



# Emissionen natürlich gebildeter Monohalomethane aus Küstenzonen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
am Department Geowissenschaften  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Staatlich geprüfter Diplom Lebensmittelchemiker Stephan Solloch  
geboren in Hagenow

Hamburg – 2011



Als Dissertation angenommen vom Department Geowissenschaften der Universität Hamburg  
aufgrund der Gutachten von  
Prof. Dr. Walter Michaelis und  
Prof. Dr. Kay-Christian Emeis  
Hamburg, den 20. April 2011



## Selbständigkeitserklärung

Die selbständige und eigenhändige Anfertigung versichere ich, Stephan Solloch, geboren am 22.06.1977 in Hagenow, an Eides statt.

Düsseldorf, den 05.04.2010

Stephan Solloch



## **Danksagung**

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Walter Michaelis, der mir die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat und mir mit seiner Erfahrung und Loyalität immer zur Seite stand.

Herrn Prof. Dr. Kay-Christian Emeis danke ich für die freundliche Übernahme des zweiten Gutachtens.

Herrn Dr. Martin Stock von der Nationalparkverwaltung Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit und die Ermöglichung der Probenahmen auf den Salzwiesen im Sönke-Nissen-Koog und in Friedrichskoog.

Sidi Mohamed Ould Lehlou, Aly Yahya Ould Dartige sowie allen Mitarbeitern des Parc National Banc D'Arguin danke ich für die wunderschöne Zeit am Rande der Sahara und für die gute Zusammenarbeit.

Prof. Dr. Kai Jensen danke ich für die sehr gute Kooperation und die Betreuung der Diplomarbeit von Marion Vanselow-Algan sowie die Unterstützung bei der Durchführung von Gewächshausexperimenten im Rahmen der Diplomarbeit von Judith Angelstorf.

Judith Angelstorf, Sascha Herrlich, Marco Bast und Arja Valtanen danke ich sehr herzlich für die großartige Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei den Probenahmen und den anschließenden Messungen im Labor.

Frau Prof. Dr. Eva-Maria Pfeiffer und Herrn Dr. Christian Knoblauch vom Institut für Bodenkunde danke ich für die sehr gute Kooperation und die Betreuung der Diplomarbeit von Marion Vanselow-Algan.

Marion Vanselow-Algan danke ich für die unterhaltsamen Tage auf der Salzwiese und für die Durchführung der Vegetationskartierung im Sommer 2007.

Den Mitgliedern der AG Michaelis, insbesondere Sabine Beckmann, Peggy Bartsch, Martin Blumenberg und Ralf Lendt danke ich für die Hilfsbereitschaft und Unterstützung im Labor.

Ich danke allen Mitarbeitern des IfBM für die freundliche Unterstützung über die Laborgrenzen hinweg.



## Danksagung

Prof. Dr. Franz Xaver Meixner bin ich sehr dankbar, dass er sich Zeit für mich genommen hat und mit seinen Anmerkungen entscheidend zum Verständnis der Flussberechnungen beigetragen hat.

Dr. Sebastian Rast danke ich ebenfalls für die anregende Diskussion zum Verständnis der Flussberechnungen.

Der feinmechanischen und der elektronischen Werkstatt des ZMAW danke ich für den Bau des Probenahmesystems.

Für das Korrektorat dieser Arbeit möchte ich mich bei Juliane Beck ganz herzlich bedanken.

Ich danke für die Einblicke in die wunderbare Welt der Sabrina Burchert und die schönen Gespräche über alles und nichts.

Ich danke der wunderschönen Freien und Hansestadt Hamburg für die tolle Zeit während meines Gastspiels. Mit Hamburg verbinde ich viel, insbesondere Musik. Ich widme daher diese Arbeit den Bands Beatsteaks, Billy Talent, Blackmail, British Sea Power, Calexico, Deichkind, Donots, Editors, Elefants, Foals, Foo Fighters, Franz Ferdinand, Jan Delay & Disko No. 1, Jason Mraz, Jennifer Rostock, Kaiser Chiefs, Kettcar, Madsen, Mando Diao, Maximo Park, Muse, Nada Surf, Panic At The Disco, Panteón Rococó, Radiohead, Razorlight, The Chemical Brothers, The Kooks, The Notwist, The Pigeon Detectives, The Killers, The Ting Tings, The Wombats, Tocotronic, Turbostaat, Vampire Weekend, Zwei Tempelhunde und danke ihnen für die hervorragenden Konzerte und schönen Stunden.

Herzlichster Dank gilt meinen Freunden und meiner Familie. Ich danke Euch für Eure Liebe, uneingeschränkte Unterstützung und Verbundenheit, die mir die nötige Kraft und Freude geben und gaben, um nicht in den Sternstunden der Bedeutungslosigkeit zu verharren.

Willst Du glücklich sein im Leben,  
trage bei zu anderer Leute Glück,  
denn die Freude die wir geben,  
kehrt ins eigene Herz zurück.

[mir unbekannt]



# Inhaltsverzeichnis

<b>TITEL</b>	
<b>GUTACHTER</b>	
<b>EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG</b>	
<b>DANKSAGUNG</b>	
<b>INHALTSVERZEICHNIS</b>	<b>i</b>
<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>iii</b>
<b>1 EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2 MATERIAL UND METHODEN</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Probenahmesystem</b>	<b>4</b>
<b>2.2 Analytik</b>	<b>10</b>
2.2.1 Analyse der Einzelsubstanzen	10
2.2.2 Analyse der stabilen Kohlenstoffisotope	21
<b>2.4 Berechnung der Ergebnisse</b>	<b>22</b>
2.4.1 Berechnung der Flussraten im geschlossenen dynamischen Kammersystem	22
2.4.2 Berechnung der Flussraten in einer statischen Kammer	28
2.4.3 Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte	28
<b>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>29</b>
<b>3.1 Felduntersuchungen im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches     Wattenmeer</b>	<b>29</b>
3.1.1 Projekt	29
3.1.2 Untersuchungsgebiet	31
3.1.3 Probennahmestrategie	34
3.1.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen	35
3.1.4.1 Monohalomethanemissionen	38
3.1.4.2 Zusammenfassung der Ergebnisse	50
3.1.5 Diskussion	52
3.1.5.1 Monohalomethanemissionen	52
3.1.5.2 Stabile Kohlenstoffisotopenverhältnisse	70
<b>3.2 Felduntersuchungen im National Park Banc D'Arguin     an der mauretanischen Küste</b>	<b>82</b>
3.2.1 Projekt – „SOPRAN“ (Surface Ocean Processes in the Anthropocene)	82
3.2.2 Untersuchungsgebiet	83
3.2.3 Probennahmestrategie	85
3.2.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen	86
3.2.5 Diskussion der Monohalomethanemissionen der Halophyten	90

## Inhaltsverzeichnis

3.3	<b>Vergleich der Felduntersuchungen in Finnland, Deutschland und Mauretanien</b> .....	<b>96</b>
4	<b>ABSCHÄTZUNGEN DER HALOMETHANEMISSIONEN DURCH HALOPHYTEN IM SNK UND PNBA UND DEREN BEITRAG ZUM GLOBALEN GESAMTBUDGET</b> .....	<b>98</b>
5	<b>SCHLUSSFOLGERUNG UND AUSBLICK</b> .....	<b>104</b>
	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>106</b>
	<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>118</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS</b> .....	<b>120</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS</b> .....	<b>124</b>
	<b>ANHANG</b> .....	<b>128</b>
	<b>PUBLIKATIONEN, VORTRÄGE</b> .....	<b>171</b>
	<b>ENDE</b>	

### Zusammenfassung

Atmosphärische Reaktionsprodukte der Monohalomethane Chlormethan, Brommethan und Iodmethan (Halogenspezies) tragen in der Stratosphäre zum Ozonabbau bei und beeinflussen die chemischen Prozesse in der Troposphäre. Trotz des großen Einflusses der Monohalomethane auf die Atmosphärenchemie sind die Budgets der Quellen und Senken nicht ausreichend quantifiziert. So ist der Senkenterm der bekannten Abbaumechanismen viel größer als der Emissionsterm der bekannten Quellen. Verschiedene Studien in subtropischen und gemäßigten Breiten vermuten, dass insbesondere Emissionen terrestrischer Pflanzen der Salzmarschen und Mangroven einen signifikanten Anteil zum Gesamtbudget der atmosphärischen Monohalomethane beitragen. Salzmarschen und Mangroven bedecken große Flächen weltweit. Jedoch sind weder die einzelnen Quellen in diesen Regionen, ihre Emissionsraten und deren natürliche Einflussfaktoren (z.B. Lichteinstrahlung, Temperatur und Salzgehalt des Bodens) noch die Bildungs- und/oder Abbauprozesse eindeutig geklärt.

Ziel dieser Arbeit im Rahmen der Projekte HALOK (DFG) und SOPRAN (BMBF) war es, fehlende Kenntnisse zu sammeln und auf der Grundlage umfangreicher in-situ Probenahmen im mauretanischen Nationalpark Banc D'Arguin (PNBA) sowie auf einer deutschen Salzwiese im Sönke-Nissen-Koog (SNK) des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer einen wesentlichen Beitrag zur Abschätzung der Monohalomethanemissionen aus Küstenregionen in gemäßigten und subtropischen Breiten zu leisten.

Die Monohalomethanemissionen und die  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse der emittierten Monohalomethane aus Halophyten, dem Boden und der Atmosphäre wurden zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten im Feld mit einer Analysenmethode bestimmt, die auf einer neu entwickelten „dynamischen geschlossenen Kammer“ basiert.

Ein bedeutendes Ergebnis ist, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik sich sehr gut eignet, Quellen zu charakterisieren und deren Beitrag zum Gesamtbudget der Monohalomethane in der Atmosphäre abzuschätzen. Darüber hinaus ist es gelungen, die Variabilitäten der Monohalomethanflussraten zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten mit primären und sekundären Einflussfaktoren zu korrelieren.

Auch Variabilitäten der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse im Tagesverlauf wurden bestimmt. Letztlich kann jedoch mit Hilfe der Ergebnisse dieser Arbeit nicht entschieden werden, ob die Isotopenverhältnisse der untersuchten Quellen und der Atmosphäre aus unterschiedlich großen Beiträgen aus den Pflanzen, den Böden und/oder den Abbauprozessen resultieren und/oder auf Unterschiede in den Bildungsmechanismen zurückgeführt werden können. Dennoch repräsentieren die Ergebnisse typische Signaturen der untersuchten Quellen und der Atmosphäre.

## Zusammenfassung

Der Vergleich der Monohalomethanemissionsraten in Regionen mit unterschiedlichen Temperaturen, Salinitäten, Sonneneinstrahlungsintensitäten und Vegetationsphasen zeigt deutlich, dass hier ein Zusammenhang zwischen sekundären sowie primären Einflüssen durch pflanzenphysiologische Unterschiede während der Vegetationsphasen und der Emission von Monohalomethanen besteht. Die Ergebnisse dieser Arbeit im Vergleich mit den Ergebnissen aus Studien anderer klimatischer Regionen belegen diese Beobachtungen und zeigen steigende Emissionen von borealen bis hin zu subtropischen Regionen.

Auf der Basis der Emissionswerte aus dem SNK und dem PNBA wurden die globalen jährlichen Emissionswerte von Chlormethan, Brommethan und Iodmethan abgeschätzt. Demzufolge sind Salzmarschen gemäßiger Breiten für die Freisetzung von 3,17 Gg Chlormethan, 0,11 Gg Brommethan und 0,31 Gg Iodmethan und die Halophyten sowie Mangroven subtropischer Breiten für die Freisetzung von 1,87 Gg Chlormethan, 0,07 Gg Brommethan und 0,04 Gg Iodmethan pro Jahr in die Troposphäre verantwortlich. Die maximalen Emissionen der gemäßigten Breiten entsprechen 0,52 %, 0,76 % und 1,78 % und die maximalen Emissionen der subtropischen Breiten entsprechen 0,48 %, 12,21 % und 0,92 % der im WMO-Report (2007) publizierten minimalen globalen Gesamtemissionen von Chlormethan, Brommethan und Iodmethan. Diese Abschätzungen ergeben, dass nur die maximalen Brommethanemissionen in subtropischen Breiten von globaler Signifikanz sind.

### 1 Einleitung

Halomethane gehören zu der Gruppe der leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffe (LHKW). 1965 berichten Duce et al. erstmalig über „halogenierte Gase“ in der Umwelt, ohne diese näher zu charakterisieren. 1973 gelang es Lovelock et al., diese „halogenierten Gase“ mittels neuer analytischer Methoden als LHKW zu bestimmen. Seitdem sind die LHKW Gegenstand intensiver Forschung auf den Gebieten der analytischen Chemie, der Biogeochemie, der Biochemie und der Atmosphärenchemie (Gribble, 2000, 2003 und Referenzen darin).

Natürlich und anthropogen gebildete Monohalomethane leisten einen signifikanten Beitrag zum Halogenradikal-Haushalt der Atmosphäre (Davis et al, 1996; Khalil, 1999). Diese Halogenradikale tragen in der Stratosphäre zum Ozonabbau bei und beeinflussen die chemischen Prozesse in der Troposphäre. Gerade dieses klimarelevante Verhalten führte 1987 im Protokoll von Montreal und den folgenden Deklarationen zu einer systematischen Einschränkung der Freisetzung anthropogen gebildeter Verbindungen in die Atmosphäre. In diesem Zusammenhang sind insbesondere die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW) zu nennen. Saiz-Lopez & Plane (2004) beschreiben Reaktionsmechanismen, in denen anorganische Halogen-Spezies (a) Ozon zerstören, (b) organische Verbindungen wie Dimethyl Sulfid oxidieren, (c) das Verhältnis von  $\text{NO}_2/\text{NO}$  und  $\text{HO}_2/\text{HO}$  beeinflussen, und (d) wie anorganisches Brom elementares Quecksilber entfernt sowie (e) wie Iod in der marinen Grenzschicht zu Aerosolbildung beiträgt. Detaillierte Reaktionsschemata sind in von Glasow et al. (2004) und darin zitierten Referenzen sowie in den WMO-Reports (1999, 2003, 2007) und darin zitierten Referenzen beschrieben worden. So sind katalytische heterogene chemische Reaktionen von Chlor- und Bromatomen aus Chlor- und Brommethan für 25 % des Ozonabbaus verantwortlich (Weisenstein et al., 1992; Schauffler et al., 1993). Iodmethan fördert die Aerosolbildung, beeinflusst das regionale Strahlungsgleichgewicht und die Geschwindigkeit heterogener Reaktionen (Davis et al., 1996; Carpenter et al., 1999; O'Dowd et al., 2002). Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass Iodmethan die Denitrifikation steigert und die Oxidationskapazität regionaler Luftmassen durch die Modifikation von  $\text{NO}_x$ -,  $\text{HO}_x$ - und  $\text{O}_x$ -Verhältnissen reduziert (Davis et al., 1996; Alicke et al., 1999; McFiggans et al., 2000).

Trotz des großen Einflusses der Monohalomethane auf die Atmosphärenchemie sind die jeweiligen Budgets nicht ausreichend quantifiziert. So ist der Anteil der bekannten Abbaumechanismen (Senken) am Gesamtbudget viel größer als die bekannten Quellen der Monohalomethane (WMO-Reports, 1999, 2003, 2007; Montzka et al., 2003; Cox et al., 2004).

## Einleitung

Mit dem Titel „Better budgets for methyl halides“ veröffentlichte Nature im Jahr 2000 einen Artikel von James H. Butler (Butler, 2000). In dieser Veröffentlichung illustrierte Butler (2000) eindrucksvoll die Quellen von Chlor- und Brommethan und stellte diese dem globalen Gesamtbudgetdefizit gegenüber. Die Suche nach den unbekanntenen Quellen wurde daraufhin die Arbeitshypothese vieler Forschergruppen für das darauffolgende Jahrzehnt.

Bereits ein Jahr vor Butler (2000) publizierten Khalil & Rasmussen (1999) einen Artikel, in dem sie globale atmosphärische Chlormethanmessungen an sieben Standorten, verteilt über polare-, mittlere- und tropische Breiten beider Hemisphären, über einen Zeitraum von 16 Jahren (1981-1997) diskutieren. Ihre Abschätzungen ergaben, dass globale Quellen mit einer Emission von  $3.7 \text{ Tg a}^{-1}$  Chlormethan nötig wären, um die beobachteten atmosphärischen Konzentrationen zu erklären. Zudem ergeben die Ergebnisse, dass etwa 85 % der Emissionen aus tropischen und subtropischen Regionen stammen müssen.

Noch in derselben Ausgabe, in der Butler (2000) seinen grundlegenden Artikel publizierte, berichteten Rhew et al. (2000), dass Salzmarschen etwa 10 % des globalen atmosphärischen Chlor- und Brommethans produzieren könnten, und Yokouchi et al. (2000) berichteten von einer signifikanten Quelle in tropischen Küstenregionen. In einer dritten Publikation dieser Nature Ausgabe liefern Keppler et al. (2000) den Beweis für die abiotische Bildung von Halomethanen in Böden mit hohem Kohlenstoffgehalt. Somit ist auch der Boden als mögliche Quelle in Betracht zu ziehen.

Die Hauptquelle für atmosphärisches Iodmethan ist der Ozean (Davis et al., 1996; Blake et al., 1999; Moore & Groszko, 1999; Carpenter, 1999, 2009). Iodmethan wird sowohl biotisch durch marine Mikroorganismen als auch abiotisch durch photochemische Prozesse im Oberflächenwasser gebildet.

Monohalomethanstudien im subtropischen Atlantik (Nordostatlantik), während der Meteor-Ausfahrt 55 (Quack et al., 2004; Wallace & Bange, 2004), haben ergeben, dass die atmosphärischen Konzentrationen der Monohalomethane nicht vollständig durch marine Produktionsraten erklärt werden können. Terrestrische Quellen und Quellen in küstennahen tidenbeeinflussten Gebieten könnten einen Anteil der atmosphärischen Konzentrationen erklären (Quack & Wallace, 2003). Aktuelle Studien über natürliche bromierte und iodierte organische Verbindungen in der Nordostatlantikregion (Quack et al., 2007, Carpenter et al., 2009) vermuten ebenfalls terrestrische und/oder küstennahe Quellen.

Halophyten, Algen, Mikroorganismen und Böden der Küstenregionen sind potentielle natürliche Quellen für Halomethane (Yokouchi et al., 2000; Butler, 2000; Harper, 2000; Rhew et al., 2000; Laturnus et al. 2000, 2002, 2008; Dimmer et al., 2001; Bill et al., 2002; Christof, 2002; Manley et al., 2006; Drewer et al., 2006; Wang et al., 2006; Valtanen et al., 2009; Rhew & Mazeas, 2010; Blei et al., 2010). Die Verbindungen werden entweder biotisch (White, 1982; Wever et al., 1987; Wuosma & Hager, 1990; Walter & Ballschmiter, 1991,

## Einleitung

1992; Urhahn & Ballschmiter, 1998; Ni & Hager, 1999; Manley, 2002; Rhew et al., 2003) und/oder abiotisch (Keppler et al., 2000; Hamilton et al., 2003; Wishkerman et al., 2008) gebildet.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Redeker et al. (2000, 2004), Manley et al. (2006, 2007), Rhew et al. (2003), Teh et al. (2008, 2009), Drewer et al. (2006), Saito & Yokouchi (2006), Wishkerman et al. (2008), Valtanen et al. (2009), Rhew & Mazeas (2010) und Blei et al. (2010) weisen alle darauf hin, dass die Monohalomethanemissionen mit primären und sekundären Einflussfaktoren assoziiert sind.

Trotz dieser Kenntnisse sind weder die einzelnen Quellen, ihre Emissionsraten und die natürlichen Einflussfaktoren (z.B. Lichteinstrahlung, Temperatur und Salzgehalt des Bodens) auf die Emissionsraten noch die Bildungs- und/oder Abbauprozesse eindeutig geklärt.

Ziel weiterführender Studien ist es, die fehlenden Kenntnisse zu sammeln und auf der Grundlage umfangreicher Feld- und Labormessungen einen wesentlichen Beitrag zur Abschätzung der Halomethanemissionen aus Küstenregionen in gemäßigten und in subtropischen Breiten zu leisten. Dieses Wissen wird dazu beitragen, die Gleichgewichtsveränderungen zwischen der Produktion und dem Abbau von Halomethanen besser abzuschätzen.

Die Ziele dieser Arbeit im Rahmen der Projekte HALOK (DFG) und SOPRAN (BMBF) waren:

- die Etablierung einer geeigneten Analysenmethode und Probenahmestrategie;
- die Identifizierung von LHKW und die Quantifizierung der emittierten Halomethane zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten im Feld;
- die Bestimmung der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotopenverhältnisse der emittierten Halomethane zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten im Feld.

Das Hauptanliegen dieser Arbeit war es, aus den gewonnenen Daten die jährlichen Emissionen an Chlormethan, Brommethan und Iodmethan aus gemäßigten- und subtropischen Breiten abzuschätzen, um diesen regionalen Beitrag der Halomethane aus Küstengebieten der gemäßigten Breiten im globalen Halomethan-Budget quantifizieren zu können.

## 2 Material und Methoden

Um die Halomethanemissionen in Salzmarschen bestimmen zu können, wurde eine neue Methode entwickelt. Diese Methode basiert auf einer Probenahme mit einem geschlossenen dynamischen Kammersystem (Abb. 2.1). Die Kammerluft wird dabei durch ein Adsorptionsröhrchen gepumpt. Die Halomethane und andere organische Verbindungen werden in diesem Adsorptionsröhrchen auf einem Multiadsorptionsbett angereichert. Die angereicherten Verbindungen werden anschließend im Labor thermodesorbiert, auf einer Kühlfalle fokussiert, wieder desorbiert, gaschromatographisch getrennt und mit einem massenselektiven Detektor detektiert.

Der Bau des Probenahmesystems und die Etablierung der Probenahmestrategie erfolgte gemeinsam mit Arja Valtanen am Institut für Biogeochemie und Meereschemie und wurde in Valtanen et al. (2009) publiziert. Die Entwicklung des Adsorptionsröhrchens und die Etablierung der Analytik wurden vor dem Hintergrund dieser Arbeit durchgeführt und ebenfalls in Valtanen et al. (2009) publiziert.

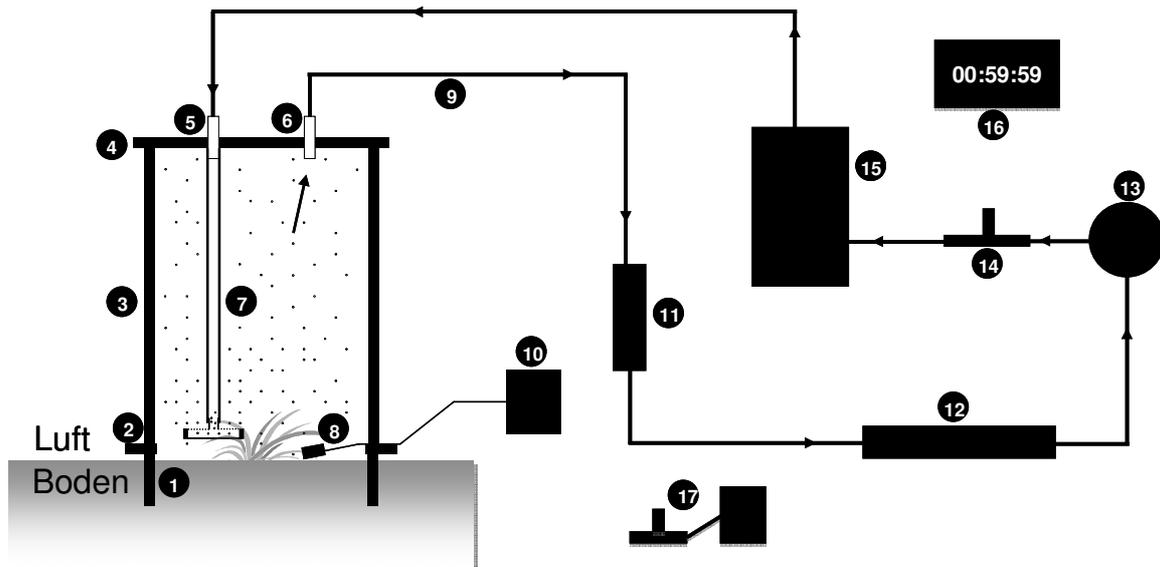
Die Berechnung der Halomethanflussrate im geschlossenen dynamischen Kammersystem wurde in persönlichen Diskussionen gemeinsam mit Franz Xaver Meixner vom Max Planck Institut für Chemie in Mainz, Abteilung Biogeochemie, im Rahmen dieser Arbeit erarbeitet. Sebastian Rast vom Max Planck Institut für Meteorologie in Hamburg hat maßgeblich zum Verständnis der erarbeiteten Berechnung beigetragen (Valtanen et al., 2009).

### 2.1 Probenahmesystem

#### Aufbau des Systems und Probenahme:

Das Design der geschlossenen dynamischen Kammer (Abb. 2.1) wurde basierend auf den Anforderungen im Feld konstruiert. Dabei spielten Kriterien wie Robustheit, einfache Bedienung und geringe Kosten eine wesentliche Rolle. Um den Bedingungen im Feld wie schwere Begehbarkeit, extreme Wetter- und Klimabedingungen sowie fehlende Stromversorgung gerecht zu werden, wurden überwiegend leichte, wasserfeste, sturmfeste und von der Stromversorgung unabhängige Geräte und Materialien verwendet.

Das Probenahmesystem gliedert sich in folgende Funktionseinheiten: Kammer, Feuchtigkeitsfalle, Adsorptionseinheit, Durchflussmesser, Dosierventil und Membranpumpe. Die Funktionseinheiten sind miteinander durch rostfreie (Silicosteel®) Edelstahlrohre (1/8“) oder Tygenschläuche und gasdichten Swagelok®-Verbindungen mit Teflondichtungen verbunden. Die Dichtigkeit der Verbindungen wurde im Labor vor jeder Probenahme überprüft.



**Abb. 2.1:** Schematischer Aufbau des Probenahmesystems bestehend aus: (1) Aluminiumring, (2) Kunststoffring mit Rinne, (3) Acrylglaszylinder oder Tedlar®-beutel, (4) Acrylglasdeckel, (wenn der Acrylglaszylinder benutzt wurde), (5) Lufteinlassverbindung aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl, (6) Luftauslassverbindung aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl, (7) Glasritze, (8) Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsfühler, (9) Verbindungsrohre aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl (1/8“) oder Tygon®schläuche (1/8“), (10) Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsmessgerät, (11) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Feuchtigkeitsfalle (229 mm x 38 mm); bei der Probenahme im September 2009 durch einen im Silicagel gebetteten Nafion®-trockner ersetzt, (12) Adsorptionsröhrchen aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl (178 mm, AD 1/4“ , Gerstel GmbH & Co. KG, Mühlheim an der Ruhr, Deutschland), (13) thermischer Massendurchflussmesser (Profimess GmbH, Bremerhaven, Deutschland), (14) Swagelok® Dosierventil, (15) Membranpumpe (KNF Neuberger GmbH, Freiburg, Deutschland), (16) Stoppuhr, (17) PAR-Messgerät. Die Pfeile symbolisieren die Flussrichtung. Die grauen Punkte illustrieren eine homogene Durchmischung der Luft innerhalb der Kammer, bewirkt durch die Glasritze.

Da die zu untersuchenden Halophyten unterschiedlich groß sind, wurden Kammern mit einer Grundfläche von 0,016 m<sup>2</sup> und einem Volumen von 4,3 bis 4,8 L sowie einer Grundfläche von 0,071 m<sup>2</sup> und einem Volumen von 50 bis 55 L konstruiert. Die unterschiedlichen Kammervolumen basieren auf unterschiedliche Größen der verwendeten Tedlarbeutel und Acrylglaszylinder sowie der in den Boden gedrückten Aluminiumringe.

Der Aluminiumring ist am oberen Rand von einem mit Silicon abgedichteten Kunststoffring umgeben. Dieser Kunststoffring enthält eine 2 cm breite Rinne. In diese Rinne werden entweder die Acrylglaszylinder platziert oder die Tedlarbeutel mit einer Manschette am Aluminiumring befestigt. Die Rinne wurde anschließend vor jeder Messung mit einer gesättigten Natriumchloridlösung gefüllt, um eine Gasdichtigkeit an der Schnittstelle Ring/Acrylglaszylinder oder Tedlarbeutel zu gewährleisten.

## Material und Methoden

Acrylglaszylinder und Tedlarbeutel wurden aufgrund ihrer sehr geringen Gasdurchlässigkeit, ihrer Stabilität, UV-Durchlässigkeit und chemischen Inertheit ausgewählt. Aufgrund verschiedener Größen und der Flexibilität wurden Tedlarbeutel insbesondere für große, buschige und verholzte Halophyten verwendet.

Die Membranpumpe (KNF Neuberger GmbH, Freiburg, Deutschland) treibt den Gasfluss durch die gesamte Apparatur an. Die Pumpe saugt die Luft aus der geschlossenen Kammer durch die Feuchtigkeitsfalle, das Adsorptionsröhrchen und pumpt sie daraufhin zurück in die Kammer. Demnach handelt es sich um ein geschlossenes, dynamisches Kammer-System.

Eine maximale Durchflussrate von 50 bis 60 ml min<sup>-1</sup> ist vorgegeben, da höhere Flussraten zu Durchbrucheffekten der Verbindungen auf dem Adsorptionsröhrchen führen können. Die Durchflussrate und das durchgeflossene Gesamtvolumen werden mit einem thermischen Massendurchflussmesser mit Totalisator (Profimess GmbH, Bremerhaven, Deutschland) kontrolliert. Der Durchfluss kann über die Leistung der Pumpe und mit Dosierventil reguliert werden.

Die Probenahmezeit wurde manuell mit einer Stoppuhr kontrolliert. Die Pumpzeit ist mit einer Stunde vorgegeben, und damit auch das Probenahmenvolumen, um Durchbrucheffekte ausschließen zu können.

Die Temperatur und die Luftfeuchtigkeit wurden mit Hilfe eines Thermo-Hygrometers bestimmt und manuell aufgezeichnet.

Die photosynthetisch aktive Strahlung (photosynthetic active radiation = PAR) wurde mit einem Strahlungsmessgerät bestimmt und manuell aufgezeichnet.

Die Probenahmestrategien zu den verschiedenen Probenahmen sind in dem Kapitel Ergebnisse und Diskussion genau beschrieben und Abweichungen zu dem hier geschilderten Aufbau und Ablauf der Probenahme erläutert.

Alle verwendeten Materialien und Hersteller und/oder Lieferanten sind in der Tabelle 29 im Anhang aufgelistet.

### Trocknung des Luftstroms

Der in der Kammerluft in hoher Konzentration vorkommende Wasseranteil muss vor der Anreicherung der Analyten aus dem Gasstrom entfernt werden. Wasser im Gastrom kann zu einer Blockierung des Adsorptionsröhrchens und/oder zu einer Adsorption der Analyten aufgrund von Kondensationskeimen im geschlossenen Kammer-System und somit zu Minderbefunden führen. Darüber hinaus kann das Wasser bei der nachfolgenden Analytik in der Kühlfalle gefrieren und diese blockieren sowie bei der gaschromatographischen Trennung zu einer Verschiebung der Retentionszeit und/oder zu einer Senkung der Empfindlichkeit des massenselektiven Detektors führen.

Das Trockenmittel sollte eine quantitative Entfernung des Wassers gewährleisten, die Analyten sollten nicht mit dem Trockenmittel reagieren und die Analyten sollten nicht auf

dem Trockenmittel adsorbieren. In zahlreichen Publikationen wurden verschiedene Wasserfallen beschrieben: anorganische Salze wie Magnesiumperchlorat oder Kaliumcarbonat (Dryssen et al., 1990; Haselmann et al., 2000, Christof et al., 2002; Christof, 2002), Nafiontrockner (Simmonds, 1984; Krysell & Nightingale, 1994; Christof et al., 2002) und Kühlwasserkondensator (Werkhoff & Breitschneider, 1987; Kuss, 1994).

Das in dieser Arbeit entwickelte Probenahmesystem nutzte zur Trocknung des Gasstroms ein mit Magnesiumperchlorat-Granulat gefülltes Kunststoffrohr (229 mm x 38 mm). Bei dem Einsatz von Magnesiumperchlorat wurden von Laternus (1993) und Urhahn & Ballschmiter (1998) Probleme bei der Chromatographie infolge sogenannter Störpeaks beschrieben. Diese Probleme wurden weder in dieser Arbeit beobachtet noch in Christof et al. (2002) und Christof (2002) beschrieben.

Um Oxidationsprozesse der Analyten durch den Kontakt mit Magnesiumperchlorat auszuschließen, wurde im September 2009 die beschriebene Feuchtigkeitsfalle durch einen Nafionschlauch ersetzt, der in einer mit Silicagel gefüllten Kunststoffbox (170 mm x 135 mm x 90 mm) fixiert war. Bei der Verwendung des Nafionschlauches als Trockenfalle konnten im Vergleich zur Magnesiumperchlorat-Trockenfalle keine Unterschiede in der Systemperformance und keine Probleme durch unzureichende Trocknung bei der Analytik festgestellt werden. Weitere Vorteile, die für die Verwendung eines Nafionschlauches als Wasserfalle sprechen, sind die einfache Handhabung, die einfache Reinigung und die Wiederverwendbarkeit. Durch die Konditionierung des Silicagels ist die Wiederverwendbarkeit lediglich durch Materialermüdung des Nafionschlauches beschränkt. Aufgrund fehlender Trocknungsmöglichkeiten ist die Konditionierung des Silicagels im Feld problematisch. Deshalb muss für ausreichend Ersatzfallen bei der Probenahme gesorgt werden.

### Anreicherung der Analyten

Nach der Trocknung des Gasstroms werden die Analyten mit Hilfe von Fallen aufkonzentriert. Entweder werden die Analyten in polierten Stahlkapillaren oder Kapillarsäulen, die von flüssigem Stickstoff umgeben sind, ausgefroren (Krysell, 1991; Laternus, 1993; Miermans et al., 2000), oder die Analyten werden in Fallen, die Adsorbentien enthalten, durch Adsorption zurückgehalten (Laternus, 1993; Kuss, 1994; Christof et al., 2002; Christof, 2002). Vorteile von Adsorptionsfallen gegenüber Ausfrieren in Kapillaren sind die einfache Handhabung bei der Probenahme, der einfache Transport zum Analyseninstitut und die Aufbewahrungszeit der Proben bei entsprechender Kühlung. Außerdem kann beim Einsatz effektiver Adsorbentien auf eine Kühlung der Adsorptionsfalle während der Probenahme verzichtet werden. Deshalb wurden auch in dieser Arbeit Adsorbentien zur Anreicherung der Analyten benutzt.

Die Einsatzmöglichkeiten sowie Vor- und Nachteile verschiedener Adsorbentien sind ausführlich untersucht und verglichen worden (Rudolph et al., 1990; Camel & Caude, 1995; Matisovia & Skrabakova, 1995; Pankow et al.; 1998; McClenny & Colon, 1998; Gan et al., 2001; Christof, 2002; Dettmer & Engewald, 2002, 2003; Kornacki et al., 2006; Saito et al., 2006; Pollmann et al., 2006; Miller et al., 2008; Supelco).

Die Wahl eines geeigneten Adsorbens hängt im Wesentlichen von einer hohen Affinität zu den Analyten ab. Aber auch die Wasseraffinität, die Temperaturstabilität, die Adsorptions- und Desorptionstemperatur, die Gasflussgeschwindigkeit, das Durchbruchvolumen und die Wiederfindungsrate sind wichtige Faktoren bei der Wahl eines Adsorbens.

Eine Kombination verschiedener Adsorbentien, sogenannte mehrstufige Fallen, ermöglicht die Erfassung einer Vielzahl verschiedener Verbindungen. Ein wesentlicher Vorteil ist, dass mehrstufige Fallen ein Durchbrechen einzelner Verbindungen verhindern können. Mehrstufige Fallen eignen sich daher besonders gut für Luftprobenahmen, da Luftproben ein sehr breites Spektrum verschiedener Verbindungen unterschiedlichster Eigenschaften aufweisen.

In den Probenahmegebieten, in denen das Probenahmesystem zum Einsatz kommen sollte, war mit extremen Temperaturunterschieden zu rechnen. Alleine aus praktischen Gründen war es notwendig eine Adsorptionsfalle zu entwickeln, die erstens nicht gekühlt werden musste und die zweitens trotz der fehlenden Kühlung ein hohes Durchbruchvolumen aufweist. Ein hohes Durchbruchvolumen ist ein limitierender Faktor, um sicherzustellen, dass die angereicherte Mengen der Analyten mit einer hohen Wiederfindungsrate, einer guten Reproduzierbarkeit und einer ausreichend langen Lagerstabilität oberhalb der analytischen Bestimmungsrenzen der Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie/Isotopenmassenspektrometrie Techniken liegen. Aus diesen Gründen wurde in dieser Arbeit ein Adsorptionsröhrchen aus einer Kombination verschiedener Adsorbentien verwendet.

Das Adsorptionsbett besteht aus Tenax® TA (Varian, Deutschland), Carboxen® 569 und Carboxen® 1018 (Supelco, Belfonte, PA, USA). Die Adsorbentien wurden auf der Basis einer Studie von Supelco („A tool for selecting an adsorbent for thermal desorption applications“) ausgewählt und deren Eigenschaften sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Ziel der Studie von Supelco war es, dem Anwender ein hilfreiches und zugleich einfaches Werkzeug auf der Basis von Wiederfindungsraten bei unterschiedlichen Probenvolumen zur Auswahl geeigneter Adsorbentien für Thermodesorptionsanwendungen zur Verfügung zu stellen. Tenax®-TA ist ein Polymer aus 2,6-diphenyl-p-phenylenoxid und gehört zu den am häufigsten eingesetzten Adsorbentien in Kühlfallen bei der Analyse von LHKW (Class & Ballschmiter, 1987, 1988; Laturnus, 1993; Kuss, 1994; Dewulf et al., 1998). Da bei der in dieser Arbeit eingesetzten Adsorptionsfalle auf eine Kühlung verzichtet wurde, stand bei der

Wahl dieses Adsorbens die Eigenschaft, bevorzugt große Moleküle mit hohen Siedepunkten zu adsorbieren, im Vordergrund. Tenax®-TA wurde im Adsorptionsbett den Carboxenen® vorgeschaltet, um einer irreversiblen Verschmutzung der feinporigen Carboxene® vorzubeugen und somit die Benutzungshäufigkeit der Adsorptionsfalle zu erhöhen. Aber auch die gute Thermostabilität und eine geringe Affinität zu Wasser waren ausschlaggebend Tenax®-TA zu verwenden.

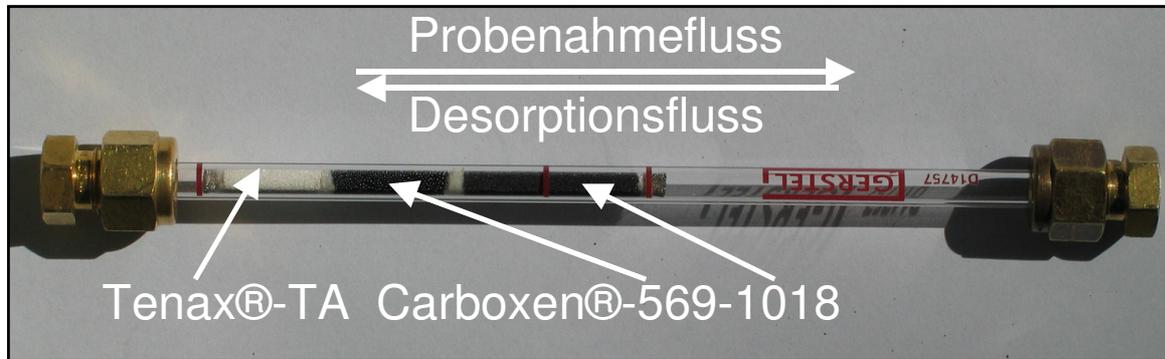
**Tab. 2.1:** Typ, Eigenschaften und Lieferant der ausgewählten Adsorbentien Tenax®-TA, Carboxen®-569 und Carboxen®-1018.

Adsorbent	Typ	Partikelgröße (mesh)	T <sub>max</sub> (°C)	T <sub>desorption/conditioning</sub> (°C)	Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	Spezifische Oberfläche (m <sup>2</sup> /g)	Lieferant
<b>Porous organic polymer (POP)</b>							
Tenax®-TA	Poly-(2,6-diphenyl)-p-phenylenoxide	20/35	350	320	0.25	35	Varian, Deutschland
<b>Carbon molecular sieves (CMS)</b>							
Carboxen®-569	pyrolysis of organic polymers	20/45	>400	320	0.58	485	Supelco, Deutschland
Carboxen®-1018	pyrolysis of organic polymers	60/80	>400	320	0.60	700	Supelco, Deutschland

Bei den Carboxenen handelt es sich um Molekularsiebe auf Kohlenstoffbasis. Aufgrund der feinporigen Struktur eignen sich Carboxene besonders gut, kleine und leichtflüchtige Moleküle, wie die Halomethane, zu retardieren. Darüber hinaus zeichnen sich die Carboxene durch ein hohes Durchbruchsvolumen aus. In der Studie von Supelco weisen besonders Carboxen®-569 und Carboxen®-1018 eine hohe Wiederfindungsrate (> 80 %) und ein großes Durchbruchsvolumen (2 bis 5 L) für die Halomethane auf. Wie schon bei Tenax®-TA spielten auch hier die gute Thermostabilität und eine geringe Affinität zu Wasser eine wesentliche Rolle bei der Auswahl. Carboxen®-569 und Carboxen®-1018 unterscheiden sich im Wesentlichen durch die Partikelgröße und die spezifische Oberfläche. Carboxen®-569 weist eine geringere Oberfläche und größere Poren auf als Carboxen®-1018. Demnach ist die Affinität, größere Moleküle zu retardieren, bei Carboxen®-569 größer als bei Carboxen®-1018. Das Prinzip, erst große Moleküle zurückzuhalten, um das Adsorbens mit der Affinität für kleinere Moleküle vor einer irreversiblen Verschmutzung zu schützen, bestimmt auch hier die Reihenfolge der Adsorbentien. Demnach ist Carboxen®-569 dem Carboxen®-1018 vorgeschaltet.

Bevor die Fallen gepackt werden konnten, wurden alle leeren Röhrchen mit Milipure®-Wasser gereinigt, mit Aceton gespült und bei 60 °C für eine Stunde im Stickstoffstrom (Stickstoff 4.6, Air Liquid AG, Stelle, Deutschland) getrocknet.

Danach wurden 77 mg Tenax®-TA, 215 mg Carboxen®-569 und 80 mg Carboxen®-1018 in genau dieser Reihenfolge (Durchflussrichtung bei der Probenahme) in die Röhrrchen gefüllt. Dabei wurden die einzelnen Adsorbentien durch Glaswolle getrennt und das Adsorptionsbett an den Enden mit luftdurchlässigen Edelstahlstopfen fixiert (Abb. 2.2).



**Abb. 2.2:** Foto eines Adsorptionsröhrchens mit Multiadsorptionsbett. Von links nach rechts in Probenahmeflussrichtung: Tenax®-TA, Carboxen®-569, Carboxen®-1018. Die Adsorbentien sind mit Glaswolle getrennt und das Adsorptionsbett ist an den Enden mit luftdurchlässigen Edelstahlstopfen fixiert. Die Adsorptionsröhrchen sind mit Swagelok®-Verschraubungen und Teflondichtungen verschlossen.

Die Adsorptionsfallen wurden für Laborexperimente und vor Probenahmen in einem Gerstel®-TubeConditioner TC 1/2 bei 320 °C mit einem kontinuierlichen Stickstoffdurchfluss (Stickstoff 4.6, Air Liquid AG, Stelle, Deutschland) von 100 ml min<sup>-1</sup> über Nacht konditioniert. Die Adsorptionsröhrchen wurden mit Swagelok®-Verschraubungen und Teflondichtungen verschlossen gelagert, um Kontaminationen zu vermeiden.

Die Wiederfindungsraten, die Reproduzierbarkeit und die Lagerstabilität der Halomethane auf den Röhrchen werden im Kapitel 2.3 Analyse der Monohalomethane ausgewertet und diskutiert.

## 2.2 Analytik

### 2.2.1 Analyse der Einzelsubstanzen

Die Analyse der Proben erfolgte mit Hilfe der Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (TD-GC-MS). Das in dieser Arbeit weiterentwickelte Analysensystem basiert auf den Arbeiten von Christof et al. (2002) und Christof (2002) und ist in Valtanen et al. (2009) publiziert.

Das Analysensystem besteht aus einem thermischen Desorptionssystem 3 (TDS 3, Gerstel GmbH & Co.KG, Mühlheim an der Ruhr, Deutschland), einem Kaltaufgabesystem (KAS,

## Material und Methoden

Gerstel GmbH & Co.KG, Mühlheim an der Ruhr, Deutschland), einem Gaschromatographen (GC, Agilent Serie 6890, Agilent Technologies, Deutschland) mit einer GasPro® PLOT Säule (30 m x 0,32 mm, J&W Scientific, USA) und einem massenselektiven Detektor (MSD, Agilent Serie 5975B, Agilent Technologies, Deutschland).

Die Adsorptionsröhrchen wurden vor jeder Messung manuell entgegen der Probenahmeflussrichtung, in Desorptionsflussrichtung (siehe Abb. 2.2), in das auf konstant 20 °C gehaltene TDS 3 eingebaut. Nach einer kurzen Equilibrierungszeit des Heliumträgergasstromes (Helium 5.0, Air Liquid AG, Stelle, Deutschland) wurde zunächst das KAS auf minus 40 °C abgekühlt und danach wurden die auf dem Multiadsorptionsbett adsorbierten Komponenten bei 320 °C desorbiert. Mit einem kontinuierlichen Heliumfluss von 30 ml min<sup>-1</sup> wurden die desorbierten Komponenten auf einer mit Tenax®-TA gefüllten Falle bei minus 40 °C im KAS cryo-fokussiert. Um eine Kondensation der desorbierten Komponenten beim Transfer vom TDS 3 zum KAS zu vermeiden, wurde die sogenannte „Transferline“ auf 350 °C geheizt. Der Einbau der Adsorptionsröhrchen, die Desorption und die Cryo-Fokussierung der Komponenten erfolgten im „Solvent-Vent“-Modus. In diesem Modus wird der Heliumfluss direkt in den Ausgang geleitet, das GC-MS wurde dabei parallel über das KAS-Ventil mit einem Heliumfluss von 2,7 ml min<sup>-1</sup> gespült. Dieser Modus ist notwendig, um eine Kontamination des Systems mit der Umgebungsluft zu vermeiden. Nachdem die Komponenten im KAS cryo-fokussiert worden waren, wurde der KAS Modus auf Splitlos umgeschaltet. In diesem Modus war das KAS mit dem GC-MS-System direkt verbunden und wurde mit einem Heliumfluss von 2,7 ml min<sup>-1</sup> gespült. Nach einer kurzen Equilibrierungszeit des Heliumflusses wurden die cryo-fokussierten Komponenten bei 220 °C desorbiert und ohne Verluste auf die Säule gespült.

Die Trennung der Komponenten erfolgte auf einer GasPro® Plot Säule bei einem kontinuierlichen Heliumfluss von 2,7 ml min<sup>-1</sup>. Das GC Temperaturprogramm startete bei 40 °C und wurde für 5 min gehalten, es folgte eine Aufheizung mit einer Rate von 6 °C min<sup>-1</sup> bis 220 °C, und diese Temperatur wurde für 10 min gehalten. Daraufhin folgte eine Aufheizung mit einer Rate von 25 °C min<sup>-1</sup> bis 240 °C, und diese Temperatur wurde für weitere 10 min gehalten. Die Heizphase bei 240 °C diente lediglich der Konditionierung der Säule, nicht der Trennung der Komponenten.

Die GasPro® Plot Säule war direkt mit dem MSD über ein Interface verbunden. Die MSD-Parameter waren wie folgt eingestellt: Massenbereich: 33 bis 300 amu (atomic mass unit), Ionisierungsmodus: EI (electron ionisation), Scan-Rate: 5,15 scans s<sup>-1</sup>, Ionisierungsenergie IE (ionisation energy): 70 eV (electron volt), Interfacetemperatur: 250 °C, Quelltemperatur: 230 °C, Lösemittelausblendzeit („solvent delay time“): 4 min. Die Lösemittelausblendzeit diente dazu, Kohlendioxid und Wasser auszublenden und einer Übersättigung des MS durch Kohlendioxid und Wasser vorzubeugen.

Nach jeder Messung wurden das TDS und das KAS im „Solvent-Vent“-Modus für weitere 5 min bei 320 °C konditioniert, um Kontaminationen bei den folgenden Messungen zu vermeiden. Im Anschluss dieser Konditionierung wurde das TDS auf 20 °C abgekühlt und die nächste Messung vorbereitet.

### 2.2.1.1 Identifizierung und Quantifizierung

Die Identifizierung der Einzelsubstanzen erfolgte durch deren Retentionszeiten und Massenspektren und wird in Kapitel 3.1.4 erläutert. Zur Identifizierung und Quantifizierung der Monohalomethane wurden zusätzlich externe zertifizierte Einzelstandards verwendet (1051 +/- 32 Mol-ppm CH<sub>3</sub>Cl, Messunsicherheit +/- 3 %, CAS-Nummer: 74-87-3; 1048 +/- 21 Mol-ppm CH<sub>3</sub>Br, Messunsicherheit +/- 2 %, CAS-Nummer: 74-83-9; 1026 +/- 51 Mol-ppm CH<sub>3</sub>I, Messunsicherheit +/- 5 %, CAS-Nummer: 74-88-4; Linde AG, Dortmund, Deutschland). Demzufolge wurden die Monohalomethane durch den Vergleich der Retentionszeiten, ihrer spezifischen Massenspektren (m/z) im Totalionenchromatogramm (TIC) und durch Extraktion der für die Analyten charakteristischen Massen im extrahierten Ionenchromatogramm (EIC) identifiziert und quantifiziert. Eine Verbindung galt als positiv identifiziert, wenn zwei charakteristische Massen im EIC die gleichen Retentionszeiten hatten. Chlormethan ist durch die Massen 50 amu und 52 amu charakterisiert. Die unterschiedlichen Massen ergeben sich durch die Massen der zwei häufigsten natürlichen Isotope des Chlors, 35 amu und 37 amu im Verhältnis von ca. 3:1, zusammen mit den Massen eines Kohlenstoffatoms (12 amu) und dreier Wasserstoffatome (3 amu). Brommethan ist durch die Massen 94 amu und 96 amu charakterisiert. Die unterschiedlichen Massen ergeben sich durch die Massen der zwei häufigsten natürlichen Isotope des Broms, 79 amu und 81 amu im Verhältnis von 1:1, zusammen mit den Massen eines Kohlenstoffatoms (12 amu) und dreier Wasserstoffatome (3 amu). Iodmethan ist durch die Massen 127 amu und 142 amu charakterisiert, wobei 127 amu die Masse des Iodatoms ist, während 142 amu die Masse des Iodmethanmoleküls ist.

Die Quantifizierung erfolgte über eine Einpunkt-Kalibrierung durch Messung der oben genannten zertifizierten Standards und den integrierten Peakflächen der charakteristischen Massen im EIC. Nacheinander wurden Aliquote der Gasstandards mit einer gasdichten Spritze (Hamilton und SGE) über eine Probenschleife eines gasdichten 8-Wege-Valco®-Ventils in Probenahmeflussrichtung bei Atomsphärendruck auf ein Adsorptionsröhrchen im TDS 3 injiziert. Je nachdem wie hoch die zu erwartenden Konzentrationen in den Proben war, wurden unterschiedliche Mengen an Standards durch unterschiedlich große Probenschleifen (20, 50 und 100 µl) injiziert. Das Valco®-Ventil war im Heliumträrgasstrom vor dem TDS 3 installiert und wurde mit einer Flussrate von 30 ml

min<sup>-1</sup> im „Solvent-Vent“-Modus gespült. Nachdem alle Standards auf das Adsorptionsröhrchen injiziert worden waren, wurde das Adsorptionsröhrchen im TDS 3 in Desorptionflussrichtung gebracht und die Messung der Standards wie in Kapitel 2.3.1 – Analyse der Einzelsubstanzen – gestartet. Im Analysenbetrieb wurden täglich mindestens drei Standardmessungen durchgeführt.

Bei der Quantifizierung muss beachtet werden, dass die Bestimmung der Mengen der einzelnen Verbindungen von vielen Faktoren abhängig ist. Dabei ist zu beachten, dass die Reproduzierbarkeit einer Analysenmethode nicht ausschließlich von der Messgenauigkeit der Instrumente abhängt, sondern von allen Schritten der Methode. Die noch zu akzeptierende Methodenreproduzierbarkeit ist dabei abhängig von der Komplexität der Methode, der Matrix und der Konzentration der Analyten. So sind z.B. in der Pharmaqualitätskontrolle Reproduzierbarkeiten von <1 % üblich. In der Umweltanalytik wird jedoch häufig im Spurenbereich gearbeitet und die Probenahmen sind häufig sehr aufwendig, so dass Methodenreproduzierbarkeiten bis zu 30 % durchaus akzeptabel sind. Bei dieser Methode kommt hinzu, dass die Probenahmen an biologischen Systemen durchgeführt wurden, wo es aufgrund der biologischen Variabilität und vielen Umweltfaktoren zu Schwankungen im Hunderterprozentbereich kommen kann. Damit liegen die Methodenreproduzierbarkeiten in der Umweltanalytik bei in-situ Probenahmen innerhalb der Schwankungsbreiten der natürlichen Variabilität und sind somit genau genug, um die Ergebnisse zu bestimmen. Auch die Probenahmen dieser Arbeit unterliegen starker biologischer Variabilitäten. Da es unmöglich ist, alle Einflussfaktoren auf die Schwankungen zu bestimmen, werden die Ergebnisse dieser Arbeit als Mediane mit ihrem Schwankungsbereich angegeben. Dies verhindert auch, dass eine Genauigkeit vorgetäuscht wird, die weder methodisch noch durch die biologische Variabilität zu gewährleisten ist.

Der Aufbau und die Durchführung der in dieser Arbeit angewandten Methode ist sehr komplex. Die Qualität der Analysenergebnisse hängt bereits von der Vorbereitung der Adsorptionsröhrchen und des Probenahmesystems im Labor ab. So wurden die Adsorptionsröhrchen vor jeder Probenahme konditioniert und danach stichprobenartig auf Kontaminationen überprüft. Die dadurch erhaltenen Leerwerte wurden zur Bestimmung der Nachweis- und Bestimmungsgrenze herangezogen. Im Analysenbetrieb wurde täglich mindestens eine Leerwertmessung durchgeführt. Vor jeder Probenahme wurde auch das Probenahmesystem auf Gasdichtigkeit und Funktionstüchtigkeit aller Bestandteile überprüft, und bei Bedarf wurden Verbindungen und Teflondichtungen sowie die Wasserfallen ausgetauscht. Im Feld kam es darauf an, das Probenahmesystem möglichst ohne Störung der zu untersuchenden Pflanze und funktionstüchtig aufzubauen. Besondere Aufmerksamkeit galt dem Einbau der Adsorptionsröhrchen. Es musste darauf geachtet werden, dass unter regnerischen Bedingungen kein Wasser in Adsorptionsröhrchen

gelangte, welches die spätere Analyse unmöglich machen konnte. Aber auch der Einbau der Adsorptionsröhrchen in Probenahmeflussrichtung musste beachtet werden. Um die Lagerstabilität zu erhöhen, wurden die Adsorptionsröhrchen nach jeder Messung sofort gekühlt gelagert. Im Feld geschah dies entweder auf Trockeneis oder in einem transportablen Autogefrierschrank bei ca. minus 18 °C. Im Untersuchungsinstitut wurden die Adsorptionsröhrchen bis zur Analyse bei ca. minus 18 °C gelagert. Das Analysensystem (TD-GC-MS) wurde vor jedem Messtag auf Gasdichtigkeit überprüft. Hohe Stickstoff- und Wasserwerte im Massenspektrum des täglichen „Lecktests“ sprachen z.B. für eine Undichtigkeit und damit für eine Kontamination des Systems mit Umgebungsluft. Diese Undichtigkeiten haben einen erheblichen Einfluss auf die Reproduzierbarkeit des Systems. Diese wurde täglich aus mindestens drei Standardmessungen berechnet.

Ziel jeder analytischen Arbeit ist es, zuverlässige Analysenergebnisse definierter Qualität zu erhalten. Qualitätsmerkmale dieses Analysenverfahrens sind:

1. die Reproduzierbarkeit des Analysensystems (TD-GC-MS),
2. die Nachweis- und Bestimmungsgrenze (Leerwertmethode),
3. die Selektivität und Spezifität,
4. die Linearität im Arbeitsbereich,
5. die Reproduzierbarkeit der Adsorptionsröhrchen,
6. die Desorptionseffizienz der Adsorptionsröhrchen,
7. die Reproduzierbarkeit des Probenahmesystems,
8. das Durchbruchsvolumen,
9. die Wiederfindung und
10. die Lagerstabilität.

### Reproduzierbarkeit des Analysensystems

Die Reproduzierbarkeit des Analysensystems wurde täglich überprüft. Dazu wurden mindestens drei Standardmessungen an jedem Messtag zu unterschiedlichen Tageszeiten durchgeführt.

In der Regel wurde im Analysenbetrieb vor der Messung der Standards und der Proben ein Leerwert, welcher mit einem Adsorptionsröhrchen ohne Standardinjektionen zustande kommt, gemessen, um Kontaminationen und „Memory“-Effekte ausschließen zu können. Im Anschluss wurden zwei Standardmessungen durchgeführt. Wenn die Reproduzierbarkeit der zwei Standardmessungen < 10 % war, wurden danach drei Proben gemessen, dann wieder eine Standardmessung gestartet, anschließend wieder drei Probemessungen und schließlich wieder eine Standardmessung. Die Messreihe wurde in diesem Rhythmus bis zum Ende des Messtages fortgesetzt.

Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 1 und 10 %. Die Standardmessungen und deren Standardabweichungen sind in den Tabellen 1 bis 20 im Anhang dargestellt.

### Nachweis- und Bestimmungsgrenze (Leerwertmethode)

Die Frage der Detektion einer Komponente ist eine der wichtigsten Entscheidungen in der Spurenanalytik. Es muss letztendlich geklärt werden, ob sich der Messwert der Komponente einer Probenmessung signifikant von dem Messwert der Komponente einer Leerwertmessung unterscheidet.

Die Nachweisgrenze (NG) ist definiert als die Konzentration, die mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit einen Messwert größer als den Blindwert ergibt.

Die Bestimmungsgrenze (BG) ist definiert als die Konzentration, die mit einer maximal zulässigen relativen Ergebnisunsicherheit ermittelt werden kann (Keith et al., 1983).

Zur Bestimmung der NG und BG wurden täglich Leerwertmessungen konditionierter Adsorptionsröhrchen durchgeführt.

Die Berechnung der NG und BG erfolgte mit folgenden vereinfachten Formeln:

$$X_{NG} = f s_{x0} \text{ mit } f = t_{95\%} \sqrt{1 + 1/N}$$

$$X_{BG} = 2X_{NG}$$

N = Anzahl der Leerwertmessungen

$s_{x0}$  = Standardabweichung der Leerwerte

$t_{95\%}$  = Quantil der Studentischen t-Verteilung mit einer Eintrittswahrscheinlichkeit von 95 %

Die Leerwertmessungen und die berechneten NG und BG sind in den Tabellen 1 bis 20 im Anhang X erfasst. Der Umgang mit den berechneten NG und BG wird hinreichend im Kapitel 3 beschrieben.

### Spezifität und Selektivität

Die Spezifität beschreibt die Fähigkeit eines Analyseverfahrens, den gesuchten Analyten in allen relevanten Formen zu erfassen. Die Selektivität beschreibt die Fähigkeit des Analyseverfahrens, nur den gesuchten Analyten zu erfassen, wobei andere in der Probe anwesende Komponenten – die Matrix – das Analyseergebnis nicht beeinflussen.

Die hier angewandte GC-MSD ist eine sehr spezifische und selektive Messtechnik. Sie gewährleistet eine gute Trennung der Komponenten und ermöglicht die Identifikation der Monohalomethane durch ihre charakteristischen Massenspektren (TIC). Darüber hinaus können die Monohalomethane anhand ihrer charakteristischen Massen aus dem EIC von co-

eluiierenden Komponenten, die diese Massen in ihren Massenspektren nicht enthalten, unterschieden werden.

### Linearität im Arbeitsbereich

Die Quantifizierung erfolgte wie bereits erwähnt über eine Einpunkt-Kalibrierung. Eine hohe Reproduzierbarkeit der Einzelstandards bei der Einpunkt-Kalibrierung sagt jedoch nichts über die Richtigkeit des Messergebnisses aus. Das entscheidende Qualitätsmerkmal ist die Linearität innerhalb des Arbeitsbereiches. Bei der Einpunkt-Kalibrierung bedeutet das, dass das Messergebnis nur mit einem Standard desselben Arbeitsbereiches bestimmt werden kann. Zur Überprüfung des linearen Bereiches wurden Aliquote der Gasstandards, wie in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben, auf die Adsorptionsröhrchen injiziert. Da eine Analyse ca. eine Stunde dauert, war es nicht möglich, eine Mehrfachbestimmung der Einzelstandards durchzuführen.

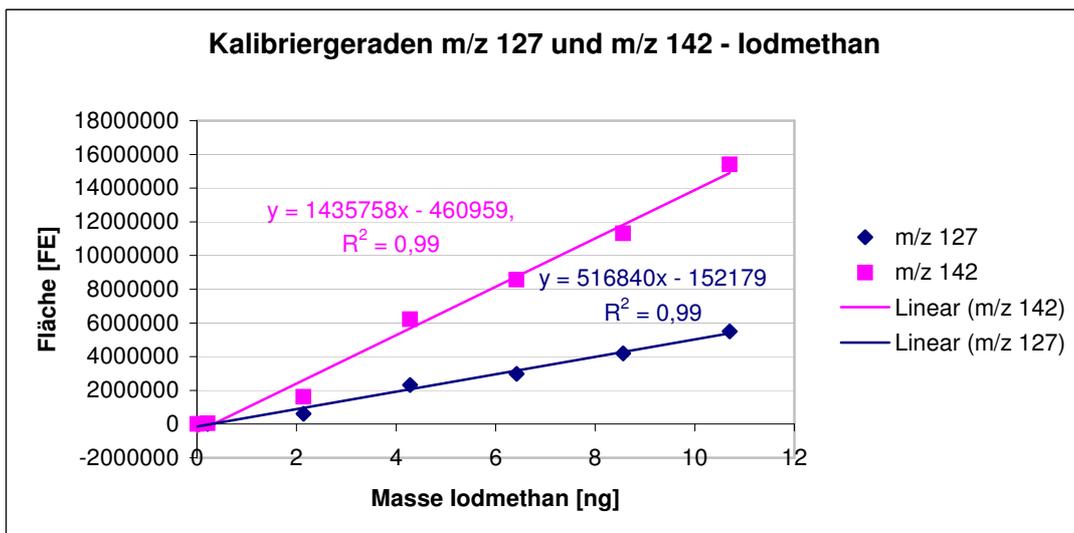
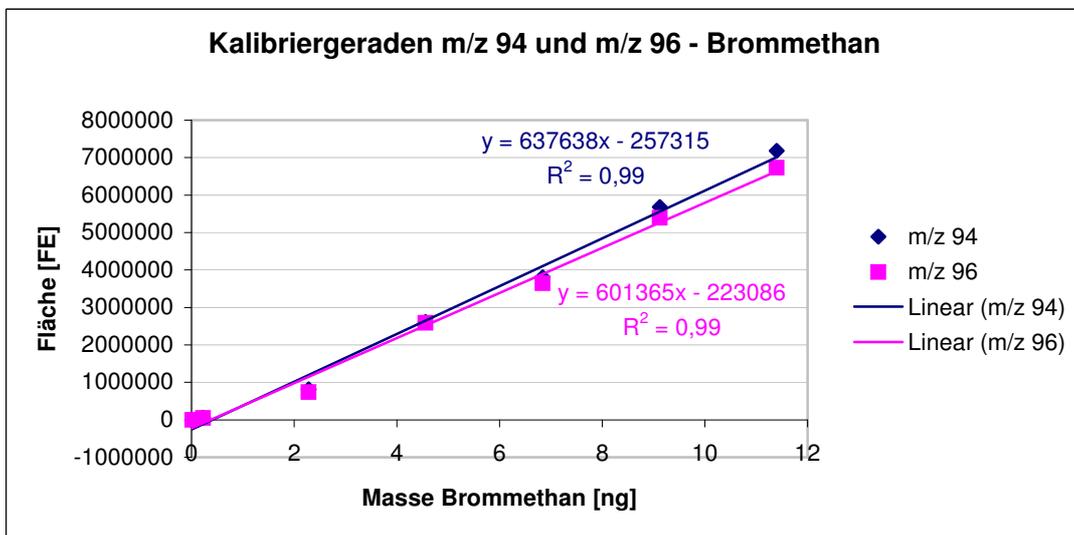
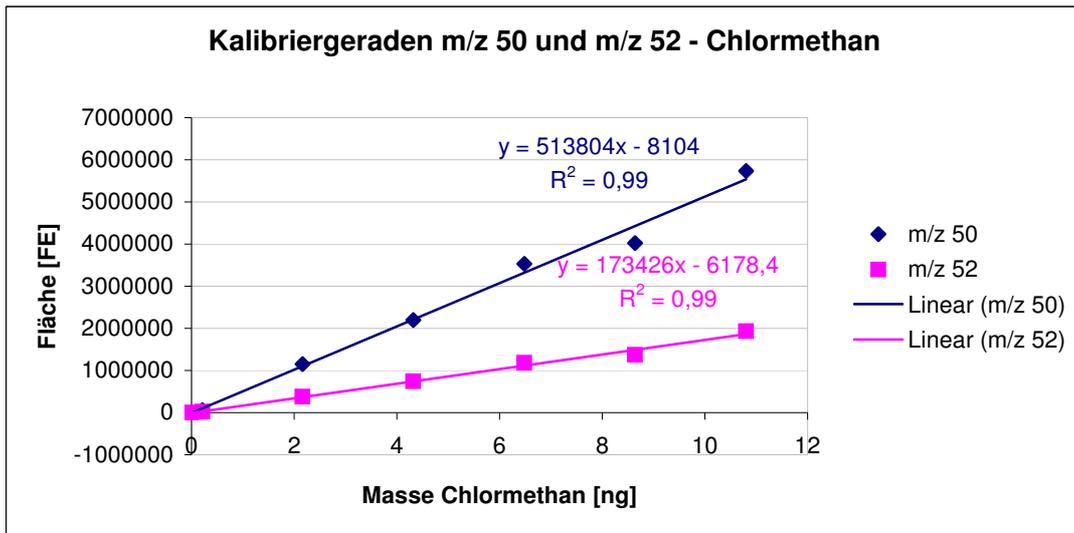
In den Abbildungen 2.3 und 2.4 sind die Kalibriergeraden der charakteristischen Massen (EIC) und der TIC von Chlormethan, Brommethan und Iodmethan dargestellt. Für alle Monohalomethane wurden in unterschiedlichen Arbeitsbereichen im TIC und EIC Linearitäten mit einem Bestimmtheitsmaß von  $R^2 > 0,99$  nachgewiesen. Demnach ist die Bestimmung der Monohalomethane über die Einpunkt-Kalibrierung im jeweiligen Arbeitsbereich möglich.

### Desorptionseffizienz der Adsorptionsröhrchen („Memory“-Effekte)

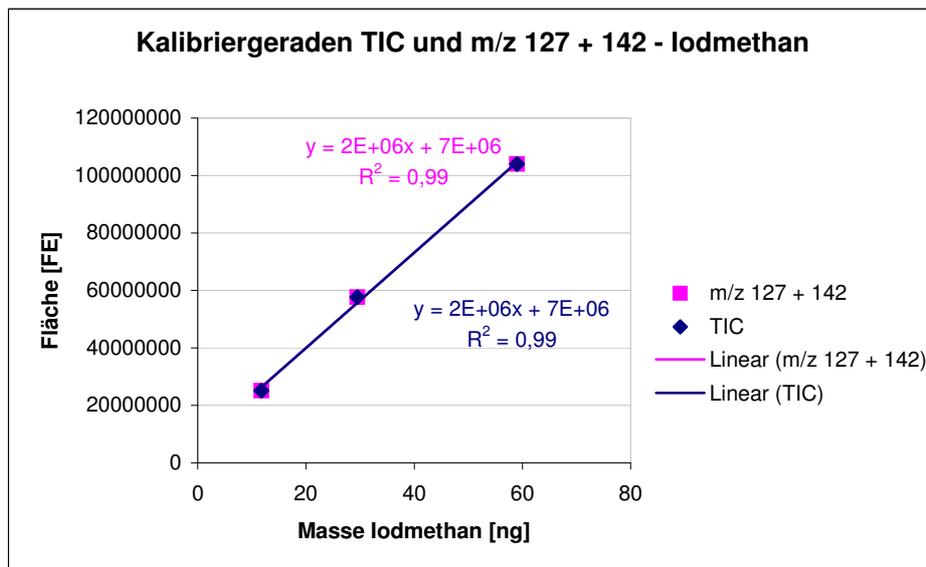
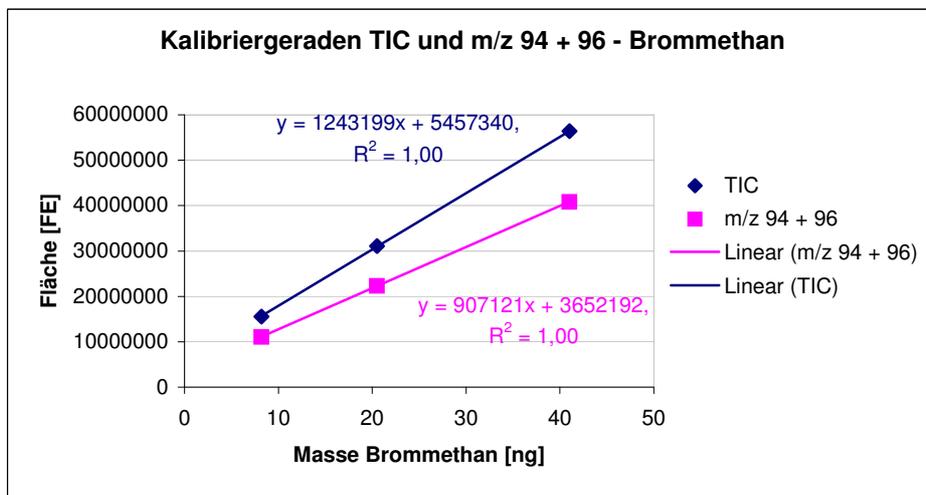
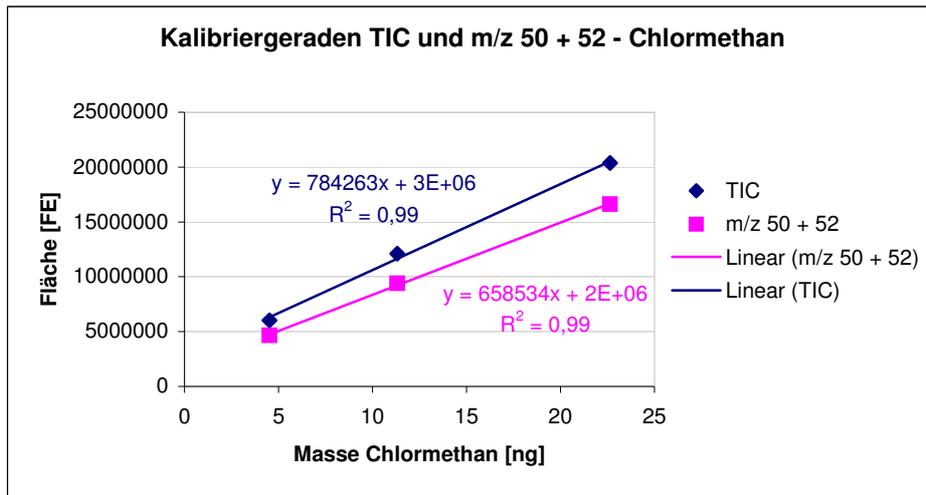
Die Effektivität der Thermodesorption und „Memory“-Effekte können mit Hilfe einer zweiten Desorption der Adsorptionsröhrchen bestimmt werden. Zur Überprüfung wurden die mit Standards injizierten Adsorptionsröhrchen zweimal desorbiert. Die Ergebnisse der zweiten Desorption lagen im Bereich der Leerwerte. Demzufolge werden 100 % der Monohalomethane von den Adsorptionsröhrchen desorbiert.

### Reproduzierbarkeit der Adsorptionsröhrchen und Durchbruchsvolumen

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Adsorptionsröhrchen und des Durchbruchsvolumens wurden zwei Adsorptionsröhrchen in Reihe geschaltet. Auf das erste Adsorptionsröhrchen wurden 20  $\mu\text{L}$  der Standards, wie in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben, injiziert. Anschließend wurde es mit einem zweiten konditionierten Adsorptionsröhrchen verbunden und für fünf min mit einer Heliumflussrate von  $60 \text{ mL min}^{-1}$  gespült. Dieser Versuchsaufbau wurde viermal wiederholt. Im Anschluss wurde dieses Experiment mit einer Spülzeit von 60 min wiederholt, um eventuelle Durchbrüche aufgrund des



**Abb. 2.3:** Von oben nach unten: Kalibriergeraden der charakteristischen Massen (EIC) m/z 50 und 52 von Chlormethan, der charakteristischen Massen (EIC) m/z 94 und 96 von Brommethan und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 127 und 142 von Iodmethan im Arbeitsbereich 0 bis 10 ng.



**Abb. 2.4:** Von oben nach unten: Kalibriergeraden des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 50 + 52 von Chlormethan im Arbeitsbereich 5 bis 20 ng, des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 94 und 96 von Brommethan im Arbeitsbereich 10 bis 40 ng und des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 127 und 142 von Iodmethan im Arbeitsbereich 10 bis 60 ng.

Probenahmevolumens zu bestimmen. In Tabelle 2.2 sind exemplarisch die Flächen von Chlormethan im TIC der mit Standards bestückten Adsorptionsröhrchen nach fünf min und 60 min Spülzeit sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen dargestellt.

**Tab. 2.2:** Flächen von Chlormethan im TIC der mit Standard bestückten Adsorptionsröhrchen nach fünf min und 60 min Spülzeit sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen.

Chlormethan	TIC Fläche [FE] nach 5 min	TIC Fläche [FE] nach 60 min
	33487158	27985418
	31614611	33355746
	30092024	30185033
	30372823	28861256
Mittelwert	31391654	30096863
Standardabweichung	1545736	2353226
relative Standardabweichung	4,92	7,82

Die Reproduzierbarkeitstests nach fünf min und 60 min Spülzeit zeigen vergleichbare Ergebnisse mit einer akzeptablen Standardabweichung (< 10 %). Darüber hinaus sind die Ergebnisse nach fünf min und 60 min Spülzeit ebenfalls untereinander vergleichbar. Die Ergebnisse der in Reihe geschalteten zweiten Adsorptionsröhrchen lagen im Bereich der Leerwerte. Die Ergebnisse für Brommethan und Iodmethan sind vergleichbar.

Eine Spülzeit von 60 min mit einer Flussrate von 60 mL min<sup>-1</sup> simuliert eine in-situ Probenahme mit einem Probenvolumen von 3,6 L. Mit diesen Experimenten konnten keine Durchbrüche bei einem Volumen von bis zu 3,6 L und eine ausreichende Reproduzierbarkeit der Adsorptionsröhrchen gezeigt werden.

#### Reproduzierbarkeit des Probenahmesystems und Durchbruchsvolumen

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit des Probenahmesystems und von Durchbrüchen wurden vier in-situ Probenahmen auf dem Balkon des IfBM gleichzeitig durchgeführt. Es wurden zwei Adsorptionsröhrchen in Reihe geschaltet, die Umgebungsluft wurde mit einer Flussrate von 60 mL min<sup>-1</sup> für 60 min durch das Probenahmesystem gepumpt und die Komponenten wurden auf den Adsorptionsröhrchen ohne Kühlung adsorbiert. In Tabelle 2.3 sind die bestimmten Konzentrationen der Monohalomethane sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen dargestellt.

Die Reproduzierbarkeitstests ergeben für Chlormethan eine relative Standardabweichung von 21 %. Die Ergebnisse für Brommethan und Iodmethan lagen unterhalb der BG und die

Ergebnisse der in Reihe geschalteten zweiten Adsorptionsröhrchen lagen im Bereich der Leerwerte.

**Tab. 2.3:** Konzentrationen der Monohalomethane sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen.

	Chlormethan [ng/L]	Brommethan [ng/L]	Iodmethan [ng/L]
	1,2	< BG	< BG
	1,4	< BG	< BG
	1,1	< BG	< BG
	1,9	< BG	< BG
Mittelwert	1,4	-	-
Standardabweichung	0,3	-	-
relative Standardabweichung	21 %	-	-

Eine Probenahmezeit von 60 min mit einer Flussrate von  $60 \text{ mL min}^{-1}$  simuliert eine in-situ Probenahme mit einem Probenvolumen von 3,6 L. Mit diesen Experimenten konnten keine Durchbrüche bei einem Volumen von bis zu 3,6 L und eine Reproduzierbarkeit von 21 % für Chlormethan gezeigt werden. Für Brommethan und Iodmethan sind keine Aussagen möglich.

Die Schwankungen der Ergebnisse lassen sich durch die Schwankungen der Reproduzierbarkeiten der Adsorptionsröhrchen (ca. 10 %), aber auch durch Matrixeffekte, Variabilitäten der Luftmassen und durch das Probenahmesystem erklären. Da der Gesamtfehler des Probenahmesystems von 21 % weit unterhalb der natürlichen Schwankungen der Halomethanemissionen von Halophyten (>100 %) liegt, ist die Qualität der mit diesem System ermittelten Ergebnisse ausreichend.

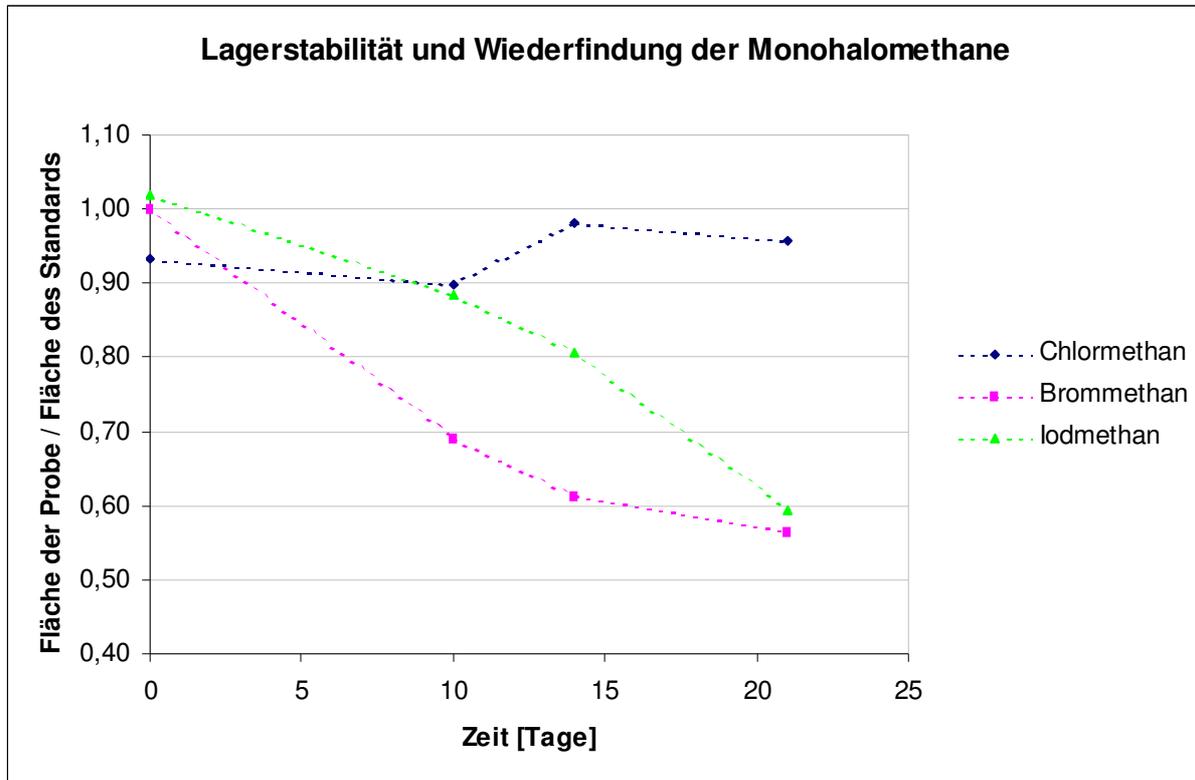
#### Lagerstabilität und Wiederfindung

Ein sehr wichtiges Qualitätsmerkmal zur Beurteilung der ermittelten Werte ist die Lagerstabilität und Wiederfindung innerhalb eines bestimmten Zeitraums.

Zur Bestimmung der Lagerstabilität wurden auf die Adsorptionsröhrchen, wie in Abschnitt 2.3.1.1 beschrieben, Standards injiziert. Die mit Standards bestückten Adsorptionsröhrchen wurden bei ca.  $-18 \text{ °C}$  im Gefrierschrank aufbewahrt und nach 0, 10, 14 und 21 Tagen gemessen.

Wie die graphische Darstellung der Lagerstabilitäten der Monohalomethan zeigt, ist eine Lagerung der Adsorptionsröhrchen für die Bestimmung von Brommethan bereits nach wenigen Tagen problematisch. In diesem Experiment wurden bereits nach 10 Tagen nur noch 70 % und nach 21 Tage nur noch ca. 60 % des Brommethans auf den Röhrchen wiedergefunden. Im Fall von Iodmethan sinkt die Wiederfindung von 90 % nach 10 Tagen

auf 80 % nach 14 Tagen und auf 60 % nach 21 Tagen. Einzig für Chlormethan konnte eine ausreichende Lagerstabilität von 90 bis 100 % im gesamten Zeitraum bestimmt werden. Demnach sind die Ergebnisse dieser Arbeit für Brommethan und Iodmethan unterbewertet, da die meisten Proben innerhalb eines Zeitraumes von drei Wochen gemessen wurden.



**Abb. 2.5:** Lagerstabilität und Wiederfindung der Monohalomethane nach 0, 10, 14 und 21 Tagen.

### 2.3.1 Analyse der stabilen Kohlenstoffisotope

Die stabilen Kohlenstoffisotope der Monohalomethane werden mit Hilfe der GC-IRMS (Gaschromatographie-„Isotope Ratio“-Massenspektrometrie) bestimmt. Am IfBM ist ein Gaschromatograph (Agilent Serie HP 6890, Agilent Technologies, Deutschland) mit einem Massenspektrometer zur Analyse stabiler Kohlenstoffisotope (Finnigan Delta Plus XL) gekoppelt. Wie bei der Analyse der Einzelsubstanzen (Abschnitt 2.3.1) werden auch hier die adsorbierten Gase thermisch desorbiert, in einer Kühlfalle fokussiert und gaschromatographisch getrennt. Die GC Starttemperatur lag bei 0 °C und wurde für 3 min gehalten, anschließend wurde die Temperatur bei einer Heizrate von 6 °C min<sup>-1</sup> auf 220 °C erhöht und für weitere 10 min gehalten. Zum Schluss wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 25 °C min<sup>-1</sup> auf 240 °C erhöht und für weiter 30 min gehalten. Die getrennten Komponenten wurden im Anschluss bei 1010 °C in einem Verbrennungsofen (GC

Combustion Interface GCC3) vollständig zu Kohlendioxid verbrannt, woraufhin die Molekülmassen des Kohlenstoffs durch Massenspektrometrie bestimmt wurden.

Die hier angewandte GC-IRMS ist eine sehr spezifische und selektive Messtechnik. Sie gewährleistet die essentielle Basislinientrennung der Komponenten.

## 2.4 Berechnung der Ergebnisse

### 2.4.1 Berechnung der Flussraten im geschlossenen dynamischen Kammersystem

Die Herleitung der Berechnung der Halomethanflussraten im geschlossenen dynamischen Kammersystem wurde in persönlichen Diskussionen gemeinsam mit Franz Xaver Meixner vom Max Planck Institut für Chemie in Mainz, Abteilung Biogeochemie, im Rahmen dieser Arbeit entwickelt. Sebastian Rast vom Max Planck Institut für Meteorologie in Hamburg hat maßgeblich zum Verständnis der erarbeiteten Berechnung beigetragen. In Valtanen et al. (2009) wurde die Berechnung der Flussraten veröffentlicht.

#### Theoretischer Hintergrund

Der Austausch von Spurengasen über einer gegebenen Fläche kann als Flussdichte ( $F_i$ ) beschreiben werden, die als ausgetauschte Masse ( $m_i$ ) pro Zeit( $\Delta t$ )- und Flächeneinheit ( $A_i$ ) definiert werden kann (Gleichung 1 und 2).

$$F_i = \frac{m_i}{\Delta t \times A_i} \quad (1)$$

Die Änderung der Masse pro Zeiteinheit ( $dm/dt$ ) über einer Flächeneinheit ( $A_0$ ) ist gleich der Flussrate ( $F_0$ ,  $F_{surface}$ ) und folgt dem Massenerhaltungssatz. Demnach kann die Massenänderung wie folgt wiedergegeben werden (Gleichung 2):

$$F_{surface} \equiv F_0 = \frac{1}{A_0} \left( \frac{dm}{dt} \right) \quad (2)$$

#### Berechnung der Flussraten

Das in dieser Arbeit vorgestellte Probenahmesystem entspricht einer geschlossenen dynamischen Kammer mit einem langsamen konstanten Luftaustausch von  $60 \text{ mL min}^{-1}$ . Die Halomethane werden dabei zu 100 % auf dem Adsorptionsröhrchen zurückgehalten. Der Rückfluss der halomethanfreien Luft verdünnt darüber hinaus den Anteil der Zielkomponenten in der Kammer.

Die temporäre Änderung der Massen der Zielkomponenten ( $dm/dt$ ) im Kammervolumen ( $V$ ) setzt sich aus der Summe der Beträge aller individuellen Massenflüsse in  $V$  und aus  $V$  zusammen (Gleichung 3).

$$\frac{dm}{dt} = \left| \frac{dm_{in}}{dt} \right| + \left| \frac{dm_{out}}{dt} \right| + \left| \frac{dm_{surface}}{dt} \right| + \left| \frac{dm_{wall}}{dt} \right| \quad (3)$$

Die individuellen Massenflüsse setzen sich aus dem Massenrückfluss der halomethanfreien Luft in  $V$  ( $dm_{in}/dt$ ), dem Massenfluss aus  $V$  zu dem Adsorptionsröhrchen ( $dm_{out}/dt$ ), dem gesuchten Massenfluss aus der Oberfläche ( $dm_{surface}/dt$ ) und dem Massenfluss an die Kammerwände durch Adsorption oder Kondensation ( $dm_{wall}/dt$ ) zusammen. Dabei ist zu beachten, dass die Massenflüsse in  $V$  hinein positiv und alle Massenflüsse aus  $V$  heraus negativ gezählt werden (Gleichung 4).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_{in}}{dt} - \frac{dm_{out}}{dt} + \frac{dm_{surface}}{dt} - \frac{dm_{wall}}{dt} \quad (4)$$

Mit der Annahme, dass 100 % der Zielkomponenten auf dem Adsorptionsröhrchen zurückgehalten werden (Gleichung 5),

$$\frac{dm_{in}}{dt} = 0 \quad (5)$$

und mit der Annahme, dass keine Verluste durch Adsorption und/oder Kondensation der Zielkomponenten an den Kammerwänden auftreten (Gleichung 6),

$$\frac{dm_{wall}}{dt} = 0 \quad (6)$$

kann die temporäre Massenänderung ( $dm/dt$ ) in  $V$  nach dem schließen der Kammer als Massenfluss aus dem eingeschlossenen Boden und/oder der Pflanze ( $dm_{surface}/dt$ ) und dem Massenfluss aus  $V$  zu dem Adsorptionsröhrchen ( $dm_{out}/dt$ ) definiert werden (Gleichung 7).

$$\frac{dm}{dt} = \frac{dm_{surface}}{dt} - \frac{dm_{out}}{dt} \quad (7)$$

Der Massenfluss aus dem eingeschlossenen Boden und/oder der Pflanze ( $dm_{\text{surface}}/dt$ ) in V kann auch als Produkt der Flussrate aus dem eingeschlossenen Boden und/oder der Pflanze ( $F_{\text{surface}}$  [Masse  $m^{-2} s^{-1}$ ]) und der eingeschlossenen Oberfläche ( $A_0$  [ $m^2$ ]) definiert werden (Gleichung 8; siehe auch Gleichung 1 und 2).

$$\frac{dm_{\text{surface}}}{dt} = A_0 \times F_{\text{surface}} \quad (8)$$

Der Massenfluss aus V zu dem Adsorptionsröhrchen ( $dm_{\text{out}}/dt$ ) kann durch die Flussrate ( $Q$  [ $m^3 s^{-1}$ ]) und der Konzentration der Zielkomponenten ( $C_{\text{out}}$  [Masse  $m^{-3}$ ]) bestimmt werden (Gleichung 9).

$$\frac{dm_{\text{out}}}{dt} = Q \times C_{\text{out}} \quad (9)$$

Die temporäre Massenänderung ( $dm/dt$ ) kann letztendlich durch die Änderung der Konzentration nach der Zeit ( $dC/dt$ ) in V [ $m^3$ ] beschrieben werden (Gleichung 10).

$$\frac{dm}{dt} = V \frac{dC}{dt} \quad (10)$$

Setzt man nun die Gleichungen 8, 9 und 10 in die Gleichung 7 ein, dann erhält man:

$$V \frac{dC}{dt} = A_0 \times F_{\text{surface}} - Q \times C_{\text{out}}. \quad (11)$$

Aus der Annahme, dass die Konzentration C in V gleich der Konzentration der Probenluft  $C_{\text{out}}$  ist, ergibt sich:

$$V \frac{dC}{dt} = A_0 \times F_{\text{surface}} - Q \times C, \quad (12)$$

und formt man Gleichung 12 nach der gesuchten Flussrate aus dem eingeschlossenen Boden und/oder der Pflanze ( $F_{\text{surface}}$ ) um, so erhält man:

$$F_{\text{surface}} = \frac{V}{A_0} \frac{dC}{dt} + \frac{Q}{A} \times C. \quad (13)$$

Löst man die inhomogene Differentialgleichung erster Ordnung (Gleichung 13), mit der Annahme dass  $F_{\text{surface}}$  über den Probenahmezeitraum hinweg konstant ist, nach  $C(t)$  auf, erhält man Gleichung 14, wobei  $C_{0,\text{ambient}}$  [Masse  $m^3$ ] der Umgebungsluftkonzentration zum Zeitpunkt  $t=0$  entspricht.

$$C(t) = \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} + \left( C_{0,\text{ambient}} - \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} \right) \times \exp\left(-\frac{Q}{V} \times t\right) \quad (14)$$

Die Kammerluft wird mit Flussrate  $Q$  innerhalb des Probenahmezeitintervalls ( $t$ ) durch das Adsorptionsröhrchen gepumpt. Dabei ist die absolute Masse ( $m_{\text{sample}}$ ) auf der Falle geteilt durch das Probenahmevolumen ( $V_{\text{sample}}$ ) gleich der mittleren Konzentration ( $C_{\text{sample}}$ ) der Zielkomponenten während  $t$  (Gleichung 15).

$$\langle C_{\text{sample}} \rangle = \frac{\langle m_{\text{sample}} \rangle}{V_{\text{sample}}} = \frac{\langle m_{\text{sample}} \rangle}{Q \times t} \quad (15)$$

Wenn  $t$  der Probenahmezeit entspricht, dann ist  $C_{\text{sample}}$  gleich dem Zeitmittel über  $C(t)$  (Gleichung 14) über das Probenahmezeitintervall  $[0, T]$  (Gleichung 16).

$$\langle C_{\text{sample}} \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T [C(t)] dt = \frac{1}{T} \int_0^T \left[ \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} + \left( C_{0,\text{ambient}} - \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} \right) \times \exp\left(-\frac{Q}{V} \times t\right) \right] dt \quad (16)$$

Die Lösung dieses Integrals ergibt  $C_{\text{sample}}$  während  $t$  (Gleichung 17).

$$\langle C_{\text{sample}} \rangle = \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} - \frac{V}{Q \times T} \left( C_{0,\text{ambient}} - \frac{A \times F_{\text{surface}}}{Q} \right) \times \left[ \exp\left(-\frac{Q}{V} \times T\right) - 1 \right] \quad (17)$$

Löst man Gleichung 17 nach  $F_{\text{surface}}$  auf, erhält man:

$$F_{\text{surface}} = \frac{Q}{A} \times \frac{\langle C_{\text{sample}} \rangle + C_{0,\text{ambient}} \times \frac{V}{Q \times T} \left[ \exp\left(-\frac{Q}{V} \times T\right) - 1 \right]}{1 + \frac{V}{Q \times T} \left[ \exp\left(-\frac{Q}{V} \times T\right) - 1 \right]}. \quad (18)$$

Führt man nun die Austauschzeit ( $\tau_{\text{exchange}}$ ) ein, welche benötigt wird, um  $V$  bei  $Q$  einmal über das Adsorptionsröhrchen zu pumpen,

$$\tau_{exchange} = \frac{V}{Q}, \quad (19)$$

dann erhält man die Gleichung zur Berechnung von  $F_{surface}$  der neu entwickelten geschlossenen dynamischen Kammer:

$$F_{surface} = \frac{Q}{A} \times \frac{\langle C_{sample} \rangle + C_{0,ambient} \times \frac{\tau_{exchange}}{T} \left[ \exp\left(-\frac{\tau_{exchange}}{T}\right) - 1 \right]}{1 + \frac{\tau_{exchange}}{T} \left[ \exp\left(-\frac{\tau_{exchange}}{T}\right) - 1 \right]}. \quad (20)$$

Führt man nun die Konstante k ein:

$$k = \frac{\tau_{exchange}}{T} \left[ \exp\left(-\frac{\tau_{exchange}}{T}\right) - 1 \right], \quad (21)$$

und setzt k zur Vereinfachung in Gleichung 20 ein, so erhält man:

$$F_{surface} = \frac{Q}{A} \times \frac{\langle C_{sample} \rangle + C_{0,ambient} \times k}{1 + k}. \quad (22)$$

Die hergeleitete Gleichung gilt zusammenfassend nur unter den folgenden Annahmen:

1. Es gibt keine Wandeffekte innerhalb der Kammer, d.h. keine Adsorption bzw. Desorption oder Kondensation der Zielkomponenten an oder von den Wänden in der Kammer,
2. es gibt keine chemischen Senken oder Quellen der Zielkomponenten innerhalb der Kammer,
3. die Zielkomponenten werden zu 100 % auf dem Adsorptionsmaterial gebunden,
4. es liegt eine komplette interne Durchmischung der Kammerluft vor, d.h. die Konzentration der abgepumpten Luft entspricht der Konzentration in der Kammer und
5. die Flussrate ist über die Zeit konstant.

Um die Emissionsraten der Halomethane aus den Halophyten ( $F_{surface(sample:halophyt / soil / ambient)}$ ) bestimmen zu können, wurden die Probenahmen so geplant, dass parallel zu jeder Halophytenbeprobung nur der Boden in direkter Nachbarschaft beprobt wurde ( $F_{surface(control: soil / ambient)}$ ). Subtrahiert man die Flussraten in der Kammer, die nur den Boden

überdeckt, von der Flussrate in der Kammer mit Halophyt und dem Boden, dann erhält man die Flussraten aus dem Halophyt (Gleichung 23).

$$F_{\text{halophyt}} = F_{\text{surface(sample:halophyt/soil/ambient)}} - F_{\text{surface(control:soil/ambient)}} \quad (23)$$

Setzt man nun die Gleichung 22 in 23 ein, so erhält man:

$$F_{\text{halophyt}} = \frac{Q_{\text{sample}}}{A_{\text{sample}}} \times \frac{\langle C_{\text{sample}} \rangle + C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k} - \frac{Q_{\text{control}}}{A_{\text{control}}} \times \frac{\langle C_{\text{control}} \rangle + C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k}, \quad (25)$$

und mit

$$\frac{Q_{\text{sample}}}{A_{\text{sample}}} = \frac{Q_{\text{control}}}{A_{\text{control}}} = \frac{Q}{A} \quad (25)$$

erhält man:

$$F_{\text{halophyt}} = \frac{Q}{A} \times \left( \frac{\langle C_{\text{sample}} \rangle + C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k} - \frac{\langle C_{\text{control}} \rangle + C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k} \right). \quad (26)$$

Vereinfacht man die Gleichung 26:

$$F_{\text{halophyt}} = \frac{Q}{A} \times \left( \frac{\langle C_{\text{sample}} \rangle}{1+k} + \frac{C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k} - \frac{\langle C_{\text{control}} \rangle}{1+k} - \frac{C_{0,\text{ambient}} \times k}{1+k} \right), \quad (27)$$

so lassen sich die Flussraten aus dem Halophyt ohne Kenntnis der Hintergrundkonzentration ( $C_{0,\text{ambient}}$ ) wie folgt berechnen:

$$F_{\text{halophyt}} = \frac{Q}{A} \times \left( \frac{\langle C_{\text{sample}} \rangle}{1+k} - \frac{\langle C_{\text{control}} \rangle}{1+k} \right). \quad (28)$$

### 2.4.2 Berechnung der Flussraten in einer statischen Kammer

Die Flussraten aus dem Halophyt in einer klassischen statischen Kammer lassen sich ohne Kenntnis der Hintergrundkonzentration ( $C_{o,ambient}$ ) wie folgt berechnen ( $\Delta t$  = Inkubationszeit):

$$F_{halophyt} = \frac{m_{sample} - m_{control}}{\Delta t \times A} \quad (29)$$

### 2.4.3 Berechnung der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte

Als Standard zur Berechnung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte dient der Vienna-Pee Dee Belemnit (V-PDB). Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert einer Komponente gibt das Verhältnis des  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Verhältnisses der Probe zu dem des V-PDB-Standards in Promille (‰) wieder.

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Proben werden wie folgt berechnet:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{Probe}} = \left[ \frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{Probe}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}_{\text{V-PDB}})} - 1 \right] \times 1000 \text{ ‰} \quad (30)$$

### 3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Felduntersuchungen im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer

##### 3.1.1 Projekt

Die Arbeiten im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer fanden im Rahmen des DFG-Projektes „Emission und Dynamik natürlich gebildeter halogener Kohlenstoffverbindungen an deutschen Küsten (HALOK)“ statt.

Im Mittelpunkt von HALOK steht die Frage, inwieweit die Küstengebiete Norddeutschlands eine signifikante Quelle für leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe (LHKW), insbesondere für Halomethane, auf regionaler und globaler Ebene darstellen.

Halophyten, Algen, Mikroorganismen und Böden der Küstenregionen sind potentielle natürliche Quellen für diese Verbindungen (Varner et al., 1999; Yokouchi et al., 2000; Butler, 2000; Harper, 2000; Rhew et al., 2000; Dimmer et al., 2001; Bill et al., 2002; Christof, 2002; Manley et al., 2006; Valtanen et al., 2009). Die Verbindungen werden entweder biotisch (White, 1982; Wever et al., 1987; Wuosma & Hager, 1990; Walter & Ballschmiter, 1991, 1992; Urhahn & Ballschmiter, 1998; Ni & Hager, 1999; Manley, 2002; Rhew et al., 2003) und/oder abiotisch (Keppler et al., 2000; Hamilton et al., 2003; Wishkerman et al., 2008) gebildet. Trotz dieser Kenntnisse sind weder die einzelnen Quellen, ihre Emissionsraten und deren natürliche Einflussfaktoren (z.B. Lichteinstrahlung, Temperatur und Salzgehalt des Bodens) noch die Bildungs- und/oder Abbauprozesse eindeutig geklärt. Weitere Untersuchungen zur Klärung dieser Fragen sind notwendig, um den Beitrag der Küstengebiete zum globalen LHKW-Haushalt zu bestimmen.

Die Ziele dieser Arbeit im Rahmen des Projektes HALOK waren:

- die Etablierung einer geeigneten Analysenmethode und Probenahmestrategie;
- die Identifizierung von LHKW und die Quantifizierung der emittierten Halomethane zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten im Feld;
- die Bestimmung der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotopenverhältnisse der emittierten Halomethane zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten im Feld.

Eng verknüpft mit dieser Doktorarbeit wurde eine Diplomarbeit (Angelstorf, 2009) im Fach Biologie am Institut für Biogeochemie und Meereschemie (IfBM) und am Department Biologie an der Universität Hamburg (UHH) im Rahmen von HALOK angefertigt. In Modellversuchen wurde während dieser Arbeit der Einfluss von Umweltparametern auf die Emissionen von Halomethanen durch Pflanzen aus norddeutschen Salzmarschen im

## Ergebnisse und Diskussion

Gewächshaus untersucht. Die erzielten Ergebnisse dienen dem Vergleich von Feld- und Laborversuchen und zur Diskussion der Variabilitäten in den Emissionsdaten.

Des Weiteren wurde in Kooperation mit dem Institut für Bodenkunde (IfB/UHH) und dem Biozentrum Klein Flottbek (UHH) eine Diplomarbeit (Vanselow-Algan, 2008) angefertigt, in der das Untersuchungsgebiet im Sönke-Nissen-Koog vegetationskundlich und bodenchemisch beschrieben wird. Diese Arbeit bildet nicht nur eine wichtige Grundlage zur Quantifizierung der Emissionen, sondern ist auch Ausgangspunkt zur Diskussion des Einflusses von Standort- und Umweltfaktoren auf die Emissionen von Halomethanen aus Salzwiesen.

**Das Hauptziel dieser Arbeiten im Rahmen des Projektes HALOK war es, aus den gewonnenen Daten die jährlichen Emissionen an Chlormethan, Brommethan und Iodmethan aus norddeutschen Salzmarschen abzuschätzen, um diesen regionalen Beitrag der Halomethane aus Küstengebieten der gemäßigten Breiten im globalen Halomethan-Budget quantifizieren zu können.**

Es wurden sechs Feldkampagnen (Tab. 3.1.1.1) in den Salzwiesen des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer durchgeführt.

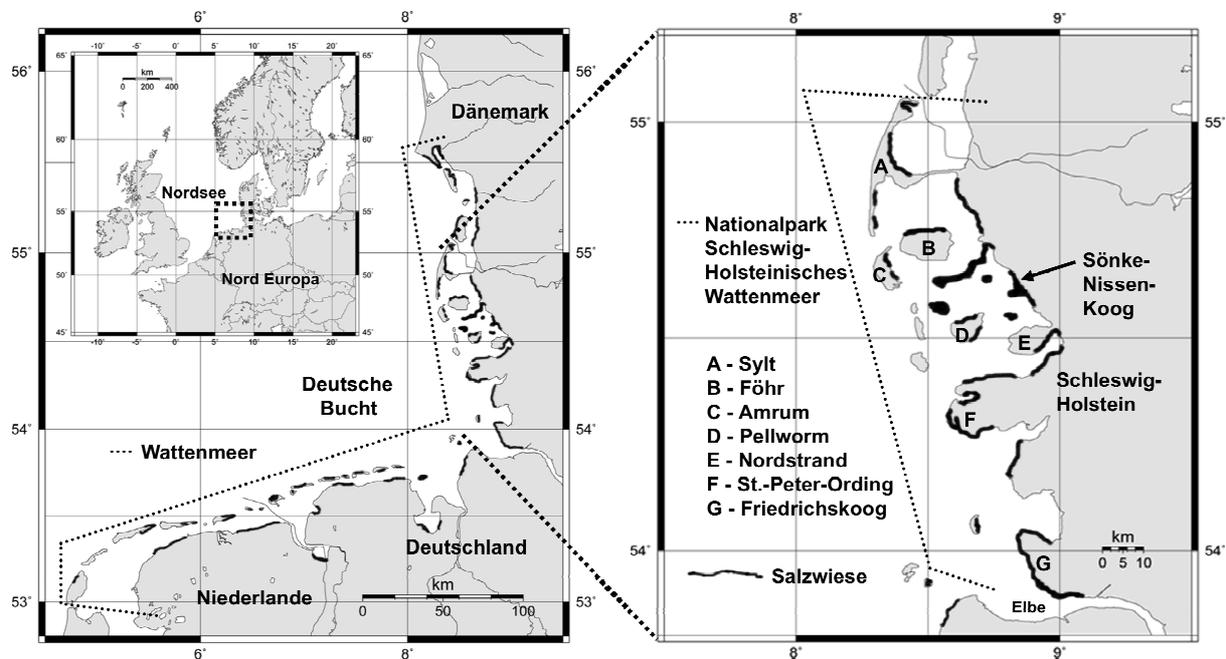
**Tab. 3.1.1.1:** *Feldkampagnen in den Salzwiesen des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer. Sönke-Nissen-Koog (SNK); Friedrichskoog (FRK)*

Probenahmeort	Zeitraum
SNK	Mai 2007
FRK	Juli 2007
SNK	August 2007
SNK	Oktober 2007
SNK	Mai 2008
SNK	September 2008

Dabei wurde die Probenahmestrategie kontinuierlich verbessert und den Bedürfnissen im Feld angepasst. Dies war in erster Linie das Ziel der Probenahme im Juli 2007, welche aus Zeitgründen in Friedrichskoog durchgeführt wurde, da sich dieser Standort näher am IfBM befindet. Im Oktober 2007 fanden erste Feld- und Laborstudien zur Etablierung einer geeigneten Strategie für die Bestimmung von Isotopenwerten statt. Methodische und analytische Probleme bei der Erhebung der Isotopendaten konnten jedoch erst im Sommer 2008 durch die Arbeitsgruppe gelöst werden. Es liegen daher für diese Arbeit nur Isotopendaten aus der Kampagne vom September 2008 vor.

### 3.1.2 Untersuchungsgebiet

Die Anpassung der analytischen Methode zur Bestimmung von LHKW unter Feldbedingungen und die Etablierung einer geeigneten Probenahmestrategie wurde auf einer Salzwiese im Vorland Friedrichskoog (G, im rechten Abschnitt von Abb. 3.1.2.1) durchgeführt. Diese Fläche hatte sich schon in Vorgängerprojekten des IfBM (Christof, 2002) als geeignet erwiesen, verschiedene Untersuchungen an Halophyten, Algen und Böden durchzuführen. Zwei Arbeiten, in denen vorhandene Vegetationsmuster detailliert beschrieben und die Wasser-, Gas-, Salz- und Nährstoffdynamik in diesem Gebiet untersucht werden (Kiehl, 1997; Müller-Thomsen, 1997), sowie die räumliche Nähe zum IfBM waren ausschlaggebend dafür, die Vorversuche in Friedrichskoog durchzuführen.



**Abb. 3.1.2.1:** Links: Nordeuropa und das Wattenmeer. Rechts: Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer an der Nordseeküste Deutschlands. Die schwarzen Küstenbereiche markieren die Salzmarschen. Die Karte ist modifiziert nach Generic Mapping Tools (GMT), publiziert von P. Wessel und W.H.F. Smith, 1995, American Geophysical Union.

[http://www.aquarius.geomar.de/make\\_map.html](http://www.aquarius.geomar.de/make_map.html)

Die Probenahmen im Mai, August und Oktober 2007 sowie im Mai und September 2008 wurden auf einer unbeweideten Salzwiese im Vorland des Sönke-Nissen-Koogs (SNK; 54°37'N, 8°50'E) durchgeführt.

Das Untersuchungsgebiet ist Teil des UNESCO-Weltnaturerbes „Wattenmeer“, dem größten zusammenhängenden tidenbeeinflussten Ökosystem der Welt. Der Lebensraum Wattenmeer erstreckt sich im gesamten Nordseeküstenbereich von Dänemark bis zu den

## Ergebnisse und Diskussion

Niederlanden. Die Salzwiesen bedecken eine Fläche von ca. 459,7 km<sup>2</sup> des gesamten Wattenmeerraumes (Kempf et al., 1987) und über 70 km<sup>2</sup> im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer (Stock et al., 2005).

Die Salzwiesen vor dem nördlichen und südlichen SNK stellen zusammen mit den angrenzenden Salzwiesen der Hamburger Hallig den größten zusammenhängenden Vorlandkomplex im nordfriesischen Teil des Wattenmeeres dar. Die Ausdehnung umfasst einschließlich der *Salicornia*-Fluren 10,47 km<sup>2</sup> (Stock et al., 2005). Im Rahmen des Salzwiesen-Monitorings des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer werden die Salzwiesen seit vielen Jahren gut untersucht (Stock et al., 2005) und auch weiterhin Gegenstand detaillierter vegetationskundlicher Untersuchungen sein.

„Natürliche Lebensraumfaktoren, Überflutungshäufigkeit, Sedimentation, Extremwetterlagen und die Beweidung beeinflussen die Vegetationsverteilung und formen das einzigartige Bild tidenbeeinflusster Salzmarschregionen“ (Stock et al., 2005). Einen Eindruck vom vielfältigen Erscheinungsbild der Salzwiesen im schleswig-holsteinischen Wattenmeer soll die Abbildung 3.1.2.2 vermitteln. „Das Aussehen der Salzwiesen reicht vom kurzgefressenen, intensiv von Schafen beweideten Rasen über blühende Fluren bis hin zu ausgedehnten Queller (*Salicornia* sp.) –flächen im Watt“ (Stock et al., 2005). Aus den Bildern wird besonders der Einfluss der Beweidung auf die Vegetation in den Fluren deutlich. Dieser Zusammenhang wurde in der Diplomarbeit von Marion Vanselow-Algan (2008) am IfB untersucht. Ein sehr wichtiges Resultat ihrer Arbeit ist, dass die Abnahme der Artenvielfalt ein deutlicher Effekt der Stilllegung von Vorlandflächen ist.

Das Untersuchungsgebiet gehört zu der Gruppe der Vorlandsalzwiesen. Diese sind das Resultat von Landgewinnungsmaßnahmen, wodurch sich semi-natürliche Salzwiesen mit einer bestimmten Zonierung und Vegetationsverteilung entwickeln konnten.

Vorlandsalzwiesen werden in die *Salicornia*-Zone (Pionierzone), in die *Puccinellia*-Zone (untere Salzwiese) und in die *Festuca*-Zone (obere Salzwiese) unterteilt (Abb. 3.1.2.3). Die mit jedem Hochwasser überflutete *Salicornia*-Zone wird von den Halophyten *Salicornia* sp. und *Spartina anglica* dominiert. Typische Halophyten der *Puccinellia*-Zone sind *Puccinellia maritima* und *Aster tripolium*. Die *Festuca*-Zone wird von *Festuca rubra*, *Atriplex portulacoides* (Synonym: *Halimione portulacoides*) und *Agropyron junceum* (Künnemann & Gad, 1997; Stock et al., 2005) dominiert. Da die *Puccinellia*-Zone zum Teil und die *Festuca*-Zone über dem mittleren Hochwasserspiegel liegen, ist die Überflutungshäufigkeit abhängig von der Anzahl an Sturmfluten und Spring-Tiden. Daher ist die Überflutung in diesen beiden Zonen viel geringer als in der *Salicornia*-Zone. Das mittlere Hochwasser liegt bei 1,57 m über normal null und der Tidenhub beträgt im Durchschnitt 3,27 m (Dahl, 2000). Die netto Sedimentationsrate beträgt in den Zonen über dem mittleren Hochwasser 1 cm pro Jahr und schwankt im Watt zwischen 1,4 und 2,2 cm pro Jahr (Kiehl et al., 2003).

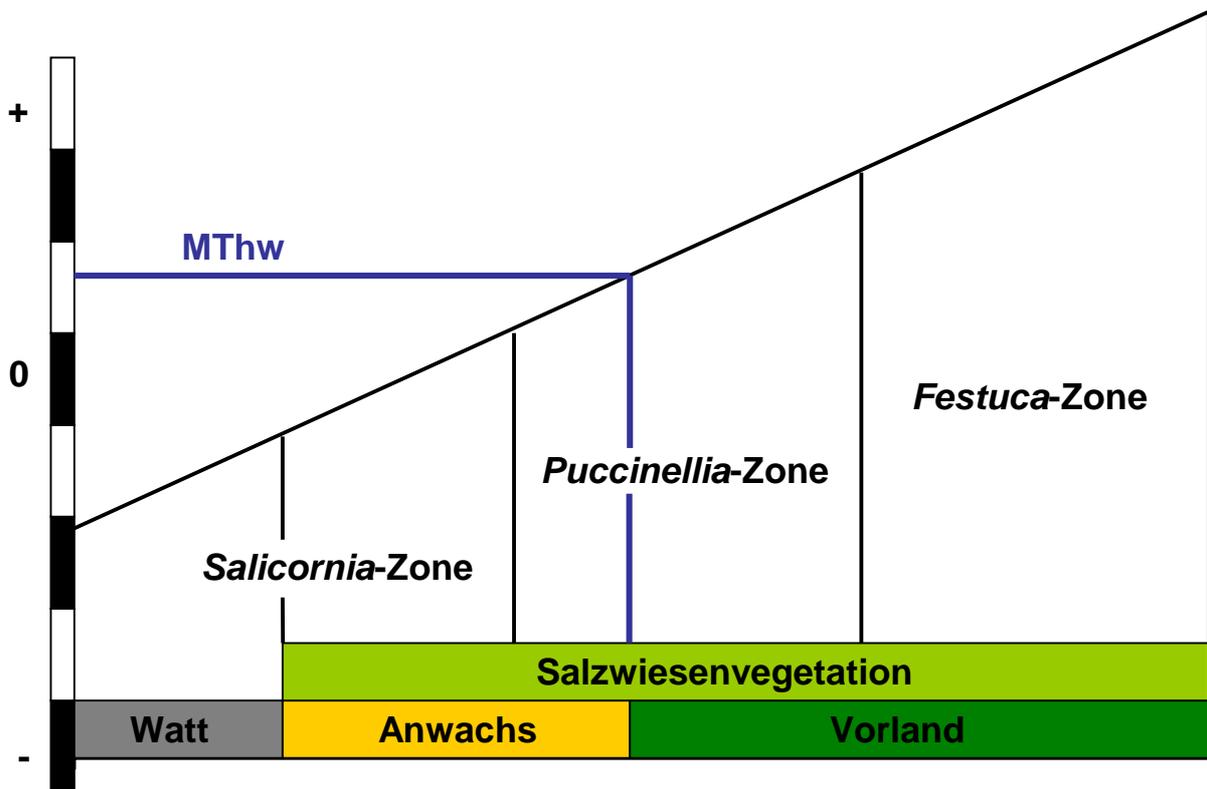


**Abb. 3.1.2.2:** Vielfältiges Erscheinungsbild der Salzwiesen im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer. Links oben: Quellerfläche (*Salicornia* sp.) im Watt – Friedrichskoog. Rechts oben: Symmetrische Vorlandstruktur mit intensiver Entwässerung und Beweidung – Friedrichskoog. Links unten: Strandflieder (*Limonium vulgare*) auf einer unbeweideten Salzwiese – Sönke-Nissen-Koog. Rechts unten: Queller (*Salicornia* sp.) im Herbst (rote Vegetation) im Vorland einer unbeweideten Salzwiese – SNK. Fotos oben: Copyright IfBM. Fotos unten: Copyright Martin Stock.

Vorlandsalzwiesen machen ca. 70 % der Salzwiesen im gesamten Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer aus (Stock et al., 2005). Demzufolge repräsentiert das gewählte Untersuchungsgebiet eine typische norddeutsche Salzwiese. *Salicornia* sp., *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica*, *Puccinellia maritima* wurden wegen ihrer bekannten Fähigkeit LHKW zu bilden (Rhew et al., 2000; Christof, 2002; Manley et al., 2006) und wegen ihrer Dominanz an norddeutschen Küsten zur Beprobung ausgewählt. Die Salzwiesen an der Westküste von Schleswig-Holstein werden ausführlich im Salzwiesen-Atlas beschrieben (Stock et al., 2005).

In der Diplomarbeit von Marion Vanselow-Algan (2008) werden die Ergebnisse aus dem Vergleich einer unbeweideten mit einer beweideten Fläche im Deichvorland des SNK ausführlich diskutiert. Da die Beweidung einen erheblichen Einfluss auf die Vegetationsverteilung in Salzwiesen hat, sind die Kenntnisse dieser Unterschiede von großer Bedeutung in Hinblick auf die Abschätzung der Emissionen von LHKW aus den Salzwiesen.

Das Klima im Wattenmeer ist gemäßigt. Die mittlere Jahrestemperatur beträgt 10,3 °C, die mittlere Jahresniederschlagsmenge beträgt 1213 mm und die mittlere Jahressonnenscheindauer beträgt 2302 h im Zeitraum 2005 bis 2009 an der Wetterstation in Hattstedt (54°32'N, 09°03'O; die Daten wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) zur Verfügung gestellt, <http://www.dwd.de>). Die Wetterstation in Hattstedt wurde gewählt, da im Untersuchungsgebiet keine Wetterstation betrieben wird und sich Hattstedt räumlich am dichtesten zum Untersuchungsgebiet (ca. 5 km südöstlich) befindet.



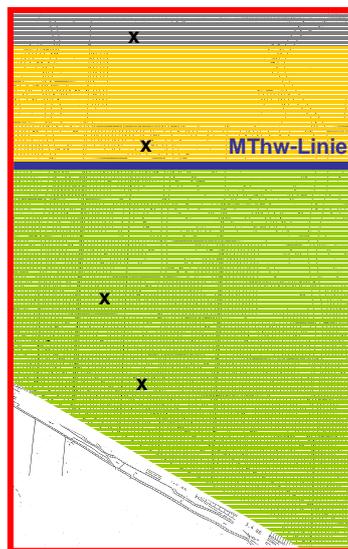
**Abb. 3.1.2.3:** Salzwiesenzonierung in Abhängigkeit von Überflutungshäufigkeit und Mittlerem Tidenhochwasser (MThw). Die Graphik zeigt ebenfalls die unterschiedliche Begriffsbestimmung. Eine Salzwiese ist gekennzeichnet durch Salicornia-Zone (Pionierzone) sowie Puccinellia-Zone (untere Salzwiese) und Festuca-Zone (obere Salzwiese). Die Puccinellia-Zone kommt auch unterhalb des MThw vor. Entsprechend der Küstenterminologie ist das Vorland anders definiert. Es reicht seewärts bis zur MThw-Linie. Der darunter liegende Bereich wird als Anwachs bezeichnet (Stock et al., 2005).

### 3.1.3 Probennahmestrategie

Die Beprobung verschiedener Halophyten, des Bodens und der Atmosphäre erfolgte mit der im Abschnitt zwei vorgestellten Methode. In der Abbildung 3.1.3.1 sind die verschiedenen Probennahmepunkte in der Salzwiese mit x gekennzeichnet, an denen über dem gesamten

## Ergebnisse und Diskussion

Zeitraum insgesamt 187 Proben genommen wurden. Im Watt (Abb. 3.1.3.1: grau) wurden *Salicornia europaea*, das Watt und die Atmosphäre bei Ebbe beprobt. Vom Watt bis zur MThw-Linie erstreckt sich der Anwachs (Abb. 3.1.3.1: gelb). In diesem Bereich dominiert *Spartina anglica* und hat nahezu alle anderen Halophyten verdrängt. Demzufolge wurden dort *Spartina anglica*, der Boden und die Atmosphäre bei Ebbe beprobt. Das Vorland erstreckt sich entsprechend der Küstenterminologie vom Deich bis zur MThw-Linie. Dominiert wird dieser Teil von den Halophyten *Salicornia sp.*, *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides* und *Puccinellia maritima*, welche zusammen mit dem Boden und der Atmosphäre beprobt wurden.



**Abb. 3.1.3.1:** Untersuchungsfläche im SNK. Die graue Fläche markiert das Watt, die gelbe Fläche markiert den Anwachs und die grüne Fläche markiert das Vorland. Die blaue Linie symbolisiert die MThw-Linie. Die Probenahmeorte sind durch ein x gekennzeichnet.

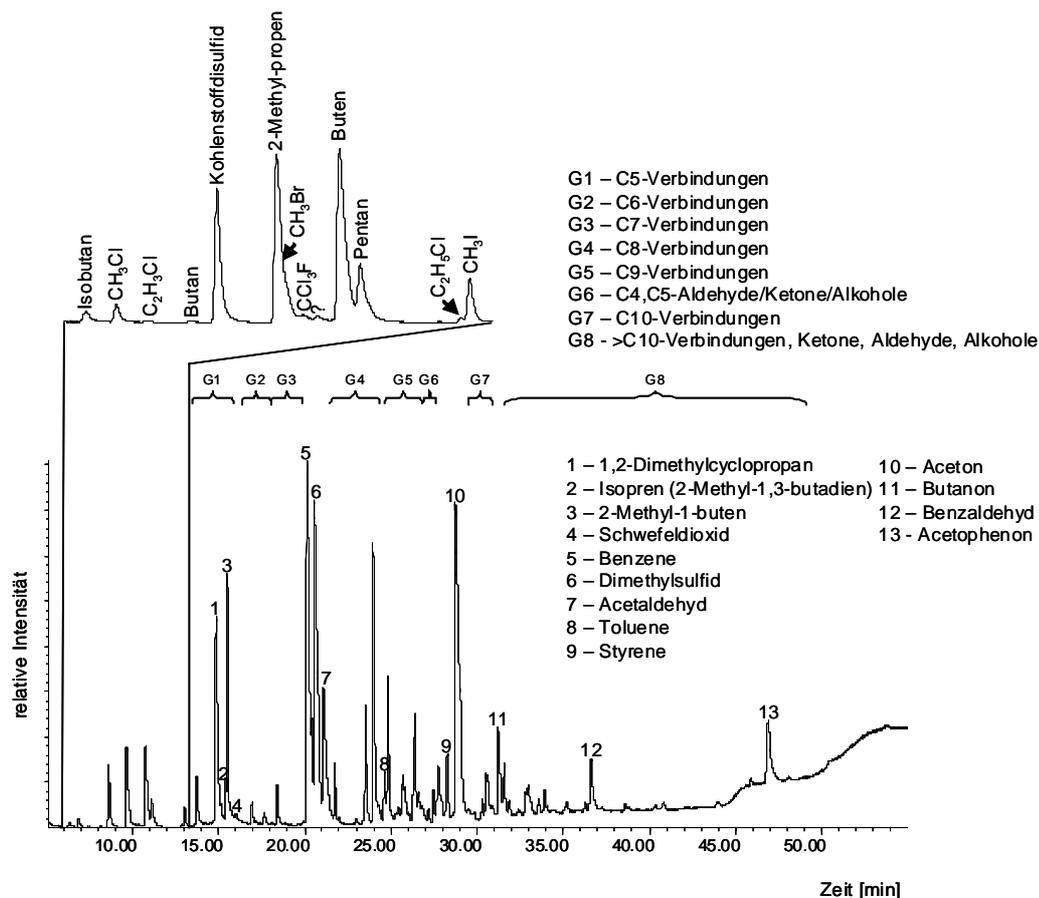
### 3.1.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen

Im Anhang sind die Probenahmeprotokolle und die Ergebnisse aller im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer genommenen Proben aufgeführt. Insgesamt wurden anhand von 434 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)-Messungen (Standards, Blindwerte, Proben) der Gehalt an Monohalomethanen aus 187 Kammer- und Luftproben quantifiziert und die emittierten leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe identifiziert. Neben den Monohalomethanen Chlormethan, Brommethan und Iodmethan konnten bei den Untersuchungen viele weitere LHKW und andere leichtflüchtige Komponenten nachgewiesen werden. Im Totalionenchromatogramm (TIC) werden diese anhand ihrer relativen Retentionszeiten (Tab. 3.1.4.1) identifiziert. Durch Extraktion einer bestimmten Masse, welche charakteristisch für den Analyten ist, erhält man aus dem TIC ein extrahiertes

## Ergebnisse und Diskussion

Ionenchromatogramm (EIC). Der extrahierte chromatographische Peak ist dann ein Indiz für das Vorhandensein des Analyten. Durch den Vergleich der aufgezeichneten Massenspektren mit denen von Standards und der Nist-Spektrenbibliothek (NIST) können die Analyten schließlich zusammen mit den charakteristischen Massen aus dem EIC und den relativen Retentionszeiten aus dem TIC identifiziert werden.

In Abbildung 3.1.4.1 ist beispielhaft für die detektierten Substanzen aller Emissionsproben das TIC der von *Salicornia europaea* am 08.08.2007 um 16:48 Uhr (Datei: pt8-100807-04.d) emittierten LHKW und anderer leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe dargestellt.



**Abb. 3.1.4.1:** Typisches TIC der LHKW und anderer leichtflüchtiger Komponenten abgegeben von *Salicornia europaea* am 08.08.2007 um 16:48 Uhr (Datei: pt8-100807-04.d). X-Achse: 5 - 55 min. Y-Achse: relative Intensität (einheitslos). In G1 - G8 sind Verbindungen zu Gruppen zusammengefasst, da die meisten Einzelpeaks anhand der Nist-Spektrenbibliothek nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Die identifizierten Verbindungen sind den jeweiligen Peaks zugeordnet.

Chlormethan, Brommethan und Jodmethan wurden durch den Vergleich ihrer Retentionszeiten (TIC), ihrer charakteristischen Massen (EIC) und ihrer Massenspektren aus den Proben sowie ihrer jeweiligen Gasstandards identifiziert. Durch den Vergleich der aus den Proben aufgezeichneten Massenspektren mit denen der NIST wurde die Bestimmung der Halomethane zusätzlich abgesichert. Gleiches gilt für Isobutan, Butan, 2-Methylpropen

## Ergebnisse und Diskussion

(Isobuten) und Buten. Alle anderen Verbindungen wurden durch den NIST Massenspektrenvergleich bestimmt. Häufig ergibt dieser Vergleich kein eindeutiges Ergebnis. In diesen Fällen wurden die Verbindungen Gruppen zugeordnet, wobei die Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül ausschlaggebend war. Die Verbindungsklassen der Alkane, Alkene, Cycloalkane, Cycloalkene, Aldehyde, Ketone und Säuren wurden dann den Gruppen nach der Summe der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome untergeordnet.

Normalerweise eluiert Isobutan vor Chlormethan. In einigen Proben mit sehr hoher Isobutankonzentration wurden jedoch beide Analyten nur teilweise voneinander getrennt. Gleiches traf für 2-Methyl-propen und Brommethan zu. In diesen Fällen war eine Identifizierung nur über das EIC möglich. Aufgrund möglicher Co-elutionen wurden die Halomethangehalte mit dem EIC quantifiziert.

Neben Chlormethan, Brommethan und Iodmethan konnten weitere halogenierte C<sub>1</sub>- und C<sub>2</sub>-Verbindungen in den Gasproben identifiziert werden. Chlorethen, Trichlorfluormethan (CFC-11) und Chlorethan traten am häufigsten auf. Dichlormethan und Chloroform konnten in dem dargestellten Beispiel (Abb. 3.1.4.1) nicht nachgewiesen werden. Diese beiden Verbindungen wurden dennoch in sehr vielen weiteren Proben gefunden.

Bei den Untersuchungen der Emissionsproben konnten die leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffe Isobutan, Butan, 2-Methyl-propen, Buten, Pentan, Dimethylcyclopropan, 2-Methyl-1,3-butadien (Isopren), 2-Methyl-1-buten, Benzene, Acetaldehyd, Toluene, Styrene, Aceton, Butanon, Benzaldehyd und Acetophenon identifiziert werden.

Schwefelhaltige Verbindungen wie Kohlenstoffdisulfid, Schwefeldioxid und Dimethylsulfid wurden in sehr großen Mengen nachgewiesen. Schwefeldioxid ist eine Verunreinigung (Leerwertsubstanz), die ebenfalls bei konditionierten Adsorbensröhrchen zu finden ist. Nach Angaben des Carboxen Herstellers Supelco taucht Schwefeldioxid bei den meisten Carboxen-Adsorbensanalysen auf und wird bei der Thermodesorption durch Hitze aus dem Carboxen freigesetzt (Supelco, Technical Support). Dieser Effekt konnte anhand der Analysen in unserem Labor ebenfalls bestätigt werden. Da Schwefeldioxid als Leerwertsubstanz in allen Proben nachgewiesen werden konnte, beziehen sich die relativen Retentionszeiten darauf.

Die Gruppe G1 repräsentiert C-5 Strukturisomere, z.B. Methylbuten, Penten, Dimethylcyclopropan und Ethylcyclopropan. Die Gruppen G2 bis G5 und G7 fassen die C-6 bis C-10 Strukturisomere zusammen. In G6 sind C-4 und C-5 Aldehyde, Ketone und Alkohole vertreten. Die Alkane, Cycloalkane, Alkene, Aldehyde, Alkohole und Ketone mit zehn und mehr Kohlenstoffatomen sind in der Gruppe G8 vertreten.

Das Vorkommen, die natürlichen und anthropogenen Quellen und die Senken der LHKW und anderer leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe wurden bereits in Kapitel 1 erwähnt. Da der Fokus dieser Arbeit auf die Halomethane Chlormethan, Brommethan und Iodmethan

## Ergebnisse und Diskussion

ausgerichtet ist, wurden die anderen Verbindungen nicht eingehender untersucht. Es sei an dieser Stelle auf das Buch „Volatile Organic Compounds in the Atmosphere“ (Koppmann) und die in diesem Buch zitierten Publikationen verwiesen. Die Autoren dieser Arbeiten befassen sich umfassend mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre und vermitteln einen tiefen Einblick in dieses weitgefächerte Thema.

**Tab. 3.1.4.1:** Relative Retentionszeiten [min] der identifizierten Analyten im TIC.

Analyt	relative Retentionszeit [min]
Isobutan	-9,34
Chlormethan	-8,81
Chlorethen	-8,27
Butan	-7,51
Kohlenstoffdisulfid	-7,06
2-Methyl-propen	-6,03
Brommethan	-5,85
Trichlorfluormethan	-5,57
Buten	-4,93
Pentan	-4,57
Chlorethan	-2,83
Iodmethan	-2,67
1,2-Dimethylcyclopropan	-0,84
Isopren	-0,27
2-Methyl-1-buten	-0,19
Schwefeldioxid	0
Benzene	4,44
Dimethylsulfid	4,88
Acetaldehyd	5,41
Toluene	8,04
Styrene	12,58
Aceton	13,06
Benzaldehyd	20,92
Acetophenon	31,19

### 3.1.4.1. Monohalomethanemissionen

#### Felduntersuchungen im Mai 2007:

Während der Probenahme vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007 wurden die Monohalomethanemissionen der Halophyten *Atriplex portulacoides*, *Salicornia europaea* und *Spartina anglica* zu unterschiedlichen Tageszeiten bestimmt. Die Protokolle dieser Feldkampagne sind in der Tabelle 1 im Anhang zusammengefasst.

Es wurden immer zwei Halophyten einer Spezies gleichzeitig beprobt. Um die Monohalomethanemissionen der beprobten Halophyten berechnen zu können, wurde in

## Ergebnisse und Diskussion

direkter Nachbarschaft zu den Halophyten der nicht bewachsene Boden (BLW = Blindwertprobe) beprobt. Diese BLW wurden direkt im Anschluss an die Pflanzenbeprobung genommen, da nicht genügend Probenahmesysteme zur Verfügung standen, um eine zeitgleiche Beprobung durchzuführen. Die aus der Blindwertbeprobung resultierenden Konzentrationen der Monohalomethane gehen als die Konzentrationen  $C_{\text{control}}$  und die aus der Halophytenbeprobung resultierenden Konzentrationen der Monohalomethane gehen als die Konzentrationen  $C_{\text{sample}}$  in die Formel zur Flussberechnung von Monohalomethanen aus Halophyten ein (siehe Kapitel 2 Gleichung 28). Die Messgrößen Durchfluss, Probenahmenvolumen, Kammervolumen und Kammerfläche, welche ebenfalls zur Flussberechnung benötigt werden, sind in der Tabelle 1 im Anhang dokumentiert.

Das Messprotokoll, die Messwerte, die Konzentrationen, die Nachweisgrenze und die Bestimmungsgrenze sind in den Tabellen 2 und 3 im Anhang zusammengefasst. Alle Messergebnisse, die unterhalb der Bestimmungsgrenze (BG) liegen, sind rot markiert und alle Messergebnisse, die unterhalb der Nachweisgrenze (NG) liegen, sind grau markiert. Die Ergebnisse, die unterhalb der BG und der NG liegen, wurden zur Berechnung der Flüsse als null angenommen. In den Fällen, in denen  $C_{\text{control}}$  und  $C_{\text{sample}}$  unterhalb der BG und/oder der NG liegen, ist der resultierende Fluss auch unterhalb der BG oder der NG, und dementsprechend gleich null. Grün markierte Ergebnisse haben ein Signifikanzniveau von 95 %, d.h. die Wahrscheinlichkeit, dass die Verbindung in der Probe quantitativ nachweisbar ist, beträgt 95 %.

In der Tabelle 3.1.4.1.1 sind die berechneten Flüsse der Monohalomethane der untersuchten Halophyten dargestellt. Aufgrund der Ergebnisspannweite im ein- bis dreistelligen Bereich wurden die berechneten Flüsse auf ganze Zahlen gerundet. Die Flussraten sind in der Einheit Stoffmenge pro Kammerbodenfläche und Stunde ( $\text{pmol } 0,016\text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) angegeben und mit dem Start der Probenahme und dem zugehörigen Trockengewicht (TG) der beprobten Halophyten genannt.

Die Ergebnisse der statistischen Auswertung der Monohalomethanflussraten der untersuchten Halophyten sind in der Abbildung 3.1.4.1.1 als Box- und Whisker Plots dargestellt und in Tabelle 4 im Anhang zusammengefasst. Box- und Whisker Plots fassen verschiedene robuste Streuungs- und Lagemaße in einer graphischen Darstellung zusammen, so dass schnell ein Eindruck über die Verteilung der Daten im Wertebereich vermittelt wird. Der kleinste Datenwert des Datensatzes wird als Minimalwert bezeichnet und ist durch das untere Ende des Whiskers markiert. Das obere Ende des Whiskers entspricht dem Maximalwert des Datensatzes. Als Spannweite wird der gesamte Wertebereich des Datensatzes bezeichnet und entspricht im Diagramm der Länge des gesamten Boxplots (inklusive Ausreißer). Ausreißer konnten nicht bestimmt werden, da mindestens neun

## Ergebnisse und Diskussion

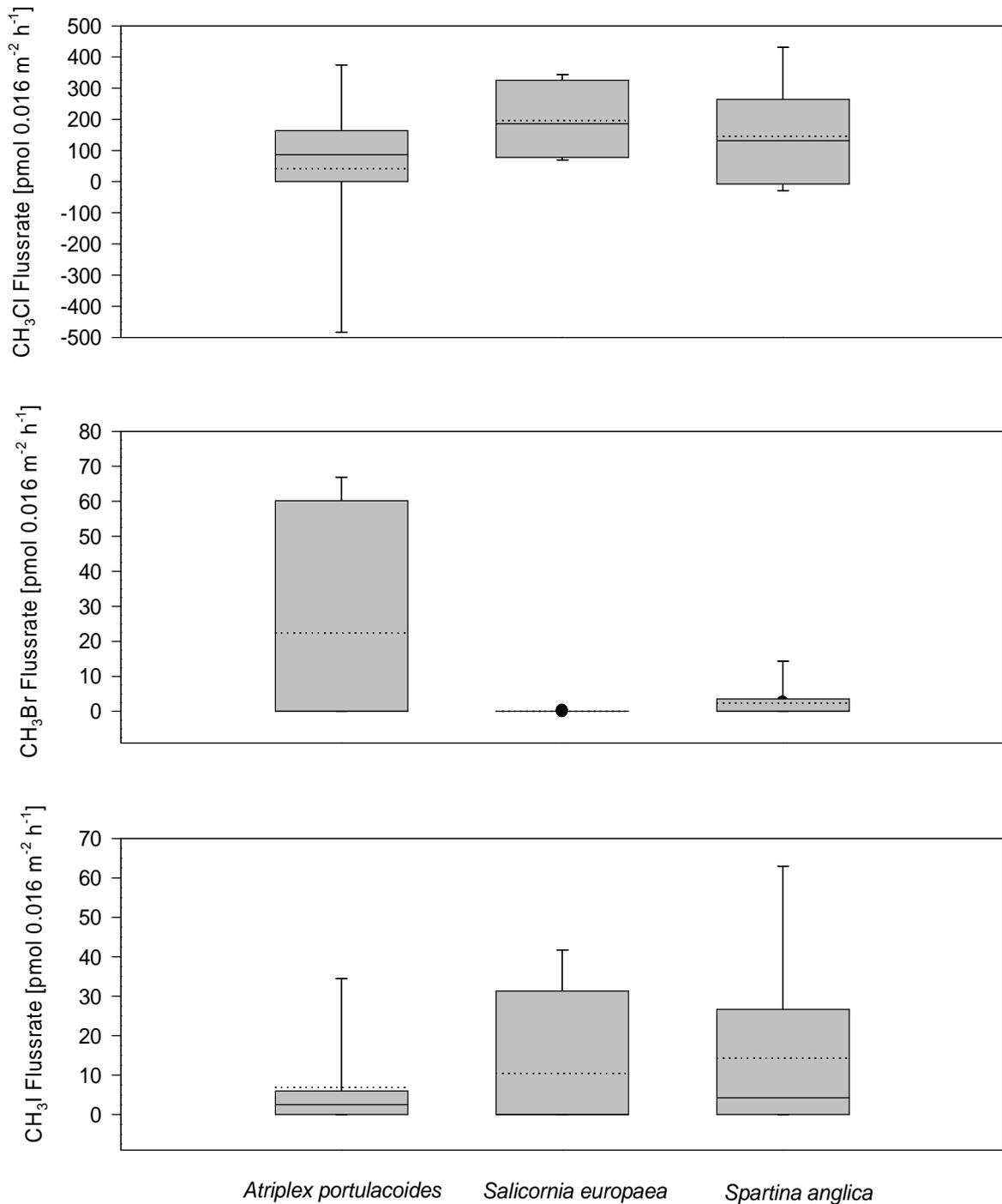
**Tab. 3.1.4.1.1:** Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze; Halimione (portulacoides) ist ein Synonym für *Atriplex portulacoides*.

Probe	Datum [tt.mm.2007]	Zeit [Uhr]	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Halimione 2</i>	29.05.	15:40	36.4	164	60	2
<i>Halimione 1</i>	29.05.	16:43	11.2	149	67	4
<i>Halimione 2</i>	29.05.	16:53	36.4	< NG	< NG	6
<i>Halimione 3</i>	30./31.05.	23:22	7.9	374	30	34
<i>Halimione 4</i>	30./31.05.	23:35	23.7	87	< NG	1
<i>Halimione 3</i>	30./31.05.	00:26	7.9	< BG	< NG	< BG
<i>Halimione 4</i>	30./31.05.	00:41	23.7	-484	< NG	< BG
<i>Salicornia europaea 1</i>	30.05.	09:05	0.2	343	< NG	0
<i>Salicornia europaea 2</i>	30.05.	09:04	0.4	70	< NG	< NG
<i>Salicornia europaea 3</i>	30.05.	18:45	0.3	101	< NG	42
<i>Salicornia europaea 4</i>	30.05.	18:50	0.1	271	< NG	< NG
<i>Spartina anglica 1</i>	31.05.	10:25	1.9	191	< NG	2
<i>Spartina anglica 2</i>	31.05.	10:30	2.7	431	14	63
<i>Spartina anglica 3</i>	31.05.	18:04	5.8	209	< NG	< BG
<i>Spartina anglica 4</i>	31.05.	18:06	11.3	73	< NG	7
<i>Spartina anglica 5</i>	31.05./01.06.	23:55	6.0	< BG	< NG	< BG
<i>Spartina anglica 6</i>	31.05./01.06.	23:55	3.1	-29	< NG	15

Datenpunkte zur Berechnung notwendig sind. In diesem Fall entspricht die Entfernung zwischen dem Minimal- und Maximalwert der Spannweite. Können Ausreißer bestimmt werden, entsprechen die Enden der Whisker dem 10. und 90. Percentil des Datensatzes und die äußersten Ausreißer entsprechen dann dem Minimal- und Maximalwert. Die Ausdehnung der Box wird Quartilabstand genannt und entspricht dem Wertebereich, in dem sich die mittleren 50 % der Daten befinden. Zur Berechnung des Quartilabstandes sind mindestens drei Datenpunkte erforderlich. Das untere Ende der Box, das untere Quartil, beschreibt dass 25 % der Datenwerte kleiner oder gleich diesem Kennwert sind. Das obere Ende der Box, das obere Quartil, beschreibt, dass 25 % der Datenwerte größer oder gleich diesem Kennwert sind. Der Median oder Zentralwert beschreibt die Mitte eines Datensatzes, d.h. 50 % der Datenwerte sind kleiner bzw. größer oder gleich diesem Kennwert. Die Lage des Medians in der Box vermittelt somit einen Eindruck von der Schiefe der den Daten zugrunde liegenden Verteilung. Der Median ist durch die durchgezogene Linie im Boxplot gekennzeichnet. Das arithmetische Mittel, auch Durchschnitt (Mittelwert) genannt, gehört als nicht-robustes Lagemaß eigentlich nicht in einen Box- und Whisker Plot. Der Mittelwert wurde dennoch zur Veranschaulichung des Unterschiedes zum Median und der Verteilung der Daten gegenüber dem Mittelwert im Diagramm als gepunktete Linie oder als schwarzer

## Ergebnisse und Diskussion

Punkt (Brommethanflussrate von *Salicornia europaea*) dargestellt. Gegenüber dem Mittelwert hat der Median den Vorteil, robuster gegen Ausreißer zu sein.



**Abb. 3.1.4.1.1:** Box- und Whisker Plots der Monohalomethanflussraten während der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007 von *Atriplex portulacoides* (*Halimione portulacoides*), *Salicornia europaea* und *Spartina anglica*. Quartilabstand (Box), Spannweite (Whisker), Median (durchgezogene Linie), Mittelwert (gepunktete Linie, schwarzer Punkt).

## Ergebnisse und Diskussion

Besonders gut eignet sich der Median als Lageparameter für nicht normal verteilte Grundgesamtheiten. Aus der Abbildung 3.1.4.1.1 wird deutlich, dass die Monohalomethanflussraten aus den beprobten Halophyten sehr variabel sind. Die Emission von Monohalomethanen wird von vielen voneinander unabhängigen Faktoren beeinflusst (Angelstorf, 2009, siehe auch Kapitel 3). Diese Faktoren sind unter Feldbedingungen jedoch nicht konstant und haben in ihrer Interaktion unterschiedlichste Einflüsse auf die Emission von Monohalomethanen. Des Weiteren stellen die Datensätze nur Momentaufnahmen zu einer bestimmten Zeit mit ganz spezifischen Faktoren dar. Diese Tatsachen rechtfertigen die Annahme einer nicht normalverteilten Grundgesamtheit der ermittelten Ergebnisse.

Die in der Tabelle 1 im Anhang gelb markierten Proben wurden zur Bestimmung von Isotopenwerten der Monohalomethane ausgewählt. Da die Analytik zur Isotopenbestimmung zum damaligen Zeitpunkt noch nicht ausgereift war, die Konzentrationen der gesammelten Monohalomethane auf dem Adsorbens zu gering waren und die Stabilität von Brommethan und Iodmethan auf dem Adsorbens nach wenigen Tagen abnimmt, konnten diese Proben nicht gemessen und ausgewertet werden.

### Felduntersuchungen im Juli 2007:

Bei den Probenahmen am 02. Juli 2007 wurden die Monohalomethanemissionen von *Salicornia europaea* untersucht. Die Protokolle dieser Feldkampagne sind in der Tabelle 5 und 6 im Anhang zusammengefasst.

Die Ergebnisse der Probenahme im Mai 2007 zeigten, dass Brommethan gar nicht und Iodmethan nur in geringen Mengen emittiert wurden. Zusätzlich zeigen erste Laboruntersuchungen zur Bestimmung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Verhältnisses von Monohalomethanen, dass mindestens 1 ng der gesuchten Analyten auf dem Adsorbensröhrchen angereichert werden muss, um verlässliche  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu erhalten. Damit bei zukünftigen Untersuchungen die Emissionen von Brommethan und Iodmethan sowie die Isotopenwerte der Monohalomethane bestimmt werden können, war es notwendig die Konzentration der Analyten in der Kammer durch eine Inkubationsphase zu erhöhen. Während dieser Inkubationsphase gleicht das Probenahmesystem einer klassischen statischen Kammer. Nach Beenden der Inkubationsphase wird die Kammer wie in Kapitel 2 beschrieben beprobt. Es wurden Inkubationszeiten von zwei und sechs Stunden getestet. Da aufgrund der langen Inkubationszeit gegenüber der eigentlichen Probenahmezeit die Kammer einer statischen Kammer gleicht und die zu erwartende Verringerung der Konzentration während der Pumpzeit als sehr gering angenommen wird, kann zur Berechnung der Flussraten nur die im Kapitel 2 hergeleitete Gleichung 29 für statische Kammern benutzt werden. In Tabelle 5 im Anhang sind die Probenahmezeiten und die gesamten Probenahmeprotokolle zusammengefasst.

## Ergebnisse und Diskussion

In Tabelle 3.1.4.1.2 sind die Monohalomethanflussraten von *Salicornia europaea* zusammenfassend dargestellt. Die Beprobung von *Salicornia europaea* 1 und des Blindwertes erfolgte mit einer Kammer, die eine Grundfläche von 0,016 m<sup>2</sup> hat und ein Volumen von 4,72 L einschließt. *Salicornia europaea* 1 wurde von 7:50 Uhr bis 9:50 Uhr für zwei Stunden inkubiert und danach beprobt. Die Probenahmezeit betrug insgesamt 2,3 Stunden. Die Beprobung wurde um 10:20 Uhr wiederholt. Es ist offensichtlich, dass sich die Flussraten bei der Beprobung ab 10:20 Uhr um ca. den Faktor 2 erhöhten. Mit der angewandten Probenahmestrategie konnten erstmals auch hohe Brommethan- und Iodmethanflussraten für *Salicornia europaea* ermittelt werden.

**Tab. 3.1.4.1.2:** Monohalomethanflussraten der untersuchten Halophyten. Datum und Dauer (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze

Probe	Datum [tt.mm.2007]	Zeit [Uhr]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Salicornia europaea</i> 1	02.07.	07:50 - 09:50	239	213	149
<i>Salicornia europaea</i> 1	02.07.	10:20 - 12:20	599	436	290
<i>Salicornia europaea</i> 2	02.07.	10:01 - 16:11	144	< BG	0
<i>Salicornia europaea</i> 3	02.07.	11:00 - 17:00	432	48	112

Die Beprobung von *Salicornia europaea* 2 und 3 erfolgte mit einer Kammer, die eine Grundfläche von 0,071 m<sup>2</sup> hat und ein Volumen von 47,455 L einschließt. *Salicornia europaea* 2 wurde von 10:01 Uhr bis 16:11 Uhr für sechs Stunden inkubiert und danach beprobt. Die Probenahmezeit betrug insgesamt 6,6 h. Die Beprobung von *Salicornia europaea* 3 wurde um 11:00 Uhr gestartet und um 17:00 Uhr beendet. Auch hier betrug die Probenahmezeit 6,6 h. Die Monohalomethanflussraten von *Salicornia europaea* 2 sind deutlich geringer als die Flüsse von *Salicornia europaea* 3.

Ein Konzentrationsvergleich der Monohalomethane in den Kammern ermöglicht einen Rückschluss auf die Effektivität der unterschiedlichen Inkubationszeiten. Die hohen Monohalomethankonzentrationen in den kleinen Kammern mit *Salicornia europaea* 1 zeigen gegenüber den deutlich geringeren Konzentrationen in den großen Kammern mit *Salicornia europaea* 2/3, dass eine zweistündige Inkubation in den kleinen Kammern zu deutlich höheren Konzentrationen führt als eine sechsstündige Inkubation in den großen Kammern. Diese unterschiedlichen Konzentrationen haben keinen signifikanten Einfluss auf die Chlormethanflussraten der unterschiedlichen Kammern, was die Normierung der Flüsse auf 0,016 m<sup>2</sup> (Tab. 3.1.4.1.2) zeigt. Das liegt daran, dass sich der Fluss in der Kammer nicht aus der Konzentration in der Kammer ableitet, sondern von der Menge an Analyt, der pro Zeiteinheit und Flächeneinheit in die Kammer emittiert wird. Die Kammerkonzentrationen, die Messwerte, die NG und die BG sind in Tabelle 7 im Anhang dargestellt. Die Brom- und

## Ergebnisse und Diskussion

Iodmethanflussraten in den großen Kammern mit sechs Stunden Inkubation sind deutlich geringer als die Flussraten in den kleineren Kammern mit zwei Stunden Inkubation. Gründe hierfür könnten die Stabilität und Reaktivität der Analyten sein. Die Eigenschaften der Analyten, ihr mögliches Verhalten in der Kammer und ihr Einfluss auf die Variabilität der Emissionen werden in Kapitel 2 diskutiert.

### Felduntersuchungen im August 2007:

Während der Probenahme vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007 sind die Monohalomethanflussraten von *Salicornia europaea* im Tagesgang untersucht worden. In Tabelle 9 im Anhang sind die gesamten Probenahmeprotokolle zusammengefasst.

**Tab. 3.1.4.1.3:** Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probnahme.

Probe	Datum [tt,mm.2007]	Zeit [Uhr]	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Salicornia europaea</i> 1.1	06.08.	12:53	3.4	402	19	219
<i>Salicornia europaea</i> 1.2	06.08.	16:55	3.4	387	20	237
<i>Salicornia europaea</i> 1.3	06.08.	22:56	3.4	207	21	102
<i>Salicornia europaea</i> 1.4	07.08.	03:54	3.4	105	45	40
<i>Salicornia europaea</i> 1.5	07.08.	08:55	3.4	73	32	132
<i>Salicornia europaea</i> 2.1	07.08.	12:56	6.2	683	108	50
<i>Salicornia europaea</i> 2.2	07.08.	17:00	6.2	365	109	53
<i>Salicornia europaea</i> 2.3	07.08.	23:00	6.2	311	79	23
<i>Salicornia europaea</i> 2.4	08.08.	04:00	6.2	311	72	20
<i>Salicornia europaea</i> 2.5	08.08.	08:59	6.2	256	77	27
<i>Salicornia europaea</i> 3.1	08.08.	12:47	4.2	509	104	209
<i>Salicornia europaea</i> 3.2	08.08.	16:48	4.2	493	205	365
<i>Salicornia europaea</i> 3.3	08.08.	22:55	4.2	230	64	81
<i>Salicornia europaea</i> 3.4	09.08.	04:00	4.2	23	21	36
<i>Salicornia europaea</i> 3.5	09.08.	08:56	4.2	277	88	110

Es wurden an drei aufeinander folgenden Tagen drei Pflanzengruppen der Spezies *Salicornia europaea* nacheinander beprobt. Parallel zu jeder Pflanzenbeprobung wurde eine Blindwertbeprobung (Blank; Kammer + Boden ohne Halophyten) durchgeführt. Um eine möglichst hohe Anzahl an Datenpunkten pro Tag zu erreichen und um mögliche Abbaueffekte während langer Inkubationsphasen zu vermeiden, wurde die ursprüngliche Probenahmestrategie (dynamische geschlossene Kammer) angewendet (siehe Feldkampagne Mai 2007 und Kapitel 2). Außerdem wurden höhere Emissionsraten während dieser Vegetationsphase erwartet, so dass keine Inkubationsphase notwendig war. Im

## Ergebnisse und Diskussion

Anschluss an die drei Tageszyklen wurden alle drei Pflanzengruppen für acht Stunden inkubiert und dann beprobt. *Salicornia europaea* 1 und 2 wurden am Tage inkubiert und beprobt und *Salicornia europaea* 3 in der Nacht. Die Messprotokolle sind in Tabelle 10 und die Ergebnisse in Tabelle 11 im Anhang erfasst. Einige Messwerte für Brommethan der Blindwertmessungen liegen unterhalb der BG bzw. der NG und werden zur Berechnung der Flussraten gleich null gesetzt.

Die Inkubationsversuche über acht Stunden ergaben sehr hohe Monohalomethankonzentrationen. Diese Konzentrationen sind ausreichend, um verlässliche Isotopenwerte zu erhalten. Da aber die methodischen Probleme, geräteseitig, zu diesem Zeitpunkt noch nicht gelöst waren, wurden keine Isotopenwerte bestimmt. Außerdem ergaben die Messungen, dass in der Nacht deutlich weniger Chlormethan und Iodmethan als am Tage angereichert werden. Dieser Trend ist bei Brommethan nicht zu beobachten.

Die berechneten Monohalomethanflussraten für die drei Tageszyklen sind in Tabelle 3.1.4.1.3 genannt. Es sind deutliche Unterschiede in den Flussraten zu verschiedenen Tageszeiten zu erkennen. Die sich daraus ergebenden statistischen Daten der Monohalomethanflussraten sind in der Tabelle 12 im Anhang dargestellt.

### Felduntersuchungen im Oktober 2007:

Während der Probenahme vom 11. Oktober bis zum 12. Oktober 2007 wurden die Monohalomethanemissionen aus *Aster tripolium* und *Salicornia europaea* untersucht. Laborversuche (Angelstorf, 2009) haben gezeigt, dass die zu erwartenden Emissionsraten zu dieser Jahreszeit für die zu untersuchenden Halophyten gering ausfallen werden. Daher wurden die Halophytenkammern und die Blindwertkammern vier Stunden lang inkubiert und anschließend eine Stunde beprobt. Außerdem wurden die atmosphärischen Konzentrationen der Monohalomethane (Pauschalvegetation = PV) in 53 cm und 210 cm Höhe bestimmt. Dazu wurde die Umgebungsluft mit einem Schlauch, dessen Öffnung sich in entsprechender Höhe befand, eine Stunde lang mit ca. 55 ml min<sup>-1</sup> durch das Adsorbensröhrchen gepumpt. In Tabelle 13 im Anhang sind die gesamten Probenahmeprotokolle zusammengefasst.

Das Messprotokoll, die Messwerte, die Konzentrationen, die NG und die BG sind in den Tabellen 14 und 15 im Anhang aufgeführt. Die Messwerte für Brommethan liegen, außer für *Aster tripolium* 2, unterhalb der NG bzw. der BG und die Messwerte für Iodmethan liegen in den meisten Fällen unterhalb der BG und werden daher zur Berechnung der Monohalomethanflüsse aus den Halophyten gleich null gesetzt.

Die atmosphärischen Chlormethankonzentrationen sind in 210 cm Höhe geringer als die Konzentrationen in 53 cm Höhe. Die Atmosphärenkonzentration von Brommethan ist in beiden Höhen unterhalb der NG, und von Iodmethan, mit einer Ausnahme in 210 cm Höhe, unterhalb der BG.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.1.4.1.4:** Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze

Probe	Datum [tt.mm.2007]	Zeit [Uhr]	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Aster tripolium 1</i>	11.10.	09:55	17.7	23	< NG	< BG
<i>Aster tripolium 2</i>	11.10.	10:10	24.0	41	5	0
<i>Aster tripolium 1</i>	11.10.	17:43	17.7	-7	< NG	< BG
<i>Aster tripolium 2</i>	11.10.	17:46	24.0	24	< BG	0
<i>Aster tripolium kons. 1</i>	12.10.	08:54	130.5	825	< BG	< BG
<i>Aster tripolium kons. 2</i>	12.10.	08:57	92.9	407	< NG	< BG
<i>Salicornia europaea 1</i>	12.10.	07:09	3.2	29	< NG	7
<i>Salicornia europaea 2</i>	12.10.	07:17	3.0	5	< NG	1

Die berechneten Monohalomethanflussraten sind in Tabelle 3.1.4.1.4 dargestellt. Auffällig sind die sehr hohen Chlormethanflussraten mit 825 pmol 0.016m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> für *Aster tripolium* kons. 1 und mit 407 pmol 0.016m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> für *Aster tripolium* kons. 2. Die Flüsse der anderen beprobten Halophyten sind um den Faktor 20 bis 40 kleiner. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Chlormethanemissionen für *Aster tripolium* 1 und 2 morgens um 10 Uhr größer sind als die gegen 18 Uhr. Mit Ausnahme von *Aster tripolium* 2 liegen alle Brommethanflussraten unterhalb der NG bzw. der BG und werden dementsprechend gleich null gesetzt. *Salicornia europaea* weist zu dieser Jahreszeit noch geringe Iodmethanemissionen von 1 bzw. 7 pmol 0.016m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> auf. Für *Aster tripolium* konnten keine Iodmethanemissionen bestimmt werden. Die Flussraten von Monohalomethanen aus Halophyten decken sich mit den in der Atmosphäre gefundenen Ergebnissen, wo Brommethan nicht nachgewiesen werden konnte und Iodmethan zwar nachgewiesen, aber nicht quantifiziert werden konnte.

### Felduntersuchungen im Mai 2008:

Vom 21. Mai bis zum 22. Mai 2008 wurden die Monohalomethanemissionen aus dem Watt, aus dem Boden, aus *Aster tripolium* und aus *Salicornia europaea* untersucht. Außerdem wurden Atmosphärenmessungen über dem Watt (Watt-PV), über Algen, über der Salzwiese (Wiese-PV) und über dem Deich (Deich-PV) durchgeführt.

Parallel zu jeder Kammermessung wurde ein Blindwert (Bgr = Background) gemessen. Dieser Blindwert entspricht der Anfangskonzentration (C<sub>0,ambient</sub>) in der Kammer und geht als diese in die Flussberechnungsformel (siehe Kapitel 2) ein. Bei der Wattbeprobung wurde zur Blindwertbestimmung ein Plexiglaszylinder an beiden Enden mit Plexiglasdeckeln verschlossen. Die Luft in diesem Zylinder wurde, wie bei der geschlossenen dynamischen Kammer, im Kreis durch das Adsorbensröhrchen gepumpt. Diese Methodik wurde auch zur Bestimmung des Blindwertes bei der Bodenbeprobung angewendet. Bei der

## Ergebnisse und Diskussion

Halophytenbeprobung gleicht der Blindwert einer Bodenbeprobung. Aufgrund der Erfahrungen aus den vorhergegangenen Probenahmen wurde davon ausgegangen, dass die Monohalomethanemissionen hoch genug sein würden, um mit einer Probenahmezeit von einer Stunde auszukommen. Die Atmosphärenproben wurden in 2 m Höhe genommen. Dabei wurde die Luft über einen Tygenschlauch mit Hilfe einer Pumpe eine Stunde durch das Adsorbensröhrchen geleitet. In Tabelle 17 im Anhang sind die Probenahmeprotokolle zusammengefasst.

Das Messprotokoll, die Messwerte, die Konzentrationen, die NG und die BG sind in den Tabellen 18 und 19 im Anhang aufgeführt. Die Chlormethankonzentrationen in der Atmosphäre in 2 m Höhe über der Salzwiese sind am Tage höher als die Konzentrationen über dem Deich. In der Nacht um 4 Uhr ist die Konzentration über dem Deich größer als die Konzentration über der Salzwiese. Weiterhin sind alle Atmosphärenkonzentrationen in 2 m Höhe am Tage geringer als die Backgroundkonzentration (Bgr = Blindwert). In der Nacht kehrt sich diese Beobachtung um. Im Vergleich zu den Chlormethankonzentrationen sind die Brommethan- und die Iodmethankonzentrationen sehr niedrig.

**Tab. 3.1.4.1.5:** Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze

Probe	Datum [tt.mm.2008]	Zeit [Uhr]	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
Watt - Kammer	21.05.	10:00	x	115	-5	2
Watt - Kammer	21.05.	10:30	x	-445	-2	4
<i>Aster tripolium</i> 6	21.05.	13:40	20.5	506	12	-30
<i>Aster tripolium</i> 6	22.05.	05:20	20.5	73	8	< BG
<i>Aster tripolium</i> 1	21.05.	13:50	20.5	349	44	-28
<i>Aster tripolium</i> 1	22.05.	05:30	20.5	214	21	3
<i>Salicornia europaea</i> 2	21.05.	14:10	2.0	486	26	-19
<i>Salicornia europaea</i> 2	22.05.	05:10	2.0	225	14	5
Boden 3	21.05.	15:20	x	613	-4	6
Boden 3	21.05.	16:30	x	240	5	6
Boden 3	22.05.	02:35	x	189	4	24
Boden 3	22.05.	04:00	x	31	1	1

Die aus den Kammermessungen resultierenden Monohalomethanflussraten sind in Tabelle 3.1.4.1.5 dargestellt. *Salicornia europaea*, *Aster tripolium* und der Boden wurden zu unterschiedlichen Tageszeiten beprobt. Die Ergebnisse dieser Messungen zeigen höhere Tagesflussraten als Nachtflossraten von Chlormethan. Auffällig ist die mit minus 445 pmol 0.016 m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> stark negative Chlormethanflussrate der Kammermessung im Watt um 10:30 Uhr. Die Brommethan- und Iodmethanemissionen sind erheblich niedriger als die Chlormethanemissionen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Felduntersuchungen im September 2008:

Während der Probenahme vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008 wurden die Monohalomethanflussraten und die Isotopenwerte der Monohalomethane aus *Salicornia europaea* im Tagesgang untersucht. Es wurden an zwei aufeinander folgenden Tagen zwei Pflanzengruppen *Salicornia europaea* zeitgleich beprobt. Parallel zu jeder Pflanzenbeprobung wurde eine Blindwertprobe (Boden; Kammer + Boden ohne Halophyt) genommen. Die Untersuchungen wurden mit der dynamischen geschlossenen Kammer durchgeführt. Die Probenahmezeit betrug 1 h. Im Anschluss an den Tageszyklus wurden die Halophyten *Atriplex portulacoides*, *Aster tripolium*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* beprobt.

**Tab. 3.1.4.1.6:** Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze

Probe	Datum [tt.mm.2008]	Zeit [Uhr]	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.071m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.071m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.071m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	09:55	112.6	62	34	4
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	10:05	157	84	75	
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	13:00	112.6	4	5	4
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	13:05	157	35	35	
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	16:45	112.6	145	70	
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	16:50	157	50	38	
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	21:55	112.6	< NG	29	
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	22:00	157	63	31	
<i>Salicornia europaea</i> 1	10.09.	10:25	112.6	36	5	
<i>Salicornia europaea</i> 2	10.09.	10:30	157	34	41	
<i>Halimione</i>	10.09.	13:35	112.6	104	44	
<i>Aster tripolium</i>	10.09.	13:55	157	< BG	6	
<i>Spartina anglica</i>	10.09.	15:30	112.6	83	1	
<i>Puccinellia maritima</i>	10.09.	15:50	157	39	13	

In Tabelle 21 im Anhang sind die gesamten Probenahmeprotokolle zusammengefasst. Die gelb markierten Proben wurden zur Bestimmung der Kohlenstoffisotopenverhältnisse ausgewählt. In Tabelle 22 im Anhang sind die Messprotokolle erfasst. Aufgrund eines Defektes am Massenspektrometer wurde der Gaschromatograph mit einem ECD (electron capture detector) gekoppelt. Vom 29.09.2008 bis zum 02.10.2008 wurden die Proben mit dieser Gerätekonfiguration gemessen. Zusätzlich machten analytische Trennprobleme die Auswertung von Iodmethan unmöglich (siehe Tabelle 18 im Anhang, rote Markierung). Die Messwerte, die NG, die BG, die Konzentrationen und die Kohlenstoffisotopenwerte sind in Tabelle 23 im Anhang dargestellt.

Die aus den gewonnenen Daten berechneten Monohalomethanflussraten sind in Tabelle 3.1.4.1.6 zusammengefasst. Die Flussraten von *Atriplex portulacoides* (*Halimione*), *Aster tripolium*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* beruhen auf Einzelmessungen. Der

## Ergebnisse und Diskussion

Tagesgang von *Salicornia europaea* wurde doppelt beprobt. Vergleicht man die Parallelprobenahmen untereinander, dann sind starke Variabilitäten zu erkennen. Im Tagesgang einer Pflanze sind auch deutliche Unterschiede in den Monohalomethanflussraten zu den verschiedenen Probenahmezeiten erkennbar.

**Tab. 3.1.4.1.7:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der emittierten Monohalomethane aus den untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme.

Probe	Datum [tt.mm.2008]	Zeit [Uhr]	$\delta^{13}\text{C}$		
			$\text{CH}_3\text{Cl}$ [‰] V-PDB	$\text{CH}_3\text{Br}$ [‰] V-PDB	$\text{CH}_3\text{I}$ [‰] V-PDB
Boden	09.09.	11:15	-38.9		
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	11:20	-63.1	-78.3	-84.7
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	11:25	-72.6	-90.6	-86.9
Boden	09.09.	15:00	-40		
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	15:05	x	x	x
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	15:10	-89.2	-69.2	-63.3
Boden	09.09.	18:10	-42.2		
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	18:15	-62.1	-77.4	-55.8
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	18:20	-65.4	-78.2	-51.6
Boden	09.09.	23:20	-32.6		
<i>Salicornia europaea</i> 1	09.09.	23:30	-52.3	-64.9	-61.2
<i>Salicornia europaea</i> 2	09.09.	23:35	-51.7	-71.3	-60.8
Boden	10.09.	11:40	-38.5		
<i>Salicornia europaea</i> 1	10.09.	11:50	-69.2	-86.6	-58.7
<i>Salicornia europaea</i> 2	10.09.	11:55	-68.5	-85.1	-70.8
<i>Atriplex portulacoides</i>	10.09.	13:45	-60.8	-55.2	-48.9
<i>Aster tripolium</i>	10.09.	14:05	-42.1		
<i>Spartina anglica</i>	10.09.	15:30	-57.9	-52.2	-31.3
<i>Puccinellia maritima</i>	10.09.	16:00	-62.6	-55.9	-47.9

Die Proben für die Isotopenanalysen beruhen auf der gleichen Probenahmestrategie wie bei den Konzentrationsproben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 3.1.4.1.7 dargestellt. Für *Salicornia europaea* wurden zwei Tagesgänge parallel beprobt und der Boden parallel zu den *Salicornia*-Proben im Tagesgang einfach beprobt. Die Halophyten *Atriplex portulacoides*, *Aster tripolium*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* wurden zur Isotopenanalyse einfach beprobt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Brom- und des Iodmethans der Bodenproben und von *Aster tripolium* waren nicht auswertbar, da die Mengen der Analyten auf dem Adsorbens zu gering ausfielen. Bei *Salicornia europaea* und dem Boden sind für die untersuchten Monohalomethane tageszeitliche Änderungen der Isotopenwerte erkennbar. Die Nachtprobenahmen ergaben schwerere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte als am Tage. Dies lässt auf eine  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung schließen. Des Weiteren unterscheiden sich die Bodenkammermessungen signifikant von den *Salicornia*-Kammermessungen. Die deutlich leichteren Isotopenwerte für

## Ergebnisse und Diskussion

Chlormethan aus den *Salicornia*-Kammermessungen lassen auf eine  $^{13}\text{C}$ -Abreicherung gegenüber der Bodenkammermessung schließen. Auch die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von *Atriplex portulacoides*, *Aster tripolium*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* sind deutlich stärker  $^{13}\text{C}$ -abgereichert als die des Bodens.

**Tab. 3.1.4.1.8:** Atmosphärische  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Monohalomethane im Tagesgang. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme.

Probe	Datum [tt.mm.2008]	Zeit [Uhr]	$\delta^{13}\text{C}$		
			CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
			[‰] V-PDB	[‰] V-PDB	[‰] V-PDB
Atmosphäre	09.09.	09:55	-24.5	x	x
Atmosphäre	09.09.	09:55	-37.2	x	x
Atmosphäre	09.09.	10:30	-29.2	x	x
Atmosphäre	09.09.	11:20	-30.3	x	x
Atmosphäre	09.09.	14:30	-36	x	x
Atmosphäre	09.09.	14:30	-30.8	x	x
Atmosphäre	09.09.	18:00	-35.6	x	x
Atmosphäre	09.09.	18:00	-32.6	x	x
Atmosphäre	09.09.	23:05	-33.6	x	x
Atmosphäre	09.09.	23:05	-34.7	x	x
Atmosphäre	10.09.	11:05	-28.2	x	x
Atmosphäre	10.09.	11:05	-32.3	x	x
Atmosphäre	10.09.	01:00	-42.7	x	x
Atmosphäre	10.09.	15:30	-35.1	x	x

Um Aussagen über die Dynamik der Monohalomethane machen zu können, ist es notwendig die Isotopensignatur des atmosphärischen Hintergrundes zu kennen. Hierfür wurden Proben im Tagesgang genommen (Tab. 3.1.4.1.8). Die Probenahmeprotokolle der Isotopenuntersuchungen sind in Tabelle 25 im Anhang dargestellt. Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Brom- und des Iodmethans waren nicht auswertbar, da die Mengen der Analyten auf dem Adsorbens zu gering waren.

### 3.1.4.2. Zusammenfassung der Ergebnisse

Um die jährlichen Emissionen an Chlormethan, Brommethan und Iodmethan aus norddeutschen Salzmarschen abzuschätzen, musste (I) eine geeignete Analysenmethode und Probenahmestrategie etabliert und diese kontinuierlich weiterentwickelt werden (Kapitel 2), mussten (II) Quellen und Senken bestimmt werden und es mussten (III) zu verschiedenen Tages- und Jahreszeiten die emittierten LHKW identifiziert und die Monohalomethane quantifiziert werden. Um sowohl Aussagen über die Bildung der Verbindungen als auch

## Ergebnisse und Diskussion

quantitative Ansätze des Atmosphären-Budgets besser zugänglich zu machen, sollte (IV) eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse der Monohalomethane im Feld erfolgen.

Dazu wurden in einem Zeitraum von Mai 2007 bis September 2008 sechs Felduntersuchungen durchgeführt. In den analysierten Proben konnte ein breites Spektrum an LKW (z.B. Alkane und Alkene) und LHKW (z.B.  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  und  $\text{CCl}_3\text{F}$ ) identifiziert werden. Des Weiteren sind signifikante Monohalomethanemissionen für die Halophyten *Salicornia europaea*, *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides* und *Puccinellia maritima* nachgewiesen worden. Mit vergleichbaren Monohalomethanemissionen zu *Salicornia europaea* wurde der Boden ebenfalls als Quelle identifiziert. Ob das Watt als Quelle oder als Senke fungiert, kann aufgrund der geringen Datendichte nicht gesagt werden.

Mit der entwickelten Methodik wurden auch atmosphärische Konzentrationen der Monohalomethane in 53 cm und in 210 cm Höhe bestimmt. Die gemessenen Konzentrationen in 53 cm Höhe (Vegetationshöhe) sind deutlich höher als die Konzentrationen in 210 cm Höhe.

Für *Salicornia europaea* zeigten sich folgende Trends: Tageszyklen mit zunehmenden Emissionen über den Tag und abnehmenden Emissionen über Nacht; Jahreszyklen mit zunehmenden Emissionen über die Sommerzeit und abnehmenden Emissionen im Frühjahr und Herbst; und starke Variabilitäten der Emissionsdaten.

Für die Halophyten *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* konnten ebenfalls tageszeitliche Emissionsunterschiede, mit zunehmenden Emissionen über den Tag und abnehmenden Emissionen über Nacht festgestellt werden. Starke Variabilitäten innerhalb des Datenbereiches werden auch hier beobachtet. Jahreszyklen hingegen sind für die genannten Halophyten nicht bestimmt worden.

Die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse ergaben für Chlormethan mittlere atmosphärische Hintergrundwerte von  $-33,1\text{‰}$ , geringfügig  $^{13}\text{C}$ -abgereicherte Werte von  $-38,4\text{‰}$  für die Bodenproben und stark  $^{13}\text{C}$ -abgereicherte Werte von  $-65,4\text{‰}$  für *Salicornia europaea*, von  $-60,8\text{‰}$  für *Atriplex portulacoides*, von  $-42,1\text{‰}$  für *Aster tripolium*, von  $-57,9\text{‰}$  für *Spartina anglica* und von  $-62,6\text{‰}$  für *Puccinellia maritima*. Die stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse ergaben für Brommethan mittlere Werte von  $-78,0\text{‰}$  für *Salicornia europaea*, von  $-55,2\text{‰}$  für *Atriplex portulacoides*, von  $-52,2\text{‰}$  für *Spartina anglica* und von  $-55,9\text{‰}$  für *Puccinellia maritima*. Für Iodmethan wurden mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-66,0\text{‰}$  für *Salicornia europaea*, von  $-48,9\text{‰}$  für *Atriplex portulacoides*, von  $-31,3\text{‰}$  für *Spartina anglica* und von  $-47,9\text{‰}$  für *Puccinellia maritima* bestimmt. Der Atmosphäre, dem Boden und *Aster tripolium* konnten für Brom- und Iodmethan keine reproduzierbaren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zugeordnet werden.

### 3.1.5. Diskussion

#### 3.1.5.1 Monohalomethanemissionen

Im Fokus dieser Arbeit steht die Frage, inwieweit die Küstengebiete Norddeutschlands eine signifikante Quelle für Monohalomethane auf regionaler und globaler Ebene darstellen. Um diese Frage zu klären, mussten Quellen identifiziert und deren Halomethanemission quantifiziert werden. Die bestimmten Flussraten der Halomethane werden durch komplexe Bildungs- und Abbauprozesse sowie Umweltfaktoren beeinflusst, die eine Abschätzung der Emissionen auf regionaler und globaler Ebene erschweren. Faktoren, die die Emissionen beeinflussen, sind neben der Temperatur die Sonnenscheindauer, die Intensität der Strahlung (PAR - photosynthetic active radiation), der Salzgehalt des Bodens, biochemische Bildungsprozesse und die Vegetationsphase von Halophyten. Um die dadurch hervorgerufenen Variabilitäten zu berücksichtigen, sind mit der neuentwickelten Methodik potentielle Quellen im Feld zu unterschiedlichen Tages- und Jahreszeiten untersucht worden. Eine mit dieser Arbeit eng verknüpfte Diplomarbeit (Angelstorf, 2009) untersuchte darüber hinaus in Modellexperimenten den Einfluss der Umweltparameter Lichtintensität und Salzgehalt des Bodens auf die Emission von Monohalomethanen aus Halophyten.

#### Quellen

In der AG Organische Geochemie des IfBM wurden im Rahmen des EU Projektes BIOGEST (Biogas Transfer in Estuaries) in europäischen Ästuaren (Christof et al., 2002) und in einer detaillierten Studie des Elbästuars (Christof, 2002) umfangreiche LHKW-Untersuchungen durchgeführt. Ziel dieser Projekte war die Identifizierung und Quantifizierung von LHKW und Begleitparametern in verschiedenen Ästuaren. Der Fokus der Elbästuaruntersuchung war neben der Identifizierung des LHKW-Haushalts die Bestimmung der Abhängigkeit der Zielverbindungen vom Abfluss und von den saisonalen Schwankungen entlang des Ästuars. Es wurden fünf Stationen entlang des Ästuars ausgewählt (Abb. 3.1.5.1.1): Zollenspieker (km 599), Seemannshöft (km 629), Grauerort (km 661), Brunsbüttel (km 693) und Cuxhaven (km 725).

Der in Abbildung 3.1.5.1.2 dargestellte Konzentrationsverlauf von Chlormethan zeigt einen Abfall der Konzentrationen von der deutschen Bucht in Richtung Zollenspieker. Die Aufnahme der Brommethankonzentrationen entlang des Elbästuars führte zum gleichen Ergebnis. In allen anderen Untersuchungsgebieten im Projekt BIOGEST wiesen Chlormethan und Brommethan ebenfalls ein gleiches Konzentrationsverhalten entlang der Ästuar auf.

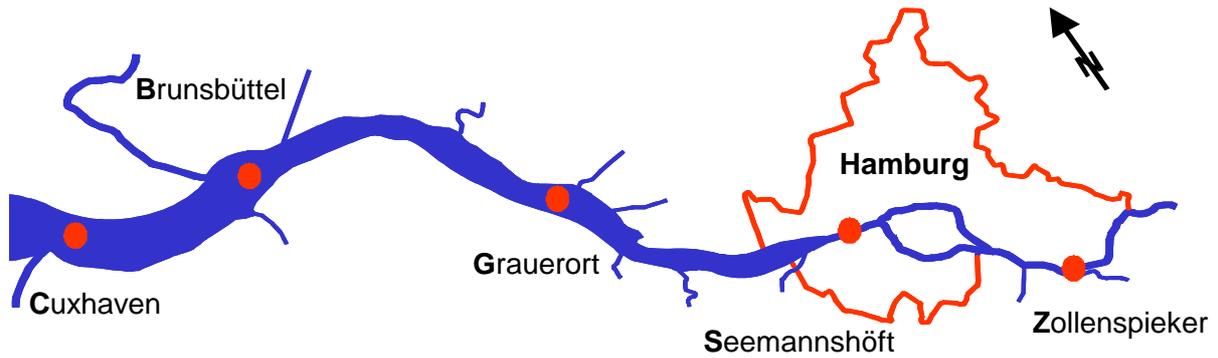


Abb. 3.1.5.1.1: Darstellung der Probenahmestellen entlang des Ästuars der Elbe (aus Christof, 2002).

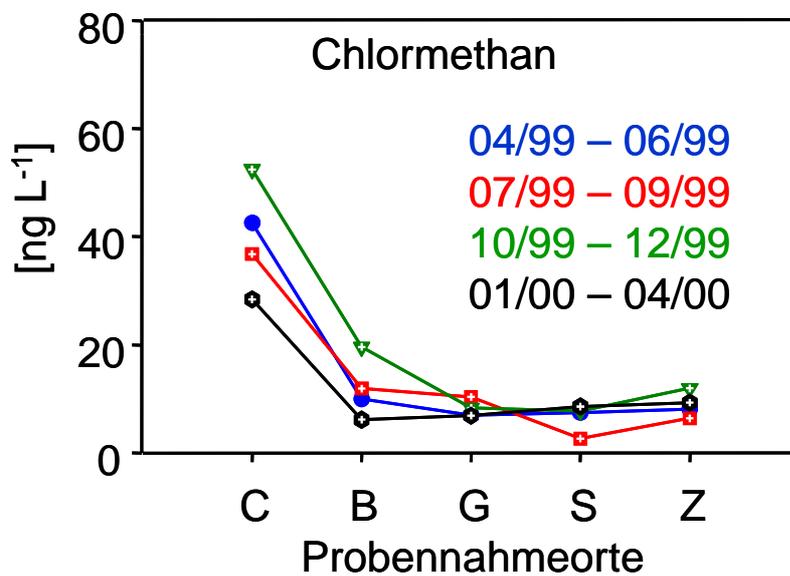


Abb. 3.1.5.1.2: Chlormethankonzentrationen entlang des Elbästuars im Zeitraum April 1999 bis Juni 1999 (blau), Juli 1999 bis September 1999 (rot), Oktober 1999 bis Dezember 1999 (grün) und Januar 2000 bis April 2000 (schwarz). Probenahmeorte: C=Cuxhaven, B=Brunsbüttel, G=Grauerort, S=Seemannshöft, Z=Zollenspieker. (kopiert aus Christof, 2002).

Dies führte zu der Annahme, dass sich in Mündungsgebieten eine konstante Quelle für Chlormethan und Brommethan befinden muss. Mögliche Quellen können Emissionen aus Biomasse der Ozeane (Algen, Bakterien, Plankton) oder aus den in Salzwiesen an den Küstengebieten vorkommenden Halophyten sein. Diese durch Christof (2002) aufgestellte Annahme wird durch die von Rhew et al. (2000) beobachtete gute Korrelation von Chlormethan und Brommethan in Salzmarschgebieten untermauert. Auch Untersuchungen von Varner et al. (1999), Butler (2000) und Bill et al. (2002) wiesen darauf hin, dass Salzmarschregionen eine der möglichen Hauptquellen für atmosphärische Halomethane sind.

## Ergebnisse und Diskussion

Da Küstengebiete als Quelle von Monohalomethanen demnach deutlich unterbewertet sind, führte Christof (2002) Laboruntersuchungen mit Wasser-, Algen- und Pflanzenproben aus einer Salzwiese im Friedrichskoog-Vorland durch. Es wurde gezeigt, dass nicht nur Algen Monohalomethane emittieren sondern auch Halophyten, wobei die Halophyten *Atriplex portulacoides* und *Salicornia europaea* innerhalb der terrestrischen Pflanzen die größten Emissionen im Laborexperiment zeigten. Dagegen scheint *Aster tripolium* nur gering zu den Emissionen beizutragen.

Um eine Abschätzung der Emissionen vorzunehmen, ist es wichtig die Quellen unter In-situ-Bedingungen zu lokalisieren. So konnten in dieser Arbeit mit Hilfe der neu entwickelten Methode die Halophyten *Salicornia europaea*, *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides* und *Puccinellia maritima* als signifikante Quellen identifiziert werden. Der Boden wurde mit vergleichbaren Monohalomethanemissionen zu *Salicornia europaea* ebenfalls als Quelle identifiziert. Ob das Watt als Quelle oder als Senke fungiert, kann aufgrund der geringen Datendichte nicht gesagt werden (Tab. 3.1.5.1.1). Eng verknüpft mit dieser Arbeit wurden am IfBM erstmalig auch Cyanobakterienmatten in-situ als Monohalomethanquelle identifiziert (Angelstorf, Solloch & Wieland, nicht publiziert).

Ein bedeutendes Ergebnis ist zunächst die Beobachtung, dass *Salicornia europaea* wie schon bei den Laboruntersuchungen von Christof (2002) innerhalb der terrestrischen Pflanzen die größten Emissionen zeigt. Die anderen beprobten Halophyten zeigen deutlich geringere Emissionen. Die Berechnung der Flussraten führte in einigen Fällen sogar zu negativen Werten. Negative Flussraten stehen für das Vorliegen einer Senke. Miller et al. (2001, 2004) und Keppler et al. (2005) haben mit Isotopenmessungen gezeigt, dass Böden ein großes Potential haben, Monohalomethane durch Mikroorganismen abzubauen. Der Boden wurde jedoch eindeutig als Quelle für Monohalomethane in der Größenordnung von *Salicornia europaea* identifiziert (Tab. 3.1.5.1.1). Daher kann die Interpretation negativer Flussraten nicht zutreffen. Die negativen Flussraten einiger Halophytenkammern beruhen vielmehr auf einer Problematik bei der Berechnung der Flussraten aus Halophyten. Die Flussrate der Halophyten ergibt sich aus dem Fluss in einer geschlossenen Kammer über dem zu untersuchenden Halophyt einschließlich dem Boden und der Hintergrundluft minus dem Fluss in einer Blindwertkammer über dem Boden einschließlich der Hintergrundluft ohne Halophyt. Ist nun der Fluss in der Kammer mit Halophyt geringer als der Fluss in der Blindwertkammer, resultieren daraus negative Flussraten für Halophyten. Da der Boden aber als Quelle identifiziert wurde, ist immer von einem positiven Fluss in den Kammern mit Boden und in den Kammern mit Boden einschließlich Halophyten auszugehen. Die negativen Flussraten spiegeln daher vielmehr nur die Variabilität der Emissionen aus der Bodensäule wieder und entsprechen deshalb einer Flussrate von 0 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> aus den Halophyten. Daraus folgt, dass die Halophyten *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica*, *Aster*

## Ergebnisse und Diskussion

*tripolium* und *Puccinellia maritima* nur geringe Mengen an Monohalomethanen im Vergleich zu *Salicornia europaea* und dem Boden emittieren. Die Ergebnisse von Christof (2002) und Angelstorf (2009) bestätigen diese Beobachtung. In Modellexperimenten konnte Angelstorf (2009) erhebliche Emissionen aus *Salicornia europaea* und nur geringe bis keine Emissionen aus *Aster tripolium* nachweisen. Christof (2002) konnte bei den terrestrischen Pflanzen neben *Salicornia europaea* ebenfalls für *Atriplex protulacoides* erhebliche Konzentrationen nachweisen. Auch bei seinen Untersuchungen waren die Monohalomethankonzentrationen für *Aster tripolium* in den Inkubationskammern sehr gering.

**Tab. 3.1.5.1.1:** Mediane und Spannweiten der Monohalomethanflussraten der identifizierten Quellen und Senken im SNK. Daten: <sup>1</sup>Jahreszyklus, <sup>2</sup>Mai07/Sept.08, <sup>3</sup>Mai07/Sept.08, <sup>4</sup>Okt.07/Mai08/Sept.08, <sup>5</sup>Sept.08, <sup>6</sup>Mai08, <sup>7</sup>Mai08, <sup>8</sup>Okt.07, [\*Angelstorf, Solloch & Wieland, nicht publiziert].

Quellen/Senken	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
	[pmol m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
<b><i>Salicornia europaea</i><sup>1</sup></b>	<b>12949 {0/42687}</b>	<b>1198 {0/27247}</b>	<b>2476 {0/22836}</b>
<i>Halimione portulacoides</i> <sup>2</sup>	3448 {0/23388}	310 {0/4184}	156 {0/2153}
<i>Spartina anglica</i> <sup>3</sup>	4535 {0/26932}	0 {0/896}	267 {0/3938}
<i>Aster tripolium</i> <sup>4</sup>	4575 {0/51563}	83 {0/2763}	0 {0/188}
<i>Puccinellia maritima</i> <sup>5</sup>	545 {/}	186 {/}	/
<b>Watt<sup>6</sup></b>	<b>-10285 {-27783/7213}</b>	<b>-217 {-291/-143}</b>	<b>192 {122/262}</b>
<b>Boden<sup>7</sup></b>	<b>13405 {1960/38316}</b>	<b>162 {-270/286}</b>	<b>392 {34/1507}</b>
<b>Cyanobakterienmatten<sup>8[*]</sup></b>	4608 {1842/29550}	103 {20/772}	123 {22/1038}

Bei der Berechnung der Flussraten für das Watt und den Boden sind negative Werte möglich. Das liegt daran, dass die Blindwertkammer nur die Hintergrundluft enthält und als konstant angesehen werden kann. Verringert sich nun die Konzentration in der Kammer über dem Watt oder über dem Boden gegenüber der Konzentration in der Hintergrundluftkammer, so ergibt sich bei der Subtraktion ein negativer Wert und es ist von einer Senke auszugehen. Bei den Untersuchungen im SNK zeigte der Boden sehr hohe Emissionen. Für das Watt hingegen wurden negative Flussraten berechnet. Dieses Ergebnis ist jedoch nicht repräsentativ, da sich der Median auf nur zwei Messungen stützt. Die Werte sind am Vormittag um 10:00 Uhr und 10:30 Uhr bestimmt worden, wobei der eine negativ und der andere positiv ist. Eine Messungenauigkeit auf Grund niedriger Konzentrationen ist hier auszuschließen, da die Messergebnisse deutlich oberhalb der NG liegen. Diese Unterschiede illustrieren vielmehr die Variabilität der Emissionen an unterschiedlichen Standorten im Watt. Um repräsentative Werte für Emissionen aus dem Watt zu erhalten, sind weitere Messungen notwendig. Eine Kopplung dieser Messungen mit der Bestimmung von Isotopenwerten ist ratsam, um die möglichen Bildungs- und Abbauprozesse benennen zu können.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Bildung von Monohalomethanen in Böden kann auf unterschiedliche Prozesse zurückgeführt werden. Eine Möglichkeit ist die von Hamilton et al. (2003) beschriebene abiotische Bildung aus Chlorid und pflanzlichem Pektin. Die Methoxygruppen des Pektins sind der C<sub>1</sub>-Pool für Methylgruppen, die sich in abiotisch gebildeten Monohalomethanen wiederfinden. Aber auch die durch Harper et al. (2003) beschriebene biotische Bildung der Monohalomethane aus Mikroorganismen im Boden, ist in Betracht zu ziehen. Die biotische Bildung durch Mikroorganismen wird gestützt durch Arbeiten von Angelstorf & Wieland (2007, nicht publiziert) am IfBM in der AG Organische Geochemie, die auf der Nordseeinsel Mellum Cyanobakterienmatten in-situ beprobten. Die Proben wurden im Rahmen dieser Arbeit gemessen und ausgewertet. Die Emissionen für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan lagen bei 4608, 103 und 123 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Damit sind die Flüsse deutlich geringer als der bestimmte Fluss aus dem Boden im SNK, aber sie liegen durchaus im Schwankungsbereich der Bodenemissionen. Da Cyanobakterienmatten weltweit verteilt sind, sollte dieser Quelle in Zukunft mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Welche Quelle und welcher Bildungsprozess im Boden welchen Anteil an der Gesamtemission aus dem Boden hat, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gesagt werden. Dazu sind Bestimmungen der Isotopenwerte der einzelnen Quellen im Boden und deren Massenbilanzen notwendig.

Auch die Bildung von Monohalomethanen in Halophyten lässt sich sowohl auf biologische Prozesse als auch auf abiotische Bildungsprozesse aus biotisch gebildeten Pektinmethylgruppen zurückführen (Hamilton et al., 2003; Keppler et al., 2004). Die unterschiedlichen Emissionsraten innerhalb der terrestrischen Pflanzen können mit unterschiedlichen Aktivitäten der am Bildungsprozess beteiligten Enzyme erklärt werden. Diese Vermutung muss jedoch im Verlauf zukünftiger Untersuchungen erst bestätigt werden. Abschließend kann auch hier nicht gesagt werden, welcher Prozess welchen Anteil an der Gesamtemission hat.

Gegenüber Iodmethan und Brommethan weist Chlormethan bei allen identifizierten Quellen die höheren Emissionsraten auf. Bei der abiotischen und biotischen Halomethanbildung liegt chemisch ein nucleophiler Angriff des negativ geladenen Halogen-Anions auf das partiell positiv ( $\delta^+$ ) geladene Kohlenstoffatom der Methylgruppe des Methyl donors (z.B. S-adenosyl-methionin, Pektin, Lignin) vor. Aufgrund dessen, dass Chloridionen gegenüber den Bromid- und Iodidionen im Überschuss vorhanden sind und Chlormethan aufgrund der geringeren Größe und der höheren Elektronegativität des Halogens gegenüber Brommethan und Iodmethan energetisch stabiler ist, sind die hohen Chlormethanemissionen gegenüber der deutlich geringeren Brommethan- und Iodmethanemissionen erklärbar.

In weiteren Untersuchungen wurde sich auf *Salicornia europaea* konzentriert, da diese Pflanzen die höchsten Emissionen aufweisen und die Salzmarschen der norddeutschen Nordseeküste dominieren.

### Tag-/Nachtzyklus der Monohalomethanemissionen von *Salicornia europaea*

In dieser Arbeit ist es gelungen, einen Tag/Nacht-Zyklus der Halomethanemissionen von *Salicornia europaea* vom 06. August 2007, 13 Uhr bis zum 09. August 2007, 10 Uhr in-situ aufzunehmen (Abb. 3.1.5.1.3, 3.1.5.1.4). Damit ist es nun möglich, die Variabilitäten der Emissionen mit chemisch-physikalischen Umweltparametern wie der Temperatur und der photosynthetisch aktiven Strahlung (PAR) zu korrelieren (Abb. 3.1.5.1.3). Um den Einfluss der Salinität auf die Emissionen der Halomethane aus *Salicornia europaea* zu bestimmen, wurden von Angelstorf (2009) in einer Diplomarbeit Modelversuche mit *Salicornia europaea* und *Aster tripolium* im Gewächshaus durchgeführt.

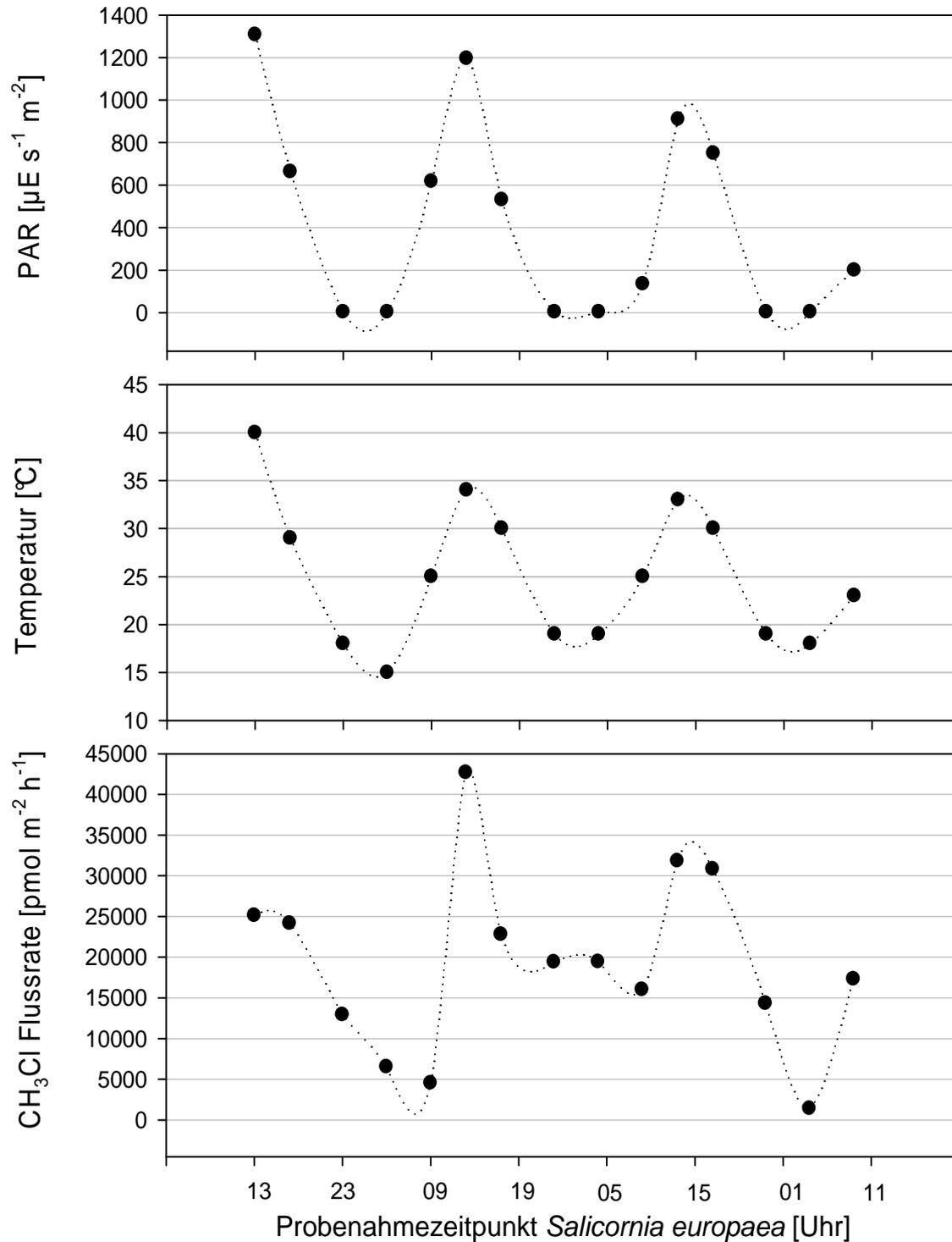
Der in Abbildung 3.1.5.1.3 illustrierte Tagesverlauf der Chlormethanemissionen von *Salicornia europaea* lässt eindeutig einen Trend zu deutlich geringeren Emissionen während des Abends und der Nacht erkennen. Eine höhere Auflösung aufgrund der Zeitabstände von 4 bzw. 5 Stunden zwischen den jeweiligen Emissionsmessungen ist mit der angewandten Methode leider nicht möglich gewesen, dennoch sind die illustrierten Trends signifikant. Die bestimmten Emissionsmaxima liegen in der Mittagszeit bis hin zum Nachmittag in einem Bereich von 20000 - 45000 pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Die deutlich höheren Temperaturen und die hohen PAR-Werte sind Faktoren, die diese hohen Emissionen erklären könnten. Vergleichend zu den Emissionen sind in Abbildung 3.1.5.1.3 die Temperatur und die PAR im Tagesverlauf dargestellt.

Aus Abbildung 3.1.5.1.3 wird ersichtlich, dass die Schwankungen im Temperaturverlauf und im PAR-Verlauf mit den Emissionsschwankungen deckungsgleich sind. Vergleicht man nun die Monohalomethanemissionen untereinander (Abb. 3.1.5.1.4), so erkennt man einen ähnlichen Tageszyklus. Dieses Ergebnis deutet auf einen Zusammenhang zwischen den dargestellten Parametern und der Emission der Monohalomethane hin. Dieser Tag-Nacht-Rhythmus mit gesteigerten Emissionen am Tage könnte sowohl durch die höhere Lichtintensität und durch die höhere Temperatur am Tag als auch durch zirkadiane Rhythmen von *Salicornia europaea* verursacht sein. Wobei die Temperatur und die Lichtintensität bei zirkadianen Rhythmen als Zeitgeber den Tageszyklus synchronisieren können.

So berichtet Hamilton et al. (2003), dass die abiotische Bildung von Monohalomethanen aus Chlorid und Pektin als Methyl donor mit steigender Temperatur dramatisch ansteigt. Auch Redeker & Cicerone (2004) konnten einen Zusammenhang zwischen steigender Temperatur und ansteigender Emissionsraten von Monohalomethanen bei Reispflanzen feststellen. Aber auch steigende Bodenporenwassersättigung und höhere Boden-Salzkonzentrationen zeigten eine Korrelation zu steigenden Emissionen. Der Effekt der Steigerung der Emissionen durch

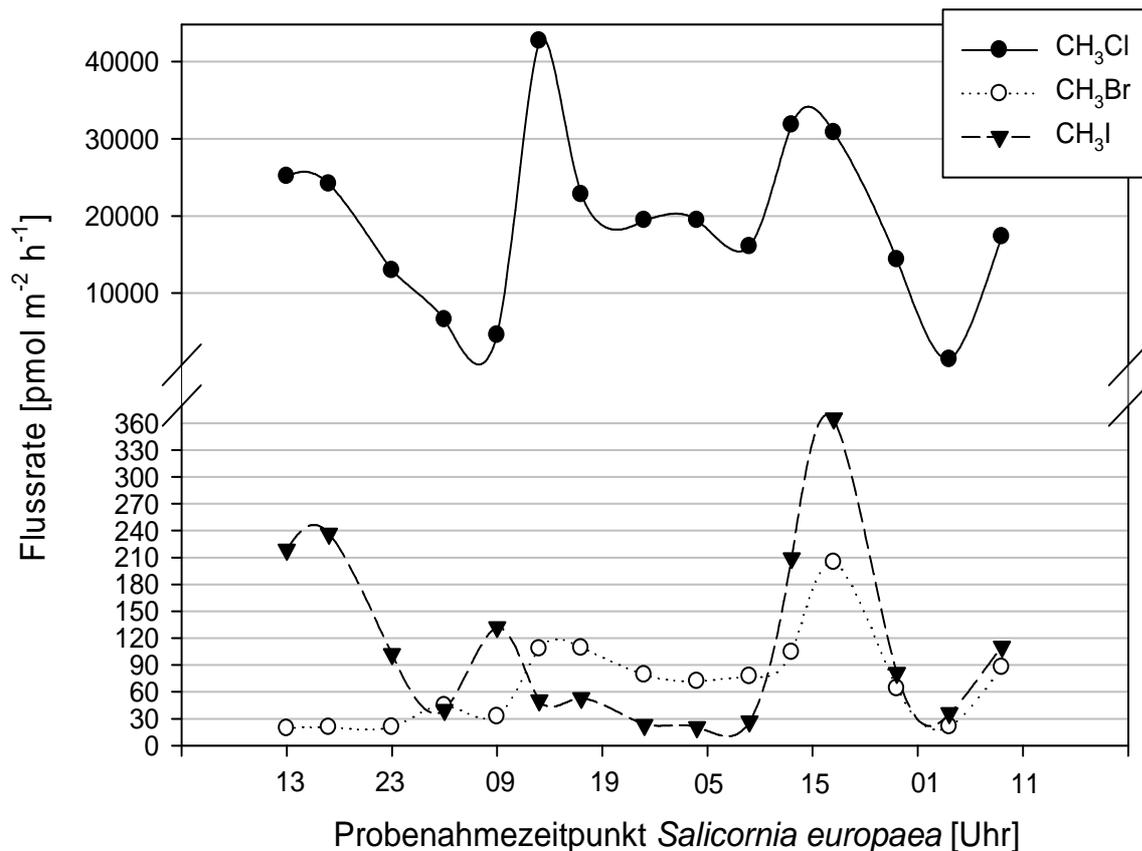
## Ergebnisse und Diskussion

diese sekundären Faktoren war generell eine Größenordnung kleiner als der Effekt herbeigeführt durch unterschiedliche Wachstumsphasen der Pflanzen.



**Abb. 3.1.5.1.3:** Tag-/Nachtzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea* im SNK. Dargestellt sind die Datenpunkte vom 06.08.2007, 13 Uhr bis zum 09.08.2007, 10 Uhr.

Auch Teh et al. (2008) konnten bei Freilandversuchen in einer Kurzgras-Steppe (Prairie, Nordost Colorado) Zusammenhänge zwischen den Monohalomethanemissionen und sekundären Faktoren nachweisen. Whiskerman et al. (2008) zeigten sogar einen exponentiellen Anstieg der Brommethanemission als Funktion des Temperaturanstiegs. Sie weisen darauf hin, dass der Anteil des abiotisch gebildeten Brommethans am globalen Gesamtbudget aufgrund regionaler Temperaturunterschiede und des Bromidanteils in den Pflanzen geographisch variiert.



**Abb. 3.1.5.1.4:** Tag-/Nachtzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea* im SNK. Dargestellt sind die Datenpunkte vom 06.08.2007, 13 Uhr bis zum 09.08.2007, 10 Uhr.

Die positive Korrelation der Emission mit der Lichtintensität deutet auf eine Abhängigkeit der Produktion der Monohalomethane von der Photosynthese hin. Die Photosynthese produziert reduzierten Kohlenstoff und Sauerstoff aus Kohlendioxid und Wasser und wird durch Lichtenergie angetrieben. Der so gebildete reduzierte Kohlenstoff ist die Ausgangssubstanz aller autotroph gebildeten Komponenten in Pflanzen. So gehen auch pflanzlich gebildete Methylgruppen, welche zur Bildung von Monohalomethanen benötigt werden, auf Photosyntheseprodukte zurück. Eine Kontrollfunktion der Photosyntheserate über die Produktion von Monohalomethanen ist demnach anzunehmen. Ungeklärt bleibt jedoch, ob

es sich um eine direkte Kontrolle handelt, die sich zeitlich unmittelbar auf die Emission von Monohalomethanen auswirkt. So könnte die Lichtintensität durch eine gesteigerte Soffwechselaktivität z.B. einen Einfluss auf Expression von Methyltransferasen haben und somit auf die biotische Bildung von Monohalomethanen. Denn dieses Enzym katalysiert die S-adenosyl-L-methionin(SAM)-abhängige Methylierung von Chlorid, Bromid und Iodid (Wuosmaa & Hager, 1990; Attieh et al., 1995; Saxena et al., 1998; Rhew et al., 2003).

Der von Angelstorf (2009) ausführlich diskutierte Einfluss der Salinität hat auf den abgebildeten Tagesgang keinen Einfluss, da es während dieser Messungen nicht zu Überflutungen kam und damit zu keiner Änderung der Salinität kommen konnte.

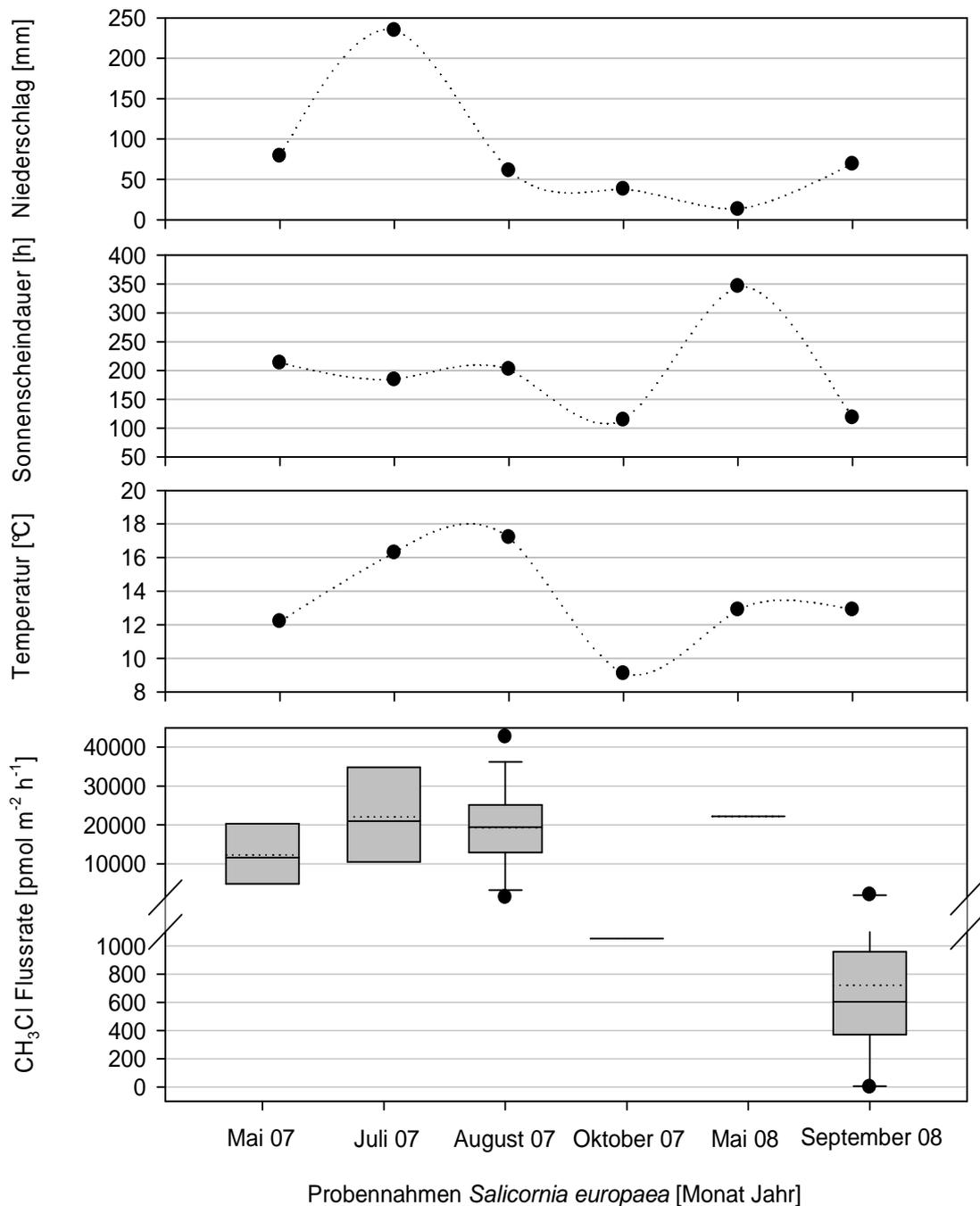
Um die diskutierten Zusammenhänge auf den Bildungsprozess von Monohalomethanen genau zu klären, müssten zukünftig weiterführende Modellexperimente eingeplant werden. Mit Kenntnis der durch die Modellexperimente erlangten Ergebnisse und bewiesenen Abhängigkeiten von Umweltparametern auf die Emissionen wäre es dann möglich, regionale und globale Modelle zu entwickeln. Vorteile von Modellen, die die Emissionen simulieren, sind, dass nur die verhältnismäßig einfach zu bestimmenden Umweltparameter im Feld gemessen werden müssen, die aufwendige Probenahme sowie die zeitaufwendige Analytik wegfällt und Prognosen für die Zukunft hinsichtlich Klimaveränderungen möglich sind.

### Jahreszyklus der Monohalomethanemissionen von *Salicornia europaea*

Die Jahreszeiten können – aufgrund starker Temperaturunterschiede, unterschiedlicher Sonneneinstrahlungsintensitäten, unterschiedlicher Salinitäten (starke Regenfälle, Überflutungen, Trockenperioden) und der Vegetationsperioden der zu untersuchenden Halophyten – ebenfalls einen starken Einfluss auf die Emissionsraten der Halomethane haben. Insbesondere für die Hochrechnung der regionalen und globalen Emissionen müssen diese saisonalen Einflüsse berücksichtigt werden. In Abbildung 3.1.5.1.5 sind exemplarisch die Chlormethanemissionsraten von *Salicornia europaea* zu unterschiedlichen Jahreszeiten dargestellt. Ein bedeutendes Ergebnis ist, dass in den Monaten Mai, Juli und August die Emissionen von *Salicornia europaea* in Salzmarschen um das 10- bis 100-fache größer als in den Monaten September und Oktober sind. Auch hier gehören, wie bereits erwähnt, die Umweltparameter Salinität, Temperatur und PAR sowie die Vegetationsperiode zu den entscheidenden Einflussfaktoren.

In Abbildung 3.1.5.1.5 sind zusätzlich zu den Emissionsraten die monatlichen Mittelwerte der Temperatur, der Sonnenscheindauer und des Niederschlags dargestellt, welche vom DWD zur Verfügung gestellt wurden. Sie stammen von der Wetterstation Hattstedt, da im

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.1.5.1.5:** Jahreszeitenzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea*, der mittleren Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ], der mittleren Sonnenscheindauer [h] und der mittleren Niederschlagsmenge [mm]. Jahreszeitenzyklus der Chlormethan-Flussrate: Dargestellt sind die Box- und Whisker Plots der Emissionen von Mai 2007 bis September 2008. Den Probenahmen im Oktober 2007 und Mai 2008 liegen nur 2 Datenpunkte zu Grunde. Für eine statistische Auswertung ist diese Anzahl nicht ausreichend, daher sind hier nur die Mittelwerte (= Mediane) gezeigt. Die Wetterdaten der Station Hattstedt wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) zur Verfügung gestellt, <http://www.dwd.de>

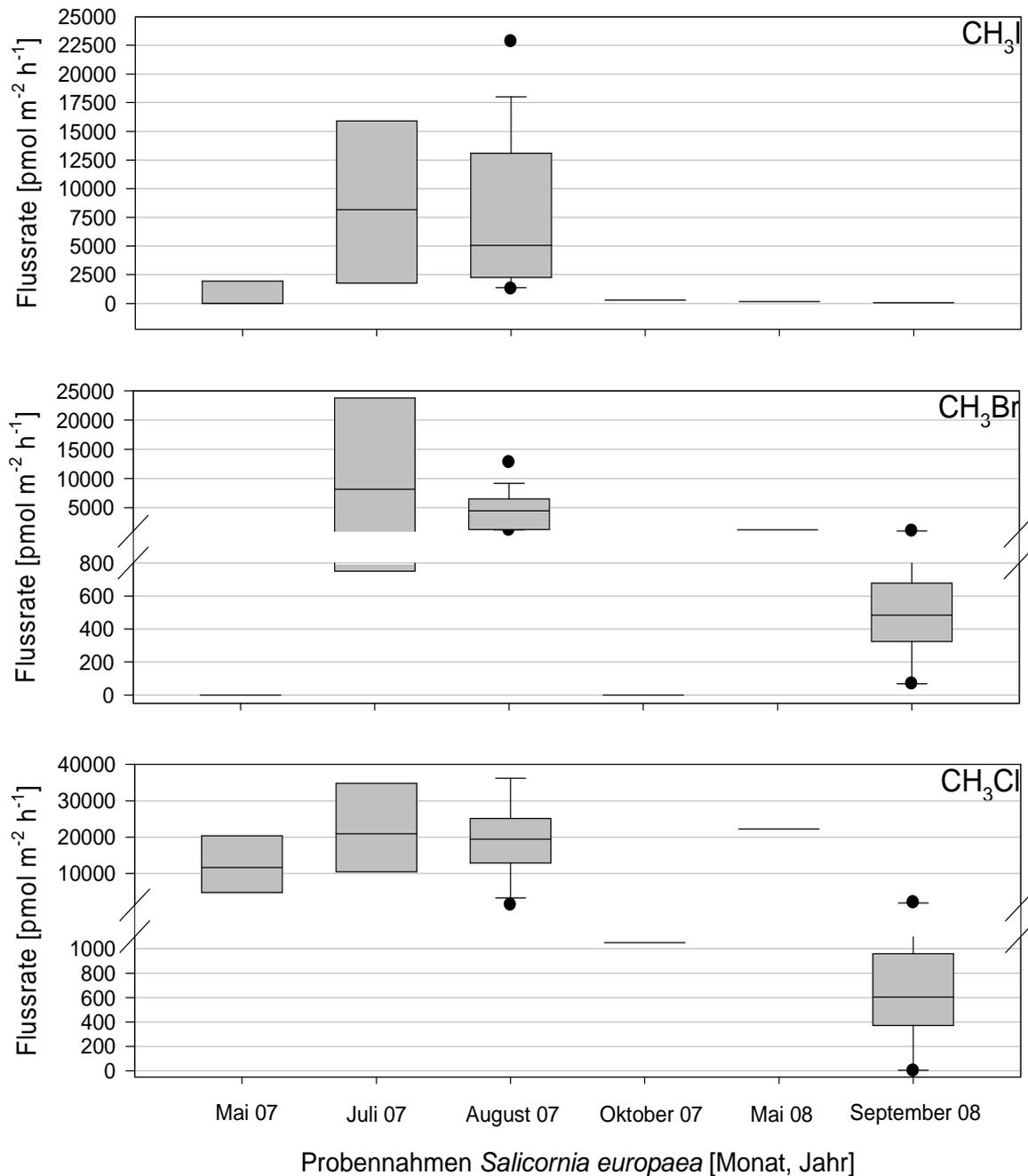
## Ergebnisse und Diskussion

Probenahmegebiet keine Wetterstation vorhanden ist. Hattstedt befindet sich ca. 5 km südöstlich vom SNK und ist damit die am dichtesten gelegene Wetterstation. Da es sich um Monatsmittelwerte handelt, sind die Werte der Station Hattstedt auch repräsentativ für den SNK.

Wie schon beim Tag-/Nachtzyklus zu erkennen ist, sind auch beim Jahreszyklus die Kurvenverläufe der Temperatur mit dem Verlauf der Emissionsraten über dem dargestellten Zeitraum vergleichbar und deshalb spielen die bereits diskutierten Zusammenhänge zwischen der Temperatur und der Emissionsrate auch saisonal eine wichtige Rolle. Auch der Verlauf der Sonnenscheindauer korreliert positiv mit dem Verlauf der Emissionsrate. Indirekt lässt sich aus dieser Korrelation auch ein Zusammenhang zur Lichtintensität herstellen. In den Monaten mit einer hohen Anzahl an Sonnenscheinstunden (Mai, Juli, August 2007: ca. 200 Stunden bis ca. 350 Stunden im Mai 2008) steht die Sonne höher am Horizont als in den Monaten mit den niedrigeren Sonnenscheinstunden (Oktober 2007, September 2008: ca. 100 Stunden) und damit sind auch in den Monaten mit den höheren Sonnenständen höhere Lichtintensitäten zu erwarten. Die bereits geführte Diskussion des Einflusses der Lichtintensität beim Tag-/Nachtzyklus ist auf den saisonalen Zyklus übertragbar. Die Niederschlagsmenge dagegen zeigt keinen Zusammenhang mit der Emissionsrate, da die dargestellten Extrempunkte (Maximum im Juli 2007 und Minimum im Mai 2008) der Niederschlagsmenge mit den Emissionsmaxima (im Juli 2007 und im Mai 2007) zusammenfallen.

Redeker & Cicerone (2004) untersuchten in ihren Studien den Einfluss von Wachstumsphasen und verschiedenen sekundären Einflussfaktoren (Temperatur, Bodensalzkonzentration, Bodenwassersättigung) auf die Emission von Monohalomethanen aus kultivierten Reispflanzen in-situ und im Gewächshaus. Sie zeigten, dass der Effekt der Steigerung der Emissionen durch sekundäre Faktoren generell eine Größenordnung kleiner ist als der Effekt herbeigeführt durch unterschiedliche Wachstumsphasen der Pflanzen. Damit scheint die Emission der Monohalomethane in erster Linie vom Wachstumsstadium der Reispflanzen bestimmt zu werden. Die Chlormethanemissionen zeigten jedoch eine größere Abhängigkeit von der Wasserbodensättigung. In Böden mit hohen Salzgehalten waren die Emissionen von Chlormethan während der Blütezeit am stärksten. Die Beobachtungen decken sich in sofern mit denen dieser Arbeit, dass auch die Chlormethanemissionen von *Salicornia europaea* in-situ zur Blütezeit am höchsten waren. Welchen Einfluss bei Halophyten die Wachstumsphase und die sekundären Faktoren auf die Emissionen haben, muss zukünftig in Modellexperimenten geklärt werden, bei denen die Faktoren einzeln untersucht werden. Am IfBM konnten in der Diplomarbeit von Angelstorf (2009) bereits höhere Chlormethanemissionen aus *Salicornia europaea* mit höheren Bodensalzgehalten nachgewiesen werden.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.1.5.1.6:** Jahreszeitenzyklus der Chlor-, Brom- und Iodmethan-Flussraten [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea*. Dargestellt sind die Box- und Whisker Plots der Emissionen von Mai 2007 bis September 2008. Den Flussraten, die durch Mittelwerte (= Mediane) dargestellt sind, liegen nur zwei Datenpunkte zugrunde. Für eine statistische Auswertung ist diese Anzahl nicht ausreichend.

Vergleicht man die Flussraten im Jahreszeitenzyklus der Monohalomethane untereinander, zeichnen sich ähnliche Trends mit deutlich geringeren Emissionen für Brommethan und Iodmethan ab (Abb. 3.1.5.1.6). Ausnahme ist die Flussrate von  $0 \text{ pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$  für

Brommethan im Mai 2007 im Vergleich zu  $1259 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  im Mai 2008. Eine Erklärung für diesen Unterschied existiert zurzeit nicht.

### Einfluss der Biomasse auf die Monohalomethanemissionen und deren Variabilität

Die zuvor diskutierten Zusammenhänge zwischen den Emissionen und den primären sowie sekundären Einflussfaktoren berücksichtigen nicht den Einfluss der Biomasse. Da zu vermuten ist, dass die Biomasse und damit auch die Vegetationsdichte einen Einfluss auf die Variabilität der Monohalomethane hat, wurden im August 2007 drei verschiedene *Salicornia europaea* Pflanzen an drei aufeinander folgenden Tagen untersucht und die Ergebnisse auf das TG der Pflanzen normiert (siehe auch Kapitel 3.1.4.1 – Felduntersuchungen im Mai).

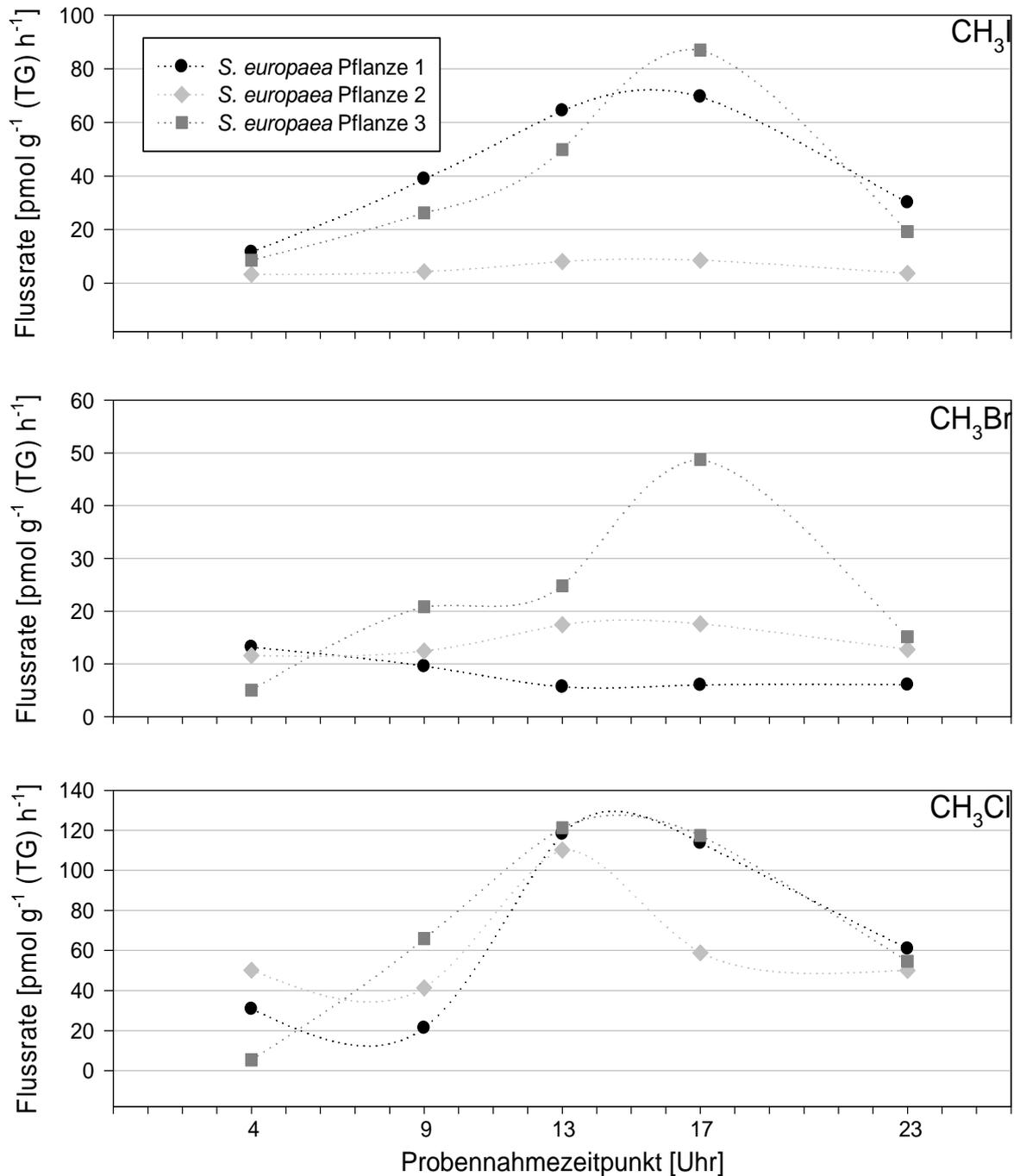
Die drei Tagesverläufe der Monohalomethanemissionen der drei *Salicornia europaea* Pflanzen sind in Abbildung 3.1.5.1.7 graphisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass es trotz Biomasse-Normierung zu erheblichen Variabilitäten kommt und damit die bereits diskutierten primären und sekundären Einflussfaktoren für die teilweise starken Unterschiede der Emissionen verantwortlich sind. Um dieses zu verdeutlichen, sind in Tabelle 3.1.5.1.3 die mittleren Chlormethanemissionen zum Vergleich einmal normiert auf die Biomasse und einmal normiert auf die Fläche mit den dazugehörigen Standardabweichungen dargestellt. Anhand der vergleichbaren Standardabweichungen ist zu erkennen, dass die Biomasse keinen Einfluss auf die Variabilität hat.

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass in dieser Arbeit zur Abschätzung der jährlichen Emissionen Mediane der Datenmenge herangezogen werden, da die Variabilitäten erstens auf eine Vielzahl von Einflussfaktoren zurückzuführen sind und da zweitens keine Gleichverteilung der Datenmenge vorliegt. Mediane sind gegenüber Extrema, die z.B. durch extreme Umweltbedingungen hervorgerufen werden, robuster. Würde man zur Abschätzung aber die Mittelwerte der Emissionen heranziehen, würden diese Extrema mit in die Abschätzung einfließen und es würde somit zu einer Über- und/oder Unterbestimmung der „mittleren“ Emissionen kommen. In Tabelle 3.1.5.1.3 sind deshalb zum Vergleich die Mittelwerte und Mediane dargestellt. Daraus kann man ablesen, dass es bei der Anwendung der Mittelwerte als Berechnungsgrundlage zur Abschätzung der Emissionen zu einer Überbewertung der Emissionen aus den verschiedenen Quellen kommen würde.

Der Vergleich der Emissionen pro Fläche mit den Emissionen pro TG verdeutlicht ein ganz anderes, ein grundsätzliches Problem (Tab. 3.1.5.1.3). Es stellt sich die Frage, ob die Abschätzung der Emissionen auf die Fläche normiert berechnet werden muss oder ob die Basis zur Abschätzung der Emissionen normiert auf die Biomasse sein sollte. Um auf eine Emissionsrate von  $15573 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  zu kommen, müssten demnach auf einem Quadratmeter 283 g (TG) *Salicornia europaea* wachsen. Um diese Frage zu beantworten,

## Ergebnisse und Diskussion

hätte parallel zur Vegetationskartierung eine aufwendige Biomassekartierung durchgeführt werden müssen. Eine repräsentative Biomassekartierung im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer hätte allerdings die vorhandenen Kapazitäten gesprengt. Um aber eine Idee bezüglich der Biomasse zu erhalten, wurde eine einfache Kartierung auf zehn



**Abb. 3.1.5.1.7:** Tageszyklen der Chlor-, Brom- und Iodmethan-Flussraten [pmol g<sup>-1</sup>(TG) h<sup>-1</sup>] von drei verschiedenen *Salicornia europaea* Pflanzen beprobt im August 2007 an drei aufeinander folgenden Tagen.

## Ergebnisse und Diskussion

zufällig gewählten Biomassequadraten ( $0.25 \text{ m}^2$ ) auf der Untersuchungswiese im SNK durchgeführt (Abb. 3.1.5.1.8). Die bei dieser Kartierung identifizierten Arten, ihre Flächendeckung, das Frischgewicht und das TG sind in Tabelle 3.1.5.1.4 dargestellt.

*Salicornia europaea* konnte im Biomassequadrat 5 mit einer Deckung von  $< 5 \%$ , im Biomassequadrat 9 mit einer Deckung von  $50 - 75 \%$  und im Biomassequadrat 10 mit einer Deckung von  $< 5 \%$  kartiert werden (Tab. 3.1.5.1.4). Für das Biomassequadrat 5, 9 und 10 ergibt das:

- eine Spanne von  $168 \text{ g m}^{-2}$  ( $5 \%$  Deckung) bis  $840 \text{ g m}^{-2}$  ( $1 \%$  Deckung) bei einem bestimmten TG von  $2,1 \text{ g } 0.25 \text{ m}^{-2}$ ,
- eine Spanne von  $295 \text{ g m}^{-2}$  ( $75 \%$  Deckung) bis  $442 \text{ g m}^{-2}$  ( $50 \%$  Deckung) bei einem bestimmten TG von  $55.3 \text{ g } 0.25 \text{ m}^{-2}$  und
- eine Spanne von  $104 \text{ g m}^{-2}$  ( $5 \%$  Deckung) bis  $520 \text{ g m}^{-2}$  ( $1 \%$  Deckung) bei einem bestimmten TG von  $2,1 \text{ g } 0.25 \text{ m}^{-2}$  für *Salicornia europaea*.

Damit schwanken die TG im Mittel von  $189 \text{ g m}^{-2}$  bis  $601 \text{ g m}^{-2}$  und die  $283 \text{ g (TG) m}^{-2}$  *Salicornia europaea*, die benötigt werden, um auf eine Emissionsrate von  $15573 \text{ pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  zu kommen, liegen somit im Schwankungsbereich der Biomassekartierung.

Die größten Nachteile der durchgeführten Biomassekartierung sind, dass die Bestimmung der Flächendeckung der identifizierten Pflanzen subjektiv beeinflusst ist und Flächendeckungskategorien in sich einen großen Schwankungsbereich aufweisen. Das Ergebnis und die Nachteile der Biomassekartierung zeigen, dass eine aufwendige Biomassekartierung wenig zum möglichen Nutzen der Ergebnisse aus

**Tab. 3.1.5.1.3:** *Mittlere Chlormethanemissionen von Salicornia europaea gemessen im August 2007. Die mittleren Emissionen sind zum Vergleich flächennormiert [ $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ] und biomassenormiert [ $\text{pmol g}^{-1} \text{ (TG) h}^{-1}$ ] dargestellt. In den runden Klammern sind die prozentualen Standardabweichungen als Maß für die Variabilität und in den geschweiften Klammern sind die Mediane als Robustheitsmaß vergleichend zum Mittelwert aufgeführt.*

	[ $\text{pmol m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ] ([%])	[ $\text{pmol g}^{-1} \text{ (TG) h}^{-1}$ ] ([%])
<b>CH<sub>3</sub>Cl</b>	19295 (52) {15573}	68 (55) {55}
<b>CH<sub>3</sub>Br</b>	4433 (36) {4108}	15 (37) {14}
<b>CH<sub>3</sub>I</b>	7106 (66) {5609}	29 (65) {23}

der Biomassekartierung beiträgt. Aufgrund dessen wird die Abschätzung der regionalen und globalen Monohalomethanemissionen über die flächennormierten Ergebnisse vorgenommen. Hinzu kommt, dass die in der Literatur angegebenen Emissionswerte alle flächennormiert sind und somit durch die Anwendung flächennormierter Daten zusätzlich eine bessere Vergleichbarkeit der Emissionen verschiedener Studien erreicht wird. Darüber hinaus haben die Ergebnisse einer flächennormierten Abschätzung ein kleineres

## Ergebnisse und Diskussion

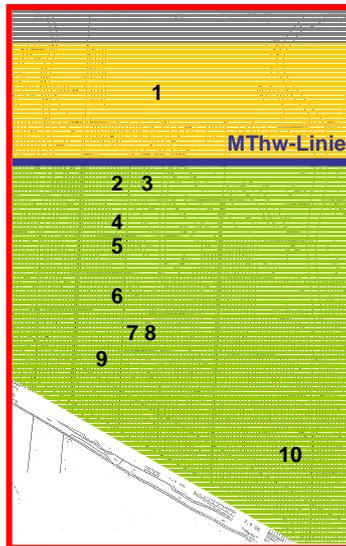
**Tab. 3.1.5.1.4:** Biomassequadrate 1 bis 10 [0,25 m<sup>2</sup>] mit den identifizierten Arten, der Flächenbedeckung, dem Frischgewicht (FG) [g] und dem Trockengewicht (TG) [g]. Flächenbedeckung = 1: <5%, 2: 5-25%, 3: 25-50%, 4: 50-75%, 5: 75-100%.

Quadrat-Nr. [0.25 m <sup>2</sup> ]	Artname	Flächenbedeckung	FG [g]	TG [g]
1	<i>Spartina anglica</i>	5	760.7	254.9
2	<i>Atriplex hastata</i>	1	3.4	0.8
2	<i>Atriplex portulacoides</i>	1	5.9	1.6
2	<i>Agropyron litorale</i>	2	421.3	241.8
2	<i>Suaeda maritima</i>	1	2	0.5
3	<i>Atriplex portulacoides</i>	5	1360	420.8
3	<i>Suaeda maritima</i>	1	6	0.9
4	<i>Atriplex hastata</i>	4	765	161.3
4	<i>Agropyron litorale</i>	3	247.8	126.9
4	<i>Suaeda maritima</i>	1	5.2	1
5	<i>Aster tripolium</i>	4	456.2	83.3
5	<i>Atriplex portulacoides</i>	1	75	18.4
5	<i>Puccinellia maritima</i>	3	183.7	86.3
5	<i>Salicornia europaea</i>	1	18.7	2.1
5	<i>Suaeda maritima</i>	1	12	2.2
6	<i>Aster tripolium</i>	1	47.5	6.4
6	<i>Puccinellia maritima</i>	2	228	82.5
6	<i>Suaeda maritima</i>	4	613.5	93.1
7	<i>Triglochin maritimum</i>	5	1783	311.8
8	<i>Puccinellia maritima</i>	5	1195	585.4
9	<i>Atriplex portulacoides</i>	1	97.7	23
9	<i>Puccinellia maritima</i>	1	43.8	18.8
9	<i>Salicornia europaea</i>	4	310.8	55.3
9	<i>Suaeda maritima</i>	1	26.7	5.4
9	Freifläche	2		
10	<i>Artemisia maritima</i>	4	330.3	110.7
10	<i>Aster tripolium</i>	1	3.3	0.5
10	<i>Festuca rubra</i>	2	131.8	58.4
10	<i>Atriplex portulacoides</i>	1	27.8	5.6
10	<i>Salicornia europaea</i>	1	16.2	1.3
10	<i>Suaeda maritima</i>	1	6.8	2.4

Fehlerrückmeldung. Sie besitzen zwar genau wie die biomassenormierte Abschätzung einen sehr großen Schwankungsbereich, dennoch spielt der subjektive Fehler keine Rolle, der bei der Bestimmung der Flächendeckung der auf den Biomassequadraten identifizierten

## Ergebnisse und Diskussion

Pflanzen entsteht. Umso mehr ist die Abschätzung der Emissionen über die Flächennormierung der Ergebnisse wissenschaftlich richtig.



**Abb. 3.1.5.1.8:** Untersuchungsfläche im SNK. Die graue Fläche markiert das Watt, die gelbe Fläche markiert den Anwachs und die grüne Fläche markiert das Vorland. Die blaue Linie symbolisiert die Mittlere Tidenhochwasser-Linie. Die Biomassequadraten sind durch 1 bis 10 gekennzeichnet.

### Atmosphärenkonzentrationen

Die Messung der Atmosphärenkonzentration von Gasen und deren Isotopen in unterschiedlichen Höhen ist eine etablierte Methode zur Bestimmung der Flussraten dieser Gase in dem zu untersuchenden Messgebiet. Kombiniert man mehrere mikrometeorologische Messtürme im Feld an verschiedenen Standorten, kann man sogar unter Berücksichtigung der Trajektorien Aussagen zur Dynamik der Gase in der Atmosphäre machen.

Entscheidend bei dieser Strategie ist es, eine Methode zu etablieren, die (i) empfindlich genug ist, die geringen Konzentrationen der Halomethane und deren Isotopenwerte in der Atmosphäre zu bestimmen, und die (ii) reproduzierbare Messergebnisse mit einer geringen Messungenauigkeit liefert. Darüber hinaus müssen sich die Konzentrationen in unterschiedlichen Höhen signifikant voneinander unterscheiden. Mit einer Methode mit hoher Empfindlichkeit und geringer Messungenauigkeit könnten auch geringste Unterschiede in der Konzentration quantifiziert werden.

Die hier neu vorgestellte Methode (Kapitel 2) war jedoch nicht empfindlich genug, um verlässliche Ergebnisse zu produzieren, so dass es bis zum Ende des Projektes Probleme gab, die Atmosphärenkonzentrationen der Monohalomethane und deren Isotopenwerte zu bestimmen.

## Ergebnisse und Diskussion

In Einzelfällen lagen die Konzentrationen jedoch auch über der BG und ermöglichten erste Erkenntnisse über den Konzentrationsverlauf in der Atmosphäre (Abb. 3.1.5.1.9). Die so erhaltenen Ergebnisse halfen auch die Methodik weiter zu entwickeln. So ist es heute (Frühjahr 2010) am IfBM möglich, verlässliche Konzentrations- und Isotopenmessungen in der Atmosphäre durchzuführen (Bahmann und Tubessing, persönliche Mitteilung).

Das Balkendiagramm in Abbildung 3.1.5.1.9 zeigt, dass die Chlormethankonzentrationen in 53 cm Höhe größer als die Konzentrationen in 210 cm Höhe sind. Zwischen den Zeitpunkten der Probenahme sind keine signifikanten Trends erkennbar. Die Konzentrationen der Monohalomethane Brommethan und Iodmethan liegen unterhalb der BG bzw. der NG.

Der Konzentrationsunterschied mit höherer Konzentration auf Vegetationshöhe und niedrigerer Konzentration weit über der Vegetation verdeutlicht, dass die Salzwiese im SNK um 11 Uhr und 14 Uhr als Quelle fungiert und die Konzentration in der Atmosphäre nach oben hin, durch Verdünnung (bessere Durchmischung der Atmosphäre), abnimmt.

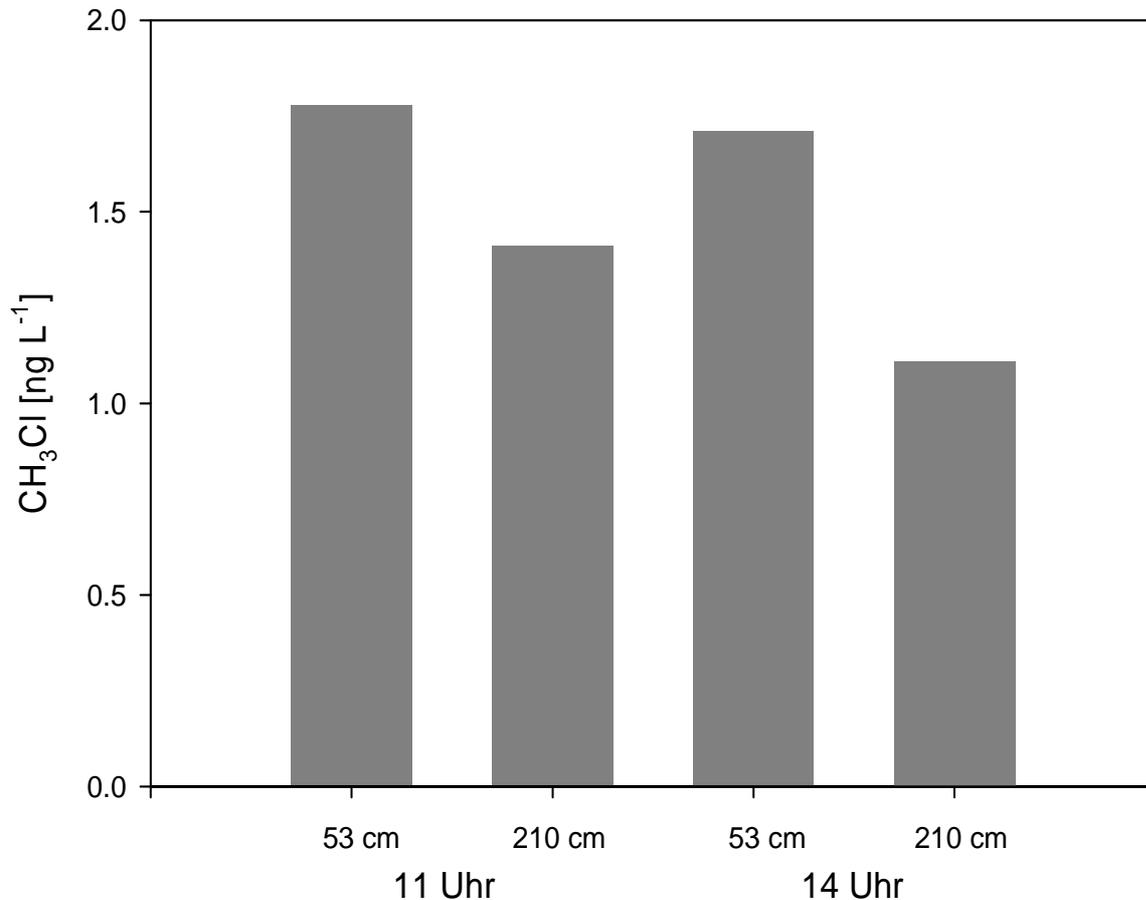
Wenn es gelingt die Methode für Atmosphärenmessungen mit der nötigen Empfindlichkeit, Reproduzierbarkeit und Messgenauigkeit weiterzuentwickeln, dann ist der micrometeorologische Ansatz zur Abschätzung der Monohalomethanemissionen aus unterschiedlichsten Ökosystemen die Methode der Wahl.

Der große Nachteil micrometeorologischer Messsysteme ist es, dass nur die Gesamtemissionen eines Ökosystems bestimmt werden können. Zur Identifizierung und Charakterisierung von Quellen und Senken ist weiterhin die hier angewandte „Dynamic-Closed-Chamber“-Technik und GC-MS-Analytik die Methode der Wahl.

### Fazit

Ein bedeutendes Ergebnis ist es, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik sich sehr gut eignet, Quellen und Senken zu charakterisieren und um deren Beitrag zum Gesamtbudget der Monohalomethane in der Atmosphäre abzuschätzen.

Darüber hinaus ist es gelungen, die Variabilitäten der Monohalomethane in-situ mit primären und sekundären Faktoren zu korrelieren. Das ist ein wichtiger Schritt, um in weiterführenden Modellexperimenten zukünftig die genauen Bildungsorte und Bildungsmechanismen der Zielkomponenten zu bestimmen.



**Abb. 3.1.5.1.9:** Atmosphärenkonzentrationen [ $\text{ng L}^{-1}$ ] der Monohalomethane im SNK. Von Links nach Rechts: in 53 cm und 210 cm Höhe um 11 Uhr, in 53 cm und 210 cm Höhe um 14 Uhr.

### 3.1.5.2 Stabile Kohlenstoffisotopenverhältnisse

Wie bereits in der Einleitung beschrieben spielen die Monohalomethane – Chlormethan ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ), Brommethan ( $\text{CH}_3\text{Br}$ ), Iodmethan ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) – eine wichtige Rolle beim Ozonabbau in der Atmosphäre. Jedoch weisen bisherige Abschätzungen des atmosphärischen Budgets dieser Verbindungen starke Unsicherheiten auf. Zusätzlich sind weder die einzelnen Quellen und Senken noch die Bildungs- und Abbauprozesse und deren Stärke eindeutig bekannt. Die Analyse der stabilen Kohlenstoffisotopenverhältnisse ist ein hilfreiches Instrument zur Identifizierung unbekannter Quellen und Senken sowie zur quantitativen Abschätzung des atmosphärischen Budgets (Bergamaschi et al., 1999; Miller et al., 2001, 2004; Thompson et al., 2002; Bill et al., 2002; Christof, 2002; Harper et al., 2003; Rhew et al., 2003, 2007; Keppler et al., 2004; Keppler et al., 2005; Auer et al., 2006; Redeker et al., 2007; Bastviken et al., 2007; Mead et al., 2008; Teh et al., 2008; Angelstorf, 2009).

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.1.5.2.1:** Mittlere Monohalomethan- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Atmosphäre, des Bodens, verschiedener Halophyten, Pilze und Algen und mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Methoxygruppen von Lignin und Pectin verschiedener  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - und CAM-Pflanzenteile. <sup>a</sup> – diese Arbeit; <sup>b</sup> – Angelstorf, 2009; <sup>c</sup> – Redeker et al., 2007; <sup>d</sup> – Christof, 2002; <sup>e</sup> – Bill et al., 2002; <sup>f</sup> – Harper et al., 2003; <sup>g</sup> – Thompson et al., 2002; <sup>h</sup> – Keppler et al., 2004

	$\delta^{13}\text{C}$		
	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{I}$
	[‰] V-PDB	[‰] V-PDB	[‰] V-PDB
<b>Atmosphäre<sup>a</sup> – Salzwiese im SNK</b>	<b>-33.1 {-24.5/-42.7}</b>	<b>x</b>	<b>x</b>
Atmosphäre <sup>b</sup> - Gewächshaus	-35.9 {-35.7/-36.1}	x	x
Atmosphäre <sup>c</sup> - Urban	-39.0 {-36.7/-41.3}	x	x
Atmosphäre <sup>d</sup> – globaler Durchschnitt	-36.2 {-35.8/-36.6}	x	x
<b>Boden<sup>a</sup></b>	<b>-38.9 {-32.6/-42.2}</b>	<b>x</b>	<b>x</b>
Boden <sup>b</sup>	-40.1 {-38.8/-41.4}	x	x
<b>Salicornia europaea<sup>a</sup></b>	<b>-65.4 {-51.7/-89.2}</b>	<b>-78.2 {-64.9/-90.6}</b>	<b>-60.8 {-51.6/-86.9}</b>
Salicornia europaea <sup>b</sup>	-78.8 {-73.5/-88.7}	-79.8 {-57.8/-86.2}	x
Salicornia europaea <sup>d</sup>	-88.5	-87.0	x
<b>Atriplex portulacoides<sup>a</sup></b>	<b>-60.8</b>	<b>-55.2</b>	<b>-48.9</b>
Atriplex portulacoides <sup>d</sup>	-65.0	-4.0	x
<b>Aster tripolium<sup>a</sup></b>	<b>-42.1</b>	<b>x</b>	<b>x</b>
<b>Spartina anglica<sup>a</sup></b>	<b>-57.9</b>	<b>-52.2</b>	<b>-31.3</b>
<b>Puccinellia maritima<sup>a</sup></b>	<b>-62.6</b>	<b>-55.9</b>	<b>-47.9</b>
Atriplex littoralis <sup>d</sup>	-73.0	-39.0	x
Artemisia maritima <sup>d</sup>	-70.0	-51.0	-41.0
Ulfva lactuca <sup>d</sup>	-60.0	-43.0	x
Fucus vesiculosus <sup>d</sup>	-60.0	-35.0	x
Batis maritima <sup>e</sup>	-62.0 {-45.0/-71.0}	-43.0 {-2.0/-65.0}	x
Batis maritima <sup>f</sup>	-65.7	x	x
Phellinus pomaceus <sup>f</sup>	-43.3	x	x
Solanum tuberosum <sup>f</sup>	-62.2	x	x
Cyathea smithii <sup>f</sup>	-72.7	x	x
Angiopteris evecta <sup>f</sup>	-69.3	x	x
	$\delta^{13}\text{C}$		
	[‰] V-PDB		
Lignin-methoxy-pool von $\text{C}_3$ -Wurzeln <sup>h</sup>	- 40.1		
Lignin-methoxy-pool von $\text{C}_3$ -Blättern <sup>h</sup>	- 60.1		
Lignin-methoxy-pool von $\text{C}_4$ -Blättern <sup>h</sup>	- 40.8		
Lignin-methoxy-pool von CAM-Blättern <sup>h</sup>	- 51.0		
Pectin-methoxy-pool von $\text{C}_3$ -Wurzeln <sup>h</sup>	- 46.3		
Pectin-methoxy-pool von $\text{C}_3$ -Blättern <sup>h</sup>	- 63.1		
Pectin-methoxy-pool von $\text{C}_4$ -Blättern <sup>h</sup>	-76.5		
Pectin-methoxy-pool von CAM-Blättern <sup>h</sup>	- 57.2		

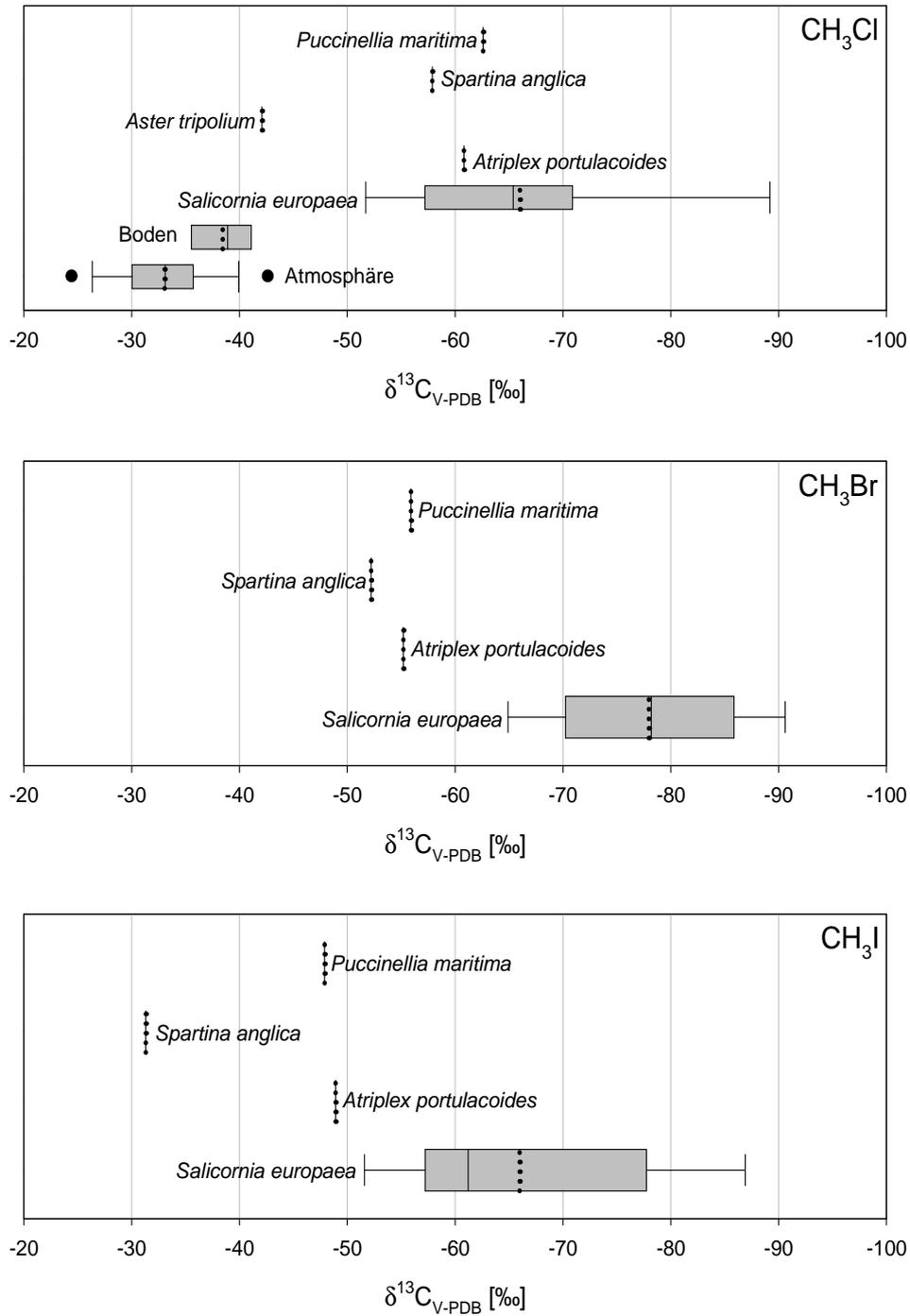
In dieser Arbeit werden erstmals Messungen vorgestellt, die mit einer neu entwickelten Methode (Kapitel 2) unter in-situ Bedingungen durchgeführt wurden. Im Vergleich zur GC-MS ist die GC-IRMS (IRMS engl.: isotope ratio mass spectrometry) um ein bis zwei Größenordnungen unempfindlicher. Zusätzlich stellt die IRMS höhere Anforderungen an die Chromatographie, weil die Zielkomponenten für eine reproduzierbare Bestimmung der Isotopenverhältnisse eine chromatographische Trennung bis zur Basislinie aufweisen müssen. Aufgrund dieser zusätzlichen analytischen Probleme war die Isotopenanalytik erst zum Ende dieser Arbeit etabliert, sie konnte aber noch im Rahmen der Laboruntersuchungen (Angelstorf, 2009) und der letzten Feldkampagne im September 2008 eingesetzt werden. Insgesamt zeigte sich, dass die Methode gut zur Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Chlormethan und Brommethan in Flusskammerexperimenten geeignet ist. In einigen Fällen gelang es sogar, die Isotopenverhältnisse von Iodmethan zu bestimmen. Die Isotopenverhältnisse des atmosphärischen Chlormethans wurden bei Konzentrationen im Bereich der NG gemessen und sind daher mit einer erheblichen Messunsicherheit verbunden (siehe Abb. 3.1.5.2.1 u. 3.1.5.2.2).

### $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Monohalomethane

Die Tabelle 3.1.5.2.1 vergleicht die in dieser Arbeit gemessenen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Monohalomethane der Atmosphäre, des Bodens und verschiedener Pflanzen mit denen anderer Arbeiten.

Die Ergebnisse der Isotopenmessungen des atmosphärischen Chlormethans liegen im Bereich der NG und sind, wie in Abbildung 3.1.5.2.1 u. 3.1.5.2.2 ersichtlich, teilweise mit einer nicht zu vernachlässigenden Messunsicherheit verbunden. Ein Vergleich des hier bestimmten Mittelwerts mit Mittelwerten anderer Arbeiten ist aufgrund der hohen Datendichte aber dennoch statistisch möglich. In Abbildung 3.1.5.2.1 ist der Box- und Whisker Plot des atmosphärischen Chlormethans dargestellt, wobei die Extrema (schwarze Punkte) die Messunsicherheit illustrieren. Der Median sowie das arithmetische Mittel der Datenreihe der atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Chlormethans beträgt  $-33,1 \text{ ‰}$  (Abb. 3.1.5.2.1, Tab. 3.1.5.2.1). Die Gleichheit dieser beiden Werte zeigt, dass die Ergebnisse dieser Messreihe über dem Messzeitraum von 29,5 Stunden – Tagesverlauf von 10:30 bis 15:00 Uhr am folgenden Tag – gleich verteilt sind und nicht gewichtet werden müssen. Somit repräsentiert der hier ermittelte atmosphärische  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans einen typischen Tagesmittelwert zu dieser Messzeit im SNK. Vergleicht man diesen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert mit den Isotopenwerten, die von Angelstorf (2009), Redeker et al. (2007) und Thompson et al. (2002) publiziert worden sind, so ist der Wert von  $-33,1 \text{ ‰}$  über der Salzwiese im SNK um 2,8 bis  $5,9 \text{ ‰}$   $^{13}\text{C}$ -angereichert (Tab. 3.1.5.2.1). Diese Unterschiede lassen sich auf die genannten Messunsicherheiten und/oder auf lokale Quellen und Senken zurückführen.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.1.5.2.1:  $\text{CH}_3\text{Cl}$ :**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der Atmosphäre und emittiert vom Boden, von *Salicornia europaea*, von *Atriplex portulacoides*, von *Aster tripolium*, von *Spartina anglica* und von *Puccinellia maritima*.  **$\text{CH}_3\text{Br}$ :**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Br}$  emittiert von *Salicornia europaea*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima*.  **$\text{CH}_3\text{I}$ :**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{I}$  emittiert von *Salicornia europaea*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima*.

## Ergebnisse und Diskussion

**Abb. 3.1.5.2.1:** Box- und Whisker Plots der Datenreihen von der Atmosphäre, dem Boden und *Salicornia europaea* im Tagesgang: Quartilabstand - Box, Spannweite - Whisker; bei der Atmosphäre markieren die schwarzen Punkte (Extrema) die Spannweite und die Whisker das 90ste Perzentil, Median - durchgezogene Linie, Mittelwert - gepunktete Linie. Bei *Atriplex portulacoides*, *Aster tripolium*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* handelt es sich um Einfachbestimmungen. Die Proben sind während der Feldkampagne im September 2008 genommen worden (siehe Tab. 21-23 im Anhang).

Der in dieser Arbeit ermittelte Isotopenwert von -33.1 ‰ beruht auf der Auswertung eines Tageszyklus mit einem Minimalwert von -24,5 ‰ um 10 :30 Uhr und einem Maximalwert von -42,7 ‰ um 13:00 Uhr (Tab. 3.1.5.2.1, Abb. 3.1.5.2.1 u. 3.1.5.2.2). Insbesondere zeigen die Nachmittagswerte eine gute Übereinstimmung mit denen von Angelstorf (2009) beschriebenen Daten. Angelstorf (2009) hat in Ihrer Diplomarbeit die Isotopenwerte jeweils um 13:00 und 15:00 Uhr im Gewächshaus bestimmt. In diesem Gewächshaus wurden die Halophyten *Aster tripolium* und *Salicornia europaea* kultiviert. Sie konnte auch zeigen, dass die im Gewächshaus kultivierten Halophyten signifikant Chlormethan emittieren und dass die Chlormethan  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Pflanzengruppen zur selben Probenahmezeit gegenüber den atmosphärischen Chlormethanen im Mittel um 43,6 ‰  $^{13}\text{C}$ -abgereichert waren. Eine Verschiebung zu leichteren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der atmosphärischen Chlormethane während des Tages aufgrund höherer Chlormethanemissionen durch eine erhöhte biologische Aktivität erscheint demnach nicht überraschend.

Der Unterschied des mittleren atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes des Chlormethans dieser Arbeit gegenüber denen von Redeker et al. (2007) und Thompson et al. (2002) lässt sich auf den Zeitraum der Probenahmen und die Probenahmeregionen zurückführen. Der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von Thompson et al. (2002) stellt den globalen Mittelwert dar. Somit spielen unterschiedliche Quellen und unterschiedliche Umweltbedingungen eine wichtige Rolle in Bezug auf den atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans. Bei Redeker et al. (2007) fallen zusätzlich jahreszeitliche Faktoren (z.B.: Vegetationsphase, Temperatur, Sonnenscheindauer) ins Gewicht.

Bei der Interpretation von atmosphärischen Isotopenwerten ist auch zu beachten, dass die bestimmten Isotopenwerte immer ein Mischsignal verschiedenster Bildungs- und Abbauprozesse darstellen. In Zukunft gilt es, diese Prozesse genauer zu untersuchen und deren spezifische Fraktionierungen zu bestimmen, um die Variationen innerhalb eines Tages-/Jahreszyklus und die Unterschiede zu anderen publizierten Daten genau erklären zu können.

Ingesamt zeigen die Ergebnisse der atmosphärischen Messungen die Eignung dieser Methode zur Bestimmung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Chlormethans in der Umgebungsluft (Abb. 3.1.5.2.1 u. 3.1.5.2.2, Tab. 3.1.5.2.1). Dennoch sollte in Zukunft die Methode so

## Ergebnisse und Diskussion

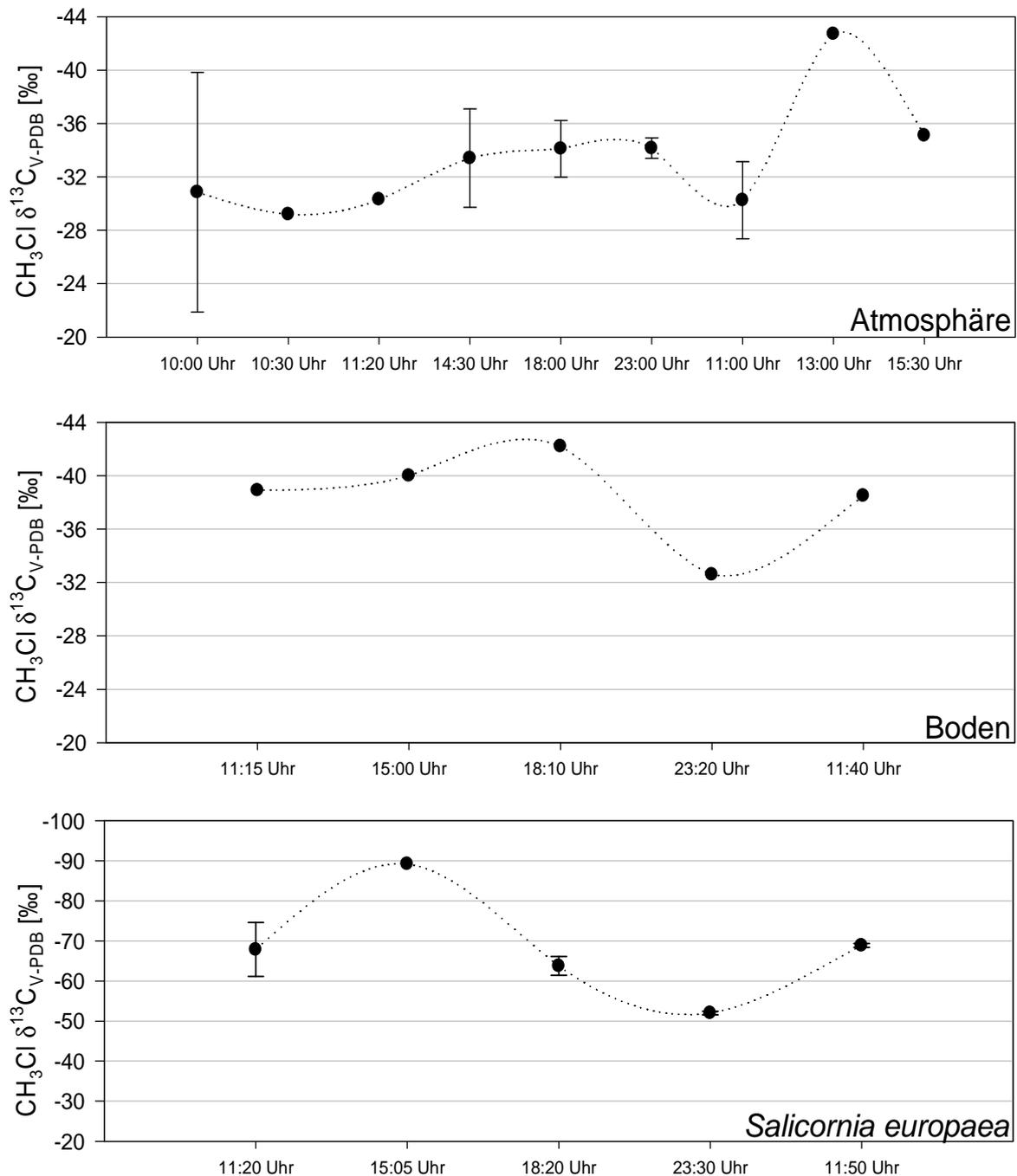
weiterentwickelt werden, dass auch reproduzierbare Ergebnisse im ppt-Bereich bestimmt werden können.

Der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans der Bodenproben im Tagesgang liegt bei  $-38,9\text{‰}$  (Tab. 3.1.5.2.1, Abb. 3.1.5.2.1 und 3.1.5.2.2). Im Vergleich zum parallel gemessenen atmosphärischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans ist der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenproben um  $5,8\text{‰}$   $^{13}\text{C}$ -abgereichert. Diese Fraktionierung zu leichteren Isotopenverhältnissen wurde ebenfalls von Angelstorf (2009) in der gleichen Größenordnung beschrieben (Tab. 3.1.5.2.1). Zusätzlich ist im Tagesgang (Abb. 3.1.5.2.2) des Chlormethans der Bodenproben ein signifikanter Trend zu leichteren Isotopenwerten während des Tages gegenüber denen der Nacht zu beobachten. Die Verschiebung zwischen dem atmosphärischen Hintergrund und dem Boden sowie die tageszeitlichen Unterschiede deuten auf eine leichte Fraktionierung durch zwei unterschiedliche (abiotisch und/oder biotisch) Prozesse hin. Eine Möglichkeit ist die von Hamilton et al. (2003) beschriebene abiotische Bildung aus Chlorid und pflanzlichen Pektin. Keppler et al. (2004) beschrieben  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-40,1$  bis  $-76,5\text{‰}$  von Methoxygruppen (Tab. 3.1.5.2.1) des Pektins und des Lignins aus  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - und CAM-Pflanzenteilen (Wurzeln, Blätter). Diese Methoxygruppen sind der  $\text{C}_1$ -Pool für Methylgruppen, die sich im abiotisch gebildeten Chlormethan wiederfinden. Aber auch die durch Harper et al. (2003) beschriebene biotische Bildung des Chlormethans aus Mikroorganismen im Boden ist in betracht zu ziehen. Die Autoren wiesen für *Phellenius pomaceus* (Weißfaulpilz) einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans von  $-43,3\text{‰}$  nach (Tab. 3.1.5.2.1).

Bei der Interpretation der Isotopenwerte aus Bodenkammermessungen ist zu beachten, dass die in der Kammerluft bestimmten Isotopenwerte immer ein Mischsignal aus dem atmosphärischen Hintergrundwert und verschiedenen Bildungs- und Abbauprozessen sind. So stellt der mikrobielle Abbau in Böden eine Senke dar und geht mit einem kinetischen Isotopeneffekt (KIE) von ca.  $47\text{‰}$  zu schweren Isotopenwerten einher (Mittelwert aus Miller et al., 2001; 2004). Die Konzentrationsbestimmungen haben aber gezeigt, dass der Boden im SNK eine Nettoquelle darstellt. Das verdeutlicht auch der um  $5,8\text{‰}$   $^{13}\text{C}$ -abgereicherte  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Bodenproben gegenüber dem atmosphärischen Hintergrund. Damit spielt der durch Miller et al. (2001; 2004) beschriebene mikrobielle Abbau hier keine signifikante Rolle. Bei *Salicornia europaea* ist eine ausgeprägte Variation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Chlormethan im Tageszyklus zu beobachten (Abb. 3.1.5.2.2). Der Maximalwert liegt in der Nacht um 23:30 Uhr bei  $-51,7\text{‰}$  und der Minimalwert von  $-89,2\text{‰}$  wird am Tag um 15:05 Uhr beobachtet. Über *Salicornia europaea* setzt sich das Isotopensignal aus den Isotopenverhältnissen des atmosphärischen Hintergrunds, der Emissionen aus dem Boden, der Pflanzenemissionen und der Abbauprozesse zusammen. Die Messungen der Kammerkonzentrationen zeigen, dass der Anteil Monohalomethane aus Halophyten am Tag

## Ergebnisse und Diskussion

mehr als 85% der gesamten Monohalomethane ausmacht, so dass die während des Tages gemessenen Minimalwerte von -89,2 ‰ (diese Arbeit) und von -88,7 ‰ (Angelstorf, 2009) eine gute Nährung für das Isotopensignal des pflanzenburtigen Chlormethans darstellen.



**Abb. 3.1.5.2.2:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  im Tagesgang in der **Atmosphäre** in 2 m Höhe, emittiert vom **Boden** und von **Salicornia europaea**. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen bei Mehrfachbestimmungen. Beim Boden handelt es sich um Einfachbestimmungen. Die Proben sind während der Feldkampagne im September 2008 genommen worden (siehe Tab. 23 im Anhang).

## Ergebnisse und Diskussion

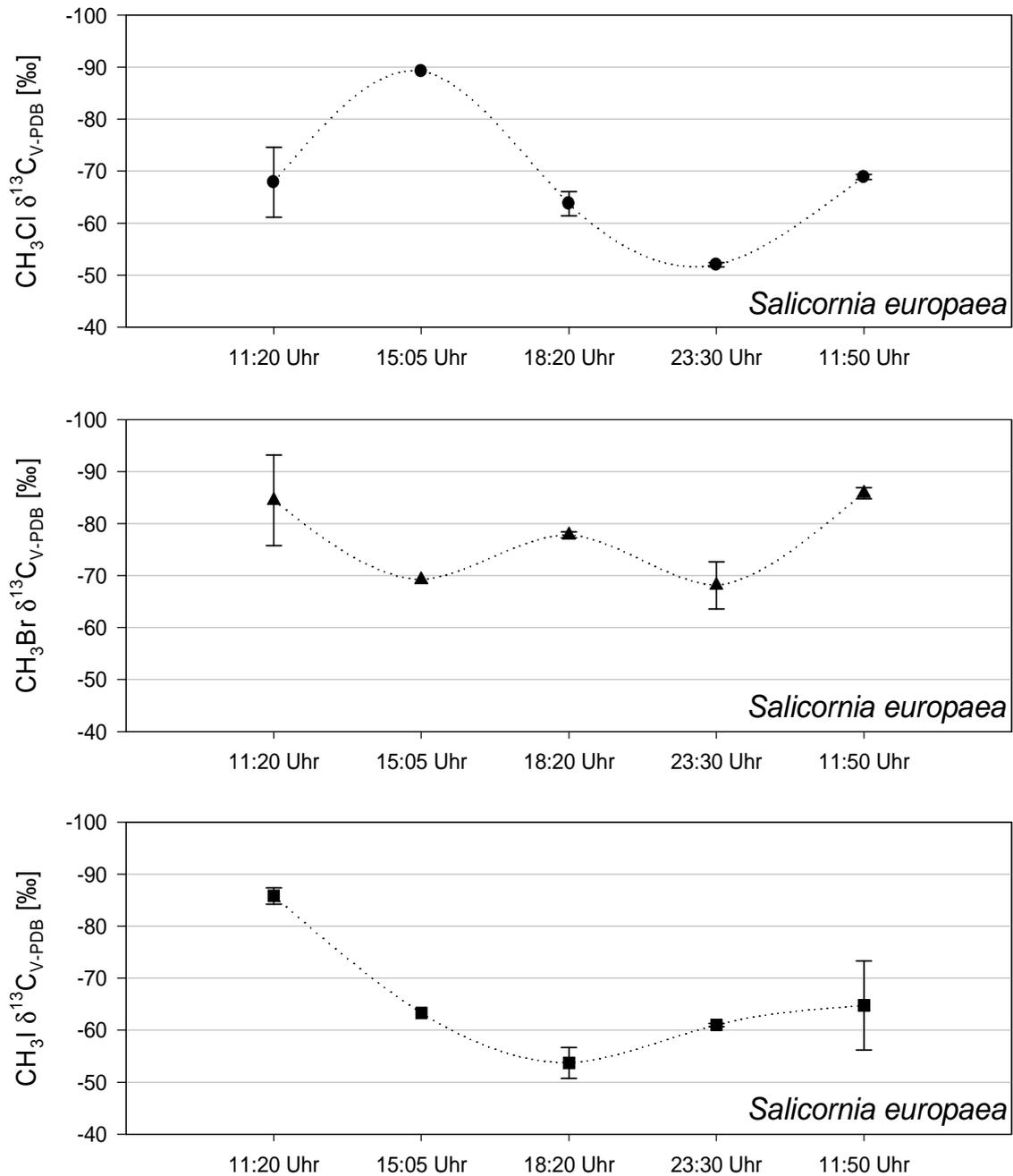
Die starke  $^{13}\text{C}$ -Abreicherung von  $-37,2\text{‰}$  bei Chlormethan zwischen dem Tag und der Nacht im Tageszyklus von *Salicornia europaea* (Abb. 3.1.5.2.2) weist auf eine Fraktionierung durch biologische Prozesse hin. Zu einer derart ausgeprägten Fraktionierung können aber auch abiotische Bildungsprozesse aus biotisch gebildeten Pektinmethylgruppen (Tab. 3.1.5.2.1) führen (Hamilton et al., 2003; Keppler et al., 2004).

Zur endgültigen Identifizierung des/-r Bildungsmechanismus/-en von Monohalomethanen in Halophyten und deren Kontrollfaktoren sind weitere Untersuchungen nötig. Ein vielversprechender Ansatz ist z.B. die Kopplung gentechnischer Verfahren mit Isotopenanalysen. So konnten Rhew et al. (2003) zeigen, dass die Modellpflanze *Arabidopsis thaliana* Monohalomethane produziert und emittiert. Sie detektierten das Gen eines Proteins – das „HARMLESS TO OZONE LAYER (HOL)“-Gen. Dieses HOL-Protein (Enzym) gehört zu der Gruppe der Methyltransferasen und katalysiert die SAM-abhängige Methylierung von Halogenanionen zu Monohalomethanen. Darüber hinaus zeigten die Autoren anhand gezüchteter Mutanten, bei denen das HOL-Gen ausgeschaltet wurde, dass die Monohalomethanemissionen stark sinken. Für die Halophyten *Brassica oleracea* und *Batis maritima* konnten schon zuvor Methyltransferasen detektiert und charakterisiert werden (Attieh et al., 1995; Ni & Hager, 1998). In einem nächsten Schritt müssten die für diese Enzyme codierenden Gene bei den Halophyten ausgeschaltet und diese Pflanzenmutanten gezüchtet werden. Ein Vergleich der Isotopensignaturen der Monohalomethane von Wildtyp und Mutante würde dann Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen ergeben. Die Schwierigkeit dieses Ansatzes liegt darin, die Gensequenzen der Methyltransferasen in dem Genom der Halophyten zu detektieren. Die genauen Kenntnisse der Bildungsmechanismen würden zusätzlich die Bestimmung des Einflusses der physikalisch-chemischen Umweltfaktoren auf die Emission von Monohalomethane vorantreiben und weniger Raum für Spekulationen lassen.

Die Abbildung 3.1.5.2.2 zeigt exemplarisch den Tagesgang der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des Chlormethans für die Atmosphäre in 2 m Höhe, der Kammerluft über dem Boden und für die Kammerluft über *Salicornia europaea*. Ähnlich ausgeprägte Tagesverläufe der Isotopenverhältnisse wurden auch von Bill et al. (2002) über *Batis maritima* gemessen und werden auf einen möglichen Tageszyklus der Synthese der Kohlenstoffquelle (SAM) für die Bildung des Chlormethans zurückgeführt. Diese Möglichkeit würde auch die sehr ähnlichen Minimalwerte für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan von *Salicornia europaea* erklären (Tab. 3.1.5.2.1). Wie zuvor ausgeführt weisen unsere Ergebnisse auch auf die Möglichkeit hin, dass die Variationen der gemessenen Isotopenverhältnisse zusätzlich aus unterschiedlichen Beiträgen aus dem Boden, der Pflanze und den Abbauprozessen resultieren können. Für ein besseres Verständnis der Quellen und Senken ist eine

## Ergebnisse und Diskussion

abschließende Klärung dieser Frage von fundamentaler Bedeutung und mit dem Ansatz der Kopplung gentechnischer Verfahren mit Isotopenanalysen realisierbar.



**Abb. 3.1.5.2.3:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  im Tagesgang emittiert von *Salicornia europaea*. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar. Die Proben sind während der Feldkampagne im September 2008 genommen worden (siehe Tab. 23 im Anhang).

Der Isotopenwert des Brommethans aus *Salicornia europaea* ist im Vergleich zum Isotopenwert des Chlormethans  $^{13}\text{C}$ -abgereichert, jedoch stimmen die Minimalwerte sehr gut mit denen des Chlormethans überein. Der mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert für Iodmethan aus *Salicornia*

## Ergebnisse und Diskussion

*europaea* ist  $^{13}\text{C}$ -angereicherter als der des Brommethans und des Chlormethans. Die Minimalwerte stimmen jedoch auffallend gut überein, so dass ein gleicher Bildungsweg wahrscheinlich ist. Zu den anderen in dieser Arbeit beprobten Halophyten (Tab. 3.1.5.2.1) sind die für *Salicornia europaea* gefundenen mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan  $^{13}\text{C}$ -abgereicherter und zeigen zusätzlich eine größere Übereinstimmung untereinander.

Die Abbildung 3.1.5.2.3 zeigt die Chlormethan-, Brommethan- und Iodmethan- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Kammerluft über *Salicornia europaea* im Tagesgang. Wie bereits erwähnt wurden ähnlich ausgeprägte Tagesverläufe der Isotopenverhältnisse auch von Bill et al. (2002) über *Batis maritima* für Chlormethan und Brommethan gemessen. Die Variationen der gemessenen Isotopenverhältnisse können aus unterschiedlichen Beiträgen aus dem Boden, der Pflanze und den Abbauprozessen resultieren und würden die zeitliche Entkopplung der Maxima und Minima erklären. Auffallend ist jedoch die sehr gute nominale Übereinstimmung der Minimalwerte der Isotopenverhältnisse für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan. Das spricht für den gleichen biologischen Bildungsprozess. Für ein besseres Verständnis der Quellen und Senken ist eine abschließende Klärung der Bildungs- und Abbauprozesse von großer Bedeutung.

Für die anderen in dieser Arbeit untersuchten Arten – *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* – wurden durchweg  $^{13}\text{C}$ -angereicherte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für Chlormethan gefunden, die aber mit Ausnahme von *Aster tripolium* noch in dem für *Salicornia europaea* bestimmten Bereich liegen (Tab. 3.1.5.2.1, Abb. 3.1.5.2.2). Die Messungen der Kammerkonzentrationen zeigen, dass der Anteil der Monohalomethane aus Halophyten mehr als 85% der gesamten Monohalomethane ausmacht, so dass die während des Tages gemessenen Werte eine gute Näherung für das Isotopensignal des pflanzenbürtigen Chlormethans aus diesen Arten darstellen. Zusätzlich beruhen die Isotopenwerte von *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima* auf Einzelbestimmungen und repräsentieren nicht wie *Salicornia europaea* den Mittelwert eines Tagesverlaufs.

Der nahezu identische Chlormethan- $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von *Aster tripolium* mit dem des Bodens im SNK, lässt sich mit der zu dieser Jahreszeit sehr geringen Nettoproduktionsrate von Chlormethan aus *Aster tripolium* erklären. Demzufolge bedingen der Boden und die dafür bereits diskutierten Prozesse diesen Wert.

Letztlich kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, ob die differierenden Isotopenverhältnisse der untersuchten Arten auf unterschiedlich große Beiträge aus den Pflanzen, den Böden und den Abbauprozessen resultieren oder auf Unterschiede in den Bildungsmechanismen zurückgeführt werden können. Auch hier wären fundierte Kenntnisse über die Bildung und den Verbleib von Monohalomethanen von großer Bedeutung.

## Ergebnisse und Diskussion

Mit der angewandten In-situ-Methodik wurden neben Chlormethan und Brommethan auch erstmals Isotopenwerte für Iodmethan bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.1.5.2.1 zusammengefasst und in Abbildung 3.1.5.2.2 illustriert. Bei den Atmosphären- und Bodenmessungen waren die Konzentrationen von Brommethan und Iodmethan unterhalb der NG, so dass dafür keine Isotopenverhältnisse bestimmt werden konnten. Die Ergebnisse für Iodmethan der Halophyten liegen, mit Ausnahme von *Salicornia europaea*, im Bereich der NG, so dass hier erhebliche Messunsicherheiten vorliegen. Bei *Salicornia europaea* ist eine sehr gute nominale Übereinstimmung der Minimalwerte der Isotopenverhältnisse für Chlormethan, Brommethan und Iodmethan zu beobachten. Das spricht für den gleichen biologischen Bildungsprozess. Bei den anderen beprobten Halophyten ist eine annähernde Übereinstimmung der Isotopenwerte nur für Chlormethan und Brommethan der Fall. Iodmethan ist deutlich  $^{13}\text{C}$ -angereichert. Dies ist auf geringe Konzentrationen und einen damit verbundenen starken Isotopeneffekt bei der Thermodesorption zurückzuführen.

Alle hier diskutierten Bildungs- und Abbauewege, Mischsignale aus verschiedenen Quellen/Senken und Messunsicherheiten können eins zu eins auf die Ergebnisse anderer Arbeiten – Redeker et al. (2007), Christof (2002), Bill et al. (2002), Harper et al. (2003), Thompson et al. (2002), Keppler et al. (2004) – übertragen werden.

Die hier gewonnenen Minimalwerte für *Salicornia europaea* zeigen außerdem starke Übereinstimmungen mit Isotopenwerten von Chlormethan und Brommethan aus *Salicornia europaea*, die zu einem früheren Zeitpunkt in der AG Organische Geochemie am IfBM bestimmt wurden (Tab. 3.1.5.2.1: Angelstorf, 2009; Christof, 2002). Bei Christof (2002) wurde Pflanzenmaterial über einen Zeitraum von 24 Stunden in einer Glasflasche inkubiert und zu verschiedenen Zeitpunkten beprobt. Es konnte festgestellt werden, dass keine signifikanten Unterschiede der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zu verschiedenen Tages- und Nachtzeiten auftraten. Im Mittel lag der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert des Chlormethans bei -88,5 ‰ und für Brommethan bei -87,0 ‰ (Christoph, 2002). Damit sind diese Werte nahezu identisch mit den Minimalwerten dieser Arbeit und den Werten der Modellexperimente von Angelstorf (2009). Die Beobachtung, dass die Kohlenstoffisotopenverhältnisse von Chlormethan und Brommethan in-situ, aus Modellpflanzen unter naturnahen Bedingungen und aus inkubiertem Pflanzenmaterial einander annähernd entsprechen, kann als Hinweis auf denselben Bildungsmechanismus gewertet werden. Hinzu kommt, dass die Inkubationsversuche von Christof (2002) ohne Boden durchgeführt wurden und damit die Bildungs- und Abbauprozesse in Böden keine Rolle spielen. Um eine Kontamination der Proben mit der Hintergrundluft zu vermeiden, hat Christof (2002) die Inkubationsflaschen zuvor mit synthetischer Luft gespült. Damit repräsentieren die gefundenen Isotopenwerte dieser Arbeit, der von Angelstorf (2009) und der von Christof (2002) die Signatur von Pflanzenemissionen und/oder Emissionen aus Pflanzen assoziierten Mikroorganismen.

## Ergebnisse und Diskussion

Angelstorf diskutiert die Bildung der Monohalomethane der Inkubationsversuche wie folgt:

„Während die Modellpflanzen in ihrem Metabolismus nahezu unbeeinflusst sind, führt die Inkubation der Pflanzen über 24 Stunden ohne Substrat und Wasser zu einer stetig zunehmenden Stresssituation bis hin zum Absterben der Pflanzen. Von einer starken Beeinträchtigung bis hin zur Einstellung des Stoffwechsels ist auszugehen. Die Tatsache, dass die Isotopensignatur des Chlormethans der inkubierten Pflanzen der Isotopensignatur des Chlormethans der Modellpflanzen entspricht, und dass sie sich über einen Zeitraum von 24 Stunden zunehmenden Stresses nicht ändert, ist auf zwei Arten zu erklären: Eine Erklärung wäre, dass es sich bei dem untersuchten Chlormethan gar nicht um ein biotisches Stoffwechselprodukt der Pflanzen handelt. An dieser Stelle kommen erneut die zwei für die Bodenemission bereits erläuterten Alternativen zum Tragen: die abiotische Bildung des Chlormethans aus pflanzlichem Pektin und Chlorid, oder die biotische Bildung des Chlormethans durch Mikroorganismen. Beide Prozesse könnten sowohl für die Modellpflanzen, als auch für die inkubierten Pflanzen ungehindert ablaufen. Die abiotische Bildung von Chlormethan wurde sowohl für totes, als auch für lebendes Pflanzenmaterial nachgewiesen (Hamilton et al., 2003). Mit Pflanzen assoziierte Mikroorganismen sollten auch unter Inkubationsbedingungen ihren Stoffwechsel fortführen können. Die zweite denkbare Erklärung beruht auf einer angenommenen zeitlichen Abkoppelung von biotischer Chlormethanbildung in den Pflanzen und der Chlormethanemission aus den Pflanzen. Geht man davon aus, dass der Bildungsmechanismus durch die Stresssituation der inkubierten Pflanzen gestört bzw. eingestellt ist, so müsste das Chlormethan, welches über mindestens 24 Stunden durch die absterbenden Pflanzen weiterhin emittiert wird bereits vorher gebildet worden sein. Eine Speicherung von pflanzlich gebildetem Chlormethan würde eine Emission auch noch aus totem Pflanzenmaterial erklären. Der niedrige Dampfdruck dieser Verbindung spricht jedoch gegen diese Spekulation. Das Speichern leichtflüchtiger Gase in Pflanzen gilt als unwahrscheinlich.“ (Seite 73)

Dazu ist anzumerken, dass die biotische Bildung durchaus wahrscheinlich ist, selbst wenn die Pflanze unter den geschilderten Stressbedingungen den Stoffwechsel einstellt. Es ist davon auszugehen, dass der Abbau von Chlormethan und Brommethan in einem geschlossenen, zuvor mit synthetischer Luft gespülten System sehr langsam ist und eine Fraktionierung innerhalb von 24 Stunden damit zu vernachlässigen ist. Daher kann es sein, dass die Monohalomethane in der Zeit vorm eventuellen Einstellen der Enzymaktivität biotisch produziert worden sind.

### Fazit

Letztlich kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, ob die Isotopenverhältnisse der untersuchten Quellen und der Atmosphäre auf unterschiedlich große Beiträge aus den Pflanzen, den Böden und/oder den Abbauprozessen resultieren und/oder auf Unterschiede in den Bildungsmechanismen zurückgeführt werden können.

Dennoch repräsentieren die Ergebnisse typische Signaturen der untersuchten Quellen und der Atmosphäre.

Die gefundenen Minimalwerte dieser Arbeit, der von Angelstorf (2009) und der von Christof (2002) repräsentieren die Signatur von Pflanzenemissionen und/oder Emissionen aus Pflanzen assoziierten Mikroorganismen.

Die Lösung der Frage, wie die Komponenten auf molekularer Ebene gebildet werden, ist wie bereits ausführlich beschrieben von fundamentaler Bedeutung und mit der Kopplung von Gentechnik und Isotopenchemie realisierbar.

### **3.2 Felduntersuchungen im National Park Banc D'Arguin an der mauretanischen Küste**

#### **3.2.1 Projekt – „SOPRAN“ (Surface Ocean Processes in the Anthropocene)**

Die in diesem Abschnitt der Arbeit dargestellten Ergebnisse sind Teil des Forschungsprojektes. Im Mittelpunkt von SOPRAN (Förderung durch BMBF) stehen Untersuchungen zu biogeochemischen Wechselwirkungen zwischen dem Ozean, Küstenzonen und der Atmosphäre. Unsere Arbeitsgruppe ist mit dem Thema „Emissions and isotopic composition of naturally-produced halogenated carbon compounds in nearshore and shelf areas of West Africa“ (SOPRAN 3.2) in dem Verbundprojekt SOPRAN seit 2007 vertreten.

Macroalgen, Mikroorganismen und Phytoplankton sind potentielle marine Quellen für LHKW. Monohalomethanstudien im subtropischen Atlantik (Nordostatlantik), während der Meteor-Ausfahrt 55 (Quack et al., 2004; Wallace & Bange, 2004), haben ergeben, dass die atmosphärischen Konzentrationen der Monohalomethane nicht vollständig durch marine Produktionsraten erklärt werden können. Terrestrische Quellen und Quellen in küstennahen tidenbeeinflussten Gebieten könnten einen Anteil der atmosphärischen Konzentrationen erklären (Quack & Wallace, 2003). Aktuelle Studien über natürliche bromierte organische Verbindungen in der Nordostatlantikregion (Quack et al., 2007, Carpenter et al., 2009) vermuten ebenfalls terrestrische und/oder küstennahe Quellen.

Tidenbeeinflusste Salzmarschen und Mangroven bedecken weitläufige subtropische und tropische Gebiete, aber deren Anteil am regionalen und globalen Monohalomethanbudget ist immer noch ungeklärt. Um diese Wissenslücke zu schließen, ist das Hauptziel von SOPRAN 3.2, den regionalen Beitrag der Monohalomethanemissionen aus westafrikanischen Küstengebieten (Mauretanien, Namibia) am globalen Gesamtbudget abzuschätzen.

Mit der ersten Ausfahrt nach Mauretanien im September 2007 sind folgende Ziele verbunden gewesen:

- die Bestimmung der Monohalomethanflussraten der dort häufig vorkommenden Vegetation;
- die Bestimmung des Effekts von natürlichen Einflussfaktoren auf die Emissionen.

Durch die erste Ausfahrt in den mauretaniischen „Parc National du Banc D’Arguin“ sind zusätzlich wichtige wissenschaftliche Erfahrungen und Erkenntnisse gesammelt worden, die zur Weiterentwicklung der Probenahme-strategie, insbesondere für die Messung der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope beitragen.

### 3.2.2 Untersuchungsgebiet

Der Parc National du Banc d’Arguin (PNBA) in Mauretanien wurde 1976 geschaffen und ist 1989 von der UNESCO zum Weltnaturerbe ernannt worden. Von besonderem Interesse ist nicht nur der Schutz der Natur, sondern auch eine nachhaltige sozioökonomische Entwicklung der Bewohner des Parks.



**Abb. 3.2.2.1:** Nationalpark Banc D’Arguin an der Westküste Mauretaniens. Die grüne Box markiert die Ausdehnung des Parks. Die rechte obere Ecke zeigt Afrika und die Lage Mauretaniens im Nordwesten von Afrika [Graphik: Florian Rommerskirchen]

## Ergebnisse und Diskussion

Der PNBA liegt im Nordwesten von Afrika an der Atlantikküste Mauretaniens zwischen der Hauptstadt Nouakchott im Süden und der Hafenstadt Nouadhibou im Norden. Mit einer Breite von ca. 50 km und einer Länge von 180 km bedeckt der Park eine Fläche von ca. 12000 km<sup>2</sup>. Jeweils 50 % des Parks sind terrestrisch und marin. Genau liegt er zwischen 20°50'00" und 19°21'22" nördlicher Breite und zwischen 16°45'00" und 16°01'00" westlicher Länge (Abb. 3.2.2.1).

Berühmt ist der PNBA als einer der wichtigsten Rastplätze für Zugvögel. Sie finden in den bei Ebbe freiliegenden riesigen Seegrasswiesen (193.4 km<sup>2</sup> nach Wolff et al., 1993) reichlich Nahrung auf ihrer Reise von Nordeuropa in den Süden Afrikas.

Der Flachwasserbereich des Atlantiks an der Küste Mauretaniens ist die Brutstätte von Fischen, die der wichtigste Wirtschaftsfaktor des Landes sind.

Verantwortlich für die Artenvielfalt im PNBA ist das „Upwelling“ vor der Küste Mauretaniens. Durch das „Upwelling“ wird nährstoffreiches Tiefenwasser an die Wasseroberfläche befördert. Diese Nährstoffe sind das erste Glied der Nahrungskette in diesem Ökosystem. Eine Besonderheit der Artenvielfalt ist die vom Aussterben bedrohte Mönchsrobbe *Monachus Monachus* im nördlich gelegenen Reservat Cap Blanc (Nouadhibou).

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind die biogeographische Lage sowie die dadurch vorherrschende Vegetation des PNBA. Die Vegetationszone am Rand der Sahara liegt im Grenzbereich der florenreichen Holarktis und der Paläotropis. Man findet im Park sowohl *Spartina maritima* (Nouadhibou) als Vertreter der Paläarktis als auch die Mangrovenpflanze *Avicennia africana*, die im Park als Vertreter der Paläotropis ihre nördliche Verbreitungsgrenze hat (Abb. 3.2.2.2). Trotz der geringen Niederschläge von 25 mm pro Jahr (Camredon, 2000) während der Sommerregenzeit von Juli bis September, die nur unregelmäßig und lokal ausfällt, konnten 200 verschiedene Pflanzenarten im PNBA identifiziert werden (Lamarche, 1998; PNBA, 2003; Brombach, 2004; Lehlou & Michaelis, persönliche Mitteilung).

Der an der Nordwestküste Mauretaniens gelegene PNBA befindet sich im litoralen Teil der klimatischen Großregion Sahara. Eine konstante Luftfeuchtigkeit, relativ niedrige Temperaturen mit schwachen täglichen und jahreszeitlichen Schwankungen und geringe Niederschlagsmengen charakterisieren das vorherrschende Klima. Diese Region wird auch als „désert côtier froid“ bezeichnet, was auf die vergleichsweise niedrigen Temperaturen zum Landesinneren zurückzuführen ist (Toupet & Lacavère, 1977). In Mauretaniens kann man drei Jahreszeiten unterscheiden: (1) warm und feucht von Juli bis Oktober, (2) kühl und trocken von November bis Februar und (3) heiß und trocken von März bis Juni.

Im PNBA wurden eine Reihe detaillierter biologischer Studien durchgeführt, die das Ökosystem beschreiben (Wolff et al., 1993 a, b & c; PNBA, 2003; Brombach, 2004; Lehlou & Michaelis, persönliche Mitteilung). Von besonderem Nutzen für die vorliegende Arbeit ist die

## Ergebnisse und Diskussion

Diplomarbeit von Brombach (2004), der die Vegetation und die Vegetationsänderungen im PNBA von 1973 bis 2003 beschreibt. Lehlou & Michaelis (persönliche Mitteilung) beschreiben im Speziellen die Vegetation des Litorals während der Feldarbeit im September 2007.



**Abb. 3.2.2.2:** Flora und Probenahme im PNBA. Oben links: *Salicornia africana* und *Avicennia africana* an der Küste. *Zygophyllum waterlotii* im Hinterland. Oben rechts: *Sesivium portulacastrum*, *Salicornia africana* und *Avicennia africana* bei Flut. Unten Links: *Avicennia africana* in voller Blüte. Unten rechts: Beprobung von *Spartina maritima*. [Bilder: Copyright IfBM].

### 3.2.3 Probenahmestrategie

Vom 4. bis zum 24. September 2007 wurden, an den drei Stationen Mamghar, Nouadhibou und Iwik (Abb. 3.2.2.1), verschiedene Halophyten und die Atmosphäre mit der im Kapitel zwei vorgestellten Methode beprobt (Abb. 3.2.3.1). Zur Berechnung der Monohalomethanflussraten wurde die im Kapitel 2 genannte Gleichung 29 für statische Kammern angewendet. Die Probenahmeprotokolle, Messprotokolle und Messergebnisse sind in Tabelle 26-28 im Anhang zusammengefasst.



**Abb. 3.2.3.1:** Flora und Probenahme im PNBA. Oben links: Beprobung von *Suaeda fruticosa* mit einem Tedlarbeutel als Kammer in Mamghar. Unten links: Beprobung von *Sesivium portulacastrum* und des BLW mit einem Plexiglaszylinder als Kammer in Mamghar. Rechts: Atmosphärenbeprobung in ca. 200 cm und in ca. 50 cm Höhe über einer ausgedehnten *Spartina maritima* Fläche in Nouadhibou. [Bilder: Copyright IfBM].

### 3.2.4 Ergebnisse der LHKW-Untersuchungen

In Tabelle 3.2.4.1 sind die Monohalomethanflussraten der beprobten Halophyten dargestellt. Zusätzlich umfasst die Auflistung den Ort der Probenahme, den Tag und die Uhrzeit der Probenahme, sowie das TG. Demnach emittieren alle Halophyten an den verschiedenen Standorten Monohalomethane.

Die Spannweite der Chlormethanflussraten reicht von 0 bis  $2135 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ . Für die Halophyten *Traganum moquinii* (10.09.2007, 08:00 Uhr) und *Sesivium portulacastrum* (19.09.2007, 11:00 Uhr) wurden Chlormethanflussraten von  $0 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  bestimmt.

Die Chlormethanflussrate von *Avicennia africana* um 15:15 Uhr am 06.09.2007 in Mamghar an der Station 1 ist mit  $487 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  fast doppelt so hoch wie die Flussrate ( $213 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) der selben Pflanze morgens um 8:45 Uhr. Diese Beobachtung ist exemplarisch für die meisten der beprobten Halophyten. Da für *Salicornia africana*, *Suaeda fruticosa* und *Spartina anglica* nur vormittags Messungen realisiert werden konnten, ist für diese beiden Pflanzen diesbezüglich keine Aussage möglich. Zumal nicht davon ausgegangen werden kann, dass dieser Trend für alle Halophyten zutrifft.

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.2.4.1:** Monohalomethanflussraten, Ort, Datum, Uhrzeit und Trockengewicht (TG) der beprobten Halophyten. BG (Bestimmungsgrenze), NG (Nachweisgrenze).

Probe	Ort	Datum, Uhrzeit	TG [g]	CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]
<i>Salicornia africana</i>	Mamghar, Station 1	06.09.2007, 15:30	24.12	929	498	50
<i>Avicennia africana</i>	Mamghar, Station 1	06.09.2007, 08:45	296.32	213	3	2
<i>Avicennia africana</i>	Mamghar, Station 1	06.09.2007, 15:15	296.32	487	4	< BG
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	Mamghar, Station 1	08.09.2007, 07:30	155.22	667	101	5
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i>	Mamghar, Station 1	08.09.2007, 14:10	155.22	1619	< BG	< BG
<i>Suaeda fruticosa</i>	Mamghar, Station 1	07.09.2007, 06:00	70.90	2135	1144	61
<i>Suaeda fruticosa</i>	Mamghar, Station 1	07.09.2007, 09:50	70.90	864	665	71
<i>Zygophyllum waterlotii</i>	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 07:40	84.24	205	< BG	< BG
<i>Zygophyllum waterlotii</i>	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 13:51	84.24	753	6	4
<i>Zygophyllum waterlotii</i>	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 08:30	19.73	145	1	< BG
<i>Zygophyllum waterlotii</i>	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 13:56	19.73	210	< BG	< BG
<i>Traganum moquinii</i>	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 08:00	89.03	< BG	13	4
<i>Traganum moquinii</i>	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 13:32	89.03	299	< BG	1
<i>Spartina maritima</i>	Nouadhibou	14.09.2007, 09:55	16.63	123	< BG	4
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 11:00	48.27	180	6	< BG
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 15:00	48.27	643	13	< BG
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 19:00	48.27	184	7	< BG
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 23:00	48.27	39	< BG	< BG
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 03:00	48.27	146	10	< BG
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 07:00	48.27	103	9	1
<i>Sesivium portulacastrum</i>	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 11:00	48.27	< BG	1	< BG

## Ergebnisse und Diskussion

**Tab. 3.2.4.2:** Monohalomethankonzentrationen, Ort, Datum und Uhrzeit der beprobten Atmosphäre (PV = Pauschalvegetation) in ca. 50 cm und 200 cm Höhe. BG (Bestimmungsgrenze), NG (Nachweisgrenze).

Probe	Ort	Datum, Uhrzeit	CH <sub>3</sub> Cl [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I [ng L <sup>-1</sup> ]
PV 2.0 m	Mamghar, Station 1	08.09.2007, 08:00	1.21	< NG	< BG
PV 0.5 m	Mamghar, Station 1	08.09.2007, 08:04	1.52	< NG	< NG
PV 2.09 m	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 10:15	1.47	< BG	0.07
PV 0.5 m	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 10:15	2.25	< BG	0.07
PV 2.09 m	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 16:00	1.97	< BG	0.08
PV 0.5 m	Mamghar, Station 2	09.09.2007, 16:05	3.12	< BG	0.08
PV 0.73 m	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 09:40	1.21	< BG	0.05
PV 2.23 m	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 09:40	1.27	< NG	< NG
PV 2.23 m	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 14:20	1.15	< BG	0.05
PV 0.73 m	Mamghar, Station 2	10.09.2007, 14:20	2.10	0.14	0.05
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 07:45	2.08	0.11	0.14
PV 0.61 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 07:45	1.13	< BG	0.04
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 10:00	1.72	0.07	0.17
PV 0.61 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 10:00	1.62	0.06	0.04
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 12:00	0.87	< NG	< NG
PV 0.61 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 12:00	1.40	< NG	< NG
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 14:00	1.42	< NG	0.04
PV 0.61 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 14:00	1.32	< NG	< NG
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 16:00	0.84	< NG	< NG
PV 0.61 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 16:00	1.81	< NG	< BG
PV 2.19 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 18:00	1.54	< BG	< NG
PV 0.63 m	Mamghar, Station 1	11.09.2007, 18:00	2.92	< BG	0.10
PV 2.22 m	Nouadhibou	14.09.2007, 08:10	1.66	< BG	< BG
PV 0.63 m	Nouadhibou	14.09.2007, 08:15	1.12	< NG	< NG
PV 2.22 m	Nouadhibou	14.09.2007, 10:15	2.49	< BG	0.04
PV 0.63 m	Nouadhibou	14.09.2007, 10:15	2.89	0.06	0.08
PV 2.22 m	Nouadhibou	14.09.2007, 12:15	2.28	0.06	0.09
PV 0.63 m	Nouadhibou	14.09.2007, 12:15	1.75	< BG	0.07
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 11:00	1.39	< BG	< BG
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 11:00	2.47	0.37	0.05
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 15:00	2.54	0.10	0.15
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 15:00	1.24	0.07	0.11
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 19:00	1.54	< NG	< NG
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 19:00	1.38	< NG	< NG
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 23:00	2.41	< BG	0.13
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	18.09.2007, 23:00	1.94	< BG	0.07
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 03:00	2.09	< BG	0.07
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 03:00	2.47	< BG	0.05
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 07:00	0.88	< NG	< NG
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 07:00	1.06	< NG	< NG
PV 2.12 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 11:00	1.24	< BG	0.10
PV 0.52 m	Iwik, PNBA Station	19.09.2007, 11:00	0.78	< NG	< NG

## Ergebnisse und Diskussion

Für *Suaeda fruticosa* wurde beobachtet, dass die Chlormethanflussrate morgens um 6:00 Uhr ( $2135 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) mehr als doppelt so hoch gegenüber der Flussrate um 9:50 Uhr ( $864 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) ist.

Die Brommethan- und Iodmethanflussraten sind deutlich geringer als die Chlormethanflussraten. Für Brommethan liegen die Flussraten in einem Bereich von 0 bis  $1144 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  und für Iodmethan wurden sehr geringe Flussraten von 0 bis  $71 \text{ pmol } 0.016 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ermittelt. Des Weiteren sind für Brommethan und Iodmethan keine tageszeitlichen Trends erkennbar.

In Tabelle 3.2.4.2 sind die Monohalomethankonzentrationen der beprobten Atmosphäre dargestellt. Zusätzlich umfasst die Auflistung den Ort der Probenahme, den Tag und die Uhrzeit der Probenahme. Die Chlormethan Ergebnisse der Atmosphärenmessungen zeigen einen generellen Trend zu höheren Konzentrationen in 50 cm Höhe im Vergleich zu den Ergebnissen aus 200 cm Höhe. Die Konzentrationen von Brommethan und Iodmethan lagen in den meisten Fällen unter der BG und NG. Daher sind keine Aussagen bezüglich der Konzentrationen von Brommethan und Iodmethan in unterschiedlichen Höhen und zu unterschiedlichen Tageszeiten möglich.

### 3.2.4.1 Zusammenfassung der Ergebnisse

Um die Emissionen an Chlormethan, Brommethan und Iodmethan aus subtropischen Küstengebieten abzuschätzen, mussten (I) die Analysenmethode und Probenahmestrategie den Bedingungen am Rand der Wüste angepasst werden (Kapitel 2), (II) mussten Quellen und Senken bestimmt werden und (III) es mussten zu verschiedenen Tageszeiten die emittierten Monohalomethane quantifiziert werden.

Um diese Ziele zu erreichen, wurden im September 2007 Felduntersuchungen im PNBA durchgeführt und signifikante Monohalomethanemissionen für die Halophyten *Traganum moquinii*, *Sesivium portulacastrum*, *Avicennia africana*, *Salicornia africana*, *Suaeda fruticosa*, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Zygophyllum waterlotii* und *Spartina anglica* nachgewiesen. Mit der entwickelten Methodik wurden auch atmosphärische Konzentrationen der Monohalomethane in 52 cm und in 212 cm Höhe bestimmt.

Für die Flussraten der Monohalomethane aus den Halophyten und für die Atmosphärenkonzentrationen der Monohalomethane wurden am Nachmittag höhere Werte als am Morgen ermittelt.

Eine Zuordnung der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverhältnisse der Monohalomethane im Feld konnte aufgrund analytischer Schwierigkeiten nicht realisiert werden.

### 3.2.5. Diskussion der Monohalomethanemissionen der Halophyten

Im Mittelpunkt der Feldkampagne im PNBA im September 2007 stand die Frage, inwieweit die Halophyten der Küstenzone im PNBA eine signifikante Quelle für Monohalomethane auf regionaler und globaler Ebene darstellen. Um diese Frage zu klären, mussten die Halomethanemission der dort vorherrschenden Vegetation quantifiziert werden. Die Halomethanemissionen werden wie bereits erwähnt (Kapitel 3.1) durch komplexe Bildungs- und Abbauprozesse sowie Umweltfaktoren beeinflusst, die eine Abschätzung der Emissionen auf regionaler und globaler Ebene erschweren. Umweltfaktoren, welche die Emissionen im Tageszyklus beeinflussen, sind neben der Temperatur, die Sonnenscheindauer und die Intensität der Strahlung (PAR). Um die dadurch hervorgerufenen Variabilitäten zu berücksichtigen, wurden die Halophyten im Feld zu unterschiedlichen Tageszeiten untersucht. Der Salzgehalt des Bodens, biochemische Bildungsprozesse und die Vegetationsphase von Halophyten beeinflussen ebenfalls die Emissionen der Monohalomethane. Der Einfluss dieser Faktoren sollte in späteren Ausfahrten geklärt werden. Um Aussagen über die Anreicherung von Monohalomethanen in der Atmosphäre im Vergleich zum globalen Hintergrund treffen zu können, wurden Atmosphärenmessungen geplant und durchgeführt.

#### Quellen

Khalil & Rasmussen (1999) sowie Yokouchi et al. (2000) berichten, dass die Konzentration von Chlormethan in tropischen Regionen größer ist als die Konzentration in höheren Breiten, und behaupten, dass das Gas aus einer terrestrischen Quelle in Küstennähe stammen muss. Darauf folgende Untersuchungen von Yokouchi et al. (2002) und Manley et al. (2007) belegen diese Behauptung. So könnten nach Yokouchi et al. (2002) die abgeschätzten Chlormethanflussraten der tropischen Pflanze *Dipterocarpaceae* in Südostasien einen signifikanten Beitrag zur globalen Chlormethanemission liefern. Da subtropische und tropische Küstenregionen als Quelle von Monohalomethanen deutlich unterbewertet sind, führten Manley et al. (2007) Gewächshausexperimente mit den Mangroven *Avicennia germians* und *Rhizophora mangle* durch. Ihre Messungen ergaben, dass nur die bestimmten Iodmethanemissionen mögliche globale Signifikanz haben.

Die im vorigen Absatz zitierten Ergebnisse unterstreichen die Notwendigkeit von Feldstudien in subtropischen und tropischen Regionen, um potentielle Quellen zu identifizieren. Um eine Abschätzung der Emissionen aus subtropischen und tropischen Breiten vorzunehmen, wurden im Rahmen dieser Arbeit die Halophyten *Traganum moquinii*, *Sesivium portulacastrum*, *Avicennia africana*, *Salicornia africana*, *Suaeda fruticosa*, *Arthrocnemum*

## Ergebnisse und Diskussion

*macrostachyum*, *Zygophyllum waterlotii* und *Spartina anglica* in-situ als signifikante Halomethanproduzenten identifiziert. Deren Beitrag zum globalen Budget wird in Kapitel 4 beschrieben.

Ein bedeutendes Ergebnis ist zunächst, dass die berechneten Flussraten der Halophyten im PNBA um das Zwei- bis Vierfache größer als die berechneten Flussraten der Halophyten im SNK sind (siehe dazu Kapitel 3.1.). Die Ergebnisse der Felduntersuchungen dieser Arbeit belegen damit die Beobachtungen und Behauptungen von Khalil & Rasmussen (1999) und Yokouchi et al. (2000) eindrucksvoll. Darüber hinaus sind bei allen Halophyten die bestimmten Chlormethanemissionen größer als die Brommethan- und Iodmethanemissionen. Damit stellen die bestimmten Emissionen einen signifikanten Beitrag zum globalen Halomethanbudget dar und widerlegen das Ergebnis der Gewächshausexperimente von Manley et al. (2007), dass nur die Iodmethanemissionen eine mögliche globale Signifikanz haben.

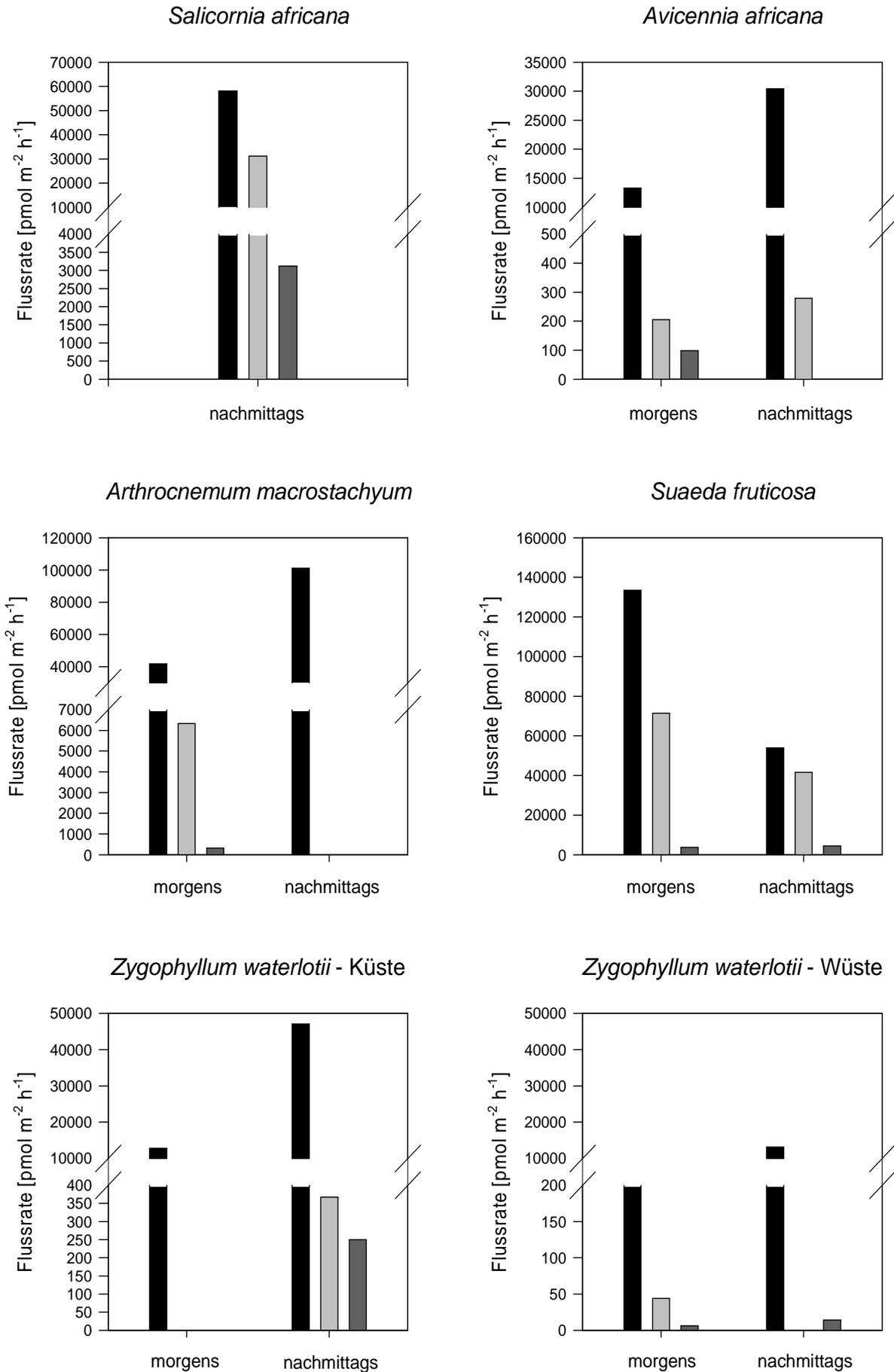
In Abbildung 3.2.5.1 sind die Emissionen der beprobten Halophyten am Vormittag und am Nachmittag als Balkendiagramme, und im Fall von *Sesivium portulacastrum* im Tageszyklus dargestellt. Wie schon bei den Messungen im SNK beobachtet wurde, variieren auch hier die Emissionen innerhalb der terrestrischen Pflanzen und zu unterschiedlichen Tageszeiten sehr stark. Die in Kapitel 3.1. diskutierten Einflussfaktoren auf die Emissionen und Bildungsprozesse von Halomethanen spielen auch hier eine erhebliche Rolle.

Die im Vergleich zum Vormittag höheren Emissionen am Nachmittag der Halophyten *Avicennia africana*, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Zygophyllum waterlotii* – Küste, *Traganum moquinii* und *Sesuvium portulacastrum* sind wahrscheinlich auf die höheren Temperaturen und Lichtintensitäten am frühen Nachmittag zurückzuführen. Der Salzgehalt hat auf diesen Zusammenhang keinen Einfluss, da die Messungen mit den gleichen Pflanzen am gleichen Standort durchgeführt wurden und es zu keinen Überschwemmungen in der Zwischenzeit gekommen ist, und damit von gleichen Bodensalzkonzentrationen am Vormittag und Nachmittag auszugehen ist.

Eine Ausnahme zu dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Zusammenhang zeigt *Suaeda fruticosa*. Mögliche Ansatzpunkte, den gegenteiligen Trend zu erklären, sind pflanzenphysiologische Unterschiede der Halophyten, aber auch geringere Temperaturen und Lichtintensitäten am Nachmittag, hervorgerufen durch starke Winde und hohe Saharasandfrachten in der Atmosphäre.

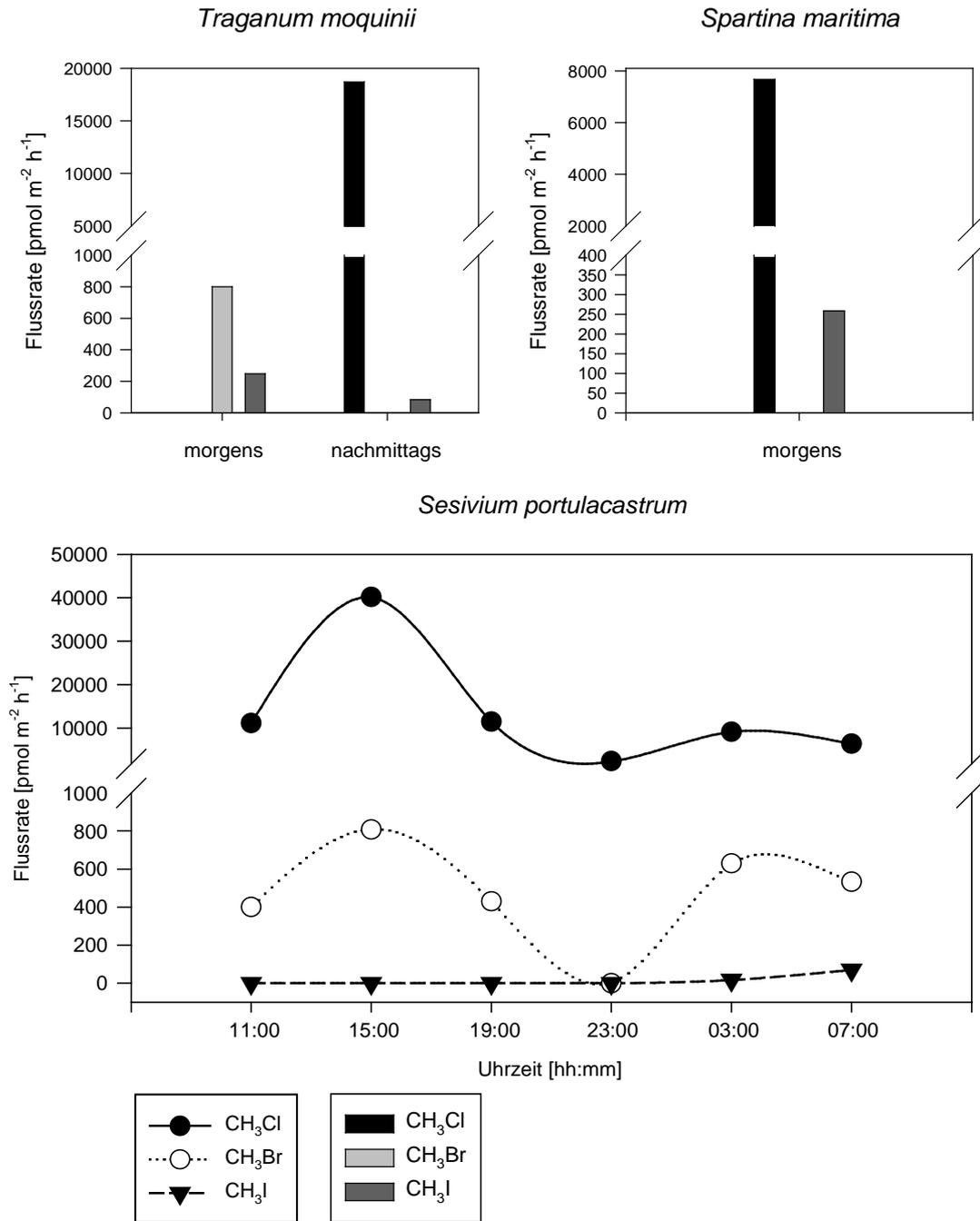
Unterschiedliche Standorte einer Spezies scheinen offenbar auch einen großen Einfluss auf die Emissionen zu haben. So sind die Emissionen von *Zygophyllum waterlotii* an der Atlantikküste um das bis zu Fünffache höher als in der Wüste. Zum einen lässt sich dieser Unterschied durch unterschiedliche Biomassen erklären. So ist das TG der Pflanze an der Küste mit 84 g ca. viermal größer als das TG der beprobten Pflanze in der Wüste (20g).

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.2.5.1:** Siehe Seite 66.

## Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.2.5.1:** Monohalomethanflussraten der Halophyten *Salicornia africana*, *Avicennia africana*, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Suaeda fruticosa*, *Zygophyllum waterlotii*, *Traganum moquinii* und *Spartina anglica* am Morgen und Nachmittag. Tageszyklus der Monohalomethanflussraten von *Sesivium portulacastrum*, gemessen vom 18.09.07, 11 Uhr bis zum 19.09.07, 07 Uhr.

## Ergebnisse und Diskussion

Zum anderen könnten auch unterschiedliche Salzkonzentrationen und der Bodenwassergehalt mögliche Faktoren darstellen, welche die Emissionen an unterschiedlichen Standorten beeinflussen.

Vergleicht man die maximalen Emissionen der Halophyten untereinander, so variieren diese erheblich, beeinflusst durch Standortfaktoren. Aber auch pflanzenphysiologische Faktoren und unterschiedliche Biomassen leisten ihren Beitrag zu diesen Unterschieden.

Für die genommenen Proben von *Salicornia europaea* und *Spartina anglica* konnten aufgrund von analytischen Problemen leider keine Nachmittagswerte bestimmt werden. Somit sind zu diesen Spezies keine weiteren Aussagen möglich.

Auch die Vegetationsphase der einzelnen Halophyten wird einen Einfluss auf die Variabilitäten der Emissionen haben. Um hier genauere Aussagen treffen zu können, müssten die Emissionen über mindestens einen Jahreszyklus aufgezeichnet werden.

Die hier diskutierten Einflussfaktoren sind zugegebenermaßen höchst spekulativ. Dies liegt zum einen an der geringen Datendichte und zum anderen an der Komplexität der möglichen Einflussfaktoren auf die Emissionen. Dennoch passen die hier bestimmten Emissionen und Variabilitäten in das bereits diskutierte Bild der beprobten Halophyten im SNK. Und deshalb repräsentieren diese ersten In-situ-Werte die Emissionen von Halophyten aus subtropischen Breiten und erlauben eine erste Abschätzung des regionalen Beitrags subtropischer Regionen zum globalen Gesamtemissionsbudget (siehe dazu Kapitel 4).

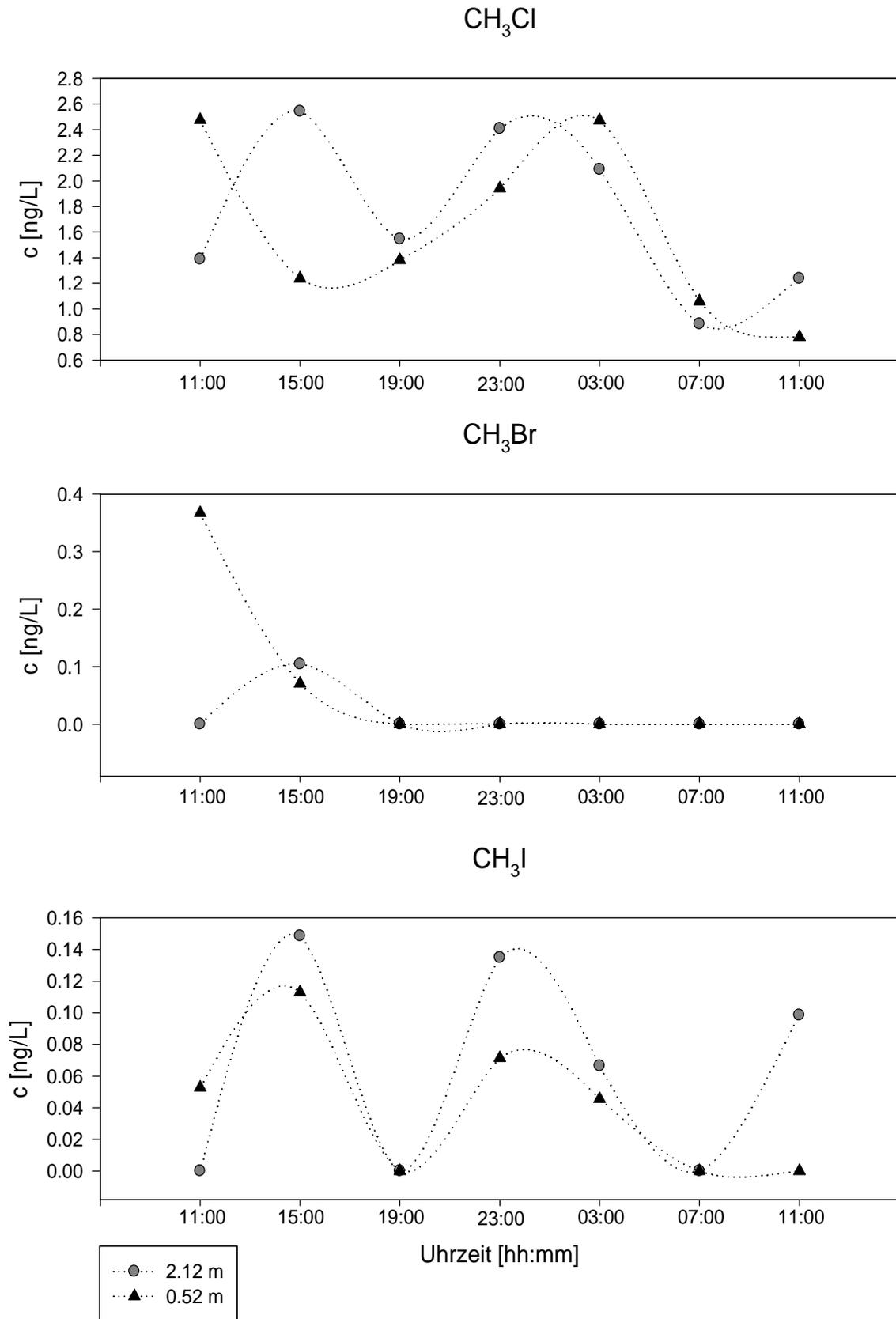
### Atmosphärenkonzentrationen

In Tabelle 3.2.5.1 sind die mittleren Monohalomethankonzentrationen der beprobten Atmosphäre in Nouadhibou, Iwik und Mamghar aufgeführt. Im Vergleich zu der von Khalil & Rasmussen (1999) publizierten mittleren atmosphärischen Chlormethankonzentration von 600 pptv sind die in dieser Arbeit bestimmten Chlormethankonzentrationen um den Faktor 1.3 bis 15.8 angereichert. Damit stellen die Quellen im Küstenbereich des PNBA einen signifikanten Beitrag zum globalen Halomethanbudget dar und belegen die Beobachtungen von höheren Konzentrationen in den subtropischen und tropischen Breiten im Vergleich zu nördlicheren Breiten (Khalil & Rasmussen, 1999; Yokouchi et al., 2000).

**Tab. 3.2.5.1:** Mittlere Monohalomethankonzentrationen der beprobten Atmosphäre in Nouadhibou, Iwik und Mamghar.

	CH <sub>3</sub> Cl [pptv]	CH <sub>3</sub> Br [pptv]	CH <sub>3</sub> I [pptv]
Nouadhibou	950	25	17
Iwik	810	50	17
Mamghar	762	< NG	< NG

Ergebnisse und Diskussion



**Abb. 3.2.5.2:** Tageszyklus der Monohalomethankonzentration in der Atmosphäre in 0.52 m und 2.12 m Höhe, gemessen vom 18.09.07, 11 Uhr bis zum 19.09.07, 11 Uhr in Iwik.

## Ergebnisse und Diskussion

Die in Abbildung 3.2.5.2 dargestellten Graphen illustrieren einen Tageszyklus der Halomethane in Iwik in einer Höhe von 0.52 m und 2.12 m. Bei Chlormethan und Iodmethan ist ein ausgeprägter Tagesgang erkennbar, jedoch nicht für Brommethan. Das Fehlen des Tagesganges für Brommethan ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht erklärbar.

Vergleicht man den Tageszyklus von Chlormethan in 0.52 m und 2.12 m Höhe, so sieht man, dass die Werte um 11 Uhr und 15 Uhr gegenläufig und ab dem späten Nachmittag relativ ähnlich sind. Die Unterschiede um 11 Uhr und um 12 Uhr lassen sich durch unterschiedlich starke Emissionen verschiedener Quellen erklären. So ist es möglich, dass durch die Luftmassen ein großer Anteil einer starken Quelle aus Windrichtung den Anteil der lokalen Quelle übersteigt.

Sehr interessant ist zudem die Beobachtung hoher atmosphärischer Konzentrationen von Chlor- und Iodmethan in der Nacht. Dieses Maximum tritt jedoch nicht bei der Vergleichsmessung der lokalen Quelle *Sesuvium portulacastrum* (Abb. 3.2.5.1) auf. Aufgrund der für diesen Messpunkt unerwartet hohen Iodmethankonzentrationen, liegt der Einfluss einer marinen Quelle nahe. Die in der Nacht von See kommenden Luftmassen untermauern diesen Zusammenhang. Zusätzlich war in dieser Nacht Ebbe und großflächige Seegraswiesen lagen frei. Damit liegt die Vermutung nahe, dass die ungewöhnlich hohen Konzentrationen in der Nacht auf die Emissionen von Seegras zurückzuführen sind. Isotopenchemische Messungen könnten diesen Zusammenhang belegen. Daher sollte der Schwerpunkt nächster Feldkampagnen auf der Erhebung von Isotopendaten liegen.

### Fazit

Ein bedeutendes Ergebnis ist es, dass die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik sich auch unter extremen Wetterbedingungen sehr gut eignet, um Quellen zu charakterisieren und um deren Beitrag zum Gesamtbudget der Monohalomethane in der Atmosphäre abzuschätzen. Die Bestimmung von Isotopenwerten konnte leider aufgrund analytischer Schwierigkeiten am Institut nicht realisiert werden.

### **3.3 Vergleich der Felduntersuchungen in Finnland, Deutschland und Mauretanien**

Neben den Untersuchungen an der deutschen Nordseeküste und an der mauretanischen Küste wurden auch Untersuchungen auf einer Salzwiese auf der Insel Jungfruskär im finnischen Archipelago Nationalpark durchgeführt (Valtanen et al., 2009). Ziel dieser Arbeiten (Valtanen, 2010) war es, den regionalen Beitrag der Monohalomethanemissionen aus borealen Küstengebieten am globalen Gesamtbudget abzuschätzen.

In Tabelle 3.3.1 werden nun exemplarisch die gemessenen Chlormethanemissionen verschiedener *Salicornia*-Arten in Regionen mit unterschiedlichen Temperaturen, Salinitäten,

## Ergebnisse und Diskussion

Sonneneinstrahlungsintensitäten und Vegetationsphasen betrachtet. Dieser Vergleich zeigt deutlich, dass auch hier ein Zusammenhang zwischen sekundären Einflüssen sowie primären Einflüssen durch pflanzenphysiologische Unterschiede während der Vegetationsphasen und der Emission von Monohalomethanen besteht.

Khalil & Rasmussen (1999) sowie Yokouchi et al. (2000) berichten, dass die Konzentration von Chlormethan in der Atmosphäre in tropischen Regionen größer ist als die Konzentration in höheren Breiten, und behaupten, dass das Gas aus einer terrestrischen Quelle in Küstennähe stammen muss. Die Ergebnisse dieser Arbeit, die der von Valtanen et al. (2009) und die Ergebnisse von Manley et al. (2006) belegen diese Beobachtungen und zeigen steigende Emissionen von Halophyten auf der Nordhalbkugel von Norden nach Süden.

**Tab. 3.3.1:** Chlormethanemission von *Salicornia sp.* gemessen an der Ostseeküste, an der Nordseeküste, an der Kalifornischen Küste und an der Mauretanischen Küste.

<b><i>Salicornia sp.</i></b>	<b>CH<sub>3</sub>Cl [pmol m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>]</b>
Ostseeküste – Finnland (Valtanen et al., 2009)	9051
Nordseeküste - Deutschland (diese Arbeit)	12949
Kalifornien (Manley et al. 2006)	27134
Mauretanien (diese Arbeit)	58067

#### 4 Abschätzungen der Halomethanemissionen durch Halophyten im SNK und PNBA und deren Beitrag zum globalen Gesamtbudget

Im letzten Jahrzehnt wurde eine Reihe von Studien zur Bestimmung der Flussraten von Chlormethan aus Salzmarschen in unterschiedlichen Klimazonen in Europa, Nordamerika, Australien und Asien durchgeführt (Tab. 4.2). Die bestimmten Flussraten weisen untereinander erhebliche Unterschiede auf, welche sich auf die in Kapitel 3 bereits diskutierten Einflussfaktoren herunterbrechen lassen. Der Vergleich der publizierten Flussraten zeigt deutlich, dass auch hier ein Zusammenhang zwischen sekundären klimatischen Einflüssen sowie primären pflanzenphysiologischen Einflüssen während der Vegetationsphasen und der Emission von Monohalomethanen besteht. Die in dieser Arbeit bestimmten Flussraten passen sehr gut in das beschriebene Bild und stimmen mit den publizierten Daten anderer Küstenzonen überein (Tab. 4.1).

**Tab. 4.1:** Mediane und {Spannweiten} der Monohalomethanflussraten der identifizierten Quellen im SNK<sup>1-6</sup> und PNBA<sup>7-14</sup>. Daten: <sup>1</sup>Jahreszyklus, <sup>2</sup>Mai07/Sept.08, <sup>3</sup>Mai07/Sept.08, <sup>4</sup>Okt.07/Mai08/Sept.08, <sup>5</sup>Sept.08, <sup>6</sup>Mai08, <sup>7-10</sup>Station Mamghar 1, <sup>11-12</sup>Station Mamghar 2, <sup>13</sup>Station Nouadhibou, <sup>14</sup>Station Iwik.

Quellen	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
	[ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
<b>SNK</b>			
<i>Salicornia europaea</i> <sup>1</sup>	654 {0/2155}	114 {0/2587}	351 {0/3241}
<i>Halimione portulacoides</i> <sup>2</sup>	174 {0/1181}	29 {0/397}	22 {0/306}
<i>Spartina anglica</i> <sup>3</sup>	229 {0/1360}	0 {0/85}	38 {0/559}
<i>Aster tripolium</i> <sup>4</sup>	231 {0/2603}	8 {0/262}	0 {0/27}
<i>Puccinellia maritima</i> <sup>5</sup>	28 {/}	18 {/}	/
Boden <sup>6</sup>	677 {99/1935}	15 {-26/27}	56 {5/214}
<b>PNBA</b>			
<i>Salicornia africana</i> <sup>7</sup>	2932 {/}	2953 {/}	442 {/}
<i>Avicennia africana</i> <sup>8</sup>	1105 {672/1537}	24 {20/27}	7 {0/14}
<i>Arthrocnemum macrostachyum</i> <sup>9</sup>	3606 {2103/5108}	301 {0/602}	22 {0/44}
<i>Suaeda fruticosa</i> <sup>10</sup>	4733 {2727/6738}	5367 {3946/6788}	585 {537/632}
<i>Zygophyllum waterlotii</i> <sup>11</sup>	1036 {458/2376}	10 {0/35}	10 {0/36}
<i>Traganum moquinii</i> <sup>12</sup>	473 {0/945}	38 {0/76}	24 {12/35}
<i>Spartina maritima</i> <sup>13</sup>	388 {/}	0 {/}	37 {/}
<i>Sesuvium portulacastrum</i> <sup>14</sup>	462 {0/2029}	41 {0/77}	0 {0/10}

Die starken Variationen der Chlormethanemissionen in den verschiedenen Regionen und die unterschiedlichen Ausdehnungsgebiete der Regionen haben offensichtlich einen erheblichen Einfluss auf die Abschätzung von globalen Emissionen. Daher sollte der Beitrag der

## Abschätzung der Halomethanemissionen

**Tab. 4.2:** Publierte terrestrische Chlormethanflussraten (modifiziert und erweitert nach Valtanen et al., 2009.) <sup>a)</sup> Pflanzenemissionen, Bodenemissionen wurden abgezogen; <sup>b)</sup> Tagesmaximalwerte

Publikation	Probenahmegebiet	Vegetationstypen	CH <sub>3</sub> Cl [ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Cl [ng g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> ]
Blei et al. (2010)	Heckie's Hole 65°N, 3°E; Hollands farm 54°N, 3°E; Scotland, Salzwiese	Verschiedene Halophyten	662 +/- 266	-
Valtanen et al. (2009)	Jungfruskär, Finnland, 60°N, 21°E, Salzwiese	<i>Salicornia europaea</i> Verschiedene Halophyten	457 {299/841} 413 {144/562}	-
Teh et al. (2008)	NE Colorado U.S., 40°N, 104°W, Kurzgrassteppe	<i>Atriplex canescens</i>	924 +/- 122	0.74 +/- 0.05
Rhew & Abel (2007)	California U.S., 38°N, 121°W, Grasland	<i>Frankenia salina</i> , <i>Cressa truxillensis</i> <i>Lepidium latifolium</i>	72-88 x 10 <sup>3</sup> 5 x 10 <sup>3</sup>	1367-1494 23
Yokouchi et al. (2007) <sup>a</sup>	Iriomote Island, Japan, 24°N, 123°E, Subtropischer Regenwald	33 different subtropical and tropical species	24 x 10 <sup>3</sup>	140
Manley et al. (2007) <sup>a</sup>	California U.S., 33°N, 117°W, Salzwiese	<i>Spartina foliosa</i> <i>Salicornia virginica</i> <i>Frankenia grandifolia</i> <i>Batis maritima</i>	1370 1370 297 x 10 <sup>3</sup> 160 x 10 <sup>3</sup>	7.99 1.83 582 297
Saito & Yokouchi (2006) <sup>a</sup>	Gewächshaus	<i>Cyatheaceae podophylla</i> <i>Cyatheaceae lepifera</i> <i>Pachycomia arbuscula</i>	- - 300	2400 +/- 600 490 +/- 170
Cox et al. (2004)	Tasmania, 41°S, 145°E, Küstenfeuchtgebiet	<i>Ranunculus flammula</i> , <i>Apium inundatum</i>	380	-
Dimmer et al. (2001)	Irland, 53°N, 9°W, Salzwiese	<i>Pinus sylve</i> , <i>Picea sitchensis</i> , <i>Abies alba</i> grasses, mosses	3850 605	-
Rhew et al. (2001) <sup>b</sup>	Torfmoor (Median) California U.S., 32-33°N 116-117°W, Buschland	<i>Brassica juncea</i> <i>Carbobrotus edulis</i> <i>Artemisia californica</i> <i>Larrea tridentata</i>	2314 1178 3702 168	-
Rhew et al. (2000)	California U.S., 32°N, 117°W, Salzwiese	<i>Batis maritima</i> , <i>Salicornia bigelovii</i> <i>Salicornia bigelovii</i> <i>Batis maritima</i>	158 x 10 <sup>3</sup> 274 x 10 <sup>3</sup> 1010 x 10 <sup>3</sup>	-
Varner et al. (1999)	New Hampshire U.S., 43°N, 71°W, Feuchtgebiet	<i>Sphagnum</i> spp., <i>Carex</i> spp., shrubs (poor fen) <i>Sphagnum</i> spp. (rich fen)	1103 386	-

## Abschätzung der Halomethanemissionen

regionalen Emissionen zum globalen Gesamtbudget über die globalen Ausdehnungsflächen gewichtet werden.

In der Diplomarbeit von Marion Vanselow-Algan (2008) werden die Ergebnisse aus dem Vergleich einer unbeweideten mit einer beweideten Fläche im Deichvorland des SNK ausführlich beschrieben. Die Beweidung kann einen erheblichen Einfluss auf die Vegetationsverteilung in Salzwiesen haben. Die Kenntnisse der Unterschiede der mittleren Deckung (Tab. 4.3) sind von großer Bedeutung in Hinblick auf die Signifikanz der Abschätzung der Monohalomethanemissionen aus den Salzwiesen, die auf der Basis der in dieser Arbeit bestimmten Flussraten vorgenommen werden kann (Tab. 4.1).

Durch die Vegetationskartierung von Marion Vanselow-Algan (2008) konnten insgesamt 18 Arten aufgefunden werden, wobei die mittlere Artenzahl in allen Abschnitten der beweideten Fläche signifikant höher ist als in denen der unbeweideten Fläche. Das Einstellen der Beweidung führte in den meisten Fällen zu einer Abnahme der Frequenz. Weniger stark unterscheidet sich die mittlere Deckung der einzelnen Arten.

**Tab. 4.3:** Vergleich von Frequenz und mittlerer Deckung der beprobten Halophyten und des Bodens zwischen beweideter und unbeweideter Fläche (modifiziert nach Marion Vanselow-Algan, 2008).

\* = gefährdet in Schleswig-Holstein

Arten	Beweidet		Unbeweidet	
	Frequenz [%]	mittlere Deckung [%]	Frequenz [%]	mittlere Deckung [%]
<i>Aster tripolium</i>	96,53	2,45	69,20	12,17
<i>Halimione portulacoides</i> *	96,53	14,83	99,11	24,26
<i>Puccinellia maritima</i>	92,45	17,44	70,09	9,96
<i>Salicornia europaea</i>	93,35	23,62	65,18	3,50
<i>Spartina anglica</i>	89,88	3,96	89,73	7,43
offener Boden	23,72	1,82	-	-
Σ der mittleren Deckung		64,12		57,32

In Tabelle 4.3 sind die Frequenzen und mittleren Deckungen der beprobten Halophyten und des Bodens auf einer beweideten und unbeweideten Salzwiese im SNK dargestellt. Der Vergleich zeigt, dass die Salzwiesenbewirtschaftung einen Einfluss auf die Frequenz und den mittleren Deckungsgrad der jeweiligen Halophyten und des Bodens hat. In der Summe unterscheidet sich die mittlere Deckung jedoch kaum. Demnach machen die Halophyten *Salicornia sp.*, *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica*, *Puccinellia maritima* und der Boden ca. 60 % der Deckung der Salzwiese aus (Marion Vanselow-Algan, 2008).

Die beprobte Salzwiese gehört zu den Vorlandsalzwiesen und diese machen ca. 70 % der Salzwiesen im gesamten Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer aus (Stock et al., 2005).

## Abschätzung der Halomethanemissionen

Demzufolge repräsentiert das gewählte Untersuchungsgebiet eine typische norddeutsche Salzwiese. Die Halophyten *Salicornia sp.*, *Aster tripolium*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica*, *Puccinellia maritima* und der Boden wurden wegen ihrer bekannten Fähigkeit, Halomethane zu bilden (Rhew et al., 2000; Christof, 2002; Manley et al., 2006), und wegen ihrer Dominanz an norddeutschen Küsten zur Beprobung ausgewählt.

Die Salzwiesen vor dem nördlichen und südlichen SNK stellen zusammen mit den angrenzenden Salzwiesen der Hamburger Hallig den größten zusammenhängenden Vorlandkomplex im nordfriesischen Teil des Wattenmeeres dar. Die Ausdehnung umfasst einschließlich der *Salicornia*-Fluren 10,47 km<sup>2</sup> (Stock et al., 2005).

Insgesamt bedecken die Salzwiesen eine Fläche von über 70 km<sup>2</sup> im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer (Stock et al., 2005) und ca. 459,7 km<sup>2</sup> des gesamten Wattenmeerraumes (Kempf et al., 1987).

Für die Salzmarschvegetation, die Mangroven und der Hinterlandvegetation des PNBA ist in der Literatur keine vergleichbare Vegetationskartierung zu finden. Die Flächenabschätzung des IfBM und des PNBA ergab für die Salzmarschvegetation und die Mangroven zusammen eine Fläche von ca. 5,3 km<sup>2</sup> sowie für die Hinterlandvegetation eine Fläche von ca. 2250 km<sup>2</sup> (Bahmann & Michaelis (IfBM), Lehlou (PNBA), persönliche Mitteilung).

**Tab. 4.4:** Mediane und {Spannweiten} der Monohalomethanflussraten aus Halophyten und dem Boden im SNK und PNBA.

Quellen	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
	[ng m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
<b>SNK</b>			
<i>Halophyten</i>	229 {28/654}	18 {0/144}	30 {0/351}
Boden	677 {99/1935}	15 {-26/27}	56 {5/214}
<i>Halophyten + Boden (Salzwiese)</i>	906 {127/2589}	43 {-26/171}	86 {5/565}
<b>PNBA</b>			
<i>Halophyten (+ Mangroven)</i>	1070 {388/4733}	39 {0/5367}	23 {0/585}

Das Hauptziel dieser Arbeit im Rahmen der Projekte HALOK und SOPRAN war es, aus den gewonnenen Daten die jährlichen Emissionen an Chlormethan, Brommethan und Iodmethan abzuschätzen. Um die regionalen Beiträge der Halomethane aus Küstengebieten der gemäßigten und subtropischen Breiten im globalen Halomethan-Budget quantifizieren zu können (Tab. 4.5), müssen folgende Annahmen gemacht werden:

1. Die Ergebnisse der saisonalen Flussraten der Halophyten und des Bodens im SNK sind für die gemäßigten Breiten repräsentativ (Tab. 4.4),
2. die Ergebnisse der saisonalen Flussraten der Halophyten (+ Mangroven) im PNBA sind für die subtropischen Breiten repräsentativ (Tab. 4.4),

## Abschätzung der Halomethanemissionen

3. die tages- und jahreszeitlichen Variationen der bestimmten Flussraten sind für alle Quellen in den jeweiligen Regionen repräsentativ,
4. die Probenahmegebiete repräsentieren typische Salzwiesen der gemäßigten- und subtropischen Breiten und
5. Salzmarschen bedecken weltweit eine Fläche von  $4 \times 10^{11}$  m<sup>2</sup> und Mangroven bedecken weltweit eine Fläche von  $2 \times 10^{11}$  m<sup>2</sup> (Duarte et al., 2005).

Auf der Basis dieser Annahmen und der medialen Emissionswerte im SNK und im PNBA (Tab. 4.4) wurden die globalen jährlichen Emissionswerte von Chlormethan, Brommethan und Iodmethan abgeschätzt (Tab. 4.5). Demzufolge sind Salzmarschen gemäßigter Breiten für die Freisetzung von 3,17 Gg Chlormethan, 0,11 Gg Brommethan und 0,31 Gg Iodmethan pro Jahr in die Troposphäre verantwortlich. Die Halophyten sowie Mangroven subtropischer Breiten sind für die Freisetzung von 1,87 Gg Chlormethan, 0,07 Gg Brommethan und 0,04 Gg Iodmethan pro Jahr verantwortlich. Die vielfach erwähnten Variabilitäten spiegeln sich ebenfalls in den Schwankungsbreiten der jährlichen Emissionen der Halomethane wieder. Die Schwankungsbreiten der gemäßigten Breiten entsprechen 0,03-0,52 %, 0-0,76 % und 0,02-1,78 % und die Schwankungsbreiten der subtropischen Breiten entsprechen 0,04-0,48 %, 0-12,21 % und 0-0,92% der im WMO-Report (2007) publizierten minimalen globalen Gesamtbudgets von Chlormethan, Brommethan und Iodmethan. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die Abschätzungen nur auf den in dieser Arbeit erhobenen Daten basieren. Dennoch ergeben die Abschätzungen, dass nur die maximalen Brommethanemissionen in subtropischen Breiten von globaler Signifikanz sind.

**Tab. 4.5:** Jährliche Monohalomethanflussraten und deren {Spannweiten} aus Halophyten in gemäßigten und subtropischen Breiten.

Quellen	CH <sub>3</sub> Cl	CH <sub>3</sub> Br	CH <sub>3</sub> I
	[Gg a <sup>-1</sup> ]		
<b>Gemäßigte Breiten</b>			
<i>Halophyten</i>	0,80 {0,01/2,29}	0,06 {0/0,50}	0,11 {0/1,23}
Boden	2,37 {0,35/6,78}	0,05 {-0,09/0,09}	0,20 {0,02/0,75}
<i>Halophyten + Boden (Salzwiese)</i>	3,17 {0,36/9,07}	0,11 {-0,09/0,59}	0,31 {0,02/1,98}
<b>Subtropische Breiten</b>			
<i>Halophyten (+ Mangroven)</i>	1,87 {0,68/8,29}	0,07 {0/9,4}	0,04 {0/1,02}

Abschätzungen globaler Halomethanemissionen sind mit großen Unsicherheiten verbunden, weil die Fehler erstens mit Abschätzungen der Deckungsflächen, zweitens mit den Inter- und Intravariabilitäten der Halomethanquellen und drittens mit methodischen Schwierigkeiten assoziiert sind.

## Abschätzung der Halomethanemissionen

Diese Arbeit repräsentiert die ersten Monohalomethan-In-situ-Messungen in subtropischen Breiten und an Mangroven. Bis auf die maximalen Werte von Brommethan liegen die Ergebnisse weit unterhalb der im WMO-Report (2007) postulierten Emissionen.

Die Resultate der Studie im SNK und die damit verbundenen Abschätzungen der jährlichen Halomethanemissionen stimmen sehr gut mit den Ergebnissen einer kürzlich veröffentlichten Studie von Blei et al. (2010) in Schottland überein, sind aber um zwei Größenordnungen kleiner als die Ergebnisse von Rhew et al. (2000).

Aus diesen Kontroversen wird deutlich, dass alle diskutierten Variabilitäten durch umfangreiche Messungen in die Abschätzungen gewichtet einfließen sollten und dass die Anteile der Halomethanemissionen aus Salzwiesen und Mangroven im globalen Gesamtbudget zwischen den Anteilen dieser Arbeit und denen der Arbeit von Rhew et al. (2000) liegen.

## 5 Schlussfolgerung und Ausblick

Während der Probenahmen im SNK und PNBA wurden verschiedene Halophyten, Mangroven, der Boden und Cyanobakterienmatten eindeutig als Halomethanquellen identifiziert. Hochrechnungen der dargestellten Halomethanemissionen zeigen jedoch, dass Salzmarschen gemäßiger Regionen nicht signifikant zum Gesamtbudget der Halomethane in der Atmosphäre beitragen, verglichen mit den Emissionen in mediterranen und subtropischen Regionen. Einzig die Hochrechnungen der Iodmethanemissionen scheinen von globaler Signifikanz zu sein.

Weitere detaillierte Untersuchungen bezüglich der Korrelation von primären und sekundären Einflussfaktoren auf die Halomethanemissionen sowie die Bildungs- und Abbauprozesse müssen zukünftig vorangetrieben werden, um die Diskrepanzen zwischen Quellen und Senken auszugleichen.

Ein vielversprechendes Werkzeug dieser Untersuchungen ist die Bestimmung der  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  Isotopenverhältnisse der emittierten Halomethane. Entscheidend bei dieser Strategie ist es, eine Methode zu etablieren, die (i) empfindlich genug ist, die geringen Konzentrationen der Halomethane und deren Isotopenwerte in der Atmosphäre zu bestimmen, und die (ii) reproduzierbare Messergebnisse mit einer geringen Messungenauigkeit liefert. Die hier neu vorgestellte Methode (Kapitel 2) war jedoch nicht empfindlich genug, um verlässliche Ergebnisse zu produzieren, so dass es bis zum Ende des Projektes Probleme gab, die Atmosphärenkonzentrationen der Monohalomethane und deren Isotopenwerte zu bestimmen.

Die tages- und jahreszeitlichen Variabilitäten der bestimmten Halomethanemissionen sind eindeutig mit sekundären klimatischen sowie primären pflanzenphysiologischen Einflüssen während der Vegetationsphasen assoziiert. Dennoch geht aus der vorhergehenden Diskussion der erlangten Ergebnisse deutlich hervor, dass keine klare Aussage über den Bildungsmechanismus der Monohalomethane gemacht werden kann. Weder die abiotische Bildung nach Keppler (2000) und Hamilton (2003), die biotische Bildung durch Pilze der Ektomykorrhiza (Redeker et al., 2004) oder anderer Mikroorganismen des Bodens (Schäffer et al., 2007) noch die biotische Bildung durch Pflanzen lassen sich als Bildungsmechanismen der nachgewiesenen Monohalomethane ausschließen.

Um die diskutierten Einflüsse auf den Bildungsprozess von Monohalomethanen genau zu klären, müssten zukünftig weiterführende Modellexperimente eingeplant werden. Mit Kenntnis der durch die Modellexperimente erlangten Ergebnisse und bewiesenen Abhängigkeiten von Umweltparametern auf die Emissionen wäre es dann möglich, regionale und globale Modelle zu entwickeln. Vorteile von Modellen, die die Emissionen simulieren, sind, dass nur die verhältnismäßig einfach zu bestimmenden Umweltparameter im Feld

## Schlussfolgerung und Ausblick

gemessen werden müssen, die aufwendige Probenahme sowie die zeitaufwendige Analytik wegfällt und Prognosen für die Zukunft hinsichtlich Klimaveränderungen möglich sind.

In einem nächsten Schritt müssten die für diese Enzyme codierenden Gene bei den Halophyten ausgeschaltet und diese Pflanzenmutanten gezüchtet werden. Ein Vergleich der Isotopensignaturen der Monohalomethane von Wildtyp und Mutant würde dann Erkenntnisse über die Bildungsmechanismen bringen. Die Schwierigkeit dieses Ansatzes liegt darin, die Gensequenzen der Methyltransferasen in dem Genom der Halophyten zu detektieren. Die genauen Kenntnisse der Bildungsmechanismen würden zusätzlich die Bestimmung des Einflusses der physikalisch-chemischen Umweltfaktoren auf die Emission von Monohalomethane vorantreiben und weniger Raum für Spekulationen lassen.

Erste In-situ-Flusskammermessungen über Cyanobakterienmatten weisen auf eine signifikante Halomethanquelle hin. Da Cyanobakterienmatten weltweit verteilt sind, sollte dieser Quelle in Zukunft mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden. Welche Quelle und welcher Bildungsprozess im Boden welchen Anteil an der Gesamtemission aus dem Boden hat, kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht gesagt werden. Dazu sind Bestimmungen der Isotopenwerte der einzelnen Quellen im Boden und deren Massenbilanzen notwendig.

Die Flusskammermessungen im Watt ergaben negative Halomethanflussraten. Da es sich bei diesen Ergebnissen um Einzelbestimmungen handelt, sollten zukünftig die Messungen im Watt wiederholt werden. Bestätigen sich die negativen Flussraten, wäre das Watt eine Senke und hätte aufgrund der Ausdehnung einen erheblichen Einfluss auf die Abschätzung der Gesamtemissionen aus Salzmarschen.

In Laborexperimenten konnte gezeigt werden, dass die entwickelte Methode zur Bestimmung der Halomethanemissionen und der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von Chlormethan geeignet ist. Die geringe Lagerungsstabilität für Brommethan und Iodmethan ist ein großer Nachteil der Methode. Es ist daher wichtig, die Proben in einem möglichst kurzen Zeitraum zu analysieren, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten. Aufgrund der Entfernungen der Probenahmegebiete zum IfBM sowie eines großen Probenumfangs konnten die Proben frühestens innerhalb von drei Wochen gemessen werden. Somit sind die Abschätzungen der bestimmten Flussraten für Brommethan und Iodmethan mit einer Wiederfindung von 60 % unterschätzt.

Insgesamt tragen damit die Erkenntnisse dieser Arbeit zum Verständnis des Verhaltens der Halomethane in gemäßigten und subtropischen Regionen bei.

## Literaturverzeichnis

Alicke, B., K. Hebestreit, et al. (1999). „Iodine oxide in the marine boundary layer.“ Nature **397**: 572-573.

Angelstorf J. (2009). „Einfluss von Umweltparametern auf die Emission halogener Kohlenwasserstoffe durch Halophyten.“ Diplomarbeit, Universität Hamburg.

Attieh, J. M., A. D. Hanson, et al. (1995). "Purification and Characterization of a Novel Methyltransferase Responsible for Biosynthesis of Halomethanes and Methanethiol in Brassica-Oleracea." Journal of Biological Chemistry **270**(16): 9250-9257.

Auer, N. R., B. U. Manzke, et al. (2006). "Development of a purge and trap continuous flow system for the stable carbon isotope analysis of volatile halogenated organic compounds in water." Journal of Chromatography A **1131**(1-2): 24-36.

Bastviken, D., F. Thomsen, et al. (2007). "Chloride retention in forest soil by microbial uptake and by natural chlorination of organic matter." Geochimica Et Cosmochimica Acta **71**(13): 3182-3192.

Bergamaschi, B. A., M. S. Fram, et al. (1999). "Carbon isotopic constraints on the contribution of plant material to the natural precursors of trihalomethanes." Organic Geochemistry **30**(8A): 835-842.

Bill, M., L. G. Miller, et al. (2002). "Carbon isotope fractionation of methyl bromide during agricultural soil fumigations." Biogeochemistry **60**(2): 181-190.

Bill, M., R. C. Rhew, et al. (2002). "Carbon isotope ratios of methyl bromide and methyl chloride emitted from a coastal salt marsh." Geophysical Research Letters **29**(4): 4.

Blake, N. J., et al. (1999). "Aircraft measurements of the latitudinal, vertical, and seasonal variations of NMHCs, methyl nitrates, methyl halides, and DMS during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)." Geophysical Research Letters **104**(21): 803-821.

Blei, E., M. R. Heal, et al. (2010). "Long-term CH<sub>3</sub>Br and CH<sub>3</sub>Cl flux measurements in temperate salt marshes." Biogeosciences **7**: 3657-3668.

## Literaturverzeichnis

Brombach, U. (2004). "Vegetationsveränderungen im Parc National du Banc d'Arguin, Mauretanien Satellitenbildinterpretation 1973 und 2003." Diplomarbeit.

Butler, J. H. (2000). "Atmospheric chemistry - Better budgets for methyl halides?" Nature **403**(6767): 260-261.

Camel, V. and Caude M. (1995). "Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air." Journal of Chromatography **701**: 3-19.

Campredon, P. (2000). "Between the Sahara and the Atlantik." Parc National du Banc d'Arguin, FIBA, la Tuor de Valat Arles France: 124 pp.

Carpenter, L. J., W. T. Sturges, et al. (1999). "Short-lived alkyl iodides and bromides at Mace Head, Ireland: Links to biogenic sources and halogen oxide production." Geophysical Research Letters **104**: 803-821.

Carpenter, L. J., C. E. Jones, et al. (2009). "Air-sea fluxes of biogenic bromine from the tropical and North Atlantic Ocean." Atmospheric Chemistry and Physics **9**(5): 1805-1816.

Christof, O. (2002). "Leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe - Vorkommen, Verhalten und Bedeutung in Küstengebieten." Dissertation.

Christof, O., R. Seifert, et al. (2002). "Volatile halogenated organic compounds in European estuaries." Biogeochemistry **59**(1-2): 143-160.

Class, T. H. and K. Ballschmiter (1987). "Global baseline pollution studies: X. Atmospheric carbon: global budget estimations of tetrachlorethen, 1,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrachlorethan, hexachlorethan, hexachlorbutadiene. Estimation of hydroxyl radical concentration in the troposphere of the northern and southern hemisphere." Fresenius Journal of Analytical Chemistry **387**: 198-204.

Class, T. H. and K. Ballschmiter (1988). "Chemistry of Organic Traces in Air .8. Sources and Distribution of Bromochloromethanes and Bromochloromethanes in Marine Air and Surfacewater of the Atlantic-Ocean." Journal of Atmospheric Chemistry **6**(1-2): 35-46.

Cox, M. L., P. J. Fraser, et al. (2004). "Terrestrial sources and sinks of halomethanes near Cape Grim, Tasmania." Atmospheric Environment **38**(23): 3839-3852.

## Literaturverzeichnis

Dahl, M. (2000). "Mögliche Effekte eines Klimawandels auf die Stickstoffnetto mineralisation in Vorlandsalzwiesen." Dissertation: 126.

Davis, D., J. Crawford, et al. (1996). "Potential impact of iodine on tropospheric levels of ozone and other critical oxidants." Geophysical Research Letters **101**: 2135-2147.

Dettmer, K. and W. Engewald (2002). "Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds." Analytical and Bioanalytical Chemistry **373**(6): 490-500.

Dettmer, K. and W. Engewald (2003). "Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment." Chromatographia **57**: S339-S347.

Dewulf, J., H. R. van Langenhove, et al. (1998). "Air/water exchange dynamics of 13 volatile chlorinated C<sub>1</sub>- and C<sub>2</sub>-hydrocarbons and monocyclic aromatic hydrocarbons in the southern North Sea and the Scheldt estuary." Environmental Science and Technology **32**: 903-911.

Dimmer, C. H., P. G. Simmonds, et al. (2001). "Biogenic fluxes of halomethanes from Irish peatland ecosystems." Atmospheric Environment **35**(2): 321-330.

Drewer, J., M. R. Heal, et al. (2006). "Temporal and spatial variations in methyl bromide flux from a salt marsh." Geophysical Research Letters **33**: L16808.

Dryssen, D., E. Fogelqvist, et al. (1990). "Release of halocarbons from an industrial estuary." Tellus B **42**: 162-169.

Duarte, C. M., J. J. Middleburg, et al. (2005). "Major role of marine vegetation on the oceanic carbon cycle." Biogeosciences **2**: 1-8.

Duce, R. A., J. W. Winchester, et al. (1965). "Iodine, bromine and chlorine in the Hawaiian marine atmosphere." Geophysical Research Letters **70**: 1775-1799.

Gan, J. Y., N. E. Megonnell, et al. (2001). "Adsorption and catalytic decomposition of methyl bromide and methyl iodide on activated carbons." Atmospheric Environment **35**(5): 941-947.

Gebhardt, S., A. Colomb, et al. (2008). "Halogenated organic species over the tropical South American rainforest." Atmospheric Chemistry and Physics **8**(12): 3185-3197.

## Literaturverzeichnis

Glasow, R. von, R. von Kuhlmann, et al. (2004). "Impact of reactive bromine chemistry in the troposphere." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 2481-2497.

Gribble, G. W (2000). "The natural production of organobromine compounds." Environmental Science Pollutant Research **7**: 37-49.

Gribble, G. W. (2003). The diversity of naturally produced organohalogenes. 2nd International Conference on Naturally Produced Organohalogenes, Heidelberg, Germany, Pergamon-Elsevier Science Ltd.

Hamilton, J. T. G., W. C. McRoberts, et al. (2003). "Chloride methylation by plant pectin: An efficient environmentally significant process." Science **301**(5630): 206-209.

Harper, D. B. (2000). "The global chloromethane cycle: biosynthesis, biodegradation and metabolic role." Natural Product Reports **17**(4): 337-348.

Harper, D. B., J. T. G. Hamilton, et al. (2003). "The distinctive isotopic signature of plant-derived chloromethane: possible application in constraining the atmospheric chloromethane budget." Chemosphere **52**(2): 433-436.

Haselmann, K. F., F. LTURNUS, et al. (2000). "Formation of chloroform in spruce forest soil - results from laboratory incubation studies." Chemosphere **41**(11): 1769-74.

Kempf, N., J. Lamp, et al. (1987). "Salzwiesen: Geformt von Küstenschutz, Landwirtschaft oder Natur?" WWF-Tagungsbericht **1**.

Keppler, F., R. Eiden, et al. (2000). "Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter." Nature **403**(6767): 298-301.

Keppler, F., R. M. Kalin, et al. (2004). "Carbon isotope anomaly in the major plant C-1 pool and its global biogeochemical implications." Biogeosciences **1**(2): 123-131.

Keppler, F., D. B. Harper, et al. (2005). "New insight into the atmospheric chloromethane budget gained using stable carbon isotope ratios." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 2403-2411.

## Literaturverzeichnis

Khalil, M. A. K. (1999). "Reactive chlorine compounds in the atmosphere." In *The Handbook of Environmental Chemistry* Volume 4 Part E, edited by P. Fabian and O. N. Singh, pp. 46-79, Springer Verlag, New York.

Khalil, M. A. K. and R. A. Rasmussen (1999). "Atmospheric methyl chloride." Atmospheric Environment **33**(8): 1305-1321.

Kiehl, K. (1997). "Vegetationsmuster in Vorlandsalzwiesen in Abhängigkeit von Beweidung und abiotischen Standortfaktoren." Mitteilung der AG Geobotanik in Schleswig-Holstein und Hamburg **H.52**: 142 S.

Kiehl, K., K. Jensen, et al. (2003). "Langfristige Vegetationsveränderungen in Wattenmeer-Salzwiesen in Abhängigkeit von Höhenlage und Sedimentation." Kieler Notizen zur Pflanzenkunde in Schleswig-Holstein und Hamburg **30**: 50-68.

Kornacki, W., P. Fastyn, et al. (2006). "Reactivity of carbon adsorbents used to determine volatile organic compounds in atmospheric air." Chromatographia **63**(1-2): 67-71.

Krysell, M. (1991). "Bromoform in the Nansen Basin in the Arctic Ocean." Marine Chemistry **33**: 187-197.

Krysell, M. and P. D. Nightingale (1994). "Low molecular weight halocarbons in the Humber and Rhine estuaries determined using a new purge-and-trap gas chromatographic method." Continental Shelf Research **14**: 1311-1329.

Künnemann, T.-D. and G. Gad (1997). "Salzwiesen Überleben zwischen Land und Meer."

Kuss, J. (1994). "Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe: Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Meerwasser." Dissertation.

Lamarche, B. (1998). "Atlas des espèces végétales; Fascicule II; fiches spécifiques (100 à 190); Notes sur la flore et la végétation; Annexes; Cabinet 8." Literatur 74 Mauritanien de Conseil, Département Environnement, Etudes Sahariennes et Ouest-Africaines, Etudes Naturalistes.

Laternus, F. (1993). "Formation and release of low-molecular weight halogenated hydrocarbons by macroalgae from polar regions." Dissertation.

## Literaturverzeichnis

Laternus, F., B. Giese, et al. (2000). "Low-molecular-weight organiodine and organobromine compounds released by polar macroalgae--the influence of abiotic factors." Fresenius J Anal Chem **368**(2-3): 297-302.

Laternus, F., K. F. Haselmann, et al. (2002). Terrestrial natural sources of trichloromethane (chloroform, CHCl<sub>3</sub>) - An overview. Meeting on Halocarbons - Global Biogeochemistry and Contaminant Transformations held at the 2000 Fall AGU Meeting, San Francisco, Ca.

Laternus, F. and M. Matucha (2008). "Chloride - a precursor in the formation of volatile organochlorines by forest plants?" J Environ Radioact **99**(1): 119-25.

Lovelock, J. E. and R. J. Maggs (1973). "Halogenated Hydrocarbons in and over Atlantic." Nature **241**(5386): 194-196.

Manley, S. L. (2002). Phytogenesis of halomethanes: A product of selection or a metabolic accident? Meeting on Halocarbons - Global Biogeochemistry and Contaminant Transformations held at the 2000 Fall AGU Meeting, San Francisco, California.

Manley, S. L., N. Y. Wang, et al. (2006). "Coastal salt marshes as global methyl halide sources from determinations of intrinsic production by marsh plants." Global Biogeochemical Cycles **20**(3): -.

Manley, S. L., N. Y. Wang, et al. (2007). "Methyl halide emissions from greenhouse-grown mangroves." Geophysical Research Letters **34**(1): 5.

Matisovia, E., and S. Skrabakova (1995). "Carbon sorbents and their utilisation for the preconcentration of organic pollutants in environmental pollutants." Journal of Chromatography **707**: 145-179.

McClenny, W. A. and M. Colon (1998). "Measurement of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium method TO-17 - Evaluation of performance criteria." Journal of Chromatography A **813**(1): 101-111.

McFiggans, G., J. M. C. Plane, et al. (2000). "A modeling study of iodine chemistry in the marine boundary layer." Geophysical Research Letters **105**(14): 371-385.

Mead, M. I., M. A. H. Khan, et al. (2008). "Leaf cutter ants: a possible missing source of biogenic halocarbons." Environmental Chemistry **5**(1): 5-10.

Mead, M. I., M. A. H. Khan, et al. (2008). "Stable carbon isotope analysis of selected halocarbons at parts per trillion concentration in an urban location." Environmental Chemistry **5**(5): 340-346.

Mead, M. I., M. A. H. Khan, et al. (2008). "Methyl halide emission estimates from domestic biomass burning in Africa." Atmospheric Environment **42**(21): 5241-5250.

Miermans, C. J. H., L. E. van der Velde, et al. (2000). "Analysis of volatile organic compounds, using the purge and trap injector coupled to a gas chromatograph/ion-trap mass spectrometer: Review of the results in Dutch surface water of the Rhine, Meuse, Northern Delta Area and Westerscheldt, over the period 1992-1997." Chemosphere **40**(1): 39-48.

Miller, L. G., R. M. Kalin, et al. (2001). "Large carbon isotope fractionation associated with oxidation of methyl halides by methylotrophic bacteria." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **98**(10): 5833-5837.

Miller, L. G., K. L. Warner, et al. (2004). "Degradation of methyl bromide and methyl chloride in soil microcosms: Use of stable C isotope fractionation and stable isotope probing to identify reactions and the responsible microorganisms." Geochimica Et Cosmochimica Acta **68**(15): 3271-3283.

Miller, B. R. (2008). "Medusa: A Sample Preconcentration and GC/MS Detector System for in Situ Measurements of Atmospheric Trace Halocarbons, Hydrocarbons, and Sulfur Compounds." Analytical Chemistry **80**(5): 1536-1545.

Montzka, S. A., et al. (2003). "Controlled substances and other source gases." In *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Res. Monit. Proj. Rep. 47*, pp. 1.1-1.83, World Meteorol. Org., Geneva, Switzerland.

Moore, R. M., and W. Groszko (1999). "Methyl iodide distribution in the ocean and fluxes to the atmosphere." Geophysical Research Letters **104**(11): 163-171.

Müller-Thomsen, U. (1997). "Wasser-, Gas-, Salz- und Nährstoffdynamik zweier Standorte im Deichvorland Norddeutschlands (Sönke-Nissen-Koog)." Dissertation.

## Literaturverzeichnis

Ni, X. H. and L. P. Hager (1999). "Expression of *Batis maritima* methyl chloride transferase in *Escherichia coli*." Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America **96**(7): 3611-3615.

O'Dowd, C. D., J. L. Jimenez, et al. (2002). "Marine aerosol formation from biogenic iodine emissions." Nature **417**(6889): 632-636.

Pankow, J. F., W. T. Luo, et al. (1998). "Determination of a wide range of volatile organic compounds in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption and gas chromatography mass spectrometry." Analytical Chemistry **70**(24): 5213-5221.

PNBA, (2003). "2. Entwurf: Plan d'Aménagement et de Gestion du PNBA, Chapitres 1 et 2: Contexte général et Description du Site, Nouakchott, Mauretanie." (unveröffentlicht)

Pollmann, J., D. Helmig, et al. (2006). "Evaluation of solid adsorbent materials for cryogen-free trapping - gas chromatographic analysis of atmospheric C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> non-methane hydrocarbons." Journal of Chromatography A **1134**(1-2): 1-15.

Quack, B. and D. W. R. Wallace (2003). "Air-sea flux of bromoform: Controls, rates, and implications." Global Biogeochemical Cycles **17**(1): -.

Quack, B., E. Atlas, et al. (2004). "Oceanic bromoform sources for the tropical atmosphere." Geophysical Research Letters **31**: L23S05.

Quack, B., E. Atlas, et al. (2007). "Bromoform and dibromomethane above the Mauritanian upwelling: Atmospheric distributions and oceanic emissions." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **112**(D9): 9.

Redeker, K. R., N. Y. Wang, et al. (2000). "Emissions of methyl halides and methane from rice paddies." Science **290**(5493): 966-969.

Redeker, K. R. and R. J. Cicerone (2004). "Environmental controls over methyl halide emissions from rice paddies." Global Biogeochemical Cycles **18**(1): -.

Redeker, K. R., S. L. Manley, et al. (2004). "Seasonal mass balance of halogens in simulated rice paddies." Geophysical Research Letters **31**(11): -.

## Literaturverzeichnis

Redeker, K. R., S. L. Manley, et al. (2004). "Physiological and biochemical controls over methyl halide emissions from rice plants." Global Biogeochemical Cycles **18**(1): -.

Redeker, K. R., K. K. Treseder, et al. (2004). "Ectomycorrhizal fungi: A new source of atmospheric methyl halides?" Global Change Biology **10**(6): 1009-1016.

Redeker, K. R., S. Davis, et al. (2007). "Isotope values of atmospheric halocarbons and hydrocarbons from Irish urban, rural, and marine locations." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **112**(D16): 23.

Rhew, R. C., B. R. Miller, et al. (2000). "Natural methyl bromide and methyl chloride emissions from coastal salt marshes." Nature **403**(6767): 292-295.

Rhew, R. C., L. Ostergaard, et al. (2003). "Genetic control of methyl halide production in Arabidopsis." Current Biology **13**(20): 1809-1813.

Rhew, R. C., Y. A. Teh, et al. (2007). "Methyl halide and methane fluxes in the northern Alaskan coastal tundra." Journal of Geophysical Research-Biogeosciences **112**(G2): 11.

Rhew, R. C. and O. Mazeas (2010). "Gross production exceeds gross consumption of methyl halides in northern California salt marshes." Geophysical Research Letters **37**: L18813.

Rudolph, J., K. P. Müller, et al. (1990). "Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels." Anal. Chim. Acta **236**: 197-211.

Saito, T., Y. Yokouchi, et al. (2006). "A method for determination of methyl chloride concentration in air trapped in ice cores." Chemosphere **63**(7): 1209-1213.

Saito, T. and Y. Yokouchi (2006). "Diurnal variation in methyl halide emission rates from tropical ferns." Atmospheric Environment **40**(16): 2806-2811.

Saito, T., Y. Yokouchi, et al. (2006). "A method for determination of methyl chloride concentration in air trapped in ice cores." Chemosphere **63**(7): 1209-1213.

Saiz-Lopez, A. and J. M. C. Plane (2004). "Recent applications of differential optical absorption spectroscopy: Halogen chemistry in the lower troposphere." J. Phys. IV **121**: 223-238.

## Literaturverzeichnis

- Saxena, D., S. Aouad, et al. (1998). "Biochemical characterization of chloromethane emissions from the wood-rooting fungus *Phellinus pomaceus*." Appl. Environ. Microbiol. **64**: 2831-2835.
- Schäffer, H., L. G. Miller, et al. (2007). "Bacterial cycling of methyl halides." Advances in Applied Microbiology. San Diego, Elsevier Academic Press Inc. **61**: 307-346.
- Schauffler, S. M., L. E. Heidt, et al. (1993). "Measurements of halogenated organic compounds near the tropical tropopause." Geophysical Research Letters **20**: 2567-2570.
- Simmonds, P. G. (1984). "Analysis of trace halocarbons in natural waters by simplified purge and cryotrap method." J. Chromat. A. **289**: 117-127.
- Stock, M., S. Gettner, et al. (2005). "Salzwiesen an der Westküste von Schleswig-Holstein 1988-2001." Schriftenreihe des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer **Heft 15**.
- Supelco, J. B., Bob Shirey "A Tool for Selecting an Adsorbent for Thermal Desorption Applications." Technical Support, Supelco.
- Teh, Y. A., R. C. Rhew, et al. (2008). "Water, temperature, and vegetation regulation of methyl chloride and methyl bromide fluxes from a shortgrass steppe ecosystem." Global Change Biology **14**(1): 77-91.
- Teh, Y. A., O. Mazeas, et al. (2009). "Hydrologic regulation of gross methyl chloride and methyl bromide uptake from Alaskan Arctic tundra." Global Change Biology **15**(2): 330-345.
- Thompson, A. E., R. S. Anderson, et al. (2002). "Stable carbon isotope signatures of background tropospheric chloromethane and CFC113." Biogeochemistry **60**(2): 191-211.
- Toupet, C. and G. Laclavère (1977). "Atlas de la République Islamique de Mauritanie." les atlas jeune afrique éditions j.a., groupe j.a., Paris: 64 pp.
- Urhahn, T. and K. Ballschmiter (1998). "Chemistry of the biosynthesis of halogenated methanes: C1-organohalogenes as pre-industrial chemical stressors in the environment?" Chemosphere **37**(6): 1017-1032.

## Literaturverzeichnis

Valtanan A. (2010). "Chloromethane emission from boreal coastal areas – dynamics and environmental controls." Dissertation, Universität Hamburg.

Valtanan, A., S. Solloch, et al. (2009). "Emissions of volatile halogenated compounds from a meadow in a coastal area of the baltic sea." Boreal Environment Research.

Vanselow-Algan M. (2008). "Auswirkung von Beweidung auf Vegetation, Bodeneigenschaften, und mikrobiellen Kohlenstoffumsatz im Vordeichsland des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer." Diplomarbeit, Universität Hamburg.

Varner, R. K., P. M. Crill, et al. (1999). "Wetlands: a potentially significant source of atmospheric methyl bromide and methyl chloride." Geophysical Research Letters **26**(16): 2433-2435.

Varner, R. K., P. M. Crill, et al. (1999). "An estimate of the uptake of atmospheric methyl bromide by agricultural soils." Geophysical Research Letters **26**(6): 727-730.

Wallace, D. W. R. and H. W. Bange (2004). "Introduction to special section: Results of the Meteor 55: Tropical SOLAS Expedition." Geophysical Research Letters **31**: L23S01.

Walter, B. and K. Ballschmiter (1991). "Biohalogenation as a Source of Halogenated Anisoles in Air." Chemosphere **22**(5-6): 557-567.

Walter, B. and K. Ballschmiter (1992). "Formation of C1/C2-Bromo- Chloro-Hydrocarbons by Haloperoxidase Reactions." Fres. J. Anal. Chem. **342**: 827-833.

Wang, J. X., R. J. Li, et al. (2006). "The flux of methyl chloride along an elevational gradient of a costal salt marsh, eastern China." Atmospheric Environment **40**: 6592-6605.

Weisenstein, D. K., M. K. Ko and N.-D. Sze (1992). "The chlorine budget of the present-day atmosphere: A modeling study." Geophysical Research Letters **97**: 2547-2559.

Werkhoff, P. and W. Breitschneider (1987). "Dynamic headspace gas chromatography: Concentration of volatiles components after thermal desorption by intermediate cryofocussing in a cold trap." J. Chromat. A **405**: 87-98.

## Literaturverzeichnis

Wever, R., E. Deboer, et al. (1987). "Vanadium - an Element Involved in the Biosynthesis of Halogenated Compounds and Nitrogen-Fixation." Febs Letters **216**(1): 1-3.

White, R. H. (1982). "Biosynthesis of Methyl-Chloride in the Fungus *Phellinus-Pomaceus*." Archives of Microbiology **132**(1): 100-102.

Wishkerman, A., S. Gebhardt, et al. (2008). "Abiotic methyl bromide formation from vegetation, and its strong dependence on temperature." Environmental Science and Technology **42**(18): 6837-6842.

WMO-Report, (1999, 2003, 2007). *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 2002, Global Ozone Res. Monit. Proj. Rep.*, World Meteorol. Org., Geneva, Switzerland.

Wolff, W. J., A. G. Duiven, et al. (1993). "Biomass of Macrobenthic Tidal Flat Fauna of the Banc-Darguin, Mauritania." Hydrobiologia **258**: 151-163.

Wolff, W. J., J. Vanderland, et al. (1993). "Ecological-Studies in the Coastal Waters of Mauritania - Proceedings of a Symposium Held at Leiden, the Netherlands, 25-27 March 1991 - Preface." Hydrobiologia **258**: R7-R9.

Wolff, W. J., J. Vanderland, et al. (1993). "The Functioning of the Ecosystem of the Banc-Darguin, Mauritania - a Review." Hydrobiologia **258**: 211-222.

Wuosmaa, A. M. and L. P. Hager (1990). "Methyl chloride transferase: a carbocation route for biosynthesis of halometabolites." Science **249**(4965): 160-162.

Yokouchi, Y., Y. Nojjiri, et al. (2000). "A strong source of methyl chloride to the atmosphere from tropical coastal land." Nature **403**(6767): 295-298.

Yokouchi, Y., M. Ikeda, et al. (2002). "Strong emission of methyl chloride from tropical plants." Nature **416**: 163-165.

## Abkürzungsverzeichnis

### Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AG	Arbeitsgruppe
amu	engl. atomic mass unit
BG	Bestimmungsgrenze
BIOGEST	engl. Biogas Transfer in Estuaries
BGR	engl. Background (Blindwert)
BLW	Blindwert, Blindwertprobe
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
c	Konzentration
$c_0$	Ausgangskonzentration
$c_p$	Konzentration der Probe
DFG	Deutsche Forschungsgemeinschaft
DWD	Deutscher Wetterdienst
ECD	engl. Electron Capture Detector
EI	engl. electron ionisation
EIC	engl. Extracted Ion Chromatogram
et al.	lat. et alii, et aliae, et alia (und andere)
EU	engl. European Union
eV	engl. electron volt
FG	Frischgewicht
FRK	Friedrichskoog
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
GC	Gaschromatograph(ie)
GC-IRMS	engl. Gaschromatography-Isotope Ratio-Massspectrometry
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
GMT	engl. Generic Mapping Tools
HALOK	Projektname – halogenierte Kohlenwasserstoffe
HOL	engl. Harmless To Ozone Layer
IE	engl. ionisation energy
IfB	Institut für Bodenkunde
IfBM	Institut für Biogeochemie und Meereschemie
IRMS	engl. Isotope Ratio Mass Spectrometry
KAS	Kaltaufgabesystem
KIE	kinetischer Isotopeneffekt
LHKW	leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe

## Abkürzungsverzeichnis

m	Masse
MSD	massenselektiver Detektor
MThw	Mittleres Tidenhochwasser
NG	Nachweisgrenze
NIST	Nist-Spektrenbibliothek
PAR	engl. photosynthetic active radiation
PNBA	franz. Parc National du Banc d'Arguin
PV	Pauschalvegetation
SAM	S-Adenosyl-L-Methionin
SNK	Sönke-Nissen-Koog
SOPRAN	engl. Surface Ocean Processes in the Anthropocene
Stdabw	Standardabweichung
Stdfehler	Standardfehler
Tab.	Tabelle
TD-GC-MS	Thermodesorption-Gaschromatographie-Massenspektrometrie
TDS 3	thermisches Desorptionssystem 3
TG	Trockengewicht
TIC	engl. Total Ionen Chromatogram
UHH	Universität Hamburg
UNESCO	engl. United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
V-PDB	Vienna-Pee Dee Belemnit
z. B.	zum Beispiel

## Abbildungsverzeichnis

**Abb. 2.1:** Schematischer Aufbau des Probenahmesystems bestehend aus: (1) Aluminiumring, (2) Kunststoffring mit Rinne, (3) Acrylglaszylinder oder Tedlar®-beutel, (4) Acrylglasdeckel, (wenn der Acrylglaszylinder benutzt wurde), (5) Lufteinlassverbindung aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl, (6) Luftauslassverbindung aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl, (7) Glasfritte, (8) Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsfühler, (9) Verbindungsrohre aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl (1/8“) oder Tygon®schläuche (1/8“), (10) Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsmessgerät, (11) Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Feuchtigkeitsfalle (229 mm x 38 mm); bei der Probenahme im September 2009 durch einen im Silicagel gebetteten Nafion®-trockner ersetzt, (12) Adsorptionsröhrchen aus Silicosteel® beschichtetem Edelstahl (178 mm, AD 1/4“, Gerstel GmbH & Co. KG, Mühlheim an der Ruhr, Deutschland), (13) thermischer Massendurchflussmesser (Profimess GmbH, Bremerhaven, Deutschland), (14) Swagelok® Dosierventil, (15) Membranpumpe (KNF Neuberger GmbH, Freiburg, Deutschland), (16) Stoppuhr, (17) PAR-Messgerät. Die Pfeile symbolisieren die Flussrichtung. Die grauen Punkte illustrieren eine homogene Durchmischung der Luft innerhalb der Kammer, bewirkt durch die Glasfritte.

S.5

**Abb. 2.2:** Foto eines Adsorptionsröhrchens mit Multiadsorptionsbett. Von links nach rechts in Probenahmeflussrichtung: Tenax®-TA, Carboxen®-569, Carboxen®-1018. Die Adsorbentien sind mit Glaswolle getrennt und das Adsorptionsbett ist an den Enden mit luftdurchlässigen Edelstahlstopfen fixiert. Die Adsorptionsröhrchen sind mit Swagelok®-Verschraubungen und Teflondichtungen verschlossen.

S.10

**Abb. 2.3:** Von oben nach unten: Kalibriergeraden der charakteristischen Massen (EIC) m/z 50 und 52 von Chlormethan, der charakteristischen Massen (EIC) m/z 94 und 96 von Brommethan und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 127 und 142 von Iodmethan im Arbeitsbereich 0 bis 10 ng.

S.17

**Abb. 2.4:** Von oben nach unten: Kalibriergeraden des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 50 + 52 von Chlormethan im Arbeitsbereich 5 bis 20 ng, des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 94 und 96 von Brommethan im Arbeitsbereich 10 bis 40 ng und des TIC und der charakteristischen Massen (EIC) m/z 127 und 142 von Iodmethan im Arbeitsbereich 10 bis 60 ng.

S.18

**Abb. 2.5:** Lagerstabilität und Wiederfindung der Monohalomethane nach 0, 10, 14 und 21 Tagen.

S.21

**Abb. 3.1.2.1:** Links: Nordeuropa und das Wattenmeer. Rechts: Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer an der Nordseeküste Deutschlands. Die schwarzen Küstenbereiche markieren die Salzmarschen. Die Karte ist modifiziert nach Generic Mapping Tools (GMT), publiziert von P. Wessel und W.H.F. Smith, 1995, American Geophysical Union.

[http://www.aquarius.geomar.de/make\\_map.html](http://www.aquarius.geomar.de/make_map.html)

S.31

## Abbildungsverzeichnis

**Abb. 3.1.2.2:** Vielfältiges Erscheinungsbild der Salzwiesen im Nationalpark Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer. Links oben: Quellerfläche (*Salicornia* sp.) im Watt – Friedrichskoog. Rechts oben: Symmetrische Vorlandstruktur mit intensiver Entwässerung und Beweidung – Friedrichskoog. Links unten: Strandflieder (*Limonium vulgare*) auf einer unbeweideten Salzwiese – Sönke-Nissen-Koog. Rechts unten: Queller (*Salicornia* sp.) im Herbst (rote Vegetation) im Vorland einer unbeweideten Salzwiese – SNK. Fotos oben: Copyright IfBM. Fotos unten: Copyright Martin Stock. **S.33**

**Abb. 3.1.2.3:** Salzwiesenzonierung in Abhängigkeit von Überflutungshäufigkeit und Mittlerem Tidenhochwasser (MThw). Die Graphik zeigt ebenfalls die unterschiedliche Begriffsbestimmung. Eine Salzwiese ist gekennzeichnet durch *Salicornia*-Zone (Pionierzone) sowie *Puccinellia*-Zone (untere Salzwiese) und *Festuca*-Zone (obere Salzwiese). Die *Puccinellia*-Zone kommt auch unterhalb des MThw vor. Entsprechend der Küstenterminologie ist das Vorland anders definiert. Es reicht seewärts bis zur MThw-Linie. Der darunter liegende Bereich wird als Anwachs bezeichnet (Stock et al., 2005). **S.34**

**Abb. 3.1.3.1:** Untersuchungsfläche im SNK. Die graue Fläche markiert das Watt, die gelbe Fläche markiert den Anwachs und die grüne Fläche markiert das Vorland. Die blaue Linie symbolisiert die MThw-Linie. Die Probenahmepunkte sind durch ein x gekennzeichnet. **S.35**

**Abb. 3.1.4.1:** Typisches TIC der LHKW und anderer leichtflüchtiger Komponenten abgegeben von *Salicornia europaea* am 08.08.2007 um 16:48 Uhr (Datei: pt8-100807-04.d). X-Achse: 5 - 55 min. Y-Achse: relative Intensität (einheitslos). In G1 - G8 sind Verbindungen zu Gruppen zusammengefasst, da die meisten Einzelpeaks anhand der Nist-Spektrenbibliothek nicht eindeutig identifiziert werden konnten. Die identifizierten Verbindungen sind den jeweiligen Peaks zugeordnet. **S.36**

**Abb. 3.1.4.1.1:** Box- und Whisker Plots der Monohalomethanflussraten während der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007 von *Atriplex portulacoides* (*Halimione portulacoides*), *Salicornia europaea* und *Spartina anglica*. Quartilabstand (Box), Spannweite (Whisker), Median (durchgezogene Linie), Mittelwert (gepunktete Linie, schwarzer Punkt). **S.41**

**Abb. 3.1.5.1.1:** Darstellung der Probenahmestellen entlang des Ästuars der Elbe (aus Christof, 2002). **S.53**

**Abb. 3.1.5.1.2:** Chlormethankonzentrationen entlang des Elbästuars im Zeitraum April 1999 bis Juni 1999 (blau), Juli 1999 bis September 1999 (rot), Oktober 1999 bis Dezember 1999 (grün) und Januar 2000 bis April 2000 (schwarz). Probenahmeorte: C=Cuxhaven, B=Brunsbüttel, G=Grauerort, S=Seemannshöft, Z=Zollspieker. (kopiert aus Christof, 2002). **S.53**

**Abb. 3.1.5.1.3:** Tag-/Nachtzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea* im SNK. Dargestellt sind die Datenpunkte vom 06.08.2007, 13 Uhr bis zum 09.08.2007, 10 Uhr. **S.58**

## Abbildungsverzeichnis

**Abb. 3.1.5.1.4:** Tag-/Nachtzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea* im SNK. Dargestellt sind die Datenpunkte vom 06.08.2007, 13 Uhr bis zum 09.08.2007, 10 Uhr. **S.59**

**Abb. 3.1.5.1.5:** Jahreszeitenzyklus der Chlormethan-Flussrate [ $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea*, der mittleren Temperatur [ $^{\circ}\text{C}$ ], der mittleren Sonnenscheindauer [h] und der mittleren Niederschlagsmenge [mm]. Jahreszeitenzyklus der Chlormethan-Flussrate: Dargestellt sind die Box- und Whisker Plots der Emissionen von Mai 2007 bis September 2008. Den Probenahmen im Oktober 2007 und Mai 2008 liegen nur 2 Datenpunkte zu Grunde. Für eine statistische Auswertung ist diese Anzahl nicht ausreichend, daher sind hier nur die Mittelwerte (= Mediane) gezeigt. Die Wetterdaten der Station Hattstedt wurden vom Deutschen Wetterdienst (DWD) zur Verfügung gestellt, <http://www.dwd.de> **S.61**

**Abb. 3.1.5.1.6:** Jahreszeitenzyklus der Chlor-, Brom- und Iodmethan-Flussraten [ $\mu\text{mol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] von *Salicornia europaea*. Dargestellt sind die Box- und Whisker Plots der Emissionen von Mai 2007 bis September 2008. Den Flussraten, die durch Mittelwerte (= Mediane) dargestellt sind, liegen nur zwei Datenpunkte zugrunde. Für eine statistische Auswertung ist diese Anzahl nicht ausreichend. **S.63**

**Abb. 3.1.5.1.7:** Tageszyklen der Chlor-, Brom- und Iodmethan-Flussraten [ $\mu\text{mol g}^{-1}(\text{TG}) \text{h}^{-1}$ ] von drei verschiedenen *Salicornia europaea* Pflanzen beprobt im August 2007 an drei aufeinander folgenden Tagen. **S.65**

**Abb. 3.1.5.1.8:** Untersuchungsfläche im SNK. Die graue Fläche markiert das Watt, die gelbe Fläche markiert den Anwachs und die grüne Fläche markiert das Vorland. Die blaue Linie symbolisiert die Mittlere Tidenhochwasser-Linie. Die Biomassequadrate sind durch 1 bis 10 gekennzeichnet. **S.68**

**Abb. 3.1.5.1.9:** Atmosphärenkonzentrationen [ $\text{ng L}^{-1}$ ] der Monohalomethane im SNK. Von Links nach Rechts: in 53 cm und 210 cm Höhe um 11 Uhr, in 53 cm und 210 cm Höhe um 14 Uhr. **S.70**

**Abb. 3.1.5.2.1:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  in der Atmosphäre und emittiert vom Boden, von *Salicornia europaea*, von *Atriplex portulacoides*, von *Aster tripolium*, von *Spartina anglica* und von *Puccinellia maritima*.  $\text{CH}_3\text{Br}$ :  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Br}$  emittiert von *Salicornia europaea*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima*.  $\text{CH}_3\text{I}$ :  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{I}$  emittiert von *Salicornia europaea*, *Atriplex portulacoides*, *Spartina anglica* und *Puccinellia maritima*. **S.73**

**Abb. 3.1.5.2.2:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$  im Tagesgang in der **Atmosphäre** in 2 m Höhe, emittiert vom **Boden** und von ***Salicornia europaea***. Die Fehlerbalken sind die Standardabweichungen bei Mehrfachbestimmungen. Beim Boden handelt es sich um Einfachbestimmungen. Die Proben sind während der Feldkampagne im September 2008 genommen worden (siehe Tab. 23 im Anhang). **S.76**

## Abbildungsverzeichnis

**Abb. 3.1.5.2.3:**  $\delta^{13}\text{C}$ -Vergleich von  $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Br}$  und  $\text{CH}_3\text{I}$  im Tagesgang emittiert von *Salicornia europaea*. Die Fehlerbalken stellen die Standardabweichungen dar. Die Proben sind während der Feldkampagne im September 2008 genommen worden (siehe Tab. 23 im Anhang). **S.78**

**Abb. 3.2.2.1:** Nationalpark Banc D'Arguin an der Westküste Mauretaniens. Die grüne Box markiert die Ausdehnung des Parks. Die rechte obere Ecke zeigt Afrika und die Lage Mauretaniens im Nordwesten von Afrika. [Graphik: Florian Rommerskirchen] **S.83**

**Abb. 3.2.2.2:** Flora und Probenahme im PNBA. Oben links: *Salicornia africana* und *Avicennia africana* an der Küste. *Zygophyllum waterlotii* im Hinterland. Oben rechts: *Sesivium portulacastrum*, *Salicornia africana* und *Avicennia africana* bei Flut. Unten Links: *Avicennia africana* in voller Blüte. Unten rechts: Beprobung von *Spartina maritima*. [Bilder: Copyright IfBM] **S.85**

**Abb. 3.2.3.1:** Flora und Probenahme im PNBA. Oben links: Beprobung von *Suaeda fruticosa* mit einem Tedlarbeutel als Kammer in Mamghar. Unten links: Beprobung von *Sesivium portulacastrum* und des BLW mit einem Plexiglaszylinder als Kammer in Mamghar. Rechts: Atmosphärenbeprobung in ca. 200 cm und in ca. 50 cm Höhe über einer ausgedehnten *Spartina maritima* Fläche in Nouadhibou. [Bilder: Copyright IfBM] **S.86**

**Abb. 3.2.5.1:** Monohalomethanflussraten der Halophyten *Salicornia africana*, *Avicennia africana*, *Arthrocnemum macrostachyum*, *Suaeda fruticosa*, *Zygophyllum waterlotii*, *Traganum moquinii* und *Spartina anglica* am Morgen und Nachmittag. Tageszyklus der Monohalomethanflussraten von *Sesivium portulacastrum*, gemessen vom 18.09.07, 11 Uhr bis zum 19.09.07, 07 Uhr. **S.92-93**

**Abb. 3.2.5.2:** Tageszyklus der Monohalomethankonzentration in der Atmosphäre in 0.52 m und 2.12 m Höhe, gemessen vom 18.09.07, 11 Uhr bis zum 19.09.07, 11 Uhr in Iwik. **S.95**

**Tabellenverzeichnis**

**Tab. 2.1:** *Typ, Eigenschaften und Lieferant der ausgewählten Adsorbentien Tenax®-TA, Carboxen®-569 und Carboxen®-1018.* **S.9**

**Tab. 2.2:** *Flächen von Chlormethan im TIC der mit Standard bestückten Adsorptionsröhrchen nach fünf min und 60 min Spülzeit sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen.* **S.19**

**Tab. 2.3:** *Konzentrationen der Monohalomethane sowie die Mittelwerte, die Standardabweichungen und die relativen Standardabweichungen.* **S.20**

**Tab. 3.1.1.1:** *Feldkampagnen in den Salzwiesen des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer. Sönke-Nissen-Koog (SNK); Friedrichskoog (FRK)* **S.30**

**Tab. 3.1.4.1:** *Relative Retentionszeiten [min] der identifizierten Analyten im TIC.* **S.38**

**Tab. 3.1.4.1.1:** *Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze; Halimione (portulacoides) ist ein Synonym für Atriplex portulacoides.* **S.40**

**Tab. 3.1.4.1.2:** *Monohalomethanflussraten der untersuchten Halophyten. Datum und Dauer (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze* **S.43**

**Tab. 3.1.4.1.3:** *Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probnahme.* **S.44**

**Tab. 3.1.4.1.4:** *Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze* **S.46**

**Tab. 3.1.4.1.5:** *Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze* **S.47**

**Tab. 3.1.4.1.6:** *Monohalomethanflussraten und Trockengewicht (TG) der untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme. BG = Bestimmungsgrenze; NG = Nachweisgrenze* **S.48**

**Tab. 3.1.4.1.7:**  *$\delta^{13}\text{C}$ -Werte der emittierten Monohalomethane aus den untersuchten Halophyten. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme.* **S.49**

**Tab. 3.1.4.1.8:** *Atmosphärische  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Monohalomethane im Tagesgang. Datum und Startzeitpunkt (Zeit) der Probenahme.* **S.50**

**Tab. 3.1.5.1.1:** *Mediane und Spannweiten der Monohalomethanflussraten der identifizierten Quellen und Senken im SNK. Daten: <sup>1</sup>Jahreszyklus, <sup>2</sup>Mai07/Sept.08, <sup>3</sup>Mai07/Sept.08, <sup>4</sup>Okt.07/Mai08/Sept.08, <sup>5</sup>Sept.08, <sup>6</sup>Mai08, <sup>7</sup>Mai08, <sup>8</sup>Okt.07, [\*Angelstorf, Solloch & Wieland, nicht publiziert].* **S.55**

## Tabellenverzeichnis

**Tab. 3.1.5.1.3:** Mittlere Chlormethanemissionen von *Salicornia europaea* gemessen im August 2007. Die mittleren Emissionen sind zum Vergleich flächennormiert [ $\text{pmol m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ] und biomassenormiert [ $\text{pmol g}^{-1} (\text{TG}) \text{h}^{-1}$ ] dargestellt. In den runden Klammern sind die prozentualen Standardabweichungen als Maß für die Variabilität und in den geschweiften Klammern sind die Mediane als Robustheitsmaß vergleichend zum Mittelwert aufgeführt. **S.66**

**Tab. 3.1.5.1.4:** Biomassequadratrate 1 bis 10 [ $0,25 \text{ m}^2$ ] mit den identifizierten Arten, der Flächendeckung, dem Frischgewicht (FG) [g] und dem Trockengewicht (TG) [g]. Flächendeckung = 1: <5%, 2: 5-25%, 3: 25-50%, 4: 50-75%, 5: 75-100%. **S.67**

**Tab. 3.1.5.2.1:** Mittlere Monohalomethan- $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Atmosphäre, des Bodens, verschiedener Halophyten, Pilze und Algen und mittlere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Methoxygruppen von Lignin und Pectin verschiedener  $\text{C}_3$ -,  $\text{C}_4$ - und CAM-Pflanzenteile. <sup>a</sup> – diese Arbeit; <sup>b</sup> – Angelstorf, 2009; <sup>c</sup> – Redeker et al., 2007; <sup>d</sup> – Christof, 2002; <sup>e</sup> – Bill et al., 2002; <sup>f</sup> – Harper et al., 2003; <sup>g</sup> – Thompson et al., 2002; <sup>h</sup> – Keppler et al., 2004 **S.71**

**Tab. 3.2.4.1:** Monohalomethanflussraten, Ort, Datum, Uhrzeit und Trockengewicht (TG) der beprobten Halophyten. BG (Bestimmungsgrenze), NG (Nachweisgrenze). **S.87**

**Tab. 3.2.4.2:** Monohalomethankonzentrationen, Ort, Datum und Uhrzeit der beprobten Atmosphäre (PV = Pauschalvegetation) in ca. 50 cm und 200 cm Höhe. BG (Bestimmungsgrenze), NG (Nachweisgrenze). **S.88**

**Tab. 3.2.5.1:** Mittlere Monohalomethankonzentrationen der beprobten Atmosphäre in Nouadhibou, Iwik und Mamghar. **S.94**

**Tab. 3.3.1:** Chlormethanemission von *Salicornia* sp. gemessen an der Ostseeküste, an der Nordseeküste, an der Kalifornischen Küste und an der Mauretanischen Küste. **S.97**

**Tab. 4.1:** Mediane und {Spannweiten} der Monohalomethanflussraten der identifizierten Quellen im SNK<sup>1-6</sup> und PNBA<sup>7-14</sup>. Daten: <sup>1</sup>Jahreszyklus, <sup>2</sup>Mai07/Sept.08, <sup>3</sup>Mai07/Sept.08, <sup>4</sup>Okt.07/Mai08/Sept.08, <sup>5</sup>Sept.08, <sup>6</sup>Mai08, <sup>7-10</sup>Station Mamghar 1, <sup>11-12</sup>Station Mamghar 2, <sup>13</sup>Station Nouadhibou, <sup>14</sup>Station Iwik. **S.98**

**Tab. 4.2:** Publierte terrestrische Chlormethanflussraten (modifiziert und erweitert nach Valtanen et al., 2009.) <sup>a</sup>) Pflanzenemissionen, Bodenemissionen wurden abgezogen; <sup>b</sup>) Tagesmaximalwerte **S.99**

**Tab. 4.3:** Vergleich von Frequenz und mittlerer Deckung der beprobten Halophyten und des Bodens zwischen beweideter und unbeweideter Fläche (modifiziert nach Marion Vanselow-Algan, 2008). \* = gefährdet in Schleswig-Holstein **S.100**

**Tab. 4.4:** Mediane und {Spannweiten} der Monohalomethanflussraten aus Halophyten und dem Boden im SNK und PNBA. **S.101**

**Tab. 4.5:** Jährliche Monohalomethanflussraten und deren {Spannweiten} aus Halophyten in gemäßigten und subtropischen Breiten. **S.102**

## Tabellenverzeichnis

**Anhang - Tabelle 1:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.*

**Anhang - Tabelle 2:** *Messprotokoll der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.*

**Anhang - Tabelle 3:** *Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.*

**Anhang - Tabelle 4:** *Statistik der Monohalomethanflussraten vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.*

**Anhang - Tabelle 5:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 02. Juli 2007.*

**Anhang - Tabelle 6:** *Messprotokoll der Feldkampagne vom 02. Juli 2007.*

**Anhang - Tabelle 7:** *Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 02. Juli 2007.*

**Anhang - Tabelle 8:** *Statistik der Monohalomethanflussraten vom 02. Juli 2007.*

**Anhang - Tabelle 9:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.*

**Anhang - Tabelle 10:** *Messprotokoll der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.*

**Anhang - Tabelle 11:** *Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.*

**Anhang - Tabelle 12:** *Statistik der Monohalomethanflussraten vom 06. August bis zum 09. August 2007.*

**Anhang - Tabelle 13:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.*

**Anhang - Tabelle 14:** *Messprotokoll der Feldkampagne vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.*

**Anhang - Tabelle 15:** *Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.*

**Anhang - Tabelle 16:** *Statistik der Monohalomethanflussraten vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.*

**Anhang - Tabelle 17:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 21. Mai 2008 bis zum 22. Mai 2008.*

**Anhang - Tabelle 18:** *Messprotokoll der Feldkampagne vom 21. Mai 2008 bis zum 22. Mai 2008.*

**Anhang - Tabelle 19:** *Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 21. Mai 2008 bis zum 22. Mai 2008.*

**Anhang - Tabelle 20:** *Statistik der Monohalomethanflussraten vom 21. Mai 2007 bis zum 22. Mai 2007.*

**Anhang - Tabelle 21:** *Probenahmeprotokoll der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008.*

## Tabellenverzeichnis

**Anhang - Tabelle 22:** Messprotokoll der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008.

**Anhang - Tabelle 23:** Messwerte, Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008.

**Anhang - Tabelle 24:** Statistik der Monohalomethanflussraten vom 09. September 2008 bis zum 10. September 2008.

**Anhang - Tabelle 25:** Atmosphärenmessung – Probenahmeprotokoll und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008.

**Anhang - Tabelle 26:** Probenahmeprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

**Anhang - Tabelle 27:** Messprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

**Anhang - Tabelle 28:** Ergebnisse der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

**Anhang - Tabelle 29:** Hersteller/Lieferanten und Spezifikationen der verwendeten Materialien der geschlossenen dynamischen Kammer.

Probe-Nr. PNO1SNK-0507-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Probenahmezeit T [3600 s]	Wetter	Start-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Stop-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Durchfluss [L s <sup>-1</sup> ]	Probenahmeverolumen [L]	Kammervolumen [L]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]	Trockengewicht [g]
01	Halimione 1	21	29.05.2007	15:31 - 16:31	Regen	15,4	14,8	0,0011	4,037	4,886	0,016	11,20
02	Halimione 1	20	29.05.2007	16:43 - 17:43	Regen	14,1	15,4	0,0011	4,037	4,886	0,016	11,20
03	Halimione 1 BLW	19	29.05.2007	17:55 - 18:55	Regen	13.2 Umgeb.	12.9 Umgeb.	0,0011	3,984			x
04	Halimione 2	29	29.05.2007	15:40 - 16:40	Regen	14,2	15,4	0,0013	4,551	5,374	0,016	36,35
05	Halimione 2	22	29.05.2007	16:53 - 17:53	Regen	15,9	15,9	0,0010	3,650	5,374	0,016	36,35
06	Halimione 2 BLW	23	29.05.2007	18:03 - 19:03	Regen	13.3 Umgeb.	12.9 Umgeb.	0,0010	3,448			x
07	Salicornia europaea 1	36	30.05.2007	07:57 - 08:57	heiter	14,4	24,5	0,0010	3,594	4,381	0,016	0,21
08	Salicornia europaea 1	31	30.05.2007	09:05 - 10:05	heiter	16,9	28,2	0,0010	3,534	4,381	0,016	0,21
09	Salicornia europaea 1 BLW	12	30.05.2007	10:13 - 11:13	heiter	15.2 Umgeb.	15.7 Umgeb.	0,0009	3,264			x
10	Salicornia europaea 2	37	30.05.2007	07:59 - 08:59	heiter	13,3	18,9	0,0010	3,720	4,316	0,016	0,42
11	Salicornia europaea 2	27	30.05.2007	09:04 - 10:04	heiter	20,2	22,1	0,0012	4,433	4,316	0,016	0,42
12	Salicornia europaea 2 BLW	1	30.05.2007	10:13 - 11:13	heiter	19.2 Umgeb.	15.9 Umgeb.	0,0009	3,304			x
13	Salicornia europaea 3	28	30.05.2007	17:40 - 18:40	sonnig	21,5	23,6	0,0010	3,690	3,990	0,016	0,32
14	Salicornia europaea 3	39	30.05.2007	18:45 - 19:45	sonnig	19,9	19,6	0,0010	3,544	3,990	0,016	0,32
15	Salicornia europaea 4	33	30.05.2007	17:40 - 18:40	sonnig	24,8	26,6	0,0009	3,406	3,990	0,016	0,09
16	Salicornia europaea 4	25	30.05.2007	18:50 - 19:50	sonnig	21,5	24,8	0,0009	3,271	3,990	0,016	0,09
17	Halimione 3	35	30./31.05.2007	23:22 - 00:22	Vollmond klar	10,1	7,2	0,0010	3,470	5,293	0,016	7,86
18	Halimione 3	15	30./31.05.2007	00:26 - 01:26	Vollmond klar	9,2	7,3	0,0010	3,481	5,293	0,016	7,86
19	Halimione 3 BLW	6	30./31.05.2007	01:32 - 02:32	Vollmond klar	4.1 Umgeb.	4.3 Umgeb.	0,0010	3,479			x
20	Halimione 4	16	30./31.05.2007	23:35 - 00:35	Vollmond klar	9,2	7,3	0,0010	3,598	5,456	0,016	23,73
21	Halimione 4	14	30./31.05.2007	00:41 - 01:41	Vollmond klar	7,3	7,1	0,0010	3,441	5,456	0,016	23,73
22	Halimione 4 BLW	24	30./31.05.2007	01:35 - 02:35	Vollmond klar	7.3 Umgeb.	7 Umgeb.	0,0008	2,906			x
23	Spartina anglica 1	11	31.05.2007	09:15 - 10:15	sonnig	25,9	28,4	0,0010	3,604	5,847	0,016	1,89
24	Spartina anglica 1	9	31.05.2007	10:25 - 11:25	sonnig	24,8	29,9	0,0011	3,820	5,847	0,016	1,89
25	Spartina anglica 1 BLW	2	31.05.2007	11:40 - 12:40	sonnig	22.3 Umgeb.	23.3 Umgeb.	0,0011	3,780			x
26	Spartina anglica 2	10	31.05.2007	09:20 - 10:20	sonnig	24,8	28,3	0,0010	3,683	6,270	0,016	2,70
27	Spartina anglica 2	8	31.05.2007	10:30 - 11:30	sonnig	28,4	36,0	0,0011	4,004	6,270	0,016	2,70
28	Spartina anglica 2 BLW	13	31.05.2007	11:45 - 12:45	sonnig	22.0 Umgeb.	23.7 Umgeb.	0,0010	3,608			x
29	Spartina anglica 3	30	31.05.2007	17:01 - 18:01	bewölkt	19,6	20,7	0,0009	3,249	6,596	0,016	5,76
30	Spartina anglica 3	3	31.05.2007	18:04 - 19:04	bewölkt	19,8	20,4	0,0009	3,308	6,596	0,016	5,76
31	Spartina anglica 4	38	31.05.2007	17:06 - 18:06	bewölkt	20,1	23,7	0,0009	3,344	6,514	0,016	11,28
32	Spartina anglica 4	5	31.05.2007	18:06 - 19:06	bewölkt	22,7	23,2	0,0009	3,306	6,514	0,016	11,28
33	Spartina anglica 5	17	31.05./01.06.2007	22:50 - 23:49	Vollmond klar	14,1	13,6	0,0011	3,997	6,514	0,016	6,03
34	Spartina anglica 5	4	31.05./01.06.2007	23:55 - 00:54	Vollmond klar	13,9	13,2	0,0012	4,459	6,514	0,016	6,03
35	Spartina anglica 5 BLW	7	31.05./01.06.2007	01:00 - 02:01	Vollmond klar	13,1	10,8	0,0011	4,016	0,000		x
36	Spartina anglica 6	18	31.05./01.06.2007	22:50 - 23:50	Vollmond klar	13,6	13,3	0,0011	3,893	6,514	0,016	3,08
37	Spartina anglica 6	34	31.05./01.06.2007	23:55 - 00:55	Vollmond klar	13,6	12,8	0,0012	4,299	6,514	0,016	3,08
38	Spartina anglica 6 BLW	32	31.05./01.06.2007	01:00 - 02:00	Vollmond klar	13,0	11,5	0,0011	4,025			x

Die Proben wurden zur Bestimmung von Isotopenwerten aufbewahrt.

Anhang - Tabelle 2: Messprotokoll der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.

Probenahme im Sönke-Nissen-Koog vom 29.05.- 01.06.2007

Standards: a 20 µL injiziert

c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 2,206; c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/20µL] = 44,12

c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 3,872; c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/20µL] = 77,44

c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 6,054; c (CH<sub>3</sub>I) [ng/20µL] = 121,08

X = Cl, Br, I

kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld

alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 1, Halok Probenahmen 1; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	Datei	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)		
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]
04.06.07	STD-040607-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	26	13657421	4520865		12132049	11510719		31246556	96102238	
	STD-040607-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	26	12568487	4159049		24708360	23480703		96756425	286277478	
	STD-040607-06	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	26	12230672	4048262		9018380	8528023		29885689	91015602	
	STD-040607-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	26	20918236	6999197		30943781	29309765		37173413	110517180	
Standard Mittelwert					14843704	4931843	44,12	19200643	18207303	77,44	48765521	145978125	121,08
Standard STDABW					4095190	1392932		10358245	9825241		32149992	93896876	
rel. STDABW [%]					27,59	28,24		53,95	53,96		65,93	64,32	
	ER-040607-01	Leerlauf		26	2731099	890364	8,12	298932	285061	1,21	52034	168171	0,14
	ER-040607-02	Leerlauf		26	1665652	551636	4,95	152234	141688	0,61	24606	70094	0,06
	PT8-040607-07	S2 (27)	10:30 Uhr	8	6697916	2234704	19,91	208684	195744	0,84	999062	3016943	2,50
	PT13-040607-08	S2 BLW (28)	11:45 Uhr	13	5618079	1878418	16,70	126987	124576	0,51	66621	201481	0,17
07.06.07	STD-070607-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	33119039	10974577		47728723	45447909		51415973	154484668	
	STD-070607-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	32166963	10609306		47024915	45157962		51260696	152064108	
	STD-070607-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	30880490	10252276		47617045	44560895		50627839	149286859	
	STD-070607-11	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	31862533	10493810		44564198	42217423		49363665	146739763	
Standard Mittelwert					32007256	10582492	44,12	46733720	44346047	77,44	50667043	150643850	121,08
Standard STDABW					922337	300753		1478954	1466345		933390	3359183	
rel. STDABW [%]					2,88	2,84		3,16	3,31		1,84	2,23	
	ER-070607-01	Leerlauf		8	350766	122520	0,48	175484	182843	0,29	94967	296765	0,24
	PT9-070607-05	S1 (24)	10:25 Uhr	9	5973130	1917933	8,23	152539	149336	0,25	136362	386134	0,31
	PT2-070607-06	S1 BLW (25)	11:40 Uhr	2	4793080	1506929	6,61	214015	194580	0,35	67197	348365	0,28
	PT4-070607-07	S5 (34)	23:55 Uhr	4	4089970	1236369	5,64	143858	146086	0,24	81286	208642	0,17
	PT7-070607-08	S5 BLW (35)	01:00 Uhr	7	5273551	1747162	7,27	143988	150715	0,24	55924	107183	0,09
	PT32-070607-09	S6 BLW (38)	01:00 Uhr	32	6673000	2134014	9,20	59153	90841	0,10	1180821	3511548	2,82
	ER-070607-10	empty tube			1234372	373227	1,70						
08.06.07	STD-080607-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	28794297	9392421		43639127	41651874		49342072	144496748	
	STD-080607-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	26242604	8606209		40253074	38241014		47786408	140383518	

				<b>Standard Mittelwert</b>	<b>27518451</b>	<b>8999315</b>	<b>44,12</b>	<b>41946101</b>	<b>39946444</b>	<b>77,44</b>	<b>48564240</b>	<b>142440133</b>	<b>121,08</b>
				<b>Standard STDABW</b>	<b>1804319</b>	<b>555936</b>		<b>2394301</b>	<b>2411842</b>		<b>1100021</b>	<b>2908493</b>	
				<b>rel. STDABW [%]</b>	<b>6,56</b>	<b>6,18</b>		<b>5,71</b>	<b>6,04</b>		<b>2,27</b>	<b>2,04</b>	
	ER-080607-01	Leerlauf		8	656781	82799	1,05	256834	248741	0,47	60774	184280	0,16
	PT34-080607-03	S6 (37)	23:55 Uhr	34	4645990	1490624	7,45	80273	110394	0,15	1083838	3284827	2,79
	PT5-080607-04	S4 (32)	18:11 Uhr	5	4076277	1301336	6,54	126449	106690	0,23	115329	426616	0,36
	PT3-080607-05	S3 (30)	18:04 Uhr	3	4998775	1588182	8,01	145382	116118	0,27	89391	255546	0,22
	PT23-080607-06	H2 BLW (06)	18:03 Uhr	23	7029858	2122241	11,27	201215	191075	0,37	102541	338585	0,29
	PT22-080607-07	H2 (05)	16:53 Uhr	22	1322121	303409	2,12	149228	145571	0,28	189139	578074	0,49
	ER-080607-08	Leerlauf		8	2406921	752142	3,86	318878	288083	0,59	97465	295605	0,25
<b>09.06.07</b>	STD-090607-02	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	17914926	5798330		26437725	24953440		29137226	86274437	
	STD-090607-03	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	15981439	5294113		24955255	23386525		29631892	84845537	
	STD-090607-04	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	16059025	5341886		24380795	23217640		29451856	84345483	
	STD-090607-08	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	17666499	5817669		26037601	24643669		28612032	83909049	
				<b>Standard Mittelwert</b>	<b>16905472</b>	<b>5563000</b>	<b>44,12</b>	<b>25452844</b>	<b>24050319</b>	<b>77,44</b>	<b>29208252</b>	<b>84843627</b>	<b>121,08</b>
				<b>Standard STDABW</b>	<b>1027695</b>	<b>283683</b>		<b>950231</b>	<b>875913</b>		<b>446966</b>	<b>1027749</b>	
				<b>rel. STDABW [%]</b>	<b>6,08</b>	<b>5,10</b>		<b>3,73</b>	<b>3,64</b>		<b>1,53</b>	<b>1,21</b>	
	ER-090607-01	Leerlauf		8	381961	143505	0,61	130542	151176	0,24	21750	117915	0,10
	PT14-090607-05	H4 (21)	15:40 Uhr	14	2369697	794811	6,18			0,00			0,00
	PT6-090607-06	H3 BLW (19)	01:32 Uhr	6	4374864	1421138	11,42	120999	106746	0,37	79181	214595	0,31
	PT24-090607-06	H4 BLW (22)	01:32 Uhr	24	5292020	1669035	13,81	99415	116479	0,30	145210	433263	0,62
<b>10.06.07</b>	STD-100607-02	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	16686078	5527392		25981062	24457148		28752216	84892886	
	STD-100607-07	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	15890695	5157523		24697041	23337433		27753582	80297588	
				<b>Standard Mittelwert</b>	<b>16288387</b>	<b>5342458</b>	<b>44,12</b>	<b>25339052</b>	<b>23897291</b>	<b>77,44</b>	<b>28252899</b>	<b>82595237</b>	<b>121,08</b>
				<b>Standard STDABW</b>	<b>562421</b>	<b>261537</b>		<b>907940</b>	<b>791758</b>		<b>706141</b>	<b>3249366</b>	
				<b>rel. STDABW [%]</b>	<b>3,45</b>	<b>4,90</b>		<b>3,58</b>	<b>3,31</b>		<b>2,50</b>	<b>3,93</b>	
	ER-100607-01	Leerlauf		8	167796	129359	0,45	190513	192422	0,58			0,00
	PT20-100607-03	H1 (02)	16:43 Uhr	20	4426145	1418195	11,99	785836	745135	2,40	29012	302545	0,44
	PT15-100607-04	H3 (18)	00:26 Uhr	15	3817730	1230733	10,34	96234	105136	0,29	4608	220974	0,32
	PT19-100607-05	H1 BLW (03)	17:55 Uhr	19			0,00			0,00			0,00
	ER-100607-06	Leerlauf		8	2091405	670347	5,66	104755	239471	0,32	31443	191159	0,28
<b>11.06.07</b>	STD-110607-02	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	17153967	5575322		27163536	26135561		28610959	84422093	
	STD-110607-09	Standard	20 µL CH <sub>2</sub> X	8	15895212	5365275		25453400	23805241		27357133	79957167	
				<b>Standard Mittelwert</b>	<b>16524590</b>	<b>5470299</b>	<b>44,12</b>	<b>26308468</b>	<b>24970401</b>	<b>77,44</b>	<b>27984046</b>	<b>82189630</b>	<b>121,08</b>
				<b>Standard STDABW</b>	<b>890074</b>	<b>148526</b>		<b>1209249</b>	<b>1647785</b>		<b>886589</b>	<b>3157179</b>	
				<b>rel. STDABW [%]</b>	<b>5,39</b>	<b>2,72</b>		<b>4,60</b>	<b>6,60</b>		<b>3,17</b>	<b>3,84</b>	
	ER-110607-01	Leerlauf		8	407613	139553	1,10	141090	155843	0,43			0,00
	PT39-110607-03	Q3 (14)	18:45 Uhr	39	2452775	811562	6,55	105102	129238	0,31	552889	1519949	2,24
	PT27-110607-04	Q2 (11)	09:04 Uhr	27	2430943	703288	6,49	83928	73704	0,25	56688	91581	0,13
	PT12-110607-05	Q1 BLW (09)	10:13 Uhr	12	1564162	504228	4,18	23140	24603	0,07	133337	402279	0,59
	PT11-110607-06	Q2 BLW (12)	10:13 Uhr	1	2094251	605215	5,59	71508	71523	0,21	64683	191099	0,28

Anhang - Tabelle 2: Messprotokoll der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.

	PT31-110607-07	Q1 (08)	09:05 Uhr	31	3488324	1064852	9,31	81809	78304	0,24	90773	326031	0,48
	ER-110607-08	Leerlauf		8	2527078	763277	6,75	258700	226816	0,76	62890	186642	0,27
12.06.07	STD-120607-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	16669257	5456771		25063403	23780485		28014780	84069714	
	STD-120607-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	8	15767106	5099879		24667579	23108584		27382819	80286787	
13.06.07	STD-130607-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	22	15022649	4963691		17727352	16780264		25936852	76308302	
Standard Mittelwert					15819671	5173447	44,12	24865491	23444535	77,44	27111484	80221601	121,08
Standard STDABW					824562	254639		279890	475106		1065206	3881117	
rel. STDABW [%]					5,21	4,92		1,13	2,03		3,93	4,84	
	ER-120607-01	Leerlauf		8	404328	112582	1,13	165714	154024	0,52	33288	98685	0,15
	PT25-120607-03	Q4 (16)	18:50 Uhr	25	3259982	1077547	9,09	46707	44985	0,15	32030	95238	0,14
	ER-120607-05	Leerlauf		8	324997	110298	0,91	177993	130413	0,55	33886	95203	0,14
	BW-130607-01	Leerlauf		7	1184282	386897	3,30	55136	52278	0,17	42955	128165	0,19
	BW-130607-02	Leerlauf		32	1351269	438153	3,77	53615	56422	0,17	42530	131157	0,20
	BW-130607-03	Leerlauf		34	1493345	491468	4,16	45609	51519	0,14	41064	119072	0,18
04.07.07	STD-040707-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11891609	3941170		12729604	12101932		25691083	75811539	
	STD-040707-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13902396	4618628		22547816	21284224		27400730	80069048	
Standard Mittelwert					12897003	4279899	44,12	17638710	16693078	77,44	26545907	77940294	121,08
Standard STDABW					1421841	479035		6942524	6492861		1208903	3010513	
rel. STDABW [%]					11,02	11,19		39,36	38,90		4,55	3,86	
	ER-040707-02	Leerlauf		leer			0,00			0,00			0,00
	PT29-040707-03	H2 (04)	15:40 Uhr	29	3816711	1265597	13,06	507454	503191	2,23	76879	247905	0,39
	PT21-040707-04	H1 (01)	15:31 Uhr	21			0,00			0,00			0,00
	ER-040707-05	Leerlauf		leer	78939	25671	0,27	7717	7595	0,03	11655	36015	0,06
	PT35-040707-06	H3 (17)	23:22 Uhr	35	4148724	1358355	14,19	254902	250331	1,12	340674	1012697	1,57
	PT16-040707-07	H4 (20)	23:35 Uhr	16	1350406	451534	4,62	33683	30801	0,15	23870	153527	0,24
	BW-040707-08	Blindwert		15	1794604	592162	6,14	93002	89007	0,41	225946	668009	1,04
<b>Berechnung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (siehe Methodenteil)</b>													
	ER-040607-02	Leerlauf		26	1665652	551636	4,95	152234	141688	0,61	24606	70094	0,06
	ER-070607-01	Leerlauf		8	350766	122520	0,48	175484	182843	0,29	94967	296765	0,24
	ER-070607-10	empty tube			1234372	373227	1,70						
	ER-080607-01	Leerlauf		8	656781	82799	1,05	256834	248741	0,47	60774	184280	0,16
	ER-090607-01	Leerlauf		8	381961	143505	0,61	130542	151176	0,24	21750	117915	0,10
	ER-100607-01	Leerlauf		8	167796	129359	0,45	190513	192422	0,58			0,00
	ER-110607-01	Leerlauf		8	407613	139553	1,10	141090	155843	0,43			0,00
	ER-120607-01	Leerlauf		8	404328	112582	1,13	165714	154024	0,52	33288	98685	0,15
	ER-120607-05	Leerlauf		8	324997	110298	0,91	177993	130413	0,55	33886	95203	0,14
	BW-130607-01	Leerlauf		7	1184282	386897	3,30	55136	52278	0,17	42955	128165	0,19
	BW-130607-02	Leerlauf		32	1351269	438153	3,77	53615	56422	0,17	42530	131157	0,20
	BW-130607-03	Leerlauf		34	1493345	491468	4,16	45609	51519	0,14	41064	119072	0,18
	ER-040707-05	Leerlauf		leer	78939	25671	0,27	7717	7595	0,03	11655	36015	0,06
						Mittelwert	1,84			0,35			0,12
						Standardabweichung	1,61			0,20			0,08

**Anhang - Tabelle 2: Messprotokoll der Feldkampagne vom 29. Mai 2007 bis zum 01. Juni 2007.**

					N=13	Nachweisgrenze (NG)	<b>2,98</b>			<b>0,37</b>			<b>0,15</b>
					f=12	Bestimmungsgrenze (BG)	<b>5,95</b>			<b>0,74</b>			<b>0,30</b>
					$t_{0,95}=1.782$								

Die Standrads vom 12.06. bis 13.06.2007 wurden zur Berechnung der Proben vom 12.06. bis 13.06.2007 zusammengefasst.

Probe	Messwerte			Messwerte korrigiert mit NG auf den Röhrchen			Messwerte korrigiert mit NG in der Kammer			Konzentrationen korrigiert mit NG		
	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I c [ng L <sup>-1</sup> ]
Halimione 1												
Halimione 1	11,99	2,40	0,44	9,01	2,03	0,29	10,90	2,46	0,35	2,23	0,50	0,07
Halimione 1 BLW												
Halimione 2	13,06	2,23	0,39	10,08	1,86	0,24	11,90	2,20	0,28	2,21	0,41	0,05
Halimione 2	2,12	0,28	0,49	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00	0,09
Halimione 2 BLW	11,27	0,37	0,29	8,29	0,00	0,14	8,29	0,00	0,14	2,40	0,00	0,04
Salicornia europaea 1												
Salicornia europaea 1	9,31	0,24	0,48	6,33	0,00	0,33	7,85	0,00	0,41	1,79	0,00	0,09
Salicornia europaea 1 BLW	4,18	0,07	0,59	1,20	0,00	0,44	1,20	0,00	0,44	0,37	0,00	0,13
Salicornia europaea 2												
Salicornia europaea 2	6,49	0,25	0,13	3,51	0,00	0,00	3,42	0,00	0,00	0,79	0,00	0,00
Salicornia europaea 2 BLW	5,59	0,21	0,28	2,61	0,00	0,13	2,61	0,00	0,13	0,79	0,00	0,04
Salicornia europaea 3												
Salicornia europaea 3	6,55	0,31	2,24	3,57	0,00	2,09	4,02	0,00	2,35	1,01	0,00	0,59
Salicornia europaea 4												
Salicornia europaea 4	9,09	0,15	0,14	6,11	0,00	0,00	7,45	0,00	0,00	1,87	0,00	0,00
Halimione 3	14,19	1,12	1,57	11,21	0,75	1,42	17,10	1,14	2,17	3,23	0,22	0,41
Halimione 3	10,34	0,29	0,32	7,36	0,00	0,17	11,19	0,00	0,26	2,11	0,00	0,05
Halimione 3 BLW	11,42	0,37	0,31	8,44	0,00	0,16	8,44	0,00	0,16	2,43	0,00	0,05
Halimione 4	4,62	0,15	0,24	1,64	0,00	0,09	2,49	0,00	0,14	0,46	0,00	0,03
Halimione 4	6,18	0,00	0,00	3,20	0,00	0,00	5,07	0,00	0,00	0,93	0,00	0,00
Halimione 4 BLW	13,81	0,30	0,62	10,83	0,00	0,47	10,83	0,00	0,47	3,73	0,00	0,16
Spartina anglica 1												
Spartina anglica 1	8,23	0,25	0,31	5,25	0,00	0,16	8,04	0,00	0,24	1,37	0,00	0,04
Spartina anglica 1 BLW	6,61	0,35	0,28	3,63	0,00	0,13	3,63	0,00	0,13	0,96	0,00	0,03
Spartina anglica 2												
Spartina anglica 2	19,91	0,84	2,50	16,93	0,47	2,35	26,51	0,74	3,68	4,23	0,12	0,59
Spartina anglica 2 BLW	16,70	0,51	0,17	13,72	0,14	0,02	13,72	0,14	0,02	3,80	0,04	0,01
Spartina anglica 3												
Spartina anglica 3	8,01	0,27	0,22	5,03	0,00	0,07	10,03	0,00	0,14	1,52	0,00	0,02
Spartina anglica 4												
Spartina anglica 4	6,54	0,23	0,36	3,56	0,00	0,21	7,01	0,00	0,41	1,08	0,00	0,06
Spartina anglica 5												
Spartina anglica 5	5,64	0,24	0,17	2,66	0,00	0,02	3,89	0,00	0,03	0,60	0,00	0,00
Spartina anglica 5 BLW	7,27	0,24	0,09	4,29	0,00	0,00	4,29	0,00	0,00	1,07	0,00	0,00
Spartina anglica 6												
Spartina anglica 6	7,45	0,15	2,79	4,47	0,00	2,64	6,77	0,00	4,00	1,04	0,00	0,61
Spartina anglica 6 BLW	9,20	0,10	2,82	6,22	0,00	2,67	6,22	0,00	2,67	1,55	0,00	0,66

Nachweisgrenze (NG)	2,98	0,37	0,15
Bestimmungsgrenze (BG)	5,95	0,74	0,30

Isotopenproben < BG < NG

Statistik	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]			Flussrate-CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]			Flussrate-CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	<i>Halimione p.</i>	<i>Salicornia e.</i>	<i>Spartina a.</i>	<i>Halimione p.</i>	<i>Salicornia e.</i>	<i>Spartina a.</i>	<i>Halimione p.</i>	<i>Salicornia e.</i>	<i>Spartina a.</i>
Mittelwert	41	196	146	22	0	2	7	10	14
Median	87	186	132	0	0	0	2	0	4
Stdabw	264	132	170	30	0	6	12	21	24
Stdfehler	100	66	69	11	0	2	5	10	10
Minimalwert	-484	70	-29	0	0	0	0	0	0
Maximalwert	374	343	431	67	0	14	34	42	63

Probe-Nr. PNO1aFRK-0707-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Uhrzeit	Probenahmezeit T [s]	Wetter	Start-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Stop-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Durchfluss [L s <sup>-1</sup> ]	Probenahmevervolumen [L]	Kammervolumen [L]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]
01	<i>Salicornia europaea</i> 1	31	02.07.2007	07:50 - 09:50	8420	bewölkt, Schauer	22.3	25.6	0.0010	1.118	4.720	0.016
02	<i>Salicornia europaea</i> 1	13	02.07.2007	10:20 - 12:20	8439	bewölkt, Schauer	23.8	23.9	0.0010	1.136	4.720	0.016
03	<i>Salicornia europaea</i> 1 BLW	20	02.07.2007	12:20 - 14:20	8432	bewölkt, Schauer	24.4	22.4	0.0010	1.129	4.720	0.016
04	<i>Salicornia europaea</i> 2	4	02.07.2007	10:01 - 16:11	23630	bewölkt, Schauer	24.3	28.0	0.0010	2.030	47.455	0.071
05	<i>Salicornia europaea</i> 3	6	02.07.2007	11:00 - 17:00	25588	bewölkt, Schauer	24.3	28.0	0.0010	4.320	47.455	0.071

Anhang - Tabelle 6: Messprotokoll der Feldkampagne vom 02. Juli 2007.

Probenahme im Friedrichskoog vom 02.07.2007

Standards: a 20 µL injiziert

c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 2,206; c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/20µL] = 44,12

c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 3,872; c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/20µL] = 77,44

c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 6,054; c (CH<sub>3</sub>I) [ng/20µL] = 121,08

X = Cl, Br, I

kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld

alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 1, Halok Probenahmen 1; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	Datei	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)			
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]	
03/07/2007	STD-030707-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	14	12154782	4055576		20714904	19476033		22593884	66743955		
	STD-030707-07	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	2	11612824	3823777		19464587	18456127		21368196	61786818		
Standard Mittelwert					11883803	3939677	44.12	20089746	18966080	77.44	21981040	64265387	121.08	
Standard STDABW					383222	163907		884108	721182		866692	3505225		
rel. STDABW [%]					3.22	4.16		4.40	3.80		3.94	5.45		
	ER-030707-01	Leerlauf		14	56317	15613	0.21	19410	17908	0.07	30999	92558	0.17	
	PT13-030707-03	Q1	2h Ink	13	6407147	2098919	23.79	6591410	6281411	25.41	4721172	13938277	26.26	
	PT31-030707-04	Q1	2h Ink	31	3592447	1163459	13.34	3438716	3268783	13.26	2675658	7823323	14.74	
	PT20-030707-05	BLW	2h Ink	20	1803937	591724	6.70	530471	511574	2.04	549856	1608007	3.03	
	BW-030707-06	Leerlauf	kond.u.i.F.	2	1128123	367519	4.19	76020	75938	0.29	245549	734925	1.38	
	PT6-030707-08	Q3	6h Ink Tedlar	6	5738509	1883317	21.30	1447214	1368829	5.58	2423043	7037750	13.26	
	PT4-030707-09	Q2	6h Ink Tedlar	4	1882165	608198	6.99	147394	159663	0.57	343485	980328	1.85	
Beim Anschluss der Pumpe wurde das Probenahmesystem versehentlich geöffnet.														
Berechnung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (siehe Methodenteil)														
	ER-040607-02	Leerlauf		26	1665652	551636	4.95	152234	141688	0.61	24606	70094	0.06	
	ER-070607-01	Leerlauf		8	350766	122520	0.48	175484	182843	0.29	94967	296765	0.24	
	ER-070607-10	empty tube			1234372	373227	1.70							
	ER-080607-01	Leerlauf		8	656781	82799	1.05	256834	248741	0.47	60774	184280	0.16	
	ER-090607-01	Leerlauf		8	381961	143505	0.61	130542	151176	0.24	21750	117915	0.10	
	ER-100607-01	Leerlauf		8	167796	129359	0.45	190513	192422	0.58			0.00	
	ER-110607-01	Leerlauf		8	407613	139553	1.10	141090	155843	0.43			0.00	
	ER-120607-01	Leerlauf		8	404328	112582	1.13	165714	154024	0.52	33288	98685	0.15	
	ER-120607-05	Leerlauf		8	324997	110298	0.91	177993	130413	0.55	33886	95203	0.14	
	BW-130607-01	Leerlauf		7	1184282	386897	3.30	55136	52278	0.17	42955	128165	0.19	
	BW-130607-02	Leerlauf		32	1351269	438153	3.77	53615	56422	0.17	42530	131157	0.20	
	BW-130607-03	Leerlauf		34	1493345	491468	4.16	45609	51519	0.14	41064	119072	0.18	
	ER-040707-05	Leerlauf		leer	78939	25671	0.27	7717	7595	0.03	11655	36015	0.06	
	ER-030707-01	Leerlauf		14	56317	15613	0.21	19410	17908	0.07	30999	92558	0.17	
	BW-030707-06	Leerlauf	kond.u.i.F.	2	1128123	367519	4.19	76020	75938	0.29	245549	734925	1.38	
							Mittelwert	1.89		0.33			0.22	
							Standardabweichung	1.68		0.20				0.34
							N=15	Nachweisgrenze (NG)	3.06		0.36			0.62
							f=14	Bestimmungsgrenze (BG)	6.11		0.73			1.24
							t <sub>α</sub> =1.761							

Probe	Messwerte			Messwerte korrigiert mit NG auf den Röhrchen			Messwerte korrigiert mit NG in der Kammer			Konzentrationen korrigiert mit NG		
	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I c [ng L <sup>-1</sup> ]
<i>Salicornia europaea</i> 1	13.34	13.26	14.74	10.28	12.89	14.12	43.41	54.43	59.62	9.20	11.53	12.63
<i>Salicornia europaea</i> 1	23.79	25.41	26.26	20.73	25.04	25.64	86.14	104.06	106.54	18.25	22.05	22.57
<i>Salicornia europaea</i> 1 BLW	6.70	2.04	3.03	3.64	1.68	2.41	15.22	7.03	10.08	3.23	1.49	2.14
<i>Salicornia europaea</i> 2	6.99	0.57	1.85	3.93	0.20	1.23	91.91	4.78	28.72	1.94	0.10	0.61
<i>Salicornia europaea</i> 3	21.30	5.58	13.26	18.25	5.21	12.64	200.46	57.29	138.86	4.22	1.21	2.93

Nachweisgrenze (NG)	3.06	0.36	0.62
Bestimmungsgrenze (BG)	6.11	0.73	1.24

< BG < NG

Statistik	<i>Salicornia europaea</i> [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl	Flussrate-CH <sub>3</sub> Br	Flussrate-CH <sub>3</sub> I
Mittelwert	354	174	138
Median	336	131	131
Stdabw	203	197	120
Stdfehler	101	98	60
Minimalwert	144	0	0
Maximalwert	599	436	290

Probe-Nr. PNO1SNK-0507-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Probenahmezeit	Wetter	T <sub>Kammer</sub> [°C]	φ [%]	Durchfluss [L s <sup>-1</sup> ]	Probenahmenvolumen [L]	Kammervolumen [L]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]	Trockengewicht [g]
01	Salicornia europaea 1.1	29	06.08.2007	12:53 Uhr	sonnig	40.0	22.0	0.0009	3.084	4.479	0.016	3.45
02	Blank 1.1	33	06.08.2007	12:53 Uhr	sonnig	34.0		0.0009	3.260	4.479	0.016	3.45
03	Salicornia europaea 1.2	13	06.08.2007	16:55 Uhr	sonnig	29.0	29.0	0.0009	3.247	4.479	0.016	3.45
04	Blank 1.2	30	06.08.2007	16:55 Uhr	sonnig	32.0		0.0010	3.481	4.479	0.016	3.45
05	Salicornia europaea 1.3	4	06.08.2007	22:56 Uhr	klar	18.0	79.0	0.0009	3.417	4.479	0.016	3.45
06	Blank 1.3	26	06.08.2007	22:56 Uhr	klar	18.0		0.0009	3.341	4.479	0.016	3.45
07	Salicornia europaea 1.4	20	07.08.2007	03:54 Uhr	klar	15.0	74.0	0.0009	3.283	4.479	0.016	3.45
08	Blank 1.4	12	07.08.2007	04:04 Uhr	klar	15.0		0.0008	2.790	4.479	0.016	3.45
09	Salicornia europaea 1.5	24	07.08.2007	08:55 Uhr	sonnig	25.0	75.0	0.0009	3.225	4.479	0.016	3.45
10	Blank 1.5	19	07.08.2007	08:55 Uhr	sonnig	21.0		0.0008	2.824	4.479	0.016	3.45
11	Salicornia europaea 2.1	37	07.08.2007	12:56 Uhr	sonnig	34.0	36.0	0.0008	2.830	4.804	0.016	6.24
12	Blank 2.1	27	07.08.2007	12:56 Uhr	sonnig	33.0		0.0009	3.335	4.804	0.016	6.24
13	Salicornia europaea 2.2	31	07.08.2007	17:00 Uhr	sonnig	30.0	41.0	0.0006	2.252	4.804	0.016	6.24
14	Blank 2.2	2	07.08.2007	17:00 Uhr	sonnig	29.0		0.0009	3.113	4.804	0.016	6.24
15	Salicornia europaea 2.3	14	07.08.2007	23:00 Uhr	klar	19.0	55.0	0.0009	3.074	4.804	0.016	6.24
16	Blank 2.3	38	07.08.2007	23:00 Uhr	klar	19.0		0.0009	3.302	4.804	0.016	6.24
17	Salicornia europaea 2.4	16	08.08.2007	04:00 Uhr	klar	19.0	76.0	0.0008	2.863	4.804	0.016	6.24
18	Blank 2.4	22	08.08.2007	04:00 Uhr	klar	18.0		0.0010	3.590	4.804	0.016	6.24
19	Salicornia europaea 2.5	18	08.08.2007	08:59 Uhr	sonnig	25.0	72.0	0.0008	2.887	4.804	0.016	6.24
20	Blank 2.5	3	08.08.2007	08:59 Uhr	sonnig	24.0		0.0009	3.326	4.804	0.016	6.24
21	Salicornia europaea 3.1	9	08.08.2007	12:47 Uhr	sonnig	33.0	24.0	0.0009	3.087	4.886	0.016	4.21
22	Blank 3.1	39	08.08.2007	12:47 Uhr	sonnig	32.0		0.0009	3.065	4.886	0.016	4.21
23	Salicornia europaea 3.2	8	08.08.2007	16:48 Uhr	sonnig	30.0	46.0	0.0009	3.072	4.886	0.016	4.21
24	Blank 3.2	11	08.08.2007	16:48 Uhr	sonnig	30.0		0.0009	3.215	4.886	0.016	4.21
25	Salicornia europaea 3.3	10	08.08.2007	22:55 Uhr	klar	19.0	72.0	0.0010	3.611	4.886	0.016	4.21
26	Blank 3.3	7	08.08.2007	22:55 Uhr	klar	19.0		0.0009	3.286	4.886	0.016	4.21
27	Salicornia europaea 3.4	28	09.08.2007	04:00 Uhr	klar	18.0	76.0	0.0010	3.510	4.886	0.016	4.21
28	Blank 3.4	21	09.08.2007	04:00 Uhr	klar	18.0		0.0009	3.400	4.886	0.016	4.21
29	Salicornia europaea 3.5	35	09.08.2007	08:56 Uhr	sonnig	23.0	70.0	0.0009	3.078	4.886	0.016	4.21
30	Blank 3.5	17	09.08.2007	08:58 Uhr	sonnig	22.0		0.0009	3.354	4.886	0.016	4.21
31	8h Salicornia europaea 1	25	09.08.2007	10:10 Uhr	sonnig	31.0	49.0	0.0009	3.300	4.886	0.016	3.70
32	8h Salicornia europaea 2	6	09.08.2007	10:10 Uhr	sonnig	27.0	49.0	0.0009	3.300	4.886	0.016	4.02
33	8h Salicornia europaea 3	5	09.08.2007	22:00 Uhr	klar	19.0	66.0	0.0009	3.300	4.886	0.016	4.21

Anhang - Tabelle 10: Messprotokoll der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.

Probenahme im Sönke-Nissen-Koog vom 06.- 09.08.2007

Standards: a 20 µL injiziert

c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 2,206; c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/20µL] = 44,12

c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 3,872; c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/20µL] = 77,44

c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 6,054; c (CH<sub>3</sub>I) [ng/20µL] = 121,08

X = Cl, Br, I

kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld

alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 1, Halok Probenahmen 1; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	Datei	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)		
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]
08/08/2007	STD-080807-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	14550942	4845729		25365066	23995735		25422312	78579316	
	STD-080807-06	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	14156990	4703172		24492718	23191864		25991964	79361451	
	STD-080807-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13266138	4384907		23638684	22496158		25985033	78056680	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>13991357</b>	<b>4644603</b>	<b>44.12</b>	<b>24498823</b>	<b>23227919</b>	<b>77.44</b>	<b>25799770</b>	<b>78665816</b>	<b>121.08</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>658222</b>	<b>235928</b>		<b>863207</b>	<b>750438</b>		<b>326906</b>	<b>656672</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>4.70</b>	<b>5.08</b>		<b>3.52</b>	<b>3.23</b>		<b>1.27</b>	<b>0.83</b>	
	ER-080807-01	Leerlauf		15	28341	8628	<b>0.09</b>	4692	3565	<b>0.01</b>	9863	35948	<b>0.06</b>
	BW-080807-02	Blindwert	kond. u. i. F.	15	103778	34239	<b>0.33</b>	8287	7971	<b>0.03</b>	26026	79677	<b>0.12</b>
	PT24-080807-04	Queller 1.5	08:55 Uhr	24	2246337	738043	<b>7.08</b>	359379	342140	<b>1.14</b>	1175673	3627637	<b>5.58</b>
	PT19-080807-05	Blank 1.5	08:55 Uhr	19	2319772	769082	<b>7.32</b>	46905	44093	<b>0.15</b>	48056	145549	<b>0.22</b>
	PT29-080807-07	Queller 1.1	12:53 Uhr	29	3352214	1098055	<b>10.57</b>	252631	240817	<b>0.80</b>	1887226	5774307	<b>8.89</b>
	PT27-080807-08	Blank 2.1	12:56 Uhr	27	2338099	771148	<b>7.37</b>	79314	75551	<b>0.25</b>	140606	432124	<b>0.67</b>
09/08/2007	STD-090807-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	14008284	4707527		24141175	22893506		26200287	78667916	
	STD-090807-05	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13753231	4571734		23787349	22593464		26138157	78790316	
	STD-090807-06	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13087056	4310379		23189110	21993545		25734112	76869063	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>13616190</b>	<b>4529880</b>	<b>44.12</b>	<b>23705878</b>	<b>22493505</b>	<b>77.44</b>	<b>26024185</b>	<b>78109098</b>	<b>121.08</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>475658</b>	<b>201855</b>		<b>481233</b>	<b>458232</b>		<b>253124</b>	<b>1075645</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>3.49</b>	<b>4.46</b>		<b>2.03</b>	<b>2.04</b>		<b>0.97</b>	<b>1.38</b>	
	ER-090807-01	Leerlauf		15	55652	17366	<b>0.18</b>	39229	35596	<b>0.13</b>	23690	73802	<b>0.11</b>
	BW-090807-03	Blindwert	kond. u. i. F.	36	103485	35728	<b>0.34</b>	7406	7593	<b>0.02</b>	26390	79677	<b>0.12</b>
	PT37-090807-04	Queller 2.1	12:56 Uhr	37	4104625	1382903	<b>13.30</b>	844121	828747	<b>2.76</b>	465991	1415191	<b>2.19</b>
10/08/2007	STD-100807-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13126886	4357248		23179751	21994594		25673157	76326833	
	STD-100807-05	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13140335	4251494		22920511	21756891		25519844	75985635	
	STD-100807-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13152032	4386871		22828043	21795058		25767095	76871514	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>13139751</b>	<b>4331871</b>	<b>44.12</b>	<b>22976102</b>	<b>21848848</b>	<b>77.44</b>	<b>25653365</b>	<b>76394661</b>	<b>121.08</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>12583</b>	<b>71167</b>		<b>182325</b>	<b>127655</b>		<b>124808</b>	<b>446817</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>0.10</b>	<b>1.64</b>		<b>0.79</b>	<b>0.58</b>		<b>0.49</b>	<b>0.58</b>	
	PT10-100807-02	Queller 3.3	22:55 Uhr	10	2454045	783896	<b>8.24</b>	615193	60561	<b>2.07</b>	768887	2295460	<b>3.64</b>
	PT7-100807-03	Blank 3.3	22:55 Uhr	7	1821350	590094	<b>6.12</b>	93761	90902	<b>0.32</b>	67403	203021	<b>0.32</b>
	PT8-100807-04	Queller 3.2	16:48 Uhr	8	4217554	1379692	<b>14.16</b>	1563910	1521616	<b>5.27</b>	2870387	8645447	<b>13.70</b>
	PT11-100807-06	Blank 3.2	16:48 Uhr	11	3202085	1091291	<b>10.75</b>	79413	74878	<b>0.27</b>	96277	286707	<b>0.45</b>

Anhang - Tabelle 10: Messprotokoll der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.

	PT39-100807-07	Blank 3.1	12:47 Uhr	39	3141765	1037931	10.55	96536	88412	0.33	85182	254193	0.40
	PT9-100807-08	Queller 3.1	12:47 Uhr	9	4357772	1403488	14.63	850719	786285	2.87	1675294	5050442	8.00
13/08/2007	STD-130807-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	13100663	4352227		23168433	21976481		25224514	75075186	
	STD-130807-05	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	12420483	4114915		22335638	21203624		25152717	74702712	
	STD-130807-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	12406730	4142788		21764195	20711804		24700662	72940782	
	Standard Mittelwert				12642625	4203310	44.12	22422755	21297303	77.44	25025964	74239560	121.08
	Standard STDABW				396732	129717		706161	637522		283998	1140089	
	rel. STDABW [%]				3.14	3.09		3.15	2.99		1.13	1.54	
	PT18-130807-02	Queller 2.5	08:59 Uhr	18	2387749	791970	8.33	599185	552046	2.07	223681	695898	1.13
	PT3-130807-03	Blank 2.5	08:59 Uhr	3	2185672	709426	7.63	46567	44039	0.16	54028	162546	0.27
	PT25-130807-04	8h Queller 1	10:10 Uhr	25	20277634	6715503	70.76	6291302	5985309	21.73	7600068	22686463	37.00
	PT6-130807-06	8h Queller 2	10:10 Uhr	6	20153931	6585254	70.33	4537669	4301539	15.67	9261044	27615662	45.04
	PT5-130807-07	8h Queller 3	22:00 Uhr	5	8566474	2757275	29.90	5854435	5555898	20.22	4827064	14437161	23.55
	PT35-130807-08	Queller 3.5	08:56 Uhr	35	2466656	830559	8.61	693334	654959	2.39	858781	2614370	4.26
14/08/2007	STD-140807-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	12071756	4007902		21670674	20633718		24960089	72902126	
	STD-140807-05	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11897446	3898445		21916178	20898346		26010021	76381544	
	STD-140807-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11622068	3923606		20929613	19899807		24091413	71085113	
	Standard Mittelwert				11863757	3943318	44.12	21505488	20477290	77.44	25020508	73456261	121.08
	Standard STDABW				226729	57329		513607	517322		960730	2691346	
	rel. STDABW [%]				1.91	1.45		2.39	2.53		3.84	3.66	
	PT17-140807-02	Blank 3.5	08:58 Uhr	17	1921723	617395	7.15	41602	39572	0.15	60112	181754	0.30
	PT21-140807-03	Blank 3.4	04:00 Uhr	21	1956728	648699	7.28	49340	41700	0.18	34307	109193	0.18
	PT28-140807-04	Queller 3.4	04:00 Uhr	28	1558034	512818	5.79	229312	221098	0.83	331679	979125	1.61
	PT16-140807-06	Queller 2.4	04:00 Uhr	16	2086463	700918	7.76	536079	513979	1.93	175849	522652	0.86
	PT22-140807-07	Blank 2.4	04:00 Uhr	22	1666216	547270	6.20	45170	43690	0.16	40069	123332	0.20
	PT38-140807-08	Blank 2.3	23:00 Uhr	38	1977831	670994	7.36	67882	63291	0.24	39344	111321	0.18
15/08/2007	STD-150807-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11734930	3772262		20989821	20011898		24858262	72372046	
	STD-150807-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	10944043	3661722		20830701	19794993		23984572	70754599	
	STD-150807-06	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11806932	3932415		21356578	20333087		24611032	72565038	
	Standard Mittelwert				11495302	3788800	44.12	21059033	20046659	77.44	24484622	71897228	121.08
	Standard STDABW				478760	136102		269684	270726		450353	994239	
	rel. STDABW [%]				4.16	3.59		1.28	1.35		1.84	1.38	
	PT14-150807-02	Queller 2.3	23:00 Uhr	14	2419615	803960	9.29	601801	571649	2.21	196396	591748	1.00
	PT31-150807-03	Queller 2.2	17:00 Uhr	31	3026474	977727	11.62	648698	651070	2.39	384007	1150673	1.94
	BW-150807-05	Blindwert	kond. u. i. F.	32	111586	34526	0.43	12314	11223	0.05	24877	81062	0.14
	PT2-150807-07	Blank 2.2	17:00 Uhr	2	3487263	1124970	13.38	89847	84353	0.33	133337	402279	0.68
16/08/2007	STD-160807-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	10902261	3713832		179791	177676		56574	172742	
	STD-160807-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11507021	3688790		21394379	20455464		24222111	71659799	
	STD-160807-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11672358	3819589		21235836	20192912		24284155	71677508	
	Standard Mittelwert				11360547	3740737	44.12	21315108	20324188	77.44	24253133	71668654	121.08
	Standard STDABW				405405	69426		112107	185652		43872	12522	
	rel. STDABW [%]				3.57	1.86		0.53	0.91		0.18	0.02	

Anhang - Tabelle 10: Messprotokoll der Feldkampagne vom 06. August 2007 bis zum 09. August 2007.

	ER-160807-01	Leerlauf		15	101682	29642	<b>0.39</b>	119090	108333	<b>0.44</b>	29038	81680	<b>0.14</b>
	PT13-160807-04	Queller 1.2	16:55 Uhr	13	2850766	903007	<b>10.94</b>	227607	216203	<b>0.84</b>	1976946	5949776	<b>10.02</b>
	PT30-160807-05	Blank 1.2	16:55 Uhr	30	2056512	695451	<b>7.89</b>	76542	75636	<b>0.28</b>	90767	299302	<b>0.50</b>
	PT33-160807-06	Blank 1.1	12:53 Uhr	33	1812130	600860	<b>6.96</b>	86575	93198	<b>0.32</b>	74120	226558	<b>0.38</b>
	PT20-160807-07	Queller 1.4	03:54 Uhr	20	1232123	412691	<b>4.73</b>	409621	396853	<b>1.51</b>	356890	1063412	<b>1.79</b>
	PT4-160807-08	Queller 1.3	22:56 Uhr	4	1622952	549229	<b>6.23</b>	242940	222862	<b>0.89</b>	913942	2692949	<b>4.54</b>
<b>17/08/2007</b>	STD-170807-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11573818	3855831		20755090	19648350		24591925	71608283	
	STD-170807-05	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11512642	3757984		21184177	19948607		24453368	72098872	
	STD-170807-08	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	15	11567040	3852211		21221579	20160542		24719665	72411939	
		<b>Standard Mittelwert</b>			<b>11551167</b>	<b>3822009</b>	<b>44.12</b>	<b>21053615</b>	<b>19919166</b>	<b>77.44</b>	<b>24588319</b>	<b>72039698</b>	<b>121.08</b>
		<b>Standard STDABW</b>			<b>33535</b>	<b>55477</b>		<b>259206</b>	<b>257362</b>		<b>133185</b>	<b>405083</b>	
		<b>rel. STDABW [%]</b>			<b>0.29</b>	<b>1.45</b>		<b>1.23</b>	<b>1.29</b>		<b>0.54</b>	<b>0.56</b>	
	BW-170807-02	Blindwert	kond. u. i. F.	34	158297	49954	<b>0.61</b>	17866	17330	<b>0.07</b>	36103	104804	<b>0.18</b>
	BW-170807-03	Blindwert	kond. u. i. F.	23	167960	53553	<b>0.64</b>	17958	14411	<b>0.07</b>	24757	71391	<b>0.12</b>
	BW-170807-04	Blindwert	kond. u. i. F.	1	180465	58316	<b>0.69</b>	18613	14154	<b>0.07</b>	23560	72336	<b>0.12</b>
	PT26-170807-06	Blank 1.3	22:56 Uhr	26	1113689	365662	<b>4.27</b>	85628	83612	<b>0.31</b>	45082	140224	<b>0.24</b>
	PT12-170807-07	Blank 1.4	04:04 Uhr	12	997179	316023	<b>3.83</b>	38956	31945	<b>0.14</b>	35114	106499	<b>0.18</b>



Statistik	<i>Salicornia europaea</i> [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl	Flussrate-CH <sub>3</sub> Br	Flussrate-CH <sub>3</sub> I
Mittelwert	309	71	114
Median	311	72	81
Stdabw	176	50	101
Stdfehler	45	13	26
Minimalwert	23	19	20
Maximalwert	683	205	365

Probe-Nr. PNO3SNK-1007-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Uhrzeit	Probenahmezeit T [s]	Wetter	T [°C]	$\phi$ [%]	Probenahmevolumen [L]	Kammervolumen [L]	Trockengewicht [g]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]
01	<i>Aster tripolium</i> 1	105	11.10.2007	09:55 Uhr	18000	wolkig	15	72	3.545	4.609	17.7	0.016
02	<i>Aster tripolium</i> 2	85	11.10.2007	10:10 Uhr	18000	wolkig	14	75	3.267	4.576	24.0	0.016
11	<i>Aster tripolium</i> 1	8	11.10.2007	17:43 Uhr	18000	wolkig	14	66	2.882	4.609	17.7	0.016
12	<i>Aster tripolium</i> 2	106	11.10.2007	17:46 Uhr	18000	wolkig	13	72	3.386	4.576	24.0	0.016
17	<i>Blindwert</i> 1	19	12.10.2007	07:49 Uhr	18000	wolkig	17	75	3.003	4.690	x	0.016
18	<i>Blindwert</i> 2	82	12.10.2007	07:34 Uhr	18000	wolkig	16	88	3.274	4.414	x	0.016
15	<i>Aster tripolium</i> kons. 1	10	12.10.2007	08:54 Uhr	18000	wolkig	x	x	3.338	54.137	130.5	0.071
16	<i>Aster tripolium</i> kons. 2	34	12.10.2007	08:57 Uhr	18000	wolkig	x	x	2.997	50.602	92.9	0.071
13	<i>Salicornia europaea</i> 1	27	12.10.2007	07:09 Uhr	18000	wolkig	17	82	2.675	5.944	3.2	0.016
14	<i>Salicornia europaea</i> 2	99	12.10.2007	07:17 Uhr	18000	wolkig	16	84	2.929	5.912	3.0	0.016
07	PV 2,10 m	107	12.10.2007	11:37 Uhr	3600	wolkig	13	x	3.377	x	x	x
08	PV 0,53 m	23	12.10.2007	11:37 Uhr	3600	wolkig	13	x	3.211	x	x	x
09	PV 2,10 m	89	12.10.2007	14:17 Uhr	3600	wolkig	17	x	3.304	x	x	x
10	PV 0,53 m	104	12.10.2007	14:17 Uhr	3600	wolkig	17	x	3.325	x	x	x

kons. = Konsortium

PV = Pauschalvegetation = Hintergrund (bulk atmosphere)

Anhang - Tabelle 14: Messprotokoll der Feldkampagne vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.

Probenahme im Sönke-Nissen-Koog vom 11./12.10.2007

Standards: a 20 µL injiziert

c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 2,206; c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/20µL] = 44,12

c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 3,872; c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/20µL] = 77,44

c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 6,054; c (CH<sub>3</sub>I) [ng/20µL] = 121,08

X = Cl, Br, I

kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld

alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 1, Halok Probenahmen 1; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	Datei	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)			
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]	
15/10/2007	STD-151007-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	2b	33270641	11047782		55053856	52088078		57264023	174364276		
	STD-151007-06	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	2b	30057976	10026781		50118779	47423850		52382212	158936913		
	STD-151007-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	2b										
	STD-151007-10	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	2b	33095949	10843520		51748492	48944705		53002277	160228853		
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>32141522</b>	<b>10639361</b>	<b>44.12</b>	<b>52307042</b>	<b>49485544</b>	<b>77.44</b>	<b>54216171</b>	<b>164510014</b>	<b>121.08</b>	
<b>Standard STDABW</b>					<b>1806517</b>	<b>540251</b>		<b>2514504</b>	<b>2378684</b>		<b>2657663</b>	<b>8558454</b>		
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>5.62</b>	<b>5.08</b>		<b>4.81</b>	<b>4.81</b>		<b>4.90</b>	<b>5.20</b>		
	PNO3SNK-1007-13-151007-02	Queller grün 1	07:09 Uhr 4h Ink.	27	5869766	1936831	<b>8.06</b>	333875	305692	<b>0.49</b>	1176347	3611488	<b>2.66</b>	
	PNO3SNK-1007-14-151007-03	Queller rot 2	07:17 Uhr 4h Ink.	99	5232169	1687410	<b>7.18</b>	367242	334432	<b>0.54</b>	356526	1043160	<b>0.77</b>	
19/11/2007	STD-191107-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11										
	STD-191107-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	27904708	9275049		50088142	47695238		46146013	144889499		
	STD-191107-07	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	25151435	8458032		42356801	40152353		45412467	137591143		
	STD-191107-10	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	22216230	7350211		30791112	29256987		47236676	143365917		
	<b>Standard Mittelwert</b>					<b>25090791</b>	<b>8361097</b>	<b>44.12</b>	<b>41078685</b>	<b>39034859</b>	<b>77.44</b>	<b>46265052</b>	<b>141948853</b>	<b>121.08</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>2844724</b>	<b>966073</b>		<b>9711798</b>	<b>9269783</b>		<b>917912</b>	<b>3850007</b>		
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>11.34</b>	<b>11.55</b>		<b>23.64</b>	<b>23.75</b>		<b>1.98</b>	<b>2.71</b>		
	KR-191107-01	Blindwert	kond. Röhrchen	11	610434	196996	<b>1.07</b>	255109	234540	<b>0.48</b>	62336	193220	<b>0.16</b>	
	KR-191107-04	Blindwert	kond. Röhrchen	11	791786	255612	<b>1.39</b>	1036165	982789	<b>1.95</b>	65014	205797	<b>0.18</b>	
	PNO3SNK-1007-01-191107-08	Aster	09:55 Uhr 4h Ink.	105	6329024	2114707	<b>11.13</b>	333365	288159	<b>0.63</b>	145744	475668	<b>0.41</b>	
	PNO3SNK-1007-02-191107-09	Aster	10:10 Uhr 4h Ink.	85	9074786	2985313	<b>15.96</b>	1107352	1040207	<b>2.09</b>	207163	663240	<b>0.57</b>	
21/11/2007	STD-211107-01	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	23187719	7616409		33518737	31927550		46939365	143399687		
	STD-211107-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	25620802	8454448		39018725	37170511		46414940	141291339		
	STD-211107-07	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	11	20847633	6888349		28031664	26561141		47463443	144093923		
	<b>Standard Mittelwert</b>					<b>23218718</b>	<b>7653069</b>	<b>44.12</b>	<b>33523042</b>	<b>31886401</b>	<b>77.44</b>	<b>46939249</b>	<b>142928316</b>	<b>121.08</b>
	<b>Standard STDABW</b>					<b>2386735</b>	<b>783693</b>		<b>5493532</b>	<b>5304805</b>		<b>524252</b>	<b>1459542</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>10.28</b>	<b>10.24</b>		<b>16.39</b>	<b>16.64</b>		<b>1.12</b>	<b>1.02</b>		
	PNO3SNK-1007-07-211107-02	PV 2,10 m	11:37 Uhr	107	2510243	854842	<b>4.77</b>	149876	146594	<b>0.35</b>	192077	593861	<b>0.50</b>	
	PNO3SNK-1007-08-211107-03	PV 0,53 m	11:37 Uhr	23	3006878	1008642	<b>5.71</b>	137880	129787	<b>0.32</b>	146323	463671	<b>0.39</b>	
	PNO3SNK-1007-09-211107-05	PV 2,10 m	14:17 Uhr	89	1930239	626651	<b>3.67</b>	124906	125692	<b>0.29</b>	116307	333889	<b>0.28</b>	
	PNO3SNK-1007-10-211107-06	PV 0,53 m	14:17 Uhr	104	2995090	958975	<b>5.69</b>	129659	140352	<b>0.30</b>	115970	354196	<b>0.30</b>	

Anhang - Tabelle 14: Messprotokoll der Feldkampagne vom 11. Oktober 2007 bis zum 12. Oktober 2007.

22/11/2007	STD-221107-01	Standard	20 µL CH3X	11	24160972	7868923		35346697	33542171		52113108	158831195	
	STD-221107-05	Standard	20 µL CH3X	11	28059202	9227888		46515501	44013007		50010110	152830788	
	STD-221107-08	Standard	20 µL CH3X	11	26457162	8827203		39270549	37229033		50881926	154986550	
Standard Mittelwert					<b>26225779</b>	<b>8641338</b>	<b>44.12</b>	<b>40377582</b>	<b>38261404</b>	<b>77.44</b>	<b>51001715</b>	<b>155549511</b>	<b>121.08</b>
Standard STDABW					<b>1959388</b>	<b>698288</b>		<b>5666100</b>	<b>5311209</b>		<b>1056604</b>	<b>3039558</b>	
rel. STDABW [%]					<b>7.47</b>	<b>8.08</b>		<b>14.03</b>	<b>13.88</b>		<b>2.07</b>	<b>1.95</b>	
	PNO3SNK-1007-11-221107-06	Aster	17:43 Uhr 4h Ink.	8	2847244	934770	<b>4.79</b>	153251	153905	<b>0.29</b>	136679	401673	<b>0.31</b>
	PNO3SNK-1007-12-221107-07	Aster	17:46 Uhr 4h Ink.	106	7878740	2579098	<b>13.25</b>	593124	580487	<b>1.14</b>	197422	602126	<b>0.47</b>
23/11/2007	STD-231107-01	Standard	20 µL CH3X	11	23386452	7658348		31787177	30034379		52469348	159917792	
	STD-231107-05	Standard	20 µL CH3X	11	23343886	7740507		40256392	38187629		40459642	122574608	
	STD-231107-09	Standard	20 µL CH3X	11	27029070	8944306		43199289	41025306		44189636	134431069	
Standard Mittelwert					<b>24586469</b>	<b>8114387</b>	<b>44.12</b>	<b>38414286</b>	<b>36415771</b>	<b>77.44</b>	<b>45706209</b>	<b>138974490</b>	<b>121.08</b>
Standard STDABW					<b>2115461</b>	<b>719904</b>		<b>5924871</b>	<b>5705675</b>		<b>6146808</b>	<b>19081676</b>	
rel. STDABW [%]					<b>8.60</b>	<b>8.87</b>		<b>15.42</b>	<b>15.67</b>		<b>13.45</b>	<b>13.73</b>	
	PNO3SNK-1007-15-231107-07	Aster kons.	08:54 Uhr 4h Ink.	10	8544171	2769823	<b>15.33</b>	365151	339697	<b>0.74</b>	101141	316946	<b>0.28</b>
	PNO3SNK-1007-16-231107-08	Aster kons.	08:57 Uhr 4h Ink.	34	4866908	1595370	<b>8.73</b>	274870	273910	<b>0.55</b>	112755	321267	<b>0.28</b>
26/11/2007	STD-261107-01	Standard	20 µL CH3X	11	23820928	7902893		42959862	40734066		44195278	134744326	
	STD-261107-04	Standard	20 µL CH3X	11	24873016	8092446		41423200	39457388		44398530	134380804	
	STD-261107-06	Standard	20 µL CH3X	11	25411708	8346883		43189460	41094379		44465368	135107103	
Standard Mittelwert					<b>24701884</b>	<b>8114074</b>	<b>44.12</b>	<b>42524174</b>	<b>40428611</b>	<b>77.44</b>	<b>44353059</b>	<b>134744078</b>	<b>121.08</b>
Standard STDABW					<b>809080</b>	<b>222784</b>		<b>960358</b>	<b>860181</b>		<b>140669</b>	<b>363150</b>	
rel. STDABW [%]					<b>3.28</b>	<b>2.75</b>		<b>2.26</b>	<b>2.13</b>		<b>0.32</b>	<b>0.27</b>	
	PNO3SNK-1007-17-261107-02	Aster BLW	07:34 Uhr 4h Ink.	82	4910655	1599424	<b>8.77</b>	166715	164389	<b>0.30</b>	130902	394924	<b>0.35</b>
	PNO3SNK-1007-18-261107-03	Aster BLW	07:49 Uhr 4h Ink.	19	3318672	1101815	<b>5.93</b>	140904	155791	<b>0.26</b>	106091	344407	<b>0.31</b>
	KR-061107-02	kond. Röhrchen		81	1079689	333159	<b>1.93</b>	102378	106054	<b>0.19</b>	120431	359588	<b>0.32</b>
	KR-061107-03	kond. Röhrchen	2nd des.	81	211001	66680	<b>0.38</b>			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>
	KR-061107-06	kond. Röhrchen		74	928241	302897	<b>1.66</b>	93841	95851	<b>0.17</b>	130374	395681	<b>0.36</b>
	KR-071107-06	kond. Röhrchen		64	2064257	695332	<b>3.69</b>	177161	164562	<b>0.32</b>	101405	324522	<b>0.29</b>
	KR-061107-07	kond. Röhrchen		64	429762	145908	<b>0.77</b>	58400	62063	<b>0.11</b>	37954	131671	<b>0.12</b>
	KR-081107-04	kond. Röhrchen		64	1285524	435855	<b>2.30</b>	106671	103556	<b>0.19</b>	81257	260395	<b>0.23</b>
	KR-081107-05	kond. Röhrchen	2nd des.	64	413968	140209	<b>0.74</b>	48551	49323	<b>0.09</b>	39989	138745	<b>0.12</b>
	KR-081107-07	kond. Röhrchen	2nd des.	64	399137	131948	<b>0.71</b>	48300	60596	<b>0.09</b>	59334	178992	<b>0.16</b>
	KR-081107-09	kond. Röhrchen		74	1269702	414846	<b>2.27</b>	145790	146393	<b>0.27</b>	134530	403363	<b>0.36</b>
	KR-091107-03	kond. Röhrchen	2nd des.	11	406580	139729	<b>0.73</b>	106836	114065	<b>0.19</b>	50283	159601	<b>0.14</b>
	KR-091107-05	kond. Röhrchen		74	2255569	745934	<b>4.03</b>	198276	194629	<b>0.36</b>	139606	416598	<b>0.37</b>
	KR-091107-06	kond. Röhrchen		64	1834710	622314	<b>3.28</b>	137203	129291	<b>0.25</b>	111412	346493	<b>0.31</b>
	KR-091107-09	kond. Röhrchen		11	1567679	510881	<b>2.80</b>	211265	204500	<b>0.38</b>	106670	328651	<b>0.30</b>
	KR-111107-01	kond. Röhrchen		E18290			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>
	KR-111107-02	kond. Röhrchen		64	1517547	502294	<b>2.71</b>	142155	133323	<b>0.26</b>	107478	344273	<b>0.31</b>
	KR-111107-03	kond. Röhrchen		74	2100224	685401	<b>3.75</b>	260296	241917	<b>0.47</b>	132141	395049	<b>0.35</b>
	KR-111107-04	kond. Röhrchen		11	1061538	337936	<b>1.90</b>	195925	182727	<b>0.36</b>	94605	300973	<b>0.27</b>
	KR-111107-05	kond. Röhrchen		E09191			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>
	KR-131107-01	kond. Röhrchen		E09191			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>			<b>0.00</b>
	KR-131107-10	kond. Röhrchen	mit He kond	81	1539524	508748	<b>2.75</b>	135587	135322	<b>0.25</b>	108312	335235	<b>0.30</b>
	KR-141107-01	kond. Röhrchen	mit He kond	11	963850	318436	<b>1.72</b>	125349	119865	<b>0.23</b>	99113	336654	<b>0.30</b>

	KR-141107-02	kond. Röhrrchen	mit He kond	E09827			0.00			0.00			0.00
	KR-141107-09	kond. Röhrrchen	mit He kond	64	995075	318122	1.78	110636	101332	0.20	94106	281684	0.25
	KR-151107-01	kond. Röhrrchen	mit He kond	11	527353	164370	0.94	226692	202645	0.41	46498	162914	0.15
	KR-161107-01	kond. Röhrrchen	mit He kond	64	1270719	422030	2.27	137151	131535	0.25	95555	293403	0.26
	KR-161107-02	kond. Röhrrchen	mit He kond	17	812776	273780	1.45	105860	98637	0.19	95887	299059	0.27
Bei diesen Messungen handelt sich um eine zweite Desorption der Röhrrchen. Diese Röhrrchen werden zur Berechnung der NG und BG nicht berücksichtigt.													
Berchnung der Nachweisgrenze und Bestimmungsgrenze (siehe Methodenteil)													
	KR-191107-01	Blindwert	kond. Röhrrchen	11	610434	196996	1.07	255109	234540	0.48	62336	193220	0.16
	KR-191107-04	Blindwert	kond. Röhrrchen	11	791786	255612	1.39	1036165	982789	1.95	65014	205797	0.18
	KR-061107-02	kond. Röhrrchen		81	1079689	333159	1.93	102378	106054	0.19	120431	359588	0.32
	KR-061107-06	kond. Röhrrchen		74	928241	302897	1.66	93841	95851	0.17	130374	395681	0.36
	KR-071107-06	kond. Röhrrchen		64	2064257	695332	3.69	177161	164562	0.32	101405	324522	0.29
	KR-061107-07	kond. Röhrrchen		64	429762	145908	0.77	58400	62063	0.11	37954	131671	0.12
	KR-081107-04	kond. Röhrrchen		64	1285524	435855	2.30	106671	103556	0.19	81257	260395	0.23
	KR-081107-09	kond. Röhrrchen		74	1269702	414846	2.27	145790	146393	0.27	134530	403363	0.36
	KR-091107-05	kond. Röhrrchen		74	2255569	745934	4.03	198276	194629	0.36	139606	416598	0.37
	KR-091107-06	kond. Röhrrchen		64	1834710	622314	3.28	137203	129291	0.25	111412	346493	0.31
	KR-091107-09	kond. Röhrrchen		11	1567679	510881	2.80	211265	204500	0.38	106670	328651	0.30
	KR-111107-01	kond. Röhrrchen		E18290			0.00			0.00			0.00
	KR-111107-02	kond. Röhrrchen		64	1517547	502294	2.71	142155	133323	0.26	107478	344273	0.31
	KR-111107-03	kond. Röhrrchen		74	2100224	685401	3.75	260296	241917	0.47	132141	395049	0.35
	KR-111107-04	kond. Röhrrchen		11	1061538	337936	1.90	195925	182727	0.36	94605	300973	0.27
	KR-111107-05	kond. Röhrrchen		E09191			0.00			0.00			0.00
	KR-131107-01	kond. Röhrrchen		E09191			0.00			0.00			0.00
	KR-131107-10	kond. Röhrrchen	mit He kond	81	1539524	508748	2.75	135587	135322	0.25	108312	335235	0.30
	KR-141107-01	kond. Röhrrchen	mit He kond	11	963850	318436	1.72	125349	119865	0.23	99113	336654	0.30
	KR-141107-02	kond. Röhrrchen	mit He kond	E09827			0.00			0.00			0.00
	KR-141107-09	kond. Röhrrchen	mit He kond	64	995075	318122	1.78	110636	101332	0.20	94106	281684	0.25
	KR-151107-01	kond. Röhrrchen	mit He kond	11	527353	164370	0.94	226692	202645	0.41	46498	162914	0.15
	KR-161107-01	kond. Röhrrchen	mit He kond	64	1270719	422030	2.27	137151	131535	0.25	95555	293403	0.26
	KR-161107-02	kond. Röhrrchen	mit He kond	17	812776	273780	1.45	105860	98637	0.19	95887	299059	0.27
					Mittelwert		1.85			0.30			0.23
				N=24	Standardabweichung		1.21			0.38			0.12
				f= 23	Nachweisgrenze (NG)		2.12			0.66			0.21
				t <sub>90</sub> =1.714	Bestimmungsgrenze (BG)		4.24			1.32			0.42

Probe	Messwerte			Messwerte korrigiert mit NG auf den Röhrchen			Messwerte korrigiert mit NG in der Kammer			Konzentrationen korrigiert mit NG		
	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I c [ng L <sup>-1</sup> ]
<i>Aster tripolium</i> 1	11.13	0.63	0.41	9.01	-0.03	0.20	11.71	-0.04	0.25	2.54	-0.01	0.06
<i>Aster tripolium</i> 2	15.96	2.09	0.57	13.84	1.43	0.36	19.38	2.00	0.50	4.24	0.44	0.11
<i>Aster tripolium</i> 1	4.79	0.29	0.31	2.67	-0.37	0.10	4.27	-0.59	0.16	0.93	-0.13	0.04
<i>Aster tripolium</i> 2	13.25	1.14	0.47	11.13	0.48	0.26	15.05	0.65	0.35	3.29	0.14	0.08
Blindwert 1	5.93	0.26	0.31	3.81	-0.40	0.10	5.95	-0.63	0.16	1.27	-0.13	0.03
Blindwert 2	8.77	0.30	0.35	6.65	-0.36	0.14	8.97	-0.48	0.20	2.03	-0.11	0.04
<i>Aster tripolium</i> kons. 1	15.33	0.74	0.28	13.21	0.08	0.07	214.28	1.23	1.07	3.96	0.02	0.02
<i>Aster tripolium</i> kons. 2	8.73	0.55	0.28	6.61	-0.11	0.07	111.67	-1.79	1.18	2.21	-0.04	0.02
<i>Salicornia europaea</i> 1	8.06	0.49	2.66	5.94	-0.17	2.45	13.19	-0.37	5.44	2.22	-0.06	0.92
<i>Salicornia europaea</i> 2	7.18	0.54	0.77	5.06	-0.12	0.56	10.22	-0.23	1.13	1.73	-0.04	0.19
PV 2,10 m	4.77	0.35	0.50	2.65	-0.31	0.29	x	x	x	0.78	-0.09	0.09
PV 0,53 m	5.71	0.32	0.39	3.59	-0.34	0.18	x	x	x	1.12	-0.11	0.06
PV 2,10 m	3.67	0.29	0.28	1.55	-0.37	0.07	x	x	x	0.47	-0.11	0.02
PV 0,53 m	5.69	0.30	0.30	3.57	-0.36	0.09	x	x	x	1.07	-0.11	0.03

Mittelwert	1.85	0.30	0.23
Standardabweichung	1.21	0.38	0.12
Nachweisgrenze (NG)	2.12	0.66	0.21
Bestimmungsgrenze (BG)	4.24	1.32	0.42

< BG < NG

Statistik	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		Flussrate-CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		Flussrate-CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]	
	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>
Mittelwert	219	17	1	0	0	4
Median	33	17	0	0	0	4
Stdabw	335	17	2	0	0	4
Stdfehler	137	12	1	0	0	3
Minimalwert	-7	5	0	0	0	1
Maximalwert	825	29	5	0	0	7

Probe-Nr. PNO2SNK-0508-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Probenahmezeit T [3600 s]	Wetter/PAR [ $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ]	Start-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Stop-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Durchfluss [L s <sup>-1</sup> ]	Probenahmevervolumen [L]	Kammervolumen [L]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]	Trockengewicht [g]
01	Watt - Kammer	57	21.05.08	10:00:00 AM	heiter/1770	15.0	22.0	0.001	3.021	4.315	0.016	x
02	Watt - Bgr	105	21.05.08	10:20:00 AM	heiter	15.0	22.0	0.001	3.609	3.257	0.016	x
03	Algen	15	21.05.08	10:25:00 AM	heiter	24.0		0.001	3.264			x
04	Watt - PV	77	21.05.08	10:30:00 AM	heiter	24.0		0.001	3.174			x
07	Watt - Kammer	95	21.05.08	11:30:00 AM	wolkig/882	16.0	19.0	0.001	2.948	4.315	0.016	x
08	Watt - PV	103	21.05.08	11:40:00 AM	wolkig	18.0		0.001	3.575			x
09	Watt - Bgr	66	21.05.08	11:45:00 AM	wolkig	16.0	19.0	0.001	3.666	3.257	0.016	x
10	Algen	81	21.05.08	11:45:00 AM	wolkig	18.0		0.001	3.423			x
11	<i>Aster tripolium</i> 6	35	21.05.08	1:40:00 PM	sonnig/2000	22.0	28.0	0.001	3.355	6.433	0.016	20.50
12	<i>Aster tripolium</i> 1	43	21.05.08	1:50:00 PM	sonnig	21.0	23.0	0.001	3.678	6.514	0.016	20.50
13	Bgr 5	107	21.05.08	2:00:00 PM	sonnig	20.0	28.0	0.001	3.207	5.944	0.016	x
14	<i>Salicornia europaea</i> 2	23	21.05.08	2:10:00 PM	sonnig	21.0	28.0	0.001	3.31	5.863	0.016	2.00
15	Boden 3	17	21.05.08	3:20:00 PM	heiter/1510	23.0	24.0	0.001	3.282	5.944	0.016	x
16	Bgr	49	21.05.08	3:30:00 PM	heiter	23.0	24.0	0.001	2.999	3.257	0.016	x
17	Wiese - PV	14	21.05.08	3:40:00 PM	heiter	23.0		0.001	3.981			x
18	Deich - PV	65	21.05.08	3:45:00 PM	heiter	23.0		0.001	3.329			x
19	Boden 3	85	21.05.08	4:30:00 PM	heiter/1320	19.0	24.0	0.001	3.306	5.944	0.016	x
20	Bgr	13	21.05.08	4:40:00 PM	heiter	19.0	24.0	0.001	2.848	3.257	0.016	x
21	Wiese - PV	55	21.05.08	4:50:00 PM	heiter	19.0		0.001	3.911			x
22	Deich - PV	120	21.05.08	4:50:00 PM	heiter	19.0		0.001	3.263			x
23	Boden 3	32	22.05.08	2:35:00 AM	klar/0	7.0	9.0	0.001	3.298	5.944	0.016	x
24	Bgr	73	22.05.08	2:40:00 AM	klar	7.0	9.0	0.001	2.987	3.257	0.016	x
25	Wiese - PV	25	22.05.08	2:45:00 AM	klar	7.0		0.001	3.514			x
26	Deich - PV	100	22.05.08	2:45:00 AM	klar	7.0		0.001	3.340			x
27	Boden 3	84	22.05.08	4:00:00 AM	klar/0	8.0	8.0	0.001	3.295	5.944	0.016	x
28	Bgr	99	22.05.08	4:05:00 AM	klar	8.0	8.0	0.001	2.813	3.257	0.016	x
29	Wiese - PV	3	22.05.08	3:55:00 AM	klar	8.0		0.001	3.340			x
30	Deich - PV	18	22.05.08	3:45:00 AM	klar	8.0		0.001	3.312			x
31	Bgr 5	106	22.05.08	4:50:00 AM	klar/60	7.0	7.0	0.001	3.314	5.944	0.016	x
32	<i>Salicornia europaea</i> 2	38	22.05.08	5:10:00 AM	klar	6.0	9.0	0.001	3.010	8.863	0.016	2.00
33	<i>Aster tripolium</i> 6	90	22.05.08	5:20:00 AM	klar	6.0	8.0	0.001	3.339	6.433	0.016	20.50
34	<i>Aster tripolium</i> 1	110	22.05.08	5:30:00 AM	klar	3.0	8.0	0.001	3.539	6.514	0.016	20.50

# Anhang - Tabelle 18: Messprotokoll der Feldkampagne vom 21. Mai 2008 bis zum 22. Mai 2008.

Probenahme im Sönke-Nissen-Koog vom 21.05.- 22.05.2008

Standards: a 50 µL injiziert  
 c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 0.2258 +/- 3%  
 c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 0.4101 +/- 2 %  
 c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 0.5901 +/- 5 %

X = Cl, Br, I

kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld

alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 2, PN02-SNK-0508-; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	PNO2SNK-0508-	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)		
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]
19/05/2008	STD-190508-02.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	6905911	2314606		11492448	10995319		11565459	34259358	
	STD-190508-06.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7081260	2368871		11529690	10902995		11391605	34420418	
	STD-190508-07.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7052181	2359496		11989487	11389092		11386138	34297752	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>7013117</b>	<b>2347658</b>	<b>11.29</b>	<b>11670542</b>	<b>11095802</b>	<b>20.51</b>	<b>11447734</b>	<b>34325843</b>	<b>29.51</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>93975</b>	<b>29005</b>		<b>276842</b>	<b>258157</b>		<b>101989</b>	<b>84124</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>1.34</b>	<b>1.24</b>		<b>2.37</b>	<b>2.33</b>		<b>0.89</b>	<b>0.25</b>	
	05-190508.05.d	BLW		86	641683	211907	<b>1.03</b>	30434	29838	<b>0.05</b>	21482	63978	<b>0.05</b>
	06-190508.10.d	BLW		33	463135	157669	<b>0.75</b>	33705	35660	<b>0.06</b>	21824	63293	<b>0.05</b>
26/05/2008	STD-260508-02.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7258560	2424159		8868950	8658329		11994475	35389630	
	STD-260508-07.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7168467	2367086		11829602	11193355		10784192	32655017	
	STD-260508-13.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	8828568	2932570		11212350	10722211		11531410	34992836	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>7751865</b>	<b>2574605</b>	<b>11.29</b>	<b>10636967</b>	<b>10191298</b>	<b>20.51</b>	<b>11436692</b>	<b>34345828</b>	<b>29.51</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>933540</b>	<b>311317</b>		<b>1561942</b>	<b>1348329</b>		<b>610676</b>	<b>1477664</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>12.04</b>	<b>12.09</b>		<b>14.68</b>	<b>13.23</b>		<b>5.34</b>	<b>4.30</b>	
	24-260508-03.d	BGR		73	1874628	612183	<b>2.73</b>	18815	17112	<b>0.04</b>	11492	26429	<b>0.02</b>
	26-260508-04.d	Deich PV		100	2350349	777673	<b>3.42</b>	66925	61490	<b>0.13</b>	9521	27162	<b>0.02</b>
	23-260508-05.d	Boden 3		32	3171927	1034397	<b>4.62</b>	65744	64764	<b>0.13</b>	32220	955545	<b>0.82</b>
	25-260508-06.d	Wiese PV		25	4152554	1318283	<b>6.05</b>	97847	101154	<b>0.19</b>	28881	91876	<b>0.08</b>
	32-260508-09.d	Queller 2		38	3011705	1006294	<b>4.39</b>	169017	155475	<b>0.33</b>	54575	172252	<b>0.15</b>
	31-260508-10.d	Bgr 5		106	2248416	747441	<b>3.27</b>	78541	74665	<b>0.15</b>	12110	34939	<b>0.03</b>
	KR-260508-08.d	KR	BLW	69	532320	175102	<b>0.78</b>	32590	31743	<b>0.06</b>	22557	71605	<b>0.06</b>
	33-260508-11.d	Aster 6		90	2413438	798292	<b>3.51</b>	152167	147791	<b>0.29</b>	19848	59877	<b>0.05</b>
	34-260508-12.d	Aster 1		110	3620360	1163991	<b>5.27</b>	301635	279168	<b>0.58</b>	46922	150502	<b>0.13</b>
27/05/2008	STD-270508-03.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	8547641	2810093		11748211	11141652		11749380	35982039	
	STD-270508-08.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	9591330	3145026		11524416	10916007		11022050	33490859	
	STD-270508-13.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7066581	2302526		10624202	10114499		10727676	32105473	
<b>Standard Mittelwert</b>					<b>8401851</b>	<b>2752548</b>	<b>11.29</b>	<b>11298943</b>	<b>10724053</b>	<b>20.51</b>	<b>11166369</b>	<b>33859457</b>	<b>29.51</b>
<b>Standard STDABW</b>					<b>1268673</b>	<b>424188</b>		<b>594960</b>	<b>539811</b>		<b>525919</b>	<b>1964393</b>	
<b>rel. STDABW [%]</b>					<b>15.10</b>	<b>15.41</b>		<b>5.27</b>	<b>5.03</b>		<b>4.71</b>	<b>5.80</b>	
	03-270508-04.d	Algen		15	2543573	815422	<b>3.42</b>	125958	115346	<b>0.23</b>	31814	82950	<b>0.07</b>
	28-270508-05.d	Bgr		99	1892800	605702	<b>2.54</b>	47784	36537	<b>0.09</b>	5421	33609	<b>0.03</b>

	27-270508-06.d	Boden 3		84	2020826	675907	<b>2.72</b>	58555	53950	<b>0.11</b>	18008	55574	<b>0.05</b>
	30-270508-07.d	Deich PV		18	5839581	1914915	<b>7.85</b>	123106	119465	<b>0.22</b>	38475	118883	<b>0.10</b>
	KR-270508-02.d	KR	BLW	5	661634	213852	<b>0.89</b>	37451	34252	<b>0.07</b>	21472	67528	<b>0.06</b>
	29-270508-09.d	Wiese-PV		3	3467588	1164531	<b>4.66</b>	58948	56202	<b>0.11</b>	38772	117525	<b>0.10</b>
	07-270508-10.d	Watt-Kammer		95	4794825	1546097	<b>6.44</b>	112365	110607	<b>0.20</b>	120338	358170	<b>0.31</b>
	09-270508-11.d	Watt-Bgr		66	14093095	4474293	<b>18.94</b>	210199	181677	<b>0.38</b>	76776	235657	<b>0.21</b>
	02.270508-12.d	Watt-Bgr		105	8898758	2854762	<b>11.96</b>	222479	207544	<b>0.40</b>	42198	131944	<b>0.11</b>
<b>28/05/2008</b>	STD-280508-03.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7354438	2395346		11036256	10461561		10475021	31376045	
	STD-280508-07.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	8221417	2683422		11436946	10837950		10542945	31952454	
	STD-280508-11.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	6875510	2269758		11319017	10763027		9907537	29895587	
		<b>Standard Mittelwert</b>			<b>7483788</b>	<b>2449509</b>	<b>11.29</b>	<b>11264073</b>	<b>10687513</b>	<b>20.51</b>	<b>10308501</b>	<b>31074695</b>	<b>29.51</b>
		<b>Standard STDABW</b>			<b>682213</b>	<b>212084</b>		<b>205918</b>	<b>199233</b>		<b>348902</b>	<b>1061030</b>	
		<b>rel. STDABW [%]</b>			<b>9.12</b>	<b>8.66</b>		<b>1.83</b>	<b>1.86</b>		<b>3.38</b>	<b>3.41</b>	
	KR-280508-02.d	KR	BLW	22	408585	129015	<b>0.62</b>	24688	24010	<b>0.04</b>	18635	52005	<b>0.05</b>
	19-280508-04.d	Boden 3		85	7511576	2415693	<b>11.33</b>	181061	179240	<b>0.33</b>	127640	368354	<b>0.35</b>
	08-280508-05.d	Watt - PV		103	2734598	925009	<b>4.13</b>	69329	63853	<b>0.13</b>	48167	148036	<b>0.14</b>
	01-280508-06.d	Balkon - PV		89	3200848	1020886	<b>4.83</b>	100741	97969	<b>0.18</b>	29274	86797	<b>0.08</b>
	20-280508-08.d	Bgr		13	6282912	2042616	<b>9.48</b>	138258	136706	<b>0.25</b>	58215	166231	<b>0.16</b>
	04-280508-09.d	Watt - PV		77	5529203	1762192	<b>8.34</b>	154694	142367	<b>0.28</b>	63883	180967	<b>0.17</b>
	15-280508-10.d	Boden 3		17	12653776	4125929	<b>19.09</b>	210284	197002	<b>0.38</b>	148900	466877	<b>0.44</b>
<b>29/05/2008</b>	STD-290508-03.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	6272985	2105963		10891304	10378773		9832501	29162487	
	STD-290508-07.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	6272467	2090424		10850488	10282151		9356830	28341776	
	STD-290508-10.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	6418460	2058739		10808303	10245798		11683065	35467287	
		<b>Standard Mittelwert</b>			<b>6321304</b>	<b>2085042</b>	<b>11.29</b>	<b>10850032</b>	<b>10302241</b>	<b>20.51</b>	<b>10290799</b>	<b>30990517</b>	<b>29.51</b>
		<b>Standard STDABW</b>			<b>84140</b>	<b>24068</b>		<b>41502</b>	<b>68726</b>		<b>1228971</b>	<b>3898653</b>	
		<b>rel. STDABW [%]</b>			<b>1.33</b>	<b>1.15</b>		<b>0.38</b>	<b>0.67</b>		<b>11.94</b>	<b>12.58</b>	
	KR-290508-02.d	KR	BLW	15	445726	146859	<b>0.80</b>	34668	35103	<b>0.07</b>	25575	81602	<b>0.08</b>
	12-290508-04.d	Aster 1		43	7691224	2547002	<b>13.74</b>	730842	690532	<b>1.38</b>	91626	269645	<b>0.26</b>
	14-290508-05.d	Queller 2		23	8103300	2670295	<b>14.47</b>	501595	477277	<b>0.95</b>	154013	460363	<b>0.44</b>
	17-290508-06.d	Wiese PV		14	3255647	1070587	<b>5.81</b>	62560	59652	<b>0.12</b>	9872	34069	<b>0.03</b>
	18-290508-08.d	Deich PV		65	2064872	712735	<b>3.69</b>	36859	33666	<b>0.07</b>	18329	55255	<b>0.05</b>
	11-290508-09.d	Alster 6		35	8170393	2642644	<b>14.59</b>	327035	307470	<b>0.62</b>	58442	182091	<b>0.17</b>
	21-290508-11.d	Wiese PV		55	3901916	1318951	<b>6.97</b>	86407	80036	<b>0.16</b>	41635	131438	<b>0.13</b>
	13-290508-12.d	Bgr 5		107	6076149	1945771	<b>10.85</b>	233147	125751	<b>0.44</b>	476934	1420167	<b>1.35</b>
<b>30/05/2008</b>	STD-300508-03.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7652846	2565172		10925623	10382638		10203555	30443671	
	STD-300508-06.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7360246	2414380		11192793	10598878		10257770	30795481	
	STD-300508-08.d	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	45	7243930	2479125		11050359	10340978		10144332	30333575	
		<b>Standard Mittelwert</b>			<b>7419007</b>	<b>2486226</b>	<b>11.29</b>	<b>11056258</b>	<b>10440831</b>	<b>20.51</b>	<b>10201886</b>	<b>30524242</b>	<b>29.51</b>
		<b>Standard STDABW</b>			<b>210696</b>	<b>75646</b>		<b>133683</b>	<b>138448</b>		<b>56737</b>	<b>241264</b>	
		<b>rel. STDABW [%]</b>			<b>2.84</b>	<b>3.04</b>		<b>1.21</b>	<b>1.33</b>		<b>0.56</b>	<b>0.79</b>	
	KR-300508-02.d	KR	BLW	69	420191	133538	<b>0.64</b>	26773	27992	<b>0.05</b>	16827	57921	<b>0.06</b>
	16-300508-04.d	Bgr		49	9241074	2827902	<b>14.06</b>	302210	306713	<b>0.56</b>	89622	280505	<b>0.27</b>
	01-300508-05.d	Watt-Kammer		57	6448107	2072306	<b>9.81</b>	85498	75773	<b>0.16</b>	58654	173897	<b>0.17</b>
	22-300508-07.d	Deich-PV		120	2369083	787219	<b>3.61</b>	58762	56605	<b>0.11</b>	33049	100091	<b>0.10</b>



Probe-Nr. PN02SNK-0508-	Probe	Messwerte			Messwerte korrigiert mit NG auf den Röhrchen			Messwerte korrigiert mit NG in der Kammer			Konzentrationen korrigiert mit NG		
		CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl m [ng]	CH <sub>3</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>3</sub> Cl c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> Br c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I c [ng L <sup>-1</sup> ]
1	Watt - Kammer	9.81	0.16	0.17	9.21	0.12	0.13	13.16	0.17	0.18	3.05	0.04	0.04
2	Watt - Bgr	11.96	0.40	0.11	11.36	0.36	0.07	11.36	0.36	0.07	3.49	0.11	0.02
3	Algen	3.42	0.23	0.07	2.82	0.19	0.03				0.86	0.06	0.01
4	Watt - PV	8.34	0.28	0.17	7.74	0.24	0.13				2.44	0.08	0.04
7	Watt - Kammer	6.44	0.20	0.31	5.84	0.16	0.27	8.55	0.24	0.40	1.98	0.06	0.09
8	Watt - PV	4.13	0.13	0.14	3.53	0.09	0.10				0.99	0.02	0.03
9	Watt - Bgr	18.94	0.38	0.21	18.34	0.34	0.17	18.34	0.34	0.17	5.63	0.10	0.05
10	Algen	5.55	0.11	0.00	4.95	0.07	0.00				1.45	0.02	0.00
11	<i>Aster tripolium</i> 6	14.59	0.62	0.17	13.99	0.58	0.13	26.83	1.11	0.26	4.17	0.17	0.04
12	<i>Aster tripolium</i> 1	13.74	1.38	0.26	13.14	1.34	0.22	23.27	2.38	0.38	3.57	0.36	0.06
13	Bgr 5	10.85	0.44	1.35	10.25	0.40	1.31	19.00	0.74	2.43	3.20	0.12	0.41
14	<i>Salicornia europaea</i> 2	14.47	0.95	0.44	13.87	0.91	0.40	24.57	1.61	0.71	4.19	0.27	0.12
15	Boden 3	19.09	0.38	0.44	18.49	0.34	0.40	33.49	0.62	0.73	5.63	0.10	0.12
16	Bgr	14.06	0.56	0.27	13.46	0.52	0.23	14.62	0.57	0.25	4.49	0.17	0.08
17	Wiese - PV	5.81	0.12	0.03	5.21	0.08	-0.01				1.31	0.02	0.00
18	Deich - PV	3.69	0.07	0.05	3.09	0.03	0.01				0.93	0.01	0.00
19	Boden 3	11.33	0.33	0.35	10.73	0.29	0.31	19.30	0.52	0.56	3.25	0.09	0.09
20	Bgr	9.48	0.25	0.16	8.88	0.21	0.12	10.15	0.24	0.13	3.12	0.07	0.04
21	Wiese - PV	6.97	0.16	0.13	6.37	0.12	0.09				1.63	0.03	0.02
22	Deich - PV	3.61	0.11	0.10	3.01	0.07	0.06				0.92	0.02	0.02
23	Boden 3	4.62	0.13	0.82	4.02	0.09	0.78	7.24	0.16	1.41	1.22	0.03	0.24
24	Bgr	2.73	0.04	0.02	2.13	0.00	-0.02	2.32	0.00	-0.02	0.71	0.00	-0.01
25	Wiese - PV	6.05	0.19	0.08	5.45	0.15	0.04				1.55	0.04	0.01
26	Deich - PV	3.42	0.13	0.02	2.82	0.09	-0.02				0.85	0.03	0.00
27	Boden 3	2.72	0.11	0.05	2.12	0.07	0.01	3.82	0.12	0.02	0.64	0.02	0.00
28	Bgr	2.54	0.09	0.03	1.94	0.05	-0.01	2.25	0.05	-0.01	0.69	0.02	0.00
29	Wiese - PV	4.66	0.11	0.10	4.06	0.07	0.06				1.22	0.02	0.02
30	Deich - PV	7.85	0.22	0.10	7.25	0.18	0.06				2.19	0.06	0.02
31	Bgr 5	3.27	0.15	0.03	2.67	0.11	-0.01	4.80	0.20	-0.02	0.81	0.03	0.00
32	<i>Salicornia europaea</i> 2	4.39	0.33	0.15	3.79	0.29	0.11	11.15	0.84	0.32	1.26	0.09	0.04
33	<i>Aster tripolium</i> 6	3.51	0.29	0.05	2.91	0.25	0.01	5.62	0.49	0.02	0.87	0.08	0.00
34	<i>Aster tripolium</i> 1	5.27	0.58	0.13	4.67	0.54	0.09	8.60	1.00	0.16	1.32	0.15	0.03

Nachweisgrenze (NG)	0.6	0.04	0.04
Bestimmungsgrenze (BG)	1.2	0.08	0.08

< BG      < NG

Statistik	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]				Flussrate-CH <sub>3</sub> Br [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]				Flussrate-CH <sub>3</sub> I [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]			
	Watt	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>	Boden	Watt	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>	Boden	Watt	<i>Aster t.</i>	<i>Salicornia e.</i>	Boden
Mittelwert	-165	285	355	268	-3	21	20	1	3	-14	-7	9
Median	-165	281	355	214	-3	16	20	3	3	-14	-7	6
Stdabw	396	185	185	246	2	16	9	4	2	18	17	10
Stdfehler	280	92	131	123	1	8	6	2	1	9	12	5
Minimalwert	-445	73	225	31	-5	8	14	-4	2	-30	-19	1
Maximalwert	115	506	486	613	-2	44	26	5	4	3	5	24

Probe-Nr. PNO2SNK-0508-	Probe	Röhrchennummer	Datum	Probenahmezeit T [3600 s]	Wetter	Start-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Stop-T <sub>Kammer</sub> [°C]	Durchfluss [L s <sup>-1</sup> ]	Probenahmevolumen [L]	Kammervolumen [L]	Kammerfläche [m <sup>2</sup> ]	Trockengewicht [g]
01	Boden	128	09.09.08	09:45	bewölkt	17.0	19.0	0.001	2.999	12.780	0.071	x
02	<i>Salicornia europaea</i>	130	09.09.08	09:55	bewölkt	18.0	21.0	0.001	2.796	17.750	0.071	112.60
03	<i>Salicornia europaea</i>	122	09.09.08	10:05	bewölkt	18.0	23.0	0.001	2.598	17.750	0.071	157.00
04	Boden	81	09.09.08	11:15	bewölkt	19.0	20.0	0.001	3.409	12.780	0.071	x
05	<i>Salicornia europaea</i>	2	09.09.08	11:20	bewölkt	20.0	23.0	0.001	3.192	17.750	0.071	112.60
06	<i>Salicornia europaea</i>	8	09.09.08	11:25	bewölkt	21.0	27.0	0.001	2.851	17.750	0.071	157.00
07	Boden	97	09.09.08	12:50	bewölkt	21.0	23.0	0.001	3.450	12.780	0.071	x
08	<i>Salicornia europaea</i>	80	09.09.08	13:00	bewölkt	20.0	25.0	0.001	3.325	17.750	0.071	112.60
09	<i>Salicornia europaea</i>	127	09.09.08	13:05	bewölkt	20.0	27.0	0.001	3.193	17.750	0.071	157.00
10	Boden	94	09.09.08	15:00	bewölkt	22.0	26.0	0.001	3.247	12.780	0.071	x
11	<i>Salicornia europaea</i>	107	09.09.08	15:05	bewölkt	22.0	28.0	0.001	3.236	17.750	0.071	112.60
12	<i>Salicornia europaea</i>	96	09.09.08	15:10	bewölkt	25.0	32.0	0.001	3.311	17.750	0.071	157.00
13	Boden	110	09.09.08	16:40	bewölkt	26.0	24.0	0.001	3.572	12.780	0.071	x
14	<i>Salicornia europaea</i>	44	09.09.08	16:45	bewölkt	22.0	26.0	0.001	3.192	17.750	0.071	112.60
15	<i>Salicornia europaea</i>	46	09.09.08	16:50	bewölkt	22.0	27.0	0.001	3.140	17.750	0.071	157.00
16	Boden	92	09.09.08	18:10	bewölkt	23.0	21.0	0.001	3.261	12.780	0.071	x
17	<i>Salicornia europaea</i>	121	09.09.08	18:15	bewölkt	21.0	21.0	0.001	3.117	17.750	0.071	112.60
18	<i>Salicornia europaea</i>	106	09.09.08	18:20	bewölkt	20.0	20.0	0.001	3.619	17.750	0.071	157.00
19	Boden	129	09.09.08	21:50	bewölkt	15.0	15.0	0.001	3.308	12.780	0.071	x
20	<i>Salicornia europaea</i>	119	09.09.08	21:55	bewölkt	15.0	15.0	0.001	3.157	17.750	0.071	112.60
21	<i>Salicornia europaea</i>	34	09.09.08	22:00	bewölkt	13.0	14.0	0.001	3.224	17.750	0.071	157.00
22	Boden	105	09.09.08	23:20	bewölkt	15.0	14.0	0.001	3.122	12.780	0.071	x
23	<i>Salicornia europaea</i>	20	09.09.08	23:30	bewölkt	15.0	15.0	0.001	2.949	17.750	0.071	112.60
24	<i>Salicornia europaea</i>	86	09.09.08	23:35	bewölkt	14.0	13.0	0.001	3.253	17.750	0.071	157.00
25	Boden	102	10.09.08	10:15	bewölkt	19.0	20.0	0.001	3.355	12.780	0.071	x
26	<i>Salicornia europaea</i>	39	10.09.08	10:25	bewölkt	20.0	25.0	0.001	3.900	17.750	0.071	112.60
27	<i>Salicornia europaea</i>	112	10.09.08	10:30	bewölkt	20.0	24.0	0.001	3.915	17.750	0.071	157.00
28	Boden	114	10.09.08	11:40	bewölkt	24.0	26.0	0.001	3.511	12.780	0.071	x
29	<i>Salicornia europaea</i>	125	10.09.08	11:50	bewölkt	23.0	30.0	0.001	3.493	17.750	0.071	112.60
30	<i>Salicornia europaea</i>	103	10.09.08	11:55	bewölkt	23.0	28.0	0.001	3.431	17.750	0.071	157.00
31	<i>Halimione</i>	82	10.09.08	13:35	heiter	23.0	26.0	0.001	3.461	18.460	0.071	67.90
32	<i>Halimione</i>	101	10.09.08	13:45	heiter	23.0	28.0	0.001	3.533	18.460	0.071	67.90
33	<i>Aster tripolium</i>	55	10.09.08	13:55	heiter	24.0	26.0	0.001	3.359	19.170	0.071	125.60
34	<i>Aster tripolium</i>	124	10.09.08	14:05	heiter	20.0	21.0	0.001	3.312	19.170	0.071	125.60
35	<i>Spartina anglica</i>	68	10.09.08	15:30	heiter	21.0	23.0	0.001	3.438	14.910	0.071	128.60
36	<i>Spartina anglica</i>	23	10.09.08	15:30	heiter	24.0	28.0	0.001	3.754	14.910	0.071	128.60
37	<i>Puccinellia maritima</i>	85	10.09.08	15:50	heiter	22.0	26.0	0.001	3.368	18.460	0.071	41.30
38	<i>Puccinellia maritima</i>	5	10.09.08	16:00	heiter	23.0	27.0	0.001	2.841	18.460	0.071	41.30

Isotopen

Anhang - Tabelle 22: Messprotokoll der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008.

Probenahme im Sönke-Nissen-Koog vom 08.09.- 10.09.2008

Standards: a x µL injiziert  
 c (CH<sub>3</sub>Cl) [ng/µL] = 0.2258 +/- 3%  
 c (CH<sub>3</sub>Br) [ng/µL] = 0.4101 +/- 2 %  
 c (CH<sub>3</sub>I) [ng/µL] = 0.5901 +/- 5 %

X = Cl, Br, I  
 kond. u. i. F. = konditioniert und im Feld  
 alle Flächen über EIC manuell integriert

Daten: Laborbuch 3 und Agilent µ-ECD (1/2008), PN02-SNK-0908-; Magnetband RRZ; PC Raum 1017 Arbeitsplatz Stephan E:\ChemStationDATA\DATA\...

Datum	PNO2SNK-0908-	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>2</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>2</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)		
					A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]
10.09.2008	STD-100908-3	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	7	8703122	2794608		57546780	54360939		56744530	167117152	
GC/MSD	STD-100908-4	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	7	8673091	2654366		56070782	53537087		55524910	163090331	
	STD-100908-2	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	7	29690803	9843284		60083279	56472208		57180194	167289963	
	STD-100908-8	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	7	35931126	12210475		48709371	46171183		64592020	190463331	
	STD-100908-9	Standard	50 µL CH <sub>3</sub> X	7	36794182	12278488		62919222	59612341		65082168	190901901	
			Standard Mittelwert		34138704	11444082	11.29	57065887	54030752	20.51	59824764	175772536	29.51
			Standard STDABW		3876091	1386749		5348342	4980974		4618911	13715185	
			rel. STDABW [%]		11.35	12.12		9.37	9.22		7.72	7.80	
	SNK0908-80-10	Queller	13 Uhr	80	5019031	1637165	1.66	1901510	1789872	0.68	1157065	3462764	0.58
	ER-100908-1	ER	BLW	7	385539	54376	0.13	123204	107976	0.04		80649	0.01
	ER-090908-01	ER	BLW	7	58791	17949	0.02			0.00			0.00
	ER-140908-1	ER	BLW	7	205415	63724	0.07	171455	169733	0.06	24955	71756	0.01
	ER-140908-6	ER	BLW	7	166755	56113	0.06	71106	81043	0.03			0.00
	ER-150908-1	ER	BLW	7	10972		0.00	492615	474347	0.18	98529	250397	0.04
	ER-180908	ER	BLW	7			0.00			0.00			0.00
							Mittelwert			0.05			0.01
							Standardabweichung			0.07			0.02
				GC/MSD	N=6	Nachweisgrenze (NG)	0.11			0.15			0.04
					f=5	Bestimmungsgrenze (BG)	0.22			0.30			0.08
					tfa=2.015								
Datum	PNO2SNK-0908-	Probe	Bemerkung	Röhrchen	Chlormethan (CH <sub>2</sub> Cl)			Brommethan (CH <sub>2</sub> Br)			Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)		
					RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]	RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]	RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]
29.09.2008	STD-290908-02	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	115	7.179	12675656		9.276	2903903757		11.898	1223115208	
ECD	STD-290908-03	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	115	7.184	13384777		9.28	3070805266		11.902	1258881358	
	STD-290908-04	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	115	7.184	12874184		9.282	3113399990		11.908	1171078591	
	STD-290908-09	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	115	7.222	10933867		9.3	2319846907		11.899	1214522085	
	STD-290908-17	Standard	20 µL CH <sub>3</sub> X	129	7.216	8981030		9.29	1821924237		11.86	84115371.00	
			Standard Mittelwert			12467121	4.52		2851988980	8.20		1216899311	11.80
			Standard STDABW			1064917			366099537			36084712	
			rel. STDABW [%]			8.54			12.84			2.97	
	ER-290908-01	empty run		115	7.18	1496118	0.54	9.27	13003938	0.04	11.89	822634344	7.98
	A-06-72-290908-05		Atmosphäre 1:00	72	7.086	394023	0.14	9.276	85036	0.00	11.835	432641859	4.20



Standard STDABW					772360			40755503			58324301		
rel. STDABW [%]					6.32			1.61			12.85		
	ER-021008-01	empty run		129	7.146	1613390	0.60	9.205	5587272	0.02	11.688	462447417	12.02
	KR-124-021008-05	cond/ 320°C/ 4.5h		124	7.141	3220357	1.19	9.205	10743021	0.03	11.688	1300680281	33.81
	KR-40-021008-06	cond/ 320°C/ 4.5h		40	7.142	5805658	2.15	9.204	12499245	0.04	11.687	1348278130	35.05
	KR-80-021008-07	cond/ 320°C/ 4.5h		80	7.101	4107126	1.52	9.168	12133377	0.04	11.639	1369300093	35.60
Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)					Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)					Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)			
Datum	PNO2SNK-0908-	Probe	Bemerkung	Röhrchen	A m/z 50 [FE]	A m/z 52 [FE]	m [ng]	A m/z 94 [FE]	A m/z 96 [FE]	m [ng]	A m/z 127 [FE]	A m/z 142 [FE]	m [ng]
20.10.2008	STD-201008-3	Standard	100 µL CH <sub>3</sub> X	115	12643218	4227825		24926096	23626035		29323725	85605336	
GC/MSD	STD-201008-4	Standard	100 µL CH <sub>3</sub> X	115	12936164	4358299		20878943	19696578		28224507	81802321	
	STD-201008-5	Standard	100 µL CH <sub>3</sub> X	115	13165167	4428613		21553575	20437701		28193497	85381205	
Standard Mittelwert					12914850	4338246	22.58	22452871	21253438	41.01	28580576	84262954	59.01
Standard STDABW					261626	101885		2168274	2087876		643772	2133915	
rel. STDABW [%]					2.03	2.35		9.66	9.82		2.25	2.53	
	tube130-06	Queller 9:55		130	4014667	1349721	7.02	1837199	1748648	3.36	317075	893396	0.63
	tube62-07	Atmosphäre 9:55		62	0	0	0.00	0	0	0.00	0	0	0.00
	tube122-08	Queller 10:05		122	4494482	1477065	7.86	4002099	3797066	7.31	706404	2027973	1.42
	tube128-09	Boden 9:45		128	2568931	848851	4.49	56469	53338	0.10	31110	87436	0.06
Chlormethan (CH <sub>3</sub> Cl)					Brommethan (CH <sub>3</sub> Br)					Iodmethan (CH <sub>3</sub> I)			
Datum	PNO2SNK-0508-	Probe	Bemerkung	Röhrchen	RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]	RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]	RT ECD [FE]	A [FE]	m [ng]
Berchnung der Nachweißgrenze und der Bestimmungsgrenze (siehe Methodenteil)													
	ER-021008-01	empty run		129	7.146	1613390	0.60	9.205	5587272	0.02	11.688	462447417	12.02
	KR-124-021008-05	cond/ 320°C/ 4.5h		124	7.141	3220357	1.19	9.205	10743021	0.03	11.688	1300680281	33.81
	KR-40-021008-06	cond/ 320°C/ 4.5h		40	7.142	5805658	2.15	9.204	12499245	0.04	11.687	1348278130	35.05
	KR-80-021008-07	cond/ 320°C/ 4.5h		80	7.101	4107126	1.52	9.168	12133377	0.04	11.639	1369300093	35.60
	ER-011008-01	empty run		129	7.154	236705	0.11	9.223	3228884	0.01	11.765	112315837	14.87
	ER-300908-01	empty run		129				9.287	1035974	0.00	11.858	83312514	1.41
	ER-290908-08	empty run		115	7.247	4171181	1.51	9.333	34195320	0.10	11.942	2254404839	21.86
	ER-290908-10	empty run		115	7.216	443885	0.16	9.302	5421747	0.02	11.901	293873690	2.85
	ER-290908-01	empty run		115	7.18	1496118	0.54	9.27	13003938	0.04	11.89	822634344	7.98
Mittelwert							0.97			0.03			18.38
Standardabweichung							0.73			0.03			13.76
				ECD	N=9	Nachweisgrenze (NG)	1.43			0.06			26.98
					f=8	Bestimmungsgrenze (BG)	2.86			0.12			53.96
					tfa=1.860								

Die orange markierten Standards wurde zur Berechnung nicht mit ein bezogen, weil sie Ausreißer sind.

Sehr schwankende Standardwerte, daher nicht auswertbar.

Probe-Nr. PNO2SNK-0908-	Probe	Messwerte			Messwerte korrigiert mit NG auf den Röhrchen			Konzentrationen korrigiert mit NG			δ <sup>13</sup> C		
		CH <sub>2</sub> Cl m [ng]	CH <sub>2</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>2</sub> Cl m [ng]	CH <sub>2</sub> Br m [ng]	CH <sub>3</sub> I m [ng]	CH <sub>2</sub> Cl c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>2</sub> Br c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>3</sub> I c [ng L <sup>-1</sup> ]	CH <sub>2</sub> Cl [‰] V-PDB	CH <sub>2</sub> Br [‰] V-PDB	CH <sub>3</sub> I [‰] V-PDB
01	Boden	6.00	0.10	0.06	4.38	-0.05	0.02	1.46	-0.02	0.01			
02	<i>Salicornia europaea</i>	7.02	3.36	0.63	6.91	3.21	0.59	2.47	1.15	0.21			
03	<i>Salicornia europaea</i>	7.86	7.31	1.42	7.75	7.16	1.38	2.98	2.76	0.53			
04	Boden										-38.9		
05	<i>Salicornia europaea</i>										-63.1	-78.3	-84.7
06	<i>Salicornia europaea</i>										-72.6	-90.6	-86.9
07	Boden	2.96	0.14		1.53	0.08		0.44	0.02				
08	<i>Salicornia europaea</i>	1.66	0.68	0.58	1.55	0.53	0.54	0.47	0.16	0.16			
09	<i>Salicornia europaea</i>	4.47	3.44		3.04	3.38		0.95	1.06				
10	Boden										-40		
11	<i>Salicornia europaea</i>												
12	<i>Salicornia europaea</i>										-89.2	-69.2	-63.3
13	Boden	2.56	0.15		1.13	0.09		0.32	0.03				
14	<i>Salicornia europaea</i>	8.76	6.76		7.33	6.70		2.30	2.10				
15	<i>Salicornia europaea</i>	3.95	3.71		2.52	3.65		0.80	1.16				
16	Boden										-42.2		
17	<i>Salicornia europaea</i>										-62.1	-77.4	-55.8
18	<i>Salicornia europaea</i>										-65.4	-78.2	-51.6
19	Boden	3.20	0.10		1.77	0.04		0.54	0.01				
20	<i>Salicornia europaea</i>	1.38	2.80		-0.05	2.74		-0.02	0.87				
21	<i>Salicornia europaea</i>	6.18	2.99		4.75	2.93		1.47	0.91				
22	Boden										-32.6		
23	<i>Salicornia europaea</i>										-52.3	-64.9	-61.2
24	<i>Salicornia europaea</i>										-51.7	-71.3	-60.8
25	Boden	2.83	0.00		1.40	-0.06		0.42	-0.02				
26	<i>Salicornia europaea</i>	3.23	0.57		1.80	0.51		0.46	0.13				
27	<i>Salicornia europaea</i>	3.14	3.93		1.71	3.87		0.44	0.99				
28	Boden										-38.5		
29	<i>Salicornia europaea</i>										-69.2	-86.6	-58.7
30	<i>Salicornia europaea</i>										-68.5	-85.1	-70.8
31	<i>Halimione</i>	6.69	4.23		5.26	4.17		1.52	1.20				
32	<i>Halimione</i>										-60.8	-55.2	-48.9
33	<i>Aster tripolium</i>	2.56	0.62		1.13	0.56		0.34	0.17				
34	<i>Aster tripolium</i>										-42.1		
35	<i>Spartina anglica</i>	5.63	0.17		4.20	0.11		1.22	0.03				
36	<i>Spartina anglica</i>										-57.9	-52.2	-31.3
37	<i>Puccinellia maritima</i>	3.38	1.31		1.95	1.25		0.58	0.37				
38	<i>Puccinellia maritima</i>										-62.6	-55.9	-47.9

ECD	Nachweisgrenze (NG)	1.43	0.06	26.98
	Bestimmungsgrenze (BG)	2.86	0.12	53.96
GC/MSD	Nachweisgrenze (NG)	0.11	0.15	0.04
	Bestimmungsgrenze (BG)	0.22	0.3	0.08

Isotopen < BG < NG

Statistik	<i>Salicornia europaea</i> [pmol 0.016m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> ]		
	Flussrate-CH <sub>3</sub> Cl	Flussrate-CH <sub>3</sub> Br	Flussrate-CH <sub>3</sub> I
Mittelwert	51	36	4
Median	43	34	4
Stdabw	42	23	0
Stdfehler	13	7	0
Minimalwert	0	5	4
Maximalwert	145	75	4

**Anhang - Tabelle 25:** Atmosphärenmessung – Probenahmeprotokoll und  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte für  $\text{CH}_3\text{Cl}$  der Feldkampagne vom 08. September 2008 bis zum 10. September 2008. 163

Probe-Nr. PNO2SNK-0908-	Probe	Röhrchen-Nr.	Datum	Probenahmezeit T [3600 s]	Probenahmenvolumen [L]	$\delta^{13}\text{C}$ $\text{CH}_3\text{Cl}$ [‰] V-PDB
a01	Atmosphäre	74	09.09.08	09:55	11.488	-24.5
a03	Atmosphäre	69	09.09.08	09:55	10.889	-37.2
a04	Atmosphäre	118	09.09.08	11:20	17.587	-30.3
a05	Atmosphäre	183	09.09.08	10:30	19.562	-29.2
a07	Atmosphäre	113	09.09.08	14:30	14.83	-36
a08	Atmosphäre	63	09.09.08	14:30	14.888	-30.8
a10	Atmosphäre	51	09.09.08	18:00	12.409	-35.6
a11	Atmosphäre	115	09.09.08	18:00	13.214	-32.6
a13	Atmosphäre	32	09.09.08	23:05	14.25	-33.6
a14	Atmosphäre	89	09.09.08	23:05	18.305	-34.7
a16	Atmosphäre	139	10.09.08	11:05	13.989	-28.2
a17	Atmosphäre	109	10.09.08	11:05	11.951	-32.3
a19	Atmosphäre	40	10.09.08	13:00	13.62	-42.7
a21	Atmosphäre	50	10.09.08	15:30	17.298	-35.1

Anhang - Tabelle 26: Probenahmeprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

Probe-Nr.	Art	Beprobungsvolumen [dm <sup>3</sup> ] Kammervolumen	Inkubationszeit [min]	Pumpzeit [min]	Delta Durchfluss [dm <sup>3</sup> ] Probenvolumen	Trockengewicht [g]
PN01Mau/0907-						
1	Avicennia africana, PF	66,32	120,00	60,00	2,70	296,32
2	Avicennia africana, BLW	65,54	120,00	60,00	2,75	
3	Salicornia sp., PF	5,94	120,00	60,00	2,99	24,12
4	Salicornia sp., BLW	5,78	120,00	60,00	2,66	
5	Avicennia africana, PF	66,32	120,00	60,00	2,99	296,32
6	Avicennia africana, BLW	65,54	120,00	60,00	2,71	
7	Suaeda fruticosa, PF	49,54	120,00	60,00	2,72	70,90
8	Suaeda fruticosa, BLW	49,54	120,00	60,00	3,05	
9	Sesuvium portulacastrum, PF	4,32	120,00	60,00	3,05	25,18
10	Sesuvium portulacastrum, BLW	4,32	120,00	60,00	3,17	
11	Sesuvium portulacastrum, PF	4,32	120,00	60,00	2,74	25,18
12	Sesuvium portulacastrum, BLW	4,32	120,00	60,00	2,99	
13	Suaeda fruticosa, BLW	49,54	120,00	60,00	3,04	
14	Suaeda fruticosa, PF	49,54	120,00	60,00	2,81	70,90
15	Arthrocnemum macrostachyum, PF	73,67	120,00	60,00	2,72	155,22
16	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	73,67	120,00	60,00	2,83	
17	PV 2,0 m		0,00	60,00	2,76	
18	PV 0,5 m		0,00	60,00	2,96	
19	Arthrocnemum macrostachyum, PF	73,67	120,00	60,00	2,75	155,22
20	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	73,67	120,00	60,00	2,74	
21	PV 0,5 m		0,00	60,00	2,86	
22	PV 2,0 m		0,00	60,00	2,70	
23	Zygophyllum waterlotii, PF	64,84	120,00	60,00	2,74	84,24
24	Zygophyllum waterlotii, BLW	65,90	120,00	60,00	2,49	
25	PV 2,09 m	0,00	0,00	60,00	3,07	
26	PV 0,5 m	0,00	0,00	60,00	2,66	
27	Sesuvium portulacastrum 1, Langzeitink.	4,15	379,80	60,00	2,83	16,50
28	Sesuvium portulacastrum 2, Langzeitink.	4,07	375,00	60,00	3,21	28,44
29	Zygophyllum waterlotii, PF	64,84	120,00	60,00	2,16	84,24
30	Zygophyllum waterlotii, BLW	65,90	120,00	60,00	3,77	
31	PV 2,09 m	0,00	0,00	60,00	2,76	
32	PV 0,5 m	0,00	0,00	60,00	2,67	
33	Traganum moquinii, PF	65,90	120,00	60,00	2,60	89,03
34	Traganum moquinii, BLW	68,37	120,00	60,00	3,04	
35	Zygophyllum waterlotii, PF	4,32	120,00	60,00	3,01	19,73
36	Zygophyllum waterlotii, BLW	4,23	120,00	60,00	1,77	
37	PV 0,73 m	0,00	0,00	60,00	3,26	
38	PV 2,23 m	0,00	0,00	60,00	2,63	
39	Euphorbia balsamifera, PF Langzeitink.	#WERT!	495,00	60,00	3,09	-
40	Traganum moquinii, PF	65,90	120,00	60,00	2,73	89,03
44	Traganum moquinii, BLW	68,37	120,00	60,00	0,00	
42	Zygophyllum waterlotii, PF	4,32	120,00	60,00	3,15	19,73
43	Zygophyllum waterlotii, BLW	4,23	120,00	60,00	2,71	
44	PV 2,23 m	0,00	0,00	60,00	2,98	
45	PV 0,73 m	0,00	0,00	60,00	2,66	
46	Traganum moquini, BLW	68,37	120,00	60,00	2,79	
47	PV 2,19 m	0,00	0,00	60,00	2,65	
48	PV 0,61 m	0,00	0,00	60,00	2,86	
49	Suaeda fruticosa, PF	4,15	120,00	60,00	2,68	12,17
50	Suaeda fruticosa, BLW	4,23	120,00	60,00	2,96	
51	PV 2,19 m 10:00	0,00	0,00	60,00	2,67	
52	PV 0,61 m 10:00	0,00	0,00	60,00	2,99	
53	PV 2,19 m 12:00	0,00	0,00	60,00	2,71	

Anhang - Tabelle 26: Probenahmeprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

54	PV 0,61 m 12:00	0,00	0,00	60,00	2,89	
55	PV 2,19 m 14:00	0,00	0,00	60,00	2,74	
56	PV 0,61 m 14:00	0,00	0,00	60,00	3,04	
57	PV 2,19 m 16:00	0,00	0,00	60,00	2,86	
58	PV 0,61 m 16:00	0,00	0,00	60,00	3,07	
59	PV 2,19 m 18:00	0,00	0,00	60,00	2,81	
60	PV 0,63 m 18:00	0,00	0,00	60,00	2,71	
61	Suaeda fruticosa, PF	3,26	120,00	60,00	2,59	12,17
62	Suaeda fruticosa, BLW	3,26	120,00	60,00	2,88	
63	Suaeda fruticosa, PF	3,26	120,00	60,00	2,69	12,17
64	Suaeda fruticosa, BLW	3,26	120,00	60,00	3,04	
65	PV 2,22 m 8:15	0,00	0,00	60,00	3,21	
66	PV 0,635 m 8:15	0,00	0,00	60,00	3,09	
67	Spartina maritima, PF	72,26	120,00	60,00	2,70	16,63
68	Spartina maritima, BLW	68,02	120,00	60,00	1,28	
69	PV 2,22 m 10:15	0,00	0,00	60,00	2,75	
70	PV 0,635 m 10:15	0,00	0,00	60,00	2,96	
71	PV 2,22 m 12:15	0,00	0,00	60,00	2,94	
72	PV 0,635 m 12:15	0,00	0,00	60,00	3,15	
73	Avicennia africana, PF	87,14	120,00	60,00	3,26	381,91
74	Avicennia africana, BLW	71,55	120,00	60,00	3,00	
75	Avicennia africana, PF	87,14	120,00	60,00	3,06	381,91
76	Avicennia africana, BLW	71,55	120,00	60,00	2,69	
77	PV 2,12 m 11:00	0,00	0,00	60,00	2,79	
78	PV 0,52 m 11:00	0,00	0,00	60,00	2,72	
79	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	4,32	120,00	60,00	2,70	48,27
80	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	3,99	120,00	60,00	2,88	
81	PV 2,12 m 15:00	0,00	0,00	60,00	2,79	
82	PV 0,52 m 15:00	0,00	0,00	60,00	2,68	
83	Sesuvium portulacastrum, PF, 15:00	4,32	120,00	60,00	2,57	48,27
84	Sesuvium portulacastrum, BLW, 15:00	3,99	120,00	60,00	3,08	
85	PV 2,12 m 19:00	0,00	0,00	60,00	3,00	
86	PV 0,52 m 19:00	0,00	0,00	60,00	2,98	
87	Sesuvium portulacastrum, PF, 19:00	4,32	120,00	60,00	2,70	48,27
88	Sesuvium portulacastrum, BLW, 19:00	3,99	120,00	60,00	3,07	
89	PV 2,12 m 23:00	0,00	0,00	60,00	2,87	
90	PV 0,52 m 23:00	0,00	0,00	60,00	2,85	
91	Sesuvium portulacastrum, PF, 23:00	4,32	120,00	60,00	2,71	48,27
92	Sesuvium portulacastrum, BLW, 23:00	3,99	120,00	60,00	3,00	
93	PV 2,12 m 3:00	0,00	0,00	60,00	2,96	
94	PV 0,52 m 3:00	0,00	0,00	60,00	2,95	
95	Sesuvium portulacastrum, PF, 3:00	4,32	120,00	60,00	2,70	48,27
96	Sesuvium portulacastrum, BLW, 3:00	3,99	120,00	60,00	3,62	
97	PV 2,12 m 7:00	0,00	0,00	60,00	2,99	
98	PV 0,52 m 7:00	0,00	0,00	60,00	2,98	
99	Sesuvium portulacastrum, PF, 7:00	4,32	120,00	60,00	2,65	48,27
100	Sesuvium portulacastrum, BLW, 7:00	3,99	120,00	60,00	3,26	
101	PV 2,12 m 11:00	0,00	0,00	60,00	2,99	
102	PV 0,52 m 11:00	0,00	0,00	60,00	2,97	
103	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	4,32	120,00	60,00	5,70	48,27
104	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	3,99	120,00	60,00	3,03	

Anhang - Tabelle 27: Messprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretaniaen.

Probe-Nr.	Art	Fläche (CH <sub>3</sub> Cl) m/z 50	Fläche (CH <sub>3</sub> Cl) m/z 52	Fläche (CH <sub>3</sub> Br) m/z 94	Fläche (CH <sub>3</sub> Br) m/z 96	Fläche (CH <sub>3</sub> I) m/z 127	Fläche (CH <sub>3</sub> I) m/z 142
PN01Mau/0907-							
1	Avicennia africana, PF	11385415	3702910	299303	271162	184323	562727
2	Avicennia africana, BLW	6219591	1740936	157761	127557	120100	363581
3	Salicornia sp., PF	78249352	24513511	63700131	59988776	6214090	18953658
4	Salicornia sp., BLW	7809757	2467660	218584	189431	316634	369216
5	Avicennia africana, PF	20951739	6837650	365672	335135	81568	248561
6	Avicennia africana, BLW	6327453	2125895	138580	132718	100720	305778
7	Suaeda fruticosa, PF	18132485	5963487	14581460	13817092	926443	2849408
8	Suaeda fruticosa, BLW	2759543	925047	140928	129454	194867	591091
9	Sesuvium portulacastrum, PF						
10	Sesuvium portulacastrum, BLW						
11	Sesuvium portulacastrum, PF						
12	Sesuvium portulacastrum, BLW						
13	Suaeda fruticosa, BLW	5323519	1719058	165559	144276	163114	492973
14	Suaeda fruticosa, PF	12152368	3904098	8033045	7697375	964638	3180453
15	Arthrocnemum macrostachyum, PF	23560583	6776962	3614681	3391699	373774	1145403
16	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	8287512	2662594	154127	147496	183581	536224
17	PV 2,0 m	2723918	877747	55137	50501	61880	190802
18	PV 0,5 m	3569588	1193203	55040	40809	41220	140206
19	Arthrocnemum macrostachyum, PF	39298980	12537882	150813	141134	69490	213194
20	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	7097503	2262612	202163	200323	143622	424745
21	PV 0,5 m						
22	PV 2,0 m						
23	Zygophyllum waterlotii, PF	5836204	2022712	216070	212023	78637	247792
24	Zygophyllum waterlotii, BLW	1126374	405416	107834	107002	95963	307442
25	PV 2,09 m	2795368	884747	131220	121245	128706	403619
26	PV 0,5 m	3619820	1182770	146034	131994	123681	398428
27	Sesuvium portulacastrum 1, Langzeitink.						
28	Sesuvium portulacastrum 2, Langzeitink.						
29	Zygophyllum waterlotii, PF	10814155	3520437	209088	206759	150659	448875
30	Zygophyllum waterlotii, BLW	1855605	596079	52439	62047	41709	130024
31	PV 2,09 m	3319813	1075528	134585	111381	138480	427159
32	PV 0,5 m	4988730	1620296	123076	131475	132633	414933
33	Traganum moquinii, PF	1072800	356418	384702	333655	158179	481497
34	Traganum moquinii, BLW	1691870	571668	49116	48618	40033	130456
35	Zygophyllum waterlotii, PF	11486850	3819463	168623	174482	135997	417207
36	Zygophyllum waterlotii, BLW	1716351	547013	94457	90589	95805	283670
37	PV 0,73 m	2397307	784476	127944	125983	98870	335926
38	PV 2,23 m	1970943	645924	37342	34816	29659	96400
39	Euphorbia balsamifera, PF Langzeitink.						
40	Traganum moquinii, PF	6749761	2253811	147345	137289	119215	363252
44	Traganum moquinii, BLW						
42	Zygophyllum waterlotii, PF	18172938	5972978	185526	176540	174611	529873
43	Zygophyllum waterlotii, BLW	2527423	814516	103279	110418	123092	374000
44	PV 2,23 m	2136327	696270	148762	129340	120736	330714
45	PV 0,73 m	3383175	1098837	267413	262343	105975	327160
46	Traganum moquinii, BLW	1939439	657734	84848	88702	74524	224411
47	PV 2,19 m	3718132	1207132	260426	257469	209901	697150
48	PV 0,61 m	1993476	637749	134167	132066	101394	308373
49	Suaeda fruticosa, PF						
50	Suaeda fruticosa, BLW						
51	PV 2,19 m 10:00	2929230	940820	190269	179178	228984	680940
52	PV 0,61 m 10:00	3030669	1036930	193380	180550	94087	289427
53	PV 2,19 m 12:00	1486529	422737	43816	39649	44733	134912

Anhang - Tabelle 27: Messprotokoll der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

54	PV 0,61 m 12:00	2352826	767768	26083	27673	34384	91923
55	PV 2,19 m 14:00	2238990	726586	77047	70388	89452	259048
56	PV 0,61 m 14:00	2311557	748179	55103	45874	38168	120277
57	PV 2,19 m 16:00	1436946	475773	24312	24876	22355	80288
58	PV 0,61 m 16:00	3111970	1020615	78486	73038	75266	225103
59	PV 2,19 m 18:00	2503426	833624	91161	86371	31904	99662
60	PV 0,63 m 18:00	4493032	1456583	160911	152033	138422	438093
61	Suaeda fruticosa, PF	9223102	2944468	6656863	6199049	1345273	4263385
62	Suaeda fruticosa, BLW						
63	Suaeda fruticosa, PF						
64	Suaeda fruticosa, BLW						
65	PV 2,22 m 8:15	2920042	957378	102427	106367	46254	158292
66	PV 0,635 m 8:15	1938448	642064	43382	46305	35466	110955
67	Spartina maritima, PF	5151876	1644936	181566	175299	128086	384377
68	Spartina maritima, BLW	1791044	597341	36853	40641	25288	87930
69	PV 2,22 m 10:15	3739284	1190786	94902	97069	85673	262025
70	PV 0,635 m 10:15	4588673	1495761	182063	174820	134606	403518
71	PV 2,22 m 12:15	4077783	1301579	190450	180318	142677	441207
72	PV 0,635 m 12:15	3397621	1076198	145963	147983	123717	388789
73	Avicennia africana, PF						
74	Avicennia africana, BLW						
75	Avicennia africana, PF						
76	Avicennia africana, BLW						
77	PV 2,12 m 11:00	2905398	1017480	143737	120679	78179	251371
78	PV 0,52 m 11:00	4915930	1692129	760612	714320	106099	356573
79	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	18749669	6157716	1124578	1111407	175169	524323
80	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	7445000	2474123	428623	411292	259495	782993
81	PV 2,12 m 15:00	5272565	1688613	306723	268879	235708	704444
82	PV 0,52 m 15:00	2629752	776876	244582	199819	178583	564885
83	Sesuvium portulacastrum, PF, 15:00	43754084	14414146	1798545	1631818	110636	353226
84	Sesuvium portulacastrum, BLW, 15:00	8020557	2615772	530924	503794	159220	478306
85	PV 2,12 m 19:00	3138684	1036179	44640	37523	31772	89273
86	PV 0,52 m 19:00	2811290	930943			21452	77489
87	Sesuvium portulacastrum, PF, 19:00	15297629	4405490	798842	797591	91437	263987
88	Sesuvium portulacastrum, BLW, 19:00	4487367	1412600	107478	81132	64214	211994
89	PV 2,12 m 23:00	4737502	1454039	142033	149753	181454	610354
90	PV 0,52 m 23:00	3812619	1192634	120614	130441	131532	373648
91	Sesuvium portulacastrum, PF, 23:00	5925220	1902550	178441	157441	76732	221307
92	Sesuvium portulacastrum, BLW, 23:00	4150238	1313386	72990	68554	39572	145320
93	PV 2,12 m 3:00	3963623	1323376	94646	89735	115959	386848
94	PV 0,52 m 3:00	4695995	1511428	106716	115073	92157	312450
95	Sesuvium portulacastrum, PF, 3:00	10482777	3416478	1088193	1026314	213698	664958
96	Sesuvium portulacastrum, BLW, 3:00	2555947	815235	20553	23745	28712	999935
97	PV 2,12 m 7:00	1821547	577953	20027	24085	24192	85122
98	PV 0,52 m 7:00	2141083	684608	20723	18728	18359	62369
99	Sesuvium portulacastrum, PF, 7:00	7552517	2438833	834582	881854	145250	449781
100	Sesuvium portulacastrum, BLW, 7:00	2419328	759074	19979	24154	25293	78805
101	PV 2,12 m 11:00	2364359	738422	96073	92459	162855	495475
102	PV 0,52 m 11:00	1571766	458526	34719	32356	30908	102641
103	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	9987072	3282854	482628	458603	123847	372517
104	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	6893989	2260097	264751	193123	243350	732189

Anhang - Tabelle 28: Ergebnisse der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

Probe-Nr.	Art	Menge auf dem Röhrchen (CH <sub>3</sub> Cl) [ng]	Menge auf dem Röhrchen (CH <sub>3</sub> Br) [ng]	Menge auf dem Röhrchen (CH <sub>3</sub> I) [ng]	Menge auf dem Röhrchen mit NG korrigiert (CH <sub>3</sub> Cl) [ng]	Menge auf dem Röhrchen mit NG korrigiert (CH <sub>3</sub> Br) [ng]	Menge auf dem Röhrchen mit NG korrigiert (CH <sub>3</sub> I) [ng]
PN01Mau/0907-							
1	Avicennia africana, PF	11,89	0,34	0,33	11,59	0,18	0,21
2	Avicennia africana, BLW	6,27	0,17	0,22	5,97	0,01	0,10
3	Salicornia sp., PF	81,00	72,92	11,21	80,70	72,76	11,09
4	Salicornia sp., BLW	8,10	0,24	0,31	7,80	0,08	0,19
5	Avicennia africana, PF	21,90	0,41	0,15	21,60	0,25	0,03
6	Avicennia africana, BLW	6,66	0,16	0,18	6,36	0,00	0,06
7	Suaeda fruticosa, PF	20,99	18,40	1,79	20,69	18,24	1,67
8	Suaeda fruticosa, BLW	3,21	0,18	0,37	2,91	0,02	0,25
9	Sesuvium portulacastrum, PF						
10	Sesuvium portulacastrum, BLW						
11	Sesuvium portulacastrum, PF						
12	Sesuvium portulacastrum, BLW						
13	Suaeda fruticosa, BLW	8,84	0,28	0,41	8,54	0,12	0,29
14	Suaeda fruticosa, PF	15,74	11,20	2,14	15,44	11,04	2,02
15	Arthrocnemum macrostachyum, PF	29,75	4,99	0,78	29,45	4,83	0,66
16	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	13,75	0,28	0,45	13,45	0,12	0,33
17	PV 2,0 m	3,63	0,08	0,14	3,33	-0,08	0,02
18	PV 0,5 m	4,79	0,07	0,10	4,49	-0,09	-0,02
19	Arthrocnemum macrostachyum, PF	52,17	0,21	0,15	51,87	0,05	0,03
20	Arthrocnemum macrostachyum, BLW	11,75	0,37	0,35	11,45	0,21	0,23
21	PV 0,5 m						
22	PV 2,0 m						
23	Zygophyllum waterlotii, PF	7,91	0,31	0,17	7,61	0,15	0,05
24	Zygophyllum waterlotii, BLW	1,92	0,20	0,25	1,62	0,04	0,13
25	PV 2,09 m	4,81	0,23	0,32	4,51	0,07	0,20
26	PV 0,5 m	6,28	0,25	0,31	5,98	0,09	0,19
27	Sesuvium portulacastrum 1, Langzeitink.						
28	Sesuvium portulacastrum 2, Langzeitink.						
29	Zygophyllum waterlotii, PF	18,75	0,37	0,36	18,45	0,21	0,24
30	Zygophyllum waterlotii, BLW	3,21	0,10	0,10	2,91	-0,06	-0,02
31	PV 2,09 m	5,75	0,22	0,34	5,45	0,06	0,22
32	PV 0,5 m	8,64	0,23	0,33	8,34	0,07	0,21
33	Traganum moquinii, PF	1,91	0,74	0,40	1,61	0,58	0,28
34	Traganum moquinii, BLW	3,02	0,10	0,11	2,72	-0,06	-0,01
35	Zygophyllum waterlotii, PF	20,43	0,35	0,35	20,13	0,19	0,23
36	Zygophyllum waterlotii, BLW	3,02	0,19	0,24	2,72	0,03	0,12
37	PV 0,73 m	4,25	0,26	0,27	3,95	0,10	0,15
38	PV 2,23 m	3,64	0,07	0,08	3,34	-0,09	-0,04
39	Euphorbia balsamifera, PF Langzeitink.						
40	Traganum moquinii, PF	11,84	0,29	0,29	11,54	0,13	0,17
44	Traganum moquinii, BLW	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
42	Zygophyllum waterlotii, PF	28,56	0,31	0,39	28,26	0,15	0,27
43	Zygophyllum waterlotii, BLW	4,39	0,22	0,30	4,09	0,06	0,18
44	PV 2,23 m	3,72	0,28	0,27	3,42	0,12	0,15
45	PV 0,73 m	5,89	0,53	0,26	5,59	0,37	0,14
46	Traganum moquinii, BLW	3,48	0,15	0,18	3,18	-0,01	0,06
47	PV 2,19 m	5,83	0,44	0,50	5,53	0,28	0,38
48	PV 0,61 m	3,53	0,24	0,25	3,23	0,08	0,13
49	Suaeda fruticosa, PF						
50	Suaeda fruticosa, BLW						
51	PV 2,19 m 10:00	4,89	0,34	0,58	4,59	0,18	0,46
52	PV 0,61 m 10:00	5,14	0,34	0,25	4,84	0,18	0,13
53	PV 2,19 m 12:00	2,65	0,08	0,12	2,35	-0,08	0,00

Anhang - Tabelle 28: Ergebnisse der Feldkampagne im September 2007 in Mauretanien.

54	PV 0,61 m 12:00	4,34	0,05	0,08	4,04	-0,11	-0,04
55	PV 2,19 m 14:00	4,19	0,14	0,23	3,89	-0,02	0,11
56	PV 0,61 m 14:00	4,32	0,10	0,11	4,02	-0,06	-0,01
57	PV 2,19 m 16:00	2,70	0,05	0,07	2,40	-0,11	-0,05
58	PV 0,61 m 16:00	5,84	0,15	0,20	5,54	-0,01	0,08
59	PV 2,19 m 18:00	4,61	0,17	0,09	4,31	0,01	-0,03
60	PV 0,63 m 18:00	8,22	0,30	0,38	7,92	0,14	0,26
61	Suaeda fruticosa, PF	17,66	12,22	3,72	17,36	12,06	3,60
62	Suaeda fruticosa, BLW						
63	Suaeda fruticosa, PF						
64	Suaeda fruticosa, BLW	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!
65	PV 2,22 m 8:15	5,63	0,20	0,14	5,33	0,04	0,02
66	PV 0,635 m 8:15	3,75	0,09	0,10	3,45	-0,07	-0,02
67	Spartina maritima, PF	9,11	0,32	0,31	8,81	0,16	0,19
68	Spartina maritima, BLW	3,20	0,07	0,07	2,90	-0,09	-0,05
69	PV 2,22 m 10:15	7,16	0,18	0,23	6,86	0,02	0,11
70	PV 0,635 m 10:15	8,83	0,34	0,36	8,53	0,18	0,24
71	PV 2,22 m 12:15	7,01	0,33	0,39	6,71	0,17	0,27
72	PV 0,635 m 12:15	5,83	0,26	0,34	5,53	0,10	0,22
73	Avicennia africana, PF						
74	Avicennia africana, BLW						
75	Avicennia africana, PF						
76	Avicennia africana, BLW						
77	PV 2,12 m 11:00	4,17	0,21	0,19	3,87	0,05	0,07
78	PV 0,52 m 11:00	7,03	1,16	0,26	6,73	1,00	0,14
79	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	26,50	1,76	0,40	26,20	1,60	0,28
80	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	10,55	0,66	0,59	10,25	0,50	0,47
81	PV 2,12 m 15:00	7,40	0,45	0,54	7,10	0,29	0,42
82	PV 0,52 m 15:00	3,62	0,35	0,42	3,32	0,19	0,30
83	Sesuvium portulacastrum, PF, 15:00	68,68	2,95	0,29	68,38	2,79	0,17
84	Sesuvium portulacastrum, BLW, 15:00	12,56	0,89	0,40	12,26	0,73	0,28
85	PV 2,12 m 19:00	4,93	0,07	0,08	4,63	-0,09	-0,04
86	PV 0,52 m 19:00	4,42	0,00	0,06	4,12	-0,16	-0,06
87	Sesuvium portulacastrum, PF, 19:00	23,44	1,41	0,22	23,14	1,25	0,10
88	Sesuvium portulacastrum, BLW, 19:00	7,02	0,17	0,17	6,72	0,01	0,05
89	PV 2,12 m 23:00	7,20	0,27	0,51	6,90	0,11	0,39
90	PV 0,52 m 23:00	5,82	0,23	0,32	5,52	0,07	0,20
91	Sesuvium portulacastrum, PF, 23:00	9,11	0,31	0,19	8,81	0,15	0,07
92	Sesuvium portulacastrum, BLW, 23:00	6,36	0,13	0,12	6,06	-0,03	0,00
93	PV 2,12 m 3:00	6,47	0,17	0,32	6,17	0,01	0,20
94	PV 0,52 m 3:00	7,60	0,20	0,25	7,30	0,04	0,13
95	Sesuvium portulacastrum, PF, 3:00	17,02	1,90	0,55	16,72	1,74	0,43
96	Sesuvium portulacastrum, BLW, 3:00	4,13	0,04	0,65	3,83	-0,12	0,53
97	PV 2,12 m 7:00	2,94	0,04	0,07	2,64	-0,12	-0,05
98	PV 0,52 m 7:00	3,46	0,04	0,05	3,16	-0,12	-0,07
99	Sesuvium portulacastrum, PF, 7:00	12,90	1,59	0,38	12,60	1,43	0,26
100	Sesuvium portulacastrum, BLW, 7:00	4,10	0,04	0,07	3,80	-0,12	-0,05
101	PV 2,12 m 11:00	4,01	0,17	0,42	3,71	0,01	0,30
102	PV 0,52 m 11:00	2,62	0,06	0,08	2,32	-0,10	-0,04
103	Sesuvium portulacastrum, PF, 11:00	17,13	0,87	0,31	16,83	0,71	0,19
104	Sesuvium portulacastrum, BLW, 11:00	11,82	0,42	0,61	11,52	0,26	0,49
	BG	0,60	0,33	0,23			
	NG	0,30	0,16	0,12			

**Anhang - Tabelle 29: Hersteller/Lieferanten und Spezifikationen der verwendeten Materialien der geschlossenen dynamischen Kammer.**

Materialien	Hersteller/Lieferant	Spezifikation
Aluminiumring	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	ID Größe 1 (Größe 2): 11 cm (37 cm) OD Größe 1 (Größe 2): 11.5 cm (37.5 cm)
Kunststoffring	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	ID Größe 1 (Größe 2): 11.5 cm (37.5 cm) Rinne 2 cm breit und 1 cm tief
Silikon	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	Abdichtung der Kunststoffrinne
Kammer	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	Acrylglasszylinder ID: 14,4 cm; Wanddicke: 0,3 cm Höhe Größe 1 (Größe 2): 20 cm (30 cm) transparent für sichtbares- und UV-Licht chemisch inert
Tedlarbeutel	Alltech, Deutschland	Größen: 40 l, 56 l, 76 l transparent für sichtbares- und UV-Licht chemisch inert
Deckel	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	Acrylglass, Spezifikation wie Kammer
Lufteinlass/Luftauslass	Restek, Deutschland	1/8" Edelstahlrohre
Glassfritte	Ochs Glasgerätebau GmbH, Deutschland	Durchmischung der Kammer
Thermo-Hygrometer	Novodirect GmbH, Deutschland	mit Sensor für Innen- und Aussenmessungen
Verschraubungen	Swagelok, Deutschland	1/4" und 1/8" Messingverschraubungen
Edelstahlrohre	Restek, Deutschland	1/8" Edelstahlrohre
Tygonschläuche	Novodirect GmbH, Deutschland	Tygon®R3603, ID: 3 mm
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Feuchtigkeitsfalle	Merck, Deutschland	Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> – CAS-No.: 10034-81-8 Feuchtigkeitsfalle (l 22.9 cm, ID 3.8 cm)
Nafiontrockner	Perma Pure LLC, USA	Nafion = Copolymer aus perfluor-3,6-dioxa-4-methyl-7-octen-sulfonsäure und Teflon (Polytetrafluorethylen)
Silicagel	Merck, Deutschland	Orangegel mit Feuchtigkeitsindikator
Thermischer Massendurchflussmesser	Profimess GmbH, Deutschland	Model: GM-10.1.1.3.L mit Fluss- und Volumenanzeige (+/- 1 %)
Dosierventil	Swagelok, Deutschland	1/8", Edelstahl
Membranpumpe	KNF Neuberger GmbH, Deutschland	Model: NMP 05 B
Stopuhr	Novodirect GmbH, Deutschland	Stopfunktion, Uhr
Strahlungsmesser	LI-COR® Biosciences, USA	Model: LI-250 A Lichtmesser
Adsorptionsröhrchen	Gerstel GmbH, Deutschland	Edelstahl, l 17.8 cm, OD 1/4"
Edelstahlstopfen	Gerstel GmbH, Deutschland	Fixierung der Adsorbentien
Glasswolle	Sigma Aldrich, Deutschland	Trennung der Adsorbentien
Tube Conditioner	Gerstel GmbH, Deutschland	Model: TC 1/2
Verschraubungen	Swagelok, Deutschland	1/4" Messingverschraubungen
Teflondichtungen	ZMAW Feinmechanische Werkstatt	für 1/4 " Messingverschraubungen, ID 1/4"
Stickstoff	Air Liquide, Deutschland	Stickstoff 5.0
Aceton	Merck, Deutschland	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> – CAS-No.: 67-64-1
Natriumchlorid	Merck, Deutschland	NaCl – CAS-No.: 7647-14-5

**Veröffentlichungen im DFG-Forschungsvorhaben Mi 157/18-3**

**Emission und Dynamik natürlich gebildeter halogener Kohlenstoffverbindungen an deutschen Küsten (HALOK)**

**A. Publikationen in wissenschaftlichen Zeitschriften**

Valtanen A., Solloch S., Hartikainen H., and Michaelis W. (2009) Emissions of volatile halogenated compounds from a meadow in a coastal area of the baltic sea. *Boreal Env. Res.* 14: 915-931

**B. Diplomarbeiten**

Angelstorf J. (2009) Einfluss von Umweltparametern auf die Emission halogener Kohlenwasserstoffe durch Halophyten. Diplomarbeit, Universität Hamburg.

Vanselow-Algan M. (2008) Auswirkung von Beweidung auf Vegetation, Bodeneigenschaften, und mikrobiellen Kohlenstoffumsatz im Vordeichsland des Nationalparks Schleswig-Holsteinisches Wattenmeer. Diplomarbeit, Universität Hamburg.

**C. Dissertation**

Solloch S. (2010) Emissionen natürlich gebildeter Monohalomethane aus Küstenzonen. Dissertation, Universität Hamburg.

ENDE

Wenn man an Küstenzonen arbeitet, muss man mit Gegenwind rechnen.

Meine Felsen in der Brandung:  
Alexa, Berit, Biene, Jan A., Jan K., Jule, Killer, Miri, Mutti, Neli und Frau Schneider.

DANKE!