

Einsatz eines PTR-MS zur flugzeuggestützten Messung flüchtiger organischer Verbindungen und Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der KIT-Fakultät für Physik des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Eric Förster

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung:	02.02.2024
Referent:	Prof. Dr. Peter Braesicke
Korreferent:	PD Dr. Michael Höpfner

Zusammenfassung

Flüchtige organische Verbindungen (VOCs) haben sowohl Auswirkungen auf die Luftqualität als auch auf das Klima, obwohl sie nur in sehr geringen Konzentrationen in der Atmosphäre vorkommen. Die Quantifizierung und das Monitoring von VOCs ist daher von Bedeutung, um z. B. die Reduktion gesundheitsschädlicher, anthropogener Emissionen zu überwachen und die globale Klimaentwicklung besser abschätzen zu können. Angesichts des fortschreitenden Wachstums von urbanen Ballungsgebieten untersuchte die Megastadt-Kampagne EMeRGe mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO den lokalen, regionalen und mesoskaligen Transport von anthropogenen Emissionen großer Ballungsgebiete in Europa und Asien.

Die vorliegende Arbeit befasst sich in diesem Zusammenhang mit der flugzeuggestützten Messung sowie Analyse von VOCs während EMeRGe. Die Messungen wurden mit einem Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS) durchgeführt, das am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) entwickelt und für den Betrieb auf HALO gebaut wurde. Es ist mit 55 kg das weltweit leichteste und kompakteste Instrument für flugzeuggestützte VOC-Messungen und besitzt eine individuell angepasste und adaptierbare Kontrolleinheit. Auf Grundlage der mehrjährigen Betriebsphase, einschließlich einer Flugzeug- und einer VOC-Vergleichskampagne, erfolgte während dieser Arbeit eine ausführliche Langzeitcharakterisierung des Instruments. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse ermöglichten die Standardisierung von Kalibrierungen, Rohdaten-Prozessierung und Datenauswertung. Sie ist die Voraussetzung für qualitätsgesicherte Messdaten. Hervorzuheben ist, dass insbesondere die Qualität der Formaldehyd-Messung deutlich verbessert werden konnte. Das HALO PTR-MS besitzt niedrige instrumentelle Hintergrundsignale, ausreichend hohe Sensitivitäten und niedrige Nachweisgrenzen, um eine Vielzahl von VOCs in der komplexen Außenluftmatrix verlässlich detektieren und quantifizieren zu können.

Aufgrund ihrer diversen Quellen und höchst variablen chemischen Lebenszeiten eignen sich VOCs hervorragend zur Bestimmung von verschiedenen Quellsignaturen. Weiterhin können mit der Kombination aus FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien und dem EDGAR-Emissionsinventar anthropogene Quellregionen identifiziert werden. Die Kombination beider Ansätze ermöglicht eine einfache Luftmassen-Charakterisierung im Hinblick auf ihre Herkunft. Während EMeRGe trugen demnach Emissionen von anthropogenen und biogenen Quellen sowie von Biomasseverbrennung aus Zielgebieten und umliegenden Regionen zu den detektierten Spurengaserhöhungen bei. Der in dieser Arbeit präsentierte Ansatz verdeutlicht zudem, dass der EMeRGe-Datensatz einzigartige Spurengasmessungen im Nah- und Fernfeld von Ballungsgebieten und anderen Quellregionen mit unterschiedlicher chemischer Prozessierung enthält, die beispielsweise zur Validierung von atmosphärischen Modellen von großem Wert sind.

Insgesamt hat die vorliegende Arbeit durch die umfangreiche Charakterisierung des HALO PTR-MS und die darauf aufbauende Standardisierung der In-situ-VOC-Messungen zu einer deutlich verbesserten Datenqualität beigetragen sowie einen bedeutenden Beitrag zur Identifizierung und Charakterisierung der vermessenen Luftmassen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe geleistet.

Abstract

Volatile organic compounds (VOCs) have an impact on both air quality and climate, even though they are found only at very low concentrations in the atmosphere. Quantifying and monitoring VOCs is important, for example, to monitor the reduction of anthropogenic emissions that are harmful to human health and to better assess global climate change. In the light of steadily growing urban agglomerations, the megacity campaign EMeRGe investigated the local, regional and mesoscale transport of anthropogenic emissions from large conurbations in Europe and Asia with the German research aircraft HALO.

In this context, this work presents airborne measurements of VOCs and their analysis during EMeRGe. The measurements were carried out with a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS), which was developed at the Karlsruhe Institute of Technology (KIT) and built for operation on HALO. With a total weight of 55 kg it is the world's lightest and most compact instrument for airborne VOC measurements, and is equipped with a customised, adaptable control unit. Based on a multi-year operational phase, including an aircraft and a VOC intercomparison campaign, a detailed long-term characterisation of the instrument was carried out within the scope of this work. The knowledge gained enabled the standardisation of calibrations, raw data processing and data evaluation, which is required for quality-assured measurement data. It should be emphasised that the quality of the formaldehyde measurement in particular has been significantly improved. The HALO PTR-MS has low instrumental background signals, sufficiently high sensitivities and low detection limits to reliably detect and quantify a large number of VOCs in the complex matrix of ambient air.

Due to their various sources and highly variable chemical lifetimes, VOCs are ideally suited for the determination of different source signatures. Additionally, FLEXTRA back trajectories and the EDGAR emission inventory can jointly be used to identify source regions of anthropogenic emissions. The combination of both approaches enabled a simple air mass characterisation of the EMeRGe measurements, showing that emissions from anthropogenic and biogenic sources as well as from biomass burning of target areas and surrounding regions contributed to the measured trace gas enhancements. Furthermore, the approach presented in this work underlines that the EMeRGe dataset contains unique trace gas measurements in the near and far field of urban agglomerations and other source regions with different chemical processing, which are of great value e.g. for the validation of atmospheric models.

Overall, the present work has significantly improved the data quality of the in situ VOC measurements through the extensive characterisation and standardisation of the HALO PTR-MS, and made an important contribution to the identification and characterisation of measured air masses during the megacity campaign EMeRGe.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation der Arbeit	1
1.2	Ziel der Arbeit	3
2	Theorie	5
2.1	Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre	5
2.1.1	Quellen, Senken und Lebenszeit von VOCs	6
2.1.2	Auswirkungen von VOCs in der Atmosphäre	12
2.1.3	Analyse von VOCs in der Atmosphäre	14
2.2	Megastädte	16
2.3	Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)	19
2.3.1	Messprinzip	19
2.3.2	Aufbau	20
2.3.3	Signalverarbeitung und -analyse	26
2.3.4	Stand der Entwicklung und weitere Anwendungsbereiche	36
2.3.5	Zusammenfassung	38
2.4	Verwendete Modelldaten	39
2.4.1	FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien	39
2.4.2	ERA5-Grenzschichthöhe	39
2.4.3	Emissionsinventar EDGAR	40
3	Das HALO PTR-MS	41
3.1	Einleitung	41
3.2	Aufbau des Instruments	42
3.2.1	Komponenten	42
3.2.2	Modifikationen im Rahmen dieser Arbeit	49
3.2.3	Laboraufbau	49
3.2.4	Kalibrierungs-Einheit	51
3.2.5	Einsatz während der HALO-Kampagne EMeRGe	54
3.3	Betrieb	56
3.3.1	Start- und Messprozess	56
3.3.2	Kontrolle von Betriebsparametern	59
4	Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS	61
4.1	Reagenzionen	63
4.1.1	Einfluss von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ auf die Protonierung	66
4.2	Instrumentenspezifische Hintergrundsignale	67
4.2.1	Interpolation	68
4.2.2	Ergebnisse	71
4.2.3	Fazit	75

4.3	Kalibrierung	76
4.3.1	Durchführung	76
4.3.2	Spezialfall I: Formaldehyd	82
4.3.3	Spezialfall II: Kampagnen-Gasstandard	85
4.3.4	Ergebnisse	87
4.3.5	Fazit und Ausblick	90
4.4	Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit	92
4.4.1	Präzision	92
4.4.2	Nachweisgrenze	94
4.4.3	Genauigkeit	97
4.5	Zusammenfassung	98
5	Das HALO PTR-MS im Vergleich zu anderen VOC-Messsystemen	101
5.1	Einleitung	101
5.2	Die Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne	102
5.2.1	Aufbau	102
5.2.2	Ablauf	103
5.2.3	Vergleich von VOC-Gasstandards	105
5.2.4	Verdünnungsexperimente	108
5.2.5	Außenluftmessungen	112
5.3	Vergleich während der HALO-Kampagne EMeRGe	116
5.3.1	Formaldehyd: Vergleich zum miniDOAS	117
5.3.2	Benzol: Vergleich zu TD-GC-MS	119
5.4	Zusammenfassung und Fazit	121
6	Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe	123
6.1	Einleitung	123
6.2	Die Megastadt-Kampagne EMeRGe	125
6.2.1	Fragestellungen von EMeRGe	127
6.2.2	Beprobungsstrategie	128
6.3	VOC-Messungen während EMeRGe	130
6.4	VOC-basierte Identifizierung von Quellsignaturen	133
6.5	Modellbasierte Identifizierung von Quellregionen	136
6.6	Ergebnisse	138
6.6.1	VOC-basierte Quellsignaturen	138
6.6.2	Spurengasverteilungen in Quellsignaturen	145
6.6.3	Quellregionen	147
6.6.4	Emissions-Beiträge von Quellregionen	151
6.6.5	Verknüpfung und Partitionierung von modellierten Emissionen mit Beobachtungen	156
6.6.6	Individuelle Quellsignaturen von Quellregionen	162
6.6.7	Spurengasverteilungen von Luftmassen identifizierter Quellregionen	164
6.7	Zusammenfassung	167
7	Zusammenfassung und Fazit	171
8	Ausblick	179

Anhang	183
A Anhang zu Kapitel 2	183
B Anhang zu Kapitel 3	189
C Anhang zu Kapitel 4	191
D Anhang zu Kapitel 5	193
E Anhang zu Kapitel 6	197
Literaturverzeichnis	209
Abkürzungsverzeichnis	245
Symbolverzeichnis	251
Abbildungsverzeichnis	255
Tabellenverzeichnis	259
Danksagung	261

1 Einleitung

1.1 Motivation der Arbeit

Anthropogene Spurengase stellen aufgrund ihres Beitrags zur globalen Erwärmung sowie zu schlechter Luftqualität ein Feld von prioritärem Interesse in der atmosphärischen Forschung der letzten 40 Jahre dar (z. B. Ramanathan, 1980; Crutzen und Zimmermann, 1991; Hansen et al., 2007; Monks et al., 2009; Bernath et al., 2020). Urbane Ballungsgebiete und Megastädte mit mehr als 10 Millionen Einwohnern stehen aufgrund ihrer hohen Emissionen in besonderem Fokus der Forschung (Wunch et al., 2009; McMeeking et al., 2012; Folberth et al., 2015; Nie et al., 2022). Sie weisen zum einen häufig eine sehr schlechte Luftqualität auf und belasten damit die Gesundheit und die Lebensqualität der Einwohner. Es wird geschätzt, dass 4 bis 9 Millionen Menschen pro Jahr im Zusammenhang mit Luftverschmutzung sterben und viele 100 Millionen gesunde Lebensjahre verlieren (World Health Organization, 2021). Zum anderen tragen Megastädte durch die Emission der Treibhausgase Kohlenstoffdioxid (CO₂), Methan (CH₄) und Ozon (O₃) zur globalen Erwärmung bei (Folberth et al., 2015). Trotz voranschreitendem Wandel von fossilen hin zu erneuerbaren Energieträgern wird aufgrund des Bevölkerungswachstums eine weitere Zunahme von Emissionen bis 2050 erwartet (U.S. Energy Information Administration, 2021). Gleichzeitig wird prognostiziert, dass die Anzahl von Megastädten in Afrika und Asien in den nächsten Dekaden weiter zunimmt (United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2018).

Eine wichtige Frage der derzeitigen Forschung ist daher: Welche Auswirkungen haben die Emissionen von großen Ballungsgebieten und Megastädten auf die Atmosphäre? Einen Beitrag zu dieser Fragestellung leistet die internationale Megastadt-Kampagne EMeRGe (*Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales*, <http://www.iup.uni-bremen.de/emerge>, Andrés Hernández et al., 2022), bei der flugzeuggestützte Messungen des lokalen, regionalen und mesoskaligen Transports von anthropogenen Emissionen großer Ballungsgebiete in Europa und Asien mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO (*High Altitude and Long Range Research Aircraft*, <https://www.halo-spp.de>) durchgeführt wurden. Der Fokus von EMeRGe liegt auf der Identifizierung von Emissions- und Quellsignaturen einzelner Ballungsgebiete, der Untersuchung von chemischen Prozessen in den verschmutzten Luftmassen und der relativen Bedeutung von Ballungsgebieten als Quelle von Luftverschmutzungen (Andrés Hernández et al., 2022). Das an EMeRGe angeschlossene Projekt Chocolate (*Chemical composition and transformation of VOCs in the outflow of large population centers in Europe and Asia during EMeRGe*) befasst sich im Speziellen mit der Messung und Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) in den Emissionen großer europäischer und asiatischer Ballungsgebiete und ist Fokus dieser Arbeit.

1 Einleitung

Unzählige VOCs werden in großen Mengen von biogenen und anthropogenen Quellen weltweit emittiert und umgeben uns tagtäglich. Der überwiegende Anteil von VOCs ist bei den relativ geringen atmosphärischen Konzentrationen harmlos (Koppmann, 2010), allerdings können einige oxygenierte VOCs, besonders in städtischer Umgebung, Augen und Atemwege reizen und es wird vermutet, dass einige VOCs sogar karzinogen sind (Li et al., 2021). Beim photochemischen Abbau von VOCs werden weiterhin über eine Kette von Oxidationsreaktionen Produkte wie O_3 und sekundäre organische Aerosole (SOA) gebildet (Seinfeld und Pandis, 2016), die die Luftqualität beeinträchtigen und Atemwegserkrankungen verursachen (Nuvolone et al., 2018; Pye et al., 2021). Diese Sekundärprodukte haben auch Auswirkungen auf das Klima. Troposphärisches O_3 ist zusammen mit Wasserdampf (H_2O), CO_2 , CH_4 und Distickstoffmonoxid (N_2O) eines der wichtigsten Treibhausgase (Griffiths et al., 2020; Davidson und Winiwarer, 2023) und SOA kann durch Streuung und Absorption der Sonneneinstrahlung die Strahlungsbilanz der Erde beeinflussen (Tsigaridis und Kanakidou, 2018). Streuung hat einen kühlenden Effekt, die Absorption hingegen einen wärmenden Einfluss. Die meisten Modellschätzungen gehen davon aus, dass die Streuung und damit die kühlenden Effekte dominieren (Forster et al., 2007). Allerdings bestehen noch immer große Unsicherheiten in den quantitativen Abschätzungen (Shrivastava et al., 2017). VOCs beeinflussen damit die atmosphärische Photochemie direkt und indirekt auf lokaler, regionaler und globaler Skala und werden als der „Treibstoff“ bezeichnet, der die atmosphärische Photochemie am Laufen hält (Koppmann, 2010). Aufgrund ihrer verschiedenen biogenen und anthropogenen Emissionsquellen sowie chemischen Lebenszeiten eignen sie sich hervorragend zur Bestimmung von Quellsignaturen in vermessenen Luftmassen. So wurden Benzol und Toluol kürzlich von Holzinger et al. (2023) als Indikatoren für Verbrennungsquellen und Aceton für kontinentalen Einfluss bei Messungen in der arktischen Atmosphäre verwendet. Zur Charakterisierung von Luftmassen in Seoul nutzten Simpson et al. (2020) unter anderem Isopren und Monoterpene als Indikatoren für biogene Emissionen, Ethan und Propan als Indikatoren für fossile Energieträger bzw. Flüssiggas (engl. *Liquefied Petroleum Gas*, LPG) und Toluol als Indikator für Lösungsmittel und Fahrzeugabgase. Weiterhin verwendeten Liang et al. (2022) Acetonitril als stabilen Indikator für Biomasseverbrennung.

Quellen, Senken und Lebenszeiten, sowie photochemische Reaktionspfade von VOCs sind Forschungsgegenstand der letzten 30 Jahre (z. B. Atkinson, 2000; Atkinson und Arey, 2003a; Shen et al., 2013) und noch immer Gegenstand aktueller Studien (z. B. Yáñez-Serrano et al., 2020; Newland et al., 2021; Li et al., 2022). Die Zusammensetzung und der Beitrag von Emissionen sowie deren chemische und zeitliche Umwandlung liefern wichtige Informationen zur Erstellung und Verbesserung von VOC-Budgets, mit denen Feedback-Mechanismen in Modellen zwischen VOC-Emissionen, der atmosphärischen Zusammensetzung, der Luftqualität und indirekten Klimaeffekten verbessert werden können (z. B. Constable et al., 1999; Ashworth et al., 2013; Zhou et al., 2023). Zur Erfassung eines möglichst vollständigen Gesamtbilds von chemischen Prozessen, an denen VOCs und andere Spurengase beteiligt sind, werden deshalb Messungen auf allen räumlichen Skalen benötigt (Sahu et al., 2020). Messnetze am Boden wie z. B. GAW (*Global Atmosphere Watch*) liefern Daten zur Quellstärke auf der lokalen Skala (Schultz et al., 2015) und Satelliten liefern Daten zu Quellen, Senken sowie der Verteilung von Spurengasen auf der globalen Skala (Palmer, 2008). Flugzeuggestützte Messungen können als Bindeglied

gezielt Daten zum Emissions-Transport und der chemischen Prozessierung auf regionaler Skala bis hin zur Mesoskala sammeln (Wendisch und Brenguier, 2013). Gerade in situ lassen sich kleinskalige chemische Prozesse im Vergleich zu Messungen von Satelliten besser untersuchen, da die beteiligten kurzlebigen Spurengase und Radikale mit höherer zeitlicher und räumlicher Auflösung gemessen werden können. Damit diese hohe Auflösung auch bei hohen Fluggeschwindigkeiten gewährleistet wird, müssen die Messinstrumente eine ausreichend hohe Messfrequenz aufweisen. Dabei sind sie im Gegensatz zum Betrieb im Labor deutlich schwierigeren Bedingungen wie Beschleunigungen, Vibrationen sowie Temperaturänderungen ausgesetzt, wodurch die Messungen technisch sehr anspruchsvoll werden. Hinzu kommt, dass auf einem Flugzeug eingesetzte Instrumente kompatibel mit den flugsicherheitsrelevanten Bestimmungen sein müssen und ihre Größe und ihr Gewicht aus Platz- und Kostengründen auf ein Minimum reduziert werden sollten. Trotz dieser hohen technischen Anforderungen müssen die Messgeräte in der Lage sein, die sehr geringen troposphärischen Konzentrationen und die auftretende Variabilität von Spurengasen in vermessenen Luftmassen zu erfassen. Das heißt, sie müssen neben der hohen Messfrequenz einerseits eine ausreichend niedrige Nachweisgrenze für das jeweilige Spurengas aufweisen und andererseits eine hohe Präzision, um Konzentrationsänderungen in diesem Bereich noch detektieren zu können. Damit flugzeuggestützte Messungen weiterhin mit boden- und satellitengestützten Messungen vergleichbar sind, müssen sie zudem akkurat sein. Diese messtechnischen Anforderungen für VOCs können mit einem Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (PTR-MS, Lindinger und Jordan, 1998; Lindinger et al., 1998) erfüllt werden, das mittlerweile ein etabliertes Instrument bei der flugzeuggestützten Messung von VOCs ist (Müller et al., 2014; Gu et al., 2017; Yuan et al., 2017; Chen et al., 2019; Holzinger et al., 2023) und auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde.

1.2 Ziel der Arbeit

Die vorliegende Arbeit leistet insbesondere durch die flugzeuggestützte Messung einer Vielzahl von VOCs sowie der Analyse von Emissions- und Quellsignaturen einen bedeutenden Beitrag zur Megastadt-Kampagne EMeRGe. Durch die Kombination gemessener VOCs als Indikatoren für Biomasseverbrennung, biogene und anthropogene Emissionen werden verschiedene Quellsignaturen identifiziert und die während EMeRGe vermessenen Luftmassen entsprechend charakterisiert. Mithilfe eines trajektorienbasierten Modells werden die vermessenen Spurengaserhöhungen potentiellen Quellgebieten zugeordnet, was die Analyse der Beprobungsstrategie von EMeRGe und abschließend eine einfache Bestimmung von spezifischen Quellsignaturen dieser Gebiete ermöglicht.

Die flugzeuggestützten VOC-Messungen wurden mit dem kompakten HALO PTR-MS durchgeführt, welches am Karlsruher Institut für Technologie konzipiert und gebaut wurde. Diese Arbeit leistet weiterhin einen wichtigen Beitrag zu dessen Langzeitcharakterisierung und zeigt, dass die niedrigen atmosphärischen VOC-Konzentrationen und ihre Variabilität trotz der kompakten Bauweise und Einhaltung aller flugsicherheitsrelevanten Anforderungen präzise und akkurat bestimmt werden können.

1 Einleitung

Die Arbeit befasst sich mit zwei übergeordneten Thesen:

These 1: „Mit dem am Karlsruher Institut für Technologie entwickelten HALO PTR-MS können die niedrigen atmosphärischen Konzentrationen und die Variabilität einer Vielzahl von flüchtigen organischen Verbindungen präzise und akkurat gemessen werden.“

Die Überprüfung von These 1 erfolgt durch die Bearbeitung folgender Fragen:

F1 Welche Leistungsfähigkeit besitzt das HALO PTR-MS für verschiedene VOCs in Bezug auf instrumentelle Hintergrundsignale, Sensitivitäten, Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten?

F2 Welche VOCs können mit dem HALO PTR-MS verlässlich detektiert und quantifiziert werden und bei welchen VOCs treten Probleme auf?

Im zweiten Teil der Arbeit wird

These 2: „Die flugzeuggestützte Messung flüchtiger organischer Verbindungen in Kombination mit einer Transport-Modellierung von anthropogenen Emissionen ermöglicht eine Analyse von Quellsignaturen einzelner Regionen und Ballungsgebiete.“

durch die Bearbeitung der folgenden wissenschaftlichen Fragen überprüft:

F3 Welche VOC-spezifischen Emissionssignaturen können während EMeRGe identifiziert werden?

F4 Die anthropogenen Emissionen welcher Ballungsgebiete und/oder anderer Regionen tragen zu den Messungen während EMeRGe bei, und mit welchem Anteil?

F5 Welche individuellen Quellsignaturen weisen einzelne Ballungsgebiete auf und welche Unterschiede ergeben sich zwischen einzelnen Gebieten und insgesamt zwischen Europa und Asien?

F6 Wie gut funktionieren die verwendeten Ansätze und welche Beschränkungen ergeben sich?

Zur Beantwortung der Fragen ist die Arbeit folgendermaßen strukturiert: Kapitel 2 gibt einen allgemeinen Überblick zu VOCs und der Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie sowie den verwendeten Modelldaten. Kapitel 3 beschäftigt sich mit dem Aufbau und Betrieb des HALO PTR-MS. In Kapitel 4 wird das Langzeitverhalten des HALO PTR-MS in Bezug auf instrumentelle Hintergrundsignale, Sensitivitäten, Präzision und Genauigkeit diskutiert, sowie in Kapitel 5 die Ergebnisse von Messungen während einer VOC-Vergleichskampagne auf dem Observatorium Hohenpeißenberg analysiert und die Qualität der Messungen des HALO PTR-MS bewertet. In Kapitel 6 wird die Megastadt-Kampagne EMeRGe vorgestellt, die VOC-basierte Identifizierung von Quellsignaturen und die modellbasierte Identifizierung von Quellregionen beschrieben, sowie die Ergebnisse präsentiert und analysiert. Abschließend werden die Hauptresultate in Kapitel 7 zusammengefasst und in Kapitel 8 ein Ausblick gegeben.

2 Theorie

In diesem Kapitel werden die für die vorliegende Arbeit relevanten theoretischen Grundlagen zusammengefasst. Abschnitt 2.1 gibt einen Überblick zu organischen Verbindungen und deren Bedeutung in der Atmosphäre. In Abschnitt 2.2 werden Megastädte und deren Einfluss auf die Zusammensetzung der Atmosphäre erläutert. Abschnitt 2.3 beleuchtet die Funktionsweise sowie den Aufbau eines Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometers (PTR-MS) und Abschnitt 2.4 beschreibt kurz die verwendeten Modelldaten. Dieses Kapitel orientiert sich weitestgehend an den Standardwerken von de Gouw und Warneke (2007), Koppmann (2007), Ellis und Mayhew (2014), Yuan et al. (2017) sowie vorhergehenden Dissertationen der Arbeitsgruppe „Flugzeuggestützte Messungen in der Tropopausenregion“ (TOP) von Brito (2011), Geiger (2015) und Fischbeck (2017), in denen detaillierte Informationen und weiterführende Literatur zu finden sind.

2.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre

Im Vergleich zu den zwei atmosphärischen Hauptbestandteilen Stickstoff (78 %) und Sauerstoff (21 %) haben organische Verbindungen nur einen sehr geringen Anteil an der atmosphärischen Zusammensetzung, weshalb sie als Spurengase bezeichnet werden. Dennoch wurden bereits tausende von verschiedenen organischen Verbindungen, die in ihren Grundbausteinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, in der Atmosphäre nachgewiesen. Um alle an der atmosphärischen Photochemie beteiligten Verbindungen zusammenzufassen, wurde der Begriff „flüchtige organische Verbindungen“ (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) eingeführt (Koppmann, 2007). Er beschreibt organische Verbindungen, die einen Dampfdruck von mehr als 10 Pa bei 25 °C, einen Siedepunkt bis 260 °C und weniger als 15 Kohlenstoffatome besitzen. Alle anderen VOCs werden als semiflüchtige organische Verbindungen (SVOCs) bezeichnet. Weiterhin haben sich Bezeichnungen von Untergruppen etabliert, um beispielsweise oxygenierte VOCs (OVOCs) mit funktionalen Gruppen von Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern und Carbonsäuren und VOCs aus biogenen Quellen (BVOCs) zusammenzufassen. Der einfachste Kohlenwasserstoff Methan (CH_4) wird aufgrund seiner chemischen Stabilität nicht zu den flüchtigen Kohlenwasserstoffen gezählt, weshalb sich auch die Bezeichnung Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (engl. *non-methane hydrocarbons*, NMHC) bzw. Nicht-Methan-VOCs (NMVOCs) herausgebildet hat.

Trotz ihres geringen Anteils haben VOCs erhebliche Einflüsse auf photochemische Prozesse in der Atmosphäre (Koppmann, 2007), die in den folgenden Abschnitten näher betrachtet werden.

2.1.1 Quellen, Senken und Lebenszeit von VOCs

VOCs werden überall dort gebildet und emittiert, wo lebende und Rückstände von abgestorbenen Organismen zu finden sind bzw. verwertet werden. Der globale Eintrag von VOCs in die Atmosphäre wird auf ca. 1372 TgC/Jahr (1 Teragramm = 10^{12} g, C - Kohlenstoff) geschätzt, wovon der überwiegende Teil aus biogenen Quellen wie der Vegetation stammt (Tabelle 2.1). Die vom Menschen verursachten anthropogenen VOC-Emissionen stammen aus der Verbrennung und Verwendung von fossilen Energieträgern. Des Weiteren werden VOCs bei der Verbrennung von Biomasse freigesetzt, deren Ursprung sowohl natürlich ($\sim 10\%$) als auch anthropogen ($\sim 90\%$) sein kann.

Tabelle 2.1: Schätzung der jährlichen Emissionsraten in Teragramm Kohlenstoff (1 Tg = 1 Mio. t) der größten Quellen von VOCs. Modifiziert übernommen von Koppmann (2020).

	Emissionsrate [TgC/Jahr]	Unsicherheit [TgC/Jahr]	Anteil [%]
Biogen (terrestrisch)	1265	400–4600	92,2
Fossile Brennstoffe (anthropogen)	60	30–115	4,4
Biomasseverbrennung	40	19–70	2,9
Biogen (ozeanisch)	7	3–14	0,5
Summe	1372	452–4799	100,0

Biogene Emissionen

Während der Photosynthese nehmen Pflanzen Kohlenstoffdioxid (CO_2) auf und wandeln es in Biomasse um. Dabei entweicht ein Teil des Kohlenstoffs als biogene Emission in die Atmosphäre (Koppmann, 2007). Der größte Anteil davon sind Isopren, Monoterpene und Sesquiterpene (Kesselmeier und Staudt, 1999). Aber auch andere VOCs wie Methanol (Tie et al., 2003) und Aceton (Goldstein und Schade, 2000) können biogenen Ursprungs sein, werden allerdings auch von anthropogenen Quellen und durch Biomasseverbrennung emittiert. Die größten biogenen Emissionen gehen von den immergrünen tropischen Regenwäldern entlang des Äquators aus (Abbildung 2.1a). In höheren geografischen Breiten nimmt die Emissionsstärke aufgrund der kürzeren Vegetationsperiode ab. Welche VOCs und wie viel von einer bestimmten Pflanze emittiert werden, hängt von deren Alter und physiologischem Zustand ab, sowie von meteorologischen Faktoren wie Temperatur, Feuchte und Sonneneinstrahlung (Koppmann, 2007). Detaillierte Informationen zu BVOCs, deren Emissionen und Auswirkungen in der Atmosphäre sind unter anderem bei Kesselmeier und Staudt (1999), Atkinson und Arey (2003b) und Laothawornkitkul et al. (2009) zu finden.

Neben der Vegetation an Land können auch Ozeane VOCs emittieren (Abbildung 2.1b). Vor allem das an der Meeresoberfläche lebende Phytoplankton (pflanzliches Plankton) emittiert Dimethylsulfid (DMS). In der Atmosphäre wird es zu SO_2 , H_2SO_4 und Methansulfonsäure oxidiert (Hoffmann et al., 2021), die wiederum an neuer Partikelbildung oder dem Wachstum bestehender Partikel beteiligt sind. Diese beeinflussen die einfallende Sonneneinstrahlung, entweder durch Streuung oder indirekt durch die Funktion als Kondensationskeime für Wolkentropfen, die wiederum die Albedo und damit die Rückstrahlung verändern (Kloster et al., 2006). Auch hier nimmt die Emissionsstärke mit zunehmender geografischer Breite ab.

2.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre

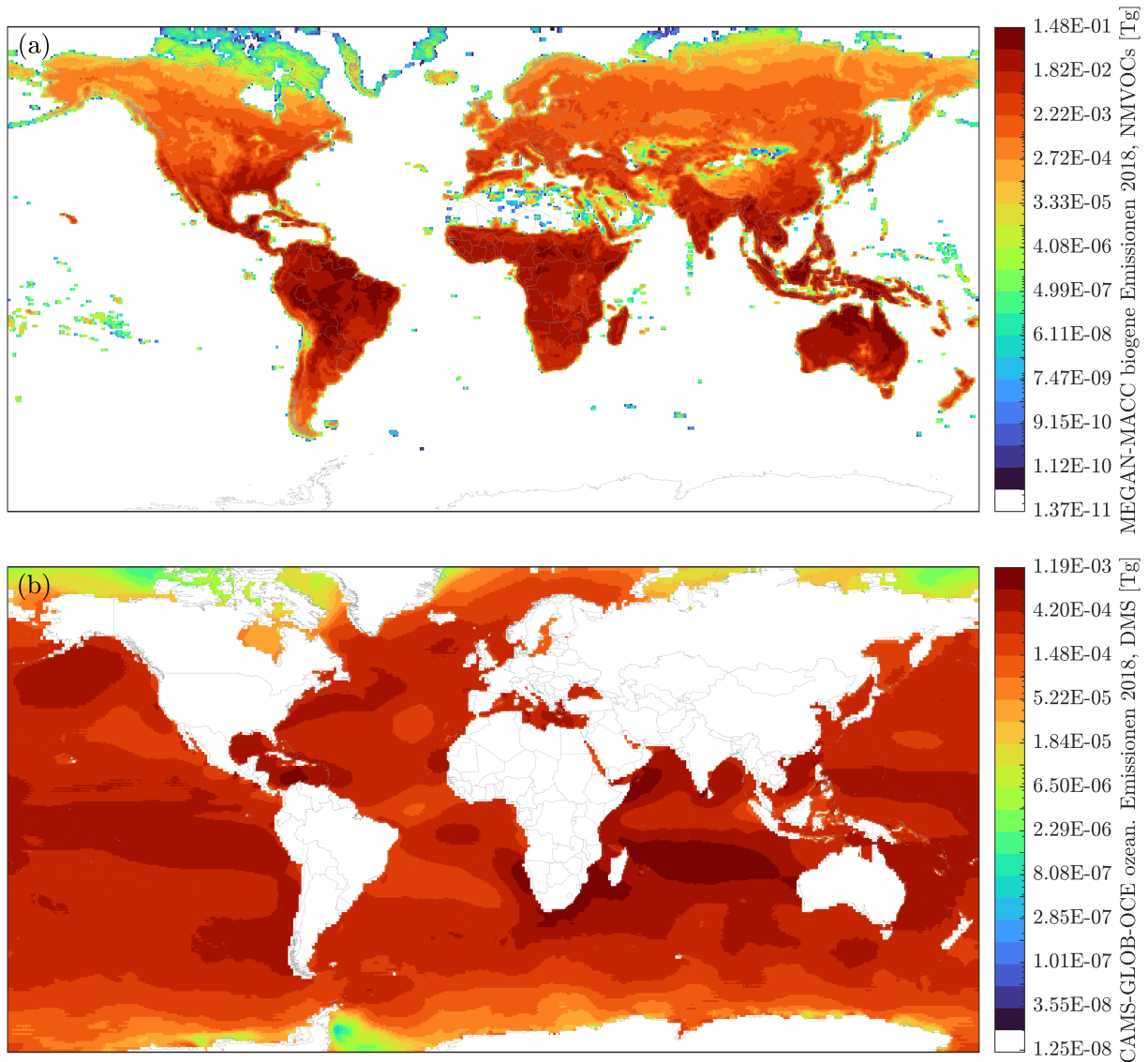


Abbildung 2.1: Globale Verteilung der Emissionen von NMVOCs im Jahr 2018 in Tg aus (a) terrestrischen biogenen Quellen (MEGAN-MACC, Summe von Isopren, α - und β -Pinen, weiteren Monoterpenen sowie Sesquiterpenen) und (b) ozeanischen biogenen Quellen am Beispiel von Dimethylsulfid (DMS, CAMS-GLOB-OCE). Daten bezogen von ECCAD – der GEIA-Datenbank (Re3data.Org, 2014).

Anthropogene Emissionen

Der Großteil der anthropogenen Emissionen stammt aus der Gewinnung, Verarbeitung und dem Verbrauch von fossilen Energieträgern wie Kohle, Öl und Gas. Darunter fallen Förderanlagen von Rohöl, die Produktion, Lagerung und Verteilung von flüssigen Kraftstoffen, Lecks in Transportleitungen, verarbeitende chemische Industrien (z. B. für Farben und andere Verbrauchsgüter auf Ölbasis) und vor allem die Verbrennung zur Energiegewinnung und Fortbewegung (Koppmann, 2007). Die stärksten anthropogenen Emissionen stammen aus China, Indien, Europa und Nordamerika (Abbildung 2.2a). Deutlich zu erkennen sind in Abbildung 2.2a auch die Emissionen aus dem Schiffsverkehr auf den Ozeanen.

2 Theorie

Bei der vollständigen Verbrennung von fossilen Energieträgern entstehen hauptsächlich CO_2 und Wasser. In der Praxis läuft die Verbrennung jedoch häufig unvollständig ab, z. B. durch Fehlen von Sauerstoff oder unzureichenden Verbrennungstemperaturen, wodurch Kohlenstoffmonoxid (CO) und organische Nebenprodukte gebildet werden. Diese Nebenprodukte sind bei Verbrennungsmotoren Alkane (z. B. Ethan, Propan), aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und C_8 -Aromaten (Xylol, Ethylbenzol), Aldehyde (z. B. Formaldehyd, Acetaldehyd, Benzaldehyd) und Ketone wie Aceton (Koppmann, 2007).

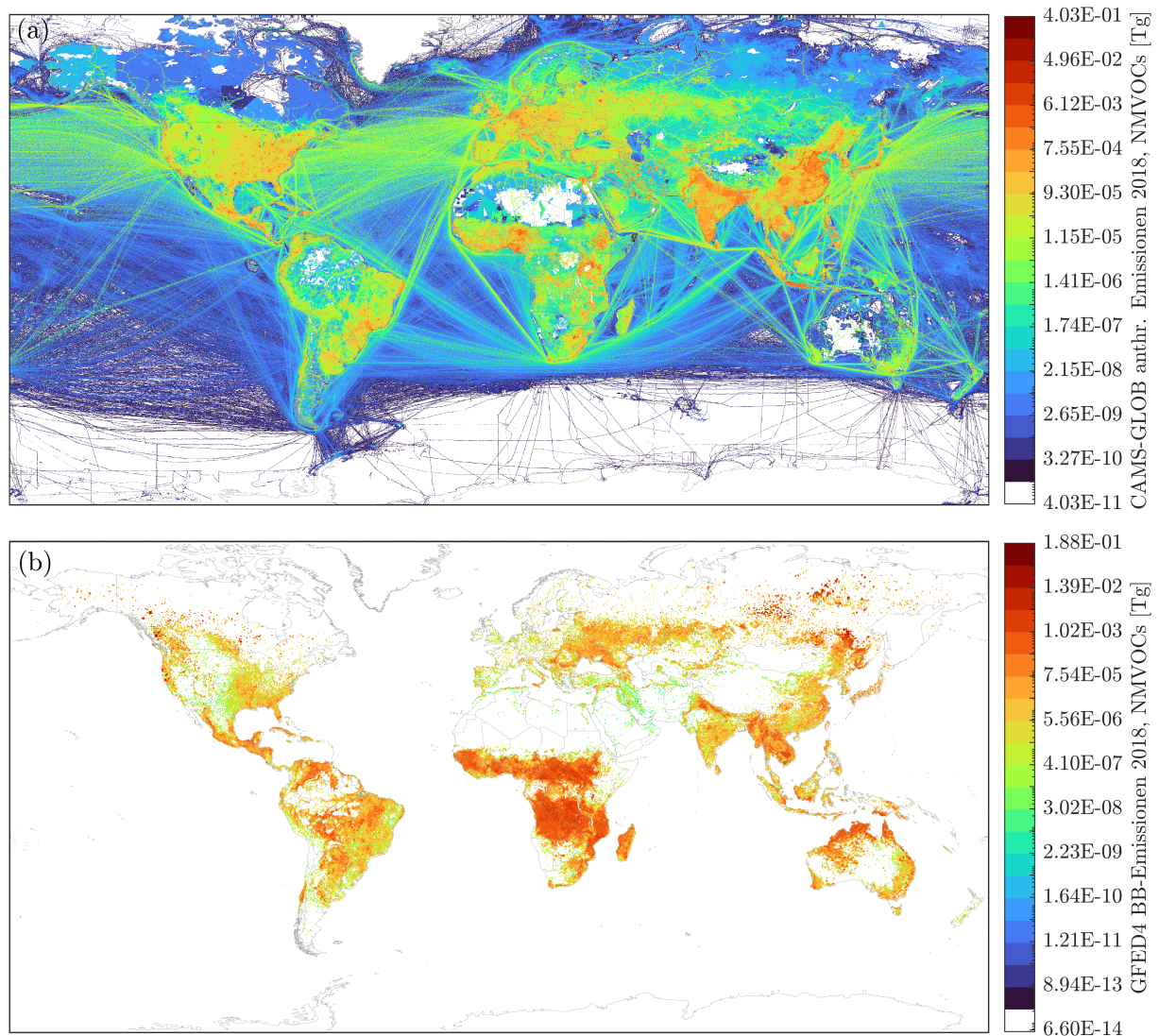


Abbildung 2.2: Globale Verteilung der Emissionen von NMVOCs im Jahr 2018 in Tg aus (a) anthropogenen Quellen (CAMS-GLOB-ANT) und (b) Biomasseverbrennung (BB, GFED4). Daten bezogen von ECCAD – der GEIA-Datenbank (Re3data.Org, 2014). In (a) sind die Emissionen auf den weltweiten Schiffsrouten gut zu erkennen.

Biomasseverbrennung

Eine weitere Quelle von VOCs in der Atmosphäre ist die Biomasseverbrennung (engl. *biomass burning*, BB). Sie hat sowohl natürliche Ursachen, z. B. von Blitzen ausgelöste

2.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre

Waldbrände, als auch vom Menschen herbeigeführte, z. B. Brandrodung oder das Heizen und Kochen. Große Mengen an VOCs aus BB-Quellen werden in Afrika, Südostasien und Südamerika freigesetzt (Abbildung 2.2b). Die Verbrennung von Biomasse läuft in großen Teilen ebenfalls unvollständig ab, sodass die chemische Zusammensetzung der Emissionen stark variiert. Eine Übersicht der von Biomasseverbrennung emittierten Spurengase ist bei Andreae und Merlet (2001) zu finden und wurde kürzlich aktualisiert (Andreae, 2019). Von diesen Spurengasen wird in der Literatur unter anderem Acetonitril als Indikator (engl. *tracer*) für BB-Signale in vermessenen Luftmassen herangezogen (de Gouw et al., 2003b; Singh, 2003; Yuan et al., 2010), da es zum größten Teil bei Biomasseverbrennung emittiert wird. Jedoch wurden auch bei Automobil-Emissionen erhöhte Konzentrationen von Acetonitril festgestellt (Holzinger et al., 2001; Huangfu et al., 2021). Diese Messungen wurden allerdings sehr quellenah (z. B. in Tunneln) bei hohen CO-Konzentrationen von mehr als 500 ppbV durchgeführt. Unter diesen quellenahen Bedingungen sollte zur Identifizierung von BB-Signalen die Korrelation von Acetonitril und CO herangezogen werden (Huangfu et al., 2021). Bei der Verbrennung von Biomasse werden auch VOCs wie Benzol und Toluol emittiert, die meistens mit anthropogenen Aktivitäten assoziiert werden (Lewis et al., 2013).

Sekundärbildung

Neben der direkten Emission aus Primärquellen können VOCs auch durch photochemischen Abbau von VOCs mit höherer Molmasse gebildet werden (Goldstein und Schade, 2000; Singh et al., 2000; Singh, 2004; Koppmann, 2007). Zu diesen Sekundärprodukten zählen beispielsweise OVOCs wie Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd und Aceton, die jedoch auch von biogenen und anthropogenen Primärquellen freigesetzt werden können. Formaldehyd stammt aber weitestgehend aus Sekundärbildung, z. B. aus dem Abbau von CH_4 durch Hydroxyl-Radikale (OH-Radikale), die eine Hauptsenke von NMVOCs darstellen (Koppmann, 2020).

Senken

Als Senken werden in der Luftchemie Prozesse bezeichnet, durch die Spurengase aus der Atmosphäre entfernt werden. VOCs werden zum größten Teil durch die Oxidation mit OH-Radikalen abgebaut. Am Ende der Oxidationsreaktionen stehen CO_2 und Wasser (H_2O) als finale Produkte. Zu einem geringeren Teil werden VOCs auch über Reaktionen mit Ozon (O_3), Nitrat (NO_3^-) und Halogenradikalen abgebaut (Atkinson, 2000). Photolyse (Zerfall unter Einwirkung von Sonnenlicht) sowie trockene und feuchte Deposition wirken bei einigen VOCs ebenfalls als Senke. Im Vergleich zu den chemischen Senken spielt die Deposition jedoch eine untergeordnete Rolle (Atkinson und Arey, 2003b; Koppmann, 2007).

Lebenszeit und Verteilung in der Atmosphäre

Allgemein wird die chemische Lebenszeit als die Zeit definiert, die eine Konzentration benötigt, um auf $1/e$ ihres Ausgangswertes abzufallen und hängt stark von den jeweiligen physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität des betrachteten Spurengases ab (Koppmann, 2007). Die Lebenszeit von VOCs variiert von Minuten bis Stunden (Isopren,

Terpene), Tagen bis Wochen (Methanol, Aceton) bis hin zu einigen Monaten (Acetonitril). Stabile, nichtflüchtige Stoffe haben hingegen Lebenszeiten von Jahren (CH_4) bis hin zu Jahrhunderten (CO_2 , Fluorchlorkohlenwasserstoffe). Tabelle 2.2 listet die troposphärische Lebenszeit und atmosphärischen Hauptquellen einiger VOCs auf.

Während sie die bereits beschriebenen Abbaumechanismen durchlaufen, werden sie durch atmosphärische Transportprozesse in der Atmosphäre verteilt. Die globale Verteilung wird dabei von der Lebenszeit und den mittleren Mischungszeiten zwischen verschiedenen Bereichen der Atmosphäre bestimmt. An den Grenzen dieser Bereiche können sich starke Gradienten von organischen Spurengasen bilden. Zu überwindende vertikale Mischungsbarrieren sind die Temperaturinversion der planetaren Grenzschicht (in 0,5–2 km Höhe) und die Tropopause (breitengradabhängig in 8–18 km Höhe) sowie horizontal die Innertropische Konvergenzzone ITCZ (10°S – 10°N). Die typischen Zeitskalen, um Luft vertikal aus der Grenzschicht auszutragen, betragen 1–2 Tage. Um Luftmassen zonal um die Nord- oder Südhemisphäre zu transportieren, werden 2–4 Wochen benötigt. Für einen interhemisphärischen Austausch von Luftmassen wird ca. 1 Jahr benötigt und für einen Austausch zwischen Troposphäre und Stratosphäre 4 bis 6 Jahre. In der Grenzschicht ist die Luftmassenbewegung eher turbulent, in der darüber liegenden freien Troposphäre mehrheitlich gleichförmig mit geringer Durchmischung der Luftmassen. Neben der Diffusion können Spurengase auch durch meteorologische Ereignisse wie Konvektion oder Frontalhebung in der Atmosphäre verteilt werden (Koppmann, 2007).

Dementsprechend zeigen kurzlebige VOCs wie Isopren erhöhte Konzentrationen vorwiegend in der planetaren Grenzschicht (0–2 km Höhe) und besitzen aufgrund ihres schnellen Abbaus auch keine signifikante atmosphärische Hintergrund-Konzentration. Langlebige VOCs wie Aceton oder Acetonitril werden hingegen stärker verteilt und gemischt und weisen daher atmosphärische Hintergrund-Konzentrationen auf, die aus der Stärke der Emissionen und ihrer Abbaugeschwindigkeit resultieren. Im Allgemeinen hängen die atmosphärischen Hintergrund-Konzentrationen deshalb von den Lebenszeiten der Spurengase ab (Junge, 1974). Die atmosphärische Hintergrund-Konzentration kann variieren, wenn der Umfang der Emissionen oder die Abbaugeschwindigkeit (Senken) variieren. Ein Beispiel dafür ist die „Keeling-Kurve“, die die steigende CO_2 -Hintergrund-Konzentration durch steigende anthropogene Emissionen in der Atmosphäre seit 1958 abbildet (Keeling et al., 2005). Insgesamt variiert die Verteilung der VOCs mit der geografischen Breite und der Jahreszeit abhängig von der Stärke der Quellen und Senken sowie der vorherrschenden Meteorologie (Koppmann, 2007).

Durch den teilweise großräumigen Transport von Spurengasen aus einzelnen Emissionsereignissen können einige spezifische VOCs wie Benzol oder Acetonitril noch weit entfernt von der Quelle als Indikator für anthropogene Emissionen oder Biomasseverbrennung herangezogen werden. Mithilfe von Rückwärtstrajektorien, mit denen die Bewegung von Luftmassen zurückverfolgt werden kann, können so gemessene Spurengaserhöhungen spezifischen Quellen und Regionen zugeordnet werden. Im zweiten Teil dieser Arbeit (Kapitel 6) wird dieser Ansatz auf flugzeuggestützte Messungen von Emissionen großer europäischer und asiatischer Ballungsgebiete angewendet.

2.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre

Tabelle 2.2: Atmosphärische Hauptquellen und troposphärische Lebenszeit von ausgewählten VOCs. Troposphärische Lebenszeit basierend auf einer mittleren OH-Konzentration (12 h Tageszeit) von $2,0 \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} (Atkinson, 2000; Atkinson und Arey, 2003a). MVK – Methylvinylketon, MACR – Methacrolein, DMS – Dimethylsulfid, MEK – Methylethylketon/Butanon.

Name	Formel	Lebenszeit	Atmosphärische Hauptquellen	Literatur
Monoterpene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	min–h	biogen	Kesselmeier und Staudt (1999) Kontkanen et al. (2016)
Isopren	C_5H_8	2 h	biogen	Holzinger et al. (2002) de Gouw et al. (2003a)
C_8 -Aromaten	C_8H_{10}	6 h	anthropogen, Biomasseverbrennung (BB)	Andino et al. (1996) Kesselmeier und Staudt (1999) de Gouw et al. (2003a)
MVK+MACR	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	6–10 h	Sekundärproduktion (aus Isopren)	Montzka et al. (1993) Gierczak et al. (1997) Warneke et al. (2001a) Liu et al. (2013)
Acetaldehyd	CH_3CHO	9 h	Ozean, Sekundärproduktion, anthropogen, biogen, BB	Holzinger et al. (1999) de Gouw et al. (1999) Singh (2004) Custer und Schade (2007) Millet et al. (2010)
Formaldehyd	CH_2O	1 Tag	Sekundärproduktion, anthropogen, biogen, BB	Holzinger et al. (1999) Palmer et al. (2003) Luecken et al. (2012) Parrish et al. (2012)
DMS	$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	1 Tag	Ozean	de Gouw et al. (2003a) Kloster et al. (2006) Preunkert et al. (2008)
Toluol	C_7H_8	2 Tage	anthropogen, BB	Andino et al. (1996) de Gouw et al. (2003a)
MEK	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	5 Tage	Sekundärproduktion, biogen, anthropogen, BB	de Gouw et al. (2003a) Yáñez-Serrano et al. (2016)
Benzol	C_6H_6	10 Tage	anthropogen, BB	de Gouw et al. (2003a) Fortin et al. (2005) Paz et al. (2015)
Methanol	CH_3OH	12 Tage	biogen, Sekundärproduktion, BB, anthropogen	Guenther et al. (1995) Holzinger et al. (1999) Heikes et al. (2002) Jacob et al. (2005)
Aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	2 Monate	Sekundärproduktion, BB, biogen	Holzinger et al. (1999)
Acetonitril	CH_3CN	6 Monate	BB	Holzinger et al. (1999) de Gouw et al. (2003a)

2.1.2 Auswirkungen von VOCs in der Atmosphäre

In der Atmosphäre wirken VOCs sowohl direkt als auch indirekt. Einige VOCs wie Benzol, Toluol und Xylol, die von Industrie und Verkehr emittiert werden, wirken gesundheitsgefährdend durch Reizung der Augen-, Nasen- und Rachenschleimhäute (Sahu, 2012). Einige Spurengase werden durch chemische Reaktionen gebildet, an denen VOCs beteiligt sind oder die durch VOCs signifikant beeinflusst werden (Fischbeck, 2017). Dazu zählen vor allem O_3 und sekundäres organisches Aerosol (SOA). Diese wiederum beeinflussen das Klimasystem und sind Hauptbestandteile von photochemischem Smog. Als Vorläufersubstanzen von O_3 und SOA haben VOCs vor allem einen indirekten Effekt auf atmosphärische Prozesse. Alle drei Spurenstoffe werden auch zu den kurzlebigen Klimatreibern (engl. *short-lived climate forcers*, SLCF) gezählt (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023).

Besonders in großen Städten beeinträchtigt O_3 als toxisches Spurengas die Luftqualität. Durch Emissionskontrollen des Automobilverkehrs (Reduktion von NO_x und VOCs) konnten die O_3 -Konzentrationen in einigen Städten und Regionen reduziert werden (Koppmann, 2007). Weiterhin trägt troposphärisches O_3 als wichtiges Treibhausgas zusammen mit H_2O , CO_2 , CH_4 und Distickstoffmonoxid (N_2O) zur globalen Erwärmung bei (Ehhalt et al., 2001). Die troposphärische Bildung von O_3 ist in Abbildung A.1 im Anhang beschrieben.

Die Lebenszeit dieser Treibhausgase kann durch global steigende VOC-Konzentrationen sogar verlängert und deren Wirkung damit verstärkt werden. Denn sowohl VOCs als auch Treibhausgase wie CH_4 werden über die Reaktion mit OH-Radikalen oxidiert und somit abgebaut. Allerdings läuft die Oxidation von VOCs schneller ab, wodurch bei steigenden VOC-Konzentrationen weniger OH-Radikale für den Abbau der Treibhausgase zur Verfügung stehen (Sahu, 2012). Laut einer aktuellen Studie zur Wechselwirkung zwischen BVOC-OH- CH_4 würde sich die Lebenszeit von CH_4 bei einem Szenario von 6 K Temperaturerhöhung im Bereich der borealen Zone um 11,4 % erhöhen (Boy et al., 2022). Weitere modellbasierte Studien zur globalen Auswirkung von VOCs auf O_3 und OH zeigen, dass bei einem Rückgang von Kohlenwasserstoffemissionen die globale O_3 -Konzentration um bis zu 15 % abnehmen und die mittlere globale OH-Konzentration um bis zu 20 % zunehmen würde (Houweling et al., 1998; Wang et al., 1998; Koppmann, 2007).

Die Abbaureaktionen der VOCs führen teilweise zur Bildung von zahlreicheren funktionalisierten organischen Produkten, die eine geringere Volatilität und höhere Löslichkeit in Wasser haben als die Ausgangsstoffe. Diese oxidierten Produkte neigen stark dazu, sich an bereits existierende Partikel anzuheften, um SOA zu bilden oder sie dienen als Nukleationskeim für neue Partikel (Shrivastava et al., 2017). Dabei stammt ca. 78 % der SOA-Produktion in der Troposphäre von Oxidationsprodukten der Monoterpene (Chung und Seinfeld, 2002; Koppmann, 2007). Neben BVOCs tragen auch aromatische VOCs wie Toluol oder Xylol zur Bildung von SOA bei (Odum et al., 1997; Koppmann, 2007). SOA hat einen signifikanten Anteil an der totalen organischen Aerosolmasse (z. B. Bahreini et al., 2005) und ist ein wichtiger Anteil von Feinstaub, deren Konzentration in vielen großen Städten oberhalb der von der Weltgesundheitsorganisation ausgegebenen Grenzwerte liegt. Damit einher gehen negative Auswirkungen auf die Gesundheit von Herz und Lungen (Mukherjee und Agrawal, 2017). SOA kann ebenfalls eintreffende Sonneneinstrahlung streuen oder absorbieren und damit die Strahlungsbilanz an der Erdoberfläche

beeinflussen. Streuung hat dabei einen kühlenden Effekt auf das Klima, die Absorption hingegen einen wärmenden Einfluss. Die meisten Modellschätzungen gehen von Streuung als dominierendem Prozess aus (Forster et al., 2007). Es bestehen jedoch noch immer große Unsicherheiten in den Abschätzungen, weshalb die Untersuchung der komplexen Wechselwirkungen zwischen Aerosolen, Wolken und Strahlung Gegenstand der aktuellen Forschung ist (Shrivastava et al., 2017).

Forschungsbedarf

Dieser kurze Überblick orientiert sich an den Ausführungen des im Jahr 2007 publizierten Standardwerks „Volatile Organic Compounds in the Atmosphere“ von Koppmann (2007). Trotz der bereits vergangenen Jahre sind viele der dort aufgeführten Punkte noch immer aktuell (Koppmann, 2020). Einzelne Referenzen aus Koppmann (2007; 2020) wurden zum schnelleren Nachschlagen hier übernommen, einige aktuellere wurden ergänzt.

Die Emissionen von anthropogenen organischen Verbindungen haben sich in den letzten 100 Jahren um schätzungsweise 700 % erhöht (van Aardenne et al., 2001). Auch in Zukunft kann man von einer Erhöhung aufgrund von Veränderungen in der Flächennutzung, Vegetation und Industrie ausgehen (Andreae et al., 2002; Steiner et al., 2002). Seit den 1980er Jahren hat sich das Wachstum der Emissionen in Nordamerika und Europa durch Emissionskontrollen zwar abgeschwächt, jedoch wird seit einigen Jahren bei einigen Verbindungen wie Ethan und Propan wieder eine Zunahme beobachtet, über deren Ursache bisher nur spekuliert werden kann (Koppmann, 2020). Insgesamt wächst die Weltbevölkerung und damit die Einwohnerzahl und Anzahl von Ballungsgebieten weiter an (United Nations, 2019). Eine Kontrolle der lokalen Luftqualität bleibt somit eine wichtige Aufgabe (Rodwin und Gusmano, 2002). Auch wenn die Kontrolle von anthropogenen VOC-Emissionen unter Koppmann (2007) noch als politisch schwer zu realisieren beschrieben wurde, wird aufgrund der starken Luftverschmutzung vor allem in chinesischen Großstädten an Kontrollstrategien gearbeitet (Fu et al., 2020; Zhao et al., 2020; Wang et al., 2022a;b). Auch die Belastung in Innenräumen durch organische Chemikalien steigt aufgrund von energieeffizienter, luftdichter Bauweise immer mehr an (Baker, 1994; González-Martín et al., 2021). Das Monitoring von VOC-Konzentrationen ist deshalb von großer Bedeutung, um anthropogene Emissionen auch zukünftig überwachen und weiter reduzieren zu können. Im Wesentlichen können dafür in naher Zukunft nur boden- und flugzeuggestützte Messungen durchgeführt werden, da Satellitenmessungen für die meisten organischen Verbindungen aufgrund ihrer untereinander ähnlichen optischen Eigenschaften und geringen Konzentrationen bisher nicht zu realisieren sind. Ausnahmen sind hierbei Formaldehyd, Peroxyacetylnitrat (PAN) und Acetylen.

Ein weiterer Gegenstand der Forschung ist die chemische Oxidation in der von anthropogenen Emissionen verschmutzten Atmosphäre. Formaldehyd ist beispielsweise ein guter Kontrollparameter für chemische Umwandlungsprozesse, da nahezu alle organischen Verbindungen an einem gewissen Punkt ihres Abbaus zu Formaldehyd oxidiert werden. In einem sauberen Umfeld zeigen gemessene und modellierte Werte von Formaldehyd eine gute Übereinstimmung, in verschmutzter Luft unterschätzen Modelle die Konzentrationen jedoch um einen Faktor 3–4 in der oberen Troposphäre (Fried et al., 2003). Umfangreiche Datensätze von Feldmessungen organischer Verbindungen mit ihren Vorläufern und oxygenierten Produkten werden deshalb für die Evaluation von Chemiemodellen benötigt.

Obwohl Ozeane 70 % der Erdoberfläche bedecken, ist ihr Beitrag zum globalen Budget von organischen Verbindungen sowie bei der Bildung von marinem SOA unklar (Wohl et al., 2020; Yu und Li, 2021). Auch das Erstellen und Aktualisieren von globalen VOC-Emissionskatastern ist eine laufende Aufgabe (Li et al., 2019; Liang et al., 2020).

Insgesamt liegt der Fokus auf einer weiteren Verbesserung des Verständnisses von Quellen, Senken und der Reaktivität von organischen Verbindungen in der Atmosphäre, um die zukünftige globale Klimaentwicklung besser abschätzen zu können.

2.1.3 Analyse von VOCs in der Atmosphäre

Für die Detektion und Analyse von VOCs in der Atmosphäre steht heute eine Vielzahl von Messtechniken zur Verfügung. Je nach Einsatzort und Zweck der Analyse kommen drei verschiedene Messprinzipien zum Einsatz.

Für schwer zugängliche Regionen kann die Fernerkundung (engl. *remote sensing*) von Spurengasen mit einem optischen Spektrometer z. B. von einem Flugzeug oder Satellit aus erfolgen. Dabei wird die Eigenschaft von Spurengasen genutzt, Licht frequenzabhängig zu absorbieren. Die differenzielle optische Absorptionsspektroskopie (DOAS) misst die Wellenlängen nahe den Absorptionsbanden eines Zielgases gegenüber einem Hintergrundspektrum und ermittelt so die integrative Konzentration entlang des Lichtweges (Hüneke et al., 2017). Ein Vorteil dieser Technik ist die große räumliche Abdeckung. Nachteile sind das Benötigen von Sonnenlicht sowie die Einschränkung auf relativ wenige Verbindungen, da viele VOCs gleiche optische Eigenschaften besitzen und somit nicht differenziert detektiert werden können. Zu den mit DOAS detektierbaren VOCs gehören Formaldehyd, Glyoxal, PAN und Acetylen (Koppmann, 2007).

Weitaus mehr VOCs können durch die Gaschromatographie detektiert werden. Mit dieser etablierten Technik werden in der Regel Messungen an einem spezifischen Ort (in situ) mit hoher Präzision durchgeführt. Alternativ können Probenluftbestandteile auch in Gaszylindern oder auf Adsorptionskartuschen angereichert und später im Labor thermisch desorbiert und analysiert werden. Auch bei In-situ-Messungen erfolgt eine Anreicherung der Probenluft (z. B. kryogen) mit anschließender Desorption, um die Signale zu verstärken. Die angereicherten Probenluftbestandteile werden im Gaschromatographen (GC) durch eine wenige Millimeter breite, aber mehrere 10 Meter lange Säule gedrückt, deren Wand mit einer stationären Phase belegt ist. Je nach Eigenschaften der in der Probenluft enthaltenen Verbindungen, verweilen sie unterschiedlich lange an der stationären Phase und werden so beim Durchlaufen der Säule aufgetrennt. Beim Austritt werden sie von einem Detektor erfasst, der zuvor mit einem VOC-Gasstandard kalibriert worden ist. Der Detektor kann beispielsweise ein Massenspektrometer (MS) oder Flammenionisationsdetektor (FID) sein (Holm, 1999). Das Durchlaufen der gesamten Probe durch die Säule kann bis zu einer Stunde betragen, allerdings existieren auch einige schnelle GCs (Fast-GCs) mit einer Retentionszeit von weniger als 3 Minuten (Jones et al., 2014; Zhang et al., 2016; Lacko et al., 2019). Mit dieser Messtechnik ist eine qualitativ und quantitativ genaue Analyse von ausreichend flüchtigen Substanzen auch in komplexen Stoffgemischen möglich. Mit diesem sensitiven Messverfahren können auch sehr geringe Konzentrationen in der Atmosphäre

2.1 Flüchtige Organische Verbindungen (VOCs) in der Atmosphäre

detektiert werden. In der Regel werden GCs auf Observatorien für die Langzeitüberwachung eingesetzt (z. B. Observatorium Hohenpeißenberg des Deutschen Wetterdienstes, Bayern). Um die zeitliche und räumliche Variabilität von VOC-Konzentrationen in der Atmosphäre kleinskaliger erfassen zu können, sind GCs aufgrund der insgesamt langen Retentionszeit jedoch nicht geeignet.

Eine dritte Messtechnik, die Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS, Lindinger und Jordan, 1998; Lindinger et al., 1998), ermöglicht eine Echtzeitmessung der meisten VOCs mit hoher zeitlicher Auflösung, hohen Sensitivitäten und niedriger Nachweisgrenze, um auch sehr geringe Konzentrationen zu detektieren. Besonders bei flugzeuggestützten Messungen ermöglicht die PTR-MS präzise und räumlich hochaufgelöste Messungen. Bei dieser Technik werden VOCs von Hydroniumionen (H_3O^+) durch einen Protonentransfer ionisiert (VOCH^+), wenn sie eine höhere Protonenaffinität als H_2O aufweisen, und anschließend, wie bei der GC-MS, von einem Massenspektrometer detektiert. Diese Messtechnik wird in dieser Arbeit verwendet und in Abschnitt 2.3 detailliert beschrieben.

Heutzutage wird eine Vielzahl von Forschungsflugzeugen zur Erforschung der Atmosphäre eingesetzt (Wendisch und Brenguier, 2013), wobei mit kleinen Maschinen (Cessna, Falcon) lokale und mit größeren Maschinen (FAAM, DC-8) großskalige Spurengasmessungen durchgeführt werden. Als Plattform der flugzeuggestützten Messungen dieser Arbeit diente das Deutsche Forschungsflugzeug HALO (*High Altitude and Long Range Research Aircraft*, <https://www.halo-spp.de>). Es ist momentan das größte deutsche Forschungsflugzeug und wird vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) betrieben. HALO ist ein modifizierter Gulfstream G-550 Business-Jet, der bis zu 3 Tonnen an wissenschaftlichen Instrumenten tragen kann. Mit einer Reichweite von über 10000 km bzw. einer Flugzeit von mehr als 10 Stunden sowie einer maximalen Höhe von mehr als 15 km kann HALO die komplette Troposphäre und untere Stratosphäre vermessen sowie transkontinentale Messungen durchführen, auch an abgelegenen Orten der Erde. Mit Forschungsflugzeugen können explizite Fragestellungen in bestimmten Regionen der Welt untersucht und die Flugexperimente dementsprechend konzeptioniert werden. Aufgrund von hohen Kosten pro Flugstunde können gezielte Flugzeug-Kampagnen jedoch nur innerhalb eines kurzen Zeitraums durchgeführt werden und zeigen dementsprechend nur eine Momentaufnahme des Zustands der Atmosphäre.

Für Langzeitstudien eignen sich Messungen auf Passagierflugzeugen, mit denen der auf Reise Flughöhe (36000 Fuß \sim 11 km) liegende Bereich der oberen Troposphäre und unteren Stratosphäre (UTLS) regelmäßig und im Vergleich zu Forschungsflugzeugen deutlich kostengünstiger vermessen werden kann. Die Vermessung und das Verständnis der Austauschprozesse in der UTLS sind für Klimaprojektionen von großer Wichtigkeit (Gottelman et al., 2011; Nowack et al., 2015; Xia et al., 2018; Dietmüller et al., 2018). Regelmäßige Messungen auf Passagierflugzeugen werden durch die Infrastrukturen IAGOS-CORE (*In-Service Aircraft for a Global Observing System*, <https://www.iagos.org>) und IAGOS-CARIBIC (*IAGOS – Civil Aircraft for the Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container*, <https://www.iagos.org/iagos-caribic>, Brenninkmeijer et al., 2007) durchgeführt. Insbesondere IAGOS-CARIBIC liefert wichtige Messungen zu atmosphärischen Hintergrund-Konzentrationen von VOCs in der oberen Troposphäre.

2.2 Megastädte

Seit dem Jahr 2007 leben erstmals in der Menschheitsgeschichte mehr Menschen in urbanen Ballungsgebieten als in ländlichen Regionen. Im Jahr 2018 waren es bereits 55 % und bis 2050 soll der Anteil auf 68 % steigen (United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2018). Die weltweit größten Ballungsgebiete mit mehr als 10 Millionen Einwohnern werden in der Literatur als Megastädte bezeichnet (Molina und Molina, 2004; Baklanov, 2011; Baklanov et al., 2016). Diese Ballungsgebiete können aus einzelnen großen oder mehreren kleinen, dicht beieinanderliegenden Städten bestehen.

Der Großraum Tokio-Yokohama (Japan) ist derzeit (Stand 2018) mit mehr als 37 Millionen Einwohnern die größte Megastadt, gefolgt von Delhi (Indien) mit über 28 Millionen. Im Jahr 2018 existierten 33 Megastädte darunter 19 in Asien, deren Einwohner einen Anteil von ca. 7 % der Weltbevölkerung ausmachen. Bis zum Jahr 2030 soll die Anzahl der Megastädte auf 43 anwachsen, wovon sich wiederum 26 in Asien befinden sollen (United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2018). Im östlichen Teil von China wachsen mittlerweile auch Megastädte zusammen (Einwohneranzahl ca. 650 Millionen) und formen eine Gigastadt (Kulmala et al., 2021).

Mit dem hohen Energiebedarf solcher Ballungsgebiete geht eine erhebliche Menge an Luftschadstoffemissionen einher. Diese Schadstoffemissionen bestehen einerseits aus kurzlebigen Spurengasen wie Stickoxiden (NO_x), CO, VOCs und Feinstaub mit seinen Vorläufersubstanzen Schwefeldioxid (SO_2), organischem sowie schwarzem Kohlenstoff (engl. *black carbon*, BC). Diese beeinträchtigen die Luftqualität negativ. Andererseits werden langlebige Treibhausgase wie CO_2 , CH_4 und N_2O emittiert, wodurch sich die Zusammensetzung der Atmosphäre ändert und das globale Klima langfristig beeinflusst wird.

Die Auswirkungen auf die Atmosphäre können je nach geografischer Lage der Emittenten, den vorherrschenden Transportprozessen und der atmosphärischen Lebenszeit (τ_L) der Schadstoffe unterschiedlich sein. In den mittleren Breiten dominiert eine weiträumige Advektion in niedriger Höhe, wohingegen in den Tropen eine hoch reichende Konvektion eine größere Rolle spielt. Global gesehen dominiert bei den weiträumigen Transportmechanismen der Emissionen von Megastädten jedoch die Konvektion (Folberth et al., 2015).

Kurzlebige Spurengase ($\tau_L = 1$ Tag) beeinflussen vor allem den lokalen Bereich von 100 bis 1000 km Entfernung von der Emissionsquelle. Bei einer höheren Lebenszeit ($\tau_L = 10$ Tage) können die Schadstoffe hingegen einige 1000 km weit verteilt werden. Ist die Lebenszeit noch größer ($\tau_L = 100$ Tage), wie beispielsweise bei CO, können sich die emittierten Spurengase auch auf der hemisphärischen Skala verteilen und die atmosphärische Zusammensetzung beeinflussen. CH_4 und CO_2 , die noch längere Lebenszeiten von Jahren bzw. Jahrzehnten haben, sind wiederum global gut durchmischt und weisen eine atmosphärische Hintergrund-Konzentration auf (Folberth et al., 2015).

Wie groß die Menge an emittierten Treibhaus- und Spurengasen von Megastädten insgesamt ist, lässt sich nur grob abschätzen. In einer Studie von Folberth et al. (2012) wurden die Emissionen von Megastädten durch eine Annihilationsabschätzung mit dem Modell HadGEM2 (*Met Office Hadley Centre Earth System Model*) berechnet. In dieser Abschät-

zung wurden Emissionen im Bereich von Megastädten abgeschaltet und die sich daraus ergebende Zusammensetzung der Atmosphäre mit einem Referenzlauf verglichen, bei dem alle Emissionen enthalten waren. Die verwendeten Emissionen basieren auf CMIP5 RCP8.5 (*Climate Model Intercomparison Project 5, Representative Concentration Pathways*, mit einem Emissionsszenario „weiter wie bisher“) für das Jahr 2005.

In Tabelle 2.3 sind die Emissionen von 26 Megastädten (Stand 2012) und deren Anteil an den globalen Emissionen zusammengefasst. Der Großteil von Megastadt-Emissionen besteht aus CO_2 . Durch seine lange Lebenszeit und seine Effektivität als Treibhausgas trägt es zu 80 % des Strahlungsantriebs von Megastadt-Emissionen bei (Folberth et al., 2015). Der Strahlungsantrieb bezeichnet die Änderung der Nettoeinstrahlung (Einstrahlung minus Ausstrahlung in W/m^2) an der Tropopause aufgrund der Änderung eines Treibers (z. B. ein Treibhausgas, Deutscher Wetterdienst DWD, 2016). Der Einfluss von Megastädten auf das globale Klima durch Treibhausgasemissionen ist noch immer unsicher, aber wahrscheinlich erheblich und wird in Zukunft weiter zunehmen (Baklanov et al., 2016).

Tabelle 2.3: Szenarios für anthropogene Emissionen eines globalen Basislaufs (CMIP RCP8.5 mit Emissionen von 2005) und anthropogene Emissionen von 26 Megastädten (Stand 2012) sowie deren prozentuale Anteile am Basislauf. Modifiziert übernommen von Folberth et al. (2012).

	RCP8.5 (2005)	26 Megastädte	
Langlebige Treibhausgase			
CO_2 (Tg a^{-1})	32250,0	3870,0	12,0 %
CH_4 (Tg a^{-1})	321,4	22,5	7,0 %
N_2O (Tg a^{-1})	8,0	0,3	4,0 %
NO_x (TgN a^{-1})	43,4	2,0	4,6 %
CO (Tg a^{-1})	1080,4	35,8	3,3 %
Kurzlebige Luftschadstoffe			
Formaldehyd (TgC a^{-1})	9,1	0,2	2,2 %
Ethan (TgC a^{-1})	6,5	0,2	3,1 %
Propan (TgC a^{-1})	5,9	0,3	5,1 %
C_4 -Alkane (TgC a^{-1})	29,0	1,8	6,2 %
Ethen (TgC a^{-1})	19,3	0,8	4,1 %
Propen (TgC a^{-1})	7,4	0,2	2,7 %
Acetaldehyd (TgC a^{-1})	8,6	0,0	0,0 %
Aceton (TgC a^{-1})	1,8	0,0	0,6 %
Aromaten (TgC a^{-1})	19,3	1,0	4,5 %
ΣVOC (TgC a^{-1})	84,0	3,8	4,8 %
SO_2 (TgS a^{-1})	28,5	1,5	5,3 %
Schwarzer Kohlenstoff (Tg a^{-1})	7,9	0,3	3,8 %
Organischer Kohlenstoff (Tg a^{-1})	35,9	0,8	2,2 %

Kurzlebige Luftschadstoffe haben nur einen vergleichsweise geringen prozentualen Anteil. Jedoch können sich die Anzahl und Art der Emittenten und damit die Zusammensetzung der Emissionen einzelner Megastädte stark unterscheiden. In Europa und Amerika bestimmt vor allem der Verkehr die Emissionen, in Afrika und Asien hingegen der Verbrauch von Brennstoffen zum Heizen und Kochen (Baklanov et al., 2016).

Am Beispiel asiatischer Megastädte werden die lokalen Auswirkungen der Emissionen besonders deutlich. Ruß und Feinstaub aus Industrieanlagen, Kohlekraftwerken und von heimischen Kochfeldern, zusammen mit hohen O_3 - und Schadstoff-Konzentrationen sorgen für eine schlechte Luftqualität (Abbildung 2.3) und belasten damit die Gesundheit und die Lebensqualität der Einwohner. Zwischen 4 und 9 Millionen Menschen sterben vorzeitig pro Jahr im Zusammenhang mit Luftverschmutzung und viele 100 Millionen verlieren dadurch gesunde Lebensjahre (World Health Organization, 2021).

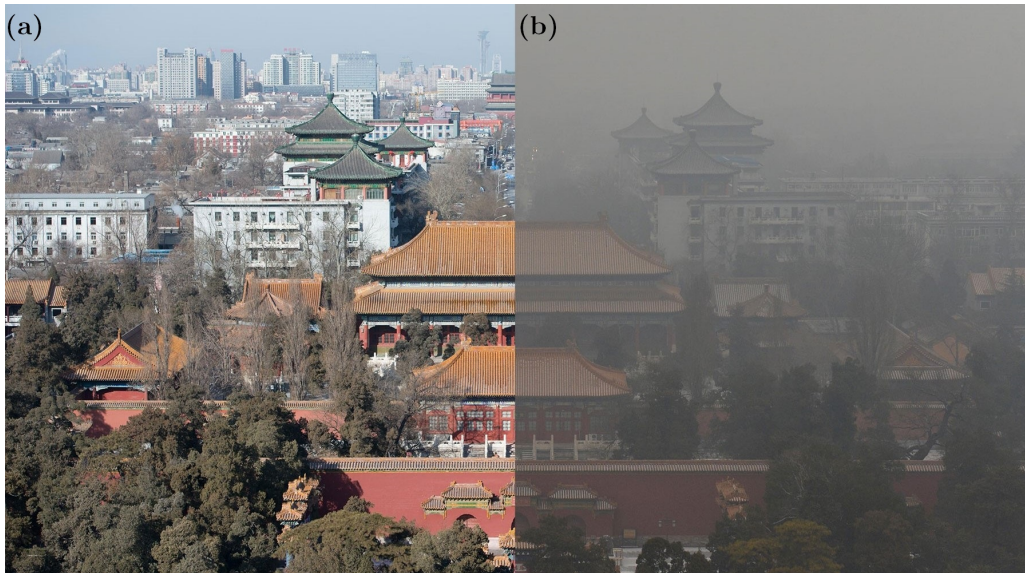


Abbildung 2.3: Peking (China) bei (a) guter und (b) schlechter Luftqualität (industrytap.com, 2013).

Aufgrund der steigenden Anzahl von Megastädten und dem signifikanten Einfluss ihrer Emissionen auf die Atmosphäre und das Klima, sind Untersuchungen der Zusammensetzung, des Transports und der Transformationsprozesse für ein besseres Verständnis ihrer Rolle im Klimawandel besonders wichtig. Bisherige Projekte untersuchten die Emissionen von Mexiko-Stadt in 2006 (MILAGRO, Molina et al., 2010), von Paris von 2009–2010 (MEGAPOLI, Baklanov et al., 2010) sowie einiger Ballungsgebiete im östlichen Mittelmeer, der Po-Ebene, den Benelux-Staaten und dem Perlfussdelta von 2008–2011 (CityZen, <https://cordis.europa.eu/project/id/212095>). Viele dieser Kampagnen konzentrierten sich auf die lokale Messung von Spurengasen in Verbindung mit Luftverschmutzung.

Trotz zahlreicher Untersuchungen bestehen weiterhin offene Fragen und Unsicherheiten in der Abschätzung qualitativer und quantitativer Effekte von Megastadt-Emissionen auf die Atmosphäre. Folberth et al. (2015) beschreiben, dass es sowohl Unsicherheiten in Emissionsinventaren von Megastädten, aber auch über die zukünftige Entwicklung und Größe von Megastädten gibt. Laut Baklanov et al. (2016) sind die Quellen und Prozesse, die zu hohen Spurenstoff-Konzentrationen wie O_3 , NO_x und Feinstaub führen sowie die Bildung von SOA und die Auswirkung auf Wolkenbildungsprozesse nicht ausreichend geklärt. Weiterhin fordern sie eine Forschung an fundamentalen physikalischen und chemischen Prozessen von Megastadt-Emissionen. Auch die Vorhersage von starken Luftverschmutzungsereignissen einzelner oder mehrerer Ballungsgebiete und ihrer Muster sind bisher limitiert (Andrés Hernández et al., 2022).

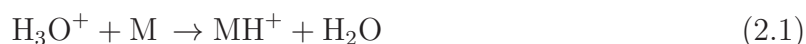
2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

Die PTR-MS wurde von Werner Lindinger und Kollegen in den 1990er Jahren an der Universität Innsbruck entwickelt (Lindinger und Jordan, 1998; Lindinger et al., 1998) und ist heute eine etablierte Methode, um organische Verbindungen in einer Vielzahl von Anwendungen zu detektieren. In diesem Abschnitt wird das Messprinzip, der Aufbau und die Signalanalyse in der PTR-MS kurz beschrieben. Es folgt den Ausführungen von de Gouw und Warneke (2007), Ellis und Mayhew (2014) sowie Yuan et al. (2017), in denen detaillierte Beschreibungen zu finden sind.

2.3.1 Messprinzip

Ein Spektrometer trennt eine Probe gemäß physikalischen oder chemischen Eigenschaften in einzelne Komponenten auf. Als optisches Spektrometer dient beispielsweise ein Prisma, das Licht durch die wellenlängenabhängige Richtungsablenkung in seine einzelnen Farbbestandteile auftrennt. Das resultierende Spektrum gibt somit die Intensität als Funktion der Wellenlänge an.

Bei der Massenspektrometrie wird eine Probe selektiv ionisiert und die Produkt-Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z aufgetrennt. Bei der PTR-MS werden insbesondere organische Bestandteile der Luft ionisiert. Die Anzahl der separierten Ionen wird mit einem Detektor bestimmt und ist direkt proportional zur Konzentration des Bestandteils. Ein Massenspektrum repräsentiert dementsprechend die Konzentration von Bestandteilen einer Luftprobe in Abhängigkeit von m/z . Die Ionisation der zu detektierenden Stoffe M erfolgt durch Protonen-Transfer-Reaktionen mit Hydroniumionen (H_3O^+ , de Gouw und Warneke, 2007):



Diese Reaktion ist exotherm falls die Protonenaffinität (PA) von Stoff R größer ist als von H_2O (PA = 691 kJ/mol, NIST Chemistry WebBook, 2022). Dies trifft für viele organische Verbindungen wie ungesättigte aromatische Kohlenwasserstoffe und oxygenierte VOCs zu. Gleichzeitig werden die Hauptbestandteile der Luft wie N_2 , O_2 , Ar und CO_2 nicht ionisiert, da sie eine kleinere PA als H_2O aufweisen (Tabelle 2.4). Ist die PA von Stoff R nur geringfügig größer als die PA von H_2O , ist die Reaktionsrate der Rückreaktion



nicht vernachlässigbar (de Gouw und Warneke, 2007). Das gilt im Besonderen für Formaldehyd, bei dem die effektive Reaktionsrate des Protonentransfers bei zunehmender Luftfeuchte der Probe geringer wird und die Ionenzählraten und damit die Detektionseffizienz sinken.

Tabelle 2.4: Protonenaffinitäten von ausgewählten organischen Verbindungen und Spurengasen (und deren protonierte Masse), inklusive der Hauptbestandteile der Luft. Modifiziert übernommen von Brito (2011), Geiger (2015) und Fischbeck (2017). Protonenaffinität des Wasserdimers entnommen von Goebbert und Wenthold (2004).

Stoff	Formel	Protonenaffinität [kJ/mol]	Protonierte Masse [u]
Helium	He	178	
Argon	Ar	369	
Sauerstoff	O ₂	421	
Wasserstoff	H ₂	422	
Stickstoff	N ₂	494	
Stickstoffmonoxid	NO	531	
Kohlenstoffdioxid	CO ₂	541	
Methan	CH ₄	544	
Kohlenstoffmonoxid	CO	594	
Ethan	C ₂ H ₆	596	
Propan	C ₃ H ₈	626	
Ozon	O ₃	626	
Acetylen	C ₂ H ₂	641	
Ethen	C ₂ H ₄	681	
Wasser	H ₂ O	691	19
Cyanwasserstoff (Blausäure)	HCN	713	28
Formaldehyd	CH ₂ O	713	31
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	742	47
Benzol	C ₆ H ₆	750	79
Methanol	CH ₄ O	754	33
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	769	45
Toluol	C ₇ H ₈	784	93
Essigsäure	C ₂ H ₄ O ₂	784	61
Acetonitril	CH ₃ CN	788	42
<i>p</i> -Xylol	C ₈ H ₁₀	794	107
Wasserdimer	(H ₂ O) ₂	808	37
Methacrolein (MACR)	C ₄ H ₆ O	809	73
Aceton	C ₃ H ₆ O	823	59
Isopren	C ₅ H ₈	826	69
Methylethylketon (MEK)	C ₄ H ₈ O	827	71
Dimethylsulfid (DMS)	C ₂ H ₆ S	831	63
Methylvinylketon (MVK)	C ₄ H ₆ O	835	73
α -Pinen	C ₁₀ H ₁₆	878	137

2.3.2 Aufbau

Ein PTR-Massenspektrometer besteht aus (i) einer Ionenquelle zur Erzeugung des Hydroniumions H₃O⁺, (ii) einer Reaktionskammer, in der die Protonen-Transfer-Reaktionen zwischen H₃O⁺ und den VOCs stattfinden, (iii) einem Massenspektrometer, das die Reagenz- und Produkt-Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis separiert und (iv) einem Ionendetektor, der das separierte Signal erfasst (de Gouw und Warneke, 2007; Ellis und Mayhew, 2014). Der Aufbau und die einzelnen Komponenten sind schematisch in Abbildung 2.4 dargestellt und werden im Folgenden genauer beschrieben.

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

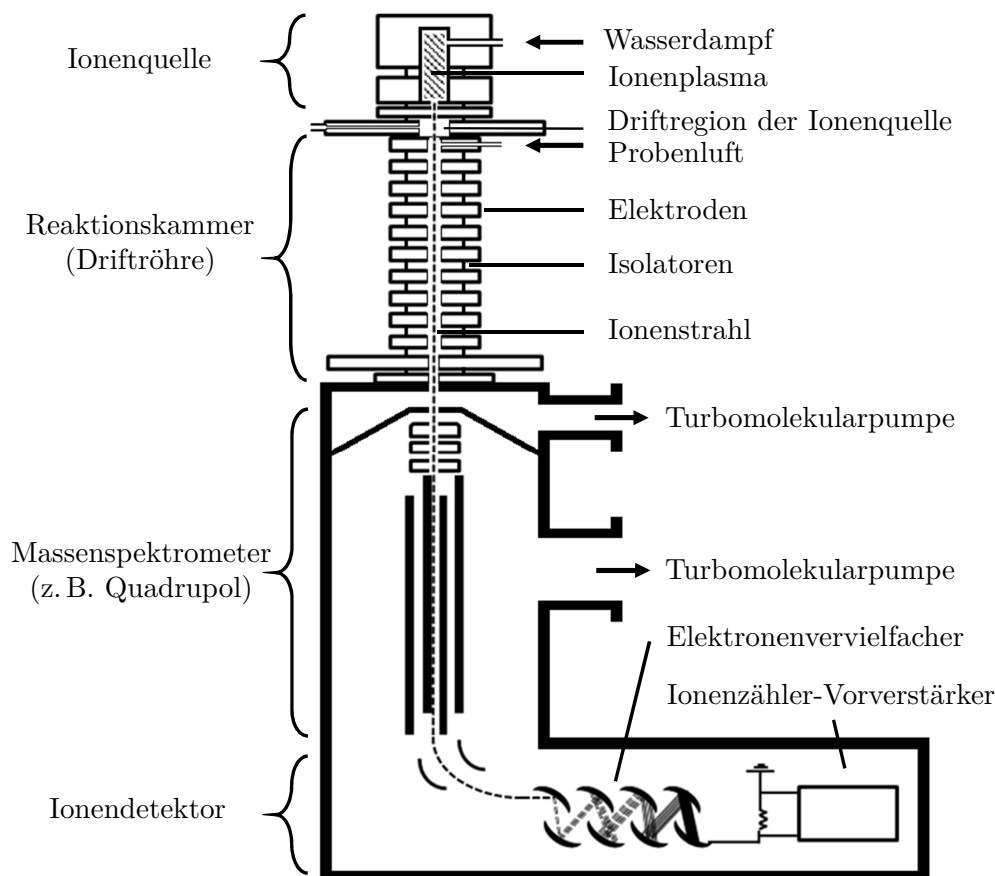


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines PTR-Massenspektrometers. Modifiziert übernommen von Ellis und Mayhew (2014).

Ionenquelle

Die Ionenquelle ist eine Hohlkathode, bestehend aus einer Kathode und einer Anode zwischen denen eine Spannungsdifferenz von 400–600 V besteht, durch die Wasserdampf mit einem Volumenstrom zwischen 5–10 Standard-Milliliter pro Minute (sml/min, siehe Definition in Kapitel 3.2.1) strömt. Dabei führt Elektronenstoßionisation der H_2O -Moleküle zur Bildung von H_2O^+ sowie den Fragment-Ionen H^+ , H_2^+ , OH^+ und O^+ (Ellis und Mayhew, 2014). H_2O^+ wird durch die Reaktion mit Wasser in Hydroniumionen umgewandelt:



Auch die Fragment-Ionen werden zu H_3O^+ umgewandelt, entweder durch direkte Reaktion mit Wasser oder über die Bildung von H_2O^+ (Ellis und Mayhew, 2014):



Bei der Ionisierung wird nicht der gesamte Wasserdampf konsumiert, was zu Rückreaktionen in der Driftröhre führen kann (Gleichung 2.2). Auch die Reaktionen 2.4–2.9 werden in der Hohlkathode nicht zu 100 % abgeschlossen, wodurch unerwünschte Fragment-Ionen die Reaktionen in der Reaktionskammer beeinflussen können. Deshalb wird der Wasserdampf in einer Driftregion zwischen Ionenquelle und Reaktionskammer (engl. *ion source drift region*, ISDR) weitestgehend abgepumpt, während die Produkt-Ionen (häufig als Reagenzionen bezeichnet) in einem von zylindrischen Hohl-Elektroden erzeugten elektrischen Feld weiter zur Reaktionskammer geleitet werden.

Reaktionskammer

In der Reaktionskammer findet der Protonentransfer von den in der Ionenquelle erzeugten Hydroniumionen auf die VOCs statt. Die Kammer besteht aus zylindrischen Edelstahl-Hohl-Elektroden, verbunden über eine Widerstandskette, die jeweils durch Teflon-Isolatoren gleichmäßig voneinander getrennt sind. Eine Spannung von 400–600 V entlang der zylindrischen Röhre erzeugt ein homogenes elektrisches Feld, durch das die Ionen vom Ein- bis zum Austritt „driften“. Die Reaktionskammer wird daher auch als Driftröhre (engl. *drift tube*) bezeichnet. Die Probenluft wird an der obersten Elektrode eingeleitet und verlässt sie an der Unterseite der Driftröhre durch kritische Düsen in den Hochvakuumbereich ($p < 10^{-5}$ hPa). Die Driftröhre wird bei einem Druck p von ca. 2 hPa betrieben, was einer freien Weglänge von ca. 0,04 mm entspricht (Fischbeck, 2017). So können Ionen und Moleküle der Probenluft während ihrer Bewegung durch die Driftröhre kollidieren und Protonen werden transferiert.

Die Energie bzw. Geschwindigkeit v_d , mit der die Ionen durch die Reaktionskammer driften, hängt von der angelegten Spannung U_D und der Länge L der Driftröhre und damit von der elektrischen Feldstärke $E = U_D/L$ ab (Ellis und Mayhew, 2014):

$$v_d = K_0 N_0 \frac{E}{N} \quad (2.10)$$

Dabei ist N die Teilchendichte der Moleküle in der Probenluft ($N = n/V$, mit Teilchenzahl n und Volumen V) und K die Ionenmobilität. Der Index 0 gibt den Zustand unter Standardbedingungen an ($T = 273,15$ K; $p = 1013,25$ hPa). Das elektrische Feld E darf nicht zu stark sein, um die Fragmentierung von protonierten VOCs klein zu halten, sowie nicht zu schwach, um die Bildung von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ -Clusterionen (ungewollte Protonendonatoren) zu minimieren. Die reduzierte elektrische Feldstärke E/N ist ein Maß für die Energie der Ionen. Sie wird in der Einheit Townsend angegeben ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$) und liegt im Bereich von 100–140 Td (Ellis und Mayhew, 2014; Fischbeck, 2017). Bei einer typischen Driftröhren-Länge von ca. 10 cm ergibt sich die Reaktionszeit

$$t_d = \frac{L}{v_d} = \frac{L}{K_0 N_0} \frac{N}{E}, \quad (2.11)$$

mit $K_0 = 2,81 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $N_0 = 2,687 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ und $E/N = 120 \text{ Td}$, zu $t_d = 110 \mu\text{s}$, sowie die mittlere Driftgeschwindigkeit der Ionen zu $v_d = 906 \text{ m/s}$ (Ellis und Mayhew, 2014). Mit einer mittleren freien Weglänge der Ionen von 0,04 mm bei ca. 2 hPa ergeben sich ca. 2500 Stöße.

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

Um die Protonentransferrate bzw. die Sensitivität konstant zu halten und so durchgeführte Kalibrierungen anwenden zu können (siehe Kapitel 4.3), müssen die Geschwindigkeit v_d bzw. die Reaktionszeit t_d der Ionen konstant gehalten werden. Aus Gleichung 2.10 bzw. Gleichung 2.11 geht hervor, dass sowohl die Feldstärke E , abhängig von der Spannung U_D , sowie die Teilchendichte

$$N = \frac{p_D}{T_D} \frac{N_A}{R} \quad (2.12)$$

in der Driftröhre konstant bleiben müssen und dementsprechend der Druck p_D und die Temperatur T_D (mit der Avogadro-Konstante $N_A = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ und der allgemeinen Gaskonstante $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Das wird durch eine aktive Druck- sowie Heizungsregelung erreicht, bei der die Temperatur üblicherweise auf mehr als 60°C geregelt wird, um Wandeffekte der VOCs zu minimieren.

Massenspektrometer

Im Massenspektrometer werden die Ionen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis m/z getrennt und anschließend im Ionendetektor detektiert. Die Masse der ionisierten Moleküle wird in der atomaren Masseneinheit u ($1 \text{ u} = 1,660 \cdot 10^{-19} \text{ kg}$) angegeben. Die Ladung eines ionisierten Moleküls in der PTR-MS ist immer $z = +1$ (einfach protoniert), weshalb m/z der Masse des ionisierten Moleküls entspricht. Beispielsweise beträgt die Masse von Formaldehyd (HCHO) $m \approx 30 \text{ u}$ ($1,01 \text{ u} + 12,01 \text{ u} + 1,01 \text{ u} + 16,00 \text{ u}$). Das Masse-zu-Ladungs-Verhältnis von protoniertem Formaldehyd ($\text{H} \cdot \text{HCHO}^+$) ist entsprechend m/z 31.

Die am häufigsten verwendeten Massenanalytoren sind das Quadrupol-Massenspektrometer (QMS), die Ionenfalle (engl. *ion trap*, IT) und das Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight mass spectrometer*, ToF-MS). Am Anfang der PTR-MS in den 1990er Jahren wurde ausschließlich das QMS verwendet. In den letzten Jahren hat sich das ToF-MS zu dem bevorzugten Massenanalytator entwickelt, da es deutlich mehr VOCs detektieren und quantifizieren kann sowie gleichzeitig eine hohe Massenauflösung und dadurch herausragende Sensitivität besitzt (Yuan et al., 2017). Im Folgenden wird das in dieser Arbeit verwendete QMS kurz beschrieben.

Das QMS besteht aus vier um eine Achse äquidistant ausgerichteten Metallstäben (Dawson, 1976), wobei die zwei gegenüberliegenden Stäbe jeweils das gleiche positive bzw. negative Potential $\Phi(t) = U - V \cos(2\pi\nu t)$ mit

$$+\Phi(t) = +(U - V \cos(2\pi\nu t)) \quad (2.13a)$$

$$-\Phi(t) = -(U - V \cos(2\pi\nu t)) \quad (2.13b)$$

besitzen (siehe Abbildung 2.5). Das Potential $\Phi(t)$ setzt sich aus einer statischen Gleichspannung U und einer zeitlich oszillierenden Spannung mit der Amplitude V und der Frequenz ν zusammen. Ionen, die dieses Feld entlang der z -Achse durchqueren, oszillieren in der x - y -Ebene und besitzen je nach m/z -Verhältnis sowie den Spannungen U und V eine stabile oder instabile Trajektorie. Ist sie stabil, gelangen die Ionen bis zum Detektor, ist sie instabil wird die Oszillation so groß, dass sie auf einen der Stäbe treffen, sich entladen und herausgefiltert werden. Je nach Spannungseinstellungen des Quadrupol-Massenfilters

werden also nur bestimmte m/z -Verhältnisse den Ionendetektor erreichen. Die Ionen von Interesse werden nacheinander in einem bestimmten Zeitfenster (z. B. 1–10 Sekunden) gefiltert und im Detektor quantifiziert. Dadurch kann die Gesamtdauer eines Messzyklus bei mehreren zu bestimmenden organischen Verbindungen 30–60 Sekunden lang sein.

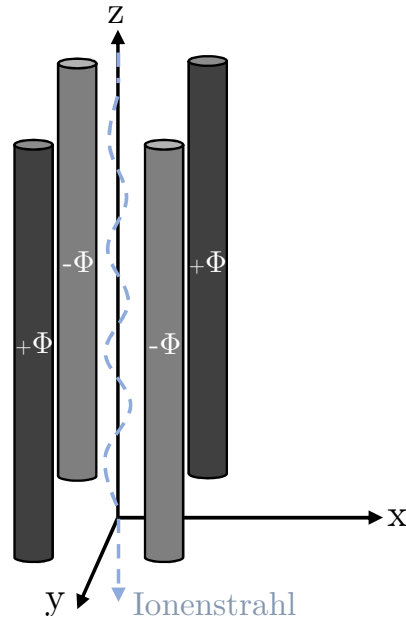


Abbildung 2.5: Schema eines Quadrupol-Massenfilters, adaptiert von Ellis und Mayhew (2014) und Geiger (2015).

QMS sind kompakte und robuste Massenanalysatoren, besitzen im Vergleich zu ToF-MS allerdings eine langsame Massenscan-Geschwindigkeit und eine geringere Massenauflösung. Die Massenauflösung ist ein Maß für die Fähigkeit Signale von Ionen zu unterscheiden, die nur geringfügig unterschiedliche m/z aufweisen. Sie kann durch das Auflösungsvermögen $R_A = m/\Delta m$ ausgedrückt werden, mit m als Ionenmasse des Maximums der Signalspitze und Δm als Breite einer Signalspitze bei der Hälfte des Maximalwertes (engl. *full width at half maximum*). Das Auflösungsvermögen eines PTR-QMS beträgt 100–1000, wohingegen PTR-ToF-MS Werte von $R_A > 10000$ erreichen können.

Ionendetektor

Nach der Trennung der Ionen im Massenspektrometer wird ihre Anzahl im Ionendetektor gemessen. Zur Messung der geringen Ionenströme von weniger als 10^{-14} A (Ellis und Mayhew, 2014) wird der Ionenstrom verstärkt, im vorliegenden Fall durch einen diskreten Dynodendetektor bzw. Elektronenvervielfacher. Er besteht aus einer Reihe von Elektroden (Dynoden) die über eine Widerstandskette an eine Hochspannung von bis zu 3,5 kV angeschlossen sind (Abbildung 2.6).

Die Dynoden können aus mit Bleioxid beschichtetem Quarzglas bestehen und sind als zylindrische Schalen geformt. Trifft ein positives Ion auf die erste Dynode können 2–3 Sekundärelektronen herausgeschlagen werden, die wiederum in der nächsten Schale Elektronen herausschlagen und so eine „Elektronenlawine“ auslösen. Um die positiven Ionen am Quadrupolausgang anzuziehen, besitzt die erste Dynode das höchste negative

Potential. Die folgenden Dynoden besitzen ein um ca. 200–300 V ansteigendes positiveres Potential entlang der Widerstandskette, wobei das Potential der letzten Dynode üblicherweise nah an der Erdung liegt (Ellis und Mayhew, 2014). Am Ende erzeugt ein eintreffendes Ion einen elektrischen Impuls von 0,5–1 V im Bereich von einigen Nanosekunden und ein Zähler misst die Anzahl der Impulse pro Massenverhältnis m/z .

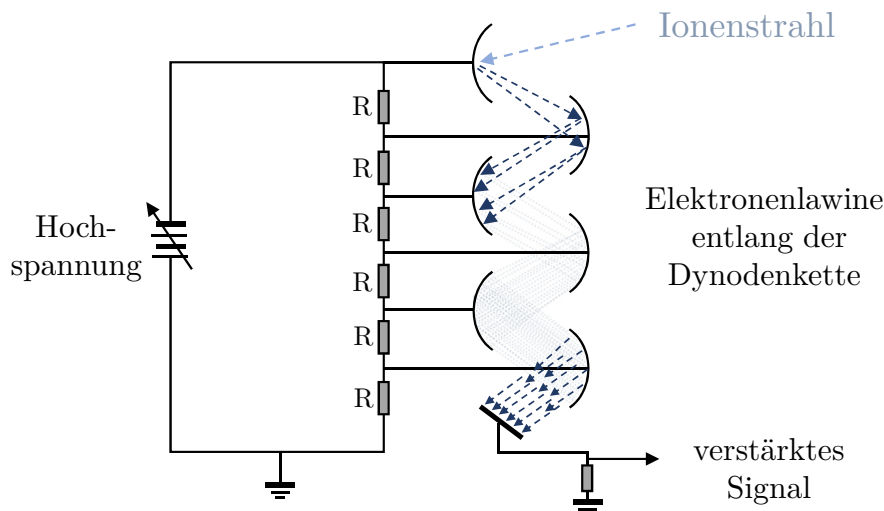


Abbildung 2.6: Schema des diskreten Dynodendetektors. Abgeändert übernommen von Ellis und Mayhew (2014).

Weitere essentielle Systemkomponenten

Zur Erreichung der geringen Drücke in der Reaktionskammer (~ 2 hPa) und im QMS ($\sim 10^{-5}$ hPa) werden Turbomolekularpumpen mit einer vorgeschalteten Vorpumpe benötigt. Der Druck in der Driftröhre wird über eine aktive Druckregelung stabil gehalten (siehe Abschnitt 2.3.2, Reaktionskammer), was insbesondere bei flugzeuggestützten Messungen bzw. variablem Umgebungsdruck essentiell ist. Bei dem in dieser Arbeit betriebenen PTR-MS wird ein Volumenstrom der Probenluft von mehreren 100–200 sml/min durch einen Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC, z. B. Hinkle und Mariano, 1991), ansteuerbare Druckregler, kritische Düsen und Kapillaren auf einen Volumenstrom von ca. 25 sml/min in die Detektionseinheit sowie einen Driftröhrendruck von ~ 2 hPa geregelt. Der Wasserdampf für die Ionenquelle wird via MFC aus einem Wassertank bei einem konstanten Volumenstrom von 5–10 sml/min in die Ionenquelle geleitet.

Zur Bestimmung des instrumentellen Hintergrundsignals, d. h. dem Signal ohne Beitrag aus der Probenluft, wird ein Katalysator (typischerweise Platinwolle bei einer Temperatur von 350°C) verwendet (siehe auch Abschnitt 2.3.3, Instrumentelle Hintergrundsignale). Über ihn wird Probenluft für kurze, definierte Zeiträume geleitet, um organische Verbindungen aus der Probenluft zu entfernen und VOC-freie „Nullluft“ zu erzeugen.

In den meisten Fällen werden Leitungen mit einem Außendurchmesser von $1/8''$ oder $1/4''$ aus Perfluoralkoxy-Polymeren (PFA), Polytetrafluorethylen (PTFE), Polyetheretherketon (PEEK) oder silanisiertem Edelstahl verwendet. Zur Reduzierung von Adsorption an den Wänden der Leitungen sowie in der Driftröhre, werden sie in der Regel auf 40 – 60°C beheizt.

2.3.3 Signalverarbeitung und -analyse

Durch die Signalverarbeitung und anschließende quantitative Analyse werden aus den Ionensignalen der organischen Verbindungen Volumenmischungsverhältnisse in der Probenluft abgeleitet. Bei der Analyse ist die Bewertung von instrumentellen Hintergrundsignalen, die Betrachtung der Ionenzählratenstatistik am Detektor sowie die Angabe der damit verbundenen Messunsicherheit essentiell.

Berechnung des Volumenmischungsverhältnisses aus dem Ionensignal

Der Protonentransfer von H_3O^+ auf eine organische Verbindung M folgt der in Abschnitt 2.3.1 angegebenen Reaktionsgleichung 2.1. Diese Reaktion ist eine Elementarreaktion zweiter Ordnung mit der zeitlichen Änderung

$$\frac{d[\text{M}]}{dt} = -k[\text{M}][\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.14)$$

mit dem Reaktionskoeffizienten k . Unter der Annahme, dass $[\text{H}_3\text{O}^+] \gg [\text{M}]$ kann H_3O^+ als konstant angesehen werden, wodurch die Reaktion als pseudo-erste Ordnung integriert werden kann (Ellis und Mayhew, 2014):

$$[\text{M}]_t = [\text{M}]_0 e^{-kt[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad (2.15)$$

Während der Reaktionszeit t erfolgt der Protonentransfer auf M. Für die Konzentration der Ionen $[\text{MH}^+]$ gilt dementsprechend:

$$[\text{MH}^+]_t = [\text{M}]_0 - [\text{M}]_t \quad (2.16)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.15 in Gleichung 2.16 erhält man

$$[\text{MH}^+]_t = [\text{M}]_0 [1 - e^{-kt[\text{H}_3\text{O}^+]}]. \quad (2.17)$$

Der exponentielle Term kann durch eine Taylorentwicklung erster Ordnung approximiert werden und man erhält

$$[\text{MH}^+]_t = [\text{M}]_0 (1 - 1 + kt[\text{H}_3\text{O}^+]) = kt[\text{H}_3\text{O}^+][\text{M}]_0. \quad (2.18)$$

Durch Umstellen von Gleichung 2.18 ergibt sich die absolute Konzentration von M zu

$$[\text{M}]_0 = \frac{1}{kt} \frac{[\text{MH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{kt} \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+)}. \quad (2.19)$$

Die gemessenen Zählraten $i(\text{MH}^+)$ und $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ können als proportional zu den Konzentrationen von $[\text{MH}^+]$ und $[\text{H}_3\text{O}^+]$ am Ende der Driftröhre angesehen werden.

Die absolute Konzentration $[\text{M}]_0$, angegeben als Anzahldichte in cm^{-3} , gilt allerdings nur für den Druck und die Temperatur, die in der Driftröhre vorherrschen, und nicht für Außendruck und -temperatur. Zur Auflösung dieser Abhängigkeit wird das Volumenmischungsverhältnis (VMR) eingeführt. Es gibt das Verhältnis der Anzahldichte der

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

organischen Verbindung $[M]_0$ zur Anzahldichte $N_{Luft} = n_{Luft}/V_{Luft} = p N_A/RT$ der Umgebungsluft an (Ellis und Mayhew, 2014):

$$\text{VMR}(M) = \frac{[M]_0}{N_{Luft}} = \frac{RT [M]_0}{p N_A} = \frac{RT}{p N_A k t} \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (2.20)$$

Dabei ist R die allgemeine Gaskonstante, N_A die Avogadro-Konstante sowie p der Druck und T die Temperatur während der Protonen-Transfer-Reaktion.

Das VMR wird üblicherweise auf die Anzahl von einer Million (engl. *parts per million*, ppt), einer Milliarde (*parts per billion*, ppb) oder einer Billion (*parts per trillion*, ppt) Luftmoleküle bezogen. Der Zusatz „V“ (ppmV, ppbV, pptV) gibt an, dass es sich um ein Mischungsverhältnis pro Volumenelement handelt. Der Vorteil von Mischungsverhältnissen ist die Unabhängigkeit von Druck und Temperatur und damit die Vergleichbarkeit von Spurengasmessungen an unterschiedlichen Orten und Höhen in der Atmosphäre. Da das Luftgemisch in der Atmosphäre näherungsweise als ideales Gas angesehen werden kann, wird häufig auch das Stoffmengenmischungsverhältnis verwendet, mit $1 \text{ nmol/mol} \cong 1 \text{ ppbV}$ und $1 \text{ pmol/mol} \cong 1 \text{ pptV}$.

Zählraten

Die absoluten Zählraten der Ionensignale $i(\text{MH}^+)$ werden in der PTR-MS als Zähler pro Sekunde (engl. *counts per second*, cps) angegeben. Die Zählrate von $i(\text{MH}^+)$ ist

$$i(\text{MH}^+) = \frac{N_I}{\tau}, \quad (2.21)$$

mit τ als Integrationszeit des Detektors. Die gemessenen Zählraten folgen dabei einer Poisson-Verteilung. Der 1σ -Fehler der gezählten Ionen N_I ist $\sqrt{N_I}$ (Yuan et al., 2017). Der 1σ -Fehler einer Zählrate (in cps) ist

$$\sigma_{i(\text{MH}^+)} = \frac{\sigma_N}{\tau} = \frac{\sqrt{N_I}}{\tau}. \quad (2.22)$$

Das Zusammenführen von Gleichung 2.21 und 2.22 ergibt (Fischbeck, 2017)

$$\sigma_{i(\text{MH}^+)} = \frac{\sqrt{i(\text{MH}^+) \cdot \tau}}{\tau} = \sqrt{\frac{i(\text{MH}^+)}{\tau}}. \quad (2.23)$$

Gleichung 2.23 ist Grundlage zur Bestimmung der Präzision, auf die später eingegangen wird (Abschnitt 2.3.3, Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit).

In der PTR-MS ist es üblich die Zählraten der Zielverbindungen relativ zu der Zählrate von H_3O^+ anzugeben, da die Anzahl von H_3O^+ über die Zeit variieren kann (de Gouw et al., 2003a). Um die Zählraten der Zielverbindungen unabhängig von dieser Variation zu betrachten, werden sie als normalisierte Zählraten (engl. *normalised counts per second*, ncps) durch

$$i_n(\text{MH}^+) = \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \frac{1}{10^6}} = 10^6 \cdot \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+)} \quad (2.24)$$

angegeben. Die Zählrate $i(\text{MH}^+)$ wird dabei auf die Zählrate $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ in Millionen normiert.

Reagenz-Ionensignale

Aus den zwei vorherigen Abschnitten wird deutlich, dass neben der Detektion der Analyt-Ionensignale MH^+ ebenfalls die Detektion des Protonendonators H_3O^+ essentiell ist. Auch die in der Ionenquelle erzeugten parasitären Ionen wie O_2^+ und NO^+ werden detektiert. Sie erlauben eine Bewertung der Instrumentenperformance in Bezug auf die Protonierung und den Einfluss von Störsignalen. Nachfolgend werden diese zusätzlich detektierten Signale als Reagenzionen (engl. *reagent ions*) bezeichnet.

Die direkte Detektion von H_3O^+ auf m/z 19 ist aufgrund der sehr hohen Zählraten und damit einhergehender Sättigung des Detektors nicht möglich. Deshalb wird H_3O^+ zum Schutz des Detektors über das $H_3^{18}O^+$ -Isotopolog auf der Masse m/z 21 detektiert (Ellis und Mayhew, 2014). Dieses Signal ist durch das bekannte Verhältnis ($H_3^{16}O^+/H_3^{18}O^+$) von 1:500 deutlich kleiner.

Die Hydroniumionen H_3O^+ können durch den in der Probenluft enthaltenen Wasserdampf hydratisiert werden und Wassercluster $H_3O^+(H_2O)$ bilden (m/z 37). Einige Verbindungen können ebenfalls durch $H_3O^+(H_2O)$ protoniert werden, andere wiederum nicht. Auch $H_3O^+(H_2O)$ wird aufgrund von sehr hohen Zählraten mit dem $H_3^{18}O^+(H_2O)$ -Isotopolog (Verhältnis von 1:240) alternativ auf m/z 39 detektiert. Das Signal ist direkt proportional zum Wasserdampfgehalt der Probenluft (Abbildung 2.7) und wird in der Signalverarbeitung zur Korrektur von wasserdampfabhängigen instrumentellen Hintergrundsignalen und Kalibrierungsfaktoren herangezogen. Höhere Wassercluster $H_3O^+(H_2O)_n$ mit $n \geq 2$ können auch gebildet werden, deren Signale sind jedoch vernachlässigbar klein (de Gouw et al., 2004). Die Bildung von Wasserclustern kann durch das Erhöhen von E/N reduziert werden, allerdings kann die höhere Energie auch zu ungewollter Fragmentierung von Zielmassen führen (Ellis und Mayhew, 2014).

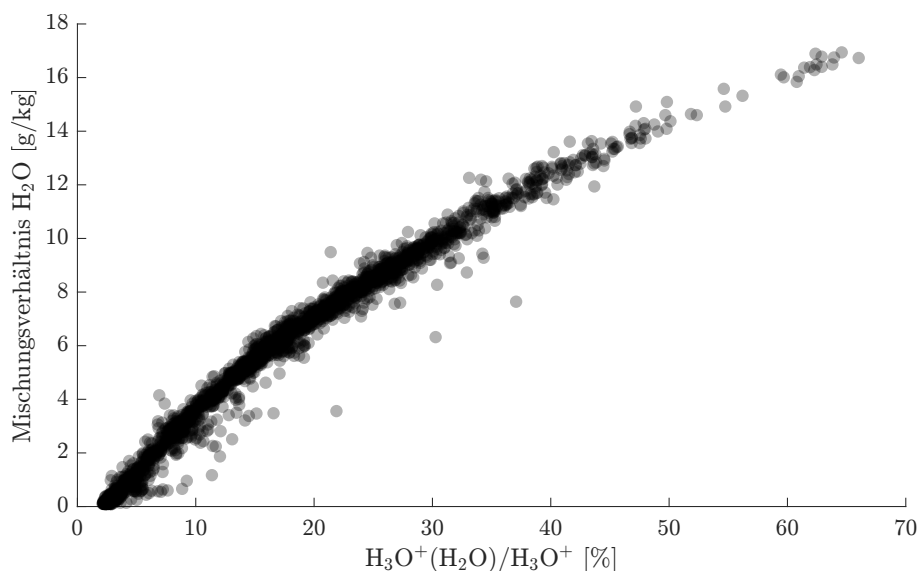


Abbildung 2.7: Beziehung zwischen dem Anteil des ersten Wasserclusters $H_3O^+(H_2O)/H_3O^+$ und dem absoluten Wasserdampfgehalt während der HALO-Kampagne EMERGe-Europa (siehe Kapitel 6). Absoluter Wasserdampfgehalt gemessen von der Basisinstrumentierung BAHAMAS (Krautstrunk und Giez, 2012; Giez et al., 2021) an Bord von HALO.

Die parasitären Ionen NO^+ und O_2^+ auf den Massen m/z 30 bzw. m/z 32 werden in der Ionenquelle durch Ladungstransfer von H_2O^+ auf NO bzw. O_2 erzeugt, die wiederum aus geringer Diffusion von Probenluft in die Ionenquelle stammen (Blake et al., 2009). Sie beeinflussen zwar nicht den Ladungstransfer auf die organischen Verbindungen in der Driftregion, können aber zu Interferenzen und Reaktionen mit den Zielmassen führen. Ihre Anzahl sollte durch optimale Einstellung des Massenspektrometers so gering wie möglich gehalten werden.

Als reines Rauschen wird das Signal auf m/z 25 betrachtet, da keine Substanzen oder Fragmente darauf bekannt sind. Das Signal resultiert aus Streuphotonen in der Ionenquelle. Es tritt bei jeder Masse auf und macht einen Teil des instrumentellen Hintergrundsignals aus. Durch eine leicht gebogene Driftröhre kann dieser Effekt reduziert werden (Mikoviny et al., 2010), da die ungeladenen Photonen im elektrischen Feld eine gradlinige Trajektorie besitzen.

Effekt des Wasserdampfgehalts der Probenluft

Bei erhöhtem Wasserdampfgehalt werden Wassercluster $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ gebildet und binden so einen Teil der Hydroniumionen (Abbildung 2.8). Weiterhin steigt die Summe der Signale von Hydroniumionen und Wasserclustern mit dem Wasserdampfgehalt an, da die Detektionseffizienz der Wassercluster größer ist als die von H_3O^+ (de Gouw und Warneke, 2007). Einige Verbindungen wie Aceton reagieren mit den Wasserclustern und werden durch sie protoniert, andere Verbindungen wie Benzol und Toluol reagieren mit ihnen kaum oder gar nicht. Eine Erhöhung des Wasserdampfgehalts führt bei den zuletzt genannten VOCs demnach zu einer Verringerung der Zählraten aufgrund von weniger verfügbarem H_3O^+ .

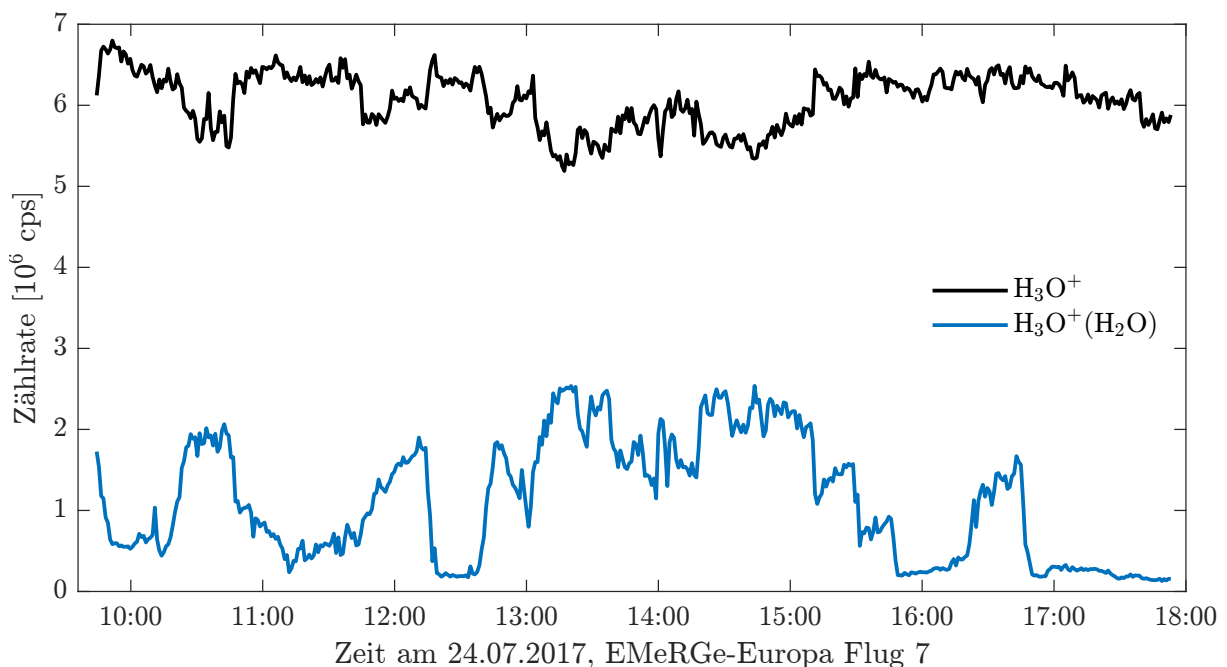


Abbildung 2.8: Variation der Hydroniumionen H_3O^+ und des ersten Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ während der HALO-Kampagne EMeRGe-Europa (Flug 7 am 24.07.2017).

2 Theorie

Um den VOC-spezifischen Effekt des ersten Wasserclusters zu berücksichtigen, erweiterten de Gouw et al. (2003a) Gleichung 2.24 zu

$$i_N(\text{MH}^+) = 10^6 \cdot \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+) + X_R \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))}. \quad (2.25)$$

Dabei ist $i_N(\text{MH}^+)$ das auf $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))$ normierte Signal, angegeben in ncps, $i(Y)$ die gemessenen Signale in cps und X_R ein VOC-spezifischer, einheitenloser Faktor, in den unterschiedliche Effekte eingehen. Der Faktor reflektiert den Unterschied der Protonentransferraten sowie der massenspezifischen Transmissions- und Detektionseffizienz von $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{M}$ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{M}$ im Massenspektrometer (de Gouw et al., 2003a). Er hängt auch von den Extraktionsspannungen der Ionen in der Ionen-transfer-Region zwischen Driftröhre und Massenspektrometer ab. X_R wird durch Labormessungen empirisch ermittelt, indem die Ionensignale $i(Y)$ der Gleichung 2.25 für zwei identische Kalibrierungen mit trockenem und angefeuchtetem (100 % relative Feuchte) Gasstandard bestimmt werden (Abbildung 2.9). Das normierte Signal $i_N(\text{MH}^+)$ soll unabhängig vom Wasserdampfgehalt sein (de Gouw et al., 2003a), demnach muss

$$i_N(\text{MH}^+)_f = i_N(\text{MH}^+)_t \quad (2.26)$$

gelten, mit f = feucht und t = trocken. Setzt man Gleichung 2.25 in 2.26 ein und stellt nach X_R um, erhält man

$$X_R = \frac{i(\text{MH}^+)_f \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+)_t - i(\text{MH}^+)_t \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+)_f}{i(\text{MH}^+)_t \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))_f - i(\text{MH}^+)_f \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))_t}. \quad (2.27)$$

Erweitert man Zähler und Nenner mit

$$\frac{1}{i(\text{H}_3\text{O}^+)_t \cdot i(\text{H}_3\text{O}^+)_f} \quad (2.28)$$

erhält man

$$X_R = \frac{i_n(\text{MH}^+)_f - i_n(\text{MH}^+)_t}{i_n(\text{MH}^+)_t \cdot \frac{i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))_f}{i(\text{H}_3\text{O}^+)_f} - i_n(\text{MH}^+)_f \cdot \frac{i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))_t}{i(\text{H}_3\text{O}^+)_t}}, \quad (2.29)$$

mit $i_n(\text{MH}^+)_{t,f} = 10^6 \cdot \frac{i(\text{MH}^+)_{t,f}}{i(\text{H}_3\text{O}^+)_{t,f}}$, und $\frac{i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))_{t,f}}{i(\text{H}_3\text{O}^+)_{t,f}}$ als Verhältnis zwischen Wassercluster- und Hydroniumionen. X_R wird aus Gleichung 2.29 durch Ermittlung der Geradensteigung von Nenner zu Zähler bestimmt (Abbildung 2.9b).

Die Transmissionseffizienz von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ ist ca. doppelt so groß wie für H_3O^+ , weshalb X_R für die meisten VOCs bei ca. 0,5 liegt (de Gouw et al., 2003a), wenn die Reaktion von VOCs mit H_3O^+ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ vergleichbar abläuft. Für Benzol und Toluol ist X_R jedoch deutlich kleiner, da sie kaum oder nur sehr langsam mit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ reagieren (de Gouw und Warneke, 2007).

X_R kann sich von Instrument zu Instrument aufgrund von verschiedenen Betriebszuständen unterscheiden. Bei großem E/N erhöht sich zum Beispiel die Reaktionsrate von Toluol mit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ und X_R ist im Vergleich zu kleinerem E/N größer (Ellis und Mayhew, 2014).

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

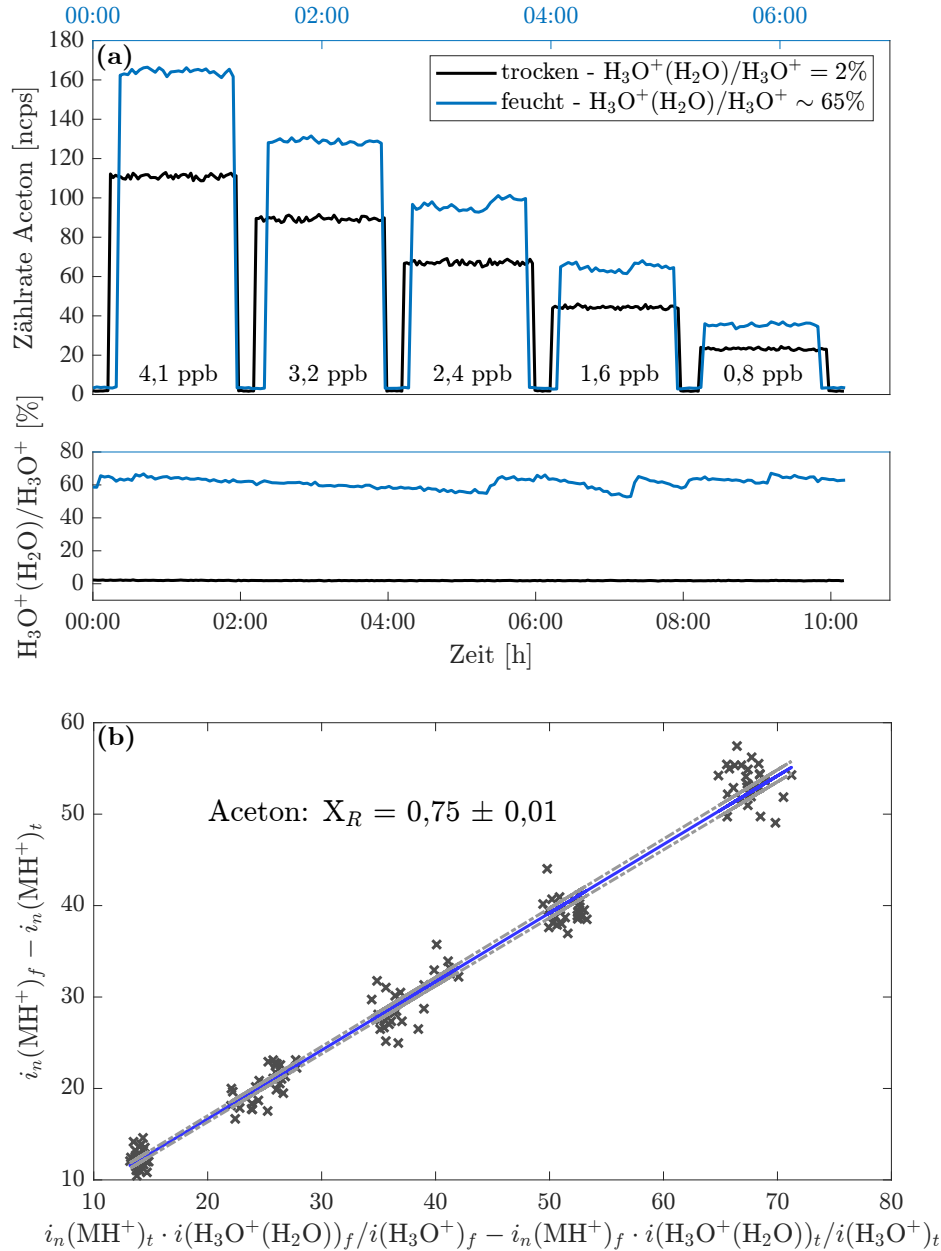


Abbildung 2.9: (a) Kalibrierung mit trockenem (19.03.2019) und befeuchtetem (20.03.2019) Gasstandard, verdünnt auf fünf verschiedene Konzentrationsstufen. Das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ von 60–65 % entspricht bei dem verwendeten PTR-MS ca. 15 g/kg absoluter Feuchte (100 % relative Feuchte bei Standardbedingungen von $T = 20^\circ\text{C}$ und $p = 1013\text{ hPa}$). (b) Ermittlung des Faktors X_R von Aceton durch Anpassung eines Williamson-York-Fits (Williamson, 1968; York et al., 2004) an Gleichung 2.29.

Ein erhöhter Wasserdampfgehalt hat ebenfalls einen Einfluss auf VOCs, die nur eine geringfügig höhere Protonenaffinität als Wasser besitzen. Bei diesen VOCs ist die Rückreaktion (Gleichung 2.2) nicht vernachlässigbar. Die Anzahl an detektierten MH^+ -Ionen ist bei hohem Wasserdampfgehalt der Probe folglich geringer und die Detektionseffizienz des Instruments nimmt ab. Ein Beispiel dafür ist Formaldehyd, dessen Signalverarbeitung anhand von durchgeführten Messungen in Kapitel 4.3.2 detailliert erläutert wird.

Kalibrierung

Aus der theoretischen Bestimmung von Konzentrationen durch Gleichung 2.19 ergeben sich aufgrund von enthaltenen Annahmen eine Vielzahl von Unsicherheiten. Beispielsweise setzt eine akkurate Bestimmung von $[MH^+]/[H_3O^+]$ bekannte relative Transmissionseffizienzen durch das Massenspektrometer voraus (Ellis und Mayhew, 2014). Es werden auch nicht alle Moleküle M zu MH^+ protoniert, wenn Molekül-Fragmentierungen auftreten. Vielmehr müsste die Summe aller protonierten Fragmentierungen eines Ausgangsstoffs berücksichtigt werden. Durch die Überlappung von Fragmentierungen verschiedenster Stoffe ist eine solche Berücksichtigung in der Analyse einer komplexen Luftmasse jedoch kaum verlässlich. Diese und weitere Fehlerquellen (detaillierter diskutiert bei Ellis und Mayhew, 2014) machen eine akkurate Bestimmung von VOC-Konzentrationen über Gleichung 2.19 äußerst schwierig, weshalb Kalibrierungen gegen VOC-Gasstandards essentiell sind.

An dieser Stelle wird angemerkt, dass in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der Begriff „Kalibrierung“ verwendet wird, der die Durchführung des Kalibrierens eines Instruments beschreibt. Der in einiger deutschen Literatur häufig gebrauchte Begriff „Kalibration“ beschreibt hingegen das Ergebnis einer Kalibrierung. Die Ergebnisse einer Kalibrierung in der PTR-MS sind VOC-spezifische Sensitivitäten. Daher wird der Begriff „Kalibration“ nicht verwendet.

Ein Gasstandard enthält eine oder mehrere organische Verbindungen, deren Konzentrationen in der Regel durch eine gravimetrische Bestimmung des Herstellers ermittelt wurden (Flammenkamp und Risse, 2012). Niedrig konzentrierte Gasstandards im Bereich von atmosphärischen Konzentrationen werden für statische Kalibrierungen verwendet. Der Vorteil ist, dass sie wie die Probenluft direkt vom Instrument vermessen werden können. Der Nachteil ist hingegen, dass nur eine Konzentration als Messpunkt zur Verfügung steht und so die Linearität des Instruments über einen Konzentrationsbereich nicht überprüft werden kann. Deshalb wird bei der dynamischen Kalibrierung ein Gasstandard mit deutlich höheren Konzentrationen auf verschiedene atmosphärische Konzentrationen verdünnt. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass eine Mischeinheit mit synthetischer VOC-freier Luft und MFCs benötigt wird, bei der die Kalibrierung durch unerwünschte Adsorptions- und Desorptionseffekte oder ineffektive Mischungen negativ beeinflusst werden kann. Eine Kalibrierung kann auch mit Permeationsröhrchen erfolgen, die temperaturabhängig eine konstante Menge von den darin enthaltenen VOCs in vorbeiströmende synthetische Luft abgeben (Brito und Zahn, 2011). Für eine präzise Durchführung ist jedoch eine genaue Temperaturregelung und -bestimmung notwendig.

Ein Beispiel einer dynamischen Kalibrierung von Formaldehyd, Methanol und Acetaldehyd ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Es wurden fünf Verdünnungsstufen im Bereich von 1–7 ppbV gewählt, die jeweils eine unterschiedliche Antwort des Instruments in Form von normalisierten Zählraten liefern (Abbildung 2.10a). In Abbildung 2.10b sind die Zählraten auf die berechneten, verdünnten Konzentrationen aufgetragen und zeigen eine gute Linearität für alle drei VOCs. Aus den Steigungen der Regressionsgeraden wird der VOC-spezifische Kalibrierungsfaktor in ncps/ppbV abgeleitet. Dieser Faktor wird als Sensitivität bezeichnet.

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

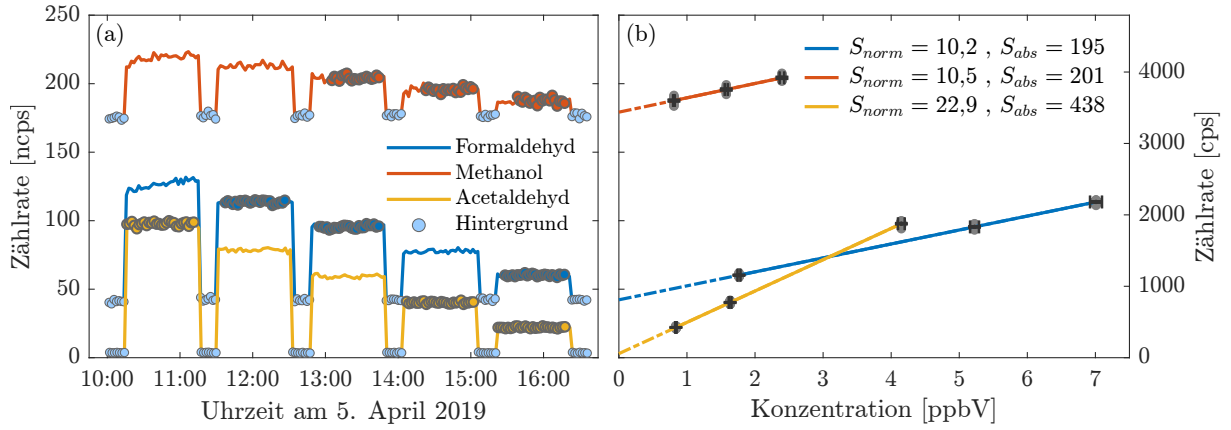


Abbildung 2.10: Kalibrierung von Formaldehyd, Methanol und Acetaldehyd. (a) Zeitreihen der Zählraten. Es wurden fünf dynamische Verdünnungsstufen mit kleiner werdenden Konzentrationen vermessen. Zwischen den Stufen wurde über den Katalysator das instrumentelle Hintergrundsignal der VOCs bestimmt. (b) Zählraten aufgetragen auf die berechneten, verdünnten Konzentrationen. Die Zählraten sind sowohl normiert (linke y-Achse) als auch absolut (rechte y-Achse) angegeben. Das Signal der Hydroniumionen betrug $19,2 \cdot 10^6$ cps. Die Zählraten wurden von jeweils drei ausgewählten Stufen mit stabilen Zählraten gemittelt (rote, blaue und gelbe Punkte in (a)). Aus der Steigung der Regressionsgerade wird die Sensitivität (S_{norm} in ncps/ppbV und S_{abs} in cps/ppbV) des Instruments bestimmt. Aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgerade kann die Höhe des instrumentellen Hintergrundsignals bestimmt werden.

Aus Abbildung 2.10b wird die absolute Sensitivität S_{abs} (cps/ppbV) zu

$$S_{abs} = \frac{i(\text{MH}^+)}{\text{VMR}(\text{M})} \quad (2.30)$$

bestimmt, mit $\text{VMR}(\text{M})$ als (verdünnte) Gasstandard-Konzentration und der zugehörigen mittleren Zählrate $i(\text{MH}^+)$. Setzt man Gleichung 2.20 in Gleichung 2.30 ein, erhält man

$$S_{abs} = \frac{p_D N_A k t}{R T_D} i(\text{H}_3\text{O}^+). \quad (2.31)$$

Aus Gleichung 2.31 geht hervor, dass die absolute Sensitivität durch

- die Driftzeit t der Ionen in der Driftröhre,
- den Druck p_D und die Temperatur T_D in der Driftröhre sowie
- dem Signal der Hydroniumionen $i(\text{H}_3\text{O}^+)$

kontrolliert werden kann (Fischbeck, 2017). Weiterhin haben die Transmissionseffizienzen sowie Fragmentierungen einen Einfluss auf die Sensitivität (Yuan et al., 2017). Zur Verwendung von abgeleiteten Sensitivitäten für Probenluft-Messungen müssen diese Betriebsparameter dementsprechend konstant gehalten werden. Wie bei den normierten Zählraten wird aufgrund der Variation der Hydroniumionen häufig eine auf H_3O^+ normierte Sensitivität

$$S_{norm} = 10^6 \cdot \frac{i(\text{MH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+)} \frac{1}{\text{VMR}(\text{M})} = 10^6 \cdot \frac{k t p_D N_A}{R T_D} \quad (2.32)$$

in ncps/ppbV angeben.

Instrumentelle Hintergrundsignale

Abbildung 2.10b zeigt, dass die Ionensignale von Formaldehyd, Methanol und Acetaldehyd zusätzlich zur Signalerhöhung aus der Probe ein unterschiedlich großes Hintergrundsignal aufweisen (y-Achsenabschnitt der Regressionsgerade). Dieses zusätzliche, instrumenten- und/oder massenspezifische Signal hat seine Ursache in einer Kombination unterschiedlicher Einflüsse wie der Eigenschaften der verbauten Materialien, dem Aufbau des Instruments, der Qualität der Nullluftgenerierung, sowie Interferenzen durch Beteiligung parasitärer Ionen oder anderer Substanzen.

Die im Einlasssystem, der Ionenquelle und der Driftröhre verbauten Materialien können sowohl adhäsive als auch desorbierende Eigenschaften besitzen und Verunreinigungen unter bestimmten Bedingungen angelagert oder wieder gelöst werden. Der Materialeinfluss kann minimiert werden, indem (i) inerte Materialien mit geringen Adsorptionseigenschaften wie PEEK, PFA und silanisierter Edelstahl verwendet werden (Deming et al., 2019; AC-TRIS, 2019), (ii) möglichst kurze Leitungen mit minimal konfektioniertem Querschnitt vom Einlass bis zur Driftröhre durchströmt werden und (iii) so wenig wie möglich MFCs oder Ventile verbaut werden. Dadurch wird die mit der Probenluft in Kontakt stehende Oberfläche verkleinert und Wandeffekte minimiert.

Zur Quantifizierung der Verunreinigungen wird eine Messung von VOC-freier Nullluft durchgeführt, die möglichst das komplette Leitungssystem durchströmt. Die Nullluft wird geräteintern über einen Katalysator bei einer Temperatur von bis zu 350 °C erzeugt, wodurch die VOCs in der Luft entfernt werden. Die Qualität und Aussagekraft der Nullluftmessung hängt von der Effizienz der Nullluftgenerierung und der Position im Leitungssystem ab. Das ermittelte Hintergrundsignal dient als Basis- bzw. Nulllinie zum Signal der Probenluft (siehe auch Kapitel 4.2).

Zusätzlich zu Signalen aus Verunreinigungen können andere protonierte VOCs, fragmentierte Ionen, parasitäre Ionen sowie Isotopologe von parasitären Ionen zum Signal von Zielmassen beitragen. Diese massenabhängigen Hintergrundsignale sind im Anhang A detailliert beschrieben. Insgesamt kann eine Vielzahl von Interferenzen und Ursachen massen- sowie instrumentenabhängig zu einem kleinen oder großen Hintergrundsignal auf den Zielmassen führen. Zur Detektion von geringen VOC-Konzentrationen in der Atmosphäre müssen diese Hintergrundsignale so klein wie möglich gehalten werden.

Der folgende Abschnitt zeigt, dass hohe Hintergrundsignale bei kleinem Probenluftsignal zu einem großen Fehler in der Zählratenstatistik führen und damit zu einer geringeren Präzision und höheren Nachweisgrenze.

Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit

Die Abschätzung von Unsicherheiten ist ein wesentlicher Teil von Messungen. Wichtige Gütemaße sind die Präzision, die Nachweisgrenze und die Genauigkeit. Bei der Messung einer konstanten, wahren Ausgangsgröße, wie beispielsweise einer bestimmten Konzentration beschreibt die Präzision den Abstand einzelner wiederholter Messungen zueinander und gibt damit die Stärke des Rauschens (die Streuung) an. Die Nachweisgrenze beschreibt

die untere minimal auflösende, messbare Konzentration, bevor das Signal statistisch nicht mehr vom Rauschen zu unterscheiden ist. Die Präzision hat somit eine direkte Auswirkung auf die Nachweisgrenze, wie gezeigt wird. Die Genauigkeit gibt den Abstand des Mittelwertes von wiederholten Einzelmessungen zum wahren Wert an und beschreibt die Diskrepanz. Im Folgenden werden diese Gütemaße für PTR-MS-Messungen erläutert.

Präzision

Die Präzision bzw. das Signalrauschen des Detektors wird durch die Zählstatistik der Ionen bestimmt (Abschnitt 2.3.3, Zählraten), die sich mit einer Poisson-Verteilung beschreiben lässt (Gleichung 2.23). Durch die Bereinigung des Gesamtsignals i_{GS} vom Hintergrundsignal i_{HS} muss auch dessen Signalrauschen (1σ -Fehler) berücksichtigt und deshalb addiert werden:

$$\Delta(i_{GS}(M) - i_{HS}(M)) = \sqrt{\frac{i_{GS}(M)}{\tau_{i_{GS}}} + \frac{i_{HS}(M)}{\tau_{i_{HS}}}} = \sqrt{\frac{i_{GS}(M) + i_{HS}(M)}{\tau}} \quad (2.33)$$

In der Literatur wird die Integrationszeit τ des Probenluft- und des Hintergrundsignals separat angegeben, da sie sich bei der Konzipierung der Messung auch unterscheiden können (de Gouw und Warneke, 2007). In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch für einzelne VOCs gleiche Integrationszeiten bei Messungen von Probenluft- und Hintergrundsignal ($\tau = \tau_{i_{GS}} = \tau_{i_{HS}}$) verwendet.

Zur Angabe der Präzision als Volumenmischungsverhältnis (ΔVMR) wird Gleichung 2.33 auf die Sensitivität S und das Signal der Hydroniumionen $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ (in 10^6 cps) normiert:

$$\Delta\text{VMR}(M) = \frac{10^6}{i(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot S(M)} \sqrt{\frac{i_{GS}(M) + i_{HS}(M)}{\tau}} \quad (2.34)$$

Aus Gleichung 2.34 wird deutlich, dass ΔVMR klein bzw. die Präzision hoch ist, wenn

- das Signal der Hydroniumionen $i(\text{H}_3\text{O}^+)$,
- die Sensitivität S und
- die Integrationszeit τ groß sind sowie
- das instrumentelle Hintergrundsignal $i_{HS}(M)$ klein ist.

In der Optimierung dieser Variablen liegt das Potential zur Verbesserung der Präzision (Fischbeck, 2017).

Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze bzw. das Detektionslimit (engl. *limit of detection*, LOD) ist das Signal i eines Gases M in der Probenluft, das noch verlässlich vom Rauschen unterschieden werden kann (DIN 32645, 2018). Als Grundlage zur Abschätzung der Nachweisgrenze wird die Präzision bzw. das Rauschen einer Messung von M herangezogen. Gilt für das Probenluft-Signal $\text{VMR}(M) = \Delta\text{VMR}(M)$, kann es nicht mehr vom Rauschen unterschieden werden.

Der relative Fehler $\Delta\text{VMR}/\text{VMR}$ beträgt 100 %. In der Regel wird die Nachweisgrenze konservativer bei einem relativen Fehler von $\Delta\text{VMR}/\text{VMR} = 33\%$ definiert, oder anders ausgedrückt: Das Verhältnis von Signal zu Rauschen (engl. *signal-to-noise*) beträgt 3 (de Gouw et al., 2003a; de Gouw und Warneke, 2007). Zur Bestimmung der unteren Nachweisgrenze wird synthetische Luft über den Katalysator geleitet und das reine Signalausrauschen von analytfreier Probenluft ermittelt. Das Gesamtsignal $i_{GS}(M)$ ist hierbei genauso groß wie das Hintergrundsignal $i_{HS}(M)$ und es gilt

$$i_{GS}(M) = i_{HS}(M). \quad (2.35)$$

Das LOD ist dasjenige VMR für das gilt

$$\frac{\text{Signal}}{\text{Rauschen}} = \frac{\text{VMR}(M)}{\Delta\text{VMR}(M)} = 3. \quad (2.36)$$

Für das LOD von M gilt nach Einsetzen von Gleichung 2.34 und 2.35 in Gleichung 2.36

$$\text{LOD}(M) = \frac{3 \cdot 10^6}{i(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot S(M)} \sqrt{\frac{2i_{HS}(M)}{\tau}}. \quad (2.37)$$

Da das LOD abhängig vom Rauschen der Messung ist, gelten dieselben Optimierungsmöglichkeiten wie für die Präzision.

Genauigkeit

Die Genauigkeit beschreibt die mittlere Diskrepanz (engl. *offset*) der Messungen zum wahren Wert. In diese Größe gehen systematische Abweichungen und Unsicherheiten in der Linearität und Stabilität des gesamten Messsystems und die Unsicherheit des VOC-Gasstandards ein. Sie ist sowohl instrumenten- als auch stoffspezifisch. In der Literatur werden für die Genauigkeit von PTR-MS-Messungen Werte von 20–27 % angegeben (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017).

2.3.4 Stand der Entwicklung und weitere Anwendungsbereiche

In der PTR-Massenspektrometrie wurden in den letzten 20 Jahren große Fortschritte erzielt. Seitdem das erste PTR-Massenspektrometer von Lindinger et al. (1998) entwickelt wurde, hat sich die Anzahl der einsetzbaren Reagenzionen erhöht, die Massenauflösung und Sensitivität stark verbessert und damit die Anzahl an messbaren organischen Verbindungen deutlich erhöht. Durch die ständige Weiterentwicklung und den Einsatz von neuen Instrumenten können neue Stoffe und Prozesse analysiert und so das Verständnis der Atmosphäre weiter verbessert werden (Koppmann, 2007).

In diesem Abschnitt werden der aktuelle Entwicklungsstand sowie weitere Anwendungsbereiche der PTR-MS kurz zusammengefasst. Er folgt im Wesentlichen den Ausführungen von Yuan et al. (2017), wo weitere Details und weiterführende Literatur zu finden sind. Einzelne Referenzen von Yuan et al. (2017) wurden zum schnelleren Nachschlagen hier übernommen.

Eine Erweiterung der detektierbaren Spurengase wurde durch die Verwendung von anderen Reagenzionen als H_3O^+ erzielt. Diese Technik wird als „Umschaltbare-Reagenzionen-Massenspektrometrie“ (engl. *switchable-reagent-ion MS*, SRI-MS) bezeichnet (Jordan

2.3 Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometrie (PTR-MS)

et al., 2009). Am etabliertesten ist die Verwendung der Reagenzionen NO^+ und O_2^+ (Blake et al., 2006; Koss et al., 2016). Instrumente werden allerdings auch mit den Reagenzionen NH_4^+ , Kr^+ , CF_3^+ und OH^- betrieben (Sulzer et al., 2012a; Shen et al., 2014; Blake et al., 2016). Die Implementierung ist relativ einfach: Es ist lediglich ein zusätzliches „Quellgas“ der Reagenzionen, sowie einige Ventile und MFCs notwendig. Für die Generierung von NO^+ wird die Ionenquelle entweder mit Luft oder einer Mischung aus NO in N_2 betrieben und für O_2^+ mit purem Sauerstoff. Der Wechsel dieser Quellgase kann im Bereich von einer Sekunde erfolgen (Wyche et al., 2005; Jordan et al., 2009), sodass die Chemie verschiedener Reagenzionen für eine Probe genutzt werden kann. Dadurch können ebenfalls Isobare (Moleküle mit der gleichen nominalen Masse, aber einer unterschiedlichen exakten Masse, wie z. B. Isopren und Furan) und Isomere (Moleküle mit gleicher Atomanzahl jedes Elements aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung) sowie Interferenzen durch Fragmentierung separiert werden. NO^+ als auch O_2^+ besitzen VOC-Sensitivitäten in der gleichen Größenordnung wie H_3O^+ (Blake et al., 2006; Koss et al., 2016). Herausforderungen bei dieser Technik ergeben sich vor allem beim Wechsel von H_3O^+ zu anderen Reagenzionen durch kontaminierende, H_2O -bedingte Ionen, die aus restlichem Wasser im Instrument stammen (Blake et al., 2006; Jordan et al., 2009). Auch können sich die Verteilungen von VOC-Produkt-Ionen, generiert mit demselben Reagenzion, zwischen PTR-Massenspektrometern deutlich unterscheiden (Blake et al., 2006; Koss et al., 2016).

Moderne ToF-MS besitzen eine hohe Massenauflösung und können viele Isobare separieren. Das Auflösungsvermögen R_A dieser Instrumente liegt bei über 10000 (Breitenlechner et al., 2017), das eines PTR-QMS bei 100–1000 (Ellis und Mayhew, 2014). Durch die hohe Massenauflösung können Interferenzen von Zielmassen getrennt werden, was im Vergleich zum PTR-QMS eine präzisere Analyse erlaubt.

Die Sensitivität von PTR-ToF-Instrumenten wurde durch eine effizientere Ionenführung unter Verwendung von Ionentrichtern und Hochfrequenzfeldern in der Driftröhre deutlich verbessert. Neue Driftröhren-Designs, bei denen die Reaktionszeit des Protonentransfers deutlich erhöht wurde (Breitenlechner et al., 2017), haben ebenfalls zu einer Verbesserung der Sensitivität beigetragen. Insgesamt können mit modernen PTR-ToF-MS Sensitivitäten von weit über 10000 cps/ppbV erreicht werden.

PTR-MS können heutzutage ebenfalls verwendet werden, um die chemische Zusammensetzung von Partikeln zu bestimmen. Aerosole werden dafür in einem speziellen Einlass gesammelt und thermisch desorbiert bevor mittels PTR-MS die organischen Bestandteile analysiert werden (Thornberry et al., 2009). Durch das Sammeln und Anreichern der Partikel wird mittels TD-PTR-MS (Thermische-Desorptions-PTR-MS) jedoch deutlich mehr Zeit für einen Messzyklus benötigt als bei der Messung von Spurengasen.

Anhand der Spezifikationen von zwei kommerziellen Instrumenten soll der momentane Stand der PTR-MS verdeutlicht werden: Das VOCUS CI-TOF 2R der Fa. TOFWERK AG (Thun, Schweiz) besitzt eine Reaktionskammer mit Ionenfokussierung und kann im Bereich von Sekunden zwischen den Reagenzionen H_3O^+ , NH_4^+ , NO^+ und O_2^+ wechseln. Eine zusätzlich austauschbare Reaktionskammer erlaubt ebenfalls die Detektion mit den negativen Reagenzionen I^- und Br^- . Dieses Instrument erreicht für Xylol (m/z 93, Ionisie-

rung mit H_3O^+) ein Auflösungsvermögen von 10000, eine Nachweisgrenze von 10 pptV (bei zeitlicher Auflösung von 1 s) und eine absolute Sensitivität von 30000 cps/ppbV. Es hat ein Gewicht von 170 kg und eine Abmessung von ca. $0,5 \times 0,6 \times 1,5$ m (TOFWERK, 2023).

Das Fusion PTR-TOF 10k der Fa. Ionicon Analytik Ges.m.b.H. (Innsbruck, Österreich) kann ebenfalls mit instantan umschaltbaren Reagenzionen (H_3O^+ , NH_4^+ , NO^+ und O_2^+) betrieben werden und besitzt sowohl eine neuartige Ionenquelle als auch eine ionenfokussierende Reaktionskammer. Für 1,3,5-Trimethylbenzol (m/z 121) erreicht es ein Auflösungsvermögen von mehr als 10000 bei einer Nachweisgrenze von weniger als 1 pptV und einer absoluten Sensitivität von mehr als 40000 cps/ppbV. Für einige m/z soll sogar ein Auflösungsvermögen von über 15000 und eine Sensitivität von 80000 cps/ppbV erreichbar sein. Der Hersteller bezeichnet sich als das weltweit führende Unternehmen für PTR-Massenspektrometer und setzt laut eigener Aussage mit dem Fusion PTR neue Maßstäbe (Ionicon, 2022).

Weitere Anwendungsbereiche von PTR-MS

Neben der Detektion von organischen Verbindungen in der Atmosphäre werden PTR-Massenspektrometer auch für Luftqualitätsanalysen in Innenräumen verwendet (Schripp et al., 2014). Hierbei werden gesundheitsschädliche Stoffe detektiert und überwacht, die von Lösungsmitteln, Farben, Bodenbelägen und Druckern emittiert werden. PTR-MS ermöglicht ebenfalls die Analyse von kleinsten Sprengstoffspuren und Designerdrogen an Gegenständen und Personen (Sulzer et al., 2012b). Auch Bestandteile des Atems können via PTR-MS untersucht werden (Amann et al., 2004; Giorgio Pennazza und Santonico, 2019). Dadurch lassen sich unter anderem Rückschlüsse auf den physiologischen Zustand des Probanden schließen. In der Nahrungsmittelindustrie wird PTR-MS eingesetzt, um Aromaanalysen durchzuführen und die Produktqualität sowie Produktionsprozesse zu überprüfen (Biasioli et al., 2011).

2.3.5 Zusammenfassung

Die PTR-Massenspektrometrie wird heutzutage in vielen wissenschaftlichen und industriellen Bereichen eingesetzt. In den Atmosphärenwissenschaften hat diese Messtechnik dazu beigetragen, das Verständnis von Quellen und Auswirkungen biogener und anthropogener organischer Verbindungen auf die Atmosphäre besser zu verstehen. In den letzten Jahrzehnten hat sich die Leistungsfähigkeit von PTR-Massenspektrometern stetig verbessert: Heutzutage sind PTR-ToF die bevorzugten Massenanalysatoren, die zusammen mit neuen und effizienten Ionenschnittstellen und -lenkungen zu einer extremen Verbesserung von Sensitivität und Nachweisgrenzen geführt haben. Einen großen Anteil an dieser Entwicklung haben kommerzielle Unternehmen wie Ionicon Analytics und TOFWERK AG (Yuan et al., 2017). Nichtsdestotrotz sind auch Forschungseinrichtungen ein wichtiger Teil dieser Entwicklung, da sie durch den intensiven Einsatz der Instrumente wichtige Erkenntnisse zu deren Leistungsvermögen in der Praxis sammeln.

Das während dieser Arbeit betriebene PTR-QMS (Kapitel 3) wurde zwar in den letzten Jahren durch die rasanten Entwicklungen der kommerziellen Unternehmen in Bezug auf Sensitivität und Auflösungsvermögen überholt, jedoch besitzt es im Vergleich zu

konventionellen PTR-QMS eine sehr kompakte Größe, mit 55 kg ein geringes Gewicht bei vergleichsweise hohen Sensitivitäten und wurde während dieser Arbeit zudem umfassend charakterisiert (siehe Kapitel 4 und 5). Damit kann es bei der Anschaffung von neuen, modernen PTR-Instrumenten, als wichtiges Referenzgerät eingesetzt werden.

2.4 Verwendete Modelldaten

Zur Unterstützung der Analyse der flugzeuggestützten VOC-Messungen während der Kampagne EMERGe (siehe Kapitel 6) wurden diverse Modelldaten verwendet. Allerdings lag der Fokus dieser Arbeit nicht auf der Modellierung selbst, weshalb dieser Abschnitt lediglich einen kurzen Überblick gibt.

Für die Analyse der Herkunft von vermessenen Luftmassen wurden Rückwärtstrajektorien des Lagrangen Trajektorienmodells FLEXTRA herangezogen. Des Weiteren wurden Grenzsichthöhen der Reanalyse ERA5 verwendet, um Trajektorien mit Kontakt zur planetaren Grenzschicht und damit potentieller Aufnahme von anthropogenen Emissionen zu identifizieren. Zur Abschätzung von beitragenden anthropogenen CO-Emissionen verschiedener Gebiete wurde schließlich das Emissionsinventar EDGAR herangezogen.

2.4.1 FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien

Das FLEXible TRAJektorienmodell FLEXTRA ist ein Lagranges Modell zur dreidimensionalen Flugbahn-Berechnung von Luftpaketen basierend auf 3D-Windfeldern des Europäischen Zentrums für Mittelfristige Wettervorhersage (EZMW). Es wurde von Stohl und Kollegen am Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Wien entwickelt (Stohl et al., 1995; Stohl und Seibert, 1998; Stohl et al., 2005). Das Modell produziert Koordinaten der Luftpaket-Trajektorien mit meteorologischen Informationen für jeden berechneten Trajektorienpunkt. Allerdings beinhaltet es keine Turbulenz- oder Verlustprozesse. Der Quellcode für das Modell ist frei verfügbar (<https://www.flexpart.eu/wiki/FtAbout>). Für die Berechnung der in dieser Arbeit verwendeten Trajektorien wurde FLEXTRA Version 5 sowie meteorologische Daten der EZMW-Reanalyse Version 5 (ERA5) verwendet. Die Trajektorien wurden alle 60 Sekunden entlang der Flugrouten für die zurückliegenden 10 Tage berechnet. Entlang der Trajektorien beträgt die zeitliche Auflösung der berechneten Koordinaten 10 Minuten. Für jede Koordinate wird ebenfalls die potentielle Temperatur, der Luftdruck, die spezifische Feuchte und der Wolkenwassergehalt angegeben. Die Berechnungen wurden von Anna Beata Kalisz Hedegaard, Andreas Hilboll und Alexandros Poulidis durchgeführt und dem Autor zur Verfügung gestellt.

2.4.2 ERA5-Grenzsichthöhe

ERA5 (EZMW Reanalyse, Version 5) ist die fünfte Generation der atmosphärischen Reanalysen des EZMW und enthält eine Vielzahl von atmosphärischen und ozeanischen Klimavariablen in stündlicher Auflösung von 1950 bis heute. Die Daten haben eine räumliche Auflösung von ca. 31 km und beinhalten 137 vertikale Level bis zu einer Druckhöhe von 0,01 hPa (Hersbach et al., 2020).

Die daraus verwendete Grenzschichthöhe ist definiert als das niedrigste Niveau, bei dem die Bulk-Richardson-Zahl den kritischen Wert von 0,25 erreicht und ist sowohl für konvektive als auch für stabile Grenzschichten geeignet (ECMWF, 2020). Obwohl Unsicherheiten für niedrige Grenzschichten (< 1 km, z. B. nachts) 50 % übersteigen können, weisen tiefere Grenzschichten (z. B. tagsüber) Unsicherheiten von < 20 % auf (Seidel et al., 2012).

2.4.3 Emissionsinventar EDGAR

Das Emissionsinventar für globale Atmosphärenwissenschaften (*Emissions Database for Global Atmospheric Research*, EDGAR, <https://edgar.jrc.ec.europa.eu>) ist eine unabhängige Datenbank von weltweiten anthropogenen Treibhausgasemissionen und stellt Schätzungen für diese Emissionen bereit. Die Emissionen werden als nationale Gesamtsummen und auf einem globalen Raster von $0,1^\circ \times 0,1^\circ$ auf jährlicher, monatlicher oder stündlicher Basis zur Verfügung gestellt. Es beinhaltet eine Vielzahl von Spuren- und Treibhausgasemissionen wie z. B. CO₂, CH₄, N₂O, CO, NO_x, NH₃, Hg und Feinstaub in unterschiedlichen Quellkategorien. Weiterführende Informationen sind bei Crippa et al. (2018) und EDGAR (2023) zu finden.

Für die in dieser Arbeit durchgeführte Analyse der Herkunft von vermessenen Luftmassen wurden anthropogene CO-Emissionsraten der aktuellsten Version EDGAR 6.1 Global Air Pollutant Emissions (https://edgar.jrc.ec.europa.eu/dataset_ap61, Ferrario et al., 2022) verwendet. Für EMeRGe-Europa wurden die CO-Emissionsraten von Juli 2018, für EMeRGe-Asien von März 2018 verwendet (siehe Kapitel 6.5). Die dafür verwendeten Sektoren sind in Tabelle 2.5 zusammengefasst.

Tabelle 2.5: Verwendete Sektoren von EDGAR v6.1 Global Air Pollutant Emissions für die Abschätzung von CO-Emissionen (Crippa et al., 2018).

EDGAR Sektor	Bezeichnung
AWB	Landwirtschaftliche Abfallverbrennung
CHE	Chemieprozesse
ENE	Energiewirtschaft
FFF	Feuer aus fossiler Energie
FOO_PAP	Nahrung und Papier
IND	Verbrennungen im verarbeitenden Gewerbe
IRO	Eisen- und Stahlproduktion
NFE	Produktion von Buntmetallen
NMM	Nicht-metallische Mineralproduktion
PRO	Öl- und Gasförderung
RCO	Energie für Gebäude
nonREF_TRF	Ölraffinerien und verarbeitende Industrie
SWD_INC	Müllverbrennungsanlagen
TNR_Aviation_CDR	Steigen und Sinken im Flugbetrieb
TNR_Aviation_CRS	„Cruise“, Flugbetrieb in einer Höhe von 36000 Fuß
TNR_Aviation_LTO	Start und Landung im Flugbetrieb
TNR_Other	Bahnverkehr, Pipelines, Off-Road-Transport
TNR_Ship	Schiffsverkehr
TRO	Straßenverkehr

3 Das HALO PTR-MS

3.1 Einleitung

Seit Dezember 2004 wird am KIT ein kommerzielles PTR-MS der Firma Ionicon Analyticals (Innsbruck, Österreich) als Teil eines umfangreich instrumentierten Cargo-Containers an Bord eines A340-600 Passagierflugzeugs von Lufthansa eingesetzt (IAGOS-CARIBIC, siehe Kapitel 2.1.3). Das Instrument (CARIBIC PTR-MS) wurde aufwendig modifiziert, um die strengen flugsicherheitsrelevanten Bestimmungen zu erfüllen und autonome Messungen durchführen zu können (Sprung und Zahn, 2003; 2005).

Basierend auf diesen Erfahrungen wurde ein weiteres Instrument speziell für den Betrieb auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO konzipiert, aufgebaut und zugelassen: das HALO PTR-MS. Zwischen 2007 und 2016 wurde eine erste Version durch Brito (2011) aufgebaut und durch Geiger (2015) weiterentwickelt sowie in einer ersten Feldkampagne (Uintah Basin Winter Ozone Study, UBWOS in Utah, USA) getestet. Mit der Zertifizierung für den flugzeuggestützten Einsatz und den dafür nötigen, umfangreichen Modifikationen hat das HALO PTR-MS durch Fischbeck (2017) den heutigen Stand erreicht.

Das Instrument besitzt zwei weltweit einzigartige Eigenschaften: Es ist das kompakteste und leichteste Instrument für flugzeuggestützte Messungen von VOCs und das erste PTR-MS mit individuell angepasster und adaptierbarer Kontrolleinheit, das durch seinen automatisierten Messprozess ohne aktives Eingreifen eines Operators auf Forschungsflugzeugen eingesetzt werden kann.

Die Gewichtsreduktion wurde durch die Integration einer V25-Kontrolleinheit erreicht, die am Max-Planck-Institut für Chemie (MPIC) in Mainz entwickelt wurde und die kommerzielle Stromversorgungs- und Kontrolleinheit ersetzt. Das nach dem eingebauten Mikrocontroller V25 benannte, kompakte und modulare System besteht aus verschiedenen Input- und Output-Modulen, mit denen die instrumentellen Komponenten über ein vom MPIC entwickeltes Betriebssystem angesteuert werden können. Der modulare Aufbau und die zugängliche Software der Kontrolleinheit erlaubt eine komplett individuelle Anpassung der Steuerung auf die vom Nutzer geforderten Bedürfnisse.

Eine weitere Einsparung an Gewicht wurde im Vergleich zu kommerziellen Geräten durch die Konstruktion einer Vakuumkammer aus Aluminium erreicht. So reduzierte sich das Gesamtgewicht von ursprünglich 120–130 kg auf ca. 55 kg. Eine leichte und kompakte Bauweise ermöglicht beispielsweise weniger gewichtsspezifische Kosten bei Flugzeugkampagnen und erhöht die Chance auf die Teilnahme an einer Mission, bei der Platz und Ladegewicht im Flugzeug durch andere Instrumente bereits nahezu ausgelastet sind (Fischbeck, 2017).

Nach Wissensstand des Autors ist das HALO PTR-MS noch immer das PTR-MS mit dem geringsten Gewicht im Bereich von flugzeuggestützten Messungen. Zwar gibt es mittlerweile PTR-ToF-MS mit einem deutlich höheren Auflösungsvermögen und einer deutlich höheren Sensitivität (siehe Kapitel 2.3.4), jedoch sind diese Instrumente zwei- bis dreimal so schwer und brauchen viel mehr Platz.

Dieses Kapitel gibt in Abschnitt 3.2 einen Überblick zum Aufbau des HALO PTR-MS mit den verwendeten Komponenten, den Modifikationen während dieser Arbeit, dem Laboraufbau samt Kalibrierungs-Einheit sowie dem Aufbau während der HALO-Kampagne EMeRGe. In Abschnitt 3.3 wird kurz auf den Betrieb und den Ablauf von Messsequenzen des HALO PTR-MS eingegangen. Für eine ausführliche Beschreibung des Entwicklungsprozesses und des Aufbaus wird auf Fischbeck (2017) verwiesen.

3.2 Aufbau des Instruments

3.2.1 Komponenten

Die Einzelkomponenten eines PTR-MS und deren Funktionsweise wurden in Kapitel 2.3 beschrieben. Dieser Abschnitt gibt eine spezifische Übersicht zu den im HALO PTR-MS verwendeten Komponenten.

Gestell (Rack)

Individuell konzipiert für flugzeuggestützte Messungen mit dem Forschungsflugzeug HALO, ist das Instrument in den unteren Teil eines luftfahrtzertifizierten Gestells (engl. *rack*) mit den Maßen $655 \times 555 \times 1430$ mm verbaut (Abbildung 3.1) und wird mit einer Spannung von 115 V AC betrieben.

Pumpen

Das Hochvakuum für den Betrieb des Quadrupol-Massenspektrometers ($p < 10^{-5}$ hPa) wird durch drei Turbomolekularpumpen (TMP) des Typs HiPace 80 der Fa. Pfeiffer Vacuum (Asslar, Deutschland) erzeugt. Eine Membranpumpe des Typs MD1 der Fa. Vacuubrand (Wertheim, Deutschland) pumpt das System zuvor auf einen Druck von 12 hPa ab, der für den Start der TMPs notwendig ist. Sie wird auch als Vorpumpe bezeichnet.

Driftröhre

Die Driftröhre besitzt 10 Elektroden, separiert durch Teflon-Isolatoren, und hat eine Länge von 8,8 cm sowie einen inneren Durchmesser von 1,2 cm. Die Driftröhre sowie die Bezeichnungen der angelegten Spannungen sind in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Spannung V_{plus} wird dabei auf die in Abbildung 3.2 angegebenen Spannungen addiert, da die einzelnen DC-Output-Module nur eine maximale Spannung von 600 V pro Ausgang erlauben. Damit erreicht die Anode der Ionenquelle eine Spannung von $V_{\text{IS_plus}} + V_{\text{Plus}}$ von 1020 V. Der Druck in der Driftröhre wird mittels proportional-integrierender-differenzierender Regelung (PID) auf einem konstanten Wert von 2,3 hPa gehalten.



Abbildung 3.1: Das HALO PTR-MS im unteren Teil eines luftfahrtzertifizierten Gestells im Forschungsflugzeug HALO.

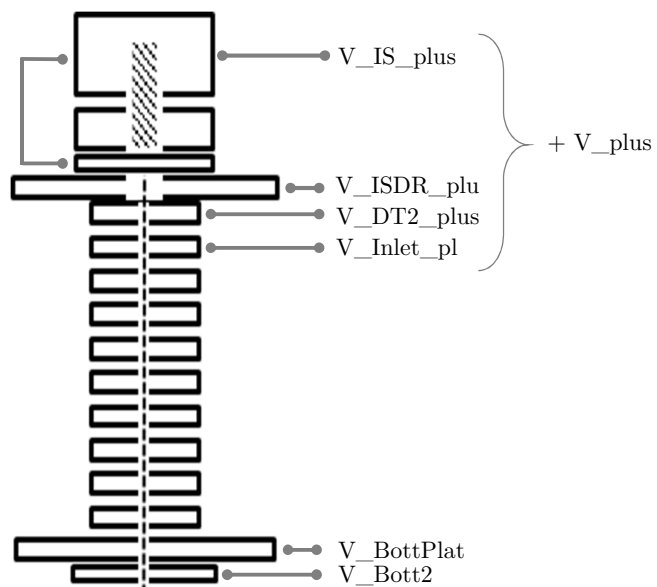
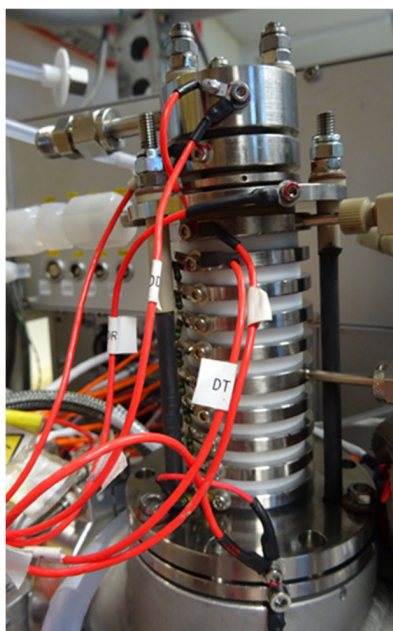


Abbildung 3.2: Ionenquelle und Driftröhre des HALO PTR-MS mit Bezeichnungen der angelegten Spannungen. Die aktuell verwendeten Werte sind im Anhang in Tabelle B.1 aufgelistet.

Massenspektrometer und Detektor

Das verwendete Quadrupol-Massenspektrometer ist ein Gerät der Fa. Pfeiffer Vacuum (Asslar, Deutschland) vom Typ QMA 400. Die Kontrolleinheit des HALO PTR-MS ersetzt hierbei die Steuerungseinheit QMS 700 von Pfeiffer, die bei kommerziellen Geräten die Steuerung des QMA 400 übernimmt. Für die Erzeugung der Radiofrequenzen (RF) wird ein RF-Generator vom Typ QMH 400-5 der Fa. Pfeiffer Vacuum verwendet. Die Komponenten sind zusammen mit den Positionen der Pumpen in Abbildung 3.3 dargestellt. Ebenfalls von Pfeiffer Vacuum stammt der Sekundärelektronen-Vervielfacher SEV 217. Er besitzt 18 Dynoden, die mit einer Kette aus 18 M Ω -Widerständen verbunden sind. Der SEV 217 kann mit bis zu 3,5 kV betrieben werden und liefert im Neuzustand eine Verstärkerrate von mehr als 10^8 (Fischbeck, 2017).

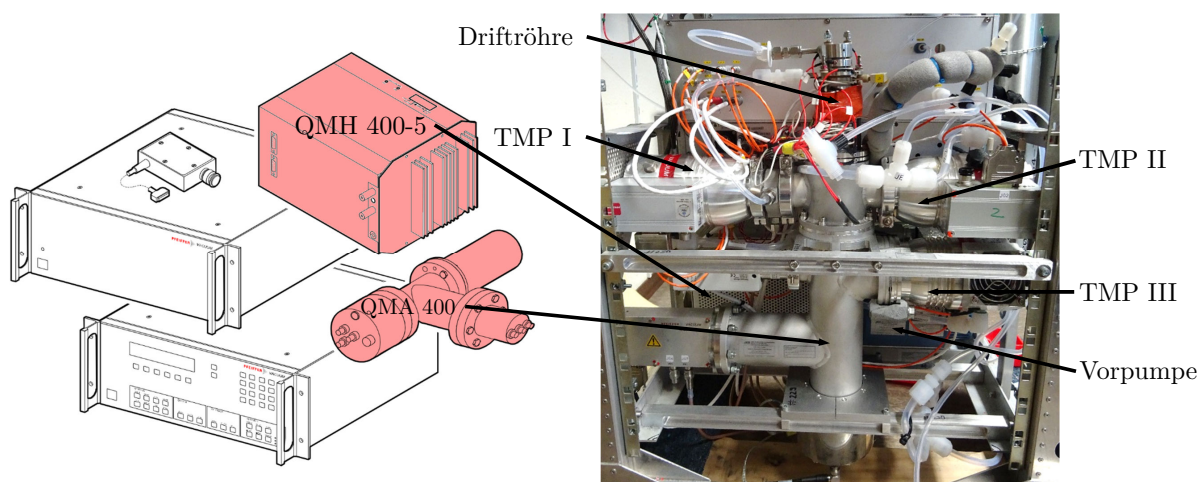


Abbildung 3.3: Die Komponenten des Quadrupol-Massenspektrometers der Fa. Pfeiffer Vacuum integriert im HALO PTR-MS. Die auf der linken Seite rot eingefärbten Komponenten QMA 400 und QMH 400-5 (Pfeiffer Vacuum, 2023) sind im HALO PTR-MS (rechts) integriert, die farblosen Komponenten wurden durch die spezialangefertigte Kontrolleinheit ersetzt.

Verrohrung

Für das Leitungssystem der Probenluftzuleitung werden 1/4" und 1/8" PFA- sowie größtenteils 1/8" PEEK-Verrohrungen verwendet. Die Abluft wird durch 1/4" und 3/8" PFA-Verrohrungen abgeleitet.

Wassertank

Der Wassertank, gefüllt mit Reinstwasser (SupraSolv[®] der Fa. Merck), besteht aus elektrolytiertem Edelstahl (Innenseite) und besitzt ein Volumen von 200 ml. Der Wasserdampf wird über einen MFC kontrolliert in die Ionenquelle geleitet.

Fluss- und Druckregelung (Flussbox)

Die Hauptaufgabe des in der „Flussbox“ (19" Einschub; 48,3 × 35,5 × 13,3 cm; 10,4 kg) untergebrachten, ausgeklügelten Einlasssystems ist die Druckreduzierung der Probenluft

von bei flugzeuggestützten Messungen auftretenden, variablen atmosphärischen Werten (150–1000 hPa) auf einen geregelten Druck von 2,3 hPa. Weitere Aufgaben sind die Erzeugung von VOC-freier „Nullluft“ über einen Katalysator zur Bestimmung des instrumentellen Hintergrundsignals, das Belüften des Vakuumsystems mit sauberer Luft aus dem Katalysator nach Abschalten der Pumpen sowie die Versorgung der Ionenquelle mit einem konstanten Wasserdampfvolumenfluss von 7 Standard-Milliliter pro Minute (sml/min) über einen MFC der Fa. Bronkhorst (Ruurlo, Niederlande). Die Umwandlung von Massenfluss in den üblicherweise verwendeten Volumenfluss erfolgt bei Bronkhorst bei einer Referenztemperatur von 0 °C und einem Referenzdruck von 1013 hPa, was den amerikanischen Standardbedingungen entspricht (Bronkhorst, 2023). Der Volumenfluss wird entsprechend in Standard-Milliliter oder -Liter pro Minute angegeben. Nachfolgend wird der Volumenfluss einfachheitshalber als Fluss bezeichnet.

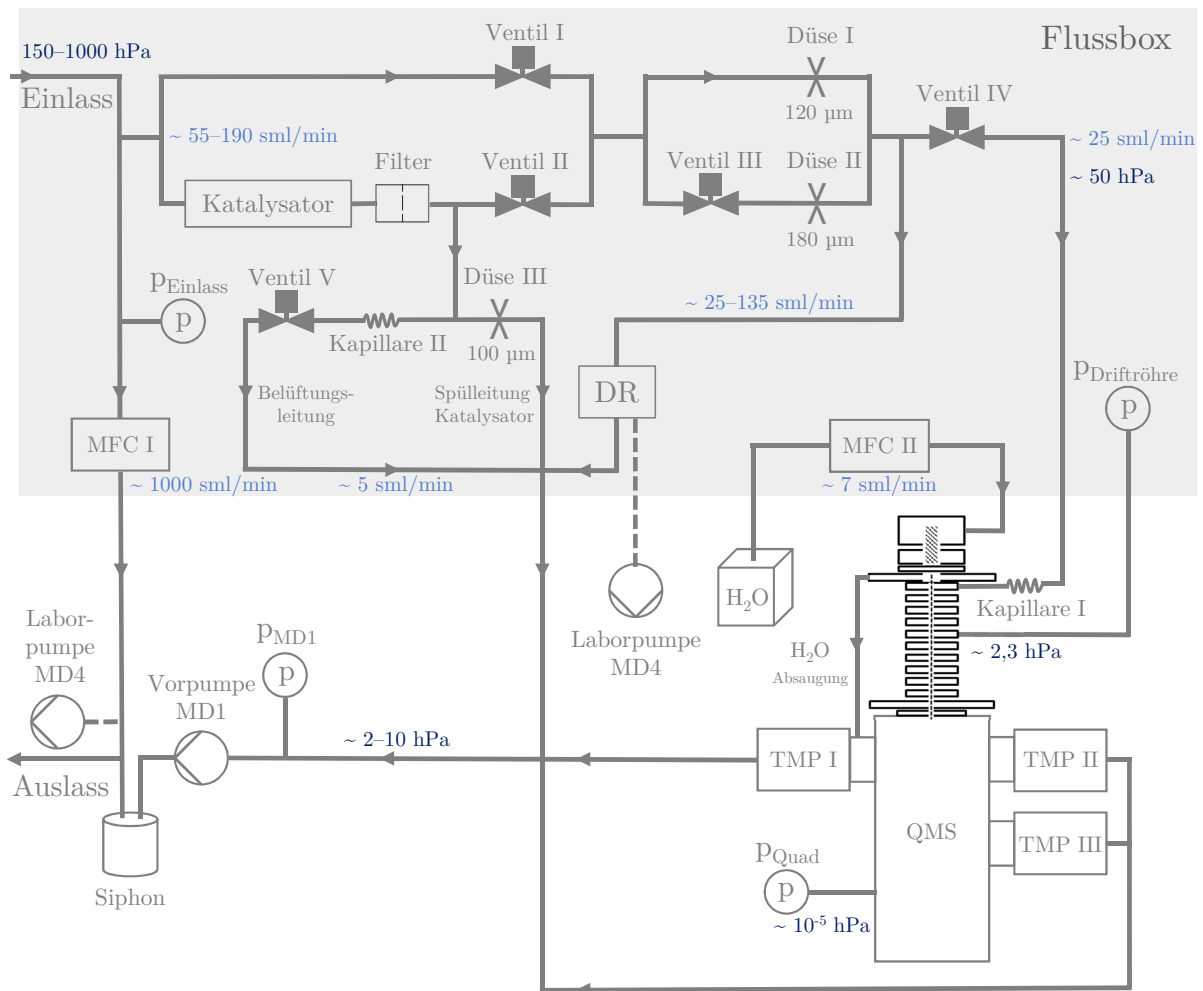


Abbildung 3.4: Schema der Flussregelung des HALO PTR-MS. Gestrichelte Leitungen mit Anschluss von Laborpumpen werden zusätzlich im Labor betrieben. Siehe Erläuterungen im Text. Flussraten sind in hellblau, Drücke in dunkelblau dargestellt.

Die Regelung des Probenluftflusses bei flugzeuggestützten Messungen mit HALO ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt und folgendermaßen umgesetzt: Zwischen dem Spurengaseinlass und der Abgasleitung sorgt eine installierte Bypass-Leitung für einen vom Staudruck induzierten Fluss, der mit einem MFC (Fa. Bronkhorst, Ruurlo, Niederlande) auf maximal 1000 sml/min geregelt wird. Dieser Fluss sorgt für eine schnelle Zuleitung der durchflogenen Luftmassen und damit für eine kurze Ansprechzeit des Instruments. Für die Messung werden aus dem Bypass-Fluss 55–190 sml/min (abhängig vom Einlassdruck) über eine 1/8" PEEK-Leitung entnommen. Der Bypass ist nur im Flug (bei anstehendem Staudruck) geöffnet. Am Boden (kein Staudruck) bleibt er geschlossen, um einen Rückfluss aus der Abgasleitung (3/8") von anderen angeschlossenen Instrumenten zu verhindern.

Die abgeleiteten 55–190 sml/min werden nun in einer definierten Sequenz alternierend über Ventil I mit Katalysator und Ventil II weiter zur indirekten Druckregelung über kritische Düsen geleitet. In der Regel besteht eine Sequenz aus einer direkten Probenluftmessung von 25 Minuten und einer Katalysatormessung von 5 Minuten. Die kritischen Düsen I und II (120 bzw. 180 μm) werden je nach Flughöhe entweder gemeinsam durchströmt (bei niedrigem Außendruck in großer Höhe) oder nur durch Düse I (bei hohem Außendruck in niedriger Höhe). Diese Aufteilung ist notwendig, da in niedriger Höhe ein Maximalfluss für den reibungslosen Betrieb der Vorpumpe MD1 nicht überschritten werden darf; jedoch in großer Höhe ein Mindestfluss erreicht werden muss, um den Druck in der Driftröhre konstant zu halten. Das Zuschalten bzw. Abschalten der zusätzlichen Düse erfolgt bei einem Außendruck von 370 bzw. 400 hPa. Hinter den kritischen Düsen wird ein Druck von ca. 50 hPa und ein Fluss von ca. 25 sml/min erreicht. Eine weitere Druckreduzierung erfolgt nun über Kapillare I kurz vor der Driftröhre. Der Druck in der Driftröhre wird mittels Manometer ($p_{\text{Driftröhre}}$) und softwareseitiger PID-Regelung durch einen Druckregler (Bronkhorst, Ruurlo, Niederlande) konstant auf 2,3 hPa gehalten. Durch diese Gesamtregelung kann in der Driftröhre ein von Außendruckschwankungen unabhängiger Protonentransfer stattfinden. Um das Vakuumsystem nach dem Herunterfahren des Instruments und dem Abschalten der Pumpen nicht mit verschmutzter Luft zu kontaminieren, wird es mit sauberer Luft aus dem Katalysator über Kapillare II und Ventil V mit einem Fluss von ca. 5 sml/min belüftet.

Im Laborbetrieb wird an den Auslass eine zusätzliche Pumpe angeschlossen (Laborpumpe MD4), um die Druckdifferenz, die während des Fluges durch den anstehenden Staudruck hervorgerufen wird, zu simulieren. Des Weiteren wird eine zusätzliche Laborpumpe an den Auslass des Druckreglers angeschlossen, um die Vorpumpe zu entlasten (siehe auch Abschnitt 3.2.2).

Katalysator zur Erzeugung von Nullluft

Zur Erzeugung von Nullluft wird über den in der Flussbox integrierten Katalysator für kurze, definierte Zeiträume Probenluft geleitet und damit in ihr enthaltene, organische Verbindungen entfernt. Durch Messung der Nullluft wird das instrumentelle Hintergrundsignal bestimmt, das zusätzlich zum Signal aus der Probenluft zum Gesamtsignal beitragen kann. Im HALO PTR-MS wird ein Platin-Katalysator der Fa. Shimadzu Corp. (Kyōto, Japan) verwendet, der bei 350 °C betrieben wird. Aufgrund der hohen Temperatur ist er mit einer thermischen Isolation ummantelt (Abbildung 3.5). Er ist direkt hinter der Abzweigung vom Bypass positioniert, damit die erzeugte Nullluft möglichst das gesamte

Leitungssystem durchströmen kann. Zur Vermeidung von Kontaminationen während der Probenluftmessung wird der Katalysator kontinuierlich mit einem Fluss von 5 sml/min über Düse III gespült (vgl. Abbildung 3.4). Hinter dem Ausgang des Katalysators sorgt ein Swagelok-T-Filter für die Abscheidung von möglichen Partikelrückständen aus der Entfernung der VOCs (Abbildung 3.5). Das Filterelement besteht aus gesintertem 316er Edelstahl mit einer Porengröße von 15 µm.

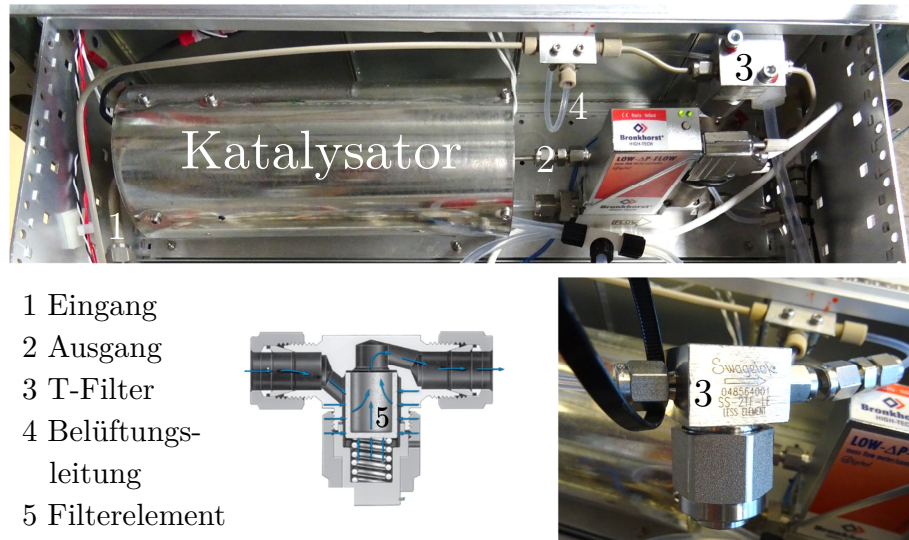


Abbildung 3.5: Katalysator zur Nullluftmessung mit Swagelok-T-Filter im HALO PTR-MS. Schema des T-Filters übernommen von Swagelok (2017).

Nachdem die Nullluftmessungen einiger VOCs wie bspw. Isopren in manchen Fällen ein größeres Signal im Vergleich zu Außenluftmessungen zeigten (siehe Kapitel 4.2.2), wird vermutet, dass entweder Partikelrückstände oder Rückstände aus der Produktion des Filterelements zu Interferenzen führen können. Für den zukünftigen Betrieb des HALO PTR-MS sollten weitere Tests durchgeführt werden und je nach Ergebnis eine Modifikation, Alternativlösung oder die Entfernung des Filters in Erwägung gezogen werden.

Heizungen

Zur Minimierung von Memory-Effekten in den Probenluftleitungen wird die Einlassleitung und die Flussbox durch Heizdrähte auf 40 °C und die Driftröhre auf 65 °C beheizt. Ebenfalls beheizt wird die Wasserleitung, um Tröpfchenbildung im Schlauch bei großen Temperaturunterschieden zwischen Tank und Umgebungsluft zu verhindern. Diese können ansonsten zu einer fehlerhaften Regelung des MFC führen. Alle Heizungen sind mit irreversiblen Temperatursicherungen und Temperatursensoren ausgestattet, um bei fehlerhafter Regelung der Software eine Überhitzung zu verhindern.

Steuereinheit (Elektrobox)

Über die spezialanfertigte, kompakte und leichte Steuereinheit, die sich in der Elektrobox befindet (19" Einschub, 48,3 × 35,5 × 13,3 cm; 11 kg; siehe Abbildung 3.6), erfolgt die elektrische Versorgung und Kontrolle aller Komponenten. Die Steuereinheit besteht aus

3 Das HALO PTR-MS

einem modularen und robusten System, das nach dem V25-Mikrocontroller (NEC Corp., Tokyo, Japan) benannt ist. Neben dem Mikrocontroller als Kernelement beinhaltet die V25 des HALO PTR-MS eine Rückwandplatine, 11 Input-/Output-Module sowie ein Bedienfeld mit Display. Die Module stellen die Schnittstellen zwischen dem Mikrocontroller und den instrumentellen Komponenten, wie Temperatursensoren, Manometern, Pumpen, Lüftern, Heizungen, Ventilen, MFCs, Druckreglern, der Hochspannungsversorgung, dem RF-Generator und dem QMS dar. Die V25 sowie die Pumpen sind mit 5A-Sicherungen ausgestattet, die zum Starten des Instruments vom Benutzer eingeschaltet werden.

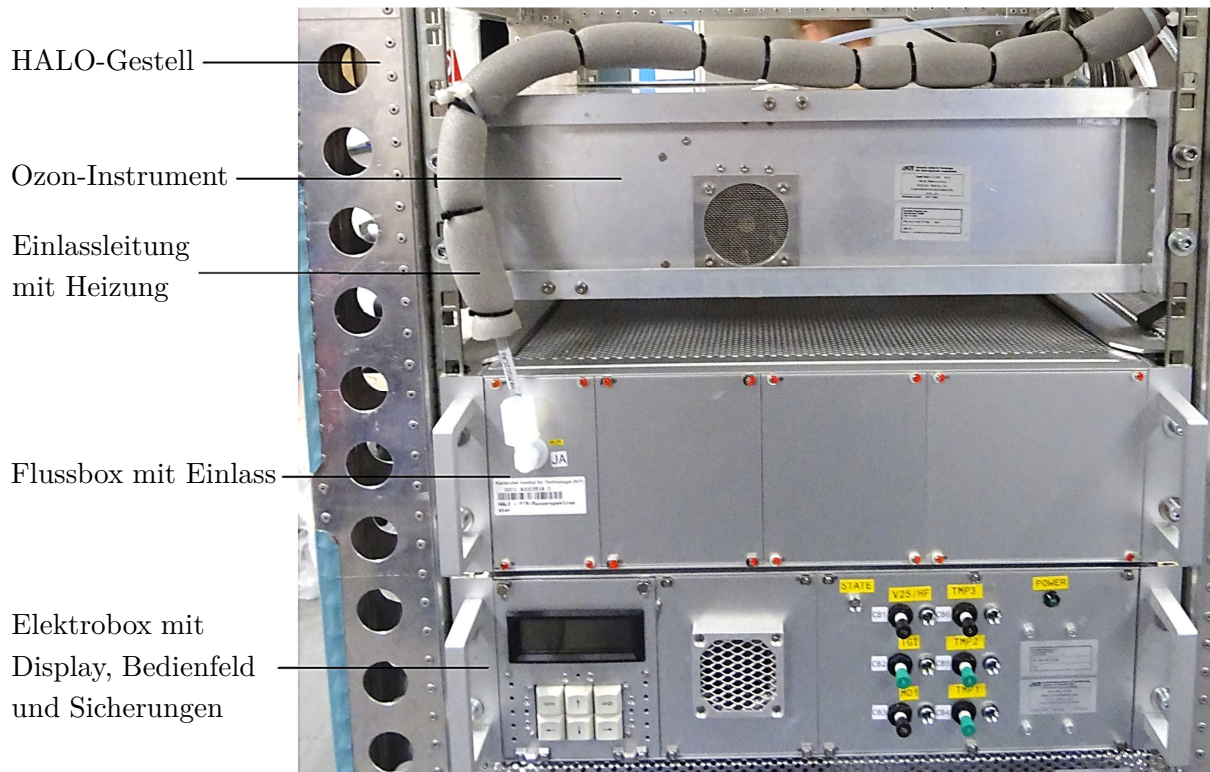


Abbildung 3.6: Frontseite des HALO PTR-MS mit Fluss- und Elektrobox. Das Ozon-Instrument war im Zuge der Kampagne EMeRGe zusätzlich im Rack verbaut und gehört nicht zum Aufbau des HALO PTR-MS.

Alle elektrischen Leitungen sind geschirmt und mit Steckern und Buchsen der Fa. LEMO (Ecublens, Schweiz) ausgestattet. Die Reduzierung von für die Flugzeuginstrumentierung kritischen elektromagnetischen Interferenzen erfolgt durch Verwendung von geschirmten Gehäusen für einzelne Komponenten und die Verkleidung des gesamten Instruments mit Gittern (Faraday'scher Käfig) sowie durch die Verwendung von Frequenzfiltern bei der Spannungsversorgung. Die für die Zulassung auf HALO notwendige elektromagnetische Verträglichkeit (EMV) wird damit sichergestellt (Fischbeck, 2017).

Die Rohdaten und zusätzliche Statusinformationen der einzelnen Komponenten können auf einer externen Speicherkarte (CompactFlash[®], 128 MB) gespeichert werden. Die V25 besitzt zwei serielle Schnittstellen (RS232), über die das Instrument via externem Computer angesteuert und im Vergleich zum Display und Tastenfeld komfortabler bedient werden kann. Über eine Ethernet-Schnittstelle (XPort[®], Lantronix Inc., Irvine, Kalifornien, USA)

kann das HALO PTR-MS mit dem HALO-Bordnetzwerk verbunden werden und sowohl Status-Daten vom Flugzeug empfangen als auch eigene Status-Daten senden, die über eine Satellitenverbindung an das Bodenteam zur Funktionsüberwachung übertragen werden.

Insgesamt besteht der große Vorteil der V25-Steuereinheit in ihrer Modularität, denn alle Module können ausgetauscht werden, was eine Reparatur während einer Kampagne deutlich vereinfacht. Zudem bietet sie die Möglichkeit für zukünftige Missionen Modifikationen vorzunehmen.

Steuerungs-Software

Die Steuerungs-Software ermöglicht die Kontrolle aller instrumentellen Komponenten, Parameter und der Datenverarbeitung. Anders als bei kommerziellen Geräten ist der Quellcode der Steuerungs-Software verfügbar und ermöglicht jederzeit flexible Anpassungen der angesteuerten Hardware und der Ablaufprozesse über einen simplen Text-Editor. Der Quellcode basiert auf Turbo Pascal und enthält Definitionen aller Betriebsparameter, die durch Einlesen einer vom Benutzer konfigurierbaren Datei (`PTRMS.INI`) nach dem Booten der V25 gesetzt werden. Er enthält den Ablauf aller notwendigen Steuerungsprozesse sowie Kontrollfunktionen, um das Instrument vor Beschädigungen durch technische Fehler zu schützen. Prinzipiell ist die Steuerung für einen autarken Betrieb nach Anschalten des Instruments konzipiert, was den Aufwand für Operatoren erheblich reduziert.

3.2.2 Modifikationen im Rahmen dieser Arbeit

Die während dieser Arbeit durchgeführten Modifikationen betreffen hauptsächlich Adaptionen am Laboraufbau, dem Kalibrierungs-Setup, der Kalibrierungsdurchführung und der Datenauswertung.

Der Labor- und Kalibrierungsaufbau wurde deutlich kompakter gestaltet. Leitungslängen und Leitungsquerschnitte zu Gasflaschen wurden zur Reduzierung von Memory-Effekten verkleinert. Ein manuelles Zwei-Wege-Ventil wurde vor dem Einlass des Instruments integriert und ermöglicht den Wechsel zwischen Kalibrierungs- und Außenluftmessungen.

Während der Arbeit wurde ein programmierbarer und automatisch ablaufender Kalibrierungsprozess in der Steuerungssoftware des HALO PTR-MS implementiert (siehe Abschnitt 3.2.4), der eine benutzerunabhängige, gleichartige Durchführung erlaubt.

Schließlich wurde eine umfangreiche Bibliothek von MATLAB-Skripten zur Verarbeitung und Auswertung der instrumentellen Rohdaten aufgebaut. Für eine schnelle Evaluierung von Messungen und Kalibrierungen können diese Skripte über eine grafische Nutzeroberfläche angesteuert werden.

3.2.3 Laboraufbau

Der in Abbildung 3.7 und 3.8 dargestellte Laboraufbau setzt sich zusammen aus dem in das HALO-Rack integrierte Instrument, drei externen Pumpen, einem Gasflaschengestell mit synthetischer Luft und einem VOC-Gasstandard sowie einer in das Rack integrierten

3 Das HALO PTR-MS

Kalibrierungs-Einheit (Abschnitt 3.2.4) bestehend aus zwei MFCs zur Erzeugung von dynamischen Mischungen. Mithilfe eines Handventils kann zwischen der Kalibrierungs-Leitung und einer Außenluft-Zuleitung umgeschaltet werden. Zusätzlich ist ein zweiter Anschluss vorhanden, durch den ein weiteres Instrument, wie das CARIBIC PTR-MS, zu Vergleichszwecken angeschlossen werden kann.

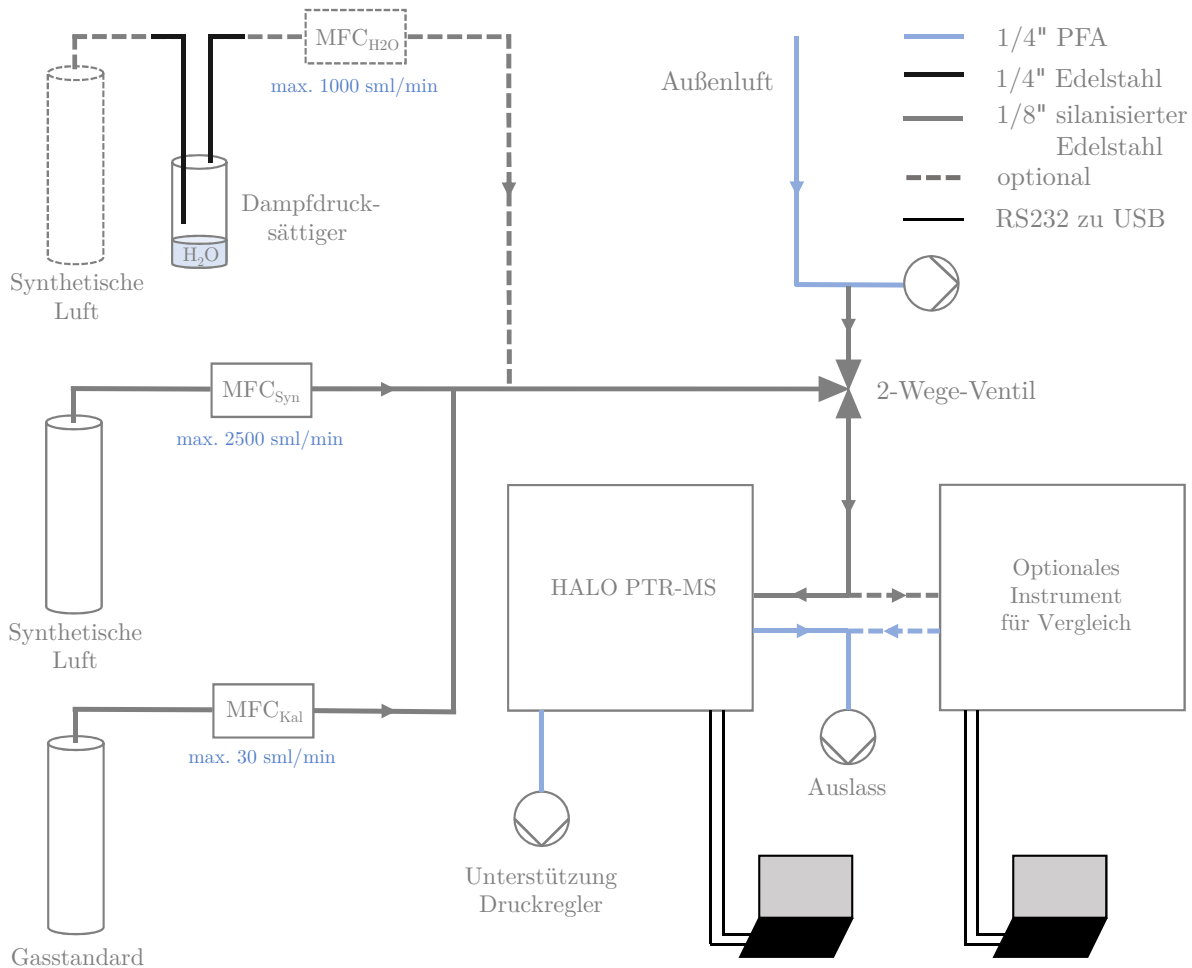


Abbildung 3.7: Schema des Labor- und Kalibrierungsaufbaus.

Die Leitungen der Kalibrierungs-Einheit bestehen aus jeweils 1 Meter langen silanisier-ten 1/8" Edelstahlleitungen. Durch die Reduktion von Länge und Querschnitt konnten Memory-Effekte, die in dem vorherigen Aufbau (1/4" PFA-Leitungen) beobachtet wurden, nahezu vollständig vermieden werden. Über einen optionalen Dampfdrucksättiger kann das Kalibriergas befeuchtet und Untersuchungen zur Wasserdampfabhängigkeit der VOC-Signale durchgeführt werden.

Über zwei serielle Schnittstellen (RS232) kann das Instrument mit einem externen Com-puter verbunden werden. Über die Verbindung kann sowohl auf die Steuerung des HALO PTR-MS zugegriffen werden als auch aktuelle Messdaten ausgelesen und grafisch dargestellt werden (Abbildung 3.9).

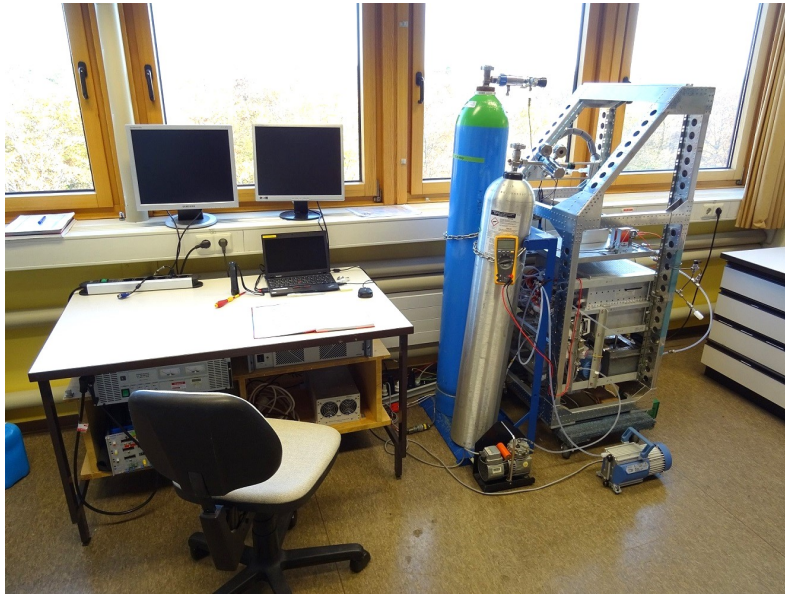


Abbildung 3.8: Das HALO PTR-MS im Laborbetrieb am Institut für Meteorologie und Klimatologie (IMK) des KIT.

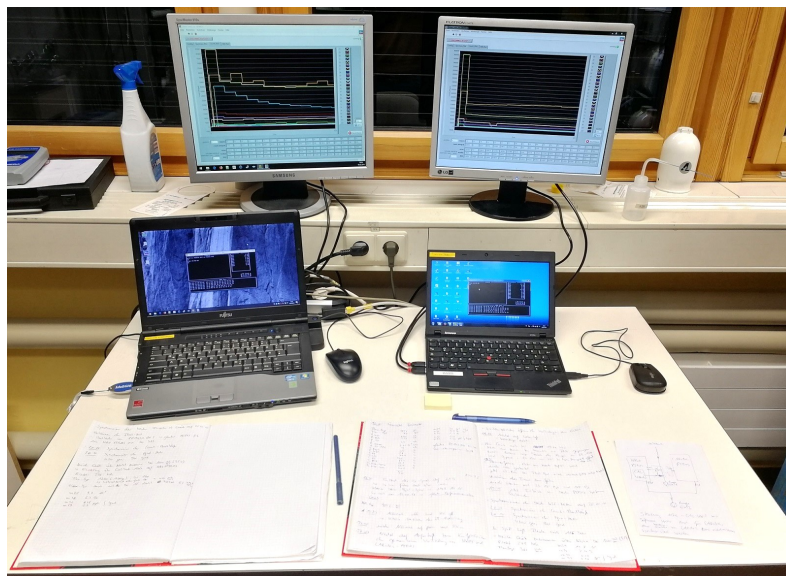


Abbildung 3.9: Instrumentensteuerung via externem Computer (Laptops) und grafische Darstellung der aktuellen Zählraten (Bildschirme) während Vergleichsmessungen des HALO und des CARIBIC PTR-MS.

3.2.4 Kalibrierungs-Einheit

Zur Ermittlung der massenspezifischen Sensitivitäten (Kapitel 2.3.3, Kalibrierung) wurde das HALO PTR-MS regelmäßig durch einen VOC-Gasstandard (30-Liter-Zylinder, Tabelle 3.1) der Fa. Apel-Riemer Environmental, Inc. (Miami, Florida, USA) kalibriert. Während einer VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018 (Kapitel 5.2) haben Vergleiche zu anderen VOC-Gasstandards ergeben, dass die VOC-Mischungsverhältnisse in dem 2016 zertifizierten Zylinder noch den Herstellerangaben entsprechen.

Tabelle 3.1: Konzentrationen des VOC-Gasstandards (30-Liter-Zylinder) der Fa. Apel-Riemer Environmental, Inc. (Miami, Florida, USA) zertifiziert im Juni 2016. Vergleiche zu anderen VOC-Gasstandards (siehe Kapitel 5.2.3) bestätigten die Gültigkeit der zertifizierten Konzentrationen (Stand Juni 2018).

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [%]
Formaldehyd	1040,3	5
Methanol	476,9	5
Acetonitril	514,9	5
Acetaldehyd	494,0	5
Aceton	483,4	5
Dimethylsulfid (DMS)	488,6	5
Isopren	486,3	5
Methylvinylketon (MVK)	450,1	5
Methylethylketon (MEK)	512,1	5
Benzol	494,6	5
Toluol	491,0	5
<i>p</i> -Xylol	478,2	5
α -Pinen	494,1	5

Zur Herstellung von Kalibriergas im Bereich von atmosphärischen Konzentrationen erfolgt eine dynamische Verdünnung des VOC-Gasstandards mit synthetischer Luft (Alphagas 200 Liter, Qualität 5.0; Fa. AirLiquide, Paris, Frankreich) auf mehrere Stufen zwischen 1–50 ppbV. Durch die Vermessung mehrerer Verdünnungen kann die Linearität der massenspezifischen Sensitivitäten überprüft und sichergestellt werden. Die Erzeugung von Verdünnungen erfolgt über zwei MFCs, die im Bereich bis maximal 30 sml/min (VOC-Gasstandard) bzw. maximal 2500 sml/min (synthetische Luft) über die Steuerungssoftware des HALO PTR-MS geregelt werden können. Der maximal erreichbare Fluss der synthetischen Luft beträgt wegen der Flussbegrenzung im Instrument jedoch nur 1060 sml/min. Nach Durchlaufen der MFCs werden die Gase über ein T-Stück zusammengeführt (siehe Abbildung 3.7 und 3.10). Aus dem Verhältnis der Flüsse wird die Konzentration der Verdünnung berechnet. Bei aktivem Spülfluss durch den Bypass kann bei einer Kalibrierung ein maximaler Gesamtfluss von bis zu 1100 sml/min erreicht werden, mit dem maximale Verdünnungen bis zu 500 pptV (Aceton) hergestellt werden können.

Eine optionale Befeuchtung des Kalibriergases kann mit einem Dampfdrucksättiger aus Edelstahl erfolgen, der über einen separaten Zylinder und MFC (1000 sml/min) mit synthetischer Luft betrieben wird (Abbildung 3.7). Dieser Aufbau erwies sich als praktikabler und konstanter zu regeln, als die direkte Befeuchtung der zur Verdünnung des Kalibriergases verwendeten synthetischen Luft.

Die Regelung der MFCs und damit das Einstellen der Verdünnungsstufen erfolgte bis 2018 manuell über die Steuerungssoftware des HALO PTR-MS. Aufgrund der hohen Konzentrationen des Gasstandards und der damit verbundenen Wandeffekte im MFC und der Zuleitung wurden die einzelnen Verdünnungen zur Stabilisierung der Zählraten eine gewisse Zeit (~ 30 – 60 Minuten) vermessen. Durch das manuelle Einstellen ergaben sich zwischen verschiedenen Kalibrierungsreihen jedoch zwangsläufig unterschiedlich lange

Verdünnungsstufen mit unterschiedlich stabilen Zählraten, was die Vergleichbarkeit von Kalibrierungen erschwerte.



Abbildung 3.10: Die integrierte Kalibrierungs-Einheit des HALO PTR-MS während des Laborbetriebs mit VOC-Gasstandard (silberner Zylinder) und synthetischer Luft (blauer Zylinder) sowie den zugehörigen Flussreglern (vorne links). In der Halterung (rechts) kann ein weiterer kleiner VOC-Gasstandard (2 Liter) zur mobilen Kalibrierung am Boden fixiert werden.

Zur Gewährleistung einer gleichartigen Kalibrierungsdurchführung mit reproduzierbaren Ergebnissen implementierte der Autor eine automatische Ansteuerung der MFCs, die nach einem im Softwaremenü adaptierbaren Programm abläuft. Es können bis zu 10 Verdünnungsstufen und deren Durchführungszeit programmiert werden. Die Ansteuerung der MFCs erfolgt über das Setzen von Spannungen im Bereich von 0 bis 10 V, bezogen auf den jeweiligen Arbeitsbereich des MFC.

In Abbildung 3.11 ist neben dem Hauptmenü der Steuerungssoftware das Kalibrierungs-Untermenü *Calibrate* abgebildet. Über dieses Menü kann die Kalibrierung gestartet werden (*CalMode*), die verbleibende Zeit für eine Verdünnungsstufe (*StageTimer*) oder die gesamte Kalibrierung (*CycleTimer*) angezeigt werden, die gesetzten und aktuellen Spannungen für die MFCs überwacht (z. B. *Syn_V_Set* und *Syn_V_Is*) und die Laufzeiten (*SetCalTime*) sowie MFC-Spannungen für Gasstandard (*SetCalVolt*) und synthetische Luft (*SetSynVolt*) pro Stufe eingestellt werden. Zusätzlich kann für den Anfang jeder Stufe eine Laufzeit für Nullluftmessungen gesetzt werden (*SetCATTime*). Es besteht ebenfalls die Möglichkeit nach der erfolgten Kalibrierung eine längere Nullluftmessung durchzuführen, um die Nachweisgrenze zu ermitteln (Einstellung *TimeBgndI* unter *SetCATTime*).

Diese automatisierte Routine ermöglicht sowohl benutzerunabhängige, gleichartig durchgeführte Kalibrierungen als auch eine erhebliche Reduktion des zeitlichen Aufwands für den Anwender.

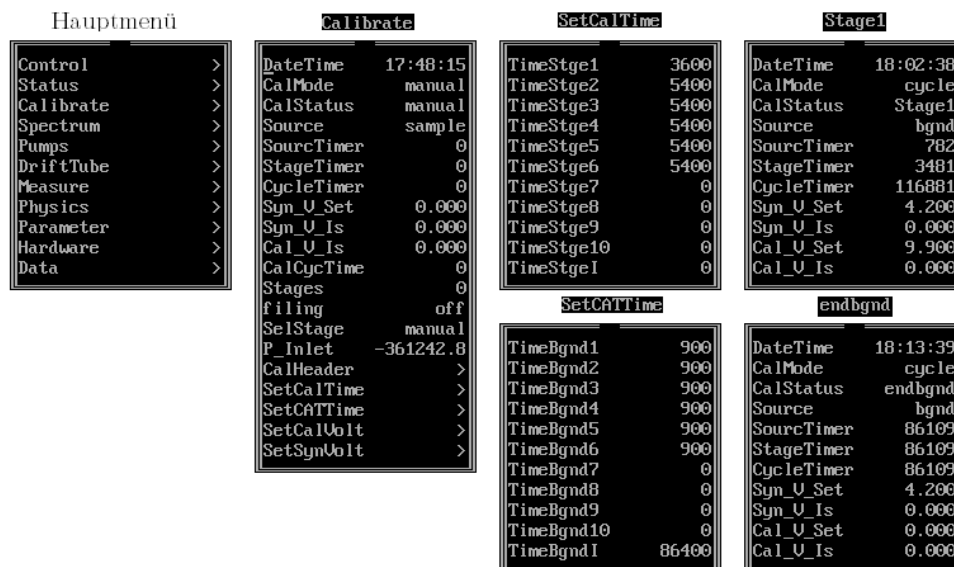


Abbildung 3.11: Hauptmenü der V25-Steuerungssoftware sowie Kalibrierungs-Untermenü Calibrate, mit Einstellung der Dauer von Verdünnungsstufen in Sekunden (SetCalTime) sowie der Dauer von Nullluftmessungen zum Beginn jeder Stufe (SetCATime). Kalibrierungsstatus Stage1 (rechts oben) zeigt das Kalibrierungs-Menü zum Beginn der ersten Verdünnungsstufe mit ablaufenden Timern und aktiver Nullluftmessung (SourcTimer > 0). Während Status endbgnd (rechts unten) erfolgt eine an die Kalibrierung anschließende 24-stündige Nullluftmessung (Einstellung TimeBgnd1 = 86400 unter SetCATime) über synthetische Luft, mit der die Nachweisgrenze bestimmt werden kann.

3.2.5 Einsatz während der HALO-Kampagne EMeRGe

Während der Flugzeugkampagne EMeRGe war das HALO PTR-MS zusammen mit weiteren Instrumenten in das deutsche Forschungsflugzeug HALO integriert (Abbildung 3.12). Die Zufuhr der Probenluft erfolgte über einen auf dem Flugzeugdach montierten Spurengas-Einlass (Trace Gas Inlet, TGI; enviscope GmbH, 2020), der über eine 1,5 m lange 1/4" PFA-Leitung mit dem HALO PTR-MS verbunden war (Abbildung 3.13 und Abbildung 3.14). Die Einlassleitung und der TGI wurden zur Vermeidung von Kondenswasser- bzw. Eisbildung beheizt. Die Einlassleitung wurde konstant auf 40 °C gehalten, der TGI hingegen bei Unterschreiten von 30 °C bis auf 50 °C aufgeheizt. Der Auslass wurde an eine gemeinsame Abgassammelleitung angeschlossen.

Der Bypass-Spülfluss (1000 sml/min) wird im Flug durch den Staudruck am Einlass erzeugt. Anders als im Labor konnte für Messungen und Kalibrierungen am Boden keine externe Pumpe an den Auslass angeschlossen werden. Der Bypass musste am Boden zur Vermeidung von rückwärtigem Eindringen von Abgasen anderer Instrumente geschlossen bleiben. Deshalb wurden die Kalibrierungen nur mit einem Gesamtfluss von ca. 160 sml/min durchgeführt. Spätere Laborexperimente haben gezeigt, dass sich die Ergebnisse von Kali-

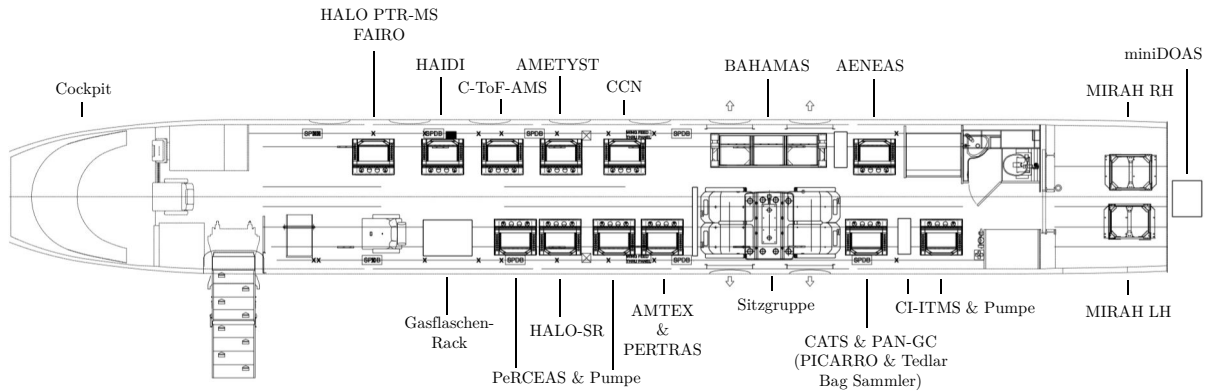


Abbildung 3.12: Kabinenlayout von HALO für die Kampagne EMERGE mit 16 Instrumenten zur Messung verschiedener Spurengase und Aerosolpartikel (siehe Tabelle E.1 im Anhang). Modifiziert übernommen von Witte (2016) und Eirenschmalz (2021).



Abbildung 3.13: Das deutsche Forschungsflugzeug HALO auf der Basis in Oberpfaffenhofen. Verschiedene Probenluft einlässe befinden sich auf dem Dach, die Sensorik für Temperatur-, Feuchte- und Windmessung im Nasenmast (Krautstrunk und Giez, 2012; Giez et al., 2021).

brierungen bei stark unterschiedlichen Gesamtflüssen um bis zu 20% unterscheiden können, trotz Verwendung gleicher Verdünnungsstufen (Kapitel 4.3.1). Die Ursache ist noch nicht vollständig identifiziert, jedoch wird vermutet, dass sich die Qualität der dynamischen Mischung in Kombination mit auftretenden Wandeffekten bei unterschiedlichen Flüssen ändert. Deshalb wird für zukünftige Messungen eine Modifizierung der Kalibrierungs-Einheit mit effizienterer Mischung empfohlen (siehe Kapitel 4.3.5).

Um den Transport des teuren VOC-Gasstandards zu vermeiden, wurde kurz vor Beginn der Kampagne ein kleiner Zylinder (2 Liter) abgefüllt. Es stellte sich später heraus, dass die Konzentrationen von Formaldehyd und Methanol nicht stabil waren und sich mit der Zeit änderten. Über Vergleichsmessungen mit dem Original-Gasstandard konnte diese zeitliche Änderung jedoch berücksichtigt werden (Kapitel 4.3.3).



Abbildung 3.14: Links: Spurengas-Einlass TGI auf den Flugzeugdach von HALO. Rechts: Gestell des HALO PTR-MS integriert auf HALO während der Kampagne EMeRGe.

Die Gaszylinder der synthetischen Luft (200 Liter) und des VOC-Gasstandards wurden außerhalb des Flugzeugs gelagert und mit PFA-Leitungen von jeweils 6 Metern Länge (synthetische Luft 1/4", Gasstandard 1/8") an die Kalibrierungs-Einheit angeschlossen. Diese großen Leitungslängen und der geringe Gesamtfluss führten zu sehr langen Stabilisierungszeiten der Zählraten, weshalb Kalibrierungen jeweils einen ganzen Tag in Anspruch nahmen.

Wie im Labor konnte das HALO PTR-MS während der Standzeit des Flugzeugs im Hangar über eine serielle Schnittstelle und einen externen Computer angesteuert werden. Während eines Fluges war hingegen nur die direkte Steuerung über das Display und die Tasten am Instrument möglich.

3.3 Betrieb

Nach Einschalten des HALO PTR-MS erfolgt das Hochfahren und Starten des Messprozesses im zuvor definierten Massenbereich. In diesem Abschnitt wird der automatische Ablauf kurz beschrieben. Eine detaillierte Beschreibung des Betriebsstarts und des Messprozesses sind bei Fischbeck (2017) nachzulesen.

3.3.1 Start- und Messprozess

Sobald der V25-Mikrocontroller mit Strom versorgt wird, bootet das System und initialisiert nach erfolgreichem Bootvorgang das Hochfahren des Instruments, das aus den sequenziellen Stufen *MD1Start*, *TurDriftAcc*, *TurDetAcc*, *VacuumOK*, *FlushH2O*, *FlushInlet* und *Ready* besteht. Für das Erreichen der jeweils folgenden Stufe müssen bestimmte

Betriebsbedingungen erreicht worden sein, ansonsten wird aus Sicherheitsgründen die Sequenz abgebrochen und das Herunterfahren des Instruments eingeleitet.

MD1Start

Die Vorpumpe MD1 wird gestartet und die Regelung aller Heizungen wird aktiviert. Erreicht der Druck p_{MD1} innerhalb von 2,5 Minuten 12 hPa, beginnt die nächste Stufe, andernfalls muss ein Leck vorliegen und der Startvorgang wird abgebrochen.

TurDriftAcc und *TurDetAcc*

Es folgt der sequentielle Start der drei Turbomolekularpumpen zur Erzeugung des Hochvakuums. Zuerst fährt TMP I bis zu einer maximalen Umdrehungszahl von 900 Hz hoch, die den an die Driftröhre anschließenden Bereich evakuiert. Anschließend werden TMP II und TMP III gestartet (max. Umdrehungszahl 1300 bzw. 1400 Hz), die das QMS und den Detektorbereich evakuieren.

VacuumOK

Diese Stufe wird erreicht, wenn der Druck p_{QMS} innerhalb von 5 Minuten durch die TMPs auf Werte von weniger als $5 \cdot 10^{-5}$ hPa abgefallen ist. Andernfalls muss ein Leck im Bereich des Hochvakuumsystems vorliegen und der Startvorgang wird abgebrochen.

FlushH2O

Nach einer Minute in *VacuumOK* startet die nächste Stufe. Dabei wird Wasserdampf mit einer Flussrate von 7 sml/min über den MFC_{H_2O} in die Ionenquelle geleitet. Dieser Vorgang läuft kontinuierlich bis zum Herunterfahren des Instruments ab. Fällt der Fluss auf 80 % des eingestellten Wertes ab, muss der Wassertank leer sein und das Instrument wird heruntergefahren, um ein Trockenlaufen der Ionenquelle und eine damit potentiell einhergehende Kohlenstoffdeposition auf den Elektrodenoberflächen zu vermeiden.

FlushInlet

Nach 15 Minuten in Stufe *FlushH2O* wird das Einlasssystem geöffnet und die Driftröhre wird für weitere 15 Minuten mit Nullluft gespült, um potentielle Verunreinigungen zu entfernen. Es wird ebenfalls die PID-Regelung des Driftröhrendrucks auf 2,3 hPa aktiviert.

Ready

Anschließend wird die Hochspannung für die Ionenquelle eingeschaltet und auf die Probenluftleitung gewechselt. Die gewünschte Messsequenz wird vor Einschalten des Instruments in der Datei **peaks.dat** als Tabelle festgelegt und beim Start der Messung geladen. Es können entweder die Ionenzählraten von ausgewählten Massen zyklisch gemessen werden (Tabelle 3.2) oder ein definiertes Spektrum zyklisch aufgenommen werden (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.2: Konfiguration der Datei `peaks.dat` für das zyklische Messen von Ionenströmen auf ausgewählten Massen (`mass`). Der Wert `width` gibt die Gesamtbreite von acht integralen Einzelmessungen um `mass` an (siehe Text), `dwelltime` (in Millisekunden) ist die Integrationszeit jeder Einzelmessung und `dwellwait` (in Millisekunden) ist eine kurze Pausenzeit zwischen den Messungen von aufeinanderfolgenden Massen.

number	name	mass	width	dwelltime	dwellwait
1	H3Opl	21	0.25	125	5
2	noise	25	0.25	25	5
3	NOpl	30	0.25	25	5
4	CH2O	31	0.25	900	5
5	O2pl	32	0.25	25	5
6	MeOH	33	0.125	750	5
7	dim37	37	0.25	50	5
8	dimer	39	0.25	50	5
9	CH3CN	42	0.25	500	5
10	AcAl	45	0.25	500	5
11	trimer	55	0.25	50	5
12	Acetone	59	0.25	625	5
13	DMS	63	0.25	750	5
14	Isop	69	0.25	750	5
15	MVK	71	0.25	750	5
16	MEK	73	0.25	750	5
17	Benzene	79	0.25	900	5
18	MTfrac	81	0.25	1250	5
19	Toluene	93	0.25	900	5
20	Xylene	107	0.25	625	5
21	MonoT	137	0.25	1250	5

Tabelle 3.3: Konfiguration der Datei `peaks.dat` für das zyklische Messen von Ionenströmen eines Spektrums (siehe Beschreibung im Text).

number	name	mass	width	dwelltime	dwellwait
1	spec	70	101	125	5

Die Messung auf ausgewählten Massen (`mass`) erfolgt pro Masse durch acht integrale Einzelmessungen mit der Breite $\text{width}/8$ und Gesamtbreite `width`. Jede Einzelmessung erfolgt mit der Integrationszeit `dwelltime`, die Gesamtintegrationszeit pro Masse beträgt dementsprechend $8 \cdot \text{dwelltime}$. Die acht integralen Einzelmessungen werden gleichmäßig um `mass` verteilt und anschließend addiert, um so den Peak besser zu erfassen.

Bei der Messung eines definierten Spektrums (Tabelle 3.3) ändert sich die Konfiguration von `peaks.dat`. Der Wert `mass` repräsentiert die mittlere Masse des gesamten Spektrums und `width` (ungerade, ganze Zahl) die Gesamtbreite des Spektrums um diese Masse. Die Grenzen des Spektrums sind dementsprechend durch $(\text{mass}-\text{width})/2$ (kleinste Masse) und $(\text{mass}+\text{width})/2$ (größte Masse) definiert. Dazwischen erfolgt auf jeder ganzen Masse eine Messung mit $8 \cdot \text{dwelltime}$. Die gesamte Integrationsbreite, innerhalb der die acht Einzelmessungen um die Masse erfolgen, ist hierbei immer 0,125.

Mit dem Erreichen von *Ready* wird ebenfalls der Zyklus zur alternierenden Messung von Nullluft und Probenluft gestartet. In der Regel folgt nach der Messung von 25 Minuten Probenluft die Messung von 5 Minuten Nullluft.

Shutdown

Durch manuelles Aktivieren des Status *Shutdown* wird das Instrument heruntergefahren. Der Messprozess wird beendet und die Hochspannung sowie alle Heizungen werden abgeschaltet. Nach 5 Minuten wird das Belüftungsventil (Ventil V, Abbildung 3.4) geöffnet und das Instrument mit Nullluft belüftet. Sind die Umdrehungszahlen der TMP auf unter 100 Hz gefallen kann die Sicherung der V25 abgeschaltet werden, um das Instrument auszuschalten.

3.3.2 Kontrolle von Betriebsparametern

Damit ein fehlerfreier Betrieb des HALO PTR-MS sichergestellt werden kann, sollte bei laufendem Instrument regelmäßig kontrolliert werden, ob sich die Betriebsparameter in ihrem optimalen Betriebsbereich befinden. Im Anhang B in Tabelle B.1 und B.2 sind die Einstellungen der Betriebsparameter aufgelistet, mit denen das HALO PTR-MS während dieser Arbeit im Labor bzw. bei der Kampagne EMeRGe betrieben wurde.

Messung der Kathodenspannung

Um den Zustand der Ionenquelle in Bezug auf Kohlenstoff-Ablagerungen aus dem Plasma zu prüfen (Derstroff, 2016), wurde die Spannung der Kathode manuell mit einem Multimeter überwacht. Im Vergleich zur festen Anodenspannung von 1020 V wird die Kathodenspannung aktiv geregelt, um den voreingestellten Ionenstrom von 6 mA zu erzeugen. Durch zunehmende Kohlenstoff-Ablagerungen aus geringer Probenluftdiffusion in die Ionenquelle reduziert sich der Ionenstrom einer bestimmten Potentialdifferenz jedoch und diese muss entsprechend erhöht werden, um den eingestellten Ionenstrom beizubehalten. Bei den verwendeten Einstellungen (Tabelle B.1) wird eine saubere Kathode auf eine Spannung von ca. 590 V geregelt. Eine Reinigung sollte erfolgen, wenn die Spannung auf unter 530 V sinkt (siehe auch Kapitel 4.1).

Nachregelung der SEV-Spannung

Durch das kaskadenartige Herausschlagen von Elektronen aus den Halbschalen des SEV (siehe Abschnitt 3.2.1 und Kapitel 2.3.2, Ionendetektor) wird die Verstärkerrate aufgrund von Kohlenstoffdeposition auf der Oberfläche mit der Zeit reduziert. Zur Beibehaltung einer ausreichenden Verstärkerrate muss die SEV-Spannung von Zeit zu Zeit erhöht werden. Der SEV sollte schließlich nach Erreichen der Maximalspannung (z. B. 3,5 kV) und nicht mehr ausreichender Empfindlichkeit getauscht werden.

4 Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS

Der erste flugzeuggestützte Einsatz des HALO PTR-MS erfolgte im Sommer 2015 im Zuge der HALO-Kampagne OMO (*Oxidation Mechanism Observations*), die die Oxidationsmechanismen des südasiatischen Sommermonsuns untersuchte (Lelieveld et al., 2018). Dabei wies das HALO PTR-MS bereits eine gute Leistungsfähigkeit auf (Fischbeck, 2017). Im November 2016 führte Fischbeck (2017) eine erste Charakterisierung des Instruments durch und zeigte, dass Sensitivitäten und Nachweisgrenzen vergleichbar zu ähnlichen, kommerziellen Geräten sind (Stand 2016). Eine umfassende Langzeitcharakterisierung sowie eine daraus resultierende, angepasste spezifische Prozessierung der Rohdaten konnte in den vorangegangenen Arbeiten nicht umgesetzt werden und erfolgt in diesem Kapitel unter folgender Fragestellung:

F1 Welche Leistungsfähigkeit besitzt das HALO PTR-MS für verschiedene VOCs in Bezug auf instrumentelle Hintergrundsignale, Sensitivitäten, Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten?

Auf Grundlage der von Fischbeck geleisteten Arbeit konnte der Autor das HALO PTR-MS von 2017 bis 2019 nahezu störungsfrei und erfolgreich auf zwei HALO-Kampagnen (EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien, siehe Kapitel 6.2), einer Vergleichskampagne für diverse VOC-Instrumente beim Deutschen Wetterdienst DWD (Kapitel 5.2) sowie in diversen Laborexperimenten betreiben. Im Ganzen betrug die Gesamtlaufzeit des Instruments über 5400 Stunden (225 Tage). Davon wurden 68 % der Zeit für Labormessungen und 8 % für Kalibrierungen aufgewendet (Abbildung 4.1). Probenluftmessungen machen einen Anteil von 24 % aus, wovon eine Hälfte auf die beiden HALO-Kampagnen EMeRGe 2017/2018 und die VOC-Vergleichskampagne im Sommer 2018 entfällt. Die andere Hälfte sind Außenluftmessungen, die am Institut für Meteorologie und Klimaforschung (IMK, Geb. 435, Raum 602) des KIT durchgeführt wurden.

Dieser Datensatz erlaubt damit eine detaillierte Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS, bei der der Verlauf der Reagenz-Ionensignale (Hydroniumion, parasitäre Ionen) und der instrumentellen Hintergrundsignale einzelner VOCs, die Ergebnisse von Kalibrierungen und deren Stabilität sowie die Nachweisgrenze über die fast 3-jährige Betriebszeit bewertet und damit die Qualität der Messungen beurteilt wird.

Der Autor hat ebenfalls an dem Aufbau einer Qualitätssicherung für die Messungen des HALO PTR-MS gearbeitet, mit der es möglich ist ein standardisiertes Betriebsverfahren (engl. *standard operation procedures*, SOP) festzulegen, basierend auf dem die Qualität der HALO PTR-MS-Messungen beurteilt und gesichert werden kann. SOPs sind bei Messnetzen, wie beispielsweise ACTRIS (*Aerosol, Clouds and Trace Gases Research*

4 Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS

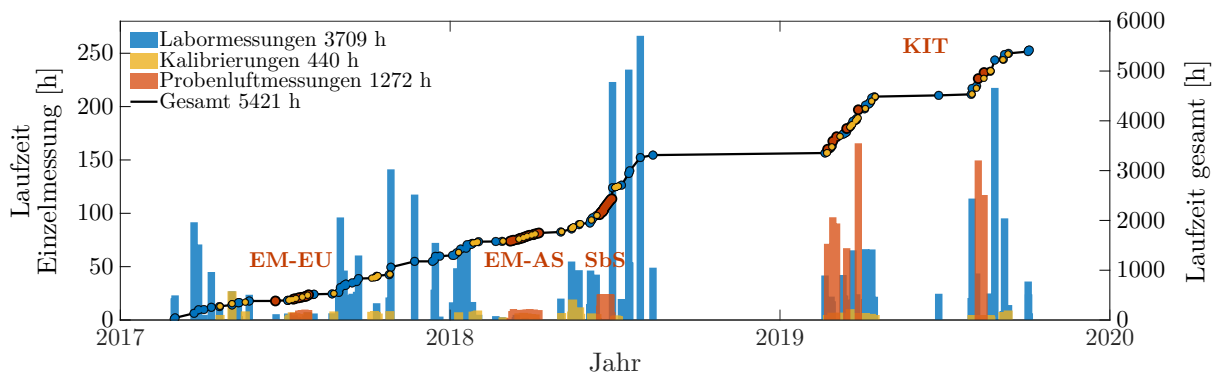


Abbildung 4.1: Betriebszeiten des HALO PTR-MS von 2017–2019 für Labor-, Kalibrierungs- und Probenluftmessungen. Die Balken geben die Länge einzelner, zusammenhängender Betriebszeiten an. EM-EU – EMerGe-Europa, EM-AS – EMerGe-Asien, SbS – Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne auf dem Observatorium Hohenpeißenberg (Bayern), KIT – Außenluftmessungen am Karlsruher Institut für Technologie (Karlsruhe).

Infrastructure, <https://www.actris.eu>), u. a. für VOC-Messungen etabliert (ACTRIS, 2019). Für den Aufbau der Qualitätssicherung des HALO PTR-MS lag der Fokus auf folgenden Punkten:

- Einheitliche Verarbeitung der Rohdaten zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit von HALO PTR-MS-Messungen
- Umfangreiches Erfassen von Metadaten zur Identifizierung von möglichen Fehlern sowie zur Re-Prozessierung älterer Datensätze
- Prüfung des Einflusses von verwendeten Schlauch-Materialien (wie z.B. PEEK, PFA und silanisiertem Edelstahl) auf die Höhe von Hintergrundsignalen und Signalrauschen
- Durchführung von regelmäßigen, reproduzierbaren Kalibrierungsreihen
- Durchführung von Kalibrierungen mit variierendem Wasserdampfgehalt
- Regelmäßiger Vergleich mit anderen Messinstrumenten
- Identifizierung systematischer Fehler
- Überwachung des Langzeitverhaltens und -stabilität des Instruments
- Regelmäßige Dokumentation und Bewertung der Arbeitsabläufe und Messungen

Die meisten Punkte konnten in dieser Arbeit umgesetzt werden und die Ergebnisse werden in diesem Kapitel präsentiert. Für die Auswertung der Messungen und Kalibrierungen steht nun ein umfangreiches MATLAB-Softwarepaket zur Verfügung, das über eine grafische Benutzeroberfläche bedient werden kann. Es erlaubt eine schnelle Datenprozessierung von Roh- und Metadaten bis hin zur Ausgabe von finalen VOC-Mischungsverhältnissen und deren Unsicherheiten. Weiterhin hat der Autor eine programmierbare Kalibrierungs-Routine in die Steuerungssoftware des Instruments implementiert, die eine benutzerunabhängige Durchführung von langen und reproduzierbaren Kalibrierungsreihen ermöglicht.

Das Kapitel ist nach Abfolge der einzelnen Datenverarbeitungsschritte strukturiert und zeigt damit auch die in der Literatur oftmals nur unvollständig dokumentierten und diskutierten Zwischenergebnisse der Prozessierung einer PTR-MS-Messung. Zuerst wird auf die Reagenz-Ionensignale als wichtige Indikatoren der Leistungsfähigkeit des Instruments eingegangen (Abschnitt 4.1). Danach folgt die Betrachtung der VOC-spezifischen instrumentellen Hintergrundsignale (Abschnitt 4.2), die Durchführung und die Ergebnisse von Kalibrierungsmessungen (Abschnitt 4.3) sowie die Bewertung von Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit der Messungen (Abschnitt 4.4). Am Ende folgen eine Zusammenfassung und ein Ausblick für zukünftige Messungen. Alle für den Betrieb des HALO PTR-MS verwendeten Einstellungen sind in Tabelle B.1 und B.2 im Anhang aufgelistet.

4.1 Reagenzionen

Zur Überwachung der Protonen-Transfer-Reaktion werden einige spezifische Ionensignale, im Folgenden als Reagenzionen bezeichnet, detektiert (siehe detaillierte Beschreibung in Kapitel 2.3.3, Reagenz-Ionensignale):

- i. die Hydroniumionen H_3O^+ (detektiert auf m/z 21),
- ii. das Photonenrauschen (m/z 25),
- iii. die parasitären Ionen NO^+ (m/z 30) und O_2^+ (m/z 32) und
- iv. der erste Wassercluster $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (detektiert auf m/z 39).

Abbildung 4.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Reagenzionen von Anfang 2017 bis Ende 2019. Die Zählraten von H_3O^+ liegen zwischen 3 und 20 Millionen cps, vergleichbar zu Werten in der Literatur (de Gouw et al., 2003a; Haase, 2010; Malásková et al., 2019). Die Zählrate von Streuphotonen aus der Ionenquelle liegt zwischen 0 und 10 cps und ändert sich je nach Positionierung und Biegung der Driftröhre (Mikoviny et al., 2010).

Die Signale von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$, NO^+ und O_2^+ werden üblicherweise als prozentuales Verhältnis zur Zählrate von H_3O^+ angegeben. Das Verhältnis des Wasserclustersignals $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ zu H_3O^+ liegt beim HALO PTR-MS im Bereich von 2–60 %. Kalibrierungen oder Labormessungen mit synthetischer Luft weisen ein Verhältnis von weniger als 3 % auf (trockene Probenluft). Messungen mit einem Anteil von mehr als 3 % sind in der Regel Außenluftmessungen oder Kalibrierungen mit angefeuchtetem Gasstandard.

Die Signale der parasitären Ionen NO^+ und O_2^+ liegen im Bereich von 0,1–0,6 % bzw. 1–9 %. Diese Ionen reagieren mit vielen VOCs, weshalb ihr Verhältnis zu H_3O^+ unter 3 % gehalten werden sollte (Španěl und Smith, 1999; de Gouw et al., 2003a; ACTRIS, 2019). Für NO^+ konnte dieser Wert stets eingehalten werden, für O_2^+ in 80 % der Messungen. Ansteigende prozentuale Anteile von NO^+ und O_2^+ bei gleichbleibenden Spannungseinstellungen der Driftröhre zeigen eine Verschmutzung durch Verbrennungsrückstände in der Kathode an und erfordern eine Reinigung der Ionenquelle (senkrechte schwarze Linien in Abbildung 4.2).

Abbildung 4.3 zeigt die demontierte Ionenquelle vor und nach einer Reinigung. Deutlich zu erkennen ist der Kohlenstoffbelag aufgrund verbrannter kohlenstoffhaltiger Spurengase,

die von der Probenluft in die Ionenquelle diffundieren. Damit der eingestellte Ionenstrom (6 mA) trotz des Belags konstant bleibt, wird die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode vergrößert und damit die Austrittsenergie der Ionen erhöht. Das führt zur Bildung von mehr parasitären Ionen, aber auch Hydroniumionen (Abbildung 4.4). Mehr Hydroniumionen bedeuten zwar eine bessere absolute Sensitivität, jedoch treten ab einer Kathodenspannung von unter 540 V große Sprünge in der Anzahl der Hydroniumionen auf. Diese werden auf den sich lösenden Kohlenstoffbelag und dadurch entstehende Spannungsspitzen und -einbrüche zurückgeführt.

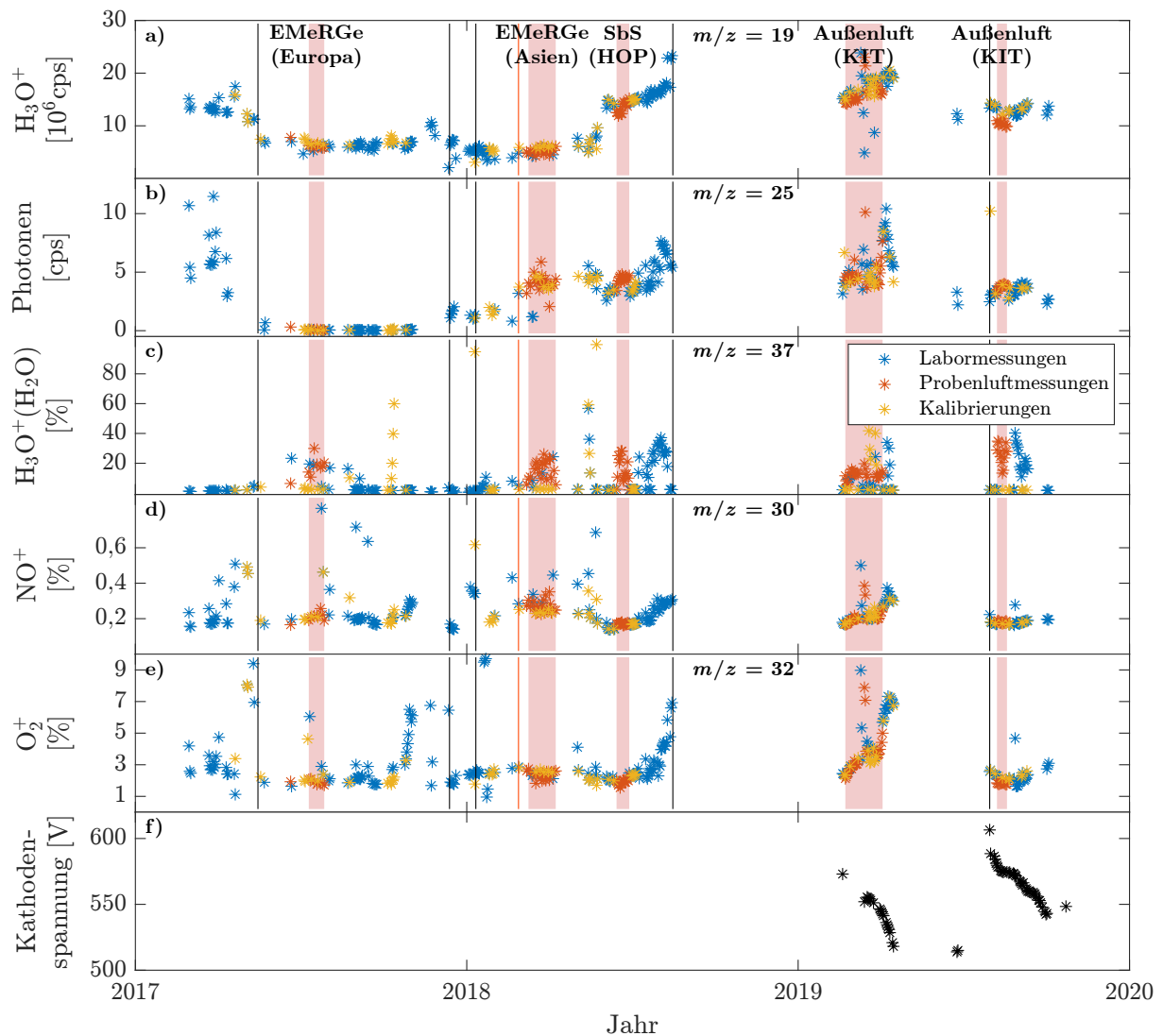


Abbildung 4.2: Zeitreihen täglich gemittelter Reagenzionen-Signale (a–e) von Labor- (blau), Probenluft- (rot) und Kalibrierungsmessungen (gelb) sowie der Kathodenspannung (f, ab 2019). Zählraten von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$, NO^+ und O_2^+ (c–e) sind im Verhältnis zur Zählrate von H_3O^+ in Prozent angegeben. Rötliche Flächen geben die Zeiträume von Kampagnenmessungen (Sbs – Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne am Observatorium Hohenpeißenberg HPB) bzw. Außenluftmessungen an. Senkrechte schwarze Linien geben die Zeitpunkte von Reinigungen der Ionenquelle an (siehe Abbildung 4.3). Die rote senkrechte Linie gibt die Änderung der Detektorspannung (SEV) von 2800 auf 3000 V an.

Eine Reinigung der Ionenquelle wurde bei regelmäßigem Betrieb des Instruments im Durchschnitt alle 6 Monate bzw. nach ca. 1000–1500 Betriebsstunden durchgeführt (siehe auch Manura, 2002; Watson, 2016). Eine Unterschreitung der Kathodenspannung von 520 V wurde ab 2019 als Indikator für eine Reinigung herangezogen (Abbildung 4.2f), zuvor die Überschreitung von 7 % O_2^+ (Abbildung 4.2e). Nach der Reinigung wird die Kathodenspannung wieder auf Werte von bis zu 590 V geregelt.

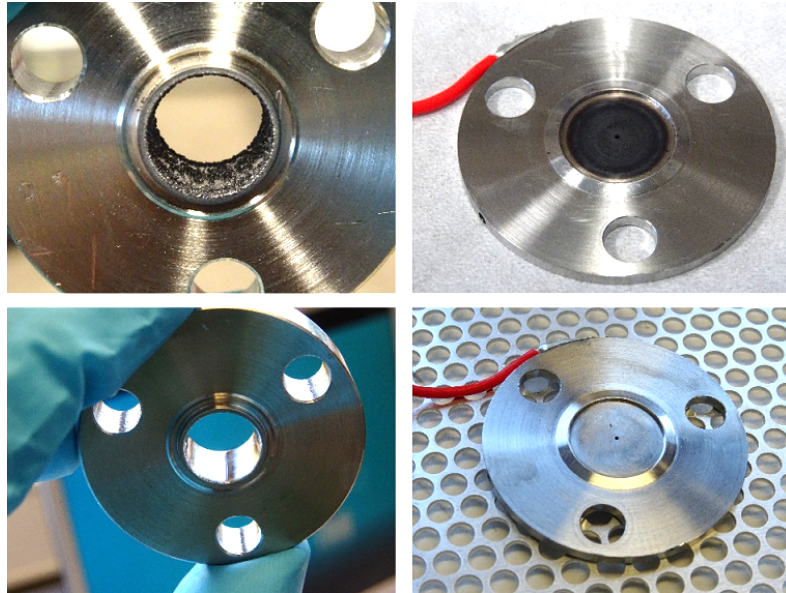


Abbildung 4.3: Kathode (links) und Anode (rechts), vor (oben) und nach (unten) der Reinigung am 16.08.2018. Vor der Reinigung betrug das Verhältnis der parasitären Ionen NO^+ und O_2^+ zu H_3O^+ 0,3 bzw. 7%. Die Zählrate von H_3O^+ lag auf dem Höchstwert von 22 Millionen cps. Nach der Reinigung lag NO^+ bei 0,15%, O_2^+ bei 2% und die Zählrate von H_3O^+ bei 15 Millionen cps.

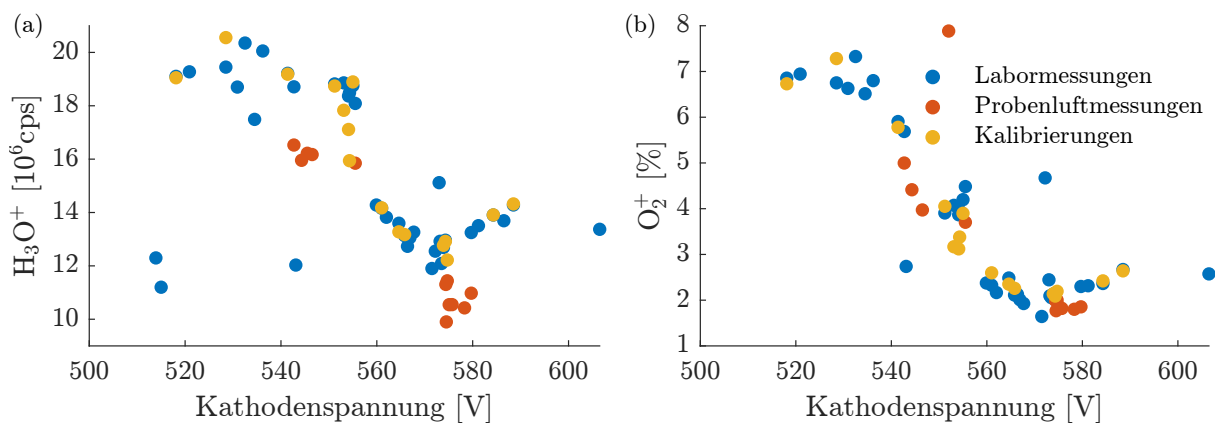


Abbildung 4.4: (a) Zählrate von H_3O^+ und (b) Verhältnis von O_2^+ zu H_3O^+ (in %) bei unterschiedlicher Kathodenspannung für das Jahr 2019.

Weiterhin wird die Spannung des SEV im Detektor durch allmähliche Abnutzung nach einer gewissen Betriebszeit nachgeregelt (siehe Kapitel 3.3.2). Anfang 2018 wurde sie von 2800 auf 3000 V angepasst (senkrechte rote Linie in Abbildung 4.2). Eine abschließende statistische Zusammenfassung der gemessenen Reagenzionen-Signale ist in Tabelle 4.1 gelistet.

Tabelle 4.1: Statistische Zusammenfassung der gemessenen Reagenzionen-Signale des HALO PTR-MS von 2017–2019 und Vergleich zu Messungen von 2016. Fischbeck (2017) führte bei der Charakterisierung in 2016 ausschließlich Messungen mit trockener, synthetischer Luft oder Kalibriergas durch. In neuerer Literatur ist die gemeinsame Angabe von Reagenzionen-Signalen relativ selten, weshalb kein ausführlicher Vergleich gegeben werden kann. Die Signale von m/z 19 und m/z 37 wurden über $\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ bzw. $\text{H}_3^{18}\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ auf m/z 21 bzw. m/z 39 bestimmt. *Der Betriebsbereich gibt 98 % aller Daten an (1. bis 99. Perzentil).

Masse m/z	Bezeichnung	Einheit	Betriebsbereich*	Median	Fischbeck (2017)	de Gouw et al. (2003)
19	H_3O^+	10^6 cps	3,0–20,6	12,5	16,0	3
25	Photonen	cps	0–22,5	4,0	12,6	-
30	$\text{NO}^+/\text{H}_3\text{O}^+$	%	0,1–0,5	0,2	0,2	-
32	$\text{O}_2^+/\text{H}_3\text{O}^+$	%	0,5–10,0	2,5	2,9	1,8
37	$\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$	%	0,5–63,0	3,5	1,7	10–40

4.1.1 Einfluss von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ auf die Protonierung

Neben der Protonierung durch H_3O^+ findet eine zusätzliche Protonierung durch die Wassercluster $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ statt, die mit dem X_R -Faktor berücksichtigt werden kann (siehe detaillierte Beschreibung und Herleitung in Kapitel 2.3.3, Effekt des Wasserdampfgehalts der Probenluft). Durch die Normierung der VOC-Ionensignale (cps) mit den Signalen von H_3O^+ und $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ kann ein von beiden Reagenzionen unabhängiges Signal angegeben werden (Gleichung 2.25 in Kapitel 2.3.3). Dieses normierte Signal (ncps) ist für den Vergleich von langen Messreihen, über deren Zeitraum sich die Reagenzionen-Signale ändern können, besser geeignet (Fischbeck, 2017) und wird im Folgenden für alle Vergleiche verwendet.

Die Bestimmung des X_R -Faktors wurde im Oktober 2017 und Mai 2018, jeweils nach den HALO-Kampagnen EMERGe-Europa und EMERGe-Asien (Kapitel 6.2) sowie zur Kontrolle im März 2019 durchgeführt. Die trockenen Referenz-Kalibrierungen weisen ein Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ von ca. 3 % auf, die Kalibrierungen mit zuge-setztem Wasserdampf ein Verhältnis von ca. 60 %. Dieser Anteil entspricht beim HALO PTR-MS einer absoluten Feuchte von ca. 15 g/kg in der Probenluft (Abbildung 2.7 in Kapitel 2.3.3) und unter Standardbedingungen (20 °C, 1013 hPa) einer relativen Feuchte von ca. 100 % (de Gouw et al., 2003a). Die Ergebnisse der drei Messungen und ein Vergleich zu Literaturwerten sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

Die X_R -Faktoren zeigen im Oktober 2017 kleinere Werte als 2018 und 2019, was auf eine geringere Protonierung durch $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ hindeutet. Eine Ursache kann der Austausch einer Kapillare in der Verschlauchung zum Abpumpen von überschüssigem Wasser in der Driftregion der Ionenquelle sein (siehe Aufbau Kapitel 3.2), die zu einer geringeren Effizienz der Wasserabsaugung geführt hat. Die X_R -Faktoren von 2017 sind ebenfalls kleiner als angegebene Literaturwerte. Eine Ausnahme bilden im Vergleich zu de Gouw et al. (2003a) lediglich Benzol und Toluol, die deutlich höhere Werte aufweisen. Sie reagieren eigentlich nur langsam oder gar nicht mit $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (Warneke et al., 2001b), weshalb ihre X_R -Faktoren grundsätzlich kleiner sind als die anderer VOCs. Das HALO PTR-MS wird jedoch mit einem E/N von über 140 Td betrieben, weshalb es für beide

Tabelle 4.2: X_R -Faktoren des HALO PTR-MS von 2017–2019 und im Vergleich zu Literaturwerten. Alle Faktoren wurden bei einem Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ von 60 % und einem E/N von 142 Td bestimmt (siehe Fußnoten für Ausnahmen).

¹Methanol von 2017, DMS bei $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ = 100\%$, MEK bei 40 %, da sie bei 60 % in 2018 kein stabiles Signal aufwiesen.

²MEK von MVK, da Verdünnung des Gasstandards nicht stabil.

^aGeschätzte Werte bei de Gouw et al. (2003a).

VOC	Masse m/z	Oktober 2017	¹ Mai 2018	² März 2019	de Gouw et al. (2003a)	Wright (2016)
Methanol	33	$0,37 \pm 0,04$	$0,37 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,04$	0,38	$0,46 \pm 0,07$
Acetonitril	42	$0,37 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	0,54	$0,55 \pm 0,04$
Acetaldehyd	45	$0,25 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,01$	0,48	$0,46 \pm 0,04$
Aceton	59	$0,38 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,01$	$0,75 \pm 0,01$	0,58	$0,53 \pm 0,04$
DMS	63	$0,64 \pm 0,01$	$1,02 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$		
Isopren	69	$0,37 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,01$	0,5 ^a	
MVK	71		$0,75 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	0,5 ^a	
MEK	73		$0,69 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	0,5 ^a	
Benzol	79	$0,17 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,01$	-0,20	$0,36 \pm 0,08$
Toluol	93	$0,29 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	0,10	
<i>p</i> -Xylol	107	$0,34 \pm 0,01$	$0,59 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	0,1 ^a	
α -Pinen	137			$0,65 \pm 0,01$	0,5 ^a	

VOCs zu verstärkten Reaktionen mit dem Wassercluster kommt und so höhere X_R -Werte erreicht werden. Für Benzol zeigen auch Ergebnisse von Wright (2016) im Vergleich zu de Gouw et al. (2003a) einen größeren X_R -Faktor, allerdings ohne Angabe von E/N . Die X_R -Faktoren von 2018 und 2019 sind in der Regel höher als die in der Literatur angegebenen Faktoren (stärkere Protonierung durch $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$) und zeigen in beiden Jahren fast konstante Werte.

Bis auf die hier angegebenen X_R -Faktoren von de Gouw et al. (2003a) und Wright (2016) gibt es nach Kenntnis des Autors bisher keine weiteren veröffentlichten Messungen von X_R . Weiterhin sind für Isopren, MVK, MEK, *p*-Xylol und α -Pinen ausschließlich Schätzungen veröffentlicht worden. Die Ergebnisse von 2017 bis 2019 zeigen, dass die X_R -Faktoren nach Änderungen am Instrument (Umbau, Einstellungen) erneut bestimmt werden müssen. Aufgrund der Abweichungen zu Literaturwerten wird empfohlen stets gerätespezifische X_R -Faktoren zu verwenden.

4.2 Instrumentenspezifische Hintergrundsignale

Die Ionensignale von Zielmassen können ein unterschiedlich hohes Hintergrundsignal aufweisen, auf dem die Signalerhöhung der Probenluft liegt. Diese instrumenten- und VOC-spezifischen Hintergrundsignale können aufgrund von Verschmutzungen im Leitungssystem, Interferenzen durch Beteiligung parasitärer Ionen oder anderer Substanzen sowie variierendem Wasserdampfgehalt der Probenluft auftreten (siehe detaillierte, VOC-spezifische Beschreibung im Anhang A). Im Folgenden wird die Methodik für die Verarbeitung der gemessenen, instrumentellen Hintergrundsignale dargestellt und anschließend die Ergebnisse sowie der zeitliche Verlauf der Hintergrundsignale diskutiert.

4.2.1 Interpolation

Bei den überwiegenden Kampagnen- und Außenluftmessungen wurde die Probenluft in einem Intervall von 5 Minuten innerhalb eines Zeitfensters von 30 Minuten über den Katalysator geführt und das massenabhängige, instrumentelle Hintergrundsignal ermittelt. Durch einen festgelegten Messzyklus wurde ungefähr ein Messwert pro Minute und VOC ermittelt; ein Intervall der Katalysator-Messung enthält dementsprechend fünf Messwerte pro VOC. Die Zählraten dieser 5-Minuten-Intervalle werden gemittelt und von Mittelwert zu Mittelwert linear interpoliert (Abbildung 4.5a).

Ausreißer (z.B. Signalspitzen während des Umschaltens zwischen Katalysator- und Probenluftleitung) werden herausgefiltert. Dieses interpolierte Signal wird als Nulllinie vom Gesamtsignal abgezogen. Diese einfache Nulllinien-Korrektur wurde für alle VOCs durchgeführt, deren Hintergrundsignale keine Abhängigkeit vom Wasserdampf in der Probenluft aufweisen.

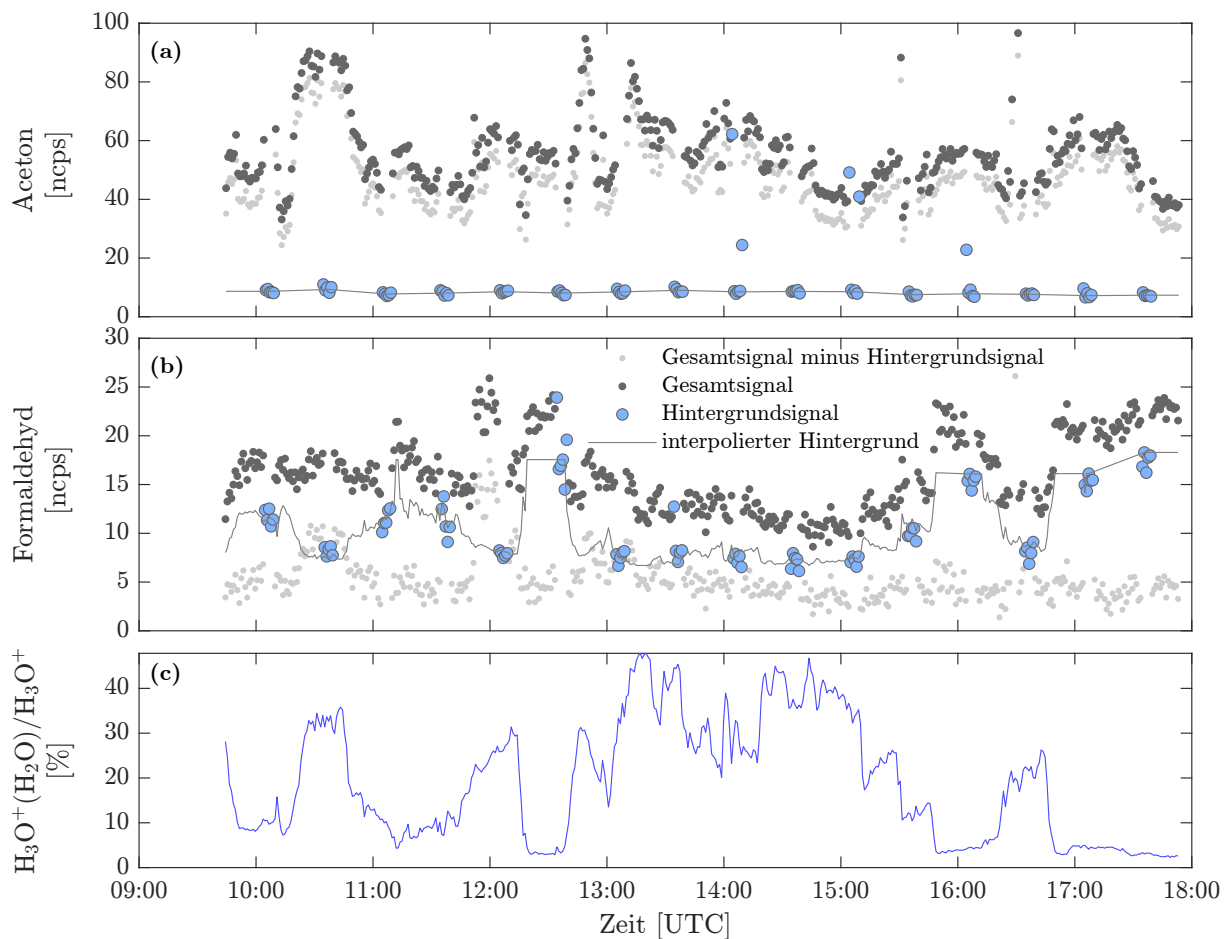


Abbildung 4.5: Interpolation des gemessenen, instrumentellen Hintergrundsignals während der Kampagne EMeRGe-Europa, Flug 7 am 24.07.2017. (a) linear für Aceton und (b) abhängig vom Wasserdampfgehalt der Probenluft für Formaldehyd anhand des ersten Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ in (c). Die genaue Ableitung der wasserdampfabhängigen Hintergrundsignale wird anhand von Abbildung 4.7 im Text erläutert.

In Abbildung 4.6 sind die instrumentellen Hintergrundsignale aller während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien detektierten VOCs gegen das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$, als Proxy für den Wasserdampfgehalt der Probenluft, aufgetragen. Besonders die Hintergrundsignale von Formaldehyd, Methanol, DMS und MEK zeigen eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt.

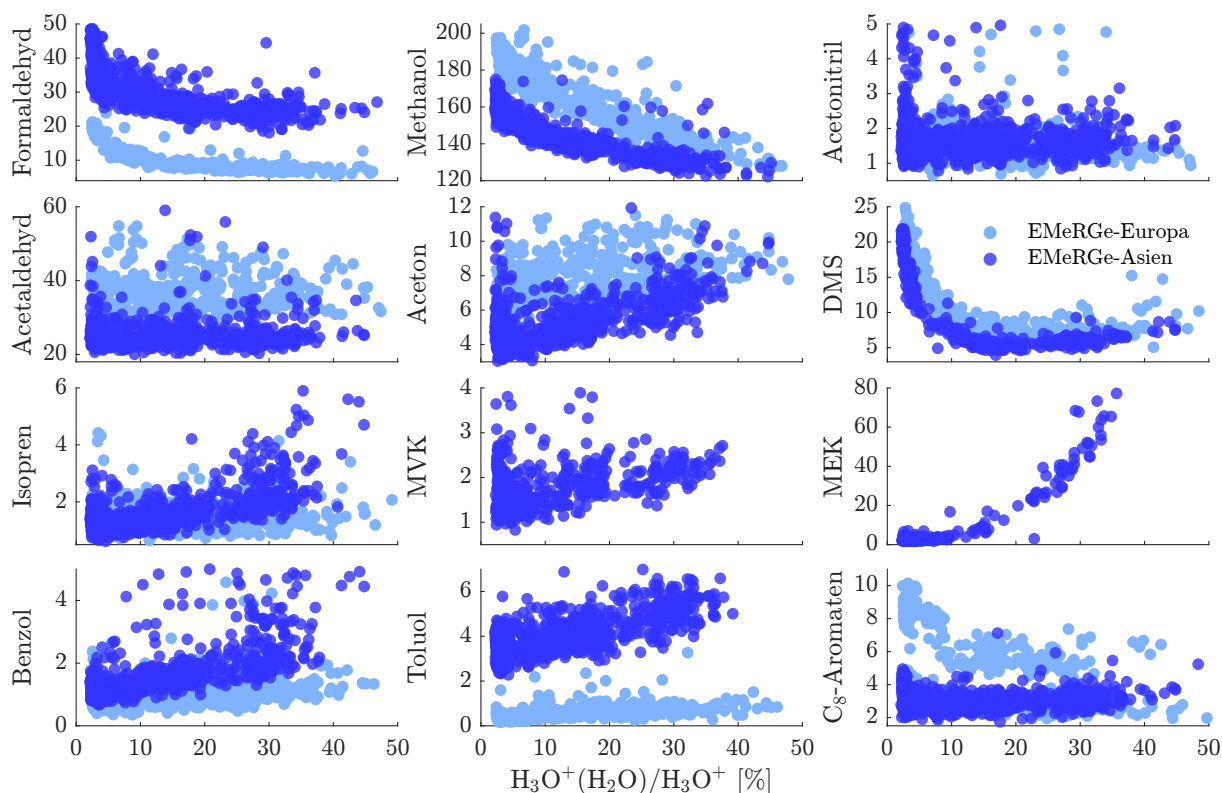


Abbildung 4.6: Instrumentelle Hintergrundsignale (ncps) von 12 detektierten VOCs während der Kampagnen EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien in Abhängigkeit vom Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ als Proxy für den Wasserdampfgehalt in der Probenluft.

Die instrumentellen Hintergrundsignale von Formaldehyd, Methanol, DMS nehmen stark ab, das Signal von MEK stark zu, wenn der Wasserdampfgehalt steigt. DMS zeigt hierbei ein auffälliges Verhalten. Bei trockener Probenluft ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ kleiner 4%) zeigt es mit über 20 ncps die größten Hintergrundsignale bei gleichzeitiger starker Variabilität. Nimmt der Wasserdampfgehalt zu, nimmt das Hintergrundsignal ab (Minimum 5 ncps), bei weiter ansteigendem Wasserdampfgehalt ab 20% nimmt es jedoch wieder zu. Bei Außenluftmessungen am Boden konnte ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Allerdings zeigten Kalibrierungen und Messungen mit synthetischer Luft ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ kleiner 2%) ein sehr kleines Hintergrundsignal (0,5 ncps). Eine mögliche Ursache dafür könnten nicht erfasste wasserdampfabhängige Interferenzen in der Außenluft sein (ähnlich wie HO_2^+ bei Methanol, siehe Anhang A). DMS wurde mit dem HALO PTR-MS zum ersten Mal bei einer Kampagne gemessen und ist das bisher am wenigsten charakterisierte VOC des Instruments. Weitere Untersuchungen des DMS-Hintergrundsignals und Vergleiche mit anderen Instrumenten sind notwendig, um die Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt in der Probenluft besser zu verstehen.

Vergleicht man die Hintergrundsignale von EMeRGe-Europa (2017) und EMeRGe-Asien (2018) weist besonders Formaldehyd einen großen Unterschied in der Höhe des Hintergrundsignals auf (Faktor 2–3). Während EMeRGe-Europa zeigt das Hintergrundsignal von Benzol eine leichte Zunahme und das der C₈-Aromaten eine leichte Abnahme mit steigendem Wasserdampfgehalt. Während EMeRGe-Asien zeigen Aceton, Isopren, MVK, Benzol und Toluol eine leichte Zunahme des Signals bei steigendem Wasserdampfgehalt.

Ein Grund für das unterschiedliche Verhalten einiger VOCs zwischen beiden Messkampagnen kann der Wechsel einer Filterkartusche hinter dem Katalysator sein (siehe Kapitel 3.2.1, Komponenten). In diesem Filter werden Verbrennungsrückstände aus dem Katalysator aufgefangen, die langfristig die PEEK-Düsen verstopfen könnten. Entweder werden an den Rückständen angelagerte Verbindungen (z.B. vor Aufheizen des Katalysators) bei erhöhtem Wasserdampfgehalt wieder desorbiert oder der Filter enthält durch den Herstellungsprozess Inhaltsstoffe, die bei erhöhtem Wasserdampf mit der Probenluft reagieren. Unabhängig vom Wasserdampf sind hingegen Acetonitril (bis auf ein teilweise leicht erhöhtes Signal bei trockener Probe) und Acetaldehyd.

Zur Berücksichtigung der Änderung des Hintergrundsignals über die Variation des Wasserdampfgehalts wird das vollständige Hintergrundsignal (nicht nur die Intervallmittelwerte) durch Anpassung einer quadratischen oder exponentiellen Funktion an das Signal des Wasserclusterverhältnisses interpoliert (siehe Beispiele in Abbildung 4.7).

Für die Anpassung der instrumentellen Hintergrundsignale von Formaldehyd, DMS, den C₈-Aromaten (EMeRGe-Europa) und MEK über die Variation des Wasserclusters wird eine doppelt-exponentielle Funktion der Form

$$y = a e^{bx} + c x^d, \quad (4.1)$$

mit x als Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ [%], y als angepasstes Hintergrundsignal [ncps] und a, b, c, d aus der Funktionsanpassung bestimmte Parameter, verwendet.

Eine quadratische Funktion der Form

$$y = p x^2 + q x + n, \quad (4.2)$$

mit x als Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ [%], y als angepasstes Hintergrundsignal [ncps] und p, q, n aus der Funktionsanpassung bestimmte Parameter, bewährte sich hingegen für Methanol, Benzol und Toluol.

Die Anpassungen erfolgen für alle VOCs, bei denen der Korrelationskoeffizient zwischen Hintergrund- und Wasserclustersignal mehr als 0,6 beträgt, jedoch nur wenn das Wasserclusterverhältnis größer als 4 % ist (Maximum bei einer Flughöhe von mehr als 10 km und damit Grenze von trockener und feuchter Luft). Unterhalb von 4 %, und damit bei trockener Luft, bilden die Anpassungsfunktionen (Gleichung 4.1 und 4.2) das Hintergrundsignal nicht mehr verlässlich ab. In diesem Bereich werden die Intervallmittelwerte der Hintergrundmessungen, wie im Normalfall, linear interpoliert (vgl. Formaldehyd, Abbildung 4.5b, 16:00 UTC). Diese Anpassung wird für jedes VOC und für jede abgeschlossene Messung (z.B. pro Flug) separat vorgenommen.

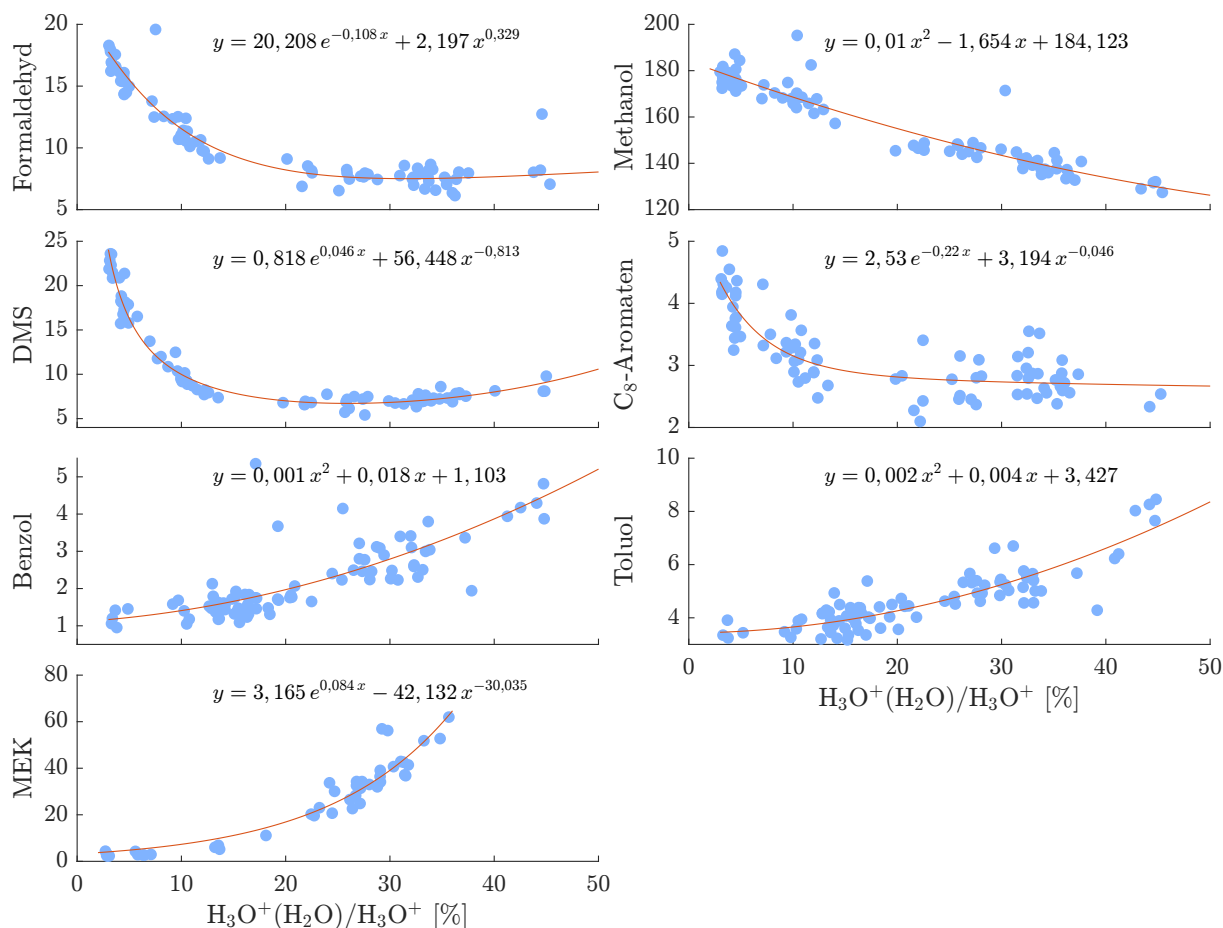


Abbildung 4.7: Änderung der instrumentellen Hintergrundsignale (ncps) in Abhängigkeit des Wasserdampfgehalts (repräsentiert durch $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$). Anpassung einer exponentiellen Ausgleichsfunktion für Formaldehyd, DMS und die C_8 -Aromaten (EMeRGe-Europa, Flug 8 am 26.07.2018) sowie MEK (EMeRGe-Asien, Flug 12, 03.04.2018) und Anpassung einer quadratischen Ausgleichsfunktion für Methanol (EMeRGe-Europa, Flug 8 am 26.07.2018) sowie Benzol und Toluol (EMeRGe-Asien, Flug 5, 19.03.2018).

4.2.2 Ergebnisse

In der Literatur werden häufig nur vereinzelt Angaben zur konkreten Höhe und zur Bestimmung von VOC-spezifischen Hintergrundsignalen gemacht (de Gouw et al., 2003a; de Gouw und Warneke, 2007; Taipale et al., 2008; Mikoviny et al., 2010) und nach Kenntnis des Autors existieren auch kaum veröffentlichte Langzeitbetrachtungen.

Abbildung 4.8 zeigt die zeitlichen Verläufe der instrumentellen Hintergrundsignale aller während dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit dem HALO PTR-MS. Insgesamt liegen die normierten Zählraten (in ncps) im einstelligen (Acetonitril, Isopren, MVK, Benzol, Toluol, C_8 -Aromaten, Monoterpene), zweistelligen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, DMS) und dreistelligen (Methanol, MEK) Bereich und zeigen damit vergleichbare Werte zur oben angegebenen Literatur. Lediglich die Hintergrundsignale von Formaldehyd und Methanol liegen im Vergleich zu den Literaturwerten bis zu einem Faktor 3 höher.

4 Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS

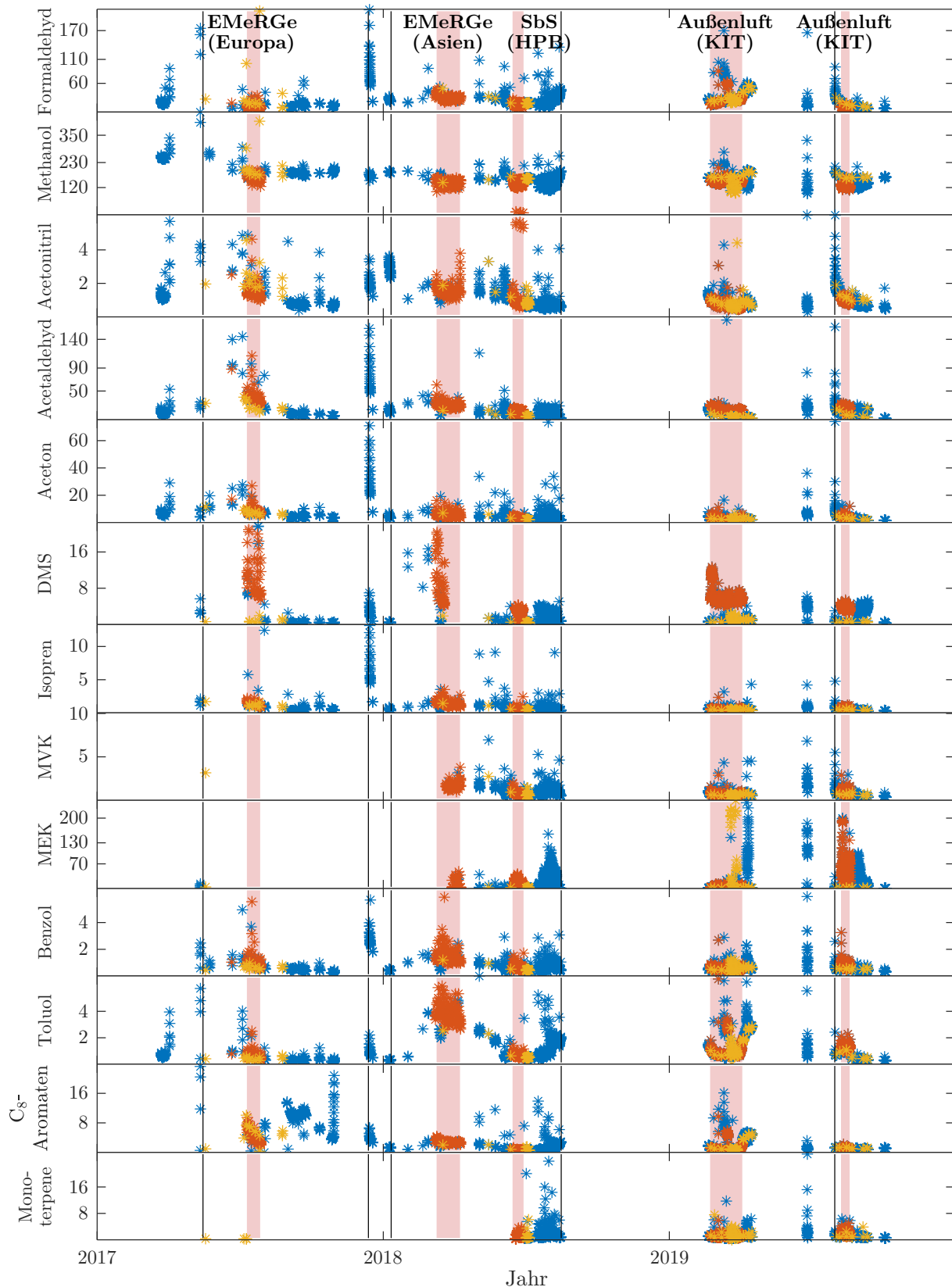


Abbildung 4.8: Zeitlicher Verlauf täglich gemittelter instrumenteller Hintergrundsignale (in ncps) bestimmt durch Messungen von VOC-freier Nullluft, erzeugt über einen Katalysator, für Labor- (blau), Kalibrierungs- (gelb) und Probenluftmessungen (rot). Farbgebung und Markierungen wie in Abbildung 4.2.

Bei Formaldehyd wird der Anteil von $^{15}\text{NO}^+$ am Hintergrundsignal auf einen Anteil von ca. 30 % geschätzt (siehe Anhang A). NO^+ ist dabei stark abhängig von den Einstellungen der Ionenquelle und dem Wasserdampfgehalt. Weitere (wasserdampfabhängige) Interferenzen können aber nicht ausgeschlossen werden und sollten durch Vergleichsmessungen mit GC-MS untersucht werden. Bei Methanol wird der Anteil von HO_2^+ am Hintergrundsignal auf bis zu 37 % geschätzt. HO_2^+ ist die Ursache für die Wasserdampfabhängigkeit bei Methanol und zeigt den größten Beitrag bei geringen Wasserdampfanteilen. Dieser geschätzte Anteil erscheint plausibel, denn während den Kampagnenmessungen lag die wasserdampfabhängige Variation des Hintergrundsignals zwischen 30 und 40 %. Da beide VOCs bei geringem Wasserdampfgehalt die größten Hintergrundsignale aufweisen (Abbildung 4.7), kann die Ursache für die vergleichsweise hohen Signale die Wasserabsaugung in der ISDR sein.

Weiterhin sind während der Labormessungen (Abbildung 4.8, blau) bei vielen VOCs gleichzeitige und plötzliche Erhöhungen der Hintergrundsignale erkennbar. Hier wurde das Vakuumsystem geöffnet und die Ionenquelle gereinigt oder andere Wartungsarbeiten durchgeführt. Das führte zu einer Verschmutzung des Systems mit unsauberer Laborluft und nach erneuter Inbetriebnahme zu einer kurzzeitigen Erhöhung des Signals.

Zur Abschätzung des Anteils von instrumentellen Hintergrundsignalen am Gesamtsignal sind in Tabelle 4.3 die VOC-typischen Mediane sowie die Schwankungsbereiche (1. und 99. Perzentil) des Hintergrund- und Gesamtsignals der Probenluftmessungen gegenübergestellt.

Tabelle 4.3: Statistik der instrumentellen Hintergrundsignale und Gesamtsignale (Hintergrundsignal + Probenluftsignal) sowie die Medianverhältnisse von Hintergrundsignal (H) zu Gesamtsignal (H + P) für alle Probenluftmessungen (EMeRGe, VOC-Vergleichskampagne und Außenluftmessungen am KIT).

Masse <i>m/z</i>	VOC	Hintergrundsignal [ncps]			Hintergrund- + Probenluftsignal [ncps]			Median H/H + P [%]
		1. Perzentil	Median H	99. Perzentil	1. Perzentil	Median H + P	99. Perzentil	
31	Formaldehyd	7,3	15,2	59,1	11,5	24,2	74,6	63
33	Methanol	107,6	137,7	193,9	127,7	166,7	237,1	83
42	Acetonitril	0,5	0,9	4,7	0,8	3,5	50,6	27
45	Acetaldehyd	5,2	19,4	57,6	7,8	31,1	461,8	62
59	Aceton	1,8	3,5	21,4	2,9	40,2	113,0	9
63	DMS	0,4	4,1	21,7	0,5	5,4	24,8	76
69	Isopren	0,3	0,6	2,9	0,4	1,4	21,8	39
71	MVK+MACR	0,4	0,8	2,6	0,6	2,7	66,6	30
73	MEK	0,8	9,1	131,3	1,2	15,1	181,0	60
79	Benzol	0,3	0,7	4,2	0,5	2,5	18,0	28
93	Toluol	0,3	0,8	6,0	0,4	3,0	30,3	28
107	C ₈ -Aromaten	0,4	0,9	8,1	0,5	2,9	18,4	30
81+137	Monoterpene	0,3	1,0	6,0	0,9	3,2	75,6	33

Die ersten Perzentile von Hintergrund- und Gesamtsignal liegen in einem ähnlichen Bereich. Das bedeutet, bei niedrigen Konzentrationen besitzt das Hintergrundsignal am Gesamtsignal einen erheblichen Anteil, sodass das Gesamtsignal teilweise nicht mehr vom Hintergrundsignal zu unterscheiden ist (Erreichen der Nachweisgrenze). Bei höheren Konzentrationen steigt das Gesamtsignal auf einer Molekülmasse an und der Anteil des Hintergrundsignals wird geringer.

Das Verhältnis der Mediane von Hintergrundsignal zu Gesamtsignal ($H/H+P$, Tabelle 4.3) liefert eine Abschätzung, welchen Anteil das Hintergrundsignal am Gesamtsignal in der Regel erreicht. Am kleinsten ist der Anteil bei Aceton (9%), gefolgt von Acetonitril, Benzol, Toluol, den C_8 -Aromaten, MVK + MACR und den Monoterpenen (27–33%) sowie Isopren (39%). Einen Anteil von mehr als 60% zeigen hingegen Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, DMS und MEK. Sie besitzen auch eine hohe Nachweisgrenze (Abschnitt 4.4).

Artefakte auf m/z 63 (DMS) und m/z 69 (Isopren)

Während der Kampagne EMeRGe traten Artefakte im instrumentellen Hintergrundsignal von DMS (EMeRGe-Europa) und Isopren (EMeRGe-Asien) bei erhöhtem Wassercluster-verhältnis im Bereich ab $\sim 17\%$ auf: Das Hintergrundsignal ist ab diesem Verhältnis auf beiden Molekülmassen in vielen Fällen höher als das Gesamtsignal (Abbildung 4.9a,b).

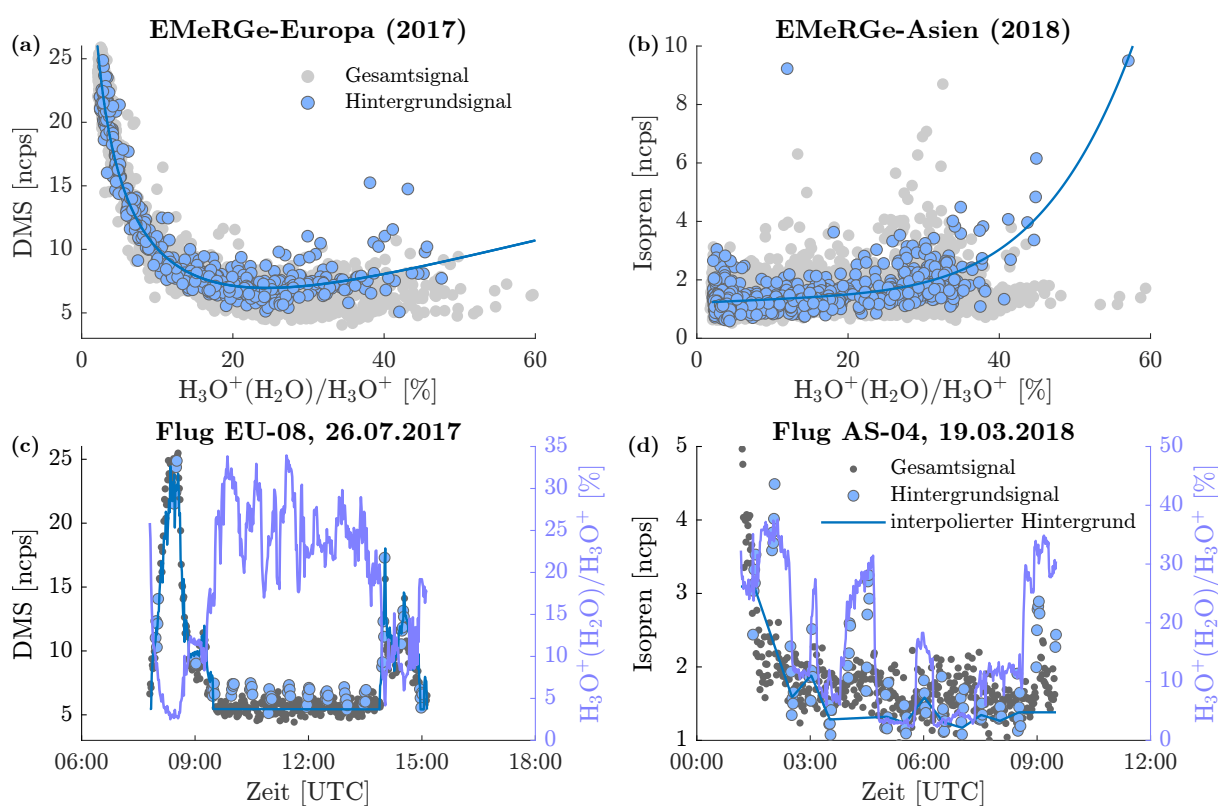


Abbildung 4.9: Hintergrund- und Gesamtsignal von (a) DMS (EMeRGe-Europa) und (b) Isopren (EMeRGe-Asien) in Abhängigkeit des Wasserdampfgehalts (repräsentiert durch $H_3O^+(H_2O)/H_3O^+$) und angepasste Interpolation der instrumentellen Hintergrundsignale von (c) DMS bzw. (d) Isopren, wie im Text beschrieben.

Es wird vermutet, dass es im Katalysatorausgang vermehrt zur Bildung von Verbindungen kam, die auf den Massen m/z 63 und m/z 69 liegen. Die Ursache könnte der Wechsel einer Filterkartusche am Katalysatorausgang sein, der Verbrennungsrückstände abscheidet (Kapitel 3.2.1). Durch den Tausch des Filters zwischen EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien wurden die Rückstände entfernt, wodurch das Artefakt auf m/z 63 vermutlich verschwand. Im neuen Filter enthaltene Rückstände vom Herstellungsprozess könnten hingegen für das Artefakt auf m/z 69 während EMeRGe-Asien verantwortlich sein.

Im Normalfall ändert sich das Hintergrundsignal von DMS beim HALO PTR-MS besonders stark unterhalb eines Wasserclusterverhältnisses von 17,5 % und wird in diesem Bereich durch eine exponentielle Funktion angepasst. Oberhalb von 17,5 % ist das Hintergrundsignal relativ stabil, weshalb eine lineare Interpolation angewendet wird. Aufgrund des beschriebenen Artefakts während EMeRGe-Europa wurden jedoch alle Hintergrundmessungen über einem Wasserclusterverhältnis von 17,5 % verworfen. Stattdessen wurde von jedem Flug der minimale Wert des Hintergrundsignals von Flug zu Flug linear interpoliert. Dieser interpolierte Hintergrund erschien für die Bereiche der verworfenen Werte sehr passend (Abbildung 4.9c, 9:30 bis 14:00 UTC). Während EMeRGe-Asien war dieses Artefakt nicht mehr ausgeprägt. Unabhängig von dem Artefakt macht die starke Schwankung des Hintergrundsignals bei niedrigem Wasserdampfgehalt die DMS-Messungen sehr herausfordernd. Hier sind weitere Untersuchungen und Vergleiche mit anderen Instrumenten notwendig, um die Messungen des HALO PTR-MS besser zu verstehen und qualitativ sowie quantitativ einordnen zu können. Sie wurden in dieser Arbeit deshalb nicht für weitere Analysen, z.B. als Indikator für Luftmassen marinen Ursprungs, herangezogen.

Isopren zeigte das Artefakt ausschließlich während EMeRGe-Asien (Abbildung 4.9d). Die zu hohen Hintergrundsignale werden hier gefiltert, indem das Intervallmittel der 5-minütigen Katalysatormessung mit dem direkt vorhergehenden und nachfolgenden 5-Minuten-Intervallmittel des Gesamtsignals verglichen wird. Ist das Intervallmittel der Katalysatormessung größer als die Mittelwerte des vorhergehenden und nachfolgenden Intervalls, wird es bei der linearen Interpolation nicht berücksichtigt. Im Bereich von schnell steigenden oder fallenden Konzentrationen mit gleichzeitig hohem Wasserclusteranteil kann dieses Verfahren jedoch auch fehleranfällig sein (Abbildung 4.9d, 01:30 UTC, diese Katalysatorwerte sind vermutlich auch zu hoch).

Insgesamt wird vermutet, dass nicht nur die Artefakte von DMS und Isopren auf den Austausch der Filterkartusche zurückzuführen sind, sondern auch die unterschiedlichen, wasserdampfabhängigen Hintergrundsignale der Aromaten während EMeRGe davon beeinflusst werden (vgl. Abbildung 4.6).

4.2.3 Fazit

Das HALO PTR-MS erreicht überwiegend niedrige instrumentelle Hintergrundsignale, die sich in niedrigen Nachweisgrenzen widerspiegeln (Kapitel 4.4.2). Die stabilsten und gleichzeitig niedrigsten instrumentellen Hintergrundsignale besitzen Acetonitril, Aceton, MVK und die Summe der Monoterpene mit ein- bis zweistelligen normierten Zählraten. Sie sind zudem unabhängig vom Wasserdampfgehalt der Probenluft. Bei den Hintergrundsignalen aller anderen VOCs besteht eine Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt, die berücksichtigt werden muss. Die höchsten Hintergrundsignale (dreistellige normierte Zählraten) treten bei Methanol und MEK auf. Bei einigen VOCs wurden Abhängigkeiten des Hintergrundsignals vom Wasserdampfgehalt festgestellt, die in der Literatur nicht beschrieben sind. Es wird empfohlen die Katalysatoreinheit des HALO PTR-MS weiter zu testen und zu adaptieren, um Abhängigkeiten zu minimieren und eliminieren.

4.3 Kalibrierung

Die aus der Ionenchemie abgeleiteten Konzentrationen basieren häufig auf unvollständigen oder fehlerbehafteten Annahmen, weshalb für die Bestimmung von akkuraten Konzentrationen eine Vermessung des Instruments gegen einen VOC-Gasstandard erfolgt (siehe Kapitel 2.3.3, Kalibrierung).

Während dieser Arbeit wurde das HALO PTR-MS regelmäßig gegen einen gravimetrisch eingemessenen VOC-Gasstandard der Fa. Apel-Riemer (Miami, Florida, USA) mit bekannten Volumenmischungsverhältnissen kalibriert (Tabelle 3.1, Kapitel 3.2.4). Abbildung 4.10 zeigt die normierten Zählraten der VOC-Ionensignale für eine Kalibrierung mit fünf verschiedenen Konzentrationsstufen, die durch eine dynamische Verdünnung von synthetischer Luft mit dem VOC-Gasstandard erzeugt werden. Die genaue Durchführung wird im nachfolgenden Abschnitt 4.3.1 erläutert.

Trägt man die Mittelwerte der Zählraten aus den stabilen Bereichen am Ende jeder Stufe (hervorgehobene Punkte in Abbildung 4.10) gegen die berechnete Konzentrationen der dynamischen Verdünnung auf, erhält man aus der Geradensteigung die Sensitivität und aus dem y-Achsenabschnitt das instrumentelle Hintergrundsignal (Abbildung 4.11). Die Ausgleichsfunktion wird durch eine Williamson-York-Regression ermittelt (Williamson, 1968; York et al., 2004; Cantrell, 2008), bei der es sich um eine bivariate Minimierung der Quadratsumme handelt und bei der die Unsicherheiten der x- und y-Werte einbezogen werden (Fischbeck, 2017). In die Unsicherheiten gehen die Standardabweichungen der gemittelten Zählraten sowie die der Verdünnungen durch die MFCs ein (siehe Genauigkeit in Abschnitt 4.4.3). Abbildung 4.11 zeigt deutlich die Linearität des Instruments zwischen VOC-Konzentration und Ionensignal.

Die resultierenden Sensitivitäten der in Abbildung 4.10 und 4.11 gezeigten Kalibrierung sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst und geben typische Werte für das HALO PTR-MS an. Die Ergebnisse aller Kalibrierungen werden in Abschnitt 4.3.4 diskutiert. Das Hintergrundsignal kann bei einer Sensitivitätsbestimmung über die Geradensteigung prinzipiell vernachlässigt werden, weil man davon ausgehen kann, dass es bei allen Verdünnungsstufen gleich hoch ist. Trotzdem sollte diese Annahme von Zeit zu Zeit mit Messungen verifiziert werden, bei denen der verdünnte VOC-Gasstandard kurzzeitig über den Katalysator geführt wird, wie in Abbildung 4.10 dargestellt.

4.3.1 Durchführung

Während dieser Arbeit wurde für die Steuerungssoftware des HALO PTR-MS ein programmierbarer Kalibrierungsablauf entwickelt, der eine exakt reproduzierbare und automatisierte Durchführung ermöglicht. Dadurch können bis zu 10 verschiedene Verdünnungsstufen von unterschiedlicher Dauer mit oder ohne Messung von Hintergrundsignalen realisiert werden. Die Messungen können anschließend über eine grafische Benutzeroberfläche mittels MATLAB-Skripten ausgewertet werden. Die Auswertungs-Software ermöglicht eine automatische Auswahl der stabilsten Konzentrationsstufen sowie der optimalen Anzahl an Messwerten aus denen eine mittlere Zählrate pro Verdünnungsstufe berechnet wird, separat für jedes VOC.

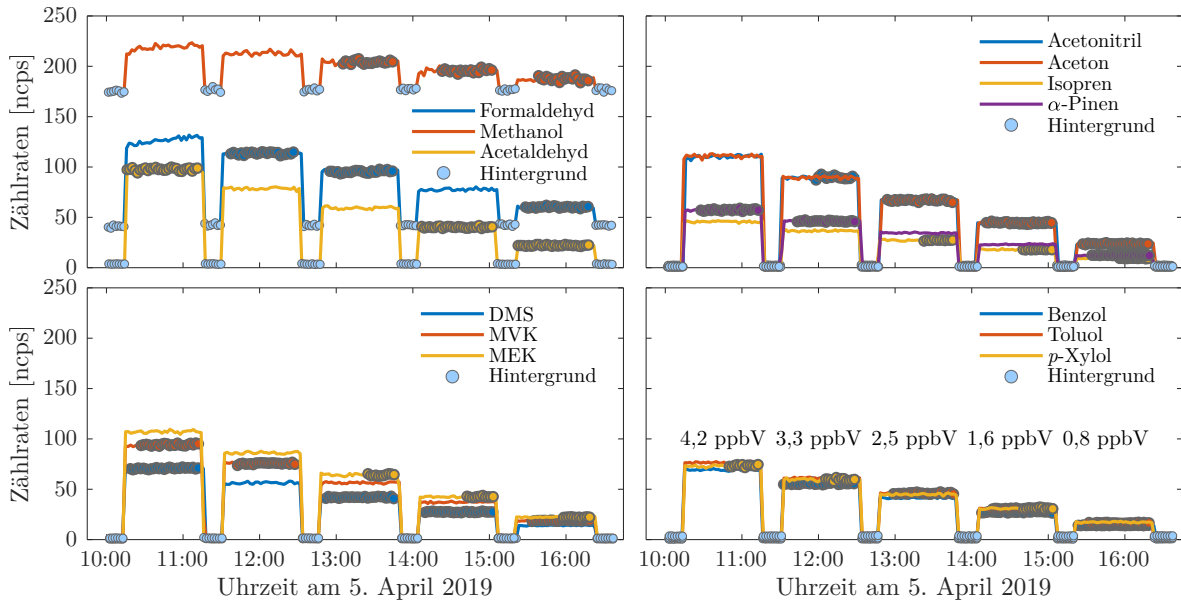


Abbildung 4.10: Zählraten einer 5-stufigen Verdünnungsreihe mit 13 VOCs am 5. April 2019. Die hervorgehobenen Punkte geben die Messwerte an, auf deren Basis mittlere Zählraten pro Verdünnungsstufe berechnet wurden. Die unten rechts angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf *p*-Xylol. Zur Bestimmung der Sensitivität werden die mittleren Zählraten auf die Konzentration der Verdünnung aufgetragen (Abbildung 4.11). Die Hintergrundsignale sind konstant und müssen bei der Berechnung der Sensitivität über eine Geradensteigung nicht berücksichtigt werden.

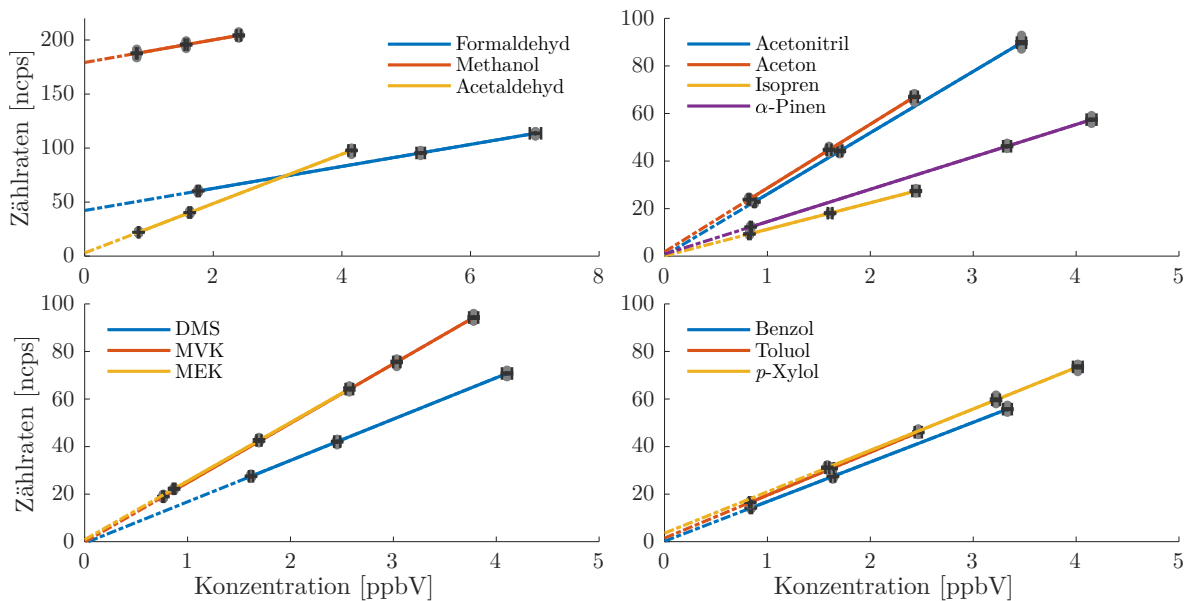


Abbildung 4.11: Mittlere Zählraten der Verdünnungsstufen (Abbildung 4.10) in Abhängigkeit der Konzentration am 5. April 2019. Die lineare Regression wurde mit einer Williamson-York-Regression durchgeführt. Sie berücksichtigt die Unsicherheiten der berechneten Konzentrationen und gemessenen Zählraten. Formaldehyd deckt einen größeren Konzentrationsbereich ab, weil es im Vergleich zu den anderen VOCs in doppelter Konzentration im Gasstandard vorliegt. Die Regressionsgeraden sind bis $x = 0$ extrapoliert, wodurch sich mit dem y -Achsenabschnitt das instrumentelle Hintergrundsignal bestimmen lässt. Tabelle 4.4 listet die Steigungen/Sensitivitäten.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Kalibrierung vom 5. April 2019: VOC-spezifische Sensitivitäten und instrumentelle Hintergrundsignale mit Unsicherheiten aus einer Williamson-York-Regression. Die Hintergrundsignale befinden sich im Bereich der in Tabelle 4.3 angegebenen Statistik.

VOC	Masse m/z	Sensitivität [ncps/ppbV] $m + \sigma_m$	Hintergrundsignal [ncps] $n + \sigma_n$
Formaldehyd	31	$10,2 \pm 0,2$	$42,3 \pm 1,3$
Methanol	33	$10,5 \pm 0,7$	$179,2 \pm 1,2$
Acetonitril	42	$25,8 \pm 0,4$	$0,3 \pm 1,1$
Acetaldehyd	45	$22,9 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,8$
Aceton	59	$26,8 \pm 0,6$	$1,8 \pm 1,3$
DMS	63	$17,4 \pm 0,3$	$-0,6 \pm 1,1$
Isopren	69	$11,2 \pm 0,3$	$0,1 \pm 0,7$
MVK	71	$25,0 \pm 0,4$	$-0,1 \pm 1,4$
MEK	73	$24,6 \pm 0,6$	$0,9 \pm 1,4$
Benzol	79	$16,7 \pm 0,2$	$0,2 \pm 0,7$
Toluol	93	$18,1 \pm 0,4$	$1,5 \pm 0,9$
<i>p</i> -Xylol	107	$17,4 \pm 0,5$	$3,6 \pm 1,6$
α -Pinen	81 + 137	$13,6 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,9$

Die Auswahl wird über eine Trendanalyse jedes Signals einer einzelnen Verdünnungsstufe sowie eine Minimierung des von der Williamson-York-Regression berechneten Fehlers realisiert. Als Randbedingungen muss die Regression mindestens drei Verdünnungsstufen enthalten und in das Mittel der Zählraten müssen mindestens 10 jedoch höchstens 30 Messwerte pro Stufe eingehen. Dieses automatisierte Vorgehen ermöglicht für jedes VOC eine optimale Auswertung. Alternativ können die Stufen und die Anzahl der Messwerte auch manuell gewählt werden.

Einige grundsätzliche Punkte sollten bei der Durchführung von Kalibrierungen für das HALO PTR-MS beachtet werden, damit optimale und vergleichbare Ergebnisse erzielt werden:

- Bei der dynamischen Verdünnung sollte ein Konzentrationsbereich gewählt werden, der dem Erwartungsbereich der Probenluft entspricht.
- Zur Überprüfung der Linearität des Ansprechverhaltens sollten wiederum verschiedene Konzentrationen innerhalb des gewählten Bereichs vermessen werden.
- Die Messdauer einer Verdünnungsstufe sollte im Allgemeinen an das VOC mit der längsten Stabilisierungszeit in der dynamischen Verdünnung angepasst werden (Kajos et al., 2015).

Beim HALO PTR-MS ist das VOC mit der längsten Stabilisierungszeit Methanol, bei dem besonders starke Wandeffekte (Adsorption und Desorption) im Druckminderer des VOC-Gasstandards und den MFCs auftreten (Fischbeck, 2017). Deshalb wird eine Laufzeit von 1–1,5 Stunden pro Verdünnung gewählt, damit sich das Methanol-Signal stabilisieren kann. Außenluftmessungen von Methanol sind (i) aufgrund größerer Durchflussraten, (ii) dem Nichtgebrauch von Druckminderern und Kalibrierungs-MFCs sowie (iii) geringerer Konzentrationen in der Regel nicht von starken Wandeffekten betroffen. Während der

Kalibrierungen treten besonders bei der ersten, am höchsten konzentrierten Verdünnungsstufe Wandeffekte auf, weil die Wände des sauberen Leitungssystems zuerst mit Methanol gesättigt werden müssen. Deshalb sollte

- zu Beginn einer Kalibrierung mit Methanol eine deutlich höher konzentrierte Verdünnung das Leitungssystem zuvor durchströmen, damit der Sättigungsprozess schneller abläuft. Darauf folgende Verdünnungen sollten wiederum stufenweise niedriger konzentriert sein.
- Auch wenn ein atmosphärischer Konzentrationsbereich zu empfehlen ist, sollten bei einer Methanol-Kalibrierung aufgrund des hohen Hintergrundsignals zusätzlich höhere Konzentrationen in Betracht gezogen werden, da zu niedrige Konzentrationen vom Rauschen des Hintergrundsignals dominiert werden.

Dieses Vorgehen führt effizienter zu stabilen Zählraten des Methanol-Signals, als höher werdende Konzentrationen nacheinander zu verwenden (Fischbeck, 2017). Die Zählraten der anderen im verwendeten Gasstandard enthaltenen VOCs stabilisieren sich in den Verdünnungen relativ schnell und zeigen keine starken zeitlichen Änderungen (Abbildung 4.10). Für sie kann grundsätzlich auch eine deutlich kürzere Messdauer gewählt werden.

Weiterhin sind bei der Mischeinheit zur Erzeugung der dynamischen Verdünnungen kurze und inerte Leitungen mit kleinem Querschnitt von Vorteil, um Oberflächen und damit auftretende Wandeffekte zu minimieren. Im finalen Kalibrierungsaufbau (ab Juni 2018, siehe Kapitel 3.2.3 und 3.2.4) werden silanisierte Edelstahlleitungen mit einem Außendurchmesser von 1/8" und einer Länge von maximal einem Meter verwendet.

Damit Kalibrierungen und daraus bestimmte Sensitivitäten vergleichbar sind, sollte auf eine identische Durchführung geachtet werden. Mit regelmäßigen und gleichartig durchgeführten Kalibrierungen können sowohl die Stabilität als auch die Linearität des Instruments überwacht und auftretende Probleme schneller identifiziert werden.

Unterschiede in der Durchführung bis 2018

Aufgrund von Labortests, Umbauten und manuellem Betrieb sowie Restriktionen während der Kampagnen wurden die Kalibrierungen bis 2018 größtenteils unterschiedlich durchgeführt. Sie unterscheiden sich teilweise im Aufbau (z.B. Materialien), in der Gesamtdauer und Messdauer der einzelnen Verdünnungen sowie den maximalen und minimalen Flussraten zur Herstellung der dynamischen Verdünnungen.

Im Labor wurden bis Juni 2018 fast alle Kalibrierungen mit einer Flussrate der synthetischen Luft von ca. 300 sml/min und mit PFA-Schläuchen durchgeführt, ab Juni 2018 mit der für das HALO PTR-MS maximal möglichen Rate von 1060 sml/min und mit silanisierten Edelstahlleitungen. Die Flussrate des VOC-Gasstandards lag bis August 2017 bei 3–30 sml/min (maximaler Bereich des MFC), bis März 2018 bei 3–12 sml/min und bis September 2019 größtenteils bei kleineren Flussraten von 0,7–9 sml/min (siehe auch Abbildung 4.15 in Abschnitt 4.3.4). Die Kalibrierungen im September 2019 wurden wieder mit deutlich größeren Flussraten des VOC-Gasstandards von 5–27 sml/min durchgeführt.

Während der Kampagne EMERGe, bei der das PTR-MS im Flugzeug eingebaut war, wurden zwei 10 Meter lange PFA-Schläuche verwendet (1/4" für syn. Luft, 1/8" für Gasstandard), um die außerhalb des Flugzeugs gelagerten Gasflaschen mit der Kalibrierungs-Einheit am Instrument zu verbinden. Dies führte zu vermehrten Wandeffekten und zu längeren Stabilisierungszeiten der Verdünnungen. Weiterhin war die Abgasleitung des Instruments an eine Sammelleitung innerhalb des Flugzeugs angeschlossen. Damit über diese Leitung nicht Abgase anderer Instrumente (mit höherem Abgasdruck) eindringen konnten, wurde der Bypass zum Spülen des Einlasssystems vom HALO PTR-MS während der Kalibrierungen am Boden geschlossen (siehe Kapitel 3.2.5). Die Flussrate der synthetischen Luft war damit auf 130 sml/min begrenzt. Die Flussrate des VOC-Gasstandards lag während EMERGe-Europa bei 3–21 sml/min und während EMERGe-Asien bei geringeren 0,6–6 sml/min. Während der VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018 wurden die Kalibrierungen aufgrund von limitierten Zeitfenstern nur mit einer Verdünnungsstufe (mit vorherigem Spülen durch eine höher konzentrierte Verdünnung) von 1 ppbV durchgeführt (Flussrate synthetische Luft: 1060 sml/min, Flussrate VOC-Gasstandard: 2 sml/min, bezogen auf Aceton).

Diese genannten Unterschiede in den Flussraten können Auswirkungen auf die ermittelten Sensitivitäten haben. Fischbeck (2017) stellte bei einem Laborexperiment fest, dass die Sensitivitäten bei einer Flussrate der synthetischen Luft von ca. 1000 sml/min und des VOC-Gasstandards von 0,9–6,2 sml/min um bis zu 37 % (Formaldehyd 136 %) größer sind im Vergleich zu einer Flussrate von 190 sml/min (synthetischen Luft) bzw. 1,9–30 sml/min (VOC-Gasstandard). Das Experiment wurde in dieser Arbeit mit Flussraten der synthetischen Luft von 130 und 1060 sml/min wiederholt, was der jeweils kleinsten und größten realisierbaren Flussrate innerhalb des instrumentellen Betriebsbereichs entspricht. Anders als bei Fischbeck (2017) wurden nicht mehrere Verdünnungsstufen zur Bestimmung der Sensitivität über eine lineare Regression verwendet, sondern pro Kalibrierung nur eine ausgewählte Flussrate des VOC-Gasstandards, um auch die Auswirkung von verschiedenen hohen Flussraten des Gasstandards zu untersuchen.

In einem ersten Vergleich (Vergleich I, Tabelle 4.5) wurden die minimalen und maximalen Flussraten der synthetischen Luft zur Bestimmung der Sensitivität verwendet und nur ein geringer Unterschied in den Flussraten des VOC-Gasstandards gewählt (0,8 und 2,2 sml/min). In einem zweiten Vergleich, wurden die Flussraten des VOC-Gasstandards so gewählt, dass sowohl bei der minimalen als auch maximalen Flussrate der synthetischen Luft eine identische Konzentration der Verdünnung erreicht wurde (Vergleich II, Tabelle 4.5). Hierbei war der Unterschied zwischen den Flussraten des VOC-Gasstandards größer (1,1 und 8,9 sml/min).

Wie bei Fischbeck (2017) weisen Kalibrierungen mit höherer Flussrate der synthetischen Luft für fast alle VOCs größere Sensitivitäten auf (Tabelle 4.5, Vergleich I und II). Die Molekülmassen m/z 42 bis 137 zeigen für diese Vergleiche, unabhängig von den unterschiedlich gewählten Flussraten des VOC-Gasstandards, systematische Änderungen zwischen 11 und 20 %. Bei Methanol sind die Sensitivitäten hingegen um bis zu 25 % kleiner bei höherer Flussrate. Fischbeck (2017) hatte in diesem Fall keine Änderung für Methanol gefunden. Im Gegensatz dazu ist die Sensitivität von Formaldehyd bei Vergleich I um 26 % höher, bei Vergleich II sogar um 60 %.

Tabelle 4.5: Änderung der ermittelten Sensitivität bei unterschiedlichen Flussraten der synthetischen Luft und des VOC-Gasstandards in einer dynamischen Verdünnung. Durchgeführt vom 02.07.2018 bis 05.07.2018 mit jeweils einer Verdünnungsstufe.

VOCs	Masse <i>m/z</i>	Vergleich I			Vergleich II			Vergleich III
		02.07.18	03.07.18	Änderung	05.07.18	04.07.18	Änderung	03. zu 04.07.
		Sensitivität		Änderung	Sensitivität	Änderung	Änderung	
		[ncps/ppbV]		[%]	[ncps/ppbV]	[%]	[%]	
Formaldehyd	31	4,7	6,0	26	5,1	8,1	60	35,0
Methanol	33	8,2	6,1	-25	8,4	6,6	-22	7,5
Acetonitril	42	19,6	22,3	14	20,9	24,3	16	8,8
Acetaldehyd	45	19,5	21,6	11	19,4	22,5	15	4,0
Aceton	59	22,4	25,7	15	22,9	26,7	16	3,6
DMS	63	15,0	17,4	16	15,1	17,5	16	0,7
Isopren	69	9,1	10,5	16	9,1	10,5	16	0,4
MVK	71	19,3	23,1	20	20,2	24,1	19	4,4
MEK	73	19,9	23,3	17	20,5	23,9	17	2,7
Benzol	79	13,8	15,8	15	13,8	16,2	17	2,6
Toluol	93	14,8	16,8	14	14,7	17,1	17	1,7
<i>p</i> -Xylol	107	14,4	16,5	15	14,5	16,8	15	1,5
α -Pinen	81+137	11,3	13,0	15	11,3	13,2	17	1,8
Flussrate syn. Luft [sml/min]		130	1060		130	1060		1060
Flussrate Standard [sml/min]		0,8	2,2		1,1	8,9		
Verdünnung Aceton [ppbV]		3	1		4	4		

Bei gleicher Flussrate der synthetischen Luft (1060 sml/min) aber höherer Flussrate des VOC-Gasstandards (Tabelle 4.5, Vergleich III zwischen 3. und 4. Juli) zeigt ausschließlich Formaldehyd eine starke Zunahme der Sensitivität (35%). Die anderen VOCs zeigen deutlich geringere Erhöhungen der Sensitivitäten (1–9%). Fischbeck (2017) verwies bereits darauf, dass die Sensitivitäten nicht von den Flussraten selbst, sondern von den dabei herrschenden, physikalischen Bedingungen abhängen. Bei kleinen Flussraten spielen Oberflächeneffekte (Adsorption, Lösung von Substanzen in Wasser) eine viel größere Rolle und vergrößern so Verluste an den Wänden. Auch die dynamische Mischung ist bei kleineren Flüssen weniger effektiv.

Die Ergebnisse bestätigen und erweitern die Erkenntnisse von Fischbeck (2017) und zeigen, dass sowohl für die synthetische Luft als auch für den VOC-Gasstandard höhere Flussraten verwendet werden sollten. Weitere Messungen sind allerdings notwendig, um einen optimalen Bereich zu finden, der sowohl ausreichend hohe Flussraten aufweist, einen sinnvollen Konzentrationsbereich abdeckt und zugleich keinen unverhältnismäßig hohen Verbrauch des teuren VOC-Gasstandards verursacht.

Bei Methanol muss untersucht werden, ob die bei großen Flussraten der synthetischen Luft ermittelten 25% kleineren Sensitivitäten tatsächlich korrekt sind. Während einer VOC-Vergleichskampagne (Kapitel 5.2), bei der die Sensitivitäten mit der maximalen Flussrate der synthetischen Luft (1060 sml/min) ermittelt wurden, waren die Methanol-Konzentrationen des HALO PTR-MS während eines Verdünnungsexperiments im Mittel um 34% größer als der berechnete Sollwert, was im Bereich des ermittelten Sensitivitätsunterschieds von 25% zwischen den kleinen und großen synthetischen Flussraten liegt.

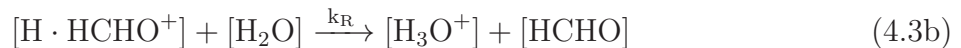
Ebenfalls durchgeführte Vergleiche mit GC-MS-Messungen haben für Methanol jedoch größtenteils eine sehr gute Übereinstimmung gezeigt. Weitere Vergleiche sind notwendig, um diese Diskrepanzen zu verstehen.

Der Einfluss unterschiedlicher Schlauchmaterialien und -längen konnte während dieser Arbeit nicht systematisch untersucht werden. Hier wird auf die Arbeit von Englert et al. (2017) verwiesen. Grundsätzlich sollten jedoch kurze, silanisierte Edelstahlleitungen bevorzugt werden wie sie seit Mitte 2018 für die Kalibrierungs-Einheit und die Zuleitungen zum HALO PTR-MS verwendet werden. Dieses behandelte Leitungsmaterial weist bei VOC-Messungen nur geringe irreversible Reaktionen und Permeationseffekte auf (Sassi et al., 2021).

4.3.2 Spezialfall I: Formaldehyd

Durch die geringe Differenz der Protonenaffinität von Formaldehyd und Wasser (713 kJ/mol bzw. 691 kJ/mol, Tabelle 2.4, Kapitel 2.3.2) hängt die Sensitivität stark vom Wasserdampfgehalt der Probenluft ab (Inomata et al., 2008; Vlasenko et al., 2010; Warneke et al., 2011). Dieser Abschnitt folgt der bei Warneke et al. (2011) diskutierten, wasserdampfabhängigen Anpassung der Formaldehyd-Sensitivität und zeigt deren Anwendung auf die Messungen des HALO PTR-MS.

Bei erhöhtem Wasserdampfgehalt der Probenluft findet eine Protonen-Rückübertragung von zuvor protoniertem Formaldehyd $\text{H} \cdot \text{HCHO}^+$ auf Wasser statt. Die Hin- und Rückreaktionen werden durch die Gleichungen 4.3a und 4.3b beschrieben.



Dabei sind $[\text{HCHO}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ und $[\text{H}_2\text{O}]$ die Konzentrationen von Formaldehyd, den Hydroniumionen und Wasser in der Driftröhre und $k_{\text{H}} = 1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ sowie $k_{\text{R}} = 3\text{--}5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$ die Reaktionskoeffizienten (Vlasenko et al., 2010; Warneke et al., 2011).

Weil der Unterschied der Protonenaffinität ausreichend gering ist, wird die Rückreaktion von protoniertem Formaldehyd mit Wasser (Gleichung 4.3b) relevant, wodurch die Sensitivität reduziert wird (Vlasenko et al., 2010). Die wasserdampfabhängige Konzentration von $\text{H} \cdot \text{HCHO}^+$ in der Driftröhre wird dabei durch die Funktion

$$[\text{H} \cdot \text{HCHO}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] \frac{k_{\text{H}}[\text{HCHO}](1 - e^{-k_{\text{R}}[\text{H}_2\text{O}]t})}{k_{\text{R}}[\text{H}_2\text{O}]} \quad (4.4)$$

beschrieben und ist abhängig von der Reaktionszeit t .

Die Sensitivitätsabnahme wird experimentell durch Kalibrierungen mit variierendem Wasserdampfgehalt, repräsentiert durch das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$, ermittelt (Abbildung 4.12a).

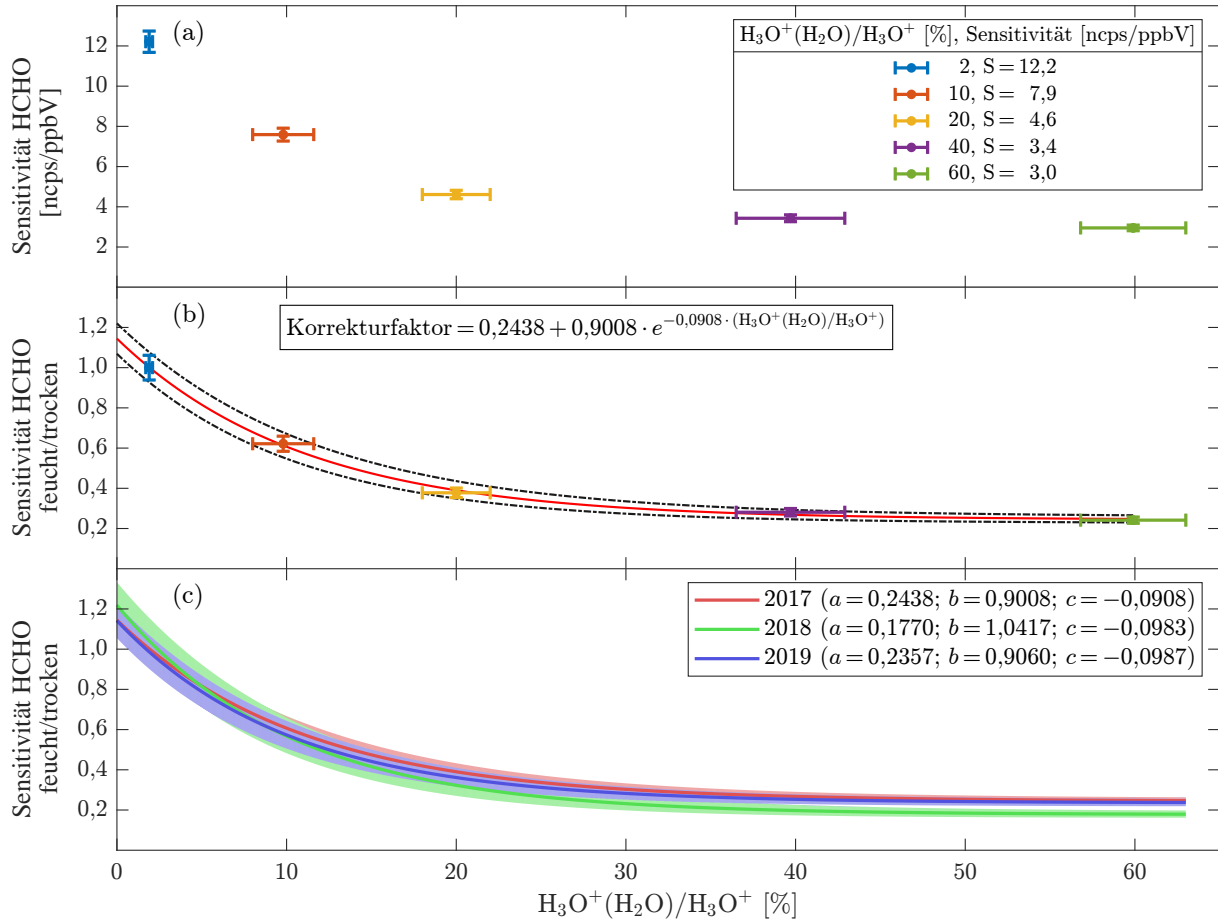


Abbildung 4.12: (a) Sensitivitätsabnahme von Formaldehyd (HCHO) auf m/z 31 bei unterschiedlichem Wasserclusterverhältnis ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$). Die Labormessungen wurden im Oktober 2017 durchgeführt. (b) Anpassung einer exponentiell abnehmenden Funktion an die relative Abnahme der Sensitivitäten, bezogen auf die Sensitivität unter trockenen Bedingungen (blau). Die Fehlerbalken und -bereiche geben die Standardabweichung für $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ und das 95 %-Konfidenzintervall der Sensitivitäten an. (c) wie (b), für drei Labormessungen von Oktober 2017, Mai 2018 und März 2019 im Vergleich. Die farbigen Flächen geben das 95 %-Konfidenzintervall an.

Vlasenko et al. (2010) und Warneke et al. (2011) wiesen darauf hin, dass Gleichung 4.4 die Abnahme der Sensitivitäten nicht perfekt beschreibt. Sie verwendeten deshalb eine doppelt-exponentielle Anpassung. Für die Formaldehyd-Kalibrierungen des HALO PTR-MS hat sich allerdings eine einfach-exponentielle Anpassung durch

$$\text{KF} = a + b e^{-c \frac{\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})}{\text{H}_3\text{O}^+}}, \quad (4.5)$$

mit KF als Korrekturfaktor, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ in [%] und a , b , c aus der Funktionsanpassung bestimmte Parameter, als ausreichend erwiesen. Anhand dieser Funktion wird ein Korrekturfaktor KF berechnet, mit der die unter trockenen Bedingungen ermittelten Sensitivitäten (S_{trocken}) an den erhöhten Wasserdampfgehalt der Probenluft angepasst werden ($S_{\text{angepasst}}$):

$$S_{\text{angepasst}} = \text{KF} \cdot S_{\text{trocken}} \quad (4.6)$$

Zur Verwendung der Korrekturfunktion unabhängig von absolut bestimmten Sensitivitäten wird eine relative Abnahme ausgehend von den unter trockenen Bedingungen ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ = 2,5 \pm 0,5 \%$) ermittelten Sensitivitäten angewandt (vgl. Vlasenko et al. (2010), Fig. 5). Diese ist in Abbildung 4.12b dargestellt. Die Korrekturfunktion sollte nach einem Geräteumbau, einer Reinigung der Ionenquelle oder Änderungen der Spannungseinstellungen erneut bestimmt werden, da sich die Ionenchemie geändert haben kann.

In Abbildung 4.12c sind die Korrekturfunktionen und jeweiligen Parameter (Gleichung 4.5) der relativen Sensitivitätsabnahme von Kalibrierungen aus den Jahren 2017, 2018 und 2019 vergleichend dargestellt. Die Messungen erfolgten jeweils nach EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien bzw. 2019 zur weiteren Stabilitätskontrolle. Bei einem $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ -Verhältnis von 0–25 %, dem Bereich mit der stärksten Abnahme, unterscheiden sich die Funktionen innerhalb des Konfidenzintervalls nicht. Bei einem Anteil von über 25 % weicht die Funktion von 2018 geringfügig ab. Insgesamt ist die relative Sensitivitätsabnahme des Instruments für Formaldehyd bei zunehmendem Wasserdampfgehalt über den betrachteten Zeitraum von 3 Jahren sehr stabil.

Eine beispielhafte Anwendung des Korrekturfaktors ist in Abbildung 4.13 für die Messungen von Flug 3 (11.03.2017) während EMeRGe-Europa dargestellt. Das Verhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ liegt im Bereich von 5–40 %, mit größeren Verhältnissen (mehr Wasserdampf) in geringer Höhe (Abbildung 4.13a). Das hintergrundsignalbereinigte und auf H_3O^+ normierte Formaldehyd-Signal (Abbildung 4.13b, schwarz) wird durch weitere Normierung mit der angepassten Sensitivität (Gleichung 4.6 und Abbildung 4.13b, rot) in ein Volumenmischungsverhältnis umgerechnet (Abbildung 4.13c, schwarz).

Da Formaldehyd zu einem erheblichen Teil aus anthropogenen Quellen sekundär gebildet wird, zeigen die übereinstimmenden Verläufe des prozessierten Formaldehyd-Signals und des anthropogenen Indikators Benzol (Abbildung 4.13c, grau) die gute Qualität der Sensitivitätsanpassung. Diese Nach-Prozessierung des Formaldehyd-Signals zusammen mit der Berücksichtigung des wasserdampfabhängigen Hintergrundsignals erlaubt eine verlässliche Messung von Formaldehyd mit dem HALO PTR-MS. Es ist allerdings darauf zu achten, dass die Kalibrierungen mit ausreichend hohen Durchflussraten der MFCs durchgeführt werden, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben, da S_{trocken} andernfalls unterschätzt wird. Diese Problematik wird ebenfalls in der Langzeitbetrachtung der Formaldehyd-Sensitivität im Abschnitt 4.3.4 noch einmal deutlich.

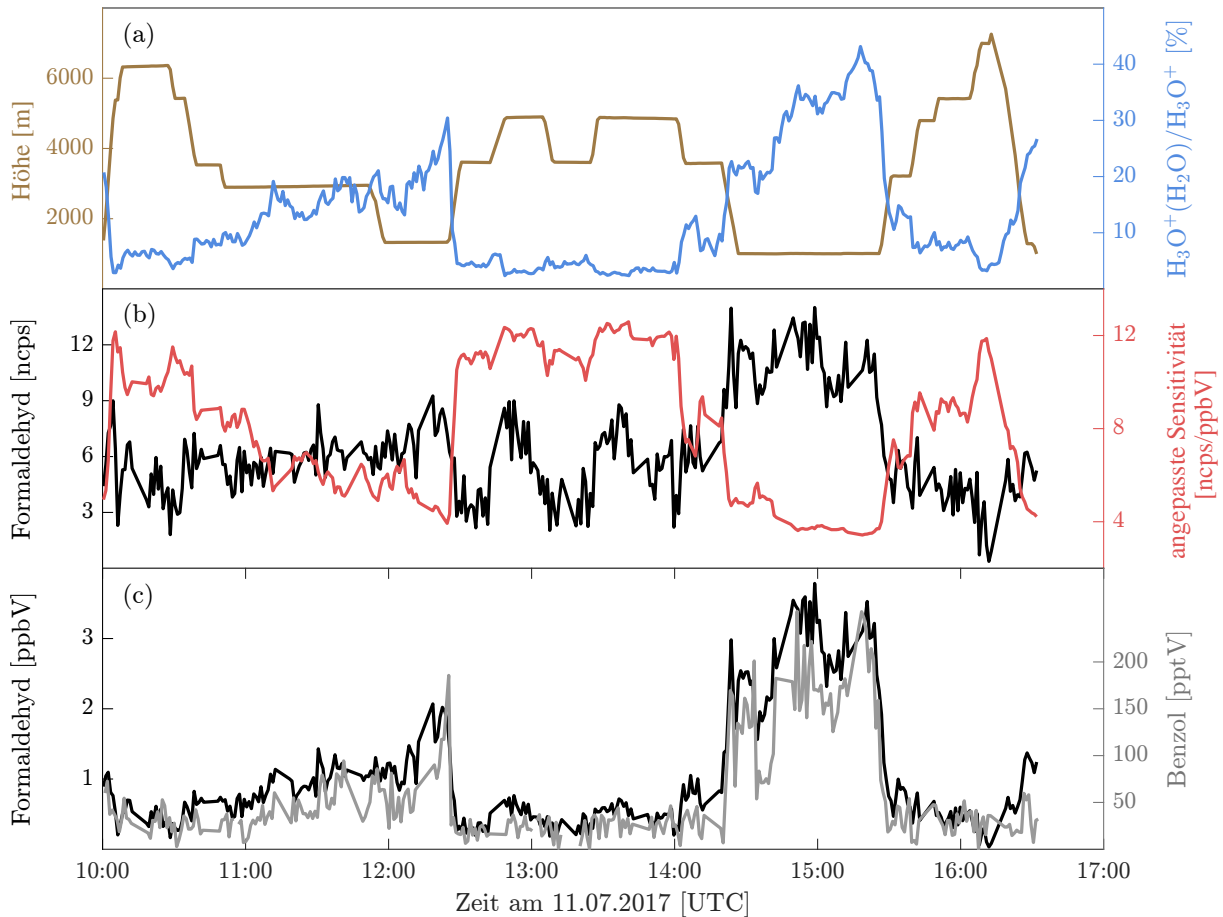


Abbildung 4.13: Vom Formaldehyd-Rohsignal zum Volumenmischungsverhältnis am Beispiel von EMeRGe-Europa, Flug 3, 11.03.2017. (a) Flughöhe und Verhältnis des ersten Wasserclusters zu den Hydroniumionen $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ (in der Regel antikorreliert). (b) Hintergrundsignalbereinigtes Formaldehyd-Signal und die an den Wasserdampfgehalt der Probenluft angepasste Sensitivität. (c) Formaldehyd-Konzentration zusammen mit Benzol als Indikator für anthropogene Signaturen. Abbildung modifiziert übernommen von Warneke et al. (2011), Fig. 7 und angepasst an die Daten des HALO PTR-MS.

4.3.3 Spezialfall II: Kampagnen-Gasstandard

Um den Transport des originalen VOC-Gasstandards (30 Liter) für die Kampagne EMeRGe-Europa sowie den Im- und Export nach Taiwan (EMeRGe-Asien) zu vermeiden, wurde im Mai 2017 ein Teil des Gasstandards in einen kleineren Gaszylinder (2 Liter) abgefüllt. Dieser Kampagnen-Gasstandard wurde für alle Kalibrierungen während EMeRGe verwendet.

Zur Stabilitätskontrolle wurden mit beiden Gaszylindern regelmäßig (alle 4 Monate) identische Kalibrierungen durchgeführt und die Sensitivitäten verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass sich die mit dem kleinen, abgefüllten Gaszylinder ermittelten Sensitivitäten von Formaldehyd und Methanol immer mehr von denen des originalen Gasstandards unterschieden (Abbildung 4.14a,b). Diese Änderung wurde lediglich für Formaldehyd und Methanol beobachtet.

Zur Berücksichtigung dieser Änderung wurde das Sensitivitätsverhältnis von originalem zu abgefülltem VOC-Gasstandard interpoliert und als Korrekturfaktor verwendet (Abbildung 4.14c,d). Während EMeRGe-Europa (Juli 2017) wurden die ermittelten Formaldehyd-Sensitivitäten mit einem Faktor von 2,3 korrigiert. Die während EMeRGe-Asien (März/April 2018) ermittelten Formaldehyd-Sensitivitäten wurden jedoch aufgrund von insgesamt zu geringen Flussraten des VOC-Gasstandards während der Kalibrierung verworfen (siehe Abschnitt 4.3.1). Stattdessen wurde eine Sensitivität von 12,8 ncps/ppbV angenommen, die während der VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018 ermittelt wurde (siehe detaillierte Ausführungen im folgenden Abschnitt 4.3.4 und in Kapitel 5.2.5). Für Methanol wurde während EMeRGe-Europa ein Korrekturfaktor von 0,98 und während EMeRGe-Asien von 0,78 verwendet.

Prinzipiell sollte, wenn möglich, eine Umfüllung vermieden werden und stets mit dem originalen Gasstandard kalibriert werden. Ist eine Umfüllung dennoch notwendig, sollte sie rechtzeitig vor der Verwendung des Zylinders erfolgen, damit sich die Konzentrationen ggf. stabilisieren können. Auch regelmäßige Vergleiche zwischen originalem und abgefülltem Gaszylinder in kürzeren Abständen (z.B. alle 2 Monate) sind von Vorteil.

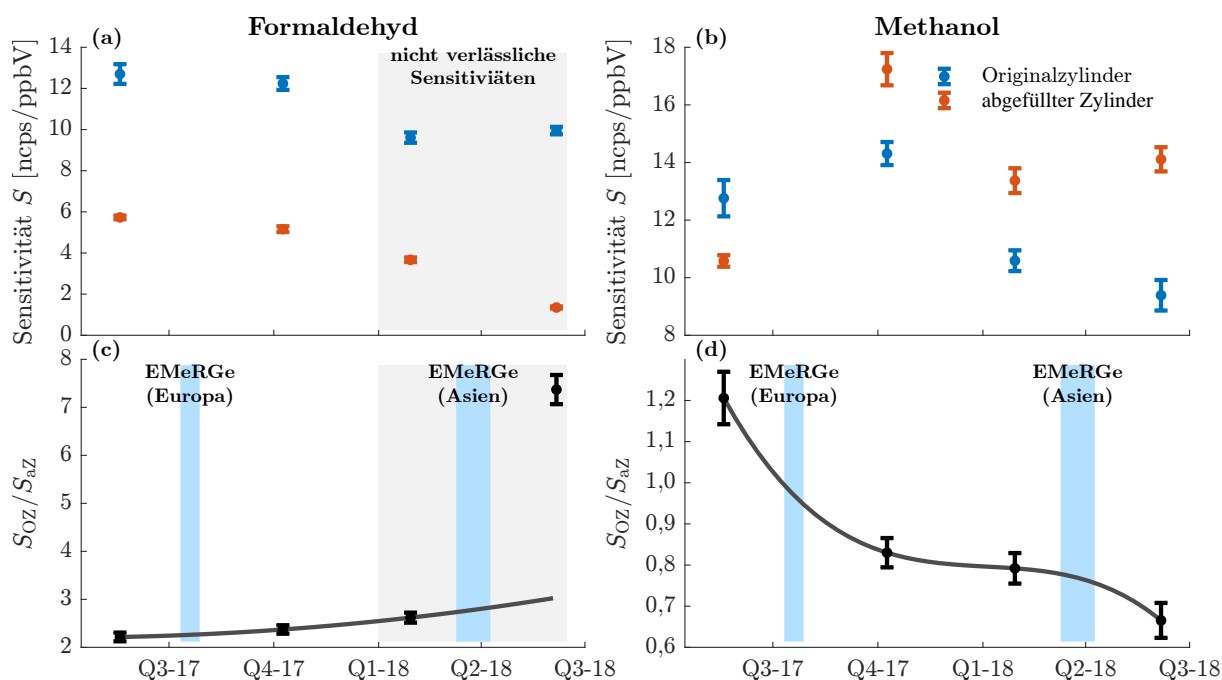


Abbildung 4.14: Sensitivitäten ermittelt mit dem originalen Gaszylinder (blaue Fehlerbalken) und mit einem für die EMeRGe-Kampagne abgefüllten, kleineren Gaszylinder (rote Fehlerbalken), für (a) Formaldehyd und für (b) Methanol sowie Sensitivitätsverhältnisse von Originalzylinder (S_{OZ}) zu abgefülltem Zylinder (S_{az}) und (c) angepasste Polynomfunktionen zweiter Ordnung für Formaldehyd bzw. (d) dritter Ordnung für Methanol zur Korrektur der mit dem kleinen Gaszylinder ermittelten Sensitivitäten während der Kampagne EMeRGe. Die im Jahr 2018 ermittelten Formaldehyd-Sensitivitäten wurden aufgrund von zu geringen Flussraten während der Kalibrierung als nicht verlässlich eingestuft und daher verworfen (siehe Abschnitt 4.3.1). Stattdessen wurde ein Wert von 12,8 ncps/ppbV verwendet (siehe Text).

4.3.4 Ergebnisse

Insgesamt wurden 70 Kalibrierungen mit einer Gesamtdauer von ca. 440 Stunden durchgeführt, was ca. 8 % der gesamten Laufzeit von 2017 bis 2019 entspricht. In Abbildung 4.15 ist der zeitliche Verlauf der Sensitivitäten für alle 13 detektierten VOCs von 2017 bis 2019 dargestellt. Generell fällt auf, dass die Sensitivitäten in 2017 und 2018 direkt nach Reinigung der Ionenquelle (senkrechte Linien) relativ niedrig sind, dann ansteigen und nach einer gewissen Zeit wieder abfallen, bevor eine erneute Reinigung der Quelle durchgeführt wurde. Im Jahr 2019 ist dieser Effekt hingegen kaum ausgeprägt. Auch wenn die Reinigungen sowie die stete Benutzung der Ionenquelle einen Einfluss auf die Änderung der Sensitivitäten haben, wird als weitere Ursache die unterschiedliche Durchführung der Kalibrierungen mit variierenden Flussraten der dynamischen Verdünnungen vermutet, wie in Abschnitt 4.3.1 beschrieben und in Abbildung 4.15 unten dargestellt. Jedoch können auch Änderungen und Umbauten am Instrument in 2017 und 2018 eine zusätzliche Rolle spielen. Aufgrund dieser verschiedenen, möglichen Ursachen ist eine spezifische Zuordnung schwierig. Eindeutig zu erkennen ist jedoch, dass seit der Einführung der automatisierten Kalibrierungsdurchführung im Jahr 2019 kaum noch große Schwankungen auftraten. Das verdeutlicht die Wichtigkeit von automatisierten Kalibrierungen, bei denen Sensitivitätsänderungen durch unterschiedliche Durchführungen ausgeschlossen werden können.

Die höchsten Sensitivitäten wurden überwiegend im September 2017 erreicht, die niedrigsten im Januar 2018 (jeweils mit gleichen Flussraten). In der Zeit dazwischen fanden zahlreiche Umbaumaßnahmen im Zusammenhang mit dem neuen IAGOS-CARIBIC PTR-MS statt. Dabei wurden Driftröhren und Detektoren beider Instrumente zu Testzwecken ausgetauscht sowie Einstellungen für weitere Tests geändert und das HALO PTR-MS nicht unter optimalen Bedingungen betrieben. Kurz vor Beginn der Kampagne EMeRGe-Asien im März 2018 wurden die Einstellungen des HALO PTR-MS wieder optimiert, was für die meisten VOCs in höheren Sensitivitäten im Vergleich zu Beginn von 2018 resultierte. Dennoch wurden nicht mehr für alle VOCs die Sensitivitäten von 2017 erreicht. Eine Ausnahme bilden die Aromaten. Nach der letzten Reinigung der Ionenquelle Ende 2019 konnten wieder geringe Verbesserungen der Sensitivitäten erreicht werden. Die kleinen Methanol-Sensitivitäten nach den letzten Reinigungen 2018 und 2019 sind auf ein erhöhtes und schwankendes Hintergrundsignal durch die Öffnung der Ionenquelle und damit nicht stabile Zählraten zurückzuführen.

Vor allem die Ergebnisse der Kalibrierungen von Formaldehyd sind stark von den Bedingungen bei unterschiedlichen Flussraten in der dynamischen Verdünnung abhängig (Abschnitt 4.3.1). Da im Jahr 2018 mit kleineren Flussraten des VOC-Gasstandards kalibriert wurde, sind die Sensitivitäten von Formaldehyd während EMeRGe-Asien und der VOC-Vergleichskampagne (2018) im Vergleich zu EMeRGe-Europa (2017) deutlich niedriger (unter Berücksichtigung der Konzentrationsänderung des Kampagnen-Gasstandards, siehe Abschnitt 4.3.3). Bei den Kalibrierungen Ende 2019 wurden wieder höhere Flussraten des Gasstandards verwendet, wodurch die Formaldehyd-Sensitivität ähnliche Werte wie während EMeRGe-Europa erreichte. Ein Vergleich mit GC-Messungen während der VOC-Vergleichskampagne (Kapitel 5.2.5) bestätigte, dass die Sensitivität von Formaldehyd im Juni 2018 deutlich höher anzunehmen ist, als durch die Kalibrierungen ermittelt. Deshalb wurde für die Auswertung aller Kampagnen-Messungen im Jahr 2018 (EMeRGe-Asien

4 Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS

und VOC-Vergleichskampagne) die aus dem Vergleich mit den GC-Messungen ermittelte Sensitivität von 12,8 ncps/ppbV verwendet (Abbildung 5.11 in Kapitel 5.2.5). Dieser Wert wurde auch bei den Kalibrierungen während EMERGe-Europa erreicht.

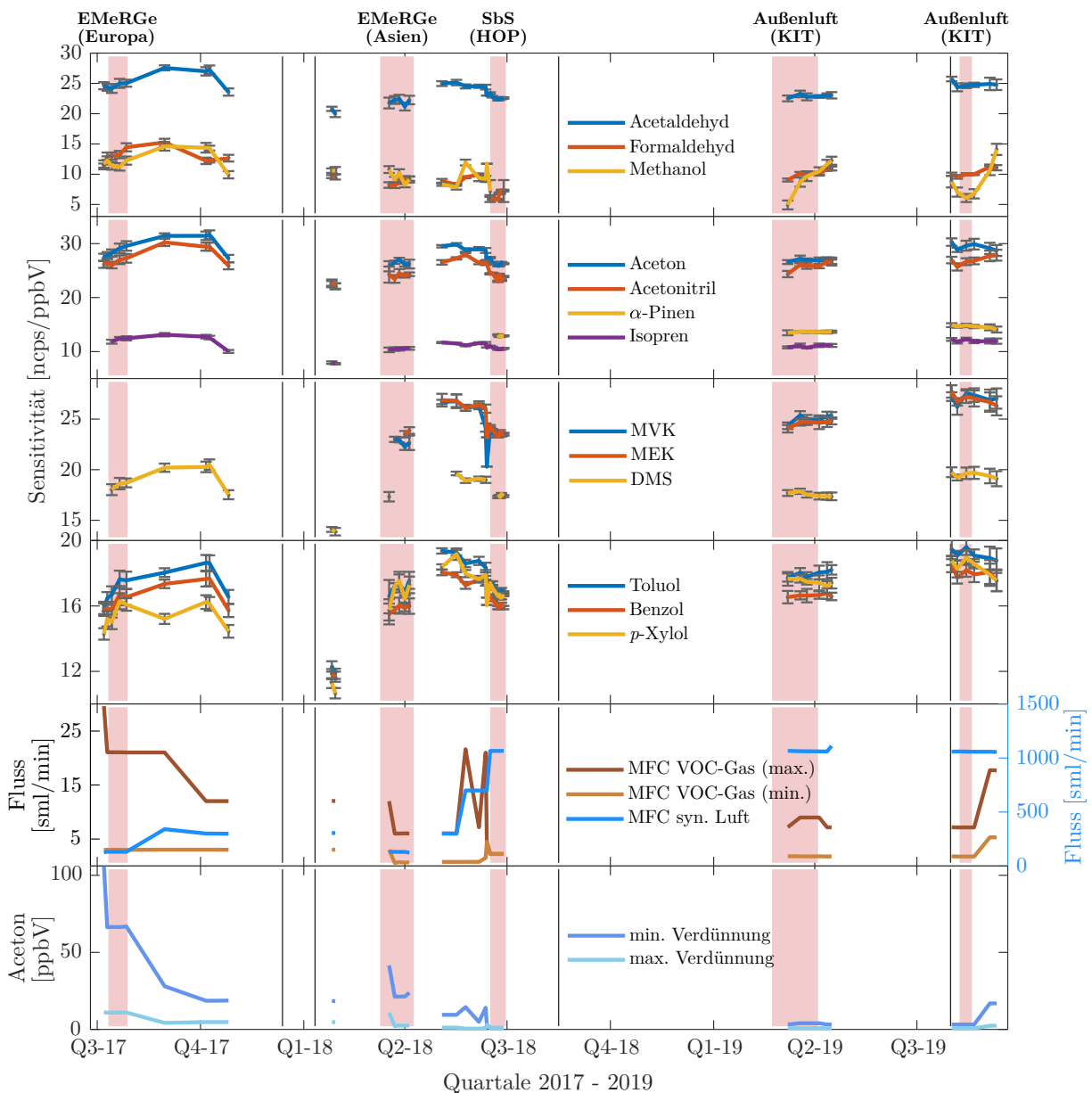


Abbildung 4.15: Zeitlicher Verlauf der ermittelten Sensitivitäten des HALO PTR-MS für einzelne VOCs von 2017–2019. Die rot markierten Bereiche geben die Zeiträume von Kampagnen mit Außenluftmessungen an (SbS – Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne auf dem Observatorium Hohenpeißenberg HPB). Die vertikalen schwarzen Linien geben die Reinigungszeitpunkte der Ionenquelle an. Alle hier dargestellten Sensitivitäten wurden bei Kalibrierungen mit trockenem Kalibriergas (Wasserclusteranteile von 2–3%) durchgeführt. Die verwendeten Flussraten der synthetischen Luft bzw. des VOC-Gasstandards (minimal und maximal) sowie die daraus resultierende Konzentration der Verdünnungen von Aceton (minimal und maximal) sind in den letzten beiden Tafeln dargestellt.

In Tabelle 4.6 sind die Sensitivitäten ergänzend zu Abbildung 4.15 statistisch zusammengefasst. Die geringsten Sensitivitäten weisen Formaldehyd, Methanol und Isopren mit durchschnittlich 10–11,2 ncps/ppbV auf. Sie variieren bei Formaldehyd und Methanol mit einer Standardabweichung von 23 %, bezogen auf den Mittelwert, am stärksten. Bei Formaldehyd liegt die Ursache an der starken Abhängigkeit bei unterschiedlichen Flussraten, bei Methanol an den ausgeprägten Wandeffekten und damit teilweise nicht akkuraten Verdünnungen. Sensitivitäten von 10–18 ncps/ppbV erreichen die Aromaten Benzol, Toluol und *p*-Xylol, sowie α -Pinen (Monoterpen) und DMS. α -Pinen hat bei einer Standardabweichung von 5 % die stabilste Sensitivität, wurde jedoch erst seit Juni 2018 kontinuierlich gemessen. Die weiteren VOCs erreichen Sensitivitäten von 20–28 ncps/ppbV bei Standardabweichungen von 6–7 % des Mittels. Aceton zeigt aufgrund der Optimierung des Instruments auf dieses VOC mit ca. 28 ncps/ppbV die größte Sensitivität.

Tabelle 4.6: Minimum, Mittelwert, Maximum und prozentuale Standardabweichung (Std.) bezogen auf den Mittelwert der Sensitivitäten von 2017–2019. Absolute Sensitivitäten (cps/ppbV) von Fischbeck (2017) wurden zum Vergleich mit $16 \cdot 10^6$ cps H_3O^+ normiert.

VOC	m/z	Sensitivität [ncps/ppbV]				Fischbeck (2017)
		Minimum	Mittelwert	Maximum	Std./Mittelwert [%]	
Formaldehyd	31	5,8	10,0	15,3	23	13,6
Methanol	33	4,9	10,3	14,6	23	14,6
Acetonitril	42	22,2	25,9	30,2	7	34,6
Acetaldehyd	45	20,0	23,8	27,6	7	30,7
Aceton	59	22,1	27,8	31,7	7	35,7
DMS	63	13,9	18,3	20,5	8	23,1
Isopren	69	7,8	11,2	13,1	10	12,5
MVK	71	20,3	25,0	27,6	7	32,6
MEK	73	23,2	25,2	27,7	6	32,6
Benzol	79	11,7	16,5	18,6	8	21,3
Toluol	93	11,9	17,6	19,6	9	22,6
<i>p</i> -Xylol	107	10,7	16,7	19,2	10	23,0
α -Pinen	81 + 137	12,8	13,8	14,9	5	7,3

Die Maximalwerte sind im Vergleich zu den von Fischbeck (2017) ermittelten Sensitivitäten in der Regel etwas kleiner. Eine Ausnahme bilden Formaldehyd, Isopren und α -Pinen. Bei α -Pinen berücksichtigte Fischbeck (2017) vermutlich das Fragment auf m/z 81 nicht, das ca. 30–50 % des Signals ausmacht. Eine Ursache für die geringeren Sensitivitäten im Vergleich zu Fischbeck (2017) kann der große Anteil von Außenluftmessungen in dieser Arbeit sein. Dabei lagern sich in der Ionenquelle schneller Verbrennungsrückstände ab (geringe Mengen der Probenluft diffundieren in die Quelle), was nach längerer Laufzeit zum Rückgang der Sensitivität führen kann. Auch die Umbauten am Instrument und die damit verbundenen Öffnungen des Vakuumsystems können ursächlich sein. Fischbeck (2017) führte die Kalibrierungen durch nachdem das Instrument 4 Wochen mit synthetischer Luft rund um die Uhr in Betrieb und damit in einem optimalen Zustand war. Die Ergebnisse von Fischbeck (2017) können deshalb als maximale Sensitivitäten unter optimalen Bedingungen angesehen werden.

Im Vergleich zu den heutigen, modernen PTR-ToF-MS besitzt das HALO PTR-MS deutlich kleinere Sensitivitäten, da die neuen Instrumente z.B. Fokussierungen des Ionenstrahls in der Driftröhre besitzen und weniger protonierte Ionen verloren gehen (Cappellin et al., 2018). Das VOCUS PTR-TOF der Fa. TOFWERK (Thun, Schweiz) besitzt beispielsweise für Benzol eine absolute Sensitivität von über 5000 cps/ppbV (Lopez-Hilfiker et al., 2019). Die maximale absolute Sensitivität des HALO PTR-MS für Benzol liegt im Vergleich dazu bei ca. 335 cps/ppbV (bei $20 \cdot 10^6$ cps H_3O^+ , April 2019). Nichtsdestotrotz sind die Sensitivitäten des HALO PTR-MS, trotz deutlich kompakterem Aufbau, größtenteils vergleichbar mit anderen PTR-QMS-Systemen (vgl. Yuan et al., 2017, Fig. 1).

4.3.5 Fazit und Ausblick

Verlässliche Kalibrierungen sind für akkurate PTR-MS-Messungen von großer Bedeutung. Das HALO PTR-MS weist grundsätzlich stabile Sensitivitäten für die meisten detektierten VOCs auf, denn mit einer Variation zwischen 5 und 10 % liegen sie im Genauigkeitsbereich von 10 % (siehe Kapitel 4.4.3). Lediglich Formaldehyd und Methanol weisen mit über 20 % eine größere Variation der Sensitivität auf. Sie wird hauptsächlich auf eine unterschiedliche Durchführung der Kalibrierungen zurückgeführt und nur zu einem geringen Anteil auf die Änderung der Sensitivität des Instruments selbst. Weitere Arbeit ist notwendig, um die Verlässlichkeit der Kalibrierungen, besonders für Formaldehyd und Methanol zu verbessern.

Zukünftig sollte, zusätzlich zur Kalibrierung mittels VOC-Gasstandard und dynamischer Verdünnung, eine Permeationsquelle verwendet werden (Brito und Zahn, 2011). Durch diese Quelle permeieren VOCs temperaturabhängig in die Probenluftleitung (zum Beispiel zusammen mit Nullluft). Somit können Kalibrierungen auch während Probenluftmessungen durchgeführt und die Änderung der Sensitivität mit dem Wasserdampfgehalt genauer erfasst werden. Insbesondere für Formaldehyd ist das vorteilhaft, da es in Gaszylindern nicht ausreichend stabil ist (Warneke et al., 2011). Als chemisches „Durchgangsprodukt“ der meisten organischen Reaktionen in der Atmosphäre ist eine akkurate Bestimmung von Formaldehyd besonders wichtig, um photochemische Umwandlungsprozesse besser zu verstehen. Aufgrund der in dieser Arbeit erfolgten, intensiven Charakterisierung ist bei optimaler Durchführung der Kalibrierungen eine akkurate Detektion von Formaldehyd mit dem HALO PTR-MS möglich. Das ist von besonderer Bedeutung, denn akkurate und zeitlich hoch aufgelöste, flugzeuggestützte In-situ-Messungen von Formaldehyd können in der Regel nur von wenigen Einrichtungen durchgeführt werden (Warneke et al., 2011; Cazorla et al., 2015).

Zur schnelleren Stabilisierung des Methanolsignals bei Kalibrierungen kann zukünftig ein leicht angefeuchteter Gasstandard verwendet werden (z.B. $\sim 10\%$ relative Feuchte, siehe auch VOC-Vergleichskampagne Kapitel 5.2.4), der zu einem effizienteren Transport von Methanol durch die Leitungen führt (de Gouw et al., 2003a; Fischbeck, 2017). Die Verwendung von Drosselblenden oder Nadelventilen (Kajos et al., 2015) anstatt von Druckreglern kann die adhäsive Oberfläche weiterhin verkleinern.

Die Kalibrierung mit einem Außenluftstandard (z.B. abgefüllt an einem isoliert gelegenen Observatorium und mit regelmäßiger Vermessung gegen einen VOC-Gasstandard) wäre ebenfalls von Vorteil, da er die komplette „Außenluftmatrix“ enthält und so mögliche

Querempfindlichkeiten berücksichtigen würde. Ebenso geeignet wäre ein niedrig konzentrierter Gasstandard, der nicht mehr verdünnt werden muss. Bei beiden Gasstandards kann auf die MFCs zur Erzeugung einer Verdünnung verzichtet werden, was eine weitere Reduzierung von adhäsiver Oberfläche bedeuteten würde.

Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit von Kalibrierungen sollten sie stets identisch durchgeführt werden. In Tabelle 4.7 ist der Ablauf einer optimalen Kalibrierung angegeben, die mit der programmierbaren Kalibrierungs-Software automatisiert durchgeführt werden kann.

Tabelle 4.7: Empfohlene Einstellungen für den Ablauf einer optimalen Kalibrierung mit anschließender Nullluftmessung zur Bestimmung der Nachweisgrenze (LOD). Angaben der MFCs beziehen sich bei einem Regelbereich von 0 bis 10 V auf einen Maximalfluss von 30 sml/min (Gasstandard) bzw. auf 2500 sml/min (synthetische Luft). Die Konzentrationen der Verdünnung beziehen sich auf Aceton mit einer Gasstandard-Konzentration von 483,4 ppbV.

Uhrzeit	Status	MFC Gasstandard		MFC synthetische Luft		Verdünnung [ppbV]	Art	Dauer [hh:mm:ss]
		Spannung [V]	Fluss [sml/min]	Spannung [V]	Fluss [sml/min]			
08:00	Start						Katalysator	00:15:00
08:15	Spülen	9,9	29,6	4,2	300	43,9	Probe	00:45:00
09:00							Katalysator	00:15:00
09:15	1. Stufe	9,0	27,1	2,0	490	25,4	Probe	01:15:00
10:30							Katalysator	00:15:00
10:45	2. Stufe	5,9	17,7	2,0	490	16,9	Probe	01:15:00
12:00							Katalysator	00:15:00
12:15	3. Stufe	2,8	8,5	2,0	490	8,3	Probe	01:15:00
13:30							Katalysator	00:15:00
13:45	4. Stufe	3,0	8,9	4,2	1060	4,1	Probe	01:15:00
15:00							Katalysator	00:15:00
15:15	5. Stufe	1,8	5,3	4,2	1060	2,4	Probe	01:15:00
16:30	Ende Start LOD	0	0	4,2	1060	0	Katalysator	24:00:00

Die Muster-Kalibrierung besteht aus fünf Verdünnungsstufen mit einem Konzentrationsbereich von 2–44 ppbV (Aceton) und einer Dauer von jeweils 1,5 Stunden, von denen jeweils die ersten 15 Minuten über den Katalysator geleitet werden. Die Nullluftmessungen dienen zur Kontrolle eines konzentrationsunabhängigen Hintergrundsignals. Die erste Verdünnung mit der höchsten Konzentration dient zum Spülen und Sättigen der Leitungen und kann in der Regel bei der Berechnung der Sensitivitäten vernachlässigt werden. Die Durchflussraten der MFCs sollten nicht zu klein gewählt werden (mindestens größer als 10 % des MFC-Wertebereichs), da es sonst zu Wandverlusten kommt. Optimalerweise sollte das Instrument bereits vor der Kalibrierung einige Zeit in Betrieb sein, um Verschmutzungen herauszuspülen und einen optimalen Betrieb der Ionenquelle zu gewährleisten („Einlaufen“ des Instruments). Vor jeder Kalibrierung sollte der Niederdruckbereich der Druckminderer gespült werden (mindestens zweimal Füllen und nach ca. 10 Minuten Ablassen). An eine Kalibrierung kann eine 24-stündige Messung von synthetischer Luft über den Katalysator angeschlossen werden, mit der die Nachweisgrenze bestimmt werden kann (Kapitel 4.4.2). Diese Routine bietet eine optimale Grundlage zur ausführlichen Charakterisierung des HALO PTR-MS und kann ggf. nach Gewinnung neuer Erkenntnisse modifiziert werden.

4.4 Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit

Die Abschätzung von Unsicherheiten ist ein essentieller Teil der Qualitätssicherung von Messungen. Denn erst mit der Angabe von Unsicherheiten besitzen ermittelte Messwerte eine Aussagekraft. Wichtige Gütemaße sind die Präzision, die Nachweisgrenze und die Genauigkeit (Kapitel 2.3.3, Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit). Im Folgenden werden sie für die Messungen des HALO PTR-MS diskutiert.

4.4.1 Präzision

Das Rauschen eines Messsignals setzt sich aus (i) dem Detektorrauschen, (ii) einem gerätespezifischen sowie (iii) atmosphärischen Rauschen zusammen. Ersteres kann durch die Zählstatistik des Ionensignals (Kapitel 2.3.3, Zählraten), alle zusammen (das Gesamtrauschen) approximativ durch eine Filterung des Probenluftsignals ermittelt werden. Je kleiner das Rauschen auf einem Ionensignal, desto präziser ist die Messung und desto kleinere Signale aus Spurengaserhöhungen können vom Rauschen unterschieden werden.

Detektorrauschen

Abbildung 4.16 zeigt am Beispiel von Aceton den Verlauf des Gesamt- und instrumentellen Hintergrundsignals, des hintergrundbereinigten Signals sowie des Detektorrauschens. Als Analyt wurde VOC-freie, synthetische Luft (Qualität 5.0) vermessen.

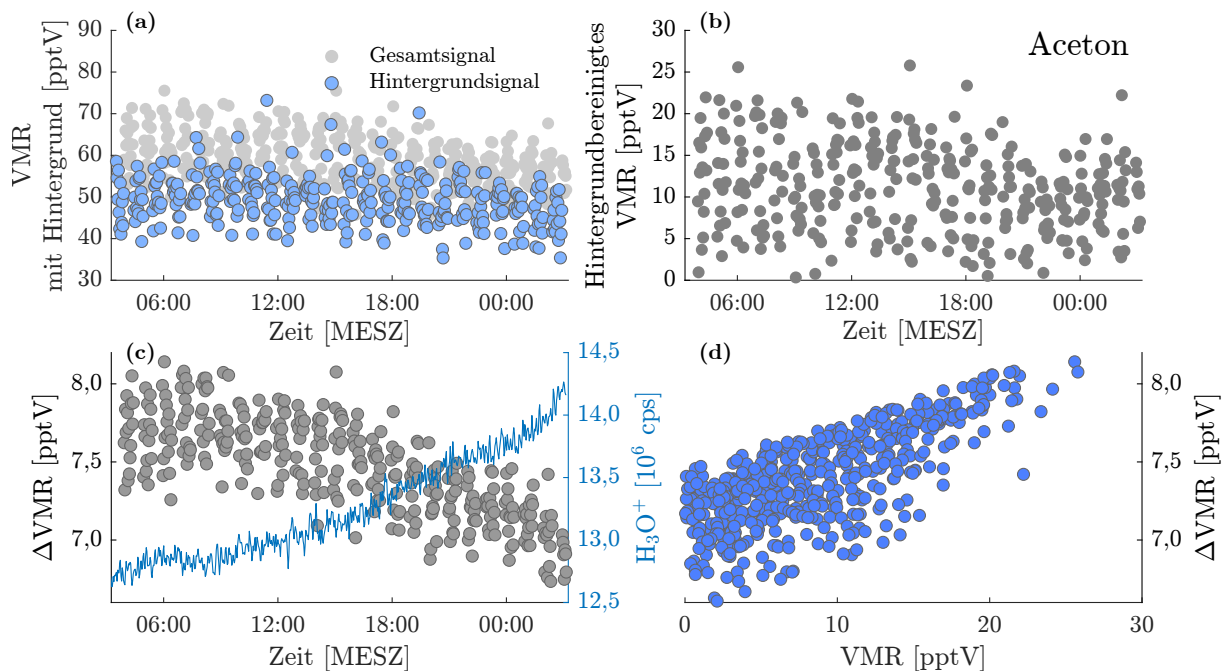


Abbildung 4.16: Konzentration und Detektorrauschen ΔVMR von Aceton ermittelt über eine 24-stündige Messreihe (03.-04.10.2019) von synthetischer Luft. (a) Zeitreihe von Gesamt- und Hintergrundsignal. Für 30 Minuten pro Stunde wurde die Probenluft über den Katalysator geführt (blaue Punkte). (b) Hintergrundbereinigte Konzentration (VMR). (c) Zeitreihe von ΔVMR und dem H_3O^+ -Signal. (d) ΔVMR in Abhängigkeit des VMR.

Die leichte Erhöhung von dem Gesamtsignal gegenüber dem Hintergrundsignal (Abbildung 4.16a,b) kann z. B. von Verunreinigungen im Instrument, den Leitungen oder auch geringfügig aus der synthetischen Luft stammen. Aufgrund des zunehmenden Signals von H_3O^+ nimmt ΔVMR in Abbildung 4.16c ab (vgl. Gleichung 2.34). Bei größerem VMR (größeres i_{GS}) nimmt ΔVMR zu (Abbildung 4.16d).

Gesamtrauschen

Durch Glättung des Probenluftsignals mit einem Savitzky-Golay-Filter (Savitzky und Golay, 1964), kann das Gesamtrauschen als Standardabweichung σ der aus der Glättung resultierenden Residuenverteilung abgeleitet werden (Abbildung 4.17). Der Vorteil des Savitzky-Golay-Filters besteht darin, dass die ursprüngliche Struktur des Signals beibehalten wird und somit das Rauschen separiert werden kann (Acharya et al., 2016). Die Abschätzung des Gesamtrauschens ist besonders für die Ableitung von Quellsignaturen auf Basis von signifikanten Konzentrationsüberschreitungen von Relevanz (Kapitel 6.4).

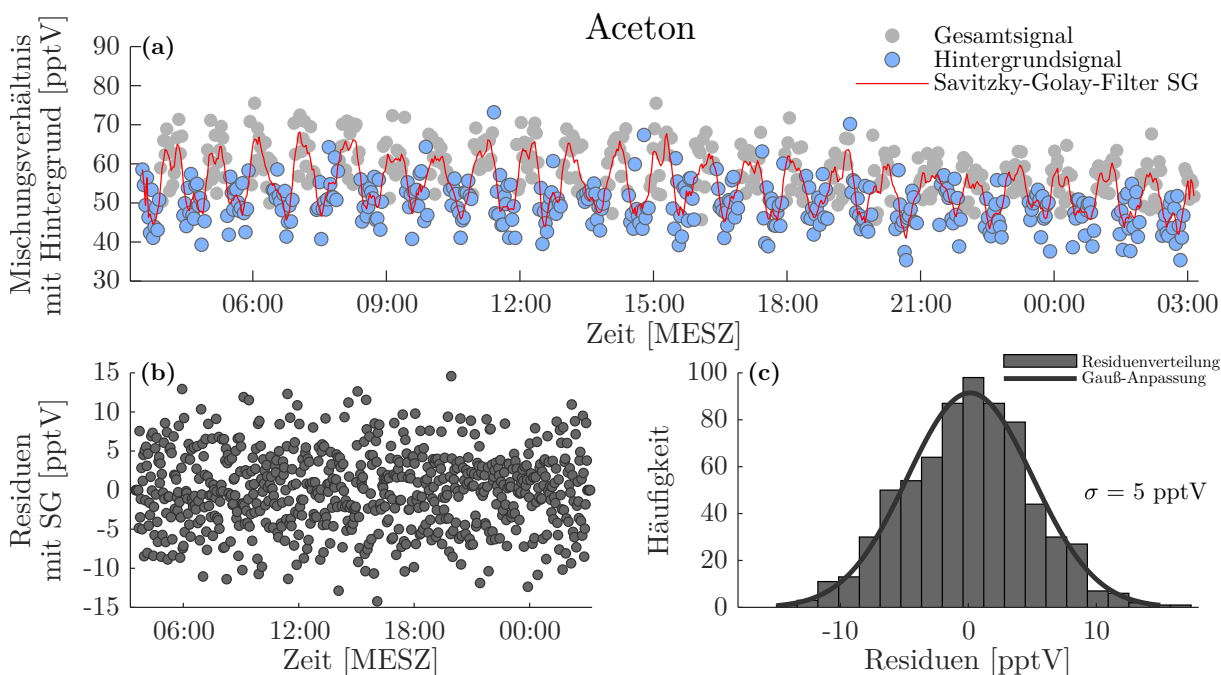


Abbildung 4.17: Bestimmung des Probenlufttrauschens von Aceton mittels Savitzky-Golay-Filter (7. Polynom-Ordnung, Rahmenlänge 9) am 03.10.2019 (siehe Abbildung 4.16). (a) Gesamt- und Hintergrundsignal geglättet mit Savitzky-Golay-Filter. Der oszillierende Verlauf entsteht, da sich Gesamt- und Hintergrundsignal durch Verschmutzungen im Leitungssystem noch geringfügig unterscheiden. (b) Residuen aus Signal minus Savitzky-Golay-Glättung, (c) Residuen-Verteilung und Anpassung einer Gauß-Verteilung. Das Gesamtrauschen für Aceton beträgt hier 5 pptV.

Tabelle 4.8 fasst das mittlere Gesamtrauschen der während der Kampagnen EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien gemessenen VOCs zusammen. Formaldehyd und Methanol zeigen das größte Rauschen. Toluol, MVK, Benzol, Isopren Acetonitril und DMS besitzen hingegen ein relativ kleines Rauschen (5–20 pptV).

Tabelle 4.8: Mittleres Gesamtrauschen der detektierten VOCs während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien. Das Rauschen für einzelne Flüge wurde ermittelt wie in Abbildung 4.17 dargestellt.

VOC	m/z	Gesamtrauschen [pptV]	
		EMeRGe-Europa	EMeRGe-Asien
Formaldehyd	31	87	140
Methanol	33	240	219
Acetonitril	42	13	18
Acetaldehyd	45	44	41
Aceton	59	56	51
DMS	63	19	16
Isopren	69	13	11
MVK	71	-	7
MEK	73	-	19
Benzol	79	10	15
Toluol	93	5	14
C ₈ -Aromaten	107	17	14

4.4.2 Nachweisgrenze

In Abbildung 4.18a ist die Abschätzung der Nachweisgrenze für Aceton anhand von Labormessungen mit synthetischer Luft dargestellt (vgl. Abbildung 4.16). Die Zählraten sind über den dargestellten Zeitraum von 24 Stunden relativ stabil (Abbildung 4.16a), jedoch nimmt das Signal von H_3O^+ zu (Abbildung 4.16c). Aus diesem Grund nimmt die für jede einzelne Messung berechnete Nachweisgrenze als Mischungsverhältnis (Gleichung 2.37) über die Zeit leicht ab (Abbildung 4.18a). Für die Abschätzung der unteren Nachweisgrenze wurden die letzten 6 Stunden der Messung verwendet. Im Allgemeinen sollte für die Mittelung ein über mehrere Stunden stabiles Signal der VOC-freien Probenluft und der Hydroniumionen verwendet werden. Theoretisch hätte diese Messung noch länger durchgeführt werden müssen, bis sich die Signale stabilisiert haben.

Zur Abschätzung der Nachweisgrenze während Flugzeug- und Außenluftmessungen, bei denen nur wenige Nullluftmessungen durchgeführt werden, kann der empirische Ansatz $\Delta\text{VMR}/\text{VMR} = 33\%$ verwendet werden (siehe Kapitel 2.3.3, Präzision, Nachweisgrenze und Genauigkeit). Zur Bestimmung des dabei gesuchten Mischungsverhältnisses VMR, wird das relative Detektorrauschen $\Delta\text{VMR}/\text{VMR} = \Delta\text{VMR}_{\text{rel}}$ gegen das Mischungsverhältnis VMR aufgetragen. Abbildung 4.18b zeigt den Verlauf von relativem Detektorrauschen in Abhängigkeit von VMR. Anders als beim absoluten Rauschen ΔVMR , nimmt $\Delta\text{VMR}_{\text{rel}}$ mit zunehmendem VMR ab. An diese Werte wird eine Kurve angepasst, beschrieben durch die Gleichung

$$\Delta\text{VMR}_{\text{rel}}[\%] = \frac{a\sqrt{\text{VMR} + b}}{\text{VMR}}. \quad (4.7)$$

Gleichung 4.7 wird aus Gleichung 2.22 (Kapitel 2.3.3, Zählraten) durch Division mit VMR abgeleitet, wobei die Konstante a von der Integrationszeit und die Konstante b vom instrumentellen Hintergrundsignal abhängt. Die Nachweisgrenze kann nun durch

Umstellen der Gleichung 4.7 nach VMR (mit $\text{VMR} = \text{LOD}_{\text{fit}}$) berechnet werden:

$$\text{LOD}_{\text{fit}} = \frac{1}{2 \left(\frac{\Delta \text{VMR}_{\text{rel}}}{a} \right)^2} + \sqrt{\frac{1}{4 \left(\frac{\Delta \text{VMR}_{\text{rel}}}{a} \right)^4} + \frac{b}{\left(\frac{\Delta \text{VMR}_{\text{rel}}}{a} \right)^2}} \quad (4.8)$$

Für $\Delta \text{VMR}_{\text{rel}} = 33\%$ ergibt sich die angepasste Nachweisgrenze LOD_{fit} . Abbildung 4.18b zeigt, dass $\text{LOD}(\text{Aceton})_{\text{fit}}$ etwas größer ist als das im Labor ermittelte $\text{LOD}(\text{Aceton})$. Der Grund ist, dass $\Delta \text{VMR}_{\text{rel}} = \Delta \text{VMR}/\text{VMR}$ den Term $\sqrt{i_{GS}(M) + i_{HS}(M)}$ enthält (Gleichung 2.34), der trotz der Messung von synthetischer Luft leicht größer ist als der Term $\sqrt{2 i_{HS}(M)}$ (Gleichung 2.37). Grundsätzlich ist die Bestimmung der Nachweisgrenze mit Gleichung 2.37 deshalb konservativer. Die Berechnung über Gleichung 4.8 dient vor allem zur Kontrolle der Nachweisgrenze während Außenluftmessungen. Durch die Änderung des Hintergrundsignals einiger VOCs bei variierendem Wasserdampfgehalt kann sich die Nachweisgrenze in der Außenluft von den im Labor ermittelten Werten unterscheiden (siehe Beispiel in Anhang C).

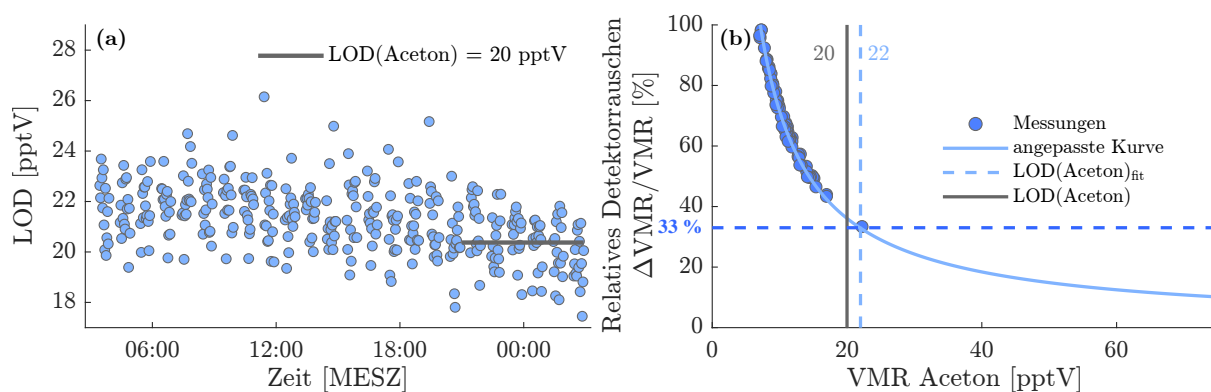


Abbildung 4.18: Abschätzung der Nachweisgrenze (LOD) am Beispiel von Aceton (Sensitivität 29,5 ncps/ppbV) aus einer längeren Messreihe (02.10.19, 13 Uhr bis 04.10.19, 3 Uhr) ermittelt aus über den Katalysator geleiteter, synthetischer Luft. (a) Zeitreihe der Nachweisgrenze basierend auf Gleichung 2.37 und Bildung eines LOD-Mittels für den Zeitraum vom 03.10. 21 Uhr bis 04.10. 03 Uhr. (b) Relatives Detektorrauschen $\Delta \text{VMR}/\text{VMR}$ aufgetragen auf die Konzentration VMR (blaue Punkte) für denselben Zeitraum wie das LOD-Mittel aus (a). Bestimmung der Nachweisgrenze (LOD_{fit}) durch Anpassung einer Funktion an $\Delta \text{VMR}/\text{VMR}$ gegen VMR (blaue Kurve, Gleichung 4.8) mit $\Delta \text{VMR}/\text{VMR} = 33\%$ (blau gestrichelt).

Ergebnisse

In Tabelle 4.9 sind die von 2017 bis 2019 im Labor ermittelten Nachweisgrenzen (Gleichung 2.37) aller detektierten VOCs zusammengefasst. Für die meisten VOCs liegt die Nachweisgrenze bei den letzten Messungen Ende 2019 zwischen 10 und 30 pptV. Lediglich Formaldehyd und Methanol weisen aufgrund ihres höheren instrumentellen Hintergrundsignals und kleineren Sensitivitäten höhere Nachweisgrenzen von 100 bzw. 500 pptV auf. Generell werden die Nachweisgrenzen bei fast allen VOCs bis 2019 kleiner. Die Reduzierung resultiert weniger aus Umbauten am Gerät, sondern aus einer verbesserten Durchführung der Messungen.

Tabelle 4.9: Im Labor bestimmte Nachweisgrenzen (Gleichung 2.34) für die angegebenen Integrationszeiten τ des HALO PTR-MS. Die für die Messungen von EMeRGe-Europa (2017) und EMeRGe-Asien (2018) verwendeten Nachweisgrenzen sind blau markiert. Für die C₈-Aromaten wurde während EMeRGe-Europa LOD_{fit} (Wert in Klammern) des letzten Fluges von EMeRGe-Europa (EU-09) verwendet (siehe Erläuterung im Text). Für alle Messungen, sowohl im Labor als auch bei den Kampagnen, wurden die angegebenen Integrationszeiten τ verwendet. Die Mittelungszeit (letzte Zeile) gibt den Zeitraum von $i_{HS}(M)$ an, der für die Berechnung der Nachweisgrenzen verwendet wurde.

VOC	m/z	τ [s]	2017			2018			2019			
			03.08.	31.08.	29.10.	29.05.	07.06.	14.03.	15.04.	08.08.	05.09.	03.10.
			Nachweisgrenze [pptV]									
Formaldehyd	31	7,2	178	152	175	230	186	223	240	208	140	97
Methanol	33	6,0	799	662	978	586	639	1107	464	882	488	431
Acetonitril	42	4,0	37	28	26	25	22	18	15	26	19	14
Acetaldehyd	45	4,0	147	115	92	79	72	51	36	79	49	34
Aceton	59	5,0	65	54	51	39	28	25	23	35	24	21
DMS	63	6,0	27	23	22	25	15	15	23	18	16	13
Isopren	69	6,0	49	38	45	51	25	24	23	29	25	21
MVK	71	6,0				23	13	12	12	15	12	10
MEK	73	6,0				26	18	15	19	20	16	15
Benzol	79	7,2	29	28	18	25	15	13	15	17	16	13
Toluol	93	7,2	20	19	15	28	17	16	33	22	14	12
C ₈ -Aromaten	107	5,0	139 (70)	188	110	37	23	22	57	34	26	31
Monoterpene	137	10,0						19	22	26	23	20
Mittelungszeit [h]			0,9	2,9	5,6	6,0	6,0	6,1	5,4	6,0	6,0	5,3

Im Jahr 2017 und 2018 wurden die Messungen teilweise noch mit einer langen PFA-Zuleitung der synthetischen Luft, unterschiedlich langen bzw. zu kurzen Messzyklen über den Katalysator und zu kurzer Betriebszeit vor der Messung durchgeführt. Das führt z. B. bei Methanol zu relativ großen Schwankungen der Nachweisgrenze. Durch die frühzeitige Inbetriebnahme von ein bis 2 Tagen vor der Messung und mit bereits über den Katalysator laufender synthetischer Luft, sowie kurzen und silanisierten Edelstahlleitungen vom Gaszylinder zum Einlass des HALO PTR-MS, konnten Störsignale durch Verschmutzungen reduziert werden. Der Vergleich mit der Ende 2016 durchgeführten Charakterisierung von Fischbeck (2017) in Tabelle 4.10 zeigt, dass der optimierte Mess-Aufbau zur Abschätzung von 1,5- bis 2-mal niedrigeren Nachweisgrenzen führte. Das bedeutet, dass die am 03.10.2019 abgeschätzten Werte die untere Nachweisgrenze des HALO PTR-MS repräsentieren.

Bei den C₈-Aromaten wurde ab 2018 eine zusätzliche Reduktion erreicht, nachdem die Kartusche des T-Filters hinter dem Katalysator ausgetauscht wurde (siehe Kapitel 3.2.1). Sie zeigten 2017 eine unverhältnismäßig hohe Nachweisgrenze bei trockener synthetischer Luft im Vergleich zu der bei feuchter Probenluft während EMeRGe ermittelten Nachweisgrenze. Deshalb wurde für die C₈-Aromaten während EMeRGe-Europa (2017) die Nachweisgrenze LOD_{fit} (70 pptV), ermittelt aus den Messungen des letzten Fluges von EMeRGe-Europa (EU-09), verwendet.

Tabelle 4.10: Vergleich der am 3. Oktober 2019 ermittelten Nachweisgrenzen (LOD, in pptV) mit Ergebnissen von Fischbeck (2017) aus Messungen von Ende 2016. Die in dieser Arbeit ermittelten Nachweisgrenzen LOD_O mit den VOC-spezifisch verwendeten Integrationszeiten τ_O wurden mit einem Korrekturfaktor von $\sqrt{\tau_O/5\text{s}}$ auf eine einheitliche Integrationszeit τ_5 von 5 Sekunden angepasst (LOD_5). Fischbeck (2017) verwendete zur Berechnung nur das einfache instrumentelle Hintergrundsignal $i_{HS}(M)$. Zur Vergleichbarkeit wurden die von Fischbeck (2017) angegebenen Werte (LOD_{1H}) durch den Korrekturfaktor von $\sqrt{2}$ auf das zweifache Hintergrundsignal $2i_{HS}(M)$ angepasst (Gleichung 2.37, LOD_{2H}). Vergleichbar sind die fett markierten LODs.

VOC	m/z	τ_O [s]	03.10.2019		Fischbeck (2017) 19.11.2016	
			LOD_O	LOD_5	LOD_{1H}	LOD_{2H}
Formaldehyd	31	7,2	97	116	170	240
Methanol	33	6,0	431	472	353	499
Acetonitril	42	4,0	14	13	15	21
Acetaldehyd	45	4,0	34	30	42	59
Aceton	59	5,0	21	21	27	38
DMS	63	6,0	13	14	18	25
Isopren	69	6,0	21	23	32	45
MVK	71	6,0	10	11	14	20
MEK	73	6,0	15	16	19	27
Benzol	79	7,2	13	16	19	27
Toluol	93	7,2	12	14	18	25
C ₈ -Aromaten	107	5,0	31	31	33	47
Monoterpene	137	10,0	20	28	48	68

4.4.3 Genauigkeit

Die Genauigkeit beschreibt die Diskrepanz (engl. *offset*) der Messungen zum wahren Ausgangswert und wird als Unsicherheitsbereich in Prozent angegeben. In diese Größe gehen systematische Abweichungen und Unsicherheiten in der Linearität und Stabilität des Messsystems ein. Sie setzt sich beim HALO PTR-MS VOC-spezifisch aus folgenden Unsicherheiten zusammen:

- Unsicherheit der ermittelten Sensitivitäten durch die Williamson-York-Regression, in die die Unsicherheiten der Verdünnung des VOC-Gasstandards durch die MFCs eingehen (synthetische Luft, 2500 sml/min: $\pm 1\%$ der vollen Skala; Kalibriergas, 30 sml/min: $\pm 0,1\%$ der vollen Skala und $\pm 0,5\%$ Messwert) sowie der Standardfehler der gemittelten Zählraten ($\sigma_{\text{Mittel}}/\sqrt{n}$),
- Unsicherheit in den Konzentrationen des abgefüllten Kampagnen-Gasstandards für Formaldehyd (ca. 3,3%) und Methanol (ca. 4,5%),
- Unsicherheit aus der Berechnung des X_R -Faktors (Kapitel 2.3.3 und Abschnitt 4.1.1, Williamson-York-Regression), ca. 2–3%,
- Unsicherheit des wasserdampfbedingten Korrekturfaktors der Sensitivität für Formaldehyd (ca. 6–9%), ermittelt aus einer Worst-Case-Analyse der Faktoren a , b und c aus Gleichung 4.5 (Abschnitt 4.3.2) und
- Unsicherheit des VOC-Gasstandards (Apel-Riemer) von 5%.

Als Referenz für die Vermessung von Außenluft sind die Genauigkeiten der HALO PTR-MS-Messungen während EMeRGe (Europa und Asien) sowie der Vergleichskampagne in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

Tabelle 4.11: Genauigkeiten der HALO PTR-MS-Messungen während EMeRGe-Europa (Flug 9), EMeRGe-Asien (Flug 14, DMS: Flug 6) und der Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne. Die angegebenen Genauigkeiten sind repräsentativ für die jeweiligen gesamten Kampagnenteile.

VOC	m/z	Genauigkeit [%]		
		EMeRGe-Europa Juli 2017	EMeRGe-Asien März/April 2018	SbS-Kampagne Juni 2018
Formaldehyd	31	18	25	25
Methanol	33	11	11	21
Acetonitril	42	9	7	6
Acetaldehyd	45	8	9	6
Aceton	59	9	9	6
DMS	63	8	8	6
Isopren	69	9	8	6
MVK+MACR	71	-	9	6
MEK	73	-	7	6
Benzol	79	9	8	6
Toluol	93	9	8	6
C ₈ -Aromaten	107	8	8	6
Monoterpene	81 + 137	-	-	6

Für fast alle VOCs liegt die Unsicherheit unter 10%. Lediglich die Formaldehyd-Messung ist mit bis zu 25% aufgrund der wasserdampfbedingten Korrekturen ungenauer. Im Vergleich zur Kampagne EMeRGe zeigt Methanol während der VOC-Vergleichskampagne ebenfalls eine höhere Unsicherheit von 21%. Ursächlich dafür sind die zeitlich kürzeren Kalibrierungen mit nur einer Verdünnungsstufe, bei denen sich das Signal noch nicht ausreichend stabilisiert hat und das instrumentelle Hintergrundsignal berücksichtigt werden muss.

Insgesamt besitzen die VOC-Messungen des HALO PTR-MS eine hohe Genauigkeit und erreichen bzw. unterschreiten die in der Literatur angegebenen Werte von 20–27% (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017).

4.5 Zusammenfassung

Die mehrjährige Betriebszeit des HALO PTR-MS, bei der eine Vielzahl von Labor- und Kampagnenmessungen durchgeführt wurden, ermöglichte eine ausführliche Langzeitcharakterisierung des Instruments. Es wurden die Reagenzionen als Leistungsindikatoren betrachtet, die instrumentellen Hintergrundsignale einzelner VOCs und die durchgeführten Kalibrierungen mit den resultierenden Sensitivitäten analysiert sowie die Qualität der Messungen anhand von Nachweisgrenze und Genauigkeit beurteilt.

Das Signal der Hydroniumionen H_3O^+ erreicht Zählraten von $3\text{--}20 \cdot 10^6$ cps (Median ca. $12,5 \cdot 10^6$ cps) und ist vergleichbar zu Werten in der Literatur (de Gouw et al., 2003a;

Haase, 2010; Malásková et al., 2019). Das Signal-Verhältnis von erstem Wassercluster zu Hydroniumionen ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$) erreicht Werte von 3 % bei geringem und bis zu 60 % bei erhöhtem Wasserdampfgehalt der Probenluft. Die Signale der parasitären Ionen NO^+ und O_2^+ bewegen sich überwiegend unterhalb der geforderten 3 % (bezogen auf das Zählraten-Verhältnis zu H_3O^+), wodurch unerwünschte Reaktionen mit VOCs minimiert werden.

Die instrumentellen Hintergrundsignale der meisten VOCs haben einen stabilen Verlauf. Insgesamt bewegen sich die normierten Zählraten der VOC-spezifischen Hintergrundsignale im einstelligen (Acetonitril, Isopren, MVK, Benzol, Toluol, C₈-Aromaten, Monoterpene), zweistelligen (Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, DMS) sowie dreistelligen (Methanol, MEK) Bereich und sind vergleichbar zu Literaturangaben (de Gouw et al., 2003a; Warneke et al., 2007; Taipale et al., 2008; Mikoviny et al., 2010). Aufgrund der Wasserabsaugung in der ISDR, zeigen einige instrumentelle Hintergrundsignale von z. B. Formaldehyd und Methanol eine Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt in der Probenluft. Diese Abhängigkeit kann durch VOC-spezifische Anpassungsfunktionen zwischen temporär gemessenen Hintergrundsignalen und dem ersten Wassercluster für die Gesamtmessung berücksichtigt werden.

Regelmäßige Kalibrierungen wurden mittels dynamischer Verdünnung eines VOC-Gasstandards durchgeführt. Zur Gewährleistung von identisch und benutzerunabhängig durchführbaren Kalibrierungen wurde Ende 2018 vom Autor eine programmierbare Kalibrierungs-Routine in die Steuerungs-Software des HALO PTR-MS implementiert. Zusätzlich wurden Leitungslängen und -querschnitte der Kalibrierungs-Einheit verkleinert und durch inerte, silanisierte Edelstahlleitungen ersetzt. Die ermittelten Sensitivitäten liegen in einem Bereich von 10–30 ncps/ppbV (absolut 100–500 cps/ppbV) und damit trotz des sehr kompakten Aufbaus in einer ähnlichen Größenordnung wie andere PTR-QMS-Systeme (Yuan et al., 2017). Jedoch sind sie deutlich kleiner als die von PTR-ToF-Systemen, die mittlerweile absolute Sensitivitäten von weit über 10000 cps/ppbV erreichen.

Mit dem HALO PTR-MS können niedrige Konzentrationen bis in den unteren pptV-Bereich detektiert werden. Für die meisten VOCs liegt die Nachweisgrenze zwischen 10 und 30 pptV. Lediglich Formaldehyd und Methanol weisen aufgrund ihres höheren instrumentellen Hintergrundsignals und kleineren Sensitivitäten höhere Nachweisgrenzen von 100 bzw. 500 pptV auf. Zur Abschätzung von verlässlichen und vergleichbaren Nachweisgrenzen ist, wie bei den Kalibrierungen, eine konsistente Durchführung der Labormessungen in regelmäßigen Abständen notwendig. Diese kann bspw. über die programmierbare Kalibrierungs-Routine ablaufen.

Die Messungen des HALO PTR-MS besitzen eine hohe Genauigkeit mit Messunsicherheiten von unter 10 % (Formaldehyd und Methanol < 25 %). Sie unterschreiten die Literaturangaben von 20–27 % (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017) teilweise deutlich.

Zur Erhaltung und Verbesserung des derzeitigen Zustands sind weitere Arbeiten notwendig. Einige der identifizierten Probleme, wie unzuverlässige Sensitivitäten oder erhöhte instrumentelle Hintergrundsignale, gehen vermutlich auf Memoryeffekte von diversen mit der Probe in Kontakt stehenden Oberflächen zurück. Die Verwendung von niedrig konzen-

4 Langzeitcharakterisierung des HALO PTR-MS

trierten VOC-Gasstandards, die den Gebrauch von MFCs überflüssig machen, sowie die Verwendung von Drosselblenden oder Nadelventilen anstatt von Druckminderern können adhäsive Oberflächen reduzieren. In der Flussbox des Instruments selbst können Schlauchmaterialien und -verbinder überprüft und optimiert werden. Besonders der Partikelfilter hinter dem Katalysator steht im Verdacht das instrumentelle Hintergrundsignal mehrerer VOCs negativ zu beeinflussen und sollte entfernt oder durch eine andere Filtertechnik ersetzt werden. Grundsätzlich sollten regelmäßige Kalibrierungen mit ausreichend hohen Flussraten bei der Verdünnungserzeugung durchgeführt werden und regelmäßige Vergleiche mit anderen VOC-Messsystemen stattfinden.

Insgesamt betrachtet, ist das HALO PTR-MS ein außerordentlich wertvolles Instrument zur akkuraten Messung von VOCs, das niedrige instrumentelle Hintergrundsignale, ausreichend hohe Sensitivitäten und niedrige Nachweisgrenzen besitzt. Hervorzuheben ist, dass insbesondere die in der PTR-Massenspektrometrie herausfordernde Messung und Prozessierung des Formaldehyd-Signals während dieser Arbeit deutlich verbessert werden konnte.

5 Das HALO PTR-MS im Vergleich zu anderen VOC-Messsystemen

5.1 Einleitung

Die Ionen-Molekül-Reaktionen in der Driftröhre sind von mehreren internen Parametern abhängig, die die Qualität der Messungen beeinflussen können. Das sind z. B. die Ionen- und H₂O-Konzentration aus der Ionenquelle und deren Einlass-Geschwindigkeit, die Beschleunigungsspannungen von Ionenquelle bis zum Quadrupol-MS, aber auch der Wasserdampfgehalt der Probenluft. Hinzu kommen externe Randbedingungen, wie die Qualität von VOC-Gasstandards und die Interaktionen der Probenluft mit verbauten Materialien. Durch eine regelmäßige Evaluierung der Messungen können Probleme identifiziert und die Datenqualität sichergestellt werden. Dafür eignen sich sowohl interne Analysen (Kapitel 4), als auch die Durchführung von externen Vergleichen mit anderen VOC-Messsystemen.

In etablierten Messnetzen gehören regelmäßige Vergleiche von Instrumenten zu den Qualitätssicherungsmaßnahmen, um die Vergleichbarkeit von Messungen innerhalb eines Netzwerks zu gewährleisten. Nur dann lassen sich robuste Aussagen über räumliche und zeitliche Änderungen in der Atmosphäre treffen (World Meteorological Organization, 2023). Ein Messvergleich kann z. B. über den Austausch von Standardgasgemischen erfolgen, die von Labor zu Labor geschickt werden (Round-Robin-Test) oder über direkte Vergleichsmessungen, bei der alle Instrumente gleichzeitig an einem Ort messen (Side-by-Side Vergleich).

Im Zuge der ACTRIS Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018 auf dem Observatorium Hohenpeißenberg des DWD wurden Vergleichsmessungen von Probenluft mit unterschiedlicher Zusammensetzung zwischen dem HALO PTR-MS und verschiedenen VOC-Messsystemen durchgeführt. Zusätzlich erfolgte die Vermessung mehrerer VOC-Gasstandards zur Überprüfung deren Vergleichbarkeit. Diese Vergleiche ermöglichen die Bewertung der HALO PTR-MS-Messungen und erlauben die Anbindung der flugzeuggestützten Messungen an Bodenmessnetze. Während der Flugzeugkampagne EMeRGe konnten ebenfalls die Formaldehyd- und Benzol-Messungen mit zwei anderen Messsystemen verglichen werden. Dieses Kapitel geht auf die zweite Fragestellung der Arbeit ein:

F2 Welche VOCs können mit dem HALO PTR-MS verlässlich detektiert und quantifiziert werden und bei welchen VOCs treten Probleme auf?

Es ist folgendermaßen strukturiert: In Abschnitt 5.2 wird die Vergleichskampagne vorgestellt und werden die Ergebnisse von Gasstandard-Vergleichen, Verdünnungsexperimenten und Außenluftmessungen diskutiert. Anschließend wird in Abschnitt 5.3 der Vergleich von Formaldehyd- und Benzol-Messungen während EMeRGe präsentiert. Abschließend werden die Ergebnisse in Abschnitt 5.4 in einem Fazit zusammengefasst.

5.2 Die Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne

Die VOC-Vergleichskampagne fand vom 15. bis zum 29. Juni 2018 (15 Tage) am Observatorium Hohenpeißenberg (HPB) des DWD statt. Das HPB eignet sich hervorragend für eine Vergleichskampagne, da es als GAW-Station die nötige Infrastruktur besitzt, um mehrere Instrumente simultan an einer gemeinsamen Sammelleitung zu betreiben. Weiterhin weist das HPB auf dem Hohen Peißenberg (988 m ü. NN) im Süden von Bayern eine relativ isolierte Lage außerhalb der Reichweite von starken anthropogenen Quellen auf, wodurch Messungen von atmosphärischen Hintergrund-Konzentrationen der VOCs durchgeführt werden können. An der Kampagne beteiligten sich sechs Einrichtungen mit insgesamt 10 Instrumenten (Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: An der VOC-Vergleichskampagne beteiligte Institute und Instrumente. Vollständige Bezeichnungen sind im Abkürzungsverzeichnis gelistet.

Institut		Sitz	Instrumente
Empa	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt	Dübendorf, Schweiz	GC-FID
IMT	Institut Mines-Télécom	Lille, Frankreich	TD-GC-FID (OVOC) TD-GC-FID (BVOC) DNPH + HPLC-UV
DWD	Deutscher Wetterdienst	Hohenpeißenberg, Deutschland	GC-MS (OVOC) GC-FID (OVOC) GC-FID (BVOC)
UU	Universität Utrecht	Utrecht, Niederlande	PTR-ToF-MS
KIT IMK-IFU	Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Meteorologie und Klimaforschung Institut für Atmosphärische Umweltforschung Karlsruher Institut für Technologie	Garmisch-Partenkirchen, Deutschland	PTR-QMS
KIT IMK-ASF	Institut für Meteorologie und Klimaforschung Atmosphärische Spurengase und Fernerkundung	Karlsruhe, Deutschland	PTR-QMS

Für den Vergleich mit dem HALO PTR-MS wurden Messungen der Empa, des IMT und des DWD herangezogen. Die Daten wurden von Matthias Hill, Stefan Reimann, Stéphane Sauvage bzw. Anja Claude zur Verfügung gestellt. Das PTR-ToF-MS der Universität Utrecht lieferte aufgrund eines defekten Bauteils keine verwertbaren Messungen. Bei dem PTR-QMS des KIT IMK-IFU mussten mehrere Komponenten (u. a. Driftröhre) getauscht werden, da auch hier Probleme auftraten. Das führte zu großen Diskrepanzen vieler VOC-Signale, weshalb dieses Instrument für den Vergleich ebenfalls nicht berücksichtigt wird.

5.2.1 Aufbau

Alle Instrumente wurden an eine Sammelleitung (1" PFA) angeschlossen (Abbildung 5.1, blau), die sich über mehrere Etagen erstreckte. Von der Messplattform auf dem Dach des Gebäudes wurde Außenluft angesaugt und mit einer Flussrate von 90 sl/min in die Sammelleitung eingespeist (Abbildung 5.2). Auf der 4. Etage erfolgte die Einleitung von Nullluft, verdünntem Prüfgas und/oder Wasserdampf mit einer Flussrate von 50 sl/min. Das HALO PTR-MS befand sich ebenfalls auf der 4. Etage und belegte den ersten Ausgang der Sammelleitung (Abbildung 5.1 und 5.2).

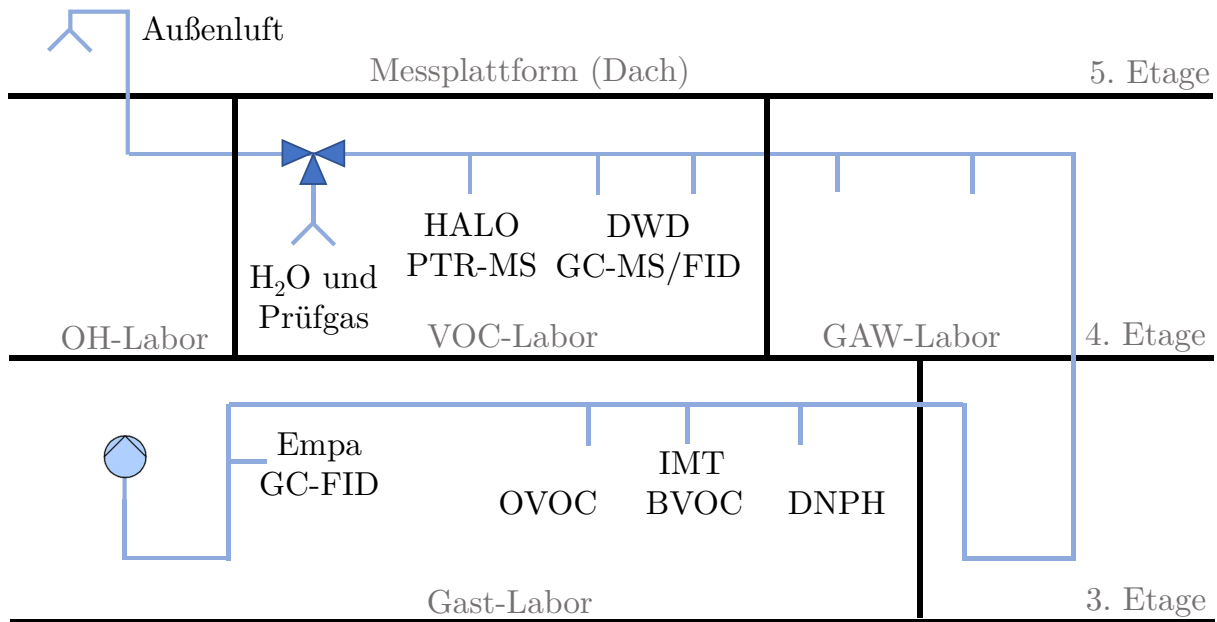


Abbildung 5.1: Anschlusschema der Instrumente an die Sammelleitung (blau) während der VOC-Vergleichskampagne am Observatorium Hohenpeißenberg im Juni 2018.

Für den Anschluss des HALO PTR-MS an die Sammelleitung wurde eine silanisierte Edelstahlleitung (1/8") mit einer Länge von 3 Metern verwendet. Die Verweilzeit vom Außenlufteinlass bis zum Anschluss an die Sammelleitung betrug für das HALO PTR-MS ca. 2 Sekunden, für das am Ende der Sammelleitung angeschlossene Empa GC-FID ca. 10 Sekunden. Aufgrund der langen Probenahmedauer von GCs kann dieser zeitliche Unterschied beim Vergleich der Messungen jedoch vernachlässigt werden. Am Einlass des HALO PTR-MS konnte mittels 3-Wege-Ventil zwischen der Sammelleitung und der Kalibrierungs-Einheit gewechselt werden (siehe Kapitel 3.2.3). Um die Kalibrierungszeit und damit die Nicht-Vermessung der Sammelleitung so gering wie möglich zu halten, wurden Kalibrierungen lediglich mit einer Verdünnungsstufe von 1 ppbV durchgeführt. Das HALO PTR-MS wurde mit den gleichen Einstellungen wie während der Kampagne EMerGe-Asien betrieben (Tabelle B.1 im Anhang B).

5.2.2 Ablauf

Zum Test des Ansprechverhaltens der Instrumente bei unterschiedlicher Probenluft (Konzentrationshöhe, auftretende zeitliche Konzentrationsänderungen, Stabilität, Querempfindlichkeiten) wurden verschiedene Experimente auf der Sammelleitung durchgeführt. Den größten Anteil machte die Messung von Außenluft aus (ca. 10 Tage, Abbildung 5.3, hellblau). Während ca. 4 Tagen wurden Verdünnungsexperimente mit drei unterschiedlichen VOC-Gasstandards durchgeführt (Abbildung 5.3, himmelblau). Zwischen diesen Experimenten wurde Nullluft über die Sammelleitung geführt (Abbildung 5.3, grau). Zusätzlich zu den Messungen auf der Sammelleitung wurde das HALO PTR-MS zu Beginn und Ende, sowie für kurze Zeitabschnitte während der Kampagne kalibriert (Abbildung 5.3, orange). Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Vermessung von verschiedenen VOC-Gasstandards mit

5 Das HALO PTR-MS im Vergleich zu anderen VOC-Messsystemen

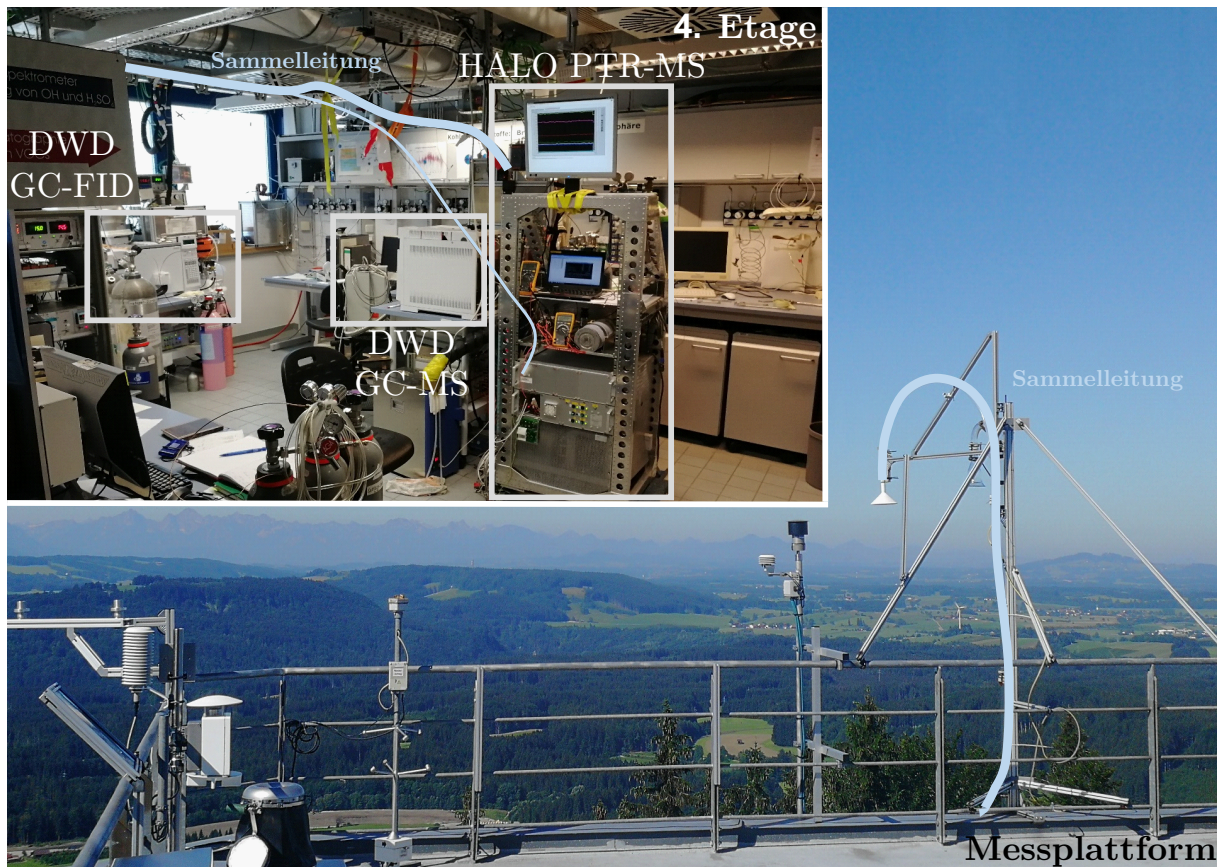


Abbildung 5.2: Messplattform auf dem Dach des HPB mit Außenlufteinlass und 4. Etage mit HALO PTR-MS und DWD GCs.

dem HALO PTR-MS zur Überprüfung deren Vergleichbarkeit (Abbildung 5.3, dunkelrot).

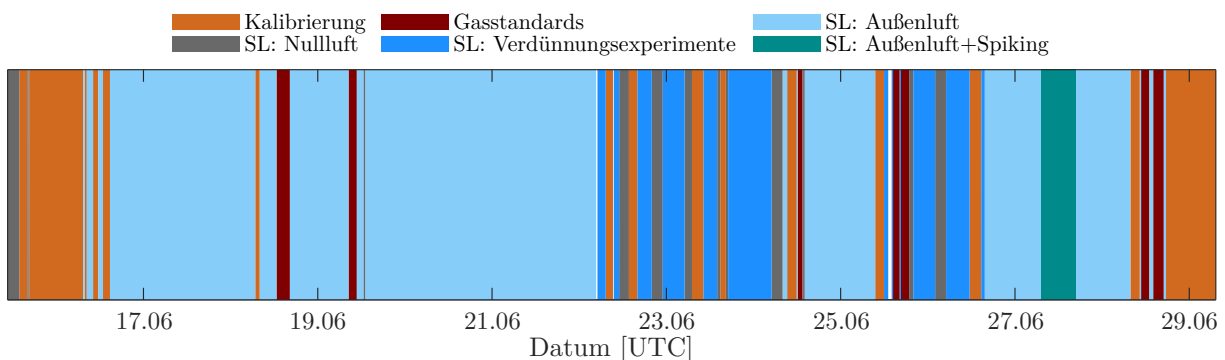


Abbildung 5.3: Ablauf der VOC-Vergleichskampagne vom 15.–29. Juni 2018. Während der Kalibrierungen und der Vermessung von VOC-Gasstandards war das HALO PTR-MS nicht an die Sammelleitung (SL) angeschlossen. Außenluft wurde für ungefähr 10 Tage vermessen, die Verdünnungsexperimente wurden während 4 Tagen durchgeführt.

Bei dem Vergleich der Messungen zwischen dem HALO PTR-MS und den GCs müssen sowohl die unterschiedlich langen Integrationszeiten als auch die integrative Messung einiger VOCs auf einer Molekülmasse beachtet werden. In Tabelle 5.2 sind die Integrations- und Probenahmezeiten der Instrumente, die vergleichbaren VOCs und die jeweilige, protonierte

Massenzahl m/z angegeben. Auf m/z 93, m/z 107 und m/z 137 werden mit dem HALO PTR-MS jeweils mehrere VOCs detektiert, die nicht voneinander unterschieden werden können. Dementsprechend wird für diese Molekülmassen gegen die Summe der jeweiligen GC-Messungen verglichen. Für die direkte Vergleichbarkeit wurden die Messungen des HALO PTR-MS abschließend auf die Integrationszeiten der GCs gemittelt.

Tabelle 5.2: Vergleichbare VOCs während der Vergleichskampagne. Massen m/z , auf denen via PTR-MS mehrere VOCs detektiert werden, wird gegen die Summe der GC-Messungen verglichen.

		KIT HALO PTR-MS	Empa GC-FID	DWD GC-FID/MS OVOC	DWD GC-FID/MS BVOC	OVOC	IMT BVOC	DNPB
Auflösung		1,5 min	2 h	1,5 h	1 h	1,5 h	1,5 h	3 h
Integrationszeit		7–9 s		20 min	20 min			
VOC	m/z							
Formaldehyd	31	x						x
Methanol	33	x	x	x		x		
Acetonitril	42	x		x				
Acetaldehyd	45	x	x	x		x		x
Aceton	59	x	x	x	x	x		
Isopren	69	x	x	x	x	x	x	
MVK+MACR	71	x		x	x	x	x	x
MEK	73	x	x	x	x		x	
Benzol	79	x	x	x	x	x		
Toluol	93	x	x	x	x	x	Toluol <i>p</i> -Cymol	
C ₈ -Aromaten	107	x			<i>o</i> -Xylol <i>m</i> -Xylol <i>p</i> -Xylol Ethylbenzol	<i>o</i> -Xylol <i>m</i> -Xylol <i>p</i> -Xylol Ethylbenzol		
Summe der Monoterpene	81 + 137	x	α -Pinen		α -Pinen α -Terpinen β -Pinen Campher Eucalyptol γ -Terpinen Limonen Myrcen Terpinolen 3-Caren Sabinen α -Phellandren β -Phellandren α -Thujen	α -Pinen	α -Pinen β -Pinen Campher Eucalyptol Limonen Myrcen	

Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Vergleichsexperimente diskutiert. Zu Beginn wird auf die Vergleichbarkeit der VOC-Gasstandards eingegangen (Abschnitt 5.2.3). Anschließend werden die Verdünnungsexperimente (Abschnitt 5.2.4) und die Außenluftmessungen (Abschnitt 5.2.5) auf der Sammelleitung verglichen und diskutiert.

5.2.3 Vergleich von VOC-Gasstandards

Die VOC-Gasstandards aller Teilnehmer wurden mit dem HALO PTR-MS gegeneinander vermessen und auf Vergleichbarkeit geprüft. Dafür müssen keine absoluten Konzentrationen

bestimmt werden, sondern es ist ausreichend, die Hintergrundsignalbereinigten PTR-MS-Zählraten pro VOC und Gasstandard zu ermitteln. Durch den Vergleich der Verhältnisse der Herstellerangaben zweier Gasstandards (pro VOC) zum Verhältnis der gemessenen Zählraten lässt sich abschätzen, ob eine Abweichung vorliegt. Sind die Verhältnisse (innerhalb der Fehlertoleranz) gleich, kann man davon ausgehen, dass die angegebenen Konzentrationen der Hersteller noch gültig sind und beide Gasstandards die gleichen Skalen aufweisen. Andernfalls entsprechen die Konzentrationen (eines oder beider Gasstandards) nicht mehr den Herstellerangaben. Durch die Verwendung von mindestens drei verschiedenen Gasstandards kann zudem die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige, ähnliche zeitliche Konzentrationsänderung bei zwei Gasstandards und damit das Nicht-Erkennen einer Veränderung verringert werden.

An dieser Stelle wird angemerkt, dass Gasflaschen verschiedener Hersteller aufgrund der Referenzierung auf spezifische Mutter-Gasflaschen oder einen unterschiedlichen Laboraufbau ggf. unterschiedliche Skalen aufweisen können (A. Claude, persönliche Mitteilung). Besonders bei VOCs mit signifikanten Oberflächeneffekten (z. B. Methanol) ist selbst mit gravimetrischen Methoden ein perfektes Einmessen der Konzentrationen schwierig, weshalb sich die Skalen von metrischen Instituten unter Umständen nicht miteinander vergleichen.

Während der Vergleichskampagne wurden sechs VOC-Gasstandards direkt vermessen, sowie zwei über das Verdünnungsexperiment einbezogen. Alle verwendeten VOC-Gasstandards und Angaben zu ihrer Charakterisierung sind in Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Tabelle 5.3: Übersicht der vermessenen VOC-Gasstandards. NIST – National Institute of Standards and Technology (Maryland, USA), NPL – National Physical Laboratory (Großbritannien), AR – Apel-Riemer (Kalifornien, USA), VSL – Nationales Institut für Metrologie (Niederlande), MT – Monoterpene, HC – Kohlenwasserstoffe, V – verwendet für Verdünnungsexperimente, OVOC – oxygenierte VOCs, BVOC – biogene VOCs. Genaue Inhaltsangaben der VOC-Gasstandards sind im Anhang (Tabellen D.1–D.7) sowie Tabelle 3.1 (KIT) aufgelistet.

Standard	Hauptinhalt	Hersteller	Eigentümer	Zylinder	Zertifizierung	Unsicherheit	VMR
NIST-MT	MT	NIST	KIT IMK-IFU	APE1135915	unbekannt	1 %	2 ppbV
NPL-MT	MT	NPL	NPL	D612094R2	2018	2–5 %	2 ppbV
NPL-HC	HC	NPL	KIT IMK-IFU	D641904	Januar 2011	2 %	1 ppbV
NPL-V	OVOC	NPL	DWD	A404	2012	5 %	5000 ppbV
UU	OVOC+BVOC	AR	UU	CC502781	April 2016	5 %	1000 ppbV
VSL	OVOC	VSL	DWD	1218266	Juni 2018	3–10 %	100 ppbV
VSL-V	OVOC	VSL	DWD	1218267	2018	2–5 %	1000 ppbV
KIT	OVOC+BVOC	AR	KIT IMK-ASF	CC505408	Juni 2016	5 %	500 ppbV

Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 zeigen die Ergebnisse der Gasstandard-Vergleiche als relative Abweichungen zwischen dem Verhältnis der Zählraten zweier Gasstandards und dem Verhältnis ihrer vom Hersteller angegebenen Konzentrationen (bezogen auf das Verhältnis der von den Herstellern angegebenen Konzentrationen). Insgesamt liegen die meisten VOCs der betrachteten Gasstandards innerhalb der Fehlertoleranz (grün in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5). Lediglich MVK+MACR (m/z 71) weicht bei dem Vergleich der Gasstandards von UU zu KIT, UU zu VSL und VSL-V zu VSL ab, sowie Acetaldehyd (m/z 45) bei den Gasstandards UU zu KIT, UU zu VSL, NPL-V zu VSL und NPL-V zu VSL-V (rot in Abbildung 5.4).

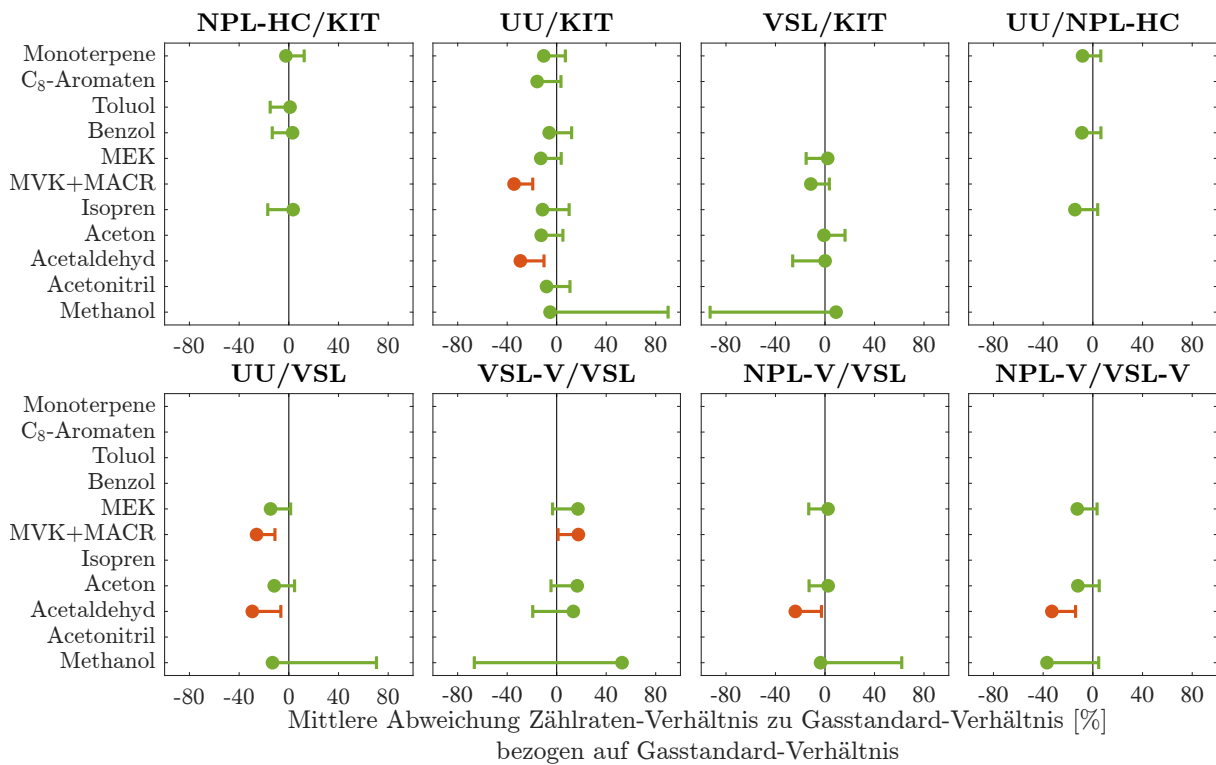


Abbildung 5.4: Vergleich der vermessenen VOC-Gasstandards (Tabelle 5.3). Dargestellt sind mittlere relative Abweichungen [%] von dem Verhältnis der PTR-MS-Zählraten zweier Gasstandards und dem Verhältnis ihrer vom Hersteller angegebenen Konzentrationen (bezogen auf das Verhältnis der von den Herstellern angegebenen Konzentrationen). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur in Richtung von 0% Abweichung dargestellt. Grün: Verhältnisse innerhalb der Fehlertoleranz, Rot: Verhältnisse außerhalb der Fehlertoleranz. Bei UU wurde das enthaltene MBO (2-Methyl-3-buten-2-ol) auf m/z 69 zusammen mit Isopren berücksichtigt (Ruuskanen et al., 2009). Abschätzung der Fehlertoleranz erfolgte mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung.

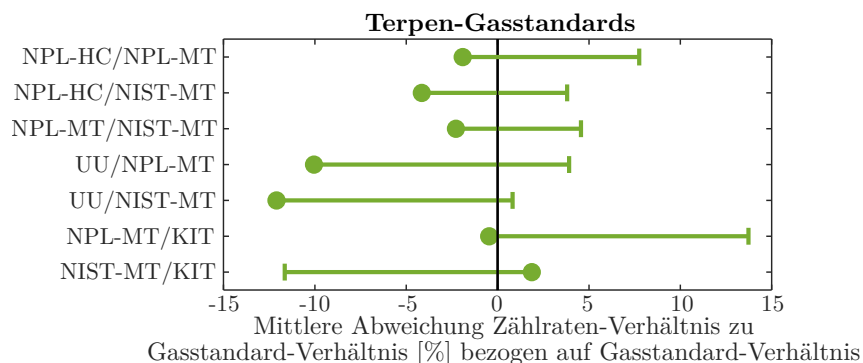


Abbildung 5.5: Wie Abbildung 5.4, nur für VOC-Gasstandards, die Monoterpene (m/z 137) enthalten.

Unter der Annahme einer unwahrscheinlichen Konzentrationsänderung im neuen VSL-Gasstandard (Zertifizierung im Juni 2018) wird geschlussfolgert, dass MVK+MACR und

Acetaldehyd im Gasstandard UU sowie Acetaldehyd im NPL-V höchstwahrscheinlich nicht den angegebenen Konzentrationen entsprechen. Die Abweichung von MVK+MACR zwischen VSL-V und VSL kann auch auf eine Konzentrationsänderung zurückzuführen sein, wird aber aufgrund der kürzlichen Zertifizierung beider Zylinder (2018) als nicht sehr wahrscheinlich angesehen. Eine mögliche Ursache kann hier die Verdünnungsherstellung des hochkonzentrierten VSL-V sein. Die Unterschiede zwischen NPL-V zu VSL/VSL-V sowie UU zu VSL könnten auch auf unterschiedliche Skalen der Hersteller zurückgeführt werden. Jedoch zeigt UU im Vergleich zu KIT die gleiche Abweichung wie zu VSL, weshalb eine Konzentrationsänderung in UU eher anzunehmen ist, da KIT und UU beide von Apel-Riemer hergestellt wurden. Bei dem Vergleich der Monoterpen-Gasstandards (Abbildung 5.5) stimmen alle Konzentrationen im Bereich der Fehlertoleranz überein.

Fazit

Der zur Kalibrierung des HALO PTR-MS verwendete VOC-Gasstandard (KIT) vergleicht sich innerhalb der Unsicherheiten mit den anderen Standards. Zudem enthält er die zertifizierten Konzentrationen. Für *p*-Xylol (C_8 -Aromaten), Toluol und Acetonitril wurde nur zwischen zwei Gasstandards verglichen, die aber trotz unterschiedlichen Herstellern und unterschiedlichen Flaschentypen übereinstimmten. Die im KIT-Gasstandard enthaltenen VOCs Formaldehyd und DMS waren nicht in den anderen Gasstandards enthalten und konnten nicht verglichen werden.

5.2.4 Verdünnungsexperimente

Mit Hilfe von Verdünnungsexperimenten lässt sich ermitteln, welches Ansprechverhalten die Instrumente in Bezug auf zeitliche Konzentrationsänderungen, Stabilität und Querempfindlichkeiten in einer einfachen Probenluft-Matrix mit definierten VOC-Mischungsverhältnissen zeigen. Es wurden drei hochkonzentrierte Gasstandards (Tabelle 5.4), die mehrere VOCs enthalten, mit synthetischer Luft über MFCs auf unterschiedliche Mischungsverhältnisse verdünnt und an alle Instrumente über die Sammelleitung verteilt.

Vom 22.–24.06.2018 wurde der Gasstandard NPL-V auf 5000 bzw. 2500 pptV verdünnt (MEK), daran anschließend der Gasstandard VSL-V auf ca. 900, 600, 400 und 80 pptV. Abschließend wurde vom 25.–26.06.2018 ein vom IMT hergestellter, jedoch nicht zertifizierter Kanister auf 750, 100, 400, 50 und 1500 pptV (Isopren) verdünnt. Alle Verdünnungen wurden ca. 6 Stunden über die Sammelleitung zur Verfügung gestellt. Die relative Feuchte wurde auf 13 % reguliert. Die Unsicherheit der Verdünnungen wird auf 5 % geschätzt.

Abbildung 5.6 zeigt die Zeitreihen von Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, MVK+MACR und MEK des HALO PTR-MS sowie der GCs während der ersten zwei Verdünnungsexperimente mit den Gasstandards NPL-V und VSL-V. Größtenteils stimmen die Messungen des HALO PTR-MS (schwarz) mit der Soll-Konzentration auf der Sammelleitung (blau) überein. Lediglich die Methanol-Konzentrationen des HALO PTR-MS sind für beide Gasstandards deutlich höher als die Soll-Konzentration. Jedoch zeigen auch die meisten GCs höhere Methanol-Konzentrationen. Hingegen weist Acetaldehyd im Vergleich zur Soll-Konzentration bei der NPL-V-Verdünnung (hellblau) geringere Konzentrationen auf, MVK+MACR teilweise bei der VSL-V-Verdünnung (himmelblau).

Tabelle 5.4: Verwendete VOC-Gasstandards (Konzentration in ppbV) für die Verdünnungsexperimente auf der Sammelleitung. Abkürzungen und Informationen zu NPL-V und VSL-V, siehe Tabelle 5.3. Der IMT-Kanister wurde durch das Institut Mines-Télécom für die Messung von Monoterpenen hergestellt. Es handelt sich dabei um keinen zertifizierten Gasstandard.

VOC	NPL-V		VSL-V		IMT-Kanister	
	VOC	VMR	VOC	VMR	VOC	VMR
Methanol	4990		Methanol	1230	Isopren	11,40
Ethanol	5080		Ethanol	1050	Toluol	20,70
Aceton	4990		Aceton	879	α -Pinen	9,06
Acetonitril	5040		Acetaldehyd	1000	Campher	13,28
Acetaldehyd	5000		MEK	1000	<i>p</i> -Myrcen	6,13
MEK	4950		MVK	1000	β -Pinen	4,95
Hexan	4910		MACR	1000	2-Caren	7,28
			n-Hexan	1000	3-Caren	6,94
			Propan	1031	<i>p</i> -Cymol	9,28
					Limonen	8,11
					Terpinolen	7,21
					1,8-Cineol	3,29
					Linalool	3,41
					Nopinon	3,44

Die Zeitreihen der Messungen von Isopren, Toluol und der Summe der Monoterpene aus dem dritten Verdünnungsexperiment sind in Abbildung 5.7 dargestellt. Bis auf einige Verdünnungsstufen, stimmen die Messungen des HALO PTR-MS größtenteils mit den Konzentrationen auf der Sammelleitung (grün) überein. Jedoch zeigen die gemessenen Toluol- und Monoterpen-Konzentrationen aller Instrumente eine zeitliche Änderung, was an einer instabilen Konzentration auf der Sammelleitung liegen kann und durch den Verlauf der berechneten Werte (grün) nicht wiedergegeben wird.

Die mittleren relativen Abweichungen zwischen den HALO PTR-MS-Messungen und dem Sollwert auf der Sammelleitung (Abbildung 5.8g) bestätigen die aus den Zeitreihen abgeleiteten Ergebnisse. Obwohl die Methanol-Messungen des HALO PTR-MS, des Empa GC-FID und des DWD GC-MS OVOC von der Soll-Konzentration abweichen (Abbildung 5.8a–f), zeigen sie untereinander eine sehr gute Übereinstimmung. Der Gasstandardvergleich in Abschnitt 5.2.3 ergab, dass eine Änderung der Methanol-Konzentration in NPL-V und VSL-V theoretisch ausgeschlossen werden kann. Das bedeutet, dass entweder alle drei Instrumente die gleiche Abweichung zeigen (10–50%), oder sich die Methanol-Konzentration in den Verdünnungen nicht equilibriert hat. Die Acetaldehyd-Konzentrationen des HALO PTR-MS sind im Mittel um 25% niedriger als die Soll-Konzentration der NPL-V-Verdünnung (Abbildung 5.8g), allerdings zeigen sie innerhalb der Fehlertoleranz ebenfalls eine Übereinstimmung zum Empa GC-FID und IMT OVOC (Abbildung 5.6 und 5.8a,e). Der Gasstandardvergleich hatte für Acetaldehyd im NPL-V ergeben, dass die Konzentration vermutlich nicht mehr den Herstellerangaben entspricht. Deshalb kann eine fehlerhafte Soll-Konzentration auf der Sammelleitung ursächlich für die Abweichungen sein.

Bei den Verdünnungen des IMT-Kanisters ergeben sich im Mittel lediglich für Isopren zu hohe gemessene Konzentrationen des HALO PTR-MS (Abbildung 5.8g). Sie stimmen jedoch sehr gut mit den GCs überein. Ursache der Abweichung kann eine nicht stabile

Isopren-Konzentration im IMT-Kanister sein. Auch die Toluol-Messungen stimmen trotz der zeitlichen Änderung bei allen Instrumenten sehr gut überein.

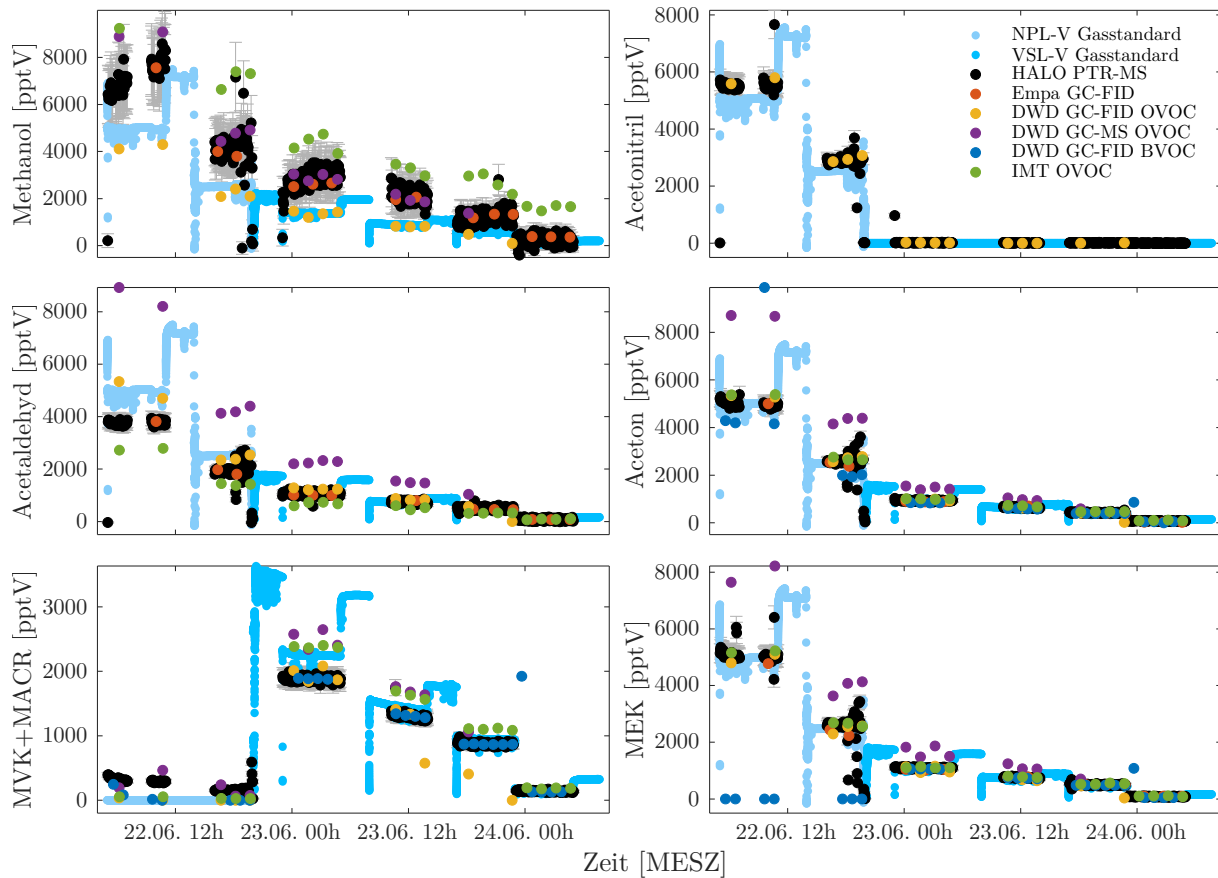


Abbildung 5.6: Zeitreihen der zwei Verdünnungsexperimente (22.–24.06.2018) mit den Gasstandards NPL-V und VSL-V (Sollwert der Sammelleitung in hellblau bzw. himmelblau) sowie HALO PTR-MS- und GC-Messungen.

Im Mittel zeigt die Monoterpen-Messung des HALO PTR-MS zum Sollwert auf der Sammelleitung keine Abweichung (Abbildung 5.8g), allerdings hat sich die Konzentration auf der Sammelleitung nicht bei allen Verdünnungen equilibriert (vgl. Abbildung 5.7). Im Vergleich zum DWD GC-FID BVOC zeigt das HALO PTR-MS $\sim 25\%$ höhere Monoterpen-Konzentrationen (Abbildung 5.8d). Allerdings detektiert das GC BVOC nur 8 der 11 im IMT-Kanister enthaltenen Monoterpene. Die anderen GCs detektieren noch weniger BVOCs (Tabelle 5.2), weshalb ein Vergleich mit ihnen nicht sinnvoll ist. Trotz der nicht idealen Bedingungen kann angenommen werden, dass das HALO PTR-MS die Summe der Monoterpene akkurat detektieren kann. Für zuverlässigere Aussagen müsste das Experiment mit zertifiziertem Standard, ohne zeitliche Änderung der Konzentrationen und mit der Detektion von allen enthaltenen Monoterpenen durch die GCs wiederholt werden.

Fazit

Die Verdünnungsexperimente haben gezeigt, dass das HALO PTR-MS unterschiedlich hohe Konzentrationsstufen für die meisten VOCs akkurat detektieren kann. Die Messungen des HALO PTR-MS stimmen dabei überwiegend mit denen des Empa GC-FID, des DWD GC-FID OVOC und BVOC sowie des IMT OVOC und IMT BVOC überein.

5.2 Die Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne

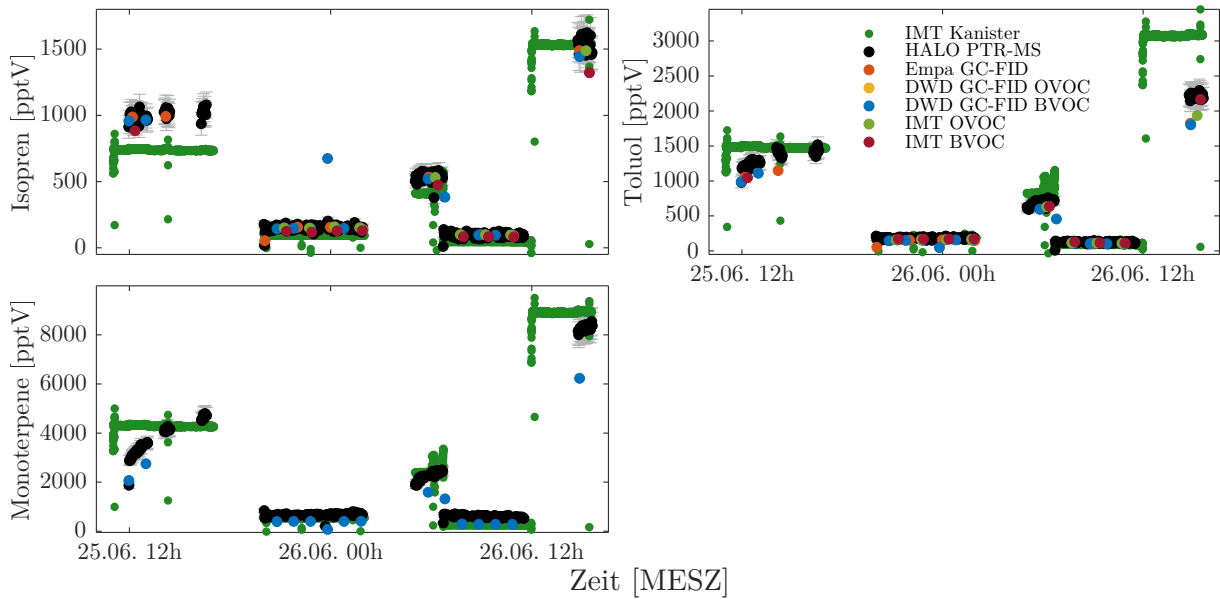


Abbildung 5.7: Zeitreihen des dritten Verdünnungsexperimentes (25.–26.06.2018) mit IMT-Kanister (Sollwert der Sammelleitung in grün) sowie HALO PTR-MS- und GC-Messungen.

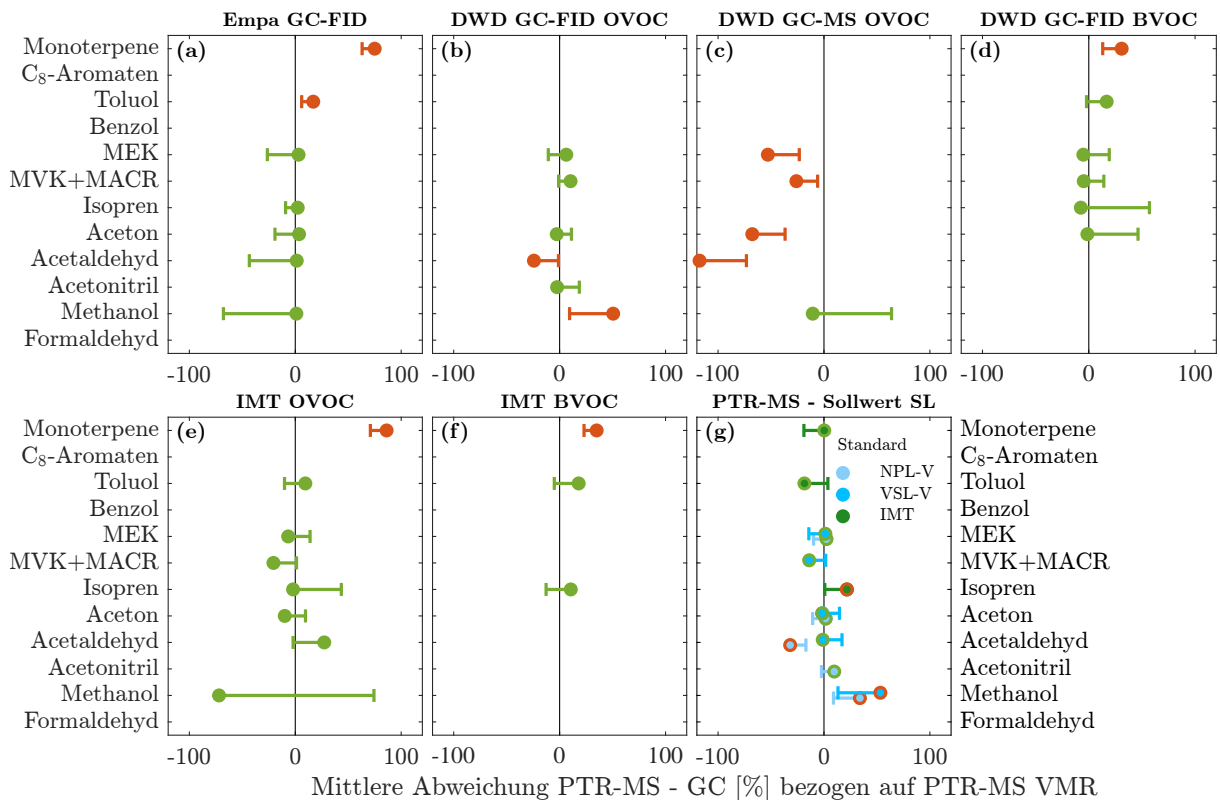


Abbildung 5.8: Mittlere relative Abweichung [%] zwischen HALO PTR-MS und GCs (a–f) sowie von HALO PTR-MS zum berechneten Sollwert der Verdünnung auf der Sammelleitung SL (g), bezogen auf das Mischungsverhältnis (VMR) des HALO PTR-MS. Grün: Abweichung innerhalb der Fehlertoleranz. Rot: Abweichung außerhalb der Fehlertoleranz. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur in Richtung von 0 % Abweichung dargestellt.

5.2.5 Außenluftmessungen

Die Luft in der Atmosphäre weist eine sehr komplexe Spurengas-Matrix auf und enthält eine Vielzahl von organischen Verbindungen, deren Detektion durch die enthaltene Feuchtigkeit sowohl für PTR-MS als auch für GC-Systeme besonders herausfordernd ist. In Abbildung 5.9 sind neben den Zeitreihen von 12 vergleichbaren VOCs zusätzlich O₃, als Indikator für aktive Photochemie, sowie meteorologische Größen dargestellt.

Dem Vergleich der VOC-Messungen wird an dieser Stelle zum besseren Verständnis der Konzentrationsverläufe eine kurze Analyse der meteorologischen Situation vorangestellt. Der erste Teil der Außenluftmessungen war geprägt durch einen Ausläufer des Azorenhochs, der warme Luftmassen mit Temperaturen zwischen 15 und 25 °C nach Mitteleuropa lenkte, was zu einer erhöhten photochemischen Aktivität und höheren Konzentrationen der VOCs führte. Die Höchsttemperaturen wurden am 20. und 21. Juni erreicht (mit gleichzeitigen hohen O₃-Konzentrationen und den höchsten VOC-Konzentrationen) und fielen nach dem Durchzug eines Tiefdruckgebietes auf Werte unter 15 °C ab. Die zweite Hälfte war durch den Einfluss einer Keilvorderseite (Hochdruck) geprägt, durch die Mitteleuropa relativ kühle Luftmassen mit Temperaturen zwischen 10 und 15 °C aus Nordeuropa erreichten, was die photochemische Aktivität und damit die Konzentrationen der meisten VOCs im Vergleich zum ersten Teil verringerte.

Beim Vergleich der Außenluftmessungen zwischen HALO PTR-MS und GCs in Abbildung 5.9 fällt auf, dass das HALO PTR-MS für einige VOCs wie den Aromaten, MEK, Isopren und Formaldehyd höhere Konzentration detektiert. Das wird ebenfalls aus den mittleren relativen Abweichungen des HALO PTR-MS zu den GCs in Abbildung 5.10 deutlich, die für die genannten VOCs im Bereich von 10–50 % liegen. Durch die integrative Messung des HALO PTR-MS auf einzelnen Molekülmassen kommt es besonders in bodennahen Luftmassen vermehrt zu Interferenzen von nicht quantifizierten, kurzlebigen organischen Substanzen und damit zu einem höheren Signal als bei den GC-Messungen.

Auf m/z 93 (Toluol) können z. B. einige Monoterpene fragmentieren (α -Pinen, β -Pinen, jeweils 7%, de Gouw et al., 2003a), was basierend auf den Messungen des DWD GC-FID BVOC ca. 5–10 pptV entspricht und ca. 5–10 % der Abweichung erklären würde. Bei dem Vergleich der C₈-Aromaten auf m/z 107 wurde bei den GC-Messungen die Summe aus den Xylol-Isomeren (*o*-, *m*-, und *p*-) sowie Ethylbenzol berücksichtigt. Jedoch kann das von den GCs nicht detektierte Benzaldehyd ebenfalls zu m/z 107 beitragen (de Gouw et al., 2003a; de Gouw und Warneke, 2007) und ein Grund für die Abweichungen sein. Auch auf m/z 79 (Benzol) können Fragmente von Ethylbenzol und Propyl-Benzolen (*iso*-, *n*-) auftreten, besonders wenn die Driftröhre, wie beim HALO PTR-MS, mit hoher Energie ($E/N \sim 140$ Td) betrieben wird (de Gouw et al., 2003a;c; de Gouw und Warneke, 2007). Auf m/z 73 (MEK) können Butanal (de Gouw und Warneke, 2007) und Methylglyoxal (de Gouw et al., 2003a) fragmentieren. Zusätzlich ist das instrumentelle Hintergrundsignal von MEK sehr stark von der Luftfeuchte abhängig, was zu einer Überschätzung des Messsignals führen kann. Zu m/z 69 (Isopren) können weitere biogene Verbindungen wie 2-Methyl-3-Buten-2-ol (MBO), 2- und 3-Methylbutanal sowie 1-Penten-3-ol beitragen (de Gouw und Warneke, 2007).

5.2 Die Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne

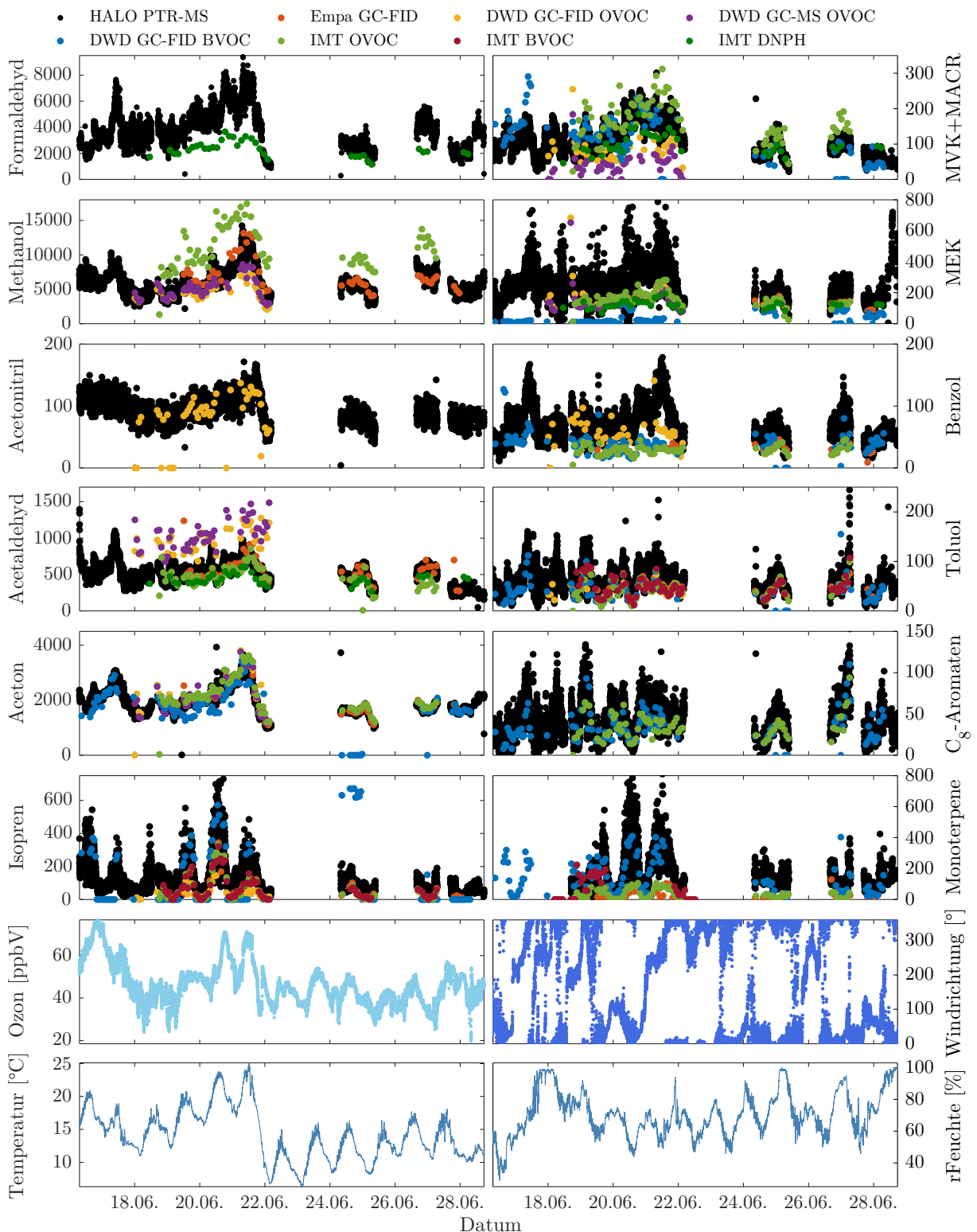


Abbildung 5.9: Zeitreihen aller vergleichbaren VOCs (Konzentrationen in pptV) während der Außenluftmessungen der VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018. Zusätzlich sind Ozon-Konzentration, Windrichtung, Temperatur und relative Feuchte angegeben.

Des Weiteren ist bei Messungen am HPB aufgrund der Nähe zu biogenen Quellen zu erwarten, dass für Isopren und die Monoterpene die Luft noch nicht gut durchmischt ist. Das heißt, dass das HALO PTR-MS kurzfristige Schwankungen mit teils hohen Konzentrationen detektiert, die die GCs aufgrund der langen Probenahmezeiten von 15–20 Minuten zeitlich nicht auflösen können. Eine exakte Konzentrationsbestimmung einzelner VOCs in Bodennähe ist mittels PTR-QMS nur möglich, wenn auftretende Interferenzen bekannt sind und berücksichtigt werden. Die Abweichung bei Formaldehyd hat hingegen eine andere Ursache und wird nachfolgend detaillierter betrachtet.

Die Außenluftmessungen der übrigen VOCs (Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, MVK+MACR und die Summe der Monoterpene) stimmen bei Betrachtung der mittleren relativen Abweichungen von HALO PTR-MS zu den GCs (Abbildung 5.10) im Bereich der Fehlertoleranz größtenteils überein. Die GCs des DWD für OVOCs scheinen Acetaldehyd jedoch zu überschätzen (vgl. Abbildung 5.9). Für den Vergleich der Monoterpen-Messungen wird ausschließlich das DWD GC-FID BVOC herangezogen (mit sehr guter Übereinstimmung), da es die meisten Monoterpene detektiert.

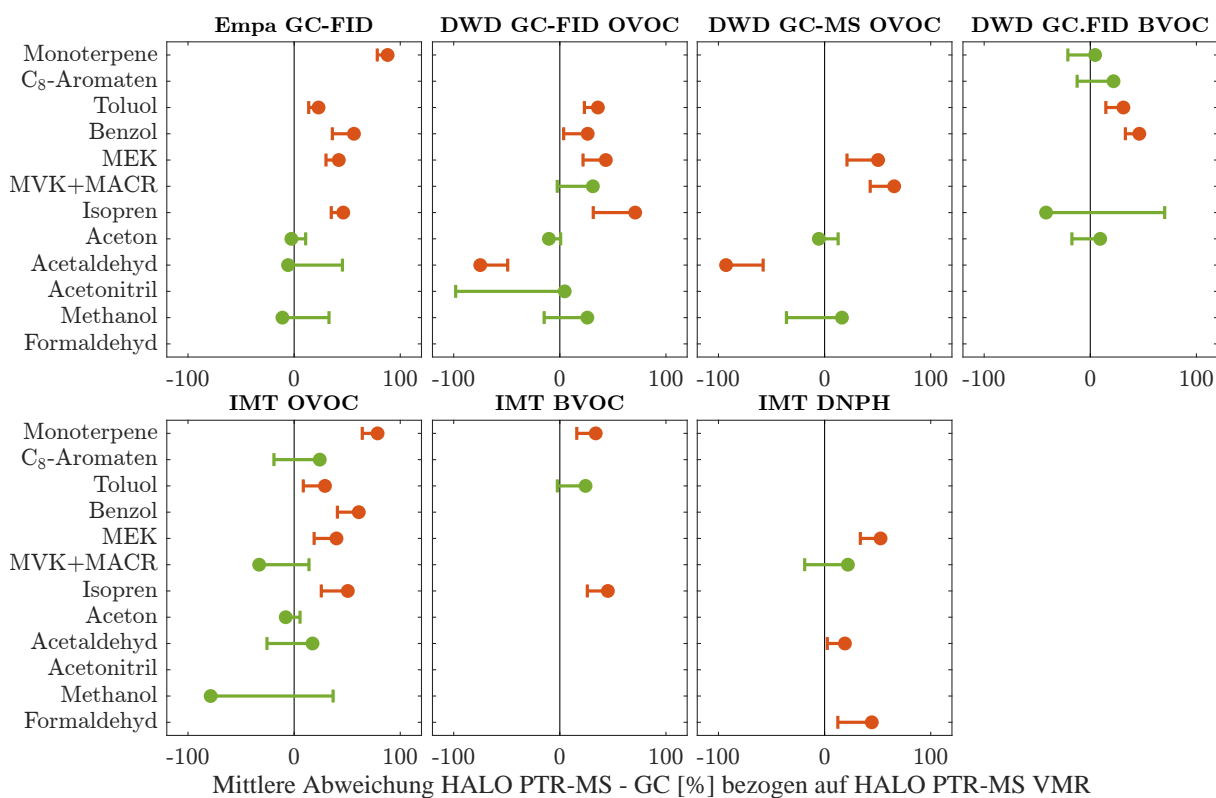


Abbildung 5.10: Mittlere relative Abweichungen [%] zwischen HALO PTR-MS und GCs bezogen auf das Mischungsverhältnis (VMR) des HALO PTR-MS für alle vergleichbaren VOCs. Grün: Abweichung innerhalb der Fehlertoleranz. Rot: Abweichung außerhalb der Fehlertoleranz. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur in Richtung von 0 % Abweichung dargestellt.

Korrektur der Sensitivität für Formaldehyd

Bei Formaldehyd wird die Abweichung auf eine nicht korrekt ermittelte Sensitivität zurückgeführt (siehe Kapitel 4.3.4). Abbildung 5.11a und b zeigen, dass sich die Formaldehyd-

Messungen des HALO PTR-MS und des IMT DNPH um den Faktor 2 unterscheiden. Für das in Abbildung 5.11a dargestellte Formaldehyd-Signal des HALO PTR-MS wurden sowohl das wasserdampfabhängige, instrumentelle Hintergrundsignal als auch die wasserdampfabhängige Korrektur der Sensitivität berücksichtigt. Jedoch wird vermutet, dass die unter trockenen Bedingungen ermittelte Sensitivität bei einer Vielzahl von Kalibrierungen mit zu kleinen Flussraten aufgrund von Wandeffekten zu gering ist (siehe Kapitel 4.3.1).

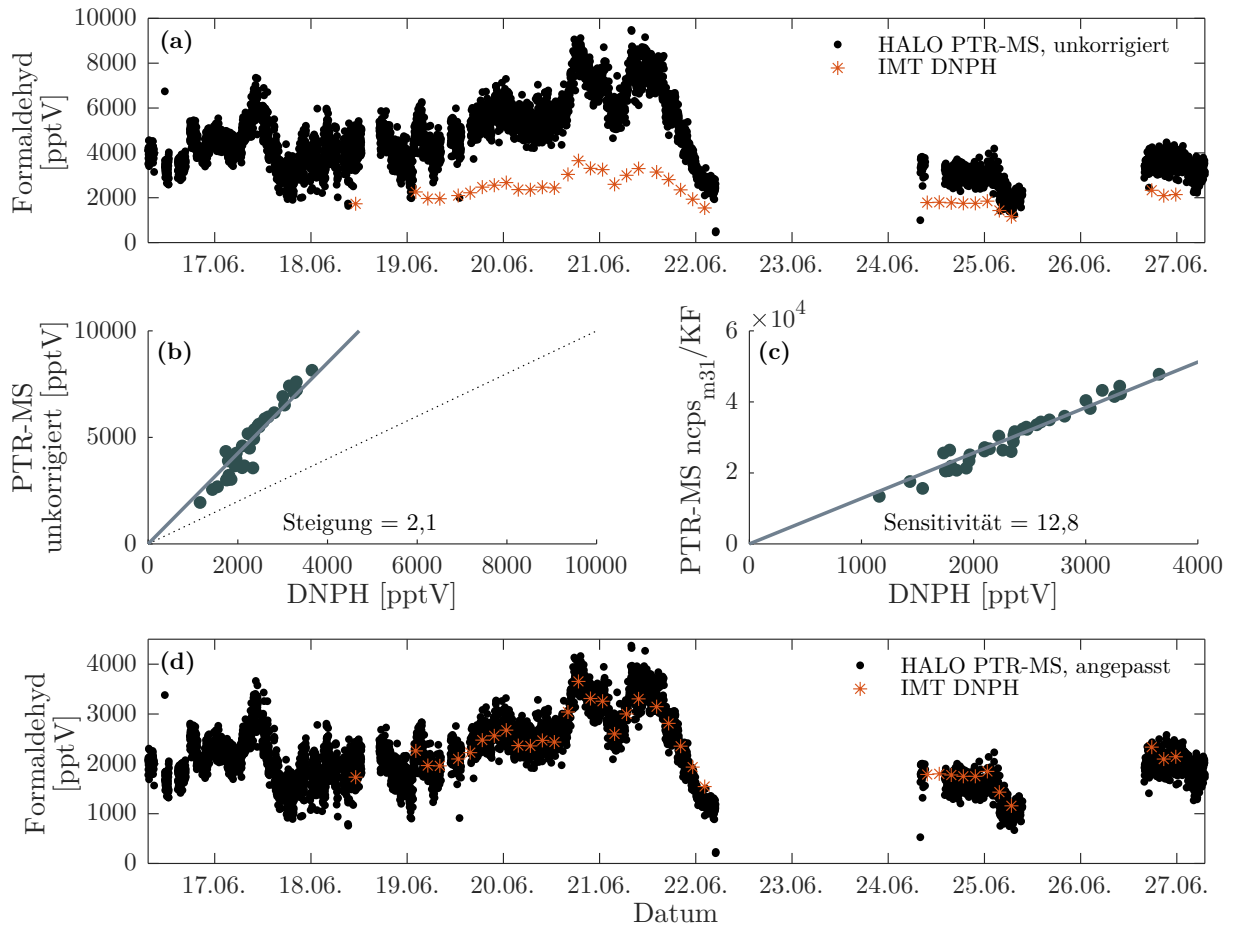


Abbildung 5.11: Vergleich von Formaldehyd-Messungen des HALO PTR-MS zu DNPH-Messungen sowie Bestimmung der Formaldehyd-Sensitivität des HALO PTR-MS während der VOC-Vergleichskampagne (2018). (a) unkorrigiertes Formaldehyd-Signal auf Grundlage von zu geringer Sensitivität, (b) unkorrigiertes Formaldehyd-Signal versus Messungen des DNPH, (c) hintergrundbereinigtes und mit dem Korrekturfaktor KF auf den Wasserdampfgehalt der Probenluft angepasstes Formaldehyd-Signal (ncps) versus Messungen des DNPH; aus der Steigung wird die Sensitivität ermittelt und (d) mit der ermittelten Sensitivität von 12,8 ncps/ppbV korrigiertes Formaldehyd-Signal des HALO PTR-MS und Messungen des DNPH.

Während der Vergleichskampagne wurden lediglich Sensitivitäten von 6–7 ncps/ppbV ermittelt, bei höheren Flussraten der Kalibrierung nach der Kampagne jedoch 12–13 ncps/ppbV. Deshalb wurde zur Berechnung der Formaldehyd-Sensitivität des HALO PTR-MS während der Vergleichskampagne die Messung des IMT DNPH als Referenz verwendet. Dafür wird das hintergrundbereinigte und mit dem Korrekturfaktor KF (Kapitel 4.3.2) auf den Wasserdampfgehalt der Probenluft angepasste Formaldehyd-Signal (in ncps) über die DNPH-Messungen aufgetragen (Abbildung 5.11c). Aus dieser Steigung ergibt sich die

gesuchte Formaldehyd-Sensitivität. Das Ergebnis von 12,8 ncps/ppbV ist in exzellenter Übereinstimmung zu Kalibrierungen mit höheren Flussraten, weshalb dieser Wert für alle Zeiträume von Kalibrierungen mit zu geringen Flussraten verwendet wird. Das betrifft sowohl die Vergleichskampagne als auch die HALO-Kampagne EMeRGe-Asien. In Abbildung 5.11d sind die Formaldehyd-Messungen des HALO PTR-MS mit angepasster Sensitivität von 12,8 ncps/ppbV für die Vergleichskampagne dargestellt und stimmen durch die Anpassung nun exzellent mit den Messungen des IMT DNHP überein. In Abschnitt 5.3.1 wird gezeigt, dass diese Sensitivitäts-Anpassung auch während EMeRGe-Asien zu überwiegenden Übereinstimmungen mit dem miniDOAS-Instrument führt. Die starke Abhängigkeit der Sensitivität von der Art der Kalibrierungsdurchführung wurde in dieser Form ausschließlich bei Formaldehyd beobachtet (Kapitel 4.3.1) und sollte in zukünftigen Experimenten weiter untersucht werden. Auch die Verwendung einer Permeationsquelle könnte helfen, Ursachen solcher Abweichungen besser zu erkennen.

Fazit

Bei den Außenluftmessungen zeigt das HALO PTR-MS für Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, MVK+MACR und die Summe der Monoterpene eine gute Übereinstimmung zu den GCs, für Isopren, MEK und die Aromaten jedoch höhere Konzentrationen, da es vermutlich durch die integrative Messung, besonders in Bodennähe, weitere kurzlebige Verbindungen mit gleicher Molekülmasse detektiert. Die höhere Konzentration von Formaldehyd wurde auf eine nicht korrekt bestimmte Sensitivität zurückgeführt und korrigiert. Da auf den Molekülmassen der Aromaten wie Benzol überwiegend Interferenzen von Verbindungen anthropogenen Ursprungs vermutet werden, sowie bei Isopren Interferenzen anderer biogener Verbindungen, eignen sich die Signale dieser Molekülmassen dennoch, um Signaturen von anthropogenen bzw. biogenen Emissionen in vermessenen Luftmassen zu identifizieren. Während der Flugzeugkampagne EMeRGe, die ausführlich in Kapitel 6 behandelt wird, findet die Vermessung überwiegend in der freien Troposphäre statt. Hier sind sehr kurzlebige Substanzen, die interferieren könnten, bereits abgebaut wodurch sich die Probenluftmatrix vereinfacht. In Abschnitt 5.3.2 wird gezeigt, dass die Benzol-Messungen des HALO PTR-MS während der Flugzeugkampagne EMeRGe größtenteils mit GC-Messungen übereinstimmen.

5.3 Vergleich während der HALO-Kampagne EMeRGe

Die Flugzeugkampagne EMeRGe fand im Juli 2018 in Europa und im März/April 2019 in Asien mit dem Deutschen Forschungsflugzeug HALO statt und untersuchte den Transport und die Transformation von Emissionen großer Ballungsgebiete (Details in Kapitel 6.2). Während EMeRGe wurden eine Vielzahl von unterschiedlichen Instrumenten zur Detektion einer möglichst großen Anzahl von Spurengasen eingesetzt (Tabelle E.2). Durch Überschneidungen in der Detektion einiger VOCs können die Messungen des HALO PTR-MS mit denen eines GCs sowie eines DOAS verglichen werden. Dabei liegt der Fokus auf Formaldehyd und Benzol, die während der VOC-Vergleichskampagne größere Abweichungen zeigten. Die GC-MS-Messungen von Benzol basieren auf der Probenahme durch Adsorptionsröhrchen und einer Offline-Analyse durch thermische Desorption (TD-GC-MS). Formaldehyd wurde mittels Fernerkundung durch differenzielle optische

Absorptionsspektroskopie detektiert (Instrument miniDOAS). Die einzelnen Messtechniken sind in Kapitel 2.1.3 detaillierter beschrieben.

Beim Vergleich dieser Messungen muss berücksichtigt werden, dass es sich um drei verschiedene Methoden der VOC-Bestimmung mit unterschiedlicher zeitlicher Auflösung handelt, die die Probenluft zudem auf einer sich schnell bewegendem Plattform detektieren. Das miniDOAS integriert über eine relativ große (Licht-)Strecke (ca. Sichtlinie in km) und gibt damit die mittlere Formaldehyd-Konzentration einer größeren Luftmasse an. Die Adsorptionsröhrchen werden mit der Probenluft hingegen für 2 Minuten und in unregelmäßigen Abständen „beladen“ (durch manuelle Selektion, mehrheitlich während erwarteten/vorhergesagten Emissions-Events), was bei einer Fluggeschwindigkeit von ca. 150 m/s (Vermessung in geringer Höhe) einem Integral über ca. 18 km entspricht. Nach der Kampagne wurden die Röhrchen im Labor mittels GC analysiert. Die Messungen des HALO PTR-MS basieren ebenfalls auf Integration, allerdings nur für 7 Sekunden pro Minute und VOC, was bei der genannten Fluggeschwindigkeit einem Integral über einen Kilometer entspricht. Aufgrund der verschiedenen Methoden und unterschiedlicher räumlicher Integration, werden mit dem HALO PTR-MS z. B. in kleinskaligen Abgasfahnen lokal höhere Konzentrationen detektiert, als mit den beiden anderen Methoden, die über größere Bereiche mitteln. In weiter ausgedehnten, durchmischten Luftmassen sollten die verschiedenen Messtechniken hingegen ähnliche Ergebnisse liefern.

5.3.1 Formaldehyd: Vergleich zum miniDOAS

Für den Vergleich der Formaldehyd-Messungen zwischen HALO PTR-MS und miniDOAS können vier Flüge während EMeRGe-Europa und neun Flüge während EMeRGe-Asien herangezogen werden. Ein erster Vergleich wurde durch Schumann (2021) durchgeführt, aus dem wichtige Revisionen der Formaldehyd-Messung für das HALO PTR-MS resultierten (z. B. Kapitel 4.3.2). Eine weitere Anpassung erfolgte nach Auswertung der Vergleichskampagne durch Anpassung der Sensitivität für EMeRGe Asien (Abschnitt 5.2.5).

Abbildung 5.12 und 5.13 zeigen Zeitreihen der Formaldehyd-Messungen von HALO PTR-MS und miniDOAS von zwei ausgewählten Flügen während EMeRGe-Europa bzw. EMeRGe-Asien. Eine gute Übereinstimmung wird bei Flug EM-EU-06 zwischen 12:15 und 14:45 UTC (Abbildung 5.12) als auch bei EM-AS-08 zwischen 03:15 und 04:15 sowie 06:00 und 09:00 UTC (Abbildung 5.13) erreicht. Während dieser Zeit zeigen O_3 und die absolute Feuchte niedrige Konzentrationen. Bei diesen homogenen, wenig verschmutzten Luftmassen führen die zwei unterschiedlichen Messtechniken zu ähnlichen Ergebnissen. Bei höherer O_3 -Konzentration sowie Luftfeuchte, die in niedrigen Flughöhen auftreten, sind die Messungen des HALO PTR-MS jedoch teilweise deutlich höher. Die Ursache sind hier kleinskalige, photochemisch aktive Luftmassen mit erhöhten Formaldehyd-Konzentrationen, die vom miniDOAS möglicherweise zusammen mit umliegenden, weniger stark verschmutzten Luftmassen erfasst werden und daher im Vergleich zum HALO PTR-MS niedrigere Konzentrationen aufweisen. Jedoch kann auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Messungen des HALO PTR-MS in Luftmassen mit erhöhter Luftfeuchtigkeit noch fehlerbehaftet sind, da sowohl das instrumentelle Hintergrundsignal als auch die Sensitivität in diesen Luftmassen stark variieren. Auch Fragmente höherer Massen können in den photochemisch aktiven Luftmassen in größerer Bodennähe zum Signal auf m/z 31 beitragen.

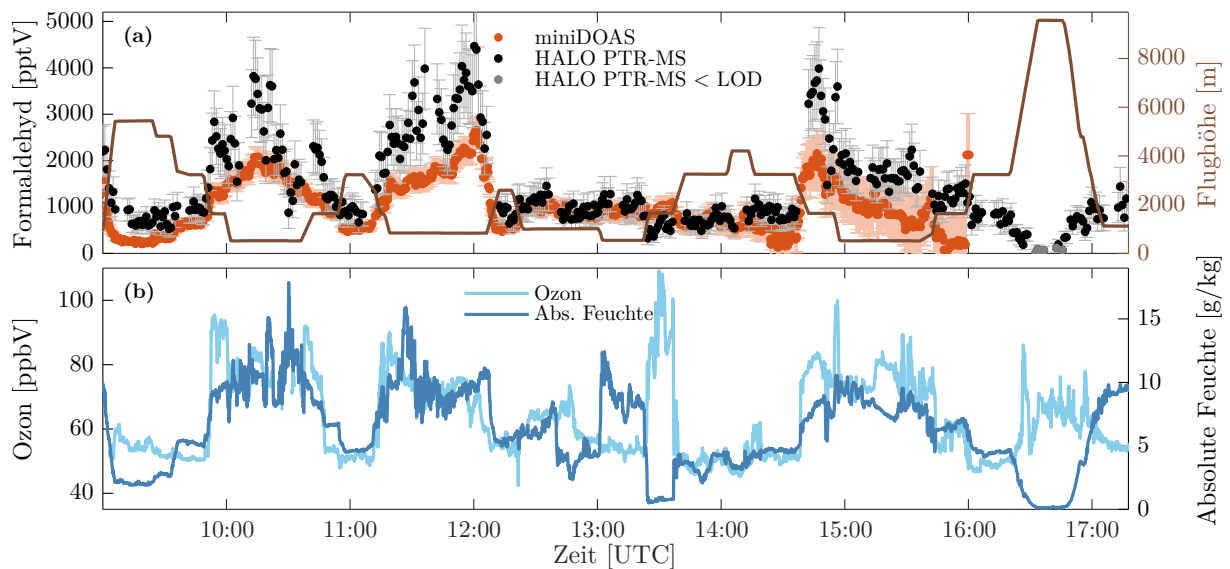


Abbildung 5.12: Zeitreihen (a) der Formaldehyd-Messungen von HALO PTR-MS und miniDOAS sowie (b) von Ozon und absoluter Feuchte während EMERGE-Europa, Flug 6 am 20.07.2017. Graue bzw. hellorange Fehlerbalken geben die Unsicherheitsbereiche von HALO PTR-MS bzw. miniDOAS an. Die miniDOAS-Messungen wurden von Benjamin Weyland zur Verfügung gestellt.

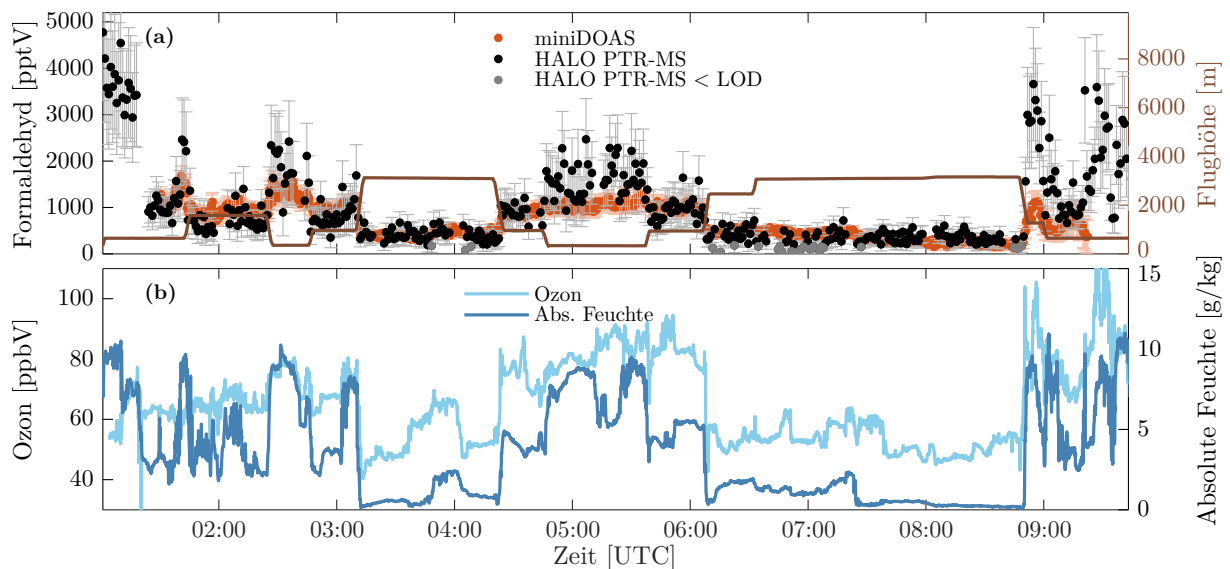


Abbildung 5.13: Wie Abbildung 5.12, nur für Formaldehyd-Messungen während EMERGE-Asien, Flug 8 am 24.03.2018.

In Abbildung 5.14 ist die mittlere relative Abweichung der Formaldehyd-Messungen von HALO PTR-MS und miniDOAS für alle verfügbaren EMERGE-Flüge als Zusammenfassung dargestellt. Im Mittel zeigt das HALO PTR-MS durch die Vermessung von vielen photochemisch aktiven, kleinskaligen Luftmassen eine bis zu 40 % größere Formaldehyd-Konzentration. Allerdings stimmen beide Instrumente aufgrund der größeren Unsicherheiten des HALO PTR-MS für fast alle Flüge innerhalb der Fehlertoleranz überein. Während

Flug EU-04 und AS-04 ist die Abweichung am kleinsten, da hier größtenteils homogene Luftmassen vermessen wurden (EU-04: saubere Luft in Süddeutschland, AS-04: homogen verschmutzte Luft aus Taiwan und China, siehe Kapitel 6.2).

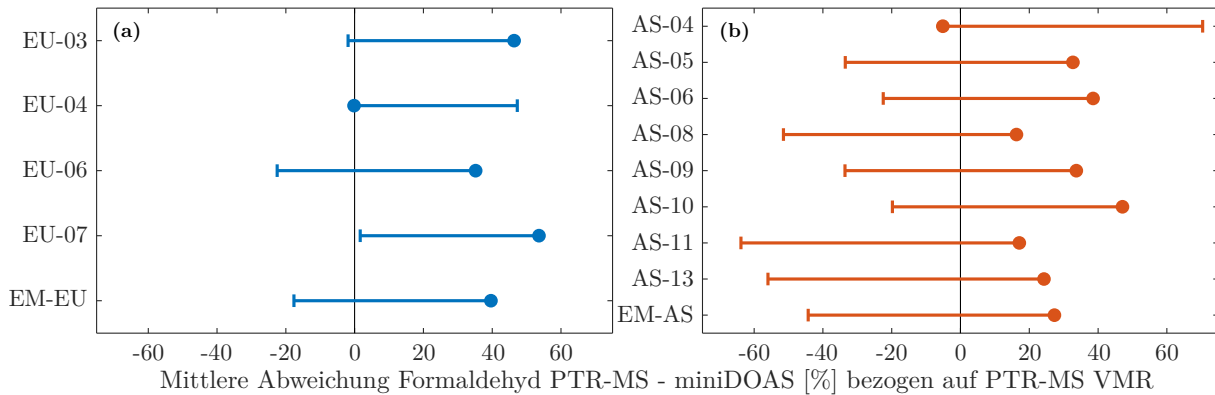


Abbildung 5.14: Mittlere relative Abweichung [%] von Formaldehyd zwischen HALO PTR-MS und miniDOAS, bezogen auf das Mischungsverhältnis (VMR) des HALO PTR-MS während (a) EMeRGe-Europa und (b) EMeRGe-Asien. Fehlerbalken berechnet aus Unsicherheiten beider Instrumente mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur in Richtung von 0 % Abweichung dargestellt.

Da die Abweichungen aufgrund der unterschiedlichen Methoden plausibel sind, kann geschlussfolgert werden, dass eine verlässliche Formaldehyd-Detektion mit dem HALO PTR-MS grundsätzlich möglich ist. Dennoch sind weitere Messungen und Vergleiche notwendig, um eventuell noch bestehende systematische Fehler oder Interferenzen anderer Verbindungen zu identifizieren oder ausschließen zu können.

5.3.2 Benzol: Vergleich zu TD-GC-MS

Für den Vergleich der Benzol-Messungen zwischen HALO PTR-MS und TD-GC-MS konnten sechs Flüge während EMeRGe-Europa herangezogen werden. Abbildung 5.15 zeigt Zeitreihen der Messungen von HALO PTR-MS und TD-GC-MS für drei ausgewählte Flüge (EU-04, -06 und -09). Während Flug EU-04 (Abbildung 5.15a) weichen die Messungen beider Instrumente stark voneinander ab. Die Messungen des HALO PTR-MS liegen dabei meistens unter 50 pptV und nah an der Nachweisgrenze, die GC-Messungen teilweise deutlich darüber. Insgesamt ist die Variation und die Höhe der Benzol-Konzentrationen während Flug EU-04 jedoch relativ gering. Während Flug EU-06 und -09 stimmen die Benzol-Messungen beider Instrumente hingegen sehr gut überein (Abbildung 5.15b,c). Bei diesen Flügen wurden deutlich höhere Konzentrationen von 200–300 pptV erreicht.

Die mittlere relative Abweichung zwischen beiden Instrumenten (Abbildung 5.16) liegt für fast alle Flüge zwischen 10–40 %, jedoch im Bereich der Fehlertoleranz. Lediglich der bereits betrachtete Flug EU-04 weist eine mittlere Abweichung von über 100 % auf, deren Ursache allerdings noch unklar ist und weiter untersucht werden muss. Insgesamt wird jedoch geschlussfolgert, dass Benzol mit dem HALO PTR-MS während Flugzeugmessungen in der freien Troposphäre verlässlich detektiert und für die Identifizierung von anthropogenen Signaturen verwendet werden kann (Kapitel 6.6.1).

5 Das HALO PTR-MS im Vergleich zu anderen VOC-Messsystemen

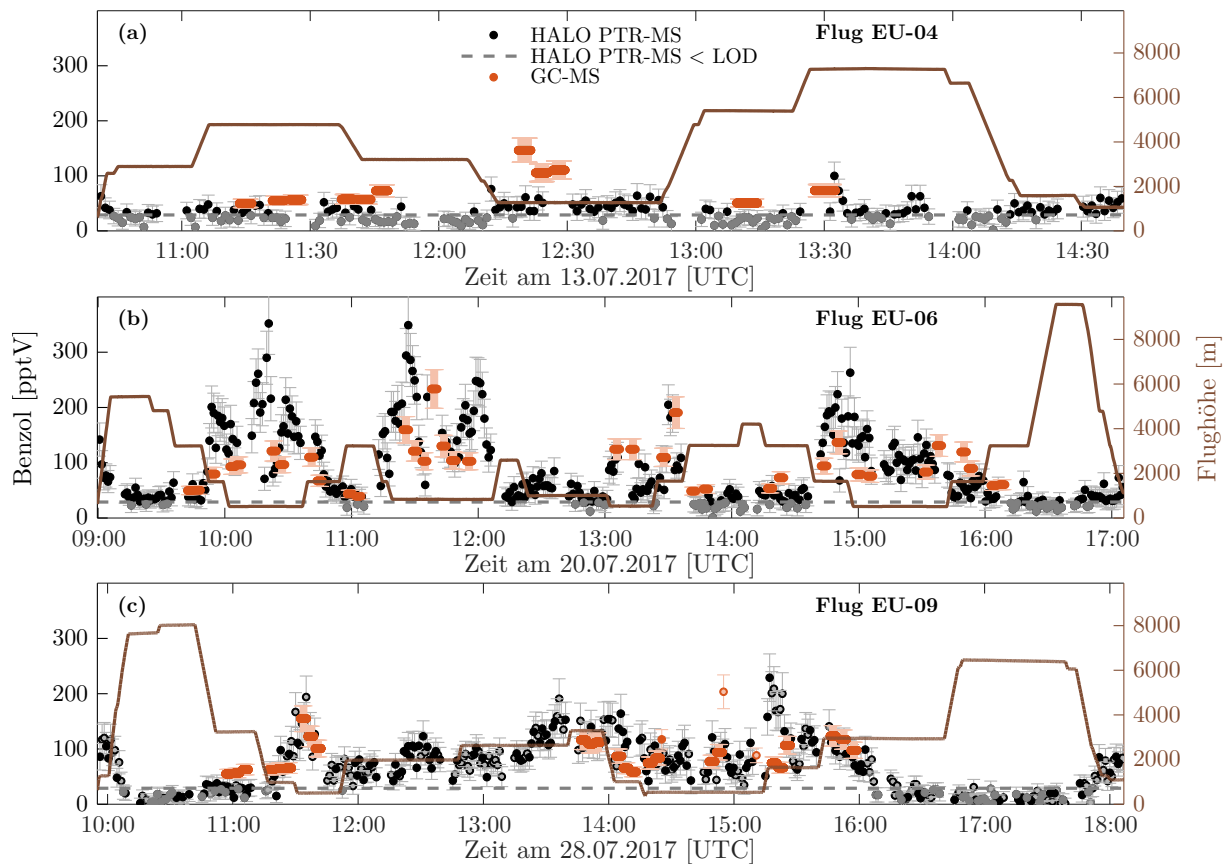


Abbildung 5.15: Vergleich von HALO PTR-MS und TD-GC-MS-Messungen (Sammlung auf Adsorptionsröhrchen, GC-MS Analyse offline) für Benzol während EMeRGe-Europa (a) Flug EU-04, (b) EU-06 und (c) EU-09. Graue bzw. hellorange Fehlerbalken geben die Unsicherheitsbereiche von HALO PTR-MS bzw. TD-GC-MS an. Das LOD der Benzol-Messungen des TD-GC-MS liegt bei 1 pptV. TD-GC-MS-Daten wurden von Hans Schlager zur Verfügung gestellt.

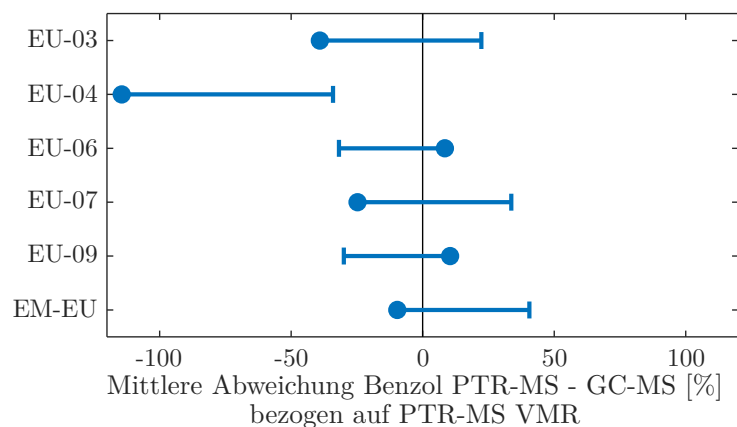


Abbildung 5.16: Mittlere relative Abweichung [%] von Benzol zwischen HALO PTR-MS und TD-GC-MS, bezogen auf das Mischungsverhältnis (VMR) des HALO PTR-MS während EMeRGe-Europa. Fehlerbalken berechnet aus Unsicherheiten beider Instrumente mittels Gauß'scher Fehlerfortpflanzung. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Fehlerbalken nur in Richtung von 0% Abweichung dargestellt.

5.4 Zusammenfassung und Fazit

Im Zuge der ACTRIS Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne 2018 auf dem Observatorium Hohenpeißenberg des DWD konnte das HALO PTR-MS mit sieben anderen VOC-Messsystemen, vorrangig GC-MS, von drei Einrichtungen (Empa, IMT, DWD) verglichen werden. Alle Instrumente wurden über eine Sammelleitung mit identischer Probenluft versorgt, deren Zusammensetzung variiert wurde. Vermessen wurde eine einfache Probenluft-Matrix mit definierten VOC-Konzentrationen sowie Außenluft, die aus einer deutlich komplexeren Spurengas-Matrix besteht. Weiterhin wurden mit dem HALO PTR-MS die VOC-Gasstandards der verschiedenen Teilnehmer zur Überprüfung von Stabilität und Vergleichbarkeit vermessen. Die umfangreichen Messungen der Flugzeugkampagne EMerGe ermöglichten abschließend Vergleiche von Formaldehyd und Benzol in der freien Troposphäre.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich der zur Kalibrierung des HALO PTR-MS verwendete VOC-Gasstandard von Apel-Riemer mit den VOC-Gasstandards der anderen Einrichtungen vergleicht und die Messungen des HALO PTR-MS damit an Messnetze angebunden werden können. Das HALO PTR-MS ist überwiegend in der Lage sowohl definierte Konzentrationslevel in einfachen VOC-Verdünnungsexperimenten als auch in der komplexeren Außenluft akkurat und verlässlich zu detektieren. Lediglich für Isopren, MEK, Benzol und Toluol zeigte das HALO PTR-MS im Vergleich zu den GC-Messungen höhere Konzentrationen. Der Grund ist die integrative Messung des PTR-MS von weiteren kurzlebigen Verbindungen in Bodennähe auf den gleichen Molekülmassen der genannten VOCs. Diese positive Abweichung wird auch bei anderen PTR-MS beobachtet (Yuan et al., 2017). Größtenteils werden diese Verbindungen jedoch aus ähnlichen Quellen wie die genannten VOCs emittiert. Das bedeutet, dass sich die Signale von m/z 69 (Isopren) und m/z 79 (Benzol) dennoch gut eignen, um Signaturen von biogenen bzw. anthropogenen Emissionen in der vermessenen Luft zu identifizieren.

Die intensive Arbeit an der Verarbeitung des Signals der Masse m/z 31 während dieser Arbeit hat, unter Berücksichtigung der bekannten Interferenzen und Korrekturen, zu einer guten Qualität der Formaldehyd-Messungen geführt. Das wird durch eine überwiegend gute Übereinstimmung mit DOAS-Messungen während EMerGe bestätigt. Der Vergleich von Benzol-Messungen des HALO PTR-MS mit einem TD-GC-MS ergab eine Übereinstimmung im Bereich der Fehlertoleranz. Lediglich in Luftmassen mit kleinen Benzol-Konzentrationen (< 50 pptV) zeigte das HALO PTR-MS geringere Konzentrationen als das TD-GC-MS, deren Ursache noch untersucht werden muss.

Insgesamt unterstreichen die Ergebnisse die Wichtigkeit von regelmäßigen Vergleichsmessungen mit anderen Instrumenten. Zur Identifizierung der vermuteten Interferenzen auf einigen Molekülmassen werden weitere Vergleichsmessungen des HALO PTR-MS mit GCs und anderen PTR-MS-Systemen empfohlen. Letztere konnten während der Vergleichskampagne aufgrund von technischen Problemen nicht herangezogen werden. Eine Beurteilung der DMS-Messung konnte im Rahmen dieser Arbeit aufgrund von fehlenden Vergleichsmessungen nicht erfolgen. Dieses VOCs sollte wegen seiner Eigenschaft als Indikator für Luftmassen marinen Ursprungs zukünftig stärker im Fokus stehen.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

6.1 Einleitung

Die Mehrzahl der Weltbevölkerung lebt heute in dicht besiedelten Ballungsgebieten, die häufig aus mehreren zusammengewachsenen Städten bestehen. Als Megastädte werden dabei Ballungsgebiete mit mehr als 10 Millionen Einwohnern bezeichnet (siehe auch Kapitel 2.2). Durch die große Bevölkerungsdichte und Konzentration von Industrie in diesen Gebieten werden dementsprechend große Mengen an Energie in Form von Nahrung, Wasser, Treibstoff und Strom verbraucht. Dieser Energieverbrauch führt unter anderem zu einer erhöhten Emission von Spuren- und Treibhausgasen, die die Umwelt und Atmosphäre direkt oder indirekt beeinflussen. Kurzlebige Spurengase wie CO, Stickoxide und O₃ sorgen für eine schlechte Luftqualität und beeinträchtigen die Gesundheit. Die Emission von langlebigen Treibhausgasen wie CO₂ und CH₄ verändert die Zusammensetzung der Atmosphäre und beeinflusst das Klima. Durch den prognostizierten weiteren Anstieg der Weltbevölkerung und das damit einhergehende weitere Wachstum von Großstädten sind Untersuchungen zu den Auswirkungen von Emissionen großer Ballungsgebiete auf die Atmosphäre von großer Bedeutung.

In diesem Zusammenhang untersuchte die internationale Megastadt-Kampagne EMeRGe (Effekt von Megastädten auf den Transport und die Umwandlung von Schadstoffen von der regionalen bis globalen Skala, engl. *Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales*, <http://www.iup.uni-bremen.de/emerge>) mithilfe von flugzeuggestützten Messungen den lokalen, regionalen und mesoskaligen Transport emittierter Abgasfahnen großer Ballungsgebiete in Europa und Asien, sowie deren Transformationsprozesse (Andrés Hernández et al., 2022).

In dieser Arbeit liegt der Fokus insbesondere auf der Identifizierung von Quellsignaturen und Quellregionen der vermessenen Luftmassen sowie auf der Beurteilung der Beobachtungsstrategie. Im Vergleich zu früheren Megastadt-Kampagnen decken die flugzeuggestützten Messungen von EMeRGe große räumliche Gebiete ab, um den Transport von Schadstoffemissionen aus mehreren Ballungsgebieten in dem bisher wenig beprobten Bereich zwischen lokaler und globaler Skala zu untersuchen. Durch diesen großskaligen Ansatz stammen gemessene Spurengaserhöhungen nicht zwangsweise von einem bestimmten Ballungsgebiet, sondern andere Regionen und Quellen können durch den Transport von Emissionen über weite Entfernungen zu den Erhöhungen beigetragen haben.

Für die Identifikation und Analyse der Quellsignaturen und Quellregionen werden zwei Ansätze präsentiert und verknüpft: Eine chemische und eine dynamische Identifikations-

methode. Die chemische Identifikation basiert auf der Detektion von VOCs als spezifische Indikatoren (engl. *tracer*) für Emissionen von Biomasseverbrennung sowie anthropogenen und biogenen Quellen. Durch die unterschiedliche Lebenszeit von VOCs können die vermessenen Luftmassen nicht nur in Bezug auf Beiträge verschiedener Quellen charakterisiert werden, sondern auch qualitativ im Hinblick auf den Grad der chemischen Prozessierung. Im zweiten Ansatz werden anthropogene Emissionen mithilfe der Kopplung von Rückwärtstrajektorien des Lagrangeschen Modells FLEXTRA (Stohl et al., 1995; Stohl und Seibert, 1998; Stohl et al., 2005) und des Emissions-Inventars EDGAR verschiedenen, potentiellen Quellregionen zugeordnet, sowie deren Emissionsbeiträge zu den vermessenen Luftmassen abgeschätzt. Eine kurze Beschreibung der Modelldaten ist in Kapitel 2.4 zu finden. Die Verknüpfung beider Ansätze ermöglicht eine erste einfache Analyse und Charakterisierung von chemischen „Fingerabdrücken“ (engl. *fingerprints*) der Ziel- Ballungsgebiete sowie umliegender Regionen.

Mit dem Fokus auf der Identifizierung von Emissions- und Quellsignaturen ergeben sich die folgenden wissenschaftlichen Fragestellungen, die in dieser Arbeit mit Hilfe von VOC-Messungen, Rückwärtstrajektorien und dem Emissions-Inventar untersucht werden:

F3 Welche VOC-spezifischen Emissionssignaturen können während EMeRGe identifiziert werden?

F4 Die anthropogenen Emissionen welcher Ballungsgebiete und/oder anderer Regionen tragen zu den Messungen während EMeRGe bei, und mit welchem Anteil?

F5 Welche individuellen Quellsignaturen weisen einzelne Ballungsgebiete auf und welche Unterschiede ergeben sich zwischen einzelnen Gebieten und insgesamt zwischen Europa und Asien?

F6 Wie gut funktionieren die verwendeten Ansätze und welche Beschränkungen ergeben sich?

Das Kapitel ist folgendermaßen strukturiert: In Abschnitt 6.2 wird die Kampagne EMeRGe und deren Beprobungsstrategie beschrieben. Abschnitt 6.3 gibt einen allgemeinen Überblick zu den VOC-Messungen während EMeRGe. In Abschnitt 6.4 wird der Ansatz der chemischen Identifizierung basierend auf VOC-Indikatoren erläutert und in Abschnitt 6.5 der Ansatz der dynamischen Identifizierung von potentiell beitragenden Quellregionen mittels Rückwärtstrajektorien und Emissions-Inventar. In Abschnitt 6.6 werden die Ergebnisse präsentiert und diskutiert. Abschnitt 6.7 schließt mit einer Zusammenfassung.

Einige Teile des Kapitels wurden bereits in Förster et al. (2023): *Chemical and dynamical identification of emission outflows during the HALO campaign EMeRGe in Europe and Asia* bei *Atmospheric Chemistry and Physics (ACP)* veröffentlicht.

6.2 Die Megastadt-Kampagne EMeRGe

Während 19 Forschungsflügen mit dem deutschen Forschungsflugzeug HALO (siehe Kapitel 2.1.3 und 3.2.5) wurden Emissionen und photochemisch prozessierte Luftmassen in verschiedenen Höhen und Entfernungen von europäischen (Juli 2017) und asiatischen (März/April 2018) Ballungsgebieten vermessen. Die in der Übersichtspublikation von EMeRGe (Andrés Hernández et al., 2022) für die Ziel-Ballungsgebiete verwendete Bezeichnung „*major population centres*“ (MPCs) wird in dieser Arbeit ebenfalls verwendet. Sie berücksichtigt außer den Megastädten auch kleinere vermessene Ballungsgebiete. An Bord von HALO befanden sich 16 verschiedene Instrumente zur Analyse einer Vielzahl von Spurengasen und Aerosolpartikeln (Tabelle E.1 im Anhang E). Zusätzlich wurden boden- und satellitengestützte Messungen durchgeführt (Andrés Hernández et al., 2022). Zur Untersuchung von Ballungsgebieten mit verschiedenen Eigenschaften in Bezug auf Anzahl-dichte, Ausdehnung, Bevölkerungsdichte und das Entwicklungsstadium wurde EMeRGe auf zwei Kampagnen aufgeteilt: EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.

EMeRGe-Europa besteht aus sieben Forschungsflügen mit insgesamt 52 Flugstunden, bei denen die Ballungsgebiete London, das Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet (BNR), Paris, die Po-Ebene/Mailand, Rom sowie Barcelona/Madrid vermessen wurden. Diese Gebiete zählen in Zentral- und West-Europa zu den Hotspots von anthropogenen Emissionen (Abbildung 6.1). Weiterhin wurden Emissionen von München vermessen, in dessen unmittelbarer Nähe sich die HALO-Basis Oberpfaffenhofen befindet.

Das Ziel von EMeRGe-Europa war eine quellnahe Vermessung von Abgasfahnen sowie eine Vermessung von transportierten Emissionen in einigen 100 km Entfernung von den Quellen. Günstige meteorologische Bedingungen für photochemische Umwandlungen unter Einfluss von starker Sonneneinstrahlung herrschten vor allem in Südeuropa, das im Sommer 2018 durch Hitzewellen und lokale Brände geprägt war. Die nördlich der Alpen durchgeführten Forschungsflüge wurden hingegen von durchziehenden Frontalsystemen beeinflusst, die wiederum von Gewittern begleitet wurden. Die Messungen wurden hier in Zwischenhochs mit ausreichend photochemischer Aktivität und geringer Auswaschung von Schadstoffen durchgeführt (Andrés Hernández et al., 2022).

EMeRGe-Asien besteht aus 12 Forschungsflügen mit insgesamt 110 Flugstunden. Zielgebiete waren Taipeh, Taiwan, Manila, Festlandchina und Südjapan. Abbildung 6.2 zeigt, dass die anthropogenen CO-Emissionen in Asien deutlich höher sind als in Europa. Die Hauptemittenten sind China, Indien, Südostasien und die Philippinen. Die Anzahl- und Bevölkerungsdichte sowie Ausdehnung der vermessenen Ballungsgebiete sind in Asien deutlich größer als in Europa. Die Forschungsflüge wurden von Tainan aus durchgeführt, einer Industriestadt an der taiwanesischen Westküste. Abbildung 6.3 zeigt eindrucksvoll, dass die Luftqualität an der asiatischen Basis in Tainan deutlich geringer ist als an der europäischen Basis in Oberpfaffenhofen.

Der Fokus von EMeRGe-Asien lag hauptsächlich auf der Vermessung von Luftmassen, die über größere Distanzen vom asiatischen Kontinent über das Ostchinesische Meer transportiert wurden. Daher kann eine Dominanz von durchmischten Luftmassen mit Beiträgen verschiedener Emissionen erwartet werden.

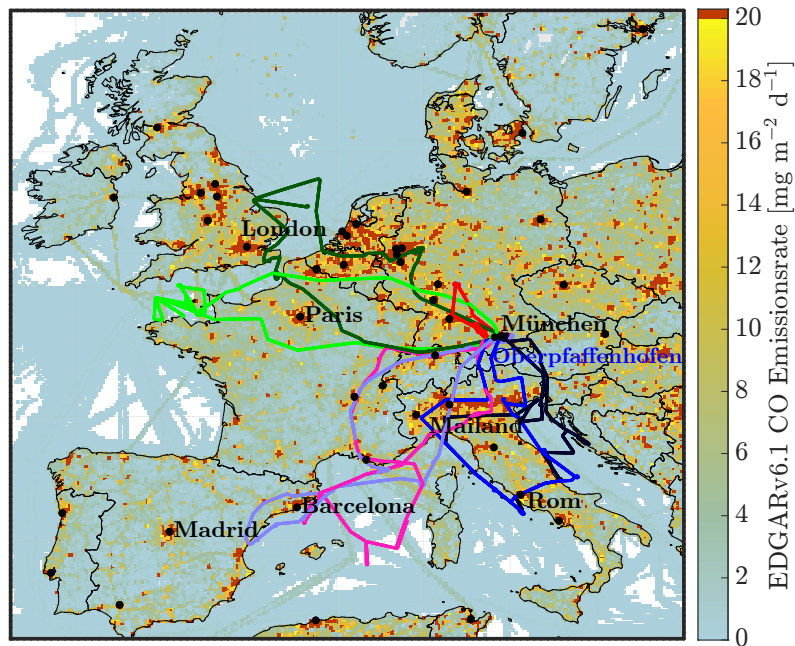


Abbildung 6.1: Flugrouten während EMeRGe-Europa vom 11.–28. Juli 2017 ausgehend von der HALO-Basis Oberpfaffenhofen bei München. Die Farbgebung der Karte gibt die Stärke der mittleren anthropogenen CO-Emissionen des EDGAR-Emissionsinventars für Juli 2018 an (repräsentativ für Juli 2017). Große Emissionshotspots liegen in den Zielgebieten Südengland, in Belgien, der Niederlande, dem Ruhrgebiet und der Po-Ebene.

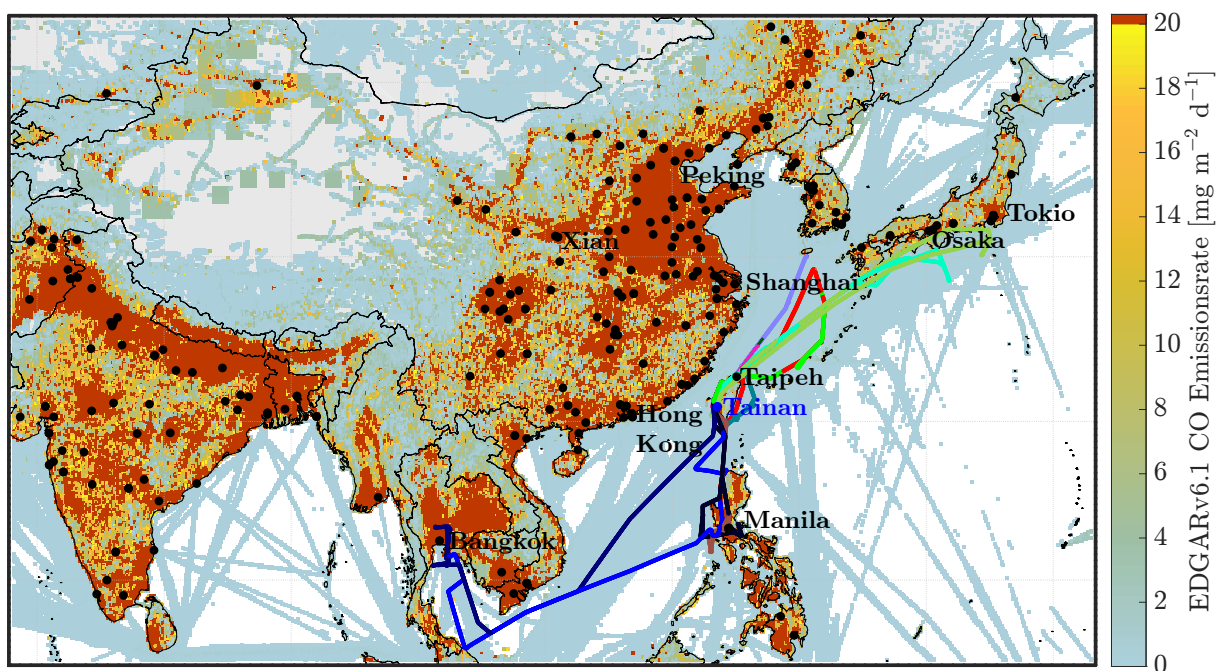


Abbildung 6.2: Flugrouten während EMeRGe-Asien vom 10. März bis 9. April 2018 ausgehend von der Basis Tainan (Taiwan). Die Farbgebung der Karte gibt die Stärke der mittleren anthropogenen CO-Emissionen des EDGAR-Emissionsinventars für März 2018 an. Große Gebiete mit durchgehend hohen Emissionen liegen in Ostchina, Indien, Südostasien und den Philippinen.

Der Kampagnenzeitraum März/April wurde aufgrund der vorherrschenden Trockenperiode vor dem ostasiatischen Sommermonsun gewählt. Diese Jahreszeit ist durch erhöhte BB-Ereignisse sowie Stürme und Frontalsysteme charakterisiert, die zu einem maximalen Abtransport von Luftmassen aus dem asiatischen Kontinent über den Pazifischen Ozean führen (Liu et al., 2003; Cheng et al., 2014). Diese Bedingungen begünstigen die photochemische Prozessierung und eine Durchmischung von verschiedenen Emissionsquellen. In Tabelle E.2 im Anhang sind alle Informationen der einzelnen Missionsflüge sowie einzelne Zielgebiete aufgelistet.



Abbildung 6.3: Unterschied der Luftqualität zwischen (a) der Basis in Oberpfaffenhofen, Deutschland während EMeRGe-Europa und (b) der Basis in Tainan, Taiwan während EMeRGe-Asien.

6.2.1 Fragestellungen von EMeRGe

Insgesamt fokussiert sich EMeRGe auf drei wissenschaftliche Hauptziele: (1) Die Identifizierung von Emissionssignaturen aus Ballungsgebieten, (2) die Untersuchung und Beurteilung der chemischen Prozessierung von Schadstoffemissionen aus Ballungsgebieten und (3) die Einschätzung der relativen Bedeutung von Ballungsgebieten als Quelle von Luftschadstoffen. Die folgende Auflistung enthält eine Auswahl von Fragen aus der EMeRGe-Übersichtspublikation von Andrés Hernández et al. (2022), für die die Ergebnisse dieser Arbeit von Relevanz sind:

1. Identifizierung von Emissionssignaturen aus Ballungsgebieten
 - (a) Können individuelle Emissionssignaturen in Abgasfahnen von Ballungsgebieten identifiziert werden?
 - (b) Ist es möglich Abgasfahnen von Ballungsgebieten nach einer Transportzeit von Stunden oder Tagen mit Indikatoren, die in den Quellgebieten der Emissionen freigesetzt wurden, eindeutig mit flugzeuggestützten Messungen zu identifizieren?
2. Untersuchung und Beurteilung der chemischen Prozessierung von Schadstoffemissionen aus Ballungsgebieten
 - (a) Kann das photochemische Altern von Emissionen der Ballungsgebiete mit „chemischen Uhren“ (engl. *chemical clocks*) von Aerosol- und Spurengasmessungen beschrieben werden?

3. Einschätzung der relativen Bedeutung von Ballungsgebieten als Quelle von Luftschadstoffen
 - (a) Wie wichtig sind BB- und Staubemissionen für die Photochemie in Abgasfahnen von Ballungsgebieten?
 - (b) Sind moderne Transport-Modelle in der Lage den Transport und die Umwandlung von Emissionen aus Ballungsgebieten angemessen zu simulieren?

Diese Arbeit leistet mit der Identifizierung von Quellsignaturen vor allem einen direkten Beitrag zur Beantwortung von Frage 1a „Können individuelle Emissionssignaturen in Abgasfahnen von Ballungsgebieten identifiziert werden?“.

Die weiteren Fragen werden durch andere Teilnehmer von EMeRGe bearbeitet, jedoch können die Ergebnisse dieser Arbeit als Unterstützung dienen. Frage 1b wurde mit der Methode von Ren et al. (2015) untersucht und erste Ergebnisse von Schlager (2019) präsentiert. Die Untersuchung von Frage 2a erfolgte ebenfalls durch den Autor (Förster et al., 2018). Es stellte sich jedoch heraus, dass photochemische Uhren wie das Verhältnis von Toluol zu Benzol (z. B. Warneke et al., 2013) für eine quantitative Analyse größtenteils nicht verwendet werden können. Dafür muss die Quellstärke beider VOCs bekannt sein und Emissionen dieser Quelle dürfen sich nicht mit anderen Emissionen vermischen. Wie noch gezeigt wird, enthalten die vermessenen Luftmassen während EMeRGe jedoch Emissionen aus vielen unterschiedlichen Quellen. Qualitative Abschätzungen konnten dennoch für einzelne Fälle von Kaiser (2023) durchgeführt werden. Einen Beitrag zur Frage 3a lieferten Lin et al. (2022) mit der Untersuchung von Transporteffekten von BB in Indochina, bei denen VOC-Messungen dieser Arbeit verwendet wurden. Frage 3b lässt sich untersuchen, wenn Emissions-Messungen von Ballungsgebieten eine ausreichende Abdeckung auf verschiedenen Skalen aufweisen, wie im Ausblick (Kapitel 8) noch näher beschrieben wird.

6.2.2 Beprobungsstrategie

Die grundlegende Strategie von EMeRGe ist die großskalige Vermessung von Emissionen im Nah- und Fernfeld ausgewählter Ballungsgebiete. Dazu zählen frische und prozessierte Emissionen in niedrigen Höhen, wenige 100 km entfernt von Quellregionen (Nahfeld), als auch transportierte und gealterte Emissionen in größerer Entfernung (Fernfeld, > 500 km) sowie in größerer Höhe. Die Strategie wird durch das Spektrum der Flughöhe von HALO und dem letzten Kontakt der vermessenen Luftmassen zur planetaren Grenzschicht (engl. *planetary boundary Layer*, PBL) widergespiegelt (Abbildung 6.4).

Abbildung 6.4a zeigt, dass 65 % der Messungen, sowohl für EMeRGe-Europa als auch EMeRGe-Asien, unterhalb einer Höhe von 3000 m liegen. In diesem Bereich werden größtenteils Signaturen aus dem Nahfeld von Emissionsquellen erwartet. Für die restlichen 35 % der Messungen oberhalb von 3000 m werden hingegen Signaturen aus dem Fernfeld erwartet. Basierend auf der Grenzschichtdicke von ERA5 (siehe Kapitel 2.4) liegen knapp 20 % der Messungen innerhalb der planetaren Grenzschicht, 40 % der vermessenen Luftmassen hatten innerhalb der letzten 10 Tage Kontakt zur Grenzschicht und 40 % vor mehr als 10 Tagen (Abbildung 6.4b). Die ähnlichen Verteilungen von Flughöhen und letztem

Grenzschichtkontakt beider Kampagnenteile zeigen eine ähnliche Beprobungscharakteristik und erlauben damit einen Vergleich der Messungen beider EMeRGe-Kampagnen.

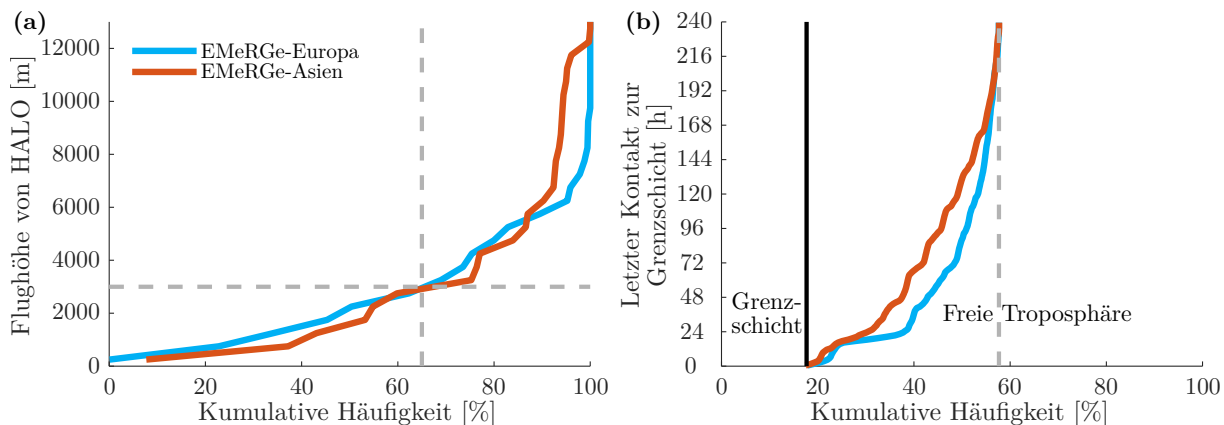


Abbildung 6.4: (a) Kumulative Häufigkeit der Flughöhe von HALO während EMeRGe und (b) des letzten Kontakts zur planetaren Grenzschicht basierend auf FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien von 10 Tagen und der Grenzschichtdicke von ERA5.

Grundsätzlich kann man bei Messungen in der Grenzschicht davon ausgehen, dass Spurengaserhöhungen von kürzlich freigesetzten Emissionen stammen und, dass sie Punktquellen, wie Fabriken oder Brandherden, in der Regel eindeutig zugeordnet werden können. Sobald Emissionsfahnen die planetare Grenzschicht verlassen, weil sie durch Konvektion oder frontale Hebung in höhere Luftschichten gelangen, vermischen sie sich mit Luft aus der freien Troposphäre. Sie kann aus Luftmassen verschiedener Herkunft und chemischem Alter bestehen, bspw. aus verschmutzten, verdünnten oder prozessierten Emissionen verschiedener Quellen oder aus sauberer Hintergrundluft ohne kürzlichen Eintrag von Emissionen. Durch die komplexe Mischung verschiedener Luftmassen wird es in der freien Troposphäre schwieriger von Spurengaserhöhungen auf eine bestimmte anthropogene Quelle, beispielsweise eines Ballungsgebietes, zu schließen. Beim Weitertransport der durchmischten Luftmassen werden kurzlebige Spurengase innerhalb einiger Tage durch chemische Transformation umgewandelt bzw. abgebaut, langlebige jedoch nur langsam, wodurch sie großskalig auf einer Zeitskala von Tagen bis vielen Monaten verteilt und vermischt werden bis schließlich eine Hintergrund-Konzentration erreicht ist, die durch die Abbaugeschwindigkeit der Spurengase und ihrer globalen Emissionsstärke bestimmt wird (siehe Kapitel 2.1.1). Bei steigender Emissionsstärke, wie im Fall der langlebigen Treibhaushase CO_2 und CH_4 , steigt auch die Hintergrund-Konzentration an.

Die Messungen von EMeRGe decken diese verschiedenen Transport- und Prozessierungsphasen von Emissionen durch die großskalige Beprobungsstrategie ab. Da der überwiegende Teil der Messungen jedoch außerhalb der Grenzschicht durchgeführt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass der Anteil von gemischten Emissionen aus verschiedenen Quellen überwiegt. In diesen Mischungen laufen viele Prozesse unterschiedlicher Skalen zusammen, die die vermessenen Luftmassen zu einem komplexen chemischen System machen. Geeignete Messungen und Methoden sind daher nötig, um anthropogene und weitere beitragende Quellsignaturen zu identifizieren, die vermessenen Luftmassen zu charakterisieren und sie potentiellen Quellregionen zuzuordnen.

6.3 VOC-Messungen während EMeRGe

Mit dem HALO PTR-MS wurden neun ausgewählte VOCs durchgängig gemessen (siehe Tabelle 6.1). Die Ionensignale ihrer protonierten Molekülmassen wurden nacheinander in einem kontinuierlichen Zyklus von 60 Sekunden mit einer Integrationszeit von durchschnittlich 6,7 Sekunden pro VOC-Ionensignal detektiert. Das instrumentelle Hintergrundsignal wurde über den Katalysator alle 30 Minuten für 5 Minuten bestimmt (detaillierte Beschreibung des HALO PTR-MS in Kapitel 3 und 4).

Die Datenvollständigkeit der HALO PTR-MS-Messungen für EMeRGe liegt bei 95 %. Lediglich während Flug EU-05 kam es zu einem Fehler in der Elektronik infolgedessen die Heizung der Driftröhre sowie der zugehörige Temperatursensor ausfielen. Deshalb konnten die bei konstanter und bekannter Driftröhrentemperatur durchgeführten Kalibrierungen auf diesen Flug nicht angewendet werden. Insgesamt sind die fast vollständigen Messungen des HALO PTR-MS ein großer Erfolg und spiegeln die langjährige Erfahrung und Arbeit in der PTR-MS am KIT wieder.

Tabelle 6.1: Detektierte VOCs während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien mit protonierten Molekülmassen m/z , troposphärischen Lebenszeiten für eine mittlere OH-Konzentration von $2,0 \cdot 10^6$ Molekülen cm^{-3} bei 12-stündiger Tageszeit (Atkinson, 2000) und ihren atmosphärischen Hauptquellen. Sensitivitäten, Integrationszeiten und Nachweisgrenzen sind für jedes VOC in Kapitel 4.3.4 und 4.4.2 angegeben.

Name	m/z	Lebenszeit	Atmosphärische Hauptquellen
Isopren	69	2 Stunden	biogen
C ₈ -Aromaten	107	6 Stunden	anthropogen, Biomasseverbrennung (BB)
Acetaldehyd	45	9 Stunden	sekundäre Produktion, anthropogen
Formaldehyd	31	1 Tag	sekundäre Produktion, anthropogen
Toluol	93	2 Tage	anthropogen, BB
Benzol	79	10 Tage	anthropogen, BB
Methanol	33	12 Tage	biogen, sekundäre Produktion, anthropogen, BB
Aceton	59	2 Monate	biogen, sekundäre Produktion, BB
Acetonitril	42	6 Monate	spezifisch für BB

Abbildung 6.5 zeigt die Konzentrationsverteilungen der neun detektierten VOCs für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien im Vergleich. Grundsätzlich unterscheiden sich die Verteilungen von kurz- und langlebigen VOCs (vgl. Tabelle 6.1) in ihrer Form. Die Verteilungen der kurzlebigen VOCs wie Isopren und der C₈-Aromaten haben ihr Maximum bei den niedrigsten Konzentrationen und fallen rechtsschief ab. Je größer die Lebenszeit (z. B. Aceton und Acetonitril), desto mehr nähert sich die Verteilung einer Normalverteilung an, wobei der Erwartungswert die atmosphärische Hintergrund-Konzentration abbildet. Zusätzlich bestimmt die unterschiedliche Anzahl an Quellen die Form und Breite einer Verteilung. Methanol hat viele unterschiedliche Emissionsquellen mit großer Emissionsstärke (z. B. biogene Quellen) und daher, trotz einer relativ kurzen Lebenszeit von 12 Tagen, eine große Verteilungsbreite von mehreren 1000 pptV. Bei den sehr kurzlebigen VOCs Formaldehyd und Acetaldehyd trägt vor allem die Sekundärproduktion durch den Abbau langkettiger Kohlenwasserstoffe zu einer größeren Verteilungsbreite im Vergleich zu Toluol und den C₈-Aromaten bei.

Erwartungsgemäß wurden während EMeRGe-Asien aufgrund der vielen anthropogenen Quellen (siehe Abbildung 6.2) häufiger höhere Konzentrationen von anthropogenen VOCs wie Benzol und Toluol gemessen. Durch die aktive BB-Saison während EMeRGe-Asien wurden hier ebenfalls häufiger hohe Acetonitril-Konzentrationen gemessen als während EMeRGe-Europa. Hingegen weisen die Verteilungen von Isopren, Aceton und Methanol während EMeRGe-Europa häufiger höhere Konzentrationen auf als während EMeRGe-Asien und zeigen damit den größeren Einfluss von biogenen Quellen.

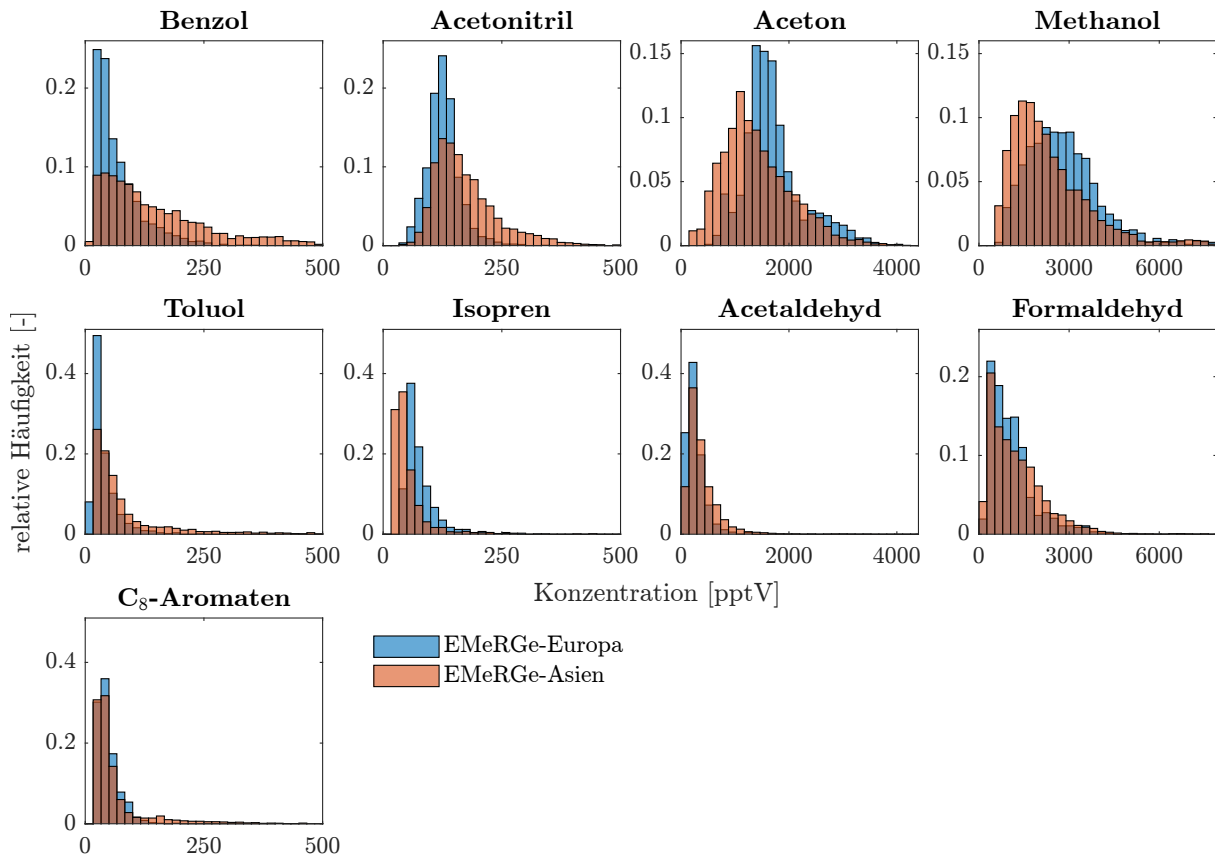


Abbildung 6.5: Häufigkeitsverteilungen der gemessenen troposphärischen VOC-Konzentrationen ($O_3 < 100$ ppbV) oberhalb der Nachweisgrenze während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien (ohne die Transferflüge AS-01 und AS-16).

Abbildung 6.6 zeigt ergänzend zu Abbildung 6.5 die Vertikalprofile der detektierten VOCs. Hier sieht man deutlich, dass aufgrund der größeren anthropogenen und BB-Emissionen die VOCs Benzol, Toluol und Acetonitril während EMeRGe-Asien über das gesamte Profil höhere Konzentrationen aufweisen als während EMeRGe-Europa. Dort variieren Benzol und Toluol oberhalb von 2000 m um die Nachweisgrenze und zeigen nur bodennah Werte darüber. Die Acetonitril-Konzentration nimmt bei beiden Kampagnen mit der Höhe sogar leicht zu, da BB-Emissionen bspw. durch Konvektion aufwärts transportiert und deren Signatur durch die lange Lebenszeit von Acetonitril beim Weitertransport in der Höhe lange erhalten bleibt. Der sehr kurzlebige, biogene Indikator Isopren variiert auf dem gesamten Vertikalprofil hauptsächlich um die Nachweisgrenze und weist nur bodennah (< 2000 m) Werte darüber auf. Gleiches gilt für die kurzlebigen C₈-Aromaten. Acetaldehyd variiert während EMeRGe-Europa oberhalb von 2000 m ebenfalls um die Nachweisgrenze. Während EMeRGe-Asien sind die Konzentrationen aufgrund von größeren

anthropogenen Emissionen höher und liegen immer über der Nachweisgrenze. Die Profile von Formaldehyd sind für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien hingegen sehr ähnlich. Aceton und Methanol zeigen während EMeRGe-Europa generell höhere Konzentrationen als während EMeRGe-Asien, wobei der Unterschied in größerer Höhe etwas deutlicher wird. Hier kann bspw. der Aufwärtstransport von biogenen Emissionen durch Konvektion sowie die Sekundärproduktion daraus ursächlich sein.

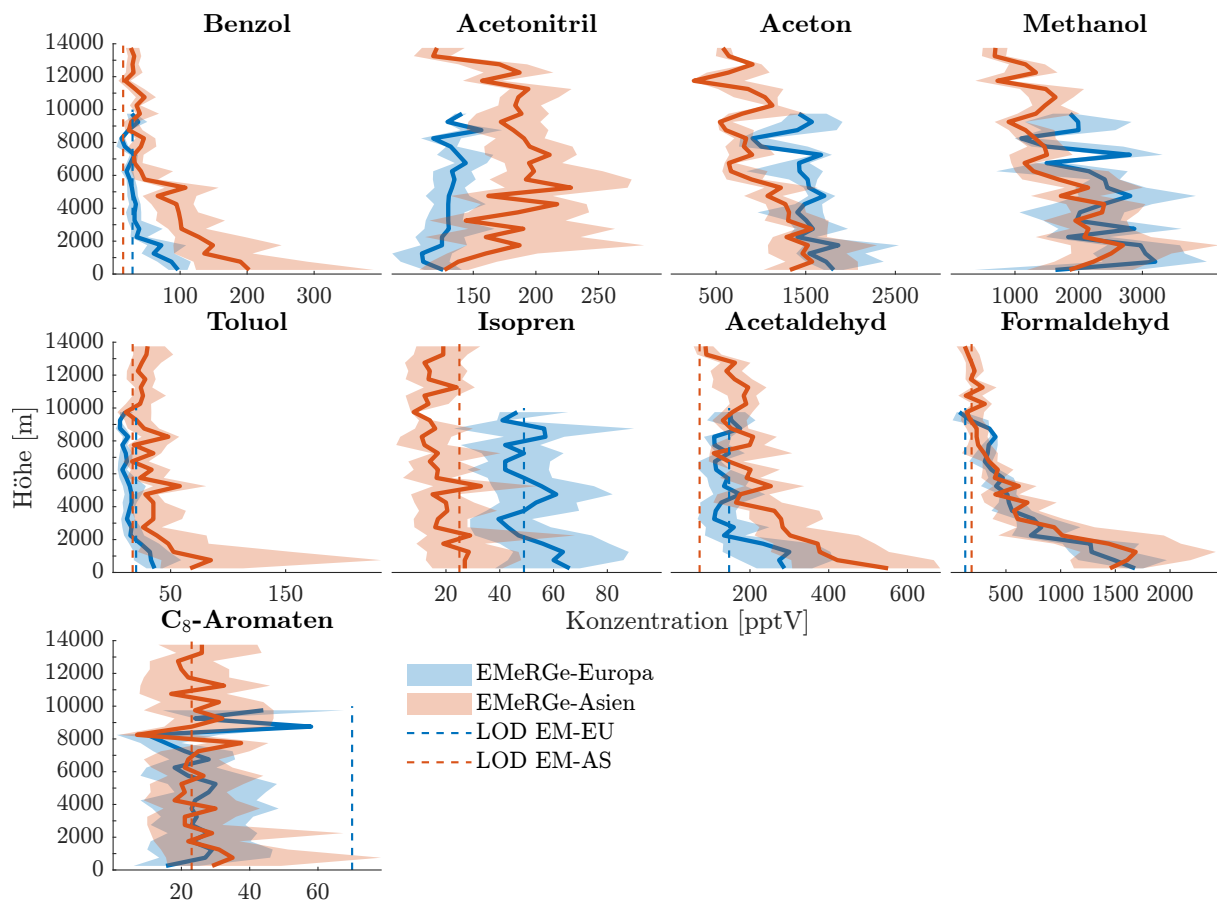


Abbildung 6.6: Vertikalprofile der detektierten VOCs während EMeRGe-Europa (blau) und EMeRGe-Asien (orange) für troposphärische Messungen ($O_3 < 100$ ppbV) und ohne die Transferflüge AS-01 und AS-16. Durchgehende Kurven geben den Median an, farbige Flächen markieren den Wertebereich zwischen dem 1. und 3. Quartil. Senkrechte gestrichelte Linien geben die jeweilige Nachweisgrenze (LOD) an. Für Acetonitril, Aceton und Methanol liegen alle Konzentrationen oberhalb der Nachweisgrenze. Abbildung modifiziert und erweitert auf Grundlage von Fig. 14 in Andrés Hernández et al. (2022).

Die Analyse der VOC-Konzentrationsverteilungen und Vertikalprofile erlaubt bereits eine erste Charakterisierung der Messungen von EMeRGe in Bezug auf den Einfluss biogener, anthropogener und BB-Signale. Im nächsten Abschnitt wird diese allgemeine Charakterisierung durch die Bestimmung von Konzentrationserhöhungen ausgewählter VOCs präzisiert und systematisiert.

6.4 VOC-basierte Identifizierung von Quellsignaturen

VOC-Messungen eignen sich bestens zur Identifizierung von Signaturen unterschiedlicher Quellen und verschiedener chemischer Prozessierungsstufen, da sie sowohl ein großes Spektrum an unterschiedlichen Emissionsquellen sowie einer Bandbreite von Lebenszeiten besitzen (siehe Kapitel 2.1.1). In dieser Arbeit wird die Kombination der drei VOCs Acetonitril, Isopren und Benzol für die Identifizierung von Quellsignaturen verwendet. Acetonitril und Isopren sind spezifisch für BB bzw. für frische biogene Emission, Benzol kann als Indikator für rein anthropogene Emissionsquellen verwendet werden, wenn Benzol-Emissionen aus BB über Acetonitril-Erhöhungen herausgefiltert werden. Die Kombination dieser drei VOCs erlaubt es den Einfluss von biogenen, anthropogenen und BB-Emissionen in den vermessenen Luftmassen abzuschätzen.

Im Allgemeinen werden Emissionssignale identifiziert, wenn die gemessene Konzentration eines Indikators höher ist als seine typische, atmosphärische Hintergrund-Konzentration. Hier wird definiert, dass eine gemessene Konzentration K als Signal identifiziert wird, wenn sie den atmosphärischen Hintergrund H um das Dreifache des Signalrauschens σ überschreitet: $\text{Signal} = K > H + 3\sigma$. Als Signalrauschen σ wird das mittlere Gesamttrauschen der jeweiligen VOC-Messungen von EMeRGe-Europa bzw. EMeRGe-Asien verwendet (siehe Kapitel 4.4.1).

Wie im Zusammenhang mit Abbildung 6.5 diskutiert, ist die atmosphärische Hintergrund-Konzentration eines Spurengases an dessen Lebenszeit gekoppelt (Junge, 1974). Obwohl die ausgewählten VOCs hauptsächlich über die Reaktion mit OH abgebaut werden, unterscheiden sich ihre Lebenszeiten trotzdem aufgrund ihrer individuellen chemischen Reaktivität. Das hauptsächlich von Vegetation emittierte Isopren wird innerhalb weniger Stunden nach der Emission abgebaut und weist deshalb eine vernachlässigbare atmosphärische Hintergrund-Konzentration auf. Benzol hat eine etwas längere Lebenszeit von 10 Tagen. Es besitzt aber ebenfalls eine sehr geringe Hintergrund-Konzentration im unteren pptV-Bereich. Bei beiden VOCs wird für H aufgrund der sehr niedrigen atmosphärischen Hintergrund-Konzentration die jeweilige Nachweisgrenze des HALO PTR-MS verwendet.

Im Gegensatz zu Isopren und Benzol besitzt Acetonitril in der Troposphäre eine deutlich längere Lebenszeit von ca. 6 Monaten. Deshalb ist es global gut verteilt und gemischt und weist eine nicht vernachlässigbare, atmosphärische Hintergrund-Konzentration auf. Diese Konzentration wird mithilfe des umfangreichen Datensatzes von IAGOS-CARIBIC abgeschätzt, der unter anderem langjährige, flugzeuggestützte Messungen von Acetonitril in der Tropopause beinhaltet. Zur Abschätzung der nordhemisphärischen Hintergrund-Konzentration werden die Messungen der Wintersaison (DJF) von 2012–2016 verwendet (Abbildung 6.7a). Sie geben den unteren Konzentrationsbereich an, denn die aktive BB-Saison mit vielen Acetonitril-Emissionen ist auf der Nordhalbkugel im Sommer. Die Hintergrund-Konzentration für die Nordhalbkugel wird durch den Erwartungswert der an den selektierten Datensatz angepassten Häufigkeitsverteilung abgeschätzt (Abbildung 6.7b).

Die ermittelten Hintergrund-Konzentrationen, die Nachweisgrenzen und das jeweilige Gesamttrauschen sowie der sich daraus ergebene Schwellwert von Acetonitril, Benzol und Isopren sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

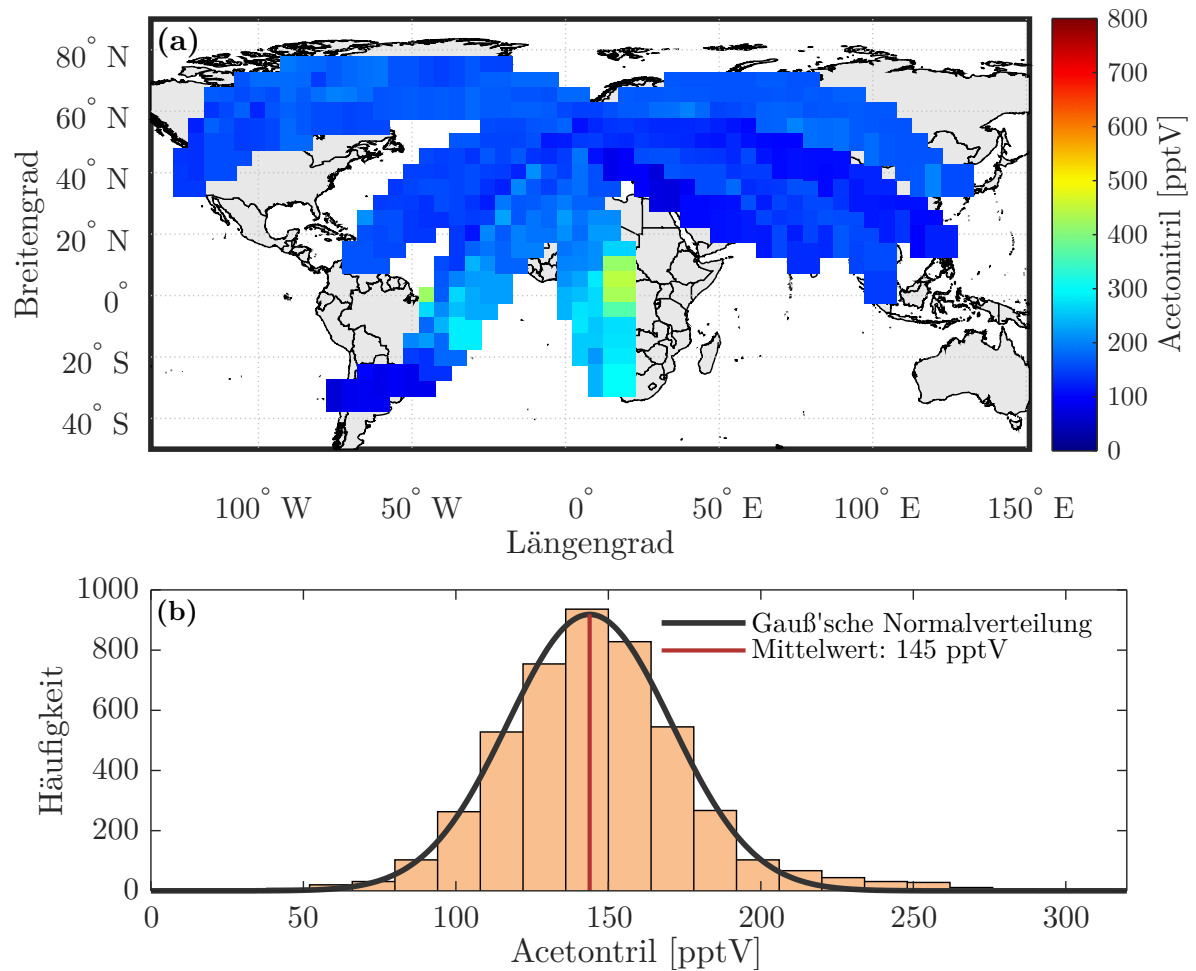


Abbildung 6.7: (a) Geografische Verteilung der troposphärischen Acetonitril-Messungen ($O_3 < 100$ ppbV) aus dem IAGOS-CARIBIC-Datensatz der Wintermonate (DJF) von 2012–2016 und (b) deren Häufigkeitsverteilung mit angepasster Gauß'scher Normalverteilung in der nördlichen Hemisphäre (35° – 65° N).

Tabelle 6.2: Troposphärische Hintergrund-Konzentration H (~ 11 km Höhe), Nachweisgrenze LOD und mittleres Gesamttrauschen σ zur Berechnung von Schwellwerten für Acetonitril, Benzol und Isopren während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien. Auf Basis dieser Werte können Quellsignaturen zur Charakterisierung von vermessenen Luftmassen identifiziert werden. Der Schwellwert für Acetonitril wird bestimmt durch $H + 3\sigma$, für Benzol und Isopren durch $LOD + 3\sigma$.

	Parameter [pptV]	Acetonitril	Benzol	Isopren
EMeRGe-Europa	Hintergrund-Konzentration obere Troposphäre (H)	145	~ 0	~ 0
	Nachweisgrenze (LOD)	37	29	49
	Mittleres Gesamttrauschen (σ)	13	10	13
	Schwellwert ($H + 3\sigma$ bzw. $LOD + 3\sigma$)	184	59	88
EMeRGe-Asien	Hintergrund-Konzentration obere Troposphäre (H)	145	~ 0	~ 0
	Nachweisgrenze (LOD)	22	15	25
	Mittleres Gesamttrauschen (σ)	18	16	11
	Schwellwert ($H + 3\sigma$ bzw. $LOD + 3\sigma$)	199	63	61

Auf Basis dieser Schwellwerte können verschiedene Quellsignaturen bestimmt (Tabelle 6.3) und vermessene Luftmassen folgendermaßen charakterisiert werden:

- **Gealterte Biomasseverbrennung (Gealterte BB):** Signale von Acetonitril stammen entweder von lokalen Brandereignissen der letzten Tage mit deutlich erhöhten Konzentrationen (begleitet von BB-Benzolsignalen, siehe nächster Punkt) oder von örtlich und zeitlich entfernten BB-Ereignissen, deren Emissionen über größere Entfernungen transportiert wurden. Bei diesen Luftmassen ist das kurzlebige BB-Benzolsignal bereits stark oder vollständig abgebaut und das Signal der Biomasseverbrennung chemisch gealtert.
- **Biomasseverbrennung & Benzol (BB & BEN):** Bei der gleichzeitigen Erhöhung von Acetonitril und Benzol ist eine eindeutige Quellenzuordnung schwierig. Luftmassen mit dem Signal beider Indikatoren können einerseits ausschließlich von frischen BB-Ereignissen stammen oder eine Mischung aus anthropogenen Signalen und BB-Signalen unterschiedlichen Alters enthalten.
- **Anthropogen (AP):** Ausschließlich erhöhte Benzolsignale stammen von anthropogenen Quellen und können ein Alter von mehreren Tagen haben.
- **Nur biogen (nur BIO):** Diese Signale stammen von frisch emittierten biogenen Quellen und zeigen einen kürzlich erfolgten Kontakt der vermessenen Luftmasse mit der planetaren Grenzschicht an. Diese Signatur gibt ausschließlich Erhöhungen von Isopren an, ohne Erhöhung von Acetonitril und Benzol. Alle zuvor genannten Quellsignaturen können weiterhin in Signaturen mit und ohne biogenen Einfluss unterteilt werden (Quellsignaturen II, Tabelle 6.3).
- **Hintergrund (HG):** Eine Luftmasse, die keine Signale der drei Indikatoren aufweist, wird als „sauberer“ Hintergrund betrachtet.

Tabelle 6.3: Übersicht von Quellsignaturen, definiert durch detektierte Konzentrationen von Acetonitril (ACN), Benzol (BEN) oder Isopren (ISO) oberhalb (1) oder unterhalb (0) von spezifischen Schwellwerten (Tabelle 6.2). Die Quellsignaturen „gealterte BB“, „BB & BEN“ sowie „AP“ werden mit der Kombination aus ACN und BEN definiert, die weiteren Signaturen aus Kombinationen von ACN, BEN und ISO. Für die Zeiträume der Hintergrundsignal-Bestimmung sowie wenn Indikatoren zwischen 0 und 1 wechseln (oder umgedreht) können keine Quellsignaturen angegeben werden. Sie werden mit NA gekennzeichnet.

Erhöhung Indikator			Quellsignaturen		Abkürzung	Beschreibung
ACN	BEN	ISO	I	II		
1	0	0	gealterte BB	nur BB	ACN	Acetonitril
1	0	1		nur BB & BIO	BEN	Benzol
1	1	0	BB & BEN	nur BB & BEN	ISO	Isopren
1	1	1		BB & BEN & BIO		
0	1	0	AP	nur BEN	BB	Biomasseverbrennung
0	1	1		nur BEN & BIO	BIO	biogen
0	0	1	nur BIO	nur BIO	AP	anthropogen
0	0	0	HG	HG	HG	Hintergrund
-	-	-	NA	NA	NA	nicht angebbbar

Auf Basis der drei ausgewählten VOCs können bis zu 11 Quellsignaturen definiert werden, die die Untersuchung und Charakterisierung von Emissionsbeiträgen während EMeRGe ermöglichen. Diese Signaturen können beispielsweise für die Filterung anderer Spurengasmessungen von EMeRGe und zur Analyse der chemischen Eigenschaften von vermessenen Luftmassen unterschiedlicher Herkunft verwendet werden (siehe Abschnitt 6.6.2).

Zur Anwendung dieser Filterung auf andere, zeitlich höher aufgelöste HALO-Messungen, erfolgt eine Interpolation der identifizierten Signaturen auf eine Sekunde. Bei der Messung mit dem HALO PTR-MS werden die Rohsignale der protonierten VOCs in einem einminütigen Messzyklus für ca. 6 Sekunden nacheinander integriert, sodass die drei VOCs nicht exakt gleichzeitig gemessen werden. Deshalb werden für die Interpolation folgende Annahmen getroffen:

- Wenn die VOC-Messungen ihre Schwellwerte in zwei oder mehr aufeinanderfolgenden Messzyklen überschreiten bzw. unterschreiten, wird die Zeit dazwischen ebenfalls als Signal bzw. kein Signal gekennzeichnet.
- Wenn nur ein einzelner Messzyklus den Schwellwert überschreitet bzw. unterschreitet, wird nur die Zeit der Rohsignalintegration (ca. 6 Sekunden) als Signal bzw. kein Signal gewertet.
- Während der Bestimmung des instrumentellen Hintergrundsignals sind Über- bzw. Unterschreitungen nicht angebar und werden als NA gekennzeichnet.
- Folgt auf eine Konzentrationsüberschreitung im nächsten Messzyklus eine Konzentrationsunterschreitung und umgekehrt, wird der Zeitraum dazwischen ebenfalls mit NA gekennzeichnet.

Dieses Schema führt zu einer höheren Verfügbarkeit von Quellsignaturen, wenn kontinuierliche Überschreitungen/Unterschreitungen der Schwellwerte detektiert werden, und folglich zu einer geringeren Verfügbarkeit, wenn VOC-Konzentrationen um die Schwellwerte variieren.

6.5 Modellbasierte Identifizierung von Quellregionen

Für die Zuordnung von gemessenen Spurengaserhöhungen zu bestimmten Quellregionen ist die Verwendung von Modellrechnungen notwendig. Hier soll abgeschätzt werden, wie viel anthropogene Emissionen entlang von Rückwärtstrajektorien in der planetaren Grenzschicht bestimmter Quellregionen aufgenommen wurden, bevor sie mit HALO vermessen wurden. Dafür werden drei Datensätze kombiniert: 10-Tage-FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien (Kapitel 2.4.1), Grenzschichthöhen aus der ERA5-Reanalyse (Kapitel 2.4.2) und anthropogene CO-Emissionsraten des EDGAR-Emissionsinventars (Kapitel 2.4.3). Die Modellierung von Emissionsaufnahmen durch Rückwärtstrajektorien erfolgt mit dem anthropogenen Spurengas CO, da es mit seiner troposphärischen Lebensdauer von 2 Monaten (Khalil und Rasmussen, 1990) sowohl frische als auch transportierte (ältere) Emissionen widerspiegelt.

Im Allgemeinen wird der überwiegende Anteil von Emissionen am Boden freigesetzt und gelangt in die planetare Grenzschicht. In Regionen mit kontinuierlichen Emissionen oder in

der Nähe von starken Emittenten sind die Spurengas-Konzentrationen durch Anreicherung der Emissionen bei geringer horizontaler Advektion hoch. Jedoch werden sie zwangsläufig durch horizontale Advektion der vorherrschenden Windrichtung abtransportiert. Wie weit die Emissionen transportiert werden, bevor sie chemisch abgebaut sind oder sich auf atmosphärische Hintergrund-Konzentrationen verdünnt haben, hängt von der Lebensdauer der Spurengase sowie der Transportgeschwindigkeit in den dynamischen Systemen ab. In einer einfachen Annahme kann man davon ausgehen, dass Luftpakete, die die Grenzschicht durchqueren, CO-Emissionen aufnehmen (Abbildung 6.8).

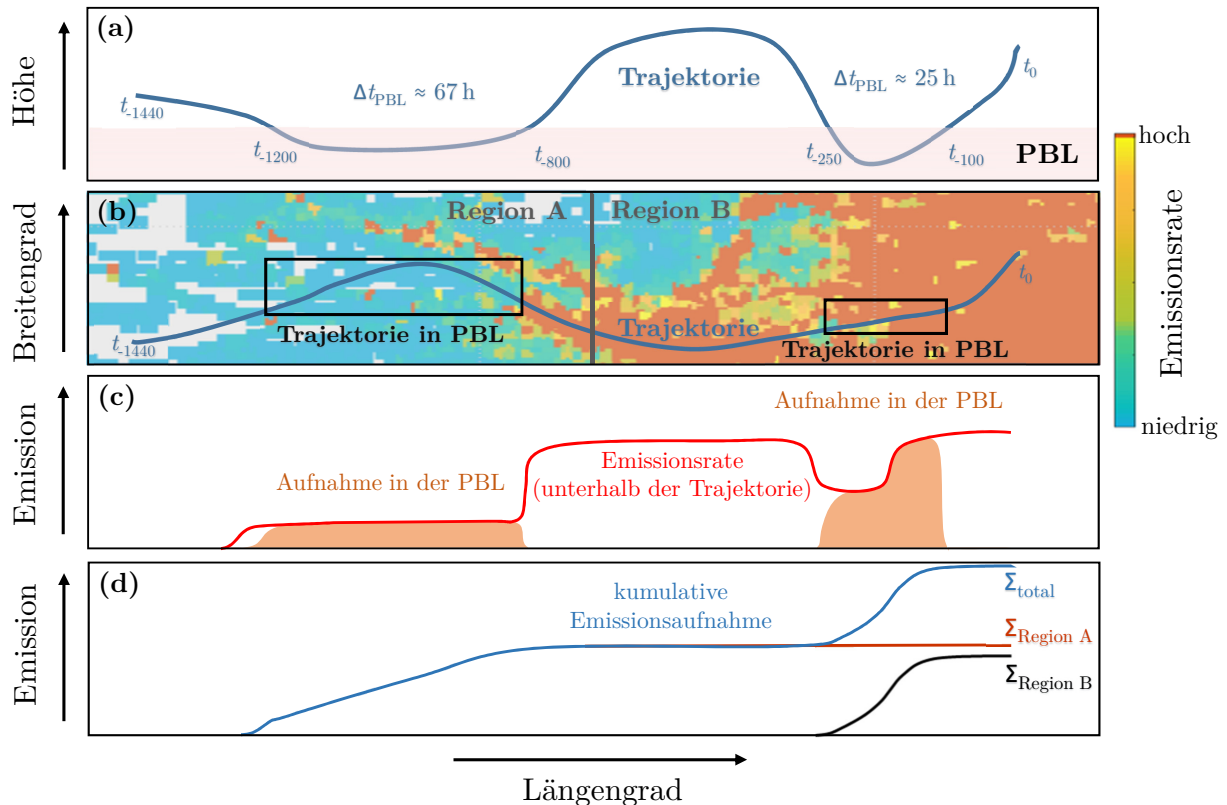


Abbildung 6.8: Vereinfachtes Beispiel des Lagrangen CO-Aufnahme-Modells basierend auf 10-tägigen Rückwärtstrajektorien ($t = -1440$ Zeitschritte á 10 Minuten), der Grenzschichtdicke (PBL) und EDGAR CO-Emissionen. (a) Höhe einer Trajektorie, die zum Zeitpunkt t_0 von HALO vermessen wird. Sie kreuzt die Grenzschicht für zwei verschiedene Zeiträume, zwischen t_{-1200} und t_{-800} , sowie t_{-250} und t_{-100} (t_{-100} bezeichnet 100 berechnete Zeitschritte rückwärts, was 1000 Minuten bzw. 16,7 Stunden entspricht). Während dieser Zeit werden CO-Emissionen aufgenommen. (b) Geografische Karte von beispielhaften EDGAR-CO-Emissionsraten (Farbgebung) mit Trajektorienverlauf (blau). Rechtecke geben das Eintauchen der Trajektorien in die Grenzschicht an und damit den Bereich der CO-Aufnahme. Beide Bereiche liegen in zwei beispielhaft definierten Regionen A und B. (c) Zeitreihe der Emissionsrate entlang der Trajektorie (rot) sowie der Emissionsaufnahme (orange ausgefüllt) durch die Trajektorie. (d) Gesamte kumulierte Emissionsaufnahme Σ_{total} (blau) sowie Teilaufnahme $\Sigma_{Region A}$ (rot) und B (schwarz) entlang der Trajektorie.

Die Menge der CO-Emissionsaufnahme wird dabei durch die Verweildauer des Luftpakets in der Grenzschicht und der Stärke der CO-Emissionsrate bestimmt. Basierend auf dieser Annahme werden die EDGAR-CO-Emissionsraten mit den Grenzschicht-Verweilzeiten der

FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien gewichtet, um ein Potential für den Emissionsbeitrag von einzelnen Quellregionen abzuschätzen. Für die Abschätzung der CO-Aufnahme einer Trajektorie in der Grenzschicht zum Zeitpunkt t_x wird die CO-Emission der überstrichenen Fläche von Trajektorienpunkt t_x zu t_{x-1} (multipliziert mit einer Standardbreite von einem Meter) ermittelt und für den Trajektorienzeitschritt von t_x zu t_{x-1} (10 Minuten) berechnet.

Das Beitragspotential von Quellregionen zu EMeRGe wird identifiziert, indem die berechneten Emissionsbeiträge (angegeben als Masse in g) aller Trajektorienzeitschritte in der Grenzschicht für alle Missionsflüge und innerhalb von $0,1^\circ \times 0,1^\circ$ Gitterboxen aufsummiert werden. Weiterhin ermöglicht die Berechnung der Emissionssummen innerhalb von identifizierten Quellregionen entlang von einzelnen Trajektorien eine Abschätzung, wie viel die Emissionen dieser Regionen anteilig zu den vermessenen Luftmassen beigetragen haben.

Diese einfache Annahme ist nur indikativ, da sie die bestehenden Abbau-, Oxidations- und Mischungsprozesse während des Transports vernachlässigt. Daher sollten die abgeleiteten CO-Emissionsaufnahmen lediglich als ein maximales Beitragspotential anthropogener Emissionen zu den vermessenen Luftmassen interpretiert werden.

6.6 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der verschiedenen Quellsignatur-Analysen präsentiert. Zuerst wird die chemische Charakterisierung der während EMeRGe vermessenen Luftmassen anhand von VOC-Quellsignaturen vorgenommen (Abschnitt 6.6.1) sowie die Verteilungen weiterer gemessener Spurengase mit bestimmten Quellsignaturen diskutiert (Abschnitt 6.6.2). Anschließend werden die für EMeRGe bedeutenden anthropogenen Quellregionen und Ballungsgebiete identifiziert und definiert (Abschnitt 6.6.3) sowie ihr Beitrag zu der modellierten CO-Aufnahme von einzelnen Messflügen und der gesamten Kampagne abgeschätzt (Abschnitt 6.6.4). Abschließend werden chemische Fingerabdrücke der Quellregionen und Ballungsgebiete durch Kombination von signifikanten CO-Beiträgen und VOC-basierten Quellsignaturen präsentiert (Abschnitt 6.6.5, 6.6.6 und 6.6.7).

6.6.1 VOC-basierte Quellsignaturen

In Abbildung 6.9 und 6.10 sind die vermessenen Luftmassen entlang der Flugrouten während EMeRGe-Europa bzw. EMeRGe-Asien markiert, die von BB (gealterte BB und BB & BEN) und anthropogenen (AP) Emissionen beeinflusst sind. Während EMeRGe-Europa wurden BB-Signaturen überwiegend in Südeuropa detektiert (Abbildung 6.9a), wo im Juli 2017 viele Brandereignisse mit dem VIIRS-Sensor (*Visible Infrared Imaging Radiometer Suite*, auf NASA/NOAA-Satelliten) lokalisiert wurden. Während EMeRGe-Asien wurden BB-Signaturen aufgrund der aktiven BB-Saison in Asien auf fast allen Flugrouten detektiert (Abbildung 6.10a). Eine sehr große Anzahl an Brandereignissen befindet sich vor allem in Südostasien und Indien. Anthropogene Signaturen wurden während EMeRGe-Europa hauptsächlich leewärts der Zielregionen London, dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet, München, der Po-Ebene sowie Spanien detektiert (Abbildung 6.9b), während EMeRGe-Asien fast ausschließlich über dem Ostchinesischen Meer (Abbildung 6.10b).

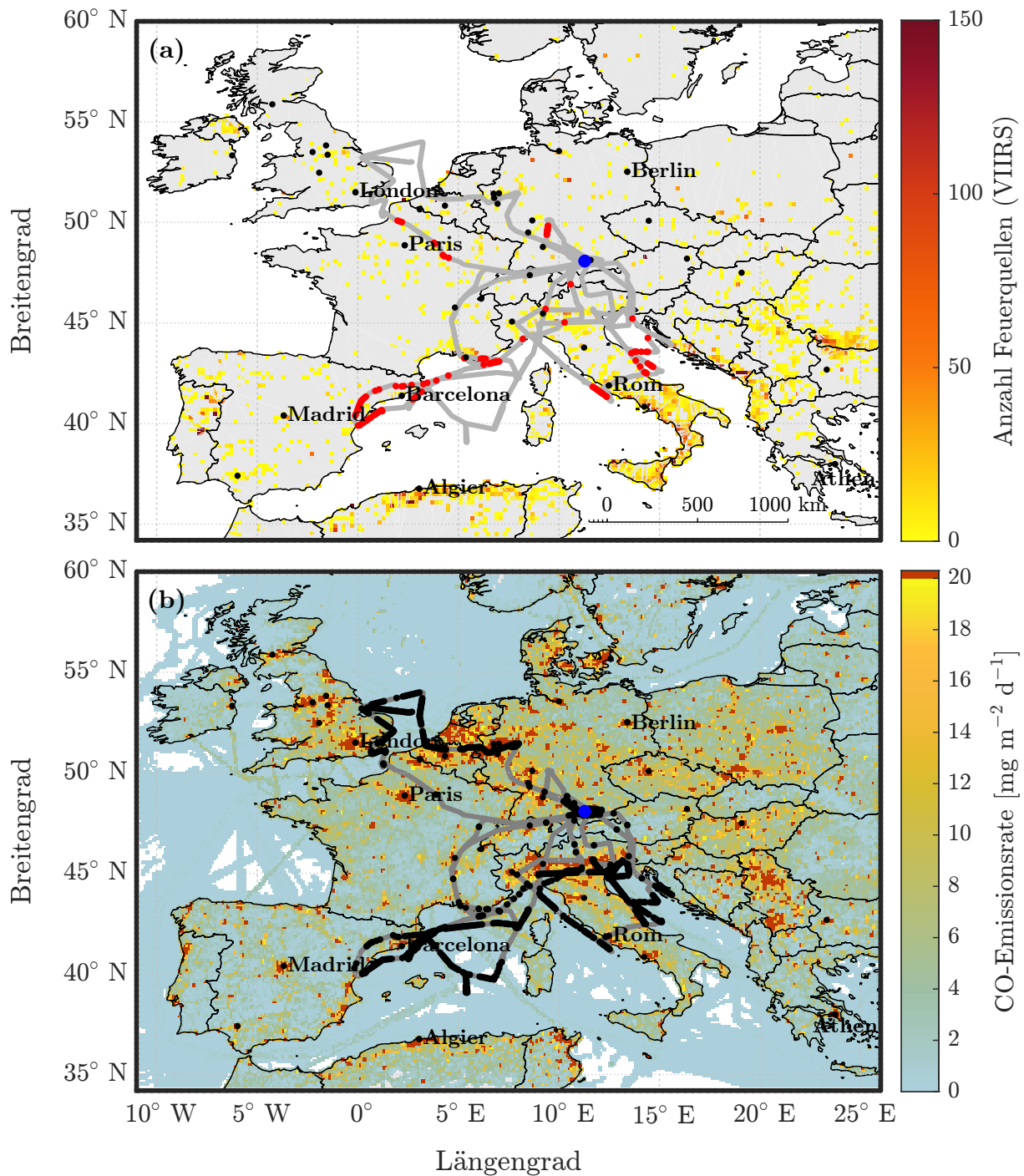


Abbildung 6.9: Flugrouten während EMeRGe-Europa markiert mit identifizierten VOC-Quellsignaturen, (a) für Erhöhungen des BB-Indikators Acetonitril (rote Punkte auf Flugrouten, gealterte BB + BB & BEN) und mit Anzahl von detektierten Feuerquellen (Farbgebung auf der Karte, Quelle: VIIRS-Sensor (*Visible Infrared Imaging Radiometer Suite*), EARTHDATA, 2021) vom 10. bis 28. Juli 2017. (b) Anthropogene Quellsignatur (schwarze Punkte auf Flugrouten) und Emissionsrate von anthropogenem CO (Farbgebung auf der Karte, Quelle: EDGAR v6.1, Emissionsraten für Juli 2018, repräsentativ für Juli 2017, Ferrario et al., 2022). Stadtkennzeichnungen (schwarze Punkte) haben mehr als eine Million Einwohner, mit Namen mehr als 3 Millionen. Der blaue Punkt markiert die HALO-Basis Oberpfaffenhofen während EMeRGe-Europa.

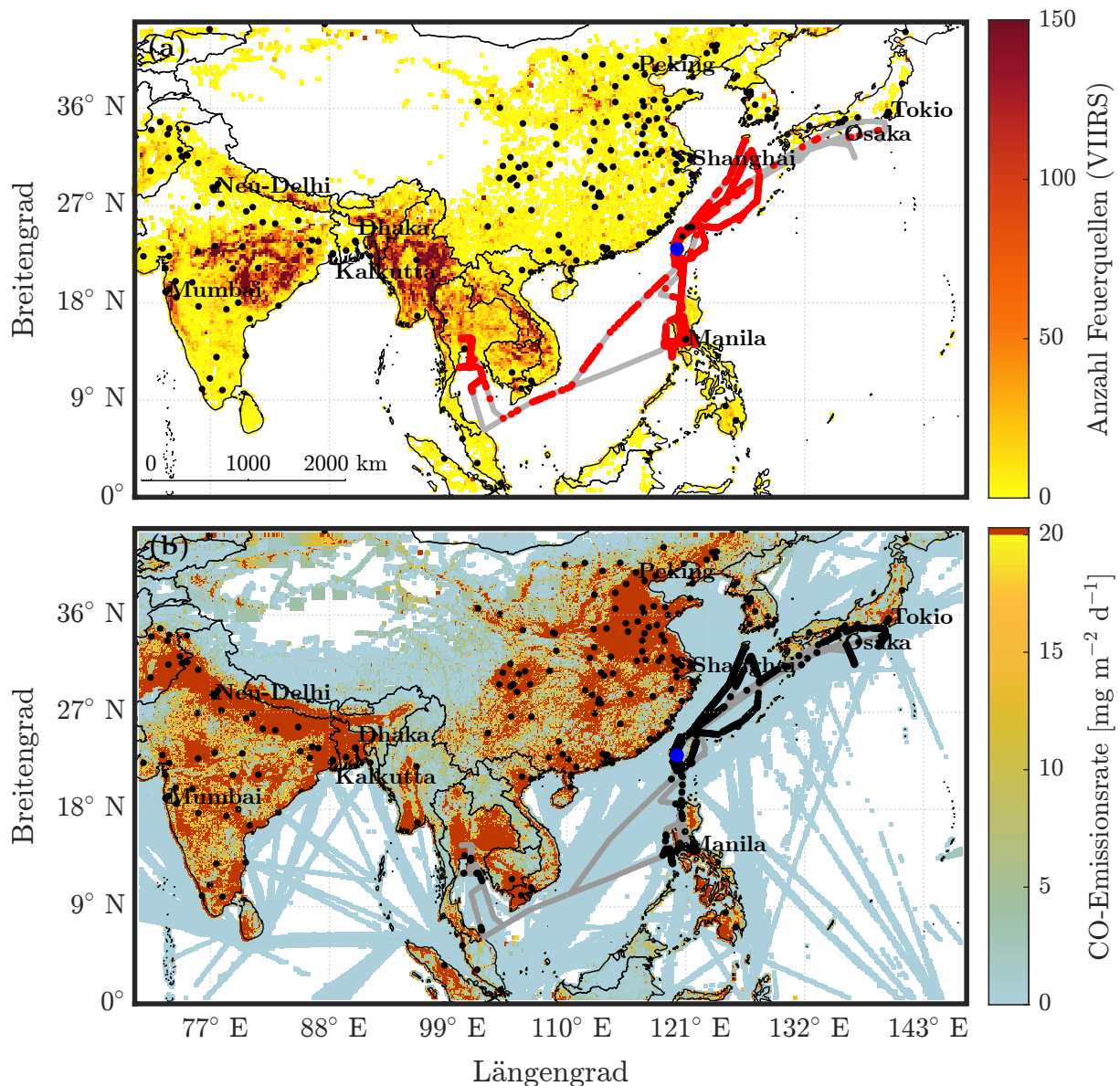


Abbildung 6.10: Flugrouten während EMerGe-Asien markiert mit identifizierten VOC-Quellsignaturen, (a) für Erhöhungen des BB-Indikators Acetonitril (rote Punkte auf Flugrouten, gealterte BB + BB & BEN) und mit Anzahl von detektierten Feuerquellen (Farbgebung auf der Karte, Quelle: VIIRS-Sensor (*Visible Infrared Imaging Radiometer Suite*), EARTHDATA, 2021) vom 12. März bis 7. April 2018. (b) Anthropogene Quellsignatur (schwarze Punkte auf Flugrouten, AP) und Emissionsrate von anthropogenem CO (Farbgebung auf der Karte, Quelle: EDGAR v6.1, Emissionsraten für März 2018, Ferrario et al., 2022). Stadtkennzeichnungen (schwarze Punkte) haben mehr als eine Million Einwohner, mit Namen mehr als 10 Millionen. Der blaue Punkt markiert die HALO-Basis Tainan (Taiwan) während EMerGe-Asien.

In Abbildung 6.11 sind die detektierten VOC-Quellsignaturen detailliert als vertikaler Querschnitt entlang der Breitengrade für EMerGe-Europa und EMerGe-Asien aufgeschlüsselt. Während EMerGe-Europa (Abbildung 6.11a) ist deutlich zu erkennen, dass die anthropogenen Signaturen unterhalb von 3000 m detektiert wurden. Die BB-Signaturen in Südeuropa (39°N bis 44°N) treten fast ausschließlich zusammen mit Benzol-Erhöhungen

unterhalb von 4000 m auf (BB & BEN), was auf frische BB-Emissionen aus regionalen Quellen oder eine Mischung mit anthropogenen Emissionen deutet. Einige BB-Ereignisse waren auch unmittelbar von HALO aus zu beobachten (Abbildung 6.12). Gealterte BB-Signaturen mit bereits abgebautem Benzol wurden hingegen hauptsächlich in größerer Höhe identifiziert und deuten auf einen Langstreckentransport dieser Emissionen hin. Rein biogene Signaturen (ohne BB oder AP) wurden zum Großteil in Süddeutschland bei einer Breite von 48° N identifiziert.

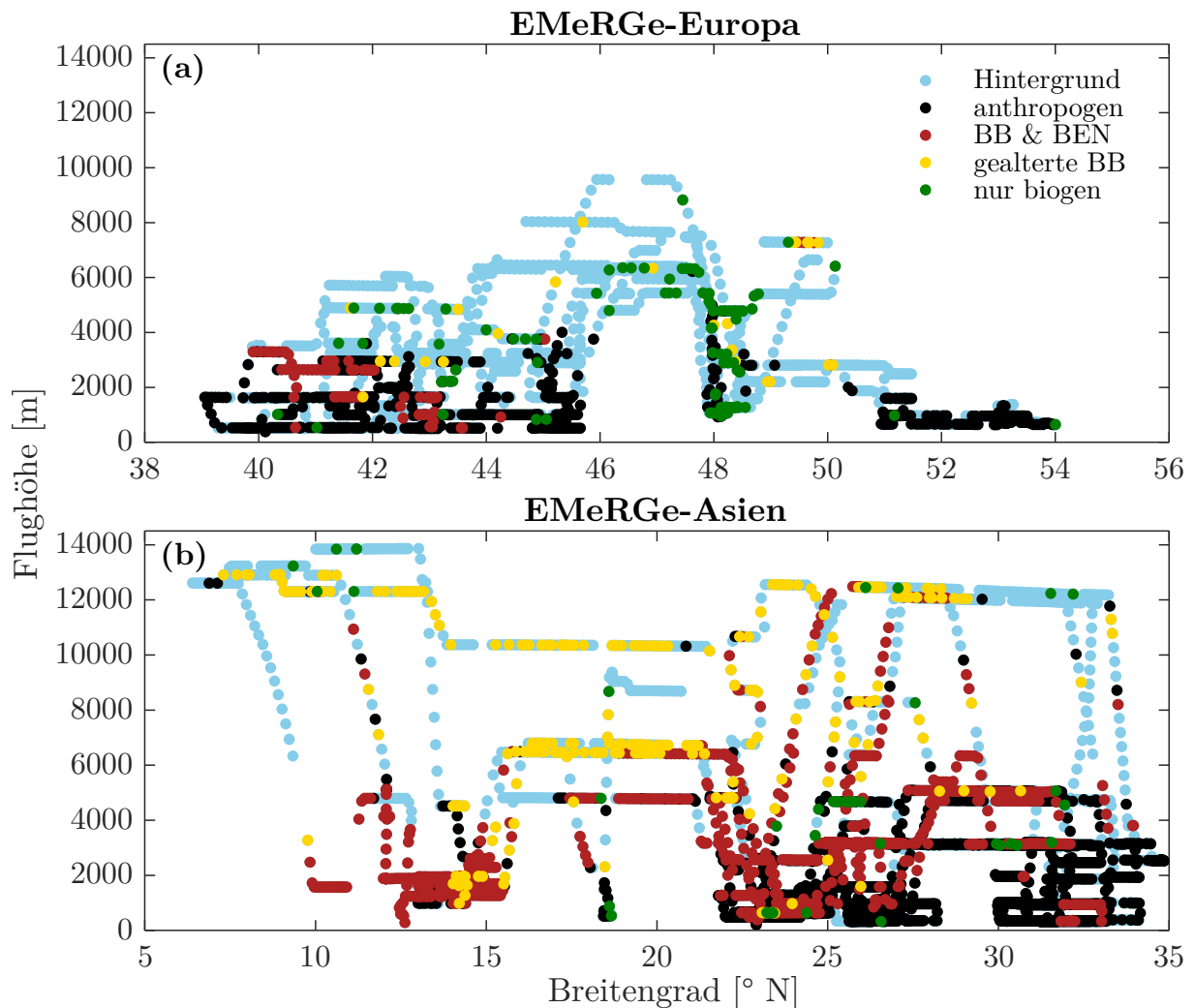


Abbildung 6.11: Querschnitt (Breitengrad \times Höhe) der identifizierten Quellsignaturen I für (a) EMeRGe-Europa und (b) EMeRGe-Asien.

Während EMeRGe-Asien (Abbildung 6.11b) ist eine deutliche Dreiteilung zu erkennen. Südlich von 25° N und unterhalb von 5000 m wurden im Einfluss der BB-Saison in Südostasien hauptsächlich BB-Signaturen mit gleichzeitiger Benzol-Erhöhung detektiert, oberhalb von 5000 m bereits gealterte BB-Signaturen aus Langstreckentransport. Nördlich von 30° N und unterhalb von 4000 m wurden hingegen hauptsächlich rein anthropogene Signaturen detektiert. Dass die Luft aufgrund der starken Emissionsquellen in Asien stärker belastet ist, zeigt auch eindrucksvoll Abbildung 6.13.



Abbildung 6.12: Brandereignis in der Nähe von Marseille während Flug EU-07 am 24.07.2017 um ca. 16:30 UTC.

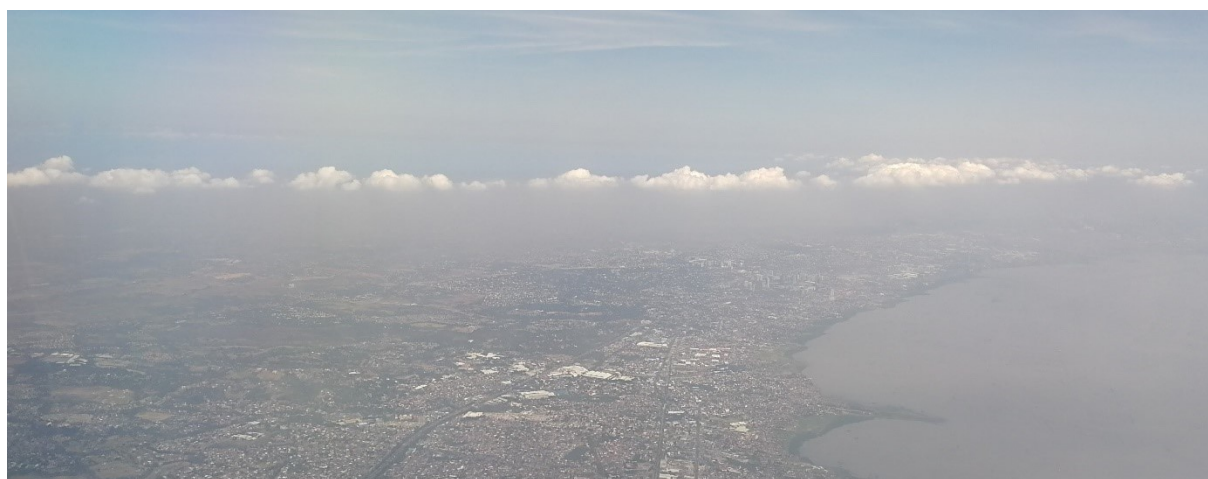


Abbildung 6.13: Smog in der Grenzschicht von Manila unterhalb des Kumulus-Kondensationsniveaus während Flug AS-06 am 20.03.2018 um 01:00 UTC.

Die prozentualen Beiträge der VOC-Quellsignaturen an den Messungen aller 21 Missionsflüge sind zusammenfassend in Abbildung 6.14 dargestellt. Der größte Unterschied zwischen EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien besteht in den deutlich häufiger auftretenden Erhöhungen der Indikatoren Acetonitril und Benzol während EMeRGe-Asien (18 bzw. 51 %) im Vergleich zu EMeRGe-Europa (2,5 und 22 %), siehe Abbildung 6.14a. Im Gegensatz dazu wurden Erhöhungen von Isopren während EMeRGe-Europa geringfügig häufiger detektiert (7,5 % im Vergleich zu 4 % während EMeRGe-Asien). Allerdings ist der Anteil der Erhöhungen durch die sehr kurze Lebenszeit von Isopren insgesamt deutlich geringer als für Acetonitril und Benzol. Die Anteile aller Indikator-Erhöhungen variieren von Flug zu Flug (Abbildung 6.14b,c), insbesondere während EMeRGe-Asien, was den unterschiedlichen Charakter der vermessenen Luftmassen einzelner Flüge abbildet. Die Anteile der Quellsignaturen während beider Kampagnenteile werden im Folgenden kurz erläutert.

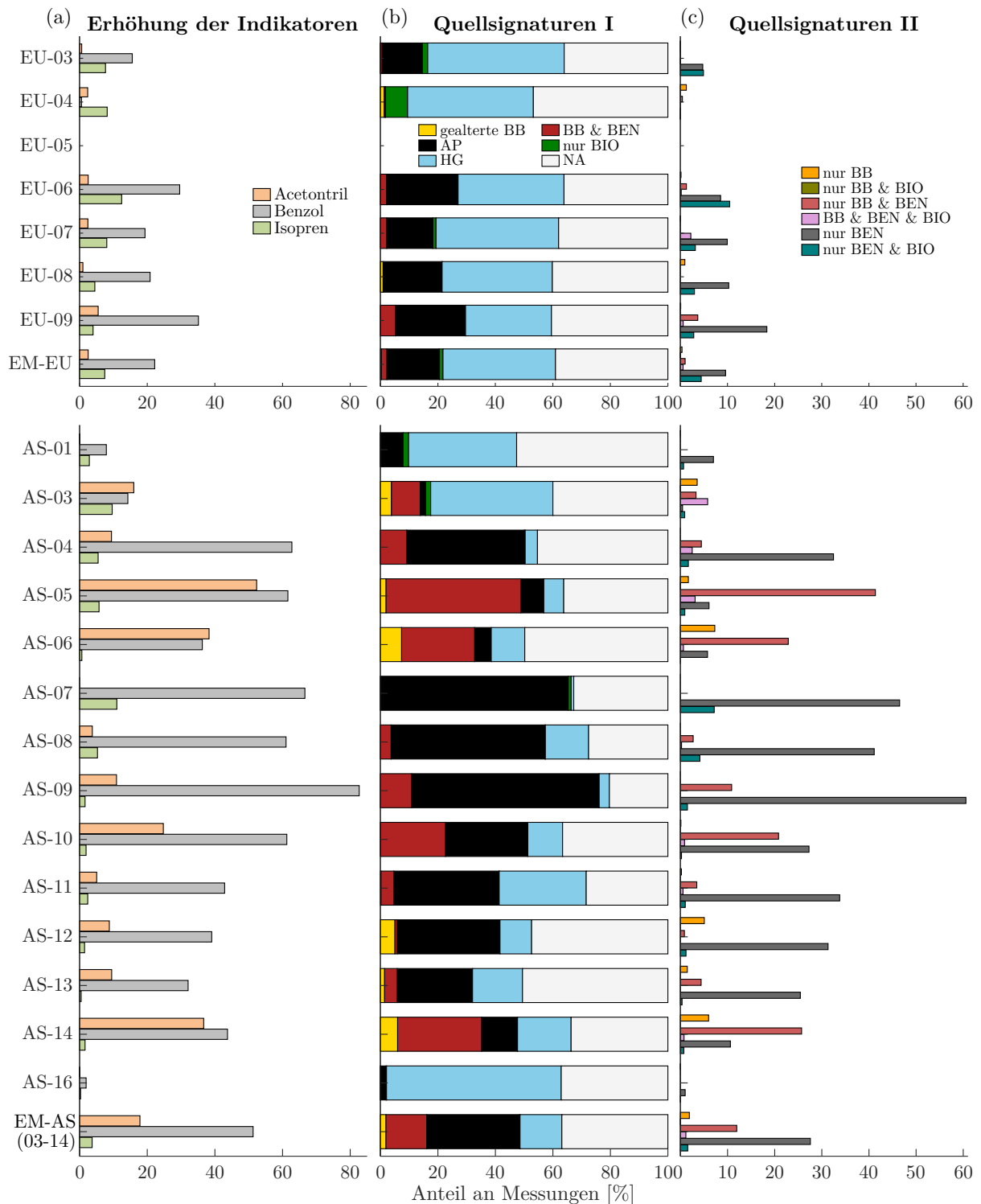


Abbildung 6.14: Anteile [%] der (a) Erhöhungen der Indikator-VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren an den EMeRGe-Messungen (zeitliche Auflösung eine Sekunde), (b) Quellsignaturen I und (c) Quellsignaturen II (siehe Details in Abschnitt 6.4). Oben EMeRGe-Europa, unten EMeRGe-Asien. AP – anthropogene Signaturen, BB – Signaturen von Biomasseverbrennung, BEN – Benzol-Erhöhen, BIO – frische biogene Signaturen, HG – Hintergrundlevel, NA – nicht angebar. Flug EU-05 ist aufgrund einer Fehlfunktion des HALO PTR-MS nicht verfügbar. Die Zusammenfassung von EMeRGe-Asien schließt die nicht-asiatischen Transferflüge AS-01 und AS-16 aus. Zahlenwerte sind in Tabelle E.3 im Anhang angegeben.

EMeRGe-Europa

Im Mittel liegen die Anteile der identifizierten Quellsignaturen an den Flugstunden bei $\sim 18\%$ anthropogenen, 2% BB & BEN sowie $\sim 1\%$ biogenen Signaturen (EM-EU, Abbildung 6.14b). Ungefähr 40% der absolvierten Flugstunden weisen keine Erhöhung der drei Indikatoren auf und bei 39% konnte aufgrund von Datenlücken keine Signatur identifiziert werden (siehe Abschnitt 6.6.4).

Die detektierten Benzol-Erhöhungen stammen hauptsächlich aus anthropogenen Quellen, BB-Quellen von Benzol spielen fast keine Rolle. Der geringe Anteil an BB-Signaturen wurde fast ausschließlich zusammen mit Benzol-Signalen identifiziert, was auf frisches BB oder Mischungen mit anthropogenen Quellen hindeutet. Signaturen von gealterten BB-Signalen sind vernachlässigbar.

Biogene Signaturen werden am häufigsten zusammen mit anthropogenen Benzol-Signalen detektiert (nur BEN & BIO, Abbildung 6.14c), was aufgrund der kurzen Lebenszeit von Isopren auf eine kürzliche Emission und Transport beider Indikatoren aus der Grenzschicht deutet.

Insgesamt sind die Anteile der Quellsignaturen bei den sieben Flügen relativ ähnlich. Eine Ausnahme ist Flug EU-04, bei dem neben der Hintergrundsignatur HG die biogene Signatur den größten Teil ausmacht ($\sim 8\%$). Während Flug EU-04 wurde ein Vergleich von HALO mit dem britischen Forschungsflugzeug FAAM (*Facility for Airborne Atmospheric Measurements*) durchgeführt (Schumann, 2021), bei dem lediglich ländliche Luftmassen in Südbayern (Allgäu) vermessen wurden.

EMeRGe-Asien

Im Mittel liegen die Anteile der identifizierten Quellsignaturen an den Flugstunden bei $\sim 32\%$ anthropogenen, 14% BB & BEN sowie $\sim 0,2\%$ biogenen Signaturen (EM-AS, Abbildung 6.14b). Ungefähr 15% der absolvierten Flugstunden weisen keine Erhöhung auf und bei 37% konnte keine Signatur bestimmt werden.

Benzol-Signale stammen hier zu mindestens zwei Dritteln aus rein anthropogenen Quellen und treten zu einem Drittel zusammen mit BB-Signalen auf (BB & BEN). Diese Anteile variieren jedoch stark von Flug zu Flug. Mehrere Flüge (z. B. AS-07, -08 und -09) zeigen überwiegend große Anteile von identifizierten anthropogenen Signaturen.

Bei starkem BB-Einfluss (z. B. AS-05, -06, -10 und -14) überwiegen BB & BEN. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass bei diesen Fällen nicht nur frisches BB zu den Benzol-Signalen beiträgt, sondern auch anthropogene Quellen. Bei mehreren Flügen (z. B. AS-03, -06, -12 und -14) wurden zudem gealterte BB-Signale identifiziert.

Zusammenfassung

Die Messungen während EMeRGe-Europa zeigen nur einen geringen Anteil an BB-Signaturen, die hauptsächlich in Südeuropa detektiert wurden. Während EMeRGe-Asien ist der Einfluss von BB aufgrund der aktiven BB-Saison in Asien bei den meisten Flügen deutlich ausgeprägt. Anthropogene Signaturen wurden während EMeRGe-Europa überwiegend in der Nähe der Zielgebiete detektiert, während EMeRGe-Asien hauptsächlich über dem Ostchinesischen Meer leewärts von China.

Der Anteil der Messungen ohne BB- und Benzol-Signale ist mit 40 % während EMeRGe-Europa deutlich größer als während EMeRGe-Asien (15 %) und zeigt, dass während EMeRGe-Europa ein größerer Anteil an „sauberer“ Luft vermessen wurde. Mit der Kombination der drei Indikatoren Acetonitril, Benzol und Isopren können 50–70 % der EMeRGe-Messungen verschiedenen Quellsignaturen zugeordnet werden, wobei die Verfügbarkeit der Signaturen von Flug zu Flug variiert und größtenteils von der Kombination der Indikatoren (Verwendung von zwei oder drei VOCs) und der sich daraus ergebenden Interpolation abhängt (Abschnitt 6.4).

Insgesamt erlaubt die gemeinsame Betrachtung der drei Emissions-Indikatoren eine differenzierte Charakterisierung flugzeuggestützter Messungen von beitragenden anthropogenen, biogenen und BB-Emissionsquellen.

6.6.2 Spurengasverteilungen in Quellsignaturen

Mithilfe der VOC-Quellsignaturen können weitere während EMeRGe gemessene Spurengase gefiltert und die Eigenschaften von Luftmassen mit spezifischer Quellsignatur weiter analysiert werden (siehe auch Fig. 17 und 28 in Andrés Hernández et al., 2022). In diesem Abschnitt wird nur eine kurze statistische Auswertung einiger ausgewählter Spurengasmessungen mithilfe von Box-Whisker-Plots gezeigt (z. B. McGill et al., 1978), da eine detaillierte Betrachtung außerhalb des Rahmens dieser Arbeit liegt. Abbildung 6.15 zeigt Box-Whisker-Plots der Spurengasmessungen von CO, CH₄, NO, NO_y, O₃ und SO₂. Der Bereich ihrer Konzentrationen wird für jede Quellsignatur durch eine separate, farbige Box angegeben. Abbildung E.1 im Anhang zeigt eine ähnliche Analyse für VOC-Messungen.

Das hauptsächlich aus anthropogenen und BB-Quellen stammende CO zeigt entsprechend bei den Quellsignaturen AP, BB & BEN sowie gealterter BB eine höhere Konzentration im Vergleich zum Hintergrund HG. Während EMeRGe-Asien ist die CO-Konzentration in den Signaturen BB & BEN sowie AP aufgrund der bereits beschriebenen, starken Emissionsquellen besonders stark erhöht.

Das Treibhausgas CH₄ besitzt aufgrund seiner langen Lebenszeit (ca. 9 Jahre, Stevenson et al., 2020) und der damit einhergehenden homogenen Durchmischung auf globaler Skala während beider Kampagnen denselben Bereich von Hintergrund-Konzentrationen (HG). Die CH₄-Hintergrund-Konzentration lag 2017/2018 bei ca. 1,87 ppmV (Lan et al., 2022). Ähnlich wie bei CO sind die CH₄-Konzentrationen in den Signaturen BB & BEN sowie AP während EMeRGe-Asien aufgrund der verstärkten anthropogenen Aktivitäten in Asien höher als während EMeRGe-Europa.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

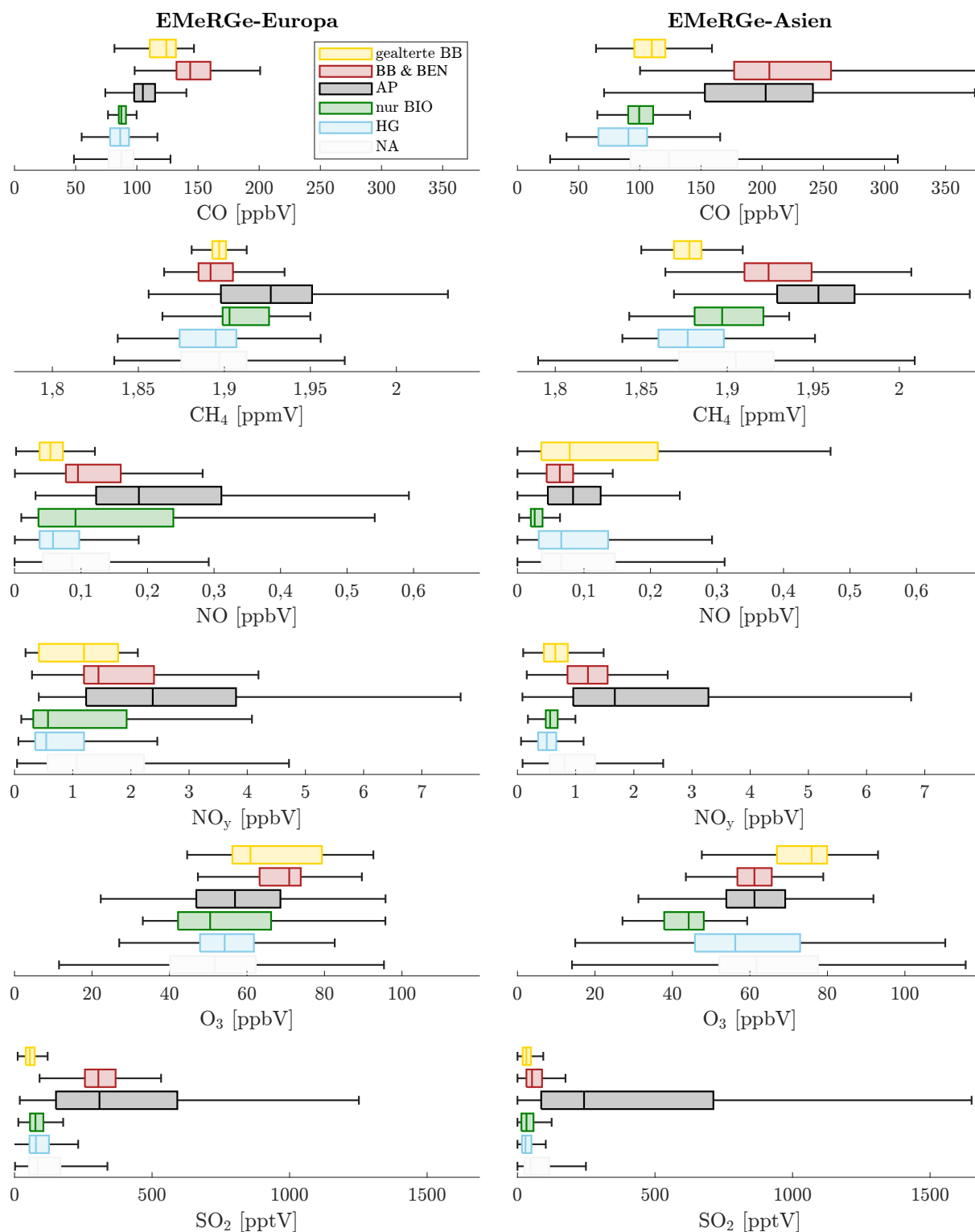


Abbildung 6.15: Box-Whisker-Plots (McGill et al., 1978) der Messungen von CO, CH₄, NO, NO_y, O₃ und SO₂ in den identifizierten Quellsignaturen I (Tabelle 6.3) für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien. Die Box gibt den Bereich vom 1. bis zum 3. Quartil an, der Strich in der Box den Median, und die Antennen (engl. *Whisker*) den 1,5-fachen Interquartilsabstand (IQR, Differenz von 1. und 3. Quartil). Ausreißer (Werte außerhalb des IQR) werden für eine bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Spurengasmessungen wurden von Michael Lichtenstern, Theresa Harlaß, Helmut Ziereis, Florian Obersteiner bzw. Lisa Eirenschmalz zur Verfügung gestellt.

Die kurzlebigen Spurengase NO und NO_y (wenige Stunden, Liu et al., 2016) zeigen ebenfalls bei AP und BB & BEN erhöhte Konzentrationen. Allerdings sind sie während EMeRGe-Europa ausgeprägter, da die Messungen näher an Emissionsquellen durchgeführt wurden. Während EMeRGe-Asien treten für NO aufgrund der größeren Entfernung zu frischen Quellen fast keine erhöhten Konzentrationen im Vergleich zum Hintergrund HG auf. Lediglich in Luftmassen mit gealterter BB scheinen noch verstärkt photochemische Prozesse unter Beteiligung von NO abzulaufen, was die höhere O₃-Konzentration in dieser Signatur verdeutlicht. Auch während EMeRGe-Europa ist die O₃-Konzentration in Luftmassen mit gealterter BB daher am höchsten.

SO₂ (Lebenszeit von Tagen bis Wochen, Beirle et al., 2014) wird neben vulkanischen Ursprungs hauptsächlich von anthropogenen Aktivitäten emittiert (Fioletov et al., 2015), was durch die erhöhte Konzentration in der Signatur AP eindeutig bestätigt wird. Durch die quellnahe Vermessung während EMeRGe-Europa zeigt dieses kurzlebige Spurengas ebenfalls Erhöhungen in BB & BEN, was auf die Mischung von anthropogenen und BB-Emissionen hindeutet.

Bereits diese Analyse zeigt die Stärke der Quellsignaturen für die Anwendung einer einfachen Filterung von Spurengasmessungen. Die in dieser Arbeit präsentierten VOC-basierten Signaturen wurden bereits in einigen Publikationen und Dissertationen verwendet (Klausner, 2020; Eirenschmalz, 2021; Andrés Hernández et al., 2022; Kluge et al., 2023; Kaiser, 2023) und konnten dadurch die Interpretation von Spurengasmessungen unterstützen.

6.6.3 Quellregionen

Basierend auf den FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien und dem EDGAR-Inventar werden mittels modellierter Aufnahme von anthropogenen CO-Emissionen aus der Grenzschicht diejenigen Regionen identifiziert, deren Emissionen ein Beitragspotential zu den vermessenen Luftmassen während EMeRGe besitzen (Abschnitt 6.5). Abbildung 6.16 bzw. 6.17 zeigen (a) die CO-Emissionsraten für den Kampagnenzeitraum vom EMeRGe-Europa bzw. EMeRGe-Asien, (b) die kumulative Verweilzeit von 10-Tage-Rückwärtstrajektorien in der planetaren Grenzschicht für jede EDGAR-Gitterbox (0,1° × 0,1°) und (c) die resultierende CO-Emissionsaufnahme als Beitragspotential mit daraus abgeleiteten Quellregionen.

EMeRGe-Europa

Emissions-Hotspots, die die Messungen während EMeRGe-Europa theoretisch beeinflussen können, liegen vor allem in Zentraleuropa sowie, unter Berücksichtigung von Langstreckentransport, dem Osten der USA (Abbildung 6.16a). Die durch HALO vermessenen Luftmassen hatten die längsten Grenzschicht-Aufenthalte innerhalb der letzten 10 Tage vor der Vermessung in der Nähe von Spanien/Südfrankreich, Italien (Nord- und Zentralitalien) und dem Süden von Großbritannien (Abbildung 6.16b). Auch über dem Atlantik sowie in den USA und Kanada hatten vermessene Luftmassen Kontakt zur Grenzschicht, was auf den Einfluss von Langstreckentransporten während EMeRGe-Europa hinweist.

Die Regionen mit großen Beitragspotentialen von CO-Emissionen (Abbildung 6.16c) sind Süd-Großbritannien (einschließlich London), Nord- und Süditalien und Teile Südfrank-

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

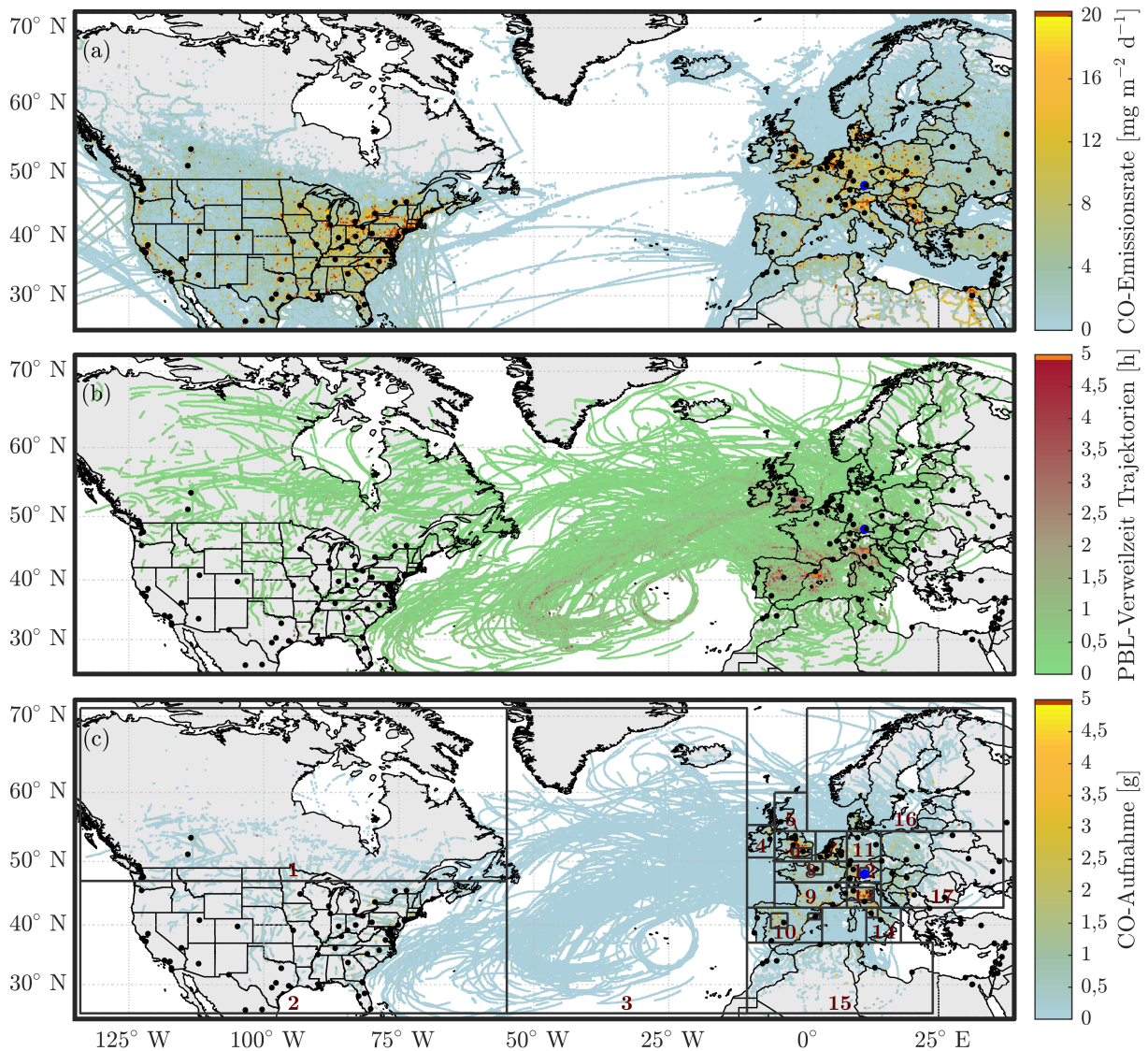


Abbildung 6.16: (a) EDGARv6.1 CO-Emissionsraten aus anthropogenen Quellen für Juli 2018 (als repräsentativ für Juli 2017 ausgewählt), zur besseren Übersicht sind Werte $\leq 0,01 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ nicht eingefärbt. (b) Verweilzeit von 10-Tage-Rückwärtstrajektorien in der PBL kumuliert für eine Auflösung der Gitterboxen von $0,1^\circ \times 0,1^\circ$. (c) Modellerte CO-Aufnahme aus der PBL interpretiert als Beitragspotential von anthropogenen Emissionen während EMeRGe-Europa. Kästen in (c) markieren die ausgewählten Quellregionen (Tabelle 6.4, links). Schwarze Punkte markieren Städte mit mehr als einer Million Einwohnern, der blaue Punkt die Basis von HALO in Oberpfaffenhofen (Deutschland). Abbildung E.2 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Europa.

reichs, sowie einige Emissions-Hotspots wie das Ruhrgebiet, Paris, Madrid und München. Neben den Zielregionen von EMeRGe (London, Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet, Paris, Po-Ebene/Mailand, Rom, Barcelona/Madrid) wurden auch zusätzliche geografische Gebiete mit erhöhtem Beitragspotential definiert. Europäische Regionen rund um die Zielregionen werden zur besseren Abgrenzung in kleinere Gebiete eingeteilt als weiter entfernte Regionen. Alle nicht erfassten Regionen außerhalb der definierten Gebiete (Kästen in Abbildung 6.16c) werden als nicht-spezifizierte Gebiete zusammengefasst. Tabelle 6.4 (links) listet alle für EMeRGe-Europa ausgewählten Quellregionen auf.

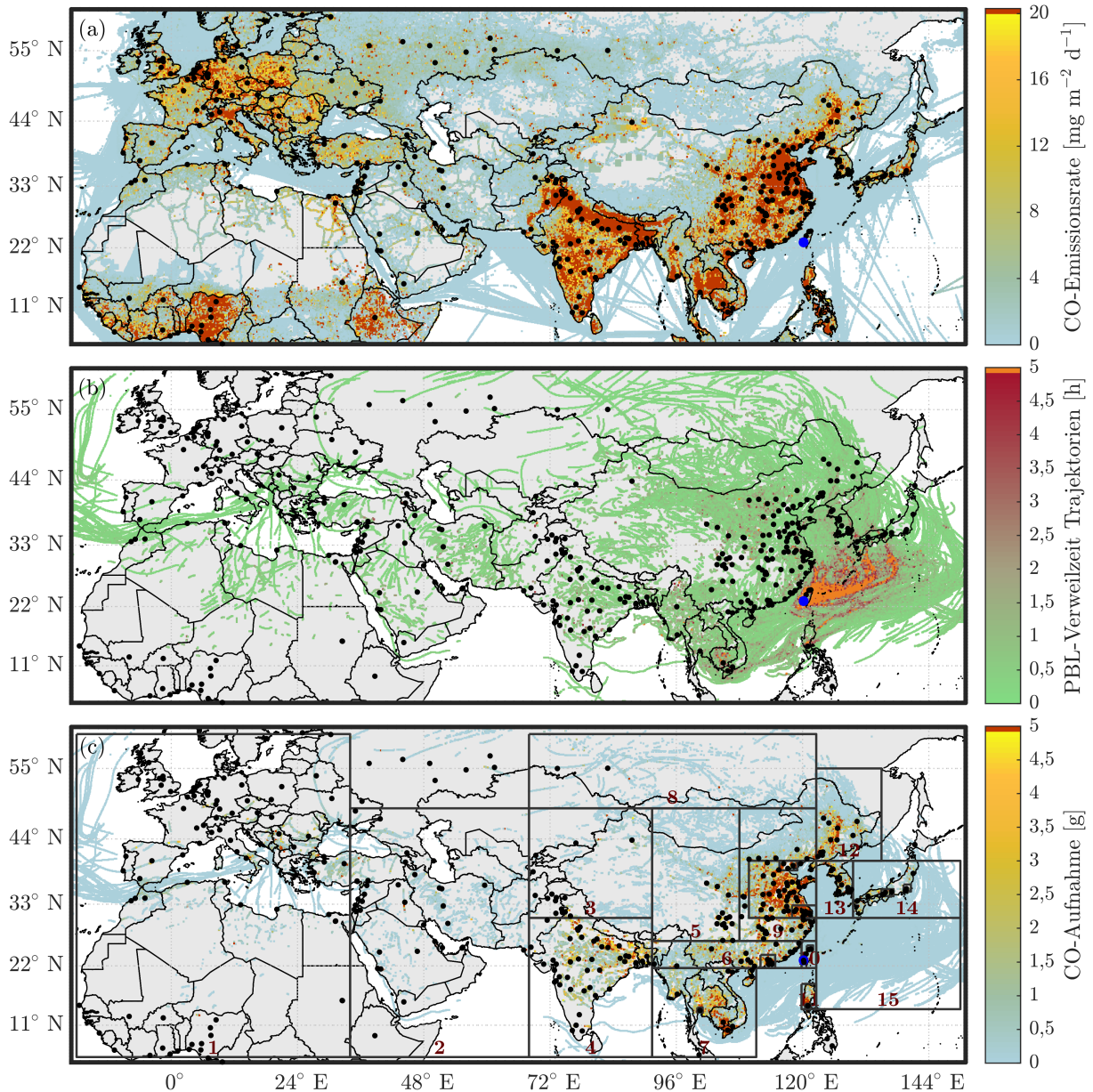


Abbildung 6.17: Wie Abbildung 6.16, nur für EMERGE-Asien (a) im März 2018, (b) für Flüge AS-03 bis AS-14 und (c) ausgewählte Quellregionen für EMERGE-Asien sind in Tabelle 6.4 rechts zusammengefasst. Der blaue Punkt markiert die Basis von HALO in Tainan (Taiwan). Abbildung E.3 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt von Ostchina und dem Ostchinesischen Meer.

EMERGE-Asien

Während EMERGE-Asien können Emissionen eines deutlich größeren Bereichs die vermessenen Luftmassen theoretisch beeinflussen, da das Beprobungsgebiet leewärts des gesamten eurasischen Kontinents liegt. Die größten anthropogenen CO-Emissionen ($\geq 20 \text{ mg m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) gehen dabei von China und Indien aus (Abbildung 6.17a). Bei den CO-Emissionen in Europa fällt auf, dass sie im März (Abbildung 6.17a) höher sind als im Juli (Abbildung 6.16a). Grund dafür ist die noch aktive Heizperiode im zeitigen Frühjahr. Grenzschicht-Aufenthalte weisen die von HALO vermessenen Luftmassen über Südostasien, China, Indien sowie über

Südeuropa, Nordafrika und Westasien auf (Abbildung 6.17b). Die häufigsten Aufenthalte in der planetaren Grenzschicht hatten vermessene Luftmassen jedoch über dem Ostchinesischen Meer aufgrund der zahlreichen Überflüge in niedriger Höhe.

Die Region mit dem größten anthropogenen Beitragspotential ist China (Abbildung 6.17c), insbesondere das Dreieck zwischen den Städten Xian, Peking und Shanghai, das in der Literatur bereits als Gigastadt bezeichnet wird (Kulmala et al., 2021). Darüber hinaus weisen Taiwan, Japan, Thailand, Indien und Teile Vietnams ein erhöhtes Beitragspotential von anthropogenen CO-Emissionen auf (siehe auch vergrößerter Ausschnitt in Abbildung E.3 im Anhang). Vereinzelt Beiträge stammen auch aus Südeuropa, Nordafrika und Westasien, was auch während EMeRGe-Asien auf den Einfluss von Langstreckentransport hindeutet. Obwohl sich die vermessenen Luftmassen in der Grenzschicht des Ostchinesischen Meeres am längsten aufgehalten haben, sind die Beitragspotentiale klein, da die dort hauptsächlich auftretenden Schiffsemissionen im Vergleich zu den Emissionen an Land deutlich kleiner sind. Die ausgewählten Quellregionen für EMeRGe-Asien sind in Tabelle 6.4 (rechts) zusammengefasst.

Tabelle 6.4: Ausgewählte Regionen und Ballungsgebiete (MPCs, kursiv) von potentiellen CO-Emissionen, die zu EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien beitragen. Koordinaten für die Regionen sind im Anhang aufgeführt (Tabelle E.4).

EMeRGe-Europa			EMeRGe-Asien		
Nr.	Abk.	Region/MPC	Nr.	Abk.	Region/MPC
1	KAN	Kanada	1	EUA	Europa/Nordafrika
2	USA	Vereinigte Staaten von Amerika	2	WAS	Westasien
3	NAT	Nordatlantischer Ozean	3	WCH	Westchina
4	IRL	Irland	4	IND	Indien
5	NGB	Nördliches Großbritannien	5	ZCH	Zentralchina
6	SGB	Südliches Großbritannien	6	SCH	Südchina
7	BNR	Belgien, Niederlande und Ruhrgebiet	7	SAS	Südostasien
8	NFR	Nördliches Frankreich	8	MOR	Mongolei/Südrussland
9	SFR	Südliches Frankreich	9	OCH	Ostchina
10	IBE	Iberische Halbinsel	10	TAW	Taiwan
11	NDE	Nördliches Deutschland	11	NPH	Nördliche Philippinen
12	SDE	Südliches Deutschland	12	NOC	Nordostchina
13	NIT	Nördliches Italien	13	KOR	Korea
14	SIT	Südliches Italien	14	JAP	Japan
15	NAF	Nordafrika	15	OCM	Ostchinesisches Meer
16	NEU	Nordeuropa		NSG	Nicht-spezifizierte Gebiete
17	OEU	Osteuropa	<i>M1</i>	<i>XPS</i>	Δ Xian-Peking-Shanghai (in OCH)
	NSG	Nicht-spezifizierte Gebiete	<i>M2</i>	<i>BEI</i>	Peking (enthalten in XPS)
<i>M1</i>	<i>LON</i>	London (enthalten in SGB)	<i>M3</i>	<i>JAN</i>	Jangtsedelta (enthalten in XPS)
<i>M2</i>	<i>PAR</i>	Paris (enthalten in NFR)	<i>M4</i>	<i>PFD</i>	Perlfussdelta (enthalten in OCH)
<i>M3</i>	<i>MAD</i>	Madrid (enthalten in IBE)	<i>M5</i>	<i>TOK</i>	Tokio (enthalten in JAP)
<i>M4</i>	<i>BAR</i>	Barcelona (enthalten in IBE)	<i>M6</i>	<i>OSA</i>	Osaka (enthalten in JAP)
<i>M5</i>	<i>POE</i>	Po-Ebene/ Mailand (enthalten in NIT)	<i>M7</i>	<i>BAN</i>	Bangkok (enthalten in SAS)
<i>M6</i>	<i>ROM</i>	Rom (enthalten in SIT)	<i>M8</i>	<i>MAN</i>	Manila (enthalten in NPH)
<i>M7</i>	<i>MUN</i>	München (enthalten in SDE)	<i>M9</i>	<i>TAI</i>	Taipeh (enthalten in TAW)

6.6.4 Emissions-Beiträge von Quellregionen

In diesem Abschnitt wird quantifiziert, welchen relativen Emissions-Beitrag die im vorherigen Abschnitt ausgewählten Quellregionen und Ballungsgebiete (MPCs) zu den einzelnen Kampagnenflügen sowie an der Kampagne insgesamt haben. Abbildung 6.18 fasst die relativen und absoluten Anteile der modellierten CO-Aufnahme während EMeRGe-Europa für 17 Quellregionen und sieben MPCs (London, Paris, Madrid, Barcelona, Po-Ebene, Rom und München) zusammen, Abbildung 6.19 für 15 Quellregionen und neun MPCs (Gigastadt Xian-Peking-Shanghai, Peking, Jangtsedelta, Perlfussdelta, Tokio, Osaka, Bangkok, Manila, Taipeh) während EMeRGe-Asien. Die relativen Beiträge in Abbildung 6.18 und Abbildung 6.19 (eingefärbte Kacheln) werden auf die Summe der einzelnen Flüge normiert.

Es wird darauf hingewiesen, dass die angegebenen absoluten CO-Beiträge mit Vorsicht interpretiert werden müssen, da sie stark von den Annahmen und der Gewichtung der Emissionsaufnahme abhängen (siehe Abschnitt 6.5). Die Betrachtung der relativen Beiträge ist dennoch hilfreich, um den Einfluss von anthropogenen Emissionen der Quellregionen auf die Messungen zu beurteilen.

EMeRGe-Europa

Bei den meisten Flügen weisen die Zielregionen anthropogene CO-Beiträge aus (Abbildung 6.18), jedoch sind ihre Beiträge überwiegend klein, während die Beiträge einiger Nicht-Zielregionen wie Südfrankreich deutlich größer sind. Insgesamt weisen vermessene Luftmassen während Flug EU-08 mit den Zielgebieten London und dem BNR-Gebiet die größten modellierten CO-Aufnahmen auf und während Flug EU-04 als kürzester Flug ohne Vermessung einer MPC-Zielregion die kleinsten. Den größten Beitrag zu den modellierten CO-Aufnahmen weisen die Regionen BNR (14 %), Süd-Großbritannien (13 %) und Südfrankreich (12 %) auf, die zusammen ca. 40 % der totalen Aufnahmesumme Σ_{EM-EU} ausmachen. Die Emissionen der MPCs haben zu ca. 16,5 % der totalen Aufnahmesumme Σ_{EM-EU} beigetragen. Ungefähr 50 % von Σ_{EM-EU} wurden innerhalb der letzten 3 Tage vor der Messung durch HALO in der Grenzschicht aufgenommen (Abbildung E.4 im Anhang). Das heißt, dass sowohl frischere Emissionen (< 3 Tage) als auch bereits über mehrere Tage prozessierte Emissionen (> 3 Tage) zu den vermessenen Luftmassen während EMeRGe-Europa beitragen. Im Folgenden werden die MPCs genauer betrachtet.

London

Die Flüge EU-05 und -08 untersuchten die Emissionen des Großraums London, dessen modellierte CO-Aufnahme ca. 5–8 % der Gesamtaufnahme beider Flüge betrug. Während EU-05 stammt der Großteil der anthropogenen Emissionen (73 %) aus Süd-Großbritannien, ca. 13 % stammen über Langstreckentransport aus den USA. Flug EU-08 untersuchte neben London das BNR-Gebiet, dessen Emissionen mit ca. 43 % am stärksten zu diesem Flug beitrugen. Die Region Süd-Großbritannien zeigte hingegen nur Beiträge von ca. 13,5 %.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

(a)

	Kanada	USA	N Atlantik	Irland	N Großbritannien	S Großbritannien	BeNeRuh	N Frankreich	S Frankreich	Iberische Halbinsel	N Deutschland	S Deutschland	N Italien	S Italien	N Afrika	O Europa	Europa	Nicht-spezifiziert	rel. Σ_{EU-XX} [%]	abs. Σ_{EU-XX} [kg]
EU-03	2,3	4,0		0,2	4,0	0,6	3,9	5,2	21,9	0,9	6,4	16,7	7,2	17,2	0,2	3,3	6,0	8,8	3,7	
EU-04	10,9	18,6	2,3	0,5	2,5	13,0	8,1	3,0		2,8	38,1						0,2	2,9	1,2	
EU-05	0,4	13,2	0,8	7,9	0,4	3,3	1,7	0,4		0,3	1,5								11,6	4,9
EU-06		0,1			0,7	0,7	6,3	2,5	3,4	5,7	7,1	4,5	22,8	7,6	1,2	4,3	31,6	1,6	22,0	9,2
EU-07	2,0	7,7	0,2	0,1	0,2	0,5	4,0	9,8	43,6	10,0	0,9	3,2	2,9	2,9	3,6	0,6	4,0	3,8	18,5	7,8
EU-08	0,2	1,3		2,8	2,3	13,5	42,8	14,2	1,2	0,8	3,1	2,8		0,1		12,0	2,1	0,8	25,2	10,6
EU-09	0,4	11,5	0,1	0,5	1,5	1,9	1,6	24,7	19,2	22,9	0,1	9,3	0,2		2,2	0,1	0,2	3,7	11,0	4,6
rel. Σ_{Region} [%]	1,0	5,5	0,2	1,7	1,0	13,1	13,6	9,1	11,7	7,8	2,7	5,1	7,0	2,8	2,7	4,1	8,5	2,2	10,0	42,0
abs. Σ_{Region} [kg]	0,4	2,3	0,1	0,7	0,4	5,5	5,7	3,8	4,9	3,3	1,1	2,2	3,0	1,2	1,1	1,7	3,6	0,9		abs. Σ_{EM-EU}

(b)

	London	Paris	Madrid	Barcelona	Po-Ebene	Rom	München	rel. Σ_{EU-XX} [%]	abs. Σ_{EU-XX} [kg]
EU-03	0,7	0,3	3,3	0,5	9,5	4,4	2,2	1,8	0,8
EU-04	7,7	1,7					35,5	1,3	0,5
EU-05	7,8						0,7	1,0	0,4
EU-06	0,1	0,6	1,9	0,1	14,5	2,8	0,9	4,6	1,9
EU-07	0,3	0,9	0,8	3,2	1,4	0,4	1,0	1,5	0,6
EU-08	5,4	3,6				0,1	0,5	2,4	1,0
EU-09	0,7	18,3	9,8	0,3			6,6	3,9	1,6
rel. Σ_{MPC} [%]	2,7	3,3	1,9	0,7	4,3	1,1	2,5	16,5	6,9
abs. Σ_{MPC} [kg]	1,1	1,4	0,8	0,3	1,8	0,5	1,0		abs. Σ_{MPCs}

Abbildung 6.18: Absolute und relative CO-Beitragspotentiale von (a) 17 Quellregionen und (b) sieben MPCs (Tabelle 6.4) während EMeRGe-Europa. Absolute Werte (außerhalb der farbig markierten Boxen) geben rechts die Summen der Beitragspotentiale für einzelne Flüge an (abs. Σ_{EU-XX}) sowie unten für die Regionen (abs. Σ_{Region}) bzw. MPCs (abs. Σ_{MPC}). Für EMeRGe-Europa liegt die totale Aufnahmesumme bei 42 kg (abs. Σ_{EM-EU}), für die ausgewählten MPCs bei 6,9 kg (abs. Σ_{MPCs}). Relative Beitragspotentiale (eingefärbte Werte in %) pro Flug sind normiert auf die absolute Summe pro Flug ($Region_{EU-XX}/abs. \Sigma_{EU-XX}$). Relative Aufnahmesummen rel. Σ_x sind normiert auf die totale Aufnahmesumme ($rel. \Sigma_x = abs. \Sigma_x / \Sigma_{EM-EU}$, mit $x = EU-XX$, Region und MPC). Abweichungen zwischen der Summe von abs. Σ_x zur jeweiligen totalen Aufnahmesumme abs. Σ_{EM-EU} bzw. abs. Σ_{MPCs} entstehen durch Rundungen. Regionen (Spalten) sind sortiert von West (links) nach Ost (rechts). „Nicht-spezifiziert“ beinhaltet alle Beitragspotentiale außerhalb der definierten Regionen.

Madrid/Barcelona/Paris

Die Flüge EU-07 und -09 untersuchten die Emissionen von Madrid und Barcelona. Jedoch zeigt nur Madrid während Flug EU-09 einen signifikanten Beitrag von 9%. Während

EU-07 sind die Beiträge beider MPCs vernachlässigbar klein. Die Emissionen der Iberischen Halbinsel erreichen hingegen Anteile von 10 bzw. 23 %. Die größten Beiträge bei diesen Flügen stammen aus Nord- und Südfrankreich (zusammen 53 bzw. 44 %). Während EU-09 stammen die nordfranzösischen Emissionen hauptsächlich aus Paris. Auch zu den Messungen dieser Flüge tragen Emissionen aus den USA bei (8 bzw. 11,5 %).

Po-Ebene/Rom

Die Flüge EU-03 und -06 untersuchten die Emissionen der Po-Ebene und von Rom. Die Po-Ebene trug mit 10 bzw. 15 % zu den beiden Flügen bei und dominiert die totale CO-Aufnahme über Norditalien (17 bzw. 23 %, Abbildung 6.18). Die Emissionen von Rom (4 bzw. 3 %) und Süditalien (ca. 7 %) zeigen hingegen kleinere Beiträge. Die größten Beiträge von Nicht-Zielgebieten während EU-03 stammen von der Iberischen Halbinsel (22 %) und Nordafrika (17 %). Während EU-06 dominieren hingegen Emissionen aus Osteuropa (32 %).

München

Während Flug EU-04 führte HALO einen Vergleich mit dem britischen Forschungsflugzeug FAAM im Luftraum von Süddeutschland durch (Schumann, 2021), bei dem keine MPC-Zielregion vermessen wurde. Zu den vermessenen Luftmassen während dieses Fluges trugen vor allem Emissionen aus Süddeutschland (38 %) – dominiert von München (35,5 %) – bei, jedoch auch Emissionen aus Süd-Großbritannien (13 %), den USA (19 %) und Kanada (11 %). Im Vergleich zu den anderen Flügen ist das anthropogene CO-Beitragspotential während Flug EU-04 jedoch klein.

EMeRGe-Asien

Im Vergleich zu EMeRGe-Europa sind die modellierten CO-Emissionsaufnahmen sehr viel größer und zeigen von Flug zu Flug größere Variationen (Abbildung 6.19). Vermessene Luftmassen während Flug AS-12 haben die kleinste Emissionsaufnahme (Zielgebiet Taiwan), die vergleichbar mit den CO-Aufnahmen der Flüge von EMeRGe-Europa ist. Während Flug AS-04 (Zielgebiet Ostchinesisches Meer) haben die vermessenen Luftmassen die größte CO-Aufnahme, 17-mal größer als während Flug AS-12. In Relation zu den absolvierten Flugstunden ist die Aufnahme während EMeRGe-Asien 6-mal größer als während EMeRGe-Europa. Der Großteil der modellierten CO-Aufnahmen wurde während EMeRGe-Asien in den ersten 5 Tagen vor der Vermessung durch HALO emittiert (61 % von Σ_{EM-AS} , Abbildung E.5 im Anhang).

Als eines der Hauptziele untersuchte EMeRGe-Asien erfolgreich die Emissionen von Festlandchina mit einem Beitrag von ca. 66 % an den modellierten Gesamtemissionen, die durch Ostchina dominiert werden (57 %). Insgesamt erscheinen die relativen Gesamtbeiträge der Emissionsaufnahmen anderer Regionen dadurch viel kleiner: Taiwan (12 %), Korea (7 %), Südostasien (6 %), Nordphilippinen (4 %), Südchina (4 %) und Nordostchina (4 %). Während einzelnen Flügen haben diese Regionen aber auch größere Beiträge.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

(a)

	Europa/N Afrika	W Asien	W China	Indien	Zentralchina	S China	SO Asien	Mongolei/S Russland	O China	Taiwan	N Philippinen	NO China	Korea	Japan	O Chinesisches Meer	Nicht-spezifiziert	rel. Σ_{AS-XX} [%]	abs. Σ_{AS-XX} [kg]
AS-03	0,1	0,1	0,6		4,8	5,9		86,1	1,0	0,5	0,6	0,2	0,1				12,0	54,6
AS-04		0,5	0,1	4,1	0,5	5,1	3,0	0,1	51,6	21,8		4,5	5,6	3,1	0,1		20,5	92,9
AS-05			0,2	24,5	0,6	18,8	18,6	0,1	0,1	24,3	0,2	7,6	1,3	2,7	0,7	0,3	3,6	16,2
AS-06				0,2			4,2		0,2	0,8	57,8	1,0	35,0	0,6	0,1		5,8	26,3
AS-07	3,9	0,3	0,1		1,2	0,9	0,5		50,6	20,7	0,1	7,8	11,3	2,5		0,1	9,5	43,1
AS-08	0,7	0,1	0,1		1,0			0,1	85,5	4,8		6,0	1,7			0,1	19,5	88,7
AS-09	1,0	0,3			1,1	4,1	1,1	0,3	73,2	6,8		0,9	10,6	0,2	0,4		13,6	61,7
AS-10	0,8			1,8	1,0	17,7	1,8		6,9	25,2	10,5	1,2	25,7	6,4	0,8	0,2	3,3	15,0
AS-11	2,1	4,9	1,5	2,6	9,8	7,3	6,1	0,2	36,3	21,8		1,6	0,3	3,4	1,7	0,3	2,3	10,2
AS-12		0,5	0,4	10,9	2,2	5,8	0,1	0,5	10,6	35,1		9,5	6,6	14,5	2,6	0,6	1,2	5,4
AS-13		0,6	0,2	0,9	12,6	14,4	8,8		12,0	39,2		4,8	1,8	4,1	0,5	0,1	1,8	8,2
AS-14	1,0		0,1		0,3	1,9	44,2	0,6	39,8	3,9	6,4	0,4		0,1	0,2	1,1	7,0	31,7
rel. Σ_{Region} [%]	0,8	0,3	0,1	2,1	1,1	4,1	5,9	0,1	56,5	12,0	4,2	3,7	7,1	1,6	0,2	0,1	30,9	454,0
abs. Σ_{Region} [kg]	3,6	1,4	0,5	9,4	5,1	18,8	26,6	0,6	256,7	54,7	19,1	16,6	32,0	7,1	1,0	0,7		abs. Σ_{EM-AS}

(b)

	Gigastadt ΔXPS	Peking	Jangtsedelta	Perlfussdelta	Tokio	Osaka	Bangkok	Mannila	Taipeh	rel. Σ_{AS-XX} [%]	abs. Σ_{AS-XX} [kg]
AS-03	5,1		2,2	0,6			0,1		0,6	0,8	3,5
AS-04	1,6		0,6	0,1			0,2		0,6	0,5	2,2
AS-05				0,5			0,6	0,2	1,2	0,1	0,4
AS-06	0,2		0,2				0,1		26,4	0,2	7,0
AS-07	41,3	0,2	25,6	0,1	2,3				1,8	4,3	19,6
AS-08	79,1	3,7	52,1						1,0	15,7	71,1
AS-09	66,2	0,4	48,2	0,6					4,7	9,7	44,1
AS-10	6,4		2,4	1,3		2,3		1,1	17,8	1,0	4,3
AS-11	24,3		3,1	1,9		1,3			8,4	0,8	3,7
AS-12	9,9				0,2	9,6			3,1	0,3	1,2
AS-13	2,7		0,7			1,2	4,3		2,2	0,2	0,9
AS-14	23,6		14,9	0,2				2,6	2,4	2,0	9,1
rel. Σ_{MPC} [%]	31,9	0,8	20,8	0,3	0,2	0,3	0,1	1,7	2,3	36,8	167,2
abs. Σ_{MPC} [kg]	144,8	3,7	94,3	1,3	1,0	1,4	0,4	7,9	10,4		abs. Σ_{MPCs}

Abbildung 6.19: Absolute und relative CO-Beitragspotentiale von (a) 15 Quellregionen und (b) neun MPCs (Tabelle 6.4) während EMeRGe-Asien. Absolute Werte (außerhalb der farbig markierten Boxen) geben rechts die Summen der Beitragspotentiale für einzelne Flüge an (abs. Σ_{AS-XX}) sowie unten für die Regionen (abs. Σ_{Region}) bzw. MPCs (abs. Σ_{MPC}). Für EMeRGe-Asien liegt die totale Aufnahmesumme bei 454 kg (abs. Σ_{EM-AS}), für die ausgewählten MPCs bei 167,2 kg (abs. Σ_{MPCs}). Relative Beitragspotentiale (eingefärbte Werte in %) pro Flug sind normiert auf die absolute Summe pro Flug ($Region_{AS-XX}/abs. \Sigma_{AS-XX}$). Relative Aufnahmesummen rel. Σ_x sind normiert auf die totale Aufnahmesumme ($rel. \Sigma_x = abs. \Sigma_x / \Sigma_{EM-AS}$, mit $x = AS-XX, Region$ und MPC). Abweichungen zwischen der Summe von abs. Σ_x zur jeweiligen totalen Aufnahmesumme abs. Σ_{EM-AS} bzw. abs. Σ_{MPCs} entstehen durch Rundungen. Regionen (Spalten) sind sortiert von West (links) nach Ost (rechts). „Nicht-spezifiziert“ beinhaltet alle Beitragspotentiale außerhalb der definierten Regionen.

Ein weiteres Ziel bestand in der Vermessung von frischen und transportierten Emissionen von asiatischen Ballungsgebieten. Insgesamt wurde der Großteil der MPC-Emissionen während der Flüge AS-07 bis AS-09 vermessen (Abbildung 6.19b). Alle MPCs zusammen haben ca. 37 % zur totalen Aufnahmesumme Σ_{EM-AS} beigetragen. Im Folgenden werden die MPCs kurz genauer betrachtet.

Gigastadt XPS/Peking/Jangtsedelta

Die Gigastadt im Dreieck Xian-Peking-Shanghai (Peking und das Jangtsedelta beinhaltend) zeigt mit 32 % den größten Beitrag der MPCs, wobei die Emissionen des Jangtsedeltas im Gebiet dominieren (21 %). Emissionen dieser beiden MPCs tragen zu den vermessenen Luftmassen fast aller Flüge bei. Peking erreicht hingegen nur einen Beitrag von ca. 1 %.

Perlfussdelta/Tokio/Osaka/Bangkok

Die Beiträge dieser MPCs sind insgesamt vernachlässigbar. Lediglich Emissionen von Osaka tragen mit 10 % zu den vermessenen Luftmassen während Flug AS-12 bei.

Manila

Emissionen von Manila tragen zu ca. 2 % der totalen CO-Aufnahme bei. Während Flug AS-06 liegt der Beitrag bei 26 %, hier wurden gezielt Emissionen von Manila vermessen. Auch während Flug AS-10 war ein Zielgebiet Manila, jedoch zeigen die modellierten CO-Aufnahmen hier fast keinen Beitrag.

Taipeh

Emissionen von Taipeh trugen in kleinen Anteilen zu jedem Flug bei und aufgrund der Nähe zur Basis in Tainan hauptsächlich als frische Emissionen (Abbildung E.5b im Anhang). Der Beitrag von Taipeh zur totalen CO-Aufnahme während EMeRGe-Asien liegt bei ca. 2 %.

Zusammenfassung

Durch die großskalige Beprobungsstrategie von EMeRGe mit dem „Springen“ von MPC zu MPC wurden bei jedem Flug Luftmassen über große räumliche Bereiche vermessen. Durch den modellbasierten Ansatz wurden Emissionssignaturen von Ziel-Ballungsgebieten, umliegenden Regionen sowie von weit entfernt liegenden Regionen identifiziert. Insgesamt sind die Beiträge einiger Ziel-Ballungsgebiete trotz der gezielten Vermessung ihrer Emissionen vergleichsweise gering.

6.6.5 Verknüpfung und Partitionierung von modellierten Emissionen mit Beobachtungen

Zur Analyse von VOC-basierten Quellsignaturen in vermessenen Luftmassen aus spezifischen Quellregionen werden die modellierten, anthropogenen CO-Emissionen mit den HALO-Spurengasmessungen verknüpft. Im Folgenden wird kurz die Vorgehensweise der Verknüpfung in drei Schritten erläutert und anschließend die Ergebnisse präsentiert. Das Ziel der Verknüpfung und Partitionierung besteht darin, Beobachtungszeiträume abzugrenzen, die signifikant von Emissionen der ermittelten Quellregionen beeinflusst sind.

Schritt 1

Die modellierten CO-Emissionsaufnahmen jeder einzelnen Quellregion werden entlang einer Trajektorie aufsummiert. Die Startpunkte der Trajektorien (engl. *release points*) haben eine Zeitauflösung von einer Minute entlang der Flugrouten von HALO, wie in Abschnitt 6.5 und Abbildung 6.8 erläutert. Unter der Annahme, dass die Trajektorie für diese Minute repräsentativ ist, wird die Aufnahmesumme auf diese 60 Sekunden verteilt, zentriert um die *release points* auf der Flugroute, und so einer bestimmten Region zugeordnet. Dieses Vorgehen wird auf jede Trajektorie angewandt und so die kleinste zeitliche Auflösung der HALO-Messungen (ein Messwert pro Sekunde) abgedeckt. Abbildung 6.20 und 6.21 veranschaulichen diesen ersten Schritt der Verknüpfung von modellierten CO-Aufnahmesummen mit den Beobachtungen für die Flüge EU-06 bzw. AS-06.

Dabei muss beachtet werden, dass das gemessene CO (Abbildung 6.20a) und die modellierten CO-Emissionsaufnahmen (Abbildung 6.20b) nicht direkt vergleichbar sind, da chemische Zerfalls- und Verdünnungsprozesse in dem vereinfachten Ansatz der Emissionsaufnahme fehlen. Die modellierten CO-Emissionsaufnahmen sind deshalb nicht in der Lage, zeitliche Schwankungen oder Amplituden umfassend wiederzugeben. Große und kleine CO-Emissionsaufnahmen zeigen jedoch eine sinnvolle Übereinstimmung zu den beobachteten CO-Erhöhungen (über einem Hintergrund von 80–90 ppbV).

Abbildung 6.20c zeigt deutlich den Einfluss von unterschiedlichen Quellregionen in niedrigen und größeren Flughöhen (Abbildung 6.20a). In Höhen unter 1500 m dominieren nahe gelegene Emissionen aus Osteuropa (rosa), der Po-Ebene (dunkelviolett), Norditalien (hellviolett), Süditalien (dunkelgrün) und Rom (seegrün), die zusammen mit erhöhten Benzol-Konzentrationen von frischen anthropogenen Emissionen auftreten. BB-Signaturen wurden in Luftmassen mit gemischten Emissionsaufnahmen von Rom, Norditalien und Osteuropa zwischen 14:45 und 15:30 UTC identifiziert. Es treten jedoch auch BB-Signaturen in Luftmassen auf, die keine CO-Aufnahme innerhalb der letzten 10 Tage aufweisen (z. B. gegen 13:30 UTC). Bei dieser BB-Signatur deuten die gleichzeitig erhöhten Benzol-Konzentrationen auf ein lokales Ereignis hin, das nicht durch das Emissionsinventar EDGAR abgedeckt ist. Mithilfe von Satellitendaten (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov>, siehe Abschnitt 6.6.1) konnte dieses Ereignis als lokales Feuer in der Nähe von Rom identifiziert werden. Vermessene Luftmassen in größerer Flughöhe über 2000 m stammen hauptsächlich von der Iberischen Halbinsel (rötliche Farben, Abbildung 6.20c) und Nordafrika (gelb) und zeigen sehr geringe CO-Emissionsaufnahmen und entsprechend niedrige gemessene CO-Konzentrationen zwischen 70 und 90 ppbV.

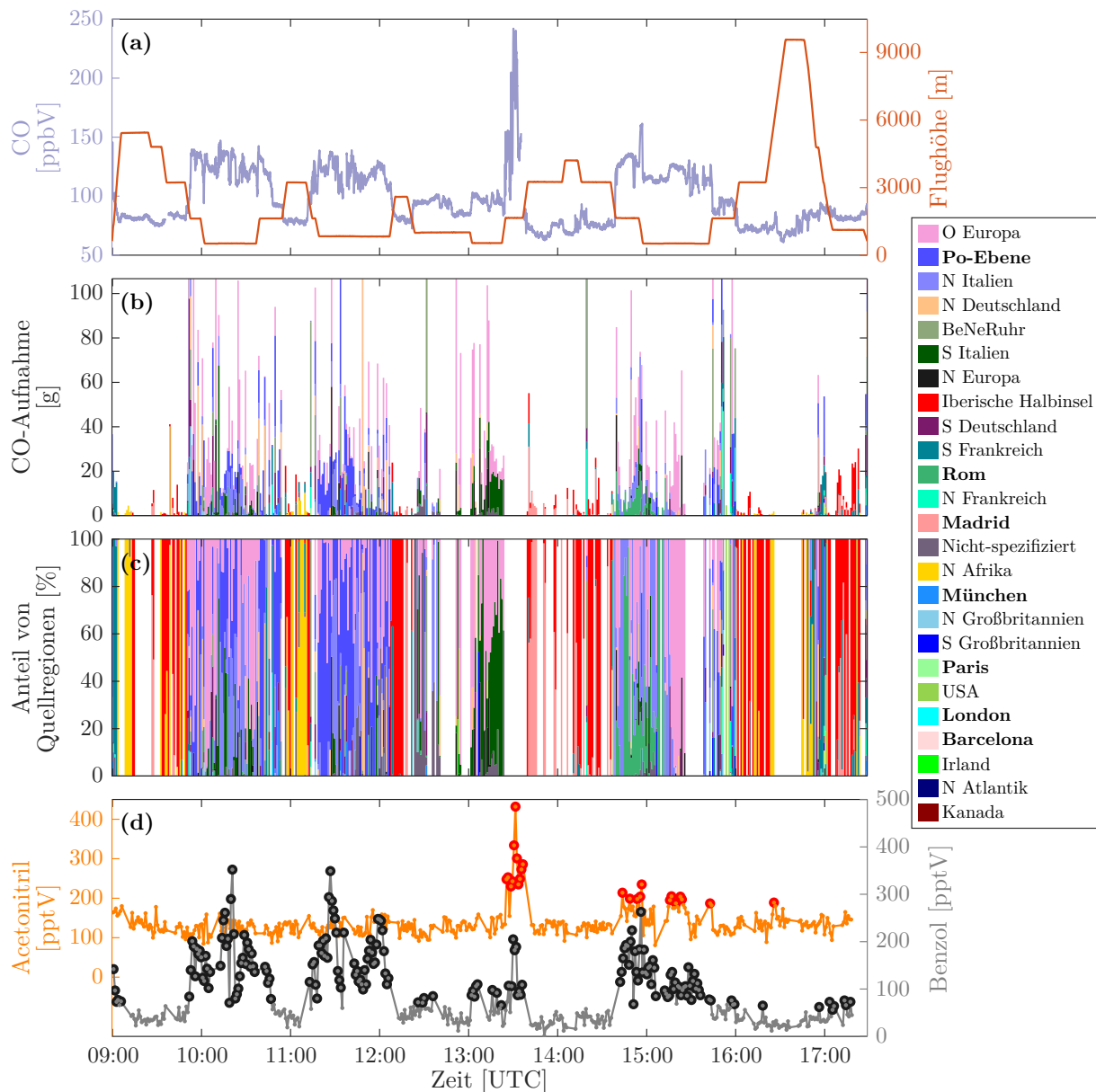


Abbildung 6.20: Zeitreihen der modellierten CO-Emissionsaufnahmen von spezifischen Quellregionen sowie von CO-, Acetonitril- und Benzol-Messungen für den Flug EU-06 (20. Juli 2017, Zielgebiet Italien) während EMeRGe-Europa. (a) CO-Messungen und Flughöhe von HALO, CO-Messungen zur Verfügung gestellt von Michael Lichtenstern, (b) modellierte CO-Aufnahmesummen entlang 10-tägiger Rückwärtstrajektorien (eine Trajektorie pro Minute, die Aufnahmesumme einer Trajektorie wird als repräsentativ für diese Minute angenommen), eingefärbt nach den beitragenden Quellregionen (Legende rechts sortiert nach Höhe der Gesamtaufnahmesummen pro Region während des Fluges – von oben nach unten, MPCs fett), (c) relativer Beitrag der einzelnen Regionen zur CO-Aufnahmesumme pro Trajektorie und (d) Acetonitril- und Benzol-Messungen mit markierten Indikator-Erhöhungen oberhalb der definierten Schwellwerte (rote bzw. schwarze Punkte, siehe Abschnitt 6.4).

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMerGe

In einem weiteren Beispiel zeigt Abbildung 6.21 die Vermessung von Emissionen aus Manila während EMerGe-Asien (Flug AS-06). Zwischen 02:30 und 04:00 UTC zeigen die modellierten CO-Emissionen in einer Höhe von ca. 1500 m Erhöhungen von den nördlichen Philippinen und Manila (gelbe Farben, Abbildung 6.21b). Durch die quellnahe Vermessung stimmen der Verlauf und die Höchstwerte zwischen gemessenem CO (Abbildung 6.21a) und modellierten CO-Aufnahmen (Abbildung 6.21b) qualitativ sehr gut überein. Abbildung 6.21c zeigt zudem, dass ca. 50 % der Emissionen aus Manila stammen. Große Benzol-Erhöhungen ohne äquivalente Erhöhungen in Acetonitril zeigen weiterhin den Einfluss von anthropogenen Emissionen an (Abbildung 6.21d). Dennoch sind die Messungen bei diesem Flug durchgängig von BB-Emissionen beeinflusst, wie die erhöhten Acetonitril-Konzentrationen zeigen.

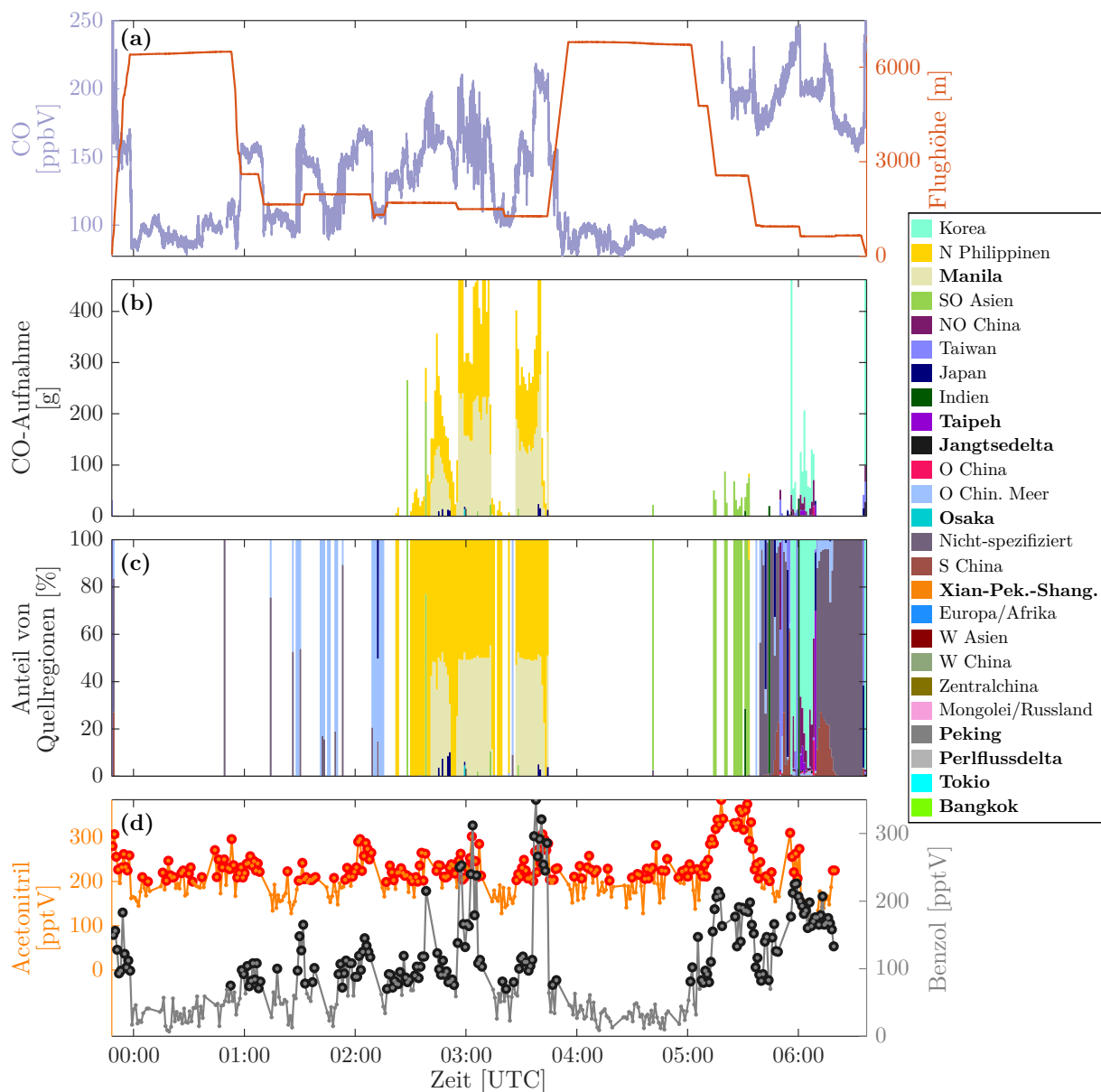


Abbildung 6.21: Wie Abbildung 6.20, nur für den Flug AS-06 (20. März 2018, Zielgebiet Manila) während EMerGe-Asien.

Schritt 2

Im nächsten Schritt wird der Beitrag der einzelnen Quellregionen zu den gesamten CO-Emissionsaufnahmen pro Trajektorie analysiert. Zur ausschließlichen Berücksichtigung von signifikanten anthropogenen Emissionsaufnahmen, werden kleine CO-Aufnahmen, die in der Summe 5 % der gesamten CO-Aufnahmesumme des jeweiligen Kampagnenteils ausmachen, herausgefiltert. Für EMeRGe-Europa entspricht das ca. 2,6 g CO-Aufnahme pro Region und Trajektorie, für EMeRGe-Asien ca. 20,6 g. Regionen mit CO-Aufnahmesummen unterhalb dieser Werte werden für die weitere Analyse nicht berücksichtigt. Damit wird sichergestellt, dass hauptsächlich Beiträge von größeren Emittenten analysiert werden. Anschließend wird die Partitionierung, d. h. die Zusammensetzung aus Emissionen verschiedener Quellregionen, für jede CO-Aufnahmesumme einer Trajektorie untersucht. Die Aufnahmesumme einer Trajektorie kann folglich die Emissionen einer einzelnen Quellregion oder von mehreren Quellregionen beinhalten. Nachfolgend werden Aufnahmesummen bestehend aus Emissionen einer Quellregion als „ungemischt“ und Aufnahmesummen bestehend aus Emissionen mehrerer Regionen als „gemischt“ bezeichnet.

Schritt 3

Die in Schritt 2 abgeleiteten individuellen Beitragsmuster werden wiederum den entsprechenden Beobachtungen (in Zeit und Raum, wie in Schritt 1 beschrieben) zugeordnet und in Quellregionen zusammengefasst, die mit ungemischten oder gemischten Emissionen zu den Beobachtungen während EMeRGe beitragen. Tabelle 6.5 listet diese beitragenden Quellregionen und MPCs auf und fasst sie zusammen. Werden die in Schritt 2 vernachlässigten, kleinen Emissionsaufnahmen berücksichtigt, so tragen entsprechend mehr Quellregionen zu den „gemischten Emissionen“ bei (Tabelle E.5 im Anhang). Die durch Schritt 2 herausgefilterten Regionen besitzen oft eine große Fläche und nur kleine Emissionsraten (z. B. der Nordatlantik während EMeRGe-Europa oder das Ostchinesische Meer während EMeRGe-Asien).

Die Zusammenfassung der signifikant beitragenden Quellregionen in Tabelle 6.5 (oben) verdeutlicht, dass während EMeRGe-Europa ca. 46 % (1424 Minuten) und während EMeRGe-Asien ca. 26 % (1453 Minuten) der Beobachtungen mit signifikant hohen CO-Aufnahmen verknüpft wurden. Der Grund für den kleineren Anteil während EMeRGe-Asien ist der höhere Absolutwert zum Herausfiltern von kleinen CO-Emissionsaufnahmen (20,6 g CO-Aufnahme gegenüber 2,6 g, Schritt 2), die während EMeRGe-Europa ca. 19 % und während EMeRGe-Asien ca. 34 % der Beobachtungszeit entsprechen. Ungemischte Emissionen wurden mit 20 % (EMeRGe-Europa) bzw. 17 % (EMeRGe-Asien) der Beobachtungen verknüpft, gemischte Emissionen verschiedener Quellregionen während EMeRGe-Asien hingegen weniger als halb so viel (9 %) im Vergleich zu EMeRGe-Europa (25 %). Allerdings sind die Aufnahmesummen aller gemischten Emissionen im Verhältnis zur Gesamtaufnahme der jeweiligen Kampagnenteile vergleichbar (ca. 70 %). Das deutet darauf hin, dass während EMeRGe-Asien räumlich kompaktere und stärker verschmutzte Emissionsmischungen von verschiedenen Quellregionen auftreten. Signifikante Emissionsaufnahmen der Ziel-MPCs wurden während EMeRGe-Europa mit ca. 20 % und während EMeRGe-Asien mit ca. 10 % der Beobachtungen verknüpft.

Tabelle 6.5: Auf Trajektorien basierende Emissionsbeiträge aus verschiedenen Quellregionen (links während EMeRGe-Europa, rechts EMeRGe-Asien), aufgelistet nach zeitlichem Auftreten und der gesamten Aufnahmesumme (Auftreten in % an Gesamtflugzeit, Flugzeit in min, Aufnahmesumme in kg). Mischungen (von signifikanten Aufnahmen) aus verschiedenen Quellregionen sind durch Bindestriche gekennzeichnet, z. B. „IRL–SGB“. Ballungsgebiete (MPCs) sind hervorgehoben. Kleine Emissionsaufnahmen, die in Summe 5 % der gesamten modellierten Aufnahmesumme des jeweiligen Kampagnenteils ausmachen, und Beiträge von weniger als 10 Minuten Flugzeit werden vernachlässigt. Der obere Teil der Tabelle zeigt die Übersicht (Summen) beider Kampagnen. Die vollständigen Namen der Quellregionen sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

EMeRGe-Europa				EMeRGe-Asien			
Beobachtungen verbunden mit	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]	Beobachtungen verbunden mit	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]
Keine CO-Aufnahme	35,4	1103	0	Keine CO-Aufnahme	39,9	2248	0
Kleine Aufnahmen gefiltert	19,0	593	2,1	Kleine Aufnahmen gefiltert	34,4	1939	22,7
Restliche CO-Aufnahme	45,6 (19,8)	1424 (616)	39,9 (21,4)	Restliche CO-Aufnahme	25,8 (9,8)	1453 (552)	431,3 (268,0)
Nicht gemischt (MPCs)	20,6 (5,0)	645 (153)	9,0 (1,2)	Nicht gemischt (MPCs)	17,0 (3,9)	956 (216)	108,4 (21,6)
Gemischt (mit MPCs)	25,0 (14,8)	779 (463)	30,9 (20,2)	Gemischt (mit MPCs)	8,8 (5,9)	497 (336)	322,9 (246,4)
EM-EU (7 Flüge)	100	3120	42,0	EM-AS (12 Flüge)	100	5640	454
Quellregion(en)/ MPCs	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]	Quellregion(en)/ MPCs	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]
SFR	3,3	102	2,4	SAS	3,1	177	17,9
USA	2,8	89	1,2	XPS	2,1	116	16
IBE	2,8	89	0,8	TAW	1,8	104	22,9
MAD	2,4	76	0,4	TAI	1,5	85	4,4
SGB	1,7	53	0,9	IND	1,4	78	5,2
IRL–SGB	1,4	43	1,1	SCH	1,3	73	7,5
SGB–LON	1,2	38	1,4	NPH–MAN	0,9	52	15,2
MUN	1,0	31	0,3	JAP	0,8	48	2,9
NEU	0,9	28	0,4	ZCH	0,8	47	2,6
KAN	0,8	25	0,2	NPH	0,8	44	1,9
IBE–MAD	0,7	22	0,3	OCH–XPS	0,7	39	10,2
NAF	0,7	22	0,3	EUA	0,6	36	1,8
BNR	0,7	21	1,1	OCH	0,6	34	4,3
USA–SFR	0,6	20	0,3	KOR	0,6	34	9,2
BNR–NEU	0,6	20	1,8	TAW–TAI	0,5	29	6,1
SFR–IBE	0,6	20	0,3	JAN	0,5	27	7,2
NFR	0,6	19	0,1	SCH–SAS	0,5	26	3,6
POE	0,6	18	0,2	NOC–KOR	0,4	25	8,9
OEU	0,5	17	0,3	IND–SCH	0,4	24	5,4
IRL–SGB–LON	0,5	16	0,6	NOC	0,4	24	2,6
NIT	0,5	16	0,1	NOC–KOR– JAN–XPS	0,2	14	5,4
SIT–OEU	0,4	14	0,4	JAN–XPS	0,2	14	2,9
SFR–NIT	0,4	13	0,4	WAS	0,2	12	0,8
IBE–NAF	0,4	13	0,3	OSA	0,2	12	0,9
PAR–MUN	0,4	13	0,5	OCH–JAN	0,2	11	3,7
IBE–NSG	0,4	12	0,2				
LON	0,4	11	0,1				
NIT– POE	0,3	10	0,2				
NSG	0,3	10	0,1				
Σ	27,9	881	16,7	Σ	20,7	1185	169,5

Ungemischte Emissionen der MPCs konnten nur mit 5 % bzw. 4 % der Beobachtungen verknüpft werden. Für 35 % (EMeRGe-Europa) bzw. 40 % (EMeRGe-Asien) der Beobachtungen wurde keine CO-Aufnahme innerhalb der letzten 10 Tagen identifiziert. Diese vermessenen Luftmassen können trotzdem Emissionssignale enthalten, die entweder von bereits prozessierten Emissionen stammen oder von Quellen, die nicht durch EDGAR

abgedeckt werden. Im Folgenden wird kurz auf die partitionierten Quellregionen für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien eingegangen.

EMeRGe-Europa

Während EMeRGe-Europa kommen ungemischte Emissionsbeiträge aus Südfrankreich, der Iberischen Halbinsel, den USA, Madrid und Süd-Großbritannien mit zeitlichen Gesamtbeiträgen von jeweils 50–100 Minuten am häufigsten vor. Die Emissionen dieser Regionen sind häufig auch an gemischten Emissionen aus verschiedenen Quellregionen beteiligt (z. B. USA–SFR). Neben Madrid wurden ebenfalls ungemischte Emissionen der MPCs München, Po-Ebene und London identifiziert. Die Emissionen aus London treten jedoch häufiger zusammen mit Emissionen aus Süd-Großbritannien und Irland auf (SGB–LON, IRL–SGB–LON), denn die Vermessung erfolgte hauptsächlich über dem Ärmelkanal, wo sich die Emissionen dieser Regionen bereits vermischt haben. Obwohl die Emissionen der Po-Ebene während zwei Flügen untersucht wurden, ist der identifizierte zeitliche Beitrag mit 18 Minuten vergleichsweise klein, ähnlich wie der von Norditalien. Der Grund kann die Vermessung in unmittelbarer Quellnähe sein und der damit verbundenen geringen Ausdehnung der Emissionen. Eine Mischung aus Emissionen von Paris und München (PAR–MUN) wurde in der Nähe von München vermessen (Flug EU-09, siehe Abbildung E.6 im Anhang), was auf eine Advektion der Pariser Emissionen nach Süddeutschland hindeutet. Auf Basis der signifikanten Emissionsbeiträge können individuelle chemische Quellsignaturen der MPCs Madrid, München, Po-Ebene und London analysiert werden (Abschnitt 6.6.6).

EMeRGe-Asien

Während EMeRGe-Asien kommen ungemischte Emissionen von Südostasien, der Gigastadt Xian-Peking-Shanghai, Taiwan, Taipeh, Indien und Südchina mit zeitlichen Gesamtbeiträgen von jeweils 70–180 Minuten am häufigsten vor. Das zeigt sowohl eine Vermessung lokaler Emissionen (Taiwan und Taipeh), als auch den Nah- (China) und Ferntransport (Südostasien und Indien) von Emissionen. Für EMeRGe-Asien können individuelle chemische Quellsignaturen der MPCs Xian-Peking-Shanghai, Taipeh, Jangtsedelta und Osaka analysiert werden.

Zusammenfassung

Die Verknüpfung und Partitionierung von modellierten Emissionen mit Beobachtungen zeigt insgesamt, dass während der Flugzeug-Kampagne EMeRGe direkte Emissionen einzelner Regionen, Emissionsmischungen mehrerer Regionen, aber auch Luftmassen ohne Kontakt zu anthropogenen Emissionsquellen innerhalb der letzten 10 Tage vermessen wurden. Eine statistisch signifikante Untersuchung von photochemischen Transformationsprozessen in separaten MPC-Emissionen ist aufgrund des kleinen Anteils von ungemischten Emissionen an den Beobachtungen schwierig. Eine räumlich nähere Vermessung zu den Emissionsquellen würde den Anteil erhöhen, jedoch ist das aufgrund von Flugbeschränkungen in der Nähe großer Ballungsgebiete mit einem Jet wie HALO nur schwer zu realisieren.

6.6.6 Individuelle Quellsignaturen von Quellregionen

Für eine einfache Analyse von individuellen Quellsignaturen (chemische Fingerabdrücke) werden die mit den Beobachtungen verknüpften Quellregionen (Tabelle 6.5) als Filter für die beobachteten VOC-basierten Quellsignaturen (Abbildung 6.14b,c) verwendet und einfache Quellsignatur-Kompositionen der identifizierten Quellregionen erzeugt. Abbildung 6.22 und 6.23 zeigen die Anteile der Quellsignaturen I und II (siehe Tabelle 6.3) an den Luftmassen, die mit den in Tabelle 6.5 aufgeführten Quellregionen von EMeRGe-Europa bzw. EMeRGe-Asien verknüpft sind. Aufgrund von intrinsischen Datenlücken in der VOC-Messung (wie in Abschnitt 6.4 beschrieben) unterscheiden sich die nicht zur Verfügung stehenden Zeiträume der VOC-basierten Quellsignaturen stark in den Kompositionen der Quellregionen (NA – nicht angebar, weiße Balken in Abbildung 6.22 und 6.23).

EMeRGe-Europa

Die verknüpften Quellregionen in Abbildung 6.22 zeigen hauptsächlich anthropogene (AP, schwarz) und Hintergrundsignaturen (HG, blau), deren Anteile sich von Region zu Region unterscheiden. Der Anteil der indikatorfreien Hintergrundsignatur (keine Erhöhung der drei VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren) erreicht z. B. mehr als 50 % in weit transportierten Luftmassen aus den USA und Kanada (KAN) sowie in der Mischung von Luftmassen der Iberischen Halbinsel und Nordafrika (IBE-NAF).

Wenn die Anteile der Hintergrundsignatur klein sind, dominiert hauptsächlich die anthropogene Signatur. Die größten Anteile (50–80 %) weisen die Po-Ebene (POE), Norditalien (NIT), Osteuropa (OEU) und das Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet (BNR) auf sowie einige Mischungen, die Emissionen dieser Regionen enthalten (z. B. NIT-POE). Anthropogene zusammen mit biogenen Signaturen (nur BEN & BIO, Abbildung 6.22, rechts) treten hauptsächlich in Luftmassen aus der Po-Ebene, Norditalien, Osteuropa und Südfrankreich auf und sind ein Indiz für frische Emissionen aus der Grenzschicht. Ausschließlich biogene Signaturen (nur BIO) sind aufgrund der mit anthropogenen CO-Emissionen identifizierten Quellregionen sehr selten.

BB-Signaturen treten in Luftmassen aus Südfrankreich, der Iberischen Halbinsel, Madrid (MAD) und Osteuropa (OEU) sowie in einigen Mischungen unter Beteiligung dieser Regionen (z. B. SFR-IBE) auf. Diese BB-Signaturen weisen immer gleichzeitige Benzol-Erhöhungen auf (BB & BEN), was ein Indiz für frische Biomasseverbrennung und/oder Mischungen mit anthropogenen Quellen ist. Ein sehr geringer Anteil von gealterter BB ist in Luftmassen vorhanden, die von nordamerikanischen Emissionen beeinflusst werden. In Kanada brannten im Juli 2017 große Waldflächen, deren Emissionen über Langstreckentransport bis nach Europa transportiert wurden (Zielinski et al., 2020).

EMeRGe-Asien

Im Gegensatz zu EMeRGe-Europa weisen die Quellregionen größere Anteile anthropogener (schwarz) und BB-Signaturen (dunkelrot und gelb) in ihren individuellen Quellsignaturen auf (Abbildung 6.23). Die größten Anteile der anthropogenen Signatur (60–90 %) weisen Nordostchina (NOC), das Jangtsedelta (JAN), Ostchina (OCH), Taipeh (TAI) und die Gigastadt Xian-Peking-Shanghai (XPS) auf sowie Mischungen, an denen Emissionen dieser

Regionen beteiligt sind (z. B. TAW–TAI). Anthropogene Signaturen werden kaum von biogenen Signaturen begleitet (Abbildung 6.23, rechts), was ein Indiz für nicht mehr ganz frische Emissionen aus der Grenzschicht ist (Isopren ist bereits abgebaut).

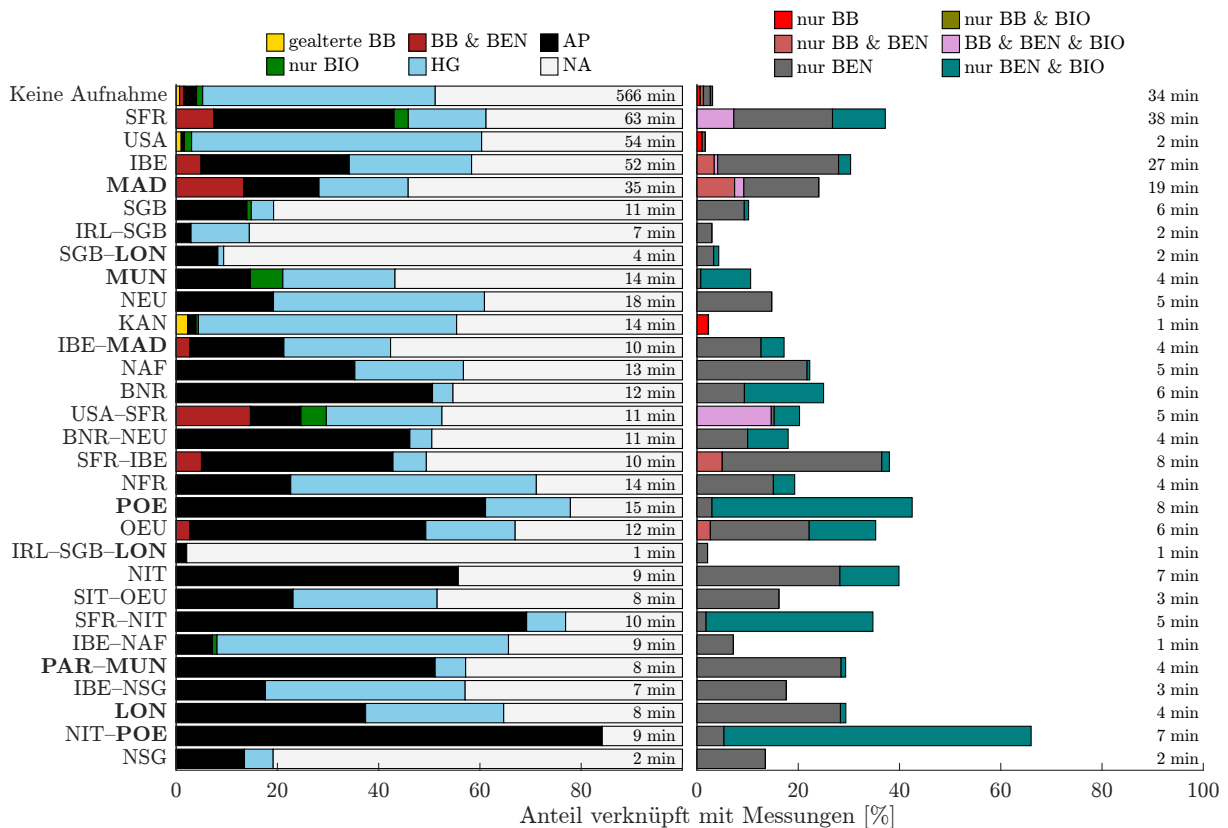


Abbildung 6.22: VOC-Quellsignaturen (I – links und II – rechts, unter Verwendung der Indikatoren Acetonitril, Benzol und Isopren, siehe Tabelle 6.3) von identifizierten Quellregionen während EMerGe-Europa. Die Sortierung der Quellregionen entspricht der von Tabelle 6.5. Der zeitliche Beitrag der identifizierten Signaturen an den Messungen (ohne NA) ist auf der rechten Seite der Balken dargestellt und unterscheidet sich von Tabelle 6.5 sowie zwischen den Signaturen I und II aufgrund der Verwendung von zwei bzw. drei Indikatoren. Die vollständigen Namen der Quellregionen sind in Tabelle 6.3 gelistet.

BB-Signaturen wurden in Luftmassen aus fast allen Quellregionen identifiziert. Südostasien (SAS), die nördlichen Philippinen und Manila (NPH, NPH–MAN) sowie Indien (IND) und Südchina (SCH) zeigen den größten Anteil an BB-Signaturen (30–70%). Auch während EMerGe-Asien weisen BB-Signaturen fast immer gleichzeitige Benzol-Erhöhungen auf (BB & BEN) und sind auch hier ein Indiz für frische Biomasseverbrennung und/oder Mischungen mit anthropogenen Quellen. Lediglich in Luftmassen ohne CO-Aufnahme innerhalb der letzten 10 Tage wurden gealterte BB-Signaturen identifiziert. Die rein biogene Signatur in den Luftmassen aus Westasien (WAS) und Europa/Afrika (EUA) wurde auf dem Transferflug von U-Tapao (Thailand) nach Tainan (Taiwan) identifiziert. Hier stammt das Isopren vermutlich von lokalen philippinischen Emissionen in einer Höhe von ≤ 1000 m (Abbildung E.7, $\sim 10:00$ UTC). Wie bei den Ergebnissen der VOC-basierten Quellsignaturen in Abschnitt 6.6.1 gezeigt, ist der Anteil an sauberer, indikatorfreier Hintergrundluft (HG) in den Quellregionen sehr gering.

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

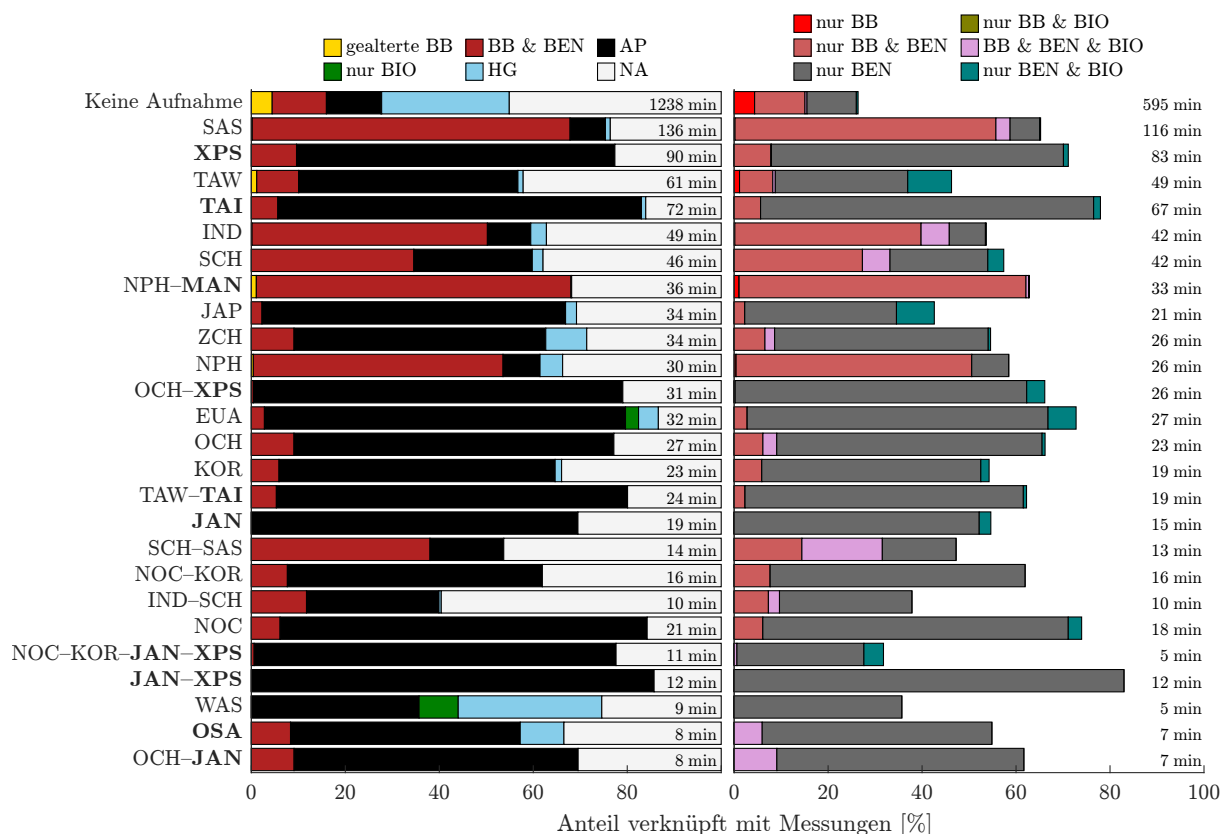


Abbildung 6.23: Wie Abbildung 6.22, nur während EMeRGe-Asien (Flüge AS-03 bis AS-14).

Die in Abschnitt 6.3 gezeigten Häufigkeitsverteilungen und Vertikalprofile der VOC-Messungen ermöglichten bereits eine grobe Charakterisierung der vermessenen Luftmassen. Mithilfe der VOC-basierten Quellsignaturen und der modellbasierten Quellregionen konnte diese Charakterisierung systematisch für einzelne Flüge (Abschnitt 6.6.1) und für Luftmassen aus identifizierten Quellregionen präzisiert werden. Insgesamt kann mit dem verwendeten Ansatz eine Identifizierung von wissenschaftlich interessanten Luftmassen und zugehörigen Emissionsquellen für die weitere Prozessforschung erfolgen. Nachfolgende Studien können sowohl die Identifizierung von Emissionen einzelner Ballungsgebiete verfeinern als auch die während EMeRGe durchgeführten Spurengasmessungen in den verschiedenen Quellsignaturen detaillierter analysieren. Ein Beispiel dafür wird im folgenden Abschnitt präsentiert.

6.6.7 Spurengasverteilungen von Luftmassen identifizierter Quellregionen

Wie bei der Betrachtung von individuellen Quellsignaturen können gemessene Spurengase entsprechend der identifizierten Quellregion-Signaturen (Tabelle 6.5) gefiltert werden. In diesem Abschnitt wird beispielhaft eine einfache statistische Analyse der drei Spurengase Toluol, SO_2 und CH_4 mithilfe von Box-Whisker-Plots (McGill et al., 1978) präsentiert.

Toluol ist ein kurzlebige VOC (Lebenszeit ca. 2 Tage, Atkinson, 2000) hauptsächlich anthropogenen Ursprungs. SO_2 stammt neben vulkanischen ebenso aus anthropogenen Quellen

(Lebenszeit Tage bis Wochen, Beirle et al., 2014) und das langlebige CH₄ (Lebenszeit ca. 9 Jahre, Stevenson et al., 2020) stammt sowohl aus anthropogenen Aktivitäten als auch aus biogenen Quellen (z. B. Feuchtgebiete). Bei der Interpretation der Box-Whisker-Plots muss beachtet werden, dass in diesen einfachen Quellgebiet-Kompositionen Luftmassen mit unterschiedlichen Entfernungen zur Emissionsquelle enthalten sein können. Daher sind die Spurengasverteilungen einzelner Regionen nicht direkt miteinander vergleichbar und spiegeln nur die Eigenschaften der vermessenen Luftmassen wieder.

EMeRGe-Europa

In Abbildung 6.24 sind die Konzentrationsbereiche der drei Spurengase für 28 Quellregion- und Ballungsgebiet-Kompositionen während EMeRGe-Europa dargestellt. Kurzlebige Toluol zeigt erhöhte Konzentrationen in Luftmassen aus Südfrankreich (SFR), Süd-Großbritannien (SGB) sowie der Mischung mit London (SGB-LON), aus München (MUN), dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet (BNR), der Mischung USA-SFR, der Po-Ebene (POE), Norditalien (NIT) sowie der Mischung NIT-POE und zeigt für diese Regionen demnach eine quellnahe Vermessung von frischen anthropogenen Emissionen an. Lediglich in Luftmassen aus Südfrankreich (SFR, USA-SFR) kann das detektierte Toluol auch von frischen BB-Ereignissen stammen, die ebenfalls visuell beobachtet wurden (Abbildung 6.12).

Die Po-Ebene, Norditalien, Osteuropa sowie die Mischung mit Luftmassen aus Süditalien (SIT-OEU) weisen die größten SO₂-Konzentrationen von über 500 pptV auf. Die Po-Ebene in Norditalien ist ein Hotspot von anthropogenen Emissionen (Thunis et al., 2009) und besitzt aufgrund von ansässigen Mineralöl- und Gasraffinerien sowie chemischer Industrie große SO₂-Quellen (Eirenschmalz, 2021), die hier quellnah vermessen wurden.

Luftmassen aus der Po-Ebene und Norditalien weisen ebenfalls hohe CH₄-Konzentrationen von über 2 ppmV auf, die auch auf die quellnahe Vermessung zurückzuführen sind. Aber auch die übrigen Quellregionen zeigen leichte Erhöhungen über der atmosphärischen Hintergrund-Konzentration von ca. 1,87 ppmV (Lan et al., 2022).

EMeRGe-Asien

In Abbildung 6.25 sind die Konzentrationsbereiche der drei Spurengase für 25 Quellregion- und Ballungsgebiet-Kompositionen während EMeRGe-Asien dargestellt. Die Luftmassen aus Taiwan (TAW), Taipeh (TAI) und deren Mischung TAW-TAI zeigen aufgrund der quellnahen Vermessung und der starken Emissionsquellen besonders hohe Toluol-Konzentrationen von bis zu 1200 pptV. Aber auch die Mischungen von Ostchina mit der Gigastadt Xian-Peking-Shanghai und dem Jangtsedelta (OCH-XPS bzw. OCH-JAN) zeigen trotz der weiter entfernt liegenden Quellen (Vermessung über dem Ostchinesischen Meer) noch immer Konzentrationen von bis zu 500 pptV. Das erhöhte Toluol in Luftmassen aus Europa/Nordafrika (EUA) wird auf Emissionen eines frischen asiatischen BB-Ereignisses zurückgeführt, die sich mit Luftmassen aus EUA vermischt haben und nicht durch das Emissionsinventar abgedeckt sind (siehe auch Signatur BB & BEN von EUA in Abbildung 6.23).

6 Analyse von Quellsignaturen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe

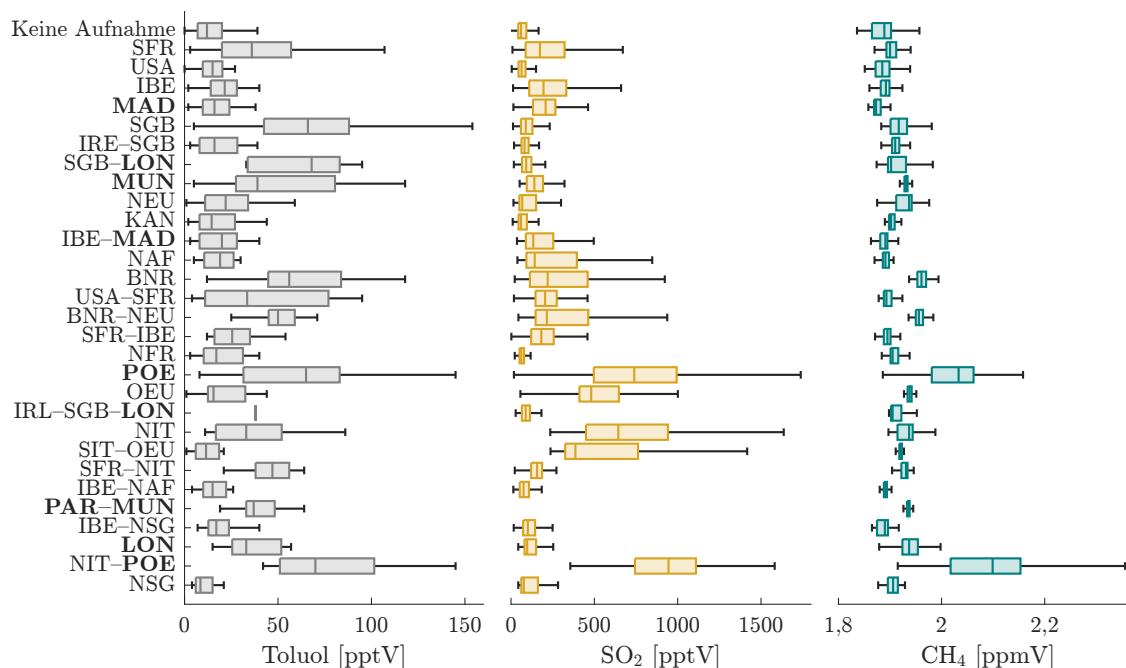


Abbildung 6.24: Box-Whisker-Diagramme der Messungen von Toluol, Schwefeldioxid (SO_2) und Methan (CH_4) in den identifizierten Quellregion-Signaturen für EMeRGe-Europa (Tabelle 6.5, links). Messungen von SO_2 und CH_4 wurden von Lisa Eirenschmalz bzw. Theresa Harlaß zur Verfügung gestellt.

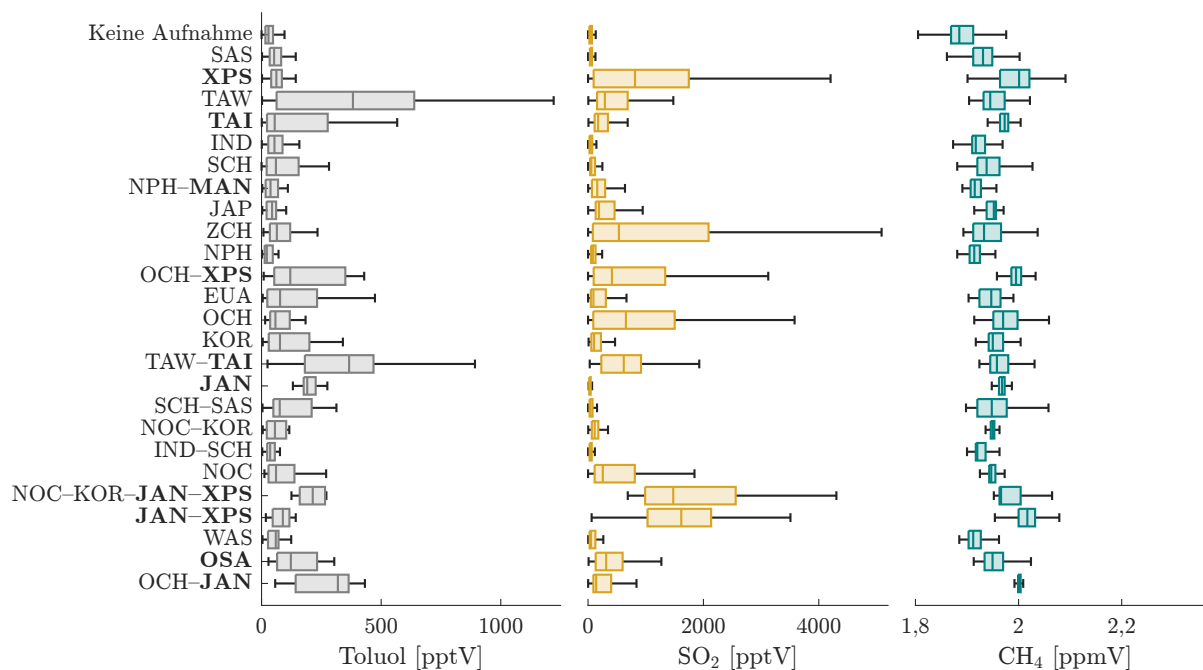


Abbildung 6.25: Wie Abbildung 6.24 nur für EMeRGe-Asien (Quellregionen aus Tabelle 6.5, rechts). Die Skalen von Toluol und SO_2 sind aufgrund der großen Konzentrations-Unterschiede zwischen beiden Kampagnen unterschiedlich dargestellt.

SO₂-Konzentrationen von bis zu 5000 pptV verdeutlichen erneut die Vermessung von großen anthropogenen Quellen während EMeRGe-Asien. Besonders hohe Konzentrationen treten in den transportierten Luftmassen aus China auf (Zentralchina ZCH, Ostchina OCH, Nordostchina NOC, Gigastadt XPS, sowie Mischungen unter Beteiligung von XPS). In China wurde noch bis vor einigen Jahren schwefelhaltige Steinkohle verstromt, was seit 2015 durch einen Import- und Verkaufsstopp reduziert werden sollte (Reuters, 2015). Trotzdem ist es möglich, dass 2018 während EMeRGe-Asien noch immer ein Teil an schwefelhaltiger Kohle zur Verstromung genutzt wurde. Jedoch können auch Chemieindustrien zu diesen hohen SO₂-Konzentrationen beigetragen haben.

Auch die vermessenen Luftmassen aller asiatischen Quellregionen zeigen erhöhte CH₄-Konzentrationen über der atmosphärischen Hintergrundkonzentration von 1,87 ppmV. Lediglich Luftmassen ohne anthropogene CO-Aufnahme innerhalb der letzten 10 Tage weisen auch geringere Konzentrationen auf. Allerdings treten keine so hohen Konzentrationen wie in der Po-Ebene (EMeRGe-Europa) auf, vermutlich aufgrund der insgesamt quellferneren Vermessung während EMeRGe-Asien.

Fazit

Durch die einfache Analyse zusätzlicher Spurengasmessungen in den identifizierten, anthropogenen Quellregionen können die Emissionen vermessener Regionen weiter charakterisiert werden. Wie die Ergebnisse insgesamt zeigen, eignet sich der präsentierte modellbasierte Ansatz für eine Separation und Partitionierung von flugzeuggestützten, großskaligen Messungen sehr gut. Er kann als Grundlage für weitere detaillierte Modellrechnungen sowie Auswertungen der EMeRGe-Messungen dienen.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein chemischer und ein modellbasierter Ansatz zur Charakterisierung der während EMeRGe-Europa (Juli 2017) und EMeRGe-Asien (März/April 2018) vermessenen Luftmassen präsentiert und die großskalige Beobachtungsstrategie zur Vermessung von Megastadt-Emissionen beurteilt. Für die Analyse von Quellsignaturen und Quellregionen wurden VOC-Messungen von Acetonitril, Benzol und Isopren als chemische Indikatoren mit FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien und dem EDGAR-Emissionsinventar kombiniert.

Während EMeRGe-Europa dominierten insgesamt Luftmassen ohne Erhöhung der drei Indikator-VOCs und damit „saubere“ Hintergrundluft. Der Grund hierfür liegt in der Vermessung von sauberen nordatlantischen Luftmassen in der Westwindzone zwischen dem „Springen“ von Ballungsgebiet zu Ballungsgebiet. Anthropogene Signaturen (Benzol-Erhöhungen ohne gleichzeitige Acetonitril-Erhöhung) dominierten hingegen in Luftmassen unterhalb einer Höhe von 2000 m. Der Anteil von identifizierten BB-Signaturen (Acetonitril-Erhöhungen) spielte im Vergleich dazu eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus wurden frische biogene Signaturen (Isopren-Erhöhungen) identifiziert, teilweise zusammen mit anthropogenen Signaturen, was aufgrund des kurzlebigen Isoprens auf einen kürzlichen Kontakt der Luftmassen zur Grenzschicht innerhalb von wenigen Stunden hinweist. Während

EMeRGe-Asien dominierten anthropogene Signaturen in den vermessenen Luftmassen. BB-Signaturen wurden im Vergleich zu EMeRGe-Europa deutlich häufiger detektiert, frische biogene Signaturen hingegen selten.

Mit dem modellbasierten Ansatz lassen sich einerseits beitragende Quellregionen identifizieren und andererseits vermessene Luftmassen spezifischen Quellregionen zuordnen. Bei diesem Ansatz wurden 10-Tage-FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien der vermessenen Luftmassen mit anthropogenen CO-Emissionen aus dem EDGAR-Emissionsinventar beladen, wenn sie die planetare Grenzschicht von Zielregionen durchquerten. Je höher die Emissionsrate einer Region bei gleichzeitig langer Aufenthaltsdauer eines Luftpakets entlang einer Trajektorie in der planetaren Grenzschicht, desto höher der Beitrag der Quellregion zu den vermessenen Luftmassen.

Während EMeRGe-Europa stammte der Großteil aller modellierten CO-Emissionen ($\sim 40\%$) aus Süd-Großbritannien, dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet und Südfrankreich (siehe Abbildung 6.18). Die sieben Ziel-Ballungsgebiete (London, Paris, Madrid, Barcelona, Po-Ebene, Rom und München) tragen zu etwa $16,5\%$ der modellierten CO-Emissionen bei. Die größten Anteile anthropogener VOC-Signaturen traten in Luftmassen der Po-Ebene, von Norditalien, London und dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet auf. BB-Signaturen wurden in Luftmassen aus Südfrankreich, der Iberischen Halbinsel, Madrid und Osteuropa identifiziert und stammten größtenteils von lokalen Feuern, deren Rauchfahnen teilweise von HALO aus visuell beobachtet werden konnten.

Während EMeRGe-Asien stammen 66% der modellierten CO-Emissionen von Festlandchina (siehe Abbildung 6.19) und weitere $\sim 25\%$ aus Taiwan (12%), Korea (7%) und Südostasien (6%). Insbesondere die Emissionen der asiatischen Ballungsgebiete (Gigastadt Xian-Peking-Shanghai, Peking, Jangtsedelta, Perlfussdelta, Tokio, Osaka, Bangkok, Manila, Taipeh) trugen zu $\sim 37\%$ bei, dominiert von der Gigastadt im Dreieck Xian-Peking-Shanghai. Die größten Anteile anthropogener VOC-Signaturen traten in Luftmassen von Nordost- und Ostchina sowie Taipeh auf, BB-Signaturen wurden in Luftmassen aus den nördlichen Philippinen und Manila quellnah sowie aus Südchina, Südostasien und Indien quellfern identifiziert. Bezogen auf die absolvierten Flugstunden zeigt der modellbasierte Ansatz während EMeRGe-Asien etwa 6-mal höhere Mengen an anthropogenen CO-Emissionen in den vermessenen Luftmassen im Vergleich zu EMeRGe-Europa (mit vergleichbaren Eigenschaften der Flugrouten, siehe Abbildung 6.4).

Fazit

Zur Vermessung von Abgasfahnen mehrerer europäischer und asiatischer Ballungsgebiete wurden bei jedem Flug große räumliche Bereiche abgeflogen. Die modellbasierte Analyse der Messungen hat gezeigt, dass während beider Kampagnen Emissionen von Zielgebieten, umliegenden Regionen sowie von weit entfernt liegenden Regionen zu den Spurengaserhöhlungen beigetragen haben. Die Emissionen dieser Regionen traten in den vermessenen Luftmassen sowohl allein als auch gemischt mit Emissionen anderer Regionen auf. Ein Großteil der Luftmassen hatte innerhalb der letzten 10 Tage vor der Vermessung keinen Kontakt zu anthropogenen Emissionsquellen und kann dementsprechend als chemisch prozessiert oder sauber angesehen werden. Durch die großskalige Beprobungsstrategie

von EMERGe mit dem „Springen“ von Zielgebiet zu Zielgebiet sind die identifizierten Emissionsbeiträge dieser Gebiete vergleichsweise gering und Luftmassen mit gemischten Emissionen verschiedenen Alters überwiegen. Aufgrund von strengen Flugbeschränkungen in der Nähe von Ziel-Ballungsgebieten war eine nähere Vermessung in Bezug auf Höhe und Position nur sehr eingeschränkt möglich. Mit einer großskaligen Vermessung allein ist eine detailliertere Charakterisierung von vermessenen Emissionen einzelner Ballungsgebiete hinsichtlich des Status ihrer chemischen Prozessierung daher schwierig, da Dispersion und Mischung von Emissionsfahnen mit unterschiedlichem Grad von chemischer Umwandlung die Analyse erschweren. Für nachfolgende Megastadt-Kampagnen sollten deshalb verschiedene Messplattformen auf unterschiedlichen räumlichen und zeitlichen Skalen eingesetzt und von Modellrechnungen umfassend unterstützt werden.

Die in dieser Arbeit präsentierte Analyse konnte zeigen, dass der EMERGe-Datensatz einzigartige Spurengasmessungen im Nah- und Fernfeld von Ballungsgebieten und anderen Quellregionen mit unterschiedlicher chemischer Prozessierung enthält, die in weiteren Studien zur Untersuchung des großskaligen Transports und der Mischung von Schadstoffen sowie zur Validierung von atmosphärischen Modellen von großem Wert sind.

7 Zusammenfassung und Fazit

Angesichts des fortschreitenden Wachstums von urbanen Ballungsgebieten untersuchte die Megastadt-Kampagne EMeRGe (2017/2018) den lokalen, regionalen und mesoskaligen Transport von anthropogenen Emissionen großer Ballungsgebiete in Europa und Asien. Der Fokus von EMeRGe liegt unter anderem auf der Identifizierung von Emissions- und Quellsignaturen einzelner Ballungsgebiete und der Untersuchung von chemischen Prozessen in den verschmutzten Luftmassen. Im Zuge dieser Kampagne befasste sich das Projekt Chocolate im Speziellen mit der Messung und der Analyse von flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) während EMeRGe. Für die Messung der VOCs wurde ein am KIT entwickeltes und individuell für flugzeuggestützte Messungen auf dem deutschen Forschungsflugzeug HALO konzipiertes Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer (HALO PTR-MS) eingesetzt. VOC-Messungen eignen sich aufgrund der Komplementarität in verschiedenen biogenen und anthropogenen Quellen sowie unterschiedlichen chemischen Lebenszeiten besonders gut als Indikatoren für spezifische Emissionsquellen.

Ausgehend von dieser Eigenschaft ist ein Schwerpunkt dieser Arbeit die Identifizierung von Emissions- und Quellsignaturen, die in Verbindung mit Rückwärtstrajektorien eine Analyse der Herkunft und des Charakters der während EMeRGe vermessenen Luftmassen erlauben. Teile dieser Analyse wurden bereits erfolgreich in Förster et al. (2023) veröffentlicht. Des Weiteren hat der Autor einen signifikanten Teil zur Übersichtspublikation von EMeRGe beigetragen (Andrés Hernández et al., 2022). Damit leistet diese Arbeit insgesamt einen bedeutenden Beitrag zur Megastadt-Kampagne EMeRGe.

Ein weiterer Schwerpunkt der Arbeit ist die ausführliche Charakterisierung des HALO PTR-MS, für die neben den Messungen von EMeRGe auch Vergleichsmessungen mit etablierten VOC-Messsystemen vorgenommen sowie Laborexperimente ausgewertet wurden. Auf Grundlage der gewonnenen Erkenntnisse hat der Autor die Prozessierung der Rohdaten, die Durchführung von Kalibrierungen sowie die Datenauswertung des HALO PTR-MS standardisiert.

Für beide Schwerpunkte wurden entsprechende Arbeitsthesen formuliert, die durch die Bearbeitung mehrerer Fragen überprüft wurden.

These 1: „Mit dem am Karlsruher Institut für Technologie entwickelten HALO PTR-MS können die niedrigen atmosphärischen Konzentrationen und die Variabilität einer Vielzahl von flüchtigen organischen Verbindungen präzise und akkurat gemessen werden.“

Zur Überprüfung der ersten These hat der Autor anhand der zahlreich durchgeführten Kampagnen- und Labormessungen eine ausführliche Langzeitcharakterisierung des Instruments vorgenommen. Das HALO PTR-MS wurde unter anderem während einer ACTRIS

Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne auf dem Observatorium Hohenpeißenberg mit GC-MS-Systemen von drei Einrichtungen (Empa, IMT, DWD) verglichen, bei der alle Instrumente über eine Sammelleitung gleichsam mit Probenluft variabler Zusammensetzung versorgt wurden. Es erfolgte zusätzlich ein Vergleich der VOC-Gasstandards der einzelnen Einrichtungen. Die folgenden Fragen zur Überprüfung der ersten These konnten in dieser Arbeit erfolgreich beantwortet werden:

F1 Welche Leistungsfähigkeit besitzt das HALO PTR-MS für verschiedene VOCs in Bezug auf instrumentelle Hintergrundsignale, Sensitivitäten, Nachweisgrenzen und Messunsicherheiten?

Die Langzeitcharakterisierung zeigt, dass die instrumentellen Hintergrundsignale der meisten VOCs einen stabilen Verlauf aufweisen und vergleichbar zu Literaturwerten sind. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass es für einige VOCs wie Formaldehyd und Methanol eine Querempfindlichkeit zum Wasserdampfgehalt in der Probenluft gibt, wodurch es zu spontanen Änderungen der Hintergrundsignale kommen kann. Für diese VOCs hat der Autor eine Methode entwickelt, um diese Abhängigkeit bei der Signalanalyse zu berücksichtigen.

Zur Ermittlung der VOC-spezifischen Sensitivitäten wurden im Rahmen der Langzeitcharakterisierung regelmäßige Kalibrierungen durch dynamische Verdünnung eines VOC-Gasstandards mit synthetischer Luft durchgeführt. Im Zuge dieser Arbeit hat der Autor eine standardisierte Kalibrierungs-Routine in die Software des HALO PTR-MS implementiert, die eine automatisierte, identische und damit benutzerunabhängige Durchführung ermöglicht. Die Sensitivitäten des HALO PTR-MS liegen in einem Bereich von 10–30 ncps/ppbV (absolut 100–500 cps/ppbV) und damit in einer ähnlichen Größenordnung wie vergleichbare PTR-QMS. Jedoch sind die Sensitivitäten kleiner als von modernen PTR-ToF-MS, die mittlerweile absolute Sensitivitäten von weit über 10000 cps/ppbV erreichen können.

Für die meisten VOCs liegt die Nachweisgrenze des HALO PTR-MS in einem sehr niedrigen Bereich zwischen 10 und 30 pptV, lediglich Formaldehyd und Methanol weisen aufgrund ihrer höheren instrumentellen Hintergrundsignale höhere Nachweisgrenzen von 100 bzw. 500 pptV auf. Damit kann das HALO PTR-MS die niedrigen VOC-Konzentrationen in der freien Troposphäre erfassen, für einige VOCs wie Aceton und Acetonitril auch bis hin zur Tropopause. Dabei besitzt das HALO PTR-MS eine ausreichend hohe Präzision, um auch kleine Konzentrationsänderungen zu detektieren. Die Genauigkeit der Messungen liegt bei durchschnittlich 10 % und ist damit besser als die Genauigkeit der meisten veröffentlichten PTR-Messungen von 20–27 % (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017).

F2 Welche VOCs können mit dem HALO PTR-MS verlässlich detektiert und quantifiziert werden und bei welchen VOCs treten Probleme auf?

Die Ergebnisse der Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne zeigen, dass von den 12 vermessenen VOCs die Konzentrationen der meisten sowohl in definierten Verdünnungsexperimenten als auch in der komplexen Außenluft mit dem HALO PTR-MS verlässlich detektiert und quantifiziert werden können. Während Außenluftmessungen zeigten lediglich Isopren, MEK, Benzol und Toluol Abweichungen im Vergleich zu den GC-Messungen. Der Grund ist, dass

das HALO PTR-MS nicht zwischen Differenzen von Molekülmassen $< 1u$ diskriminieren kann, weshalb es in Bodennähe zu Interferenzen von weiteren kurzlebigen Verbindungen und Fragment-Ionen auf den gleichen Molekülmassen wie denen der genannten VOCs kommt. Die daraus resultierenden, positiven Abweichungen werden auch bei anderen PTR-MS beobachtet (Yuan et al., 2017). Größtenteils stammen diese Verbindungen ebenfalls aus quellnahen, biogenen bzw. anthropogenen Quellen, weshalb die Molekülmassen von Isopren bzw. den Aromaten in Bodennähe als Summe dieser Quellen angesehen werden müssen. Der Vergleich von quellferneren Benzol-Messungen des HALO PTR-MS mit GC-MS-Messungen während EMeRGe ergab hingegen eine Übereinstimmung im Bereich der Fehlertoleranz. Der Vergleich verschiedener VOC-Gasstandards hat ergeben, dass sich der zur Kalibrierung des HALO PTR-MS verwendete VOC-Gasstandard mit Gasstandards von internationalen Messnetzen vergleicht und die HALO PTR-MS-Messungen dementsprechend an diese angebunden werden können.

Hervorzuheben ist, dass der Autor insbesondere die Auswertung des Signals von Formaldehyd, ein für die Prozessforschung wichtiges Spurengas, während dieser Arbeit bedeutend verbessern konnte. Das wird anhand des Vergleichs zu DOAS-Messungen während EMeRGe deutlich, die unter Berücksichtigung der Fehlertoleranz im Mittel übereinstimmen. Allerdings bestehen in photochemisch aktiven Luftmassen häufig noch Abweichungen, deren Ursache bei den unterschiedlichen Messtechniken beider Instrumente vermutet wird.

Insgesamt betrachtet ist die quellnahe Messung der komplexen Matrix am Boden mit dem HALO PTR-MS aufgrund von Querempfindlichkeiten sehr kurzlebiger Verbindungen deutlich herausfordernder und schwieriger als eine quellferne Messung in der freien Troposphäre. Dennoch hat die VOC-Vergleichskampagne gezeigt, dass das HALO PTR-MS auch am Boden die VOCs Formaldehyd, Methanol, Acetonitril, Acetaldehyd, Aceton, MVK+MACR, die Summe der C₈-Aromaten und die Summe der Monoterpene verlässlich detektieren kann. Zur Untersuchung der am Boden auftretenden Abweichungen von Isopren, MEK, Benzol und Toluol werden weitere Vergleiche mit GCs und anderen PTR-MS empfohlen. Die Qualität der Messung von DMS konnte aufgrund fehlender Vergleichsmessungen nicht bewertet werden. Auch für dieses VOC sind weitere Vergleiche notwendig, da es als Indikator für marine Luftmassen wertvolle Informationen für zukünftige Kampagnen liefern kann.

Fazit der ersten These

Die Ergebnisse dieser Arbeit verdeutlichen, dass das HALO PTR-MS ein außerordentlich wertvolles Instrument zur Messung einer Vielzahl von VOCs ist, das ausreichend hohe Sensitivitäten, niedrige instrumentelle Hintergrundsignale, niedrige Nachweisgrenzen und eine sehr gute Genauigkeit besitzt. Die kompakte Größe und das geringe Gewicht ermöglichen zudem einen unkomplizierten Einsatz, sowohl auf Flugzeugkampagnen als auch im Feld. Durch die vielen Labor-, Vergleichs- und Flugexperimente und die umfangreiche Arbeit des Autors ist das HALO PTR-MS nun ein sehr gut charakterisiertes Instrument, das für Referenzmessungen eingesetzt werden kann. Die Resultate der Side-by-Side VOC-Vergleichskampagne unterstreichen zudem die Wichtigkeit von Vergleichsmessungen mit anderen Instrumenten. Dadurch können systematische Fehler und Abweichungen identifiziert und die Qualität der Messungen kontinuierlich kontrolliert und verbessert werden.

Auch wenn moderne PTR-ToF-MS höhere Sensitivitäten erreichen und eine größere Anzahl von VOCs detektieren können, so kann das HALO PTR-MS bei limitiertem Platzangebot und als sehr gut charakterisiertes Referenzinstrument eingesetzt werden.

These 2: „Die flugzeuggestützte Messung flüchtiger organischer Verbindungen in Kombination mit einer Transport-Modellierung von anthropogenen Emissionen ermöglicht eine Analyse von Quellsignaturen einzelner Regionen und Ballungsgebiete.“

Zur Überprüfung der zweiten These wurden VOC-Messungen des HALO PTR-MS während der Megastadt-Kampagnen EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien als chemische Indikatoren spezifischer Emissionsquellen verwendet und mit dem Emissionsinventar EDGAR sowie 10-Tage-FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien, angetrieben von ERA5-Windfeldern, verknüpft. Das Ziel von EMeRGe-Europa war eine quellnahe Vermessung von Emissionen europäischer Ballungsgebiete sowie eine Vermessung von transportierten Emissionen in einigen 100 km Entfernung von den Quellen. Der Fokus von EMeRGe-Asien lag hingegen auf der Vermessung von Luftmassen, die über größere Distanzen vom asiatischen Kontinent über das Ostchinesische Meer transportiert worden sind. Die folgenden wissenschaftlichen Fragen zur Überprüfung der zweiten These konnten erfolgreich beantwortet werden:

F3 Welche VOC-spezifischen Emissionssignaturen können während EMeRGe identifiziert werden?

Zur Identifizierung und Charakterisierung von Emissionssignaturen in verschmutzten Luftmassen wurden Überschreitungen von definierten Konzentrations-Schwellwerten der Indikator-VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren verwendet, die jeweils von Biomasseverbrennung, anthropogenen bzw. biogenen Quellen emittiert werden und troposphärische Lebenszeiten von 6 Monaten, 10 Tagen, bzw. wenigen Stunden besitzen.

Während EMeRGe-Europa dominierten insgesamt Luftmassen, bei denen die drei Indikatoren die Konzentration-Schwellwerte nicht überschritten, und damit „saubere“ atmosphärische Hintergrundluft. Grund ist die Vermessung von sauberen nordatlantischen Luftmassen in der Westwindzone, die beim „Springen“ von Ballungsgebiet zu Ballungsgebiet außerhalb der Grenzschicht vermessen wurden. Anthropogene Signaturen, gekennzeichnet durch Benzol-Erhöhungen ohne gleichzeitige Acetonitril-Erhöhung, dominierten hingegen unterhalb einer Höhe von 2000 m. Im Vergleich dazu spielten Signaturen von Biomasseverbrennung (BB), gekennzeichnet durch Acetonitril-Erhöhungen, eine untergeordnete Rolle. Darüber hinaus wurden während EMeRGe-Europa kleinräumige biogene Signaturen identifiziert, die teilweise zusammen mit anthropogenen Signaturen auftraten, was aufgrund des kurzlebigen Isoprens auf einen kürzlichen Kontakt der Luftmassen zur Grenzschicht hinweist. Während EMeRGe-Asien dominierten anthropogene Signaturen, BB-Signaturen wurden im Vergleich zu EMeRGe-Europa deutlich häufiger detektiert. Biogene Signaturen wurden aufgrund der kurzen Lebenszeit von Isopren und der quellfernen Vermessung hingegen kaum identifiziert. Ebenso wurden aufgrund der starken Emissionen in Ostchina und Südostasien Luftmassen ohne Erhöhung der drei Indikator-VOCs so gut wie nicht identifiziert.

F4 Die anthropogenen Emissionen welcher Ballungsgebiete und/oder anderer Regionen tragen zu den Messungen während EMeRGe bei, und mit welchem Anteil?

Das Potential für den Beitrag von anthropogenen Emissionen bestimmter Regionen zu den vermessenen Luftmassen wurde mit einem trajektorienbasierten Ansatz modelliert: Die Zuordnung zu potentiellen Quellregionen erfolgte durch die Beladung von 10-Tage-FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien der vermessenen Luftmassen mit anthropogenen CO-Emissionen aus dem EDGAR-Emissionsinventar, wenn sie die planetare Grenzschicht von Zielregionen durchquerten. Je höher die Emissionsrate einer Region bei gleichzeitig langer Aufenthaltsdauer eines Luftpakets entlang einer Trajektorie in der planetaren Grenzschicht, desto höher ist der Beitrag zu den vermessenen Luftmassen. Da die Trajektorie eines Luftpakets die Grenzschicht mehrerer Quellregionen durchqueren kann, können die vermessenen Luftmassen nicht nur Emissionen einer einzelnen, sondern auch mehrerer Regionen enthalten.

Während EMeRGe-Europa stammt der Großteil aller modellierten CO-Emissionen ($\sim 40\%$) aus dem südlichen Großbritannien, dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet und Südfrankreich. Die sieben Ziel-Ballungsgebiete London, Paris, Madrid, Barcelona, die Po-Ebene, Rom und München trugen in der Summe zu etwa $16,5\%$ der modellierten Emissionen bei und besitzen damit einen vergleichsweise kleinen Anteil an den modellierten Gesamtemissionen.

Während EMeRGe-Asien stammen 66% der modellierten CO-Emissionen von Festlandchina und weitere $\sim 25\%$ aus Taiwan (12%), Korea (7%) und Südostasien (6%). Insbesondere die Emissionen der asiatischen Ziel-Ballungsgebiete Peking, Jangtsedelta, Perlfussdelta, Tokio, Osaka, Bangkok, Manila und Taipeh trugen zu $\sim 37\%$ bei, dominiert von der Gigastadt im Dreieck Xian-Peking-Shanghai und von einigen frischen Emissionen aus Taipeh und Manila. Bezogen auf die absolvierten Flugstunden zeigt der inventarbasierte Ansatz während EMeRGe-Asien etwa 6-mal höhere Mengen an anthropogenen CO-Emissionen in den vermessenen Luftmassen im Vergleich zu EMeRGe-Europa.

Bei beiden Kampagnen haben anthropogene Emissionen von Zielgebieten, umliegenden Regionen sowie von weit entfernt liegenden Regionen zu den Spurengaserhöhungen beigetragen. Die Emissionen dieser Regionen traten in den vermessenen Luftmassen sowohl allein als auch gemischt mit Emissionen anderer Regionen auf. Ein großer Teil der Luftmassen hatte innerhalb der letzten 10 Tage vor der Vermessung keinen Kontakt zu anthropogenen Emissionsquellen und kann dementsprechend als chemisch prozessiert oder sauber angesehen werden.

F5 Welche individuellen Quellsignaturen weisen einzelne Ballungsgebiete auf und welche Unterschiede ergeben sich zwischen einzelnen Gebieten und insgesamt zwischen Europa und Asien?

Für eine einfache Analyse von individuellen Quellsignaturen wurden die mit den Beobachtungen verknüpften Quellregionen als Filter für die beobachteten VOC-basierten Quellsignaturen verwendet.

Während EMeRGe-Europa weisen Luftmassen aus der Po-Ebene, Norditalien, Südfrankreich und dem Belgien-Niederlande-Ruhrgebiet die größten Anteile anthropogener VOC-Signaturen auf, die teilweise zusammen mit biogenen Signaturen auftraten, was auf einen kürzlichen Kontakt der Luftmassen zur Grenzschicht und damit auf frische Emissionen hindeutet. Kleinskalige, isolierte BB-Signaturen wurden in Luftmassen aus Südfrankreich, der Iberischen Halbinsel, Madrid und Osteuropa identifiziert und stammen größtenteils von lokalen Feuern. Viele Gebiete, auch über Kontinentaleuropa, zeigten zudem Signaturen von sauberer Luft ohne Erhöhung der drei Indikator-VOCs.

Während EMeRGe-Asien zeigten Luftmassen aus Nordost- und Ostchina sowie Taipeh fast ausschließlich anthropogene VOC-Signaturen. BB-Signaturen wurden quellnah in Luftmassen aus den nördlichen Philippinen und Manila mit kleinskaliger Ausdehnung, sowie quellfern aus Südchina, Südostasien und Indien mit großskaliger Ausdehnung identifiziert. Die BB-Signaturen werden fast immer von Benzol-Erhöhungen begleitet, was auf frische Verbrennungseignisse und/oder Mischungen mit anthropogenen Quellen hindeutet, da Benzol sowohl aus BB- als auch aus anthropogenen Quellen stammen kann.

Im Gegensatz zu EMeRGe-Europa dominieren während EMeRGe-Asien in fast allen Luftmassen zugeordneter Quellregionen anthropogene oder BB-Signaturen. Biogene Signaturen treten wegen der quellfernen Vermessung über dem Meer so gut wie kaum auf, ebenso wie indikatorfreie Luftmassen aufgrund der großen, von Ostchina und Südostasien herantransportierten Emissionen. Obwohl die Vermessung während EMeRGe-Europa hauptsächlich über Kontinentaleuropa stattfand, ist der Einfluss von sauberen nordatlantischen Luftmassen in der Westwindzone stark ausgeprägt, was im Vergleich zu EMeRGe-Asien zur häufigeren Vermessung von Luftmassen ohne Erhöhung der drei Indikator-VOCs führte.

F6 Wie gut funktionieren die verwendeten Ansätze und welche Beschränkungen ergeben sich?

Insgesamt zeigt der trajektorienbasierte Ansatz zur Identifizierung von Emissionen aus definierten Quellregion plausible Resultate: Bei Flugabschnitten in niedrigen Höhen in der Nähe von Ballungsgebieten dominieren die Emissionen dieser Gebiete, in großer Höhe sind es vor allem Emissionsbeiträge von mehreren, weiter entfernt liegenden Gebieten. Auch die Verbindung von identifizierten Quellgebieten und VOC-basierten Indikatoren liefert nachvollziehbare Ergebnisse. Der einfache Ansatz ist allerdings nur indikativer Natur, da er die bestehenden Abbau-, Oxidations- und heterogenen Mischungsprozesse der verwendeten anthropogenen CO-Emissionen während des Transports vernachlässigt. Die modellierten Beiträge sollten deshalb als ein maximales Beitragspotential anthropogener Emissionen zu den vermessenen Luftmassen betrachtet werden. Mit dem präsentierten Ansatz können wissenschaftlich interessante Luftmassen für die weitere Prozessforschung identifiziert sowie charakterisiert und später mit rechenaufwändigeren Modellen detaillierter analysiert werden. Eine detaillierte Charakterisierung von einzelnen Ballungsgebiet-Emissionen hinsichtlich des Zustands ihrer chemischen Umwandlung über photochemische Uhren, bspw. mit dem Verhältnis von Toluol zu Benzol, ist schwierig, da die Mischung von Emissionsfahnen mit unterschiedlich fortgeschrittener, chemischer Prozessierung die Interpretation erschwert.

Fazit der zweiten These

Die Ergebnisse bestätigen, dass die Kombination von identifizierten Quellgebieten und komplementären Indikator-VOCs eine einfache Luftmassen-Charakterisierung der Megastadt-Kampagne EMeRGe im Hinblick auf die Herkunft und die Eigenschaften der vermessenen Luftmassen ermöglicht. Sie verdeutlichen auch, dass durch die großskalige Beprobungsstrategie, die den Bereich von lokaler und globaler Skala verbindet, schon innerhalb der troposphärischen Grenzschicht und in jedem Fall außerhalb davon, der größte Teil der vermessenen Luftmassen nicht mehr einer einzelnen Quelle eindeutig zugeordnet werden kann. Die einzigartigen Messungen während EMeRGe können somit in weiteren Arbeiten das Verständnis von Transformationsprozessen zwischen Spurengasen verbessern und zur Validierung von Modellen herangezogen werden.

Die vorliegende Arbeit hat durch die Standardisierung der In-situ-VOC-Messungen zu einer deutlich verbesserten Datenqualität des HALO PTR-MS beigetragen sowie einen bedeutenden Beitrag zur Identifizierung und Charakterisierung der vermessenen Luftmassen während der Megastadt-Kampagne EMeRGe geleistet.

Als Teil der kurzlebigen Klimatreiber (SLCF) sind viele NMVOCs sowohl gesundheitsschädlich als auch durch komplexe Prozesse indirekt an der Klimaerwärmung beteiligt (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023). Die in dieser Arbeit präsentierte Methodik kann nachfolgende Studien dabei unterstützen die komplexen Prozesse zwischen SLCF in Megastadt-Emissionen detaillierter zu analysieren und zu quantifizieren und somit Vorhersagemodelle für Luftqualität und die globale Klimaentwicklung zu verbessern. Auf deren Grundlage können Mitigationskonzepte und Richtlinien für SLCF erstellt werden, welche wiederum helfen können, die Luft- und Lebensqualität in Megastädten und urbanen Gebieten zu verbessern.

8 Ausblick

Die in dieser Arbeit erreichten Verbesserungen der Datenqualität durch Standardisierung der Messungen erlauben bereits eine verlässliche Detektion einer Vielzahl von VOCs mit dem HALO PTR-MS. Jedoch wurden aufgrund der Verbesserungen weitere Möglichkeiten zur Optimierung identifiziert, die in nachfolgenden Arbeiten näher untersucht und umgesetzt werden sollten. Dazu gehört die Überprüfung von Oberflächeneffekten in Schlauchmaterialien, Ventilen und Filtern und ggf. ein Austausch zur Reduzierung von instrumentellen Hintergrundsignalen. Die Kalibrierungen des HALO PTR-MS sollten für eine bessere Vergleichbarkeit mit der neuen automatischen Software-Routine und bei ausreichend hohen Flussraten der Kalibriergase durchgeführt werden. Zukünftig könnte ebenfalls die Verwendung von niedrig konzentrierten VOC-Gasstandards in Erwägung gezogen werden, die den Gebrauch von MFCs überflüssig machen. Für in Gaszylindern instabile Gase wie Formaldehyd sollte ebenfalls die Verwendung von Permeationsquellen in Erwägung gezogen werden. Zur Überprüfung von vermuteten Interferenzen auf einigen Molekülmassen und zur Charakterisierung der DMS-Messung, die bisher nicht betrachtet wurde, sollten Vergleichsmessungen mit GCs und PTR-ToF-MS durchgeführt werden. Generell werden regelmäßige Vergleiche mit anderen Instrumenten empfohlen, um systematische Fehler und Abweichungen zu identifizieren, durch Anpassungen zu vermeiden und die Qualität der Messungen weiter zu verbessern.

Die hier präsentierte VOC- und trajektorienbasierte Methodik eignet sich bestens für eine erste Identifizierung und Analyse von Quellsignaturen bei flugzeuggestützten, großskaligen Messungen. Die Methodik kann dementsprechend als Grundlage für weitere Untersuchungen der während EMERGe gemessenen Spurengase dienen und wurde bereits in mehreren Arbeiten eingesetzt (Klausner, 2020; Eirenschmalz, 2021; Lin et al., 2022; Kluge et al., 2023; Kaiser, 2023). Basierend auf den präsentierten Ergebnissen kann die Identifizierung von Emissionen einzelner Ballungsgebiete weiterhin mit komplexeren Chemie-Transport-Modellen wie FLEXPART (Pisso et al., 2019) oder HYSPLIT (Stein et al., 2015), die Dispersion und chemischen Abbau berücksichtigen, verfeinern werden. Die VOC-Messungen des HALO PTR-MS können schließlich zur Evaluierung von Modellen herangezogen werden.

Das Beispiel in Abbildung 8.1 zeigt den Vergleich von verschiedenen Simulationen des global-regionalen Klimachemiemodells MECO(n) (Kerkweg und Jöckel, 2012) mit VOC-Messungen während EMERGe. Während das Modell die Höhe und die Variation der Formaldehyd-Konzentrationen relativ gut abbildet, kann es den Verlauf des kurzlebigen Isoprens nicht reproduzieren. Hier können eine im Modell unterschätzte Quellstärke, ein fehlerbehafteter Transport oder eine überschätzte chemische Prozessierung ursächlich sein. Weitere Analysen hierzu sind jedoch ausstehend. Die VOC-Messungen bilden damit einen wertvollen Datensatz, um Defizite in Chemietransportmodellen und Klima-Chemie-Modellen zu identifizieren und die Repräsentation von Quellstärken, Transport und Prozessierung weiter zu verbessern.

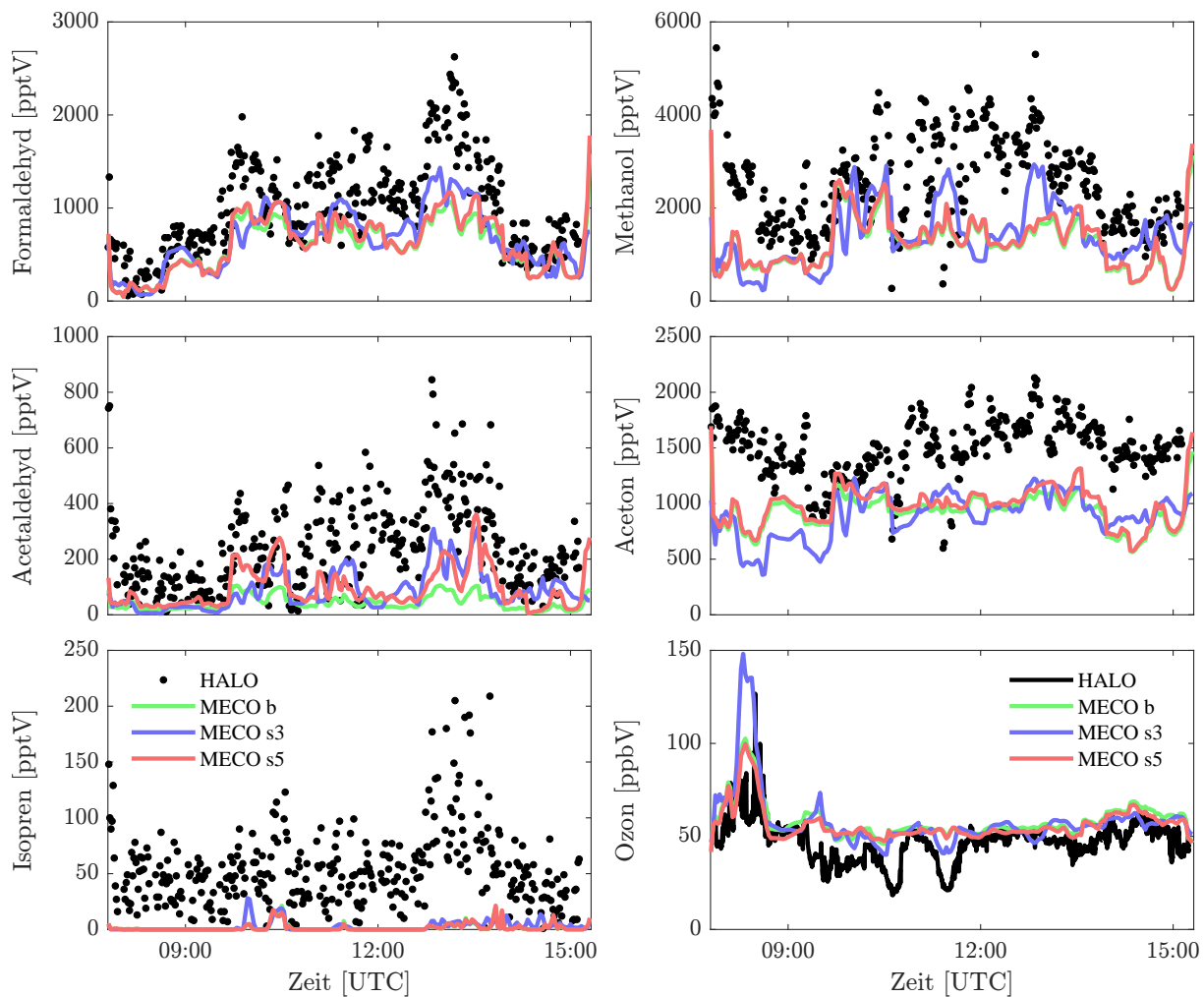


Abbildung 8.1: Messungen des HALO PTR-MS im Vergleich zu Modellsimulationen mit MECO(n) von Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Isopren sowie Ozon (Instrument FAIRO) während EMeRGe-Europa, Flug EU-08 am 26.07.2017. Schwarze Punkte und Kurven zeigen die Messungen, bunte Kurven verschiedene Modellläufe von MECO(n) mit unterschiedlichen Modellkonfigurationen. Simulationen wurden von Mariano Mertens zur Verfügung gestellt.

Zur Abdeckung der Quellstärken, atmosphärischen Zustände und Umwandlungsprozesse auf möglichst vielen räumlichen Skalen werden Multiplattform- und Multiskalen-Beobachtungen benötigt. Mit ihnen können vor allem die Übergänge zwischen den Skalen geschlossen werden, bei denen es noch viele Unsicherheiten im Prozessverständnis gibt. So wurden kürzlich im Zuge der MOSAiC-Kampagne vielfältige Messungen in der Arktis ausgehend von dem im Polareis driftenden Forschungsschiff Polarstern durchgeführt, die mit koordinierten Satelliten- und Flugzeugmessungen unterstützt wurden (Shupe et al., 2022). Sie sollen helfen, groß- und kleinskalige Prozesse besser zu verstehen und bestehende Unsicherheiten in Vorhersage- und Klimamodellen abzubauen. Auch die Untersuchung der NO_2 -Belastung in New York City wurde kürzlich mit einem Multi-Plattform-Ansatz untersucht (Tzortziou et al., 2023). Ebenso wichtig sind Multi-Plattform-Beobachtungen für die Verbesserung der Luftgüte-Modellierung und -Vorhersage (Baklanov und Zhang, 2020).

Zur Vermessung der Abgasfahnen von Metropolregionen und der Analyse ihrer zugrundeliegenden chemischen Umwandlungs- sowie Transportmechanismen sollten deshalb in nachfolgenden Untersuchungen koordinierte Multiplattform- und Multiskalen-Beobachtungen mit starker Modellunterstützung durchgeführt werden:

- Lokale bodengestützte und lokale luftgestützte In-situ- als auch Fernerkundungsmessungen werden zur Abschätzung von Quellstärken und zur Erfassung der kleinskaligen Strukturen von Emissionen in der planetaren Grenzschicht benötigt,
- großräumige flugzeuggestützte In-situ-Messungen liefern Informationen mit hoher räumlicher Auflösung zum mesoskaligen Transport und der chemischen Prozessierung von Emissionen sowie zur Mischung mit anderen verschmutzten oder sauberen Luftmassen in der freien Troposphäre,
- Satelliten ermöglichen durch ihre globale Abdeckung und regelmäßigen Messungen eine Analyse der großskaligen Verteilung und Entwicklung von Megastadt-Emissionen,
- und mit Modellsimulationen können die Multiskalen-Beobachtungen einerseits verknüpft werden, und andererseits die theoretischen Annahmen in den Modellen evaluiert werden.

Um die statistische Signifikanz von Messungen zu erhöhen, sollten einzelne Megastädte weiterhin intensiver vermessen werden, sprich an mehreren Tagen mit ggf. unterschiedlichen meteorologischen Bedingungen und zu unterschiedlichen Jahreszeiten (z. B. Tzortziou et al., 2023).

In der Daten-Assimilation von Multi-Plattform-Beobachtungen, der Verbindung mit Modellen und der Verwendung von neuen Datenverarbeitungsmethoden wie dem maschinellen Lernen und künstlicher Intelligenz liegt ein großes Potential, um bestehende Unsicherheiten in Skalenübergängen und dem Prozessverständnis abzubauen und somit die Auswirkungen von Emissionen großer Ballungsgebiete auf atmosphärische Prozesse besser zu verstehen.

A Anhang zu Kapitel 2

Troposphärische Bildung von Ozon

Die troposphärische Bildung von Ozon unter Beteiligung von VOCs und NO_x (NO + NO₂) ist vereinfacht in Abbildung A.1 dargestellt.

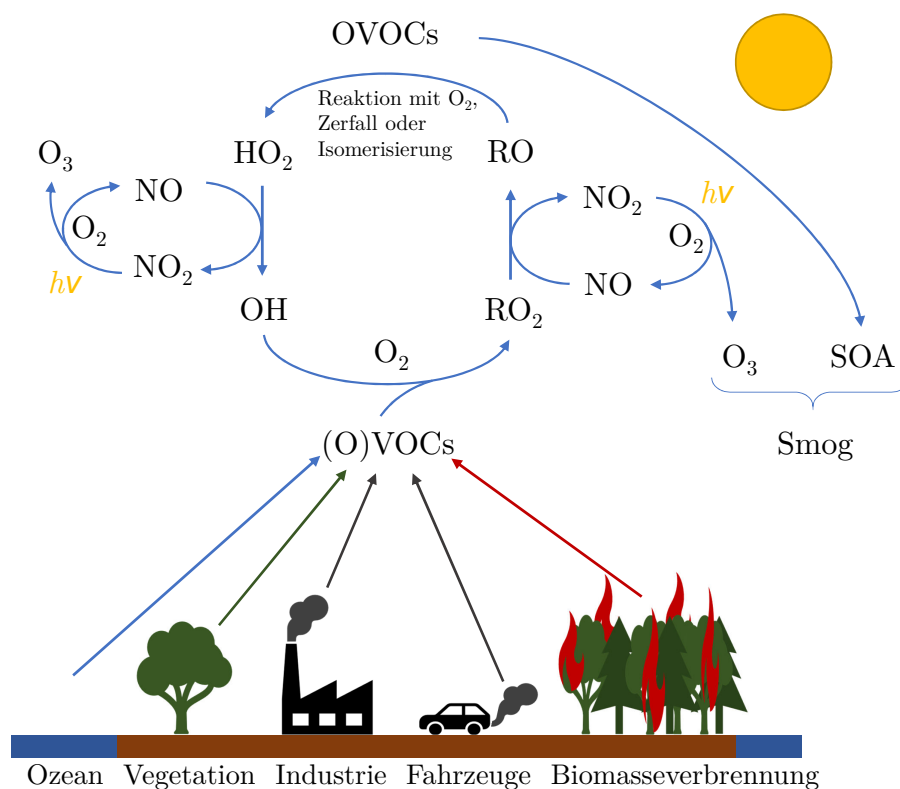
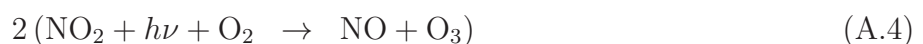


Abbildung A.1: Beteiligung von VOCs an der Bildung von Ozon und sekundärem organischen Aerosol (SOA). Adaptiert von Koppmann (2010) und Sahu (2012).

Die Gleichungen A.1–A.5 fassen die (nichtlinear ablaufenden) Reaktionen unter Einwirkung von Sonneneinstrahlung zusammen (Sahu, 2012).



Dabei ist R eine einfache Kohlenwasserstoffkette und CARB sind Carbonylverbindungen (organische Verbindungen mit einer C=O-Gruppe). Gleichung A.4 zeigt die photolytische Bildung von Ozon aus NO₂ bei Sonneneinstrahlung, die auch rückwärts ablaufen kann (Abbau von Ozon). Durch den Abbau der VOCs entstehen Peroxyradikale (RO₂ und HO₂), die aus NO wieder NO₂ bilden, d. h. NO₂ wirkt als Katalysator.

Massenspezifische Hintergrundsignale

Zusätzlich zu Signalen aus Verunreinigungen können andere protonierte VOCs, fragmentierte Ionen, parasitäre Ionen sowie Isotopologe von parasitären Ionen zum Signal von Zielmassen beitragen. Aufgrund der verschiedenen Interferenzen, die massenabhängig auftreten können, werden sie im Folgenden für einige VOCs ausführlich betrachtet.

Formaldehyd, m/z 31

Das Formaldehyd-Signal auf m/z 31 kann eine Vielzahl von Interferenzen aufweisen, die beispielsweise von Fragmenten höherer Massen wie Methylhydroperoxid CH₃OOH (in Außenluft vernachlässigbar klein), Methanol (m/z 33) und Ethanol (m/z 47) stammen. Schripp et al. (2010) ermittelten, dass 1,65 % von m/z 47 zur Masse m/z 31 beiträgt. Die Konzentration von CH₃OOH in Außenluft ist hingegen vernachlässigbar klein, weshalb Fragmentierungen keine große Rolle spielen. Stöner et al. (2017) fanden mit einem PTR-ToF-MS eine Glyoxal-Fragmentierung von 90 % auf m/z 31. Da Glyoxal aber ebenfalls nur zu geringen Konzentrationen in der Außenluft vorkommt (10–100 pptV) und zudem eine sehr geringe Sensitivität hat, kann es trotz der hohen Fragmentierung vernachlässigt werden. Eine nicht vernachlässigbare Interferenz stellt jedoch NO⁺ (m/z 30) dar. Das Isotopolog ¹⁵NO⁺ kann aufgrund des Verhältnisses ¹⁵N/¹⁴N von 0,37 % und hohen Zählraten von NO⁺ zu einem signifikanten Teil (bis zu 1 ppbV) auf m/z 31 beitragen. Eine Korrektur kann mittels Subtraktion von 0,37 % des NO⁺ Signals von m/z 31 erfolgen (Steinbacher et al., 2004). Das Signal von NO⁺ ist stark abhängig von den Einstellungen der Ionenquelle sowie dem Wasserdampfgehalt der Probenluft, kann nach Warneke et al. (2011) allein aber nicht das gesamte Signal auf m/z 31 erklären. Warneke et al. (2011) und Beauchamp et al. (2013) zeigten, dass das instrumentelle Hintergrundsignal auf m/z 31 ebenso wie die Sensitivität von Formaldehyd stark vom Wasserdampfgehalt abhängt und mithilfe des Wasserclusteranteils H₃O⁺(H₂O)/H₃O⁺ interpoliert und korrigiert werden kann.

Methanol, m/z 33

Bei Methanol entstehen Interferenzen durch die Überlagerung mit protoniertem Sauerstoff HO₂⁺ (m/z 33,003) sowie dem Isotopolog ¹⁷O¹⁶O⁺ (m/z 32,994). Auch wenn es nur einen geringen Anteil von O₂⁺ ausmacht (ca. 0,037 %), kann der Anteil am Hintergrundsignal von Methanol ungefähr 5 % ausmachen (Annahme eines Hintergrundsignals von 200 ncps, bei 10⁷ H₃O⁺-Ionen und einem Verhältnis von 3 % O₂⁺/H₃O⁺). Schwieriger zu quantifizieren ist der Beitrag von HO₂⁺. Dieses Signal ist wasserdampfabhängig und die Ursache dafür, dass das Hintergrundsignal von m/z 33 bei Änderung des Wasserdampfgehalts variiert (Müller et al., 2014). Am größten ist der Beitrag bei geringen Wasserdampfanteilen und nimmt mit zunehmender Feuchte ab. Müller et al. (2014) ermittelten, dass bei ihrem Instrument (PTR-ToF-MS) der Anteil von ¹⁷O¹⁶O⁺ am Signal von HO₂⁺ ungefähr 15 % ausmacht.

Acetonitril, m/z 42

Dunne et al. (2012) identifizierten zwei Ionen, die zu m/z 42 beitragen können: das Isotopolog $^{13}\text{C}_3\text{H}_5^+$ und das Produkt-Ion C_3H_6^+ . Das Signal von $^{13}\text{C}_3\text{H}_5^+$ kann von C_3 – C_6 Alkenen (auch Isopren) und Alkanen, Methacrolein und Acetaldehyd stammen. C_3H_6^+ entsteht durch die Reaktion von O_2^+ mit Alkanen und Alkenen. In Summe trugen sie bei Dunne et al. (2012) 5–41 % der gemessenen Acetonitril-Konzentrationen bei. Die Interferenzen treten demnach häufig in Verbindung mit starken anthropogenen Emissionen, bestehend aus Alkanen und Alkenen auf (Holzinger et al., 2001; Huangfu et al., 2021).

Acetaldehyd, m/z 45

Mehrere potentielle Interferenzen auf m/z 45 sind diskutiert worden (de Gouw et al., 2003a;c; Northway et al., 2004; Beauchamp et al., 2013; Dunne et al., 2018). Eine Interferenz kann beispielsweise von CO_2 stammen, das im Zwischenbereich von Driftröhre und Massenspektrometer unter niedrigem Druck zu HCO_2^+ (m/z 44,997) ionisiert wird. Jedoch wird CO_2 nicht durch den Katalysator entfernt, wodurch eine mögliche Interferenz durch die regelmäßigen Hintergrundmessungen berücksichtigt wird (de Gouw et al., 2003c). De Gouw et al. (2003a) und Northway et al. (2004) zeigten außerdem, dass es bei Stratosphärenintrusionen zu positiven Korrelation von Acetaldehyd und Ozon kommen kann. Verantwortlich dafür können Verunreinigungen wie z. B. Squalen (ein Bestandteil der Hautlipide) im Einlasssystem sein, die mit Ozon u. a. zu Acetaldehyd reagieren können. Hielten die Messungen bei erhöhtem Ozon länger an, wurden die Acetaldehyd-Konzentration jedoch wieder kleiner, was für den Abbau der Verunreinigungen spricht (Northway et al., 2004). Bei Messungen in der Troposphäre wurden diese Korrelationen aber nicht beobachtet. Weiterhin scheint die Messung von Acetaldehyd mit PTR-MS in sehr sauberen Hintergrundregionen problematisch zu sein, da hier nicht erklärbare Konzentrationen von 100 bis 200 pptV gemessen wurden (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017). Nichtsdestotrotz gehen de Gouw und Warneke (2007) davon aus, dass die Messung von Acetaldehyd in verschmutzten Luftmassen sehr wahrscheinlich unproblematisch ist.

Aceton, m/z 59

Auf dem Signal m/z 59 kann die Detektion von Aceton und Propanal mittels QMS nicht unterschieden werden (de Gouw und Warneke, 2007). Jedoch sind sowohl die Lebenszeit von Propanal (Stunden bis Wochen) als auch die atmosphärischen Quellstärken im Vergleich zu Aceton viel kleiner. Der Anteil von Propanal wird auf ungefähr 0–10 % eingeschätzt (Yuan et al., 2017), weshalb angenommen werden kann, dass es keine signifikante Interferenz für die Messungen von Aceton darstellt (Warneke et al., 2003; de Gouw et al., 2003a). Eine weitere Interferenz kann von protoniertem Glyoxal ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2\text{H}^+$, m/z 59,013) ausgehen, das mit PTR-ToF-MS theoretisch von Aceton und Propanol getrennt werden kann. Jedoch weist es eine extrem geringe Sensitivität in der PTR-MS und damit eine hohe Nachweisgrenze auf (250 pptV). Dadurch sind atmosphärische Konzentrationen von Glyoxal selbst via PTR-ToF-MS nicht messbar (Yuan et al., 2017).

Dimethylsulfid (DMS), m/z 63

Vettikkat et al. (2020) zeigten, dass Fragmente größerer Massen auf m/z 63 ausgeschlossen werden können. Einen signifikanten Beitrag kann jedoch das durch die Hydratation von protoniertem Acetaldehyd entstehende Wassercluster-Ion $\text{CH}_3\text{CHOH}^+(\text{H}_2\text{O})$ (m/z 63,044) bei hohen Konzentrationen von Acetaldehyd und großen Anteilen des Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ leisten. Dieser Beitrag ist allerdings bei Acetaldehyd-Konzentrationen von unter 19 ppbV vernachlässigbar (Jardine et al., 2015).

Isopren, m/z 69

Bei der Messung von Isopren auf m/z 69 können je nach Art der Probenluft unterschiedliche Interferenzen mit weiteren Stoffen auftreten. In Kiefernwäldern trägt beispielsweise 2-Methyl-3-Buten-2-ol zum Hintergrundsignal bei, durch Blattwunden ebenfalls Methylbutanale und 1-Penten-2-ol. Bei Luftmassen mit Signalen von Biomasseverbrennungen und mit Signalen von Cycloalkanen in urbanen Emissionen und Öl-/Gasregionen können Interferenzen mit Furan auftreten. Trotzdem zeigen viele Vergleiche von Isopren-Messungen eine gute Übereinstimmung in Umgebungen mit großen biogenen Emissionen (Yuan et al., 2017).

Methylvinylketon (MVK), m/z 71

MVK, auch als 3-Buten-2-on bezeichnet, sowie Methacrolein (MACR) werden zusammen auf m/z 71,049 detektiert und können massenspektrometrisch nicht unterschieden werden. Interferenzen können durch Crotonaldehyde aus Emissionen von Biomasseverbrennung und C_5 -Alkenen bzw. C_5 - oder höheren Alkanen in urbanen Regionen auftreten (Yuan et al., 2017 und Referenzen darin).

Methylethylketon (MEK), m/z 73

Auf dem Signal von MEK, auch als Butanon bezeichnet, können Interferenzen durch Butanale (*n*-Butanal oder Methylpropanol), von Methylglyoxal und Acrylsäure ($\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2\text{H}^+$, m/z 73,028) sowie von dem dritten Wassercluster $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_3$ auftreten.

Benzol, m/z 79

Benzol ist laut vielen Studien das dominante Signal auf m/z 79 (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017), jedoch können geringe Interferenzen durch die Fragmentierung höherer Aromaten wie Ethylbenzol, *n*-Propylbenzol und Isopropylbenzol sowie des Wasserclusters von Essigsäure auftreten.

Toluol, m/z 93

Toluol ist das dominante Signal auf m/z 93 auch wenn mögliche Interferenzen durch die Fragmentierung von höheren Aromaten wie *p*-Cymol oder von Monoterpenen nachgewiesen wurden. Diese Fragmente können jedoch als vernachlässigbar angesehen werden (de Gouw und Warneke, 2007; Yuan et al., 2017).

C₈-Aromaten, *m/z* 107

Auf dem Signal von *m/z* 107 wird die Summe aus vier C₈-Aromaten (C₈H₁₀H⁺, *m/z* 107,086) detektiert: *o*-Xylol, *m*-Xylol, *p*-Xylol und Ethylbenzol. Zusätzlich kann auch Benzaldehyd (C₇H₆OH⁺, *m/z* 107,049) einige Anteile des Signals ausmachen (Yuan et al., 2017 und Referenzen darin).

Summe der Monoterpene, *m/z* 81 und *m/z* 137

Zu den Monoterpenen gehören beispielsweise α - und β -Pinen, Camphen, Limonen und Myrcen. Bis auf das Hauptfragment der Monoterpene auf *m/z* 81, welches bei der Bestimmung der Gesamt-Konzentration berücksichtigt werden muss, sind in der Literatur keine signifikanten Interferenzen angegeben (de Gouw et al., 2003a; Vettikkat et al., 2020).

B Anhang zu Kapitel 3

Betriebsparameter

Tabelle B.1: Betriebsparameter bei aktiver Messsequenz im Labor (Beispiel vom 19.02.2019).

*Parameter sind konstant und werden aus der vom Benutzer konfigurierbaren Datei PTRMS.INI nach dem Booten der V25 geladen.

Parameter	Bezeichnung	Betriebswert/-bereich	Einheit
Flüsse			
Wasserdampf	Flow_H2O*	7	sml/min
Bypass, Spülfluss	Flow_BYP	0–1000	sml/min
Synthetische Luft	Flow_Syn	0–1060	sml/min
Gasstandard	Flow_Cal	0–30	sml/min
Drücke			
Driftröhre	P_DT*	2,3	hPa
Einlass	P_Inlet	200–1000	hPa
Vorpumpe MD1	P_MD1	1,7	hPa
Quadrupol	P_Quad	$3,2 \cdot 10^{-5}$	hPa
Druckregler (DR)	P_EL_PRESS	45	hPa
Temperaturen			
Flussbox	T_FB*	40	°C
Katalysator	T_Cat*	300	°C
Driftröhre	T_DT*	65	°C
Wasserdampfleitung	T_H2O_tube*	40	°C
Umdrehungszahlen			
Turbopumpe Driftröhre (TMP I)	S_T1*	900	rpm
Turbopumpe Zwischen (TMP II)	S_T2*	1300	rpm
Turbopumpe Detektor (TMP III)	S_T3*	1500	rpm
Spannungen (Driftröhre)			
Ionenquelle (Anode)	V_IS_plus*	600	V
Driftregion Ionenquelle (ISDR)	V_ISDR_plu*	310	V
Probenlufteinlass (PLE)	V_Inlet_pl*	230	V
Erste Elektrode nach PLE (DT2)	V_DT2_plus*	150	V
Addition auf Anode, ISDR, PLE, DT2	V_plus*	420	V
Erste Bodenplatte (EB)	V_BottPlat*	63,8	V
Zweite Bodenplatte	V_Bott2*	63,5	V
Driftröhre = PLE + V_plus – EB	DriVol*	586,2	V
Kathode	-	520–590	V
Spannungen (Quadrupol, Ionoptik, Detektor)			
Nasen-Konus	NoseCone*	52	V
Ionen-Referenz	IonRef*	52	V
Fokussierung, Linse 1	Lens1*	–110	V
Fokussierung, Linse 2	Lens2*	–1	V
Feldachse	FieldAxis*	–1,5	V
Ablenkungsplatte, innen	DeflectI*	–10	V
Ablenkungsplatte, außen	DeflectO*	1	V
Sekundärelektronenvervielfacher	SEV*	3000	V
Sonstige Parameter			
Ionenstrom	ISCurr*	6	mA
Auflösung	Resolution*	2,0	-
Unterscheidungsniveau	DiscrLevel*	0,2	-
Verstärkung	MassGain*	0,49220	-
E/N	E_N_DT*	142	Td

Die überwiegenden Betriebswerte der in Tabelle B.1 aufgelisteten Betriebsparameter wurden auch während der Flugzeugkampagne EMeRGe verwendet. Die vom Laborbetrieb abweichenden Werte sind in Tabelle B.2 angegeben. Da die Vorpumpe MD1 im Flugbetrieb auch den Fluss des Druckreglers bewältigen muss, ist der Vordruck P_MD1 hier deutlich höher als im Laborbetrieb. Während EMeRGe-Europa wurde die irreversible Temperatursicherung der Driftröhre durch einen defekten Temperatursensor ausgelöst und musste ersetzt werden. Die thermische Ersatzsicherung besaß jedoch eine kleinere Maximaltemperatur von 65 °C weshalb die Temperatur der Driftröhre auf 57 °C reduziert wurde.

Tabelle B.2: Unterschiede der Betriebsparameter bei aktiver Messsequenz während der HALO-Flugzeugkampagne EMeRGe im Vergleich zu Tabelle B.1.

Parameter	Bezeichnung	Betriebswert/-bereich	Einheit
Flüsse			
Bypass (während Kalibrierung)	Flow_BYYP	1000 (0)	sml/min
Synthetische Luft	Flow_Syn	0–130	sml/min
Drücke			
Vorpumpe MD1	P_MD1	5–12	hPa
Druckregler EL_Press	P_EL_PRESS	40–45	hPa
Temperaturen			
TGI	T_TGI*	30–50	°C
Einlassschlauch	T_Inlet*	40	°C
Driftröhre (EMeRGe teilweise)	T_DT*	65 (57)	°C

C Anhang zu Kapitel 4

Nachweisgrenze bei variierendem Wasserdampfgehalt der Probenluft

Da der Wasserdampfgehalt der Probenluft das Hintergrundsignal einiger VOCs beeinflusst, variiert auch die Nachweisgrenze. Formaldehyd besitzt bei zunehmendem Wasserdampfgehalt ein höheres instrumentelles Hintergrundsignal (Kapitel 4.2), weshalb das Detektorrauschen nicht nur mit höherem Mischungsverhältnis VMR, sondern auch mit zunehmendem Signal des Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ zunimmt (Abbildung C.1a).

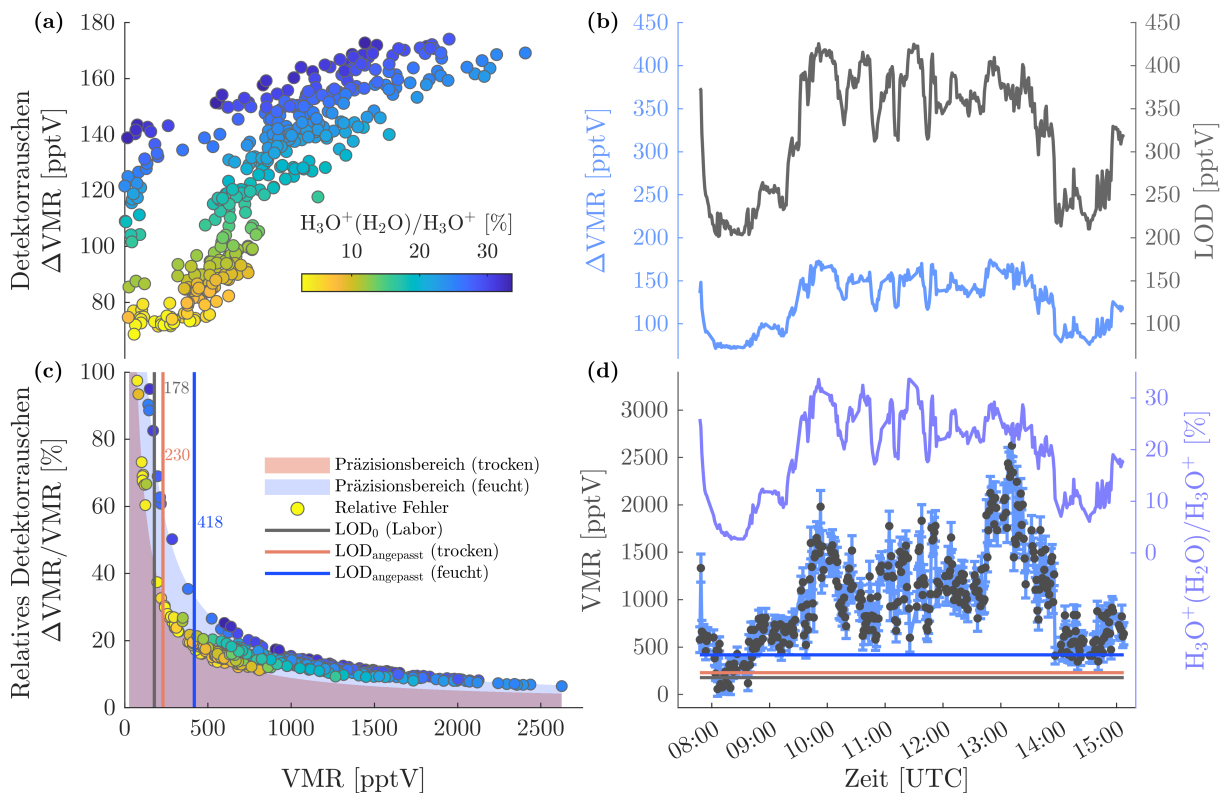


Abbildung C.1: Analyse der Nachweisgrenze (LOD) für Formaldehyd von EMERGe-Europa, Flug 8 am 28.07.2017. (a) Detektorrauschen ΔVMR in Abhängigkeit der Konzentration VMR, eingefärbt mit Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$. (b) Zeitlicher Verlauf von ΔVMR und LOD. (c) Wie Abbildung 4.18b, nur unterteilt in Anpassungen an $\Delta\text{VMR}/\text{VMR}$ bei trockenen ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ < 10\%$) und feuchten ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ > 23\%$) Luftmassen und Bestimmung der Nachweisgrenze bei $\Delta\text{VMR}/\text{VMR} = 33\%$. Die Einteilung erfolgte durch Bestimmung des 40. bzw. 60. Perzentils von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$. Rötliche Fläche: Präzisionsbereich bei geringem Wasserdampfgehalt, blaue Fläche: Präzisionsbereich bei erhöhtem Wasserdampfgehalt. LOD_0 (Labor) ermittelt am 03.08.2017. (d) Verlauf der Probenluft-Konzentration (schwarz) mit Präzision (blaue Fehlerbalken) und dem Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$. Waagerechte Linien geben die ermittelten Nachweisgrenzen aus (c) an.

In Abbildung C.1 sind für den Flug EU-08 (EMeRGe-Europa am 26.07.2019) verschiedene Abschätzungen der Nachweisgrenze für Formaldehyd vergleichend dargestellt. Der Verlauf der Nachweisgrenze in Abbildung C.1b basiert auf Gleichung 2.37 und variiert zwischen 200 pptV bei trockener und 430 pptV bei feuchter Luft. Die Anpassung durch Gleichung 4.8 (LOD_{fit}) erfolgte durch die Einteilung der Daten in trockene ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ < 10\%$) und feuchte ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+ > 23\%$) Probenluft mittels 40. bzw. 60. Perzentil.

Die ermittelten Nachweisgrenzen bei trockener Probenluft, basierend auf Gleichung 2.37 (~ 200 pptV, Abbildung C.1b, gegen 08:30 UTC) als auch auf Gleichung 4.8 (230 pptV, Abbildung C.1c, rote Linie), liegen in der Nähe der im Labor bestimmten Nachweisgrenze von 178 pptV (Abbildung C.1c, schwarze Linie). Während des Fluges wird die trockene Nachweisgrenze ausschließlich zwischen 8 und 9 Uhr UTC unterschritten (Abbildung C.1d). Bei feuchter Probenluft liegt die Nachweisgrenze bei 418 pptV (Abbildung C.1c, blaue Linie) und ist damit doppelt so hoch.

Neben Formaldehyd besitzen auch Methanol, DMS und MEK eine wasserdampfabhängige Nachweisgrenze.

D Anhang zu Kapitel 5

Vermessene VOC-Gasstandards

Während der Vergleichskampagne wurden sechs VOC-Gasstandards direkt vermessen sowie zwei über das Verdünnungsexperiment einbezogen (NPL-V und VSL-V). Die verwendeten VOC-Gasstandards sind mit Bezeichnung, Hersteller, Inhaltsangaben, Datum der Zertifizierung und dem Eigentümer in den Tabellen D.1–D.7 aufgelistet.

Tabelle D.1: VOC-Gasstandard NIST-MT (Hersteller: NIST, Zylinder: APE1135915) mit Unsicherheitsangaben. Datum der Zertifizierung unbekannt. Eigentümer ist das KIT IMK-IFU.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
1,8-Cineol	2,072	0,02
3-Caren	2,043	0,02
α -Pinen	2,092	0,02
Limonen	2,112	0,02
n-Hexane	2,053	0,02

Tabelle D.2: VOC-Gasstandard NPL-MT (Hersteller: NPL, Zylinder: D6120094R2) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert 2018. Eigentümer ist NPL.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
1,8-Cineol	2,066	0,103
3-Caren	1,999	0,060
α -Pinen	2,109	0,042
Limonen	2,042	0,061
n-Octan	1,952	0,029

Tabelle D.3: VOC-Gasstandard NPL-HC (Hersteller: NPL, Zylinder: D641904) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert im Januar 2011. Eigentümer ist das KIT IMK-IFU.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
Ethan	1,34	0,03
(+/-)- α -Pinen	0,99	0,03
1,3-Butadien	1,29	0,03
1-Buten	1,26	0,03
1-Penten	1,25	0,03
2,2,4-Trimethylpentan	1,28	0,03
2-Methylbutan	1,27	0,03
2-Methylpentan	1,28	0,03
Acetylen	1,31	0,03
Benzol	1,29	0,03
cis-2-Buten	1,26	0,03
δ^3 -Caren	0,99	0,03
Ethen	1,32	0,03
iso-Butan	1,32	0,03
Isopren	1,28	0,03
n-Butan	1,28	0,03
n-Decan	1,23	0,04
n-Heptan	1,26	0,03
n-Hexan	1,28	0,03
n-Nonan	1,22	0,04
n-Octan	1,27	0,03
n-Pentan	1,29	0,03
n-Undecan	1,23	0,04
Propan	1,32	0,03
Propen	1,29	0,03
Toluol	1,27	0,03
trans-2-Buten	1,28	0,03
trans-2-Penten	1,23	0,02

Tabelle D.4: VOC-Gasstandard NPL-V (Hersteller: NPL, Zylinder: A404) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert im November 2012. Eigentümer ist der DWD.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
Ethanal	5000	250
Methanol	4990	250
Ethanol	5080	100
Aceton	4990	100
Acetonitril	5040	250
Hexan	4910	100
Butan-2-on (MEK)	4950	250

Tabelle D.5: VOC-Gasstandard UU (Hersteller: Apel-Riemer, Zylinder: CC502781) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert im April 2016. Eigentümer ist die Universität Utrecht.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [%]
1,2,3-Trifluorobenzol	1032	5
1,2,4-Trichlorobenzol	995	5
1,3,5-Trimethylbenzol	989	5
2-Methyl-3-Buten-2-ol	998	5
Acetaldehyd	1111	5
Aceton	967	5
Acetonitril	1010	5
α -Pinen	983	5
Benzol	1006	5
Decamethylcyclopentasiloxan (D5)	995	5
Hexamethylcyclotrisiloxan (D3)	992	5
MEK	1017	5
Methanol	1011	5
MVK	937	5
<i>m</i> -Xylol	983	5
Octamethylcyclotetrasiloxan (D4)	995	5

Tabelle D.6: VOC-Gasstandard VSL (Hersteller: VSL, Zylinder: 1218266) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert im Juni 2018. Eigentümer ist der DWD.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
Acetaldehyd	99,0	10,0
Aceton	87,9	2,6
Ethanol	98,0	6,0
MEK	99,0	5,0
Methacrolein	99,0	4,0
Methanol	102,0	10,0
MVK	99,0	5,0
n-Hexan	100,0	3,0
Propan	103,1	3,1

Tabelle D.7: VOC-Gasstandard VSL-V (Hersteller: VSL, Zylinder: 1218267) mit Unsicherheitsangaben, zertifiziert 2018. Eigentümer ist der DWD.

VOC	Konzentration [ppbV]	Unsicherheit [ppbV]
Acetaldehyd	1000	100
Aceton	879	26
Ethanol	1050	50
MEK	1000	50
Methacrolein	1000	40
Methanol	1230	60
MVK	1000	50
n-Hexan	1000	30
Propan	1031	31

E Anhang zu Kapitel 6

Die Megastadt-Kampagne EMeRGe

Tabelle E.1: Überblick der gemessenen Spurengase und Messtechniken während EMeRGe. Modifiziert übernommen von Andrés Hernández et al. (2022).

Messung von Spurengasen				
Parameter	Instrument	Institution	Messtechnik	Referenz
$RO_2^* = HO_2 + \Sigma RO_2$	PeRCEAS	Univ. Bremen	PeRCA + CRDS	George et al. (2020)
Isotopenverhältnisse VOC/C	MIRAH	Univ. Wuppertal	GC-C-IRMS	Wintel et al. (2013)
OVOC	HALO PTR-MS	KIT Karlsruhe	PTR-MS	Brito und Zahn (2011)
O ₃	FAIRO	KIT Karlsruhe	UV-Photometer/ Chemilumineszenz	Zahn et al. (2012)
O ₃ , CO	AMTEX	DLR-IPA	UV-Photometer/ VUV-Fluorimetrie	Gerbig et al. (1996)
NO, NO _y	AENEAS	DLR-IPA	Chemilumineszenz/ Gold-Umwandler	Ziereis et al. (2004)
1) CO ₂ , CH ₄ 2) PAN 3) $\delta^{13}C(CH_4)$	CATS	DLR-IPA	1) CRDS 2) GC-MS 3) GC-IRMS	Chen et al. (2010) Volz-Thomas et al. (2002) Fisher et al. (2006)
SO ₂ , CH ₂ O ₂	CI-ITMS	DLR-IPA	Chemische-Ionisation Ionenfallen-MS	Aufmhof (2004); Nau (2008)
PFC Tracer	PERTRAS	DLR-IPA	TD-GC-MS	Ren et al. (2015)
Spurengasmessungen über Fernerkundung				
Parameter	Instrument	Institution	Messtechnik	Referenz
NO ₂ , HONO, CH ₂ O, C ₂ H ₂ O ₂ , C ₃ H ₄ O ₂	miniDOAS	Univ. Heidelberg	DOAS/UV-nIR; 2D optisches Spektrometer	Hüneke et al. (2017)
NO ₂ , CH ₂ O, C ₂ H ₂ O ₂ , H ₂ O, SO ₂ , BrO, O ₃	HAIDI	Univ. Heidelberg	DOAS/3x2D Spektrometer	General et al. (2014)
Aerosolmessungen				
Parameter	Instrument	Institution	Messtechnik	Referenz
Zusammensetzung von Partikeln	C-ToF-AMS	MPIC Mainz, Univ. Mainz	ToF-AMS	Schulz et al. (2018)
BC, CCN	CCN-Rack	MPIC Mainz	SP2, CCNC	Holanda et al. (2020) Wendisch et al. (2016)
Größenverteilung, Anzahl-Konzentration von Partikeln	AMETYST	DLR-IPA	CPC, OPC, PSAP	Andreae et al. (2018)
Andere Parameter				
Parameter	Instrument	Institution	Messtechnik	Reference
Strahlungsbedingte spektrale Flussdichte/ Photolysefrequenzen	HALO-SR	FZ Jülich	Spektral- radiometrie	Bohn und Lohse (2017)
Flugzeug-Basisdaten	BAHAMAS	DLR-FX	verschiedene	Mallaun et al. (2015)

Tabelle E.2: Überblick der Flugzeiten und Beprobungsziele von EMERGe-Europa (EM-EU) und EMERGe-Asien (EM-AS). DE – Deutschland, UAE – Vereinigte Arabische Emirate, N – Nord, O – Ost, S – Süd, W – West.

Flugkennung	Datum	Start [UTC]	Landung [UTC]	Flugzeit [hh:mm]	Basis/Transfer	Zielgebiete (Emissionen)
EU-03	11.07.2017	10:00	16:30	06:30	Oberpfaffenhofen/DE	Po-Ebene, Rom
EU-04	13.07.2017	10:40	15:00	04:20	Oberpfaffenhofen/DE	S Deutschland (Allgäu), München
EU-05	17.07.2017	10:30	18:30	08:00	Oberpfaffenhofen/DE	London, Paris
EU-06	20.07.2017	09:00	17:30	08:30	Oberpfaffenhofen/DE	Po-Ebene, Rom, München
EU-07	24.07.2017	09:45	18:15	08:30	Oberpfaffenhofen/DE	Marseille, Barcelona, W Europa, W Mittelmeer
EU-08	26.07.2017	07:45	15:20	07:35	Oberpfaffenhofen/DE	London, Ruhrgebiet, Paris
EU-09	28.07.2017	10:00	18:30	08:30	Oberpfaffenhofen/DE	Barcelona, Madrid, Marseille, SO Frankreich, München
EM-EU				51:55:00		
AS-01	10.03.2018	07:40	15:30	07:50	Oberpfaffenhofen/DE → Abu Dhabi/UAE	Rom, Athen
AS-02	11.03.2018				Abu Dhabi/UAE → U-Tapao/Thailand	keine Erlaubnis für Messungen
AS-03	12.03.2018	04:50	11:20	06:30	U-Tapao/Thailand → Tainan/Taiwan	Bangkok, China
AS-04	17.03.2018	01:10	09:45	08:35	Tainan/Taiwan	China
AS-05	19.03.2018	00:20	08:25	08:05	Tainan/Taiwan	Shanghai, Taipeh
AS-06	20.03.2018	19.03. 23:50	20.03. 06:35	06:45	Tainan/Taiwan	Manila
AS-07	22.03.2018	03:50	09:30	05:40	Tainan/Taiwan	China, Taiwan
AS-08	24.03.2018	01:00	09:50	08:50	Tainan/Taiwan	China, Taiwan
AS-09	26.03.2018	00:25	09:25	09:00	Tainan/Taiwan	China, Taipeh
AS-10	28.03.2018	27.03. 23:50	28.03. 08:30	08:40	Tainan/Taiwan	Manila, Perlfussdelta, Taiwan
AS-11	30.03.2018	00:05	09:25	09:20	Tainan/Taiwan	Jangtsedelta, S Japan
AS-12	03.04.2018	00:25	06:25	06:00	Tainan/Taiwan	Taiwan
AS-13	04.04.2018	00:30	09:25	08:55	Tainan/Taiwan	S Japan, Taiwan
AS-14	07.04.2018	01:00	08:40	07:40	Tainan/Taiwan → U-Tapao/Thailand	China, SO Asien, Bangkok
AS-15	08.04.2018				U-Tapao/Thailand → Abu Dhabi/UAE	keine Erlaubnis für Messungen
AS-16	09.04.2018	06:00	14:45	08:45	Abu Dhabi/UAE → Oberpfaffenhofen/DE	W Asien, N Afrika, Griechenland, München
EM-AS				110:35:00		

VOC-basierte Quellsignaturen

Tabelle E.3: Anteile [%] der (a) Erhöhungen (oberhalb (1) oder unterhalb (0) von spezifischen Schwellwerten, Tabelle 6.2) der Indikator-VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren an den EMeRGe-Messungen (zeitliche Auflösung eine Sekunde), (b) Quellsignaturen I und (c) Quellsignaturen II (Zahlenwerte zu Tabelle 6.14). AP – anthropogene Signaturen, BB – Signaturen von Biomasseverbrennung, BEN – Benzol-Erhöhungen, BIO – frische biogene Signaturen, HG – Hintergrundlevel, NA – nicht angebbar (siehe Details in Abschnitt 6.4). Flug EU-05 ist aufgrund einer Fehlfunktion des HALO PTR-MS nicht verfügbar. Die Zusammenfassung von EMeRGe-Asien (EM-AS) schließt die nicht-asiatischen Transferflüge AS-01 und AS-16 aus.

Flug	(a) Erhöhung der Indikatoren									(b) Quellsignaturen I						(c) Quellsignaturen II						
	Acetonitril			Benzol			Isopren			gealterte BB	BB & BEN	AP	nur BIO	HG	NA	nur BB	nur BB & BIO	nur BB & BEN	BB & BEN & BIO	nur BEN	nur BEN & BIO	NA
	1	0	NA	1	0	NA	1	0	NA													
EU-03	0,6	76,8	22,6	15,6	58,3	26,2	7,7	57,0	35,3	0,1	0,5	14,0	1,8	47,5	36,0				4,7	4,9	40,9	
EU-04	2,4	73,8	23,8	0,6	71,9	27,5	8,2	48,5	43,3	1,3	0,4	0,1	7,7	43,7	46,8	1,3		0,4			46,9	
EU-05	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	
EU-06	2,5	71,2	26,3	29,6	39,6	30,8	12,4	56,0	31,6	0,1	2,1	24,5	0,3	36,8	36,1	0,1		1,3	0,2	8,5	10,5	42,3
EU-07	2,5	71,5	26,0	19,3	48,9	31,8	8,0	60,4	31,5	0,0	2,2	16,0	1,1	42,6	38,0			2,2	9,9	3,2	40,9	
EU-08	1,0	74,2	24,8	20,8	42,7	36,4	4,5	62,8	32,7	1,0	0,0	20,5	0,1	38,3	40,2	1,0			10,3	3,0	47,4	
EU-09	5,5	66,0	28,5	35,1	32,3	32,6	4,0	69,2	26,8	0,1	5,1	24,4	0,0	29,9	40,5	0,1		3,7	0,6	18,4	2,8	44,5
EM-EU	2,5	71,9	25,6	22,2	46,5	31,3	7,4	60,0	32,6	0,4	2,0	18,2	1,3	39,1	39,1	0,3		1,0	0,6	9,6	4,4	43,6
AS-01		58,5	41,5	7,9	44,8	47,3	2,9	51,5	45,7			7,9	1,9	37,6	52,6				7,0	0,7	52,8	
AS-03	16,0	52,8	31,2	14,3	57,1	28,6	9,6	60,6	29,8	3,8	10,0	1,9	1,7	42,5	40,0	3,6		3,3	5,8	0,5	0,9	41,7
AS-04	9,4	55,5	35,1	62,8	6,4	30,8	5,5	57,1	37,4		9,1	40,9	0,3	4,3	45,4			4,4	2,5	32,5	1,7	54,3
AS-05	52,3	17,5	30,1	61,6	12,1	26,3	5,7	67,7	26,6	2,0	46,9	8,0		6,9	36,2	1,7		41,4	3,1	6,1	0,9	39,9
AS-06	38,3	20,7	41,0	36,3	31,8	31,9	0,7	73,5	25,8	7,4	25,4	5,8		11,6	49,8	7,3		22,9	0,6	5,7		51,8
AS-07		75,9	24,1	66,6	3,1	30,3	11,0	51,7	37,3			65,4	1,0	0,9	32,7					46,5	7,2	44,4
AS-08	3,8	78,2	18,1	61,0	15,7	23,2	5,3	69,1	25,7		3,7	53,6		15,0	27,6			2,7	0,2	41,1	4,1	36,7
AS-09	10,9	72,4	16,7	82,7	3,7	13,6	1,6	84,5	13,9		10,9	65,2		3,5	20,4			10,9		60,6	1,5	23,5
AS-10	24,8	46,8	28,4	61,3	13,5	25,3	1,9	79,6	18,5	0,1	22,6	28,6		12,1	36,6	0,1		20,8	0,9	27,3	0,2	38,6
AS-11	5,1	72,4	22,5	42,9	32,5	24,6	2,4	73,4	24,2	0,2	4,4	36,6		30,3	28,4	0,2		3,5	0,5	33,8	1,0	30,6
AS-12	8,8	64,0	27,3	39,1	23,5	37,5	1,5	78,8	19,8	5,1	0,8	35,7		11,0	47,4	5,1		0,8		31,3	1,2	50,6
AS-13	9,5	56,3	34,2	32,1	25,7	42,2	0,5	73,2	26,3	1,5	4,4	26,2		17,4	50,6	1,5		4,4		25,4	0,4	51,0
AS-14	36,7	33,4	29,9	43,7	41,1	15,2	1,6	82,7	15,7	6,0	29,3	12,4		18,6	33,7	6,0		25,7	0,8	10,6	0,7	37,6
AS-16		67,9	32,1	1,9	63,6	34,5	0,3	66,5	33,2			1,9	0,2	60,7	37,1					1,0		38,0
EM-AS	17,8	54,2	27,9	51,3	21,6	27,1	3,7	71,5	24,8	1,9	14,1	32,3	0,2	14,5	36,9	1,9		11,9	1,2	27,6	1,6	41,1

VOC-Verteilungen in Quellsignaturen

Abbildung E.1 zeigt Box-Whisker-Diagramme der VOC-Messungen während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien, die nicht für die Definition der Quellsignaturen verwendet wurden. Der Bereich ihrer Konzentrationen wird für jede Quellsignatur (I) durch eine separate, farbige Box angegeben.

Grundsätzlich zeigen die VOCs bei den Signaturen AP (anthropogen, schwarz) sowie BB & BEN (frische BB oder BB gemischt mit anthropogenen Emissionen, rot) die höchsten Konzentrationen, hingegen sind sie in Luftmassen ohne Erhöhung der Indikator-VOCs (HG, blau) am niedrigsten. Bis auf die langlebigeren VOCs Methanol und Aceton zeigen die anderen VOCs auch in Luftmassen mit gealterter BB aufgrund der fortgeschrittenen chemischen Prozessierung ähnlich niedrige Konzentrationen wie in HG.

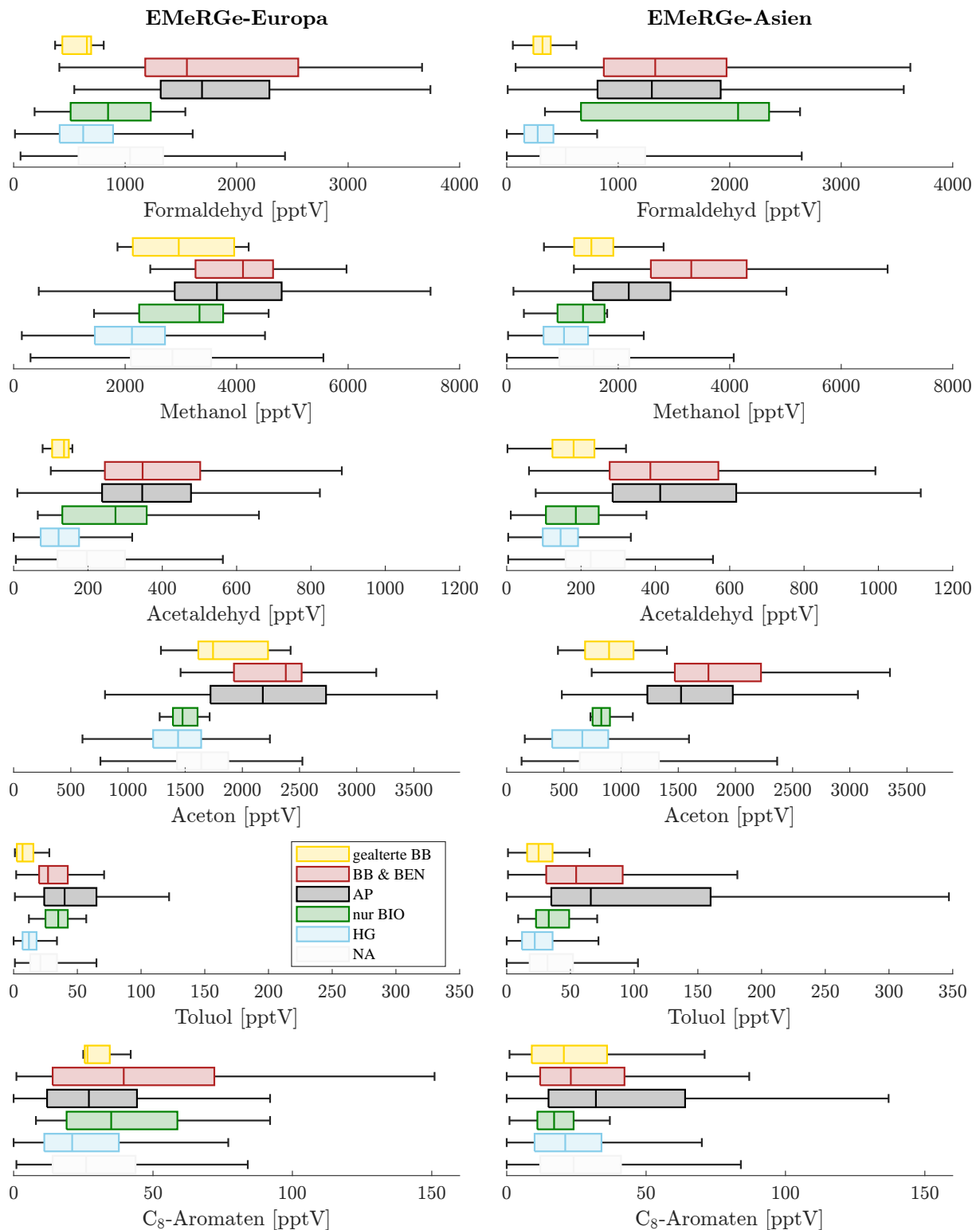


Abbildung E.1: Box-Whisker-Diagramme (McGill et al., 1978) der Messungen von Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Toluol und der C₈-Aromaten (VOCs, die nicht für die Bestimmung der Quellsignaturen verwendet wurden) innerhalb der Quellsignaturen I (Tabelle 6.3) für EMERGe-Europa und EMERGe-Asien. Siehe auch Abbildung 6.15.

Bei ausschließlich biogenen Signaturen (nur BIO, grün) zeigen hauptsächlich Methanol und Acetaldehyd als VOCs mit biogenen Quellen im Vergleich zu HG etwas höhere Konzentrationen (vorrangig EMeRGe-Europa). Eine Ausnahme bildet Formaldehyd, das hier während EMeRGe-Asien höhere Konzentrationen zeigt. Des Weiteren weist während EMeRGe-Asien vor allem Toluol aufgrund der stärkeren anthropogenen Emissionen in Asien eine deutlich höhere Konzentration in AP auf als während EMeRGe-Europa.

Quellregionen

Abbildung E.2 (EMeRGe-Europa) bzw. E.3 (EMeRGe-Asien) zeigen (a) die kumulative Verweilzeit von 10-Tage-Rückwärtstrajektorien in der planetaren Grenzschicht für jede EDGAR-Gitterbox ($0,1^\circ \times 0,1^\circ$) und (b) die CO-Emissionsaufnahme als Beitragspotential sowie die Quellregionen in einem vergrößerten Ausschnitt von Abbildung 6.16 bzw. 6.17.

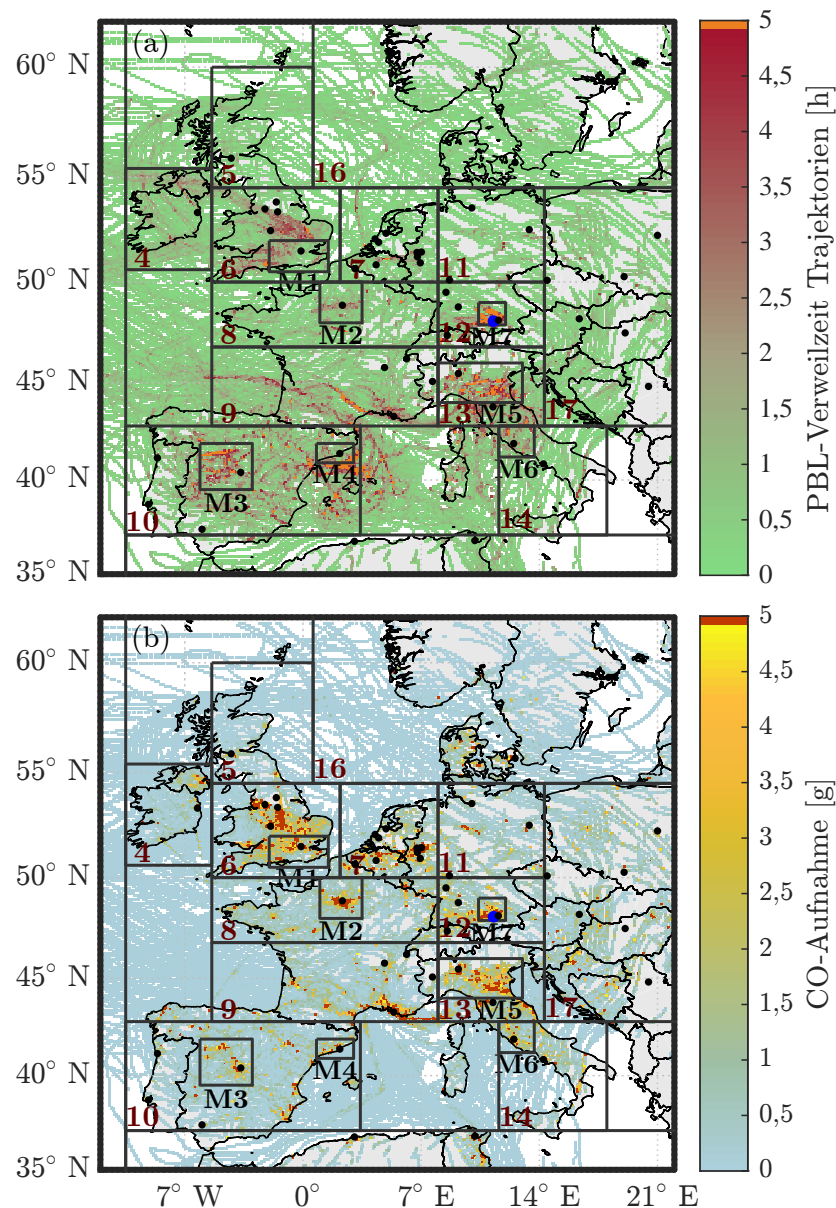


Abbildung E.2: Wie Abbildung 6.16b und c, nur für einen vergrößerten Ausschnitt von Europa.

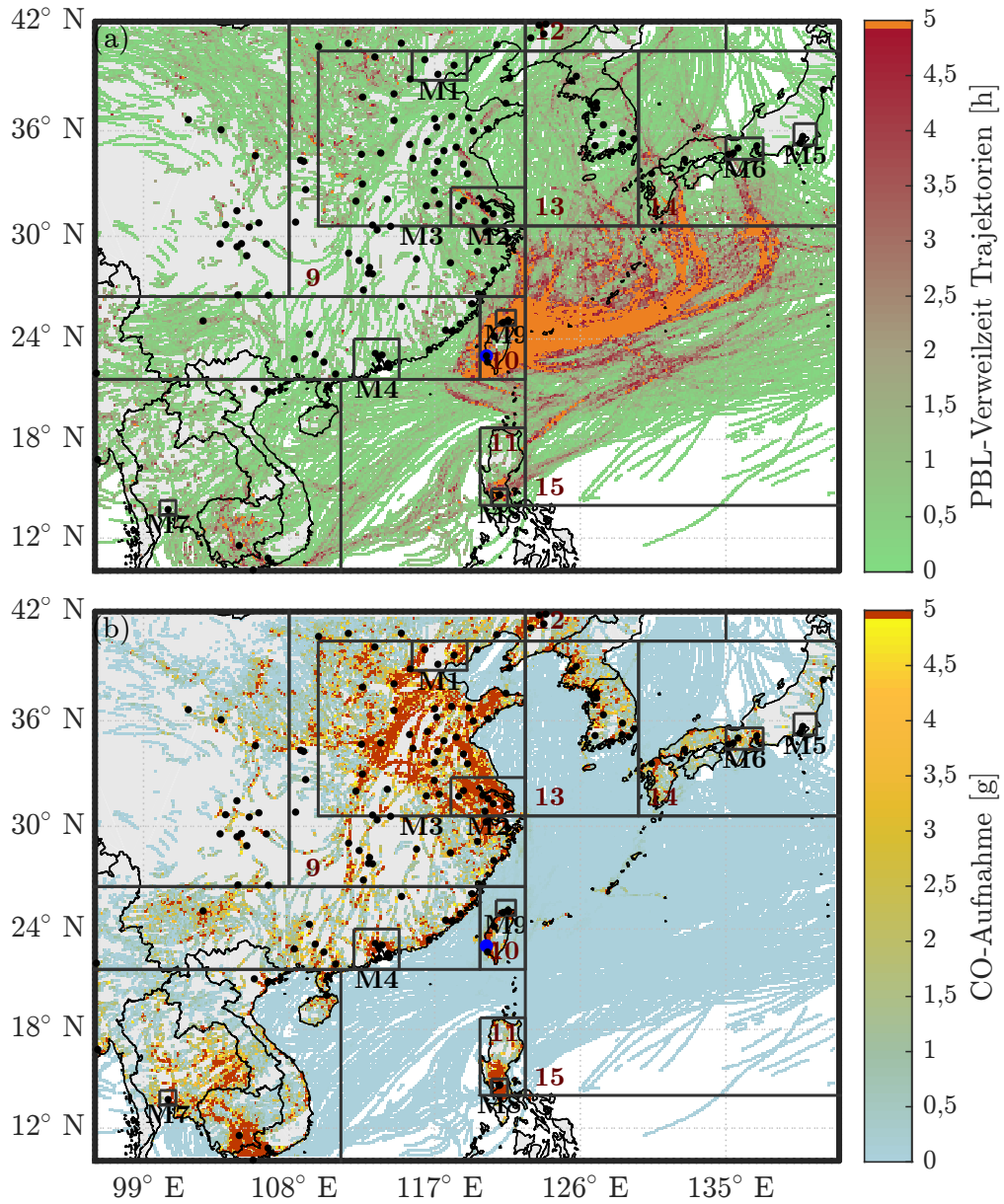


Abbildung E.3: Wie Abbildung 6.17b und c, nur für einen vergrößerten Ausschnitt von Ostchina, und dem Ostchinesischen Meer.

Liste der Quellregionen mit Koordinaten

Tabelle E.4: Koordinaten von ausgewählten Regionen und Ballungsgebieten (MPCs, kursiv), deren CO-Emissionen zu EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien beitragen. Siehe Tabelle 6.4 für vollständige Bezeichnungen.

EMeRGe-Europa			EMeRGe-Asien		
Nr.	Region/ <i>MPC</i> .	Koordinaten	Nr.	Region/ <i>MPC</i> .	Koordinaten
1	KAN	134.0° W–55.0° W, 47.0° N–71.0° N	1	EUA	18.0° W–34.0° E, 5.0° N–60.0° N
2	USA	134.0° W–55.0° W, 25.0° N–47.0° N	2	WAS	34.0° E–68.0° E, 5.0° N–48.9° N
3	NAT	55.0° W–10.5° W, 25.0° N–71.0° N	3	WCH	68.0° E–91.4° E, 30.6° N–48.9° N
4	IRL	5.4° W–10.5° W, 50.6° N–55.4° N	4	IND	68.0° E–91.4° E, 5.0° N–30.6° N
5	NGB	5.4° W–0.6° E, 54.5° N–60.0° N	5	ZCH	91.4° E–108.0° E, 26.5° N–48.9° N
6	SGB	5.4° W–2.2° E, 50.0° N–54.5° N	6	SCH	91.4° E–119.8° E, 21.6° N–26.5° N
7	BNR	2.2° E–8.0° E, 50.0° N–54.5° N	7	SAS	91.4° E–111.2° E, 5.0° N–21.6° N
8	NFR	5.4° W–8.0° E, 46.8° N–50.0° N	8	MOR	68.0° E–122.6° E, 48.9° N–60.0° N
9	SFR	5.4° W–8.0° E, 42.8° N–46.8° N	9	OCH	108.0° E–122.6° E, 26.5° N–48.9° N
10	IBE	10.5° W–3.4° E, 37.1° N–42.8° N	10	TAW	119.8° E–122.6° E, 21.6° N–26.5° N
11	NDE	8.0° E–14.3° E, 50.0° N–54.5° N	11	NPH	119.8° E–122.6° E, 14.0° N–18.7° N
12	SDE	8.0° E–14.3° E, 46.8° N–50.0° N	12	NOC	122.6° E–135.0° E, 40.4° N–55.0° N
13	NIT	8.0° E–14.3° E, 42.8° N–46.8° N	13	KOR	122.6° E–129.6° E, 30.6° N–40.4° N
14	SIT	11.6° E–18.0° E, 37.1° N–42.8° N	14	JAP	129.6° E–150.0° E, 30.6° N–40.4° N
15	NAF	10.5° W–23.9.0° E, 25.0° N–37.1° N	15	OCM	122.6° E–150.0° E, 14.0° N–30.6° N
16	NEU	0.6° E–37.0° E, 54.5° N–71.0° N		NSG	
17	OEU	14.3° W–37.0° W, 42.8° N–54.5° N	<i>M1</i>	<i>XPS</i>	109.8° E–122.6° E, 30.6° N–40.4° N
	NSG		<i>M2</i>	<i>BEI</i>	115.6° E–119.0° E, 38.8° N–40.4° N
<i>M1</i>	<i>LON</i>	2.0° W–1.5° W, 50.5° N–52.0° N	<i>M3</i>	<i>JAN</i>	118.0° E–122.6° E, 30.6° N–32.8° N
<i>M2</i>	<i>PAR</i>	1.0° E–3.5° E, 48.0° N–50.0° N	<i>M4</i>	<i>PFD</i>	112.0° E–114.8° E, 21.6° N–24.0° N
<i>M3</i>	<i>MAD</i>	6.1° W–3.0° W, 39.5° N–41.9° N	<i>M5</i>	<i>TOK</i>	139.2° E–140.6° E, 35.2° N–36.4° N
<i>M4</i>	<i>BAR</i>	0.8° E–3.0° E, 40.9° N–41.9° N	<i>M6</i>	<i>OSA</i>	135.0° E–137.3° E, 34.4° N–35.6° N
<i>M5</i>	<i>POE</i>	8.0° E–13.0° E, 44.0° N–46.0° N	<i>M7</i>	<i>BAN</i>	100.0° E–101.0° E, 13.4° N–14.3° N
<i>M6</i>	<i>ROM</i>	11.6° E–13.7° E, 41.2° N–42.8° N	<i>M8</i>	<i>MAN</i>	120.5° E–121.5° E, 14.0° N–15.0° N
<i>M7</i>	<i>MUN</i>	10.4° E–12.0° E, 47.9° N–49.0° N	<i>M9</i>	<i>TAI</i>	120.8° E–122.0° E, 24.8° N–25.7° N

Emissions-Beiträge von Quellregionen

Abbildung E.4 zeigt, dass während EMeRGe-Europa ca. 50% der totalen Aufnahmesumme Σ_{EM-EU} innerhalb der letzten 3 Tage vor der Messung in der Grenzschicht aufgenommen wurden. Die größten Beiträge dieser frischen Emissionen stammen aus Süd-Großbritannien (inkl. London), dem BNR-Gebiet, Süd-/Nordfrankreich, der Iberischen Halbinsel (inkl. Madrid), Süddeutschland (inkl. München) und Norditalien (inkl. Po-Ebene). Emissionsaufnahmen zwischen Tag 4 und 8 vor der Vermessung durch HALO stammen hauptsächlich aus dem BNR-Gebiet, Nordfrankreich, der Iberischen Halbinsel und Osteuropa. Aufnahmen, die mehr als 8 Tage zurückliegen, stammen aus Kanada und den USA, jedoch mit insgesamt sehr kleinen Beitragspotentialen.

Abbildung E.5 zeigt, dass während EMeRGe-Asien ein Großteil der Emissionen aus der Aufnahme innerhalb der ersten 5 Tage vor der Vermessung durch HALO stammen (61% von Σ_{EM-AS}). Aufgrund der nahen Vermessung zeigen Taiwan (Taipeh), Ostchina und die Nordphilippinen (Manila) größtenteils frische Emissionen. Ostchina zeigt dabei für alle Aufnahmetage das größte Beitragspotential und damit einen konstanten Emissionsbeitrag. Kleinere Emissionsbeiträge von Europa/Nordafrika, Westasien und Indien wurden

größtenteils bereits 6 bis 10 Tage vor der Vermessung durch HALO aus der Grenzschicht aufgenommen, was auch für EMeRGe-Asien einen Langstreckentransport von Emissionen induziert.

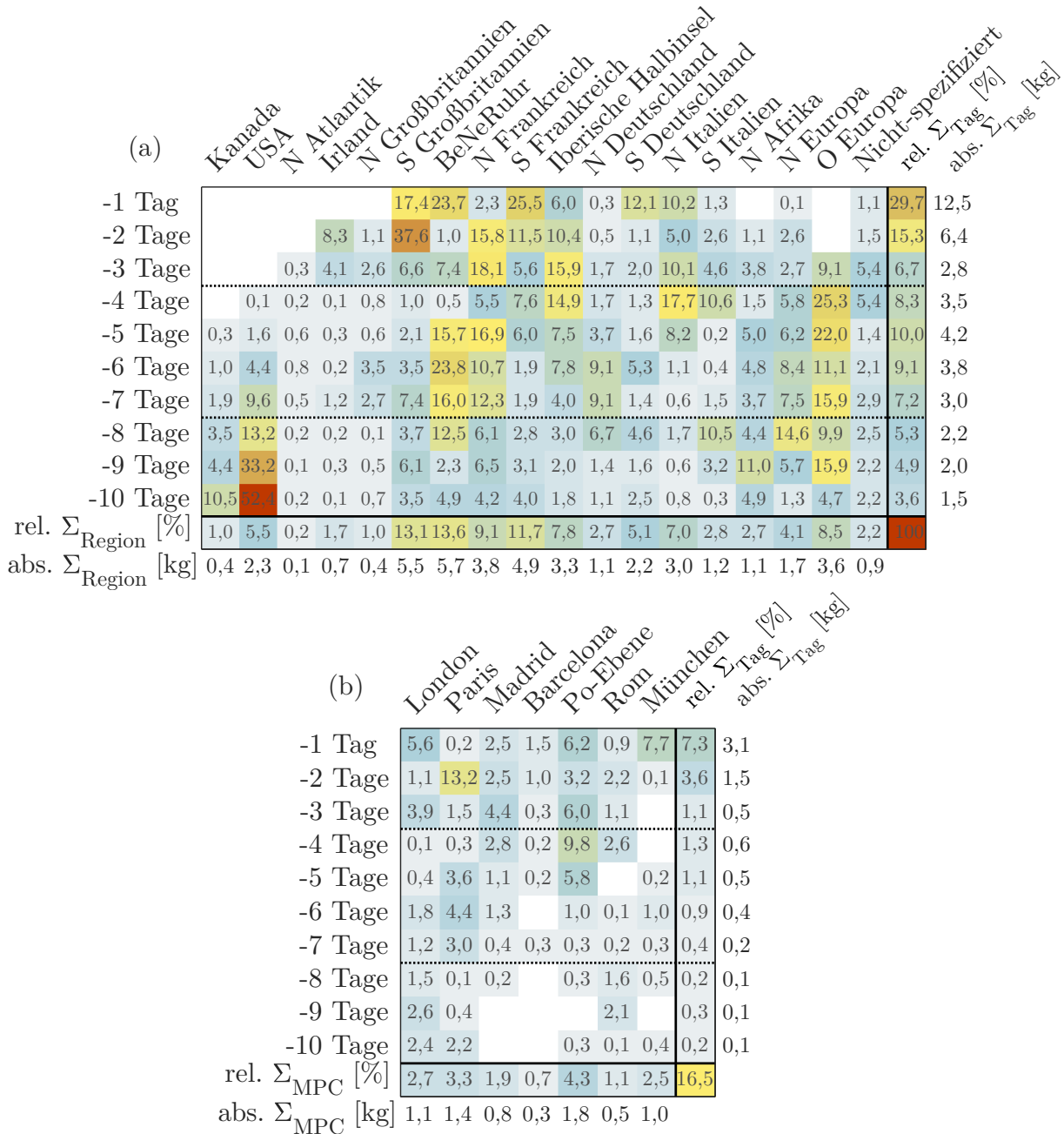


Abbildung E.4: Wie Abbildung 6.18, nur für die Beitragspotentiale der 10 Aufnahmetage vor der Vermessung durch HALO. Absolute Werte (rechts außerhalb der farbig markierten Boxen) geben die Summen der Beitragspotentiale für einzelne Aufnahmetage an (abs. Σ_{Tag}) sowie unten für (a) die Regionen (abs. Σ_{Region}) und (b) die MPCs (abs. Σ_{MPCs}). Relative Beitragspotentiale (eingefärbte Werte in %) pro Tag sind normiert auf die absolute Summe pro Tag ($\text{Region}_{\text{Tag}}/\text{abs. } \Sigma_{\text{Tag}}$).

(a)

	Europa/N Afrika	W Asien	W China	Indien	Zentralchina	S China	SO Asien	Mongolei/S Russland	O China	Taiwan	N Philippinen	NO China	Korea	Japan	O Chinesisches Meer	rel. Σ_{Tag} [%]	abs. Σ_{Tag} [kg]	
-1 Tag					0,1	4,1		30,1	33,7	27,1				4,5	0,4	12,3	56,0	
-2 Tage			0,1	0,2	4,7	10,3		15,2	55,1	3,2	0,5	9,5	0,8	0,5		11,2	50,9	
-3 Tage				0,5	4,7	5,1		79,2	2,0		6,2	1,8	0,2	0,3		15,2	68,8	
-4 Tage		0,1	0,7	1,6	12,4	12,9	0,1	33,8	9,1	0,1	6,3	22,0	0,3	0,4		9,1	41,2	
-5 Tage		0,1		1,5	0,9	4,9	4,0	66,3	3,5	0,1	6,3	11,1	1,2	0,1	0,1	12,9	58,4	
-6 Tage	0,6	1,6	0,7	6,8	6,7	8,3	10,6	0,1	33,7	0,6	1,0	12,9	4,0	11,9	0,1	0,3	3,9	17,8
-7 Tage	1,8	1,3	0,1	7,3	2,1	6,4	6,4	0,7	28,1	0,6	6,3	3,9	32,5	1,2	0,1	1,0	6,0	27,2
-8 Tage	0,3	0,2	0,1	2,5	1,1	1,0	2,1	0,1	88,0	0,3	0,4	2,0	1,2	0,5		0,1	12,7	57,9
-9 Tage	2,1	0,3	0,1	4,0	0,7	1,2	2,6		86,5	0,2	0,1	1,3	0,3	0,4	0,1	0,2	13,0	59,2
-10 Tage	9,4	2,7	0,6	6,8	4,0	4,5	9,5	1,7	55,3		0,2	2,9		1,6	0,1	0,6	3,7	16,8
rel. Σ_{Region} [%]	0,8	0,3	0,1	2,1	1,1	4,1	5,9	0,1	56,5	12,0	4,2	3,7	7,1	1,6	0,2	0,1	10,0	
abs. Σ_{Region} [kg]	3,6	1,4	0,5	9,4	5,1	18,8	26,6	0,6	256,7	54,7	19,1	16,6	32,0	7,1	1,0	0,7		

(b)

	Gigastadt	ΔXPS	Peking	Jangtsedelta	Periflussdelta	Tokio	Osaka	Bangkok	Manila	Taipeh	rel. Σ_{Tag} [%]	abs. Σ_{Tag} [kg]
-1 Tag	22,9	22,8				0,2	0,1	12,1	7,1	8,0	23,7	
-2 Tage	10,5	3,7	0,2					0,7	10,3	2,8	11,0	
-3 Tage	73,0	62,2	0,4						0,7	20,7	51,0	
-4 Tage	31,7	13,0	0,7						0,5	4,2	13,5	
-5 Tage	61,3	0,3	49,0	0,4		0,9			0,3	14,4	36,7	
-6 Tage	25,6	2,2	0,8	5,6	2,6		0,3	0,3	1,5	6,3		
-7 Tage	23,2	0,4	1,1	0,1	0,1	1,3	2,9	0,5	1,8	7,6		
-8 Tage	11,4	0,2	1,9			0,2			0,1	1,8	6,8	
-9 Tage	5,8	0,5	1,1	0,1		0,1			0,1	1,0	3,5	
-10 Tage	40,0	17,7	2,8	1,5		0,3				2,3	7,0	
rel. Σ_{MPC} [%]	31,9	0,8	20,8	0,3	0,2	0,3	0,1	1,7	2,3	58,4		
abs. Σ_{MPC} [kg]	144,8	3,7	94,3	1,3	1,0	1,4	0,4	7,9	10,4			

Abbildung E.5: Wie Abbildung 6.19, nur für die Beitragspotentiale der 10 Aufnahmetage vor Vermessung durch HALO. Absolute Werte (rechts außerhalb der farbig markierten Boxen) geben die Summen der Beitragspotentiale für einzelne Aufnahmetage an (abs. Σ_{Tag}) sowie unten für (a) die Regionen (abs. Σ_{Region}) und (b) die MPCs (abs. Σ_{MPCs}). Relative Beitragspotentiale (farbige Werte in %) pro Tag sind normiert auf die absolute Summe pro Tag ($\text{Region}_{\text{Tag}}/\text{abs. } \Sigma_{\text{Tag}}$).

Verknüpfung von modellierten Emissionen mit Beobachtungen

Werden die in Schritt 2 (Kapitel 6.6.5) vernachlässigten, kleinen Emissionsaufnahmen berücksichtigt, so tragen entsprechend mehr Quellregionen zu den „gemischten Emissionen“ bei (Tabelle E.5). Die durch Schritt 2 herausgefilterten Regionen besitzen oft eine große Fläche und nur kleine Emissionsraten (z. B. der Nordatlantik NAT während EMERGe-Europa oder das Ostchinesische Meer OCM während EMERGe-Asien).

Tabelle E.5: Wie Tabelle 6.5, nur ohne Filterung von kleinen Emissionsbeiträgen. Gelistet sind Beiträge mit ≥ 15 Minuten Flugzeit.

EMeRGe-Europa				EMeRGe-Asien			
Beobachtungen verbunden mit	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]	Beobachtungen verbunden mit	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]
Keine CO-Aufnahme	35,4	1103	0	Keine CO-Aufnahme	39,9	2248	0
CO-Aufnahmen	64,6 (32,1)	2017 (1004)	42,0 (31,3)	CO-Aufnahmen	60,1 (18,6)	3392 (1045)	454,0 (398,9)
Nicht gemischt (MPCs)	19,3 (3,6)	603 (114)	3,3 (0,5)	Nicht gemischt (MPCs)	16,2 (0,5)	915 (27)	23,2 (2,4)
Gemischt (mit MPCs)	45,3 (28,4)	1414 (889)	38,7 (30,8)	Gemischt (mit MPCs)	43,9 (18,1)	2477 (1017)	430,8 (396,5)
EM-EU (7 Flüge)	100	3120	42,0	EM-AS (12 Flüge)	100	5640	454
Quellregion(en)/ MPCs	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]	Quellregion(en)/ MPCs	Anteil an Gesamt- flugzeit [%]	Anteil an Gesamt- flugzeit [min]	Aufnahme- summe [kg]
NAT	3,4	106	0,0	TAW-OCM	2,6	145	5,8
IBE	3,1	98	0,2	SAS	2,3	131	6,2
USA	2,5	78	0,8	WAS	2,2	126	1,0
KAN	2,4	75	0,1	TAW	1,8	99	6,1
IBE-MAD	2,0	63	0,4	ZCH	1,7	98	1,4
MAD	1,9	59	0,3	OCM	1,7	95	0,0
KAN-USA	1,0	32	0,3	EUA	1,6	88	0,8
SFR	1,0	32	0,6	TAW-JAP-OCM	1,5	87	2,5
MUN	1,0	32	0,1	SCH-TAW-OCM	1,4	80	2,5
NAF	1,0	30	0,1	SCH	1,1	62	3,0
NEU	0,9	29	0,1	WCH	1,0	59	0,1
SFR-IBE-NSG	0,9	28	0,2	TAW-OCM-TAI	1,0	58	5,7
BNR-NEU	0,9	27	1,6	NSG	0,9	53	0,1
IBE-NAF	0,7	21	0,2	TAW-JAP-OCM-TAI	0,8	47	2,1
NAT-SFR-NSG	0,6	20	0,2	NPH-OCM	0,8	47	1,2
NAT-IRL-SGB-LON	0,6	19	0,7	OCH	0,8	44	0,2
NAT-SFR-IBE-NSG	0,6	18	0,2	OCH-XPS	0,8	44	5,2
SFR-NIT-POE-NSG	0,6	18	1,2	IND	0,7	42	1,6
NFR-SDE-PAR-MUN	0,5	17	0,7	SCH-SAS	0,7	42	3,2
IBE-NSG	0,5	17	0,1	ZCH-OCH-XPS	0,7	40	5,0
USA-SFR-NSG	0,5	16	0,3	SAS-NSG	0,7	38	3,3
NSG	0,5	16	0,0	OCH-OCM-XPS	0,7	38	2,1
KAN-MUN	0,5	15	0,2	ZCH-OCH	0,6	36	0,9
USA-NAT-IRL-SGB	0,5	15	0,3	SCH-TAW	0,6	35	0,3
NAT-SFR	0,5	15	0,1	IND-SCH	0,6	32	5,6
SFR-IBE-BAR-NSG	0,5	15	0,2	IND-SAS	0,5	31	2,0
				OCM-NSG	0,5	31	0,0
				JAP	0,5	30	0,0
				EUA-NSG	0,5	28	0,3
				WCH-ZCH	0,5	28	0,2
				XPS	0,5	26	2,4
				KOR-JAP-OCM	0,4	25	0,4
				SAS-NPH-OCM-NSG	0,4	21	2,0
				KOR-OCM	0,4	21	0,0
				EUA-TAW	0,4	20	1,0
				ZCH-SCH	0,4	20	2,7
				SAS-OCM-NSG	0,4	20	1,7
				NPH-MAN	0,4	20	6,3
				NOC-JAP-OCM	0,3	19	1,6
				JAP-OCM	0,3	19	0,2
				SAS-TAW-OCM-NSG	0,3	18	1,9
				TAW-TAI	0,3	18	0,4
				OCM-XPS	0,3	18	2,3
				IND-SCH-SAS	0,3	17	2,0
				SCH-TAW-JAP-OCM	0,3	17	0,1
				SCH-OCM-NSG	0,3	17	0,0
				TAW-NOC-KOR-OCM	0,3	17	2,2
				TAW-KOR-JAP-OCM	0,3	17	1,2
				TAW-KOR-JAP-OCM-TAI	0,3	17	1,0
				KOR-JAP	0,3	16	0,5
				EUA-WAS	0,3	15	0,3
				NPH-OCM-MAN	0,3	15	4,1
Σ	29,1	911	9,2	Σ	39,3	2227	102,7

Die Mischung aus Emissionen von Paris und München (PAR-MUN, Tabelle 6.5) wurde in der Nähe von München vermessen (Abbildung E.6, ~18:00 UTC), was auf eine Advektion der Pariser Emissionen nach Süddeutschland hindeutet.

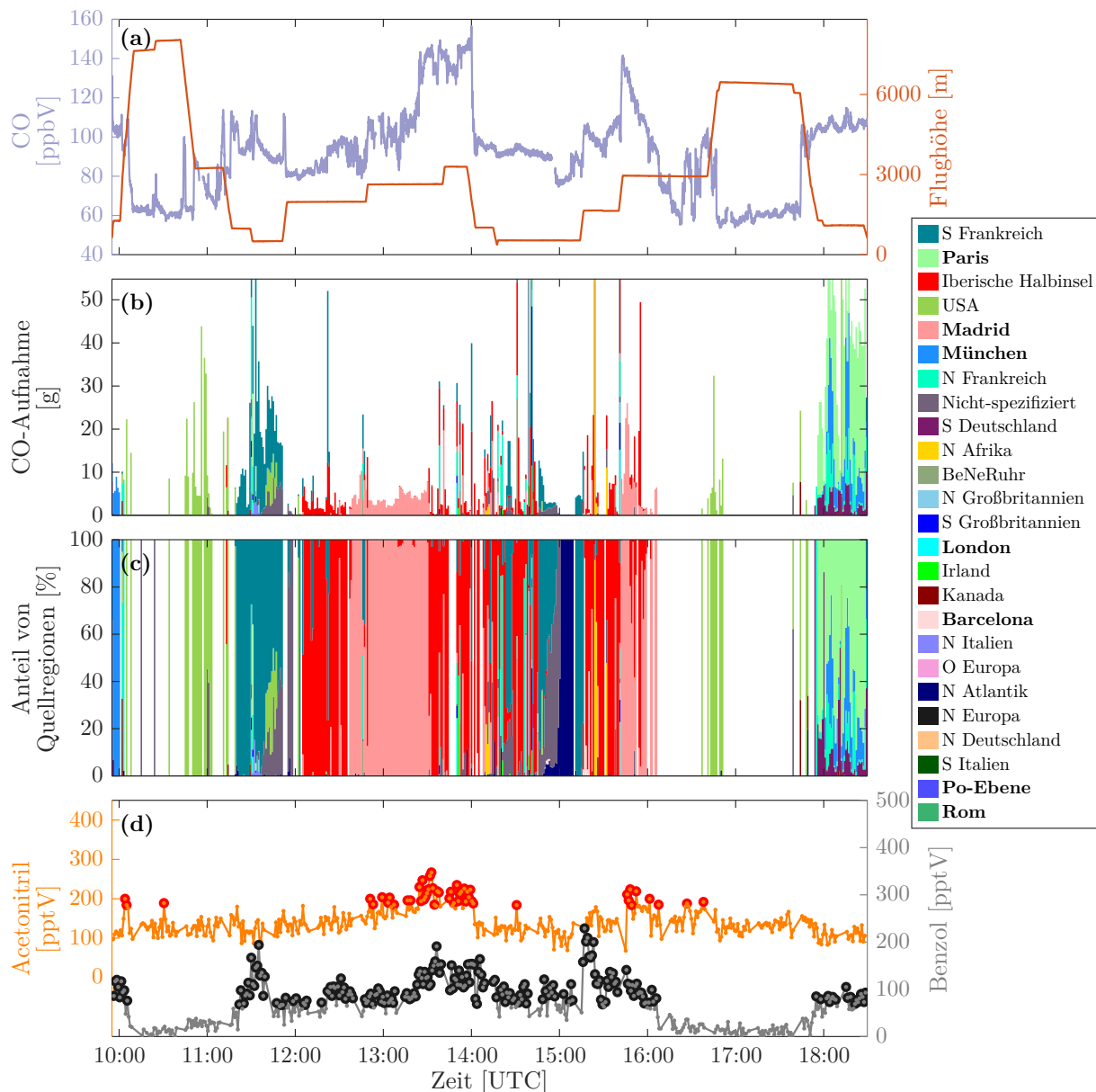


Abbildung E.6: Wie Abbildung 6.20, nur für Flug EU-09 (28. Juli 2017, Zielgebiet Spanien) während EMeRGe-Europa. Emissionen von Paris (hellgrün) treten hier am Ende des Fluges (HALO bereits im Landeanflug) zusammen mit Emissionen von München auf (himmelblau).

Individuelle Quellsignaturen von Quellregionen

Die rein biogene Signatur (BIO, ohne AP und BB) in den Luftmassen aus Westasien (WAS) und Europa/Afrika (EUA) in Abbildung 6.23 wurde auf dem Transferflug von U-Tapao (Thailand) nach Tainan (Taiwan) identifiziert. Das Isopren wurde mit großer Wahrscheinlichkeit nicht von Westasien oder Europa herantransportiert (zu kurze Lebenszeit von Isopren), sondern stammt vermutlich von lokalen philippinischen Emissionen in einer Höhe von ≤ 1000 m (Abbildung E.7, ~10:00 UTC).

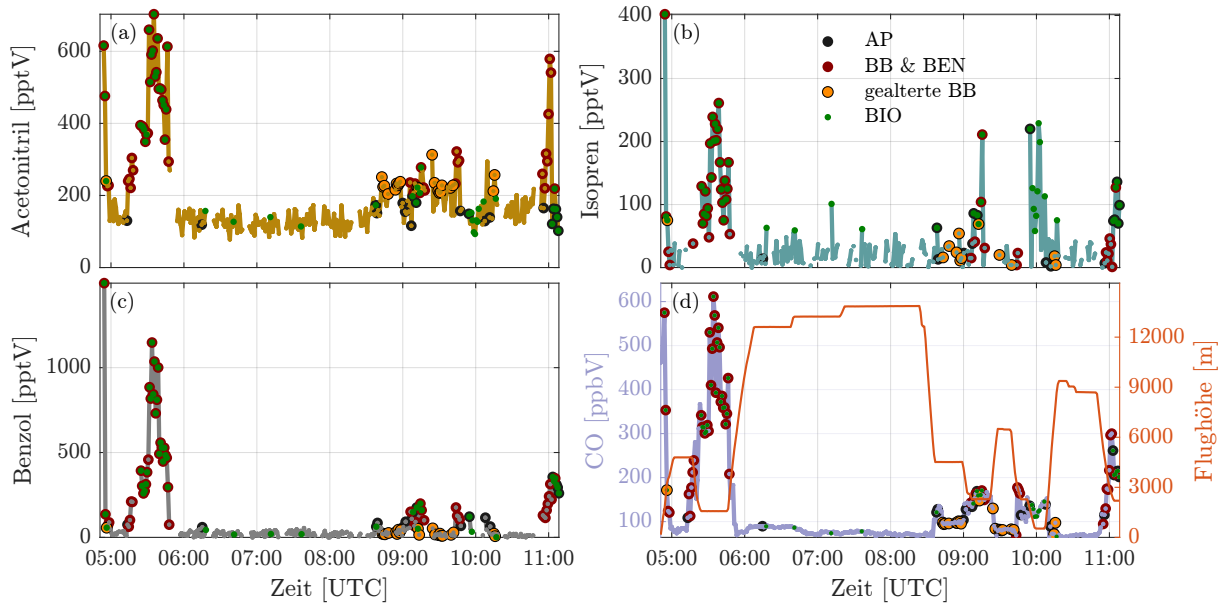


Abbildung E.7: Zeitreihen für Flug AS-03 (12. März 2018, Transferflug U-Tapao nach Tainan) während EMeRGe-Asien für (a) Acetonitril, (b) Isopren, (c) Benzol und (d) CO sowie die Flughöhe. Die Zeitreihen der Spurengase sind mit den Quellsignaturen I markiert.

Literaturverzeichnis

- [van Aardenne et al. 2001] AARDENNE, J. A. ; DENTENER, F. J. ; OLIVIER, J. G. J. ; GOLDEWIJK, C. G. M. K. ; LELIEVELD, J.: A 1°×1° resolution data set of historical anthropogenic trace gas emissions for the period 1890–1990. In: *Global Biogeochemical Cycles* 15 (2001), Nr. 4, 909–928. <http://dx.doi.org/10.1029/2000GB001265>. – ISSN 1944–9224. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2000GB001265>
- [Acharya et al. 2016] ACHARYA, Deepshikha ; RANI, Asha ; AGARWAL, Shivangi ; SINGH, Vijander: Application of adaptive Savitzky–Golay filter for EEG signal processing. In: *Perspectives in Science* 8 (2016), 677–679. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pisc.2016.06.056>. – ISSN 22130209. – Publisher: Elsevier GmbH
- [ACTRIS 2019] ACTRIS: Measurement Guideline for VOC Analysis by PTR-MS. mixi (2019), Nr. April, 1–13. <https://ec.europa.eu/research/participants/documents/downloadPublic?documentIds=080166e5c5611630&appId=PPGMS>
- [Amann et al. 2004] AMANN, Anton ; POUPART, Guy ; TELSER, Stefan ; LEDOCHOWSKI, Maximilian ; SCHMID, Alex ; MECHTCHERIAKOV, Sergei: Applications of breath gas analysis in medicine. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 239 (2004), Dezember, Nr. 2, 227–233. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2004.08.010>. – ISSN 1387–3806
- [Andino et al. 1996] ANDINO, Jean M. ; SMITH, James N. ; FLAGAN, Richard C. ; GODDARD, William A. ; SEINFELD, John H.: Mechanism of Atmospheric Photooxidation of Aromatics: A Theoretical Study. In: *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Januar, Nr. 26, 10967–10980. <http://dx.doi.org/10.1021/jp952935l>. – ISSN 0022–3654. – Publisher: American Chemical Society
- [Andreae et al. 2002] ANDREAЕ, M. O. ; ARTAXO, P. ; BRANDÃO, C. ; CARSWELL, F. E. ; CICCIOLI, P. ; COSTA, A. L. ; CULF, A. D. ; ESTEVES, J. L. ; GASH, J. H. C. ; GRACE, J. ; KABAT, P. ; LELIEVELD, J. ; MALHI, Y. ; MANZI, A. O. ; MEIXNER, F. X. ; NOBRE, A. D. ; NOBRE, C. ; RUIVO, M. d. L. P. ; SILVA-DIAS, M. A. ; STEFANI, P. ; VALENTINI, R. ; JOUANNE, J. von ; WATERLOO, M. J.: Biogeochemical cycling of carbon, water, energy, trace gases, and aerosols in Amazonia: The LBA-EUSTACH experiments. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107 (2002), Nr. D20, LBA 33–1–LBA 33–25. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000524>. – ISSN 2156–2202. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD000524>
- [Andreae und Merlet 2001] ANDREAЕ, M. O. ; MERLET, P.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. In: *Global Biogeochemical Cycles* 15 (2001), Nr. 4, S. 955–966. <http://dx.doi.org/10.1029/2000GB001382>. – ISSN 08866236. – ISBN: 0886-6236

- [Andreae 2019] ANDREAE, Meinrat O.: Emission of trace gases and aerosols from biomass burning – An updated assessment. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2019), S. 1–27. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-2019-303>. – ISSN 1680–7375
- [Andreae et al. 2018] ANDREAE, Meinrat O. ; AFCHINE, Armin ; ALBRECHT, Rachel ; AMORIM HOLANDA, Bruna ; ARTAXO, Paulo ; BARBOSA, Henrique M. ; BORRMANN, Stephan ; CECCHINI, Micael A. ; COSTA, Anja ; DOLLNER, Maximilian ; FÜTTERER, Daniel ; JÄRVINEN, Emma ; JURKAT, Tina ; KLIMACH, Thomas ; KONEMANN, Tobias ; KNOTE, Christoph ; KRÄMER, Martina ; KRISNA, Trismono ; MACHADO, Luiz A. ; MERTES, Stephan ; MINIKIN, Andreas ; PÖHLKER, Christopher ; PÖHLKER, Mira L. ; PÖSCHL, Ulrich ; ROSENFELD, Daniel ; SAUER, Daniel ; SCHLAGER, Hans ; SCHNAITER, Martin ; SCHNEIDER, Johannes ; SCHULZ, Christiane ; SPANU, Antonio ; SPERLING, Vinicius B. ; VOIGT, Christiane ; WALSER, Adrian ; WANG, Jian ; WEINZIERL, Bernadett ; WENDISCH, Manfred ; ZIEREIS, Helmut: Aerosol characteristics and particle production in the upper troposphere over the Amazon Basin. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (2018), Nr. 2, S. 921–961. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-18-921-2018>. – ISSN 16807324
- [Andrés Hernández et al. 2022] ANDRÉS HERNÁNDEZ, M. D. ; HILBOLL, Andreas ; ZIEREIS, Helmut ; FÖRSTER, Eric ; KRÜGER, Ovid O. ; KAISER, Katharina ; SCHNEIDER, Johannes ; BARNABA, Francesca ; VREKOUSSIS, Mihalis ; SCHMIDT, Jörg ; HUNTRIESER, Heidi ; BLECHSCHMIDT, Anne-Marlene ; GEORGE, Midhun ; NENAKHOV, Vladyslav ; HARLASS, Theresa ; HOLANDA, Bruna A. ; WOLF, Jennifer ; EIRENSCHMALZ, Lisa ; KREBSBACH, Marc ; PÖHLKER, Mira L. ; KALISZ HEDEGAARD, Anna B. ; MEI, Linlu ; PFEILSTICKER, Klaus ; LIU, Yangzhuoran ; KOPPMANN, Ralf ; SCHLAGER, Hans ; BOHN, Birger ; SCHUMANN, Ulrich ; RICHTER, Andreas ; SCHREINER, Benjamin ; SAUER, Daniel ; BAUMANN, Robert ; MERTENS, Mariano ; JÖCKEL, Patrick ; KILIAN, Markus ; STRATMANN, Greta ; PÖHLKER, Christopher ; CAMPANELLI, Monica ; PANDOLFI, Marco ; SICARD, Michael ; GÓMEZ-AMO, José L. ; PUJADAS, Manuel ; BIGGE, Katja ; KLUGE, Flora ; SCHWARZ, Anja ; DASKALAKIS, Nikos ; WALTER, David ; ZAHN, Andreas ; PÖSCHL, Ulrich ; BÖNISCH, Harald ; BORRMANN, Stephan ; PLATT, Ulrich ; BURROWS, John P.: Overview: On the transport and transformation of pollutants in the outflow of major population centres – observational data from the EMeRGe European intensive operational period in summer 2017. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 22 (2022), Mai, Nr. 9, 5877–5924. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-22-5877-2022>. – ISSN 1680–7324
- [Ashworth et al. 2013] ASHWORTH, Kirsti ; BOISSARD, Christophe ; FOLBERTH, Gerd ; LATHIÈRE, Juliette ; SCHURGERS, Guy: Global Modelling of Volatile Organic Compound Emissions. Version: 2013. In: NIINEMETS, Ülo (Hrsg.) ; MONSON, Russell K. (Hrsg.): *Biology, Controls and Models of Tree Volatile Organic Compound Emissions*. Dordrecht : Springer Netherlands, 2013 (Tree Physiology). http://dx.doi.org/10.1007/978-94-007-6606-8_16. – ISBN 978–94–007–6606–8, 451–487
- [Atkinson 2000] ATKINSON, R: Atmospheric chemistry of VOCs and NOx. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), Nr. 12-14, 2063–2101. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00460-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00460-4). – ISSN 13522310. – arXiv: [_barata](https://arxiv.org/abs/1352.2310) Materials and Techniques of polychrome wooden sculpture ISBN: 1352-2310

- [Atkinson und Arey 2003a] ATKINSON, Roger ; AREY, Janet: Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds. In: *Chemical Reviews* 103 (2003), Dezember, Nr. 12, 4605–4638. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0206420>. – ISSN 0009–2665. – Publisher: American Chemical Society
- [Atkinson und Arey 2003b] ATKINSON, Roger ; AREY, Janet: Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. In: *Atmospheric Environment* 37 (2003), Januar, Nr. SUPPL. 2, 197–219. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00391-1](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1). – ISSN 13522310
- [Aufmhof 2004] AUFMHOF, Heinfried: *Atmosphärische gasförmige Vorläufer von Aerosol und Ozon: Messungen mit CIMS-Methoden auf einem Flugzeug und am Boden*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, Diss., 2004
- [Bahreini et al. 2005] BAHREINI, R. ; KEYWOOD, M. D. ; NG, N. L. ; VARUTBANGKUL, V. ; GAO, S. ; FLAGAN, R. C. ; SEINFELD, J. H. ; WORSNOP, D. R. ; JIMENEZ, J. L.: Measurements of Secondary Organic Aerosol from Oxidation of Cycloalkenes, Terpenes, and m-Xylene Using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), August, Nr. 15, 5674–5688. <http://dx.doi.org/10.1021/es048061a>. – ISSN 0013–936X. – Publisher: American Chemical Society
- [Baker 1994] BAKER, Edward L.: A Review of Recent Research on Health Effects of Human Occupational Exposure to Organic Solvents: A Critical Review. In: *Journal of Occupational Medicine* 36 (1994), Nr. 10, 1079–1092. <https://www.jstor.org/stable/45016661>. – ISSN 0096–1736. – Publisher: Lippincott Williams & Wilkins
- [Baklanov et al. 2010] BAKLANOV, A. ; LAWRENCE, M. ; PANDIS, S. ; MAHURA, A. ; FINARDI, S. ; MOUSSIOPOULOS, N. ; BEEKMANN, M. ; LAJ, P. ; GOMES, L. ; JAFFREZO, J.-L. ; BORBON, A. ; COLL, I. ; GROS, V. ; SCIARE, J. ; KUKKONEN, J. ; GALMARINI, S. ; GIORGI, F. ; GRIMMOND, S. ; ESAU, I. ; STOHL, A. ; DENBY, B. ; WAGNER, T. ; BUTLER, T. ; BALTENSBERGER, U. ; BUILTJES, P. ; HOUT, D. van d. ; GON, H. D. d. ; COLLINS, B. ; SCHLUENZEN, H. ; KULMALA, M. ; ZILITINKEVICH, S. ; SOKHI, R. ; FRIEDRICH, R. ; THELOKE, J. ; KUMMER, U. ; JALKINEN, L. ; HALENKA, T. ; WIEDENSHOLER, A. ; PYLE, J. ; ROSSOW, W. B.: MEGAPOLI: concept of multi-scale modelling of megacity impact on air quality and climate. In: *Advances in Science and Research* 4 (2010), Nr. 1, S. 115–120. <http://dx.doi.org/10.5194/asr-4-115-2010>. – ISSN 1992–0628
- [Baklanov 2011] BAKLANOV, Alexander: Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation. (2011), Nr. September, S. 1–43
- [Baklanov et al. 2016] BAKLANOV, Alexander ; MOLINA, Luisa T. ; GAUSS, Michael: Megacities, air quality and climate. In: *Atmospheric Environment* 126 (2016), 235–249. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.11.059>. – ISSN 18732844. – Publisher: Elsevier Ltd
- [Baklanov und Zhang 2020] BAKLANOV, Alexander ; ZHANG, Yang: Advances in air quality modeling and forecasting. In: *Global Transitions* 2 (2020), Januar, 261–270. <http://dx.doi.org/10.1016/j.glt.2020.11.001>. – ISSN 2589–7918

- [Beauchamp et al. 2013] BEAUCHAMP, J. ; HERBIG, J. ; DUNKL, J. ; SINGER, W. ; HANSEL, A.: On the performance of proton-transfer-reaction mass spectrometry for breath-relevant gas matrices. In: *Measurement Science and Technology* 24 (2013), Nr. 12. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-0233/24/12/125003>. – ISSN 13616501
- [Beirle et al. 2014] BEIRLE, S. ; HÖRMANN, C. ; PENNING DE VRIES, M. ; DÖRNER, S. ; KERN, C. ; WAGNER, T.: Estimating the volcanic emission rate and atmospheric lifetime of SO₂ from space: a case study for Kīlauea volcano, Hawai‘i. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 14 (2014), August, Nr. 16, 8309–8322. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-14-8309-2014>. – ISSN 1680–7324
- [Bernath et al. 2020] BERNATH, P. F. ; STEFFEN, J. ; CROUSE, J. ; BOONE, C. D.: Sixteen-year trends in atmospheric trace gases from orbit. In: *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 253 (2020), September, 107178. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2020.107178>. – ISSN 0022–4073
- [Biasioli et al. 2011] BIASIOLI, Franco ; GASPERI, Flavia ; YERETZIAN, Chahan ; MÄRK, Tilmann D.: PTR-MS monitoring of VOCs and BVOCs in food science and technology. In: *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 30 (2011), Juli, Nr. 7, 968–977. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2011.03.009>. – ISSN 0165–9936
- [Blake et al. 2009] BLAKE, Robert S. ; MONKS, Paul S. ; ELLIS, Andrew M.: Proton-transfer reaction mass spectrometry. In: *Chemical Reviews* 109 (2009), Nr. 3, S. 861–896. <http://dx.doi.org/10.1021/cr800364q>. – ISSN 00092665. – ISBN: 0009-2665
- [Blake et al. 2016] BLAKE, Robert S. ; OUHEDA, Saleh A. ; EVANS, Corey J. ; MONKS, Paul S.: CF₃⁺ and CF₂H⁺: new reagents for n-alkane determination in chemical ionisation reaction mass spectrometry. In: *Analyst* 141 (2016), November, Nr. 24, 6564–6570. <http://dx.doi.org/10.1039/C6AN02118B>. – ISSN 1364–5528. – Publisher: The Royal Society of Chemistry
- [Blake et al. 2006] BLAKE, Robert S. ; WYCHE, Kevin P. ; ELLIS, Andrew M. ; MONKS, Paul S.: Chemical ionization reaction time-of-flight mass spectrometry: Multi-reagent analysis for determination of trace gas composition. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 254 (2006), Juli, Nr. 1, 85–93. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2006.05.021>. – ISSN 1387–3806
- [Bohn und Lohse 2017] BOHN, Birger ; LOHSE, Insa: Calibration and evaluation of CCD spectroradiometers for ground-based and airborne measurements of spectral actinic flux densities. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 10 (2017), Nr. 9, S. 3151–3174. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-10-3151-2017>. – ISSN 18678548
- [Boy et al. 2022] BOY, Michael ; ZHOU, Putian ; KURTÉN, Theo ; CHEN, Dean ; XAVIER, Carlton ; CLUSIUS, Petri ; ROLDIN, Pontus ; BAYKARA, Metin ; PICHELSTORFER, Lukas ; FOREBACK, Benjamin ; BÄCK, Jaana ; PETÄJÄ, Tuukka ; MAKKONEN, Risto ; KERMINEN, Veli-Matti ; PIHLATIE, Mari ; AALTO, Juho ; KULMALA, Markku: Positive feedback mechanism between biogenic volatile organic compounds and the methane lifetime in future climates. In: *npj Climate and Atmospheric Science* 5 (2022), September, Nr. 1, 1–10. <http://dx.doi.org/10.1038/s41612-022-00292-0>. – ISSN 2397–3722. – Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group

- [Breitenlechner et al. 2017] BREITENLECHNER, Martin ; FISCHER, Lukas ; HAINER, Markus ; HEINRITZI, Martin ; CURTIUS, Joachim ; HANSEL, Armin: PTR3: An Instrument for Studying the Lifecycle of Reactive Organic Carbon in the Atmosphere. In: *Analytical Chemistry* 89 (2017), Juni, Nr. 11, 5824–5831. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.6b05110>. – ISSN 0003–2700. – Publisher: American Chemical Society
- [Brenninkmeijer et al. 2007] BRENNINKMEIJER, C. A. ; CRUTZEN, P. ; BOUMARD, F. ; DAUER, T. ; DIX, B. ; EBINGHAUS, R. ; FILIPPI, D. ; FISCHER, H. ; FRANKE, H. ; FRIESS, U. ; HEINTZENBERG, J. ; HELLEIS, F. ; HERMANN, M. ; KOCK, H. H. ; KOEPEL, C. ; LELIEVELD, J. ; LEUENBERGER, M. ; MARTINSSON, B. G. ; MIEMCZYK, S. ; MORET, H. P. ; NGUYEN, H. N. ; NYFELER, P. ; ORAM, D. ; O’SULLIVAN, D. ; PENKETT, S. ; PLATT, U. ; PUPEK, M. ; RAMONET, M. ; RANDA, B. ; REICHEL, M. ; RHEE, T. S. ; ROHWER, J. ; ROSENFELD, K. ; SCHARFFE, D. ; SCHLAGER, H. ; SCHUMANN, U. ; SLEMR, F. ; SPRUNG, D. ; STOCK, P. ; THALER, R. ; VALENTINO, F. ; VAN VELTHOVEN, P. ; WAIBEL, A. ; WANDEL, A. ; WASCHITSCHKE, K. ; WIEDENSOHLER, A. ; XUEREFREMY, I. ; ZAHN, A. ; ZECH, U. ; ZIEREIS, H.: Civil Aircraft for the regular investigation of the atmosphere based on an instrumented container: The new CARIBIC system. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007), Nr. 18, S. 4953–4976. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-7-4953-2007>. – ISSN 16807324
- [Brito 2011] BRITO, J: *A Lightweight High-sensitivity Chemical Mass Spectrometer for Organic Compounds*, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2011
- [Brito und Zahn 2011] BRITO, J. ; ZAHN, A.: An unheated permeation device for calibrating atmospheric VOC measurements. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (2011), Nr. 10, S. 2143–2152. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-4-2143-2011>. – ISSN 18671381
- [Bronkhorst 2023] BRONKHORST: Massendurchfluss versus Volumendurchfluss. In: *Bronkhorst* (2023). <https://www.bronkhorst.com/de-de/service-und-support/theorien-und-technologien/volumenstrom-gegen-massenstrom/>
- [Cantrell 2008] CANTRELL, C. A.: Technical Note: Review of methods for linear least-squares fitting of data and application to atmospheric chemistry problems. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (2008), Nr. 17, S. 5477–5487. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-8-5477-2008>. – ISSN 16807324
- [Cappellin et al. 2018] CAPPELLIN, Luca ; LOPEZ, Felipe ; HUTTERLI, Manuel ; KRECHMER, Jordan ; KLEE, Sonja ; PLET, Benoit: A new PTR-TOF reacton cell combining linear and oscillating fields. In: *European Mass Spectrometry Conference*, 2018
- [Cazorla et al. 2015] CAZORLA, M. ; WOLFE, G. M. ; BAILEY, S. A. ; SWANSON, A. K. ; ARKINSON, H. L. ; HANISCO, T. F.: A new airborne laser-induced fluorescence instrument for in situ detection of formaldehyde throughout the troposphere and lower stratosphere. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), Nr. 2, S. 541–552. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-541-2015>. – ISSN 18678548
- [Chen et al. 2010] CHEN, H. ; WINDERLICH, J. ; GERBIG, C. ; HOEFER, A. ; RELLA, C. W. ; CROSSON, E. R. ; VAN PELT, A. D. ; STEINBACH, J. ; KOLLE, O. ; BECK, V. ; DAUBE,

- B. C. ; GOTTLIEB, E. W. ; CHOW, V. Y. ; SANTONI, G. W. ; WOFYSY, S. C.: High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (2010), Nr. 2, S. 375–386. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-3-375-2010>. – ISSN 18678548
- [Chen et al. 2019] CHEN, Xin ; MILLET, Dylan B. ; SINGH, Hanwant B. ; WISTHALER, Armin ; APEL, Eric C. ; ATLAS, Elliot L. ; BLAKE, Donald R. ; BOURGEOIS, Ilann ; BROWN, Steven S. ; CROUNSE, John D. ; GOUW, Joost A. ; FLOCKE, Frank M. ; FRIED, Alan ; HEIKES, Brian G. ; HORNBROOK, Rebecca S. ; MIKOVINY, Tomas ; MIN, Kyung-Eun ; MÜLLER, Markus ; NEUMAN, J. A. ; O&APOS;SULLIVAN, Daniel W. ; PEISCHL, Jeff ; PFISTER, Gabriele G. ; RICHTER, Dirk ; ROBERTS, James M. ; RYERSON, Thomas B. ; SHERTZ, Stephen R. ; THOMPSON, Chelsea R. ; TREADAWAY, Victoria ; VERES, Patrick R. ; WALEGA, James ; WARNEKE, Carsten ; WASHENFELDER, Rebecca A. ; WEIBRING, Petter ; YUAN, Bin: On the sources and sinks of atmospheric VOCs: an integrated analysis of recent aircraft campaigns over North America. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (2019), Juli, Nr. 14, 9097–9123. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-19-9097-2019>. – ISSN 1680–7324
- [Cheng et al. 2014] CHENG, Y. ; LEE, S. C. ; HUANG, Y. ; HO, K. F. ; HO, S. S. ; YAU, P. S. ; LOUIE, P. K. ; ZHANG, R. J.: Diurnal and seasonal trends of carbonyl compounds in roadside, urban, and suburban environment of Hong Kong. In: *Atmospheric Environment* 89 (2014), Nr. 28, S. 43–51. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.02.014>. – ISSN 13522310
- [Chung und Seinfeld 2002] CHUNG, Serena H. ; SEINFELD, John H.: Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 107 (2002), Nr. D19, AAC 14–1–AAC 14–33. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001397>. – ISSN 2156–2202. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001JD001397>
- [Constable et al. 1999] CONSTABLE, John V. H. ; GUENTHER, Alex B. ; SCHIMMEL, David S. ; MONSON, Russell K.: Modelling changes in VOC emission in response to climate change in the continental United States. In: *Global Change Biology* 5 (1999), Nr. 7, 791–806. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x>. – ISSN 1365–2486. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1046/j.1365-2486.1999.00273.x>
- [Crippa et al. 2018] CRIPPA, Monica ; GUIZZARDI, Diego ; MUNTEAN, Marilena ; SCHAFF, Edwin ; DENTENER, Frank ; AARDENNE, John A. ; MONNI, Suvi ; DOERING, Ulrike ; OLIVIER, Jos G. J. ; PAGLIARI, Valerio ; JANSSENS-MAENHOUT, Greet: Gridded emissions of air pollutants for the period 1970–2012 within EDGAR v4.3.2. In: *Earth System Science Data* 10 (2018), Oktober, Nr. 4, 1987–2013. <http://dx.doi.org/10.5194/essd-10-1987-2018>. – ISSN 1866–3508. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Crutzen und Zimmermann 1991] CRUTZEN, Paul J. ; ZIMMERMANN, Peter H.: The changing photochemistry of the troposphere. In: *Tellus A: Dynamic Meteorology and Oceanography* 43 (1991), Januar, Nr. 4, 136–151. <http://dx.doi.org/10.3402/tellusa.v43i4.11943>. – ISSN null. – Publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.3402/tellusa.v43i4.11943>

- [Custer und Schade 2007] CUSTER, Thomas ; SCHADE, Gunnar: Methanol and acetaldehyde fluxes over ryegrass. In: *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 59 (2007), Januar, Nr. 4, 673–684. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1600-0889.2007.00294.x>. – ISSN 1600–0889
- [Davidson und Winiwarter 2023] DAVIDSON, Eric A. ; WINIWARTER, Wilfried: Urgent abatement of industrial sources of nitrous oxide. In: *Nature Climate Change* 13 (2023), Juli, Nr. 7, 599–601. <http://dx.doi.org/10.1038/s41558-023-01723-3>. – ISSN 1758–6798. – Number: 7 Publisher: Nature Publishing Group
- [Dawson 1976] DAWSON, Peter H.: *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Amsterdam : Elsevier Science, 1976. – ISBN 978–1–4831–6504–2. – OCLC: 1040266545
- [Deming et al. 2019] DEMING, Benjamin ; PAGONIS, Demetrios ; LIU, Xiaoxi ; DAY, Douglas ; TALUKDAR, Ranajit ; KRECHMER, Jordan ; GOUW, Joost A. ; JIMENEZ, Jose L. ; ZIEMANN, Paul J.: Measurements of Delays of Gas-Phase Compounds in a Wide Variety of Tubing Materials due to Gas-Wall Interactions. In: *Atmospheric Measurement Techniques Discussions* (2019), Nr. 1, S. 1–19. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-2019-25>
- [Derstroff 2016] DERSTROFF, Bettina: *Investigation of oxygenated and intermediate-volatility organic compounds (OVOCs/IVOCs) with a Proton Transfer Reaction - Time Of Flight - Mass Spectrometer (PTR-TOF-MS)*, Johannes Gutenberg-Universität in Mainz, Diss., Juli 2016. <https://openscience.ub.uni-mainz.de/bitstream/20.500.12030/4861/1/100001464.pdf>
- [Deutscher Wetterdienst DWD 2016] DEUTSCHER WETTERDIENST DWD: Strahlungsantrieb. In: *Wetter- und Klimalexikon* (2016). <https://www.dwd.de/DE/service/lexikon/Functions/glossar.html?lv2=102248&lv3=744508>
- [Dietmüller et al. 2018] DIETMÜLLER, Simone ; PONATER, Michael ; RIEGER, Vanessa: How UTLS processes can affect climate sensitivity in global models including interactive chemistry. In: *The UTLS: Current Status and Emerging Challenges*. Mainz, Germany, 2018
- [DIN 32645 2018] DIN 32645: Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung / Deutsches Institut für Normung. Version: 2018. <https://dx.doi.org/10.31030/1465413>. 2018 (2008-11). – Norm
- [Dunne et al. 2018] DUNNE, Erin ; GALBALLY, Ian E. ; CHENG, Min ; SELLECK, Paul ; MOLLOY, Suzie B. ; LAWSON, Sarah J.: Comparison of VOC measurements made by PTR-MS, adsorbent tubes-GC-FID-MS and DNPH derivatization-HPLC during the Sydney Particle Study, 2012: A contribution to the assessment of uncertainty in routine atmospheric VOC measurements. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 11 (2018), Nr. 1, S. 141–159. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-11-141-2018>. – ISSN 18678548
- [Dunne et al. 2012] DUNNE, Erin ; GALBALLY, Ian E. ; LAWSON, Sarah ; PATTI, Antonio: Interference in the PTR-MS measurement of acetonitrile at m/z 42 in polluted urban

- air—A study using switchable reagent ion PTR-MS. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 319-320 (2012), Mai, 40–47. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2012.05.004>. – ISSN 13873806. – Publisher: Elsevier B.V.
- [EARTHDATA 2021] EARTHDATA: *VIIRS*. <https://www.earthdata.nasa.gov/learn/find-data/near-real-time/firms/viirs-i-band-375-m-active-fire-data>. Version: 2021
- [ECMWF 2020] ECMWF: Part IV : Physical Processes IFS DOCUMENTATION – Cy47r1 Operational implementation 30 June 2020 PART IV : PHYSICAL PROCESSES. (2020), Nr. June. <http://dx.doi.org/10.21957/eyrpir4vj>
- [EDGAR 2023] EDGAR: *Methodology*. <https://edgar.jrc.ec.europa.eu/methodology>. Version: 2023
- [Ehhalt et al. 2001] EHHALT, D. ; PRATHER, M. ; DENTENER, F. ; DERWENT, R. ; DLUGOKENCKY, Edward J. ; HOLLAND, E. ; ISAKSEN, I. ; KATIMA, J. ; KIRCHHOFF, V. ; MATSON, P. ; MIDGLEY, P. ; WANG, M. ; BERNTSEN, T. ; BEY, I. ; BRASSEUR, G. ; BUJA, L. ; COLLINS, W. J. ; DANIEL, J. S. ; DEMORE, W. B. ; DEREK, N. ; DICKERSON, R. ; ETHERIDGE, D. ; FEICHTER, J. ; FRASER, P. ; FRIEDL, R. ; FUGLESTVEDT, J. ; GAUSS, M. ; GRENFELL, L. ; GRUBLER, Arnulf ; HARRIS, N. ; HAUGLUSTAINE, D. ; HOROWITZ, L. ; JACKMAN, C. ; JACOB, D. ; JAEGLE, L. ; JAIN, Atul K. ; KANAKIDOU, M. ; KARLSDOTTIR, S. ; KO, M. ; KURYLO, M. ; LAWRENCE, M. ; LOGAN, J. A. ; MANNING, M. ; MAUZERALL, D. ; MCCONNELL, J. ; MICKLEY, L. J. ; MONTZKA, S. ; MULLER, J. F. ; OLIVIER, J. ; PICKERING, K. ; PITARI, G. ; ROELOFS, G.-J. ; ROGERS, H. ; ROGNERUD, B. ; SMITH, Steven J. ; SOLOMON, S. ; STAEHELIN, J. ; STEELE, P. ; STEVENSON, D. S. ; SUNDET, J. ; THOMPSON, A. ; WEELE, M. van ; KUHLMANN, R. von ; WANG, Y. ; WEISENSTEIN, D. K. ; WIGLEY, T. M. ; WILD, O. ; WUEBBLES, D. J. ; YANTOSCA, R. ; JOOS, Fortunat ; MCFARLAND, M.: Atmospheric Chemistry and Greenhouse Gases / Houghton, J. T. et al; Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom. Version: Oktober 2001. <https://www.osti.gov/biblio/901482>. 2001 (PNNL-SA-39647). – Forschungsbericht
- [Eirenschmalz 2021] EIRENSCHMALZ, Lisa: Flugzeuggetragene Messungen von Ameisensäure und Schwefeldioxid in Emissionsfahnen urbaner Ballungsräume in Europa und Asien. (2021)
- [Ellis und Mayhew 2014] ELLIS, Andrew M. ; MAYHEW, Christopher A.: *Proton transfer reaction mass spectrometry: principles and applications*. Chichester, West Sussex : John Wiley & Sons, Inc, 2014. – ISBN 978-1-4051-7668-2
- [Englert et al. 2017] ENGLERT, Jennifer ; CLAUDE, Anja ; KUBISTIN, Dagmar ; TENSING, Erasmus ; MICHL, Katja ; PLASS-DUELMER, Christian: Experiments in the EMRP project KEY-VOCs : Adsorption / desorption effects of VOCs in different tubing materials and preparation and analysis of a zero gas. In: *EGU General Assembly 2017* Bd. 19. Wien : EGU General Assembly 2017, 2017
- [Ferrario et al. 2022] FERRARIO, Fabio M. ; CRIPPA, Monica ; GUIZZARDI, Diego ; MUNTEAN, Marilena ; SCHAAF, Edwin ; BANJA, Manjola ; PAGANI, Federico ;

- SOLAZZO, Efsio: EDGAR v6.1 Global Air Pollutant Emissions. (2022), Januar. <http://data.europa.eu/89h/df521e05-6a3b-461c-965a-b703fb62313e>. – Publisher: European Commission, Joint Research Centre (JRC)
- [Fioletov et al. 2015] FIOLETOV, V. E. ; MCLINDEN, C. A. ; KROTKOV, N. ; LI, C.: Lifetimes and emissions of SO₂ from point sources estimated from OMI. In: *Geophysical Research Letters* 42 (2015), März, Nr. 6, 1969–1976. <http://dx.doi.org/10.1002/2015GL063148>. – ISSN 0094–8276. – ISBN: 0094-8276
- [Fischbeck 2017] FISCHBECK, Garlich: *Mass-spectrometric in-situ measurements of atmospheric volatile organic compounds onboard passenger and research aircraft*, Karlsruher Insitut für Technologie, Diss., 2017
- [Fisher et al. 2006] FISHER, Rebecca ; LOWRY, David ; WILKIN, Owen ; SRISKANTHARAJAH, Srimathy ; NISBET, Euan G.: High-precision, automated stable isotope analysis of atmospheric methane and carbon dioxide using continuous-flow isotope-ratio mass spectrometry. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 20 (2006), Januar, Nr. 2, 200–208. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.2300>. – ISSN 0951–4198
- [Flammenkamp und Risse 2012] FLAMMENKAMP, E. ; RISSE, U.: Herstellungsverfahren für Prüfgase [Air Monitoring Methods in German language, 1994]. Version: 2012. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/3527600418.amtestgasd0009>. In: *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*. John Wiley & Sons, Ltd, 2012. – ISBN 978–3–527–60041–0, 38–68
- [Folberth et al. 2015] FOLBERTH, Gerd A. ; BUTLER, Timothy M. ; COLLINS, William J. ; RUMBOLD, Steven T.: Megacities and climate change - A brief overview. In: *Environmental Pollution* 203 (2015), 235–242. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.09.004>. – ISSN 18736424. – Publisher: Elsevier Ltd ISBN: 0269-7491
- [Folberth et al. 2012] FOLBERTH, Gerd A. ; RUMBOLD, Steven T. ; COLLINS, William J. ; BUTLER, Timothy M.: Global radiative forcing and megacities. In: *Urban Climate* 1 (2012), 4–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.uclim.2012.08.001>. – ISSN 22120955. – Publisher: Elsevier Ltd
- [Forster et al. 2007] FORSTER, Piers ; RAMASWAMY, Venkatachalam ; ARTAXO, Paulo ; BERNTSEN, Terje ; BETTS, Richard ; FAHEY, David W. ; HAYWOOD, James ; LEAN, Judith ; LOWE, David C. ; RAGA, Graciela ; SCHULZ, Michael ; DORLAND, Robert V. ; BODEKER, G ; ETHERIDGE, D ; FOUKAL, P ; FRASER, P ; GELLER, M ; JOOS, F ; KEELING, C D. ; KEELING, R ; KINNE, S ; LASSEY, K ; ORAM, D ; O'SHAUGHNESSY, K ; RAMANKUTTY, N ; REID, G ; RIND, D ; ROSENLOF, K ; SAUSEN, R ; SCHWARZKOPF, D ; SOLANKI, S K. ; STENCHIKOV, G ; STUBER, N ; TAKEMURA, T ; TEXTOR, C ; WANG, R ; WEISS, R ; WHORF, T ; NAKAJIMA, Teruyuki ; RAMANATHAN, Veerabhadran ; RAMASWAMY, V ; ARTAXO, P ; BERNTSEN, T ; BETTS, R ; FAHEY, D W. ; HAYWOOD, J ; LEAN, J ; LOWE, D C. ; MYHRE, G ; NGANGA, J ; PRINN, R ; RAGA, G ; SCHULZ, M ; DORLAND, R V.: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. (2007). <https://archive.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar4/wg1/ar4-wg1-chapter2.pdf>

- [Fortin et al. 2005] FORTIN, Tara J. ; HOWARD, Benjamin J. ; PARRISH, David D. ; GOLDAN, Paul D. ; KUSTER, William C. ; ATLAS, Eliot L. ; HARLEY, Robert A.: Temporal Changes in U.S. Benzene Emissions Inferred from Atmospheric Measurements. In: *Environmental Science & Technology* 39 (2005), März, Nr. 6, 1403–1408. <http://dx.doi.org/10.1021/es049316n>. – ISSN 0013–936X, 1520–5851
- [Fried et al. 2003] FRIED, Alan ; CRAWFORD, James ; OLSON, Jennifer ; WALEGA, Jim ; POTTER, William ; WERT, Bryan ; JORDAN, Carolyn ; ANDERSON, Bruce ; SHETTER, Rick ; LEFER, Barry ; BLAKE, Donald ; BLAKE, Nicola ; MEINARDI, Simone ; HEIKES, Brian ; O’SULLIVAN, Daniel ; SNOW, Julie ; FUELBERG, Henry ; KILEY, Christopher M. ; SANDHOLM, Scott ; TAN, David ; SACHSE, Glen ; SINGH, Hanwant ; FALOONA, Ian ; HARWARD, Charles N. ; CARMICHAEL, Gregory R.: Airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde during TRACE-P: Distributions and box model comparisons. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Nr. D20. <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003451>. – ISSN 2156–2202. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2003JD003451>
- [Fu et al. 2020] FU, Shuang ; GUO, Meixiu ; LUO, Jinmin ; HAN, Deming ; CHEN, Xiaojia ; JIA, Haohao ; JIN, Xiaodan ; LIAO, Haoxiang ; WANG, Xin ; FAN, Linping ; CHENG, Jinping: Improving VOCs control strategies based on source characteristics and chemical reactivity in a typical coastal city of South China through measurement and emission inventory. In: *The Science of the Total Environment* 744 (2020), November, 140825. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140825>. – ISSN 0048–9697
- [Förster et al. 2023] FÖRSTER, Eric ; BÖNISCH, Harald ; NEUMAIER, Marco ; OBERSTEINER, Florian ; ZAHN, Andreas ; HILBOLL, Andreas ; KALISZ HEDEGAARD, Anna B. ; DASKALAKIS, Nikos ; POULIDIS, Alexandros P. ; VREKOUSSIS, Mihalis ; LICHTENSTERN, Michael ; BRAESICKE, Peter: Chemical and dynamical identification of emission outflows during the HALO campaign EMeRGe in Europe and Asia. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 23 (2023), Februar, Nr. 3, 1893–1918. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-23-1893-2023>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Förster et al. 2018] FÖRSTER, Eric ; NEUMAIER, M. ; OBERSTEINER, Florian ; BOENISCH, Harald ; ZAHN, Andreas: First results of VOC and ozone measurements in European and Asian Major Population Centers (MPC) during the research aircraft campaign EMeRGe (2017/2018). (2018), September. https://www.researchgate.net/publication/327980909_First_results_of_VOC_and_ozone_measurements_in_European_and_Asian_Major_Population_Centers_MPC_during_the_research_aircraft_campaign_EMeRGe_20172018
- [Geiger 2015] GEIGER, Felix: *Fast-response measurements of organic trace species in the Earth’s atmosphere*, Karlsruher Institut für Technologie, Diss., 2015. <http://dx.doi.org/10.5445/KSP/1000046297>. – ISBN: 9783731503569
- [General et al. 2014] GENERAL, S. ; PÖHLER, D. ; SIHLER, H. ; BOBROWSKI, N. ; FRIESS, U. ; ZIELCKE, J. ; HORBANSKI, M. ; SHEPSON, P. B. ; STIRM, B. H. ; SIMPSON, W. R. ; WEBER, K. ; FISCHER, C. ; PLATT, U.: The heidelberg airborne imaging DOAS instrument (HAIDI) - A novel imaging DOAS device for 2-D and 3-D imaging of

- trace gases and aerosols. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014), Nr. 10, S. 3459–3485. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-7-3459-2014>. – ISSN 18678548
- [George et al. 2020] GEORGE, Midhun ; ANDRÉS HERNÁNDEZ, Maria D. ; NENAKHOV, Vladyslav ; LIU, Yangzhuoran ; BURROWS, John P.: Airborne measurement of peroxy radicals using chemical amplification coupled with cavity ring-down spectroscopy: the PeRCEAS instrument. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 13 (2020), Mai, Nr. 5, 2577–2600. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-13-2577-2020>. – ISSN 1867–8548
- [Gerbig et al. 1996] GERBIG, Christoph ; KLEY, Dieter ; VOLZ-THOMAS, Andreas ; KENT, Joss ; DEWEY, Ken ; MCKENNA, Danny S.: Fast response resonance fluorescence CO measurements aboard the C-130: Instrument characterization and measurements made during North Atlantic Regional Experiment 1993. In: *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 101 (1996), Nr. 22, S. 29229–29238. <http://dx.doi.org/10.1029/95jd03272>. – ISSN 01480227
- [Gettelman et al. 2011] GETTELMAN, A. ; HOOR, P. ; PAN, L. L. ; RANDEL, W. J. ; HEGGLIN, M. I. ; BIRNER, T.: The Extratropical Upper Troposphere and Lower Stratosphere. In: *Reviews of Geophysics* 49 (2011), Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.1029/2011RG000355>. – ISSN 1944–9208. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2011RG000355>
- [Gierczak et al. 1997] GIERCZAK, Tomasz ; BURKHOLDER, James B. ; TALUKDAR, Ranajit K. ; MELLOUKI, A. ; BARONE, S.B. ; RAVISHANKARA, A.R.: Atmospheric fate of methyl vinyl ketone and methacrolein. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 110 (1997), Oktober, Nr. 1, 1–10. [http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00159-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00159-7). – ISSN 10106030
- [Giez et al. 2021] GIEZ, A. ; CHRISTIAN, Mallaun ; NENAKHOV, Vladyslav ; ZOEGER, Martin: Calibration of a Nose Boom Mounted Airflow Sensor on an Atmospheric Research Aircraft by Inflight Maneuvers. (2021), November
- [Giorgio Pennazza und Santonico 2019] GIORGIO PENNAZZA ; SANTONICO, Marco: *Breath Analysis*. Elsevier, 2019. <http://dx.doi.org/10.1016/C2017-0-01618-X>. – ISBN 978–0–12–814562–3
- [enviscope GmbH 2020] GMBH enviscope: *Inlet Systems*. <https://www.enviscope.de/projects/2011/inlet-systems>. Version: Juni 2020
- [Goebbert und Wenthold 2004] GOEBBERT, Daniel J. ; WENTHOLD, Paul G.: Water Dimer Proton Affinity from the Kinetic Method: Dissociation Energy of the Water Dimer. In: *European Journal of Mass Spectrometry* 10 (2004), Dezember, Nr. 6, 837–845. <http://dx.doi.org/10.1255/ejms.684>. – ISSN 1469–0667. – Publisher: SAGE Publications Ltd STM
- [Goldstein und Schade 2000] GOLDSTEIN, Allen H. ; SCHADE, Gunnar W.: Quantifying biogenic and anthropogenic contributions to acetone mixing ratios in a rural environment. In: *Atmospheric Environment* 34 (2000), Nr. 29-30, S. 4997–5006. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00321-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00321-6). – ISSN 13522310

- [González-Martín et al. 2021] GONZÁLEZ-MARTÍN, Javier ; KRAAKMAN, Norbertus Johannes R. ; PÉREZ, Cristina ; LEBRERO, Raquel ; MUÑOZ, Raúl: A state-of-the-art review on indoor air pollution and strategies for indoor air pollution control. In: *Chemosphere* 262 (2021), Januar, 128376. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128376>. – ISSN 0045–6535
- [de Gouw et al. 2003a] GOUW, J. A. ; GOLDAN, P. D. ; WARNEKE, C. ; KUSTER, W. C. ; ROBERTS, J. M. ; MARCHEWKA, M. ; BERTMAN, S. B. ; PSZENNY, A. A. P. ; KEENE, W. C.: Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Nr. D21, 1–18. <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003863>. – ISSN 01480227. – arXiv: 1011.1669v3 ISBN: 0148-0227
- [de Gouw et al. 2003b] GOUW, J. A. ; WARNEKE, C. ; PARRISH, D. D. ; HOLLOWAY, J. S. ; TRAINER, M. ; FEHSENFELD, F. C.: Emission sources and ocean uptake of acetonitrile (CH₃CN) in the atmosphere. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Juni, Nr. D11, 2002JD002897. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002897>. – ISSN 0148–0227
- [de Gouw et al. 1999] GOUW, Joost A. ; HOWARD, Carleton J. ; CUSTER, Thomas G. ; FALL, Ray: Emissions of volatile organic compounds from cut grass and clover are enhanced during the drying process. In: *Geophysical Research Letters* 26 (1999), Nr. 7, 811–814. <http://dx.doi.org/10.1029/1999GL900076>. – ISSN 1944–8007. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/1999GL900076>
- [de Gouw und Warneke 2007] GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten: Measurements of volatile organic compounds in the earth’s atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. In: *Mass Spectrometry Reviews* 26 (2007), März, Nr. 2, 223–257. <http://dx.doi.org/10.1002/mas.20119>. – ISSN 0277–7037. – arXiv: NIHMS150003 ISBN: 1098-2787
- [de Gouw et al. 2004] GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten ; HOLZINGER, Rupert ; KLÜPFEL, Thomas ; WILLIAMS, Jonathan: Inter-comparison between airborne measurements of methanol, acetonitrile and acetone using two differently configured PTR-MS instruments. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 239 (2004), Dezember, Nr. 2-3, 129–137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2004.07.025>. – ISSN 13873806
- [de Gouw et al. 2003c] GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten ; KARL, Thomas ; EERDEKENS, Gunter ; VEEN, Carina Van d. ; FALL, Ray: Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 223-224 (2003), S. 365–382. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806\(02\)00926-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(02)00926-0). – ISSN 13873806. – ISBN: 1387-3806
- [Griffiths et al. 2020] GRIFFITHS, P. T. ; KEEBLE, J. ; SHIN, Y. M. ; ABRAHAM, N. L. ; ARCHIBALD, A. T. ; PYLE, J. A.: On the Changing Role of the Stratosphere on the Tropospheric Ozone Budget: 1979–2010. In: *Geophysical Research Letters* 47 (2020), Nr.

- 10, e2019GL086901. <http://dx.doi.org/10.1029/2019GL086901>. – ISSN 1944–8007. –
_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2019GL086901>
- [Gu et al. 2017] GU, Dasa ; GUENTHER, Alex B. ; SHILLING, John E. ; YU, Haofei ; HUANG, Maoyi ; ZHAO, Chun ; YANG, Qing ; MARTIN, Scot T. ; ARTAXO, Paulo ; KIM, Saewung ; SECO, Roger ; STAVRAKOU, Trissevgeni ; LONGO, Karla M. ; TÓTA, Julio ; SOUZA, Rodrigo Augusto F. ; VEGA, Oscar ; LIU, Ying ; SHRIVASTAVA, Manish ; ALVES, Eliane G. ; SANTOS, Fernando C. ; LENG, Guoyong ; HU, Zhiyuan: Airborne observations reveal elevational gradient in tropical forest isoprene emissions. In: *Nature Communications* 8 (2017), Mai, Nr. 1, 15541. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms15541>. – ISSN 2041–1723. – Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group
- [Guenther et al. 1995] GUENTHER, Alex ; HEWITT, C. N. ; ERICKSON, David ; FALL, Ray ; GERON, Chris ; GRAEDEL, Tom ; HARLEY, Peter ; KLINGER, Lee ; LERDAU, Manuel ; MCKAY, W. A. ; PIERCE, Tom ; SCHOLLES, Bob ; STEINBRECHER, Rainer ; TALLAMRAJU, Raja ; TAYLOR, John ; ZIMMERMAN, Pat: A global model of natural volatile organic compound emissions. In: *Journal of Geophysical Research* 100 (1995), Nr. D5, 8873. <http://dx.doi.org/10.1029/94JD02950>. – ISSN 0148–0227
- [Haase 2010] HAASE, Karl B.: *Calibration, Optimization, and Deployment of PTR-MS Instruments During the AIRMAP Project*, University of New Hampshire, Diss., 2010
- [Hansen et al. 2007] HANSEN, James ; SATO, Makiko ; KHARECHA, Pushker ; RUSSELL, Gary ; LEA, David W. ; SIDDALL, Mark: Climate change and trace gases. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365 (2007), Mai, Nr. 1856, 1925–1954. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2007.2052>. – Publisher: Royal Society
- [Heikes et al. 2002] HEIKES, Brian G. ; CHANG, Wonil ; PILSON, Michael E. Q. ; SWIFT, Elijah ; SINGH, Hanwant B. ; GUENTHER, Alex ; JACOB, Daniel J. ; FIELD, Brendan D. ; FALL, Ray ; RIEMER, Daniel ; BRAND, Larry: Atmospheric methanol budget and ocean implication. In: *Global Biogeochemical Cycles* 16 (2002), Nr. 4, 80–1–80–13. <http://dx.doi.org/10.1029/2002GB001895>. – ISSN 1944–9224. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2002GB001895>
- [Hersbach et al. 2020] HERSBACH, Hans ; BELL, Bill ; BERRISFORD, Paul ; HIRAHARA, Shoji ; HORÁNYI, András ; MUÑOZ-SABATER, Joaquín ; NICOLAS, Julien ; PEUBEY, Carole ; RADU, Raluca ; SCHEPERS, Dinand ; SIMMONS, Adrian ; SOCI, Cornel ; ABDALLA, Saleh ; ABELLAN, Xavier ; BALSAMO, Gianpaolo ; BECHTOLD, Peter ; BIAVATI, Gionata ; BIDLOT, Jean ; BONAVIDA, Massimo ; CHIARA, Giovanna ; DAHLGREN, Per ; DEE, Dick ; DIAMANTAKIS, Michail ; DRAGANI, Rossana ; FLEMMING, Johannes ; FORBES, Richard ; FUENTES, Manuel ; GEER, Alan ; HAIMBERGER, Leo ; HEALY, Sean ; HOGAN, Robin J. ; HÓLM, Elías ; JANISKOVÁ, Marta ; KEELEY, Sarah ; LALOYAUX, Patrick ; LOPEZ, Philippe ; LUPU, Cristina ; RADNOTI, Gabor ; ROSNAY, Patricia ; ROZUM, Iryna ; VAMBORG, Freja ; VILLAUME, Sebastien ; THÉPAUT, Jean-Noël: The ERA5 global reanalysis. In: *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 146 (2020), Juli, Nr. 730, 1999–2049. <http://dx.doi.org/10.1002/qj.3803>. – ISSN 0035–9009

- [Hinkle und Mariano 1991] HINKLE, L. D. ; MARIANO, C. F.: Toward understanding the fundamental mechanisms and properties of the thermal mass flow controller. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 9 (1991), Mai, Nr. 3, 2043–2047. <http://dx.doi.org/10.1116/1.577452>. – ISSN 0734–2101
- [Hoffmann et al. 2021] HOFFMANN, Erik H. ; HEINOLD, Bernd ; KUBIN, Anne ; TEGEN, Ina ; HERRMANN, Hartmut: The Importance of the Representation of DMS Oxidation in Global Chemistry-Climate Simulations. In: *Geophysical Research Letters* 48 (2021), Nr. 13, e2021GL094068. <http://dx.doi.org/10.1029/2021GL094068>. – ISSN 1944–8007. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2021GL094068>
- [Holanda et al. 2020] HOLANDA, Bruna A. ; PÖHLKER, Mira L. ; WALTER, David ; SATURNO, Jorge ; SÖRGEL, Matthias ; DITAS, Jeannine ; DITAS, Florian ; SCHULZ, Christiane ; AURÉLIO FRANCO, Marco ; WANG, Qiaoqiao ; DONTH, Tobias ; ARTAXO, Paulo ; BARBOSA, Henrique M. ; BORRMANN, Stephan ; BRAGA, Ramon ; BRITO, Joel ; CHENG, Yafang ; DOLLNER, Maximilian ; KAISER, Johannes W. ; KLIMACH, Thomas ; KNOTE, Christoph ; KRÜGER, Ovid O. ; FÜTTERER, Daniel ; LAVRIC, Jo t. ; MA, Nan ; MACHADO, Luiz A. ; MING, Jing ; MORAIS, Fernando G. ; PAULSEN, Hauke ; SAUER, Daniel ; SCHLAGER, Hans ; SCHNEIDER, Johannes ; SU, Hang ; WEINZIERL, Bernadett ; WALSER, Adrian ; WENDISCH, Manfred ; ZIEREIS, Helmut ; ZÖGER, Martin ; PÖSCHL, Ulrich ; ANDREAE, Meinrat O. ; PÖHLKER, Christopher: Influx of African biomass burning aerosol during the Amazonian dry season through layered transatlantic transport of black carbon-rich smoke. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (2020), Nr. 8, S. 4757–4785. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-4757-2020>. – ISSN 16807324
- [Holm 1999] HOLM, Torkil: Aspects of the mechanism of the flame ionization detector. In: *Journal of Chromatography A* 842 (1999), Mai, Nr. 1, 221–227. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00706-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00706-7). – ISSN 0021–9673
- [Holzinger et al. 2001] HOLZINGER, R. ; JORDAN, A. ; HANSEL, A. ; LINDINGER, W.: Automobile emissions of acetonitrile: Assessment of its contribution to the global source. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 38 (2001), Nr. 2, S. 187–193. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006435723375>. – ISSN 01677764
- [Holzinger et al. 2002] HOLZINGER, R. ; SANHUEZA, E. ; KUHLMANN, R. von ; KLEISS, B. ; DONOSO, L. ; CRUTZEN, P. J.: Diurnal cycles and seasonal variation of isoprene and its oxidation products in the tropical savanna atmosphere. In: *Global Biogeochemical Cycles* 16 (2002), Nr. 4, 22–1–22–13. <http://dx.doi.org/10.1029/2001GB001421>. – ISSN 1944–9224. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2001GB001421>
- [Holzinger et al. 2023] HOLZINGER, Rupert ; EPPERS, Oliver ; ADACHI, Kouji ; BOZEM, Heiko ; HARTMANN, Markus ; HERBER, Andreas ; KOIKE, Makoto ; MILLET, Dylan B. ; MOTEKI, Nobuhiro ; OHATA, Sho ; STRATMANN, Frank ; YOSHIDA, Atsushi: A signature of aged biogenic compounds detected from airborne VOC measurements in the high arctic atmosphere in March/April 2018. In: *Atmospheric Environment* 309 (2023), September, 119919. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2023.119919>. – ISSN 1352–2310

- [Holzinger et al. 1999] HOLZINGER, Rupert ; WARNEKE, Carsten ; HANSEL, Armin ; JORDAN, Alfons ; LINDINGER, Werner ; SCHARFFE, Dieter H. ; SCHADE, Gunnar ; CRUTZEN, Paul J.: Biomass burning as a source of formaldehyde, acetaldehyde, methanol, acetone, acetonitrile, and hydrogen cyanide. In: *Geophysical Research Letters* 26 (1999), April, Nr. 8, 1161–1164. <http://dx.doi.org/10.1029/1999GL900156>. – ISSN 00948276
- [Houweling et al. 1998] HOUWELING, Sander ; DENTENER, Frank ; LELIEVELD, Jos: The impact of nonmethane hydrocarbon compounds on tropospheric photochemistry. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103 (1998), Nr. D9, 10673–10696. <http://dx.doi.org/10.1029/97JD03582>. – ISSN 2156–2202. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/97JD03582>
- [Huangfu et al. 2021] HUANGFU, Yibo ; YUAN, Bin ; WANG, Sihang ; WU, Caihong ; HE, Xianjun ; QI, Jipeng ; GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten ; GILMAN, Jessica B. ; WISTHALER, Armin ; KARL, Thomas ; GRAUS, Martin ; JOBSON, Bertram T. ; SHAO, Min: Revisiting Acetonitrile as Tracer of Biomass Burning in Anthropogenic-Influenced Environments. In: *Geophysical Research Letters* 48 (2021), Nr. 11, S. 1–10. <http://dx.doi.org/10.1029/2020GL092322>. – ISSN 19448007
- [Hüneke et al. 2017] HÜNEKE, Tilman ; ADERHOLD, Oliver A. ; BOUNIN, Jannik ; DORF, Marcel ; GENTRY, Eric ; GROSSMANN, Katja ; GROOSS, Jens U. ; HOOR, Peter ; JÖCKEL, Patrick ; KENNTNER, Mareike ; KNAPP, Marvin ; KNECHT, Matthias ; LÖRKS, Dominique ; LUDMANN, Sabrina ; MATTHES, Sigrun ; RAECKE, Rasmus ; REICHERT, Marcel ; WEIMAR, Jannis ; WERNER, Bodo ; ZAHN, Andreas ; ZIEREIS, Helmut ; PFEILSTICKER, Klaus: The novel HALO mini-DOAS instrument: Inferring trace gas concentrations from airborne UV/visible limb spectroscopy under all skies using the scaling method. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 10 (2017), Nr. 11, S. 4209–4234. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-10-4209-2017>. – ISSN 18678548
- [industrytap.com 2013] INDUSTRYTAP.COM: *Air Pollution Killing 700,000 Chinese a Year and Millions More Worldwide*. <https://www.industrytap.com/airpocalypse-killing-700000-chinese-a-year-and-millions-more-worldwide/1581/beijing-smog>. Version: 2013
- [Inomata et al. 2008] INOMATA, S. ; TANIMOTO, H. ; KAMEYAMA, S. ; TSUNOGAI, U. ; IRIE, H. ; KANAYA, Y. ; WANG, Z.: Technical Note: Determination of formaldehyde mixing ratios in air with PTR-MS: laboratory experiments and field measurements. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (2008), Januar, Nr. 2, 273–284. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-8-273-2008>. – ISSN 1680–7324
- [Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2023] INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (IPCC): Short-lived Climate Forcers. Version: 2023. In: *Climate Change 2021 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, 2023. <http://dx.doi.org/10.1017/9781009157896.008>, S. 817–922
- [Ionicon 2022] IONICON: *Flyer Ionicon Fusion PTR 10k*. https://www.ionicon.com/fileadmin/user_upload/flyer_2022_ionicon_fusion_ptr_10k.pdf. Version: 2022

- [Jacob et al. 2005] JACOB, Daniel J. ; FIELD, Brendan D. ; LI, Qinbin ; BLAKE, Donald R. ; GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten ; HANSEL, Armin ; WISTHALER, Armin ; SINGH, Hanwant B. ; GUENTHER, A.: Global budget of methanol: Constraints from atmospheric observations. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110 (2005), Nr. D8. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD005172>. – ISSN 2156–2202. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2004JD005172>
- [Jardine et al. 2015] JARDINE, K. ; YAÑEZ-SERRANO, A. M. ; WILLIAMS, J. ; KUNERT, N. ; JARDINE, A. ; TAYLOR, T. ; ABRELL, L. ; ARTAXO, P. ; GUENTHER, A. ; HEWITT, C. N. ; HOUSE, E. ; FLORENTINO, A. P. ; MANZI, A. ; HIGUCHI, N. ; KESSELMEIER, J. ; BEHRENDT, T. ; VERES, P. R. ; DERSTROFF, B. ; FUENTES, J. D. ; MARTIN, S. T. ; ANDREAE, M. O.: Dimethyl sulfide in the Amazon rain forest. In: *Global Biogeochemical Cycles* 29 (2015), Januar, Nr. 1, 19–32. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GB004969>. – ISSN 08866236
- [Jones et al. 2014] JONES, C. E. ; KATO, S. ; NAKASHIMA, Y. ; KAJII, Y.: A novel fast gas chromatography method for higher time resolution measurements of speciated monoterpenes in air. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014), Mai, Nr. 5, 1259–1275. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-7-1259-2014>. – ISSN 1867–1381. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Jordan et al. 2009] JORDAN, A. ; HAIDACHER, S. ; HANEL, G. ; HARTUNGEN, E. ; HERBIG, J. ; MÄRK, L. ; SCHOTTKOWSKY, R. ; SEEHAUSER, H. ; SULZER, P. ; MÄRK, T. D.: An online ultra-high sensitivity Proton-transfer-reaction mass-spectrometer combined with switchable reagent ion capability (PTR+SRI-MS). In: *International Journal of Mass Spectrometry* 286 (2009), September, Nr. 1, 32–38. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2009.06.006>. – ISSN 1387–3806
- [Junge 1974] JUNGE, C. E.: Residence time and variability of tropospheric trace gases. In: *Tellus* 26 (1974), Nr. 4, S. 477–488. <http://dx.doi.org/10.3402/tellusa.v26i4.9853>. – ISSN 0040–2826
- [Kaiser 2023] KAISER, Katharina: *Chemical Composition and Transformation of Submicron Aerosol Particles in the Outflow of Major Population Centres*. Mainz, Germany, Johannes Gutenberg-Universität, Diss., 2023
- [Kajos et al. 2015] KAJOS, M. K. ; RANTALA, P. ; HILL, M. ; HELLÉN, H. ; AALTO, J. ; PATOKOSKI, J. ; TAIPALE, R. ; HOERGER, C. C. ; REIMANN, S. ; RUUSKANEN, T. M. ; RINNE, J. ; PETÄJÄ, T.: Ambient measurements of aromatic and oxidized VOCs by PTR-MS and GC-MS: intercomparison between four instruments in a boreal forest in Finland. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), Oktober, Nr. 10, 4453–4473. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-4453-2015>. – ISSN 1867–8548
- [Keeling et al. 2005] KEELING, Charles D. ; PIPER, Stephen C. ; BACASTOW, Robert B. ; WAHLEN, Martin ; WHORF, Timothy P. ; HEIMANN, Martin ; MEIJER, Harro A.: Atmospheric CO₂ and ¹³CO₂ Exchange with the Terrestrial Biosphere and Oceans from 1978 to 2000: Observations and Carbon Cycle Implications. Version: 2005. In: BALDWIN, I.T. (Hrsg.) ; CALDWELL, M.M. (Hrsg.) ; HELDMAIER, G. (Hrsg.) ; JACKSON, Robert B. (Hrsg.) ; LANGE, O.L. (Hrsg.) ; MOONEY, H.A. (Hrsg.) ; SCHULZE, E.-D.

- (Hrsg.) ; SOMMER, U. (Hrsg.) ; EHLERINGER, James R. (Hrsg.) ; DENISE DEARING, M. (Hrsg.) ; CERLING, Thure E. (Hrsg.): *A History of Atmospheric CO₂ and Its Effects on Plants, Animals, and Ecosystems*. New York, NY : Springer, 2005 (Ecological Studies). http://dx.doi.org/10.1007/0-387-27048-5_5. – ISBN 978-0-387-27048-7, 83–113
- [Kerkweg und Jöckel 2012] KERKWEG, A. ; JÖCKEL, P.: The 1-way on-line coupled atmospheric chemistry model system MECO(n) – Part 1: Description of the limited-area atmospheric chemistry model COSMO/MESSy. In: *Geoscientific Model Development* 5 (2012), Januar, Nr. 1, 87–110. <http://dx.doi.org/10.5194/gmd-5-87-2012>. – ISSN 1991–959X. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Kesselmeier und Staudt 1999] KESSELMEIER, J. ; STAUDT, M.: Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology. In: *Plant, cell & environment* 37 (1999), August, Nr. 8, 1810–25. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1023/A:1006127516791>. – ISSN 1365–3040. – arXiv: astro-ph/0005074 ISBN: 0167-7764
- [Khalil und Rasmussen 1990] KHALIL, M.A.K. ; RASMUSSEN, R.A.: The global cycle of carbon monoxide: Trends and mass balance. In: *Chemosphere* 20 (1990), Januar, Nr. 1-2, 227–242. [http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535\(90\)90098-E](http://dx.doi.org/10.1016/0045-6535(90)90098-E). – ISSN 00456535
- [Klausner 2020] KLAUSNER, Theresa M.: Aircraft-based in situ measurements of CH₄ and CO₂ downstream of European and Asian urban centres at local to synoptic scales. (2020)
- [Kloster et al. 2006] KLOSTER, S. ; FEICHTER, J. ; MAIER-REIMER, E. ; SIX, K. D. ; STIER, P. ; WETZEL, P.: DMS cycle in the marine ocean-atmosphere system – a global model study. In: *Biogeosciences* 3 (2006), Januar, Nr. 1, 29–51. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-3-29-2006>. – ISSN 1726–4189
- [Kluge et al. 2023] KLUGE, Flora ; HÜNEKE, Tilman ; LEROT, Christophe ; ROSANKA, Simon ; ROTERMUND, Meike K. ; TARABORRELLI, Domenico ; WEYLAND, Benjamin ; PFEILSTICKER, Klaus: Airborne glyoxal measurements in the marine and continental atmosphere: comparison with TROPOMI observations and EMAC simulations. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 23 (2023), Januar, Nr. 2, 1369–1401. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-23-1369-2023>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Kontkanen et al. 2016] KONTKANEN, Jenni ; PAASONEN, Pauli ; AALTO, Juho ; BÄCK, Jaana ; RANTALA, Pekka ; PETÄJÄ, Tuukka ; KULMALA, Markku: Simple proxies for estimating the concentrations of monoterpenes and their oxidation products at a boreal forest site. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), Oktober, Nr. 20, 13291–13307. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-13291-2016>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Koppmann 2010] KOPPMANN, R.: Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Version: 2010. In: TIMMIS, Kenneth N. (Hrsg.): *Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2010. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-77587-4_18. – ISBN 978–3–540–77587–4, 267–277

- [Koppmann 2007] KOPPMANN, Ralf: *Volatile Organic Compounds in the Atmosphere*. 2007. <http://dx.doi.org/10.1002/9780470988657>. – ISBN 978–1–4051–3115–5. – Publication Title: Volatile Organic Compounds in the Atmosphere
- [Koppmann 2020] KOPPMANN, Ralf: Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Version: 2020. In: WILKES, Heinz (Hrsg.): *Hydrocarbons, Oils and Lipids: Diversity, Origin, Chemistry and Fate*. Cham : Springer International Publishing, 2020 (Handbook of Hydrocarbon and Lipid Microbiology). http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-54529-5_24-1. – ISBN 978–3–319–54529–5, 1–12
- [Koss et al. 2016] KOSS, Abigail R. ; WARNEKE, Carsten ; YUAN, Bin ; COGGON, Matthew M. ; VERES, Patrick R. ; GOUW, Joost A.: Evaluation of NO⁺ reagent ion chemistry for online measurements of atmospheric volatile organic compounds. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 9 (2016), Juli, Nr. 7, 2909–2925. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-9-2909-2016>. – ISSN 1867–1381. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Krautstrunk und Giez 2012] KRAUTSTRUNK, Monika ; GIEZ, Andreas: The Transition From FALCON to HALO Era Airborne Atmospheric Research. Version: 2012. In: SCHUMANN, Ulrich (Hrsg.): *Atmospheric Physics: Background – Methods – Trends*. Berlin, Heidelberg : Springer, 2012 (Research Topics in Aerospace). http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-30183-4_37. – ISBN 978–3–642–30183–4, 609–624
- [Kulmala et al. 2021] KULMALA, Markku ; KOKKONEN, Tom ; PEKKANEN, Juha ; PAATERO, Sami ; PETÄJÄ, Tuukka ; KERMINEN, Veli-Matti ; DING, Aijun: Opinion: Gigacity – a source of problems or the new way to sustainable development. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2021), S. 1–16. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-2020-1307>. – ISSN 1680–7316
- [Lacko et al. 2019] LACKO, Michal ; WANG, Nijing ; SOVOVÁ, Kristýna ; PÁSZTOR, Pavel ; ŠPANĚL, Patrik: Addition of fast gas chromatography to selected ion flow tube mass spectrometry for analysis of individual monoterpenes in mixtures. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 12 (2019), September, Nr. 9, 4965–4982. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-12-4965-2019>. – ISSN 1867–1381. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Lan et al. 2022] LAN, X. ; E.J., Dlugokencky ; CROTWELL, A.M. ; THONING, K.W. ; MUND, J.W.: *Atmospheric methane from quasi-continuous measurements at Barrow, Alaska and Mauna Loa, Hawaii, 1986-2021, Version: 2022-03*. Version: 2022
- [Laothawornkitkul et al. 2009] LAOTHAWORNKITKUL, Jullada ; TAYLOR, Jane E. ; PAUL, Nigel D. ; HEWITT, C. N.: Biogenic volatile organic compounds in the Earth system. In: *New Phytologist* 183 (2009), Juli, Nr. 1, 27–51. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1469-8137.2009.02859.x>. – ISSN 0028–646X
- [Lelieveld et al. 2018] LELIEVELD, J. ; BOURTSOUKIDIS, E. ; BRÜHL, C. ; FISCHER, H. ; FUCHS, H. ; HARDER, H. ; HOFZUMAHAUS, A. ; HOLLAND, F. ; MARNO, D. ; NEUMAIER, M. ; POZZER, A. ; SCHLAGER, H. ; WILLIAMS, J. ; ZAHN, A. ; ZIEREIS, H.: The South Asian monsoon—pollution pump and purifier. In: *Science* 361 (2018), Juli, Nr. 6399, 270–273. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aar2501>. – Publisher: American Association for the Advancement of Science

- [Lewis et al. 2013] LEWIS, A. C. ; EVANS, M. J. ; HOPKINS, J. R. ; PUNJABI, S. ; READ, K. A. ; PURVIS, R. M. ; ANDREWS, S. J. ; MOLLER, S. J. ; CARPENTER, L. J. ; LEE, J. D. ; RICKARD, A. R. ; PALMER, P. I. ; PARRINGTON, M.: The influence of biomass burning on the global distribution of selected non-methane organic compounds. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 2, S. 851–867. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-851-2013>. – ISSN 16807316. – ISBN: 1680-7316
- [Li et al. 2021] LI, Adela J. ; PAL, Vineet K. ; KANNAN, Kurunthachalam: A review of environmental occurrence, toxicity, biotransformation and biomonitoring of volatile organic compounds. In: *Environmental Chemistry and Ecotoxicology* 3 (2021), Januar, 91–116. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enceco.2021.01.001>. – ISSN 2590–1826
- [Li et al. 2019] LI, Jing ; HAO, Yufang ; SIMAYI, Maimaiti ; SHI, Yuqi ; XI, Ziyang ; XIE, Shaodong: Verification of anthropogenic VOC emission inventory through ambient measurements and satellite retrievals. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 19 (2019), Mai, Nr. 9, 5905–5921. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-19-5905-2019>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Li et al. 2022] LI, Jingyi ; XIE, Xiaodong ; LI, Lin ; WANG, Xueying ; WANG, Hongli ; JING, Sheng'ao ; YING, Qi ; QIN, Momei ; HU, Jianlin: Fate of Oxygenated Volatile Organic Compounds in the Yangtze River Delta Region: Source Contributions and Impacts on the Atmospheric Oxidation Capacity. In: *Environmental Science & Technology* 56 (2022), August, Nr. 16, 11212–11224. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.2c00038>. – ISSN 0013–936X. – Publisher: American Chemical Society
- [Liang et al. 2020] LIANG, Xiaoming ; SUN, Xibo ; XU, Jiantie ; YE, Daiqi: Improved emissions inventory and VOCs speciation for industrial OFP estimation in China. In: *Science of The Total Environment* 745 (2020), November, 140838. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140838>. – ISSN 0048–9697
- [Liang et al. 2022] LIANG, Yutong ; WEBER, Robert J. ; MISZTAL, Pawel K. ; JEN, Coty N. ; GOLDSTEIN, Allen H.: Aging of Volatile Organic Compounds in October 2017 Northern California Wildfire Plumes. In: *Environmental Science & Technology* 56 (2022), Februar, Nr. 3, 1557–1567. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.1c05684>. – ISSN 0013–936X. – Publisher: American Chemical Society
- [Lin et al. 2022] LIN, Chuan-yao ; CHEN, Wan-chin ; CHIEN, Yi-yun ; CHOU, Charles C K.: Effects of transport on a biomass burning plume from Indochina during EMERGe-Asia identified by WRF-Chem. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* (2022), Nr. August, S. 1–48. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-2022-517>
- [Lindinger et al. 1998] LINDINGER, W. ; HANSEL, A. ; JORDAN, A.: On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. In: *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes* 173 (1998), Nr. 3, S. 191–241. [http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1176\(97\)00281-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0168-1176(97)00281-4). – ISSN 01681176
- [Lindinger und Jordan 1998] LINDINGER, W. ; JORDAN, A.: Proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS): on-line monitoring of volatile organic compounds at pptv

- levels. In: *Chemical Society Reviews* 27 (1998), Nr. 5, 347–375. <http://dx.doi.org/10.1039/A827347Z>. – Publisher: Royal Society of Chemistry
- [Liu et al. 2016] LIU, Fei ; BEIRLE, Steffen ; ZHANG, Qiang ; DÖRNER, Steffen ; HE, Kebin ; WAGNER, Thomas: NO_x lifetimes and emissions of cities and power plants in polluted background estimated by satellite observations. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), Nr. 8, S. 5283–5298. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-5283-2016>. – ISSN 16807324
- [Liu et al. 2003] LIU, Hongyu ; JACOB, Daniel J. ; BEY, Isabelle ; YANTOSCA, Robert M. ; DUNCAN, Bryan N. ; SACHSE, Glen W.: Transport pathways for Asian pollution outflow over the Pacific: Interannual and seasonal variations. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Nr. 20. <http://dx.doi.org/10.1029/2002jd003102>. – ISSN 01480227
- [Liu et al. 2013] LIU, Y. J. ; HERDLINGER-BLATT, I. ; MCKINNEY, K. A. ; MARTIN, S. T.: Production of methyl vinyl ketone and methacrolein via the hydroperoxyl pathway of isoprene oxidation. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Juni, Nr. 11, 5715–5730. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-5715-2013>. – ISSN 1680–7324
- [Lopez-Hilfiker et al. 2019] LOPEZ-HILFIKER, Felipe ; ZHU, Liang ; HUTTERLI, Manuel ; CAPPELLIN, Luca: *Calibrating Vocus PTR-TOF Sensitivity Using a Subset of VOC Standards*. 2019. – Place: Thun, Schweiz
- [Luecken et al. 2012] LUECKEN, D. J. ; HUTZELL, W. T. ; STRUM, M. L. ; POULIOT, G. A.: Regional sources of atmospheric formaldehyde and acetaldehyde, and implications for atmospheric modeling. In: *Atmospheric Environment* 47 (2012), Nr. 2, 477–490. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.005>. – ISSN 13522310. – Publisher: Elsevier Ltd ISBN: 1352-2310
- [Mallaun et al. 2015] MALLAUN, C. ; GIEZ, A. ; BAUMANN, R.: Calibration of 3-D wind measurements on a single-engine research aircraft. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), August, Nr. 8, 3177–3196. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-3177-2015>. – ISSN 1867–8548
- [Malásková et al. 2019] MALÁSKOVÁ, Michaela ; OLIVENZA-LEÓN, David ; PIEL, Felix ; MOCHALSKI, Paweł ; SULZER, Philipp ; JÜRSCHIK, Simone ; MAYHEW, Chris A. ; MÄRK, Tilmann D.: Compendium of the Reactions of H₃O⁺ With Selected Ketones of Relevance to Breath Analysis Using Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. In: *Frontiers in Chemistry* 7 (2019), Juni, Nr. June, 1–14. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2019.00401>. – ISSN 2296–2646
- [Manura 2002] MANURA, John J.: *MS Tip : Mass Spectrometer Source Cleaning Procedures*. <https://www.sisweb.com/referenc/tips/msclean.htm>. Version: 2002
- [McGill et al. 1978] MCGILL, Robert ; TUKEY, John W. ; LARSEN, Wayne A.: Variations of Box Plots. In: *The American Statistician* 32 (1978), Februar, Nr. 1, 12. <http://dx.doi.org/10.2307/2683468>. – ISSN 00031305

- [McMeeking et al. 2012] McMEEKING, G. R. ; BART, M. ; CHAZETTE, P. ; HAYWOOD, J. M. ; HOPKINS, J. R. ; MCQUAID, J. B. ; MORGAN, W. T. ; RAUT, J.-C. ; RYDER, C. L. ; SAVAGE, N. ; TURNBULL, K. ; COE, H.: Airborne measurements of trace gases and aerosols over the London metropolitan region. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), Juni, Nr. 11, 5163–5187. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-5163-2012>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Mikoviny et al. 2010] MIKOVINY, T. ; KASER, L. ; WISTHALER, A.: Development and characterization of a High-Temperature Proton-Transfer- Reaction Mass Spectrometer (HT-PTR-MS). In: *Atmospheric Measurement Techniques* 3 (2010), Nr. 3, S. 537–544. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-3-537-2010>. – ISSN 18671381
- [Millet et al. 2010] MILLET, D B. ; GUENTHER, A ; SIEGEL, D A. ; NELSON, N B. ; SINGH, H B. ; GOUW, J. A. ; WARNEKE, C ; WILLIAMS, J ; EERDEKENS, G. ; SINHA, V. ; KARL, T. ; FLOCKE, F. ; APEL, E. ; RIEMER, D. D. ; PALMER, P. I. ; BARKLEY, M.: Global atmospheric budget of acetaldehyde: 3-D model analysis and constraints from in-situ and satellite observations. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), April, Nr. 7, 3405–3425. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-3405-2010>. – ISSN 1680–7324
- [Molina et al. 2010] MOLINA, L. T. ; MADRONICH, S. ; GAFFNEY, J. S. ; APEL, E. ; DE FOY, B. ; FAST, J. ; FERRARE, R. ; HERNDON, S. ; JIMENEZ, J. L. ; LAMB, B. ; OSORNIO-VARGAS, A. R. ; RUSSELL, P. ; SCHAUER, J. J. ; STEVENS, P. S. ; VOLKAMER, R. ; ZAVALA, M.: An overview of the MILAGRO 2006 Campaign: Mexico City emissions and their transport and transformation. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 10 (2010), Nr. 18, S. 8697–8760. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-8697-2010>. – ISSN 16807316
- [Molina und Molina 2004] MOLINA, Mario J. ; MOLINA, Luisa T.: Megacities and atmospheric pollution. In: *Journal of the Air and Waste Management Association* 54 (2004), Nr. 6, S. 644–680. <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.2004.10470936>. – ISSN 21622906
- [Monks et al. 2009] MONKS, P. S. ; GRANIER, C. ; FUZZI, S. ; STOHL, A. ; WILLIAMS, M. L. ; AKIMOTO, H. ; AMANN, M. ; BAKLANOV, A. ; BALTENSPERGER, U. ; BEY, I. ; BLAKE, N. ; BLAKE, R. S. ; CARSLAW, K. ; COOPER, O. R. ; DENTENER, F. ; FOWLER, D. ; FRAGKOU, E. ; FROST, G. J. ; GENEROSO, S. ; GINOUX, P. ; GREWE, V. ; GUENTHER, A. ; HANSSON, H. C. ; HENNE, S. ; HJORTH, J. ; HOFZUMAHAUS, A. ; HUNTRIESER, H. ; ISAKSEN, I. S. A. ; JENKIN, M. E. ; KAISER, J. ; KANAKIDOU, M. ; KLIMONT, Z. ; KULMALA, M. ; LAJ, P. ; LAWRENCE, M. G. ; LEE, J. D. ; LIOUSSE, C. ; MAIONE, M. ; MCFIGGANS, G. ; METZGER, A. ; MIEVILLE, A. ; MOUSSIOPOULOS, N. ; ORLANDO, J. J. ; O'DOWD, C. D. ; PALMER, P. I. ; PARRISH, D. D. ; PETZOLD, A. ; PLATT, U. ; PÖSCHL, U. ; PRÉVÔT, A. S. H. ; REEVES, C. E. ; REIMANN, S. ; RUDICH, Y. ; SELLEGRI, K. ; STEINBRECHER, R. ; SIMPSON, D. ; BRINK, H. ten ; THELOKE, J. ; WERF, G. R. d. ; VAUTARD, R. ; VESTRENG, V. ; VLACHOKOSTAS, Ch. ; GLASOW, R. von: Atmospheric composition change – global and regional air quality. In: *Atmospheric Environment* 43 (2009), Oktober, Nr. 33, 5268–5350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>. – ISSN 1352–2310

- [Montzka et al. 1993] MONTZKA, S. A. ; TRAINER, M. ; GOLDAN, P. D. ; KUSTER, W. C. ; FEHSENFELD, F. C.: Isoprene and its oxidation products, methyl vinyl ketone and methacrolein, in the rural troposphere. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 98 (1993), Januar, Nr. D1, 1101–1111. <http://dx.doi.org/10.1029/92JD02382>. – ISSN 01480227
- [Mukherjee und Agrawal 2017] MUKHERJEE, Arideep ; AGRAWAL, Madhoolika: World air particulate matter: sources, distribution and health effects. In: *Environmental Chemistry Letters* 15 (2017), Juni, Nr. 2, 283–309. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-017-0611-9>. – ISSN 1610–3661
- [Müller et al. 2014] MÜLLER, M. ; MIKOVINY, T. ; FEIL, S. ; HAIDACHER, S. ; HANEL, G. ; HARTUNGEN, E. ; JORDAN, A. ; MÄRK, L. ; MUTSCHLECHNER, P. ; SCHOTTKOWSKY, R. ; SULZER, P. ; CRAWFORD, J. H. ; WISTHALER, A.: A compact PTR-ToF-MS instrument for airborne measurements of volatile organic compounds at high spatiotemporal resolution. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 7 (2014), Nr. 11, S. 3763–3772. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-7-3763-2014>. – ISSN 18678548. – ISBN: 1867-8548
- [Nau 2008] NAU, Rainer: Weiterentwicklung eines flugzeuggetragenen CIMS-Instruments; Spurengasmessungen in der Atmosphäre und in einem Blitzlabor. (2008)
- [Newland et al. 2021] NEWLAND, Mike J. ; BRYANT, Daniel J. ; DUNMORE, Rachel E. ; BANNAN, Thomas J. ; ACTON, W. Joe F. ; LANGFORD, Ben ; HOPKINS, James R. ; SQUIRES, Freya A. ; DIXON, William ; DRYSDALE, William S. ; IVATT, Peter D. ; EVANS, Mathew J. ; EDWARDS, Peter M. ; WHALLEY, Lisa K. ; HEARD, Dwayne E. ; SLATER, Eloise J. ; WOODWARD-MASSEY, Robert ; YE, Chunxiang ; MEHRA, Archit ; WORRALL, Stephen D. ; BACAK, Asan ; COE, Hugh ; PERCIVAL, Carl J. ; HEWITT, C. N. ; LEE, James D. ; CUI, Tianqu ; SURRATT, Jason D. ; WANG, Xinming ; LEWIS, Alastair C. ; RICKARD, Andrew R. ; HAMILTON, Jacqueline F.: Low-NO atmospheric oxidation pathways in a polluted megacity. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 21 (2021), Februar, Nr. 3, 1613–1625. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-21-1613-2021>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Nie et al. 2022] NIE, Wei ; YAN, Chao ; HUANG, Dan D. ; WANG, Zhe ; LIU, Yuliang ; QIAO, Xiaohui ; GUO, Yishuo ; TIAN, Linhui ; ZHENG, Penggang ; XU, Zhengning ; LI, Yuanyuan ; XU, Zheng ; QI, Ximeng ; SUN, Peng ; WANG, Jiaping ; ZHENG, Feixue ; LI, Xiaoxiao ; YIN, Rujing ; DALLENBACH, Kaspar R. ; BIANCHI, Federico ; PETÄJÄ, Tuukka ; ZHANG, Yanjun ; WANG, Mingyi ; SCHERVISH, Meredith ; WANG, Sainan ; QIAO, Liping ; WANG, Qian ; ZHOU, Min ; WANG, Hongli ; YU, Chuan ; YAO, Dawen ; GUO, Hai ; YE, Penglin ; LEE, Shuncheng ; LI, Yong J. ; LIU, Yongchun ; CHI, Xuguang ; KERMINEN, Veli-Matti ; EHN, Mikael ; DONAHUE, Neil M. ; WANG, Tao ; HUANG, Cheng ; KULMALA, Markku ; WORSNOP, Douglas ; JIANG, Jingkun ; DING, Aijun: Secondary organic aerosol formed by condensing anthropogenic vapours over China’s megacities. In: *Nature Geoscience* 15 (2022), April, Nr. 4, 255–261. <http://dx.doi.org/10.1038/s41561-022-00922-5>. – ISSN 1752–0908. – Number: 4
Publisher: Nature Publishing Group
- [NIST Chemistry WebBook 2022] NIST CHEMISTRY WEBBOOK: Experimental Proton Affinities. (2022). <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.18434/T4D303>

- [Northway et al. 2004] NORTHWAY, M. J. ; DE GOUW, J. A. ; FAHEY, D. W. ; GAO, R. S. ; WARNEKE, C. ; ROBERTS, J. M. ; FLOCKE, F.: Evaluation of the role of heterogeneous oxidation of alkenes in the detection of atmospheric acetaldehyde. In: *Atmospheric Environment* 38 (2004), Nr. 35, S. 6017–6028. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.06.039>. – ISSN 13522310. – ISBN: 1352-2310
- [Nowack et al. 2015] NOWACK, P. J. ; ABRAHAM, N. L. ; MAYCOCK, A. C. ; BRAESICKE, P. ; PYLE, J. A.: Troposphere-Stratosphere Coupled Chemistry-Climate Interactions: From Global Warming Projections to Air Quality. 2015 (2015), Dezember, A42F–03. <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2015AGUFM.A42F..03N>. – Conference Name: AGU Fall Meeting Abstracts ADS Bibcode: 2015AGUFM.A42F..03N
- [Nuvolone et al. 2018] NUVOLONE, Daniela ; PETRI, Davide ; VOLLER, Fabio: The effects of ozone on human health. In: *Environmental Science and Pollution Research* 25 (2018), März, Nr. 9, 8074–8088. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-017-9239-3>. – ISSN 1614–7499
- [Odum et al. 1997] ODUM, J. R. ; JUNGKAMP, T. P. W. ; GRIFFIN, R. J. ; FLAGAN, R. C. ; SEINFELD, J. H.: The Atmospheric Aerosol-Forming Potential of Whole Gasoline Vapor. In: *Science* 276 (1997), April, Nr. 5309, 96–99. <http://dx.doi.org/10.1126/science.276.5309.96>. – Publisher: American Association for the Advancement of Science
- [Palmer 2008] PALMER, Paul I.: Quantifying sources and sinks of trace gases using spaceborne measurements: current and future science. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366 (2008), Oktober, Nr. 1885, 4509–4528. <http://dx.doi.org/10.1098/rsta.2008.0176>. – Publisher: Royal Society
- [Palmer et al. 2003] PALMER, Paul I. ; JACOB, Daniel J. ; FIORE, Arlene M. ; MARTIN, Randall V. ; CHANCE, Kelly ; KUROSU, Thomas P.: Mapping isoprene emissions over North America using formaldehyde column observations from space. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108 (2003), Nr. D6. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD002153>. – ISSN 2156–2202. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2002JD002153>
- [Parrish et al. 2012] PARRISH, D. D. ; RYERSON, T. B. ; MELLQVIST, J. ; JOHANSSON, J. ; FRIED, A. ; RICHTER, D. ; WALEGA, J. G. ; WASHENFELDER, R. A. ; GOUW, J. A. ; PEISCHL, J. ; AIKIN, K. C. ; MCKEEN, S. A. ; FROST, G. J. ; FEHSENFELD, F. C. ; HERNDON, S. C.: Primary and secondary sources of formaldehyde in urban atmospheres: Houston Texas region. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 12 (2012), April, Nr. 7, 3273–3288. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-3273-2012>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Paz et al. 2015] PAZ, Shlomit ; GOLDSTEIN, Pavel ; KORDOVA-BIEZUNER, Levana ; ADLER, Lea: Differences in benzene patterns among traffic and industrial areas and a prediction model for benzene rates based on NO_x values. In: *Water, Air, and Soil Pollution* 226 (2015), Nr. 5. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-015-2406-6>. – ISSN 15732932

- [Pfeiffer Vacuum 2023] PFEIFFER VACCUM: *Operating Instructions QMG 422 Analyzers*. <https://www.fe.infn.it/~barion/docs/QMA/QMG700/Analyzer.pdf>. Version: 2023
- [Pisso et al. 2019] PISSO, Ignacio ; SOLLUM, Espen ; GRYPHE, Henrik ; KRISTIANSEN, Nina I. ; CASSIANI, Massimo ; ECKHARDT, Sabine ; ARNOLD, Delia ; MORTON, Don ; THOMPSON, Rona L. ; GROOT ZWAFTINK, Christine D. ; EVANGELIOU, Nikolaos ; SODEMANN, Harald ; HAIMBERGER, Leopold ; HENNE, Stephan ; BRUNNER, Dominik ; BURKHART, John F. ; FOUILLOUX, Anne ; BRIOUDE, Jerome ; PHILIPP, Anne ; SEIBERT, Petra ; STOHL, Andreas: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 10.4. In: *Geoscientific Model Development* 12 (2019), Dezember, Nr. 12, 4955–4997. <http://dx.doi.org/10.5194/gmd-12-4955-2019>. – ISSN 1991–959X. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Preunkert et al. 2008] PREUNKERT, Susanne ; JOURDAIN, Bruno ; LEGRAND, Michel ; UDISTI, Roberto ; BECAGLI, Silvia ; CERRI, Omar: Seasonality of sulfur species (dimethyl sulfide, sulfate, and methanesulfonate) in Antarctica: Inland versus coastal regions. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113 (2008), Nr. D15. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JD009937>. – ISSN 2156–2202. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2008JD009937>
- [Pye et al. 2021] PYE, Havalala O. T. ; WARD-CAVINESS, Cavin K. ; MURPHY, Ben N. ; APPEL, K. W. ; SELTZER, Karl M.: Secondary organic aerosol association with cardiorespiratory disease mortality in the United States. In: *Nature Communications* 12 (2021), Dezember, Nr. 1, 7215. <http://dx.doi.org/10.1038/s41467-021-27484-1>. – ISSN 2041–1723. – Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group
- [Ramanathan 1980] RAMANATHAN, V.: Climatic Effects of Anthropogenic Trace Gases. Version: 1980. In: BACH, W. (Hrsg.) ; PANKRATH, J. (Hrsg.) ; WILLIAMS, J. (Hrsg.): *Interactions of Energy and Climate: Proceedings of an International Workshop held in Münster, Germany, March 3–6, 1980*. Dordrecht : Springer Netherlands, 1980. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-9111-8_14. – ISBN 978–94–009–9111–8, 269–280
- [Re3data.Org 2014] RE3DATA.ORG: ECCAD - the GEIA database. (2014). <http://dx.doi.org/10.17616/R35324>. – Publisher: re3data.org - Registry of Research Data Repositories
- [Ren et al. 2015] REN, Y. ; BAUMANN, R. ; SCHLAGER, H.: An airborne perfluorocarbon tracer system and its first application for a Lagrangian experiment. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 8 (2015), Nr. 1, S. 69–80. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-8-69-2015>. – ISSN 18678548
- [Reuters 2015] REUTERS: *China beschließt Maßnahmen gegen Luftverschmutzung*. <https://www.reuters.com/article/china-umwelt-idDEKBN0TT1C220151210>. Version: 2015
- [Rodwin und Gusmano 2002] RODWIN, Victor G. ; GUSMANO, Michael K.: The world cities project: Rationale, organization, and design for comparison of megacity health systems. In: *Journal of Urban Health* 79 (2002), Dezember, Nr. 4, 445–463. <http://dx.doi.org/10.1093/jurban/79.4.445>. – ISSN 1468–2869

- [Ruuskanen et al. 2009] RUUSKANEN, T. M. ; TAIPALE, R. ; RINNE, J. ; KAJOS, M. K. ; HAKOLA, H.: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS: annual cycle at a boreal forest site. In: *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 9 (2009), Nr. 1, S. 81–134. <http://dx.doi.org/10.5194/acpd-9-81-2009>. – ISSN 1680–7375
- [Sahu 2012] SAHU, L. K.: Volatile organic compounds and their measurements in the troposphere. In: *Current Science* 102 (2012), Nr. 12, S. 1645–1649. – ISSN 00113891
- [Sahu et al. 2020] SAHU, L. K. ; TRIPATHI, Nidhi ; YADAV, Ravi: Observations of Trace Gases in the Earth’s Lower Atmosphere: Instrumentation and Platform. In: *Current Science* 118 (2020), Juni, Nr. 12, 1893. <http://dx.doi.org/10.18520/cs/v118/i12/1893-1902>. – ISSN 0011–3891
- [Sassi et al. 2021] SASSI, Guido ; KHAN, Bilal A. ; LECUNA, Maricarmen: Reproducibility of the quantification of reversible wall interactions in VOC sampling lines. In: *Atmosphere* 12 (2021), Nr. 2. <http://dx.doi.org/10.3390/atmos12020280>. – ISSN 20734433
- [Savitzky und Golay 1964] SAVITZKY, Abraham. ; GOLAY, M. J. E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), Juli, Nr. 8, 1627–1639. <http://dx.doi.org/10.1021/ac60214a047>. – ISSN 0003–2700
- [Schlager 2019] SCHLAGER, Hans: Transport and Transformation of Trace Species emitted from Major Population Centers in Europe and East Asia - Results of the EMeRGe Tracer Experiments. In: *27th International Union of Geodesy and Geophysics (IUGG) General Assembly, IAMAS session: Air Quality in the Changing Anthropocene, 2019*
- [Schripp et al. 2014] SCHRIPP, T. ; ETIENNE, S. ; FAUCK, C. ; FUHRMANN, F. ; MÄRK, L. ; SALTHAMMER, T.: Application of proton-transfer-reaction-mass-spectrometry for Indoor Air Quality research. In: *Indoor Air* 24 (2014), Nr. 2, 178–189. <http://dx.doi.org/10.1111/ina.12061>. – ISSN 1600–0668. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/ina.12061>
- [Schripp et al. 2010] SCHRIPP, Tobias ; FAUCK, Christian ; SALTHAMMER, Tunga: Interferences in the determination of formaldehyde via PTR-MS: What do we learn from m/z 31? In: *International Journal of Mass Spectrometry* 289 (2010), Nr. 2-3, S. 170–172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2009.11.001>. – ISSN 13873806
- [Schultz et al. 2015] SCHULTZ, Martin G. ; AKIMOTO, Hajime ; BOTTENHEIM, Jan ; BUCHMANN, Brigitte ; GALBALLY, Ian E. ; GILGE, Stefan ; HELMIG, Detlev ; KOIDE, Hiroshi ; LEWIS, Alastair C. ; NOVELLI, Paul C. ; PLASS-DÜLMER, Christian ; RYERSON, Thomas B. ; STEINBACHER, Martin ; STEINBRECHER, Rainer ; TARASOVA, Oksana ; TØRSETH, Kjetil ; THOURET, Valerie ; ZELLWEGER, Christoph: The Global Atmosphere Watch reactive gases measurement network. In: *Elementa: Science of the Anthropocene* 3 (2015), Oktober, 000067. <http://dx.doi.org/10.12952/journal.elementa.000067>. – ISSN 2325–1026
- [Schulz et al. 2018] SCHULZ, Christiane ; SCHNEIDER, Johannes ; AMORIM HOLANDA, Bruna ; APPEL, Oliver ; COSTA, Anja ; DE SÁ, Suzane S. ; DREILING, Volker ;

- FÜTTERER, Daniel ; JURKAT-WITSCHAS, Tina ; KLIMACH, Thomas ; KNOTE, Christoph ; KRÄMER, Martina ; MARTIN, Scot T. ; MERTES, Stephan ; PÖHLKER, Mira L. ; SAUER, Daniel ; VOIGT, Christiane ; WALSER, Adrian ; WEINZIERL, Bernadett ; ZIEREIS, Helmut ; ZÖGER, Martin ; ANDREAE, Meinrat O. ; ARTAXO, Paulo ; MACHADO, Luiz A. ; PÖSCHL, Ulrich ; WENDISCH, Manfred ; BORRMANN, Stephan: Aircraft-based observations of isoprene-epoxydiol-derived secondary organic aerosol (IEPOX-SOA) in the tropical upper troposphere over the Amazon region. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 18 (2018), Nr. 20, S. 14979–15001. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-18-14979-2018>. – ISSN 16807324
- [Schumann 2021] SCHUMANN, Ulrich: Measurement and model data comparisons for the HALO-FAAM formation flight during EMERGe on 17 July 2017. (2021). <http://dx.doi.org/10.5281/zenodo.4427965>
- [Seidel et al. 2012] SEIDEL, Dian J. ; ZHANG, Yehui ; BELJAARS, Anton ; GOLAZ, Jean C. ; JACOBSON, Andrew R. ; MEDEIROS, Brian: Climatology of the planetary boundary layer over the continental United States and Europe. In: *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 117 (2012), Nr. 17, S. 1–15. <http://dx.doi.org/10.1029/2012JD018143>. – ISSN 01480227
- [Seinfeld und Pandis 2016] SEINFELD, John H. ; PANDIS, Spyros N.: *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons, 2016. – ISBN 978-1-119-22116-6. – Google-Books-ID: MfHbCwAAQBAJ
- [Shen et al. 2014] SHEN, Chengyin ; NIU, Wenqi ; HUANG, Chaoqun ; XIA, Lei ; LU, Yan ; WANG, Shaolin ; WANG, Hongzhi ; JIANG, Haihe ; CHU, Yannan: Proton-extraction-reaction mass spectrometry (PER-MS) for monitoring organic and inorganic compounds. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 371 (2014), Oktober, 36–41. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2014.07.031>. – ISSN 13873806
- [Shen et al. 2013] SHEN, Xiaoli ; ZHAO, Yue ; CHEN, Zhongming ; HUANG, Dao: Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere. In: *Atmospheric Environment* 68 (2013), April, 297–314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.11.027>. – ISSN 13522310
- [Shrivastava et al. 2017] SHRIVASTAVA, Manish ; CAPP, Christopher D. ; FAN, Jiwen ; GOLDSTEIN, Allen H. ; GUENTHER, Alex B. ; JIMENEZ, Jose L. ; KUANG, Chongai ; LASKIN, Alexander ; MARTIN, Scot T. ; NG, Nga L. ; PETAJA, Tuukka ; PIERCE, Jeffrey R. ; RASCH, Philip J. ; ROLDIN, Pontus ; SEINFELD, John H. ; SHILLING, John ; SMITH, James N. ; THORNTON, Joel A. ; VOLKAMER, Rainer ; WANG, Jian ; WORSNOP, Douglas R. ; ZAVERI, Rahul A. ; ZELENYUK, Alla ; ZHANG, Qi: Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing. In: *Reviews of Geophysics* 55 (2017), Nr. 2, 509–559. <http://dx.doi.org/10.1002/2016RG000540>. – ISSN 1944-9208. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2016RG000540>
- [Shupe et al. 2022] SHUPE, Matthew D. ; REX, Markus ; BLOMQUIST, Byron ; PERSSON, P. Ola G. ; SCHMALE, Julia ; UTTAL, Taneil ; ALTHAUSEN, Dietrich ; ANGOT, H el ene ; ARCHER, Stephen ; BARITEAU, Ludovic ; BECK, Ivo ; BILBERRY, John ; BUCCI, Silvia ; BUCK, Clifton ; BOYER, Matt ; BRASSEUR, Zo e ; BROOKS, Ian M. ; CALMER,

- Radiance ; CASSANO, John ; CASTRO, Vagner ; CHU, David ; COSTA, David ; COX, Christopher J. ; CREAMEAN, Jessie ; CREWELL, Susanne ; DAHLKE, Sandro ; DAMM, Ellen ; BOER, Gijs de ; DECKELMANN, Holger ; DETHLOFF, Klaus ; DÜTSCH, Marina ; EBELL, Kerstin ; EHRLICH, André ; ELLIS, Jody ; ENGELMANN, Ronny ; FONG, Allison A. ; FREY, Markus M. ; GALLAGHER, Michael R. ; GANZEVELD, Laurens ; GRADINGER, Rolf ; GRAESER, Jürgen ; GREENAMYER, Vernon ; GRIESCHE, Hannes ; GRIFFITHS, Steele ; HAMILTON, Jonathan ; HEINEMANN, Günther ; HELMIG, Detlev ; HERBER, Andreas ; HEUZÉ, Céline ; HOFER, Julian ; HOUCHENS, Todd ; HOWARD, Dean ; INOUE, Jun ; JACOBI, Hans-Werner ; JAISER, Ralf ; JOKINEN, Tuija ; JOURDAN, Olivier ; JOZEF, Gina ; KING, Wessley ; KIRCHGAESSNER, Amelie ; KLINGEBIEL, Marcus ; KRASSOVSKI, Misha ; KRUMPEN, Thomas ; LAMPERT, Astrid ; LANDING, William ; LAURILA, Tiia ; LAWRENCE, Dale ; LONARDI, Michael ; LOOSE, Brice ; LÜPKES, Christof ; MAAHN, Maximilian ; MACKE, Andreas ; MASLOWSKI, Wieslaw ; MARSAY, Christopher ; MATURILLI, Marion ; MECH, Mario ; MORRIS, Sara ; MOSER, Manuel ; NICOLAUS, Marcel ; ORTEGA, Paul ; OSBORN, Jackson ; PÄTZOLD, Falk ; PEROVICH, Donald K. ; PETÄJÄ, Tuukka ; PILZ, Christian ; PIRAZZINI, Roberta ; POSMAN, Kevin ; POWERS, Heath ; PRATT, Kerri A. ; PREUSSER, Andreas ; QUÉLÉVER, Lauriane ; RADENZ, Martin ; RABE, Benjamin ; RINKE, Annette ; SACHS, Torsten ; SCHULZ, Alexander ; SIEBERT, Holger ; SILVA, Tercio ; SOLOMON, Amy ; SOMMERFELD, Anja ; SPREEN, Gunnar ; STEPHENS, Mark ; STOHL, Andreas ; SVENSSON, Gunilla ; UIN, Janek ; VIEGAS, Juarez ; VOIGT, Christiane ; GATHEN, Peter von d. ; WEHNER, Birgit ; WELKER, Jeffrey M. ; WENDISCH, Manfred ; WERNER, Martin ; XIE, ZhouQing ; YUE, Fange: Overview of the MOSAiC expedition: Atmosphere. In: *Elementa: Science of the Anthropocene* 10 (2022), Februar, Nr. 1, 00060. <http://dx.doi.org/10.1525/elementa.2021.00060>. – ISSN 2325–1026
- [Simpson et al. 2020] SIMPSON, Isobel J. ; BLAKE, Donald R. ; BLAKE, Nicola J. ; MEINARDI, Simone ; BARLETTA, Barbara ; HUGHES, Stacey C. ; FLEMING, Lauren T. ; CRAWFORD, James H. ; DISKIN, Glenn S. ; EMMONS, Louisa K. ; FRIED, Alan ; GUO, Hai ; PETERSON, David A. ; WISTHALER, Armin ; WOO, Jung-Hun ; BARRÉ, Jerome ; GAUBERT, Benjamin ; KIM, Jinseok ; KIM, Michelle J. ; KIM, Younha ; KNOTE, Christoph ; MIKOVINY, Tomas ; PUSEDE, Sally E. ; SCHROEDER, Jason R. ; WANG, Yu ; WENBERG, Paul O. ; ZENG, Lewei: Characterization, sources and reactivity of volatile organic compounds (VOCs) in Seoul and surrounding regions during KORUS-AQ. In: *Elementa: Science of the Anthropocene* 8 (2020), August, 37. <http://dx.doi.org/10.1525/elementa.434>. – ISSN 2325–1026
- [Singh et al. 2000] SINGH, H. ; CHEN, Y ; TABAZADEH, A ; FUKUI, Y. ; BEY, I. ; YANTOSCA, R ; JACOB, D ; ARNOLD, F ; WOHLFROM, K ; ATLAS, E ; FLOCKE, F ; BLAKE, D. ; BLAKE, N ; HEIKES, B ; SNOW, J ; TALBOT, R ; GREGORY, G ; SACHSE, G ; VAY, S ; KONDO, Y: Distribution and fate of selected oxygenated organic species in the troposphere and lower stratosphere over the Atlantic. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 105 (2000), Februar, Nr. D3, 3795–3805. <http://dx.doi.org/10.1029/1999JD900779>. – ISSN 01480227
- [Singh 2003] SINGH, H. B.: In situ measurements of HCN and CH₃ CN over the Pacific Ocean: Sources, sinks, and budgets. In: *Journal of Geophysical Research* 108 (2003), Nr. D20, 8795. <http://dx.doi.org/10.1029/2002JD003006>. – ISSN 0148–0227

- [Singh 2004] SINGH, H B.: Analysis of the atmospheric distribution, sources, and sinks of oxygenated volatile organic chemicals based on measurements over the Pacific during TRACE-P. In: *Journal of Geophysical Research* 109 (2004), Nr. D15, D15S07. <http://dx.doi.org/10.1029/2003JD003883>. – ISSN 0148–0227
- [Sprung und Zahn 2003] SPRUNG, Detlev ; ZAHN, Andreas: Deploying a PTR-MS onboard passenger aircraft (Project CARIBIC) for on-line monitoring of volatile organic compounds in the UTLS. In: HANSEL, A. (Hrsg.) ; MÄRK, T. D. (Hrsg.): *Contributions to 1st International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications*, 2003, S. 25–28
- [Sprung und Zahn 2005] SPRUNG, Detlev ; ZAHN, Andreas: Development of a fully automated PTR-MS for measurements onboard a passenger aircraft (CARIBIC-Project). In: HANSEL, A. (Hrsg.) ; MÄRK, T. D. (Hrsg.): *Contributions to 2nd International Conference on Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry and its Applications*, 2005, S. 162–165
- [Stein et al. 2015] STEIN, A. F. ; DRAXLER, R. R. ; ROLPH, G. D. ; STUNDER, B. J. B. ; COHEN, M. D. ; NGAN, F.: NOAA’s HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 96 (2015), Dezember, Nr. 12, 2059–2077. <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>. – ISSN 0003–0007
- [Steinbacher et al. 2004] STEINBACHER, M. ; DOMMEN, J. ; AMMANN, C. ; SPIRIG, C. ; NEFTEL, A. ; PREVOT, A. S.: Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 239 (2004), Nr. 2-3, S. 117–128. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2004.07.015>. – ISSN 13873806. – ISBN: 1387-3806
- [Steiner et al. 2002] STEINER, Allison ; LUO, Chao ; HUANG, Yan ; CHAMEIDES, W. L.: Past and present-day biogenic volatile organic compound emissions in East Asia. In: *Atmospheric Environment* 36 (2002), Oktober, Nr. 31, 4895–4905. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00584-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00584-8). – ISSN 1352–2310
- [Stevenson et al. 2020] STEVENSON, David S. ; ZHAO, Alcide ; NAIK, Vaishali ; O’CONNOR, Fiona M. ; TILMES, Simone ; ZENG, Guang ; MURRAY, Lee T. ; COLLINS, William J. ; GRIFFITHS, Paul T. ; SHIM, Sungbo ; HOROWITZ, Larry W. ; SENTMAN, Lori T. ; EMMONS, Louisa: Trends in global tropospheric hydroxyl radical and methane lifetime since 1850 from AerChemMIP. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (2020), November, Nr. 21, 12905–12920. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-12905-2020>. – ISSN 1680–7316. – Publisher: Copernicus GmbH
- [Stohl et al. 2005] STOHL, A. ; FORSTER, C. ; FRANK, A. ; SEIBERT, P. ; WOTAWA, G.: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005), Nr. 9, S. 2461–2474. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-5-2461-2005>. – ISSN 16807316
- [Stohl und Seibert 1998] STOHL, A. ; SEIBERT, P.: Accuracy of trajectories as determined from the conservation of meteorological tracers. In: *Quarterly Journal of the Royal*

- Meteorological Society* 124 (1998), Juli, Nr. 549, 1465–1484. <http://dx.doi.org/10.1256/smsqj.54906>. – ISSN 1477870X
- [Stohl et al. 1995] STOHL, A. ; WOTAWA, G. ; SEIBERT, P. ; KROMP-KOLB, H.: Interpolation Errors in Wind Fields as a Function of Spatial and Temporal Resolution and Their Impact on Different Types of Kinematic Trajectories. In: *Journal of Applied Meteorology* 34 (1995), Oktober, Nr. 10, 2149–2165. [http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450\(1995\)034<2149:IEIWA>2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1175/1520-0450(1995)034<2149:IEIWA>2.0.CO;2). – ISSN 0894–8763
- [Stönnner et al. 2017] STÖNNER, Christof ; DERSTROFF, Bettina ; KLÜPFEL, Thomas ; CROWLEY, John N. ; WILLIAMS, Jonathan: Glyoxal measurement with a proton transfer reaction time of flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS): characterization and calibration. In: *Journal of Mass Spectrometry* 52 (2017), Januar, Nr. 1, 30–35. <http://dx.doi.org/10.1002/jms.3893>. – ISSN 10765174
- [Sulzer et al. 2012a] SULZER, Philipp ; EDTBAUER, Achim ; HARTUNGEN, Eugen ; JÜRSCHIK, Simone ; JORDAN, Alfons ; HANEL, Gernot ; FEIL, Stefan ; JAKSCH, Stefan ; MÄRK, Lukas ; MÄRK, Tilmann D.: From conventional proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) to universal trace gas analysis. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 321-322 (2012), Mai, 66–70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2012.05.003>. – ISSN 1387–3806
- [Sulzer et al. 2012b] SULZER, Philipp ; JÜRSCHIK, Simone ; AGARWAL, Bishu ; KASSEBACHER, Thomas ; HARTUNGEN, Eugen ; EDTBAUER, Achim ; PETERSSON, Fredrik ; WARMER, Johannes ; HOLL, Gerhard ; PERRY, Dave ; OTHERS: Designer Drugs and Trace Explosives Detection with the Help of Very Recent Advancements in Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS). In: *Future Security*, 2012, S. 366–375
- [Swagelok 2017] SWAGELOK: *Katalog Filter: Serien FW, F und TF*. <https://www.swagelok.com/downloads/webcatalogs/de/ms-01-92.pdf>. Version: 2017
- [Taipale et al. 2008] TAIPALE, R. ; RUUSKANEN, T. M. ; RINNE, J. ; KAJOS, M. K. ; HAKOLA, H. ; POHJA, T. ; KULMALA, M.: Technical Note: Quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS – measurement, calibration, and volume mixing ratio calculation methods. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 8 (2008), November, Nr. 22, 6681–6698. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-8-6681-2008>. – ISSN 1680–7324
- [Thornberry et al. 2009] THORNBERRY, Troy ; MURPHY, Daniel M. ; THOMSON, David S. ; GOUW, Joost de ; WARNEKE, Carsten ; BATES, Timothy S. ; QUINN, Patricia K. ; COFFMAN, Derek: Measurement of Aerosol Organic Compounds Using a Novel Collection/Thermal-Desorption PTR-ITMS Instrument. In: *Aerosol Science and Technology* 43 (2009), April, Nr. 5, 486–501. <http://dx.doi.org/10.1080/02786820902763132>. – ISSN 0278–6826. – Publisher: Taylor & Francis _eprint: <https://doi.org/10.1080/02786820902763132>
- [Thunis et al. 2009] THUNIS, P. ; TRIACCHINI, G. ; WHITE, L. ; MAFFEIS, G. ; VOLTA, M.: Air pollution and emission reductions over the Po-valley: Air quality modelling and

- integrated assessment. In: *18th World IMACS Congress and MODSIM 2009 - International Congress on Modelling and Simulation: Interfacing Modelling and Simulation with Mathematical and Computational Sciences, Proceedings* (2009), Nr. July, S. 2335–2341. – ISBN: 9780975840078
- [Tie et al. 2003] TIE, Xuexi ; GUENTHER, Alex ; HOLLAND, Elisabeth: Biogenic methanol and its impacts on tropospheric oxidants. In: *Geophysical Research Letters* 30 (2003), September, Nr. 17, n/a–n/a. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL017167>. – ISSN 00948276
- [TOFWERK 2023] TOFWERK: *Vocus CI-TOF*. <https://www.tofwerk.com/wp-content/uploads/2021/11/Vocus-Product-Brochure-WEB.pdf>. Version: 2023
- [Tsigaridis und Kanakidou 2018] TSIGARIDIS, Kostas ; KANAKIDOU, Maria: The Present and Future of Secondary Organic Aerosol Direct Forcing on Climate. In: *Current Climate Change Reports* 4 (2018), Juni, Nr. 2, 84–98. <http://dx.doi.org/10.1007/s40641-018-0092-3>. – ISSN 2198–6061
- [Tzortziou et al. 2023] TZORTZIOU, Maria ; LOUGHNER, Christopher P. ; GOLDBERG, Daniel L. ; JUDD, Laura ; NAUTH, Dilchand ; KWONG, Charlotte F. ; LIN, Tong ; CEDE, Alexander ; ABUHASSAN, Nader: Intimately tracking NO₂ pollution over the New York City - Long Island Sound land-water continuum: An integration of shipboard, airborne, satellite observations, and models. In: *Science of The Total Environment* 897 (2023), November, 165144. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.165144>. – ISSN 0048–9697
- [United Nations 2019] UNITED NATIONS: *World Urbanization Prospects: The 2018 Revision (ST/ESA/SER.A/420)*. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2019. – ISBN 978–92–1–148319–2. – Publication Title: Demographic Research
- [United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division 2018] UNITED NATIONS, DEPARTMENT OF ECONOMIC AND SOCIAL AFFAIRS, POPULATION DIVISION: The World’s Cities in 2018. In: *The World’s Cities in 2018—Data Booklet (ST/ESA/SER.A/417)* (2018), S. 34. – ISBN: ISBN 978-92-1-151549-7
- [U.S. Energy Information Administration 2021] U.S. ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION: International Energy Outlook 2021. Version: 2021. https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IE02021_Narrative.pdf. 2021. – Forschungsbericht
- [Vettikkat et al. 2020] VETTIKKAT, Lejish ; SINHA, Vinayak ; DATTA, Savita ; KUMAR, Ashish ; HAKKIM, Haseeb ; YADAV, Priya ; SINHA, Baerbel: Significant emissions of dimethyl sulfide and monoterpenes by big-leaf mahogany trees: discovery of a missing dimethyl sulfide source to the atmospheric environment. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 20 (2020), Januar, Nr. 1, 375–389. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-375-2020>. – ISSN 1680–7324
- [Vlasenko et al. 2010] VLASENKO, A. ; MACDONALD, A. M. ; SJOSTEDT, S. J. ; ABBATT, J. P.: Formaldehyde measurements by Proton transfer reaction - Mass spectrometry (PTR-MS): Correction for humidity effects. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 3

- (2010), Nr. 4, S. 1055–1062. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-3-1055-2010>. – ISSN 18671381
- [Volz-Thomas et al. 2002] VOLZ-THOMAS, A ; XUEREF, I ; SCHMITT, R: An automatic gas chromatograph and calibration system for ambient measurements of PAN and PPN. In: *ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH* (2002), S. 72–76. – ISSN 0944–1344
- [Wang et al. 2022a] WANG, Na ; SHI, Mali ; WU, Shengmin ; GUO, Xinyan ; ZHANG, Xiaohui ; NI, Ni ; SHA, Sha ; ZHANG, Houhu: Study on Volatile Organic Compound (VOC) Emission Control and Reduction Potential in the Pesticide Industry in China. In: *Atmosphere* 13 (2022), August, Nr. 8, 1241. <http://dx.doi.org/10.3390/atmos13081241>. – ISSN 2073–4433. – Number: 8 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute
- [Wang et al. 2022b] WANG, Ruipeng ; WANG, Xiaoqi ; CHENG, Shuiyuan ; ZHU, Jiaxian ; ZHANG, Xinyu ; CHENG, Long ; WANG, Kai: Determining an optimal control strategy for anthropogenic VOC emissions in China based on source emissions and reactivity. In: *Journal of Environmental Sciences* (2022), November. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jes.2022.10.034>. – ISSN 1001–0742
- [Wang et al. 1998] WANG, Yuhang ; JACOB, Daniel J. ; LOGAN, Jennifer A.: Global simulation of tropospheric O₃-NO_x-hydrocarbon chemistry: 3. Origin of tropospheric ozone and effects of nonmethane hydrocarbons. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 103 (1998), Nr. D9, 10757–10767. <http://dx.doi.org/10.1029/98JD00156>. – ISSN 2156–2202. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/98JD00156>
- [Warneke et al. 2001a] WARNEKE, C. ; HOLZINGER, R. ; HANSEL, A. ; JORDAN, A. ; LINDINGER, W. ; PÖSCHL, U. ; WILLIAMS, J. ; HOOR, P. ; FISCHER, H. ; CRUTZEN, P. J. ; SCHEEREN, H. A. ; LELIEVELD, J.: Isoprene and its oxidation products methyl vinyl ketone, methacrolein, and isoprene related peroxides measured online over the tropical rain forest of Surinam in March 1998. In: *Journal of Atmospheric Chemistry* 38 (2001), Nr. 2, S. 167–185. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1006326802432>. – ISSN 01677764
- [Warneke et al. 2007] WARNEKE, C. ; MCKEEN, S. A. ; GOUW, J. A. ; GOLDAN, P. D. ; KUSTER, W. C. ; HOLLOWAY, J. S. ; WILLIAMS, E. J. ; LERNER, B. M. ; PARRISH, D. D. ; TRAINER, M. ; FEHSENFELD, F. C. ; KATO, S. ; ATLAS, E. L. ; BAKER, A. ; BLAKE, D. R.: Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112 (2007), Mai, Nr. D10. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007930>. – ISSN 01480227
- [Warneke et al. 2001b] WARNEKE, C. ; VAN DER VEEN, C. ; LUXEMBOURG, S. ; DE GOUW, J. A. ; KOK, A.: Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: Calibration, humidity dependence, and field intercomparison. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 207 (2001), Nr. 3, S. 167–182. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806\(01\)00366-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(01)00366-9). – ISSN 13873806. – ISBN: 1387-3806

- [Warneke et al. 2011] WARNEKE, C. ; VERES, P. ; HOLLOWAY, J. S. ; STUTZ, J. ; TSAI, C. ; ALVAREZ, S. ; RAPPENGLUECK, B. ; FEHSENFELD, F. C. ; GRAUS, M. ; GILMAN, J. B. ; GOUW, J. A.: Airborne formaldehyde measurements using PTR-MS: calibration, humidity dependence, inter-comparison and initial results. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 4 (2011), Oktober, Nr. 10, 2345–2358. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-4-2345-2011>. – ISSN 1867–8548
- [Warneke et al. 2013] WARNEKE, Carsten ; DE GOUW, Joost A. ; EDWARDS, Peter M. ; HOLLOWAY, John S. ; GILMAN, Jessica B. ; KUSTER, William C. ; GRAUS, Martin ; ATLAS, Elliot ; BLAKE, Don ; GENTNER, Drew R. ; GOLDSTEIN, Allen H. ; HARLEY, Robert A. ; ALVAREZ, Sergio ; RAPPENGLUECK, Bernhard ; TRAINER, Michael ; PARRISH, David D.: Photochemical aging of volatile organic compounds in the Los Angeles basin: Weekday-weekend effect. In: *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 118 (2013), Nr. 10, S. 5018–5028. <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50423>. – ISSN 21698996. – ISBN: 2169-8996
- [Warneke et al. 2003] WARNEKE, Carsten ; DE GOUW, Joost A. ; KUSTER, William C. ; GOLDAN, Paul D. ; FALL, Ray: Validation of atmospheric VOC measurements by proton-transfer-reaction mass spectrometry using a gas-chromatographic pre-separation method. In: *Environmental Science and Technology* 37 (2003), Nr. 11, S. 2494–2501. <http://dx.doi.org/10.1021/es026266i>. – ISSN 0013936X
- [Watson 2016] WATSON, Thomas B.: Proton Transfer Time-of-Flight Mass Spectrometer / DOE Office of Science Atmospheric Radiation Measurement (ARM) Program (United States). Version: März 2016. 2016. – Forschungsbericht. – Issue: March
- [Wendisch und Brenguier 2013] WENDISCH, Manfred (Hrsg.) ; BRENGUIER, Jean-Louis (Hrsg.): *Airborne Measurements for Environmental Research: Methods and Instruments*. 1. Wiley, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/9783527653218>. – ISBN 978–3–527–40996–9 978–3–527–65321–8
- [Wendisch et al. 2016] WENDISCH, Manfred ; POSCHL, Ulrich ; ANDREAE, Meinrat O. ; MACHADO, Luiz A. ; ALBRECHT, Rachel ; SCHLAGER, Hans ; ROSENFELD, Daniel ; MARTIN, Scot T. ; ABDELMONEM, Ahmed ; AFCHINE, Armin ; ARAUJO, Alessandro C. ; ARTAXO, Paulo ; AUFMHOFF, Heinfried ; BARBOSA, Henrique M. ; BORRMANN, Stephan ; BRAGA, Ramon ; BUCHHOLZ, Bernhard ; CECCHINI, Micael A. ; COSTA, Anja ; CURTIUS, Joachim ; DOLLNER, Maximilian ; DORF, Marcel ; DREILING, Volker ; EBERT, Volker ; EHRlich, Andre ; EWALD, Florian ; FISCH, Gilberto ; FIX, Andreas ; FRANK, Fabian ; FUTTERER, Daniel ; HECKL, Christopher ; HEIDELBERG, Fabian ; HUNEKE, Tilman ; JAKEL, Evelyn ; JARVINEN, Emma ; JURKAT, Tina ; KANTER, Sandra ; KASTNER, Udo ; KENNTNER, Mareike ; KESSELMEIER, Jurgen ; KLIMACH, Thomas ; KNECHT, Matthias ; KOHL, Rebecca ; KOLLING, Tobias ; KRAMER, Martina ; KRUGER, Mira ; KRISNA, Trismono C. ; LAVRIC, Jost V. ; LONGO, Karla ; MAHNKE, Christoph ; MANZI, Antonio O. ; MAYER, Bernhard ; MERTES, Stephan ; MINIKIN, Andreas ; MOLLEKER, Sergej ; MUNCH, Steffen ; NILLIUS, Bjorn ; PFEILSTICKER, Klaus ; POHLKER, Christopher ; ROIGER, Anke ; ROSE, Diana ; ROSENOW, Dagmar ; SAUER, Daniel ; SCHNAITER, Martin ; SCHNEIDER, Johannes ; SCHULZ, Christiane ; DE SOUZA, Rodrigo A. ; SPANU, Antonio ; STOCK, Paul ; VILA, Daniel ; VOIGT, Christiane ; WALSER, Adrian ; WALTER,

- David ; WEIGEL, Ralf ; WEINZIERL, Bernadett ; WERNER, Frank ; YAMASOE, Marcia A. ; ZIEREIS, Helmut ; ZINNER, Tobias ; ZOGER, Martin: Acridicon-chuva campaign: Studying tropical deep convective clouds and precipitation over amazonia using the New German research aircraft HALO. In: *Bulletin of the American Meteorological Society* 97 (2016), Nr. 10, S. 1885–1908. <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00255.1>. – ISSN 00030007
- [Williamson 1968] WILLIAMSON, J. H.: Least-squares fitting of a straight line. In: *Canadian Journal of Physics* 46 (1968), August, Nr. 16, 1845–1847. <http://dx.doi.org/10.1139/p68-523>. – ISSN 0008–4204
- [Wintel et al. 2013] WINTEL, J. ; HÖSEN, E. ; KOPPMANN, R. ; KREBSBACH, M. ; HOFZUMAHAUS, A. ; ROHRER, F.: Stable carbon isotope ratios of toluene in the boundary layer and the lower free troposphere. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 13 (2013), Nr. 21, S. 11059–11071. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-13-11059-2013>. – ISSN 16807316
- [Witte 2016] WITTE, Katrin: *EMeRGe Kabinenlayout*. http://www.iup.uni-bremen.de/emergerge/downloads/HALO_Cabin_Layout_EMeRGe_2016_10_20.pdf. Version: 2016
- [Wohl et al. 2020] WOHL, Charel ; BROWN, Ian ; KITIDIS, Vassilis ; JONES, Anna E. ; STURGES, William T. ; NIGHTINGALE, Philip D. ; YANG, Mingxi: Underway seawater and atmospheric measurements of volatile organic compounds in the Southern Ocean. In: *Biogeosciences* 17 (2020), Mai, Nr. 9, 2593–2619. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-17-2593-2020>. – ISSN 1726–4189
- [World Health Organization 2021] WORLD HEALTH ORGANIZATION: *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide*. World Health Organization, 2021
- [World Meteorological Organization 2023] WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION: *GAW Report, 281. Guidelines for Measurements of Non-Methane Hydrocarbons in the Troposphere (GAW 281)*. Geneva : WMO, 2023
- [Wright 2016] WRIGHT, Truman: Calibration Methodolgy for a Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer. (2016)
- [Wunch et al. 2009] WUNCH, D. ; WENBERG, P. O. ; TOON, G. C. ; KEPPEL-ALEKS, G. ; YAVIN, Y. G.: Emissions of greenhouse gases from a North American megacity. In: *Geophysical Research Letters* 36 (2009), Nr. 15. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GL039825>. – ISSN 1944–8007. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2009GL039825>
- [Wyche et al. 2005] WYCHE, Kevin P. ; BLAKE, Robert S. ; WILLIS, Kerry A. ; MONKS, Paul S. ; ELLIS, Andrew M.: Differentiation of isobaric compounds using chemical ionization reaction mass spectrometry. In: *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 19 (2005), Nr. 22, 3356–3362. <http://dx.doi.org/10.1002/rcm.2202>. – ISSN 1097–0231. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/rcm.2202>

- [Xia et al. 2018] XIA, Yan ; HUANG, Yi ; HU, Yongyun: On the Climate Impacts of Upper Tropospheric and Lower Stratospheric Ozone. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 123 (2018), Nr. 2, 730–739. <http://dx.doi.org/10.1002/2017JD027398>. – ISSN 2169–8996. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/2017JD027398>
- [York et al. 2004] YORK, Derek ; EVENSEN, Norman M. ; MARTÍNEZ, Margarita L. ; DE BASABE DELGADO, Jonás: Unified equations for the slope, intercept, and standard errors of the best straight line. In: *American Journal of Physics* 72 (2004), Nr. 3, S. 367–375. <http://dx.doi.org/10.1119/1.1632486>. – ISSN 0002–9505
- [Yu und Li 2021] YU, Zhujun ; LI, Ying: Marine volatile organic compounds and their impacts on marine aerosol—A review. In: *Science of The Total Environment* 768 (2021), Mai, 145054. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145054>. – ISSN 0048–9697
- [Yuan et al. 2017] YUAN, Bin ; KOSS, Abigail R. ; WARNEKE, Carsten ; COGGON, Matthew ; SEKIMOTO, Kanako ; DE GOUW, Joost A.: Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry: Applications in Atmospheric Sciences. In: *Chemical Reviews* 117 (2017), November, Nr. 21, 13187–13229. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00325>. – ISSN 15206890. – ISBN: 0009-2665
- [Yuan et al. 2010] YUAN, Bin ; LIU, Ying ; SHAO, Min ; LU, Sihua ; STREETS, David G.: Biomass Burning Contributions to Ambient VOCs Species at a Receptor Site in the Pearl River Delta (PRD), China. In: *Environmental Science & Technology* 44 (2010), Juni, Nr. 12, 4577–4582. <http://dx.doi.org/10.1021/es1003389>. – ISSN 0013–936X. – Publisher: American Chemical Society
- [Yáñez-Serrano et al. 2016] YÁÑEZ-SERRANO, A. M. ; NÖLSCHER, A. C. ; BOURTSOUKIDIS, E. ; DERSTROFF, B. ; ZANNONI, N. ; GROS, V. ; LANZA, M. ; BRITO, J. ; NOE, S. M. ; HOUSE, E. ; HEWITT, C. N. ; LANGFORD, B. ; NEMITZ, E. ; BEHRENDT, T. ; WILLIAMS, J. ; ARTAXO, P. ; ANDREAE, M. O. ; KESSELMEIER, J.: Atmospheric mixing ratios of methyl ethyl ketone (2-butanone) in tropical, boreal, temperate and marine environments. In: *Atmospheric Chemistry and Physics* 16 (2016), September, Nr. 17, 10965–10984. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-16-10965-2016>. – ISSN 1680–7324
- [Yáñez-Serrano et al. 2020] YÁÑEZ-SERRANO, Ana M. ; BOURTSOUKIDIS, Efstratios ; ALVES, Eliane G. ; BAUWENS, Maite ; STAVRAKOU, Trissevgeni ; LLUSIÀ, Joan ; FILELLA, Iolanda ; GUENTHER, Alex ; WILLIAMS, Jonathan ; ARTAXO, Paulo ; SINDELAROVA, Katerina ; DOUBALOVA, Jana ; KESSELMEIER, Jürgen ; PEÑUELAS, Josep: Amazonian biogenic volatile organic compounds under global change. In: *Global Change Biology* 26 (2020), Nr. 9, 4722–4751. <http://dx.doi.org/10.1111/gcb.15185>. – ISSN 1365–2486. – _eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/gcb.15185>
- [Zahn et al. 2012] ZAHN, A. ; WEPPNER, J. ; WIDMANN, H. ; SCHLOTE-HOLUBEK, K. ; BURGER, B. ; KÜHNER, T. ; FRANKE, H.: A fast and precise chemiluminescence ozone detector for eddy flux and airborne application. In: *Atmospheric Measurement Techniques* 5 (2012), Nr. 2, S. 363–375. <http://dx.doi.org/10.5194/amt-5-363-2012>. – ISSN 18671381. – ISBN: 1867-1381

- [Zhang et al. 2016] ZHANG, Yanggang ; WU, Dapeng ; YAN, Xiaohui ; DING, Kun ; GUAN, Yafeng: Integrated gas chromatography for ultrafast analysis of volatile organic compounds in air. In: *Talanta* 154 (2016), Juli, 548–554. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.04.004>. – ISSN 0039–9140
- [Zhao et al. 2020] ZHAO, Qiuyue ; BI, Jun ; LIU, Qian ; LING, Zhenghao ; SHEN, Guofeng ; CHEN, Feng ; QIAO, Yuezhen ; LI, Chunyan ; MA, Zongwei ; LING, Zhenhao: Sources of volatile organic compounds and policy implications for regional ozone pollution control in an urban location of Nanjing, East China. In: *Atmos. Chem. Phys* 20 (2020), S. 3905–3919. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-20-3905-2020>
- [Zhou et al. 2023] ZHOU, Beining ; GUO, Hai ; ZEREN, Yangzong ; WANG, Yu ; LYU, Xiaopu ; WANG, Boguang ; WANG, Hongli: An Observational Constraint of VOC Emissions for Air Quality Modeling Study in the Pearl River Delta Region. In: *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 128 (2023), Nr. 11, e2022JD038122. <http://dx.doi.org/10.1029/2022JD038122>. – ISSN 2169–8996. – eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/2022JD038122>
- [Zielinski et al. 2020] ZIELINSKI, Tymon ; BOLZACCHINI, Ezio ; CATALDI, Marco ; FERRERO, Luca ; GRASSL, Sandra ; HANSEN, Georg ; MATEOS, David ; MAZZOLA, Mauro ; NEUBER, Roland ; PAKSZYS, Paulina ; POSYNIK, Michal ; RITTER, Christoph ; SEVERI, Mirko ; SOBOLEWSKI, Piotr ; TRAVERSI, Rita ; VELASCO-MERINO, Christian: Study of chemical and optical properties of biomass burning aerosols during long-range transport events toward the arctic in summer 2017. In: *Atmosphere* 11 (2020), Nr. 1. <http://dx.doi.org/10.3390/ATMOS11010084>. – ISSN 20734433
- [Ziereis et al. 2004] ZIEREIS, H. ; MINIKIN, A. ; SCHLAGER, H. ; GAYET, J. F. ; AURIOL, F. ; STOCK, P. ; BAEHR, J. ; PETZOLD, A. ; SCHUMANN, U. ; WEINHEIMER, A. ; RIDLEY, B. ; STRÖM, J.: Uptake of reactive nitrogen on cirrus cloud particles during INCA. In: *Geophysical Research Letters* 31 (2004), Nr. 5, S. 10–13. <http://dx.doi.org/10.1029/2003gl018794>. – ISSN 00948276
- [Španěl und Smith 1999] ŠPANĚL, Patrik ; SMITH, David: Selected ion flow tube studies of the reactions of H₃O⁺, NO⁺, and O₂⁺ with several aromatic and aliphatic monosubstituted halocarbons. In: *International Journal of Mass Spectrometry* 189 (1999), August, Nr. 2-3, 213–223. [http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806\(99\)00103-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1387-3806(99)00103-7). – ISSN 13873806

Abkürzungsverzeichnis

ACTRIS	Aerosol, Clouds and Trace Gases Research Infrastructure
AENEAS	Atmospheric Nitrogen Oxides Measuring System
AMETYST	Aerosol Measurement System
AMS	Aerosol-Massenspektrometer
AMTEX	Atmospheric Tracer Experiment
AP	Anthropogen
BAHAMAS	HALO Basisinstrumentierung (engl. <i>Basic HALO Measurement and Sensor System</i>)
BB	Biomasseverbrennung (engl. <i>biomass burning</i>)
BC	Schwarzer Kohlenstoff (engl. <i>black carbon</i>)
BEN	Benzol
BIO	Biogen
BVOC	Biogenes VOC
CATS	Climate Compatible Air Transportation System
CCNC	Kondensationskeim-Zähler (engl. <i>cloud condensation nuclei counter</i>)
Chocolate	DFG-Projektname: Chemical composition and transformation of VOCs in the outflow of large population centers in Europe and Asia during EMeRGe
CI-ITMS	Chemische Ionisation - Ionenfallen-Massenspektrometer (engl. <i>Chemical Ionization – Ion Trap Mass Spectrometer</i>)
CRDS	Cavity-Ring-Down-Spektroskopie
C-ToF AMS	Compact time-of-flight AMS
DFG	Deutsche Forschungsgesellschaft
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
DMS	Dimethylsulfid

Abkürzungsverzeichnis

DNPH	Dinitrophenylhydrazin (Adsorbens für Aldehyde und Ketone)
DOAS	Differenzielle Optische Absorptionsspektroskopie
DWD	Deutscher Wetterdienst
EDGAR	Emissionsinventar für globale Atmosphärenwissenschaften (engl. <i>Emissions Database for Global Atmospheric Research</i>)
EMeRGe	HALO-Kampagne: Effect of Megacities on the transport and transformation of pollutants on the Regional to Global scales
Empa	Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt, Dübendorf, Schweiz
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit
ERA5	EZMW-Reanalyse Version 5
EZMW	Europäisches Zentrum für Mittelfristige Wettervorhersage
FAAM	Facility for Airborne Atmospheric Measurements
FAIRO	Fast Airborne Ozone instrument
FID	Flammenionisationsdetektor
FLEXTRA	FLEXibles TRAJektorienmodell
FZ Jülich	Forschungszentrum Jülich
FX	Flugexperimente, DLR, Oberpfaffenhofen
GAW	Global Atmosphere Watch
GC	Gaschromatograph
HAIDI	Heidelberg Airborne Imaging DOAS Instrument
HALO	High Altitude and Long Range Research Aircraft
HC	Kohlenwasserstoffe
HG	Hintergrund
HPB	Observatorium Hohenpeißenberg
HPLC-UV	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und UV-Detektion
IAGOS-CARIBIC	IAGOS - Civil Aircraft for the Regular Investigation of the Atmosphere Based on an Instrument Container
IAGOS-CORE	In-Service Aircraft for a Global Observing System, Kernsystem

IFU	Institut für Atmosphärische Umweltforschung, KIT, Garmisch-Partenkirchen
IMK	Institut für Meteorologie und Klimatologie, KIT, Karlsruhe
IMT	Institut Mines-Télécom, Lille, Frankreich
IPA	Institut für Physik der Atmosphäre, DLR, Oberpfaffenhofen
IRMS	Isotopenverhältnis-Massenspektrometrie
ISDR	Driftregion zwischen Ionenquelle und Reaktionskammer (engl. <i>ion source drift region</i>)
IT	Ionenfalle (engl. <i>ion trap</i>)
ITCZ	Innertropische Konvergenzzone
KF	Korrekturfaktor
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
LOD	Nachweisgrenze (engl. <i>limit of detection</i>)
LPG	Flüssiggas (engl. <i>Liquefied Petroleum Gas</i>)
MACR	Methacrolein
MBO	2-Methyl-3-Buten-2-ol
MEGAPOLI	Megacities: Emissions, urban, regional and Global Atmospheric POLLution and climate effects, and Integrated tools for assessment and mitigation, Baklanov et al. (2010)
MEK	Methylethylketon/Butanon
MFC	Massendurchflussregler (engl. <i>mass flow controller</i>)
MILAGRO	Megacity Initiative: Local And Global Research Observations Molina et al. (2010)
MIRAH	Measurements of stable carbon Isotope Ratios Aboard HALO
MPIC	Max-Planck-Institut für Chemie
MS	Massenspektrometer
MT	Monoterpene
MVK	Methylvinylketon
NA	Nicht angebbbar
NASA	National Aeronautics and Space Administration, Washington, USA

Abkürzungsverzeichnis

nIR	Nahes Infrarot
NIST	National Institute of Standards and Technology, Maryland, USA
NMHC	Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe (engl. <i>non-methane hydrocarbons</i>)
NMVOG	Nicht-Methan-VOC
NOAA	National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, USA
NPL	National Physical Laboratory, Großbritannien
OMO	HALO-Kampagne: Oxidation Mechanism Observations
OPC	Optischer Partikelzähler (engl. <i>optical particle counter</i>)
OVOC	Oxygeniertes VOC
PA	Protonenaffinität
PAN	Peroxyacetylnitrat
PEEK	Polyetheretherketon
PeRCA	Chemische Verstärkung des Peroxy-Radikals (engl. <i>Peroxy radical chemical amplification</i>)
PeRCEAS	Peroxy Radical Chemical Enhancement and Absorption Spectrometer
PERTRAS	Perfluorocarbon (PFC) Tracer Release, Analysis System
PFA	Perfluoralkoxy-Polymere
PFC	Perfluorcarbone
PID	Proportional-Integrierende-Differenzierende Regelung
PSAP	Rußpartikel-Absorptions-Photometer (engl. <i>Particle Soot Absorption Photometer</i>)
PTFE	Polytetrafluorethylen
PTR	Protonen-Transfer-Reaktion
PTR-MS	Protonen-Transfer-Reaktions-Massenspektrometer
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
RF	Radiofrequenzen
SbS	Seite an Seite (engl. <i>Side-by-Side</i>)
SEV	Sekundärelektronen-Vervielfacher
SLCF	Kurzlebige Klimatreiber (engl. <i>short-lived climate forcer</i>)

SOA	Sekundäre organische Aerosole
SOP	Standardisiertes Betriebsverfahren (engl. <i>standard operation procedures</i>)
SRI-MS	Umschaltbare-Reagenzionen-Massenspektrometrie (engl. <i>switchable-reagent-ion-MS</i>)
SVOC	Semi-flüchtige organische Verbindung
TD	Thermische Desorption
TGI	Spurengas-Einlass (engl. <i>Trace Gas Inlet</i>)
TMP	Turbomolekularpumpe
ToF-MS	Flugzeitmassenspektrometer (engl. <i>time-of-flight mass spectrometer</i>)
UTC	Koordinierte Weltzeit (engl. <i>Universal Time Coordinated</i>)
UTLS	Obere Troposphäre – Untere Stratosphäre (engl. <i>Upper Troposphere – Lower Stratosphere</i>)
UU	Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande
UV	Ultraviolett
VIIRS	Visible Infrared Imaging Radiometer Suite
VMR	Volumenmischungsverhältnis
VOC	Flüchtige organische Verbindung (engl. <i>volatile organic compound</i>)
VUV	Vakuumultraviolett

Symbolverzeichnis

cps	Ionenzählrate pro Sekunde	
E	Elektrische Feldstärke	V m^{-1}
E/N	Reduzierte Elektrische Feldstärke	$1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$
e	Euler'sche Zahl	2,718 281
h	Planck'sches Wirkungsquantum	$6,626\ 070\ 15 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
$i(\text{X})$	Ionensignal von Stoff X	
i_n	Auf $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ normiertes Ionensignal	
i_N	Auf $i(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $i(\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O}))$ normiertes Ionensignal	
K	Ionenmobilität	$\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
k	Reaktionskoeffizient der PTR	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1} \text{ Molekül}^{-1}$
L	Länge der Driftröhre	
M	Protonenakzeptor	
m	Masse	kg, u
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis	u
N	Teilchendichte, Anzahldichte $N = n/V$	cm^{-3}
n	Teilchenzahl, Stichprobengröße	
ncps	Normalisierte Ionenzählrate pro Sekunde	
N_A	Avogadro-Konstante	$6,022\ 140\ 76 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
N_I	Anzahl der gezählten Ionen	
p	Druck	hPa
R	Allgemeine Gaskonstante	$8,314\ 462 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
R_A	Auflösungsvermögen $R_A = m/\Delta m$	
S	Sensitivität	(n)cps ppbV ⁻¹
T	Temperatur	°C, K

Symbolverzeichnis

t	Zeit, Reaktionszeit	s
t_d	Reaktionszeit der Ionen in der Driftröhre	s
U	(Gleich-)Spannung	V
u	Atomare Masseneinheit	$1\text{ u} = 1,660\,539\,066 \cdot 10^{-19}\text{ kg}$
V	Volumen, Amplitude der Wechselspannung	m^3, V
v_d	Geschwindigkeit der Ionen in der Driftröhre	m s^{-1}
X_R	Faktor zur Berücksichtigung von $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ als Protonendonator	
z	Ladungszahl	
ν	Frequenz	s^{-1}
σ	Standardabweichung, Signalrauschen	
τ	Integrationszeit des Detektors	s
τ_L	Atmosphärische Lebenszeit von Spurengasen	
Φ	Elektrisches Potential	V

Chemische Verbindungen

Ar	Argon
C	Kohlenstoff
C_2H_2	Acetylen
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$	Glyoxal
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_5$	Peroxyacetylnitrat (PAN)
C_2H_4	Ethen
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	Acetaldehyd
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Essigsäure
C_2H_6	Ethan
$\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	Dimethylsulfid (DMS)
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Aceton
C_3H_8	Propan

C_4H_4O	Furan
C_4H_6O	Methylvinylketon (MVK), Methacrolein (MACR)
C_4H_8O	Methylethylketon (MEK)
$C_5H_{10}O$	2-Methylbut-3-en-2-ol (MBO)
C_5H_8	Isopren
C_6H_6	Benzol
C_7H_6O	Benzaldehyd
C_7H_8	Toluol
C_8H_{10}	C_8 -Aromaten (z. B. Xylol, Ethylbenzol)
$C_{10}H_{16}$	Monoterpene
CF_3^+	Trifluormethyl-Kation
CH_2O	Formaldehyd
CH_2O_2	Ameisensäure
CH_3CN	Acetonitril
CH_3OOH	Methylhydroperoxid
CH_4	Methan
CH_4O	Methanol
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO_2	Kohlenstoffdioxid
H	Wasserstoff (atomar)
H_2	Wasserstoff (molekular)
H_2O	Wasser
H_2SO_4	Schwefelsäure
H_3O^+	Hydroniumion
HCN	Cyanwasserstoff (Blausäure)
He	Helium
Hg	Quecksilber
HO_2	Hydroperoxy-Radikal

Symbolverzeichnis

Kr	Krypton
N ₂	Stickstoff (molekular)
N ₂ O	Distickstoffmonoxid
NH ₄ ⁺	Ammonium
NH ₃	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
NO _x	Stickstoffoxide (NO + NO ₂)
NO _y	Stickstoffoxide mit einer Oxidationszahl ≥ 2
NO ₃ ⁻	Nitrat
O	Sauerstoff (atomar)
O ₂	Sauerstoff (molekular)
O ₃	Ozon
OH	Hydroxyl-Radikal
SO ₂	Schwefeldioxid

Abbildungsverzeichnis

2.1	Globale Verteilung der biogenen Emissionen von NMVOCs im Jahr 2018.	7
2.2	Globale Verteilung der anthropogenen Emissionen und aus Biomasseverbrennung von NMVOCs im Jahr 2018.	8
2.3	Peking (China) bei (a) guter und (b) schlechter Luftqualität.	18
2.4	Schematischer Aufbau eines PTR-Massenspektrometers.	21
2.5	Schema eines Quadrupol-Massenfilters.	24
2.6	Schema des diskreten Dynodendetektors.	25
2.7	Beziehung zwischen dem Anteil des ersten Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$ und dem absoluten Wasserdampfgehalt.	28
2.8	Variation der Hydroniumionen H_3O^+ und des Wasserclusters $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$	29
2.9	Kalibrierung mit trockenem und angefeuchtetem Gasstandard und Ermittlung des Faktors X_R durch Anpassung eines Williamson-York-Fits.	31
2.10	Kalibrierung von Formaldehyd, Methanol und Acetaldehyd.	33
3.1	Das HALO PTR-MS im unteren Teil eines luftfahrtzertifizierten Gestells im Forschungsflugzeug HALO.	43
3.2	Ionenquelle und Driftröhre des HALO PTR-MS mit Bezeichnungen der angelegten Spannungen.	43
3.3	Die Komponenten des Quadrupol-Massenspektrometers der Fa. Pfeiffer Vacuum integriert im HALO PTR-MS.	44
3.4	Schema der Flussregelung des HALO PTR-MS.	45
3.5	Katalysator zur Nullluftmessung im HALO PTR-MS.	47
3.6	Frontseite des HALO PTR-MS mit Fluss- und Elektrobox.	48
3.7	Schema des Labor- und Kalibrierungsaufbaus.	50
3.8	Das HALO PTR-MS im Laborbetrieb am Institut für Meteorologie und Klimatologie (IMK) des KIT.	51
3.9	Instrumentensteuerung via externem Computer und grafische Darstellung der aktuellen Zählraten.	51
3.10	Die integrierte Kalibrierungs-Einheit des HALO PTR-MS während des Laborbetriebs mit VOC-Gasstandard und synthetischer Luft.	53
3.11	Hauptmenü der V25-Steuerungssoftware sowie Kalibrierungs-Untermenü.	54
3.12	Kabinenlayout von HALO für die Kampagne EMERGe.	55
3.13	Das deutsche Forschungsflugzeug HALO auf der Basis in Oberpfaffenhofen.	55
3.14	Spurengas-Einlass TGI auf dem Flugzeugdach von HALO und Gestell des HALO PTR-MS integriert auf HALO.	56
4.1	Betriebszeiten des HALO PTR-MS von 2017–2019 für Labor-, Kalibrierungs- und Probenluftmessungen.	62
4.2	Zeitreihen täglich gemittelter Reagenzionen-Signale von Labor-, Probenluft- und Kalibrierungsmessungen sowie der Kathodenspannung.	64

4.3	Kathode und Anode, vor und nach der Reinigung am 16.08.2018.	65
4.4	Zählrate von H_3O^+ und Verhältnis von O_2^+ zu H_3O^+ bei unterschiedlicher Kathodenspannung.	65
4.5	Interpolation des instrumentellen Hintergrundsignals während der Kampagne EMeRGe-Europa.	68
4.6	Instrumentelle VOC-Hintergrundsignale während der Kampagne EMeRGe in Abhängigkeit vom Wasserclusterverhältnis $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$	69
4.7	Änderung der instrumentellen Hintergrundsignale in Abhängigkeit des Wasserdampfgehalts in der Probenluft.	71
4.8	Zeitlicher Verlauf täglich gemittelter instrumenteller Hintergrundsignale für Labor-, Kalibrierungs- und Probenluftmessungen.	72
4.9	Hintergrund- und Gesamtsignal von DMS und Isopren in Abhängigkeit des Wasserdampfgehalts und angepasste Interpolation der instrumentellen Hintergrundsignale.	74
4.10	Zählraten einer 5-stufigen Verdünnungsreihe mit 13 VOCs.	77
4.11	Mittlere Zählraten der Verdünnungsstufen (Abbildung 4.10) in Abhängigkeit der Konzentration.	77
4.12	Sensitivitätsabnahme von Formaldehyd (HCHO) auf m/z 31 bei unterschiedlichem Wasserclusterverhältnis ($\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})/\text{H}_3\text{O}^+$) und Anpassung einer exponentiell Funktion an die relative Sensitivitätsabnahme.	83
4.13	Vom Formaldehyd-Rohsignal zum Volumenmischungsverhältnis.	85
4.14	Sensitivitäten ermittelt mit dem originalen Gaszylinder und mit einem für die EMeRGe-Kampagne abgefüllten, kleineren Gaszylinder für Formaldehyd und Methanol.	86
4.15	Zeitlicher Verlauf der ermittelten Sensitivitäten des HALO PTR-MS für einzelne VOCs von 2017–2019.	88
4.16	Konzentration und Detektorrauschen ΔVMR von Aceton ermittelt über eine 24-stündige Messreihe von synthetischer Luft.	92
4.17	Bestimmung des Probenlufttauschs von Aceton mittels Savitzky-Golay-Filter.	93
4.18	Abschätzung der Nachweisgrenze am Beispiel von Aceton.	95
5.1	Anschlussschema der Instrumente an die Sammelleitung während der VOC-Vergleichskampagne im Juni 2018.	103
5.2	Messplattform auf dem Dach des HPB mit Außenlufteinlass und 4. Etage mit HALO PTR-MS und DWD GCs.	104
5.3	Ablauf der VOC-Vergleichskampagne vom 15.–29. Juni 2018.	104
5.4	Vergleich der vermessenen VOC-Gasstandards.	107
5.5	Wie Abbildung 5.4, nur für VOC-Gasstandards mit Monoterpenen.	107
5.6	Zeitreihen der Verdünnungsexperimente mit den Gasstandards NPL-V und VSL-V.	110
5.7	Zeitreihen des dritten Verdünnungsexperimentes mit IMT-Kanister.	111
5.8	Mittlere relative Abweichung zwischen HALO PTR-MS und GCs sowie zum berechneten Sollwert der Verdünnung auf der Sammelleitung.	111
5.9	Zeitreihen aller vergleichbaren VOCs während der Außenluftmessungen des VOC-Vergleichs im Juni 2018.	113

5.10	Mittlere relative Abweichungen zwischen HALO PTR-MS und GCs bezogen auf das Mischungsverhältnis des HALO PTR-MS.	114
5.11	Vergleich von Formaldehyd-Messungen des HALO PTR-MS zu den DNPH-Messungen des IMT sowie Bestimmung der Formaldehyd-Sensitivität des HALO PTR-MS während der VOC-Vergleichskampagne.	115
5.12	Zeitreihen der Formaldehyd-Messungen von HALO PTR-MS und miniDOAS sowie von Ozon und absoluter Feuchte während EMeRGe-Europa Flug 6.	118
5.13	Wie Abbildung 5.12, jedoch für Formaldehyd-Messungen während EMeRGe-Asien Flug 8.	118
5.14	Mittlere relative Abweichung von Formaldehyd zwischen HALO PTR-MS und miniDOAS.	119
5.15	Vergleich von HALO PTR-MS und TD-GC-MS-Messungen für Benzol während EMeRGe-Europa Flug 4, 6 und 9.	120
5.16	Mittlere relative Abweichung von Benzol zwischen HALO PTR-MS und TD-GC-MS, bezogen auf das Mischungsverhältnis des HALO PTR-MS.	120
6.1	Flugrouten während EMeRGe-Europa vom 11.–28. Juli 2017 ausgehend von der HALO-Basis Oberpfaffenhofen bei München.	126
6.2	Flugrouten während EMeRGe-Asien vom 10. März bis 9. April 2018 ausgehend von der Basis Tainan (Taiwan).	126
6.3	Unterschied der Luftqualität zwischen der HALO-Basis in Oberpfaffenhofen (EMeRGe-Europa) und der Basis in Tainan (EMeRGe-Asien).	127
6.4	Kumulative Häufigkeit der Flughöhe von HALO und des letzten Kontakts zur planetaren Grenzschicht während EMeRGe.	129
6.5	Häufigkeitsverteilungen der gemessenen troposphärischen VOC-Konzentrationen während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	131
6.6	VOC-Vertikalprofile während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	132
6.7	Geografische Verteilung der troposphärischen Acetonitril-Messungen der Wintermonate (DJF) von 2012–2016 und deren Häufigkeitsverteilung.	134
6.8	Vereinfachtes Beispiel des Lagrangen CO-Aufnahme-Modells basierend auf 10-tägigen Rückwärtstrajektorien, der Grenzschichtdicke und EDGAR-CO-Emissionen.	137
6.9	Flugrouten während EMeRGe-Europa markiert mit identifizierten VOC-Quellsignaturen.	139
6.10	Flugrouten während EMeRGe-Asien markiert mit identifizierten VOC-Quellsignaturen.	140
6.11	Querschnitt (Breitengrad \times Höhe) der identifizierten Quellsignaturen I für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	141
6.12	Brandereignis in der Nähe von Marseille, Flug EU-07 am 24.07.2017	142
6.13	Smog in der Grenzschicht von Manila, Flug AS-06 am 20.03.2018	142
6.14	Anteile der Erhöhungen der Indikator-VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren an den EMeRGe-Messungen sowie Anteile der Quellsignaturen I und II während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	143
6.15	Box-Whisker-Plots von CO, CH ₄ , NO, NO _y , O ₃ und SO ₂ in den identifizierten Quellsignaturen I für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	146

6.16	EDGARv6.1-CO-Emissionsraten aus anthropogenen Quellen für Juli 2018, Verweilzeit von 10-Tage-Rückwärtstrajektorien in der PBL und modellierte CO-Aufnahme aus der PBL während EMeRGe-Europa.	148
6.17	Wie Abbildung 6.16, nur für EMeRGe-Asien.	149
6.18	Absolute und relative CO-Beitragspotentiale von 17 Quellregionen und sieben MPCs während EMeRGe-Europa.	152
6.19	Absolute und relative CO-Beitragspotentiale von 15 Quellregionen und neun MPCs während EMeRGe-Asien.	154
6.20	Zeitreihen der modellierten CO-Emissionsaufnahmen von spezifischen Quellregionen sowie von CO-, Acetonitril- und Benzol-Messungen für EMeRGe-Europa Flug 6 (Zielgebiet Italien).	157
6.21	Wie Abbildung 6.20, nur für EMeRGe-Asien Flug 6 (Zielgebiet Manila).	158
6.22	VOC-Quellsignaturen von identifizierten Quellregionen während EMeRGe-Europa.	163
6.23	Wie Abbildung 6.22, nur während EMeRGe-Asien (Flüge AS-03–AS-14).	164
6.24	Box-Whisker-Diagramme der Messungen von Toluol, Schwefeldioxid (SO ₂) und Methan (CH ₄) in den identifizierten Quellregion-Signaturen für EMeRGe-Europa.	166
6.25	Wie Abbildung 6.24 nur für EMeRGe-Asien.	166
8.1	Messungen des HALO PTR-MS im Vergleich zu Modellsimulationen mit MECO(n) von Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Isopren und Ozon während EMeRGe-Europa Flug 8.	180
A.1	Beteiligung von VOCs an der Bildung von Ozon und sekundärem organischen Aerosol (SOA).	183
C.1	Analyse der Nachweisgrenze für Formaldehyd (EMeRGe-Europa Flug 8).	191
E.1	Box-Whisker-Diagramme von Formaldehyd, Methanol, Acetaldehyd, Aceton, Toluol und der C ₈ -Aromaten innerhalb der Quellsignaturen I für EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	200
E.2	Wie Abbildung 6.16b und c, nur für einen vergrößerten Ausschnitt von Europa.	201
E.3	Wie Abbildung 6.17b und c, nur für einen vergrößerten Ausschnitt von Ostchina, und dem Ostchinesischen Meer.	202
E.4	Wie Abbildung 6.18, nur für die Beitragspotentiale der 10 Aufnahmetage vor der Vermessung durch HALO während EMeRGe-Europa.	204
E.5	Wie Abbildung 6.19, nur für die Beitragspotentiale der 10 Aufnahmetage vor Vermessung durch HALO während EMeRGe-Asien.	205
E.6	Wie Abbildung 6.20, nur für EMeRGe-Europa Flug 9 (Zielgebiet Spanien).	207
E.7	Zeitreihen von Acetonitril, Isopren, Benzol, CO und der Flughöhe für EMeRGe-Asien Flug 3.	208

Tabellenverzeichnis

2.1	Schätzung der jährlichen Emissionsraten von VOCs.	6
2.2	Atmosphärische Hauptquellen und troposphärische Lebenszeit von ausgewählten VOCs.	11
2.3	Szenarios für anthropogene Emissionen eines globalen Basislaufs (CMIP RCP8.5 mit Emissionen von 2005) und von 26 Megastädten (Stand 2012).	17
2.4	Protonenaffinitäten von ausgewählten organischen Verbindungen und Spurengasen.	20
2.5	Verwendete Sektoren von EDGAR v6.1 Global Air Pollutant Emissions für die Abschätzung von CO-Emissionen (Crippa et al., 2018).	40
3.1	Konzentrationen des VOC-Gasstandards der Fa. Apel-Riemer Environmental, Inc. (Miami, Florida, USA). Verwendet zur Kalibrierung des HALO PTR-MS.	52
3.2	Konfiguration der Datei <code>peaks.dat</code> für das zyklische Messen von Ionenzählraten auf ausgewählten Massen.	58
3.3	Konfiguration der Datei <code>peaks.dat</code> für das zyklische Messen von Ionenzählraten eines Spektrums.	58
4.1	Statistische Zusammenfassung der gemessenen Reagenzionen-Signale des HALO PTR-MS von 2017–2019.	66
4.2	X_R -Faktoren des HALO PTR-MS von 2017–2019 und im Vergleich zu Literaturwerten.	67
4.3	Statistik der instrumentellen Hintergrundsignale und Gesamtsignale für alle Probenluftmessungen (EMeRGe, VOC-Vergleichskampagne und Außenluftmessungen am KIT).	73
4.4	Ergebnisse der Kalibrierung vom 5. April 2019: VOC-spezifische Sensitivitäten und instrumentelle Hintergrundsignale.	78
4.5	Änderung der ermittelten Sensitivität bei unterschiedlichen Flussraten der synthetischen Luft und des VOC-Gasstandards in einer dynamischen Verdünnung.	81
4.6	Statistische Zusammenfassung der Sensitivitäten von 2017–2019 und Vergleich mit Werten von Fischbeck (2017).	89
4.7	Empfohlene Einstellungen für den Ablauf einer optimalen Kalibrierung mit anschließender Nullluftmessung zur Bestimmung der Nachweisgrenze.	91
4.8	Mittleres Gesamttrauschen der detektierten VOCs während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	94
4.9	Im Labor bestimmte Nachweisgrenzen für die angegebenen Integrationszeiten τ des HALO PTR-MS.	96
4.10	Vergleich von ermittelten Nachweisgrenzen mit Ergebnissen von Fischbeck (2017).	97

4.11	Genauigkeiten der HALO PTR-MS-Messungen.	98
5.1	An der VOC-Vergleichskampagne beteiligte Institute und Instrumente. . .	102
5.2	Vergleichbare VOCs während der Vergleichskampagne.	105
5.3	Übersicht der vermessenen VOC-Gasstandards während der VOC-Vergleichs- kampagne.	106
5.4	Verwendete VOC-Gasstandards für die Verdünnungsexperimente auf der Sammelleitung.	109
6.1	Detektierte VOCs während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	130
6.2	Troposphärische Hintergrund-Konzentration, Nachweisgrenze und mittleres Rauschen zur Berechnung von Schwellwerten für Acetonitril, Benzol und Isopren.	134
6.3	Übersicht von Quellsignaturen, definiert durch detektierte Konzentrations- überschreitungen von Acetonitril , Benzol oder Isopren.	135
6.4	Ausgewählte Regionen und Ballungsgebiete von potentiellen CO-Emissionen, die zu EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien beitragen.	150
6.5	Auf Trajektorien basierende Emissionsbeiträge aus verschiedenen Quellre- gionen während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	160
B.1	Betriebsparameter bei aktiver Messequenz im Labor.	189
B.2	Unterschiede der Betriebsparameter während der HALO-Flugzeugkampagne EMeRGe im Vergleich zu Tabelle B.1.	190
D.1	VOC-Gasstandard NIST-MT (Hersteller: NIST, Zylinder: APE1135915). . .	193
D.2	VOC-Gasstandard NPL-MT (Hersteller: NPL, Zylinder: D6120094R2). . .	193
D.3	VOC-Gasstandard NPL-HC (Hersteller: NPL, Zylinder: D641904).	194
D.4	VOC-Gasstandard NPL-V (Hersteller: NPL, Zylinder: A404).	194
D.5	VOC-Gasstandard UU (Hersteller: Apel-Riemer, Zylinder: CC502781). . .	195
D.6	VOC-Gasstandard VSL (Hersteller: VSL, Zylinder: 1218266).	195
D.7	VOC-Gasstandard VSL-V (Hersteller: VSL, Zylinder: 1218267).	195
E.1	Überblick der gemessenen Spurengase und Messtechniken während EMeRGe- Europa und EMeRGe-Asien.	197
E.2	Überblick der Flugzeiten und Zielgebiete von EMeRGe-Europa und EMeRGe- Asien.	198
E.3	Anteile (Zahlenwerte) der Erhöhungen der Indikator-VOCs Acetonitril, Benzol und Isopren an den EMeRGe-Messungen sowie Anteile der Quellsig- naturen I und II während EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien.	199
E.4	Koordinaten von ausgewählten Regionen und Ballungsgebieten deren CO- Emissionen zu EMeRGe-Europa und EMeRGe-Asien beitragen.	203
E.5	Wie Tabelle 6.5, nur ohne Filterung von kleinen Emissionsbeiträgen.	206

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Peter Braesicke für die Möglichkeit am IMK promovieren zu können, für sein Interesse an meiner Arbeit, die angenehme Betreuung sowie die Begutachtung dieser Arbeit.

Bei PD Dr. Michael Höpfner möchte ich mich für die Bereitschaft bedanken als Zweitgutachter zu fungieren.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Harald Bönisch für die hervorragende wissenschaftliche Betreuung, die vielen hilfreichen Gespräche, Diskussionen und Kommentare sowie dem steten Interesse am Fortschritt meiner Arbeit.

Ebenso bedanke ich mich bei Dr. Marco Neumaier für die Einführung in die PTR-MS-Messtechnik, die vielen fachlichen Ratschläge, die jederzeit schnelle Hilfe bei jeglichen Fragen und Problemen und die konstruktiven Anmerkungen zum Manuskript dieser Arbeit.

Dr. Florian Obersteiner danke ich für die vielen Ratschläge zur Promotion selbst, zur Datenauswertung und jeglichen IT-Problemen. Insbesondere danke ich ihm für die vielen hilfreichen Kommentare bei der Durchsicht des Manuskripts.

Bei Dr. Andreas Zahn möchte ich mich für seine stete Unterstützung bedanken sowie für die Möglichkeit als Teil seiner Arbeitsgruppe flugzeuggestützte VOC-Messungen durchführen zu können.

Dr. Anja Claude (DWD) danke ich für die Möglichkeit der Teilnahme an der VOC-Vergleichskampagne am Observatorium Hohenpeißenberg, durch die wichtige Erkenntnisse über das HALO PTR-MS gewonnen werden konnten. Ich danke ihr auch für die Zustimmung zur Verwendung der GC-Messungen des DWD sowie für ihre hilfreichen Kommentare zu Kapitel 5. Ebenfalls danke ich Prof. Dr. Stéphane Sauvage (IMT) und Dr. Stefan Reimann (Empa) für die Zustimmung zur Verwendung ihrer GC-Messungen.

Ich bedanke mich bei Dr. Benjamin Weyland (Universität Heidelberg), Dr. Hans Schlager (DLR-IPA), Michael Lichtenstern (DLR-IPA), Dr. Theresa Harlaß (DLR-IPA), Dr. Helmut Ziereis (DLR-IPA), Dr. Lisa Eirenschmalz (DLR-IPA) und Dr. Mariano Mertens (DLR-IPA) für die Bereitstellung ihrer Spurengasmessungen bzw. Modellsimulationen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Anna Beata Kalisz Hedegaard (DLR-IPA, Universität Bremen), Dr. Andreas Hilboll (Universität Bremen) und Dr. Alexandros Poulidis (Universität Bremen) für die Berechnung und Bereitstellung der FLEXTRA-Rückwärtstrajektorien.

Danksagung

Bei Torsten Gehrlein bedanke ich mich für die vielen aufheiternden Gespräche und die gute Zeit abseits der Arbeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei dem gesamten EMeRGe-Team für die tolle Kampagnenzeit und die gute Zusammenarbeit, sowie bei Thomas Leder (DLR-FX) für die flugzeugseitige Unterstützung während EMeRGe.

Bei Esther-Salome Prietzel bedanke ich mich für die stete administrative Unterstützung.

Ich möchte mich auch bei Dr. Anke Roiger (DLR-IPA) und Dr. Heidi Huntrieser (DLR-IPA) für ihr Verständnis und ihre Geduld während der Fertigstellung dieser Arbeit bedanken, sowie bei Dr. Julia Marshall (DLR-IPA) für die Durchsicht des Abstracts.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit möchte ich mich bei der Deutschen Forschungsgesellschaft DFG (Grant Nr. NE 2150/1-1) sowie dem Karlsruher Institut für Technologie bedanken.

Zu guter Letzt danke ich meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden für ihre ausdauernde mentale Unterstützung, ihren Zuspruch und ihr Verständnis während der gesamten Promotionszeit.

Marianne, für deine Geduld und dein Verständnis sowie die beständige Unterstützung danke ich dir sehr.