer Woche, abhängig von ihrer Größe (WIMAN et al., 1990). Deshalb ist die Zusammensetzung des Aerosols in einem gedachten Luftpaket auch eine Funktion der Herkunft und Entstehungsgeschichte dieser Luftmasse. Angestrebt wird idealerweise eine Quantifizierung der verschiedenen Beiträge einzelner Quellen (STEIGER, 1991; SWIETLICKI, 1989) oder zumindest bestimmter Quelltypen bzw. -regionen. Um sich diesem Ziel zu nähern und einen Vergleich der in einer Probe vorhandenen Substanzmengen mit der Entstehungsgeschichte eines Aerosolpaketes zu ermöglichen, muß jeder Probe zugeordnet werden, in welchem Maße die einzelnen Einflüssen wirksam waren. Prinzipiell hat das über die jeweils unterschiedlichen gesamten Lebenszeiten der Bestandteile zu geschehen. Da ein Paket aber nicht nur

unverändert transportiert wird, sondern durch Vermischungseffekte (turbulente Diffusion) sich die Zusammensetzung an die „benachbarter“ Luftpakete mit der Zeit angleicht, kann die Rückverfolgung nur über einen eingeschränkten Zeitraum durchgeführt werden. Außerdem spielen natürlich auch eine chemische Veränderung der Bestandteile sowie physikalische Auswasch- und Depositionsprozesse eine Rolle.

Ein grober Parameter zur Einordnung der Luftherkunft ist die lokal gemessene Windrichtung und -geschwindigkeit. Naturgemäß kann auf diese Art nur eine sehr grobe Einteilung durchgeführt werden, da die Luftbewegungen (zumindest über dem europäischen Festland) nicht großflächig und über längere Zeit konstant sind. Insbesondere lassen sich also nur lokale Einflüsse und Immissionen mit einer solch groben Klassifizierung erfassen.

Für eine exaktere Beschreibung der Einflüsse lassen sich Rückwärts-Trajektorien verwenden, die aus beobachteten meteorologischen Daten mit einem Transportmodell berechnet werden und den Weg beschreiben, den ein an einem Zielpunkt in bestimmter Höhe eintreffendes Luftpaket zurückgelegt hat. Wegen der schon erwähnten Durchmischung der Luft wird diese Wegbeschreibung natürlich mit zurückgelegter Entfernung immer ungenauer. Anhand solcher Rückwärts-Trajektorien lassen sich also die untersuchten Luftmassen bestimmten Quellregionen zuordnen, etwa „Nord-Atlantik“ oder „östlicher Mittelmeerraum“. Diese Art der Klassierung von Proben ist vor allem dann sinnvoll, wenn charakteristische Wetterlagen oder Strömungsmuster wiederkehren und so die Trajektorien einen in Hinsicht auf die Quellen der untersuchten Substanzen homogenen Raum durchlaufen, also für Zielpunkte, die geografisch so gelegen sind, dass die dort eintreffenden Luftmassen nur eine Quellregion haben (z.B. Küstenstandorte). In anderen Fällen sind derartige, eher qualitative Beschreibungen für die Vergleichbarkeit nicht sehr befriedigend. Daher sollen verschiedene Möglichkeiten der exakteren Beschreibung diskutiert werden:

- 1) Einteilung der Umgebung in Sektoren, in denen sich die Luft (vorwiegend) bewegt hat (GERWIG, 2000; KRIEWS, 1992),
- 2) Kennzeichnung nicht sektorförmig verteilter Regionen und Quantifizierung ihrer individuellen Anteile an der Luftpaketzusammensetzung.

Beide Einteilungen können dazu führen, dass einzelne Proben in diskrete Klassen gruppiert werden (z.B. „marin“ oder „landwirtschaftlich geprägt“), wenn sie zum überwiegenden Teil eine bestimmte Quellregion repräsentieren, oder dass sie mit einem

kontinuierlichen Maß für die verschiedenen Einflüsse versehen werden (z.B. 35 % mariner Einfluß oder zu 15 % städtisch beeinflusst). Letzteres hat den Vorteil, dass es beispielsweise in einem (kartesischen oder trigonalen) Koordinatensystem dargestellt werden kann (Abb. 5-16), oder direkt bestimmte Größen wie Konzentrationen einzelner Probenbestandteile als Funktion des (beispielsweise) landwirtschaftlichen Charakters der Luftmasse beschrieben werden können. Anhand der Lage der einzelnen Proben in einem trigonalen Diagramm läßt sich schnell erkennen, welchen Charakter die am Zielort beprobten Luftmassen haben.

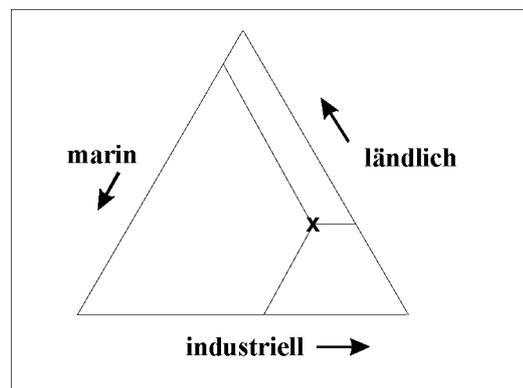


Abb. 5-16: Beispiel für ein kontinuierliches Klassifikationsschema. Die markierte Position (x) zeigt die Lage einer Probe, die etwa 10 % marinen, 60 % industriellen und 30 % ländlichen Charakter hat.

Die Stärke eines Einflusses kann grafisch durch Zuordnung der in bestimmten Abständen (3h, 6h) auf den Trajektorien vermerkten Zeitmarken zu den entsprechenden Zonen geschehen. Dabei sind die folgenden Probleme zu lösen:

- 1) Es muss eine die Probenahmedauer repräsentierende, in der Regel also eine mittlere Rückwärts-Trajektorie ermittelt werden.
- 2) Die Höhe, in der sich ein Luftpaket befindet, spielt eine große Rolle für die Effizienz, mit der Emissionen in dieses Paket aufgenommen werden. So nimmt ein am Boden entlang strömendes Paket zunächst mehr Emissionen auf als eine in großer Höhe verlaufende Luftmasse. Phasen verminderter Konvektion entlang der Trajektorie haben ggf. auch einen Einfluss.
- 3) Mit zunehmender Entfernung vom Zielpunkt nimmt die Vermischung zu.

Um diesen Einflüssen Rechnung zu tragen, sollte die Ermittlung des jeweiligen Einflusses wie folgt verbessert werden:

- 1) Für jedes Beprobungsintervall wird über die zugehörigen, üblicherweise im Abstand von drei bis sechs Stunden ermittelten Trajektorien gemittelt, falls sie sich nicht zu sehr unterscheiden. Bei Wechsel der Großwetterlage während der Beprobung wird die Probe nicht verwendet.
- 2) In erster Näherung wird der Einfluss der Höhe ignoriert, für genauere Auswertungen könnte beispielsweise mit dem Kehrwert der Höhe gewichtet werden.
- 3) Entsprechend 2) kann der Einfluss der Durchmischung ignoriert oder abhängig von der Entfernung l_i vom Zielpunkt gewichtet werden.

Die verschiedenen Auswertemöglichkeiten werden für die Feldkampagnen in Leipzig und Merseburg nachstehend vorgestellt.

5.6.1 Trajektorien zur Merseburger Kampagne

Für die 24h-Proben werden zwei Trajektorien verwendet: 6 h und 18 h nach Beprobungsbeginn, bei 12h-Proben wird die Trajektorie zur Halbzeit verwendet. Aus jeder in 150 m eintreffenden Trajektorie wird ein Datensatz gebildet, der alle 3 h das überstrichene Gebiet enthält (i-industriell, l-ländlich, m-marin). Dieser Datensatz wird für weitere Auswertungen verwendet. Die Einteilung Europas in die drei Zonen ist in Abb. 5-17 gezeigt.



Abb. 5-17: Einteilung Europas in „industrielle“ Zonen (markiert) und ländliche Zonen (nicht markierte Landflächen), die Meere bilden die „marine“ Zone

A) Ungewichtete Berechnung der Einflussfaktoren

Die Anteile der verschiedenen Gebiete am Luftweg werden aufsummiert und anteilig für jedes Gebiet angegeben. Für 24h-Proben werden die beiden Anteile gemittelt. Das Ausmaß der unterschiedlichen Einflüsse auf die Proben verteilen sich wie in Abb. 5-18 dargestellt.

Für diese nullte Näherung (kein Einfluss der Entfernung zum Zielpunkt, keine Berücksichtigung der Höhe) lassen sich die Elementgehalte einzelner Proben mit dem Ausmaß eines Einflusses (industriell, ländlich, marin) vergleichen. Dies zeigt, wie in Abb. 5-19 dargestellt, dass Luftmassen, die einem starken „industriellen“ Einfluß ausgesetzt waren, hohe Schwefel- und Bleikonzentrationen aufweisen; entsprechend gibt es eine Korrelation zwischen dem Chlorid-Gehalt und dem „marinen“ Einfluß.

Die gleichen Untersuchungen wurden für die Leipziger Proben aus dem Sommer 1999 durchgeführt. Die Proben unterlagen einem geringeren Anteil „ländlich-kontinentalen“ Einflusses, wie in Abb. 5-20 dargestellt.

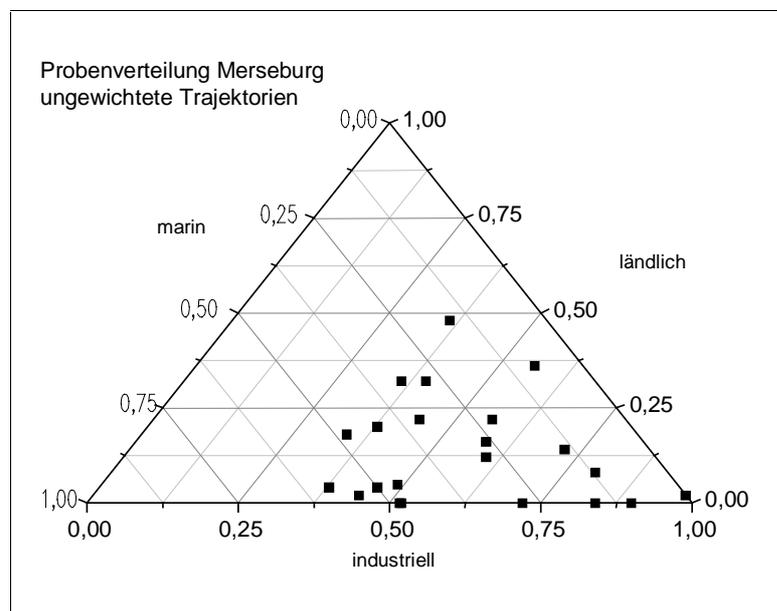


Abb. 5-18: Einflüsse auf die in Merseburg eintreffenden Luftmassen

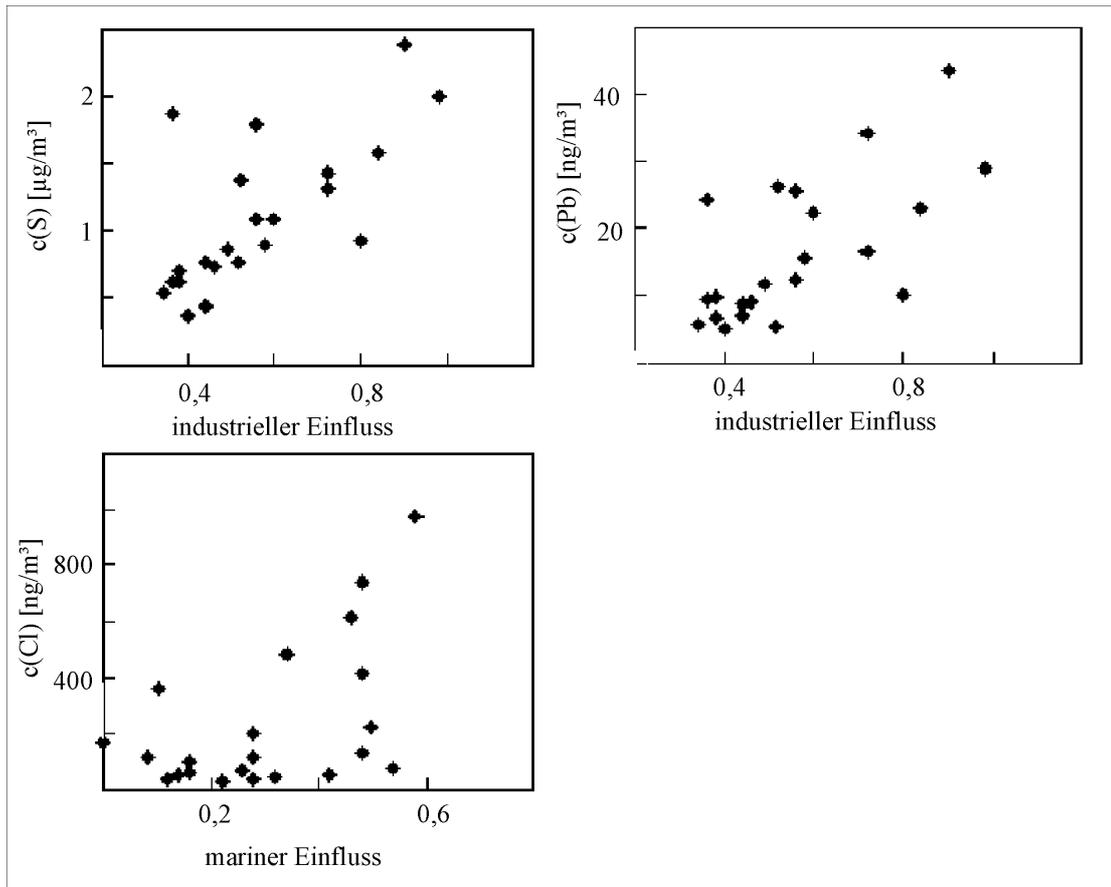


Abb. 5-19: Zusammenhang zwischen Schwefel-, Blei- und Chlor-Konzentrationen und „industrieller“ sowie „mariner“ Luft in Merseburger Proben

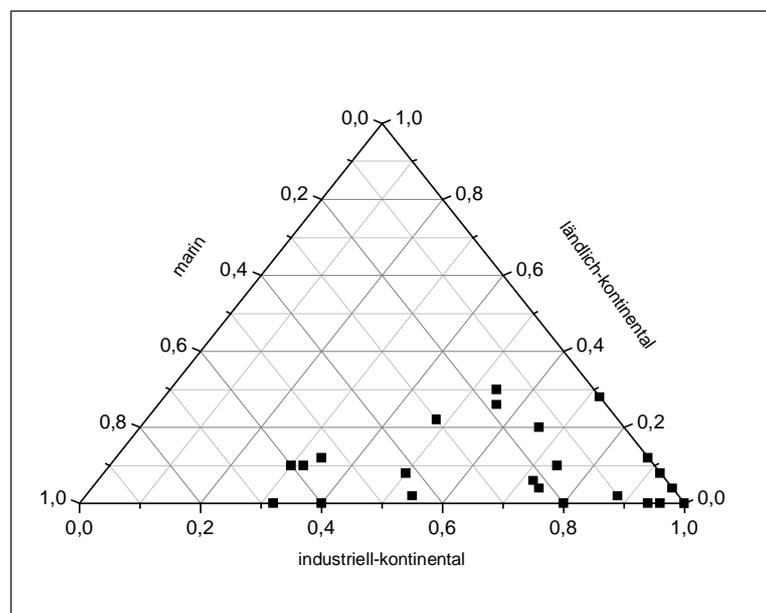


Abb. 5-20: Ausmaß unterschiedlicher Einflüsse auf die Leipziger Proben

B) Zeitliche Gewichtung

Wegen der oben beschriebenen Dispersionsvorgänge ist eine Berücksichtigung der Entfernung vom Zielpunkt notwendig: nahe am Zielpunkt liegende Daten werden stärker gewichtet. Der Einfluss einer bestimmten Zone, z.B. „marin“, auf die Probenzusammensetzung r_z wird ermittelt, indem für jeden Zeitraum, während dem sich die Luft über einer Zone z_i befindet, über die Beiträge f_i aufsummiert wird. Dabei ist f_i der Beitrag einer Zone z im Abstand i vor Erreichen des Zielpunktes der Trajektorie. Der anteilige Einfluss r_z einer Zone auf die im Zielpunkt beprobten Luftpakete ist dann also:

$$r_z = \sum_{i=0}^n f_i \text{ für alle } f_i \text{ mit } z_i = z \quad \text{Gl. 5-2}$$

Als mögliche Funktionen für die Abnahme der Konzentration können unter anderem angenommen werden:

- a) exponentiell: $f_i = \exp(-Ai)$
- b) linear: $f_i = i_{\max} - i$
- c) umgekehrt proportional $f_i = i_{\max} / i$

Die unterschiedlichen Modelle sind in Abb. 5-21 dargestellt.

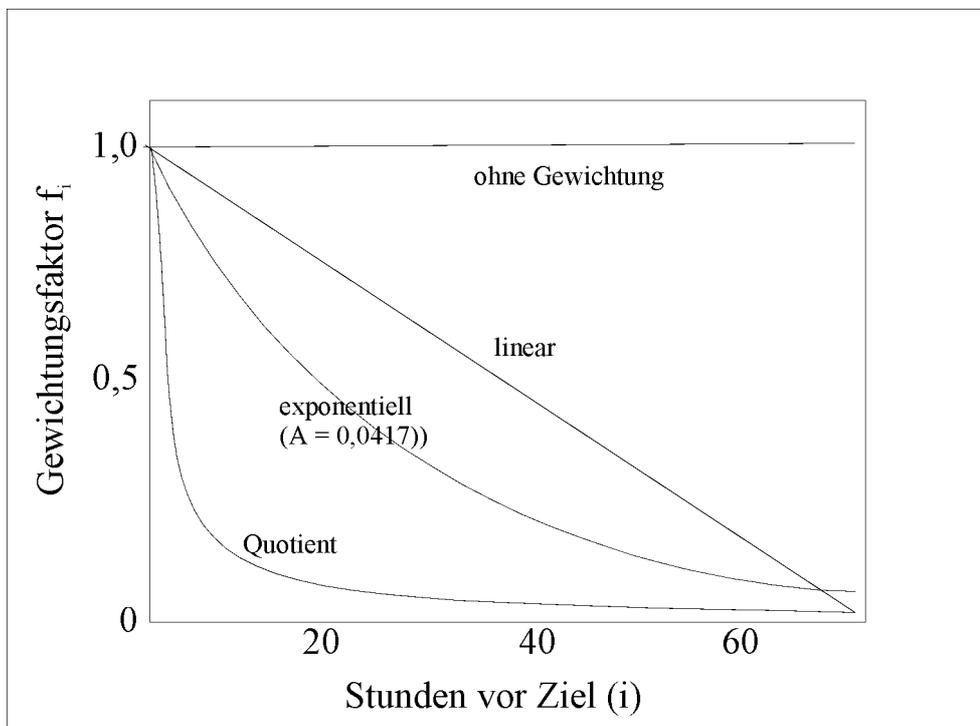


Abb. 5-21: Annahmen über die Abnahme eines Quelleneinflusses mit der Transportentfernung

Beispielsweise ist der relative marine Einfluss auf eine Probe, bei der sich die Luft im Abstand $i=4$ und $i=5$ über dem Meer befunden hat, bei angenommenem exponentiellen Abfall mit dem Koeffizienten $A = 0,0417$ in Fall a):

$$r_{\text{marin}} = f_4 + f_5 = e^{-0,0417 \cdot 4} + e^{-0,0417 \cdot 5} \quad \text{Gl. 5-3}$$

Werden für die Merseburger Kampagne allen Proben die zeitlich gewichteten Einflussfaktoren zugeordnet und diese mit den Elementkonzentrationen verglichen, ergibt sich folgendes Bild: Chlorid tritt verstärkt in Proben mit marinem Einfluß auf, während Aluminium, Kalium, Calcium, Eisen, Mangan, Zink und Blei in industriell-kontinentalen Luftmassen höher konzentriert sind. Schwefel und Blei weisen eine Anti-Korrelation zum marinen Charakter der beprobten Luft auf (Tab. 5-10).

Tab. 5-10: Vergleich von Elementkonzentrationen in Merseburger Proben mit der Einflussstärke einzelner Zonen

	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Br	Pb
<u>ungewichtet</u>															
industriell		+								+			+		+
ländlich															
marin		-	+												-
<u>linear</u>															
industriell	+	+		+	+				+	+			+		+
ländlich															
marin		-	+												-
<u>exponentiell</u> ($A=0,0417$)															
industriell	+	+		+	+				+	+		+	+		+
ländlich															
marin		-	+												-
<u>reziprok</u>															
industriell		+		+					+	+			+		+
ländlich															
marin		-	+												-

+ Korrelationskoeffizient $> 0,5$

- Korrelationskoeffizient $< -0,5$

Es macht offenbar keinen signifikanten Unterschied, welche der drei Funktionen für die zeitliche Verdünnung angenommen wurde. Die deutlichste Differenzierung tritt bei der Annahme eines exponentiell abnehmenden Einflusses auf. Die Unterschiede zwischen verschiedenen beeinflussten Luftmassen treten jedoch bei zeitlicher Gewichtung stärker hervor als bei Vernachlässigung der Entfernung vom Zielpunkt.

Für den Vergleich der Dicarbonsäurekonzentrationen mit dem Charakter der Luftmassen wird deshalb exponentiell abnehmender Einfluss angenommen. Der Koeffizient A wird auch hier so gewählt, dass die Einflussstärke, wie in Abb. 5-21 gezeigt, abnimmt ($A = 1/24 = 0,0417$). Das entspricht einer Abnahme eines Einflusses auf den Anteil $1/e$ während eines Tages. Für die Merseburger Messungen wird der Einfluss der Oxalsäurekonzentration vom ländlichen, marinen und industriellen Charakter der Luftpakete in Abb. 5-22 dargestellt.

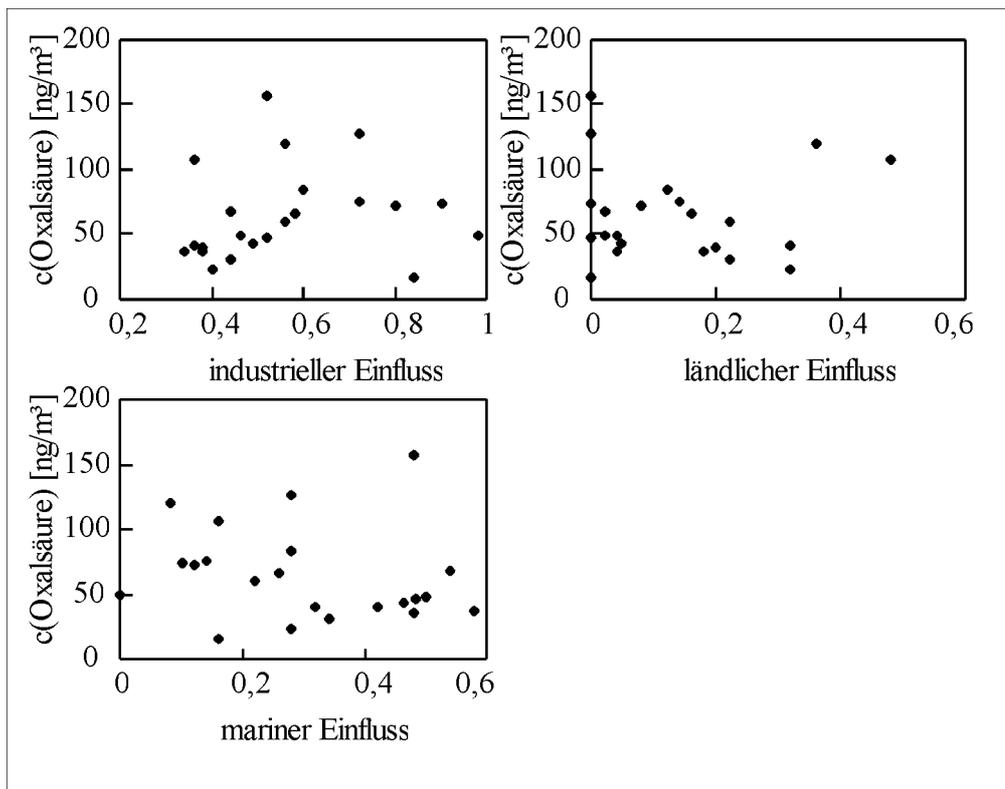


Abb. 5-22: Konzentrationen von Oxalsäure in Merseburger Proben, dargestellt als Funktion der unterschiedlichen Einflüsse auf die Luftmassen

Die Konzentration von Oxalsäure ist in den Merseburger Proben sehr schwach positiv mit dem industriellen Einfluss korreliert ($r = 0,14$), ebenso schwach negativ mit dem marinen Einfluss ($r = -0,17$) und praktisch überhaupt nicht mit dem ländlichen Charakter ($r = 0,02$).

In den in Leipzig im Sommer gewonnenen Proben ergibt sich ein ähnliches, allerdings stärker polarisiertes Bild. Alle Dicarbonsäuren sind mäßig positiv korreliert mit dem industriellen Charakter einer Luftmasse, mäßig antikorreliert mit dem marinen Charakter sowie sehr schwach korreliert mit dem ländlichen Einfluss auf die untersuchte Luftmasse (Tab. 5-11). Bei Betrachtung der Massenbrüche anstatt der

Konzentrationen der Säuren ergibt sich ein prinzipiell gleiches Verhalten, das etwas weniger stark ausgeprägt ist: Die Korrelationskoeffizienten betragen 0,15 und 0,36 für die Säuren gegenüber der industriellen Prägung einer Luftmasse, zwischen -0,18 und 0,34 für ländlichen Einfluss und zwischen -0,31 und -0,46 für marinen Charakter.

Tab. 5-11: Korrelationskoeffizienten r aus Regressionsrechnung mit Dicarbonsäurekonzentrationen gegenüber Luftmassencharakter für die Leipziger Proben

	Oxals.	Malons.	Bernsteins.	Äpfels.	Glutars.	Glyoxylsäure
industriell	0,51	0,59	0,37	0,43	0,28	0,57
ländlich	-0,14	0,02	0,06	-0,08	0,27	-0,22
marin	-0,53	-0,68	-0,47	-0,49	-0,43	-0,56

Diese Analyse der Datensätze zeigt, dass die Quellen der untersuchten Dicarbonsäuren in städtisch-industrieller Umgebung zu suchen sind. Durch die Anwendung eines kontinuierlichen Maßstabs zur Beschreibung der Herkunft des Aerosols bzw. des Luftmassencharakters sind die verfügbaren Datensätze größer, denn auch beim Zusammenwirken mehrerer Einflüsse auf eine Probe lässt sich dieser Mischeinfluss beschreiben. Dagegen führt ein diskretes Klassifikationsschema, in dem die Proben einer bestimmten Gruppe zugeordnet werden, zwangsläufig dazu, dass diejenigen Proben, die sich nicht einer Gruppe zuordnen lassen, für die weitere Betrachtung nicht verwendet werden können.

Für die Art und Stärke, mit der Emissionen in zunehmender Entfernung vom Zielpunkt die Aerosolzusammensetzung abnehmend beeinflussen, kann aufgrund der Komplexität der Prozesse keine physikalisch-chemisch begründbare mathematische Funktion aufgestellt werden. Die hier verwendete Annahme eines exponentiellen Abklingens auf den Wert $1/e$ während 24 Stunden kann nur dadurch begründet werden, dass sie bei dem einigermaßen geklärten Einfluss verschiedener Emissionsgebiete auf die Elementgehalte der Aerosolproben plausible Ergebnisse liefert.

Insgesamt zeichnet sich nach den in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen folgendes Bild ab: Die Konzentrationen der untersuchten Dicarbonsäuren hängen stark von der Jahreszeit ab. Sie sind am höchsten während der frühlommerlichen Monate, in denen auch die biologische Aktivität sowie die Sonnenscheinintensität ihr Maximum erreichen. Weiterhin hängen die Konzentrationen von der Herkunft der untersuchten Luftmasse ab. Dieser Einfluss ist stärker als der der direkten lokalen Umgebung. In Luftmassen, die stark von industriellen und urbanen Zentren geprägt sind, finden sich

die Dicarbonsäuren am stärksten konzentriert. Generell kann kein Tagesgang in den Konzentrationen gefunden werden, auch wenn dieser in Einzelfällen auftritt. Der fehlende Tagesgang sowie der geringe lokale Einfluss auf die Aerosolzusammensetzung bezüglich der Dicarbonsäuren legen nahe, dass diese Substanzen in Zeiträumen gebildet werden, die größer sind als die wenigen Stunden, in denen sich lokale Einflüsse auf eine Probe auswirken können. Das heißt, die untersuchten Dicarbonsäuren bilden sich eher während ein bis zwei Tagen als innerhalb einiger Stunden.

6 Zusammenfassung

Organische Substanzen in der Atmosphäre stammen aus einer Vielzahl unterschiedlicher Prozesse. Die Emissionen sind sowohl gasförmig als auch partikulär. Während ihrer Aufenthaltszeit in der Troposphäre können die gasförmigen Bestandteile photochemisch oxidiert werden. Die Oxidationsprodukte gelangen aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften teilweise in die partikuläre Aerosolphase und bilden dann die sekundären Aerosolbestandteile, im Unterschied zu den schon partikulär emittierten primären Bestandteilen. Auch die primären Substanzen sind, sofern sie aus Verbrennungen stammen, Reaktionsprodukte unvollständiger Oxidationen.

Diese sauerstoffreichen Verbindungen sind wegen der damit verbundenen Polarität gut wasserlöslich bzw. hygroskopisch. Dadurch tragen sie zur Bildung von Nebel und Wolken bei, welche die Anwesenheit von Kondensationskeimen erfordert. Außer dieser indirekten Wirkung auf die Wetter- und Klimaprozesse in der Troposphäre üben die organischen Aerosolbestandteile auch eine direkte Wirkung aus: Ihre von anorganischen Salzen hervorgerufenen unterschiedlichen Brechungsindizes beeinflussen den Strahlungshaushalt der Atmosphäre. Weiterhin ist festgestellt worden, dass sich in der chemisch polaren Fraktion der organischen Aerosolbestandteile mutagenes Potential verbirgt.

Aus diesen Gründen und dem immer vorhandenen grundsätzlichen Interesse an der Aufklärung luftchemischer Reaktionswege wurden für die vorliegende Arbeit in Feldmessungen an unterschiedlichen Standorten in Deutschland das bodennahe Aerosol beprobt und darin multifunktionelle Carbonsäuren untersucht. Diese Substanzklasse ist bisher insbesondere in Europa kaum untersucht worden, so dass eine Bestandsaufnahme ein erster Schritt zur Aufklärung der Bildungswege darstellt. Die Messkampagnen wurden während unterschiedlicher Jahreszeiten und an städtischen (Berlin, Leipzig) und ländlichen (Brandenburg, Sachsen-Anhalt) Probenahmeorten sowie einem küstennahen Standort (Rügen) durchgeführt. Bei den Messungen wurden außer den partikulären Dicarbonsäuren andere chemische (anorganische Gase sowie Salz-, Kohlenstoff- und Schwermetallgehalte in der partikulären Phase), physikalische (Partikelgrößenverteilung) und meteorologische Parameter (Wind, Temperatur, Niederschlag, Strahlung) zur weiteren Interpretation der Ergebnisse erfasst. Dafür konnten mit

meteorologischen Transportmodellen Rückwärtstrajektorien der untersuchten Luftmassen erhalten werden.

Die gefundenen Konzentrationen der untersuchten Dicarbonsäuren (Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar-, Äpfel- und Glyoxylsäure) betragen im Winter zwischen 72 ng/m³ in Merseburg bei Leipzig und 200 ng/m³ in Kap Arkona auf Rügen (0,37 und 0,96 % der Partikelmasse), angegeben als zeitlich gewichteter Mittelwert über alle Proben einer Messkampagne. Die Konzentrationen im Sommer waren durchweg höher und lagen zwischen 370 ng/m³ in Eichstädt am Rand von Berlin, 420 ng/m³ in Leipzig und 520 ng/m³ in Falkenberg südöstlich von Berlin in Brandenburg. Die Anteile an der Partikelmasse betragen an diesen drei Orten 1,3 % in Eichstädt, 1,5 % in Leipzig und 2,4% in Falkenberg. Die Bandbreite der gemessenen Konzentrationen betrug ein bis zwei Größenordnungen.

Für jede einzelne Probe aus allen Messkampagnen wurde ermittelt, woher die Luft im entsprechenden Sammelintervall kam. Dazu wurden auf Messungen basierende Rückwärtstrajektorien herangezogen. Die während der Feldkampagnen typischen Wetterlagen erlaubten es, die meisten Proben in eine von drei Klassen für Quellregionen (vor drei Tagen) zu gruppieren. Praktisch immer stammte die Luft aus marinen Gebieten, erfuhr dann aber über dem europäischen Kontinent unterschiedliche Prägungen: 1) kaum über das Festland geströmt, 2) längere Zeit über ländliche Gegenden herantransportiert oder 3) über stark besiedelte oder industriell genutzte Regionen zum Beprobungsort geführt. Die Mittelwerte aller in Proben einer Klasse gefundenen Konzentrationen betragen für die oben genannten Säuren außer Äpfelsäure 120 ng/m³ für Luftmassen, die hauptsächlich marinem Einfluss unterlagen. In ländlich geprägten Luftpaketen betrug die Konzentration 270 ng/m³, in den urban-industriellen Luftmassen machten die Dicarbonsäuren 380 ng/m³ aus. Um die jahreszeitlichen Einflüsse aus diesem Vergleich herauszuhalten, wurden zusätzlich nur die Messungen aus dem Sommer miteinander verglichen. Für diese Jahreszeit betragen die Konzentrationen der untersuchten Säuren in den drei Klassen 170, 350 und 560 ng/m³. Die Unterschiede zwischen den Konzentrationen in den verschiedenen Luftmassen sind also deutlicher ausgeprägt als deren Unterschiede zwischen den einzelnen Beprobungsorten.

Um die bei der Einteilung in diskrete Klassen notwendige Eliminierung nicht eindeutig gruppierbarer Proben zu vermeiden, wurde ein System entwickelt, um jeder Probe ein

kontinuierliches Maß für den Charakter der beprobten Luftmasse zuordnen zu können. Das System kategorisiert die vom Luftpaket überströmten Gebiete in mehrere Regionstypen (marin, ländlich, städtisch-industriell). Anhand der Rückwärtstrajektorien wurde dann ermittelt, in welchem Ausmaß die Luftmasse von bestimmten Quellregionen beeinflusst worden war. So konnten die Carbonsäure- und Elementgehalte einzelner Proben direkt mit dem Charakter der beprobten Luftmasse verglichen werden. Dabei stellte sich heraus, dass die untersuchten Säuren positiv korreliert sind mit dem industriellen Charakter einer Luftmasse, wie auch der Schwefel- und Bleigehalt. Andererseits sind die Säurekonzentrationen negativ mit dem marinen Einfluss auf ein Aerosolpaket korreliert, der Chlorgehalt jedoch positiv. Dies deutet auf wesentliche Quellen der Dicarbonsäuren in städtisch-industriell geprägten Gebieten hin.

Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Dicarbonsäuren in Luftmassen mit hoher Oxidationskapazität, gemessen als $c(O_x) = c(O_3) + c(NO_2)$, besonders hoch konzentriert sind. Im Zusammenhang mit der Tatsache, dass die Säuremengen nicht ausgeprägt von der lokal gemessenen Strahlungsintensität während der Sammeldauer abhängen, können Rückschlüsse auf die Bildungsgeschwindigkeiten der Analyten gezogen werden. So spricht das gefundene Verhalten für eine Bildung während Zeiträumen von vielen Stunden bis wenigen Tagen. Darauf weisen auch der selten beobachtete Tagesgang der Säuregehalte sowie deren stärkere Abhängigkeit von der Herkunft der Luft als von der lokalen Umgebung hin.

Durch die Schaffung eines umfangreichen Datensatzes in einem bisher gerade in Mitteleuropa wenig untersuchten Gebiet konnte die vorliegende Arbeit zur Klärung der chemischen Vorgänge in der unteren Troposphäre beitragen. Außer den primär untersuchten einfachen und mehrfunktionellen Dicarbonsäuren wurden chemisch-physikalische Parameter begleitend erfasst, die ein vollständigeres Bild als sonst üblich von den untersuchten, anthropogen beeinflussten Aerosolen ergeben.

Summary

Organic compounds in the atmosphere originate from many different processes. They are emitted both as gases and as particles. While in the troposphere the compounds can be oxidised photochemically. Parts of the oxidation products partition into the particle phase and form secondary aerosol compounds, in contrast to the primary emissions being emitted as particles. When originating from combustion processes the primary aerosol compounds are partly oxygenated, too.

These oxygen-rich compounds are usually water soluble and hygroscopic. Therefore they support fog and cloud formation by offering condensation nuclei. In addition to this indirect forcing on weather and climate processes they show a direct forcing to the global radiation budget. Furthermore it is known that chemically polar compounds are responsible for part of the aerosols mutagenicity.

In this work field campaigns at different sites in Germany were conducted to investigate multifunctional carboxylic acids in aerosols of the lower troposphere. This class of compounds is hardly studied in Europe so far. The campaigns were performed during different seasons and in urban (Berlin, Leipzig), rural (Brandenburg, Sachsen-Anhalt) and a coastal (Rügen) site. In addition to the carboxylic acid concentrations and mass ratios other chemical (inorganic gases and salts, carbon and heavy metal content), physical (particle size distribution) and meteorological (wind, temperature, , radiation) parameters were measured to support data interpretation. Backward trajectories of the investigated air parcels could be obtained.

Dicarboxylic acid concentrations (oxalic, malonic, succinic, glutaric, malic, and glyoxylic) were between 72 ng/m³ in Merseburg and 200 ng/m³ at Rügen site during winter (0,37 and 0,96 % of particle mass), given as time-weighted mean of all samples of one campaign. Summer concentrations were generally higher: between 370 ng/m³ in Eichstädt and 420 ng/m³ in Leipzig and 520 ng/m³ at Brandenburg site. The mass ratios were 1,3 %, 1,5 %, and 2,4 %, respectively.

For each sample was calculated where the sampled air originated. The typical weather situations occurring during the field campaigns allowed to class most of the samples into one of three categories. Generally of marine origin the air was influenced by different continental regions: 1) negligible continental influence, 2) influenced by rural regions, and 3) influenced by strongly industrialised or urban regions. Concentration means for

dicarboxylic acids (excluding malic acid) in all categorisable samples were 120 ng/m³ in marine air masses, 270 ng/m³ in rural ones, and 380 ng/m³ in industrially influenced air. In order to eliminate seasonal influences only summer measurements were compared and gave the following results: 170 ng/m³, 350 ng/m³, and 560 ng/m³ in marine, continentally influenced, and industrially influenced air masses. The concentrations therefore differ more pronounced when samples are grouped by air mass type rather than sampling site type.

To process not only the categorisable samples but all obtained samples a system to quantify the influences upon a single sample was invented. The regions an air mass contacts are categorised in three types: marine, rural, urban/industrial. By using calculated backward trajectories the influence each sampled air mass experienced was determined. Carboxylic acid and elemental concentrations of each sample could then be compared with the attributed air mass character. This comparison shows a positive correlation of acids, sulphur, and lead content with the industrial character of the air mass. A negative correlation is found for acid concentration with marine air mass character, where a positive correlation with chlorine appears. This findings suggest the major dicarboxylic acid sources being present in urban/industrialised areas.

Additionally it could be shown that dicarboxylic acids are higher concentrated in air masses with high oxidation capacity measured as $(O_x) = c(O_3) + c(NO_2)$. In connection with findings that acid contents is not correlated with locally observed radiation intensity conclusions are made for the formation velocity of these compounds. The observation are in accordance with the assumption of formation processes happening within days rather than a few hours. This conclusion is supported by the almost complete lack of any diurnal variation and the more pronounced influence of air mass type rather than sampling site type.

By creating a dataset of measured data within an in Europe hardly investigated field of research this work could support answering scientific questions about chemical processes in the lower troposphere. Apart from particularly investigated carboxylic acids other chemical and physical parameters were measured to give a more complete picture than usual of the anthropogenically influenced aerosols.

7 Literatur

- AHRER, W., W. BUCHBERGER (1999): Analysis of low-molecular-mass inorganic and organic anions by ion chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *J. Chromatogr.* 854, 275-287.
- BEHLEN, A. (1996): Reaktive Stickstoffverbindungen in der Atmosphäre - Konzentrationsbestimmung und trockene Deposition auf Natursteine. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 29.
- BEHLEN, A., STEIGER, M., DANNECKER, W. (1999): teilweise unveröffentlichte Daten aus den Immissionsmessungen des Jahres 1990.
- BELLOLI, R., B. BARLETTA, E. BOLZACCHINI, S. MEINARDI, M. ORLANDI, B. RINDONE (1999): Determination of toxic nitrophenols an the atmosphere by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr.* 846, 277-281.
- BERGER, K. (1990): Untersuchungen zur Probenahme von ökotoxischen Metallen und Halbmetallen aus Rauchgasen unter besonderer Berücksichtigung des filtergängigen Anteils. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 9.
- BERNER, A. (1979): The size distribution of urban aerosol in Vienna. *Sci. Total Environm.* 13, 245.
- BEYER, R., H.-P. PICHT (1999): persönliche Mitteilung unveröffentlichter Daten, FH Merseburg.
- BIERBACH, A., K. H. BECKER, E. WIESEN (1994): Atmospheric chemistry of unsaturated carbonyls - butendial, 4-oxo-2-pentenal, 3-hexene-2,5-dione, maleic anhydride, 3H-furane-2-one, and 5-methyl-3H-furan-2-one. *Environ. Sci. Technol.* 28, 715-729.
- BRASSEUR, G. P. (1999) (ed.): Atmospheric Chemistry and Global Change. Oxford University Press, New York.
- CACHIER, H. (1998): Carbonaceous Combustion Aerosols, in: R. M. HARRISON, R. VAN GRIEKEN (eds.): Atmospheric Particles. Wiley, Chichester.
- CACHIER, H., M.-P. BREMOND, P. BUAT-MENARD (1989): Determination of atmospheric soot carbon with a simple thermal method. *Tellus* 41B, 379-390.
- CADLE, S. H., GROBLICKI, P. J., STROUP, D. P. (1980): Automated Carbon Analyzer for Particulate Samples. *Anal. Chem.* 52, 2201-2206.
- CARLSON, R. M. (1986): Continuous flow reduction of nitrate to ammonia with granular zinc. *Anal. Chem.* 58, 1590-1591.
- CARVALHO, L. R. F., S. R. SOUZA, B. S. MARTINIS, M. KORN (1995): Monitoring of the ultrasonic irradiation effect on the extraction of airborne particulate matter by ion chromatography. *Anal. Chim. Acta*, 317, 171-179.
- CHEBBI, A., P. CARLIER (1996): Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: a review. *Atm. Environm.* 30, 4233-4249.
- DORN, J. (2000): persönliche Mitteilung und Dissertation, Universität Hamburg, in Vorbereitung.

- DRAXLER, R.R., G.D. Hess (1997): Description of the Hysplit 4 modeling system, NOAA Tech Memo ERL ARL-224, Dec, 24p, National Oceanographic and Atmospheric Administration, Boulder, USA.
- DUCE, R. A., V. A. MOHNEN, P. R. ZIMMERMANN, D. GROSJEAN, W. CAUTREELS, R. CHATFIELD, R. JAENICKE, J. A. OGREN, E. D. PELLIZZARI, G. T. WALLACE (1983): Organic material in the global troposphere. *Rev. Geophys. Space Phys.* 21, 921-952.
- DUMDEI, B. E., R. J. O'BRIEN (1984): Toluene degradation products in simulated atmospheric conditions. *Nature* 311, 248-250.
- ENGELHARDT, T., G. LAMMEL, A. LEIP, C. NEUSÜSS, A. RÖHRL, F. SCHNEIDER, P. WIESER (2000): Changes of the Aerosol Chemical Composition during Transport over a Metropolitan Area. *J. Aerosol Sci.* and Proceedings of the European Aerosol Conference, Dublin, 2nd to 8th September.
- ERDINGER, L., K.-A. HÖPKER, I. DÖRR, M. FRIED, M. DÜRR (1997): Genotoxische organische Verbindungen in der Außenluft. Veröff. PAÖ, Band 25.
- FORSTNER, H. J. L., R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD (1997): Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of Aromatic Hydrocarbons: Molecular Composition. *Environm. Sci. Technol.* 31, 1345-1358.
- GERWIG, H. (2000): Austausch und Transport luftgetragener schwerflüchtiger chlororganischer Verbindungen in Norddeutschland und über See. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 38.
- GNAUK, T. (1999): persönliche Mitteilung der am IfT Leipzig bestimmten Werte aus der Verbrennungsanalyse.
- GRAEDEL, T. E. (1978): Chemical Compounds in the Atmosphere. New York.
- GRAEDEL, T. E., D. T. HAWKINS, L. D. CLAXTON (1986): Atmospheric Chemical Compounds: Sources, Occurrence, and Bioassay. Academic Press, Orlando.
- GRANBY, K., A. H. EGELOV, T. NIELSEN, C. LOHSE (1997a): Carboxylic acids: Seasonal variation and relation to chemical and meteorological parameters. *J. Atm. Chem.* 28, 195-207.
- GRANBY, K., C. S. CHRISTENSEN, C. LOHSE (1997b): Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls. *Atm. Environm.* 31, 1403-1415.
- GRAY, H. A., G. R. CASS, J. J. HUNTZICKER, E. K. HEYERDAHL, J. A. RAU (1986): Characteristics of Atmospheric Organic and Elemental Carbon Particle Concentrations in Los Angeles. *Environm. Sci. Technol.* 20, 580-589.
- GRIFFIN, R. J., D. R. COCKER III, R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD (1999): Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *J. Geophys. Res.* 104, 3555-3567.
- GROSJEAN, D., K. VANCAUWENBERGHE, J. P. SCHMID, P. W. KELLEY, J. N. PITTS (1978): Identification of C3 - C10 Aliphatic Dicarboxylic Acids in Airborne Particulate Matter. *Environm. Sci. Technol.* 12, 313-317.
- GROSJEAN, E., D. GROSJEAN (1999): The reaction of unsaturated aliphatic oxygenates with ozone. *J. Atm. Chem.* 32, 205-232.

- GUNDEL, L. A., J. M. DAISEY, L. R. F. DE CARVALHO, N. Y. KADO, D. SCHUETZLE (1993): Polar organic matter in airborne particles: chemical characterization and mutagenic activity. *Env. Sci. Tech.* 27, 2112-2119.
- GUNDEL, L. A., T. NOVAKOV (1984): Characterization of particles from several sources and three urban areas by solvent extraction. *Atm. Environm.* 18, 273-276.
- HAUPT, O. (1999): Röntgenfluoreszenzanalyse von Aerosolen und Entwicklung eines automatisierten Probenahme- und Analysensystems. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 34.
- HAVERS, N., P. BURBA, D. KLOCKOW (1998): Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atm. Chem.* 29, 45-54.
- HEINTZENBERG, J. (1989): Fine Particles in the Global Troposphere - A Review. *Tellus* 41B, 149-160.
- HOBBS, P. V. (1993): Aerosol - Cloud - Climate Interactions. Academic Press.
- HOFFMANN, T., J. R. ODUM, F. BOWMAN, D. COLLINS, D. KLOCKOW, R. C. FLAGAN, J. H. SEINFELD (1997): Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *J. Atm. Chem.* 26, 189-222.
- JAENICKE, R. (1998): Atmospheric Aerosol Size Distribution, in: R. M. HARRISON, R. VAN GRIEKEN (eds.): Atmospheric Particles. Wiley, Chichester.
- JAFFREZO, J. L., N. CALAS, M. BOUCHET (1998): Carboxylic acids measurements with ionic chromatography. *Atm. Environm.* 32, 2705-2708.
- KASTLER, J., K. BALLSCHMITER (1999): Identification of alkyl dinitrates in ambient air of Central Europe. *Fres. J. Anal. Chem.* 363, 1-4.
- KAWAMURA, K. (1993): Identification of C2-C10 w-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C2-C3 a-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS. *Anal. Chem.* 65, 3505-3511.
- KAWAMURA, K., H. KASUKABE, L. A. BARRIE (1996a): Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atm. Environm.* 30, 1709-1722.
- KAWAMURA, K., I. R. KAPLAN (1987): Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105-110.
- KAWAMURA, K., K. IKUSHIMA (1993): Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environm. Sci. Technol.* 27, 2227-2235.
- KAWAMURA, K., R. SEMERE, Y. IMAI, J. FUJII, M. HAYASHI (1996b): Water soluble dicarboxylic acids and related compounds in antarctic aerosols. *J. Geophys. Res.* 101, 18721-18728.
- KAWAMURA, K., S. STEINBERG, I. R. KAPLAN (1996c): Concentrations of monocarboxylic and dicarboxylic acids and aldehydes in southern california wet precipitations: comparison of urban and nonurban samples and compositional changes during scavenging. *Atm. Environm.* 30, 1035-1052.

- KAWAMURA, K., USUKURA, K. (1993): Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples. *J. Oceanogr.* 49, 271-283.
- KERMINEN, V.-M., C. OJANEN, T. PAKKANEN, R. HILLAMO, M. AURELA, J. MERILÄINEN (2000): Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere. *J. Aerosol Sci.* 31, 349-362.
- KERMINEN, V.-M., K. TEINILÄ, R. HILLAMO, T. MÄKELÄ (1999): Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atm. Environm.* 33, 2089-2100.
- KETSERIDIS, G., J. HAHN, R. JAENICKE, C. JUNGE (1976): The Organic Constituents of Atmospheric Particulate Matter. *Atm. Environm.* 10, 603.
- KLEINDIENST, T. E., D. F. SMITH, W. LI, E. O. EDNEY, D. J. DRISCOLL, R. E. SPEER, W. S. WEATHERS (1999): Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol. *Atm. Environm.* 33, 3669-3681.
- KLOTZ, B., K. H. BECKER (1998): Mechanistische Untersuchungen zur atmosphärischen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe. Bericht Nr. 48, Fachbereich 9, Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal.
- KRIEWS, M. (1992): Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozeßstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 15.
- KRIVACSY, Z., A. MOLNAR, ZS. SARVARI, GY. KISS, A. GELENCSEI (1997): Investigation of low molecular weight organic acids in atmospheric samples. 6th int. conf. on carbonaceous particles in the atmosphere.
- KUNIT, M., H. PUXBAUM (1996): Enzymatic determination of the cellulose content or atmospheric aerosols. *Atm. Environm.* 30, 1233-1236.
- LAMB, S. I., C. PETROWSKI, I. R. KAPLAN, B. R. T. SIMONEIT (1980): Organic Compounds in Urban Atmospheres. *J. Air Poll. Control Assoc.* 30, 1098-1115.
- LI S.-M., J. W. WINCHESTER (1993): Water soluble organic constituents in arctic aerosols and snow pack. *Geophys. Res. Lett.* 20, 45-48.
- LIKENS, G. E., E. S. EDGERTON, J. N. GALLOWAY (1983): The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus* 35B, 16-24.
- LIMBECK, A., H. PUXBAUM (1999): Organic acids in continental background aerosols. *Atm. Environm.* 33, 1847-1852.
- LUDWIG, J., O. KLEMM (1988): Organic acids in different size classes of atmospheric particulate material. *Tellus* 40B, 340-347.
- MATSUMOTO, K., I. NAGAO, H. TANAKA, H. MIYAJI, T. IIDA, Y. IKEBE (1998): Seasonal characteristics of organic and inorganic species and their size distributions in atmospheric aerosols over the northwest Pacific Ocean. *Atm. Environm.* 32, 1931-1946.
- MERTENS, J., P. VAN DEN WINKEL, D. L. MASSART (1975): Determination of nitrate in water with an ammonia probe. *Anal. Chem.* 47, 522-526.

- MESZAROS, E., T. BARCZA, A. GELENCSE, J. HLAVAY, GY. KISS, Z. KRIVACSY, A. MOLNAR, K. POLYAK (1997): Size distributions of inorganic and organic species in the aerosol in Hungary. *J. Aerosol Sci.* 28, 1163-1175.
- MILNE, P. J., R. G. ZIKA (1993): Amino acid nitrogen in atmospheric aerosols: occurrence, sources and photochemical modification. *J. Atm. Chem.* 16, 361-398.
- MORISKE, H.-J. (1986): Polare organische Verbindungen im Stadtaerosol: Chemische Zusammensetzung und mutagene Wirksamkeit im Hausbrand- und Kfz-belasteten Aerosol. VDI Fortschrittsberichte.
- MÜLLER, K. (1999): persönliche Mitteilung über eigene Experimente.
- NEUROTH, R., L. LASKUS, D. DAHMANN (1999): Interner VDI/DIN-Ringversuch zur Bestimmung von elementarem Kohlenstoff. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* 59, 91-94.
- NEUSÜSS, C. (2000): Dissertation, Universität Leipzig, in Vorbereitung.
- NOVAKOV, T. (1981): Microchemical characterization of aerosols, in: H. MALISSA, M. GRASSERBAUER, R. BELCHER (eds): Nature, Aim and Methods of Microchemistry, Springer, Wien.
- NOVAKOV, T., D. A. HEGG, P. V. HOBBS (1997): Airborne measurements of carbonaceous aerosols on the east coast of the US. *J. Geophys. Res.* 102, 30023-30030.
- NOVAKOV, T., J. E. PENNER (1993): Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823-826.
- PLATE, E. (2000): Variabilität der Zusammensetzung anorganischer Aerosole - insbesondere der reaktiven Stickstoffverbindungen - in küstennahen Gebieten der Nordsee und Ostsee. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 37.
- PUN, B. K., C. SEIGNEUR, D. GROSJEAN, P. SAXENA (2000): Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: a retrosynthetic analysis. *J. Atm. Chem.* 35, 199-223.
- RIEMER, W. (1999): Persönliche Mitteilung des Geräteherstellers Riemer Messtechnik, Hausen/Rhön.
- ROGGE, W. F., M. A. MAZUREK, L. M. HILDEMANN, G. R. CASS (1993): Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation. *Atm. Environm.* 27A, 1309-1330.
- RÖHRL, A., G. LAMMEL (2000): Low-molecular dicarboxylic acids and glyoxylic acid: seasonal and air mass characteristics. *Env. Sci. Technol.*, eingereicht.
- RÖHRL, A., W. DANNECKER, G. LAMMEL (1998): Stark polare organische Verbindungen im atmosphärischen Aerosol. Präsentiert bei der GDCh-Umwelttagung, Karlsruhe, 1998.
- SATSUMABAYASHI, H., H. KURITA, Y. YOKOUCHI, H. UEDA (1990): Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan. *Atm. Environm.* 24A, 1443-1450.

- SAXENA, P., L. M. HILDEMANN (1996): Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atm. Chem.* 24, 57-109.
- SCHAUER, J. J., W. F. ROGGE, L. M. HILDEMANN, M. A. MAZUREK, G. R. CASS (1996): Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atm. Environm.* 30, 3837-3855.
- SCHMOLKE, S. (1994): Der Einfluß physikalischer und chemischer Randbedingungen auf die Variabilität von atmosphärischen Partikelgrößenverteilungen. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 23.
- SCHNEIDER, F. (2000): Persönliche Mitteilung, Univ. Hohenheim.
- SCHRÖDER, B. (1991): Organische Spurenstoffe in Immissionen sowie in Gesteinsproben historischer Natursteinbauten. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 14.
- SCHUETZLE, D., D. CRONN, A. L. CRITTENDEN, R. J. CHARLSON (1975): Molecular Composition of Secondary Aerosol and Its Possible Origin. *Environm. Sci. Technol.* 9, 838.
- SCHULZ, M., G. LAMMEL, A. RÖHRL (1999): eingereicht zur Publikation bei "Atmospheric Reactive Substances" (ARS) vom 14.-16. April 1999, Tagungsband.
- SCHWIKOWSKI-GIGAR, M. (1991): Untersuchungen der Konzentrationen von Spurenstoffen - insbesondere Stickstoffverbindungen - in der Atmosphäre und im Niederschlag zur Abschätzung des Eintrags in die Nordsee. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 12.
- SEINFELD, J. H., S. N. PANDIS (1998): Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change. Wiley, New York.
- SEMPERE, R., K. KAWAMURA (1994): Comparative distributions of dicarboxylic acids and related polar compounds in snow, rain and aerosols from urban atmosphere. *Atm. Environm.* 28, 449-459.
- SEMPERE, R., K. KAWAMURA (1996): Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western pacific. *Atm. Environm.* 30, 1609-1619.
- SMITH, D. F., C. D. McIVER, T. E. KLEINDIENST (1998): Primary product distribution from the reaction of hydroxyl radicals with toluene at ppb Nox mixing ratios. *J. Atm. Chem.* 30, 209-228.
- SOUZA, S. R., P. C. VASCONCELLOS, L. R. F. CARVALHO (1999): Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paulo City, Brazil. *Atm. Environm.* 33, 2563-2574.
- STEIGER, M. (1991): Die anthropogenen und natürlichen Quellen urbaner und mariner Aerosole, charakterisiert und quantifiziert durch Multielementanalyse und chemische Receptormodelle. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 11.

- STEINHOFF, G., O. HAUPT, W. DANNECKER (1999): Fast determination of trace elements on aerosol-loaded filters by X-ray fluorescence analysis considering the inhomogeneous elemental distribution. *Fres. J. Anal. Chem.* 366, 174-177.
- STUNDER, B. J. B. (1997): NCEP Model Output - FNL ARCHIVE DATA TD-6141, Air Resources Laboratory, National Oceanographic and Atmospheric Administration, Boulder, USA.
- SWIETLICKI, E. (1989): European source region identification of long range transported ambient aerosol based on PIXE analysis and related techniques. Dissertation, University of Lund, Sweden.
- TANG, I. N., H. R. MUNKELWITZ (1993): Composition and Temperature Dependence of the Deliquescence Properties of Hygroscopic Aerosols. *Atmos. Environm.* 27A, 467-473.
- TENBERKEN, B., K. BÄCHMANN (1997): Development of new methods for the analysis of single cloud-, fog- and raindrops by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A* 775, 372-377.
- UMWELTBUNDESAMT (1998): Monatsberichte aus dem Messnetz, herausgegeben vom Umweltbundesamt, Berlin.
- WASSMANN, A. (1995): Charakterisierung der organischen, elementaren und carbonatischen Kohlenstoffkomponenten im urbanen Aerosol sowie in Gesteins- und Krustenproben von Kulturbauten. Dissertation, Universität Hamburg, in: W. DANNECKER (Hrsg.): Schriftenreihe Angewandte Analytik, Bd. 26.
- WAUTERS, E., F. VANGAEVER, P. SAMDRA, M. VERZELE (1979): Polar organic fraction of air particulate matter. *J. Chromatogr.* 170, 133-138.
- WERNER, G., J. KASTLER, R. LOOSER, K. BALLSCHMITER (1999): Organische Nitrate des Isoprens als atmosphärische Spurenstoffe. *Angew. Chemie* 111, 1742-1745.
- WIMAN, B. L. B., M. H. UNSWORTH, S. E. LINDBERG, B. BERGKVIST, R. JAENICKE, H.-C. HANSSON (1990): Perspectives on Aerosol Deposition to Natural Surfaces: Interaction between Aerosol Residence Times, Removal Processes, the Biosphere and Global Environmental Change. *J. Aerosol Sci.* 21, 313-338.
- WINKLER, P. (1974): Die relative Zusammensetzung des atmosphärischen Aerosols in Stoffgruppen. *Meteorol. Rdsch.* 27, 129-136.
- WINKLER, P. (1988): The Growth of Atmospheric Aerosol-Particles with Relative-Humidity. *Physica Scripta* 37, 223-230.
- YU, J., H. E. JEFFRIES, K. G. SEXTON (1997): Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes - I. carbonyl product analyses. *Atm. Environm.* 31, 2261-2280.
- YU, J., H. E. JEFFRIES, L. M. LELACHEUR (1995): Identifying airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxidation products by their PFBHA oximes using gas chromatography / ion trap mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 29, 1923-1932.

ZAPPOLI, S., A. ANDRACCHIO, S. FUZZI, M. C. FACCHINI, A. GELENCSEK, G. KISS, Z. KRIVACSY, A. MOLNAR, E. MESZAROS, H.-C. HANSSON, K. ROSMAN, Y. ZEBÜHR (1999): Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atm. Environm.* 33, 2733-2743.

Anhang

Angegeben sind für jede einzelne Probe:

- Probenbezeichnung (kap - Kap Arkona; eic - Eichstädt; fal - Falkenberg; lej - Leipzig; mer - Merseburg)
- Beprobungszeitraum
- Staubgehalt der beprobten Luft [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
- Gehalt an organisch gebundenem (OC) und „elementarem“ (EC) Kohlenstoff [$\mu\text{g}/\text{m}^3$], bestimmt von IfT Leipzig
- Konzentrationen der organischen Carbonsäuren [ng/m^3] (C4-Säuren sind als Summe aus Bernstein- und Äpfelsäure angegeben)
- Konzentrationen der Elemente [ng/m^3]

Probe	Start, Tag	Start, Zeit	Ende, Tag	Ende, Zeit	Staub	OC	EC
kap1							
kap2	03.02.98	12:00	05.02.98	09:00	25,0		
kap3	05.02.98	12:00	07.02.98	09:00	33,5		
kap4	07.02.98	12:00	09.02.98	09:00	23,8		
kap5	09.02.98	12:00	11.02.98	09:00	40,3		
kap6	11.02.98	12:00	13.02.98	09:00	30,2		
kap7	13.02.98	12:00	15.02.98	09:00	37,8		
kap8	15.02.98	12:00	17.02.98	09:00	28,0		
kap9	17.02.98	12:00	19.02.98	09:00	32,0		
kap10	19.02.98	12:00	21.02.98	09:00	32,8		
kap11	21.02.98	12:00	23.02.98	09:00	51,4		
kap12	23.02.98	12:00	25.02.98	09:00	15,1		
kap13	25.02.98	12:00	27.02.98	09:00	31,8		
kap14	28.02.98	06:20	28.02.98	18:20	6,2		
kap15	01.03.98	06:20	01.03.98	18:20	14,4		
kap16	02.03.98	06:20	02.03.98	18:20			
kap17	03.03.98	06:20	03.03.98	18:20			
kap18	04.03.98	12:00	04.03.98	18:20	20,7		
kap19	05.03.98	06:20	05.03.98	18:20	9,6		
kap20	06.03.98	06:20	06.03.98	18:20	11,2		
kap21	07.03.98	06:20	07.03.98	18:20	8,4		
kap22	08.03.98	06:20	08.03.98	18:20	6,2		
kap23	09.03.98	06:20	09.03.98	18:20	11,8		
kap24	10.03.98	06:20	10.03.98	18:20	7,3		
kap25	11.03.98	06:20	11.03.98	18:20	17,1		
kap26	12.03.98	06:20	12.03.98	18:20	45,1		
kap27	13.03.98	06:20	13.03.98	18:20	14,8		
kap28	14.03.98	06:20	14.03.98	18:20	11,2		
kap29	15.03.98	06:20	15.03.98	18:20	12,6		
kap30	16.03.98	06:20	16.03.98	18:20	11,5		
kap31	17.03.98	06:20	23.03.98	18:20	11,7		
kap32	24.03.98	06:20	30.03.98	18:20	32,4		
kap33	31.03.98	07:20	31.03.98	08:50	32,0		
eic1	13.07.98	07:55	14.07.98	07:55	36,0	2,7	1,8
eic2							
eic3							
eic4							
eic5	16.07.98	15:45	17.07.98	07:55	20,4	2,2	2,5
eic6	17.07.98	07:55	18.07.98	07:55	28,4	2,6	3,0

Probe	Start, Tag	Start, Zeit	Ende, Tag	Ende, Zeit	Staub	OC	EC
eic7	18.07.98	07:55	19.07.98	07:55	29,2	3,0	2,3
eic8	19.07.98	15:00	20.07.98	07:55	46,1	3,3	2,6
eic9	20.07.98	07:55	21.07.98	07:55	5,9	0,7	0,5
eic10	21.07.98	07:55	22.07.98	07:55			
eic11	22.07.98	07:55	23.07.98	07:55			
eic12	23.07.98	07:55	24.07.98	07:55			
eic13	24.07.98	07:55	24.07.98	18:01	18,3	0,5	1,1
eic14	24.07.98	21:15	25.07.98	03:20	28,6	2,8	2,1
eic15	25.07.98	03:22	25.07.98	07:55	12,6	1,5	2,7
eic16	25.07.98	07:55	25.07.98	15:20	21,2	0,8	1,2
eic17	25.07.98	15:22	25.07.98	21:00	23,0	2,0	1,2
eic18	25.07.98	21:00	26.07.98	07:55	18,0	2,2	
eic19	26.07.98	07:55	27.07.98	06:09	52,1	5,6	5,2
eic20							
eic21	29.07.98	13:00	30.07.98	07:55	20,4	1,1	2,1
eic22	30.07.98	07:55	31.07.98	07:55	23,2	2,0	2,5
eic23	31.07.98	07:55	01.08.98	07:55	34,3	4,6	0,7
eic24	01.08.98	07:55	02.08.98	07:55	26,9	2,5	2,4
eic25	02.08.98	07:55	03.08.98	00:45	15,0	1,8	2,0
eic26	03.08.98	00:46	03.08.98	07:55	26,7	2,4	2,6
eic27	03.08.98	07:55	03.08.98	16:06	33,5	3,8	3,2
eic28	03.08.98	16:08	04.08.98	07:55	29,0	2,7	2,9
eic29	04.08.98	07:55	05.08.98	03:30	27,0	2,4	2,1
eic30	05.08.98	03:30	05.08.98	09:40	25,2	2,4	1,5
eic31	05.08.98	09:40	05.08.98	15:07	69,6	4,5	4,4
eic32	05.08.98	15:07	06.08.98	08:00	27,8	1,9	1,5
fal1	13.07.98	07:20	14.07.98	07:20	17,6		
fal2	14.07.98	07:20	15.07.98	07:20	17,9	2,7	2,3
fal3	15.07.98	07:20	16.07.98	07:20	20,8	2,7	2,6
fal4	16.07.98	07:20	17.07.98	07:20	18,2	2,2	1,5
fal5	17.07.98	07:20	18.07.98	07:20	20,0	2,9	2,7
fal6	18.07.98	07:20	19.07.98	07:20	16,9	2,5	1,9
fal7	19.07.98	07:20	20.07.98	07:20	20,2	2,6	1,6
fal8	20.07.98	07:20	21.07.98	07:20	36,7	4,2	4,1
fal9	21.07.98	07:20	21.07.98	21:00	36,1	6,0	4,1
fal10	21.07.98	21:00	22.07.98	07:20	25,0	3,5	3,6
fal11							
fal12							
fal13							
fal14	27.07.98	08:00	28.07.98	08:00	34,3	5,1	3,1
fal15	28.07.98	08:00	29.07.98	08:00	23,4	3,2	2,8
fal16	29.07.98	08:00	30.07.98	08:00	19,8	2,7	1,8
fal17	30.07.98	08:00	31.07.98	08:00	11,6	1,7	1,6
fal18	31.07.98	08:00	01.08.98	08:00	15,8	3,1	2,1
fal19	01.08.98	08:00	02.08.98	08:00	15,3	2,3	2,0
fal20	02.08.98	08:00	03.08.98	08:00	28,9	3,2	0,5
fal21	03.08.98	08:00	04.08.98	08:00	17,6	2,2	1,7
fal22	04.08.98	08:00	05.08.98	08:00	20,1	3,1	2,6
fal23	05.08.98	08:00	06.08.98	00:25	20,3	2,5	1,8
lej1	14.06.99	18:30	15.06.99	18:00	34,2		
lej2	15.06.99	18:30	16.06.99	18:00	30,4		
lej3	16.06.99	18:30	17.06.99	18:00	48,1		
lej4	17.06.99	18:30	18.06.99	18:00	28,5		
lej5	18.06.99	18:30	19.06.99	18:00	18,9		
lej6	19.06.99	18:30	20.06.99	18:00	20,0		
lej7	20.06.99	18:30	21.06.99	18:00	19,8		
lej8	21.06.99	18:30	22.06.99	18:00	24,4		
lej9	22.06.99	18:30	23.06.99	06:00	16,4		
lej10	23.06.99	06:30	23.06.99	18:00	36,6		

Anhang

Probe	Start, Tag	Start, Zeit	Ende, Tag	Ende, Zeit	Staub	OC	EC
lej11	24.06.99	18:30	25.06.99	18:00	33,1		
lej12	25.06.99	18:30	26.06.99	18:00	26,7		
lej13	26.06.99	18:30	27.06.99	18:00	29,2		
lej14	27.06.99	18:30	28.06.99	18:00	28,8		
lej15	28.06.99	18:30	29.06.99	18:00	33,1		
lej16	29.06.99	18:30	30.06.99	18:00	40,8		
lej17	30.06.99	18:30	01.07.99	18:00	24,4		
lej18	01.07.99	18:30	02.07.99	06:00	32,1		
lej19	02.07.99	06:30	02.07.99	18:00	45,8		
lej20	02.07.99	18:30	03.07.99	06:00	32,1		
lej21	03.07.99	06:30	03.07.99	18:00	36,2		
lej22	03.07.99	18:30	04.07.99	18:00	42,1		
lej23	04.07.99	18:30	05.07.99	18:00	36,4		
lej24	05.07.99	18:30	06.07.99	18:00	24,2		
lej25	06.07.99	18:30	07.07.99	18:00	22,9		
lej26	07.07.99	18:30	08.07.99	11:15	29,1		
mer1	17.11.99	20:30	18.11.99	20:00	22,7		
mer2	18.11.99	20:30	19.11.99	20:00	32,0		
mer3	19.11.99	20:30	20.11.99	20:00	21,3		
mer4	20.11.99	20:30	21.11.99	20:00	27,1		
mer5	21.11.99	20:30	22.11.99	20:00	16,9		
mer6	22.11.99	20:30	23.11.99	20:00	33,5		
mer7	23.11.99	20:30	24.11.99	20:00	40,7		
mer8	24.11.99	20:30	25.11.99	20:00	22,5		
mer9	25.11.99	20:30	26.11.99	20:00	16,2		
mer10	29.11.99	18:30	30.11.99	06:00	31,3		
mer11	30.11.99	06:30	30.11.99	18:00	36,9		
mer12	30.11.99	18:30	01.12.99	06:00	40,0		
mer13	01.12.99	06:30	01.12.99	15:50	20,9		
mer14	01.12.99	18:30	02.12.99	18:00	14,0		
mer15	02.12.99	18:30	03.12.99	18:00	20,2		
mer16	03.12.99	18:30	04.12.99	18:00	12,9		
mer17	04.12.99	18:30	05.12.99	18:00	12,1		
mer18	05.12.99	18:30	06.12.99	18:00	15,0		
mer19	06.12.99	18:30	07.12.99	18:00	9,2		
mer20	07.12.99	18:30	08.12.99	18:00	9,6		
mer21	08.12.99	18:30	09.12.99	18:00	14,0		
mer22	09.12.99	18:30	10.12.99	18:00	6,3		

Probe	Oxals.	Malons.	C4-Säuren	Glutars.	Bernsteins.	Äpfels.	Glyoxyls.
kap1							
kap2							
kap3	266	18	27	15			
kap4							
kap5							
kap6							
kap7							
kap8							
kap9							
kap10							
kap11	432	42	67	32			
kap12	137	9,9	10	6,5			
kap13	165	18	27	27			
kap14	21	< 3,6	4,1	< 4,8			
kap15	303	16	25	21			
kap16							
kap17							
kap18	210	32	25	< 10			
kap19	53	< 4,2	< 2,6	< 5,4			
kap20	21	< 4,0	< 2,6	< 5,2			
kap21	71	< 3,8	4,6	< 5,0			
kap22	59	5,4	4,2	< 5,4			
kap23	57	8,6	7,9	< 5,8			
kap24	54	< 4,4	13	8,3			
kap25	171	33	19	8,0			
kap26	381	39	35	20			
kap27							
kap28	57	8,1	8,0	< 5,6			
kap29	142	19	13	6,5			
kap30	126	11,2	6,6	< 6,0			
kap31	68	18,1	11	4,2			
kap32							
kap33	353	< 34	< 22	67			
eic1	473	92	34	30	20	14	
eic2							
eic3							
eic4							
eic5	244	63	51	7,4	21	29	
eic6	196	69	69	14	19	50	
eic7	192	70	53	12	19	35	
eic8	135	55	36	6,3	15	21	
eic9							
eic10							
eic11							
eic12							
eic13	76	26	26	31			
eic14	120	6,3	< 25	< 11			
eic15	146	< 5,0	< 34	< 15			
eic16							
eic17	180	35	< 27	< 12			
eic18	138	< 2,2	< 14	< 6,4			
eic19	637	92	28	< 3,2			
eic20							
eic21	217	46	31	< 3,4	9,6	21	
eic22	173	39	31	< 2,8	12	19	
eic23	192	42	57	9,1	21	36	
eic24	344	33	21	13	4,6	16	
eic25	250	51	31	8,5	13	18	
eic26							

Anhang

Probe	Oxals.	Malons.	C4-Säuren	Glutars.	Bernsteins.	Äpfels.	Glyoxyls.
eic27	213	44	< 20	< 8,6	< 7,8	< 12	
eic28	295	89	90	11	33	58	
eic29	189	60	62	10	14	48	
eic30	110	33	51	14			
eic31	258	104	105	12	51	54	
eic32	182	72	44	5,7	18	26	
fal1	195	26	59	14	13	46	
fal2	181	31	43	13	10	32	
fal3	263	50	63	18	24	40	
fal4	457	73	89	28	24	65	
fal5	301	62	95	29	16	79	
fal6	386	84	89	25	24	65	
fal7	435	77	79	17			
fal8							
fal9	699	128	289	70	100	190	
fal10	533	82	158	22	34	124	
fal11							
fal12							
fal13							
fal14	449	104	115	22	28	86	
fal15	465	80	109	23	24	85	
fal16							
fal17	173	15	30	6,5			
fal18	209	28	51	9,5	9,9	41	
fal19	232	39	45	11	15	30	
fal20	445	99	104	27	39	65	
fal21							
fal22	403	84	100	25	40	60	
fal23	225	61	41	12	8,7	33	
lej1	127	71	111	43	61	51	12
lej2	165	69	90	21	36	53	11
lej3	72	75	111	42			8,6
lej4	105	53	56	< 9,4	31	26	< 5,0
lej5	168	50	23	12	11	12	7,6
lej6	326	65	66	30	22	43	9,9
lej7	140	44	36	< 9,6	17	20	9,2
lej8	65	27	27	< 9,8	10,6	17	< 5,2
lej9	75	11	< 20	< 20			< 11
lej10	103	24	32	< 19	17	15	< 10
lej11							
lej12	277	50	57	13	23	35	6,0
lej13	480	66	174	61	68	107	13
lej14	96	45	26	24	12	13	5,2
lej15	82	52	63	< 9,0	29	34	< 4,8
lej16	97	79	34	40	16	18	5,6
lej17							
lej18	364	89	82	21	25	57	17
lej19	193	88	92	20	38	54	20
lej20	322	96	70	< 19	26	45	15
lej21	333	78	103	< 20	41	62	< 11
lej22	489	108	259	74	94	165	13
lej23	497	91	199	61	63	135	11
lej24	357	78	127	59	43	84	10
lej25	295	75	89	56	38	51	7,6
lej26	302	93	93	37	32	61	< 7,4
mer1	67	< 8,2		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer2	84	< 8,2		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer3	76	< 7,6		< 4,4	< 4,4	< 4,4	
mer4	107	< 7,6		< 4,4	14	< 4,4	
mer5	66	< 8,0		< 4,6	< 4,6	< 4,6	

Probe	Oxals.	Malons.	C4-Säuren	Glutars.	Bernsteins.	Äpfels.	Glyoxyls.
mer6	49	< 8,0		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer7	74	< 4,6		< 4,6	8,2	< 4,6	
mer8	16	< 8,4		< 4,8	< 4,8	< 4,8	
mer9	60	< 7,4		< 4,2	7,4	< 4,2	
mer10	157	< 17		< 9,6	< 9,6	15	
mer11	127	21		< 9,2	19	17	
mer12	120	< 16		< 9,4	13	16	
mer13	72	< 19		< 11	< 11	< 11	
mer14	47	< 8,2		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer15	43	< 8,2		< 4,8	< 4,8	< 4,8	
mer16	36	< 8,2		< 4,8	< 4,8	< 4,8	
mer17	49	< 8,6		< 4,8	< 4,8	< 4,8	
mer18	37	< 7,8		< 4,4	< 4,4	< 4,4	
mer19	41	< 8,2		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer20	31	< 8,4		< 4,8	< 4,8	< 4,8	
mer21	40	< 8,0		< 4,6	< 4,6	< 4,6	
mer22	23	< 7,6		< 4,4	< 4,4	< 4,4	

Anhang

Probe	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
kap1									
kap2	12,9	533	238	33,5	164	4,6	1,8	1,3	3,4
kap3	38,5	918	212	55,0	94,4	5,2	4,8	2,1	7,1
kap4	< 10	600	398	40,2	113	1,7	1,9	1,1	2,1
kap5									
kap6	< 25	674	173	41,3	70,1	4,1	5,7	< 2,4	4,0
kap7	46,7	664	226	62,1	66,3	7,5	9,6	< 2,4	3,1
kap8	74,0	718	188	82,0	162	9,6	4,5	0,9	4,4
kap9	< 25	785	216	45,9	129	4,2	3,9	1,1	3,8
kap10	181	1220	218	129	219	15,0	4,1	0,8	5,2
kap11	138	1640	163	112	202	14,5	2,7	1,8	6,7
kap12	< 23	511	141	44,1	99,5	2,0	3,6	< 2,4	0,8
kap13	1,0	1310	262	61,0	113	2,6	2,9	< 2,4	1,4
kap14	< 76	288	1588,0	49,0	70,1	< 2,6	< 2,0	< 8,4	< 2,2
kap15	< 308	455	209	53,9	163	< 23	< 8,4	< 33	< 8,6
kap16									
kap17									
kap18	996	1050	793	377	583	64,6	< 8,4	< 17	8,6
kap19	< 86	459	154	40,6	85,6	< 6,2	2,3	< 9,2	0,3
kap20	< 86	424	2700	74,9	114	< 3,0	< 2,4	< 9,2	< 2,4
kap21	< 86	415	788	38,5	75,3	< 6,2	< 4,4	< 9,2	1,5
kap22	< 86	431	646	52,6	77,5	< 3,0	< 4,4	< 9,2	< 2,4
kap23	38,9	437	887	137	532	14,8	< 2,4	< 9,2	4,0
kap24	< 86	213	403	69,3	243	3,2	< 4,4	< 9,2	1,3
kap25	163	734	188	125	341	55,0	13,5	< 9,2	6,1
kap26	242	1550	334	275	747	27,9	5,5	< 9,2	10,2
kap27	< 86	614	934	79,1	202	2,8	< 4,4	< 9,2	1,4
kap28	12,8	380	1550	120	343	4,8	< 4,4	< 9,2	1,9
kap29	29,1	341	782	105	222	< 6,2	3,4	< 9,2	2,0
kap30	< 86	615	96,6	72,3	42,3	3,5	2,3	< 9,2	< 2,4
kap31	60,0	448	692	87,2	209	7,1	2,8	0,3	2,0
kap32									
kap33									
eic1	66,3	194	177	72,8	97,2	5,0	< 2,0	1,6	3,8
eic2									
eic3									
eic4									
eic5	49,2	797	74,2	160	204	9,0	< 1,3	1,1	4,9
eic6	289	971	60,7	295	514	34,8	0,5	2,5	12,8
eic7	190	1220	187	283	416	26,0	0,8	1,3	10,5
eic8	540	804	167	429	731	67,9	< 2,9	1,7	20,5
eic9	148	242	34,0	66,0	146	6,7	< 1,1	0,7	0,0
eic10	38,5	< 9,9	< 11	6,9	< 25	< 2,7	< 1,1	< 1,0	0,0
eic11	46,3	< 9,9	7,0	10,5	5,9	< 2,7	< 1,1	0,6	0,0
eic12	81,2	< 9,9	< 11	2,3	10,9	0,9	< 2,0	< 1,0	0,0
eic13	465	411	83,4	164	482	25,5	< 4,9	1,8	6,7
eic14	765	665	333	346	660	28,5	< 8,3	0,8	15,3
eic15	611	638	476	134	404	14,1	< 11	5,0	0,0
eic16	545	584	615	348	751	44,3	< 3,7	3,4	16,3
eic17	701	1020	99,0	325	595	23,5	< 8,5	7,4	0,0
eic18	493	578	114	236	534	44,3	< 4,6	1,3	8,5
eic19	672	1290	123	606	766	62,1	4,3	1,7	23,5
eic20									
eic21	137	1270	19,5	158	230	9,0	0,0	1,4	6,1
eic22	212	1020	49,6	208	426	19,2	< 2,2	1,1	10,4
eic23	332	1110	82,2	280	578	38,3	< 1,1	2,3	13,5
eic24	167	1400	32,5	201	339	22,1	3,3	1,6	7,3
eic25	80,8	1490	15,5	99,2	59,3	3,1	2,6	1,2	0,0
eic26	111	976	26,9	222	86,9	4,1	0,5	1,8	0,0

Probe	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
eic27	430	774	108	400	435	43,2	< 3,3	< 2,9	8,2
eic28	233	1940	57,2	199	364	17,9	< 1,7	2,4	8,8
eic29	202	1040	274	199	251	23,8	0,7	1,1	7,5
eic30	110	922	801	146	213	6,4	< 3,4	1,3	0,0
eic31	491	1760	591	491	800	77,1	0,3	2,1	19,0
eic32	159	807	676	144	289	14,8	0,1	0,7	4,5
fal1	< 108	644	19,8	103	70,5	2,7	< 2,4	0,2	4,0
fal2	< 65	732	50,2	124	108	3,7	0,4	0,7	4,0
fal3	5,0	1080	85,2	152	232	8,4	1,1	0,9	5,8
fal4	8,1	529	256	96,3	137	6,6	0,2	0,9	15,1
fal5	14,0	758	74,2	148	341	9,5	< 2,4	0,6	5,6
fal6	77,4	831	39,9	106	138	7,8	1,0	0,7	5,7
fal7	101	1010	51,8	135	259	9,4	< 2,4	0,9	6,0
fal8	518	1680	41,5	348	542	56,2	< 2,4	2,0	19,4
fal9	536	1580	37,7	405	541	65,4	< 4,2	2,3	13,6
fal10	< 43	971	16,7	215	98,8	16,7	< 5,4	1,4	3,6
fal11									
fal12									
fal13									
fal14	198	1970	54,1	337	522	31,3	2,3	2,2	15,8
fal15	< 10	1530	9,7	116	128	8,4	0,4	0,6	4,5
fal16	< 90	1270	6,3	65,9	96,3	5,1	0,8	0,7	3,7
fal17	< 193	725	1,7	68,0	46,7	1,2	< 2,4	0,5	1,6
fal18	< 77	744	36,8	143	158	4,3	< 0,4	1,4	4,2
fal19	< 45	862	22,2	115	211	11,5	0,1	0,7	4,6
fal20	97,7	1620	52,6	258	320	19,9	1,0	1,2	9,4
fal21	< 92	1030	13,2	81,9	118	5,2	5,7	0,3	2,5
fal22	< 40	1240	27,2	123	162	7,9	0,5	1,3	4,0
fal23	< 140	1170	60,6	117	174	9,3	0,1	0,9	4,4
lej1	318	1730	40,3	261	772	40,9	5,0	2,7	13,9
lej2	329	1710	37,6	268	624	39,9	2,5	2,7	13,7
lej3	696	1690	89,2	496	1670	86,9	2,0	5,3	28,0
lej4	241	1150	352	240	803	35,6	1,9	2,3	11,0
lej5	65,3	940	90,5	150	339	25,6	1,9	< 26	8,6
lej6	< 730	1050	46,8	262	239	19,7	1,2	< 26	6,9
lej7	96,3	835	250	165	586	15,6	1,2	1,7	5,7
lej8	212	691	596	269	910	31,7	1,8	2,9	11,5
lej9	< 730	590	189	133	385	16,0	< 5,8	< 26	13,6
lej10	434	1330	265	377	1710	58,6	2,8	4,0	20,5
lej11	380	1270	80,2	314	1020	49,1	1,4	3,5	17,7
lej12	254	1900	31,6	247	399	33,1	2,3	2,5	11,8
lej13	207	2020	17,6	287	327	28,7	1,3	2,3	8,9
lej14	342	1130	68,8	328	1080	42,3	1,9	1,7	12,9
lej15	510	830	99,6	376	1080	67,7	1,4	2,8	16,6
lej16	768	864	79,9	441	1450	83,3	2,0	3,6	19,6
lej17	259	1370	52,3	264	647	29,0	1,4	1,9	11,2
lej18	359	2250	59,8	245	596	39,3	4,2	< 26	11,5
lej19	706	2580	132	465	1660	70,5	3,1	4,7	24,4
lej20	443	1880	82,7	270	688	37,0	3,2	< 26	12,9
lej21	519	1540	56,9	319	542	45,4	2,3	< 26	10,5
lej22	542	1680	54,6	406	719	46,8	2,0	3,7	12,6
lej23	455	1590	40,0	324	606	39,3	2,4	2,7	14,1
lej24	200	1360	21,5	143	409	15,5	2,3	2,3	8,5
lej25	166	1250	47,5	146	473	11,2	2,0	1,8	9,5
lej26	212	1860	46,8	212	509	18,5	1,6	< 26	10,1
mer1	120	760	74,7	85,2	248	11,4	0,0	1,2	5,0
mer2	155	1080	114	96,4	320	12,3	0,6	1,3	7,8
mer3	44,8	1420	50,3	80,7	63,6	1,5	0,1	< 3,0	2,6
mer4	< 28	1870	57,4	108	53,9	2,1	1,1	< 3,0	2,4
mer5	54,8	898	67,5	86,3	166	5,3	0,2	< 3,0	3,1

Anhang

Probe	Al	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn
mer6	143	2010	169	196	804	19,1	1,2	1,5	9,0
mer7	130	2390	357	225	338	12,7	0,8	3,9	9,5
mer8	56,2	1570	99,7	162	267	6,2	1,6	1,4	4,4
mer9	37,8	1080	30,6	118	197	3,2	0,8	0,8	3,6
mer10	146	1380	130	258	574	10,3	1,6	2,2	8,2
mer11	322	1310	200	370	1010	31,0	3,4	1,9	13,3
mer12	328	1790	111	276	721	51,4	1,4	2,6	13,2
mer13	209	918	34,5	94,7	306	27,0	< 2,4	< 7,4	3,8
mer14	37,1	764	415	97,2	233	5,2	0,3	1,0	3,6
mer15	178	852	617	179	583	23,3	< 1,0	1,7	8,3
mer16	76,8	537	742	97,8	213	9,3	1,0	0,9	4,3
mer17	< 30	727	223	67,7	113	1,5	0,4	0,5	2,8
mer18	< 30	693	974	111	255	5,4	< 1,2	1,0	2,3
mer19	< 30	618	46,9	59,3	155	3,0	0,1	0,7	2,4
mer20	34,2	430	480	96,6	270	4,9	< 0,8	0,2	3,8
mer21	93,6	617	48,0	121	446	14,9	1,0	0,7	4,9
mer22	< 30	376	28,4	53,0	190	3,5	< 0,8	< 0,2	1,2

Probe	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
kap1									
kap2	74,2	1,1	1,4	2,5	16,9	3,0	1,1	6,5	7,1
kap3	187	0,8	3,6	5,8	51,3	7,4	2,5	14,3	25,4
kap4	81,7	1,7	< 6,6	2,8	22,5	3,7	1,7	10,7	10,4
kap5									
kap6	76,3	2,3	2,2	3,1	28,8	5,2	1,8	13,9	13,6
kap7	94,9	1,9	4,0	2,7	26,1	6,8	2,4	14,6	17,3
kap8	144	2,2	2,2	2,6	26,5	5,4	1,9	11,2	13,8
kap9	108	2,0	2,1	3,5	26,9	5,5	2,4	12,9	11,8
kap10	195	< 3,0	< 7,0	2,2	31,2	3,8	1,3	9,6	14,1
kap11	245	1,2	2,5	5,1	47,9	5,5	2,3	12,9	23,9
kap12	28,0	< 3,0	1,7	< 2,4	4,0	0,8	0,7	6,1	2,4
kap13	66,1	< 3,0	2,5	1,5	14,1	2,5	0,9	12,8	8,8
kap14	< 140	< 10	< 24	< 8,4	< 19	0,0	< 4,2	3,2	2,3
kap15	< 554	< 40	< 94	< 33	< 76	< 0,2	< 16	< 5,8	11,3
kap16									
kap17									
kap18	664	< 21	< 49	4,7	21,2	< 3,2	< 8,6	3,7	< 30
kap19	58,3	< 11	< 26	< 9,4	8,8	2,1	< 4,6	4,9	4,3
kap20	< 154	< 11	< 26	< 9,4	< 21	< 0,2	< 4,6	9,1	< 16
kap21	25,1	< 11	< 26	< 9,4	5,1	< 1,8	1,4	4,6	3,1
kap22	< 154	< 11	< 26	< 9,4	< 21	0,0	< 4,6	5,5	< 16
kap23	131	< 11	< 26	< 9,4	6,6	0,0	< 4,6	7,0	4,4
kap24	65,4	3,5	< 26	< 9,4	10,1	< 1,8	< 4,6	3,9	2,8
kap25	191	< 11	6,0	5,2	26,2	7,0	< 4,6	6,8	17,2
kap26	325	< 11	< 26	10,0	74,1	12,2	2,1	11,3	39,9
kap27	65,6	< 11	< 26	3,0	23,8	< 1,8	1,9	5,9	5,2
kap28	71,6	< 11	< 26	< 9,4	< 21	< 1,6	< 4,6	8,6	< 16
kap29	58,6	< 11	< 26	3,0	6,8	< 1,8	< 4,6	5,7	2,7
kap30	26,5	< 11	< 26	< 9,4	8,5	< 1,8	< 4,6	3,0	3,4
kap31	63,9	< 0,8	1,3	0,5	7,3	0,7	0,4	6,5	1,6
kap32									
kap33									
eic1	23,6	1,9	1,8	3,1	201	0,0	< 0,3	4,3	4,9
eic2									
eic3									
eic4									
eic5	169	2,7	1,6	3,3	21,3	2,1	0,5	3,8	6,1
eic6	353	0,4	0,6	4,6	26,2	2,3	0,8	3,1	10,7
eic7	281	1,7	1,0	1,5	33,5	3,8	1,1	3,8	12,6
eic8	596	3,6	1,7	3,4	23,9	4,2	0,6	3,9	11,7
eic9	90,6	0,8	0,2	0,1	5,6	< 1,4	< 0,3	0,8	0,7
eic10		0,6	1,1	1,1	< 5,8	0,0	0,5	< 1,2	0,6
eic11	7,2	0,5	1,0	< 2,5	0,6	< 1,4	0,5	< 1,3	< 2,7
eic12	8,2	1,5	0,8	1,6	4,5	< 1,4	0,2	< 1,4	0,7
eic13	322	4,1	3,3	4,6	4,7	< 3,2	0,5	2,9	1,2
eic14	487	3,2	11,6	10,8	18,1	6,8	3,4	5,9	< 11
eic15	278	6,0	< 7,7	5,2	53,4	< 7,0	2,1	< 6,2	0,9
eic16	473	3,7	1,9	< 8,1	15,3	< 4,6	0,7	< 4,2	6,6
eic17	353	4,8	0,3	1,3	< 25	< 0,2	0,5	5,5	4,4
eic18	322	1,1	< 3,2	4,7	25,2	< 2,9	1,3	< 2,5	3,9
eic19	605	4,3	3,4	6,4	18,7	2,3	1,1	4,8	8,4
eic20									
eic21	173	2,3	1,7	0,9	24,2	2,6	0,2	2,1	6,0
eic22	253	3,6	1,8	3,6	25,1	< 1,6	0,1	2,9	9,6
eic23	366	< 0,9	4,2	4,5	24,6	2,2	1,4	3,8	6,2
eic24	246	0,4	3,3	3,6	18,4	< 1,6	1,4	5,6	9,2
eic25	43,0	0,5	1,9	0,9	2,5	< 1,9	0,3	2,8	1,3
eic26	78,4	1,3	5,0	6,5	24,8	< 4,9	1,4	< 4,3	8,1

Anhang

Probe	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
eic27	255	1,8	6,0	< 7,3	6,1	< 0,1	0,1	6,6	3,3
eic28	259	< 1,3	2,7	4,8	11,7	2,9	1,1	2,8	3,4
eic29	195	2,2	1,0	2,6	14,4	1,6	0,9	4,2	6,0
eic30	86,4	0,6	2,3	3,5	5,7	< 2,3	0,8	2,6	3,1
eic31	557	4,1	1,2	6,0	19,9	< 3,0	1,8	11,3	11,4
eic32	159	0,5	0,0	1,6	10,3	1,1	0,8	4,8	2,7
fal1	70,7	0,3	0,7	4,5	10,0	1,1	0,7	2,4	4,6
fal2	75,7	0,0	0,3	2,7	10,5	0,7	0,5	2,5	4,3
fal3	130	0,4	1,0	2,2	15,6	1,9	0,7	4,0	5,8
fal4	106	0,6	1,1	3,4	18,4	1,7	0,7	6,1	5,5
fal5	137	0,5	0,7	2,9	14,0	1,2	0,8	2,6	6,6
fal6	121	0,5	0,8	1,1	19,4	1,3	0,7	3,6	7,2
fal7	150	1,4	0,2	2,9	21,3	1,9	0,4	3,7	7,5
fal8	444	2,0	1,3	3,6	28,6	3,0	1,8	4,3	10,8
fal9	502	2,2	0,8	3,9	24,0	2,3	1,1	5,2	9,0
fal10	137	< 0,6	0,5	1,1	13,8	1,7	0,5	3,5	5,0
fal11									
fal12									
fal13									
fal14	513	1,4	2,0	13,1	81,2	8,9	1,0	4,5	34,6
fal15	127	0,4	1,1	2,8	22,5	3,3	0,9	3,6	13,0
fal16	102	0,9	0,7	2,1	17,6	2,6	1,5	3,7	7,9
fal17	55,5	0,6	0,7	1,1	9,0	1,3	1,0	1,4	3,8
fal18	96,3	0,2	0,3	1,8	12,1	1,3	0,4	2,6	3,0
fal19	127	1,4	0,6	2,9	14,6	1,4	0,7	2,4	4,2
fal20	258	0,8	1,0	5,8	44,1	7,5	1,3	4,5	27,0
fal21	68,1	0,5	3,3	1,7	7,3	1,2	0,9	2,8	3,7
fal22	137	0,8	0,7	3,0	23,2	1,2	0,8	3,3	7,3
fal23	126	0,1	0,8	2,7	11,4	1,7	0,5	4,5	4,8
lej1	706	< 28	2,9	11,8	44,9	2,2	< 11	3,4	8,4
lej2	757	2,0	2,3	11,0	36,9	2,9	< 11	4,2	9,3
lej3	1260	4,1	2,0	18,6	76,5	4,2	0,7	3,6	20,1
lej4	501	< 28	1,5	7,6	28,3	1,9	0,7	3,7	12,4
lej5	329	1,5	< 55	5,5	27,1	1,2	0,9	2,5	9,2
lej6	302	1,1	1,1	7,7	37,7	3,0	1,2	3,5	16,1
lej7	308	1,9	1,0	6,3	22,9	1,6	< 11	2,7	6,8
lej8	524	2,0	1,1	8,7	28,4	0,6	1,0	2,8	7,1
lej9	478	< 28	< 55	8,0	138	0,6	< 11	1,6	7,8
lej10	817	2,8	< 55	12,7	59,9	4,3	< 11	1,6	15,4
lej11	921	1,8	1,9	15,7	40,7	2,9	0,7	3,1	10,2
lej12	584	1,2	1,0	9,3	50,0	3,4	2,4	3,6	10,7
lej13	392	2,2	1,6	7,1	40,1	3,7	1,4	4,1	12,3
lej14	525	2,3	1,1	8,5	31,1	2,5	0,8	3,2	7,1
lej15	870	2,7	4,8	12,0	59,4	2,8	< 11	2,3	10,2
lej16	955	2,7	3,1	12,3	41,2	3,1	0,6	3,5	8,3
lej17	458	< 28	< 55	8,5	38,0	1,2	1,1	1,9	9,1
lej18	570	< 28	< 55	8,0	36,2	1,7	< 11	4,2	10,3
lej19	922	3,1	< 55	15,7	66,4	4,0	< 11	3,5	18,1
lej20	679	2,6	< 55	13,5	30,2	1,0	1,2	3,5	9,3
lej21	531	< 28	< 55	8,0	< 127	< 4,8	1,6	3,8	9,6
lej22	639	2,0	1,9	9,6	47,2	2,9	2,3	3,8	12,0
lej23	555	< 28	1,6	8,6	58,1	2,7	1,4	4,7	12,3
lej24	353	2,2	1,2	7,8	21,8	1,6	1,2	3,7	6,2
lej25	348	2,0	1,1	10,1	38,8	1,2	0,7	3,2	8,6
lej26	418	< 28	< 55	8,4	17,8	0,8	1,2	2,7	5,5
mer1	180	< 4,4	1,0	3,9	23,6	2,9	< 2,2	5,3	8,7
mer2	322	1,5	0,9	7,9	46,3	6,6	< 2,2	6,4	22,4
mer3	75,0	< 4,4	1,2	2,6	35,7	4,3	< 2,2	4,0	16,5
mer4	96,4	< 4,4	< 8,2	5,4	45,3	7,4	1,6	5,0	24,3
mer5	119	< 4,4	< 8,2	2,4	43,1	3,3	< 2,2	2,3	15,4

Probe	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Pb
mer6	394	2,0	1,1	9,7	63,1	6,0	1,1	6,4	28,9
mer7	433	< 4,4	2,1	9,8	94,5	12,1	1,4	7,2	43,6
mer8	152	< 4,4	1,4	3,2	62,3	8,6	< 2,2	8,6	22,9
mer9	110	1,5	1,0	2,8	24,0	3,5	< 2,2	5,8	12,1
mer10	264	< 9,0	2,2	5,6	71,8	5,4	< 4,4	9,6	26,2
mer11	481	< 9,0	2,1	10,9	103,0	10,0	< 4,4	12,2	34,0
mer12	374	2,5	2,0	14,4	73,6	6,5	< 4,4	11,8	25,8
mer13	161	< 11	< 20	< 9,4	15,9	< 2,0	< 5,4	3,3	10,0
mer14	110	< 4,4	0,7	2,2	17,0	1,7	< 2,2	6,2	5,4
mer15	250	< 4,4	1,5	3,8	38,8	3,3	< 2,2	7,6	11,5
mer16	126	< 4,4	0,8	1,9	23,2	1,5	< 2,2	5,0	5,6
mer17	64,9	< 4,4	< 8,2	< 3,8	32,0	3,0	< 2,2	4,8	9,0
mer18	105	< 4,4	0,9	2,4	40,0	3,9	< 2,2	6,6	9,5
mer19	54,0	< 4,4	< 8,2	1,1	39,1	2,3	< 2,2	4,2	9,2
mer20	111	0,2	< 4,0	0,7	33,6	3,0	< 1,8	3,8	6,7
mer21	202	1,5	< 2,6	3,1	31,1	2,4	< 1,8	4,3	6,5
mer22	72,4	0,8	< 3,4	< 3,4	24,1	1,1	< 1,8	1,8	4,7

LEBENS LAUF

Name	Andreas Röhrl	
Geburtstag	25. Juli 1969	
Geburtsort	Hamburg	
Schule	1975	Grundschule in Braunschweig
	1975-1979	Grundschule in Flensburg
	1979-1982	Gymnasium in Flensburg
	1982-1988	Gymnasium in Hamburg, Abitur
Ausbildung	1986-1989	Chemisch-Technischer Assistent, Hamburg
Studium	1989-1996	Diplom-Chemie, Universität Hamburg
	1997-	Promotion, Chemie, Hamburg
Berufstätigkeit	1997-1998	Wiss. Mitarbeiter, Universität Hamburg
	1998-2000	Wiss. Mitarbeiter, MPI für Meteorologie, Hamburg